



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**  
**Fakulta technologická**

**Ing. Petr Krátký**

**Studium mechanického chování tenkých  
polymerních vrstev**

**Study of mechanical properties of thin polymer  
layers**

**Disertační práce**

Obor: 3909V013 Nástroje a procesy

Školitel: doc. Ing. Martina Hříbová, Ph.D.

Zlín 2018

Motto:

*„Když všichni mluví o nemožnostech, hledej možnosti.“ T. Baťa*

Poděkování:

Rád bych poděkoval in memoriam panu doc. Ing. Davidu Maňasovi, PhD. za vedení disertační práce a jeho podporu při mém doktorském studiu. Poděkování také patří současné školitelce doc. Ing. Martině Hříbové za vedení disertační práce v její konečné fázi. Velký dík patří také mé přítelkyni, rodině, přátelům a kolegům, jmenovitě emeritnímu prof. Františku Rybníkářovi, CSc., doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi, doc. Ing. Zdeňku Dvořákovi, CSc., Ing. Aleně Kalendové, Ph.D., Ing. Ondřeji Krejčímu, Ph.D., Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D., Ing. Lence Hýlové, Ph.D., Ing. Ondřeji Černochovi, Ing. Martině Poláškové, Ph.D., Jiřině Dohnalové, Ing. Aleši Mizerovi, Ph.D., a Ing. Martinu Ovsíkovi, Ph.D. a v neposlední řadě také Ing. Ladislavovi Fojtlovi, Ph.D. za jejich podporu během mého celého studia a výzkumu, této pomoci si nesmírně vážím.

## ABSTRAKT

Cílem předložené disertační práce je zjištění strukturální podstaty změny mechanických vlastností polymerních materiálů síťovaných ionizačním beta zářením pomocí vybraných zkoušek. V teoretické části jsou shrnuty základní dosavadní poznatky o polymerních materiálech se zaměřením na polyamidy a vlivu ionizační záření na jejich uspořádání. Konkrétněji jsou popsány tři vybrané materiály, a to polyamid 6, polyamid 6.6 a polyamid 11. Teoretická část se dále zaměřuje na popis jednotlivých zkoušek, které se využívají pro prověření strukturních změn materiálů a které byly použity v této práci. Mezi vybrané zkoušky patří stanovení obsahu gelu po radiačním síťování, splitting index (SI), infračervená spektroskopie (FTIR), širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS), selektivní leptání, skenovací elektronová mikroskopie (SEM), diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC), termogravimetrická analýza (TGA), stanovení hustoty a nasákavosti.

Experimentální část vycházející z teoretické části se zaměřuje na zjištění vlivu modifikace na strukturu a vlastnosti vybraných polymerních materiálů. Pro ověření strukturních změn polyamidů byly použity výše zmíněné analýzy. Zkušební tělíska vyrobená z polyamidů metodou vstřikování byla následně ozářena beta zářením. Efekt beta záření na polyamidy s příměsí polyfunkčního monomeru byl pomocí stanovení obsahu gelu, splitting indexu a FTIR určen jako převážně síťující. WAXS, FTIR a DSC rozbory ukázaly, že v polyamidech nedochází ke změně typu krystalické fáze, pouze se snižuje kvalita a stupeň uspořádanosti řetězců. TGA křivky vykazaly v případě zesíťovaných vzorků mírné zvýšení teploty rozkladu, ale nižší odolnost vůči termodegradaci v porovnání s neozářenými vzorky. V případě PA 6 a PA 6.6 vytvořená síť významně lépe odolávala vůči působení leptacího činidla, jak ukázala metoda selektivního leptání a snímky ze SEM. Rychlost nasákavosti ovlivňující mechanické vlastnosti se stupněm ozáření rostla (PA 6). Modifikace do určité dávky radiačního ozáření výrazně zlepšila mechanické vlastnosti vybraných materiálů, mezi které patří modul pružnosti, creepového chování a tvrdost.

*Klíčová slova:*

Polyamid 11, Polyamid 6, Polyamid 6.6, mechanické vlastnosti, instrumentovaná zkouška mikrotvrdosti (DSI), povrchová vrstva, radiační síťování, WAXS, DSC, SEM, TGA, SI, FTIR.

## ABSTRACT

The aim of this dissertation is to determine the structural character of changes in mechanical properties of polymeric materials bound by ionizing beta radiation using selected tests. The theoretical part summarizes the basic knowledge about polymeric materials with focus on polyamides and the influence of ionizing radiation on their arrangement. More specifically, three selected materials are described. They are polyamide 6, polyamide 6.6 and polyamide 11. The theoretical part also focuses on the description of the individual tests that are used to examine the structural changes of materials and which have been used in this work. Selected tests include determination of gel content after radiation crosslinking, splitting index (SI), Infrared spectroscopy (FTIR), wide angle X – Ray diffraction (WAXS), selective etching, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), density and water absorption.

The experimental part, based on the theoretical part, focuses on the identification of the influence of the modification on the structure and properties of selected polymeric materials. The analyses mentioned above were used to verify the structural changes of polyamides. Samples made of polyamides by injection method were subsequently irradiated with beta radiation. The beta irradiation effect on polyamides with additive of polyfunctional monomer has been predominantly cross-linking as determined by gel content, splitting index and FTIR. WAXS, FTIR and DSC analyses proved that the polyamide did not change the type of crystalline phase, only the quality and degree of chain orderliness was reduced. TGA curves showed a slight increase in decomposition temperature in the case of cross-linked samples, but less resistance to thermal decomposition than non-irradiated specimens. In the case of PA 6 and PA 6.6, the network formed significantly better resisted to the etching agent, as demonstrated by the selective etching and SEM images. The rate of absorption affecting mechanical properties with the degree of irradiation increased (PA 6). The modification to a certain radiation dose significantly improved the mechanical properties of the selected materials, including the modulus of elasticity, creep behaviour and hardness.

*Keywords:*

Polyamide 11, Polyamide 6.6, Polyamide 6, mechanical properties, Depth Sensing Indentation, surface layer, radiation cross-linking, WAXS, DSC, SEM, TGA, SI, FTIR.

# OBSAH PRÁCE

SEZNAM ILUSTRACÍ .....	9
SEZNAM TABULEK .....	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	13
SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	15
<b>1 ÚVOD DO NAUKY O POLYMERECH .....</b>	<b>17</b>
1.1 Struktura polymerů .....	17
<b>2 POLYAMIDY .....</b>	<b>23</b>
2.1 Krystalická struktura polyamidů .....	26
2.2 Nasákavost polyamidů .....	29
2.3 Polyamid 6.....	29
2.4 Polyamid 6.6.....	31
2.5 Polyamid 11.....	32
<b>3 MODIFIKACE POLYMERŮ.....</b>	<b>33</b>
3.1 Fyzikální modifikace .....	33
3.2 Chemické modifikace.....	33
3.3 Mechanochemické modifikace .....	34
3.4 Modifikace polymerů ionizačním zářením .....	34
<b>4 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ .....</b>	<b>35</b>
4.1 Ionizační záření .....	35
4.2 Měrné jednotky ionizačního záření .....	36
4.3 Interakce ionizačního záření s polymery .....	37
4.4 Způsoby tvorby sítě.....	41
4.5 Iniciátory síťovacího procesu.....	42
4.6 Síťovací prostředky .....	43
4.7 Radiační síťování polyamidů .....	45
4.8 Degradace polyamidů .....	46
<b>5 STANOVENÍ OBSAHU GELU .....</b>	<b>48</b>
<b>6 SPLITTING INDEX SI .....</b>	<b>48</b>
<b>7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....</b>	<b>49</b>
<b>8 ŠIROKOUHLÁ RTG DIFRAKCE – WAXS .....</b>	<b>49</b>

<b>9</b>	<b>SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM.....</b>	<b>50</b>
<b>10</b>	<b>SELEKTIVNÍ LEPTÁNÍ .....</b>	<b>50</b>
<b>11</b>	<b>TERMICKÉ ANALÝZY .....</b>	<b>50</b>
<b>11.1</b>	<b>Diferenciální kompenzační kalorimetrie DSC .....</b>	<b>51</b>
<b>11.2</b>	<b>Termogravimetrická analýza (TGA) .....</b>	<b>52</b>
<b>12</b>	<b>HUSTOTNÍ MĚŘENÍ – <math>\rho</math> .....</b>	<b>52</b>
<b>13</b>	<b>NASÁKAVOST .....</b>	<b>52</b>
<b>14</b>	<b>METODY MĚŘENÍ TVRDOSTI .....</b>	<b>53</b>
<b>14.1</b>	<b>Instrumentovaná zkouška tvrdosti – DSI.....</b>	<b>54</b>
<b>14.2</b>	<b>Zkouška tvrdosti Shore D .....</b>	<b>56</b>
<b>15</b>	<b>DRSNOST POVRCHU.....</b>	<b>56</b>
<b>16</b>	<b>KOLORIMETRIE .....</b>	<b>56</b>
	<b>CÍL PRÁCE.....</b>	<b>57</b>
<b>17</b>	<b>ZVOLENÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>58</b>
<b>17.1</b>	<b>Příprava vzorků polymerních materiálů .....</b>	<b>58</b>
<b>17.2</b>	<b>Ozařování vzorků polymerních materiálů .....</b>	<b>59</b>
<b>18</b>	<b>ZVOLENÉ METODY MĚŘENÍ.....</b>	<b>59</b>
<b>18.1</b>	<b>Stanovení obsahu gelu .....</b>	<b>60</b>
<b>18.2</b>	<b>Splitting index – SI.....</b>	<b>60</b>
<b>18.3</b>	<b>Infračervená spektrometrie – FTIR.....</b>	<b>60</b>
<b>18.4</b>	<b>Širokouhlá RTG difrakce – WAXS.....</b>	<b>61</b>
<b>18.5</b>	<b>Rastrovací elektronový mikroskop – SEM.....</b>	<b>61</b>
<b>18.6</b>	<b>Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC .....</b>	<b>62</b>
<b>18.7</b>	<b>Termogravimetrická analýza – TGA .....</b>	<b>62</b>
<b>18.8</b>	<b>Hustota – <math>\rho</math> .....</b>	<b>62</b>
<b>18.9</b>	<b>Nasákavost .....</b>	<b>62</b>
<b>18.10</b>	<b>Kolorimetrie .....</b>	<b>63</b>
<b>18.11</b>	<b>3D drsnost povrchu.....</b>	<b>63</b>
<b>18.12</b>	<b>Instrumentovaná zkouška tvrdosti DSI.....</b>	<b>63</b>
<b>18.13</b>	<b>Zkouška tvrdosti podle Shore D .....</b>	<b>63</b>
	<b>HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE .....</b>	<b>64</b>
<b>19</b>	<b>POLYAMID 6.....</b>	<b>64</b>

19.1	Stanovení obsahu gelu .....	64
19.2	Splitting index – SI .....	65
19.3	Infračervená spektroskopie – FTIR .....	66
19.4	Výsledky širokouhlé rentgenové difrakce.....	67
19.5	Selektivní leptání .....	68
19.6	Rastrovací elektronový mikroskop – SEM.....	69
19.7	Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC .....	73
19.8	Termogravimetrická analýza – TGA .....	74
19.9	Hustota .....	75
19.10	Sušení.....	75
19.11	Tvrdość Shore D .....	76
19.12	Instrumentovaná zkoušky tvrdosti DSI .....	76
19.13	Instrumentovaná zkoušky mikrotvrdosti DSI .....	78
20	POLYAMID 6.6.....	79
20.1	Stanovení obsahu gelu .....	79
20.2	Splitting index – SI.....	79
20.3	Infračervená spektroskopie – FTIR .....	80
20.4	Výsledky širokouhlé rentgenové difrakce.....	82
20.5	Selektivní leptání .....	82
20.6	Rastrovací elektronový mikroskop – SEM.....	83
20.7	Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC .....	87
20.8	Termogravimetrická analýza – TGA .....	88
20.9	Hustota .....	89
20.10	Sušení.....	90
20.11	Tvrdość Shore D .....	90
20.12	Instrumentovaná zkoušky tvrdosti DSI .....	90
21	POLYAMID 11.....	91
21.1	Stanovení obsahu gelu .....	91
21.2	Splitting index – SI.....	92
21.3	Infračervená spektrometrie – FTIR.....	93
21.4	Výsledky širokouhlé rentgenové difrakce.....	94
21.5	Selektivní leptání .....	95

---

21.6	Rastrovací elektronový mikroskop – SEM.....	96
21.7	Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC .....	99
21.8	Termogravimetrická analýza – TGA .....	99
21.9	Hustota .....	100
21.10	Sušení.....	101
21.11	Tvrдость Shore D .....	101
21.12	Instrumentované zkoušky nanotvrđosti DSI.....	102
21.13	Instrumentovaná zkoušky mikrotvrđosti DSI .....	103
21.14	Kolorimetrie .....	104
21.15	Drsnost povrchu .....	105
	<b>PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI .....</b>	<b>107</b>
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>108</b>
	<b>LITERATURA.....</b>	<b>110</b>
	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA .....</b>	<b>119</b>
	<b>CV AUTORA .....</b>	<b>123</b>



## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1 – Schéma složení polymeru – polyamidu obecně [18].	17
Obr. 2 – Rozdělení polymerních materiálů podle struktury [1].	17
Obr. 3 – Termomechanická křivka amorfního polymeru [19].	19
Obr. 4 – Termomechanická křivka krystalického polymeru [19].	20
Obr. 5 – Schematická závislost průběhu krystalizace na čase [24].	21
Obr. 6 – Schéma shluku (krystalitu) a lamelárního monokrystalu [19].	23
Obr. 7 – Průběh růstu sférolitů [19].	23
Obr. 8 – Hydrolytická polykondenzace polyamidu [38].	30
Obr. 9 – Morfologie PA 6 $\alpha$ , $\beta$ a $\gamma$ na RTG difrakčních záznamech [38].	30
Obr. 10 – Polykondenzace polyamidu 6.6 (přednášky)	31
Obr. 11 – Polykondenzace polyamidu 11	32
Obr. 12 – Schopnost pronikání beta a gama záření [49]	36
Obr. 13 – Interakce mezi materiálem a zářením [50]	37
Obr. 14 – Změna morfologie při radiačním síťování polymerů [52]	40
Obr. 15 – Schéma tvorby sítě [21]	41
Obr. 16 – Polyfunkční monomery (a – TAC, b – TAIC) [1].	44
Obr. 17 – Infračervené spektrum polyfunkčního monomeru TAIC [63], [64].	44
Obr. 18 – Schéma radiačního síťování s přídavkem polyfunkčních monomerů [67]	45
Obr. 19 – Mechanismus termooxidace polyamidů [67].	46
Obr. 20 – Mechanismus oxidace metylénových skupin polyamidů [67]	47
Obr. 21 – Disociace N-acylamidů (imidů) [67]	47
Obr. 22 – Indentační křivka a časový diagram indentační zkoušky [81].	55
Obr. 23 – Kontaktní plocha a deformace při a) zatížení, b) odlehčení a c) opětovném zatížení [82].	55
Obr. 24 – Tvar a rozměry zkušebních polymerních vzorků	58
Obr. 25 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření – PA 6	64
Obr. 26 – Neozářený PA 6 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut.	65
Obr. 27 – PA 6 ozářený 99 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min	65
Obr. 28 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 6	66
Obr. 29 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 6	67
Obr. 30 – RTG difrakční spektrum – PA6	68
Obr. 31 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA6	69
Obr. 32 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 500x, 1000x.	69
Obr. 33 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 5000x.	70
Obr. 34 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 2550x, 12500x.	70
Obr. 35 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 15000x.	71
Obr. 36 – SEM povrch PA 6 99kGy – 255x, 980x	71
Obr. 37 – SEM povrch PA 6 198kGy – 260x	72
Obr. 38 – SEM povrch PA 6 198kGy – 1000x, 2750x	72
Obr. 39 – Posun píků $T_m$ a $T_c$ u vzorku PA 6.	73

Obr. 40 – Závislost $T_m$ na dávce ozáření – PA 6 .....	74
Obr. 41 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 6.....	75
Obr. 42 – Závislost tvrdosti Shore D na dávce ozáření – PA 6 .....	76
Obr. 47 – Vtisková tvrdost – PA6.....	77
Obr. 48 – Vtiskový modul – PA6.....	77
Obr. 49 – Vtiskové tečení – PA6.....	78
Obr. 46 – Vtisková tvrdost pro sušený a mokrý vzorek – PA 6 .....	78
Obr. 47 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření PA 6.6 .....	79
Obr. 48 – Neozářený PA 6.6 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut.....	80
Obr. 49 – PA 6.6 ozářený 99 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min .....	80
Obr. 50 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 6.6 .....	81
Obr. 51 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 6.6 .....	81
Obr. 52 – RTG difrakční spektrum – PA6.6.....	82
Obr. 53 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA6.6....	83
Obr. 54 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 265x, 500x.....	83
Obr. 55 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 740x, 1000x.....	84
Obr. 56 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 2650x, 5000x.....	84
Obr. 57 – SEM povrch PA 6.6 99kGy – 265x, 500x .....	85
Obr. 58 – SEM povrch PA 6.6 99kGy – 2500x, 27000x .....	85
Obr. 59 – SEM povrch PA 6.6 198kGy – 500x, 1000x .....	86
Obr. 60 – SEM povrch PA 6.6 198kGy – 4700x, 27000x .....	86
Obr. 61 – Posun píků $T_m$ a $T_c$ u vzorku PA 6.6.....	87
Obr. 62 – Závislost $T_m$ na dávce ozáření – PA 6.6 .....	88
Obr. 63 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 6.6.....	88
Obr. 64 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_p$ – PA 6.6.....	89
Obr. 65 – Závislost tvrdosti Shore D na dávce ozáření – PA 6.6 .....	90
Obr. 66 – Vtisková tvrdost pro suchý a mokrý vzorek – PA 6.6.....	91
Obr. 67 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření PA 11 .....	92
Obr. 68 – Neozářený PA 11 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut.....	93
Obr. 69 – PA 11 ozářený 132 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min .....	93
Obr. 70 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 11 .....	94
Obr. 71 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 11 .....	94
Obr. 72 – RTG difrakční spektrum – PA 11 .....	95
Obr. 73 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA11 ....	95
Obr. 74 – SEM povrch neozářeného PA 11 – 620x, 260x.....	96
Obr. 75 – SEM povrch neozářeného PA 11 – 2900x, 9900x.....	96
Obr. 76 – SEM povrch PA 11 132 kGy – 270x .....	97
Obr. 77 – SEM povrch PA 11 132 kGy – 2500x, 11000x .....	97
Obr. 78 – SEM povrch PA 6 198 kGy – 270x, 1200x .....	98
Obr. 79 – SEM povrch PA 6 198 kGy – 1550x, 13000x .....	98
Obr. 80 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 11 .....	100
Obr. 81 – Závislost tvrdosti Shore D na dávce ozáření – PA 11 .....	101
Obr. 82 – Vtisková tvrdost – PA11 .....	102

---

Obr. 83 – Vtiskový modul – PA11.....	102
Obr. 84 – Vtiskové tečení – PA11 .....	103
Obr. 85 – Vtisková tvrdost pro suchý a mokrý vzorek – PA 11 .....	103
Obr. 86 – Změna barvy vůči standardu 1 v barevný prostoru CIELAB .....	104
Obr. 87 – Graf poměru odrazivosti a propustnosti – PA 11 .....	105
<i>Obr. 88 – 3D profil povrchu – PA 11 0 kGy .....</i>	<i>105</i>
<i>Obr. 89 – 3D profil povrchu – PA 11 132 kGy .....</i>	<i>106</i>
<i>Obr. 102 – 3D profil povrchu – PA 11 165 kGy .....</i>	<i>106</i>

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Vliv poměru skupin na vlastnosti vybraných polyamidů [18], [19], [17], [30] .....	24
Tab. 2 – Vliv struktury na vlastnosti polyamidů [18] .....	25
Tab. 3 – Převažující změny vlastností podle struktury [51] .....	38
Tab. 4 – Procesní parametry vstřikování zkušebních vzorků .....	58
Tab. 5 – Způsob označování ozářených vzorků .....	59
Tab. 6 – Obsah gelové fáze – PA 6 .....	64
Tab. 7 – Spliting index – PA 6 .....	65
Tab. 8 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 6 .....	68
Tab. 9 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_{DSC}$ – PA 6 .....	74
Tab. 10 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_p$ – PA 6 .....	75
Tab. 11 – Obsah vody – PA 6 .....	76
Tab. 12 – Obsah gelové fáze – PA 6.6 .....	79
Tab. 13 – Spliting index PA 6.6 .....	80
Tab. 14 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 6.6 .....	82
Tab. 15 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_{DSC}$ – PA 6.6 .....	87
Tab. 16 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_p$ – PA 6.6 .....	89
Tab. 17 – Úhel směrnice rychlosti nasákavosti – PA 6.6 .....	90
Tab. 18 – Obsah gelové fáze – PA 11 .....	91
Tab. 19 – Spliting index PA 11 .....	92
Tab. 20 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 11 .....	95
Tab. 21 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_{DSC}$ – PA 11 .....	99
Tab. 22 – Stanovení obsahu krystalické fáze $X_p$ – PA 11 .....	100
Tab. 23 – Obsah vody – PA 11 .....	101
Tab. 24 – Změna optických vlastností polyamidu 11 měřená spektrometrem .	104

**SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK**

°C	Stupeň Celsius
μm	Mikrometr
ATR	Infračervené spektrometrie se zeslabeným úplným odrazem
DMA	Dynamicko-mechanická analýza
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
DSI	Depth Sensing Indentation (Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti)
DTA	Diferenční termická analýza
E	Modul pružnosti
E <sub>IT</sub>	Vtiskový modul pružnosti materiálu [GPa]
ETA	Elektrotermická analýza
ETA	Emanační termická analýza
eV	Elektrovolt
F	Maximální síla vtisku
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
g	Gram
Gy	Gray
h <sub>MAX</sub>	Tloušťka vrstvy [μm]
H <sub>IT</sub>	Vtisková tvrdost materiálu [MPa]
ITT	Analýza toku taveniny
kg	Kilogram
LLD-PE	Lineární nízkohustotní polyetylén
M	Monomer
m <sub>0</sub>	Výchozí hmotnost zkoumaného vzorku
m <sub>1</sub>	Poměr váhy gelové fáze
N	Newton
nm	Nanometr
P	Identační síla
Pa	Pascal
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
PE	Polyetylén
PETA	Pentaerythrioltriakrylát
PFM	Polyfunkční monomery
PMMA	Polymethylmetakrylát
PP	Polypropylén

---

PS	Polystyren
PTS	Plastics Technologie Service
Qgel	Obsah gelové fáze
R	Modul pružnosti [MPa]
R <sub>m</sub>	Mez pevnosti [MPa]
RTG	Rentgenová difrakce
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SI	Split index
t	Čas krystalizace [s]
TA	Termická analýza
TAC	Triallylkyanurát
TAIC	Triallylisokyanurát
T <sub>c</sub>	Teplota tání krystalu
TDA	Termická dilatometrická analýza
T <sub>f</sub>	Teplota tečení
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
TG, TGA	Termogravimetrie
T <sub>m</sub>	Teplota tání
TMA	Termomechanická analýza
TMAIC	Trimetylolisokyanurát
TMMTA	Tetrametylolmetantetraakrylát
TMPTA	Trimethylolpropantriakrylát
TMPTMA	Trimethylolpropantrimetakrylát
U <sub>b</sub>	Napětí [V]
V	Volt
WAXS	Širokoúhlá rentgenová difrakce
W <sub>elast</sub>	Elastický podíl deformační práce [J]
W <sub>plast</sub>	Plastický podíl deformační práce [J]
X <sub>DSC</sub>	Obsah krystalické fáze metodou DSC
X <sub>X-RAY</sub>	Obsah krystalické fáze metodou WAXS
ρ	Hustota

## SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Polymerní materiály se v dnešní době řadí mezi jedny z nejpoužívanějších materiálů a v praxi se vyskytují ve většině výrobků. Předností těchto látek jsou vlastnosti, díky kterým mohou jednoduše nahradit jiné materiály. Při praktickém využití dochází k určitým kompromisům, kdy jsou zohledňovány nejen vlastnosti materiálů, ale především cena. Široké využití polymerních materiálů v nejrůznějších aplikacích vedlo k vývoji řady chemicky odlišných typů se svými charakteristickými vlastnostmi. Nicméně existující široká škála polymerů v současnosti výrazně limituje vývoj nových druhů polymerních materiálů. Z tohoto důvodu se nyní výzkum zaměřuje na zlepšování funkčních vlastností stávajících druhů. Upravené vlastnosti získané různými metodami modifikací mohou významně ovlivnit strukturu a funkčnost materiálů, tedy například odstranit zásadní nedostatek, který může být překážkou ve využití dostupných materiálů i do oblastí, kde dříve dominovaly jen speciální materiály. [1] [2]

Jednou z možností chemické modifikace polymerních materiálů je použití ionizačního beta záření k zahájení síťování polymerních řetězců. S rozšířením zdrojů ionizačního záření došlo k velkému rozmachu tohoto způsobu modifikace a jeho průmyslovému nasazení. Široké použití našlo radiační síťování při průmyslovém zpracování kabelových izolací, smršťovacích výrobků, potrubních systémů, ale také v gumárenském průmyslu. [3], [4], [5], [6]

Polymerní materiály jsou různě odolné vůči vlivu ionizačního záření a výsledkem jsou mimo radiačního síťování také degradační procesy. Existují polymerní materiály, které lze radiačně síťovat již při malých dávkách ozáření. Naproti tomu jsou známy i materiály, které jsou odolné vůči ionizačnímu záření, a je nutné nezbytnou dávku výrazně zvýšit. Tím může dojít ke zvýšení degradačních procesů a výsledkem může být převažující degradace materiálu nad zlepšením vlastností vlivem ionizačního ozáření. Mezi tyto materiály patří také polyamidy, pro které byla stanovena dávka ozáření pro inicializaci radiačního síťování nad 200 kGy pro PA 6 dle Porubské a kol. [7], stejně tak pro PA 6.6 dle Pramanika a kol. [8]. Při těchto ozařovacích dávkách však dochází za přítomnosti volného vzduchu k převážně degradačním procesům. [3], [4], [5], [6], [9], [10], [8]

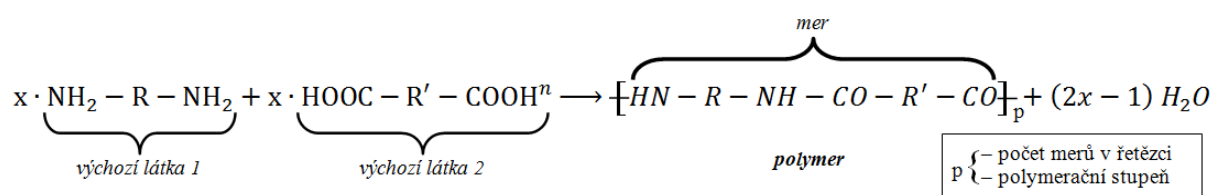
Polyamidy jsou polymerní materiály, které nachází využití ve spíše všeobecném použití pro své výhodné vlastnosti (kluznost, odolnost proti opotřebení atd.), ale zároveň nenachází uplatnění jako konstrukční materiály pro svou rozměrovou nestálost. Využití výhod radiačního síťování i při nízkých dávkách ozáření bylo u polyamidů umožněno přidáním polyfunkčního monomeru. V rozmezí 1 – 5 % vliv množství polyfunkčního monomeru na mechanické vlastnosti polyamidu nebyl shledán podstatným dle Holíka a kol. [11]. Změny

mechanických vlastností polyamidů vlivem radiačního síťování byly zkoumány množstvím autorů [8], [12], [13], [14], [15]. Strukturní příčiny změn mechanických vlastností při radiačním síťování polyamidů za přítomnosti polyfunkčních monomerů však byly popisovány jen okrajově a nesystematicky.



# 1 ÚVOD DO NAUKY O POLYMERECH

Polymery jsou chemické látky tvořené velkými molekulami. Objemné molekuly s relativní molekulovou hmotností od desítek tisíc do miliónů, jsou nazývány makromolekuly a tvoří je velký počet merů - navzájem opakujících se stavebních jednotek spojených primární chemickou vazbou. Výchozí molekulou meru je monomer, skládající se většinou z atomů uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chlóru či jiných prvků. Spojením více merů vzniknou podle jejich počtu oligomery nebo polymery. Jde o malý počet opakujících se merů v případě oligomeru, respektive o velmi vysoký počet merů u polymeru. [1], [16], [17]

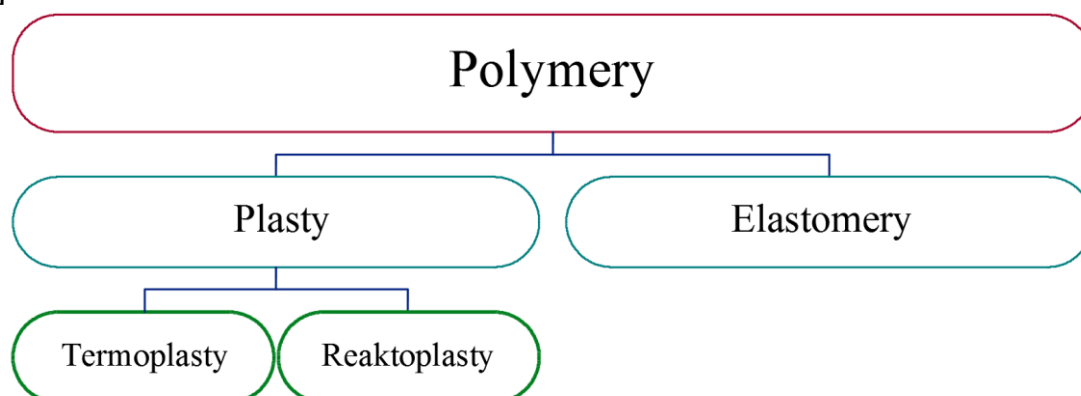


Obr. 1 – Schéma složení polymeru – polyamidu obecně [18].

Reakce výchozích látek v chemickém procesu, ve kterém dochází k jejich spojování pomocí primárních chemických vazeb v makromolekuly, se označují jako polyreakce a podle chemického mechanismu se může jednat např. o polykondenzaci, polyadici či radikálovou reakci. [1], [16], [19], [20], [21]

## 1.1 Struktura polymerů

Polymerní materiály lze obecně podle struktury rozdělit na elastomery a plasty, které se dále dělí na termoplasty a reaktoplasty (termosety). [1], [16], [19], [20], [21]



Obr. 2 – Rozdělení polymerních materiálů podle struktury [1].

**Elastomery** jsou vysoce elastické polymerní sítě, které se za běžných podmínek dají snadno deformovat malou silou bez porušení materiálu. Deformace je převážně úplně vratná. [1], [16], [19], [20], [21], [17]

**Plasty**, jinak nazývané také plastomery, jsou ohebné či tvrdé, v některých případech křehké polymerní látky. [1], [17]

Za vyšších teplot dochází u polymerů (termoplastů) k přechodu na plastický a tvarovatelný stav. Pokud je změna z tuhého na plastický stav vratná, pak o nich hovoříme o takzvaných **termoplastech**. U termoplastů dochází k zafixování tvaru polymerních řetězců a následně předmětu mezimolekulárními vazbami. Opakem termoplastů jsou **reaktoplasty** (dříve termosety), u kterých je změna probíhající za zvýšené teploty nevratná (trvalá) v důsledku vytvoření nových primárních chemických vazeb, tzv. síťování. [1], [16], [19], [20], [21], [17]

Speciálními polymery jsou **termoplastické elastomery**. Tento druh polymerů vykazuje při pokojové teplotě vlastnosti elastomeru, respektive pryže, ale při zvýšených teplotách se dají zpracovávat jako běžné termoplasty. [1], [17]

Mechanické vlastnosti polymerů jsou mimo jiné odrazem jejich chemického složení (konstituce), molekulové hmotnosti, fázového stavu a struktury, což je konfigurace, konformace, orientace řetězců, krystalinita a nadmolekulární struktura. [1], [16], [19], [20], [21], [17]

**Konstituce** poskytuje informace o typu a uspořádání atomů, jejich seskupování a větvení, naproti tomu **konfigurace** určuje prostorové uspořádání jednotlivých atomů, které není možné změnit jinak, než roztržením vazeb polymerního řetězce [1], [16], [19], [20], [21], [17]

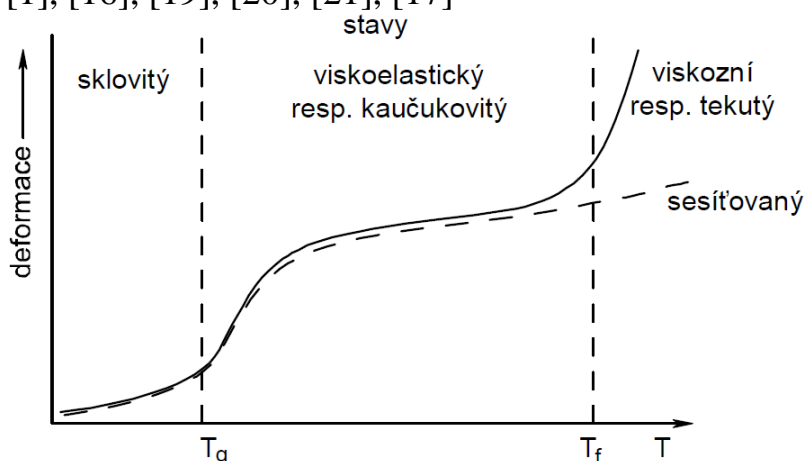
**Konformace a orientace řetězců, krystalinita i nadmolekulární struktura** udávají informace o prostorovém uspořádání, vzniklého otáčením řetězců kolem jednoduchých primárních vazeb a vzájemných poloh atomů polymerního řetězce, které je možno ovlivnit fyzikálními jevy. U polymerů je nadmolekulární struktura popisována vědní disciplínou označovanou morfologie. [1], [16], [19], [20], [21], [17]

V kapalném stavu u polymerních látek dochází v důsledku velkých tepelných pohybů působících proti mezimolekulárním silám ke ztrátě jakékoliv pravidelně uspořádané struktury. [1], [16], [19], [20], [21], [17]

Z pohledu poměru vazebních sil v makromolekule je základní znak přenosu vnější aplikované mechanické síly popsán vlastnostmi a uspořádáním makromolekulárních řetězců. Zejména jejich deformací, pevností a vzájemných propletenin. Všechny tyto vlastnosti lze vyjádřit modulem pružnosti. [22]

### *Amorfní polymery*

Obecně se úseky polymerních řetězců mohou nacházet v nahodilých polohách vůči sobě, přitom nejsou schopny pravidelného uspořádání vedle sebe v prostoru, ani vytváření pravidelné struktury. Proto jsou označovány jako *amorfní*. Pro dosažení nejnižší potenciální energie řetězce se dle okolních podmínek svíjí do tvarů statistického klubka s různým objemem. Rozměry klubka jsou nejvíce ovlivněny teplotou a případně přísadami některých nízkomolekulárních látek (změkčovadla, rozpouštědla). Za vysokých teplot ovlivňuje rozměry a tvar v tavenině působení mechanického napětí. Během toku polymerní taveniny může docházet se vzrůstajícím napětím až k meznímu napřímenému stavu řetězce. Větší či menší vzájemné propletení klubek jednotlivých polymerních řetězců je nutné předpokládat stejně tak u klidných tavenin, jako u teplot v oblasti tuhého stavu, což v obou případech ovlivňuje vlastnosti polymeru. Amorfní oblasti jsou charakteristické nízkým stupněm uspořádání, nízkou materiálovou hustotou a relativně vysokou segmentální pohyblivostí. [1], [16], [19], [20], [21], [17]



Obr. 3 – Termomechanická křivka amorfního polymeru [19].

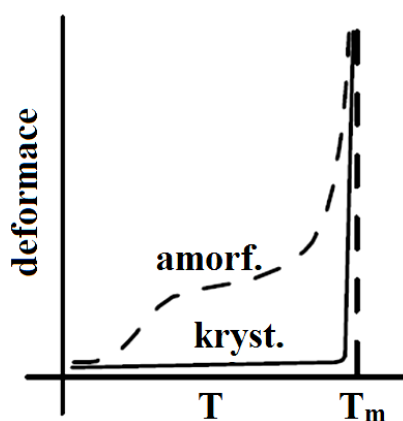
Mezi amorfní polymery patří např.: polystyren (PS), polymetylmakrylát (PMMA), polykarbonát (PC) a další. Mezi charakteristické vlastnosti amorfních polymerů patří tvrdost, křehkost, čírost, transparentnost nebo průsvitnost. Teplotní použitelnost amorfních polymerů je závislá na konkrétním polymeru, většinou leží pod teplotu tečení  $T_f$ , v některých případech pod teplotu skelného přechodu  $T_g$ . [1], [16], [19], [20], [21], [17]

### *Semikrystalické polymery*

Jsou-li polymerní řetězce schopny vytvářet pravidelné napřímené konformace, potom se i pravidelně ukládají v prostoru. Nazývají se *krystalické*, případně částečně krystalické (*semikrystalické polymery*). 100% krystalického stavu nemůže polymer dosáhnout díky např. koncům řetězců, spletcům, nenasycenosti a dalším anomáliím v geometrické pravidelnosti řetězce, které jsou vyloučeny do amorfních oblastí. I vysoce krystalický polymer obsahuje

určitý podíl amorfní fáze v přibližném rozmezí mezi 10 až 30 %. Semikrystalické oblasti jsou charakteristické vysokým stupněm uspořádanosti, vysokou materiálovou hustotou a omezenou segmentální pohyblivostí. [1], [16], [18], [19], [20], [21], [17]

Jednoznačné rozdělení na krystalickou a amorfní část je jen schematické, protože ve skutečnosti je u obou fází i několik přechodových stavů. Z tohoto důvodu nelze jednoznačně určit přesnou hranici mezi krystalickou a amorfní fází. Avšak je dobré a vzhledem k nízkomolekulárním látkám i vhodné označovat mnohé změny v krystalických a nekrystalických oblastech za změny fázové. [18]



Obr. 4 – Termomechanická křivka krystalického polymeru [19].

U krystalické fáze to může být, vedle dokonalé trojrozměrné struktury, i plně trojrozměrné uspořádání s nepravidelnostmi v mřížkové struktuře, dvojrozměrné krystalické uspořádání (*smektický stav*), nebo jednorozměrné uspořádání (*nematický stav*). [18]

Vedle dokonalé amorfní fáze, která má odpovídající statisticky náhodně uspořádané úseky molekul (přechlazené kapaliny, nebo skla), také existuje fáze s rozmanitým uspořádáním a různě velkým stupněm uspořádanosti na kratší či delší vzdálenosti. [18]

Velký nejen teoretický, ale i praktický význam má jak znalost kvality, druhu a stupně krystalizace, tak i znalost nekrystalické fáze, protože mimo morfologické struktury to jsou nejvlivnější faktory určující mechanické i chemické vlastnosti polymerů. Určují pevnost, tvrdost, pružnost, houževnatost, změny stárnutím tepelným i mechanickými úpravami. [18]

Samotný proces krystalizace je u polymerů či nízkomolekulárních sloučenin podobný krystalizaci kovů jak z pohledu tvorby krystalických zárodků, tak průběhu krystalizace a morfologické struktury. Dominantním rozdílem krystalizace u polymerů je však fakt, že základními jednotkami krystalizace jsou jen části (úseky) dlouhých makromolekulárních řetězců. [18]

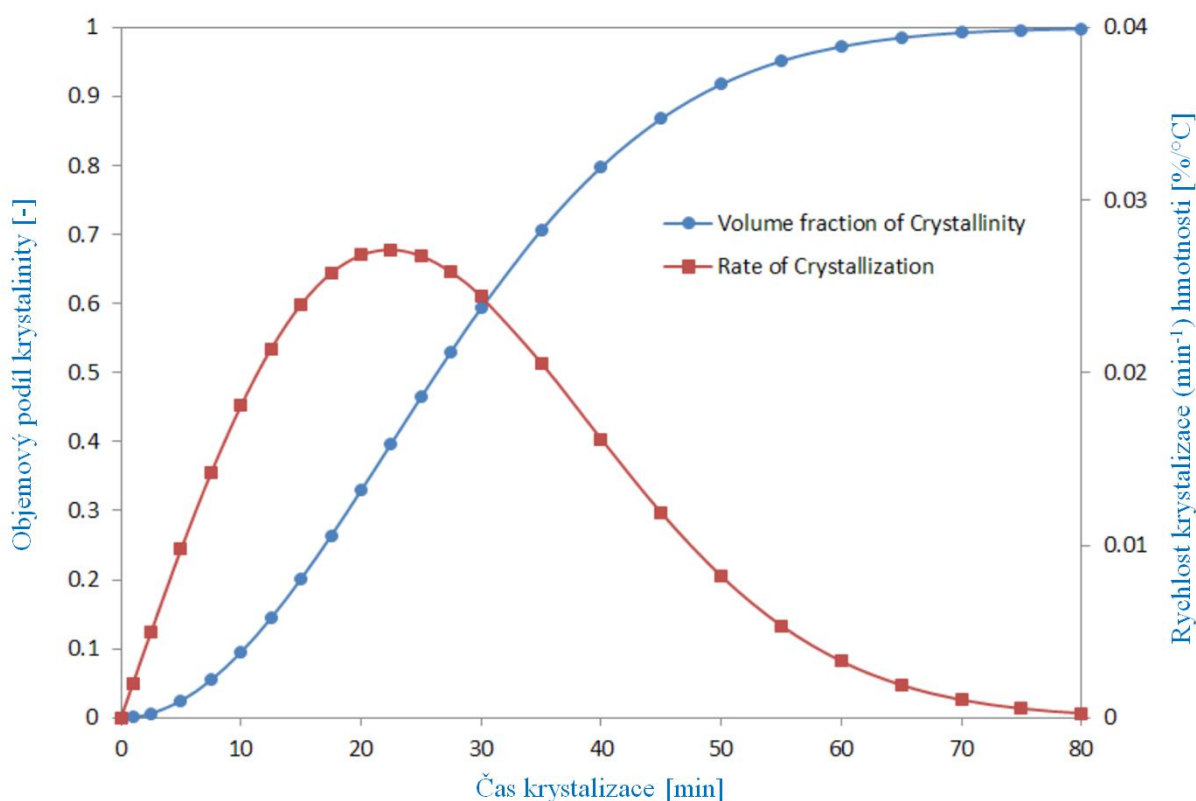
Rozsah a průběh krystalizace je značně závislý na mnoha podmínkách. Těmi jsou především teplota, molekulová struktura, teplotní historie vzorku

a podmínky krystalizace samotné. Nejvýznamnějšími podmínkami krystalizace samotné jsou místní napětí, tlak, orientace řetězce a popřípadě i nečistoty. Mezi nejvýznamnější vlivy molekulové struktury na krystalizaci patří viskozita, která omezuje možnost nového uspořádání řetězců snížením jejich pohyblivosti. [18]

Teplotní oblast, ve které může docházet ke krystalizaci, je mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání. Krystalizace dosahuje maximální rychlosti přibližně uprostřed nebo o něco výše směrem k teplotě tání. Naopak nejnižší rychlost je v blízkosti obou teplot ohraničujících tuto oblast. [18]

Při zchlazení polymerní taveniny, případně ohřátí ochlazeného polymeru do oblasti teplot krystalizace nastává, respektive pokračuje krystalizace na velkém počtu krystalických center. Na počtu těchto center a rychlosti s jakou vznikají nová, závisí výsledná struktura, čili velikost krystalických oblastí (zrn) a jejich rozložení. Počet center krystalizace negativně ovlivňuje jejich velikost. [18]

Kritická velikost krystalizačních zárodků nezbytná k jejich vzniku je závislá na teplotě, s rostoucí teplotou krystalizace se zvětšuje. [18], [23]



Obr. 5 – Schematická závislost průběhu krystalizace na čase [24]

Zárodky mohou být jak shluky úseků schopných krystalizace vzniklé kolísáním teploty v tavenině, homogenní nukleace, tak i stálé, či různými nečistotami stabilizované větší neroztavené krystality (heterogenní nukleace). [18], [23]

Lineárně s časem vzrůstá poloměr vznikajícího krystalu, kdežto průběh krystalizace je charakterizován esovitou křivkou. Z počátku pozvolné stoupání krystalického podílu (indukční perioda) zrychluje až na maximální rychlost a poté se opět zpomalí. Tuto krystalizaci popisuje Avramiho vztah (21) a je

označována jako primární, k jejímu konci dochází k pomalému lineárnímu růstu specifické váhy i krystalinity, když se doba krystalizace značně prodlouží. [18], [23]

Místa s méně dokonalým krystalickým uspořádáním vzniklým během nižších teplot jeví při vyšších teplotách tendenci přejít ve vyšší stupeň uspořádanosti. [18], [23]

Tomuto přechodu se říká sekundární krystalizace a má pro praxi velký význam vzhledem k tomu že je často příčinou změny vlastností během používání. V kombinaci s často velmi pomalou rychlostí sekundární krystalizace mohou být její důsledky podceněny, nebo nesprávně zaměněny za všeobecný pojem stárnutí. [18], [23]

Kinetika izotermické krystalizace bývá často popsána Avramiho vztahem (1939) [24], [25], [26]:

$$\theta_c(t) = 1 - \exp[-k_n(T)t^n] \quad (1)$$

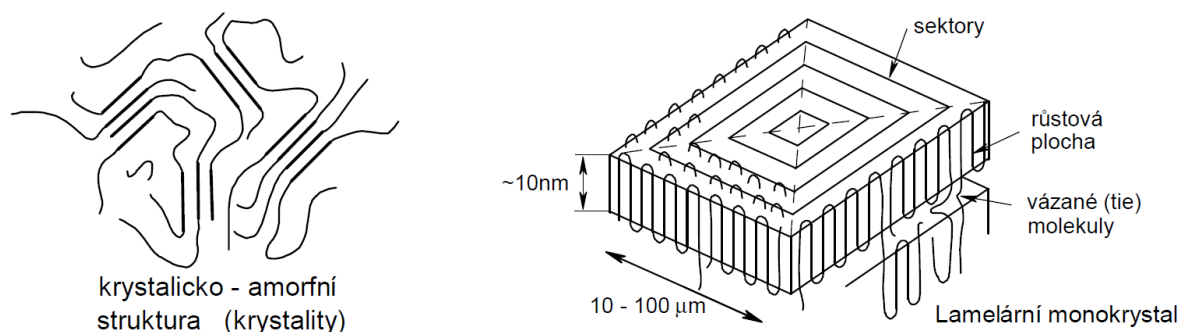
Kde  $\theta_c(t)$  je část transformovaného materiálu v čase  $t$ ,  $n$  je Avramiho exponent a  $k$  je konstanta celkové krystalizace. Poslední parametr kombinuje přínos nukleace i růstu. [24]

Příkladem semikrystalických polymerů jsou polyetylén (PE), polypropylén (PP), polyamidy (PA) a další. Jejich charakteristickými vlastnostmi může být houževnatost či mléčná zakalenost. Index lomu světla semikrystalických polymerů je větší v porovnání s amorfními polymery. Oblast teplotní použitelnosti semikrystalických polymerů je pod teplotu tání  $T_m$ . [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [23]

- Nízký obsah krystalické fáze může být spojen s vytvořením shluků rovnoběžně orientovaných částí řetězců, které „plavou“ v amorfní fázi (kapalné krystaly). Rozměr těchto shluků (ostrůvků, krystalitů) bývá okolo 10 nm a jejich řetězce prochází orientovanou částí do části amorfní. [1], [16], [17], [19], [20], [21]
- Vyšší až vysoký obsah krystalické fáze může být spojen s vytvořením krystalických, plošných útvarů tzv. lamel. Seskupování řetězců do lamel lze přirovnat ke skládacímu metru, řetězce se mohou skládat i do několika lamel nad sebou, procházet přitom mezilamelárním prostorem. Oblast mezilamelárního prostoru obsahuje vždy neuspořádané řetězce, proto zůstává tento prostor amorfní. [1], [16], [17], [19], [20], [21]

Lamely jsou vzájemně spojeny a svázány přes polymerní řetězce procházející amorfní oblastí. Tato spojení (anglicky označována jako Tie) jsou tvořena spojovacími řetězci, které se označují jako vázané molekuly, a jsou důležitou

složkou ovlivňující výsledné mechanické vlastnosti semikrystalických polymerů. [1], [16], [17], [19], [20], [21]



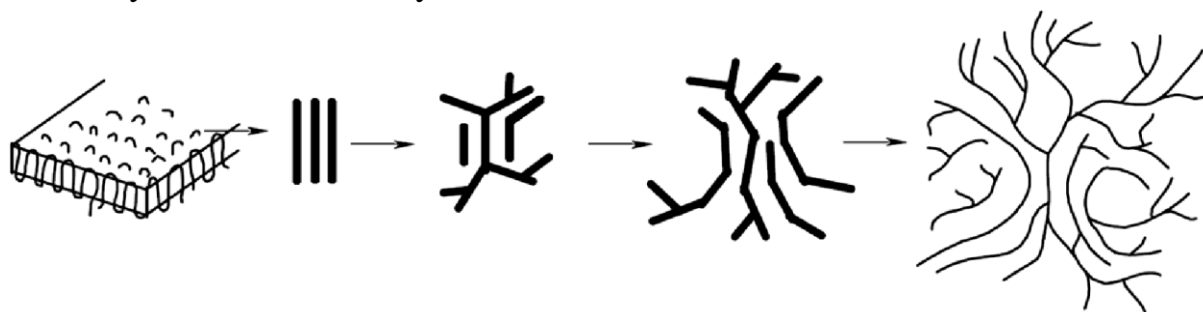
Obr. 6 – Schéma shluku (krystalitu) a lamelárního monokrystalu [19].

Okolní podmínky během krystalizace ovlivňují výslednou tloušťku lamel. [19]

Z pohledu termodynamiky je nejvýhodnější a nejstabilnější konformací plně napřímený řetězec. Z důvodu relativně velkého povrchu u nestabilních tenkých lamel, které vznikají na počátku nejrychleji, dojde při opětovném zahřátí a příznivých podmínkách s vysokou pravděpodobností ke zvětšení tloušťky lamel. [1], [16], [17], [19], [20], [21]

Při shlukování lamel lze identifikovat další výrazné útvary:

- **Axiality** – mnohavrstvé krystaly (koncentrované roztoky do 30 %).
- **Hedrity** – přechod mezi monokrystaly a sférolity, porézní při tloušťce 100 lamel (koncentrované roztoky s vyšší koncentrací).
- **Sférolity** – celkově anizotropní útvar kulovitého tvaru, vzniklý krystalizací z taveniny nebo roztoku. [16], [19], [27], [28]



Obr. 7 – Průběh růstu sférolitů [19].

