

# Vliv radiačního síťování na rázovou zkoušku v tahu vybraných polymerních materiálů

Bc. Jan Sedláček

---

Diplomová práce  
2013

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2012/2013

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan SEDLÁČEK**  
Osobní číslo: **T11191**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Řízení jakosti**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv radiačního síťování na rázovou houževnatost v tahu vybraných polymerních materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Provedte přípravu zkušebních tělísek
3. Provedte ozáření zkušebních tělísek
4. Provedte mechanické zkoušky
5. Vyhodnoťte naměřené výsledky zkoušek

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího diplomové práce.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Zdeněk Holík**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**8. února 2013**

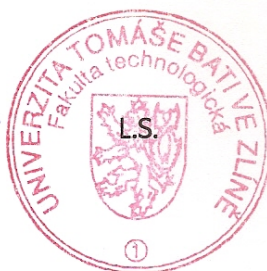
Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

*děkan*



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.

*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 8.5.2013

.....

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce je stanovit vliv radiačního síťování na rázovou houževnatost v tahu u vybraných polymerních materiálů v závislosti na různých dávkách záření. Práce je rozdělena do dvou částí.

Literární rešerše popisuje polymery a jejich rozdělení, zkoušené materiály, ionizující záření, modifikace polymerů a zkoušky materiálů.

Praktická část popisuje zařízení použité pro realizaci diplomové práce, přípravu zkušebních těles a jejich radiační síťování, statistické vyhodnocení výsledků, jejich diskusi a v posledním bodu jsou vyobrazeny výsledky TMA a obsahu gelu.

Klíčová slova: radiační síťování, ozařování polymerů, rázová houževnatost v tahu, vstřikování

## **ABSTRACT**

Aim of this diploma thesis is to determine the effect of radiation cross-linking on tensile-impact strength of selected polymeric materials depending on the different doses of radiation. The thesis is divided into two parts.

Literature review describes polymers and their distribution, tested materials, ionizing radiation, modification of polymers and materials testing.

The practical part describes the equipment used for the realization of the thesis, preparation of test specimens and radiation cross-linking, statistical evaluation and discussion of the results. In the last section are shown the results of TMA and gel content.

Keywords: radiation cross-linking, irradiation of polymers, tensile-impact strength, injection molding

Za odbornou konzultaci a pomoc při realizaci této diplomové práce patří velké poděkování Ing. Zdeňku Holíkovi a Ing. Michalu Daňkovi. Dále bych také rád poděkoval za spolupráci při obsluze strojů a odborné rady Ing. Martinu Řezníčkovi, doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi, doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D. a Ing. Milanu Žaludkovi, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně 8.5.2013

.....

Podpis studenta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYAMIDY .....	12
1.1.1 Polyamid 6 – PA 6 .....	13
1.1.2 Polyamid 66 – PA66 .....	14
1.2 POLYESTERY .....	14
1.2.1 Polybutylentereftalát - PBT .....	15
1.3 POLYOLEFINY.....	15
1.3.1 Polypropylen - PP .....	15
<b>2 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ</b> .....	<b>17</b>
2.1 DRUHY IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ .....	17
2.1.1 Záření beta .....	18
2.1.2 Záření gama .....	19
2.2 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ V PRAXI.....	20
2.3 URYCHLOVAČE ELEKTRONŮ .....	20
2.3.1 Lineární urychlovače .....	21
2.3.2 Kruhové urychlovače .....	21
2.4 TECHNOLOGIE OZAŘOVÁNÍ ZÁŘENÍM BETA (BGS).....	21
2.5 MĚRNÉ JEDNOTKY CHARAKTERIZUJÍCÍ IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ .....	23
<b>3 MODIFIKACE POLYMERŮ</b> .....	<b>24</b>
3.1 SÍŤOVÁNÍ .....	25
3.1.1 Sít'ované polymery .....	26
3.1.2 Radiační síťování.....	27
3.2 DEGRADACE .....	31
3.2.1 Depolymerizace.....	32
3.2.2 Štěpení řetězců.....	32
<b>4 ZKOUŠKY MATERIÁLŮ</b> .....	<b>33</b>
4.1 ROZDĚLENÍ MECHANICKÝCH ZKOUŠEK.....	33
4.2 STANOVENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI V TAHU .....	34
4.2.1 Definice .....	34
4.2.2 Podstata zkoušky .....	34
4.2.3 Zkušební zařízení .....	34
4.2.4 Zkušební tělesa.....	37
4.2.5 Postup zkoušky.....	37
4.2.6 Vyjádření výsledků.....	39
<b>5 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA A MĚŘENÍ OBSAHU GELU</b> .....	<b>40</b>
5.1 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA – TMA .....	40
5.2 OBSAH GELU .....	40
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>



<b>6</b>	<b>CÍL DÍLPOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÉ VYBAVENÍ</b> .....	<b>43</b>
7.1	VSTŘIKOVACÍ STROJ ARGURG 170 U ALLROUNDER .....	43
7.2	RÁZOVÉ KLADIVO ZWICK ROELL HIT50P .....	44
7.3	TERMOMECHANICKÝ ANALYZÁTOR PERKIN ELMER DMA 7E .....	45
<b>8</b>	<b>PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES</b> .....	<b>46</b>
8.1	PŘEHLED POUŽITÝCH MATERIÁLŮ .....	46
8.2	VSTŘIKOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	46
8.2.1	Vstřikovací parametry zkušebních těles .....	47
8.3	RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	49
<b>9</b>	<b>STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE</b> .....	<b>50</b>
9.1	VYHODNOCOVANÁ DATA .....	50
9.2	VÝSLEDKY .....	51
9.3	CELKOVÉ SHRNUTÍ .....	59
<b>10</b>	<b>VÝSLEDKY ANALÝZY TMA A OBSAH GELU</b> .....	<b>60</b>
10.1	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA - TMA .....	60
10.2	OBSAH GELU .....	62
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>66</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>71</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>74</b>
	<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>76</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>77</b>

## ÚVOD

Neustávající pokrok v oblasti konstrukce a výroby má vliv na zvyšující se nároky na kvalitu a jakost výsledných produktů. U výrobků z polymerů je nadále rozvíjena jejich využitelnost a uplatnění v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Zvyšují se zejména nároky na mechanické vlastnosti materiálů. Dále jsou polymery velmi kvalitní náhradou za klasické materiály jako dřevo, kov, keramiku a další, obzvláště díky relativně levným a dostupným surovinám a poměrně snadnému zpracování.

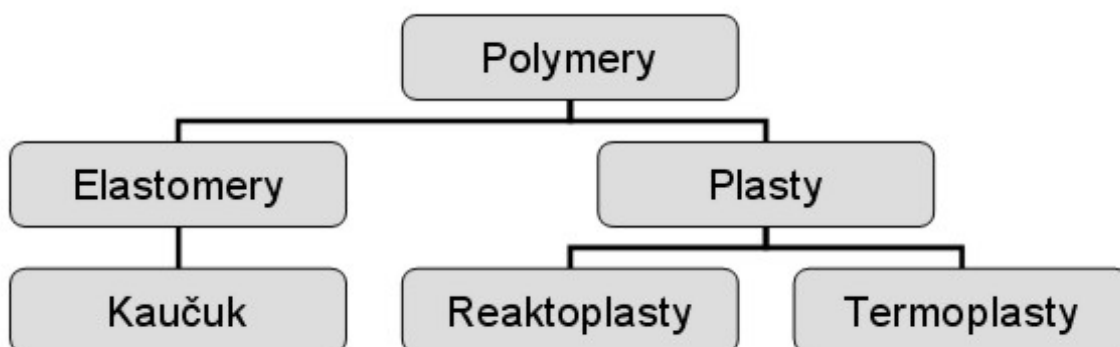
Zlepšení vlastností polymerů lze dosáhnout různými modifikacemi. Mezi důležité modifikace patří síťování polymerů, potažmo radiační síťování polymerů vlivem ionizujícího záření. Jedná se o proces, při němž se jednotlivé molekuly plastů navzájem chemicky spojují. Radiační síťování vede ke změně mechanických, chemických a tepelných vlastností polymerů. Proces probíhá při pokojové teplotě bez dalších vedlejších produktů nebo namáhání ozářovaného materiálu. Stupeň zesíťování polymeru lze měnit pomocí dávky záření, a tak je možno ovlivňovat vlastnosti výsledného produktu.

V této diplomové práci je veden výzkum za účelem zjištění vlivu radiačního síťování na rázovou houževnatost v tahu u vybraných polymerních materiálů. Konkrétně se jedná o materiál polyamid 6, polyamid 66, polybutyltereftalát a polypropylen. Po literární rešerši dané problematiky bude následovat vstříkování zkušebních těles pomocí univerzitního vybavení a jejich ozáření několika různými dávkami záření beta ve firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG. Poté proběhnou mechanické zkoušky materiálů, které ukáží rozdíly mezi materiály a použitými dávkami záření. Na konci diplomové práce budou výsledky mechanických zkoušek statisticky vyhodnoceny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMERY

Polymery jsou chemické látky s širokým spektrem vlastností, které obsahují ve svých obrovských molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. Polymerní výrobky bývají prakticky v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování bývají ve stavu kapalném, který dovoluje, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar, podle předpokládaného použití. Polymery dělíme na elastomery a plasty, viz. obr. 1. [2]



Obr. 1 Základní klasifikace polymerů

Elastomer je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Nejpočetnější podskupinou elastomerů jsou ty, z nichž se vyrábí pryž. Plasty patří mezi polymery, které jsou za běžných podmínek většinou tvrdé, a často i křehké. Za zvýšené teploty se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud lze plasty opakovaně tavit a uvést do tuhého stavu, nazýváme je termoplasty. Naopak, pokud proběhne chemická reakce (často za zvýšené teploty) a jde o změnu nevratnou a neopakovatelnou, mluvíme o reaktoplastech. [2]

### 1.1 Polyamidy

Polyamidy jsou lineární polymery, které charakterizuje hlavní polymerní řetězec, v němž se pravidelně střídají skupiny  $-\text{CO}-\text{NH}-$  s větším počtem skupin methylenových, tedy  $-\text{CH}_2-$ . Vyrábějí se hlavně na základě technické realizace tří polyreakcí:

- **polykondenzace  $\omega$ -aminokarboxylových kyselin** nebo
- **polymerace jejich cyklických aminů (laktamů)**

Významnými zastupiteli této řady jsou např. polykaprolaktam, obecně označovaný jako polyamid 6 (PA 6), v anglosaské literatuře též nylon 6, poly( $\omega$ -aminoundekanová) kyselina, označovaná jako polyamid 11 (PA 11), resp. nylon 11, polymer laktamu kyseliny 12-aminododekanové, tzv. polyamid 12 (PA 12), resp. nylon 12. [2]

- **polykondenzace diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo jejich dichloridy.**

Tuto řadu zastupují např. polykondenzát hexamethyldiaminu s kyselinou adipovou, známý pod označením polyamid 66 (PA-66), resp. nylon 66, nebo polykondenzát hexamethyldiaminu s kyselinou sebakovou, označovaný jako polyamid 610 (PA-610), resp. nylon 610.

Čísla za označením polyamid (nylon) značí výchozí polymery podle počtu atomů uhlíku v jejich molekulách. Například polymerací kaprolaktamu, cyklické sloučeniny s šesti atomy uhlíku v molekule, získáme polyamid 6, nebo polykondenzací lineárních monomerů hexamethyldiaminu s šesti a kyseliny adipové s rovněž šesti uhlíkovými atomy v molekule získáme polyamid 66 (tj. 6 + 6). Toto jsou dva nejrozšířenější polyamidy. [2]

Tab. 1 Srovnání některých fyzikálních vlastností polyamidů. [2]

Vlastnost	PA 6	PA 66
Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	1120	1130
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	215 až 220	250 až 260
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1300	1700
Navlhavost [%]	11	10
Krátkodobá teplotní odolnost [ $^{\circ}\text{C}$ ]	140 až 180	170 až 200
Relativní permitivita (1 kHz)	5	4

### 1.1.1 Polyamid 6 – PA 6

Polykaprolaktam je typ polyamidu vyráběný také v České republice. V době, kdy u nás začala jeho výroba (přelom 40. a 50. let dvacátého století), vžil se pro polyreakce, jimiž vzniká, pojem polymerace, který se používá dodnes, i když se vedle aniontové neboli alkalické polymerace vyrábí i hydrolytickou polyadici, pro níž označení polymerace není správné. [2]

Alkalický polyamid 6 má charakteristické vlastnosti, mezi které patří vysoká hodnota polymeračního stupně (300 až 500), stupeň krystalinity kolem 45 %, malá hořlavost, vysoká

odolnost vůči otěru, obsah nízkomolekulárních látek extrahovatelných vodou pod 5 % a značná houževnatost. Lze je dále modifikovat anorganickými plnivy včetně ztužujících skleněných vláken v koncentraci 6 % až 60 %. Z alkalického polyamidu se vyrábějí součásti strojů, přístrojů a zařízení, jako například pouzdra kluzných ložisek, ozubená kola, řemenice, transportní válce, nosné kladky a tak dále. [2]

Hydrolytický polyamid 6 má nižší stupeň polymerace než alkalický, a také značně větší navlhavost. Nelze ho rozpouštět v běžných rozpouštědlech, jen ve fenolech, kyselině mravenčí a koncentrované kyselině octové. Jeho kvalitní mechanické vlastnosti nabízejí, podobně jako v případě alkalického polyamidu, mnoho využití jako konstrukčního materiálu. Hlavní oblast využití je ale na textilní vlákna. [2]

### 1.1.2 Polyamid 66 – PA66

Polyhexamethylenadipamid je nejrozšířenějším typem polyamidu vyráběného polykondenzací, nejspíš především pro nejsnadnější dostupnost obou surovin - hexamethyldiaminu a kyseliny adipové. Jako první stupeň je vznik soli z ekvimolárních množství diaminu a kyseliny. V dalších stupních se zahříváním roztoku soli v methanolu na 220°C až 230°C vytvoří nejdříve oligomer, který lze rozpustit ve vodě, a po jejím odstranění za teplot 270°C až 280°C dojde k dokončení polykondenzace. Produkt se poté z autoklávu vytlačí dusíkem a zgranuluje. Polyamid 66 se vyrábí při polymeračním stupni 100 až 200 a oproti polyamidu 6 má výhodu vyšší teploty tání, větší pevnosti, menší navlhavosti a hlavně v tom, že neobsahuje žádný monomer, takže odpadá jeho odstraňování a lze jej také bez obav použít například k balení potravin. K těmto účelům se zpracovává především na fólie. Rozšířené je i zvláknění tohoto materiálu. [2]

## 1.2 Polyestery

Polyestery vytváří velkou skupinu polymerů. Jejich společným znakem jsou esterové vazby v hlavním makromolekulárním řetězci, tj. polymerů obecného vzorce  $[-R^1-CO-O-R^2-]_n$ . Můžeme je klasifikovat na tyto základní typy: polyestery termoplastické, lineární, reaktoplastické, rozvětvené a v konečném stádiu zpracování zesíťované. [2]

### 1.2.1 Polybutylentereftalát - PBT

Jedná se o semikrystalický termoplastický polyester, který je odvozený z 1,4-butandiolu kyseliny tereftalové nebo dimethyl tereftalátové. Je nejpoužívanějším termoplastem ve strojírenství kvůli své snadné zpracovatelnosti a rychlé krystalizaci, která tvoří významný rozdíl mezi ním a jinými nabízenými polymery. Rychlá krystalizace je velkou výhodou při procesu vstřikování, kdy urychluje vstřikovací cyklus a dá se díky ní dosahovat vysoké produktivity. [1]

Za další výhodu se považují zpracovatelské vlastnosti na dobré úrovni. K dosažení optimální krystalinity při vstřikování stačí vyhřát formu na teplotu 30 až 60 °C. V technice je využití PBT pod zatížením omezeno jeho nízkou teplotou  $T_g$ , konkrétně se používá pouze do 50 až 70 °C. Mezi další pozitivní vlastnosti polybutylentereftalátu patří otěruvzdornost, odolnost proti velkému množství chemikálií, vysoká rázová houževnatost, malá absorpce vody a dobrá rozměrová stabilita. Díky těmto výhodám a jejich spojení umožňuje PBT široké využití v technice. [1]

## 1.3 Polyolefiny

Jedná se o homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. Mezi nejdůležitější patří homopolymery a kopolymery ethylenu, propylenu a homopolymer 1-butenu. [2]

Nejdůležitější deriváty polyolefinů jsou fluoroplasty, tedy polymery olefinů, v jejichž molekulách jsou vodíkové atomy nahrazeny fluorovými buď úplně nebo částečně a zbývající vodíkové atomy eventuálně nahrazeny atomy chloru. [2]