## 2 POLYAMIDY

Skupinu polyamidů tvoří lineární polymery obsahující v řetězci amidové skupiny, které vznikají nejčastěji při polykondenzačních reakcích. Mezi nejběžnější polyamidy patří polyamid 6 (PA 6) vznikající polykondenzací kaprolaktamu nebo kyseliny aminokapronové, polyamid 11 (PA11) polykondenzací kyseliny aminoundekanové, polyamid 12 (PA 12) polymerací

laktamu kyseliny 12-aminododekanové, polyamid 6.6 (PA 6.6) polykondenzací hexamethylendiaminu s kyselinou adipovou a polyamid 6.10 (PA 6.10) polykondenzací hexamethylendiaminu s kyselinou sebakovou. Zvláštní skupinou jsou lineární aromatické polyamidy, označovány jako polyarylamidy (zástupce např. aramid s obchodním označením Kevlar [29]). [1], [16], [17], [19], [20], [21], [30]

Čísla v označení polyamidů vyjadřují počet atomů uhlíku v molekulách výchozích látek. Pokud název polyamidu obsahuje jedno číslo, značí to polyamid syntetizovaný z aminokyseliny respektive jejího laktamu. Dvočíselné označení nesou polyamidy polymerované z diaminu a dikarboxylových kyselin, jejich dichloridů, kyseliny aminokapronové a aromatické polyamidy. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

Tab. 1 – Vliv poměru skupin na vlastnosti vybraných polyamidů [18], [19], [17], [30]

Vlastnost / Typ polyamidu:		PA 6	PA 6.6	PA 11
Poměr funkčních skupin	$\frac{-\text{CONH}-}{-\text{CH}_2-}$	1:5	1:5	1:10
Teplota tání $T_m$	[°C]	215 – 220	254 – 264	185 – 190
Teplota skelného přechodu $T_g$ [°C]	Za sucha [°C]	70	80	55
	Za mokra [°C]	20	35	-
Teplotní odolnost	[°C]	140 až 180	170 až 200	80 až 90
krátkodobá				
Teplotní odolnost	[°C]	-30 až 100	-30 až 120	-30 až 120
dlouhodobá				
Nasákavost	při 23 °C [%]	3	2,8	0,8
	po uložení ve vodě [%]	10	9	1,8
Rozpustnost v koncentrované	kyselině mravenčí (HCOOH) [%]	70	80	nerozpustný
Mez pevnosti $R_m$	[MPa]	70	70	60
Modul pružnosti E	[MPa]	2800	3000	1000
Hustota $\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,13	1,14	1,04



Výchozí látky polyamidů určují jejich výsledné vlastnosti. Zástupci nejrozšířenějších a nejvýznamnějších skupin polyamidů jsou polyamidy s alifatickými řetězci. Makromolekuly spojují vodíkové můstky u amidových skupin. Množství vodíkových můstků významně ovlivňuje krystalickou strukturu, teplotu tání, teplotu skelného přechodu a ostatní vlastnosti. [1], [16]

Charakteristickými vlastnostmi polyamidových materiálů je velká houževnatost, tvrdost, odolnost proti otěru a elektroizolační vlastnosti. Relativní vlhkost vzduchu ovlivňuje v závislosti na typu polyamidu a oblasti použití významný podíl vody obsažené v polyamidech vázané díky přítomným vodíkovým můstkům. Zvyšující se poměr skupin  $-CONH-$  a  $-CH_2-$  zvyšuje nasákavost polyamidů a změkčující účinek vody. Relativně polární charakter a vysoká nasákavost úspěšně eliminuje vznik elektrostatického náboje, který při zpracování způsobuje přitahování a shlukování částic. Vysoký procentuální obsah vody v polyamidech však výrazně zhoršuje mechanické vlastnosti. Naproti tomu bez určitého podílu vlhkosti by polyamidy ztratily úplnou pružnost, tuhost a rázovou pevnost. Charakteristický je u polyamidů také úzký rozsah teplot tání a tuhnutí. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

Tab. 2 – Vliv struktury na vlastnosti polyamidů [18]

Vlastnost	Primárně ovlivňující strukturní faktor
Nasákavost	chemické složení, krystalinita, orientace
Barvitelnost	chemické složení, krystalinita, orientace, sférolitická struktura
Bod tání	chemické složení, změkčovadla, nízkomolekulární složky
Dielektrické vlastnosti	chemické složení, krystalinita, přísady, nečistoty
Elektrická pevnost	zhoršují ji sférolity
Modul pružnosti v tahu, ve smyku, modul torze	chemické složení, krystalinita, větvení, zesíťování
Odolnost proti odírání	zlepšují ji sférolity, zhoršuje ji obsah nízkomolekulárních podílů
Odolnost proti prolamování	krystalinita, orientace, zesíťování
Pevnost podélná a příčná	orientace, krystalinita, morfologická struktura, u amorfních polymerů rozsah zesíťování, plniva (nutná určitá minimální délka řetězce)
Pevnost v ohybu rázem, křehkost	zhoršuje ji malé množství nízkomolekulárních podílů, vysoká krystalinita, sférolity
Plasticita, měkkost, protažitelnost	krystalinita, větvení, přísady, rozdělení molekulových vah, sférolitická struktura, obsah nízkomolekulárních podílů
Průhlednost	morfologická struktura

Vlastnost	Primárně ovlivňující strukturální faktor
Rozpustnost - botnání	chemické složení, délka řetězců, krystalinita, větvení, zesíťování
Průtažnost	orientace, krystalinita, větvení, zesíťování
Únava	zhoršuje ji obsah nízkomolekulárních podílů
Zpracovatelnost při vyšší teplotě	délka řetězců, větvení

Výroba a použití jsou závislé na konkrétním typu polyamidu. Obecně lze polyamidy zpracovávat běžnými výrobními postupy jako je vstřikování, vytlačování, vyfukování, zvlákňování, nanášení. Díky rozpustnosti v řadě rozpouštědel je také možná výroba roztoků a vodných disperzí využitelných k vytváření tenkých povrchových vrstev (filmů) například na kovech. [18]

## 2.1 Krystalická struktura polyamidů

Pojmem krystalická struktura zde pokryjeme všechny stupně molekulárního upořádání ovlivňující základní charakteristiky i mechanické vlastnosti. Polyamidy patří do skupiny semikrystalických polymerů, protože mohou tvořit více či méně uspořádané oblasti. Obsah krystalické fáze je u zde zkoumaných polyamidů ve většině případů v oblasti mezi 25 až 70 %. [18]

Obecně se polyamidy mohou vyskytovat v několika krystalických fázích, ty jsou různé podle druhu polyamidu. Krystalická struktura, ve které jsou uspořádány řetězce materiálu, je dána druhem materiálu, teplotní historií, orientací a napětím, kterým byl materiál vystaven při výrobě. Zejména při vstřikování polyamidů je toto důležité, protože v závislosti na smykové rychlosti taveniny a gradientu rychlosti chlazení taveniny dojde k vytvoření jiné krystalické struktury na povrchu výstřiku (v místě styku taveniny se stěnou temperované formy může dosahovat rychlost chlazení až stovek stupňů za sekundu) a v jeho středu (jádro výstřiku může chladnout na okolní teplotu ještě dlouho po opuštění formy, takže rychlost chlazení bude výrazně pomalejší). Tento efekt je označován jako skin – core efekt. [18], [31]

Vlivem rozdílného uspořádání polymerních řetězců vykazuje každá krystalická struktura jiné mechanické vlastnosti. [18],

Polyamidy vykazují rekrytalizaci, kterou poprvé popsal Brill u polyamidu 6.6 [32]. K fázové transformaci dochází v okolí teploty Brillova přechodu, kdy při ohřevu nad tuto teplotu dojde k rekrytalizaci jedné fáze do druhé. Nicméně touto problematikou se později zabývala řada dalších badatelů, kteří Brillovu transformaci popsali u dalších polyamidů jako (PA 6.8, PA6.16, PA 6.18, PA 11, PA 12 a další polyamidy typu sudá-sudá, lichá-sudá) [33], [34]. U polyamidu 6 byla existence Brillova přechodu kontroverzní vzhledem k jeho těsné blízkosti k teplotě tání krystalů. Murthy a kolektiv [35] objevili přechod stabilní  $\alpha$  fáze do jiné monoklinické struktury a definovali jej jako Brillův přechod, který později potvrdili další odborníci. [18], [32], [35], [33], [34], [34]

Teplota Brillova přechodu není konstantní pro jednotlivé typy polyamidů, podle A. Y. Feldmana [34] a dalších je tato teplota ovlivněna bočními částmi řetězců, podmínkami krystalizace, temperování vzorku, jeho deformací a jeví podobné závislosti jako teplota skelného přechodu. [32], [35], [33], [34]

Tabulka 1 – Charakteristické rozměry stavebních jednotek [31], [33], [36],

Mat.:	Sou.:	Fáze:	Jedn.:	Hodn.:	FTIR spektrum:	X-Ray:	Rovina:	pozn.	
PA 6	jednoklonná	$\alpha 1$ polymorf (P21)	a (Å)	9,56	930			amorfní 985,1124 + reference 1170, 1630	
			b (Å)	17,24	950				
			c (Å)	8,01	960	7,4	(001)		
			$\alpha$ (deg)	90	1030	20,3	(200)		
			$\beta$ (deg)	67,5	1200				
			$\gamma$ (deg)	90	1416,1478				
	jednoklonná	$\alpha 2$ polymorf (P21)	a (Å)				21,2		hlavní reflexe
			b (Å)				20,1		amorfní
			c (Å)				23,5		(002)
			$\alpha$ (deg)				20,5		(200)
			$\beta$ (deg)						
			$\gamma$ (deg)						
	pseudohexagonální	$\beta$ polymorf (P21/a)	a (Å)				21		hlavní refl.
			b (Å)				20		amorfní
			c (Å)						
			$\alpha$ (deg)						
			$\beta$ (deg)						
			$\gamma$ (deg)						
	pseudohexagonální	$\beta'$ polymorf (P21/a)	a (Å)						
			b (Å)						
			c (Å)						
$\alpha$ (deg)									
$\beta$ (deg)									
$\gamma$ (deg)									
jednoklonná	$\gamma$ polymorf (P21/a)	a (Å)	9,33	915					
		b (Å)	16,88	970					
		c (Å)	4,78	1002					
		$\alpha$ (deg)		1170					
		$\beta$ (deg)	121	1234					
		$\gamma$ (deg)							
PA 6.6	$\alpha$ polymorf	a (Å)	4,90			20,4	hlavní refl.		
		b (Å)	5,40			23,9	vedl. refl.		
		c (Å)	17,20			20,8	hlavní refl.		
		$\alpha$ (deg)	48,50			24,3	vedl. refl.		
		$\beta$ (deg)	77,00						
		$\gamma$ (deg)	63,50						

Mat.:	Sou.:	Fáze:	Jedn.:	Hodn.:	FTIR spektrum:	X-Ray:	Rovina:	pozn.		
		$\beta$ polymorf	a	(Å)						
			b	(Å)						
			c	(Å)						
			$\alpha$	(deg)						
			$\beta$	(deg)						
			$\gamma$	(deg)						
		$\gamma$ polymorf	a	(Å)			21,5	jedna refl.		
			b	(Å)						
			c	(Å)						
			$\alpha$	(deg)						
			$\beta$	(deg)						
			$\gamma$	(deg)						
PA 11	trojklonná	$\alpha$ polymorf (P21)	a	(Å)	9,60		7,4	(001)		
			b	(Å)	4,20		20,2	(200)		
			c	(Å)	15,00		22,9	(210/010)		
			$\alpha$	(deg)	72,00		20	amorfní		
			$\beta$	(deg)	90,00					
			$\gamma$	(deg)	63,50					
		$\alpha'$ polymorf (P21)	a	(Å)				7,4	(001)	
			b	(Å)				21,1	(200)	
			c	(Å)					(210/010)	
			$\alpha$	(deg)				19,6	amorfní	
			$\beta$	(deg)						
			$\gamma$	(deg)						
	jednoklonná	$\beta$ polymorf (P21)	a	(Å)						
			b	(Å)						
			c	(Å)						
			$\alpha$	(deg)						
			$\beta$	(deg)						
			$\gamma$	(deg)						
		$\delta$ polymorf (P21/a)	a	(Å)			7,4	(001)		
			b	(Å)			20,8	(200)		
			c	(Å)				(110)		
			$\alpha$	(deg)			19,6	amorfní		
			$\beta$	(deg)						
			$\gamma$	(deg)						
pseudohexagonální	$\delta'$ polymorf (P21/a)	a	(Å)							
		b	(Å)							
		c	(Å)							
		$\alpha$	(deg)							
		$\beta$	(deg)							
		$\gamma$	(deg)							

## 2.2 Nasákavost polyamidů

Nasákavost je schopnost materiálu přijímat molekuly vody vzhledem

k přítomnosti  $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$  a  $-NH-$  skupin. Lze tak označit i zkušební metodu, při níž se zkoumá vliv vlhkosti na mechanické vlastnosti. [18]

Polyamidy patří mezi materiály hydrofilní (vodu přitahující), tedy mezi materiály, které přijímají vlhkost z prostředí, ve kterém se nacházejí. Obsah přijímané vlhkosti je závislý na koncentraci vodních par v okolní atmosféře a typu polyamidu. Z pohledu struktury polyamidů je nasákavost dána především chemickým složením umožňujícím tvorbu vodíkových můstků, krystalinitou a orientací řetězců. [18], [37]

Přítomnost vody je nežádoucí zejména při zpracování technologiemi, kdy se materiál taví, vzhledem k následné tvorbě nežádoucích bublin. Proto je nutné přítomnost vody při těchto procesech omezovat. [18], [37]

Voda obsažená v polyamidu má také nezanedbatelný vliv na mechanické vlastnosti výrobku a je s ní třeba počítat při návrhu dílce. [18]

Empirické vyjádření nasákavosti daného dílce je funkcí druhu polyamidu, prostředí, času a specifického povrchu, který vyjadřuje vliv velikosti povrchu tělesa ve styku s prostředím a objem samotného dílce. [18]

## 2.3 Polyamid 6

Polyamid 6 je označován také jako polykaprolaktam, silon, nylon, kapron a v anglosaské literatuře jako nylon 6.

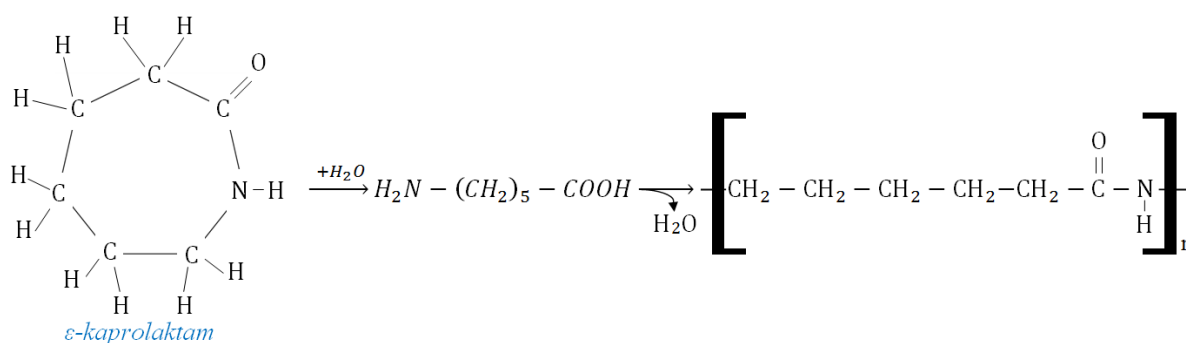
V surovém stavu jde o tvrdou světle žlutou hmotu rohovitého vzhledu (perlon). Jeho teplota tání leží mezi 215 až 220 °C. PA6 je rozpustný ve fenolech, kyselině mravenčí, sírové a bezvodé kyselině octové. Není odolný anorganickým kyselinám a oxidačním činidlům. Vyznačuje se dobrými mechanickými vlastnostmi, dobrou rázovou houževnatostí, dobrými elektroizolačními vlastnostmi, nízkým koeficientem tření a značnou odolností vůči otěru. Je také značně navlhavý. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

Polyamid 6 může být také vyráběn aniontovou (alkalickou), nebo hydrolytickou polymerací. Rozdíl ve vlastnostech výsledného polyamidu je důvodem doplňkového označení jako Alkalický polyamid 6 a Hydrolytický polyamid 6. [1], [16], [18], [19], [21]

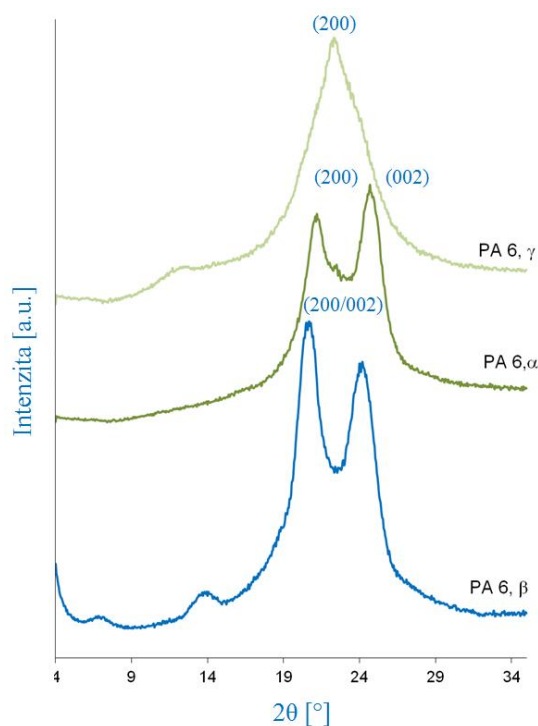
**Alkalický polyamid 6** – vyrábí se řetězovou polymerační reakcí. Polymerační stupeň dosahuje hodnoty 300 až 500 a stupeň krystalinity kolem 45 %. Obsah nízkomolekulárních látek je menší než 5 %. Z významných vlastností má velkou houževnatost, vysokou odolnost vůči oděru, nižší navlhavost (ve srovnání s hydrolytickým polyamidem 6) a malou hořlavost. Dále je možné v jeho případě použití anorganických plniv, jako například skleněných vláken s koncentracemi 6 až 60 %. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

Alkalický polyamid nachází použití jako konstrukční materiál při výrobě ložisek, ozubených kol, jejich pouzder, nosných kladek, vaček, cívek, ovládacích elementů a obrábění masivních bloků. [1], [16], [17], [18], [19], [21]

**Hydrolytický polyamid 6** – se vyrábí polykondenzací ve dvou stupních. První stupeň je otevření kaprolaktamu vodou na kyselinu aminokapronovou a druhý stupeň je vlastní polykondenzace kyseliny aminokapronové. Výsledný polymerační stupeň dosahuje menší hodnoty, okolo 150, než v případě alkalického typu. Má vyšší navlhavost než alkalický polyamid 6 a je nerozpustný běžnými rozpouštědly. Rozpustný je v koncentrované kyselině octové, sírové, mravenčí nebo ve fenolech. Mechanické vlastnosti podobné alkalickému polyamidu určují řadu použití jako konstrukčního materiálu, ale především se používá při výrobě textilních vláken. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]



Obr. 8 – Hydrolytická polykondenzace polyamidu [38]



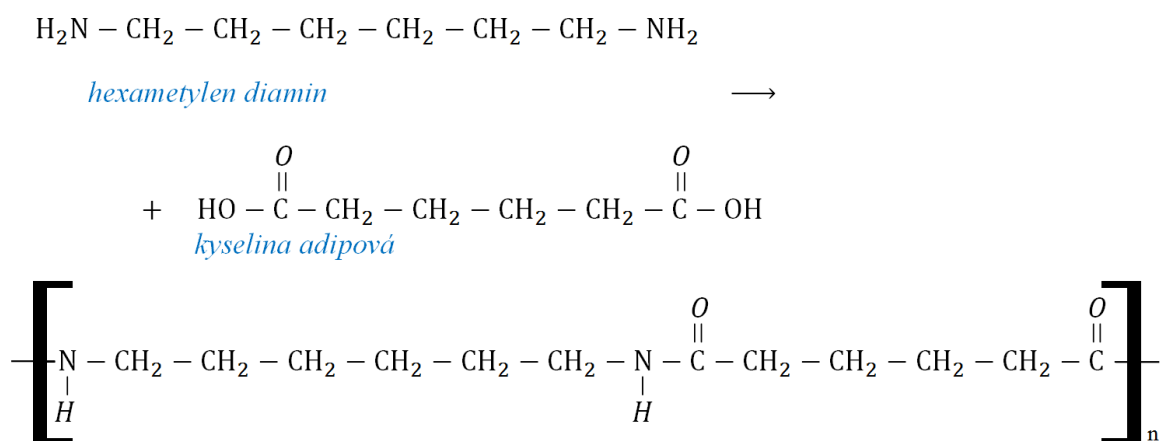
Obr. 9 – Morfologie PA 6  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  na RTG difrakčních záznamech [38]

**Morfologie polyamidu 6** – polyamid 6 se v závislosti na způsobu zpracování a podmínkách krystalizace vyskytuje nejméně ve 2 krystalických modifikacích a každá z nich má další vysokoteplotní variantu. [33], [39], [40]

- $\alpha 1$  fáze – jednoklonná (monoklinická) mřížka,
- $\alpha 2$  fáze – jednoklonná (monoklinická) vysokoteplotní mřížka,
- $\beta$  fáze – pseudohehexagonální mřížka,
- $\beta'$  fáze – pseudohehexagonální vysokoteplotní mřížka,
- $\gamma$  fáze – jednoklonná (monoklinická) mřížka.

## 2.4 Polyamid 6.6

PA 6.6 je označován jako polyhexamethyldipamid, v anglosaské literatuře jako nylon 6.6. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]



Obr. 10 – Polykondenzace polyamidu 6.6 (přednášky)

Jde o nejvíce rozšířený typ polyamidu, především kvůli relativně snadné dostupnosti obou základních surovin. Těmi jsou hexamethyldiamin a kyselina adipová. Polykondenzace probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni vznikne krystalická nylonová sůl a dalším zahříváním ve druhém stupni nastává vlastní polykondenzace v inertní atmosféře. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

Je podobného vzhledu jako Polyamid 6. Jeho teplota tání leží mezi 250 a 260 °C. Vyniká vyšší teplotou tání, vyšší pevností a menší navlhavostí ve srovnání s polyamidem 6. Pro absenci zbytkového monomeru, kterého by bylo nutné se nejprve zbavit, nachází využití v oblasti obalových materiálů potravin a to především ve formě fólií. Dále se také hojně zvlákňuje. Možná je i výroba běžnými způsoby jako je vstřikování, vytlačování, vyfukování. [1], [16], [17], [18], [19], [20], [21]

**Morfologie polyamidu 6.6** – polyamid 6.6 se vyskytuje ve 2 hlavních krystalických strukturách a každá z nich má další vysokoteplotní variantu [8], [33], [36], [39], [40], [41], [42], [43]:

- $\alpha$  fáze – jednoklonná (monoklinická) mřížka,

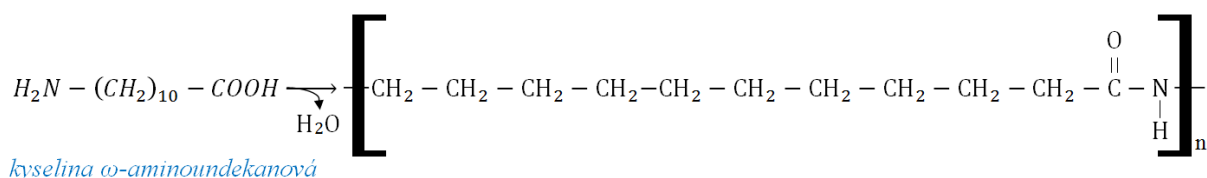
- $\alpha^*$  ( $\alpha'$ ) fáze – jednoklonná (monoklinická) vysokoteplotní mřížka,
- $\gamma$  fáze – pseudohehexagonální mřížka,
- $\gamma^*$  ( $\gamma'$ ) fáze – pseudohehexagonální vysokoteplotní mřížka,

Při zahřívání polyamidu 6.6 z pokojové teploty na teplotu 280 °C dojde k takzvanému Brillovu přechodu, tedy k rekrystalizaci v pevném stavu  $\alpha$ -fáze na  $\beta$ -fázi. Teplota Brillova přechodu je dle Zhanga [41] mezi teplotou 100 až 240°C. Podle A.Y.Feldmana [34] je tato teplota ovlivněna bočními částmi řetězce, podmínkami krystalizace, temperací vzorku, jeho deformací a jeví podobné závislosti jako teplota skelného přechodu. [36], [8], [41]

## 2.5 Polyamid 11

Podle struktury je také označován jako poly( $\omega$ -aminoundekanová) kyselina, nebo také jako nylon 11. Ve srovnání s polyamidem 6 a 6.6 je méně rozšířený, ale vyniká svou menší navlhavostí, větší odolností vůči chemickým činidlům a dobrou stabilitou taveniny. Teplota tání 180 - 190 °C. Pro jeho vlastnosti je rozšířené zpracování vstřikováním, vytláčováním a vyfukováním. Teplotní oblast použitelnosti výrobků je od -50 do +90 °C. Užívá se především pro ozubená kola, kladky, západky a vrtulky. Další oblastí jeho použití je v práškové podobě při přípravě povlaků na kovy jako ochrana před korozi, oděrem, ulpíváním usazenin, elektrickým napětím. Pro jeho nízkou teplotu tání a nízkou krystalinitu se nepoužívá na přípravu textilních vláken. [18], [19], [1], [16], [20], [21], [17]

Výroba polyamidu z kyseliny  $\omega$ -aminoundekanové probíhá polykondenzací při teplotě 220 °C v inertní atmosféře. [18], [19], [1], [16], [20], [21], [17]



Obr. 11 – Polykondenzace polyamidu 11

**Polymorfie polyamidu 11** – polyamid 11 se vyskytuje nejméně ve 4 krystalických strukturách [33], [36], [39], [40], [41], [44], [45]:

- $\alpha$  fáze – jednoklonná (monoklinická) mřížka,
- $\alpha^*$  ( $\alpha'$ ) fáze – jednoklonná (monoklinická) vysokoteplotní mřížka,
- $\beta$  fáze – trojklonná (triklinická),
- $\gamma$  fáze – pseudohehexagonální mřížka,
- $\gamma^*$  ( $\gamma'$ ) fáze – smektální pseudohehexagonální vysokoteplotní mřížka,



### 3 MODIFIKACE POLYMERŮ

Jde o kontrolovanou přeměnu polymerních materiálů pro dosažení nového materiálu s pozměněnými vlastnostmi. Přeměny polymerního materiálu jde dosáhnout jak fyzikálními, tak chemickými způsoby, případně jejich kombinací. Omezený počet polymerních materiálů spolu se zvyšujícími se nároky na jejich užité vlastnosti zvyšuje význam a potřebu modifikací polymerů. [1], [6]  
Modifikace můžeme rozdělit podle jejich podstaty:

- *fyzikální modifikace,*
- *chemické modifikace,*
- *mechanochemické modifikace,*
- *modifikace ionizačním zářením.* [1], [6]

#### 3.1 Fyzikální modifikace

Základem této modifikace je přimíchání další látky, nejčastěji fyzikální smíchání dvou a více polymerů. Přidávané látky se k základním polymerním řetězcům nepřipojují, nýbrž zůstávají dispergovány mezi nimi. [1], [6]  
Hlavní druhy fyzikální modifikace:

- *Smíchání dvou a více polymerů* – v případě mísitelnosti složek je to jedna z nejjednodušších metod vedoucí ke změně vlastností, které mohou být odlišné od vlastností výchozích polymerů.
- *Použití přísad* – přimícháním přísad ovlivňujících fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru vzniká směs, ve které makromolekulární látka tvoří pojivo určující základní mechanické a fyzikální vlastnosti směsi. [1], [6]

#### 3.2 Chemické modifikace

Dalším způsobem modifikace polymeru je žádaná přeměna chemické struktury polymerního řetězce působením chemických látek či reakčních podmínek. [1], [6]

Podle vlivu na délku polymerního řetězce lze tyto reakce rozdělit:

- *Polymerační stupeň zůstává zachován* – označovány také jako polymer-analogické přeměny, jedná se o halogenace, esterifikace, hydrolýza a podobné.
- *Polymerační stupeň se mění*
  - *zvětšování velikosti makromolekul* – mimo jiné roubováním a síťováním;
  - *snižování velikosti makromolekul* – degradací nebo depolymerací působením fyzikálních či chemických vlivů.

Chtěné snižování polymeračního stupně se využívá jen v ojedinělých případech (např. plastikace kaučuku). [1], [6]

### 3.3 Mechanochemické modifikace

Způsobem modifikace polymeru, který kombinuje obě předchozí metody je mechanochemická metoda. Při této metodě reagují aktivní částice vzniklé mechanickou destrukcí polymerních řetězců. [1], [6]

Dva nejčastější způsoby tohoto způsobu jsou:

- **Mechanická degradace směsí polymerů** – iniciuje vznik radikálů polymeru a rekombinaci makroradikálů, případně reakci s mechanicky aktivovanými řetězci.
- **Mechanická degradace polymerů v přítomnosti monomerů** – vzniklé makroradikály způsobují polymeraci přítomného monomeru. [1], [6]

Řada reakcí v obou případech probíhá současně, vede mimo jiné ke vzniku roubovaných či blokových kopolymerů lišících se strukturou a délkou bloků. Struktura výsledného modifikovaného polymeru není jednoznačně definovaná, proto je takovýto kopolymer označován jako *interpolymer*. [1], [6]

### 3.4 Modifikace polymerů ionizačním zářením

Tato metoda je podobná chemické modifikaci, protože je založena na obdobných chemických reakcích. Modifikace ionizačním zářením však probíhá i za nepřítomnosti účinných chemických látek, tepla a reakčních podmínek, jak je tomu u modifikace chemické. Detailněji bude popsána v dalších kapitolách. [1], [3], [5], [6]

Hlavními výhodami modifikace jsou:

- rychlost procesu,
- energetická nenáročnost (není potřeba zvýšené teploty),
- menší citlivost na vlhkost,
- omezení těkavých organických sloučenin kvůli nepoužití rozpouštědel,
- výrazné omezení nebo úplné vyloučení toxicity kvůli nepoužití rozpouštědel,
- lepší čistota výsledného polymeru. [1], [3], [5], [6]

Z principu modifikace plynou nevýhody, a to především:

- náklady na provoz jsou závislé na objemu produkce,
- finanční náročnost radiačního zařízení znevýhodňuje použití u nižších, nebo malých výrobních objemů,

- v již zavedeném výrobním provozu bývá náročné provést zásadní změnu spočívající v zařazení radiačního zařízení,
- dosažené vlastnosti mohou být v některých případech horší než při použití chemické modifikace,
- obecně záporné vnímání radiačních technologií veřejností a nízké povědomí o této metodě v plastikářském oboru. [1], [3], [5], [6]

## 4 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Síťování polymerů, které významným způsobem ovlivňuje mechanické vlastnosti, je vzájemné spojování makromolekul primárními chemickými vazbami za vzniku trojrozměrné prostorové sítě. Jednomolekulární sítě mohou vznikat na lineárních řetězcích nejčastěji pomocí kovalentních vazeb nebo rozvětvených řetězcích, případně také vzájemnou reakcí dvou či více monomerů. [1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

U kaučuků označujeme jejich charakteristické síťování jako vulkanizaci, při které dochází k síťování lineárních řetězců. Síťování lineárních řetězců nachází uplatnění v poslední době i u jiných polymerů jako polyetylen, polypropylen a polyvinylchlorid. Díky síťování získají tyto polymery výhodné vlastnosti jako významnou tvarovou stálost za vyšších teplot a zlepšení některých mechanických vlastností. [1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

Reaktivní místa obsažená v řetězci lineárního polymeru reagují se síťovacím činidlem a vznikají primární příčné vazby. Strukturní jednotky různých řetězců jsou spojovány jednoduchou primární vazbou. V praxi jsou nejčastěji spojovány dvě strukturní jednotky dvojfunkční primární vazbou. Více reaktivních míst molekuly síťovacího činidla umožňuje vznik polyfunkční primární vazby (obecně  $n$ -funkční), což má za následek spojení  $n$  strukturních jednotek různých řetězců. [1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

Síťované polymery ztrácí tavitelnost a také rozpustnost v rozpouštědlech, ve kterých se jejich lineární podoba dobře rozpouštěla. Místo rozpouštění dochází většinou pouze k botnání. Z těchto důvodů je výhodné síťovat výrobek až ve finálním tvaru. Zachování určité tepelné tvarovatelnosti lze pouze do velmi malého stupně zesíťování.

[1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

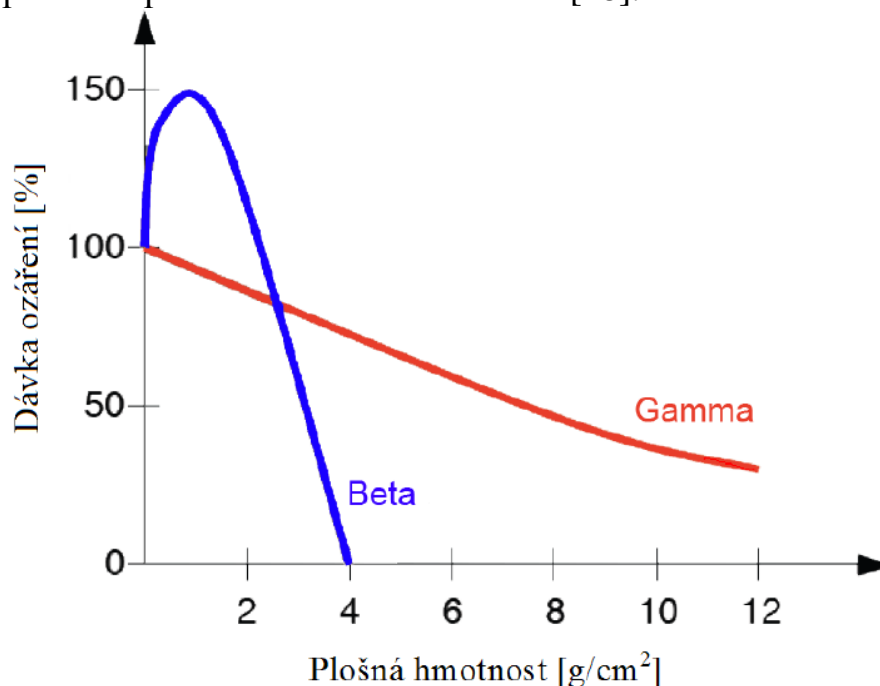
### 4.1 Ionizační záření

Jako záření, jinak také radiaci, nazýváme proces přenosu energie prostorem. Mají-li kvanta záření tak vysokou energii, aby dokázala vyrážet elektrony z atomového obalu a tím látku ionizovat, označujeme záření jako ionizující.

Při průchodu záření prostředím způsobuje ionizaci, což je vytváření kladných a záporných iontů (iontových párů) z původně neutrálních atomů. Ionizující

záření lze rozdělit podle charakteru ionizačního procesu na *přímo ionizující* a *nepřímo ionizující* [48]. [1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

*Přímo ionizující* záření je tvořeno částicemi s dostatečnou kinetickou energií k vyvolání ionizace. Částice musí být po vyzáření již elektricky nabitě jako elektrony, pozitrony, protony, částice alfa, beta a jiné. Naproti tomu jsou částice *nepřímo ionizujícího* záření elektricky neutrální a samy prostředí neionizují, příkladem jsou fotony, neutrony a podobné. Avšak interakcí s prostředím uvolňují tyto částice sekundární nabitě částice přímo ionizující. Dochází tedy k ionizaci prostředí pomocí sekundárních částic [48].



Obr. 12 – Schopnost pronikání beta a gama záření [49]

Jako zdroj ionizujícího záření lze použít radionuklidy nebo generátory záření. Přirozené či umělé radionuklidy jsou látky s nestabilními atomovými jádry, které se rozpadají, a zároveň je emitováno ionizující záření. Generátory ionizujícího záření jsou RTG lampy, urychlovače částic a jiné. Ionizační záření lze dále rozdělit podle způsobu přenosu energie na vlnové a korpuskulární, nebo podle chování v elektrickém a magnetickém poli a schopností pronikání látkami na Alfa, Beta a Gama záření. [1], [3], [5], [6], [21], [46], [47]

## 4.2 Měrné jednotky ionizačního záření

Energie pro sít'ovací reakci v polymerní je:

- **Dávka D (absorbovaná dávka)** – vyjadřuje poměr mezi střední energií předané ionizujícím zářením a hmotností ozařovaného materiálu. Jednotkou absorbované dávky je *Gray (Gy)*, definovány jako energie

záření jednoho joulu absorbovaná v jednom kilogramu látky. Již zastaralou jednotkou byl rad. [3]

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 100 \text{ rad} \quad (2)$$

- **Dávkový příkon** – vyjadřuje navýšení dávky za časový interval. Označován byl dříve jako dávková rychlost. Jednotkou je  $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  nebo  $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ . [3]

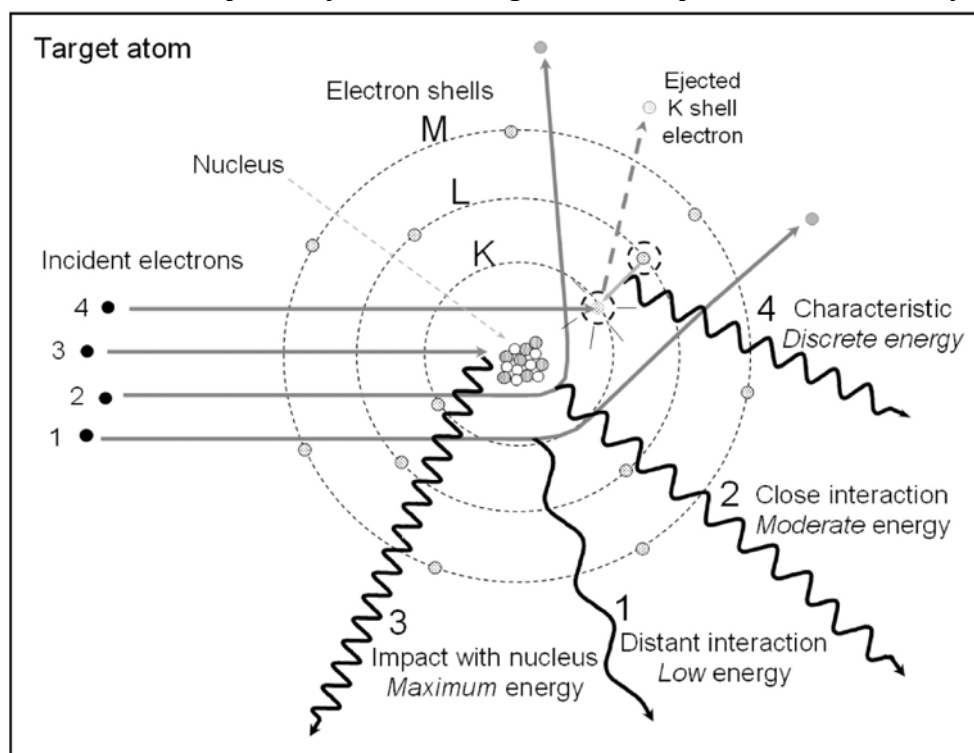
$$1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3)$$

- **Kinetická energie elektronu** – vyjádření kinetické energie elektronu v joulech je velmi malé číslo, proto se používá jednotka *elektrovolt* (*eV*) a odpovídá kinetické energii elektronu urychleného ve vakuu napětím jednoho voltu. [3]

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (4)$$

### 4.3 Interakce ionizačního záření s polymery

Při dopadu ionizačního záření tvořeného nabitými elektrony na polymerní materiál způsobí nejdříve homolytické štěpení, při kterém se štěpí kovalentní vazby tak, že si obě částice nechají volný elektron a produktem jsou volné radikály. [3], [5]



Obr. 13 – Interakce mezi materiálem a zářením [50]

Než dojde k prolomení slabého místa, disipuje energie dopadajícího záření nejdříve podél řetězce. Podle chemické struktury mohou být tímto způsobem rozštěpeny přednostně postranní skupiny a atomy, případně vazby v hlavním řetězci polymeru. [3], [5], [6], [47]

Při vstupu ionizačního záření tvořeného nabitými elektrony do ozařovaného materiálu dochází k interakci s elektrony, atomy, popřípadě molekulami ozařovaného materiálu (Coulombův zákon). [3], [5], [6], [47]

Zasažené elektrony mohou být podle intenzity vzájemného působení vyzdviženy do vyšší energetické hladiny atomu či molekuly (excitovaný stav), nebo jsou z elektronového obalu odtrženy (primární ionizace). Často má odtržený elektron dostatek vlastní energie, aby spustil další (sekundární) ionizaci. [3], [5], [6], [47]

Volné radikály vzniklé štěpením vazeb mohou vést k:

- síťování (tj. rekombinaci s volným radikálem sousední molekuly),
- zániku (dismutovat za vzniku dvojné vazby),
- přeměně ve stabilní radikálový typ (intramolekulární, nebo intermolekulární migrace),
- vzniku peroxy radikálů (reakcí se vzdušným kyslíkem). [3], [5], [6], [47]

V praxi může během ozařování docházet současně k jednotlivým typům reakcí, nicméně pro každý typ polymeru je jeden typ reakcí převažující. Proto jsou pro ozařování polymerů nejdůležitější tyto:

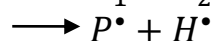
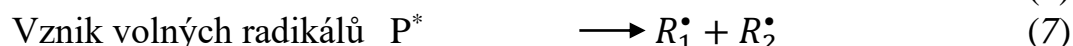
- štěpení řetězců (v náhodných místech),
- rozvětvení řetězců (předchází síťování),
- síťování (vznik trojrozměrné sítě). [3], [5], [6], [47]

*Tab. 3 – Převažující změny vlastností podle struktury [51]*

Převažující reakce:	Převažující změny vlastností:
Síťování	+ zvýšení pevnosti, tuhosti + zlepšení tvarové stálosti za tepla + zvýšení teploty skleného přechodu ( $T_g$ ) + zlepšení chemické odolnosti, snížení rozpustnosti
Štěpení řetězce	- snížení pevnosti, tuhosti - zvýšení křehkosti - snížení teploty skleného přechodu ( $T_g$ ) - snížení viskozity

Primárními reakcemi interakce ionizujícího záření s polymerem jsou ionizace, excitace a tvorba volných radikálů vznikajících rozpadem hlavního polymerního řetězce, nebo disociací postranních C – H řetězců. [3], [5], [6], [47]

Primární procesy (P – polymer, R<sup>•</sup> – radikál):

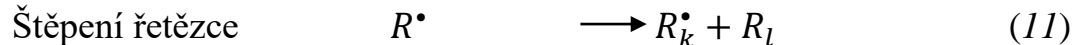
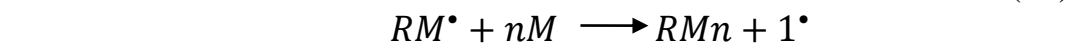
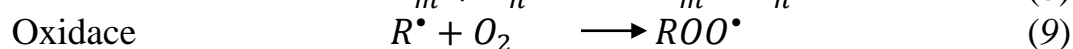


Charakteristická hloubka průniku záření do ozařovaného materiálu je dána úbytkem záření vlivem částečného úbytku kinetické energie elektronů E<sub>e</sub> (specifická ztráta), která je způsobena vzájemnými interakcemi a srážkami. Velká část energie záření je při ozařování polymerů přeměněna na teplo, které může ovlivnit ozářený materiál (molekulární přeskupení, přehřátí polymeru) a dodatečně také tímto ovlivněním změnit zářením iniciované reakce jako například síťování, rekombinace, radikálů atd. [3], [5], [6], [13], [47]

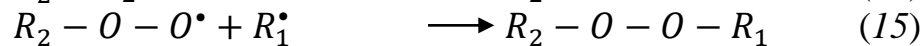
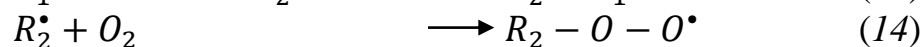
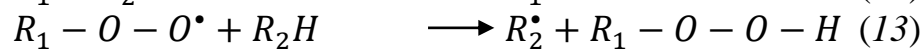
Vznik vysoce reaktivních meziproductů (primárních produktů) excitovaných molekul, volných radikálů a jiných je nezávislý na tlaku, teplotě a skupenství ozařovaného materiálu. Naproti tomu spouštění chemických reakcí je na těchto podmínkách závislé. [3], [5], [6], [13], [47]

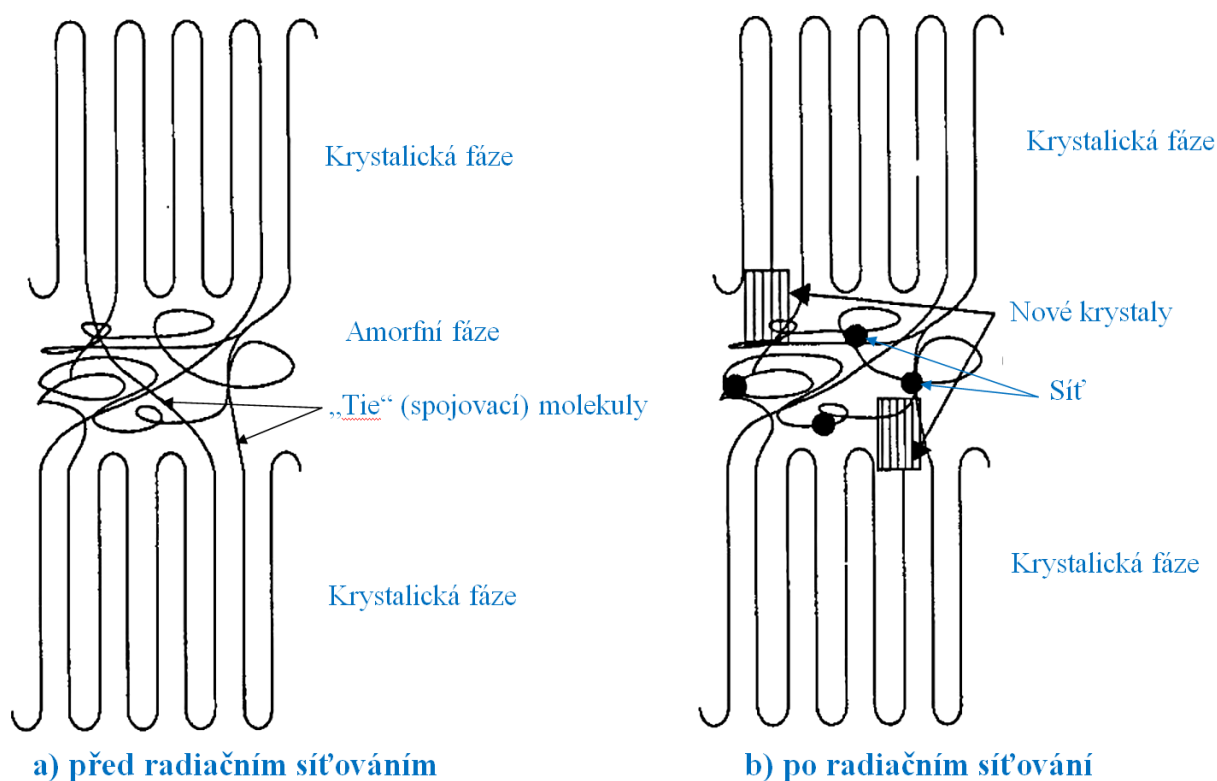
Sekundární reakce vzniklé reakcí primárních produktů tvoří mimo jiné vznik volných radikálů. Jsou to síťování nebo větvení, oxidace, roubování a štěpení řetězce. [3], [5], [6], [13], [47]

Sekundární procesy (M – monomer, P – polymer, R<sup>•</sup> – radikál) [5]:



Při reakcích za přítomnosti vzdušného kyslíku má kyslík dominantní vliv na způsob reakce a ve většině případů urychluje degradační proces. Volné radikály polymeru vzniklé ozářením ve volné atmosféře reagují za vzniku peroxi radikálů a dalších produktů. [3], [5], [6], [13], [47]





Obr. 14 – Změna morfologie při radiačním síťování polymerů [52]

Makroradikály tvořící se v amorfních oblastech rychle reagují mezi sebou nebo případně s kyslíkem difundujícím do materiálu, zatímco radikály vytvořené v krystalických oblastech musí proto, aby mohly reagovat, difundovat na povrch krystalitu nebo do amorfní fáze. Rychlost difuze radikálů může být velmi pomalá vzhledem k jejich velkému objemu a nízké pohyblivosti segmentů řetězců a ozářený materiál tak může procházet chemickou modifikací po dlouhou dobu po ozáření (v řádu několika dní). [30], [53]

Energie pro síťovací reakci v polymerní struktuře za vzniku prostorové sítě je dodávána ionizačním zářením. [3], [5], [6], [13], [47]

Za přednosti lze označit:

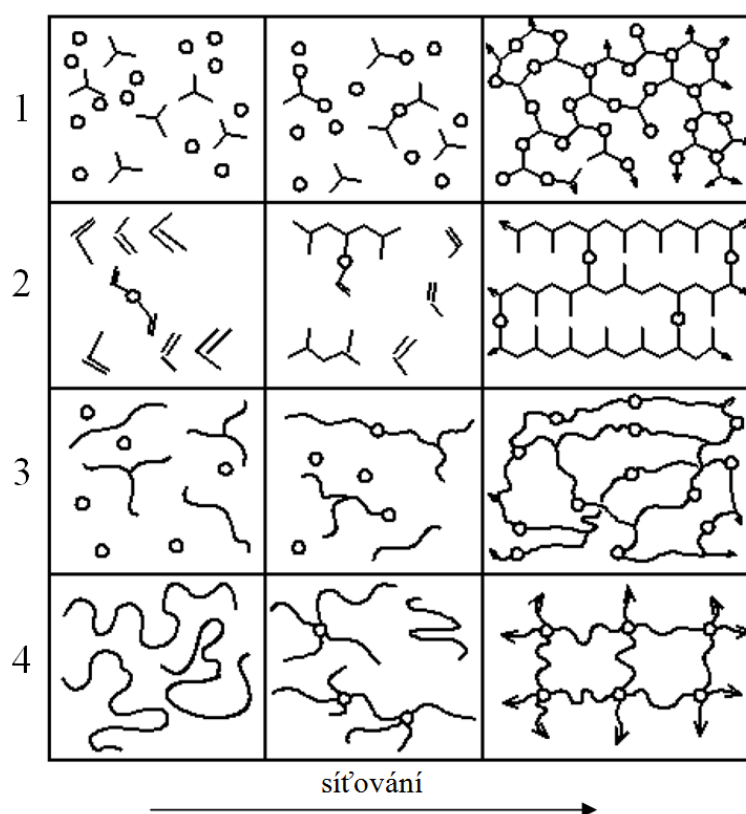
- Zušlechtěním levnějších standardních nebo konstrukčních polymerů lze dosáhnout mechanických, tepelných a chemických vlastností jako mají polymery o třídu lepší.
- K zušlechtění dochází až v podobě finálního produktu, často bez nutnosti použití dalších přísad.
- Zušlechtění lze provést za normální teploty a tlaku.
- Možnost měnit parametry ozařování a tím částečně řídit stupeň síťování a tím také měnit vlastnosti materiálu podle požadavků.
- Zušlechtovat síťováním lze i kombinace materiálů jako je kov / polymer. [3], [5], [6], [13], [47], [49], [54]



## 4.4 Způsoby tvorby sítě

Způsoby vytvoření prostorové sítě polymerů jsou převážně [21]:

- *Polykondenzací nebo polyadicí monomerů* – více než dvoufunkčních (tj. reakce nízkomolekulárních látek).
- *Kopolymerací monomerů* – je-li alespoň jeden více než dvoufunkční (tzv. síťující kopolymer).
- *Vzájemnou reakcí reaktivních konců řetězců* – nízkomolekulárních látek. [3], [5], [6], [13], [21], [47]



Obr. 15 – Schéma tvorby sítě [21]

Obr. 15 znázorňuje možná schémata tvorby sítě. V prvním případě dochází k tvorbě sítě postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek, ve druhém případě vzniká síťovací polymerací, ve třetím dochází ke spojování reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů a ve čtvrtém případě nahodilým síťováním lineárních polymerů. Čtvrtý případ je jeden z nejdůležitějších při radiačním síťování. [3], [5], [6], [13], [21], [47]

Lineární polymery vznikají spojením dvou funkčních jednotek. Pokud je některá z přítomných složek více než dvoufunkční, potom dochází při reakci k větvení a následně i ke vzniku nekonečně trojrozměrné struktury, prostorové sítě – gelu. Děje během síťování [3], [5], [6], [13], [21], [47]:

- 1) zvětšování rozměrů molekul a polydisperzity systému,

- 2) systém dojde postupně reakcí do bodu gelace, kde molekulární hmotnost roste nad všechny meze, objevení prvních stop nekonečné struktury – gelu,
- 3) po překonání bodu gelace je systém složen z nekonečné struktury (gelu) a z molekul určité velikosti (solu), které lze ze systému oddělit extrakcí využitím nerozpustnosti gelu v rozpouštědle, kde gel pouze bobtná,
- 4) dalším průběhem reakce klesá obsah solu spolu s jeho molární hmotností a polydisperzitou,
- 5) v gelu se následně vytvářejí *elasticky aktivní řetězce* sítě, jež v gelu absorbují napětí při deformaci, udávají velikost modulu pružnosti a rovnovážný stupeň bobtnání. [3], [5], [6], [13], [21], [47]

Pracovní postup teorie síťování, která se zabývá kvantitativním popisem tvorby sítě, je založený na statistických úvahách. Metody kombinatoriky od Floryho a Stockmayera tvořily základy teorie [55]. Na grafovém (případně stromovém) modelu chemických struktur a na generaci těchto struktur pomocí kaskádové teorie je založena novější teorie větvicích procesů a tvorby síťovaných struktur polymerů od Gordonova [21]. Tato teorie dovoluje na základě počátečního složení systému, typu mechanismu a stupně síťovací reakce určit mimo jiné také hlavní charakteristiky síťovaného systému jako je velikosti molekul v rozpustné části, kritické podmínky pro vznik gelu, jeho obsah, koncentraci elasticky aktivních řetězců. [3], [5], [6], [13], [21], [47]

Iniciátorem síťovacího procesu může být více způsobů, mezi velmi populární metody patří v poslední době radiační síťování. [3], [5], [6], [13], [21], [47]

Síťování polymerních materiálů v tuhém stavu probíhá především v amorfní části, nebo na povrchu lamelárních struktur [56], [57], [58].

## 4.5 Iniciátory síťovacího procesu

Iniciátorů síťovacího procesu může být více. U kaučukových směsí to je síra. U plastů patří mezi nejběžněji používané tři základní druhy:

- ***Síťování peroxidovými činidly*** – volné radikály, z peroxidů rozložených pomocí tepla, reagují s polymerním řetězcem. Síťování probíhá za vysoké teploty, při níž se polymer natavuje. Hlavní nevýhodou je kromě ceny peroxidů také nízká účinnost, která je způsobena vedlejšími reakcemi peroxidů a volných radikálů.
- ***Síťování silany*** – molekuly silanu jsou roubovány na primární radikály vzniklé použitím peroxidu. Přítomnost katalyzátorů a zvýšená teplota pozitivně ovlivňují rychlost reakce. Hlavní výhodou je možnost použití tohoto způsobu síťování na běžných extruzních strojích.

- **Sít'ování ionizujícím zářením** – probíhá za normální teploty na výrobku s finálním tvarem. Základním předpokladem k použití této metody je převažující sít'ovací proces nad degradačním při ozařování. [3], [5], [6], [13], [21], [47], [59], [60],

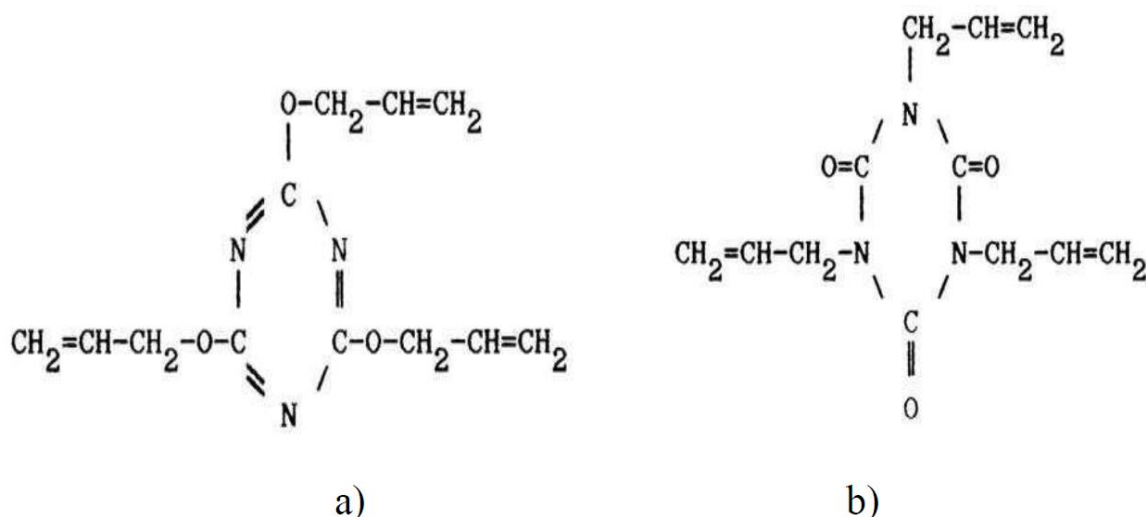
#### 4.6 Sít'ovací prostředky

Látkami účastnicími se sít'ovacích reakcí, jako je spojování lineárních nebo rozvětvených makromolekulárních řetězců příčnými vazbami do struktury prostorové sítě, rozumíme tyto sít'ovací prostředky [1], [3], [5], [6], [13], [21], [47], [59], [61]

- **Polyfunkční monomery** – zřejmě nejvíce důležitý sít'ovací prostředek, bez kterého by prakticky nebylo možné nebo by bylo dosaženo jen malého obsahu zesít'ované fáze sít'ování některých polymerů. V některých případech zvýší účinnost sít'ování o více než 20 % a zvyšují přednost reakcí s nestálými radikály za vzniku stálejších. Jsou to aditiva tvořená převážně troj-funkčními nízkomolekulárními látkami. Mezi běžně používané polyfunkční monomery patří triallylkyanurát (TAC), triallylisokyanurát (TAIC), trimetylolpropantrimetakrylát (TMPTMA), tetrametylolmetantetraakrylát (TMMTA), trimetylolpropantriakrylát (TMPTA), trimetylolisokyanurát (TMAIC), N,N'-m-fenyloldimaleimid (PhDMI), pentaerythrioltriakrylát (PETA). Každé z těchto aditiv reaguje na záření jinak a je tak možné ovlivnit stupeň zesít'ování při určité dávce záření. Avšak všechny tyto látky také ovlivňují některé mechanické vlastnosti výsledných materiálů. Jsou to převážně toxické tekuté látky vázané na kyselinu křemičitou, proto jsou pro plastikářský průmysl často dodávány již v podobě kompaundu či masterbatche. Komerčně jsou dostupné masterbatche na polymerním nosiči jako je lineární nízkohustotní polyetylén (LLD-PE) či polyamid 6 (PA 6) s triallylisokyanurátem (TAIC), triallylkyanurátem (TAC) nebo trimetylolpropantrimetakrylátem (TMPTMA). Sít'ovacích činidel je větší množství. Studií Balabanoviche a kol. bylo potvrzeno, že fosfan (polymerní amid nitridu fosforu obecného vzorce  $[NPNH]_n$ ) má vyšší účinnost než komerčně používaný TAIC [62].
- **Aktivátory sít'ování** – označované v případě radiačního sít'ování také jako senzibilizátory jsou přísady aktivující sít'ovací reakci zmenšením její aktivační energie. Touto přísadou se sníží závislost sít'ování na teplotě

a podstatně se zvýší účinek síťovací reakce, zvýší se počet příčných vazeb (hustší síť).

- **Urychlovače síťování** – látky zrychlující tento proces, aby byl použitelný v technické praxi i při použití síťování, které může někdy být i velmi pomalé a bylo by ekonomicky neúnosné. [1], [3], [5], [6], [13], [21], [47], [59], [61]

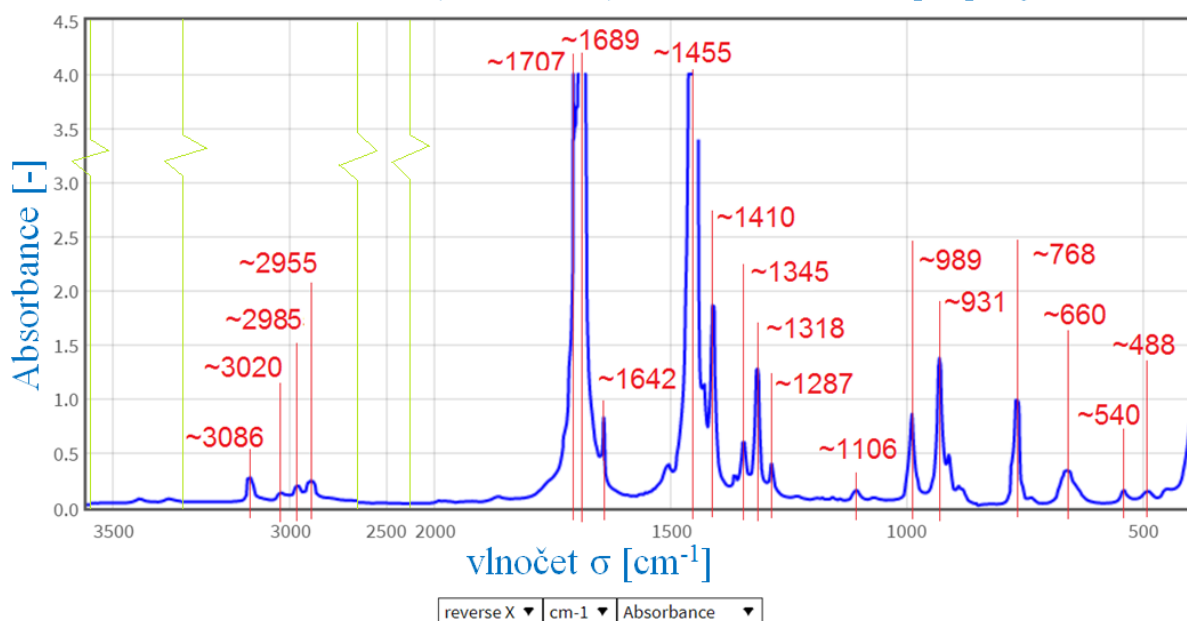


Obr. 16 – Polyfunkční monomery (a – TAC, b – TAIC) [1].

Troj-funkční charakter polyfunkčních monomerů TAC a TAIC je patrný ze strukturních vzorců na Obr. 16. Volné radikálové oblasti jsou iniciovány ionizujícím zářením v reaktivních místech, která tvoří při síťování vinylové postranní skupiny. [1], [3], [5], [6], [13], [21], [47], [59], [61]

### Triallyl isocyanurate (TAIC)

#### 1,3,5-Triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, 1,3,5-tri-2-propenyl-

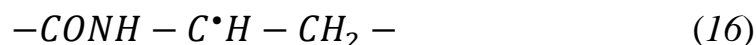


Obr. 17 – Infračervené spektrum polyfunkčního monomeru TAIC [63], [64]

## 4.7 Radiační síťování polyamidů

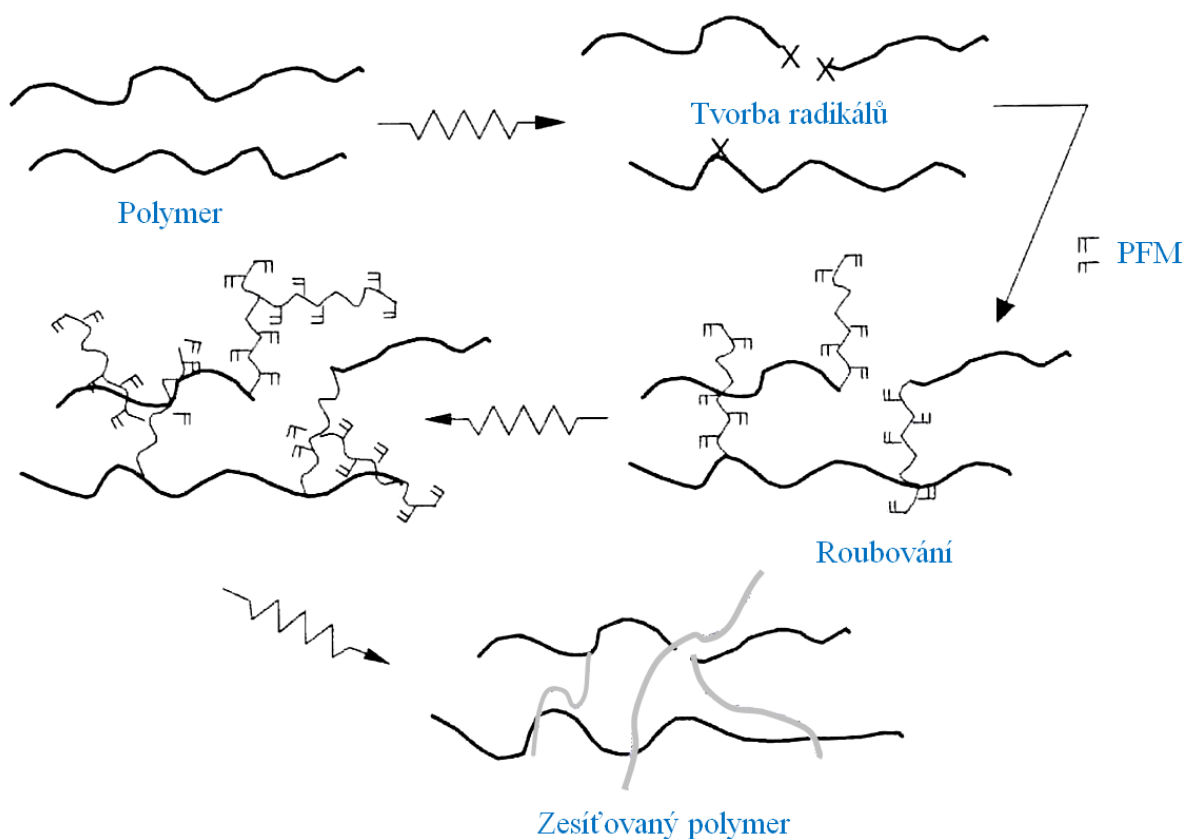
Polyamidy jsou obecně proti působení ionizačního záření středně odolné a to v závislosti na počtu metylových skupin u polyamidů  $-CONH-(CH_2)_n-$ . Se vzrůstajícím počtem skupin se odolnost snižuje. U většiny polyamidů je tvorba sítí nevýrazná, při ozařování za přítomnosti kyslíku dochází ke štěpení jejich řetězců a ke vzniku peroxidů. [6], [13], [21], [47], [59], [61]

Dle Kaindla a Graula [65] vznikají volné radikály během ozařování převážně v těchto místech řetězce:



Volné radikály však vznikají také na dvojných vazbách typu C=N a C=C. Velikost dávky záření pro iniciaci reakce tvorby gelu za přítomnosti kyslíku byla určena, podle Rexera [66] na 350 kGy. Ve vakuu převažují reakce síťovací. [6], [13], [21], [47], [59], [61]

Polyamidy však mohou síťovat při menších dávkách záření i za přítomnosti vzdušného kyslíku, pokud je použit polyfunkční monomer jako např. Triallylkyanurát (TAC), Triallylisokyanurát (TAIC). [6], [13], [21], [47], [59], [61]



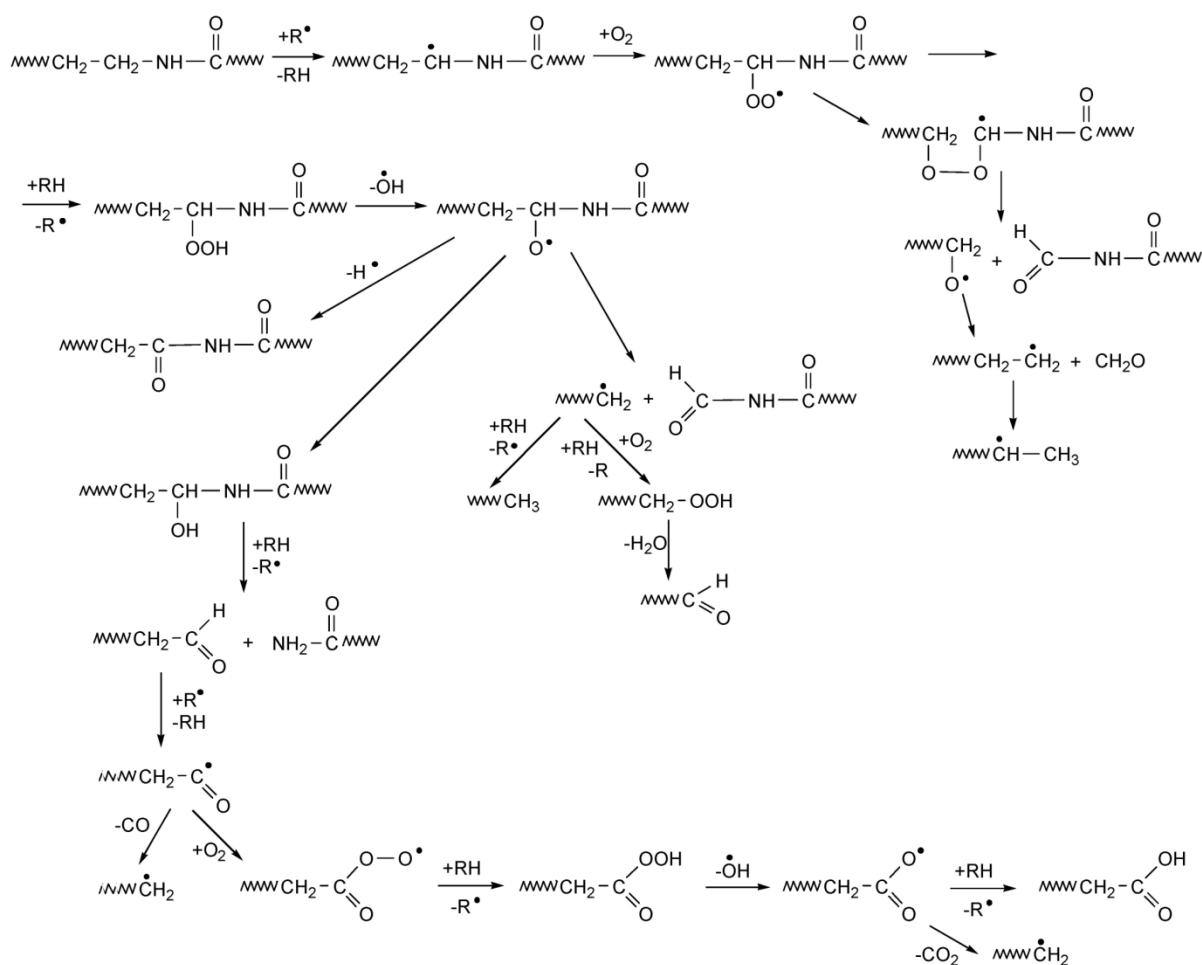
Obr. 18 – Schéma radiačního síťování s přidávkem polyfunkčních monomerů [67]

Jako první je za vzniku vody, oxidu uhelnatého, uhlíčitého a metanu, odtržen vodík na uhlíku sousedící s atomem dusíku amidové skupiny. Vytvořením makroradikálů v polyamidu můžou tři allylové skupiny triallylisokyanurátu dále reagovat a vytvořit dodatečné spojení (sít) ve struktuře polyamidu. [6], [13], [21], [47], [59], [61]

Schematické znázornění procesu je na Obr. 18 (PFM – polyfunkční monomery). [6], [13], [21], [47], [59], [61]

## 4.8 Degradace polyamidů

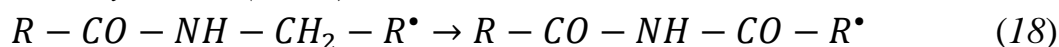
Mimo procesu síťování dochází při ozařování polyamidů za přítomnosti vzdušného kyslíku, působícího jako zachytávač radikálů, také ke štěpení, dismutaci nebo oxidaci. Všechny tyto procesy působí negativně na polymerní řetězec a označujeme je společně za degradaci. Ta se v makroskopickém měřítku projevuje na materiálu jako křehnutí a hnědnutí. [6], [13], [21], [47], [59], [61], [67]



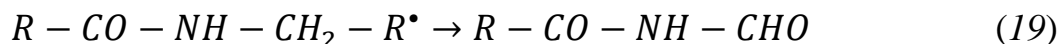
Obr. 19 – Mechanismus termooxidace polyamidů [67]

Oxidaci polyamidů popsali Sharkley a Mochel [68], Levantovskaya [67], Lock a Sagar [69] jako tyto 3 hlavní reakční mechanismy:

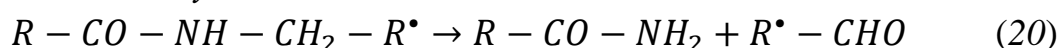
- vznik *N*-acylamidů (imidů):



- vznik *N*-formamidů (formimidů) – výsledek rozpadu C1 – C2:



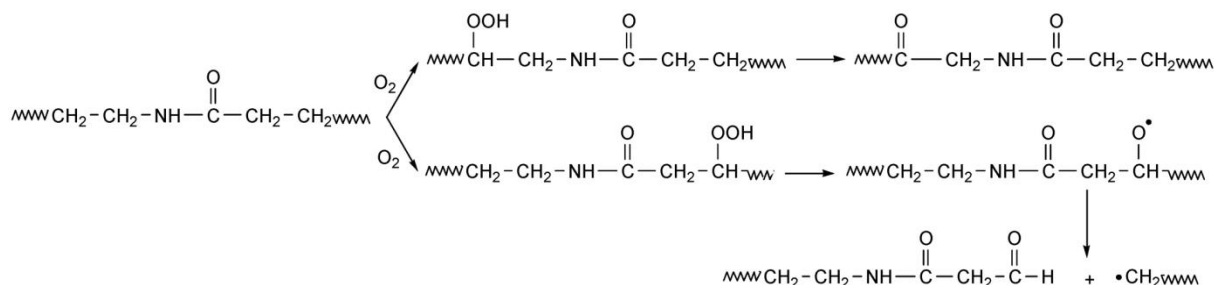
- oxidativní dealkylace:



Celá řada autorů, zejména Karstens a Rossbach [70] na tyto mechanismy navázala ve svých pracích.

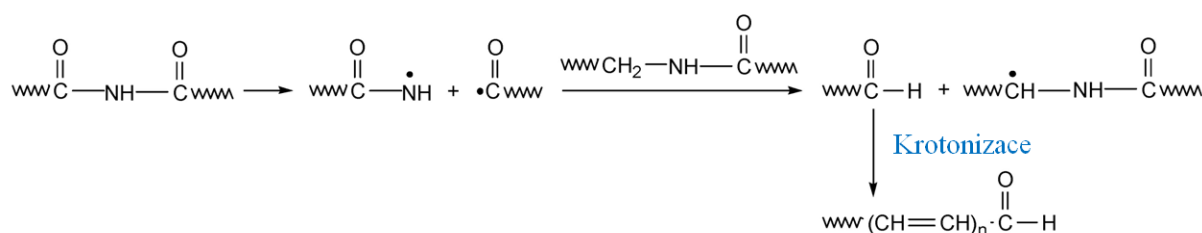
Podstatou degradací PA je prvotní napadení metylové skupiny, která sousedí se skupinou  $-NH-$ . Vzniklý radikál poté reaguje s kyslíkem za vzniku dalších radikálů. Ty mohou dále isomerizovat nebo dále reagovat. Možné další reakce včetně rozpadu řetězce znázorňuje Obr. 19. Důsledkem těchto reakcí je vznik koncových karbonylových nebo karboxylových skupin. Snížení počtu volných aminoskupin je způsoben štěpením řetězců. [6], [13], [21], [47], [59], [61], [67]

V alifatických polyamidech můžou oxidovat i jiné metylenové skupiny podle Obr. 20. To může vést k beta-štěpení s následkem vzniku aldehydů a volných makroradikálů. [67]



Obr. 20 – Mechanismus oxidace metylenových skupin polyamidů [67]

*N*-acylamidy (imidy) vzniklé během termooxidace alifatických polyamidů jsou nestabilní. Nemohou se ukládat v polymeru, proto disociují na dva radikály. Vytržením kyslíku se tvoří nasycené aldehydy, které pak prochází krotónizací, viz Obr. 21. [67]



Obr. 21 – Disociace *N*-acylamidů (imidů) [67]

## 5 STANOVENÍ OBSAHU GELU

Studium zasíťování polymerního řetězce je komplikované, ale pro základní posouzení účinnosti síťování se používá gelová zkouška. Analýza využívá odlišného chování zesíťovaného a nezesíťovaného polymeru v rozpouštědle. Zatímco nezesíťovaná část se rozpustí, zesíťovaný polymer pouze botná, čili absorbuje určité množství rozpouštědla při zachování svých primárních vazeb. Analýza je standardizovaná dle normy ČSN EN 579. [71]

Principem metody je zvážení hmotnosti vzorku před zkouškou, ponoření vzorku do rozpouštědla za účelem rozpuštění nezesíťované fáze. Po stanovené době je nutno vymýt rozpouštědlo spolu s rozpuštěnou nezesíťovanou složkou a odfiltrování gelové fáze. Poté se zbylá gelová fáze vysuší a znovu zváží.

Výsledek zkoušky je obsahu gelové fáze ( $Q_{gel}$ ) ve zkoumaném vzorku v procentech. Je vypočítán jako poměr váhy zbylé gelové fáze ( $m_1$ ) podělené výchozí hmotností zkoumaného vzorku ( $m_0$ ). [71]

$$Q_{gel} = \frac{m_1}{m_0} [\%] \quad (21)$$

## 6 SPLITTING INDEX SI

Délka a síťování řetězců hraje zásadní roli nejen v případě mechanických, ale také u tokových vlastností polymerů. Tekutost polymerů, která je zásadně určena délkou či případným síťováním polymerních řetězců, lze analyzovat termo-reologickou metodou nazývanou splitting index (SI). Tato metoda vyvinutá na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [72] se používá jako alternativa ke stanovení indexu toku taveniny (ITT). Její předností je, že se pro analýzu používá pouze malé množství měřeného materiálu. Další její výhodou je rychlost a možnost realizace na dostupném zařízení v běžné laboratoři, zároveň však má dostatečně vypovídající hodnotu výstupů. [72]

Pro analýzu metodou splitting index se vykrojí vzorek geometricky snadno definovatelného tvaru (kotoučku nebo obdélníku). Připravený vzorek se vloží mezi rovné, hladké destičky, například skleněné. Destičky jsou spolu se závažím (například 100 až 200 g) vloženy na topný stolek, kde probíhá ohřev za stálé teploty předem stanovenou dobu (5 – 10 minut). Po ochlazení vzorku dojde ke změření lineární změny rozměrů vzorku. Následně se může měření opakovat při stanovení jiných podmínek teploty a zatížení. Zesíťované polymery netají, a proto jejich rozměr zůstane nezměněn. Zároveň lze u vytvořených vzorku následně aplikovat další měření struktury, morfologie a vlastností polymerů – krystalinita, orientace, fázové změny. V případě polyamidů je též možno zhodnotit přítomnost vlhkosti ve vzorku, která se projeví tvorbou bublin. [72]



## 7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Spektrometrie měří emisi nebo absorpci záření různých vlnových délek. Spektroskopii lze rozdělit podle principu [38], [73]:

- *hmotnostní spektrometrie* – poměr hmotnosti a náboje iontů,
- *magnetická rezonanční spektrometrie* – využívá interakci atomových jader nebo spinů s magnetickým polem,
- *elektromagnetická spektrometrie* – měření intenzit elektromagnetického záření.

Elektromagnetickou spektroskopii lze dále rozdělit:

- *Ramanova spektrometrie*
- *Infračervená spektrometrie (Zeslabený úplný odraz)*
- *UV/VIS spektrometrie*
- *Atomová absorpční spektrometrie*
- *Rentgenová fluorescence*

Chemické změny spojené se síťováním či případným procesem degradace polymerních řetězců mohou být analyzovány pomocí infračervené spektroskopie. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je metoda vyhodnocení infračervené spektroskopie se zeslabeným úplným odrazem (ATR). Podstatou je interakce elektromagnetického záření se zkoumanou hmotou, založenou na principech vlnové (kvantové) mechaniky, především na principu výměny energie elektromagnetického záření s okolím po kvantech. Kvantum je energie fotonu, na kterou může reagovat zkoumaný materiál absorpcí, emisí, fluorescencí nebo rozptylem. Vyhodnocovány jsou interakce záření s primárními i mezimolekulárními vazbami v molekule. Výsledné spektrum u směsi látek se nebude rovnat součtu, ale vlivem interakcí mohou výsledné vlnové pásy vykazovat posun nebo změnu intenzity. Využívá se pro identifikaci a charakterizaci organických sloučenin. [38], [73]

## 8 ŠIROKOUHLÁ RTG DIFRAKCE – WAXS

Kromě složení a délky polymerních řetězců a přítomnosti sítě má na výsledné mechanické vlastnosti určující vliv konformace makromolekul, kterou je možno charakterizovat pomocí RTG difrakce. Na účinnost radiačního síťování má vliv morfologie síťovaného materiálu, zejména množství amorfního podílu, které lze stanovit pomocí této metody. [30], [38], [53], [74]

Průchodem monochromatického rentgenového záření zkoumaným materiálem dochází k pružnému ohybu paprsků – difrakci. Vnitřní struktura ovlivňuje intenzitu a směr difraktujících paprsků. Pravidelná struktura reaguje jako

difrakční mřížce ve viditelném spektru. Vzájemná interference difraktovaných záření se sečte nebo odečte v celkové intenzitě záření na detektoru. [38], [74]

## 9 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM

Dalším z určujících faktorů ovlivňujících mechanické vlastnosti polymerů je morfologie, nadmolekulární uspořádání materiálu, které je možno popsat např. pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu. Každé místo na povrchu zkoumaného předmětu je vystaveno zaměřenému úzkému paprsku elektronů, který vyvolává interakce s materiálem vyšetřovaného předmětu a vznikají tak různé detekovatelné složky. Charakter povrchu ovlivňuje úroveň signálu dopadajícího na detektor a z těchto signálů je sestavován výsledný obraz. [75]

## 10 SELEKTIVNÍ LEPTÁNÍ

Selektivní leptání slouží k odstranění amorfního podílu v semikrystalickém vzorku. Využívá se např. při přípravě vzorků pro transmisní nebo skenovací elektronovou mikroskopii pro zvýšení kontrastu pozorovaného obrazu. Principem je chemická degradace řetězců polymeru v leptacím činidle, přičemž doba leptání je volena tak, aby došlo k odstranění pouze dříve reagující amorfní složky. Další z možných aplikací této metody je charakterizace hmotnostního úbytku vzorku při degradaci ve zvoleném leptacím činidle. [76]

## 11 TERMICKÉ ANALÝZY

Síťování či degradace polymerních řetězců ovlivňují pohyblivost segmentů či celých řetězců, což se projeví změnami teplotního chování polymerních materiálů. Proto byly předmětem této práce i termické analýzy. Mezi nejdůležitější termické analýzy polymerů patří následující analýzy [38], [71], [77]:

- **Termická analýza (TA)** – stanovení teplot tání a tuhnutí látek.
- **Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC)** – zaměřená na kompenzační tepelný tok.
- **Diferenční termická analýza (DTA)** – sleduje rozdíl teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě anebo čase.
- **Termomechanická analýza (TMA)** – statické namáhání v závislosti na teplotě anebo čase.
- **Dynamicko-mechanická analýza (DMA)** – dynamická namáhání v závislosti na teplotě anebo čase.

- **Emanační termická analýza (ETA)** – sleduje množství inertního plynu uvolňovaného při zahřívání vzorku.
- **Elektrotermická analýza (ETA)** – založena na závislosti elektrické vodivosti, nebo elektrického odporu vzorku na teplotě.
- **Termická dilatometrická analýza (TDA)** – sledování délkové či objemové roztažnosti při rovnoměrném zahřívání vzorku, ve kterém dochází k fyzikálním nebo chemickým reakcím.
- **Termogravimetrie (TG, TGA)** – sledování změny hmotnosti vzorku při statickém nebo dynamickém režimu ohřevu. [38], [71], [77]

Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC) a diferenční termická analýza (DTA) se zaměřují na sledování vybraných fyzikálních vlastností hmoty (hmotnost, objem) v závislosti na teplotě. [38], [71], [77]

Termogravimetrická analýza (TGA), termomechanická analýza (TMA), dynamicko-mechanická analýza (DMA) vychází z měření teplotního rozdílu anebo tepelného toku mezi zkoušeným a referenčním vzorkem. [38], [71], [77]

### 11.1 Diferenciální kompenzační kalorimetrie DSC

Tato metoda umožňuje měřit charakteristické teploty tání a skleného přechodu nebo specifického tepla tání, dále krystalinitu a kontrolu teploty nebo vytvrzení. V rámci analýzy se měří lineární ohřev a chlazení konkrétního vzorku, u kterého je zároveň měřena rychlost tepelného toku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. Pro realizaci analýzy je nezbytné dodržovat několik kroků: za prvé, zkušební i referenční vzorek jsou zahřívány stejnou rychlostí, aby u nich nedošlo k teplotním rozdílům. Dále je potřeba mezi vzorky udržet izotermní podmínky, které jsou sledovány jak v čase, tak v závislosti na teplotě a je potřeba udržet nulový teplotní rozdíl mezi zkušebním a referenčním vzorkem. Pokud nastanou endotermní nebo exotermní procesy u tepelné kapacity sledovaného vzorku, tak se upraví hodnoty dodávaného tepla do vzorku. Další podstatou je, že analýza se provádí ve dvoukovovém kelímku při malém množství vzorku (1 až 300 mg). K měření se připravuje malý vzorek, aby byl minimalizován teplotní spád. Tyto podmínky umožňují měření i při rychle se měnících změnách teplot, které však mohou způsobit zvýšení velikosti píku, což je potřeba zohlednit při vyhodnocování analýzy. Kromě výše zmíněného je potřeba při analýze použít interní plyn, nejčastěji dusík či argon, kterým je prolívána měřicí komora, aby nedocházelo k degradaci vzorku. [38], [71]

Při měření probíhají fázové přechody. Skelný přechod je charakteristický strmým vzrůstem specifického tepla v závislosti na teplotě. Naopak krátkodobým vzrůstem a následným poklesem specifického tepla je charakteristická teplota tání. Roztavení většiny krystalů dochází při teplotě tání,

což je významně ovlivněné tepelnou a mechanickou historií analyzovaného materiálu. [38], [71]

## 11.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Během termogravimetrická analýzy je na citlivých vahách zaznamenávána změna hmotnosti vzorku vystaveného tepelnému namáhání. Je možné volit inertní atmosféru (argon, dusík) měření nebo oxidační (vzduch) pro spálení určitých látek. Vyhodnocením je získána teplota nebo teplotně oxidační stabilita vzorku. Popisem jednotlivých kroků záznamu lze odhadovat složení, obsah vlhkosti, obsah organický a anorganických látek zkoumaného vzorku. [77]

## 12 HUSTOTNÍ MĚŘENÍ – $\rho$

Strukturu polymerních materiálů v celém objemu lze potvrdit stanovením jejich hustoty. Pravidelnosti v uspořádání polymerních řetězců vedou ke zvýšení hustoty, zatímco amorfní oblasti hustotu snižují. Porovnáním naměřené hustoty s hustotou čisté amorfní a čisté krystalické fáze lze určit podíl krystalické fáze v polymeru. Nepřesností tohoto stanovení je neznámost množství a druhu přísad v polymerních materiálech. Hustota u polyamidů je kromě chemických a fyzikálních faktorů běžně ovlivňujících hustotu látek navíc vzhledem k jejich navlhavosti závislá na přítomnosti bublin a dutin ve vzorku, dále na teplotě krystalizace a přítomnosti zbylých nízkomolekulárních složek (monomerů). [71], [78]

$$\rho = \frac{m_{\text{VZDUCH}} \cdot \rho_{\text{KAP}}}{m_{\text{VZDUCH}} - m_{\text{KAP}}} \quad (22)$$

## 13 NASÁKAVOST

Jak již bylo výše zmíněno, obsah vlhkosti v polyamidech je nutné sledovat nejen ze zpracovatelského hlediska, ale také z pohledu mechanických vlastností. Množství absorbované vlhkosti polymerním materiálem je závislá nejen na tvaru a objemu vzorku, ale také na teplotě, vlhkosti a doby vystavení prostředí, ze kterého materiál vlhkost odebírá. Odebírání nebo předávání vlhkosti prostředí je možné až do rovnovážné vlhkosti, která je závislá na teplotě a vlhkosti prostředí. Obsah vlhkosti lze vyjádřit hmotnostním procentem  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ , které vyjadřuje procentuální množství vody ve vlhkém materiálu. Klasickým sušením při zvýšené teplotě se mohou z materiálu odstraňovat kromě vody i některé nízkomolekulární látky. [1], [18], [37], [78],

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{PROSTŘEDÍ}} - m_{\text{VYSUŠENÝ}} \quad (23)$$

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{PROSTŘEDÍ}} - m_{\text{VYSUŠENÝ}}}{m_{\text{VYSUŠENÝ}}} \cdot 100 \quad (24)$$

## 14 METODY MĚŘENÍ TVRDOSTI

Měření tvrdosti je nejčastěji prováděno penetračními metodami, které jsou založeny na vnikání indentoru (vnikací tělísko) definovanou silou do měřeného materiálu. Podle principu lze tyto metody rozdělit na dvě základní metody; vnikací (indentační) metoda, při které je vtisknut indentor do materiálu dostatečnou silou, aby došlo k plastické deformaci zkoušeného materiálu. Druhá spočívá v elastické interakci zkušební tělíska s povrchem materiálu. [79], [80] Zkušební tělísko vnikající do materiálu u obou metod nesmí podléhat vlastní plastické deformaci a musí proto mít vysokou tvrdost Youngova modulu a meze pevnosti. Proto je materiálem funkční části indentoru nejčastěji diamant. Měření je zatíženo celou řadou faktorů ovlivňujících výslednou hodnotu, protože při měření je materiál vzorku zatěžován víceosým namáháním. [79], [80]

Velikost výsledné hodnoty tvrdosti je závislá:

- **Elastických vlastnostech** – převážně na modulu pružnosti v tahu a ve smyku měřeného materiálu.
- **Plastických vlastnostech** – převážně na mezi kluzu a míře deformačního zpevnění měřeného materiálu.
- **Velikosti zatěžující síly** – působící na vnikající indentor. [79], [80]

Rozdělit lze zkoušky tvrdosti do několika skupin. [2], [81], [80]

Podle principu zkoušky:

- **Vrypové** – určení tvrdosti testovaného materiálu se provede na základě šířky vytvořené rýhy, vrypu, tvrdým hrotem na povrchu broušeného materiálu.
- **Odrazové** – tvrdost se určí z velikosti odrazu závaží s kulovitě vybroušeným diamantovým hrotem dopadajícím na povrch z určité výšky.
- **Vtiskové** – hodnota tvrdosti je stanovena z velikosti a tvaru vtisku od indentačního tělíska. [79]

Podle aplikovaného zatížení:

- **Tvrdomost statická** – vtlačování zkušební tělíska do měřeného materiálu předem definovanou silou. Nejpoužívanější zkoušky tvrdosti jsou Brinell, Rockwell, Vickers.
- **Tvrdomost dynamická** – vtlačování zkušební tělíska do měřeného materiálu je způsobeno relativně vysokou rychlostí síly na něj působící, použití při výrobě jako kontrolní zkoušky (Poldi kladívko, Shoreho skleroskop, duroskop). [79], [80]

Podle normy ČSN ISO 14577-1 lze rozdělit statické zkoušky tvrdosti dle velikosti zatěžující síly indentoru a hloubky vtisku ( $F$  – maximální síla vtisku,  $h$  – maximální hloubka vtisku):

- *Zkoušky makrotvrdosti* –  $2 \text{ N} < F < 30\,000 \text{ N}$ .
- *Zkoušky mikrotvrdosti* –  $2 \text{ N} > F$ ,  $h > 200 \text{ nm}$ .
- *Zkoušky nanotvrdosti* –  $0,1 \text{ N} > F$ ,  $h < 200 \text{ nm}$ . [79], [80]

Dříve používaná klasická zobrazovací metoda sloužící ke zjištění, mimo jiné také elastického modulu a tvrdosti, je založena na srovnání rozměrů reziduálního vtisku zkušebního tělíska (indentoru) se známými vlastnostmi do zkoušeného materiálu o neznámých vlastnostech. [2], [81], [80]

Klasické metody měření tvrdosti se staly nedostatečnými rozvojem technologií tenkých vrstev a požadavků na měření jejich lokálních mechanických vlastností. Snaha o hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev byla jedním z hlavních důvodů vzniku nové indentační metody. Vznikla proto nová indentační metoda označená DSI (Depth Sensing Indentation), s českým označením Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti. [2], [81], [80]

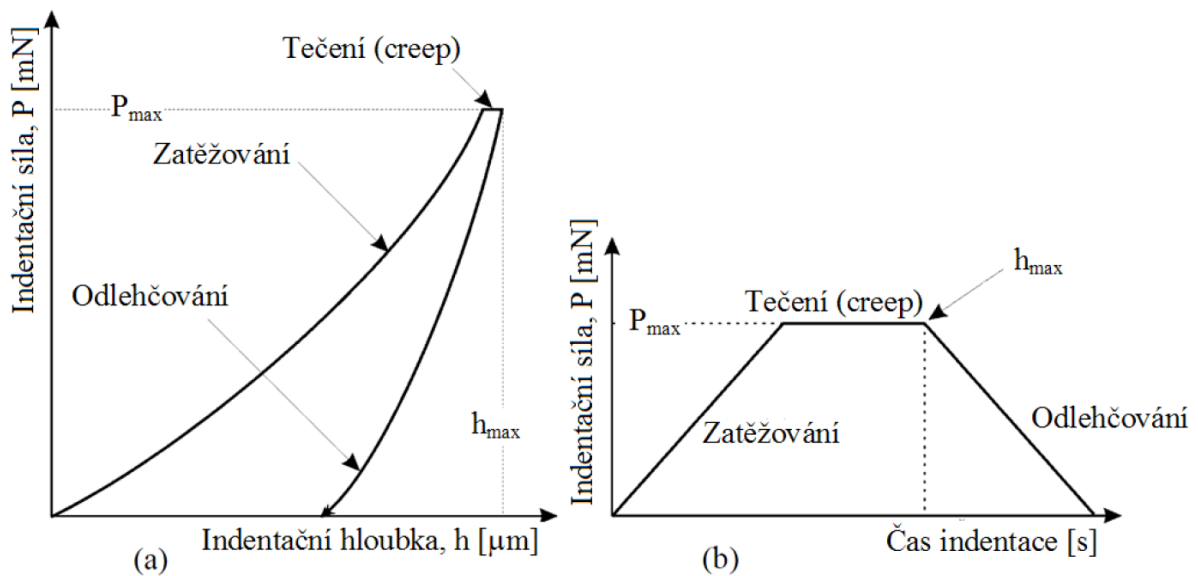
### 14.1 Instrumentovaná zkouška tvrdosti – DSI

Klasická zobrazovací metoda založená na zjišťování rozměrů reziduálního vtisku se stala nedostatečnou s rozvojem technologie tenkých vrstev a požadavků na měření lokálních mechanických vlastností. Hlavním nedostatkem se stala nemožnost měření mechanických vlastností tenkých nebo velmi elastických vrstev. Vznikem Instrumentované zkoušky tvrdosti (DSI) v sedmdesátých letech dvacátého století byly tyto nedostatky odstraněny. Za autory této metody jsou označováni Bulichev a Alekin. Teprve na počátku osmdesátých let provedli Oliver a Pharr [82] zásadní vylepšení metodologie, analýzy a shromáždění dat vedoucí k nasazení této metody do praxe. Jde o metodu relativně novou v porovnání s ostatními metodami měření tvrdosti. [2], [81], [80]

Tato metoda je založena na současné detekci okamžité změny hloubky průniku indentoru do zkoumaného materiálu a nárůst nebo pokles zatížení v průběhu zatěžovacího, respektive odlehčovacího procesu. Vynesením hodnot do grafu vzniká charakteristická indentační křivka závislosti zatížení na hloubce vtisku. [2], [81], [80]

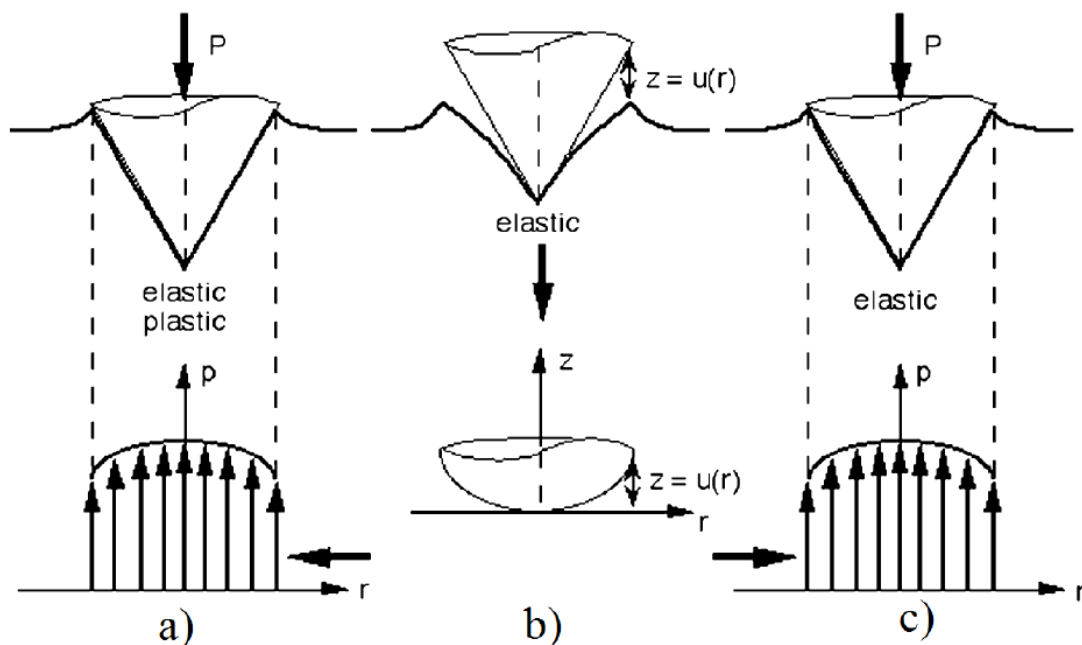
Klasický indentační cyklus začíná v první fázi řízeným zatěžováním, při kterém je na indentor aplikována zatěžující síla definovanou rychlostí. [81], [83], [82]

Následuje fáze druhá, odlehčování, ve které dochází k postupnému snižování zatěžující síly až na nulu. Mezi první dvě fáze bývá v mnoha případech vložena prodleva, výdrž na aplikovaném zatížení, po kterou je zkoušený materiál vystaven maximální zatěžující síle. Tato prodleva dovoluje zkoumat creep (tečení). [2], [81], [83], [81],



Obr. 22 – Indentační křivka a časový diagram indentační zkoušky [81].

Po dobu zatěžování probíhá v materiálu elasticko-plastická deformace, při které tvar vtisku odpovídá tvaru indentoru. Při odlehčování se materiál elasticky zotavuje a mění se tvar vtisku, který už neodpovídá tvaru indentoru. Opětovným zatěžováním až do plného zatížení dochází k postupnému zvyšování kontaktní plochy. Tímto opětovným zatěžováním a odlehčením dochází u obou fází k elastické deformaci. [2], [81], [83], [81],



Obr. 23 – Kontaktní plocha a deformace při a) zatížení, b) odlehčení a c) opětovném zatížení [82]

## 14.2 Zkouška tvrdosti Shore D

Další z možných metod stanovujících tvrdost materiálu je podle Shoreho, v případě houževnatých plastů typu D. Metoda je upravena normou ASTM D2240. Indentorem u zkoušky tvrdosti Shore D je diamantový kulově zakončený hrot s vrcholovým úhlem  $30^\circ$ . [84], [85], [86]

## 15 DRSNOST POVRCHU

Drsnost povrchu popisuje množství druhů nerovností povrchu vznikající výrobní metodou daného povrchu. Drsnost povrchu se obvykle zjednodušuje popisem v rovině řezu kolmému k vyšetřovanému povrchu. Na takto získaném profilu se vyhodnocují informace o drsnosti povrchu. Nejznámějšími parametry drsnosti  $R_a$  (střední aritmetická úchylka profilu) a  $R_z$  (vyjadřuje součet nejvyššího výstupku  $R_p$  a nejnižší prohlubně  $R_v$ ). [72]

## 16 KOLORIMETRIE

Degradace polyamidů se projevuje jejich zažloutnutím. To je možné stanovit pomocí změny barevného odstínu v kolorimetru. Světlo ze zdroje polychromního bílého světla D65 (číslice označuje teplotu chromatičnosti tohoto světla) je v kolorimetru pomocí rastrovací mřížky rozkládáno na monochromatické záření. Do měřicí komory vstupuje paprsek definované vlnové délky natáčením mřížky. K číselnému popisu chromatičnosti nebo kolority se používá trichromatická soustava, kde aditivním skládáním tří základních barev lze popsat jakoukoliv barvy. [87], [88], [89]



## CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce je studium mechanického chování tenkých polymerních vrstev. Studium tenkých polymerních vrstev bude realizováno na zkušebních tělesech vyrobených z polymerních materiálů polyamidu 6, polyamidu 6.6 a polyamidu 11 technologií vstřikování. Polymerní materiály budou následně modifikovány beta zářením za účelem vytvoření polymerní sítě a dopad této modifikace bude charakterizován vybranými metodami.