### 1.3.1 Polypropylen - PP

Radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu je možné získat pouze nízkomolekulární ataktický produkt měkkého parafinického až blátivého charakteru. Vysokomolekulární, vysoce krystalický izotaktický polypropylen byl objeven v roce 1954 Giulio Nattanem. Výroba polypropylenu je podobná jako výroba polyethylenu nízkotlakým způsobem. Polypropylen má podobně jako polyethylen prakticky nepolární strukturu. Vzhledem ke stupni krystalinity, který se pohybuje kolem 60 % až 75 %, je neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je 176°C. U obchodních produktů se teplota tání pohybuje rozmezí

od 160°C do 170°C. Polypropylen se liší od lineárního polyethylenu vyšší teplotou měknutí, a tím i použitelností při vyšších teplotách, nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti, ale také větší pevností, tvrdostí a odolností vůči otěru. Je též méně propustný pro plyny a páry, ale má větší odolnost vůči chemikáliím, obzvláště při zvýšených teplotách. V aromatických a chlorovaných uhlovodících se při teplotách nad 80°C rozpouští podobně. Polypropylen absorbuje minerální a rostlinné oleje jen nepatrně, a to beze změny mechanických vlastností. [2]

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti polypropylenu [2]

Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	900 až 910
Pevnost v tahu [MPa]	22 až 32
Tažnost [%]	120 až 700
Houževnatost [ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	10 až 15
Navlhavost [%]	0,1

Polypropylen se zpracovává vstřikováním a vyfukováním na menší a duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily a výtlačným vyfukováním na fólie. Polypropylenové desky a bloky je možné lisovat z granulí. Polypropylen má dobré mechanické vlastnosti, a díky tomu se více využívá na součásti strojů a přístrojů, např. v automobilovém a spotřebním průmyslu i na trubky a vodní armatury. Lze ho použít také na dílce injekčních stříkaček a jiné zdravotnické techniky, jelikož má dobrou odolnost vůči sterilizačním teplotám. Dále se široce využívá k výrobě mechanicky i chemicky odolných vláken. [2]



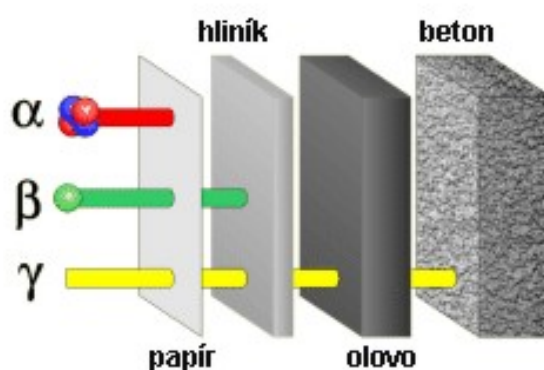
## 2 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ

Pokud dochází k přenosu energie prostorem, jedná se o proces zvaný záření neboli radiace. Přenos energie může být uskutečňován dvěma druhy mechanismů. Buď časově proměnným polem nebo pohybujícími se částicemi. Časově proměnné pole je šířeno prostorem ve formě vln, které se odpoutávají od zdroje a přenášejí do prostoru část energie z tohoto zdroje. Pohybující se částice jsou emitovány zdrojem a velkou rychlostí letí prostorem, kde přenášejí kinetickou energii, hybnost a případně i elektrický náboj ze zdroje do okolního prostoru. Jedná se o záření  $\beta$ , což je proud rychle letících elektronů, nebo  $\alpha$ , což je proud héliových jader. [8]

Kvanta ionizujícího záření mají natolik vysokou energii, že jsou schopna vyrážet elektrony z atomového obalu a tím látku ionizovat. Jedná se o záření v korpuskulární a elektromagnetické formě. Korpuskulární záření představuje proud částic o uspořádaném pohybu s nenulovou klidovou hmotností, který se pohybuje rychlostí menší než rychlost světla. Jeho existence je zachována i po zastavení pohybu. Patří sem záření  $\alpha$ ,  $\beta^-$  (elektrony),  $\beta^+$  (pozitrony), neutronové záření  $n^0$  a protonové záření  $p^+$ . Elektromagnetické záření je ve tvaru příčné vlny, která je charakterizována dvěma na sebe navzájem kolmými vektory (intenzitou elektrického pole a magnetickou indukcí). Kvanta tohoto záření jsou to kvanta vlnění, pohybující se rychlostí světla (fotony - záření  $\gamma$ ) a nemají klidovou hmotnost. [8]

### 2.1 Druhy ionizujícího záření

Ionizující záření ztrácí svou energii při průchodu absorbující látkou. Způsob ztráty energie závisí na fyzikálních vlastnostech absorbující látky a na druhu ionizujícího záření. [9]



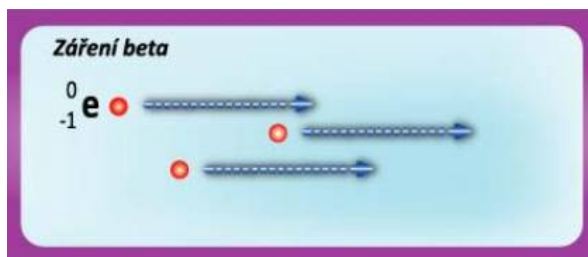
Obr. 2 Pronikavost jednotlivých druhů ionizujícího záření. [9]

### 2.1.1 Záření beta

Záření beta tvoří rychlé elektrony nebo pozitrony se značným rozsahem energií. Elektrony jsou emitovány z jádra při samovolné přeměně jaderného neutronu na proton, elektron a antineutrino. Toto záření má spojité energetické spektrum. Znamená to, že obsahuje částice s energiemi od nuly až po určitou maximální energii, která je pro daný radionuklid charakteristická. Maximální energie používaná u běžných beta zářičů činí desítky keV až jednotky MeV. [9]

Při průchodu absorbující hmotou připadají největší energetické ztráty elektronu na ionizaci a excitaci. Avšak oproti zářením alfa mají elektrony menší hmotnost i menší náboj, proto je jejich specifická lineární ionizace mnohem menší a jejich dolet větší. Dále se uplatňuje mnohem více pružný rozptyl elektronů a tvorba brzdného záření, což je elektromagnetické vlnění vznikající při zabrzdění pohybujícího se elektronu v elektrostatickém poli atomového jádra následkem coulombovské interakce. Zabrzděním elektronu se uvolní elektromagnetické vlnění v původním směru jeho pohybu a jeho intenzita je přímo úměrná protonovému číslu absorbujícího materiálu a energii elektronů. Ztrátový poměr energie elektronů brzdným zářením a excitací závisí na energii emitovaných elektronů. U nízkých energií jsou ztráty v důsledku brzdného záření relativně malé. Uplatňují se až při vyšších energiích emitovaných elektronů. Energetické spektrum brzdného záření je spojité, jelikož velikost interakce mezi jádrem a částicí závisí na jejich vzdálenosti. [9]

Ve srovnání s částicemi alfa jsou částice beta poměrně malé a lehké, a proto jsou při průchodu hmotným prostředím velmi často rozptylovány jenom s malými ztrátami energie a jejich dráha může tedy být značně klikatá. Dolet záření beta prakticky vůbec nezávisí na konkrétním chemickém složení prostředí, pokud je absorbující prostředí složeno z lehkých prvků. Například beta záření s maximální energií 2 MeV má dolet ve vzduchu přibližně 8 m, ve vodě 1 cm a v hliníku 4 mm. [9]



Obr. 3 Záření beta [9]

### 2.1.2 Záření gama

Záření gama je elektromagnetické záření s velmi krátkou vlnovou délkou. Řádově se jedná o  $10^{-11}$  až  $10^{-13}$  m. Vzniká při radioaktivní přeměně přechodem jádra z vyššího do nižšího energetického stavu, kdy se jádro zbavuje své excitační energie, nebo při jaderných reakcích. [9]

Čisté gama zářiče se vyskytují v malém množství. Záření gama obvykle doprovází alfa nebo

beta záření a energie fotonů gama záření je dána vztahem:  $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$  (2-1)

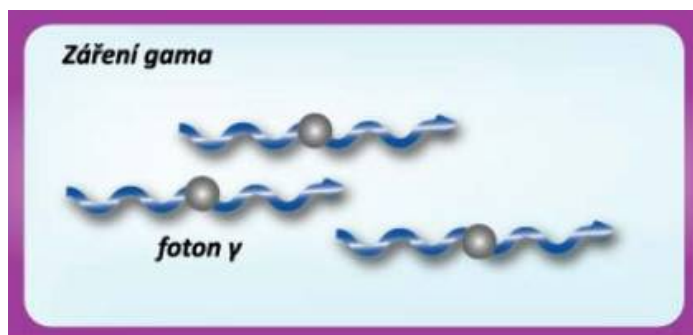
$h$  - Planckova konstanta,  $6,64 \cdot 10^{-34}$  J.s;

$c$  - rychlost elektromagnetického záření ve vakuu,  $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>;

$\lambda$  - vlnová délka záření. [9]

Spektrum záření gama je čárové. Znamená to, že konkrétní radionuklid emituje jen fotony s určitými energiemi, které jsou pro jeho přeměnu charakteristické. V praxi používané zdroje záření gama mají energii v řádu desítek keV až jednotek MeV. Nejčastěji používané zdroje gama záření jsou např. kobalt <sup>60</sup>Co, cesium <sup>137</sup>Cs a iridium <sup>192</sup>Ir. [9]

Vzájemné působení záření gama s hmotným prostředím se výrazně odlišuje od vzájemného působení elektricky nabitých částic. Prostupem prostředím uvolňují fotony elektricky nabitě částice, kterým předávají energii dostatečnou k tomu, aby byly schopné prostředí ionizovat a excitovat. Záření gama vzájemně působí s prostředím nepřímo, pomocí fotoelektrického jevu, Comptonova rozptylu a tvorby elektron-pozitronových párů. [9]



Obr. 4 Záření gama [9]

## 2.2 Ionizující záření v praxi

Tab. 3 Vybrané komerční aplikace [10]

Produkt	Proces	Využití	Výhody	Druh ozařování
Izolace kabelů	Sítování	Vysokonapěťový kabel	Odolnost proti žáru a rozpouštědlům	beta, gama
Pryž	Částečná vulkanizace	Automobilové pneumatiky	Snižování nákladů	beta
Stahovací páska	Sítování	Izolace	Teplotní odolnost, zpomaluje hoření	beta
Drahokamy	Sítování	Klenotnictví	Stálá barevnost	beta, gama
Brambory, koření	Uchování	Potravinářství	Vyloučení toxických látek a bakterií	gama
Skleněné láhve	Polymerace	Nápoje	Obarvení	gama
Degradovaný teflon	Štěpení	Sprejová maziva	Recyklace odpadů teflonu	beta
Nátěry	Polymerace	Dřevotřísková deska	Povrchová úprava, lepší odolnost	beta
Lepidla	Polymerace	Lepicí pásky citlivé na tlak	Pevnost vazby, energetické úspory	beta
Léčiva	Sterilizace	Nemocnice	Vyloučení zbytkových toxických látek	gama

## 2.3 Urychlovače elektronů

Urychlovače elektronů slouží k udělení energie částicím, nicméně urychlovat lze pouze částice nesoucí elektrický náboj. Tím rozumíme částice jako např. protony, elektrony, deuterony a heliony. K urychlování dochází průchodem nabitě částice elektrickým polem, v němž je silovým působením elektrického pole částice urychlena. Podle tvaru trajektorie urychlovaných částic rozlišujeme lineární a kruhové urychlovače. [11]

### 2.3.1 Lineární urychlovače

Lineární urychlovače urychlují působením elektrického pole nabitě částice během jejich pohybu po lineární dráze. Dělíme je na vysokofrekvenční a vysokonapěťové. U vysokofrekvenčního urychlovače vstupují nabitě částice z iontového zdroje do urychlovacího systému válcových elektrod. Ty jsou připojeny ke střídavému elektrickému napětí a prochází mezi lichými a sudými válci, které jsou připojeny na póly vysokofrekvenčního zdroje vysokého elektrického napětí a urychlují částice. U vysokonapěťového urychlovače jsou částice nabitě elektrostatickým polem na lineární dráze urychlovány na energii danou součtem napětí z jednotlivých válcových elektrod. [12]

### 2.3.2 Kruhové urychlovače

V tomto urychlovači je dráha urychlovaných částic zakřivena silným příčným magnetickým polem a částice jsou urychlovány elektrickým polem. Jako příklad lze uvést zařízení typu cyklotron, betatron nebo synchrotron. [12]

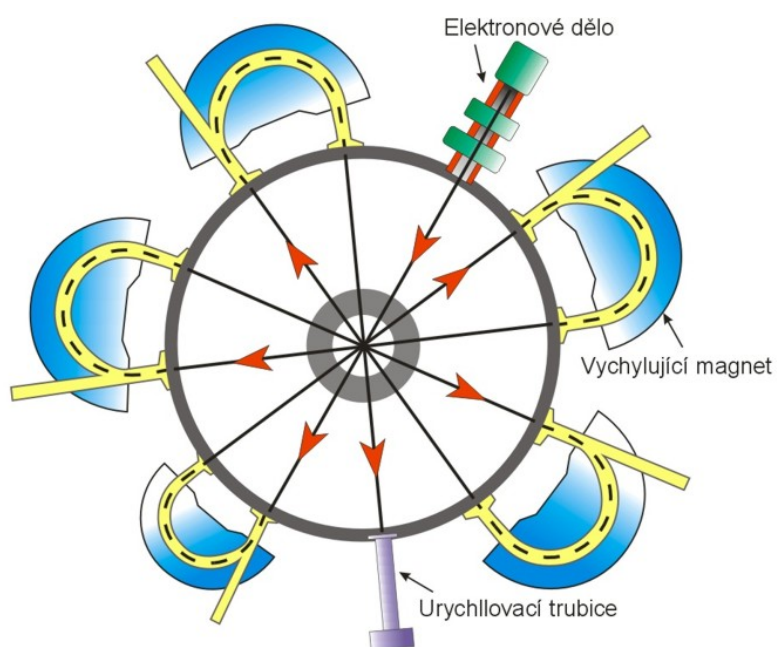
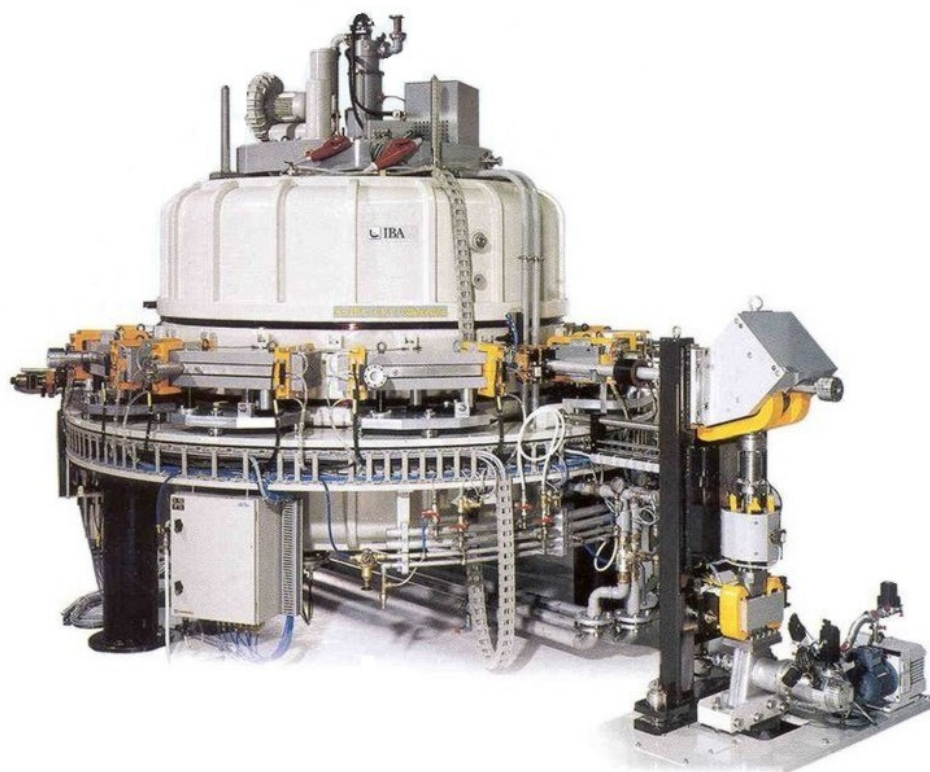
Elektronu můžeme napětím  $3 \cdot 10^6$  V udělit rychlost blízkou rychlosti světla, přičemž hmotnost elektronu vzrůstá až na sedminásobek jeho klidové hmotnosti. Elektron má sám o sobě energii 3 MeV a při dalším zvětšování jeho pohybové energie roste jeho hmotnost. Avšak pokud chceme i nadále udělovat rychlost elektronům elektrostatickým polem, dochází zde ke vzniku určitých obtíží. K získání dostatečného množství elektronů s velmi značnou energií byl roku 1941 vynalezen indukční urychlovač Betatron. Využívá jevu časově proměnného magnetického pole, které vytváří vířivé elektrické pole, a toto vzniklé elektrické pole urychluje částice. [12]

## 2.4 Technologie ozařování zářením beta (BGS)

Firma BGS používá mimo jiné urychlovač elektronů typu Rhodotron®. Zde jsou elektrony urychlovány v cyklickém střídavém poli v několika etapách na maximální energii 10 MeV. Při výstupu z akcelérátoru je záření beta vychýleno ve střídavém magnetickém poli vějířovitým způsobem, takže dojde k ozaření všech výrobků procházejících urychlovačem. [7]

Procesní charakteristiky záření beta se zásadně liší od ozařování pomocí záření gama. Výrobky zpravidla prochází procesem ozařování jednotlivě zabaleny v kartonových krabicích, jako sypké zboží, nebo v "nekonečné" kontinuální formě. Proces ozařování trvá jen několik

sekund. Výška, do které lze výrobky pro ozáření skládat, závisí na hustotě a ploše balení. Za tímto účelem je nutné rozbalit a znovu zabalit palety zboží, které má být ozářeno. [7]



Obr. 5 Elektronový urychlovač typu Rhodotron® [7]

## 2.5 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření

V technologii radiačního sítování určuje požadované změny vlastností, tedy množství absorbované energie záření na měrnou jednotku hmoty, dávka záření. [13]

Tab. 4 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření [13]

<b>Dávka záření (Dosis)</b> – absorbovaná energie záření Jednotka intenzity záření – gray (Gy)
$1 \text{ Gy} = 1 \text{ Joule} \cdot \text{kg}^{-1}$
<b>Dávková intenzita záření</b> – energie absorbovaná výrobkem za čas
$1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ Watt} \cdot \text{kg}^{-1}$
<b>Energie</b> – je na ní závislá hloubka pronikání elektronů Měrná jednotka energie je joule (J)
$1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$
<b>Aktivita</b> – charakterizuje výkon zdroje radioaktivního záření Měrná jednotka aktivity je Becquerel (Bq)
$1 \text{ Bq} = 1 \text{ rozpad} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3 MODIFIKACE POLYMERŮ

Modifikací polymerů rozumíme široký pojem zahrnující velký počet způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerů. Jde o přeměnu polymerů prováděnou za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. Význam modifikace polymerů se neustále rozrůstá, jelikož stále stoupají nároky na vlastnosti polymerů a s tím i související, stále se rozšiřující oblasti jejich použití. K získání modifikovaných polymerů se používají tři základní způsoby. [2]

- **Fyzikální modifikace**

Nejjednodušší způsob modifikace, jehož uplatnění se stále rozšiřuje. Procesem mechanického smíšení dvou nebo více polymerů se získávají směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Jako příklad lze uvést houževnatý polyvinylchlorid připravený smíšením polyvinylchloridu s butadienakrylonitrilovým kaučukem nebo kaučukovitým chlorovaným polyethylenem. [2]

- **Mechanochemická modifikace**

Mechanochemická modifikace polymerů je způsobena reakcí aktivních částic vznikajících během mechanické destrukce makromolekulárních řetězců. Používá se při ní metoda mechanické degradace směsi polymerů a metoda mechanické degradace polymeru v přítomnosti monomeru. [2]

První metodou vznikají modifikované polymery kombinací makroradikálů, popřípadě reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci. Druhou metodou vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru. Během obou metod probíhá současně řada reakcí vedoucí mimo jiné ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů. Ty se liší strukturou a délkou bloků. Výsledný produkt je ze strukturního hlediska nejednotný a není jednoznačně definovatelný. Tento kopolymer, obsahující různé zastoupení uvedených struktur spolu s homopolymerem, má zavedený termín interpolymery. [2]

- **Chemická modifikace**

Chemická modifikace polymerů je úmyslná přeměna chemické struktury působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců (střední molekulové hmotnosti) můžeme chemické reakce polymerů rozdělit na reakce probíhající prakticky za zachování střední molekulové hmotnosti polymeru, které nazýváme



polymeranalogické přeměny a na reakce vedoucí ke změnám střední molekulové hmotnosti polymeru. Ke druhým zmíněným patří i reakce probíhající při mechanochemické modifikaci a reakce probíhající při síťování polymerů. [2]

### 3.1 Síťování

Síťování označuje vzájemné spojování polymerních řetězců přičemž vznikají prostorové sítě. Po přidání určitého množství síťovacího činidla nekonečně vzroste molekulová hmotnost polymeru a makromolekula získá rozměry příslušného výrobku. Síťování mnohých druhů plastů může být způsobeno vlivem ozáření. U tohoto typu síťování často není třeba přidávání žádné další přísady. Velkou výhodou této metody je, že bývá provedena až na samotném výrobku po zpracovatelském procesu. Termoplasty pak můžeme změnit na materiály, které vykazují v určitých teplotních oblastech vlastnosti elastomerů. Zesíťováním polymery ztrácejí tavitelnost, rozpustnost a termoplasticitu. Naopak se zlepši tvarová stálost za zvýšených teplot, někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. [4]

Prostorově zesíťované struktury jsou vytvářeny různými způsoby, a to zejména:

- polykondenzací nebo polyadící tří a více funkčních monomerů
- kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než 2
- zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce
- vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami [5]

Vlastnosti polymerních produktů, které mohou být zlepšeny síťováním, zahrnují:

- Mechanické vlastnosti, jako je pevnost v tahu
- Odolnost proti otěru
- Chování při vyšších teplotách, často s nárůstem teploty tání
- Odolnost proti chemikáliím
- Snížení prostupnosti plynu
- Uchování tvarové paměti [3]

V závislosti na polymeru můžeme vyvolat síťování různými technikami. Ve všech případech je chemická struktura polymeru změněna prostřednictvím síťovacího procesu. Toto může být provedeno přidáním různých chemikálií ve spojení s ohřevem a někdy i tlakem. Jedním z nejstarších příkladů síťování je vulkanizace kaučuku přidáním síry za tepla, která vytváří spojení mezi latexovými molekulami. Vulkanizace dává kaučuku jeho pevnostní vlastnosti za teplot, ve kterých nevulkanizovaný kaučuk nemůže fungovat. [3]

### 3.1.1 Síťované polymery

Síťované polymery jsou makromolekulární látky a řetězce, jejichž makromolekuly jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Vznikají dvojím způsobem. Buď zesíťováním lineárního nebo rozvětveného polymeru, a nebo vzájemnou reakcí dvou a více monomerů o formální funkčnosti (schopnost vytvořit chemickou vazbu) větší než 2. [2]

Síťování lineárních polymerů je charakteristická vlastnost pro kaučuky, kde se jedná o vulkanizaci – proces, kdy se z kaučuku vytváří pryž. [2]

Síťování se průmyslově uplatňuje i u jiných lineárních polymerů, např. polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu. Tyto materiály získají díky síťování některé výhodné vlastnosti, zejména tvarovou stálost za zvýšených teplot a zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností. [2]

Lineární polymer obsahuje v řetězci reaktivní místa a je schopen reagovat se síťovacím činidlem za vzniku chemických příčných vazeb. Příčná vazba slouží ke spojení strukturálních jednotek různých řetězců. Nejčastějším případem v praxi je dvojfunkční příčná vazba, která spojuje dvě strukturální jednotky. Jestliže má molekula síťovacího činidla více reaktivních míst, dojde ke vzniku polyfunkční (f-funkční) příčné vazby. V jednom místě je poté spojeno  $f$  strukturálních jednotek různých řetězců pospolu. Molekuly síťovacího činidla se v určitých případech stávají součástí příčné vazby. V jiných případech jsou reaktivní místa strukturálních jednotek pouze přinucena ke vzájemnému spojení pomocí síťovacího činidla bez toho, aby se molekula síťovacího činidla stala součástí příčné vazby. Tak tomu je například při síťování pomocí peroxidů, záření apod. Za příčnou vazbu tedy lze považovat jakékoliv spojení dvou nebo více strukturálních jednotek různých řetězců makromolekul v jednom místě bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu. [2]

První stádium síťovacího procesu znamená zavedení malého počtu příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné molekulové hmotnosti. Tím vzrůstá nejprve molekulová hmotnost polymeru bez vzniku trojrozměrné polymerní sítě. Avšak při určité koncentraci příčných vazeb se začnou objevovat první stopy trojrozměrné struktury – gelu. Systém se dostal do svého bodu gelace. Při jakékoliv vyšší koncentraci příčných vazeb se poté polymer skládá ze dvou složek, tedy gelu a solu. Gel je nerozpustný ve všech rozpouštědlech, pokud ne napadají chemické příčné vazby nebo vazby v řetězci. Sol je rozpustný a dá se vyextrahovat. V bodě gelace se výrazně mění vlastnosti polymeru. Zesíťované polymery tedy nejsou rozpustné v rozpouštědlech a většinou jimi botnají a jsou netavitelné, přestože se v nich v lineárním stavu výborně rozpouštěly. Do určitého, velmi malého stupně zesíťování si dokáží zachovat jistou tepelnou tvarovatelnost. Ta však prudce klesá se vzrůstající koncentrací příčných vazeb. [2]

Koncentrace příčných vazeb, které jsou zaváděny do lineárních polymerů, je při jejich síťování celkem malá. Běžně zesíťované kaučuky obsahují asi 10 až 20 zesíťovaných monomerních jednotek na jedné původní makromolekule. Části původních makromolekul ležící mezi sousedními příčnými vazbami mají molární hmotnost asi 3 až 10 kg.mol<sup>-1</sup>. Oproti tomu polymery s trojrozměrnou strukturou, které vznikají polyreakcí vícefunkčních monomerů, mají obvykle hustou síť s vysokou koncentrací příčných vazeb. [2]

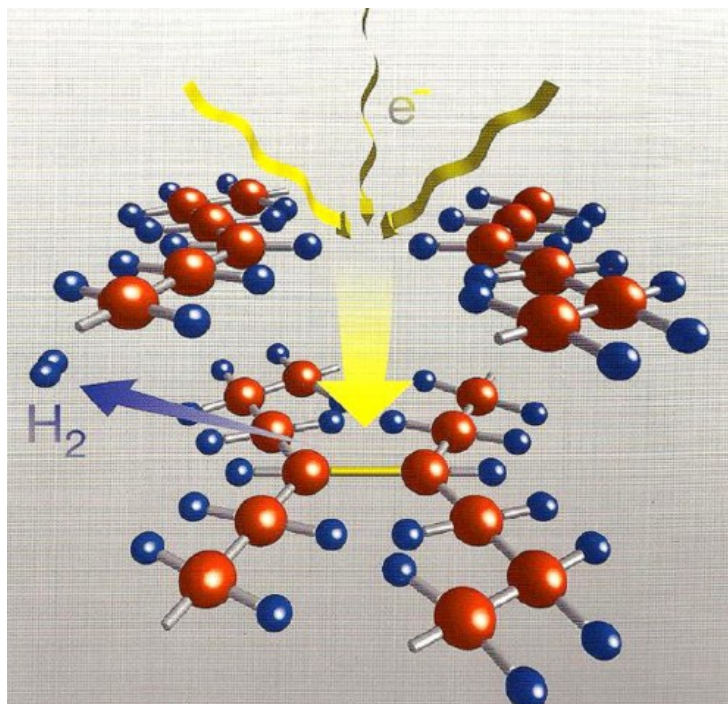
### 3.1.2 Radiační síťování

K síťování polymerů lze alternativně použít ionizujícího záření, tj. záření beta, záření gama, nebo rentgenového záření. Gama záření je obvykle nejúspornější při nižších dávkách (~ 80 kGy a níže) a pro velké součásti s vysokou hustotou. Záření beta je běžně používané pro malé součásti s nízkou hustotou dílů a u produktů skladovaných v navinuté formě (např., dráty, kabely, trubky). [3]

Radiační síťování je prováděno při pokojové teplotě a bez jakéhokoliv namáhání výrobku. Hlavní výhodou je, že se ozařování provádí až po zpracovatelském procesu (po vstřikování, vytlačování nebo vyfukování). Různým nastavením ozařovacích parametrů je možno měnit stupeň zesíťování, čímž lze ovlivnit vlastnosti materiálu tak, jak je vyžadováno. [7]

Ozařování vytváří volné radikály, které často chemicky reagují. Volné radikály mohou spojováním tvořit příčné vazby. Stupeň zesíťování závisí na polymeru a dávce záření. Jednou z

výhod použití ozařování pro síťování je, že se stupeň zesílení lze snadno regulovat velikostí dávky. Ostatní drobné vlivy zahrnují aditiva v základním polymeru a typy použitého záření (vztahující se k požadované dávce). Dalším patrným vlivem je oxidace při ozařování. Tento účinek bude více převládající při použití gama záření, než při použití mnohem rychlejšího záření beta. Kromě toho může oxidace časem pokračovat i po ozáření s případnou změnou vlastností. Oxidaci lze snížit přidáním antioxidantů do polymerů. [3]



Obr. 6 Schéma radiačního síťování zářením beta [7]

Při ozařování polymerů probíhá i vzájemně neslučitelný proces nazývaný degradace. V tomto případě jsou polymerní řetězce rozpojovány a molekulová hmotnost se snižuje. K degradaci a síťování dochází ve stejném okamžiku, kde jeden proces může převažovat nad druhým v závislosti na polymeru a dávce ozáření. Míra výskytu těchto dvou procesů je hodnota  $G$ , definována jako počet událostí, které nastanou s absorpcí 100 eV energie. Ty mohou být převedeny na jednotky  $\mu\text{mol J}^{-1}$  vynásobením hodnoty  $G$  hodnotou 0,1036. [3]

Dalším vedlejším produktem, který může být při ozařování vytvořen v závislosti na polymeru, je plyn. Například polyetylen uvolňuje při ozařování obvykle v poměrně nepatrném množství vodík. Při hodnocení polymeru vybraného k ozařování je nutné brát v úvahu interakci polymeru nebo vyloučeného plynu s ozónem a okolním vzduchem. [3]

V tabulce 5 jsou vybrané polymery, které je možno radiačně síťovat. Dále jsou v tabulce jejich hodnoty  $G$ , pro síťování ( $G_X$ ) a pro degradaci ( $G_S$ ). Tyto data jsou z několika různých zdrojů, a uvedené rozsahy se mohou lišit v rámci různých výrobců polymerů. Přestože některé polymery mohou síťovat ve větším poměru než degradovat, nízká hodnota  $G_X$  naznačuje potřebu vyšších dávek ozáření k dosažení zlepšení vlastností. [3]

Tab. 5 Vybrané polymery vhodné k radiačnímu síťování [3]

Polymer	$G_X$ Ozářeno na vzduchu	$G_S$ Ozářeno ve vakuu
Polyamidy	0.5 – 1.15	0.6 – 1.4
Nylon 6	0.67	0.68
Nylon 6,6	0.50	0.70
Nylon 6,10	0.62	0.76
Nylon 11	0.92	0.85
Nylon 12	0.92	0.85
Nylon 10, 10	1.12	1.10
Nylon 12, 10	1.14	1.10
Nylon MPD 10	0.07	0.07

Hodnota  $G_X$  u polymerů uvedených v tabulce 5 může být obecně zlepšena přidáním síťovacích činidel. To může vést ke snížení dávky ozáření potřebné pro zesíťování, což může mít za následek další snižování potenciálně nežádoucích účinků, jako je například oxidace, generování volných radikálů a vylučování plynu. Použití síťovacích činidel umožňuje vytvoření radiačně síťovaných výrobků ze základních polymerních materiálů, které by jinak nebylo možné vyrobit. [3]

Významné produkty, které jsou vyrobeny s použitím radiačního síťování, jsou uvedeny v tabulce 6. Existuje mnoho dalších nadstandardních výrobků, které jsou vyráběny s použitím síťování. Tato tabulka společně s tabulkou 5, by měly sloužit k usnadnění realizace dalších možných aplikací pomocí radiačně síťovaných materiálů, které jsou uvedeny v tabulce 5. [3]

Tab. 6 Významné produkty vyrobené s použitím radiačního sítování [3]

Vodiče a izolace kabelů	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vylepšená mechanická pevnost a izolační vlastnosti, zejména pro vysokoteplotní aplikace. Používané v automobilech, letadlech, vlacích, lodích atd.</li> <li>- Aditiva jsou důležitá (antioxidanty, látky zpomalující hoření, sítovací činidla, atd.)</li> </ul>
Teplem smrštitelné produkty	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Povlak: Nižší propustnost plynů a lepší výkon při nízkých teplotách ve srovnání s neozářenými povlaky.</li> <li>- Hadice</li> </ul>
Komponenty pro elektro-technický průmysl	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pojistky</li> <li>- Zateplovací produkty, např. samoregulační ohřívače</li> </ul>
Těsnění a uzávěry	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lepší tepelná odolnost</li> <li>- Lepší chemická odolnost</li> </ul>
Hydrogely	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Žádná kontaminace z chemických sítovadel</li> <li>- Je možná současná sterilizace</li> </ul>
Výrobky z radiačně sítovaných konstrukčních plastů (např. PBT, PA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Přidané sítovací činidla</li> <li>- Zvýšený teplotní odpor</li> <li>- Komponenty automobilových motorů a další aplikace</li> </ul>
Polyolefinové pěny	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sítování během procesu pění ke zvýšení viskozity taveniny má za následek nižší hustotu uzavřené buněčné pěny</li> </ul>
PEX-c trubka	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lepší mechanická pevnost potrubí pro dopravu vody a potrubí namáhané vysokými teplotami,</li> <li>- Podlahové vytápění</li> </ul>
Vulkanizace	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vytlačované těsnění a trubky z polysiloxanu</li> <li>- Polysiloxanová izolační páska</li> <li>- Polysiloxané gumové tkaniny</li> </ul>