Postup při řešení disertační práce:

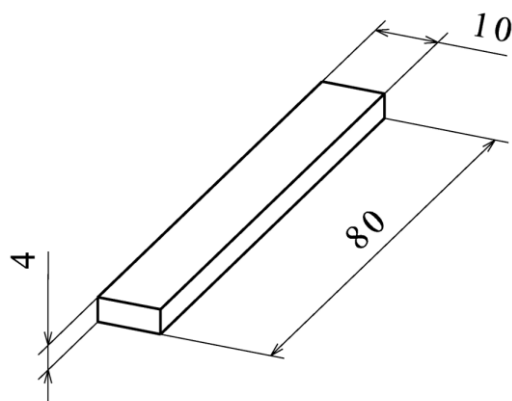
- Provedení literární studie na dané téma.
- Příprava zkušebních vzorků/těles pro experimentální část.
- Provedení experimentu:
  - a) Prověření převážně síťující nebo degradační odezvy zvolených polyamidů na aplikované záření (stanovení obsahu gelové fáze, FTIR, zežloutnutí vlivem degradace pomocí kolorimetrie pro průhledný PA 11)
  - b) Vyšetření vlivu záření na strukturu materiálu pomocí vybraných analýz:
    - SI – Splitting index
    - DSC
    - FTIR
    - WAXS
    - SEM
    - Nasákavost
    - Selektivní leptání
    - Hustota
    - Drsnost povrchu (pro průhledný PA 11)
  - c) Stanovení mechanických vlastností pomocí:
    - DSI – instrumentovaná zkouška tvrdosti
    - Tvrdost Shore D
- Vyhodnocení výsledků experimentů.

## 17 ZVOLENÉ MATERIÁLY

Z provedené literární studie vyplynulo, že doposud nebyly prováděny výzkumné práce zaměřené na studium mechanických vlastností povrchových vrstev u komerčně dostupných neplněných polymerních materiálů polyamidu 6 (PA 6, FRIANYL B63 VN schwarz), polyamidu 6.6 (PA 6.6, FRIANYL A63 VN schwarz) a polyamidu 11 (PA 11, V-PTS-CREAMID - 11T \* M600/13 transparent). Všechny materiály byly s přísadou 5 vol. % (objemových procent) polyfunkčního monomeru TAIC. Příprava komerčních granulátů těchto polymerních materiálů s přidavkem polyfunkčního monomeru probíhala ve firmách Frisetta Polymer (pro PA 6 a PA 6.6, DE) a PTS - Plastics Technologie Service (pro PA11, DE). Zkušební vzorky/tělesa polymerních materiálů byly vyráběny na zařízeních UTB ve Zlíně, ČR.

### 17.1 Příprava vzorků polymerních materiálů

K přípravě polymerních zkušebních vzorků byla zvolena technologie vstřikování. Byl použit vstřikovací stroj Arburg Allrounder 420C (DE) s formou (nástroj) spolu se sušící a dopravní jednotkou Arburg Thermolift 100-2 (DE) na výrobu zkušebních těles dle ČSN EN ISO 527-1. Tvar a rozměry zkušebních těles jsou uvedeny na Obr. 24. Všechny vstřikované materiály byly před vstřikováním sušeny.



Obr. 24 – Tvar a rozměry zkušebních polymerních vzorků

Tab. 4 – Procesní parametry vstřikování zkušebních vzorků

<b>Materiál:</b>	<b>PA 6 + TAIC</b>	<b>PA 6.6 + TAIC</b>	<b>PA 11 + TAIC</b>
Zpracovatelská teplota [°C]	240 – 270	260 – 280	220 – 250
Teplota vstřikovací formy [°C]	70	70	60
Vstřikovací tlak [MPa]	65	90	130
Vstřikovací rychlost [mm/s]	45	40	60
Doba chlazení [s]	17	17	25
Celkový čas dotlaku [s]	10	12	25
Zdvih šneku [mm]	15	15	8

## 17.2 Ozařování vzorků polymerních materiálů

Pro vytvoření tenké polymerní vrstvy byla použita modifikace polymerních materiálů beta zářením. Ozáření zkušebních těles proběhlo ve firmě BGS Beta-Gamma Service (DE). Jako zdroj elektronového beta záření bylo použito vysokonapěťového kruhového urychlovače typu Rhodotron o maximální energii 10 MeV a výkonem 200 kW. Rychlost ozařování byla konstantní, aby se eliminoval vliv koncentrace volných radikálů spotřebovávajících kyslík difundující z okolního prostředí a tedy tloušťka vytvořené oxidované vrstvy byla stejná.

Tab. 5 – Způsob označování ozářených vzorků

PA 6		PA 6.6		PA 11	
Označení:	Dávka ozáření:	Označení:	Dávka ozáření:	Označení:	Dávka ozáření:
1.	0k Gy	1.	0k Gy	1.	0k Gy
2.	15 kGy	2.	15 kGy	2.	33 kGy
3.	33 kGy	3.	33 kGy	3.	66 kGy
4.	45 kGy	4.	45 kGy	4.	99 kGy
5.	66 kGy	5.	66 kGy	5.	132 kGy
6.	99 kGy	6.	99 kGy	6.	165 kGy
7.	132 kGy	7.	132 kGy	7.	198 kGy
8.	165 kGy	8.	165 kGy		
9.	198 kGy	9.	198 kGy		

Pro některé zkoušky byly vybrány vzorky ozářené jen násobky 33 kGy na základě praktických zkušeností firmy BGS Beta-Gamma Service. Upřesňující zkoušky byly doplněny u ozářených vzorků vykazující největší zlepšení mechanických vlastností a referenčních (0 kGy a 198 kGy). V případě PA 6 a PA 6.6 s dávkou ozáření 0 kGy, 99kGy, 198 kGy a v případě PA 11 s dávkou ozáření 0 kGy, 132 kGy a 198 kGy.

## 18 ZVOLENÉ METODY MĚŘENÍ

Změny ve struktuře polyamidů byly ověřovány pomocí stanovení obsahu gelu, splitting indexu (SI), infračervené spektroskopie (FTIR), širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS), selektivního leptání, rastrovacího elektronového mikroskopie (SEM), diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC), termogravimetrické analýzy (TGA), stanovení hustoty, určení rychlosti nasákavosti. Změna barvy byla u polyamidu 11 měřena kolorimetrií a profil měřen 3D profilometrem. Mechanické vlastnosti testovaných polymerních materiálů byly měřeny

instrumentovanou zkouškou tvrdosti (nanotvrdosti) DSI se třemi různými zatíženími a metodou Shore D.

Všechna měření byla realizována při pokojové teplotě, vzdušné vlhkosti a atmosférickém tlaku, pokud není uvedeno u konkrétní zkoušky jinak.

### 18.1 Stanovení obsahu gelu

Pro základní stanovení obsahu zesíťované fáze byla na vzorcích provedena gelová zkouška dle standardu ČSN EN 579. Metoda spočívá v oddělení 1g z každého vzorku a smíchání s 100 - 250 ml rozpouštědla. Pro PA 11 bylo použito Xylolu, který rozpouští pouze jeho nezesíťovanou část vzorku. Pro PA 6 a PA 6.6 bylo použito koncentrované kyseliny mravenčí. Rozpouštění probíhalo po dobu 6 hodin, následně byla zesíťovaná část oddělena destilací. Pro odstranění zbytkového Xylolu či kyseliny mravenčí byla zbylá zesíťovaná část propláchnutá destilovanou vodou. Následné sušení probíhalo ve vakuu při teplotě 100 °C po dobu 6 až 8 hodin. Vysušený a ochlazený zbytek byl znovu zvážen a porovnán s původní váhou. Výsledkem gelové zkoušky je stanovení stupně zesíťování polyamidů v procentech. Použité analytické váhy Kern ABJ 220-4NM (Kern&Sohn, DE) mají rozlišitelnost 0,1 mg, reprodukovatelnost  $\pm 0,2$  mg, linearitu  $\pm 0,2$  mg a ustálení hodnoty vážení od 3 sekund.

### 18.2 Splitting index – SI

Zjednodušené porovnání tokových vlastností vzorků po ozáření bylo provedeno pomocí zkoušky splitting index. Byla provedena na topném bloku laboratorního lisu mezi dvěma kalenými laboratorními sklíčky o tloušťce 3 mm. Jako závaží bylo použito kalibrační závaží s hmotností  $100\text{g} \pm 0,5$  g. Vzorky polymerního materiálu byly připraveny ve tvaru kvádrů s rozměry  $5 \times 5 \times 4$  mm  $\pm 0,5$  mm stříháním z výchozích tělísek a rozměry dokončeny ručním broušením na brusném papíru. Teplota regulátoru byla nastavena na  $290$  °C  $\pm 3$ °C. Doba zatížení vzorků byla stanovena na 10 minut.

### 18.3 Infračervená spektrometrie – FTIR

Změny chemických vazeb a uspořádanosti polymerních řetězců byly stanoveny pomocí měření infračerveného spektra na spektrometru I. Nicolet Avatar 320 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, USA) a II. Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, USA), využívající princip měření pomocí techniky ATR (Attenuated Total Reflection = zeslabeného úplného odrazu) a vyhodnocením pomocí Fourierovy transformace. Spektrum bylo snímáno s rozlišením 32 skenů na  $2$  cm<sup>-1</sup> na krystalu selenidu zinečnatém (ZnSe) v případě přístroje Avatar 320 a 128 skenů na  $0,4$  cm<sup>-1</sup> na germaniovém (Ge) krystalu v případě přístroje iS5. ATR korekce byla využita pro přizpůsobení spektra v OMNIC Software 8.2. Každý ze vzorků byl měřen dvakrát z každé strany.

## 18.4 Širokoúhlá RTG difrakce – WAXS

Pro stanovení typu krystalické fáze a jejího množství bylo provedeno měření širokoúhlé rentgenové difrakce na RTG difraktometru X'Pert PRO nizozemské firmy PANalytical. Záření  $\text{CuK}_\alpha$  za atmosferického tlaku bylo Ni filtrováno. Rentgenové záření bylo získáváno za laboratorní teploty při napětí 40 kV a proudu 30 mA. Rychlost měření byla  $4,5^\circ 2\Theta/\text{min}$  v reflexním módu v úhlovém rozmezí  $5 - 30^\circ 2\Theta$ . Velikost kroku byla  $0,0260^\circ 2\Theta$  a časová výdrž 47,94 s. Měření popsalo uspořádání vzorku na ploše definované délkou štěrby 10 mm a šířkou volenou automaticky. Stanovení podílu krystalinity vzorku ( $X_{\text{RTG}}$ ) bylo vypočítáno z podílu plochy krystalických píků proti ploše amorfní části (celkové rozptylové oblasti) po odečtení prostředí. Index CPI (crystal perfection index) byl spočten dle:

$$CPI = \frac{\left(\frac{d_{200}}{d_{002}}\right)^{-1}}{\Omega} \quad (25)$$

Kde  $\Omega$  je konstanta upravující hodnotu CPI  $\alpha$  fáze na 1, považující  $\alpha$  fázi jako perfektní vodíkovými můstky zpevněnou strukturu skládaného listu. Pro PA 6 bylo  $\Omega$  počítáno jako 0,194 a pro PA 6.6 0,189 [33].

## 18.5 Rastrovací elektronový mikroskop – SEM

Vyšetřování povrchů vzorků bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Phenom PRO (Thermo Fisher Scientific, USA). Po prvotním prohlédnutí povrchu jednoho vzorku nebylo možné rozeznat jiné než mechanické vady povrchu a zvětšení nebylo možné použít vyšší než 500x, protože docházelo k nabíjení povrchu od svazku dopadajících elektronů a k ovlivňování povrchu. Proto bylo následně přistoupeno k selektivnímu odleptání amorfní fáze na povrchu a následnému kolmému naprašení vrstvičky zlata (Au, 90%) a paládia (Pd, 10%). Tato úprava měřených vzorků odstranila problém nabíjení povrchu vzorku a umožnila nahlédnutí pod povrchovou vrstvou a na gelovou fázi. Povrchová úprava vzorků byla provedena na naprašovačce SC 7620 (Quorum Technologies, UK) systémem žárového výboje.

Selektivní leptání probíhalo za stálého míchání v 1% roztoku manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ) v 95% kyselině fosforečné po dobu 3 minut. Poté se vzorky 30 minut proplachovaly pod tekoucí vodou a následně se praly 5 min ve vodním prostředí ultrazvukového čističe při pokojové teplotě v destilované vodě. Dalším krokem bylo odstranění případných zbytků v peroxidu vodíku po dobu 5 min a opláchnutí vodou a acetonem. Hmotnostní úbytek v závislosti na dávce ozáření byl měřen na analytických vahách Kern ABJ 220-4NM (Kern&Sohn, DE).

### 18.6 Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC

Chování vzorku při tavení a tuhnutí bylo sledováno pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru DSC Q20 (TA Instruments, USA). Hmotnost navážky byla 5 mg oddělena skalpelem z hrany vzorku. Rychlost ohřevu a chlazení byla stanovena na 10 °C/min. Měření bylo rozděleno na dvě části. První část měření tvořil 1. ohřev z  $T_0$  na teplotu  $T_1$ , následně časová prodleva při konstantní teplotě (izoterma 1 min), poté chlazení na  $T_0$ , další časová prodleva při konstantní teplotě (izoterma 1 min), a pak následoval ohřev na teplotu  $T_1$ . Poté bylo měření ukončeno a druhá část měření proběhla po 3 dnech jen ohřevem z teploty  $T_0$  na teplotu  $T_1$ , aby materiál mohl zrelaxovat.

### 18.7 Termogravimetrická analýza – TGA

Vzorky polyamidů byly vystaveny tepelnému namáhání při sledování změn hmotnosti na přesných mikrováhách při termogravimetrické analýze na termogravimetru Q50 (TA Instruments, USA). Hmotnost navážky byla 11 mg ± 0,2 mg. U polyamidů 6 a 6.6 v černé barvě byla použita analýza ke zjištění hmotnosti sazí, která spočívá v děleném ohřevu a výměně atmosféry. Při prvním ohřevu na 550 °C bylo použito dusíkové atmosféry, aby nedošlo k hoření sazí. Poté bylo provedeno ochlazení na 450 °C, výměna atmosféry za okolní vzduch a následné ohřátí na 800 °C aby došlo ke shoření sazí. U polyamidu 11 byla použita jen dusíková atmosféra a ohřev na teplotu 800 °C. Rychlost ohřevu a chlazení byla nastavena na 10 °C/min.

### 18.8 Hustota – $\rho$

Stanovení hustoty bylo realizováno na analytických vahách Kern ABJ 220-4NM (Kern&Sohn, DE) s nástavcem pro měření hustot KERN YDB-03. Váhy mají rozlišitelnost 0,1 mg, reprodukovatelnost ± 0,2 mg, linearitu ± 0,2 mg a ustálení hodnoty vážení od 3 sekund. Vzhledem k nasákavosti polyamidů ve vodě byl jako imerzní prostředí zvolen etanol (PA 6 a 6,6) a aceton (PA 11). Vážení bylo 5x opakováno a byl stanoven aritmetický průměr.

### 18.9 Nasákavost

Byla zvolena dvě prostředí pro určení rychlosti nasákavosti a to vzduch při pokojové teplotě, atmosférickém tlaku a vlhkosti a dále voda o pokojové teplotě. Vzorky byly v daném prostředí vždy minimálně 24 hodin, poté následovalo vážení a v případě mokrých vzorků sušení. Sušení probíhalo v sušárně Memmert UFE 400 Excelent (DE) při teplotě 80°C po dobu 8,3 h pro PA 6, PA11 a pro PA 6.6 po do dobu 24h. Zkouška byla zakončena konečným zvážením.

Vážení probíhalo na analytických vahách KERN AEJ 200 - 5CM (Kern&Sohn, DE), které mají rozlišitelnost 0,01 mg při rozsahu 82 g, reprodukovatelnost ± 0,04 mg, linearitu ± 0,1 mg.

Stanovení hmotnosti bylo zatíženo chybou, protože vážení probíhalo při atmosférické vlhkosti a pokojové teplotě, tedy polyamidy do sebe vázaly

vzdušnou vlhkost už během vážení. Stejně jako u stanovení hustoty bylo vážení 5x opakováno a následně byl stanoven aritmetický průměr.

### **18.10 Kolorimetrie**

Změna optických vlastností byla sledována jen u průsvitného polyamidu 11 a změřena pomocí spektrofotometru UltraScan PRO (Hunter Associates Laboratory, USA). Výsledek byl vztahován k referenčnímu neozářenému vzorku, u kterého došlo ke změně optických vlastností pouze v důsledku přirozeného stárnutí po dobu 6 let při atmosférickém tlaku, pokojové teplotě, vzdušné vlhkosti a temnotě.

### **18.11 3D drsnost povrchu**

Povrch polyamidu 11 byl měřen na 3D profilometru Zygo NewView 7100 (UK).

### **18.12 Instrumentovaná zkouška tvrdosti DSI**

K měření mechanických vlastností byla použita Instrumentovaná zkouška tvrdosti DSI. Měření bylo realizováno na měřícím zařízení I. nanotvrdoměru (NHT2) – Opx/Cpx od firmy CSM Instruments (CH) a II. mikrotvrdoměru Micro Combi Tester od firmy CSM Instruments (CH).

Měření nanotvrdosti probíhalo dle příslušných norem ČSN EN ISO 14577-1 a ČSN EN ISO 14577-4. Měření mikrotvrdosti probíhalo dle příslušné normy ČSN EN ISO 6507-1. Obě měření probíhala v matici 5 x 2 indentací na povrchu vzorku s roztečí 500  $\mu\text{m}$  v případě mikrotvrdosti a 100  $\mu\text{m}$  v případě nano tvrdosti. Předložené výsledky jsou aritmetickým průměr ze všech 10 měření.

Parametry zkoušek:

- aplikované zatížení I.) 10 mN, 50 mN a 250 mN, II.) 1 N,
- výdrž na maximálním zatížení 90 s,
- rychlost stoupání a klesání zatěžující síly I.) 100 mN/min, II.) 2 N/min,
- Poissonovo číslo 0,3.
- vyhodnocení metodou Oliver & Pharr.

### **18.13 Zkouška tvrdosti podle Shore D**

Měření tvrdosti probíhalo na přístroji OMAG Affri ART 13 s digitální sondou pro měření Shore D, dle normy ASTM D2240. Indentorem u zkoušky tvrdosti Shore D je diamantový kulově zakončený hrot s vrcholovým úhlem 30°. Měření byla provedena na 5 odlišných místech na povrchu vzorku a poté byl stanoven aritmetický průměr.

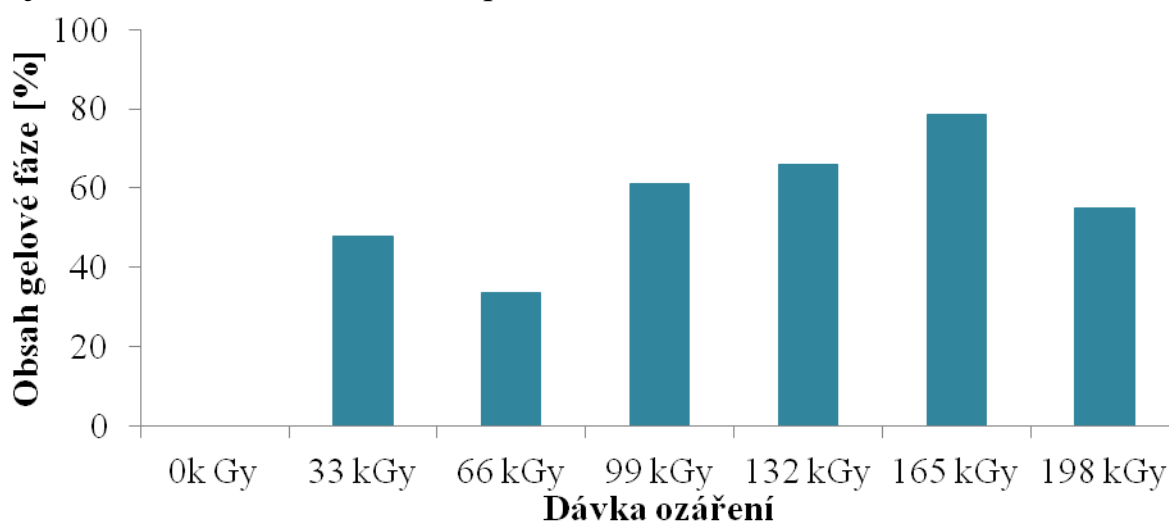
## HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

Disertační práce se zabývá studiem mechanických vlastností tenkých polymerních vrstev. Pro studium tenkých polymerních vrstev byly vybrány polymerní materiály (PA 6, PA 6.6 a PA 11), které byly modifikovány beta zářením o dávkách 33, 66, 99, 132, 165 a 199 kGy. Pro stanovení příčin mechanických vlastností byla změna struktury ověřena pomocí stanovení obsahu gelu, splitting indexu, infračervené spektroskopie, širokouhlé rentgenové difrakce, skenovacího elektronového mikroskopu, diferenciální kompenzační kalorimetrie a termogravimetrické analýzy, hustoty a rychlosti nasákavosti. Mechanické vlastnosti testovaných povrchových vrstev byly měřeny instrumentovanou zkouškou tvrdosti (nanotvrdosti a mikrotvrdosti) DSI a tvrdosti Shore D.

### 19 POLYAMID 6

#### 19.1 Stanovení obsahu gelu

Výsledkem této analýzy bylo stanovení obsahu gelové fáze ve vzorku polyamidu 6. V případě neozářeného vzorku došlo ke kompletnímu rozpuštění polymeru v jeho rozpouštědle. Se vzrůstající dávkou radiačního ozáření došlo k růstu obsahu gelové fáze. Nejvyšší procento gelové fáze, tedy nejvyšší stupeň zesíťování vykazoval polyamid 6 ozářený dávkou 165 kGy a to 78,7 %. Obsah gelové fáze pro jednotlivé dávky ozáření je patrný z Obr. 25 a Tab. 6. Účinnost síťování závisí kromě procesních parametrů, tloušťky vrstvy, rychlosti ozařování a celkové absorbované dávce také na morfologii vzorku, zejména na množství amorfního podílu. [53]



Obr. 25 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření – PA 6

Tab. 6 – Obsah gelové fáze – PA 6

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
Obsah gelové fáze [%]	0,0	47,8	33,7	61,1	65,9	78,7	54,9



## 19.2 Spliting index – SI

Měření tokových vlastností metodou Spliting index bylo provedeno na topném bloku laboratorního lisu s nastavení teploty  $290\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  se závažím 100 g na 3 stejné vzorky po dobu 10 minut. Při prvním experimentu s využitím vzorků uložených při vzdušné vlhkosti byly pozorovány bubliny vzniklé díky přítomnosti páry ve vzorku. Proto byly pro následující experiment připraveny vzorky vysušené v sušárně po dobu 20 h. Výsledky jsou patrné z Tab. 7. Neozářený vzorek při zvolených podmínkách tál a změnil svoji plochu průmětu o 2800% (28x), viz Obr. 26. Znovu se objevily bubliny, které mohly být způsobeny odpařením nízkomolekulárního podílu či jiné nízkovroucí látky. Ozářené vzorky, v souladu s výsledky gelové zkoušky stupně zesíťování se netavily, viz Obr. 27.

Tab. 7 – Spliting index – PA 6

Materiál:	PA 6		
Dávka ozáření:	0 kGy	99 kGy	198 kGy
Teplota [°C]	290	290	290
$S_0$ [mm <sup>2</sup> ]	25	25	25
$S_1$ [mm <sup>2</sup> ]	>700	25	25
SI [%]	2800	0	0



Obr. 26 – Neozářený PA 6 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut

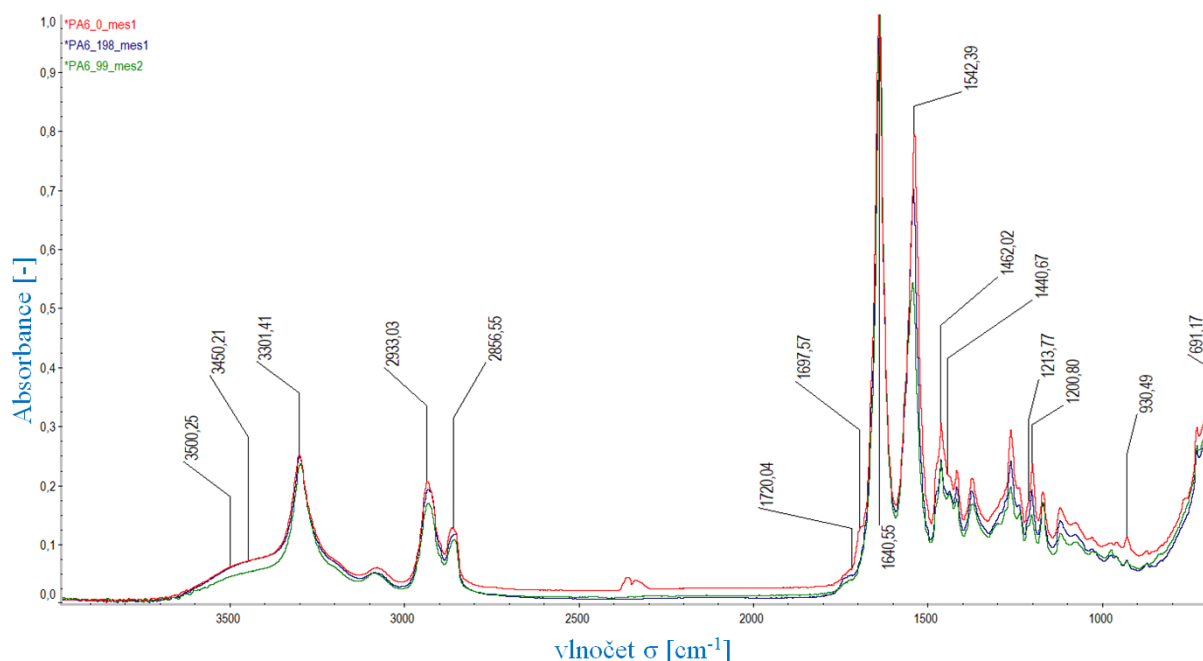


Obr. 27 – PA 6 ozářený 99 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min

### 19.3 Infračervená spektroskopie – FTIR

Infračervenou spektroskopií byla stanovena přítomnost jednotlivých chemických skupin. Porovnání IR spekter neukazuje významné změny ani v oblasti degradací polymerních řetězců reprezentovaných pásy pro karbonylové skupiny ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) a hydroxylové skupiny ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), viz Obr. 28 a Obr. 29.

Pás v oblasti  $691\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vibracím amidu V v krystalických fázích  $\alpha$  a  $\beta$  [90], pás o vlnočtu  $930\text{ cm}^{-1}$  je valenční vibrace C – CO v krystalických fázích  $\alpha$  a  $\beta$ . Pás  $1201\text{ cm}^{-1}$  pochází od deformační vějířové vibrace  $\text{CH}_2$  v krystalické fázi  $\alpha$ , přičemž u ozářených vzorků roste rameno tohoto pásu ( $1213\text{ cm}^{-1}$ ). Pás pocházející z vibrace ohybu  $\text{CH}_2$  vazeb ve fázi  $\alpha$  klesá s dávkou ozáření, byť nemizí, stejně jako pás  $1462\text{ cm}^{-1}$ . Pás  $1542\text{ cm}^{-1}$  je znakem vibrací fáze  $\alpha$ ,  $\beta$  a nepřirazeného amidu, stejně jako pás  $1640\text{ cm}^{-1}$ , který je specifikován jako Amid I. Tento pás se s ozářením posouvá k nižším vlnočtům. Pás  $3301\text{ cm}^{-1}$  je z vibrace vodíku v krystalickém PA 6, zde s ozářením dochází k posunu směrem k nižším vlnočtům a intenzita klesá. V oblasti  $3300 - 3550\text{ cm}^{-1}$  jsou dle Porubské a kol. [90] vibrace koncových amino skupin. U měřených vzorků dochází k poklesu s dávkou ozáření. Úbytek krystalické fáze byl doplněn zúžením pásu  $3305\text{ cm}^{-1}$  a mohl být ovlivněn pás  $3450\text{ cm}^{-1}$  [90]. Poměr absorbance pásů  $A_{1462}/A_{1440}$  (krystalický, resp. amorfni) klesá s dávkou ozáření, tedy klesá krystalinita, což je v souladu s výsledky DSC a WAXS analýzy. [90]

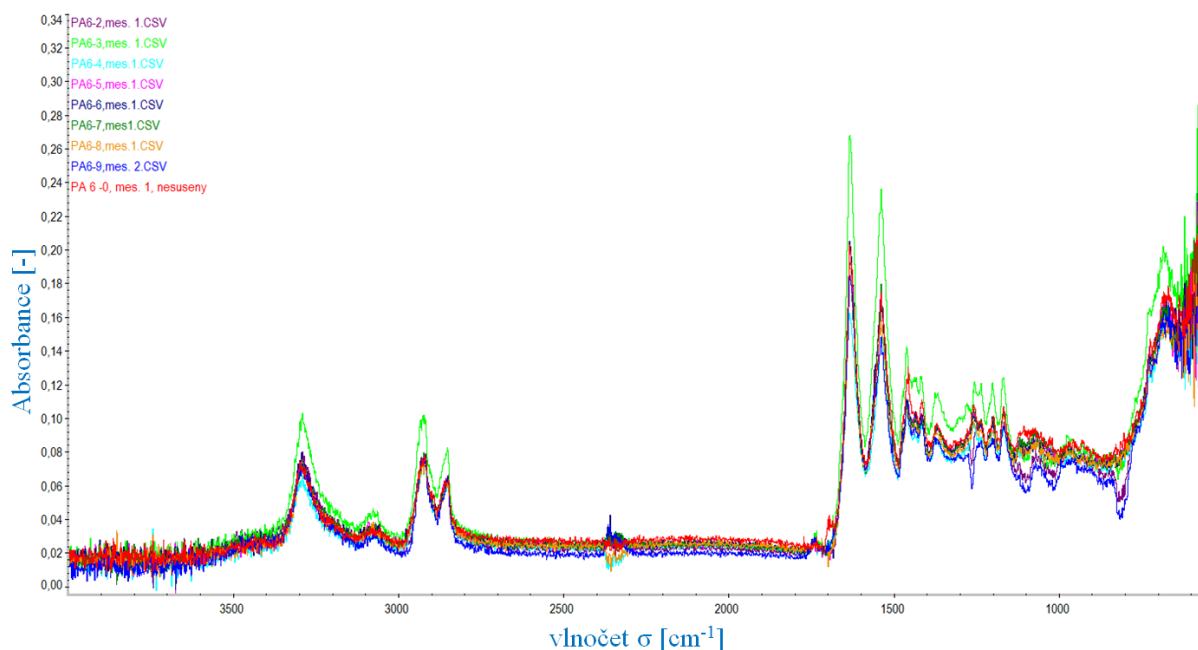


Obr. 28 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 6

V oblasti  $2922\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  asymetrické valenční vibrace) a  $\sim 2856\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  symetrické valenční vibrace) dochází k poklesu intenzity pásu s rostoucí dávkou ozáření, což značí snížení pohyblivosti –  $\text{CH}_2$  – skupin.

Dle Porubské [90] vliv ionizačního záření spočívá v odstranění vodíku z alkylových segmentů za vzniku nenasycených vazeb (pásky v  $400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  a  $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ), které jsou poměrně stabilní.

Pás příslušející TAIC byl pozorován ve formě ramene píku  $1697 \text{ cm}^{-1}$  pouze v případě neozářeného vzorku. U dalších vzorků nebyl přítomen, došlo tedy při ozáření k jeho reakci s PA 6.

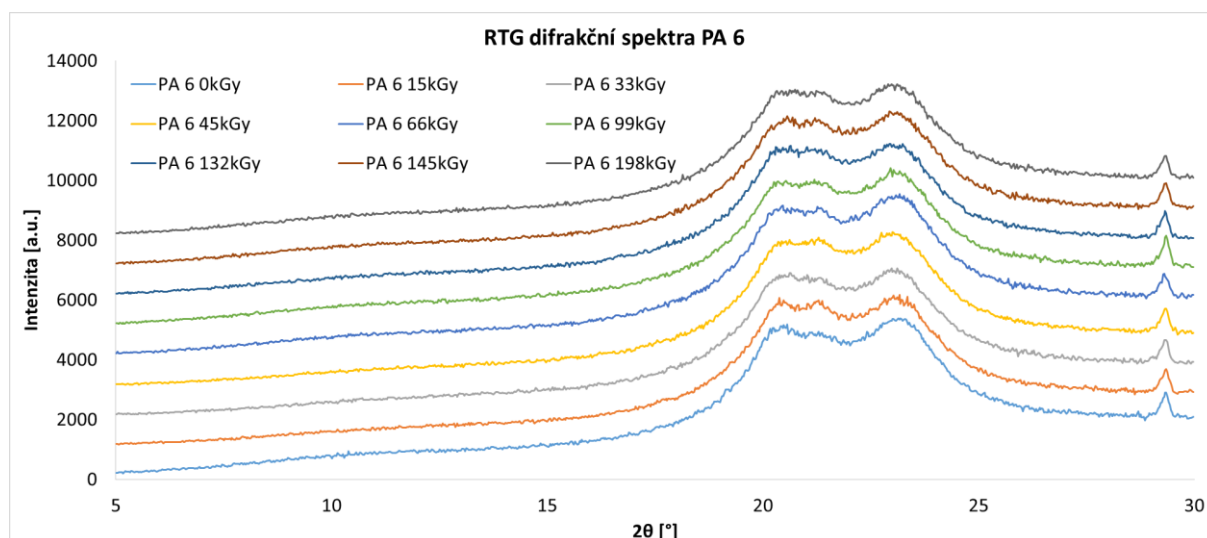


Obr. 29 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 6

#### 19.4 Výsledky širokoúhlé rentgenové difrakce

Odezva povrchové tenké vrstvy ozářeného a neozářeného polyamidu 6 při širokoúhlé rentgenové difrakci nevykazovala významnějších změn, jak je patrné z Tab. 8 a Obr. 30. Trend poklesu krystalického podílu se zvyšující se dávkou ozáření je na hranici rozlišitelnosti (cca 1 %), přičemž zkoumaný PA 6 vykazoval nízkou míru uspořádanosti (24,5 – 26,5 %), což je důsledek transkrystalizace při procesu vstřikovávání [22]. Lze tedy předpokládat, že vlivem ozáření nedošlo k významnějšímu ovlivnění krystalické struktury. Píky  $20,5^\circ$  a  $23,17^\circ$   $2\theta$  patří převážně fázi  $\alpha_1$ , přičemž odpovídají difrakcím (200) a (002) rovin, přičemž první obsahuje řetězce spojené pouze van der Waalovými silami a druhý odpovídá formaci skládaného listu spojeného vodíkovými můstky, citlivého na teplotní vlivy. Podle metodiky Pepina byl stanoven index CPI (crystalline perfection index), který byl nejvyšší v případě neozářeného vzorku (0,67), ovšem hodnoty byly nízké v porovnání s literaturou [33]. CPI dále s ozářením poklesl na hodnotu 0,60. Poměr  $d(002)/d(200)$  menší než 0,92 značí stabilní formu  $\alpha_2$  [33]. Ve zkoumaném případě hodnota tohoto poměru byla 0,88 - 0,89. Vzhledem k tomu, že pozorovaná struktura byla monoklinická, tak krystalizace z taveniny probíhala při vyšších teplotách. [78] Výraznější pík

v oblasti kolem  $29,3^\circ 2\theta$  připisujeme použité černé přísadě, nejspíše sazím. Tento pík je přítomen na RTG difrakčních spektrech černého PA 6.6, ale chybí v případě transparentního PA 11.



Obr. 30 – RTG difrakční spektrum – PA6

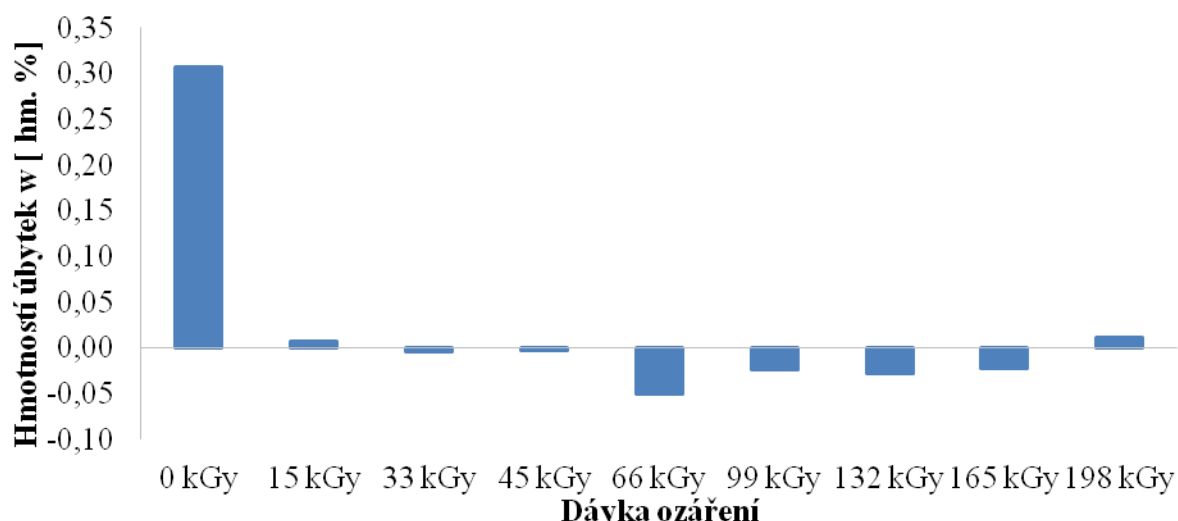
Tab. 8 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 6

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
$X_{X\text{-ray}} [\%] \pm 1\%$	25,84	26,51	25,35	25,08	25,88	24,51	24,99

### 19.5 Selektivní leptání

Neozářený vzorek PA 6 vykazoval nejvyšší hmotnostní úbytek po selektivním leptání. Zároveň také z původní černé barvy získal světle šedý odstín, což značí, že byly odleptány a odstraněny částice černé přísady. Radiačním síťováním došlo k zamezení tohoto jevu. U vyšších dávek záření po 15 hodinách sušení byly hmotnostní úbytky v záporných hodnotách, což značí, že zesíťovaný nabotnaný polymer nevyschl za daných podmínek (atmosférického tlaku, vzdušné vlhkosti a pokojové teplotě), viz Obr. 31.

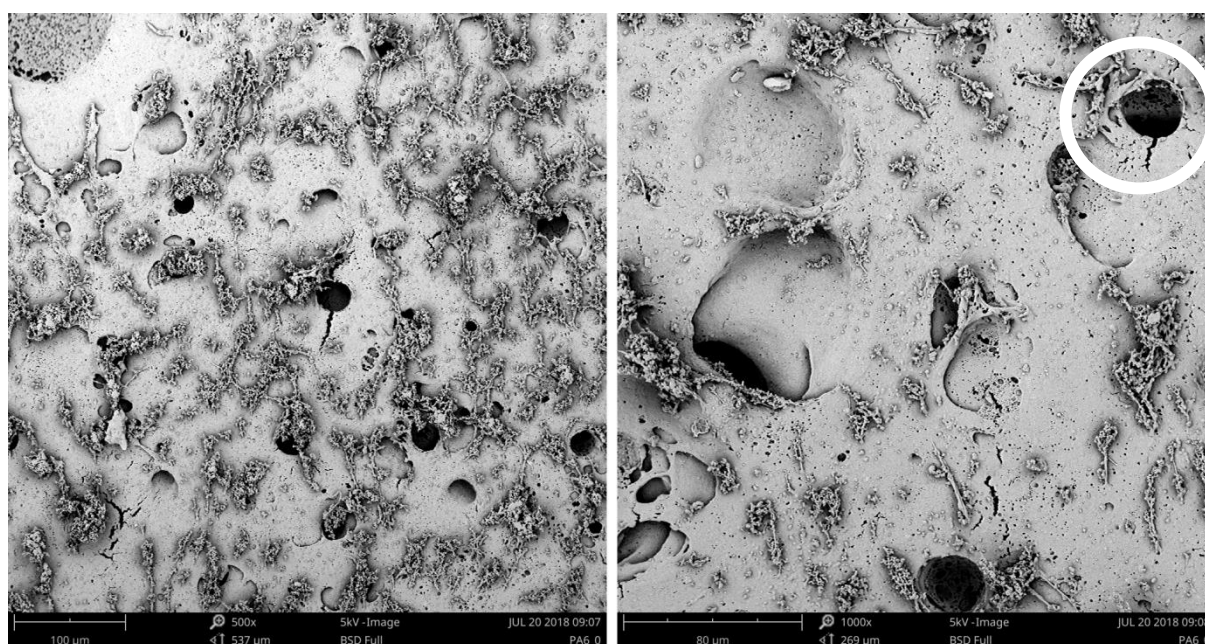
V průběhu selektivního leptání dochází primárně v místě  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$  k rozpadu polymerních řetězců, které mohou reagovat zpět do původní  $-COOH$  skupiny vzniklé polykondenzací. Vzhledem k tomu, že dopad ionizačního záření tento jev výrazně omezí, síťování probíhá na stejných skupinách, které jsou napadány působením leptacího činidla.



Obr. 31 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA6

## 19.6 Rastrovací elektronový mikroskop – SEM

Rastrovacím elektronovým mikroskopem byla zkoumána struktura ozářeného polyamidu 6 po selektivním leptání a kolmém naprášení kovového povlaku.

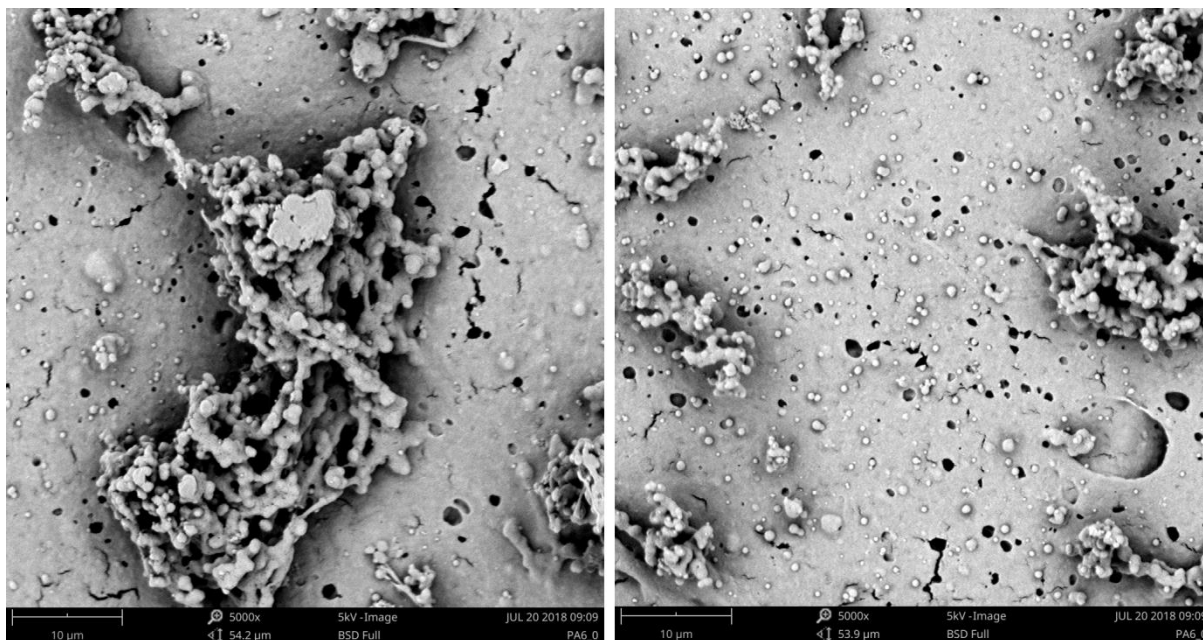


Obr. 32 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 500x, 1000x

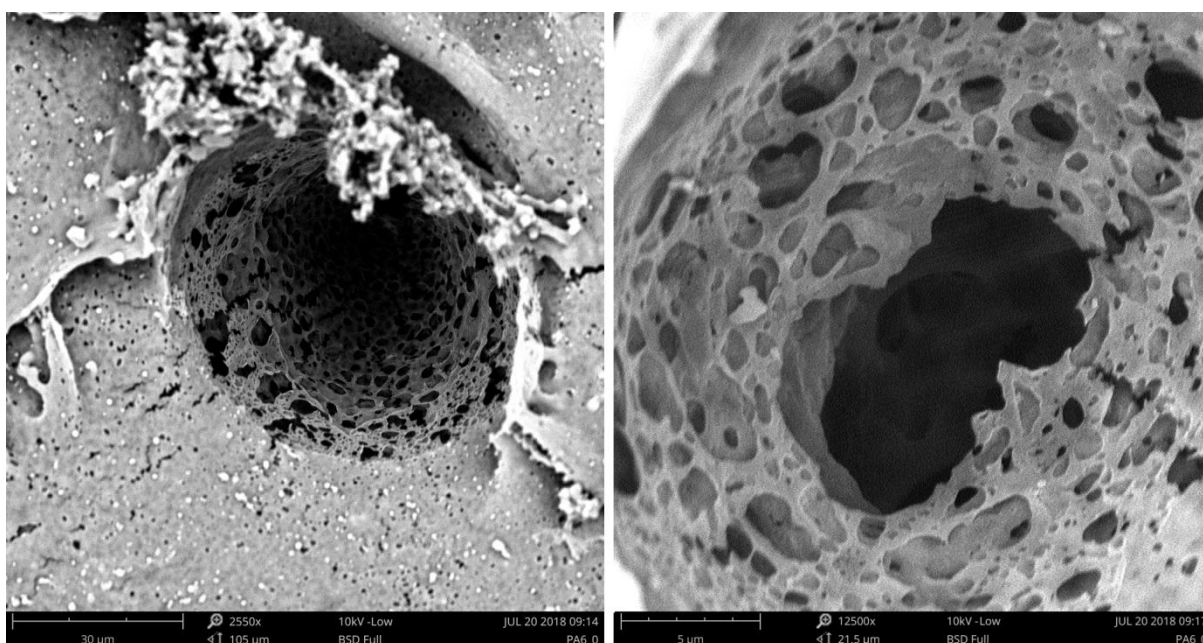
Povrch vzorku po selektivním leptání obsahoval velké množství reziduí po leptání a následném čistění, viz Obr. 32. Některé zbytky se nachází na strukturách vycházejících z neodleptaného povrchu. To by mohlo znamenat, že jsou tyto zbytky drženy pozůstatky původních uspořádaných struktur PA 6, které nebyly selektivním leptáním úplně poškozeny. Celkově je struktura výrazně porézní.

Na povrchu je také patrné množství děr přibližně válcových tvarů s prasklinami kolem ústí, na Obr. 32 označeno bílým kruhem. Tyto praskliny mohou být

důsledkem samovolného pukání, které vzniklo díky uvolnění vnitřního pnutí v agresivním prostředí leptacího činidla. Vnitřní pnutí je způsobeno vlivem objemových změn, ke kterým dochází při chladnutí taveniny [22]. Blížejší přiblížení popsaných jevů je patrné při větším zvětšení, viz Obr. 33.



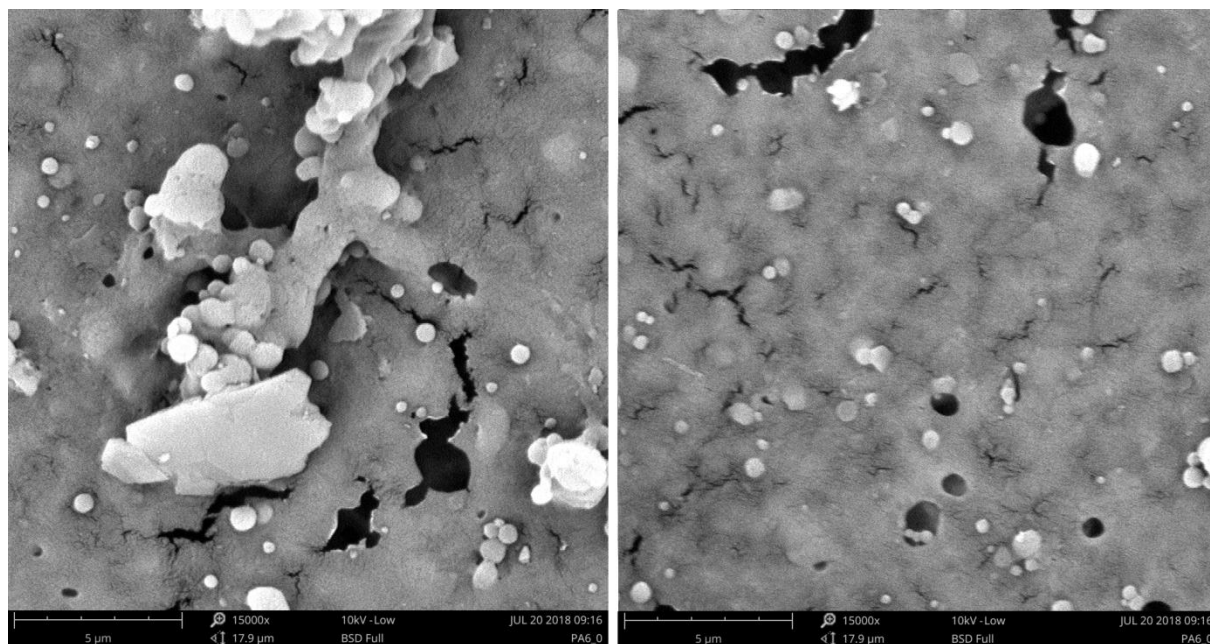
Obr. 33 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 5000x



Obr. 34 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 2550x, 12500x

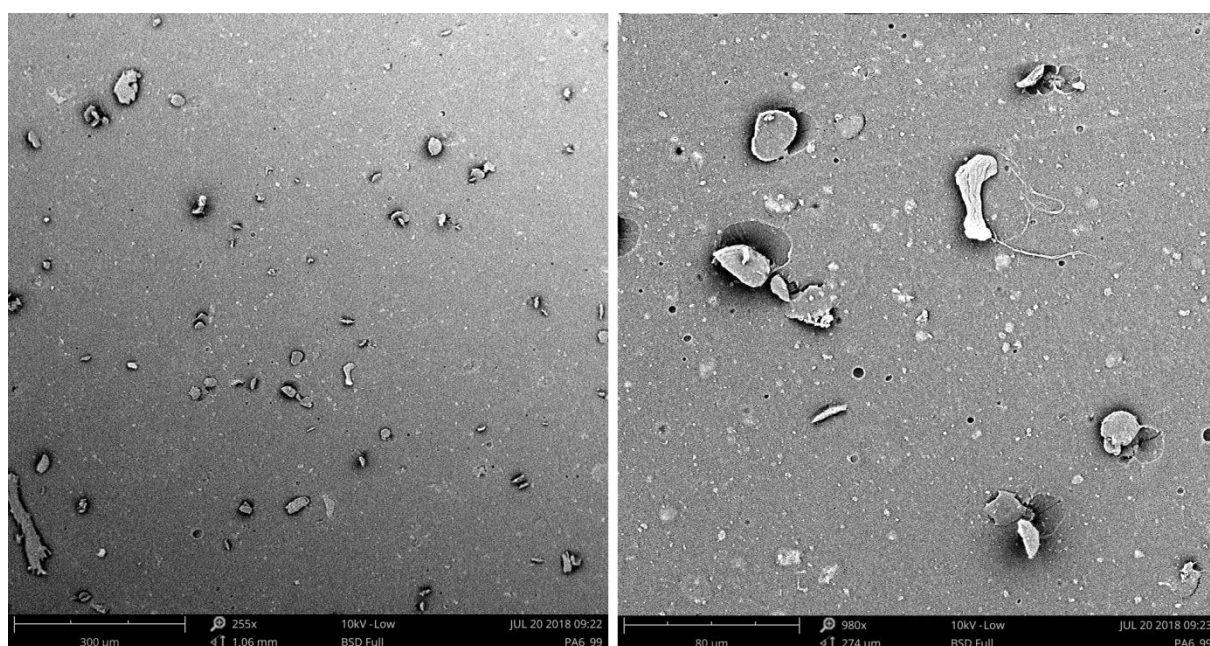
Dutiny na Obr. 34 (přibližně 55 x 75 μm) je možné přisoudit odleptané amorfní struktuře PA 6, případně nějaké přísadě, která by byla při odleptávání odstraněna a měla trubkový či válcový tvar. Může se také jednat o dutinu vzniklou vlivem nesprávných procesních parametrů, nebo velkým rozdílem mezi teplotní roztažností taveniny a pevného polymeru, která bývá eliminována

dotlakem při vstřikování. Rozměry bývají menší než 0,1 mm [22]. Vnitřní povrch dutiny je degradován použitým selektivním leptacím činidlem, které způsobilo poréznost povrchu.