Tab. 7 Výhody a nevýhody radiačního síťování [3], [6]

Výhody	Nevýhody
Síťovat může mnoho polymerů. V případě potřeby často i jednodušší sloučeniny	Výhody a proces radiačního síťování zatím není v širším povědomí
Dostatečný počet pracovišť s možností radiačního síťování po celém světě.	Použití centra pro radiační síťování znamená, že výrobek musí být pod kontrolou jiných pracovníků během tohoto procesu.
Víceúčelová technologie: Stupeň zesíťení lze ovládat dávkou záření a můžeme zpracovávat i malá množství	V případě vlastního pořízení tohoto zařízení vysoké pořizovací náklady a nutnost odborných znalostí
Spolehlivost	Nemožnost replastikace zesíťovaných polymerů
Proces bez nežádoucích zbytkových produktů	
Vysoká odolnost proti opotřebení	
Vyšší tepelná zatížitelnost	
Lepší odolnost vůči chemikáliím	
Lepší odolnost vůči tvorbě trhlin způsobených pnutí	
Vysoká mechanická zatížitelnost	

### 3.2 Degradace

Degradace polymerů nebo odbourávání polymerů jsou reakce, při nichž dochází ke snížení průměrného polymerizačního stupně polymerů. Spolu s jeho snižováním může docházet ke změnám konstituce strukturních jednotek polymerních řetězců, a to především v případech, kdy je polymer dlouhodobě vystaven vlivu světla a ovzduší. Tento proces se označuje jako povětrnostní stárnutí polymerů. [1]

Odbourávání polymerů, spojené se štěpením kovalentních vazeb v hlavních řetězcích makromolekul, může být dáno působením světla, tepla, mechanického namáhání, ultrazvuku a podobně. Dále může být účinkem hydrolyzy nebo oxidace. Z hlediska mechanismu odbourávání makromolekul rozlišujeme depolymerizaci a štěpení řetězců. [1]

### 3.2.1 Depolymerizace

Depolymerizace je proces, kdy se od konce řetězce postupně odštěpují jednotky monomeru. Jedná se o reakci zpětnou k reakci výstavby makromolekul a může k ní dojít pouze tehdy, zůstává-li na koncích řetězců zachováno aktivní centrum polymerizace. Depolymerizace může v uzavřeném systému probíhat po dobu, než se ustaví rovnováha monomer  $\leftrightarrow$  polymer odpovídající dané teplotě. V otevřeném systému může být monomer odváděn průběžně. Zde probíhá depolymerizace až do úplné přeměny polymeru v monomer, pokud v průběhu reakce nedojde vlivem vedlejších reakcí k deaktivaci aktivního centra. Možnost depolymerizovat není obecnou vlastností polymerů, ale velmi souvisí s chemickou strukturou monomerních jednotek. [1]

### 3.2.2 Štěpení řetězců

Makromolekuly polymerů, které nemají sklon k depolymerizaci, se statisticky štěpí vlivem působení tepla. Pokud se štěpení vznikajících fragmentů řetězců opakuje, pak rychle klesá průměrný polymerizační stupeň polymeru. Formální mechanismus tohoto štěpení řetězců je velmi podobný hydrolyze produktů stupňovitých polyreakcí. Vyskytují se i polymery, u nichž se současně uplatňuje depolymerizace i statistické štěpení řetězců. Jedná se například o polystyren. [1]

U polymerů dochází k oxidačnímu štěpení, pokud tepelná degradace neprobíhá současně v inertní atmosféře. Oxidační degradaci pokaždé doprovází síťování polymeru. Nasycené polymery podléhají oxidační degradaci mnohem pomaleji než polymery nenasyčené. V praxi se oxidace polymerů tlumí přidáním antioxidantů. [1]

Štěpení polymerních řetězců i jejich síťování lze ovlivnit také zářením. Vzájemná interakce polymeru se zářením je závislá na typu záření, teplotě a struktuře polymeru. Síťování polymerů za pomoci ionizujícího záření se používá například v technologii výroby integrovaných obvodů. Působením záření o vysokých dávkách mají všechny vinylové polymery sklony k degradaci. [1]



## 4 ZKOUŠKY MATERIÁLŮ

Mechanické zkoušky slouží ke kvantitativnímu hodnocení chování materiálů za působení vnějších sil, případně i dalších vlivů. Některé hodnoty mají fyzikální význam, a je tedy možné přepočítávat je pro jiný tvar a rozměr. Další zase vystihují chování za určitých podmínek, tudíž je nelze převádět pro posouzení vlastností a zpracování materiálů. Celkové zkoušení je nutné pro kontrolu jakosti výrobků, k hodnocení úrovně technologie výroby, i jako důležitý poznatek výzkumných prací. [14]

### 4.1 Rozdělení mechanických zkoušek

- podle charakteru zatěžování (statické, dynamické)
- podle zjišťovaných vlastností (pevnost, tvrdost, únavové zkoušky)
- podle druhu namáhání (tah, tlak, ohyb, krut)
- podle teploty a prostředí [14]

Pro porovnatelnost a reprodukovatelnost zkoušek je nutné jejich normování. Způsob odebrání vzorků může zásadně ovlivnit naměřené výsledky. ČSN udává počet zkušebních vzorků podle množství, druhu výroby, potřebné bezpečnosti, atd. [14]

Obecné zásady pro odběr vzorků jsou:

- reprezentace určité dávky, výroby, atd.
- je nutné vyhnout se místům s předpokládanými vadami
- vzorek musí projít kompletním výrobním procesem
- odběrem se nesmí ovlivnit vlastnosti vzorku
- je nutné brát ohled na anizotropii
- značení vzorku nesmí poškodit zkušební část [14]

## 4.2 Stanovení rázové houževnatosti v tahu

### 4.2.1 Definice

Energie potřebná k přeražení zkušební tělesa bez vrubu za specifických podmínek, vztažená na původní plochu průřezu zkušební tělesa.

Rázová houževnatost v tahu je vyjádřena v  $\text{kJ/m}^2$ . [15]

### 4.2.2 Podstata zkoušky

Energie potřebná k přeražení je stanovena z kinetické energie kyvadla tahově-rázového stroje při přeražení zkušební tělesa a je vyvozena jedním kmitem kyvadla. Dále se provádějí korekce na energii potřebnou k odrazu nebo odrazovou energii křížového příčnicku. [15]

K nárazu na křížový příčník, resp. zkušební těleso, dochází v nejnižším bodě kmitu kyvadla. Zkušební těleso je namáháno rázově v tahu v horizontálním směru. Jeden konec zkušební tělesa je při rázu upevněn v křížovém příčnicku a druhý buď v rámové konstrukci přístroje nebo v kyvadle. Křížový příčník je buď pevně uchycen na podpěře rámu, což je u metody A, nebo se pohybuje směrem dolů společně s kyvadlem, a to mluvíme o metodě B. [15]

### 4.2.3 Zkušební zařízení

#### *Zkušební stroj*

Zkušební stroj je kyvadlové kladivo s tuhou konstrukcí, které musí být schopno měřit rázovou energii spotřebovanou k přeražení zkušební tělesa. Rázové energie je definována jako rozdíl mezi počáteční potenciální energií kyvadla a zbytkovou energií kyvadla po přeražení zkušební tělesa. Dále se provede korekce odečtené energie o ztráty způsobené třením, odporem vzduchu a o chyby stupnice. Zkušební stroj musí splňovat požadavky, které jsou uvedeny v tabulce 8. Ztráty třením je nutné pravidelně kontrolovat. Zkušební stroj musí být pevně namontován k základně, která je nejméně 20krát těžší než je použité kyvadlo a musí být nastaven tak, aby orientace kladiva a podpěr odpovídala článkům o kyvadle a křížovém příčnicku. Stupnice, případně jiný indikátor spotřebované energie, musí mít možnost odečítání s přesností  $\pm 1\%$  jejího plného rozsahu. [15]

Tab. 8 Charakteristiky kyvadla tahově-rázového stroje [15]

Počáteční potenciální energie [J]	Rychlost rázu [m/s]	Maximální dovolené ztráty třením [%]	Hmotnost křížového příčnicku - Metoda A [g]
2,0	2,6 ÷ 3,2	1	15±1 nebo 30±1
4,0	2,6 ÷ 3,2	0,5	15±1 nebo 30±1
7,5	3,4 ÷ 4,1	0,5	30±1 nebo 60±1
15,0	3,4 ÷ 4,1	0,5	30±1 nebo 60±1
25,0	3,4 ÷ 4,1	0,5	60±1 nebo 120±1
50,0	3,4 ÷ 4,1	0,5	60±1 nebo 120±1

### ***Kyvadlo***

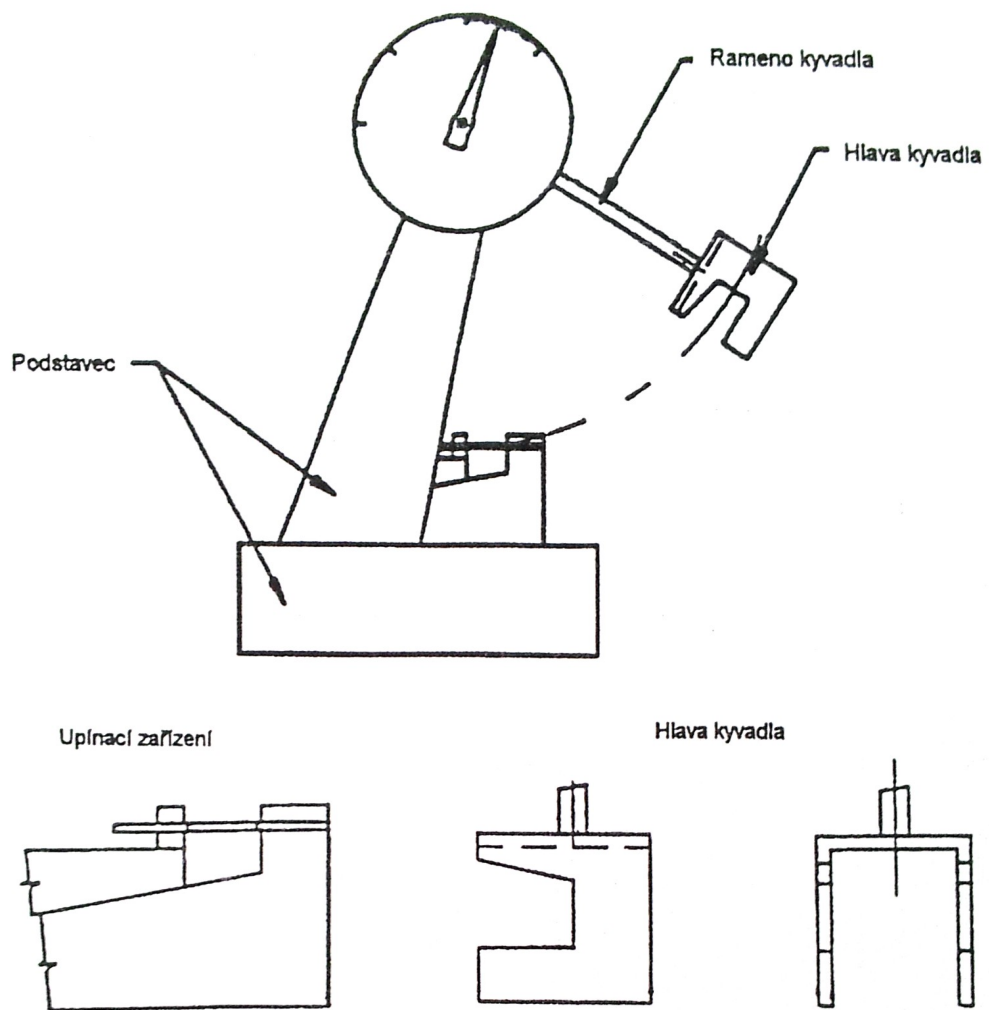
Kyvadlo je konstruováno jako jednoduché nebo vícenásobně členěné rameno držící hlavu, ve které je koncentrována největší hmotnost. Tuhé kyvadlo musí zabezpečovat správné vůle a geometrické poměry mezi uvedenými díly stroje a musí minimalizovat ztráty energie, které jsou v naměřených hodnotách rázové energie vždy obsaženy. [15]

### ***Křížový příčnick***

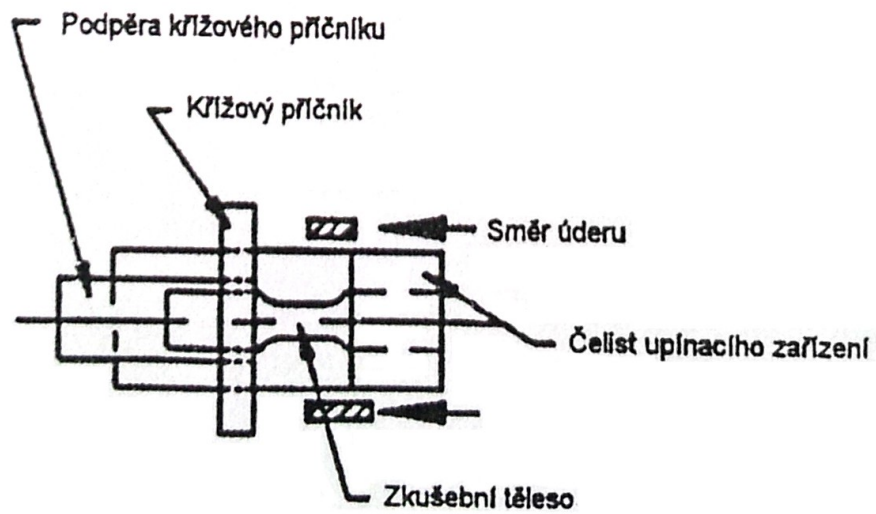
Do křížového příčnicku se upíná zkušební těleso pro metodu A a musí být vyroben z materiálu, který zabezpečí dokonalý a nepružný ráz (např. z hliníku). Hmotnost křížového příčnicku se volí podle hodnot uvedených v tabulce 8. [15]

### ***Upínací zařízení/čelisti***

Povrchy zkušební tělesa, mezi které je zkušební těleso upínáno, musí být sevřeny tak, aby nedošlo k vyklouznutí zkušební tělesa v okamžiku rázu. To samé platí pro čela čelistí upínacího zařízení, které zároveň nesmí způsobit poškození zkušební tělesa. Čelisti mohou mít pilníkovité vroubkování. Velikost vroubkování je nutné zvolit tak, aby vyhovovala tvrdosti a houževnatosti zkoušeného materiálu a tloušťce zkušební tělesa. [15]



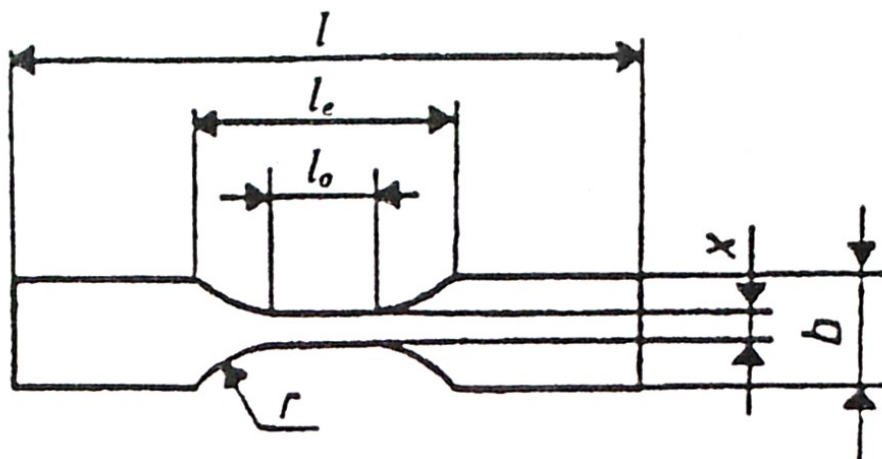
Obr. 7 Schéma uspořádání kyvadla [15]



Obr. 8 Schéma upínání zkušebních těles pro metodu A [15]

#### 4.2.4 Zkušební tělesa

Celkově je možno použít pět typů zkušebních těles, avšak pro metodu A se přednostně používá zkušební těleso bez vrubu, viz. obr. 9.



Obr. 9 Zkušební těleso bez vrubu [15]

Výsledky zkoušky přímo závisí na typu zkušebního tělesa a jeho tloušťce. V případě opakování výsledků, nebo v případě sporu, musí být dohodnut typ zkušebních těles a jejich tloušťka. Pro zkoušku se používají zkušební tělesa s původní tloušťkou do 4 mm, včetně. Upřednostňovaná tloušťka zkušebních těles je  $4 \pm 0,2$  mm. Tolerance tloušťky v místech měřené plochy musí být  $\pm 5$  %. [15]

Zkušební tělesa musí být vyrobena v souladu s odpovídající materiálovou specifikací. Pokud materiálová specifikace neexistuje, ani není specifikováno jinak, zkušební tělesa musí být vyrobena přímo z materiálu vstřikováním, vytlačováním nebo lisováním dle odpovídající normy, nebo zhotovena mechanickým obráběním vstřikovaných nebo lisovaných desek podle odpovídající normy. Pokud norma pro zkoušený materiál neuvádí jinak, zkouší se nejméně 10 zkušebních těles. [15]

#### 4.2.5 Postup zkoušky

Provede se kontrola, jestli má kyvadlo správný rozsah energie a jestli má specifikovanou rychlost rázu, viz. tabulka 8. Vybrané kyvadlo musí spotřebovat při přeražení zkušebního tělesa nejméně 20 % a nejvýše 80 % jeho energie. Vyhovuje-li těmto požadavkům více než jedno kyvadlo z kyvadel popsanych v tabulce 8, musí být použito kyvadlo s vyšší energií.

Je-li to možné, nastaví se při výchozí poloze ukazatel stupnice energie tak, aby se kyvadlo dotýkalo unášecího kolíku a třikrát se provede slepý pokus naprázdno. Vypočítá se střední hodnota ztráty třením a ověří se, zda střední hodnota ztráty třením nepřesáhla hodnoty uvedené v tabulce 8. [15]

### **Stanovení korekcí energie – Metoda A**

Korekce energie  $E_q$  v důsledku plastické deformace a kinetické energie křížového příčnicku

je určena rovnicí:

$$E_q = \frac{E_{\max} \cdot \mu \cdot (3 + \mu)}{2 \cdot (1 + \mu)} \approx \frac{3}{2} \cdot E_{\max} \cdot \mu \quad (4-1)$$

$E_{\max}$  – maximální rázová energie kyvadla;

$\mu$  – hmotnost křížového příčnicku dělená redukovanou hmotností kyvadla ( $\mu = m_{cr} / m_p$ ).

Redukovanou hmotnost kyvadla udává rovnice:  $m_p = \frac{E_{\max}}{g \cdot L \cdot (1 - \cos \alpha)}$  (4-2)

$g$ - gravitační zrychlení;

$\alpha$  - úhel mezi maximální a minimální výškou polohy kyvadla;

$L$  – redukovaná délka kyvadla je dána rovnicí:  $L = \frac{g \cdot T^2}{4 \cdot \pi^2}$  (4-3)

$T$  – perioda kyvadla.

Pokud  $\alpha$  je  $160^\circ$  a  $m_p$  je měřena v kilogramech,  $E_{\max}$  v joulech a  $L$  v metrech,

pak platí:  $m_p = 5,3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{E_{\max}}{L}$  (4-4)

Šířka  $x$  a tloušťka  $d$  zkušebních těles se změří v jejich zúžené rovnoběžné části, a to s přesností na 0,02 mm. Kyvadlo se zvedne, zaaretuje a provede se seřízení ukazatele. Zkušební tělesa se vloží do čelistí a pevně se utáhnou. Opatrně se spustí kyvadlo a na stupnici se odečte rázová energie  $E_s$  absorbovaná zkušebním tělesem. Je-li to nutné, provede se korekce pro ztráty třením. Pokud je výsledná korigovaná rázová energie v tahu nižší než 20 % kapacity 2-joulového kyvadla, je nutné použít vícevrstvá zkušební tělesa. Jestliže jsou srovnávány odlišné materiály, pro všechny materiály musí být použita kyvadla se stejnou rychlostí

rázu. Pokud dojde ke sporu, doporučuje se srovnávat pouze výsledky získané s kyvadly se stejnou jmenovitou energií a se zkušebními tělesy stejné geometrie. [15]

Bezprostředně po provedení zkoušky musí následovat kontrola, zda zkušební těleso zůstalo pevně uchyceno nebo zda vyklouzlo z jedné, případně obou čelistí a zda porušení zkušebních těles nastalo v jejich zúžené rovnoběžné části. Pokud některé ze zkoušených těles nespĺňují tyto požadavky, jejich výsledky musí být vyřazeny a nahrazeny dalšími zkušebními tělesy. [15]

#### 4.2.6 Vyjádření výsledků

Pro výpočet rázové houževnatosti v tahu musí být nejdříve provedena korekce spotřebované energie  $E_s$  o energii  $E_q$  potřebnou k odrazu. [15]

##### *Výpočet korekce energie pro metodu A*

Výpočet korigované rázové energie  $E_c$  v tahu se vypočítá:  $E_c = E_s - E_q$  (4-5)

$E_s$  – spotřebovaná (nekorigovaná) energie v joulech;

$E_q$  – elastická energie odrazu křížového příčnicku v joulech. [15]

##### *Výpočet rázové houževnatosti v tahu*

Rázová houževnatost v tahu  $E$ , vyjádřená v kilojoulech na metr čtvereční, se vypočítá:

$$E = \frac{E_c}{x \cdot d} \cdot 10^3 \quad (4-6)$$

$E_c$  – korigovaná rázová energie v joulech;

$x$  – šířka zúžené rovnoběžné části zkušebního tělesa v milimetrech;

$d$  – tloušťka zúžené rovnoběžné části zkušebního tělesa v milimetrech. [15]

Závěrem se statisticky vyhodnotí aritmetický průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient. Vypočtené hodnoty se zaznamenají na dvě desetinná místa. [15]

## 5 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA A MĚŘENÍ OBSAHU GELU

### 5.1 Termomechanická analýza – TMA

TMA je metodika, která rozšiřuje možnosti laboratorních termoanalytických metod. Při jejím procesu se na vzorek aplikuje definovaná síla nebo frekvence při současném použití řízeného teplotního/časového programu a atmosféry. Nejčastěji zjišťované charakteristické hodnoty jsou expanzní koeficient, teplota skelného přechodu, teplota měknutí, přechod v pevná fázi a chování během tání. [18]

### 5.2 Obsah gelu

Tato zkouška se provádí podle normy ČSN EN 579. Navážka 1 g ozářeného materiálu ionizačním zářením se naváží s přesností na tři desetinná místa a vloží se do rozpouštědla (např. pro PA se používá kyselina mravenčí). Zesíťovaná část – gel – se nerozpustí a u nezesíťované části dojde k rozpuštění materiálu. Gel, který neprojde sítí, se vysuší, zváží na tři desetinná místa a porovná s původní navázkou 1 g. Výsledná hodnota je obsah gelu v zesíťovaném materiálu a uvádí se v procentech.



## II. PRAKTICKÁ ČÁST

## 6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Zadáním a cílem této diplomové práce je zjistit, jaký vliv bude mít radiační síťování na zkušební tělesa z vybraných polymerních materiálů při zkoušce rázové houževnatosti v tahu. Rázová houževnatost v tahu bude vyhodnocovaná v závislosti na různých dávkách záření.

Do práce budou použity materiály polyamid 6, polyamid 66, polypropylen a polybutylentereftalát. Pro výrobu zkušebních těles ve tvaru lopatek bude použit vstřikovací stroj ARBURG 170 U Allrounder. Varianty materiálů budou neplněné i plněné skelnými vlákny, dále nesíťovatelné i síťovatelné. Síťovatelné materiály budou ozářeny radiačním zářením beta o dávkách 33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy ve firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG. Následně se provedou mechanické zkoušky všech materiálů na rázovou houževnatost v tahu. Tyto zkoušky se uskuteční na rázovém kladivu ZWICK ROELL HIT50P.

Po provedení mechanických zkoušek budou naměřené výsledky statisticky vyhodnoceny. K výsledkům mechanických zkoušek budou přidány výsledky z měření TMA a obsahu gelu. Tyto zkoušky popisují změnu struktury a chování materiálu vlivem vystavení ionizujícímu záření (např. narůstající obsah gelu se zvyšující se dávkou záření).

## 7 POUŽITÉ VYBAVENÍ

Pro kompletní realizaci diplomové práce byly použity následující stroje.

### 7.1 Vstřikovací stroj ARGURG 170 U Allrounder

Univerzální hydraulický stroj řízený počítačem, patřící mezi nejmenší z modulární řady Allrounder. Vstřikovací stroj ARBURG 170 U Allrounder používá řídicí systém SELOGICA, který umožňuje přehledné, snadné a rychlé programování a jednoduché ovládání stroje. Řídicí systém má grafické zobrazení všech pracovních cyklů stroje ve formě symbolů postupového diagramu. Symboly jsou přehledně zobrazeny na obrazovce výklopného terminálu.

Tab. 9 ARBURG 170 U Allrounder – technické údaje

Uzavírací síla	150 kN
Maximální rozměry formy	170x170x200 mm
Průměr šneku	22 mm
Maximální vstřikovaný objem	34 cm <sup>3</sup>



Obr. 10 Vstřikovací stroj ARBURG 170 U Allrounder [16]

## 7.2 Rázové kladivo ZWICK ROELL HIT50P

Jedná se o stroj, na kterém se provádí dynamické zkoušky. Díky výměnným kyvadlovým kladivům a příslušenství má více možností použití, jako např. pro měření vrubové houževnatosti, rázové houževnatosti, vrubové houževnatosti v tahu a rázové houževnatosti v tahu. Poslední jmenovaná varianta je použita pro tuto diplomovou práci. Ke stroji je připojen stolní počítač, vybavený softwarem TestXpert II, který je vytvořen na platformě Microsoft Windows a slouží k zaznamenávání a vyhodnocování výsledků měření.

Tab. 10 ZWICK ROELL HIT50P – technické údaje [17]

Maximální nárazová energie	50 J
Nárazová rychlost	2,2 – 3,8 m/s
Rozhraní	RS232, USB
Výška x Šířka x Hloubka	1170 x 1180 x 500 mm
Hmotnost se stolem bez příslušenství	500 kg
Síťové napětí	100 až 240 V, 50/60 Hz, 70 W
Výsledky měření	nárazová energie [%] absolutní nárazová energie rázová houževnatost
Jednotky	SI, metrické, imperiální
Řídící funkce	korekce tření vertikální poloha kyvadla doba kyvu
Bezpečnostní zařízení	bezpečnostní kryt



Obr. 11 Rázové kladivo ZWICK ROELL HIT50P [17]

### 7.3 Termomechanický analyzátor Perkin Elmer DMA 7e

Přístroj se používá na termomechanickou analýzu a sleduje vliv teploty na mechanické vlastnosti polymerů při konstantním zatížení. Na přístroji je možné pomocí citlivých sond provádět širokou škálu testů. Naměřená data se zapisují a vyhodnocují pomocí příslušného softwaru v připojeném stolním počítači.

Tab. 11 Perkin Elmer DMA 7e – technické údaje

Lineární síly motoru	3 až 8000 mN klesající síla
Dynamické síly mohou být použity při frekvencích	0,01 až 51 Hz
Rozsah teplot	-70 až 500 °C
Rychlost vytápění	0,1 až 40 °C
Požadavky na napájení	100 V
	50 nebo 60 Hz



Obr. 12 Přístroj Perkin Elmer DMA 7e

## 8 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

### 8.1 Přehled použitých materiálů

Tab. 12 Přehled použitých materiálů

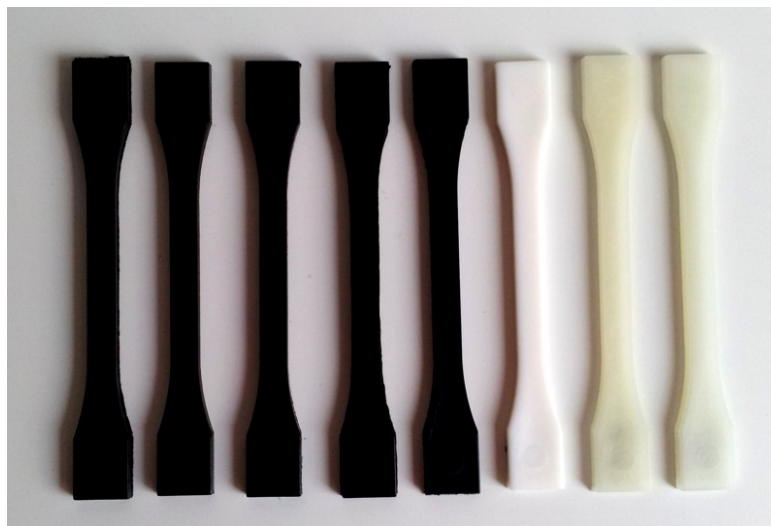
Materiál	Výrobce	Plněný skelnými vlákny	Sítovatelný
Polyamid 6	DimeLika (691)	ano- 30 %	ano
Polyamid 66	DimeLika (692)	ne	ano
Polyamid 66	DimeLika (693)	ano- 30 %	ano
Polyamid 66	PTS	ano- 30 %	ano
Polyamid 66	DimeLika (714)	ano- 30 %	ne
Polybutyltereftalát	DimeLika (694)	ano- 30 %	ano
Polybutyltereftalát	DimeLika (330)	ne	ne
Polypropylen	PTS	ano- 30 %	ano

### 8.2 Vstřikování zkušebních těles

Zkušební tělesa byla vyrobena vstřikováním na stroji ARBURG 170 U Allrounder v jedno-násobné formě. Mají tvar lopatky a plochu měřeného průřezu 5x3 mm. Společně s lopatkami se vyrábí i zkušební tyčinky pro jiné typy dynamických zkoušek. V této práci posloužily k měření TMA a obsahu gelu.



Obr. 13 Zkušební tělesa – lopátka a tyčinka



Obr. 14 Neozářená zkušební tělesa ve všech materiálových variantách

zleva: PA6 plněný, PA66 neplněný, PA66 plněný, PA66 plněný (PTS), PBT plněný,  
PBT neplněný nesíťovatelný, PP plněný, PA66 plněný nesíťovatelný

### 8.2.1 Vstřikovací parametry zkušebních těles

Pro zkoušku rázové houževnatosti v tahu bylo vybráno osm různých variant vstřikovaných materiálů. Následující tři tabulky obsahují jejich vstřikovací parametry.

Tab. 13 Vstřikovací parametry 1 – 3

Materiál	Polyamid 6	Polyamid 66	Polyamid 66
Výrobce	DimeLika (691)	DimeLika (692)	DimeLika (693)
Plněný skelnými vlákny	ano - 30% (GF30)	ne	ano - 30% (GF30)
Síťovatelný	ano	ano	ano
Vstřikovací teplota	290 °C	310 °C	310 °C
Teplota formy	85 °C	90 °C	90 °C
Vstřikovací rychlost	80 mm/s	80 mm/s	80 mm/s
Vstřikovací tlak	90 MPa	80 MPa	90 MPa
Dotlak	80 MPa	60 MPa	80 MPa
Sušení materiálu	80 °C, 4 hod.	80 °C, 4 hod.	80 °C, 4 hod.
Dráha dávkování	48 mm	48 mm	48 mm
Chlazení	40 s	40 s	40 s
Délka cyklu	66 s	61 s	61 s

Tab. 14 Vstřikovací parametry 4 – 6

Materiál	Polyamid 66	Polyamid 66	Polybutylentereftalát
Výrobce	DimeLika (714)	PTS	DimeLika (694)
Plněný skelnými vlákny	ano - 30% (GF30)	ano - 30% (30GF)	ano - 30% (GF30)
Sít'ovatelný	ne	ano	ano
Vstřikovací teplota	310 °C	300 °C	260 °C
Teplota formy	90 °C	80 °C	80 °C
Vstřikovací rychlost	80 mm/s	100 mm/s	80 mm/s
Vstřikovací tlak	80 MPa	140 MPa	90 MPa
Dotlak	60 MPa	80 MPa	80 MPa
Sušení materiálu	80 °C, 4 hod.	80 °C, 4 hod.	80 °C, 4 hod.
Dráha dávkování	48 mm	50 mm	48 mm
Chlazení	40 s	20 s	40 s
Délka cyklu	61 s	54 s	66 s

Tab. 15 Vstřikovací parametry 7 – 8

Materiál	Polybutylentereftalát	Polypropylen
Výrobce	DimeLika (330)	PTS
Plněný skelnými vlákny	ne	ano - 30% (GF30)
Sít'ovatelný	ne	ano
Vstřikovací teplota	265 °C	235 °C
Teplota formy	85 °C	45 °C
Vstřikovací rychlost	80 mm/s	100 mm/s
Vstřikovací tlak	80 MPa	80 MPa
Dotlak	60 MPa	60 MPa
Sušení materiálu	130 °C, 3 hod.	nesuší se
Dráha dávkování	48 mm	50 mm
Chlazení	40 s	20 s
Délka cyklu	61 s	50 s



### 8.3 Radiační sít'ování zkušebních těles

Zkušební tělesa byla ozářena dávkami 33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy, pomocí elektronového urychlovače typu Rhodotron®. Použitá energie byla 10 MeV. Zkušební tělesa byla rozložena v dopravníkových vanách tak, aby bylo zajištěno jejich rovnoměrné ozáření. Ozáření bylo provedeno německou firmou BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG.