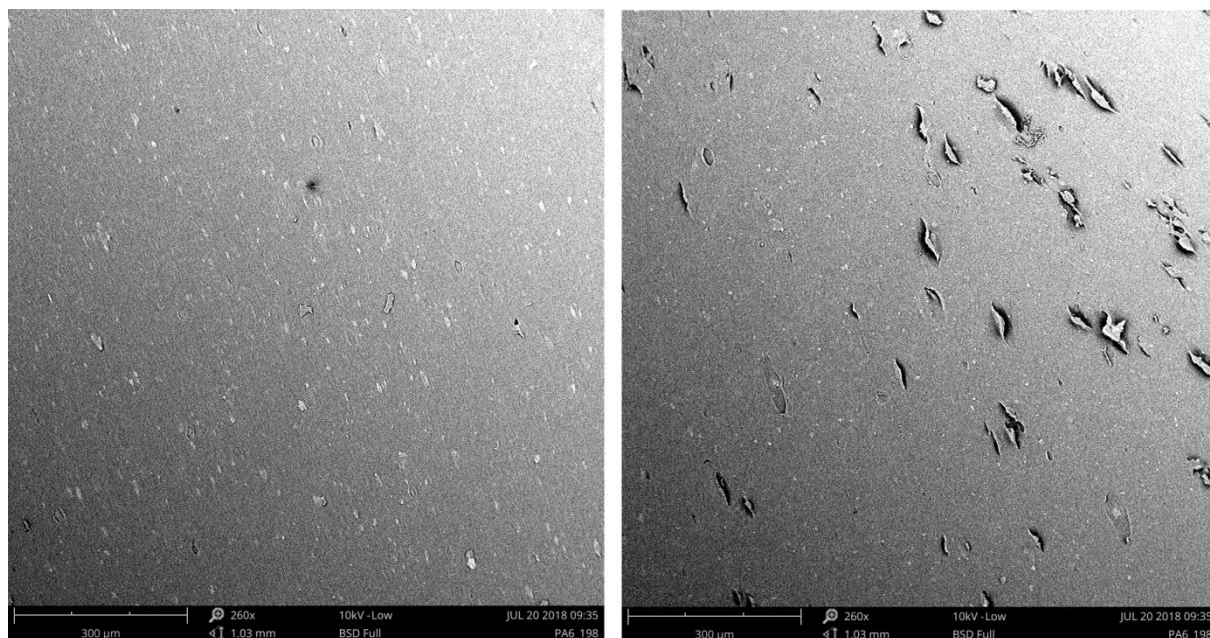
Obr. 35 – SEM povrch neozářeného PA 6 – 15000x

Na povrchu vzorku je také patrné velmi malé množství zřejmě anorganických vrstevnatých přísad, Obr. 35. Na povrchu nebyly pozorovány uspořádané struktury patřící PA 6, což je v souladu s nízkou mírou krystalinity potvrzenou metodami RTG difrakce, DSC i hustotních měření a patrně související s efektem transkrystalizace.



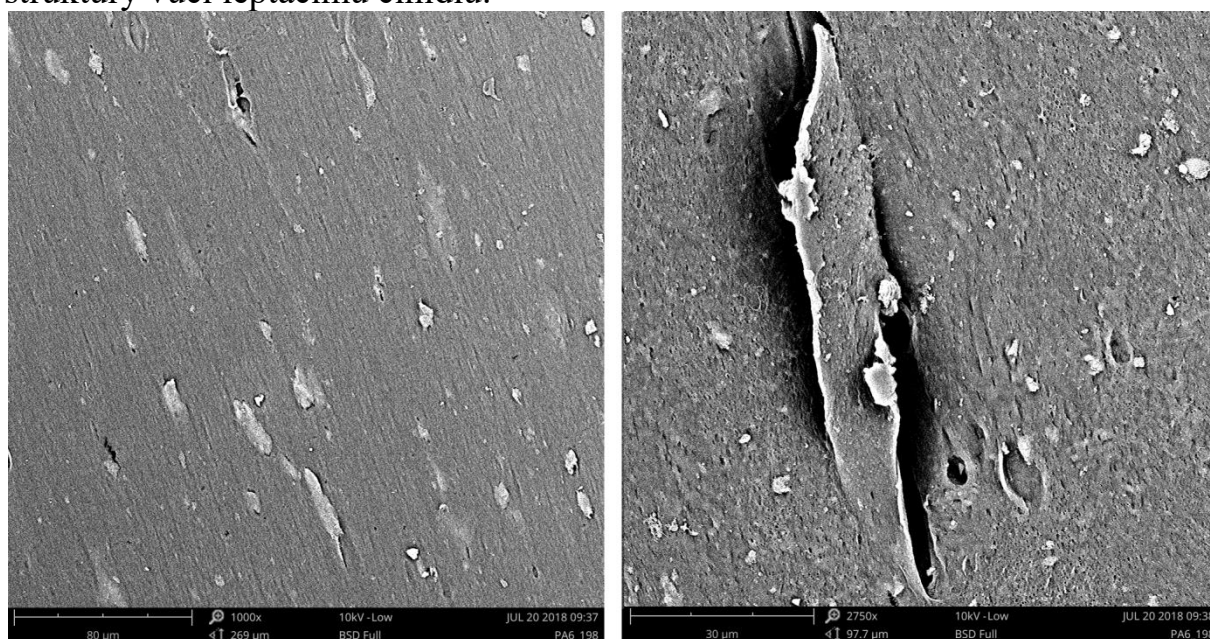
Obr. 36 – SEM povrch PA 6 99kGy – 255x, 980x

U ozářeného polyamidu 6 dávkou 99 kGy je patrný výrazný úbytek reziduí řetězců po leptání i nižší počet dutin a tedy došlo k zpevnění povrchu vzorku v důsledku síťování vlivem ionizačního ozáření. Zesíťovaný povrch vykazoval výrazně vyšší míru odolnosti vůči zvolené metodě selektivního leptání než neozářený vzorek. To naznačují viditelné stopy po vstřikovávání na povrchu, viz Obr. 36. Opět nejsou patrné náznaky uspořádaných struktur PA 6.



Obr. 37 – SEM povrch PA 6 198kGy – 260x

V případě vzorku ozářeného 198 kGy jsou patrné náznaky lamelárního uspořádání v důsledku orientace řetězců při vstřikovávání (Obr. 37 a Obr. 38). Tato struktura zůstala zachována v důsledku vyšší odolnosti zesíťované struktury vůči leptacímu činidlu.

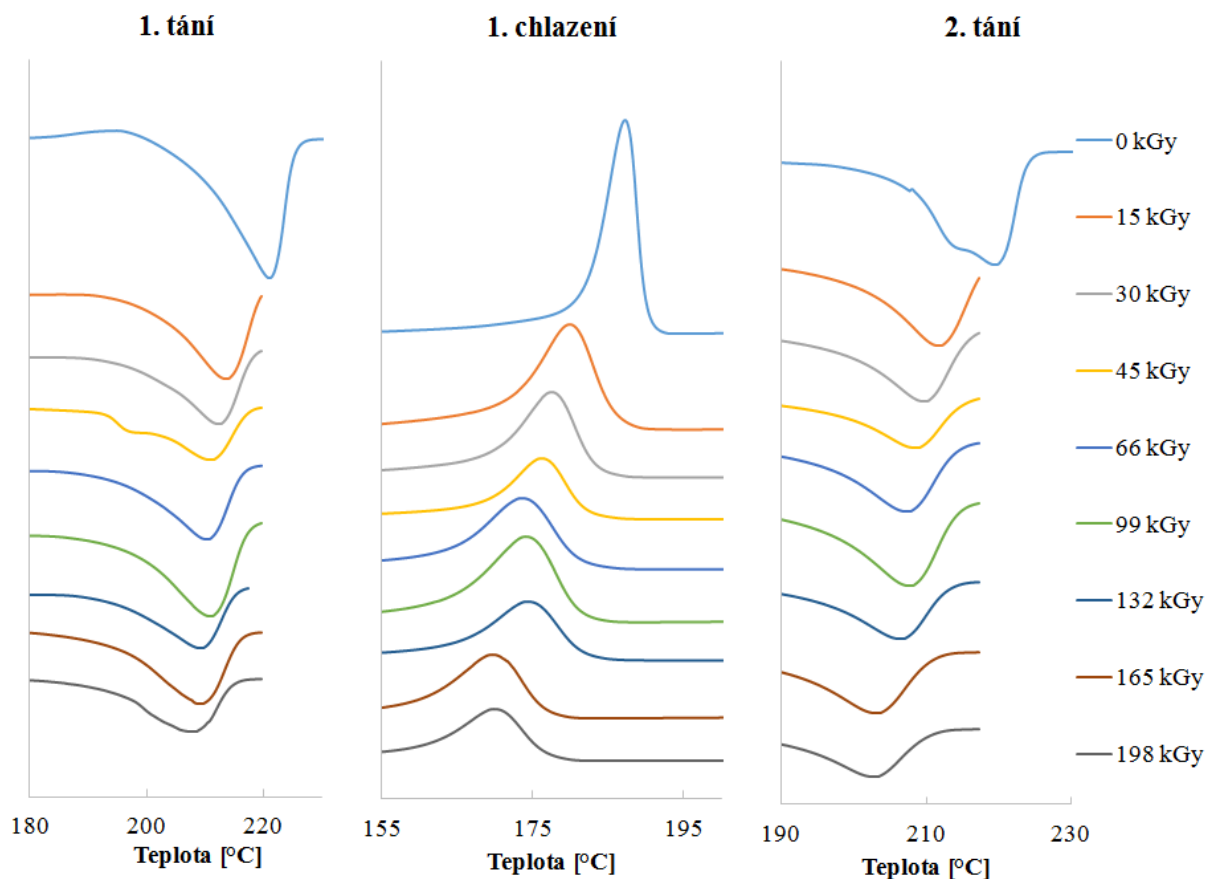


Obr. 38 – SEM povrch PA 6 198kGy – 1000x, 2750x



## 19.7 Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC

Diferenciální kompenzační kalorimetrií byl sledován vliv ozáření na teplotu tání a teplotu krystalizace u polyamidu 6. Teplota tání 220,8 °C neozářeného vzorku odpovídá přítomnosti  $\alpha 1$  fáze PA 6 [33].



Obr. 39 – Posun píků  $T_m$  a  $T_c$  u vzorku PA 6

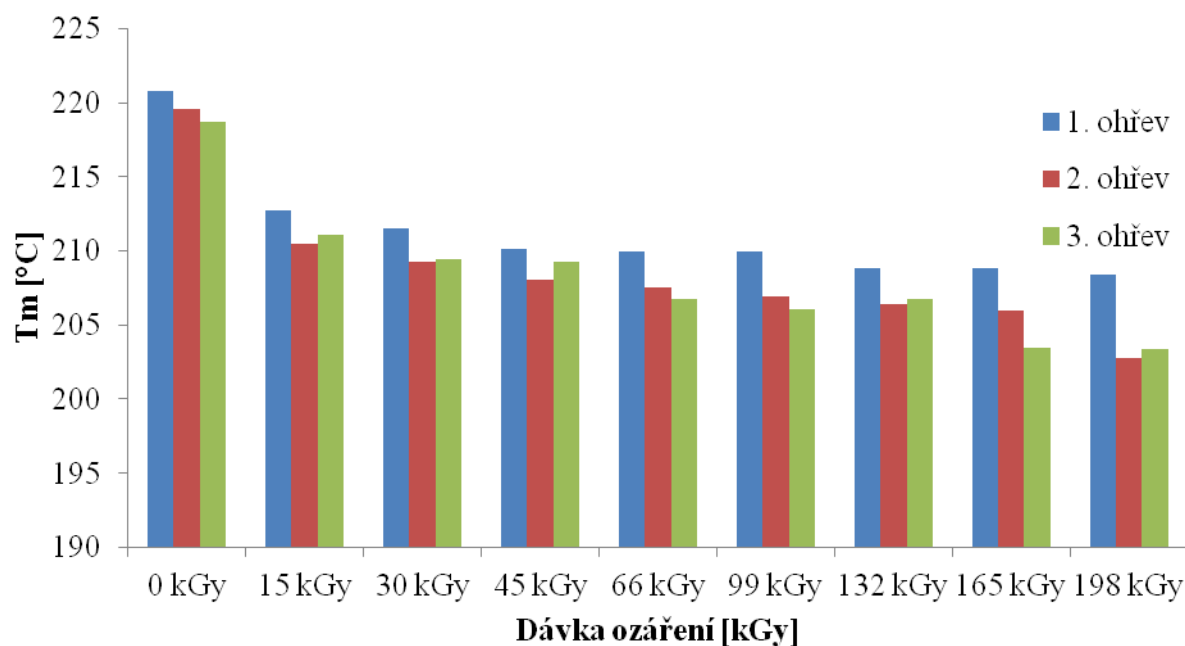
Pro výpočet krystalinity byla použita fúzní entalpie pro krystalickou fázi  $\Delta H_{\text{KRYS TAL}} = 185,5 \text{ J/g}$  [91], [42]. Krystalinita neozářeného vzorku byla 25,6 %, což je v souladu s výsledky RTG analýzy i hustotních měření, jak je patrné z Tab. 9. Odlišná absolutní hodnota je způsobena odlišným fyzikálním principem měření. Teplota tání (o 15 °C v případě 3. tavení) a krystalizace (cca o 17 °C) výrazně poklesla u ozářených vzorků, stejně jako krystalinita (cca o 8% v případě 3. tavení) v porovnání s neozářeným vzorkem, viz Obr. 39 a Obr. 40. V souladu s těmito jevy došlo k snížení píků a k jejich rozšíření. Toto značí, že poklesla kvalita a velikost krystalitů. Pravděpodobně síťovací reakce proběhla jak v amorfní fázi, tak také na povrchu krystalitů. Opakovaným tavením ubýval počet nukleačních zárodků, a tedy klesala  $T_m$  i krystalinita. Jelikož se molekulární modifikace vyvolané ionizačním zářením projevují zejména v amorfních oblastech, při nízkých dávkách záření by měl být pokles teploty tání a snížení krystalinity zanedbatelné, ovšem i u vzorku ozářeného minimální dávkou 15 kGy se již pokles krystalinity i teploty tání projevil.

Přítomnost kratších řetězců vzniklých při degradaci polymerů, která se u metody DSC projeví vytvořením menších píků při nižších teplotách, nebyla u materiálu PA 6 pozorována.

Tab. 9 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_{DSC}$  – PA 6

Dávka ozáření [kGy]	0	15	33	45	66	99	132	165	198
$X_{DSC}$ [%] $\pm 1\%$	25,68	17,88	18,82	16,74	17,96	18,01	18,53	17,32	17,53

\*rameno 207,05 °C

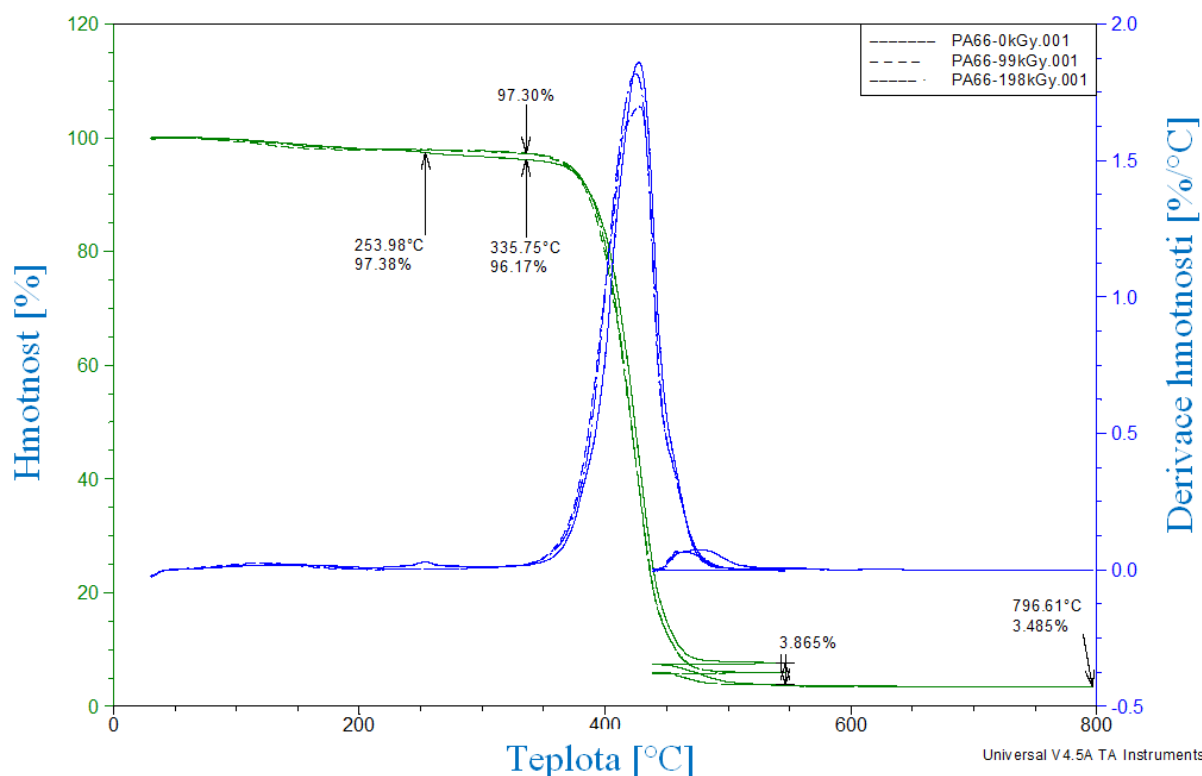


Obr. 40 – Závislost  $T_m$  na dávce ozáření – PA 6

## 19.8 Termogravimetrická analýza – TGA

Při termogravimetrické analýze PA 6 dochází 215 °C k malému úbytku hmotnosti v případě neozářeného vzorku. U ozářených materiálů tento jev nebyl pozorován. Při 328 °C začíná proces termodegradace ve všech typech vzorků. Z 95 % hmotnosti vzorku zdegraduje 88,3 %, tedy cca 88,3 % vzorku činí polymerní řetězce. Voda plus nízemolekulární organické sloučeniny uvolňující se při teplotách do 328°C tvoří kolem 5 %. Vytvoření polymerní sítě upevní cca 1,4 % nízkomolekulárních organických látek. Sazí je v černém vzorku 3,02 % a výsledné bílé popeloviny anorganického původu se nerozkládají do teploty 796 °C, je 3,7 %, jak je patrné z Obr. 41.

Vieira a kol. [92] mají za to, že tepelná degradace na vzduchu nastane nejdříve rozštěpením polymerních řetězce v místě nejslabších vazeb C-N a C(O)-NH.



Obr. 41 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 6

## 19.9 Hustota

Hustota stanovená v etanolu ukázala, v souladu s výsledky DSC pokles se zvyšující se dávkou ozáření, viz Tab. 10. Jelikož FTIR analýza nepotvrdila výrazné zkracování polymerních řetězců, lze nižší hodnoty hustoty připsat vlivu poklesu uspořádanosti materiálů vlivem radiačního síťování, které primárně proběhlo v amorfní fázi. Hodnoty použité pro stanovení hustoty a krystalinity byly: hustota amorfní fáze  $1100 \text{ kg/m}^3$ , hustota krystalické fáze  $1230 \text{ kg/m}^3$ , hustota etanolu při  $22,2^\circ\text{C}$   $786,27 \text{ kg/m}^3$ . [30]

Tab. 10 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_p$  – PA 6

Dávka ozáření [kGy]	0	15	33	45	66	99	132	165	198
$\rho$ [ $\text{kg/m}^3$ ] $\pm 1\%$	997,5122	997,1731	997,1722	997,1725	997,1722	997,1705	997,1711	997,1705	997,1707
$X_p$ [%] $\pm 1\%$	27,34757	27,24158	27,24130	27,24140	27,24131	27,24079	27,24098	27,24077	27,24086

## 19.10 Sušení

Nasákavost závisí na hustotě a krystalinitě materiálu a také na poměru objemu a povrchu ( $\omega$ ). Nasákavost krom jiného je podmíněna přítomností vodíkových můstků, dále děr a prasklin. Obsah vody ve vzorcích na volném vzduchu nebyl výrazně odlišný vlivem dávky ozáření, viz Tab. 11. Při máčení ve vodě se tento rozdíl zvětšil, nicméně protože se nepotvrdilo, že došlo k rovnovážnému nasáknutí, nelze proto hmotností procento vody brát jako maximální hodnotu nasycení vodou. Větší nasákavost může značit více možných míst vhodných pro vznik vodíkových můstků. Toto může být zapříčiněno zabudováním částí

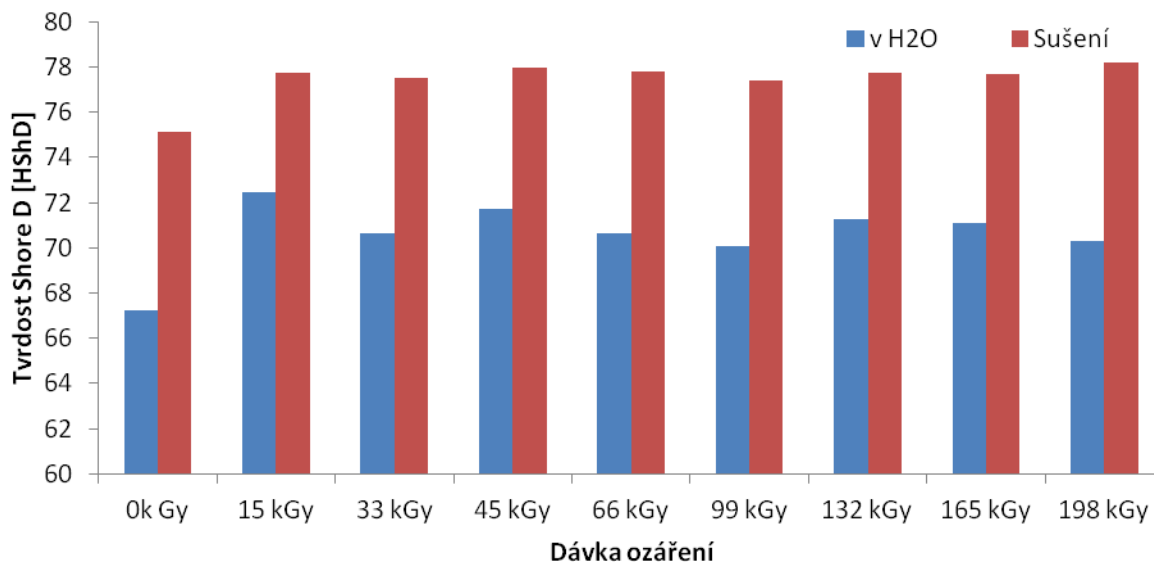
polyfunkčního monomeru do polymerní sítě. Nasákavost by se dále mohla zkoušet pod vyšším tlakem pro zjištění dopadu na polymerní síť.

Tab. 11 – Obsah vody – PA 6

Vzorek č:		PA6 - obsah vody [hm.%]								
Metoda	Čas [h]:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
		0k Gy	15 kGy	33 kGy	45 kGy	66 kGy	99 kGy	132 kGy	165 kGy	198 kGy
Výchozí	0	0,971275	0,957837	0,952948	0,951591	0,860444	0,939663	0,928544	0,899995	0,960127
v H <sub>2</sub> O	24	2,103844	1,838474	1,798449	1,829724	1,694640	1,800496	1,784623	1,702964	1,817510
Sušení	8,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\omega$ [mm <sup>-1</sup> ]		3,80	3,75	3,71	3,73	1,28	3,63	3,59	3,54	3,76

## 19.11 Tvrdość Shore D

Tvrdość Shore D vysušeného neozářeného vzorku byla o cca 3 HShD nižší než u sušených ozářených vzorků. Stejný trend byl patrný i u nasáknutých vzorků. Hodnota tvrdości Shore D byla v případě sušených vzorků vždy vyšší, jak je patrné z Obr. 42 (o cca 5 – 8 HShD) v důsledku změkčovacích účinků molekul vody v sušených vzorcích, které snáze difundovaly skrz větší množství amorfních oblastí vzniklých vlivem radiačního síťování, jak potvrdily DSC a hustotní měření. Tvrdość, stejně jako ostatní mechanické vlastnosti primárně závisí na délce polymerních řetězců a procentu krystalické fáze. Vytvoření chemických vazeb mezi řetězci polymerů (síťování), stejně jako zvýšení uspořádanosti materiálu, omezí pohyblivost řetězců i jejich pohyblivost, což se projeví zvýšením tvrdości. Mechanické chování ozářených materiálů je dále odrazem případného zkracování řetězců, větvení či síťování. [30]

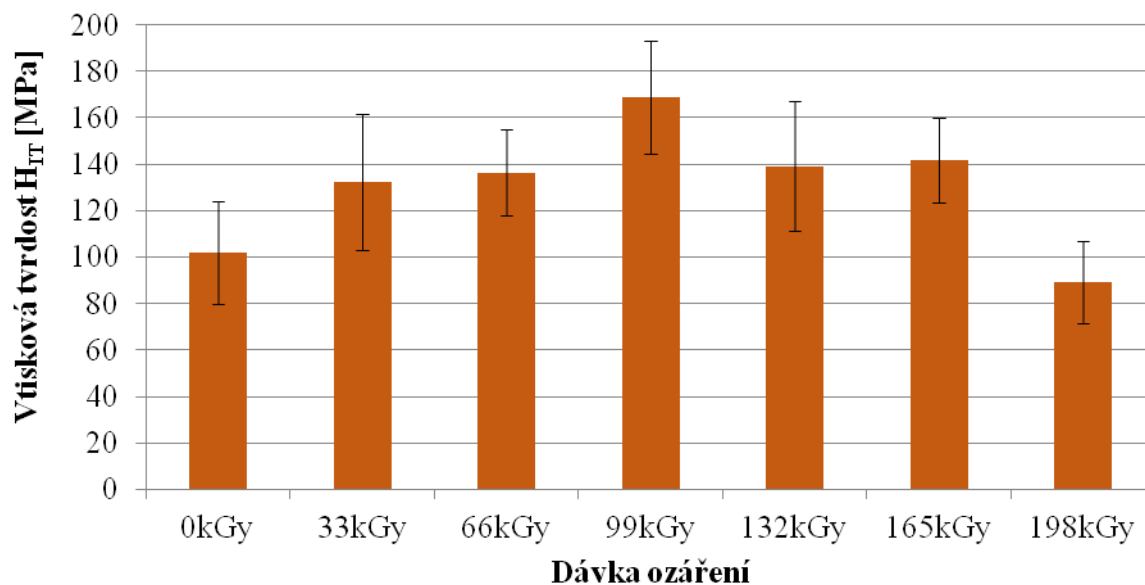


Obr. 42 – Závislost tvrdości Shore D na dávce ozáření – PA 6

## 19.12 Instrumentovaná zkouška tvrdości DSI

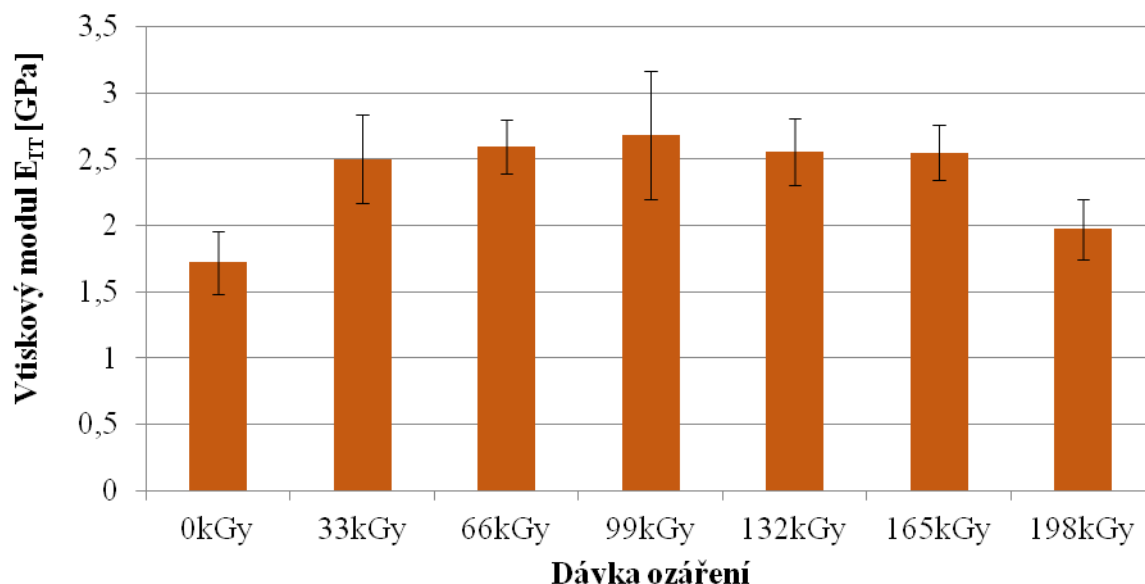
Z výsledků měření nanotvrdości PA 6 vyplynulo, že nejvyšší hodnoty vtiskové tvrdości testované povrchové vrstvy byly zjištěny u PA 6 ozářeného dávkou beta záření 99 kGy. Naopak nejmenší hodnoty vtiskové tvrdości testované povrchové vrstvy bylo dosaženo u neozářeného PA 6. Nárůst vtiskové tvrdości u PA 6

ozářeného dávkou 99 kGy v porovnání s neozářeným PA 6 byl 68 %, jak je patrné z Obr. 43.



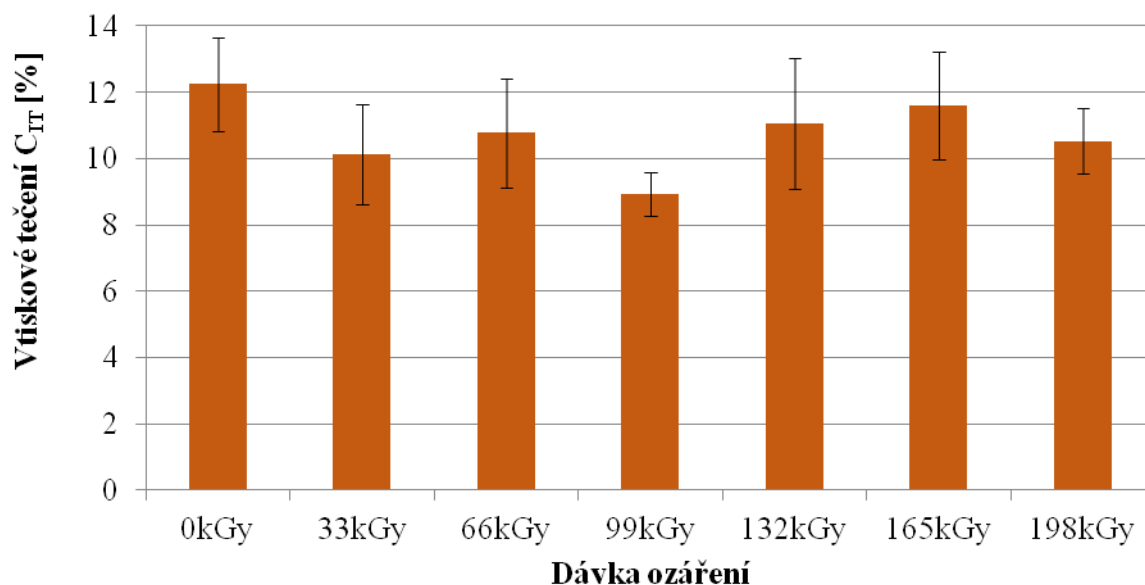
Obr. 43 – Vtisková tvrdost – PA6

Nanotuhost testované povrchové vrstvy PA 6, reprezentované vtiskovým modulem pružnosti byla naměřena nejvyšší u PA 6 ozářeného dávkou beta záření 99 kGy. Naopak nejmenší hodnota nanotuhosti PA 6 byla zjištěna u neozářeného PA 6, jak je patrné z Obr. 44.



Obr. 44 – Vtiskový modul – PA6

Odolnost testované povrchové vrstvy PA 6 proti vznikaní indentoru při konstantním zatížení v průběhu času reprezentuje vtiskový kríp. Nejvyšší hodnota vtiskového krípu testované povrchové vrstvy PA 6 byla naměřena u neozářeného zkušební tělesa. Nejmenší hodnotu vtiskového krípu testované povrchové vrstvy PA 6 vykázalo zkušební těleso modifikované dávkou beta záření 99 kGy, jak je patrné z Obr. 45.

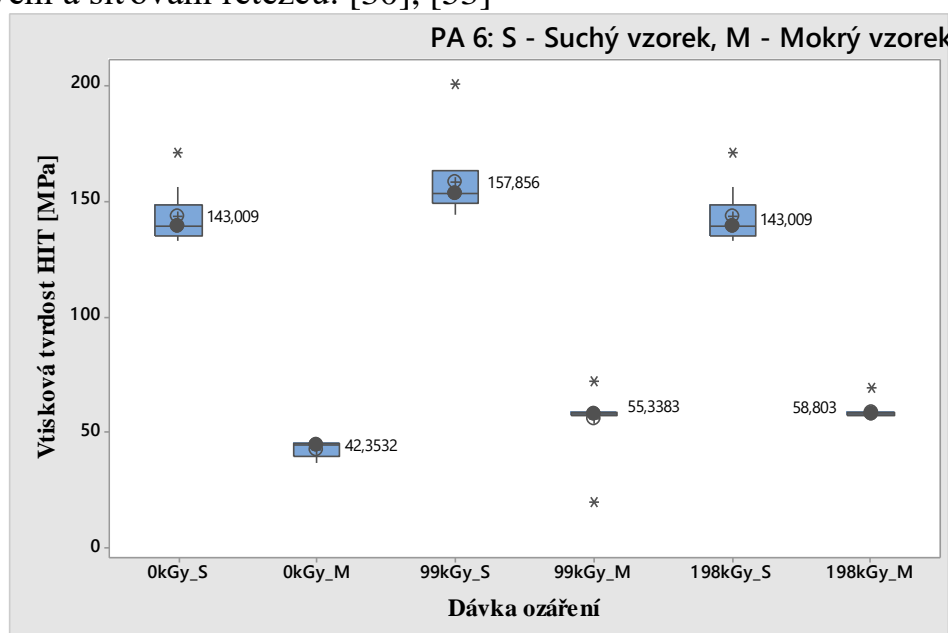


Obr. 45 – Vtiskové tečení – PA6

### 19.13 Instrumentovaná zkoušky mikrotvrdomosti DSI

Měření vtiskové mikrotvrdomosti PA 6 potvrdilo pro mokrý vzorek zvýšení hodnoty vtiskové mikrotvrdomosti u vzorku ozářeného dávkou 99 kGy o 9 MPa. U suchého vzorku byla dosažena mírně větší hodnota u vzorku ozářeného dávkou 198 kGy. Jak je patrné z Obr. 46, měření obsahovalo i řadu odchýlených hodnot, což vypovídá o nehomogenosti povrchu.

Vyšší tvrdost stejných suchých vzorků naměřené při hloubce vtisku 18,48  $\mu\text{m}$  (mikrotvrdomost) než u hloubky vtisku 4,321  $\mu\text{m}$  (nanotvrdomost) vypovídá o nejednotné molekulární modifikaci způsobené ozářením na vzduchu, kdy na povrchu materiálu dochází k větší oxidační degradaci, zatímco ve hmotě probíhá více větvení a síťování řetězců. [30], [53]

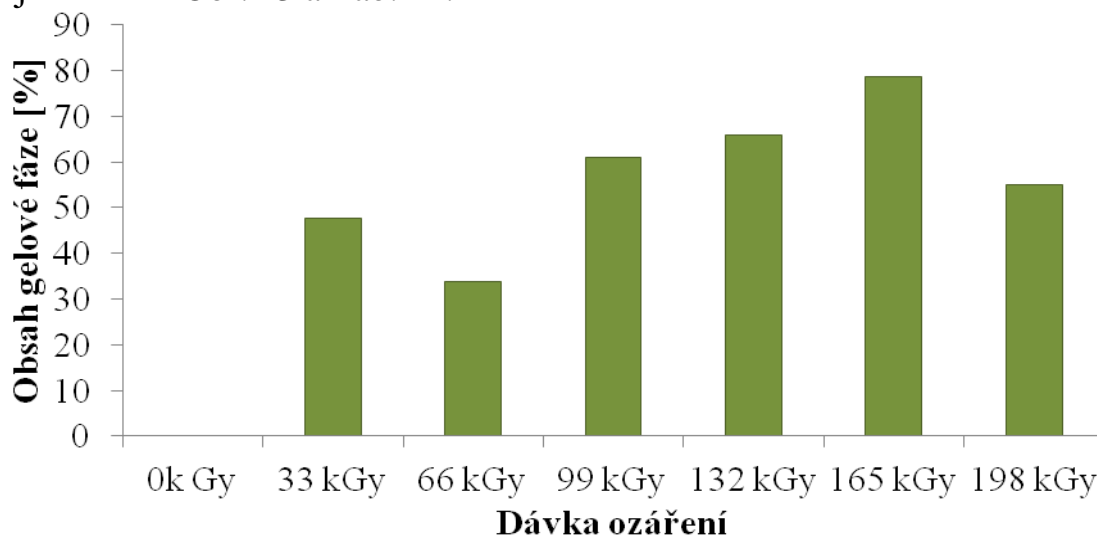


Obr. 46 – Vtisková tvrdost pro sušený a mokrý vzorek – PA 6

## 20 POLYAMID 6.6

### 20.1 Stanovení obsahu gelu

Výsledkem analýzy bylo stanovení obsahu gelové fáze ve vzorku polyamidu 6.6. V případě neozářeného vzorku došlo ke kompletnímu rozpuštění polymeru v jeho rozpouštědle stejně jako u polyamidu 6. Se vzrůstající dávkou radiačního ozáření došlo k růstu obsahu gelové fáze. Nejvyšší procento gelové fáze, tedy nejvyšší stupeň zesíťování vykazoval polyamid 6.6 ozářený dávkou 165 kGy, což je vidět na Obr. 43 a Tab. 12.



Obr. 47 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření PA 6.6

Tab. 12 – Obsah gelové fáze – PA 6.6

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
Obsah gelové fáze [%]	0,0	47,0	35,2	56,6	61,2	68,4	57,3

### 20.2 Splitting index – SI

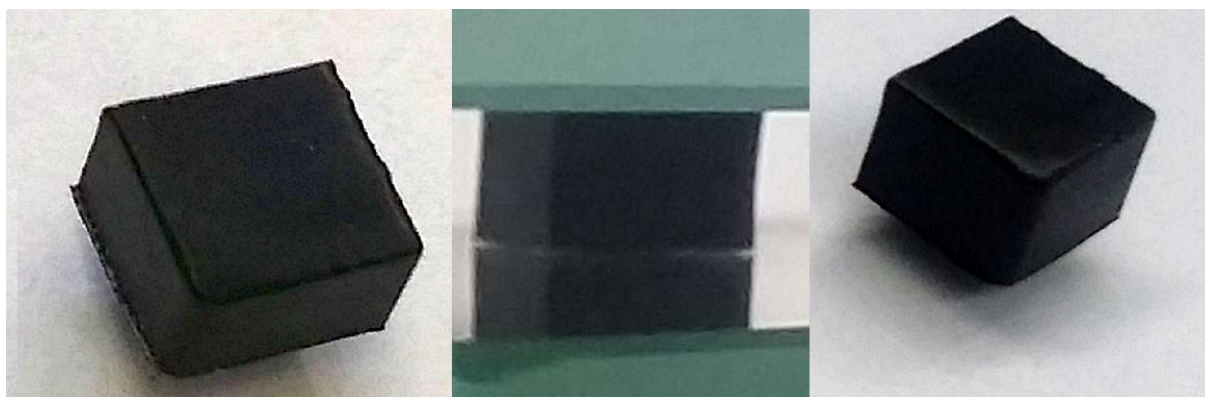
Charakterizace tokových vlastností metodou Splitting index bylo provedeno na topném bloku lisu s nastavení teploty  $290\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  se závažím 100 g na 3 stejné vzorky po dobu 10 minut. Při prvním experimentu s využitím vzorků uložených při vzdušné vlhkosti byly pozorovány bubliny vzniklé díky přítomnosti páry ve vzorku. Proto byly pro následující experiment připraveny vzorky vysušené v sušárně po dobu 20 h, parametry zachycuje Tab. 13. Neozářený vzorek při zvolených podmínkách tál a změnil svoji plochu o 1456% (145,6 x), viz Obr. 48. I v tomto případě byla přítomny bubliny nízkovroucích přísad či monomerů, ale v menším množství než u PA 6. Při zvolené teplotě tavení již začalo docházet k degradaci, jak ukazují hnědé okraje. V souladu s výsledky stanovení obsahu gelu se ozářené vzorky vlivem zesíťované struktury netavily, Obr. 49.

Tab. 13 – Spliting index PA 6.6

Materiál:	PA 6.6		
Dávka ozáření:	0 kGy	99 kGy	198 kGy
Teplota [°C]	290	290	290
S0[mm <sup>2</sup> ]	25	25	25
S1[mm <sup>2</sup> ]	>364	25	25
SI [%]	1456	0	0



Obr. 48 – Neozářený PA 6.6 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut



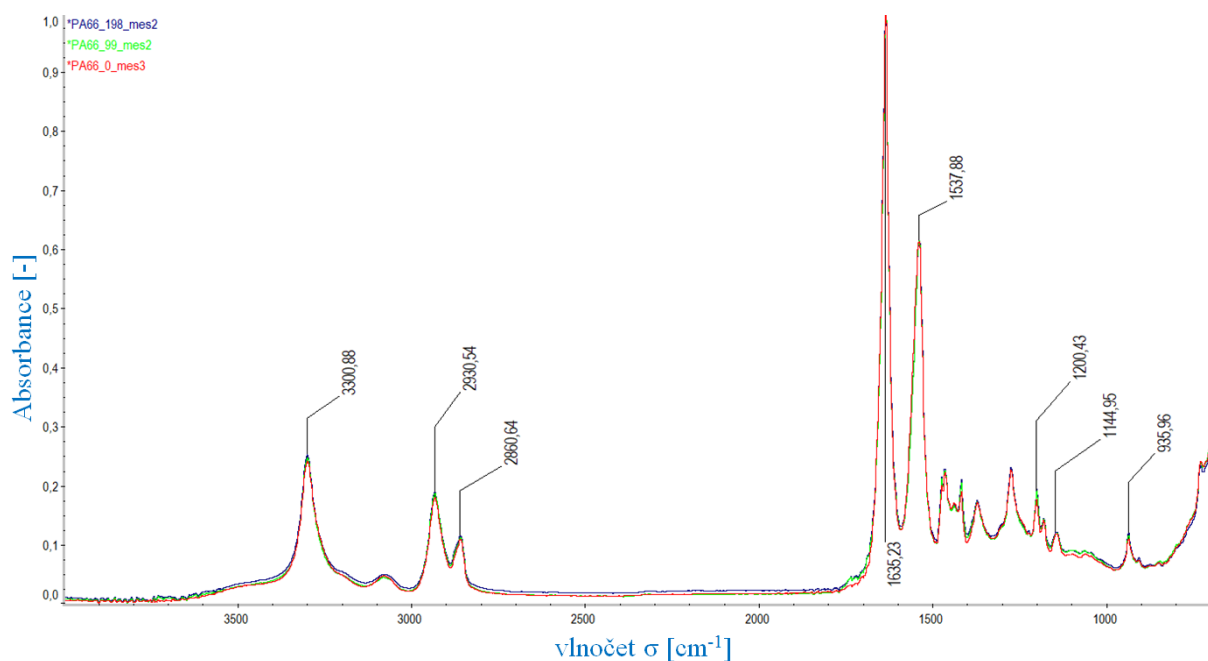
Obr. 49 – PA 6.6 ozářený 99 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min

### 20.3 Infračervená spektroskopie – FTIR

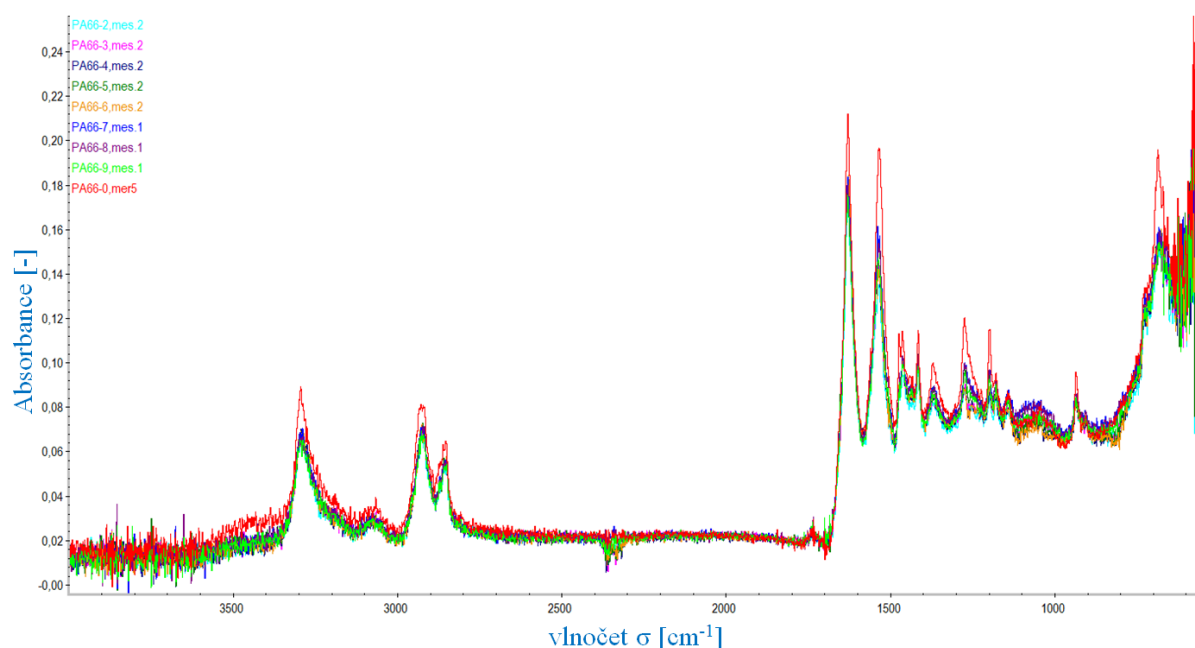
Mezi infračervenými spektry ozářených a neozářeného vzorku PA 6.6 byly pozorovány minimální změny, viz Obr. 50 a Obr. 51. Pás  $1144\text{ cm}^{-1}$  přisouzený amorfni fázi a jeho růst dle Pramanika a kol. [8] značí tvorbu defektů v amorfni fázi, což se u zkoumaných ozářených vzorků PA 6.6 neprojevílo. Pásky  $935$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  dle [8] značí rozpad řetězců, který se děje zejména v krystalické fázi, tvoří se defekty krystalů a snižuje se krystalinita. V případě zde zkoumaných vzorků však tyto pásky mírně rostly, což lze vysvětlit tím, že nekvalitní krystality se rozpadly na amorfni fázi a zbylé krystality byly bez defektů i po ozáření. Pás



1537  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá valenční vibraci C-N amidu II ovlivněného vodíkovými můstky a ozářením dochází k zúžení a posunu. Pás 1635  $\text{cm}^{-1}$  připisovaný valenční vibraci C=O amidu I též ovlivněného vodíkovými můstky zůstává s ozářením stejný a pás 3303  $\text{cm}^{-1}$  je projevem valenční vibrace N-H amidu v polyamidu 6.6 ovlivněného vodíkovými můstky. N-H vazby tvoří vodíkové můstky s C=O skupinami sousedních řetězců polyamidu, tedy pásy okolo 3300  $\text{cm}^{-1}$  jsou velmi citlivé na změny vodíkových můstků. V analyzovaných vzorcích absorbance tohoto pásu rostla s ozářením. Pásky 2860  $\text{cm}^{-1}$  a 2930  $\text{cm}^{-1}$  jsou znakem asymetrických a symetrických vibrací  $\text{CH}_2$  vazeb. [8]



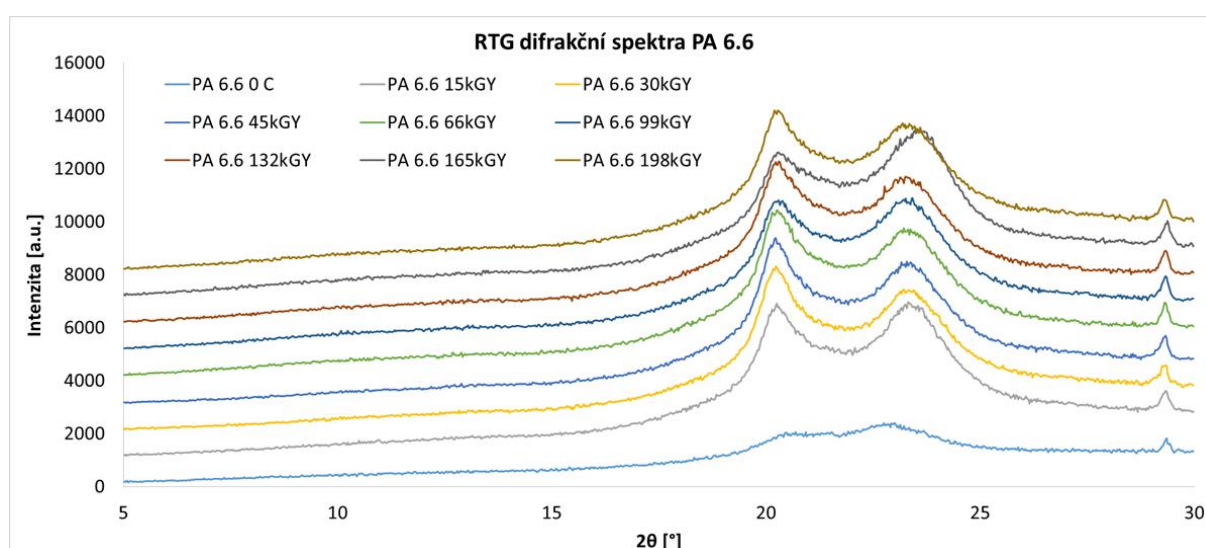
Obr. 50 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 6.6



Obr. 51 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 6.6

## 20.4 Výsledky širokouhlé rentgenové difrakce

Odezva povrchové tenké vrstvy ozářeného a neozářeného polyamidu 6.6 při širokouhlé rentgenové difrakci ukázala na pokles krystalinity s rostoucí dávkou ozáření, jak ilustruje Tab. 14. Zkoumaný PA 6.6 vykazoval nízkou míru uspořádanosti (24,5 – 26.5 %), což je důsledek transkrystalizace při procesu vstřikování [22]. Poloha a šířka píků intenzity na  $20,5^\circ$  a  $23,0^\circ$   $2\theta$  se nezměnila, a dle Guerrini a kol. [93] odpovídají převážné fázi  $\alpha$ , což je patrné z Obr. 52. Pozorovaná monoklinická struktura vypovídá o průběhu krystalizace z taveniny při vyšších teplotách. [78] CPI byl v případě neozářeného vzorku 0,73 a s dávkou ozáření vzrůstal. Poměr dvou hlavních píků byl v rozmezí 0,86 – 0,87. Výraznější pík v oblasti kolem  $29,3^\circ$   $2\theta$ , stejně jako v případě polyamidu 6, připisujeme použité černé přísadě, nejspíše sazím.