Obr. 15 Rovnoměrné rozložení zkušebních těles



Obr. 16 Viditelná změna barvy polypropylenu po ozáření dávkou 165 kGy

## 9 STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE

Pro vyhodnocení výsledků měření byly použity hodnoty rázové houževnatosti v tahu – E [kJ/m<sup>2</sup>]. Hodnota variačního koeficientu  $V_x$  vycházela většinou okolo 10 %, ale našly se i situace, kdy tato hodnota vystoupala až k 50 %. K vyhodnocení výsledků byl tedy použit odhad mediánu, jelikož v případě měření rázové houževnatosti v tahu má lepší vypovídající hodnotu než odhad aritmetického průměru, protože data nepochází z normálního rozdělení. Že data nepochází z normálního rozdělení ukázalo vyhodnocení pomocí histogramu v softwaru Minitab, a zde byla také vyloučena přítomnost hrubých chyb a vychýlených hodnot pomocí grafu individuálních hodnot a grafu boxplot. Velikost výběrového souboru  $n$  byla vždy 12.

### 9.1 Vyhodnocovaná data

$m$  – medián [kJ/m<sup>2</sup>]

$\bar{x}$  - aritmetický průměr [kJ/m<sup>2</sup>]

$s$  – směrodatná odchylka [kJ/m<sup>2</sup>]

$V_x$  – variační koeficient [%]

$U_a$  – nejistota měření typu A [kJ/m<sup>2</sup>]

$V$  – variační rozpětí [kJ/m<sup>2</sup>]

$x_{\min}$  – minimum [kJ/m<sup>2</sup>]

$x_{\max}$  – maximum [kJ/m<sup>2</sup>]

$Q_1$  – první kvartil [kJ/m<sup>2</sup>]

$Q_3$  – třetí kvartil [kJ/m<sup>2</sup>]

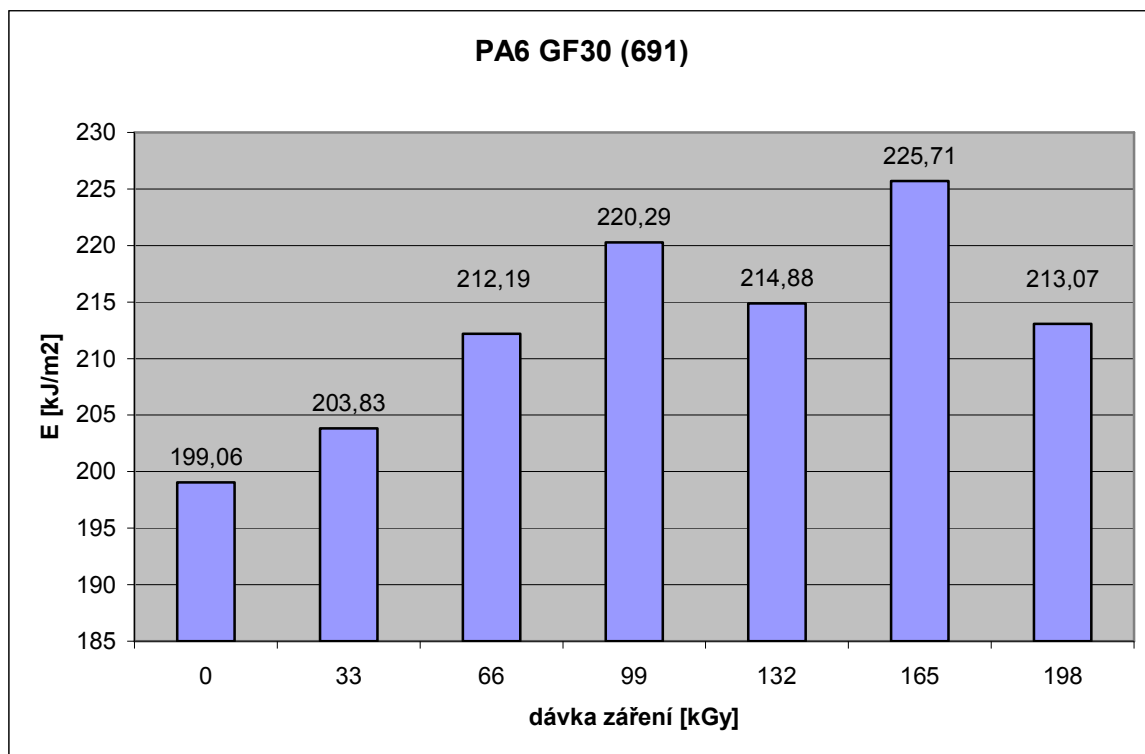
IQR – interkvartilové rozpětí [kJ/m<sup>2</sup>]

dávka – dávka radiačního záření [kGy]

## 9.2 Výsledky

Tab. 16 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA6 GF30 (691)

materiál	PA6 GF30 (691)						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
$m$	199,06	203,83	212,19	220,29	214,88	225,71	213,07
$\bar{x}$	198,84	203,89	213,11	218,20	219,23	226,72	216,79
$s$	7,20	8,66	13,43	16,32	11,26	16,56	13,70
$V_x$	3,62	4,25	6,30	7,48	5,14	7,31	6,32
$U_a$	2,08	2,50	3,88	4,71	3,25	4,78	3,95
$V$	19,88	28,14	35,55	47,13	36,95	60,14	42,65
$X_{imin}$	190,06	193,99	197,08	192,73	204,54	191,66	197,14
$X_{imax}$	209,94	222,13	232,63	239,86	241,49	251,80	239,79
$Q_1$	191,32	196,38	199,67	204,98	211,02	218,27	206,25
$Q_3$	205,70	210,60	224,77	232,39	228,26	239,83	231,40
$IQR$	14,38	14,22	25,10	27,41	17,24	21,56	25,15

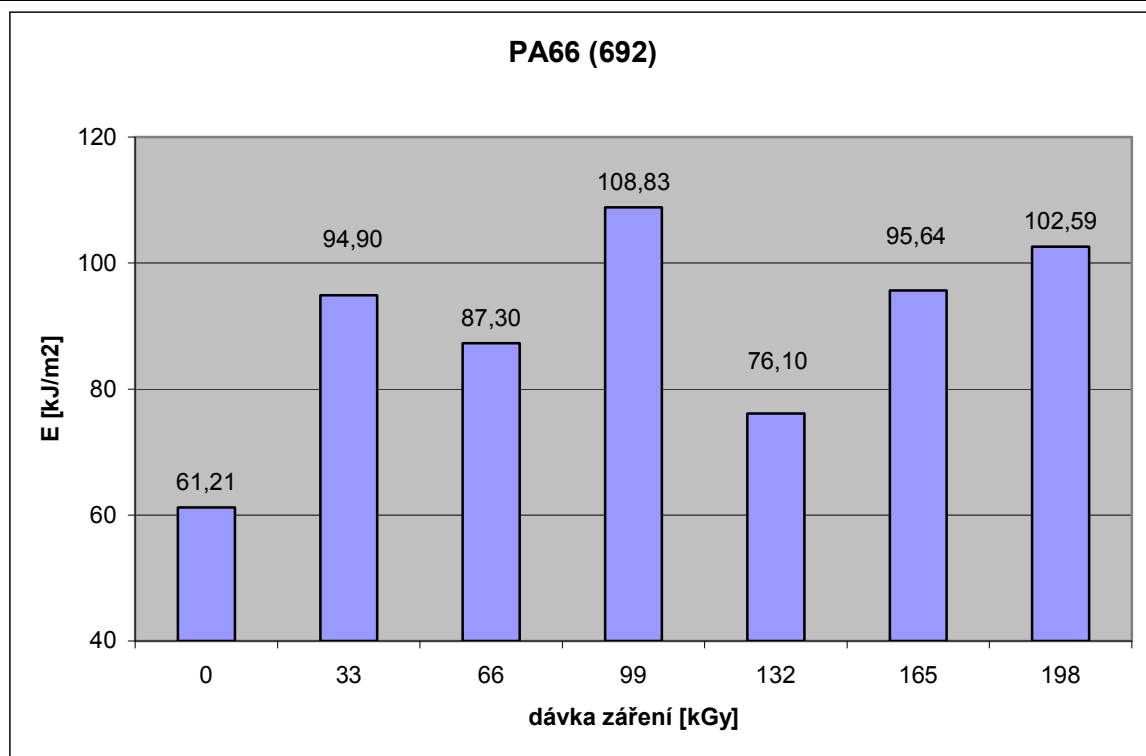


Obr. 17 Průběh  $E$  v závislosti na dávce záření pro PA6 GF30 (691)

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 6 GF30 (691) je patrné zlepšování rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 165 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 13,4 % oproti neozářeným zkušebním tělesům.

Tab. 17 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 (692)

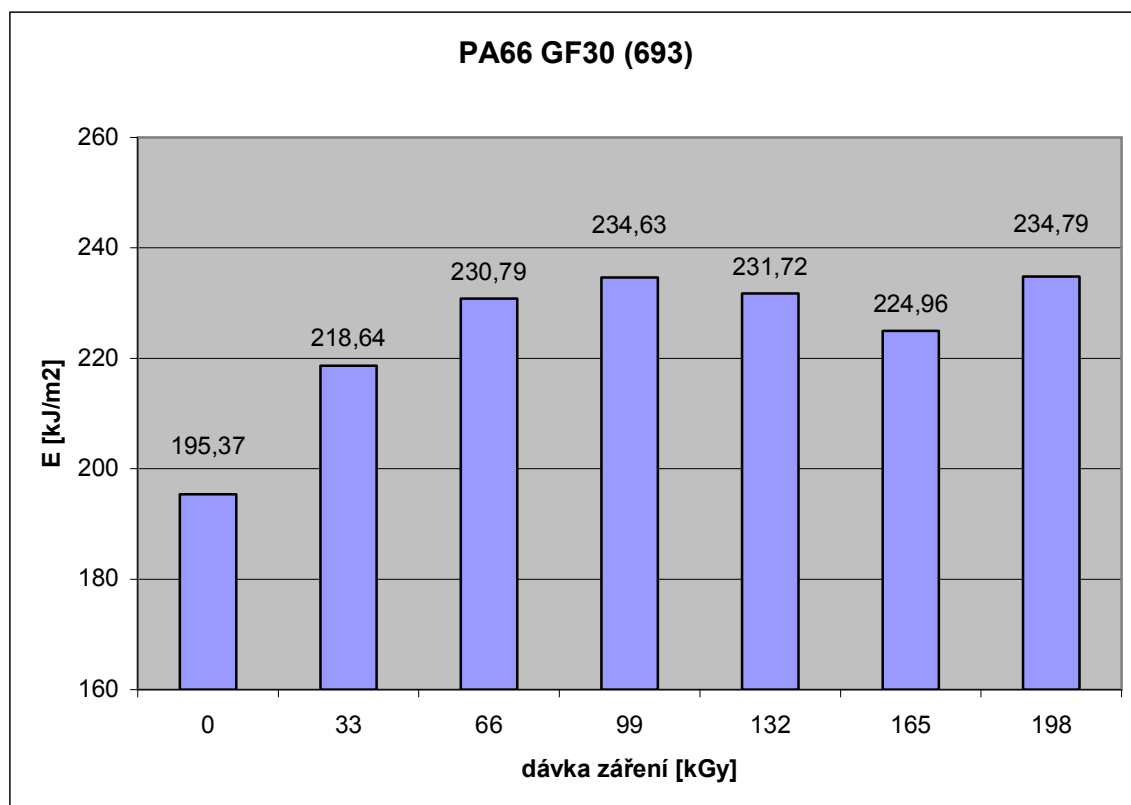
materiál	PA66 (692)						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
$m$	61,21	94,90	87,30	108,83	76,10	95,64	102,59
$\bar{x}$	67,27	109,10	88,80	114,63	85,00	100,86	95,84
$s$	26,51	37,20	47,70	30,43	37,50	34,27	17,86
$V_x$	39,41	34,11	53,74	26,55	44,13	33,98	18,63
$U_a$	7,65	10,70	13,80	8,78	10,80	9,89	5,16
$V$	83,82	91,60	143,10	83,85	125,10	107,10	61,18
$X_{imin}$	33,93	68,30	35,70	76,13	36,30	47,29	67,06
$X_{imax}$	117,75	159,90	178,90	159,98	161,40	154,39	128,24
$Q_1$	46,93	74,80	43,60	88,79	58,30	68,90	81,30
$Q_3$	85,73	153,80	103,30	147,87	115,90	127,13	106,23
$IQR$	38,80	79,10	59,70	59,08	57,60	58,23	24,93

Obr. 18 Průběh  $E$  v závislosti na dávce záření pro PA66 (692)

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 (692) je patrné zlepšení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 99 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 77,8 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Velmi dobré hodnoty 67,6% bylo dosaženo také u dávky 198 kGy. Při všech dávkách záření měla naměřená data variační koeficienty vysoké, což snižuje vypovídající hodnotu měření.

Tab. 18 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 GF30 (693)

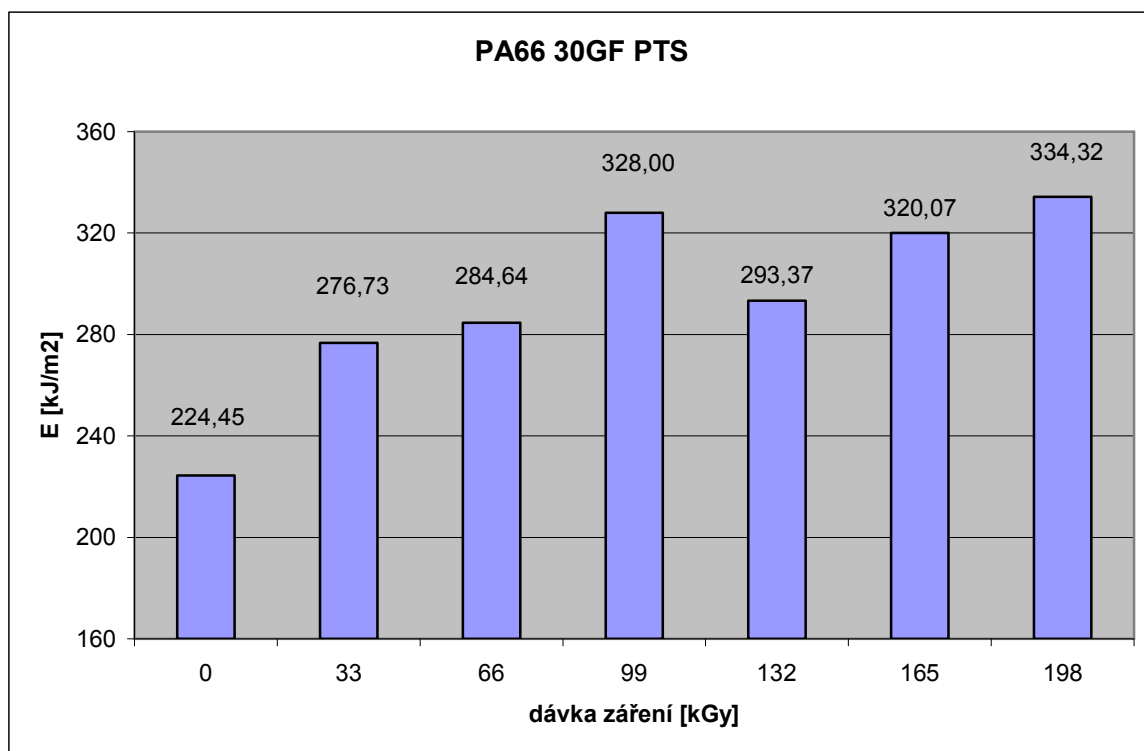
materiál	PA66 GF30 (693)						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
$m$	195,37	218,64	230,79	234,63	231,72	224,96	234,79
$\bar{x}$	196,77	219,44	232,03	232,81	232,95	224,93	233,60
$s$	6,24	11,68	9,75	11,87	11,39	9,86	9,49
$V_x$	3,17	5,32	4,20	5,10	4,89	4,38	4,06
$U_a$	1,80	3,37	2,81	3,43	3,29	2,85	2,74
$V$	21,70	45,97	36,85	36,08	34,35	33,53	31,12
$X_{imin}$	185,53	194,09	210,65	211,80	217,14	210,51	219,29
$X_{imax}$	207,23	240,06	247,50	247,88	251,49	244,04	250,41
$Q_1$	193,53	213,05	226,77	221,34	222,81	217,14	225,61
$Q_3$	201,72	227,66	238,82	244,19	244,77	230,69	241,11
$IQR$	8,20	14,61	12,04	22,85	21,96	13,55	15,49

Obr. 19 Průběh  $E$  v závislosti na dávce záření pro PA66 GF30 (693)

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 GF30 (693) je patrné plynulé navyšování, a poté ustálení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 99 kGy a 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 20,1 %. Variačních koeficientů naměřených dat byly u všech dávek velmi nízké, přesto byl použit odhad mediánu kvůli jednotnosti výsledků.

Tab. 19 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 30GF PTS

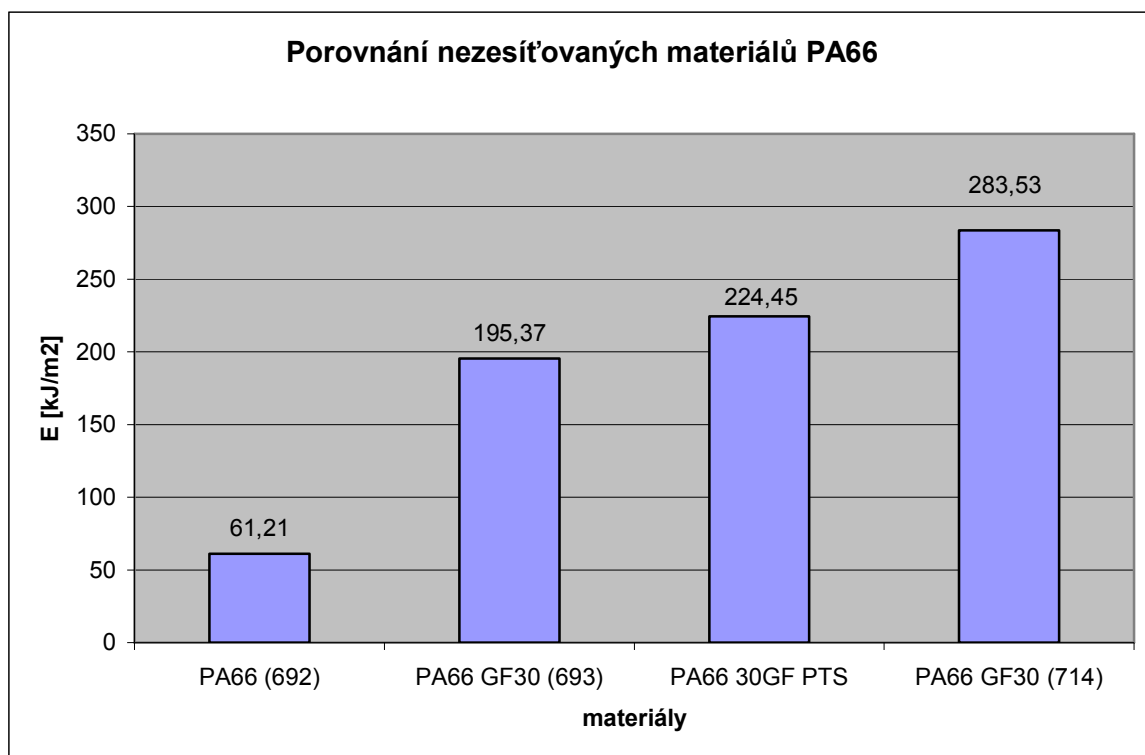
materiál	PA66 30GF PTS						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
$m$	224,45	276,73	284,64	328,00	293,37	320,07	334,32
$\bar{x}$	226,22	280,95	291,68	311,30	290,81	316,80	330,91
$s$	8,48	32,18	31,28	38,70	27,85	16,74	20,69
$V_x$	3,75	11,45	10,72	12,43	9,58	5,28	6,25
$U_a$	2,45	9,29	9,03	11,20	8,04	4,83	5,97
$V$	28,00	90,34	86,91	111,10	88,33	61,27	63,94
$X_{imin}$	214,45	237,32	251,09	242,30	245,17	272,56	295,32
$X_{imax}$	242,45	327,66	338,00	353,40	333,50	333,83	359,26
$Q_1$	218,27	249,59	263,29	274,00	268,26	309,88	315,05
$Q_3$	232,50	313,69	321,13	343,50	312,06	331,00	345,83
$IQR$	14,22	64,10	57,83	69,60	43,80	21,12	30,79

Obr. 20 Průběh  $E$  v závislosti na dávce záření pro PA66 30GF PTS

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 30GF PTS je patrné zvyšování, a poté ustálení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 49 % oproti neozářeným zkušebním tělesům.

Tab. 20 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 GF30 (714)

materiál	PA66 GF30 (714)
dávka	0
$m$	283,53
$\bar{x}$	279,05
$s$	21,67
$V_x$	7,76
$U_a$	6,25
$V$	59,86
$X_{imin}$	243,23
$X_{imax}$	303,09
$Q_1$	255,08
$Q_3$	298,67
$IQR$	43,59

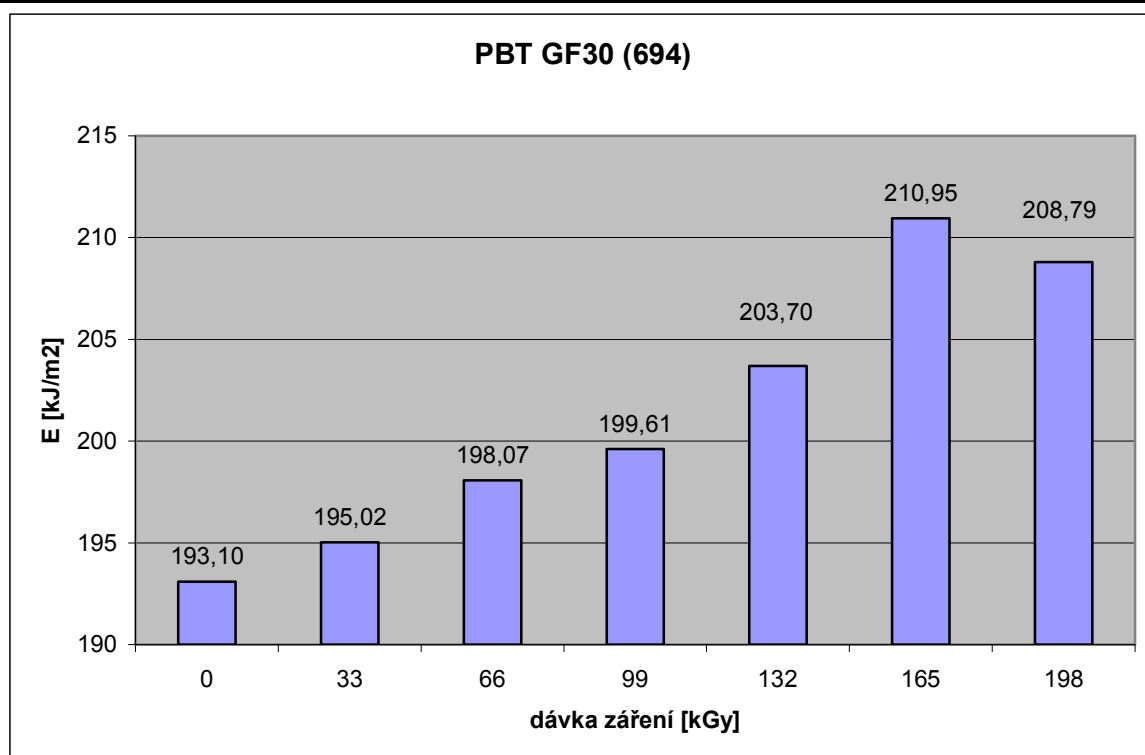


Obr. 21 Porovnání nezesíťovaných materiálů PA66

V tomto porovnání jsou znázorněny rozdíly mezi neozářenými, tedy nezesíťovanými, polyamidy 66. Zleva první, neplněný polyamid 66 má nízkou rázovou houževnatost v tahu. Plněné, síťovatelné polyamidy 66 mají podobné hodnoty, avšak PA66 (692) je od firmy DiMeLika a PA66 30GF od firmy PTS. Čtvrtý polyamid 66 je nesíťovatelný a má nejvyšší rázovou houževnatost v tahu ze všech zkoušených polyamidů.

Tab. 21 Rázová houževnatost v tahu materiálu PBT GF30 (694)

materiál	PBT GF30 (694)						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
$m$	193,10	195,02	198,07	199,61	203,70	210,95	208,79
$\bar{x}$	195,37	195,29	201,35	199,32	202,17	210,48	216,70
$s$	14,10	13,06	20,96	22,35	8,30	14,78	21,22
$V_x$	7,22	6,69	10,41	11,22	4,11	7,02	9,79
$U_a$	4,07	3,77	6,05	6,45	2,40	4,27	6,12
$V$	52,99	42,24	69,08	83,35	25,67	48,08	62,97
$X_{imin}$	173,04	178,70	163,19	149,02	186,70	185,92	192,84
$X_{imax}$	226,03	220,94	232,27	232,37	212,37	234,00	255,81
$Q_1$	187,46	182,68	187,27	187,20	196,87	196,57	200,60
$Q_3$	204,40	205,54	223,62	215,88	208,95	221,83	227,59
$IQR$	16,94	22,85	36,35	28,68	12,08	25,27	26,99

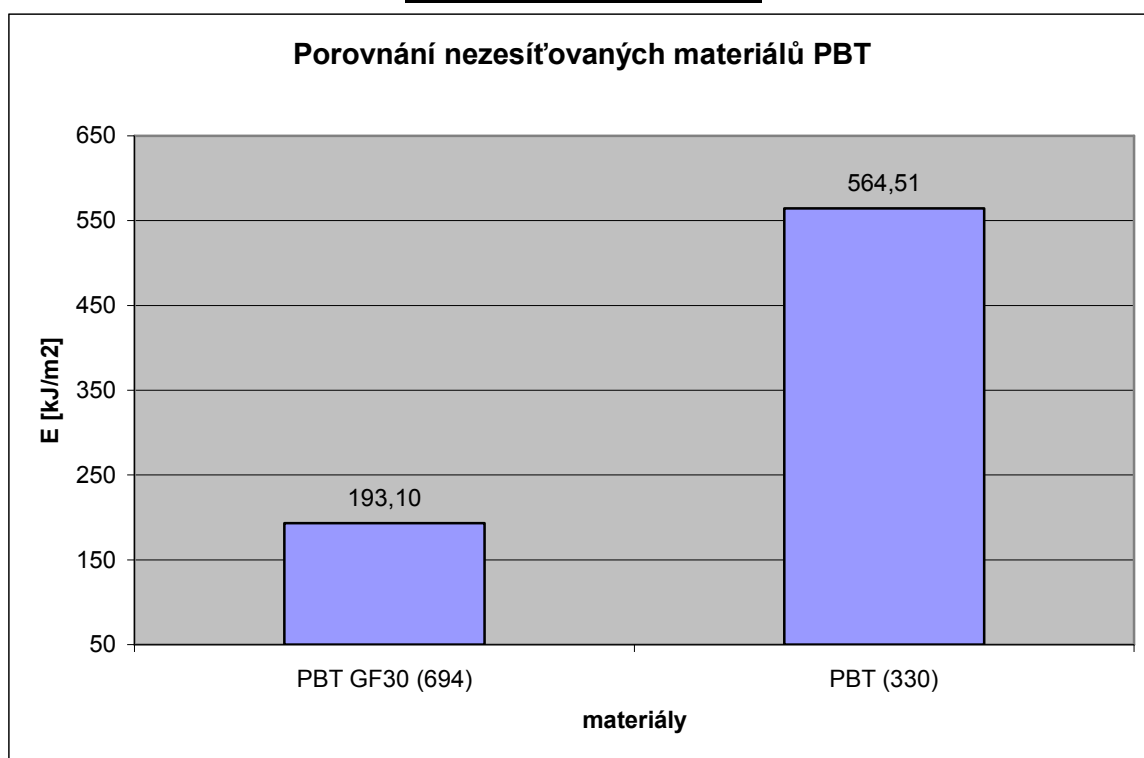
Obr. 22 Průběh  $E$  v závislosti na dávce záření pro PBT GF30 (694)

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polybutyltereftalát GF30 (694) je patrné plynulé zlepšování rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 165 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 9,2 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. S dalším zvýšením dávky záření se rázová houževnatost v tahu začala snižovat.



Tab. 22 Rázová houževnatost v tahu materiálu PBT (330)

materiál	PBT (330)
dávka	0
$m$	564,51
$\bar{x}$	556,19
$s$	17,68
$V_x$	3,18
$U_a$	5,10
$V$	45,78
$x_{imin}$	530,23
$x_{imax}$	576,01
$Q_1$	538,47
$Q_3$	572,63
$IQR$	34,16

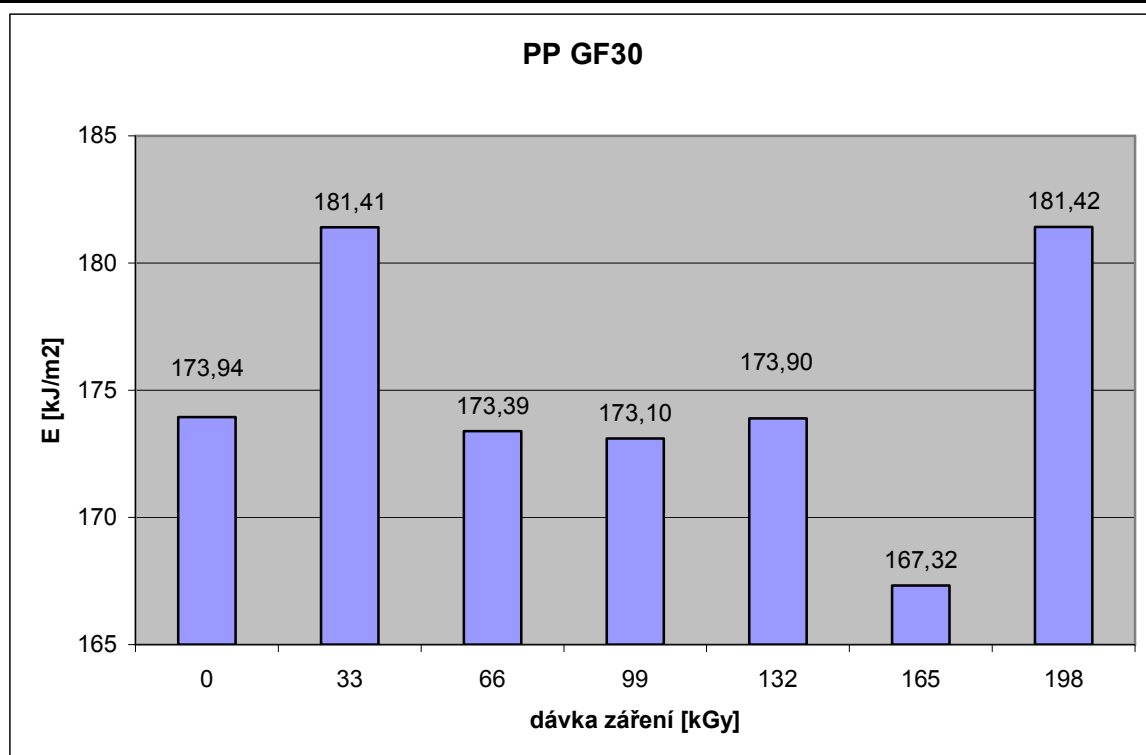


Obr. 23 Porovnání nezesíťovaných materiálů PBT

V tomto porovnání jsou znázorněny rozdíly mezi neozářenými, tedy nezesíťovanými, polybutyltereftaláty. Zleva první, plněný PBT obsahuje síťovací činidla a jeho rázová houževnatost v tahu má hodnotu 193,10 kJ/m<sup>2</sup>. Druhý PBT je neplněný a neobsahuje ani žádná síťovací činidla. Jako jediný zkoušený materiál má tvárný lom, ostatní vzorky mají lom křehký. Ze všech zkoušených materiálů má nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti v tahu, a to 564,51 kJ/m<sup>2</sup>.