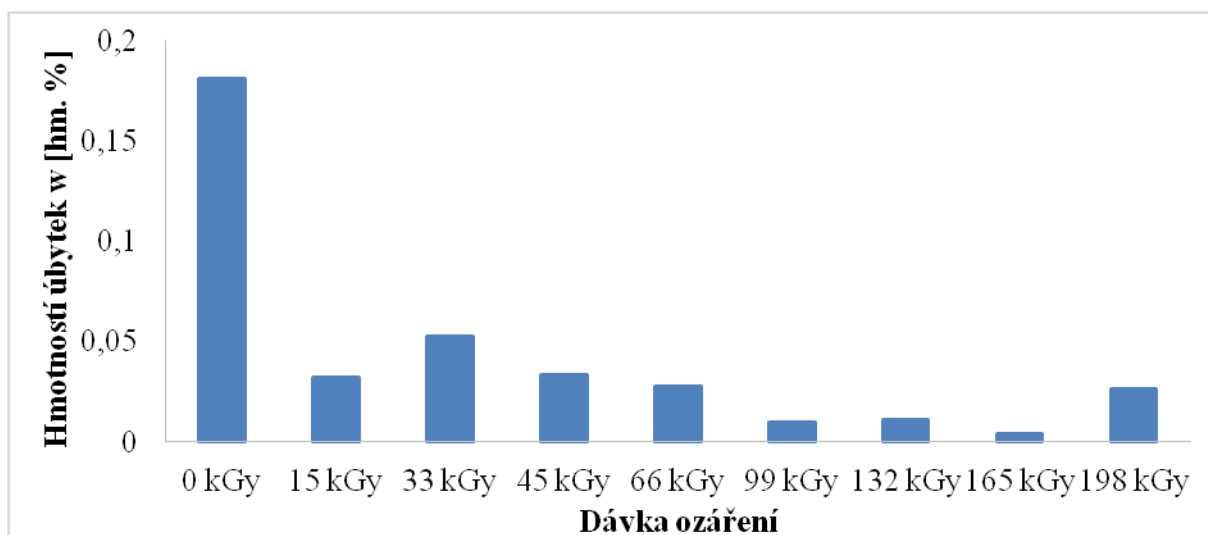
Obr. 52 – RTG difrakční spektrum – PA6.6

Tab. 14 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 6.6

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
X <sub>X-ray</sub> [%] ±1%	23,76	21,53	19,40	20,99	19,99	20,62	19,28

## 20.5 Selektivní leptání

Neozářený vzorek PA 6.6 vykazoval nejvyšší hmotnostní úbytek po selektivním leptání, jak dokládá Obr. 53. Zároveň také z původní černé barvy získal světle šedý odstín, což značí, že byly odleptány a odstraněny částice černé přísady. Radiační síťování významně zvýšilo odolnost PA 6.6 proti leptacímu činidlu. PA 6.6, stejně jako PA 6, obsahuje poměrně velké množství nejslabších C–N a C(O)–NH skupin v řetězci, které jsou náchylné k různým typům degradace.

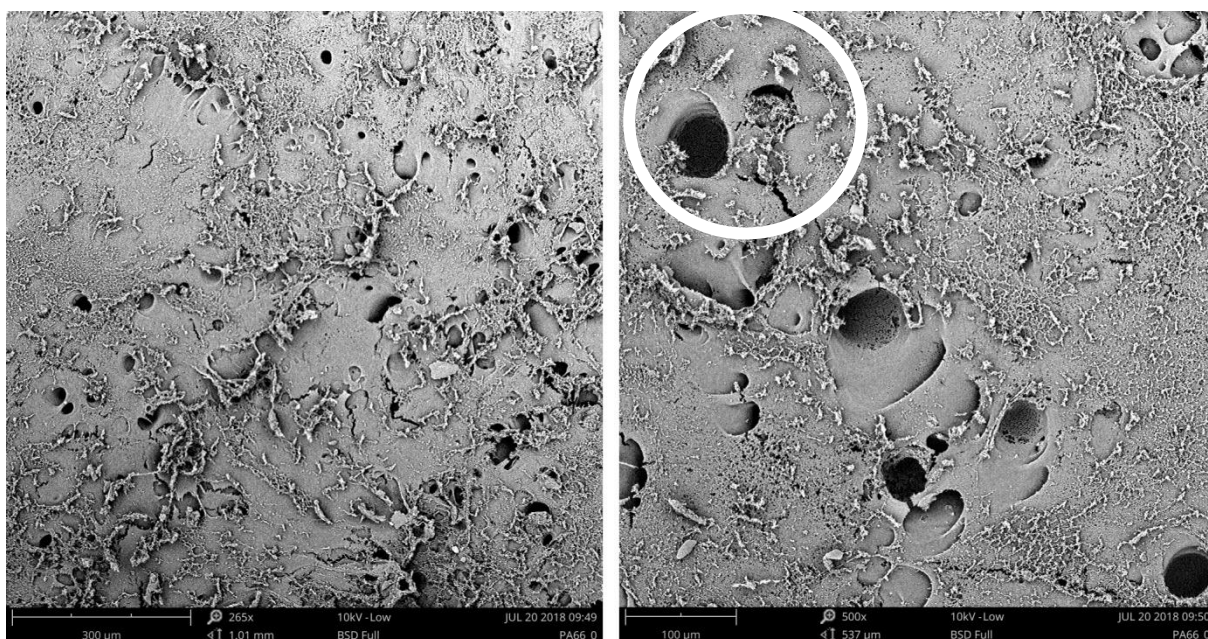


Obr. 53 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA6.6

## 20.6 Rastrovací elektronový mikroskop – SEM

Rastrovacím elektronovým mikroskopem byla zkoumána struktura ozářeného polyamidu 6.6 po selektivním leptání a kolmém naprášení kovového povlaku.

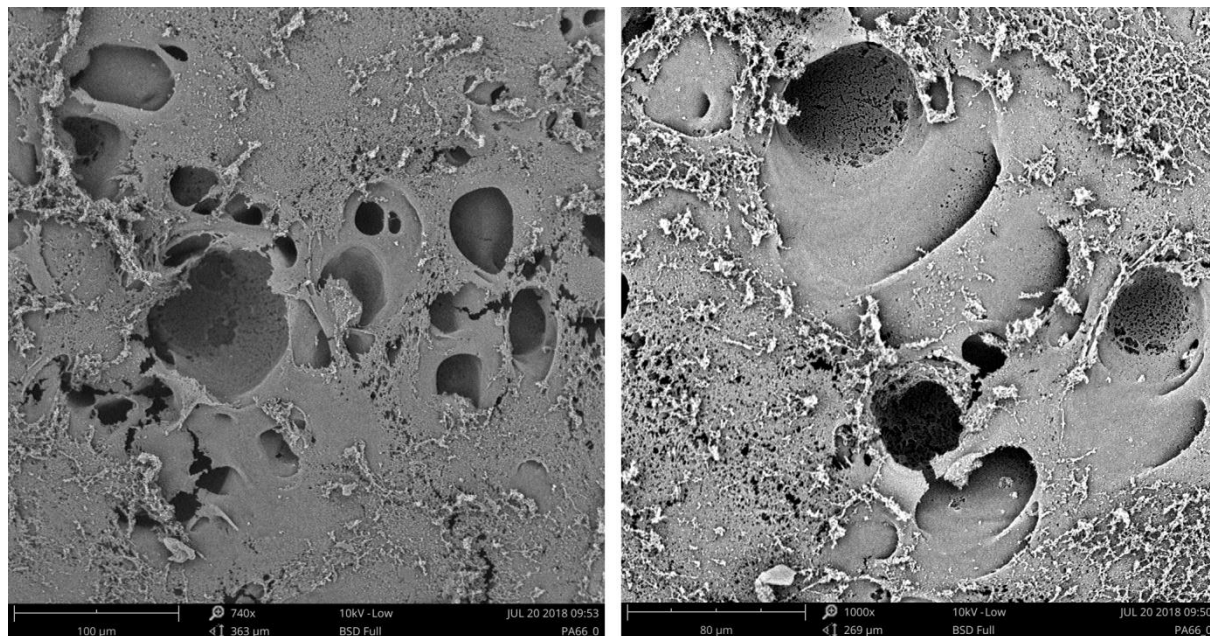
Na povrchu je patrné množství děr podobných válcovitým tvarům s prasklinami kolem ústí stejně jako v případě polyamidu 6, označeno bílým kruhem na Obr. 54. Tyto praskliny přisuzujeme důsledku samovolného pukání, které vzniklo díky uvolnění vnitřního pnutí v agresivním prostředí leptacího činidla. [22] Bližší přiblížení popsanych jevů je patrné při větším zvětšení, viz Obr. 55.



Obr. 54 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 265x, 500x

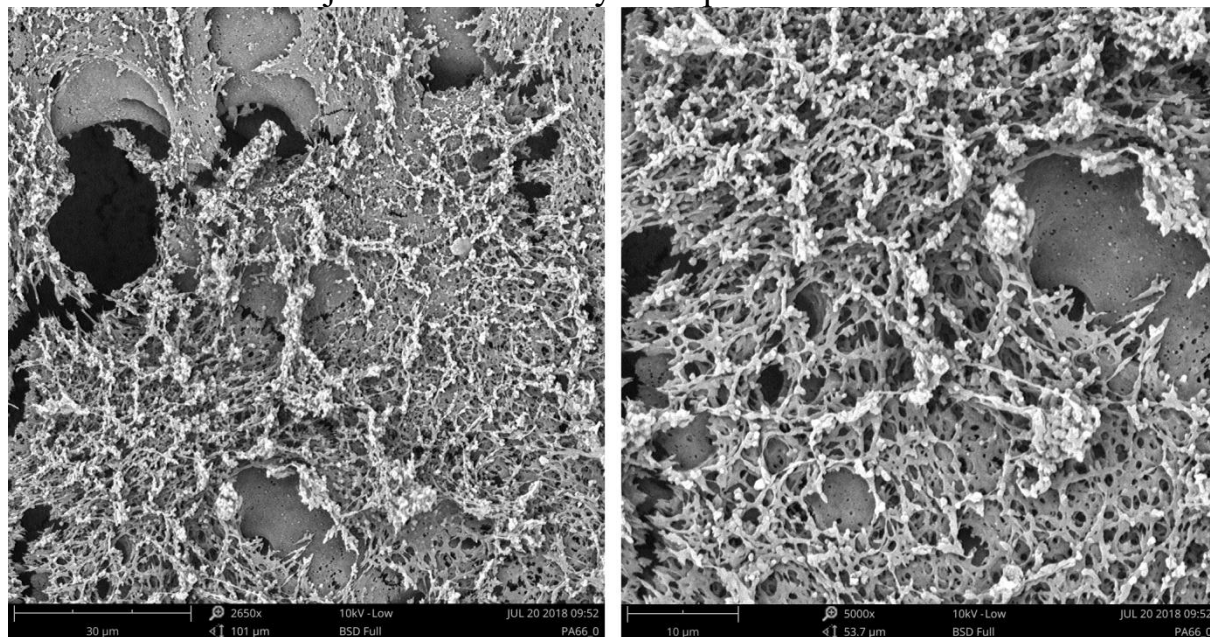
Dutiny na Obr. 54 (přibližně 60 x 70 μm) je možné přisoudit odleptané amorfni struktury PA 6.6, případně nějaké přísady, která by byla při odleptávání

odstraněna a měla trubkovitý či válcový tvar. Může se také jednat o dutinu vzniklou vlivem nesprávných procesních parametrů, nebo velkým rozdílem mezi teplotní roztažností taveniny a pevného polymeru, která bývá eliminována dotlakem při vstřikování. Rozměry bývají menší než 0,1 mm. [22] Vnitřní povrch dutiny je degradován použitým selektivním leptacím činidlem, které způsobilo poréznost povrchu.



Obr. 55 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 740x, 1000x

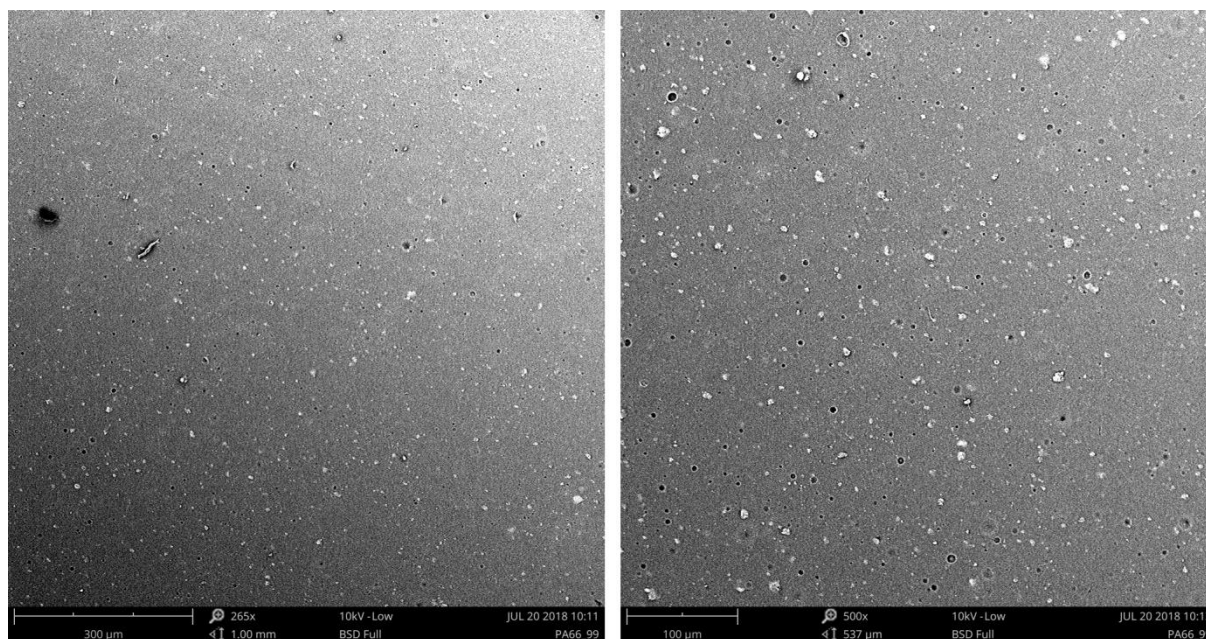
Povrch vzorku obsahoval velké množství reziduí po leptání a následném čištění, viz Obr. 56. Celkově je také struktura výrazně porézní.



Obr. 56 – SEM povrch neozářeného PA 6.6 – 2650x, 5000x

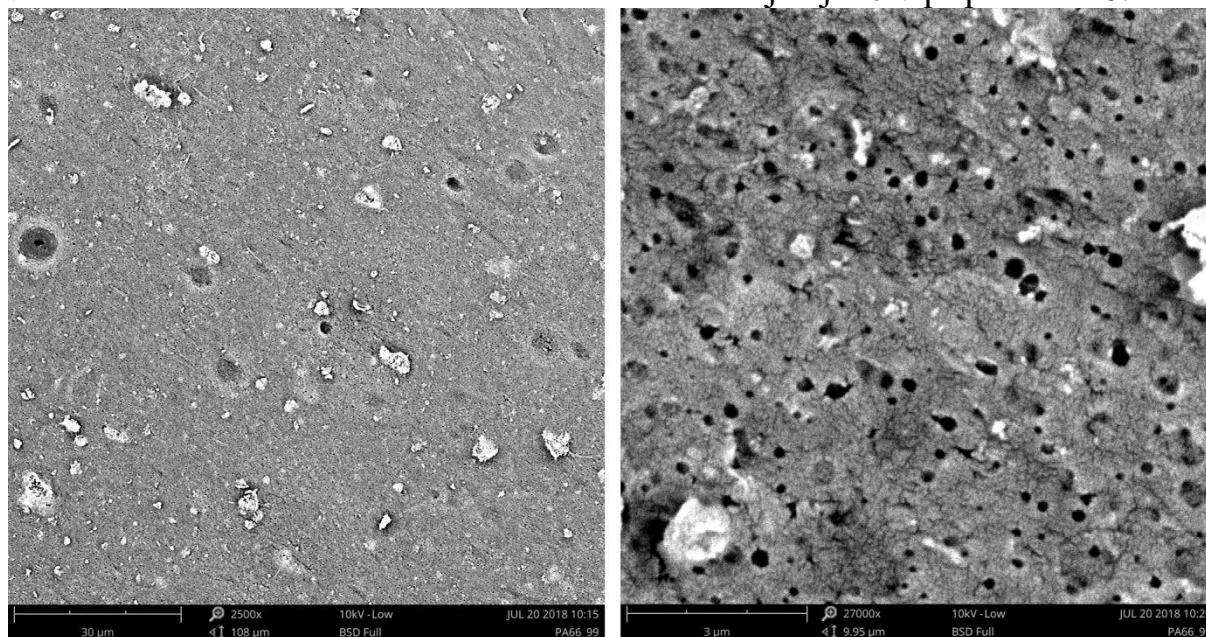
Některé zbytky se nachází na strukturách vycházejících z neodleptaného povrchu stejně jako u PA 6. Pozorované dutiny mohly vzniknout po degradaci nějaké uspořádané vrstevnaté trubice.

Celkově na povrchu neozařeného PA 6.6 nebyly pozorovány uspořádané struktury patřící tomuto polyamidu, což je v souladu s nízkou mírou krystalinity potvrzenou metodami WAXS, DSC i hustotních měření a patrně související s efektem transkrystalizace.



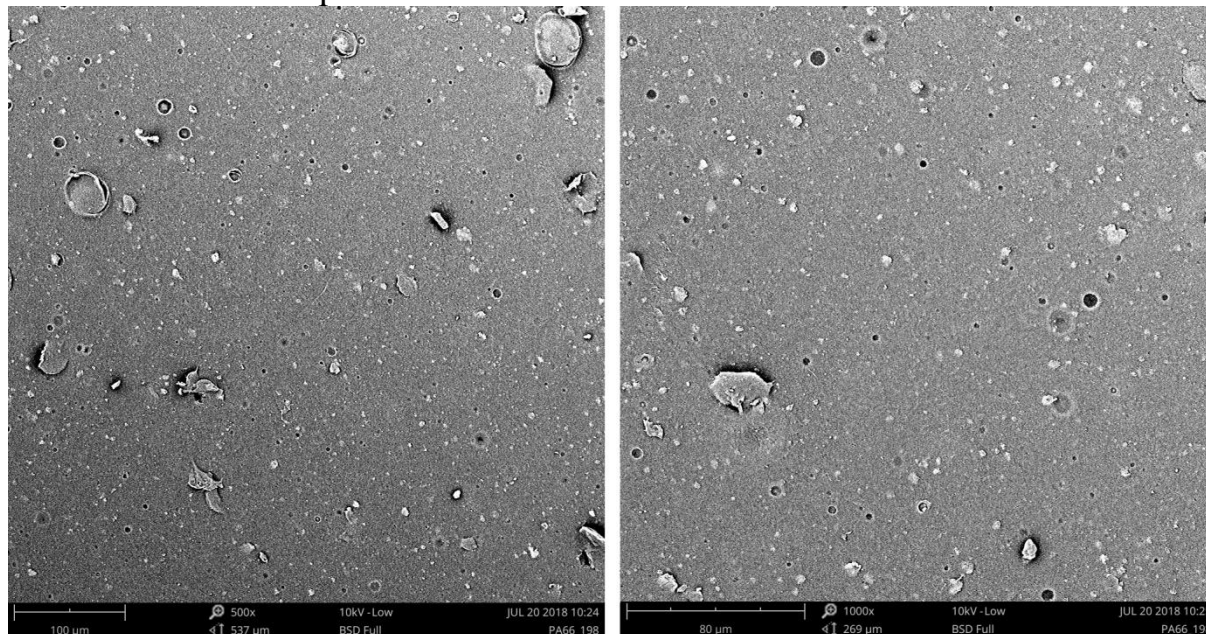
Obr. 57 – SEM povrch PA 6.6 99kGy – 265x, 500x

U ozařeného polyamidu 6.6 dávkou 99 kGy je patrný výrazný úbytek reziduí řetězců po leptání i nižší počet dutin a tedy došlo k zpevnění povrchu vzorku v důsledku síťování vlivem ionizačního ozaření stejně jako v případě PA 6.



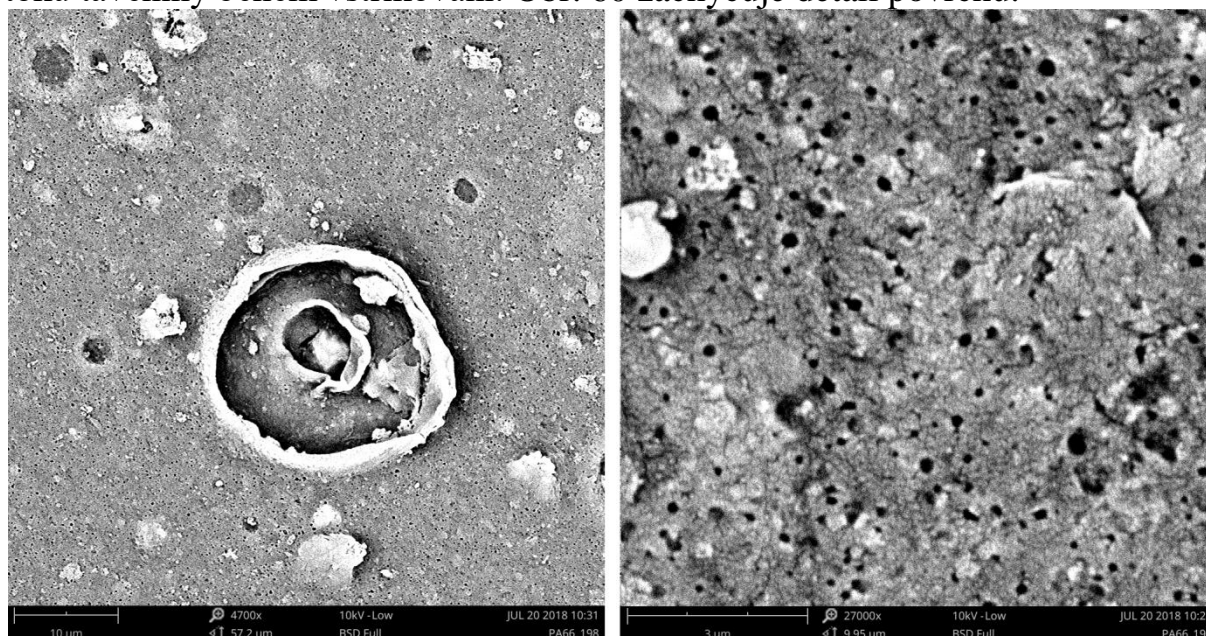
Obr. 58 – SEM povrch PA 6.6 99kGy – 2500x, 27000x

Zesíťovaný povrch vykazoval výrazně vyšší míru odolnosti proti zvolené metodě selektivního leptání než neozářený vzorek. To naznačují viditelné stopy po vstřikování na povrchu, viz Obr. 57a. Opět nejsou patrné náznaky uspořádaných struktur PA 6. Na Obr. 58b jsou zaznamenány pukliny vzniklé uvolněním vnitřního pnutí.



Obr. 59 – SEM povrch PA 6.6 198kGy – 500x, 1000x

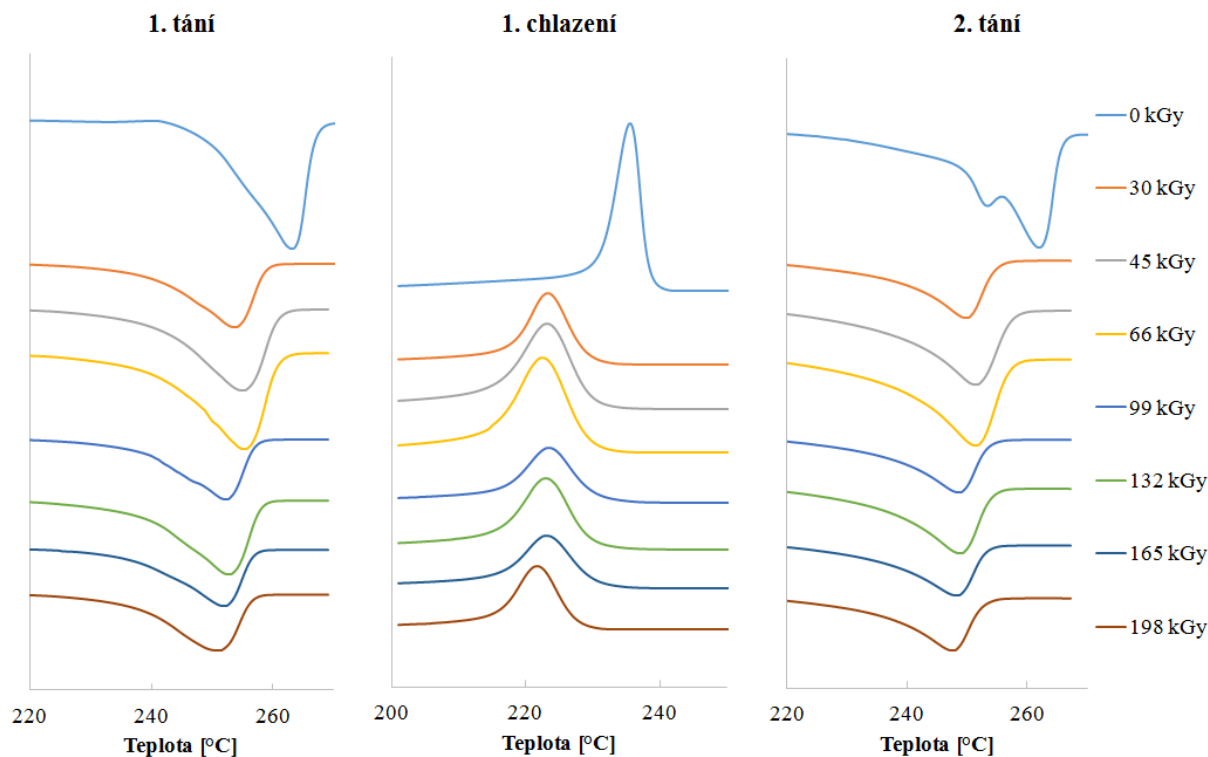
Mezi vzorky ozářenými 99 a 198 kGy nedošlo k výraznější změně povrchové vrstvy a její odolnosti vůči leptacímu činidlu. Na Obr. 59a jsou patrné stopy po toku taveniny během vstřikování. Obr. 60 zachycuje detail povrchu.



Obr. 60 – SEM povrch PA 6.6 198kGy – 4700x, 27000x

## 20.7 Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC

Diferenciální kompenzační kalorimetrií byl sledován vliv ozáření na teplotu tání a teplotu krystalizace u polyamidu 6.6. Teplota tání 265,2 °C neozářeného vzorku odpovídá přítomnosti  $\alpha 1$  fáze PA 6.6 [33].

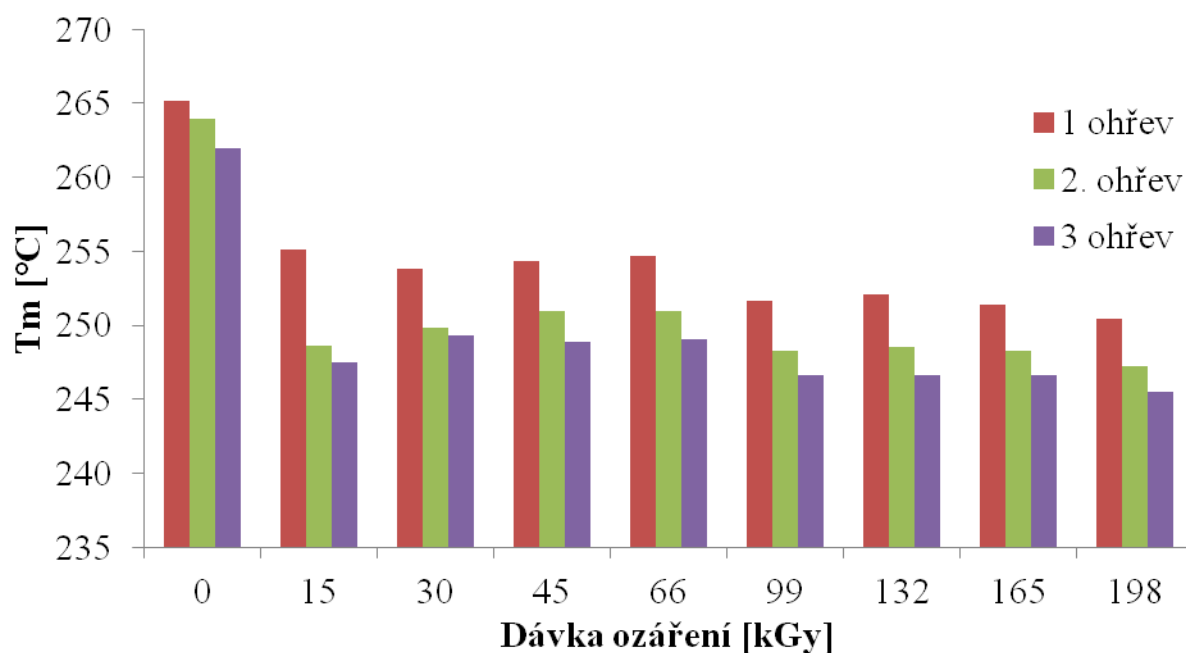


Obr. 61 – Posun píků  $T_m$  a  $T_c$  u vzorku PA 6.6

Pro výpočet krystalinity byla použita fúzní entalpie pro krystalické fáze polyamidu 6.6  $\Delta H_{\text{KRYS TAL}} = 188,28 \text{ J/g}$  [42]. Krystalinita neozářeného vzorku byla 26,6 %, což je v souladu s výsledky WAXS analýzy i hustotních měření. Odlišná absolutní hodnota je způsobena odlišným fyzikálním principem měření. Stejně jako u PA 6 teplota tání (o 10 °C v případě 3. tavení) a krystalizace (cca o 17 °C) poklesla u ozářených vzorků, též krystalinita (cca o 5% v případě 3. tavení) v porovnání s neozářeným vzorkem. Také došlo k poklesu intenzity a rozšíření píků, což značí, že se snížila kvalita a velikost krystalitů díky průběhu síťování jak v amorfni fázi, tak také na povrchu krystalitů. Opakovaným tavením ubýval počet nukleačních zárodků, a tedy klesala  $T_m$  i krystalinita. Ani v materiálu PA 6.6 nebyla pozorována přítomnost menších píků při nižších teplotách daných přítomností kratších řetězců vlivem degradace polymeru.

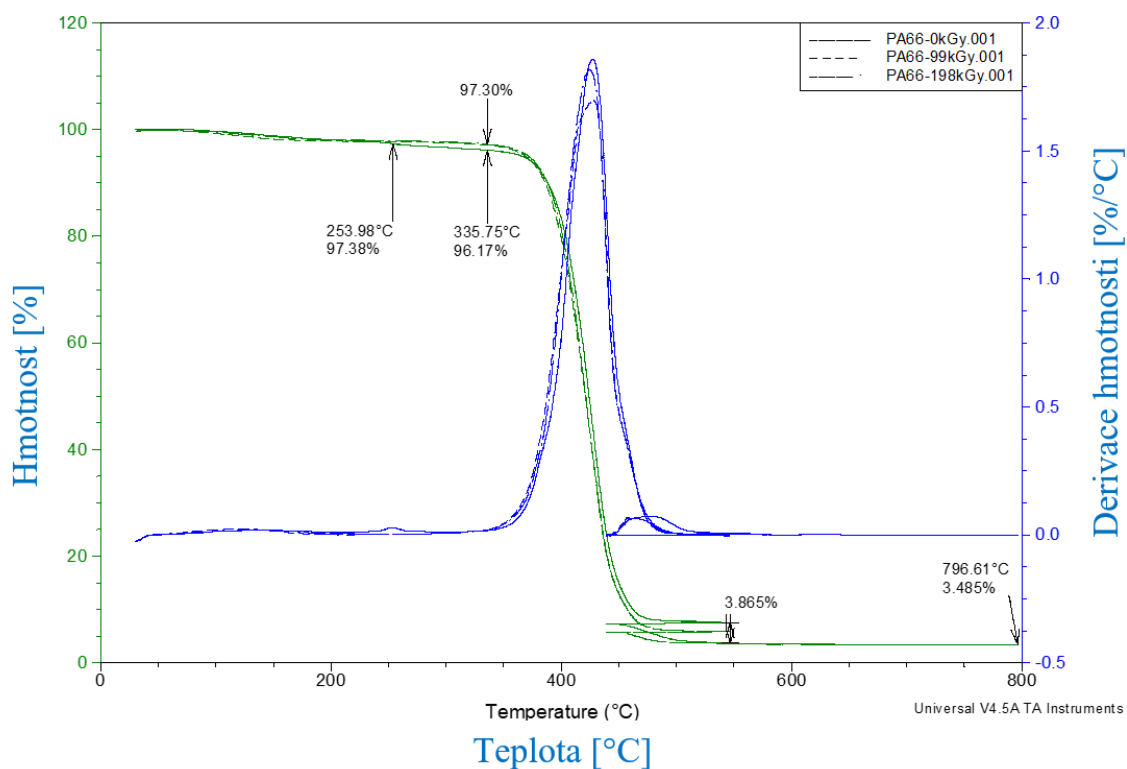
Tab. 15 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_{\text{DSC}} - \text{PA 6.6}$

Dávka ozáření [kGy]	0	15	33	45	66	99	132	165	198
$X_{\text{DSC}} [\%] \pm 1\%$	26,56	24,80	20,99	20,74	21,90	21,37	21,35	20,66	21,72

Obr. 62 – Závislost  $T_m$  na dávce ozáření – PA 6.6

## 20.8 Termogravimetrická analýza – TGA

Z výsledků této analýzy je patrné, že při 254 °C dochází k malému úbytku hmotnosti v případě neozařeného vzorku. U ozářených materiálů nebyl tento jev pozorován, viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Při 335 °C začíná proces termodegradace ve všech typech vzorků. Z 96,2 % hmotnosti vzorku degraduje 96,2 – (3,9 + 3,5) %, tedy cca 89 % vzorku činí polymerní řetězce.



Obr. 63 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 6.6



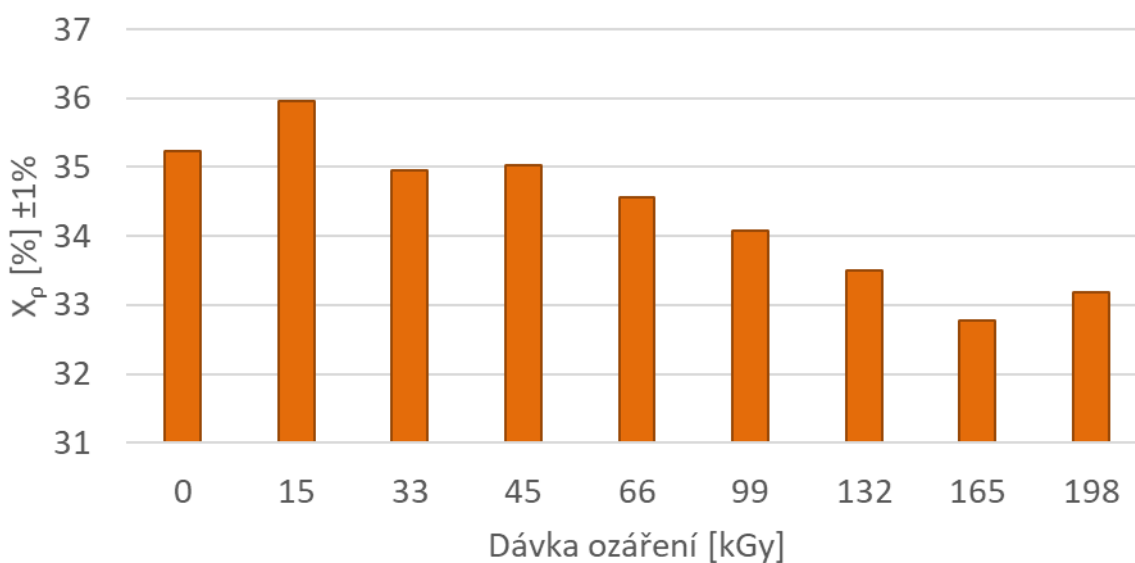
Voda plus nízemolekulární organické sloučeniny uvolňující se při teplotách do 335 °C tvoří kolem 3,8 %. Vytvoření polymerní sítě upevní cca 1,2 % nízkomolekulárních organických látek. Sazí je v černém vzorku 3,9 % a výsledné bílé popeloviny anorganického původu, která se nerozkládá do teploty 796°C, je 3,5 %.

## 20.9 Hustota

Hustota stanovená v etanolu ukázala, v souladu s výsledky DSC i WAXS pokles se zvyšující se dávkou ozáření, jak dokládá **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Hodnoty použité pro výpočet hustoty a krystalinity byly: hustota amorfní fáze 1090 kg/m<sup>3</sup>, hustota krystalické fáze 1240 kg/m<sup>3</sup>, hustota etanolu při 21,9°C 786,61 kg/m<sup>3</sup> [30].

Tab. 16 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_p$  – PA 6.6

Dávka ozáření [kGy]	0	15	33	45	66	99	132	165	198
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ] $\pm 1\%$	1142,8482	1143,9389	1142,4290	1142,5510	1141,8380	1141,1183	1140,2349	1139,1611	1139,7737
$X_p$ [%] $\pm 1\%$	35,23	35,96	34,95	35,03	34,56	34,08	33,49	32,77	33,18



Obr. 64 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_p$  – PA 6.6

## 20.10 Sušení

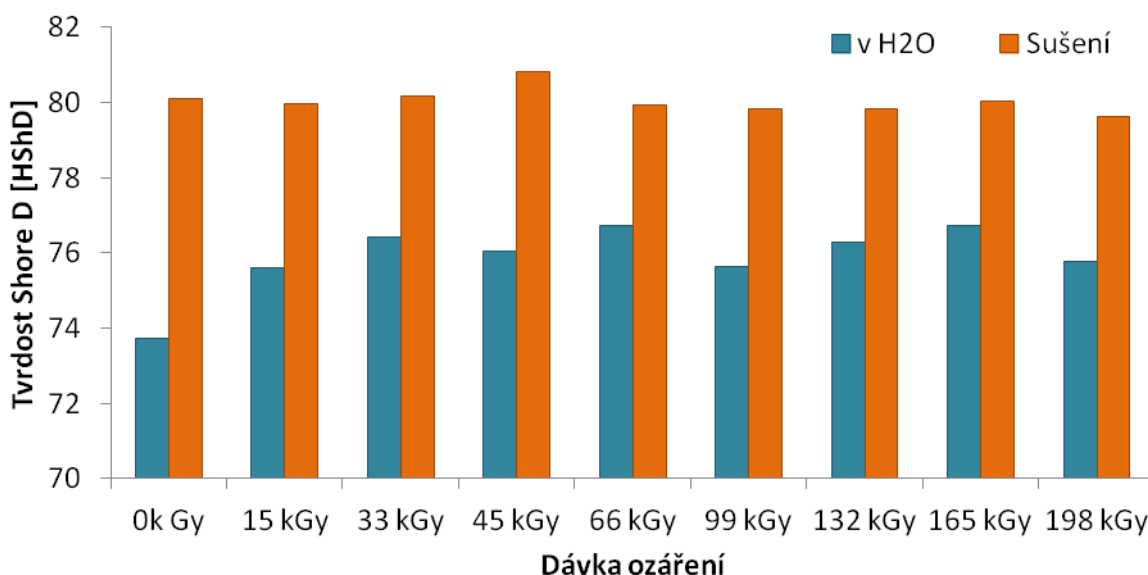
Nasákavost závisí na hustotě a krystalinitě materiálu a také na poměru objemu a povrchu ( $\omega$ ). Nižší nasákavost značí nižší krystalinitu, což v případě ozářeného PA 6.6 potvrzuje výsledky gelové zkoušky a WAXS, viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** To může být zapříčiněno vytvořením polymerní sítě na povrchu vzorku v důsledku ozáření.

Tab. 17 – Úhel směrnice rychlosti nasákavosti – PA 6.6

PA66 - obsah vody [hm.%]										
Vzorek č:		1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
Metoda	Čas [h]:	0k Gy	15 kGy	33 kGy	45 kGy	66 kGy	99 kGy	132 kGy	165 kGy	198 kGy
Výchozí	0	0,887130	0,586136	0,589873	0,593247	0,592784	0,588025	0,584087	0,566683	0,587356
v H <sub>2</sub> O	24	1,521362	1,181512	1,173031	1,167215	1,246471	1,203278	1,158547	1,174892	1,190577
Sušení	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\omega$ [mm <sup>-1</sup> ]		3,63	2,31	2,33	2,34	2,34	2,32	0,87	2,24	2,32

## 20.11 Tvrdoost Shore D

Tvrdoost Shore D vysušeného neozářeného vzorku byla přibližně stejná jako tvrdoost vysušeného vzorku ozářeného 15 kGy a 33kGy a o 0,7 HShD nižší než u sušeného vzorku ozářeného 45 kGy. U nasáknutých vzorků je významnější rozdíl jen u neozářeného vzorku, který vykazuje tvrdoost menší o 2 HShD v porovnání se vzorky ozářenými. Ozářené vzorky porovnané mezi sebou vykazovaly hodnoty tvrdoosti v rozmezí  $\pm 0,6$  HShD. Hodnota Shore D byla v případě sušených vzorků vždy vyšší (o cca 3 – 6 HShD) v důsledku změkčovacích účinků molekul vody v sušených vzorcích.

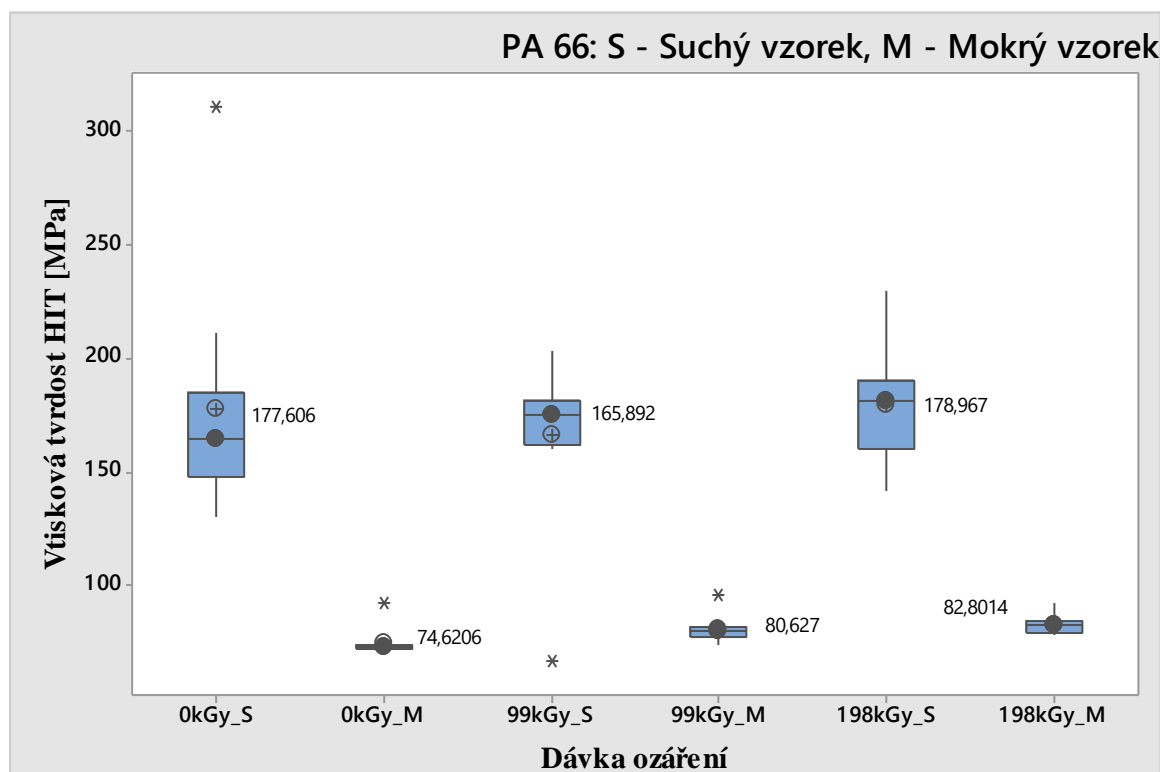


Obr. 65 – Závislost tvrdoosti Shore D na dávce ozáření – PA 6.6

## 20.12 Instrumentovaná zkouška tvrdoosti DSI

U měření vtiskové mikrotvrdoosti se ukázal jen nepatrný rozdíl mezi ozářeným a neozářeným vzorkem PA 6.6 při měření mokřích vzorků. Vzorek ozářený

dávku 99 kGy je zatížen odchýlenou hodnotou, jak vyobrazuje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** U suchého vzorku byla dosažena mírně větší hodnota u vzorku ozářeného dávkou 198 kGy. Měření obsahovalo odchýlené hodnoty, což může vypovídat o nehomogenosti povrchu.



Obr. 66 – Visková tvrdost pro suchý a mokrá vzorek – PA 6.6

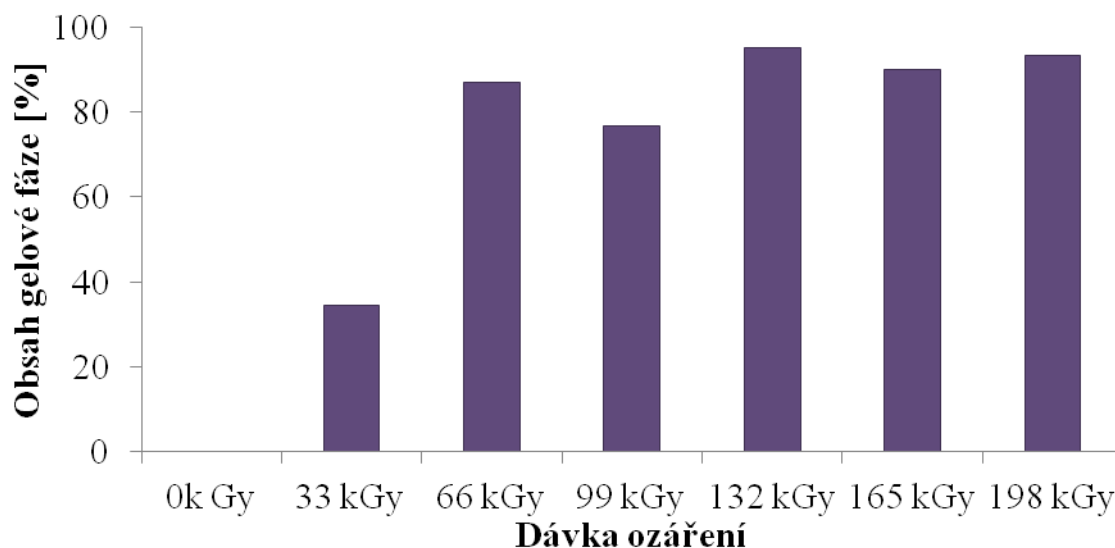
## 21 POLYAMID 11

### 21.1 Stanovení obsahu gelu

Výsledkem provedené analýzy bylo stanovení obsahu gelové fáze ve vzorku polyamidu 11. V případě neozářeného vzorku došlo ke kompletnímu rozpuštění polymeru v jeho rozpouštědle. Se vzrůstající dávkou radičního ozáření došlo k růstu obsahu gelové fáze. Nejvyšší procento gelové fáze, tedy nejvyšší stupeň zesíťování vykazoval polyamid 11 ozářený dávkou 132 kGy.

Tab. 18 – Obsah gelové fáze – PA 11

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
Obsah gelové fáze [%]	0,0	34,5	86,9	76,7	95,2	90,1	93,3



Obr. 67 – Závislost obsahu gelové fáze na dávce ozáření PA 11

## 21.2 Splitting index – SI

Vyhodnocení tokových vlastností metodou Splitting index bylo provedeno za stejných podmínek jako polyamid 6 a polyamid 6.6. Topný bloku laboratorního lisu měl nastavenou teplotu  $290\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  se závažím 100 g na 3 stejné vzorky po dobu 10 minut. Při prvním experimentu s využitím vzorků uložených při vzdušné vlhkosti byly pozorovány bubliny vzniklé díky přítomnosti vlhkosti ve vzorku. Proto pro následující experiment byly připraveny vzorky vysušené v sušárně po dobu 20 h. Stejně jako v předchozích případech se i zde projeví další odpařující se nízkomolekulární látky. Neozářený vzorek při zvolených podmínkách tál a změnil svoji plochu průmětu o 1800% (180x). Ozářené vzorky se v souladu s výsledky gelové analýzy netavily.

Tab. 19 – Splitting index PA 11

Materiál:	PA 11		
Dávka ozáření:	0 kGy	132 kGy	198 kGy
Teplota [°C]	290	290	290
$S_0$ [mm <sup>2</sup> ]	25	25	25
$S_1$ [mm <sup>2</sup> ]	>450	25	25
SI [%]	1800	0	0



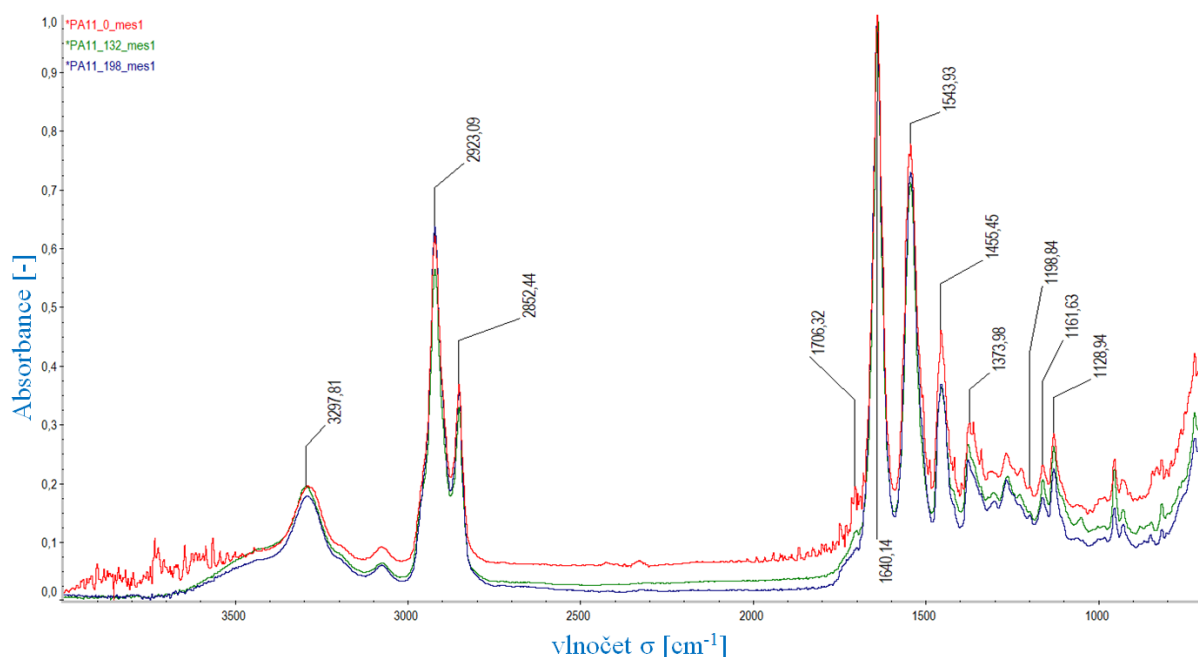
Obr. 68 – Neozářený PA 11 v čase zkoušky 0, 1, 3 a 10 minut



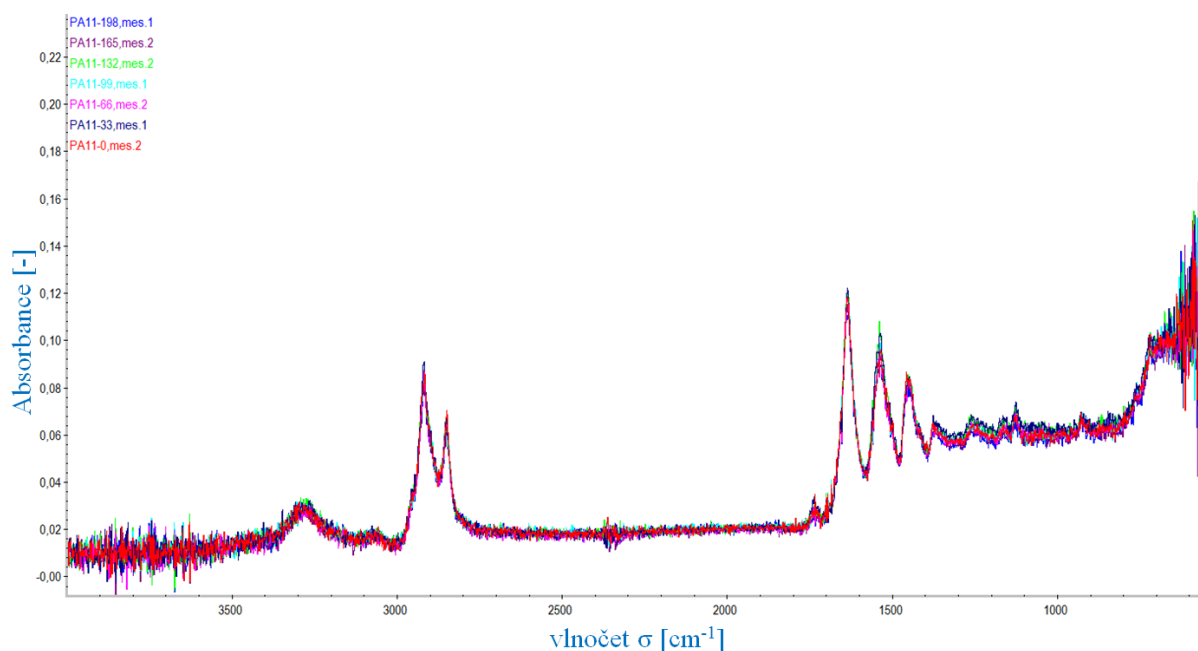
Obr. 69 – PA 11 ozářený 132 kGy v čase zkoušky 0, 3 a 10 min

### 21.3 Infračervená spektrometrie – FTIR

Změny ve spektrech byly v závislosti na dávce ozáření minimální. V souladu s výsledky WAXS a DSC analýz i FTIR metoda poskytla nejednoznačné závěry. Podle Smitha a kol. [94] pásy 1128, 1161, 1198, 1373 a 1223  $\text{cm}^{-1}$  patří fázím  $\alpha$  a  $\alpha'$ . V případě neozářeného vzorku byly pozorovány pásy 1128, 1161, 1373  $\text{cm}^{-1}$ . Přičemž pásy 1161 a 1198  $\text{cm}^{-1}$  mohou dle literatury patřit také fázi  $\gamma$  [94]. Dále byly pozorovány pásy 1160 a 1198  $\text{cm}^{-1}$  od  $\text{CH}_2$  kyvadlových vibrací. Pásy v oblasti citlivé na vodíkové můstky byly následující: Významný pás 1640  $\text{cm}^{-1}$  patří amidu I v uspořádání  $\alpha$ . Je projevem valenční vibrace karbonylových skupin a má v sobě příspěvek z vodíkových můstků vzniklých v krystalické i amorfní oblasti a dále z ne vodíkovými můstky vázanými karbonylovými skupinami. Pás 1543  $\text{cm}^{-1}$  pochází z vibrace  $\alpha'$  od amidových skupin II. Pás 3297  $\text{cm}^{-1}$  patří amidu A v  $\gamma$  fázi. Tento pás se u ozářených vzorků posouvá k vyšším vlnočtům. Výrazné píky 2852 a 2923  $\text{cm}^{-1}$  jsou projevy amidů A. [94]



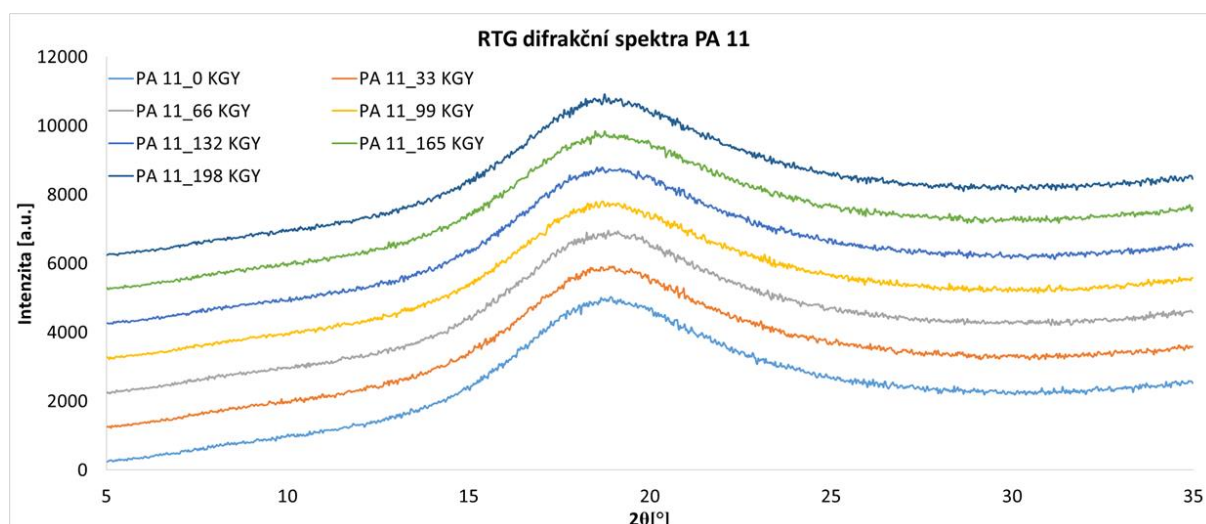
Obr. 70 – Celkové spektrum FTIR (II.) – PA 11



Obr. 71 – Celkové spektrum FTIR (I.) – PA 11

## 21.4 Výsledky širokoúhlé rentgenové difrakce

Odezva povrchové tenké vrstvy ozářeného a neozářeného polyamidu 11 při širokoúhlé rentgenové difrakci nevykazovala významnějších změn. Všechny vzorky PA 11 měly nízkou míru uspořádanosti (cca 17 %). Velká šířka píku naznačuje přítomnost malého množství menších krystalitů. Pozice píku neodpovídala pozicím nalezeným v literatuře a nebylo možno stanovit CPI ani poměr dvou hlavních píků. Nepřítomnost píků v oblasti  $29,3^\circ 2\theta$  v případě transparentního vzorku naznačuje, že patří černé přísadě přidané do PA 6 i 6.6.



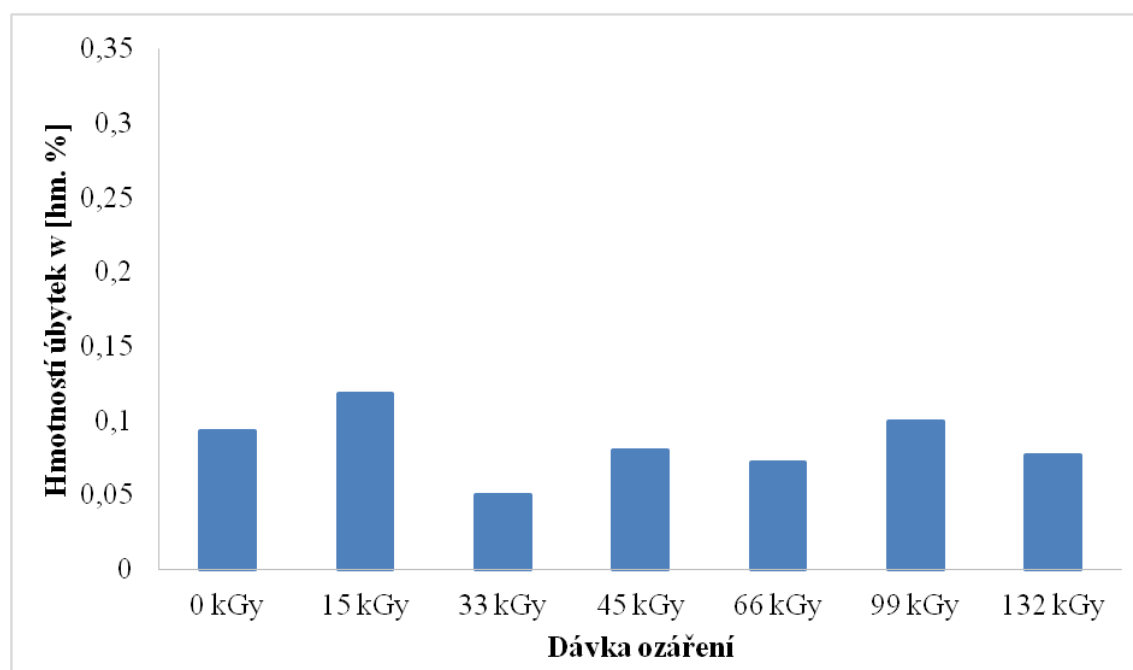
Obr. 72 – RTG difrakční spektrum – PA 11

Tab. 20 – Stanovení krystalinity z RTG difrakčního spektra – PA 11

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
$X_{X\text{-ray}}$ [%] $\pm 1\%$	17,12	17,81	17,99	16,28	17,32	16,78	16,66

## 21.5 Selektivní leptání

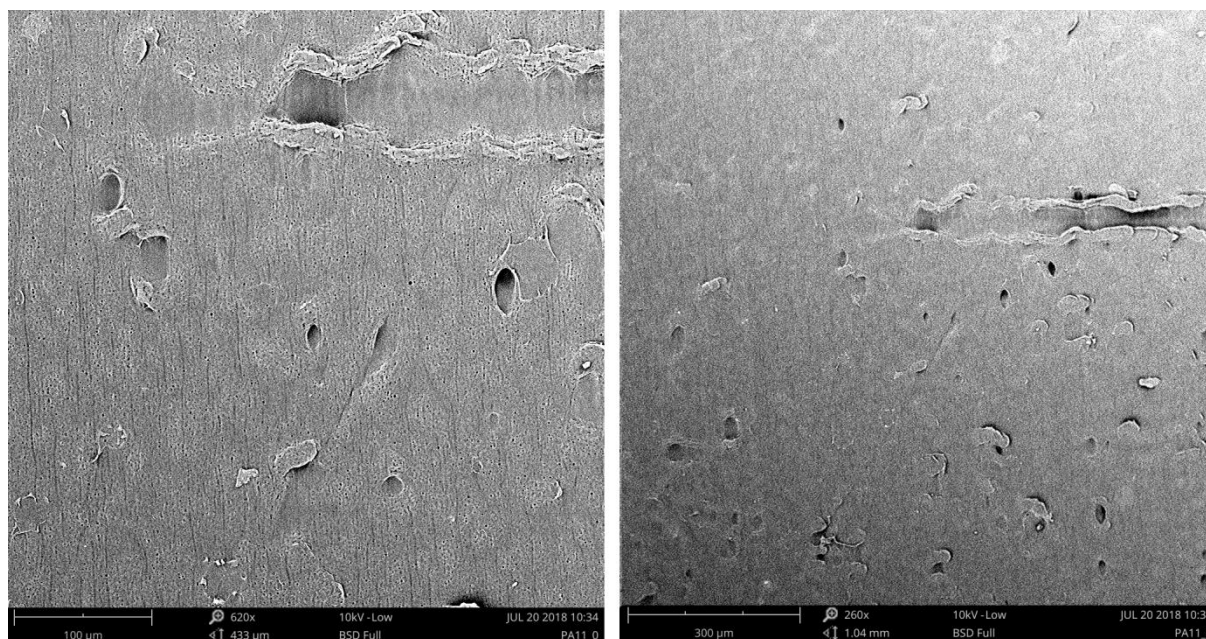
U metody selektivního leptání byly hodnoty v rámci chyby měření, a proto nebylo možno stanovit dopad záření na odolnost PA 11 vůči leptacímu činidlu. Na transparentních vzorcích nebyly pozorovány žádné vizuální změny způsobené procesem leptání. PA 11 obsahuje méně slabých C–N a C(O)–NH skupin než PA 6 a 6.6 a proto je odolnější vůči agresivním činidlům.



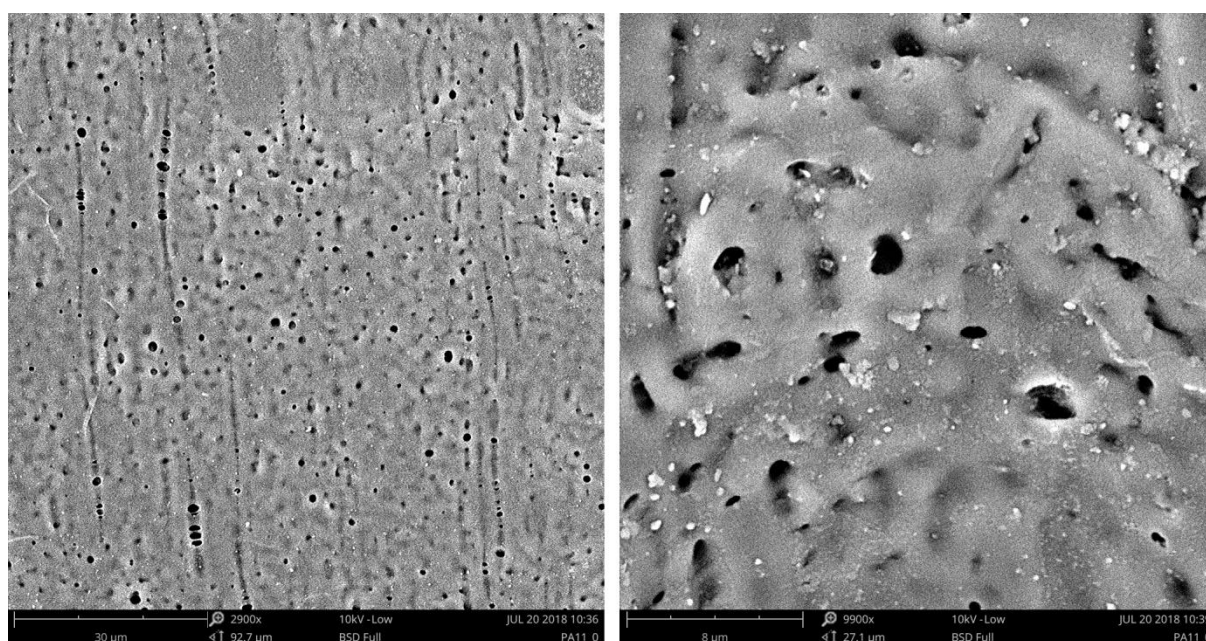
Obr. 73 – Vliv ozáření na úbytek hmotnosti po selektivním leptání – PA11

## 21.6 Rastrovací elektronový mikroskop – SEM

Rastrovacím elektronovým mikroskopem byla zkoumána struktura ozářeného polyamidu 11 po selektivním leptání a kolmém naprášení kovového povlaku. Byly potvrzeny závěry WAXS a DSC analýzy, že povrchová vrstva neobsahuje prakticky žádnou uspořádanou strukturu ve všech zkoumaných vzorcích PA 11. Snímky z elektronového mikroskopu potvrdily předchozí pozorování, že vlivem zvoleného leptacího činidla nedochází k významné degradaci povrchové vrstvy PA 11.



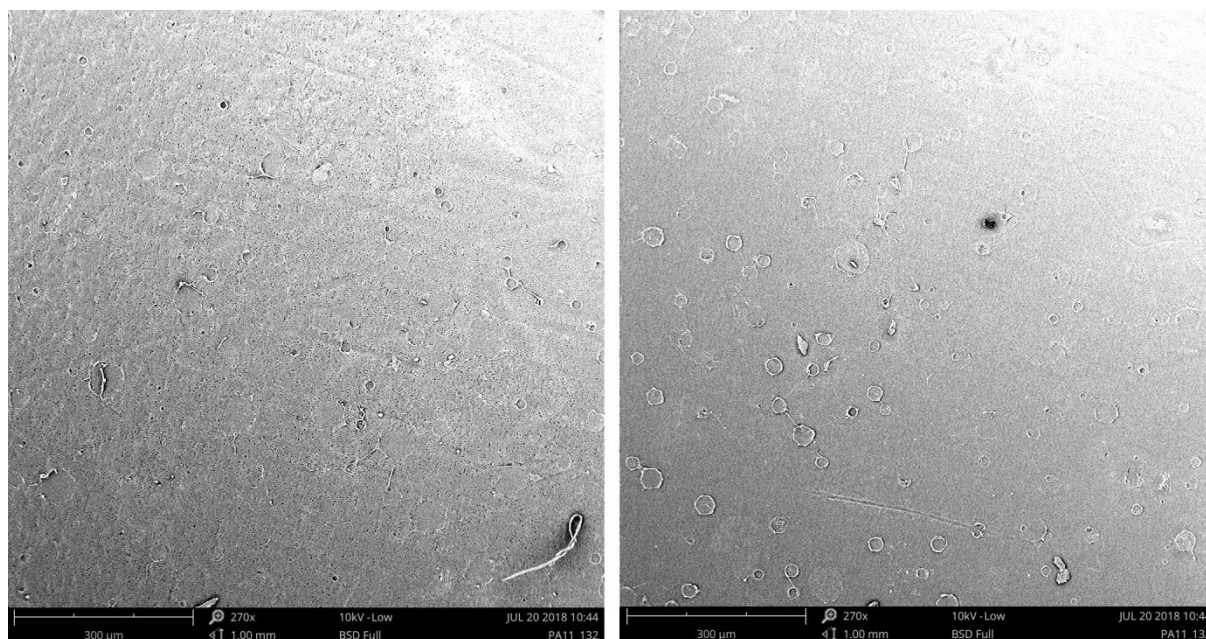
Obr. 74 – SEM povrch neozářeného PA 11 – 620x, 260x



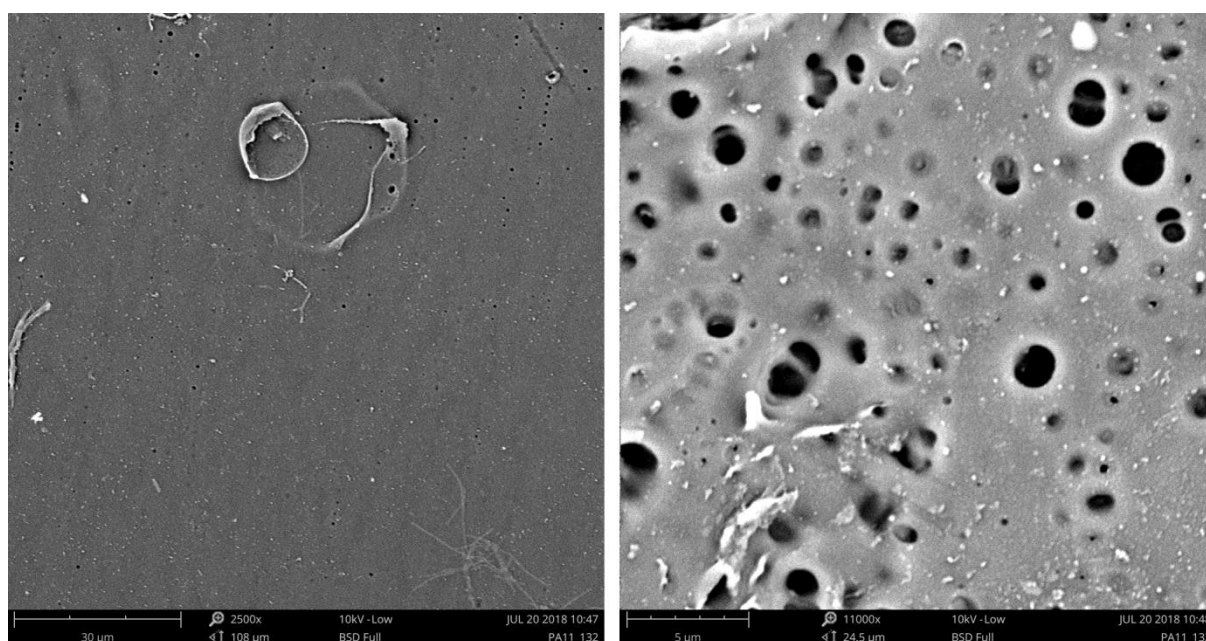
Obr. 75 – SEM povrch neozářeného PA 11 – 2900x, 9900x



Na Obr. 74 a Obr. 75 neozářeného vzorku je patrná dráha toku materiálu při vstřikování. Drobné dutinky (2x2 $\mu$ m) mohou být zbytky nízkomolekulárních látek odpařujících se při vstřikování nebo spíše počátek degradace v agresivním prostředí. Jedná se o transparentní materiál, proto nejsou patrné žádné plniva či přísady. Vzhledem k tomu, že po selektivním leptání byly vzorky důkladně omyty a zbaveny případných nečistot a reziduí, poté byly ještě jednou odmaštěny před naprášením kovů pro SEM analýzu, tak pozorované světlé částice mohou být zbytky odleptané struktury.

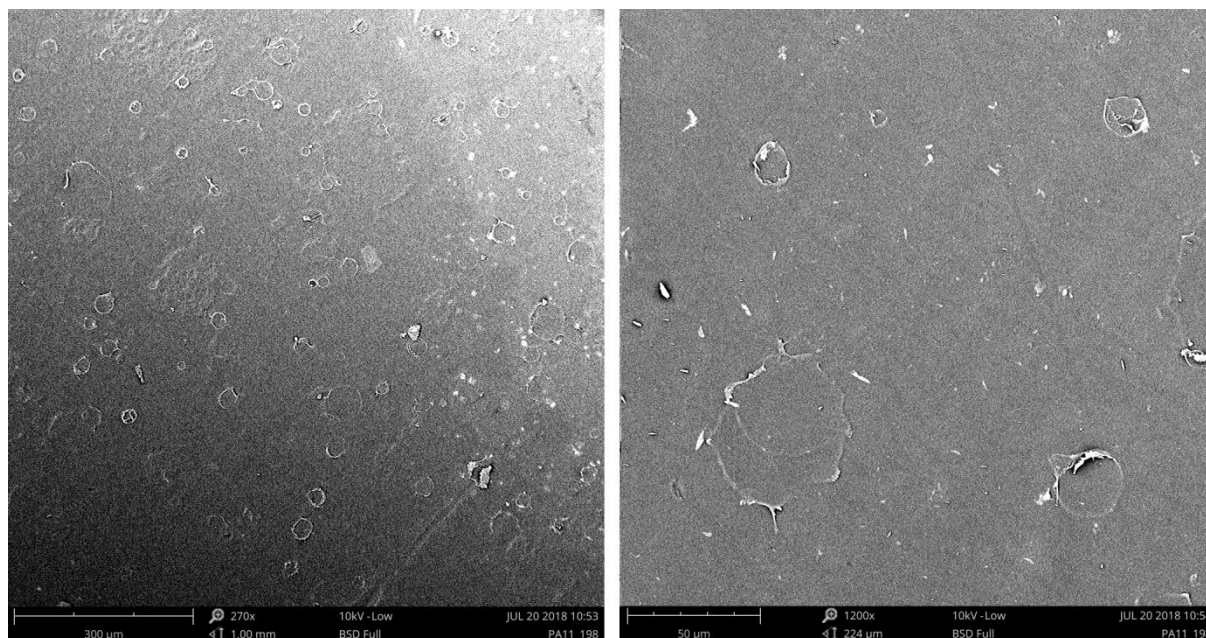


Obr. 76 – SEM povrch PA 11 132 kGy – 270x



Obr. 77 – SEM povrch PA 11 132 kGy – 2500x, 11000x

U ozářeného polyamidu 11 dávkou 132 kGy je patrné, že radiační síťování dále zvýšilo odolnost povrchové vrstvy vůči leptacímu činidlu, protože ubylo dutinek způsobených odleptáním degradovaných polymerních řetězců. Kvantitativní vyjádření množství odleptaného materiálu je na hranici chyby měření analytických vah. Na obrázku je patrný směr pohybu taveniny při vstřikování.



Obr. 78 – SEM povrch PA 6 198 kGy – 270x, 1200x



Obr. 79 – SEM povrch PA 6 198 kGy – 1550x, 13000x

Vzorek ozářený maximální dávkou 198 kGy nevykazoval prakticky žádné dutinky po odleptání. Pozorovatelný je opět směr toku taveniny. V případě transparentního vzorku prostého přísad je pozorované artefakty možno připisat procesu vstřikování a případné kontaminaci formy.

### 21.7 Diferenciální kompenzační kalorimetrie – DSC

Termická analýza tohoto materiálu byla i přes opakované pokusy nejasná, píky byly málo intenzivní, odpovídající nízké krystalinitě stanovené metodou WAXS. DSC analýza neozářeného vzorku při druhém ohřevu ukázala malý pík při teplotě 219,19 °C a při teplotě 129 °C (ohřev) a 137 °C (chlazení) změnu směrnice. Teplota tání naměřeného vzorku neodpovídá v literatuře uváděným hodnotám (198°C) [30]. Rozdíl 21 °C je obtížně vysvětlitelný větší délkou řetězců, nižší pohyblivostí řetězců či vyšším počtem vodíkových můstků.

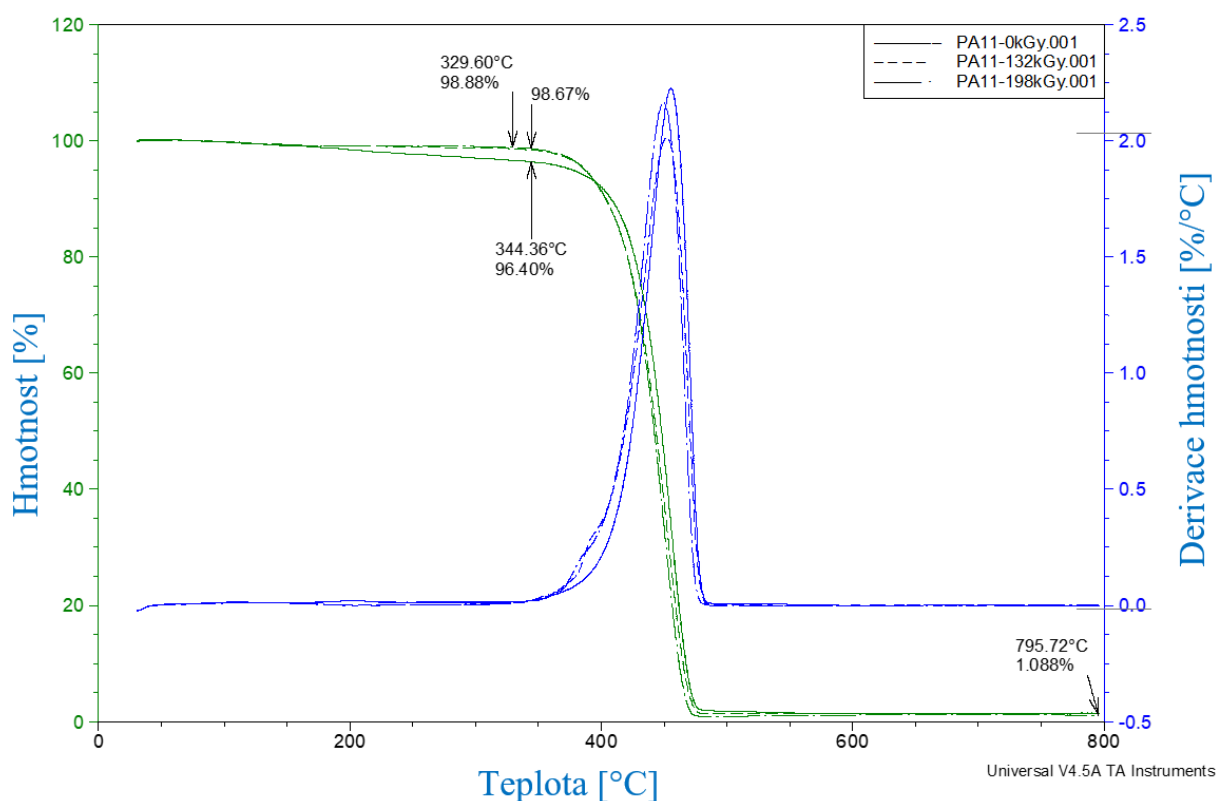
Ozářené vzorky vykazovaly při druhém ohřevu dvojpíky studené krystalizace s postupně rostoucí hodnotou (od 165 do 180 °C) a nižší hodnotu teploty tání (209 – 214 °C) než u neozářeného vzorku. Třetí tavení prokázalo shodný trend s ostatními polyamidy, tedy snížení  $T_m$ , což odpovídá poklesu počtu nukleačních zárodků. Pro výpočet byla použita fúzní entalpie pro krystalickou fázi  $\Delta H_{\text{KRYS TAL}} = 244 \text{ J/g}$  [91]. [42] U materiálu PA 11 byly pozorovány menší píky při nižších teplotách, které by mohly napovídat o přítomnosti níže molekulárních řetězců. Bylo by vhodné další DSC vyšetření tohoto materiálu.

Tab. 21 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_{\text{DSC}}$  – PA 11

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
$X_{\text{DSC}} [\%] \pm 1\%$	0,48	4,66	4,14	2,37	0,20	2,13	0,00

### 21.8 Termogravimetrická analýza – TGA

U PA 11 začíná při 329°C proces teplotního rozkladu u ozářených vzorků, zatímco u neozářeného ke stejnému jevu začalo docházet u 344°C. Ozářené vzorky mají menší hmotnostní úbytek do teploty 329° 1,2 % než neozářený vzorek 4%, ovšem následný hmotnostní úbytek ozářených vzorků nastává při nižších teplotách. První derivace křivek hmotnostního úbytku podle změny teploty ukazuje u ozářených vzorků rameno, což by mohlo naznačovat buď rozklad molekul s jinou délkou řetězce, což v našem případě by mělo být stále stejné nebo by to mohlo odpovídat rozkladu polymerní sítě. Tento polymer neobsahoval saze, proto nebyl jejich obsah stanovován přepínáním chladícího plynu. Obsah anorganických sloučenin byl 1,08%.



Obr. 80 – Závislost úbytku hmotnosti na teplotě – PA 11

## 21.9 Hustota

Vzhledem k hustotě PA 11 blíží se vodě a k degradaci v etanolu byl jako imerzní prostředí zvolen aceton. Stejně jako v případě ostatních zkoumaných materiálů hustota s dávkou ozáření nepatrně klesala (od 1000,7 pro 0 kGy k 995,6 kg/m<sup>3</sup>). Hodnoty krystalinity kolísaly kolem 16% a jejich změny byly v rámci chyby měření. Měření bylo ovlivněno přítomností mikrobublinek, které absolutní hodnoty krystalinity zkreslovaly směrem k nižším číslům a proto je zde rozdíl mezi výsledky WAXS a hustotním měření. Hodnoty použité k výpočtům hustoty a krystalinity byly: hustota amorfní fáze 0,99 kg/m<sup>3</sup>, hustota krystalické fáze 1,130 kg/m<sup>3</sup>, hustota acetonu při 22,1°C 787,4 kg/m<sup>3</sup> [30].

Tab. 22 – Stanovení obsahu krystalické fáze  $X_p$  – PA 11

Dávka ozáření [kGy]	0	33	66	99	132	165	198
Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	1000,74	999,70	999,56	999,65	999,32	998,72	995,61
$X_{\text{hustota}}$ [%] $\pm 1\%$	16,91	16,57	16,52	16,55	16,44	16,24	15,20

## 21.10 Sušení

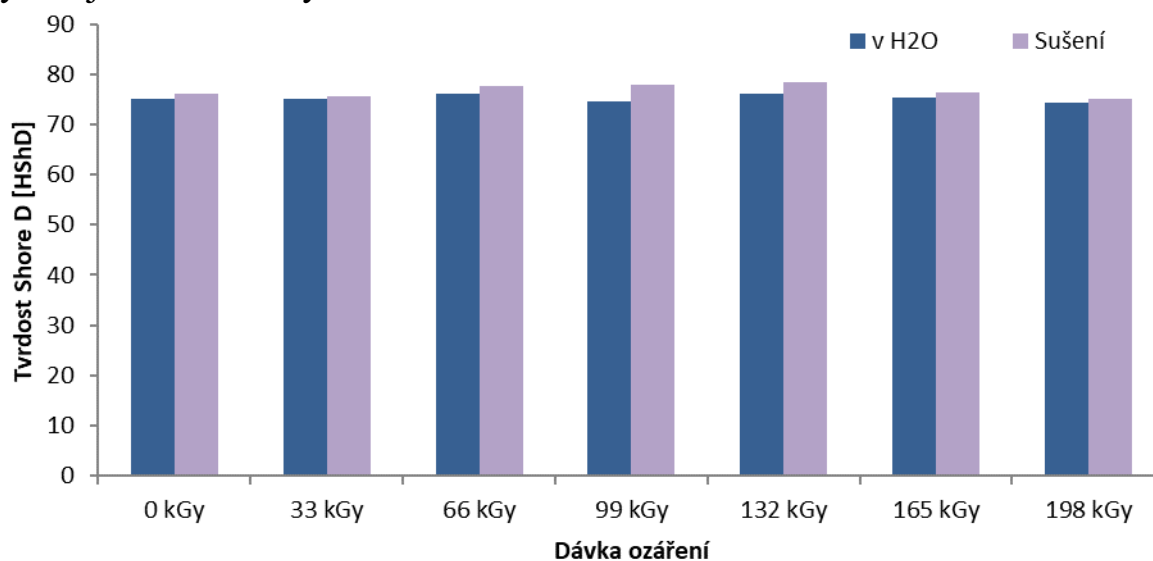
Hmotnostní procento vody nasáklé v PA 11 je velmi nízké jak je patrné z **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..**

Tab. 23 – Obsah vody – PA 11

		PA11 - obsah vody [hm.%]						
Vzorek č:		1	2	3	4	5	6	7
Metoda	Čas [h]:	0 kGy	33 kGy	66 kGy	99 kGy	132 kGy	165 kGy	198 kGy
Výchozí	0	0,403984	0,394059	0,432085	0,409032	0,468903	0,419933	0,446848
z H <sub>2</sub> O	24	0,546513	0,529059	0,616172	0,573789	0,651074	0,608443	0,615919
Sušení	8,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\omega$ [mm <sup>-1</sup> ]		0,66	1,67	1,83	1,74	2,00	1,79	1,90

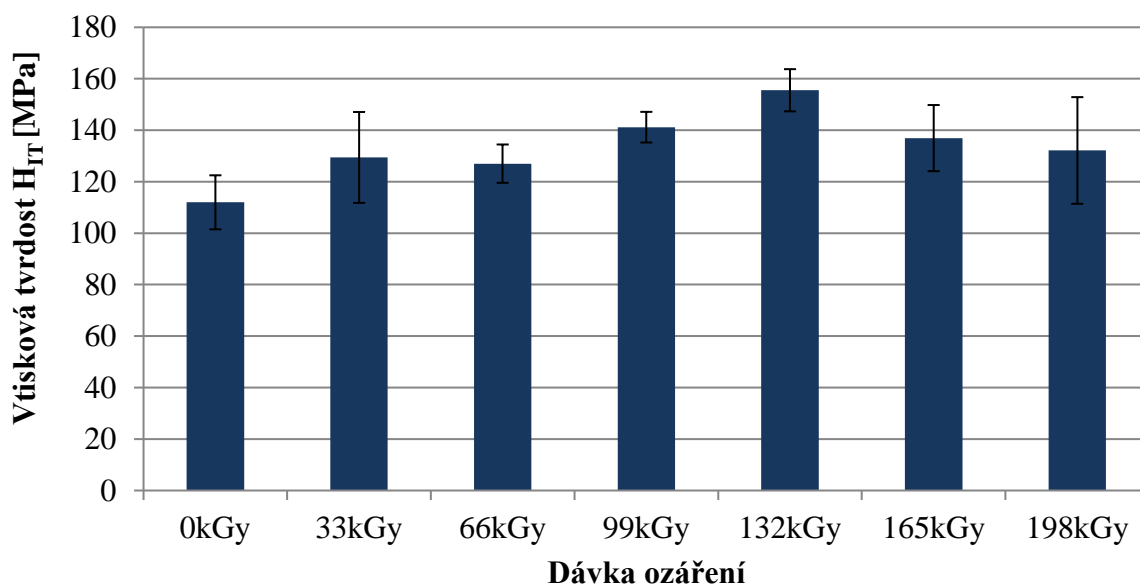
## 21.11 Tvrdość Shore D

U tvrdosti Shore D nasáknutých i sušených vzorků byl málo zřetelný rozdíl mezi naměřenými hodnotami, jak naznačuje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** U suchých vzorků byl nepatrný vzestup tvrdosti vlivem ozáření v porovnání s neozářeným vzorkem. V souladu s ostatními materiály nasáknuté vzorky vykazují nižší hodnoty tvrdosti Shore D.



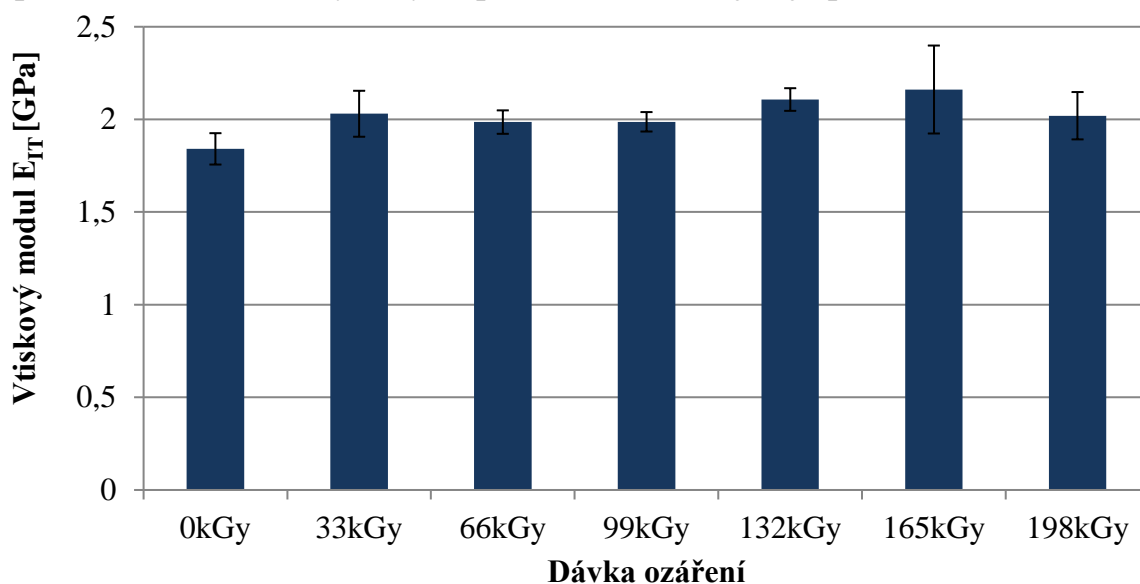
Obr. 81 – Závislost tvrdosti Shore D na dávce ozáření – PA 11

## 21.12 Instrumentované zkoušky nanotvrdosti DSI



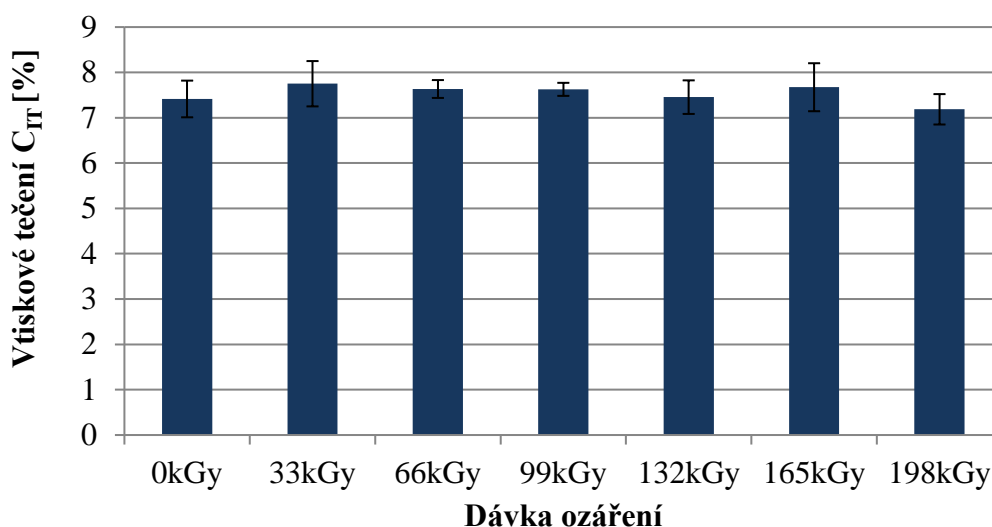
Obr. 82 – Vtisková tvrdost – PA11

Měření nanotvrdosti u PA 11 ukázalo, že nejvyšší hodnota vtiskové tvrdosti testované povrchové vrstvy byla naměřena u zkušebního tělesa, které bylo ozářeno dávkou beta záření 132 kGy. Nejmenší hodnota vtiskové tvrdosti testované povrchové vrstvy u PA 11 byla zjištěna u neozářeného zkušebního tělesa. Nárůst hodnot vtiskové tvrdosti ozářeného PA 11 dávkou 99 kGy v porovnání s neozářeným byl v průměru o 32 %, jak je patrné z Obr. 82.



Obr. 83 – Vtiskový modul – PA11

Nejvyšší hodnota vtiskového modulu pružnosti, reprezentující nanotuhost testované povrchové vrstvy byla naměřena u PA 11 ozářeného dávkou beta záření 165 kGy. Nejmenší hodnotu nanotuhosti vykázal neozářený PA 11, jak je patrné z Obr. 83.

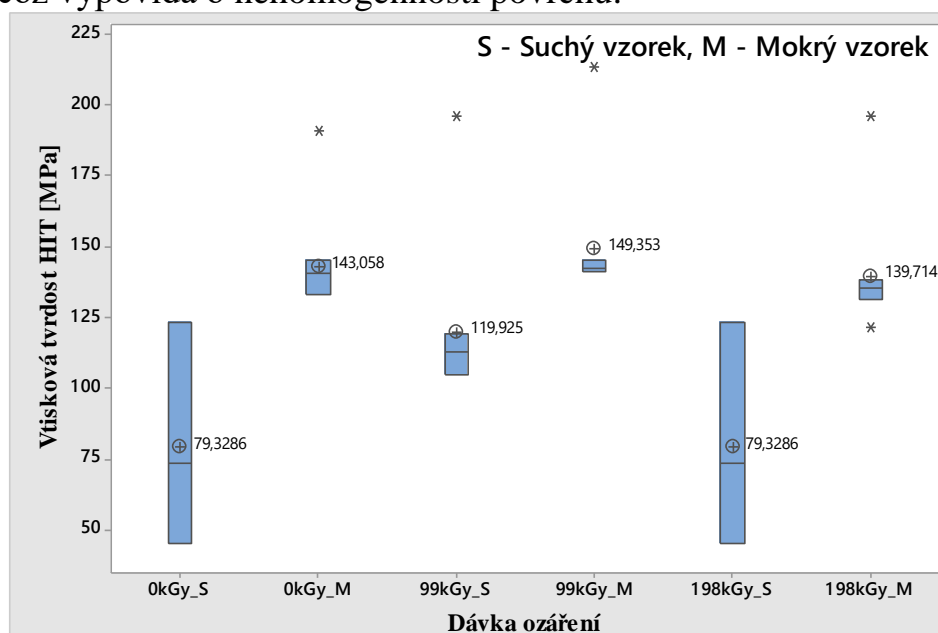


Obr. 84 – Vtiskové tečení – PA 11

Odolnost testované povrchové vrstvy PA 11 proti vnikání indentoru při konstantním zatížení v průběhu času reprezentuje vtiskový kríp. Nejvyšší hodnota vtiskového krípu testované povrchové vrstvy PA 11 byla naměřena u neozářeného zkušební tělesa. Nejmenší hodnotu vtiskového krípu testované povrchové vrstvy PA 11, vykázalo zkušební těleso ozářeného dávkou beta záření 198 kGy, jak je patrné z obrázku 84.

### 21.13 Instrumentovaná zkoušky mikrotvrdomi DSI

Měření vtiskové mikrotvrdomi PA 11 potvrdilo u suchého vzorku zvýšení hodnoty vtiskové mikrotvrdomi u vzorku ozářeného dávkou 132 kGy. U suchého vzorku byla dosažena mírně větší hodnota u vzorku ozářeného dávkou 198 kGy. Jak je patrné z Obr. 46, měření obsahovalo i řadu odchýlených hodnot, což vypovídá o nehomogenosti povrchu.



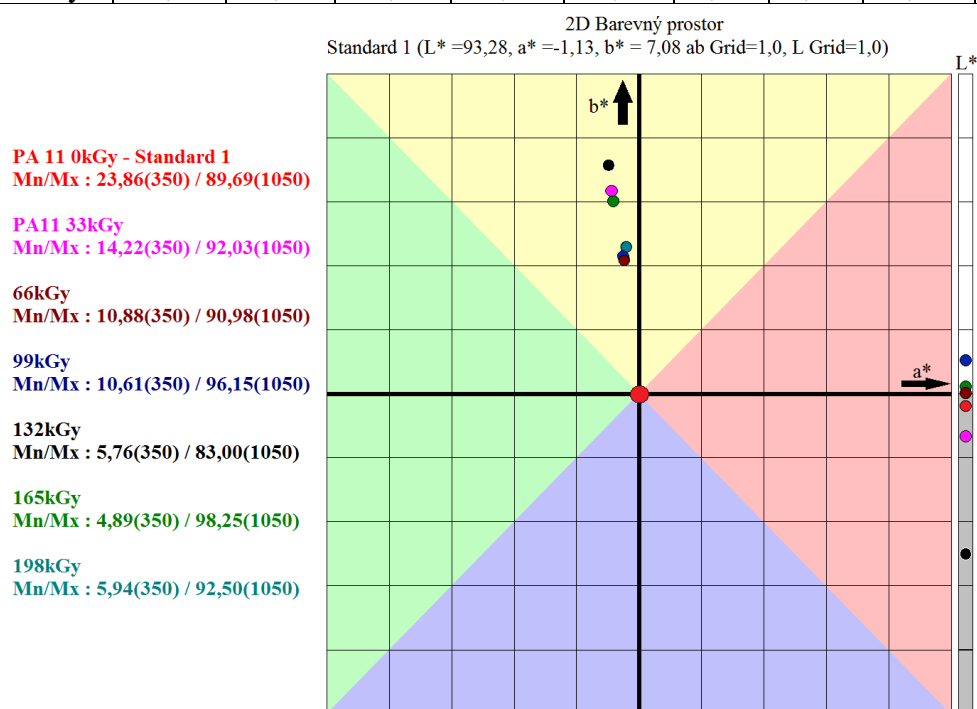
Obr. 85 – Vtisková tvrdost pro suchý a mokvý vzorek – PA 11

## 21.14 Kolorimetrie

Měření změny optických vlastností polyamidu 11 ukázalo mírný posun barevnosti směrem do žluté (+b\*) a do zelené (-a\*) v barevném prostoru CEILAB. Tato vizuálně zanedbatelná změna je způsobena degradací polymerního řetězce danou buď ionizačním zářením, nebo přirozeným stárnutím pravděpodobně nezesíťovaných segmentů polymerního řetězce při atmosférické tlaku, vzdušné vlhkosti, pokojové teplotě a temnotě po dobu 6 let. Významnější odchylka polyamidu 11 ozářeného 132kGy mohla být způsobena nepřesným usazením vzorku ve spektrometru.

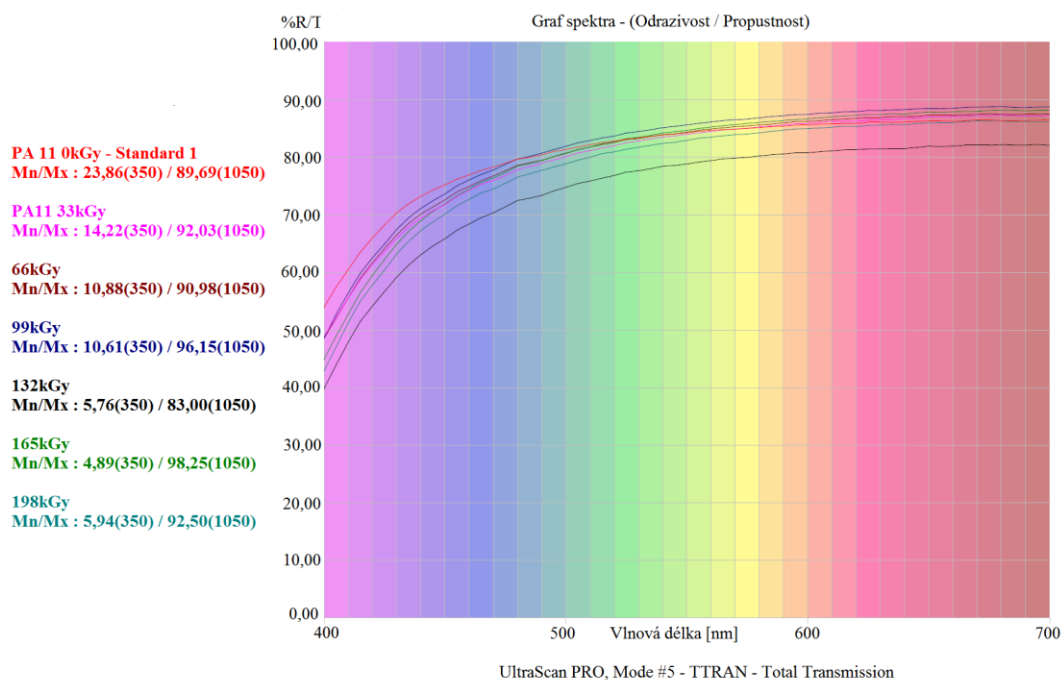
Tab. 24 – Změna optických vlastností polyamidu 11 měřená spektrometrem

Souřadný systém:	Absolutní (CIELAB)			Relativní (CIELAB) ke Standardu 1			Barevný rozdíl		
	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	dE*	dE CMC	dE CMC (1 : c)
Veličina:	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	dE*	dE CMC	dE CMC (1 : c)
Jednotka:	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
PA 11 0 kGy Standard 1	93,28	-1,13	7,08	93,28	-1,13	7,08	-	±1	-
PA 11 33 kGy	93,09	-1,33	9,37	-0,19	-0,20	2,29	2,31	2,18	2,0 : 1,0
PA 11 66 kGy	93,29	-1,37	9,17	0,01	-0,24	2,09	2,11	2,00	2,0 : 1,0
PA 11 99 kGy	93,81	-1,38	9,22	0,53	-0,25	2,14	2,22	2,05	2,0 : 1,0
PA 11 132 kGy	90,78	-1,61	10,65	-2,50	-0,48	3,57	4,39	3,52	2,0 : 1,0
PA 11 165 kGy	93,39	-1,54	10,09	0,11	-0,41	3,01	3,04	2,88	2,0 : 1,0
PA 11 198 kGy	92,61	-1,56	10,25	-0,67	-0,43	3,17	3,27	3,04	2,0 : 1,0



Obr. 86 – Změna barvy vůči standardu 1 v barevném prostoru CIELAB

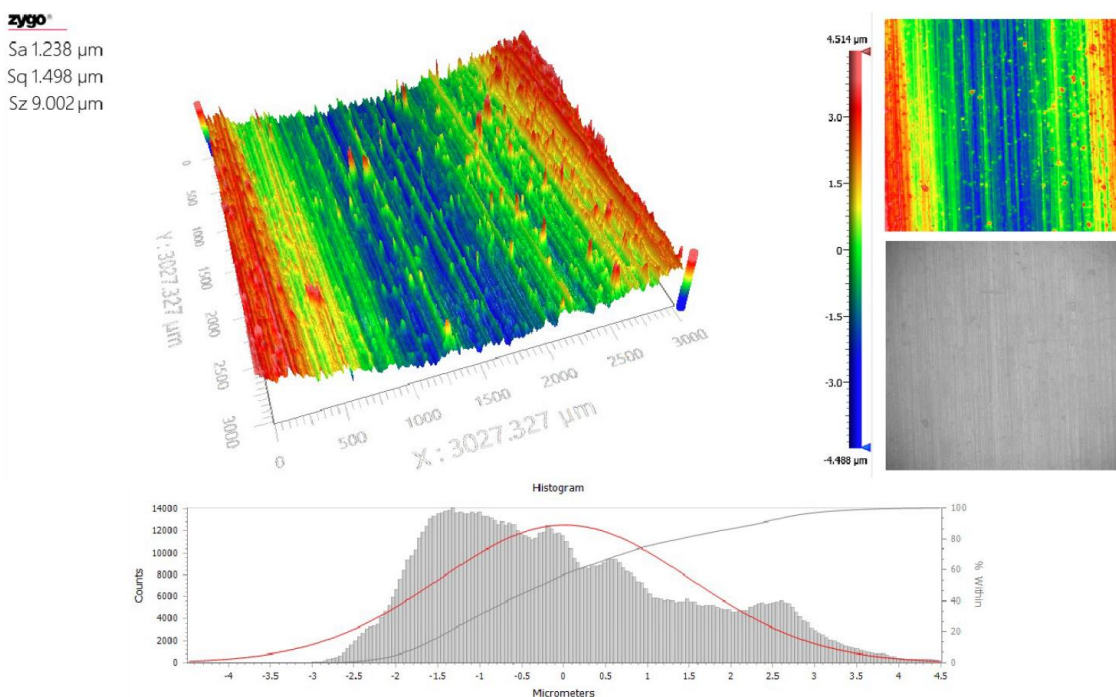




Obr. 87 – Graf poměru odrazivosti a propustnosti – PA 11

## 21.15 Drsnost povrchu

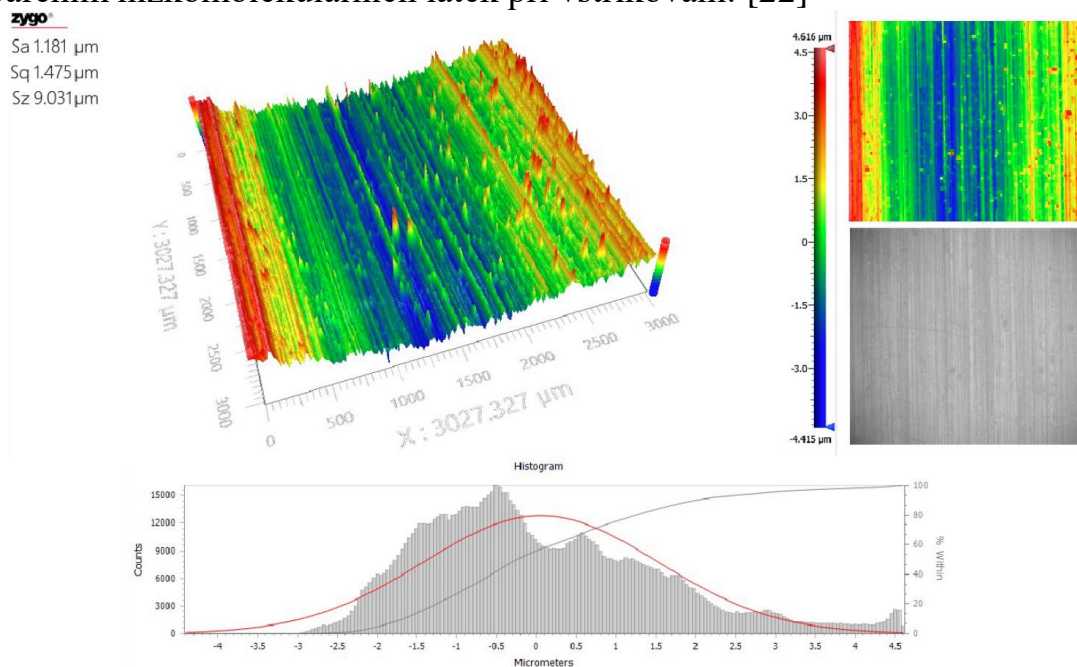
Hodnocení povrchových vrstev neožářeného zkušební vzorku ukázalo na deformace vzniklé zřejmě při výrobní technologii. [22]



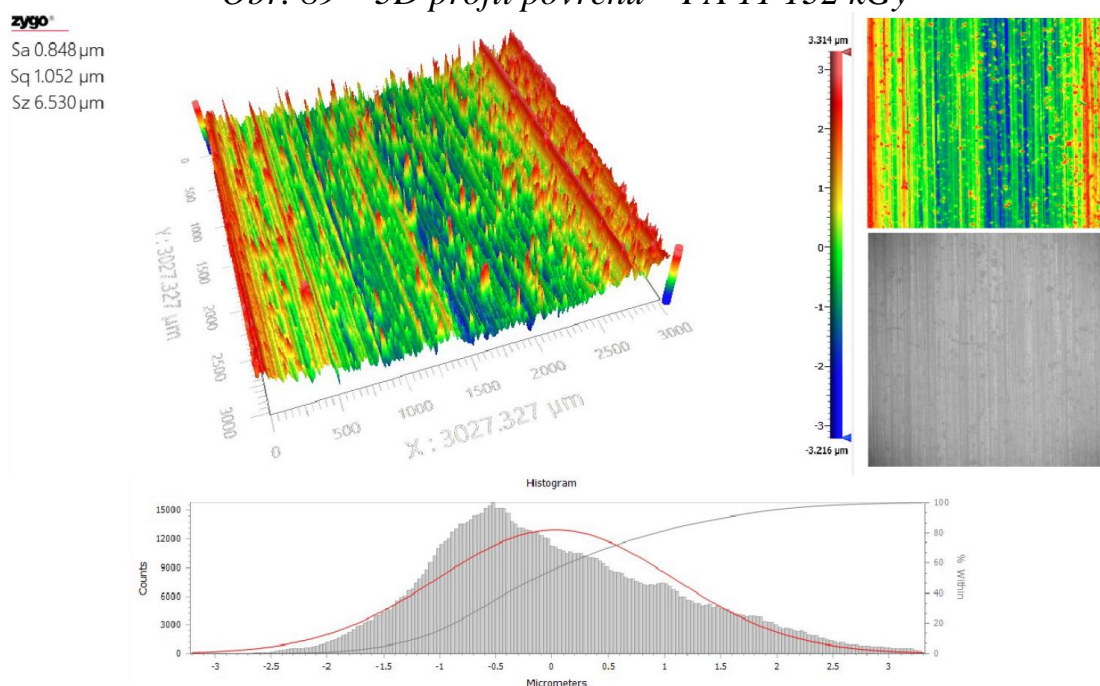
Obr. 88 – 3D profil povrchu – PA 11 0 kGy

Defekty povrchové vrstvy bývají způsobeny nevhodnou kombinací parametrů (konstrukce formy, teploty a tlaky) vstřikováním. Může jít o diskontinuitu pohybu taveniny, která nestačí rovnoměrně pokrýt vnitřní povrch formy. Roli hraje

konstrukce formy teploty a tlaky. Defekty tohoto typu se projeví hrubostí povrchu vstříkovaného tělesa i v místech, kde povrch formy je hladký. Příčné stopy či pásy mohou být po fontánovém toku, což je dáno diskontinuitou toku při vstříkovaní. Dále lze soudit, že některé dutinky mohly být způsobeny odpařením nízkomolekulárních látek při vstříkovaní. [22]



*Obr. 89 – 3D profil povrchu – PA 11 132 kGy*



*Obr. 90 – 3D profil povrchu – PA 11 165 kGy*

U ozářených vzorků nižší variabilita profilu povrchu může být způsobena vyšší odolností vůči přirozenému stárnutí při atmosférické tlaku, vzdušné vlhkosti, pokojové teplotě a temnotě po dobu 6 let.

## PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

**Přínos pro vědu** spočívá v ucelených poznatcích o vlivu ionizačního beta záření na strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti polyamidů PA 6, 6.6 a 11. Tyto poznatky přinášejí detailnější poznání vlivů záření na strukturu materiálu ovlivňující mechanické vlastnosti.

**Přínos pro praxi** spočívá v poznání vlivů záření na strukturu materiálu ovlivňující mechanické vlastnosti, což umožní snáze predikovat mechanické chování a dle toho stanovit odpovídající dávky záření dle požadavků dané aplikace. Bližším pochopením vlivu různých dávek záření na mechanické a teplotní vlastnosti ozařovaných polyamidů umožní zefektivnění procesu ozařování.

## ZÁVĚR

Výzkum se zaměřil na popis horních vrstev vzorků, kde byl vliv záření nejvyšší a zároveň díky použité technologii výroby vzorků nejvyšší podíl amorfni fáze, ve které zejména probíhala síťovací reakce. Povrch vzorku byl v přímém kontaktu se vzduchem a mohly tak snáze probíhat případné oxidační reakce řetězců. Rychlost ozařování byla konstantní, aby se eliminoval vliv koncentrace volných radikálů spotřebovávajících kyslík difundující z okolního prostředí a tedy tloušťka oxidované vrstvy byla stále stejná.

Metodami stanovení obsahu gelu a splitting indexu bylo potvrzeno, že ionizační záření o dávkách 15, 33, 45, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy u polyamidů 6, 6.6 a 11 s přidavkem polyfunkčního monomeru TAIC vedlo převážně k síťování. FTIR analýza nepotvrdila výrazné projevy degradace řetězců zhoršujících mechanické vlastnosti.

RTG analýza prokázala obecně nízkou krystalinitu vzorků danou podmínkami výrobního procesu vstřikování. Polyamidy 6 a 6.6 se uspořádávaly ve stabilní fázi  $\alpha$ , potvrzenou i metodou FTIR. Tato struktura se s dopadajícím ionizačním zářením nezměnila. Síťování snížilo obsah krystalické fáze, kvalitu a velikost krystalitů, což je dáno tvorbou polymerní sítě v amorfních oblastech a na povrchu lamelárních struktur.

Toto pozorování je v souladu s poklesem  $T_m$  i  $T_c$ , snížením intenzity a zvětšením šířky píků pozorovaných metodou DSC. Pokles  $T_m$  při opakovaném tavení prokázal snížení počtu nukleačních zárodků. Degradace řetězců u neozařených polyamidů začala při nižší teplotě 329 °C, ale proběhla pozvolněji, než u ozařených vzorků, což bylo sledováno metodou TGA. Podíl sazí byl stanoven v rozmezí 5 % a podíl anorganické bílé popeloviny byl 1 %.

Vytvořený zesíťovaný povrch vykazuje větší odolnost vůči agresivnímu prostředí leptacího činidla i přirozenému stárnutí v temnotě, jak prokázaly snímky ze SEM. Vzhledem k tomu, že selektivní leptání nebo obecně degradace řetězce nejnáze probíhá na nejslabších vazbách (NH – CO – NH) a síťování tomuto jevu zamezí, lze soudit, že k zesíťování dojde v místě těchto vazeb.

Rychlost difuze molekul vody výrazně ovlivňující tvrdost polyamidů se zvýšila se zvyšujícím stupněm neuspořádanosti materiálu. Kolorimetrie u transparentního vzorku PA 11 prokázala zežloutnutí, které je projevem degradace polymerních řetězců ať už vlivem ionizačního záření nebo spíše vlivem přirozeného stárnutí pravděpodobně nezesíťovaných segmentů řetězců.

Drsnost povrchu transparentního vzorku prokázala menší variabilitu profilu povrchu u ozařených vzorků.

Měření Shore D, mikro i nanotvrdosti prokázalo, že s rostoucí dávkou záření dochází napřed k výraznému zlepšení tvrdosti u všech zkoumaných polyamidů. Následuje mírný pokles při dávkách záření nad 99 kGy u PA 6 a 6.6 a 132 kGy u PA 11. PA 6 vyšší tvrdost naměřená při větší hloubce vtisku potvrdila, že na

povrchu materiálu dochází k větší oxidační degradaci, zatímco ve hmotě probíhá více větvení a síťování řetězců [53].

Bylo by vhodné detailnější vysvětlení tohoto jevu dalšími metodami stanovení obsahu zesíťované fáze, přítomnosti nízkomolekulárních látek a zejména délky polymerních řetězců polyamidů. Statistická analýza rozptylu hodnot mikrotvrdomosti u suchých a mokrých vzorků ukázala, že výběrové soubory nejsou podobné, vzhledem k ovlivňování mechanických vlastností u polyamidů vodou, by toto bylo přínosné dále ověřit a rozšířit.

Dalším možným směrem bádání by byla charakterizace efektů po ozáření a procesu stárnutí radiačním síťováním modifikovaných vzorků, které mohou zhoršit mechanické vlastnosti. Tento jev byl vyšetřován, ale nenalezen, pomocí FTIR analýzy přítomných skupin vzniklých oxidací či degradací řetězců. Kolorimetrie provedená na transparentním materiálu prokázala zežloutnutí nejvíce ozářených a stárnutých vzorků. Vzhledem ke snížení segmentální pohyblivosti řetězců vlivem stárnutí projevujících se křehnutím výrobku lze uvažovat o porovnání modulu pružnosti analyzovaných vzorků.

Pro detailnější popis efektu záření na morfologii a strukturu polyamidů by bylo výhodné připravit vzorky při takových podmínkách tavení a krystalizace, kdy by mohl nastat růst větších krystalitů.

## LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] DUŠEK, Jiří. *Tvrdost, mikrotvrdost, nanotvrdost - čisté kovy měřené metodou DSI* [online]. Brno, 2008 [cit. 2018-07-05]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/tjgzq>. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Vladislav Navrátil.
- [3] DROBNY, Jiri. *Ionizing radiation and polymers: principles, technology and applications*. Boston: Elsevier/William Andrew, 2013. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-7881-2.
- [4] DROBNY, Jiri. *Radiation technology for polymers*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2010. ISBN 978-1-4200-9404-6.
- [5] MAKUUCHI, Keizou. a Song. CHENG. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-58769-0.
- [6] DANĚK, Michal. *Vliv záření na vlastnosti polymerů: změny mechanických vlastností radiačně zesíťovaných konstrukčních polymerů v závislosti na absorbované dávce záření: = The influence of irradiation on polymers properties : the influence of dose on the change of mechanical properties of irradiated technical polymers*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013. ISBN 9788074543203.
- [7] PORUBSKÁ, Mária. Radiation Effects in Polyamides. MONTEIRO, Waldemar Alfredo, ed., Waldemar MONTEIRO. *Radiation Effects in Materials* [online]. InTech, 2016, s. 249-285 [cit. 2018-07-09]. DOI: 10.5772/62464. ISBN 978-953-51-2417-7. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/radiation-effects-in-materials/radiation-effects-in-polyamides>
- [8] PRAMANIK, Nilay, M.Sarwar ALAM a Rakesh KUMAR. Electron Beam Irradiation of Nylon 66: Characterization by IR Spectroscopy and Viscosity Studies. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* [online]. 2015, **04**(01), 18547-18555 [cit. 2018-07-11]. DOI: 10.15680/IJIRSET.2015.0401019. ISSN 23476710. Dostupné z: [http://www.ijirset.com/upload/2015/january/23\\_Electron.pdf](http://www.ijirset.com/upload/2015/january/23_Electron.pdf)
- [9] BLY, J., H. WEISS a R. STICHLING. *Electron Beam Irradiation Effects on Plastics and Rubbers*. Radiation dynamics, Melville (N. Y.), b.r.
- [10] PORUBSKÁ, Mária, Ondrej SZÖLLÖS, Alena KÓŇOVÁ, Ivica JANIGOVÁ, Miloslava JAŠKOVÁ, Klaudia JOMOVÁ a Ivan CHODÁK. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(4), 523-531 [cit. 2018-07-11]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012000365>

- [11] HOLÍK, Z., M. DANĚK, M. MAŇAS a J. ČERNÝ. The Influence of Cross-linking Agent on Mechanical Properties of Polyamide Modified by Irradiation Cross-linking. *Recent Researches in Automatic Control: 13th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING & SIMULATION (ACMOS '11)* [online]. 2011, **11**(13), 222-225 [cit. 2018-07-26]. ISSN 978-1-61804-004-6. Dostupné z: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2011/Lanzarote/ACMOS/ACMOS-41.pdf>
- [12] PRAMANIK, N., R. HALDAR, Y. BHARDWAJ, S. SABHARWAL, U. NIYOGI a R. KHANDAL. Modification of nylon 66 by electron beam irradiation for improved properties and superior performances. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2011, **122**(1), 193-202 [cit. 2018-07-26]. DOI: 10.1002/app.34165. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.34165>
- [13] BROCKA, Z a G.W. EHRENSTEIN. *Radiation crosslinking of polyamide to improve the tribological behavior*. 2006.
- [14] ROUIF, Sophie. Radiation cross-linked plastics: a versatile material solution for packaging, automotive, Electrotechnic and Electronics. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2004, **71**(1-2), 527-530 [cit. 2018-07-26]. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2004.03.050. ISSN 0969806X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X04001343>
- [15] PRAMANIK, N.K., R.S. HALDAR, Y.K. BHARDWAJ, S. SABHARWAL, U.K. NIYOGI a R.K. KHANDAL. Radiation processing of Nylon 6 by e-beam for improved properties and performance. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009, **78**(3), 199-205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.11.004>. ISSN 0969-806X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X08002818>
- [16] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie I*. Vydání druhé. Brno: Vysoké učení technického v Brně, 1988, 105 s. ISSN 55-633/1-88.
- [17] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [18] VESELÝ, Rudolf a Miroslav SOCHOR. *Makromolekulární látky 12: Polyamidy*. Praha: SNTL, 1963, 334 s.
- [19] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární Chemie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [20] STOKLASA, Karel. *ZPRACOVATELSKÉ INŽENÝRSTVÍ – I: Základy gumárenské a plastikářské technologie*. Zlín, 2007.
- [21] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Vyd. 1. Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1987.
- [22] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-73724870.

- [23] RYBNIKÁŘ, F. *Kinetika krystalizace polymerů*. VUT Brno, FT Zlín, 1975.
- [24] CROW *Polymer Properties Database.: CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERS* [online]. Chemical Retrieval on the Web (CROW), 2018 [cit. 2018-07-26]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Crystallization%20Kinetics.html>
- [25] AVRAMI, Melvin. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1940, **8**(2), 212-224 [cit. 2018-07-27]. DOI: 10.1063/1.1750631. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750631>
- [26] SUPAPHOL, P. a J. SPRUIELL. Thermal Properties and Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylenes: Differential Scanning Calorimetry and Overall Crystallization Kinetics. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Wiley, 2000, **2000**(75), 44–59 [cit. 2018-07-27]. DOI: 10.1002/(sici)1097-4628(20000103)75:1<44::aid-app6>3.0.co;2-1. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2820000103%2975%3A1%3C44%3A%3AAID-APP6%3E3.0.CO%3B2-1>
- [27] GEIL, Phillip,. *Polymer morphology*. Champaign –Urbana (USA), 1999.
- [28] SPERLING, L. *Introduction to physical polymer science*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2006. ISBN 978-0-471-70606-9.
- [29] *Kevlar® Fiber | DuPont | DuPont USA* [online]. USA: DuPont, 2018 [cit. 2018-07-21]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/kevlar/products/dupont-kevlar-fiber.html>
- [30] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. 2nd edition. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-895198-92-8.
- [31] JARIYAVIDYANONT, Katalee, Jason WILLIAMS, Alicyn RHOADES, Ines KÜHNERT, Walter FOCKE a René ANDROSCH. Crystallization of polyamide 11 during injection molding. *Polymer Engineering & Science* [online]. b.r., , - [cit. 2018-07-07]. DOI: 10.1002/pen.24665. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24665>
- [32] BRILL, R. Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen. *Journal für Praktische Chemie*. 1942, **161**(1-3), 49-64. DOI: 10.1002/prac.19421610104. ISSN 00218383. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/prac.19421610104>
- [33] PEPIN, Julie, Valérie MIRI a Jean-Marc LEFEBVRE. New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6. *Macromolecules*. 2016, **49**(2), 564-573. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01701. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.5b01701>
- [34] FELDMAN, A., E. WACHTEL, G. VAUGHAN, A. WEINBERG a G. MAROM. The Brill Transition in Transcrystalline Nylon-66. *Macromolecules* [online]. 2006, **39**(13), 4455-4459 [cit. 2018-07-07]. DOI: 10.1021/ma060487h. ISSN



- 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma060487h>
- [35] CORREALE, S. a N. MURTHY. Secondary crystallization and premelting endo- and exotherms in oriented polymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **101**(1), 447-454 [cit. 2018-07-08]. DOI: 10.1002/app.23267. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23267>
- [36] MAGILL, J.H. Crystallization of polyamides II—Nylon 6 and Nylon 66. *Polymer* [online]. 1965, **6**(7), 367-371 [cit. 2018-07-11]. DOI: 10.1016/0032-3861(65)90062-5. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386165900625>
- [37] BĚHÁLEK, Luboš. *Inovovaný seminář studijního programu „Strojní inženýrství: Navlhavost a sušení plastů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2018-07-21]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/6854933-Navlhavost-a-suseni-plastu.html>. Tento materiál vznikl jako součást projektu In-TECH. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [38] HŘIBOVÁ, M. *Konstrukční polymery II: podklady k přednáškám*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010.
- [39] ZONG, Ruowen, Yuan HU, Naian LIU, Songyang LI a Guangxuan LIAO. Investigation of thermal degradation and flammability of polyamide-6 and polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **104**(4), 2297-2303. DOI: 10.1002/app.25691. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.25691>
- [40] ZHANG, Yanzhu, Yi ZHANG, Siwei LIU, Aiping HUANG, Zhenguo CHI, Jiarui XU a James ECONOMY. Phase stability and melting behavior of the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases of nylon 6. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, **120**(4), 1885-1891. DOI: 10.1002/app.33047. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.33047>
- [41] ZHANG, Gongzheng, Takafumi WATANABE, Hirohisa YOSHIDA a Tadashi KAWAI. Phase Transition Behavior of Nylon-66, Nylon-48, and Blends. *Polymer Journal* [online]. 2003, **35**(2), 173-177 [cit. 2018-07-07]. DOI: 10.1295/polymj.35.173. ISSN 0032-3896. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1295/polymj.35.173>
- [42] STARKWEATHER, Howard, Paul ZOLLER a Glover JONES. The heat of fusion of 66 nylon. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. b.r., **22**(9), 1615-1621 [cit. 2018-07-29]. DOI: 10.1002/pol.1984.180220905. ISSN 00981273. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1984.180220905>
- [43] ZHANG, Gongzheng, Takafumi WATANABE, Hirohisa YOSHIDA a Tadashi KAWAI. Phase Transition Behavior of Nylon-66, Nylon-48, and Blends. *Polymer Journal*. 2003, **35**(2), 173-177. DOI: 10.1295/polymj.35.173. ISSN 0032-3896. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1295/polymj.35.173>
- [44] JARIYAVIDYANONT, Katalee, Jason WILLIAMS, Alicyn RHOADES, Ines

- KÜHNERT, Walter FOCKE a René ANDROSCH. *Crystallization of polyamide 11 during injection molding*. b.r., , -. DOI: 10.1002/pen.24665. ISSN 00323888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24665>
- [45] JARIYAVIDYANONT, Katalee, Christoph SCHICK a René ANDROSCH. Nucleation-controlled dual semicrystalline morphology of polyamide 11. *Polymer International* [online]. b.r., , - [cit. 2018-07-08]. DOI: 10.1002/pi.5606. ISSN 09598103. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.5606>
- [46] LYONS, Bernard. Radiation crosslinking of fluoropolymers—a review. *Radiation Physics and Chemistry*. 1995, **45**(2), 159-174. DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)E0002-Z](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)E0002-Z). ISSN 0969-806X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0969806X94E0002Z>
- [47] HOLÍK, Zdeněk. *Vliv záření na vlastnosti polymerů - změna vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbované dávce záření: The influence of irradiation on polymers properties - the influence of absorbed dose of radiation on the change of selected mechanical properties*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013. ISBN 978-80-7454-322-7.
- [48] FUKÁTKO, Tomáš. *Detekce a měření různých druhů záření*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2007. Senzory neelektrických veličin. ISBN 978-80-7300-193-3.
- [49] BGS BETA-GAMMA-SERVICE. *Radiation Crosslinking: Enhancing Plastics Properties by Irradiation*. 2011, 28 s. Dostupné také z: [https://en.bgs.eu/wp-content/uploads/2017/02/BGS\\_radiation\\_crosslinking\\_en-1.pdf](https://en.bgs.eu/wp-content/uploads/2017/02/BGS_radiation_crosslinking_en-1.pdf)
- [50] SEIBERT, James. *X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 1: Basic principles of x-ray production: Basic principles of x-ray production*. 2004, **32**, 139 s.
- [51] MAKHLIS, F. *Radiation physics and chemistry of polymers*. New York: Wiley, 1975. ISBN 0-470-56537-3.
- [52] BHATEJA, S., R. DUERST, J. MARTENS a E. ANDREWS. Radiation-Induced Enhancement of Crystallinity in Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* [online]. 1995, **35**(4), 581-659 [cit. 2018-07-15]. DOI: 10.1080/15321799508021752. ISSN 1532-1797. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321799508021752>
- [53] SUN, Yongxia a Andrzej CHMIELEWSKI. *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. ISBN 978-83-933935-8-9.
- [54] DROBNY, Jiri. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003. ISBN 1-58716-108-7.
- [55] STOCKMAYER, Walter. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1944, **12**(4), 125-131 [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1063/1.1723922. ISSN 0021-9606. Dostupné z:

- <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723922>
- [56] CHODAK, I. Properties of crosslinked polyolefin-based materials. *Progress in Polymer Science* [online]. 1995, **20**(6), 1165-1199 [cit. 2018-07-23]. DOI: 10.1016/0079-6700(95)98859-N. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/007967009598859N>
- [57] LAZÁR, M., R. RADO a J. RYCHLÝ. Crosslinking of polyolefins. *Polymer Physics* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990, s. 149-197 [cit. 2018-07-23]. Advances in Polymer Science. DOI: 10.1007/3-540-52159-3\_8. ISBN 978-3-540-52159-4. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/3-540-52159-3\\_8](http://link.springer.com/10.1007/3-540-52159-3_8)
- [58] PORUBSKÁ, Mária, Ondrej SZÖLLÖS, Alena KÓŇOVÁ, Ivica JANIGOVÁ, Miloslava JAŠKOVÁ, Klaudia JOMOVÁ a Ivan CHODÁK. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(4), 523-531 [cit. 2018-07-10]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012000365>
- [59] KABEX. Zušlechťování izolačních materiálů solárních kabelů – Radiační, nebo silanové síťování. KABEX. *Elektroinstalátér* [online]. 2009, **15**(4) [cit. 2018-07-30]. Dostupné z: [http://data.kabex.quonia.cz/Onas/fotovoltaika\\_ES-4-09.pdf](http://data.kabex.quonia.cz/Onas/fotovoltaika_ES-4-09.pdf)
- [60] SCHNABEL, W. *Polymer degradation: principles and practical applications*. New York: Distributed in the United States of America and Canada by Oxford University Press, 1981. ISBN 3-446-13264-3.
- [61] ŠVEC, Jiří. *Radioaktivita a ionizující záření: doplňující učební text pro předměty Bakalářská fyzika, Aplikovaná fyzika, Ochrana před zářením*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. ISBN 8086634620.
- [62] GEHRING, Joachim. With radiation crosslinking of engineering plastics into the next millennium. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2000, **57**(3-6), 361-365 [cit. 2018-07-29]. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00405-3. ISSN 0969806X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X99004053>
- [63] SMITH, A.L., Clara CRAVER, ed. *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra in Carver*. 2nd edition. Kirkwood (Missouri): The Coblenz Society, 1982.
- [64] STEIN, S.E. *NIST WebBook Chemie, SRD 69* [online]. USA: The National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, 2018 [cit. 2018-07-21]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/chemistry/coblenz/>
- [65] KAINDL, K. a E. GRAUL. *Strahlenchemie*. KAINDL, K. a E. H. GRAUL. *Strahlenchemie*. Heildelberg: Dr. Alfred Hüttig Verlag, 1967.
- [66] REXER, E. a L. WUCKEL. *Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1965.
- [67] GRIGG, Michael. *Thermo-oxidative Degradation of Polyamide 6, Thesis of*

- Degree of Doctor Philosophy, Queensland University of Technolog* [online]. Queensland, 2006 [cit. 2018-07-05]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/10884897.pdf>. Thesis of Degree of Doctor Philosophy. Queensland University of Technology, Faculty of Science, School of Physical and Chemical Sciences.
- [68] SHARKEY, W. a W. MOCHEL. Mechanism of the Photooxidation of Amides. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1959, **81**(12), 3000-3005 [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1021/ja01521a021. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01521a021>
- [69] LOCK, M. a B. SAGAR. Autoxidation of N-alkylamides. Part I. N-Acylamides as oxidation products. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* [online]. 1966, , 690- [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1039/j29660000690. ISSN 0045-6470. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=j29660000690>
- [70] KARSTENS, Ties a Volker ROSSBACH. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. b.r., **191**(4), 757-771 [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1002/macp.1990.021910404. ISSN 0025116X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1990.021910404>
- [71] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ. *Laboratorní úlohy k předmětu Fyzika polymeru*. Zlín, 2011.
- [72] KUBIŠOVÁ, Milena. *Srovnání Spliting indexu a Indexu toku taveniny polymerů*. Zlín, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Martina Hřibová.
- [73] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013.
- [74] LOUB, Josef. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987. Dostupné také z: <http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/uuid/uuid:97d8a7d0-13ba-11e3-8f8a-005056827e52>
- [75] ŠAFÁŘOVÁ, K. CENTRUM PRO VÝZKUM NANOMATERIÁLŮ, OLOMOUC. 4.12. *Workshop: Mikroskopické techniky SEM a TEM: SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE*. Olomouc, 2009. Dostupné také z: [http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf)
- [76] RYBNIKÁŘ, František. Selective etching of polyolefines. I. Isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. b.r., **30**(5), 1949-1961 [cit. 2018-07-28]. DOI: 10.1002/app.1985.070300513. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1985.070300513>
- [77] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). *ChemPoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2018 [cit. 2018-07-29]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [78] RYBNIKÁŘ, F. *Výzkumná zpráva: Nejdůležitější podmínky strukturních změn*

- poly6kaproamidu*. VUGPT Gottwaldov, 1959, 97 s.
- [79] TICHAVA, M. *Měření tvrdosti pryže a plastů v současném zkušebnictví: Technická zpráva VUGPT Zlín*. Zlín, 1985.
- [80] OVSÍK, Martin. *Výzkum možností nových metod měření tvrdosti polymerů*. Zlín, 2013. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [81] ČTVRTLÍK, R. *Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev*. Olomouc, 2012. Disertační práce. Univerzita Palackého.
- [82] OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. Cambridge University Press, 2004, **19**(1), 3-20. DOI: DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3. ISSN 0884-2914. Dostupné také z: <https://www.cambridge.org/core/article/measurement-of-hardness-and-elastic-modulus-by-instrumented-indentation-advances-in-understanding-and-refinements-to-methodology/D81F6EBA71598A8C6EE338BF5A3D5AE7>
- [83] BLÁHOVÁ, Olga. *Nanoindentační měření povrchových vrstev* [online]. Plzeň, 2007 [cit. 2018-07-05]. Dostupné z: <https://vufind.techlib.cz/Record/000649135>. Habilitační práce. Západočeská univerzita, Strojní fakulta.
- [84] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2001. ISBN isbn:80-7204-193-2.
- [85] TABOR, David. *The hardness of metals*. New York: Oxford University Press, 2000. ISBN isbn:9780198507765.
- [86] Mass & Force : Science + Technology: Rubber Hardness : Hardness methods and sensitivity coefficients. *National Physical Laboratory* [online]. UK: National Physical Laboratory, 2006 [cit. 2018-07-29]. Dostupné z: <http://www.npl.co.uk/science-technology/mass-and-force/hardness/rubber-hardness>
- [87] OHTA, Noboru. a Alan ROBERTSON. *Colorimetry: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ, USA: J. Wiley, 2005. ISBN isbn04-700-9472-9.
- [88] HUNT, R.W.G. *Measuring colour*. 3rd ed. Kingston-upon-Thames: Fountain, 1998. ISBN 0863433871.
- [89] GREEN, Phil a L. MACDONALD. *Colour engineering: achieving device independent colour*. Chichester: Wiley, 2002. ISBN isbn04-714-8688-4.
- [90] PORUBSKÁ, Mária, Ondrej SZÖLLÖS, Alena KÓŇOVÁ, Ivica JANIGOVÁ, Miloslava JAŠKOVÁ, Klaudia JOMOVÁ a Ivan CHODÁK. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(4), 523-531 [cit. 2018-07-10]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012000365>
- [91] INOUE, Masakazu. Studies on crystallization of high polymers by differential

- thermal analysis. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. b.r., **1**(8), 2697-2709 [cit. 2018-07-24]. DOI: 10.1002/pol.1963.100010813. ISSN 04492951. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1963.100010813>
- [92] VIEIRA, I, V.L.S SEVERGNINI, D.J MAZERA, M.S SOLDI, E.A PINHEIRO, A.T.N PIRES a V SOLDI. Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2001, **74**(1), 151-157 [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00148-3. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391001001483>
- [93] GUERRINI, Lilia, Marcia BRANCIFORTI, Thomas CANOVA a Rosario BRETAS. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(2), 181-190 [cit. 2018-07-30]. DOI: 10.1590/S1516-14392009000200012. ISSN 1516-1439. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392009000200012&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000200012&lng=en&tlng=en)
- [94] NAIR, Smitha, C. RAMESH a K. TASHIRO. Polymorphism in Nylon-11: Characterization using HTWAXS and HTFTIR. *Macromolecular Symposia* [online]. 2006, **242**(1), 216-226 [cit. 2018-07-11]. DOI: 10.1002/masy.200651030. ISSN 10221360. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200651030>
- [95] SUN, Yongxia a Andrzej Grzegorz CHMIELEWSKI. *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. ISBN 978-83-933935-9-6.

## SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

### Databáze – Web of Science:

- [1] MAŇAS, David, Miroslav MAŇAS, Lenka GAJZLEROVÁ, Martin OVSÍK, **Petr KRÁTKÝ**, Vojtěch ŠENKEŘÍK, Adam ŠKROBÁK, Michal DANĚK a Martin MAŇAS. Effect of low doses beta irradiation on micromechanical properties of surface layer of injection molded polypropylene composite. *Radiation Physics and Chemistry*[online]. 2015, vol. 114, s. 25-30. [cit. 2016-04-29]. ISSN 0969-806X. Dostupné z:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15001607>.
- [2] BEDNAŘÍK, Martin, David MAŇAS, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Štěpán ŠANDA a **Petr KRÁTKÝ**. Effect of beta irradiation on the strength of bonded joints of HDPE. In: *Key Engineering Materials*[online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 79-82. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z:<http://www.scientific.net/KEM.586.79>.
- [3] MAŇAS, David, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Jakub JAVOŘÍK, Martin BEDNAŘÍK a **Petr KRÁTKÝ**. Ionizing radiation effect of PMMA measured by microhardness. In: *Key Engineering Materials* [online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 198-201. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z:<http://www.scientific.net/KEM.586.198>.
- [4] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin BEDNAŘÍK a **Petr KRÁTKÝ**. Effect of beta irradiation on microhardness of polyamide 6. In: *Key Engineering Materials* [online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 218-221. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z:<http://www.scientific.net/KEM.586.218>.

### Databáze – Scopus:

- [1] **KRÁTKÝ, Petr**, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin OVSÍK, Kamil KYAS a Martin ŘEZNÍČEK. Nanohardness of electron beam irradiated polyamide 11. *International Journal of Mechanics* [online]. 2014, vol. 8, iss. 1, s. 37-44. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z:<http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/2014/a102002-190.pdf>.
- [2] **KRÁTKÝ, Petr**, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin OVSÍK, Kamil KYAS a Jan NAVRÁTIL. Nanohardness of electron beam irradiated PMMA. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* [online]. 2013, vol. 7, iss. 12, s. 957-964.

- [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-0140. Dostupné z: <http://www.naun.org/main/NAUN/ijmmas/a022001-278.pdf>.
- [3] HNÁTKOVÁ, Eva, **Petr KRÁTKÝ** a Zdeněk DVOŘÁK. Production of anatomical models via rapid prototyping. *International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing* [online]. 2014, vol. 8, s. 479-486. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4464. Dostupné z: <http://naun.org/cms.action?id=7621>.
- [4] MALOCH, Jaroslav, Eva Hnátková, Milan Žaludek, **Petr Krátký**. Effect of Processing Parameters on Mechanical Properties of 3D Printed Samples. *Materials Science Forum, Novel Trends in Production Devices and Systems IV* [online]. 2018, vol. 919, s. 230-235 [cit. Jul 5, 2018]. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.919.230>.
- [5] MAŇAS, David, Miroslav MAŇAS, Lenka GAJZLEROVÁ, Martin OVSÍK, **Petr KRÁTKÝ**, Vojtěch ŠENKEŘÍK, Adam ŠKROBÁK, Michal DANĚK a Martin MAŇAS. Effect of low doses beta irradiation on micromechanical properties of surface layer of injection molded polypropylene composite. *Radiation Physics and Chemistry*[online]. 2015, vol. 114, s. 25-30. [cit. 2016-04-29]. ISSN 0969-806X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15001607>.
- [6] OVSÍK, Martin, **Petr KRÁTKÝ**, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Lenka CHVÁTALOVÁ a Vojtěch ŠENKEŘÍK. Micro-indentation test and morphology of electron beam irradiated HDPE. In: *Key Engineering Materials* [online]. High Tatras: Trans Tech Publications Ltd., 2015, s. 189-192. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.662.189>.
- [7] ŘEZNÍČEK, Martin, Martin OVSÍK, Martin BEDNAŘÍK, **Petr KRÁTKÝ** a David MAŇAS. Comparison of the results of creep and micro - Indentation creep to irradiated HDPE. In: *Key Engineering Materials* [online]. High Tatras: Trans Tech Publications Ltd., 2015, s. 233-236. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.662.233>.
- [8] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin BEDNAŘÍK, **Petr KRÁTKÝ** a Aleš MIZERA. Micro-hardness of glass fiber-filled PBT influenced by beta low radiation doses. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation* [online]. 2014, vol. 8, iss. 1, s. 1-8. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-0159. Dostupné z: <http://www.naun.org/main/NAUN/mcs/2014/a022002-188.pdf>.
- [9] BEDNAŘÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Aleš MIZERA, Martin OVSÍK a Petr KRÁTKÝ. Strength of bonded joints at elevated temperatures after radiation cross-linking. *International Journal of Mechanics* [online]. 2014, vol. 8, iss. 1, s. 10-17. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z: <http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/2014/a042002-192.pdf>.



- [10] OVSÍK, Martin, **Petr KRÁTKÝ**, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK a Martin BEDNAŘÍK. Micro-hardness and morphology of LDPE influenced by beta radiation. In: *Key Engineering Materials* [online]. Kutná Hora: Trans Tech Publications Ltd, 2014, s. 253-256. ISSN 1013-9826.
- [11] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin ŘEZNÍČEK a **Petr KRÁTKÝ**. Effect of beta low irradiation doses on the filled PA66 measured by micro-indentation test. In: *Advanced Materials Research* [online]. Trans Tech Publications Ltd., 2014, s. 415-418. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1022-6680. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.1025-1026.415>.
- [12] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, **Petr KRÁTKÝ** a Vojtěch ŠENKERÍK. Nano-indentation test of PA12 after radiation cross-linking. *International Journal of Mechanics* [online]. 2014, vol. 8, iss. 1, s. 231-238. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z: <http://www.naun.org/cms.action?id=7633>.
- [13] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin BEDNAŘÍK a **Petr KRÁTKÝ**. Effect of beta irradiation on microhardness of polyamide 6. In: *Key Engineering Materials* [online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 218-221. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.586.218>.
- [14] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Adam ŠKROBÁK a **Petr KRÁTKÝ**. Ionizing radiation effect of HDPE measured by nano-hardness. In: *Advanced Materials Research* [online]. Trans Tech Publications Ltd., 2014, s. 551-554. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1022-6680. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.1025-1026.551>.
- [15] BEDNAŘÍK, Martin, David MAŇAS, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Štěpán ŠANDA a **Petr KRÁTKÝ**. Effect of beta irradiation on the strength of bonded joints of HDPE. In: *Key Engineering Materials* [online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 79-82. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.586.79>.
- [16] MAŇAS, David, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Jakub JAVOŘÍK, Martin BEDNAŘÍK a **Petr KRÁTKÝ**. Ionizing radiation effect of PMMA measured by microhardness. In: *Key Engineering Materials* [online]. Levoca: Trans Tech Publications Inc., 2014, s. 198-201. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1013-9826. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.586.198>.
- [17] MAŇAS, David, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Karel KOČMAN, Martin BEDNAŘÍK a **Petr KRÁTKÝ**. Nanohardness of electron beam irradiated polyamide 6.6. In: *Key Engineering Materials* [online]. Kutná Hora: Trans Tech Publications Ltd, 2014, s. 257-260. ISSN 1013-9826.

- [18] ŘEZNÍČEK, Martin, David MAŇAS, Michal STANĚK, Martin OVSÍK, Vojtěch ŠENKERÍK, Adam ŠKROBÁK a Petr KRÁTKÝ. Creep test evaluation. In: *Advanced Materials Research* [online]. Trans Tech Publications Ltd., 2014, s. 270-273. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1022-6680. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.1025-1026.270>.
- [19] MAŇAS, David, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Petr KRÁTKÝ, Aleš MIZERA a Martin BEDNAŘÍK. Microhardness of electron beam irradiated polycarbonate. *International Journal of Mechanics*[online]. 2013, vol. 7, iss. 4, s. 526-533. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z:<http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/d212002-173.pdf>.
- [20] MAŇAS, David, Martin OVSÍK, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Petr KRÁTKÝ, Aleš MIZERA a Martin BEDNAŘÍK. Microhardness of electron beam irradiated polyamide 6.6. *International Journal of Mechanics*[online]. 2013, vol. 7, iss. 3, s. 218-225. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z:<http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/c082002-172.pdf>.
- [21] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin BEDNAŘÍK, Petr KRÁTKÝ a Aleš MIZERA. Micro-hardness of glass fiber-filled PA6 influenced by beta irradiation. *International Journal of Mechanics* [online]. 2013, vol. 7, iss. 4, s. 500-507. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z:<http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/d182002-176.pdf>.
- [22] OVSÍK, Martin, David MAŇAS, Miroslav MAŇAS, Michal STANĚK, Martin BEDNAŘÍK, Petr KRÁTKÝ a Aleš MIZERA. Effect of beta low irradiation doses on the nano-hardness of PBT. *International Journal of Mechanics*[online]. 2013, vol. 7, iss. 3, s. 310-317. [cit. 2016-04-29]. ISSN 1998-4448. Dostupné z:<http://www.naun.org/main/NAUN/mechanics/c182001-264.pdf>.

### Patenty:

- [1] Patent 2016/12 UTB ve Zlíně: Zařízení pro 3D skenování prostorových objektů zejména chodidla a přilehlých částí lidské nohy.
- [2] Patent 2016/11 UTB ve Zlíně: Výroba customizované obuvi pomocí multikomponentního 3D tisku.

## CV AUTORA

**Jméno a příjmení, titul** Petr Krátký, Ing.  
**Datum a místo narození** 5. 9. 1987  
**Adresa** Prostřední 6511, 760 01 Zlín, Česká Republika  
**Telefon** +420 776 605 101  
**Email** kratky@utb.cz

### Vzdělání:

**2012 – dosud** Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Obor/specializace: Nástroje a procesy  
**2010 – 2012** Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Obor/specializace: Konstrukce technologických zařízení  
**2007 – 2010** Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Obor/specializace: Procesní inženýrství  
**2003 – 2007** VOŠ a SPŠ Šumperk  
Obor/specializace: Strojírenství

### Projekty:

**2018 – doposud** UTB ve Zlíně, Centrum transferu technologií  
TAČR - TJ01000142 Zéta (2018-2019)  
projekt: Individuální zdravé obouvání

**10/2015 – doposud** UTB ve Zlíně, Centrum transferu technologií,  
Projekt: „Hledání prototypového řešení pro výrobu  
individuální speciální obuvi“

**2016 – 2017** UTB ve Zlíně, Centrum transferu technologií  
interní Fond strategického rozvoje UTB, 1/2016/FSR  
projekt: Propojení prototypového řešení pro výrobu  
individuální speciální obuvi s praxí

**10/2015 – 12/2015** UTB ve Zlíně, Fakulta multimediálních komunikací,  
Projekt: „Vývoj a optimalizace systémových parametrů  
3D registru průmyslových vzorů“

**04/2015 – 12/2015** UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, Vnitřní soutěž  
UTB ve Zlíně, Institucionální program 2015: „Inovace  
robotického pracoviště Wittmann 711“

**04/2014 – 06/2015** UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, Inovační voucher  
se společností Suityou s.r.o. Název projektu: „Návrh

automatizované výrobní linky na výrobu pásových nástrojů“

**04/2014 – 06/2015** UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, Inovační voucher se společností Dudr Tools s.r.o. Název projektu: „Stroj pro vyřezávání profilů pilových nástrojů s CNC řízením laseru“

### **Pracovní zkušenosti:**

**2018 – doposud** OSVČ – výroba jednoúčelových strojů, elektromechanika

**01/2017 – 07/2018** Namitech s.r.o – výzkumný pracovník v oblasti energie a elektroniky

**01/2014 – 10/2015** Machinery s.r.o. – externí spolupráce na projektech jako systémový integrátor (návrh a realizace počítačem řízených ovládacích a pohonných systémů jednoúčelových strojů, příprava dokumentace)

**06/2011 – 08/2011** Evekto, spol. s r.o. – Konstruktor v oddělení elektro podpora při přechodu stávajících projektů na nový systém, oprava technické dokumentace, spolupráce při týmovém řešení úkolů, spolupráce s oddělením normalizace

### **Doplňující informace o vzdělání:**

Diplomová práce oceněna děkanem Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

### **Vedení cvičení v předmětech:**

A1ING – Inženýrská grafika

T1CD, TQCD – Úvod do CAD

TQPP – Počítačová podpora konstrukce

T4PK – Počítačová podpora konstrukce II

T4ST – Strojírenská technologie

T6CD – CAD II

T8ZRB – Základy robotiky

Ing. Petr Krátký

**Studium mechanického chování tenkých polymerních vrstev**

**Study of mechanical properties of thin polymer layers**

Disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: 2 kusy

Sazba: Ing. Petr Krátký

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Roky vydání 2018