Tab. 23 Rázová houževnatost v tahu materiálu PP GF30

materiál	PP GF30						
dávka	0	33	66	99	132	165	198
m	173,94	181,41	173,39	173,10	173,90	167,32	181,42
$\bar{x}$	172,82	181,65	168,37	171,47	156,30	159,08	174,46
s	6,91	6,30	16,87	15,25	39,40	24,30	18,99
$V_x$	4,00	3,47	10,02	8,90	25,18	15,27	10,88
$U_a$	2,00	1,82	4,87	4,40	11,40	7,01	5,48
V	23,59	23,76	57,23	45,28	116,30	81,64	67,31
$X_{imin}$	163,04	169,84	130,43	149,45	81,20	103,99	129,98
$X_{imax}$	186,63	193,60	187,66	194,73	197,50	185,63	197,29
$Q_1$	167,07	179,28	155,21	157,26	115,80	149,21	163,44
$Q_3$	177,05	182,49	182,68	184,04	183,90	173,63	188,23
IQR	9,98	3,21	27,47	26,78	68,20	24,43	24,79

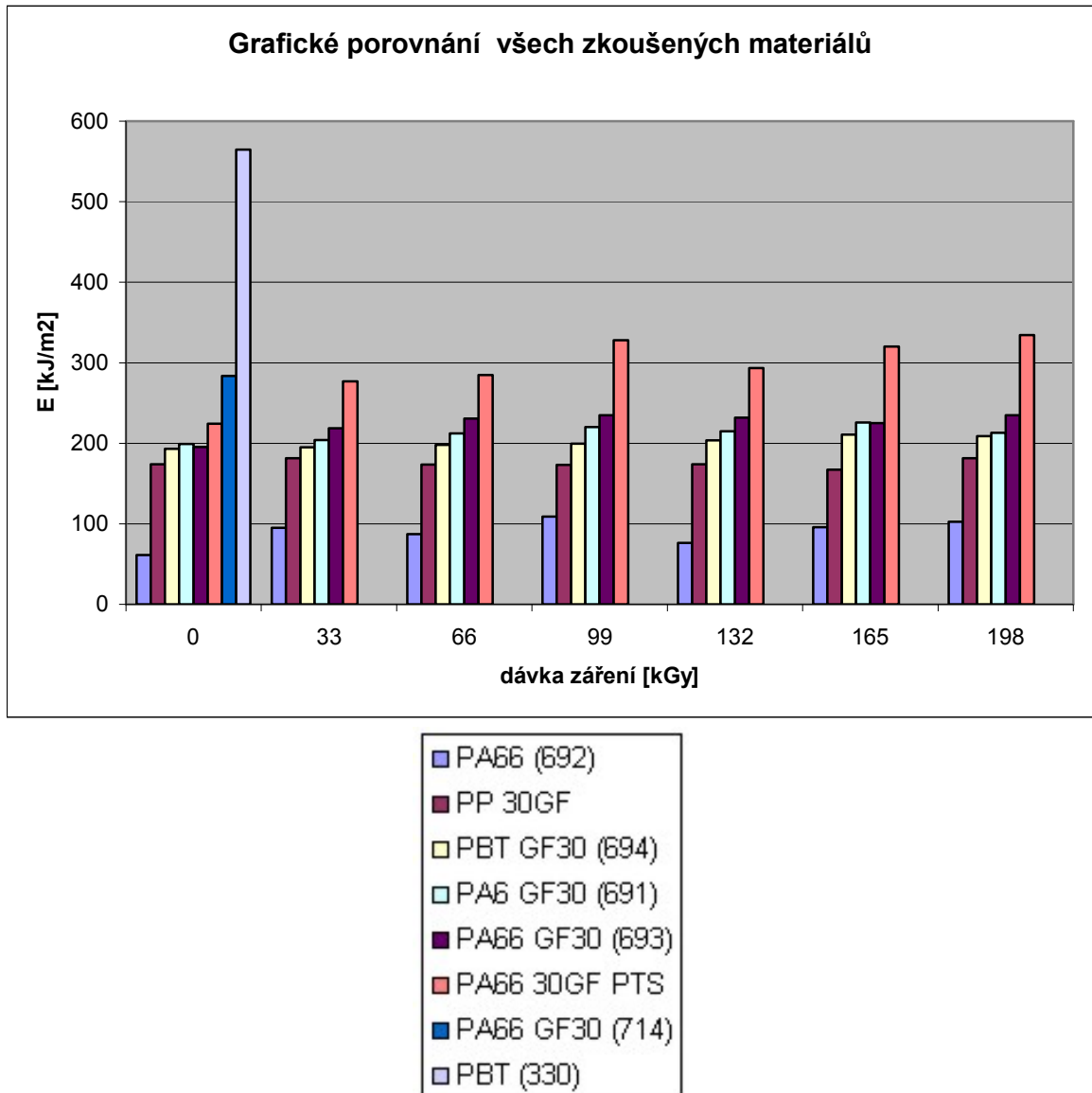


Obr. 24 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PP GF30

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polypropylen GF30 je patrné zlepšení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování pouze pro dávky záření 33 kGy a 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 4,3 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Při ostatních dávkách záření se rázová houževnatost v tahu buď nezměnila nebo poklesla, což mohlo být způsobeno degradací polypropylenů.

### 9.3 Celkové shrnutí

V následujícím celkovém shrnutí je grafické porovnání všech zkoušených materiálů. Graf je závislostí rázové houževnatosti v tahu na dávce radiačního záření.

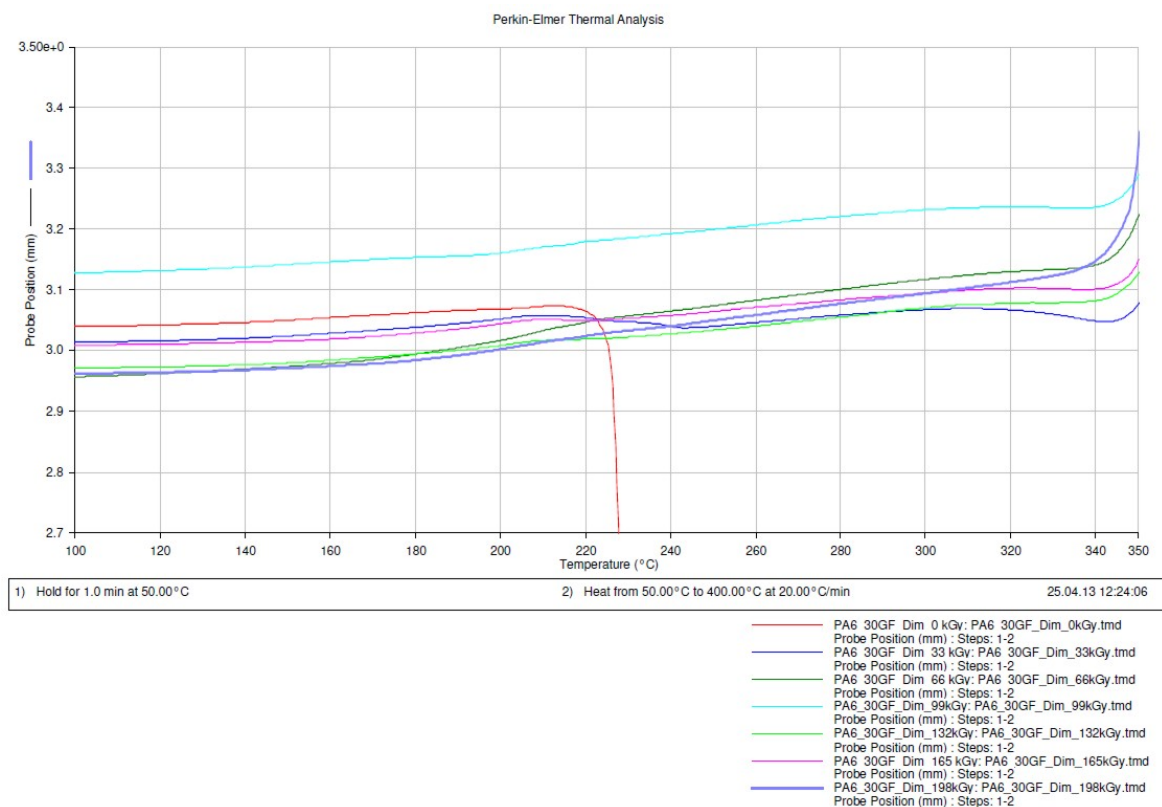


Obr. 25 Grafické zobrazení celkového shrnutí všech materiálů

## 10 VÝSLEDKY ANALÝZY TMA A OBSAH GELU

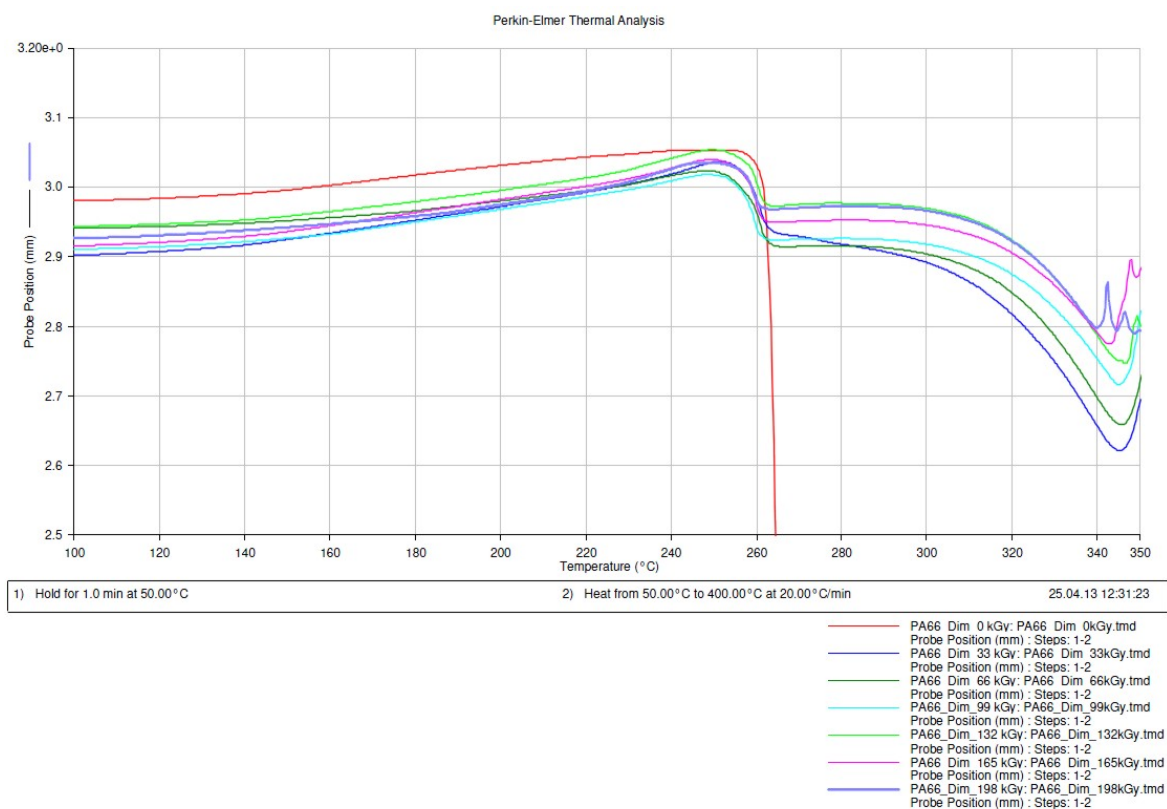
### 10.1 Termomechanická analýza - TMA

TMA byla provedena na přístroji Perkin-Elmer DMA 7e v laboratořích firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG. Z grafu je patrné, že neozářený materiál PA6 GF30 (691) je stabilní do své teploty tání zhruba 220 °C, a poté dochází k penetraci měřící sondy materiálem. Ozářený materiál vykazuje termomechanickou odolnost nad teplotu tání neozářeného materiálu a je stabilní do teploty zhruba 340 °C.



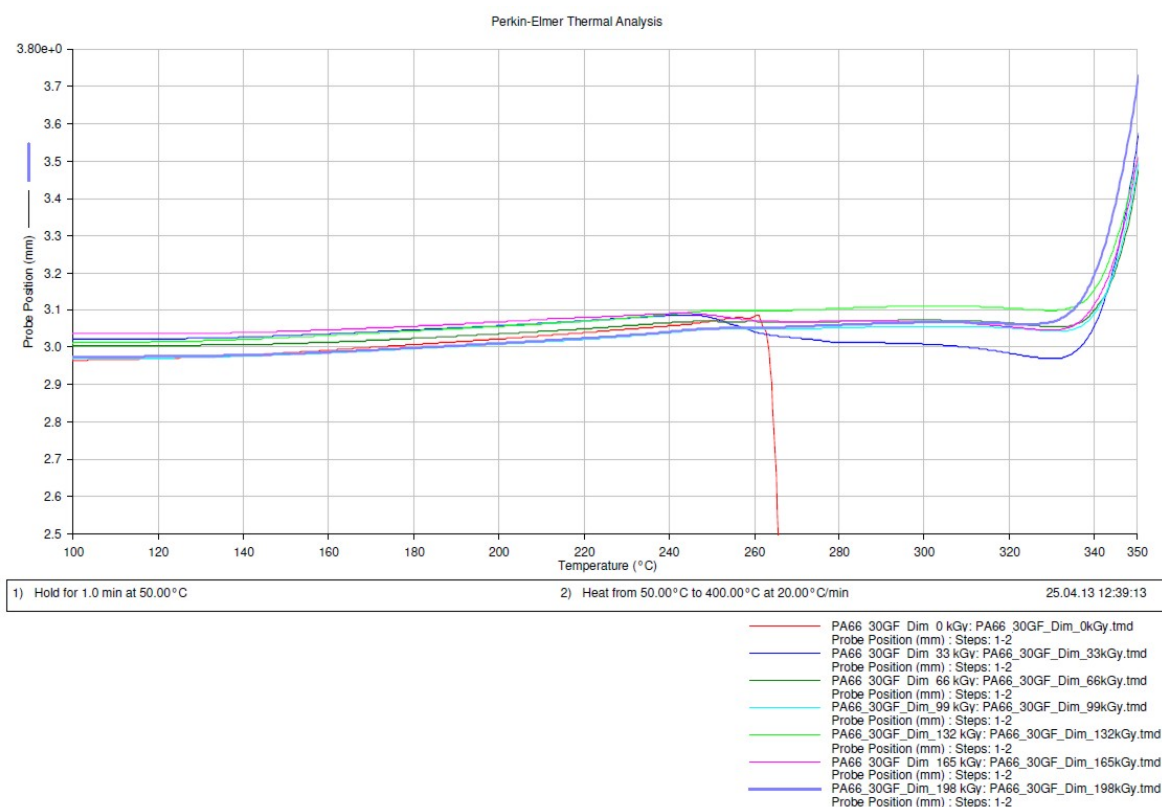
Obr. 26 TMA materiálu PA6 GF30 (691)

Z grafu je patrné, že neozařený materiál PA66 (692) je stabilní do své teploty tání zhruba 255 °C, a poté dochází k penetraci měřící sondy materiálem. Ozářený materiál vykazuje termomechanickou odolnost nad teplotu tání neozařeného materiálu a je stabilní do teploty zhruba 300 °C. Efekt se zvyšuje se zvyšující se dávkou záření.



Obr. 27 TMA materiálu PA66 (692)

Z grafu je patrné, že neozářený materiál PA66 GF30 (693) je stabilní do své teploty tání zhruba 260 °C, a poté dochází k penetraci měřící sondy materiálem. Ozářený materiál vykazuje termomechanickou odolnost nad teplotu tání neozářeného materiálu a je stabilní do teploty zhruba 330 °C.

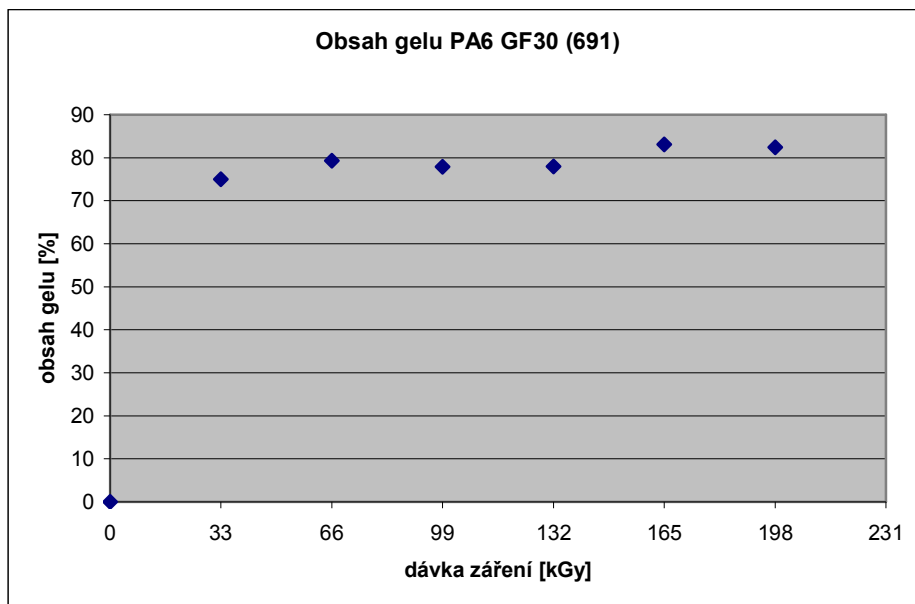


Obr. 28 TMA materiálu PA66 GF30 (693)

## 10.2 Obsah gelu

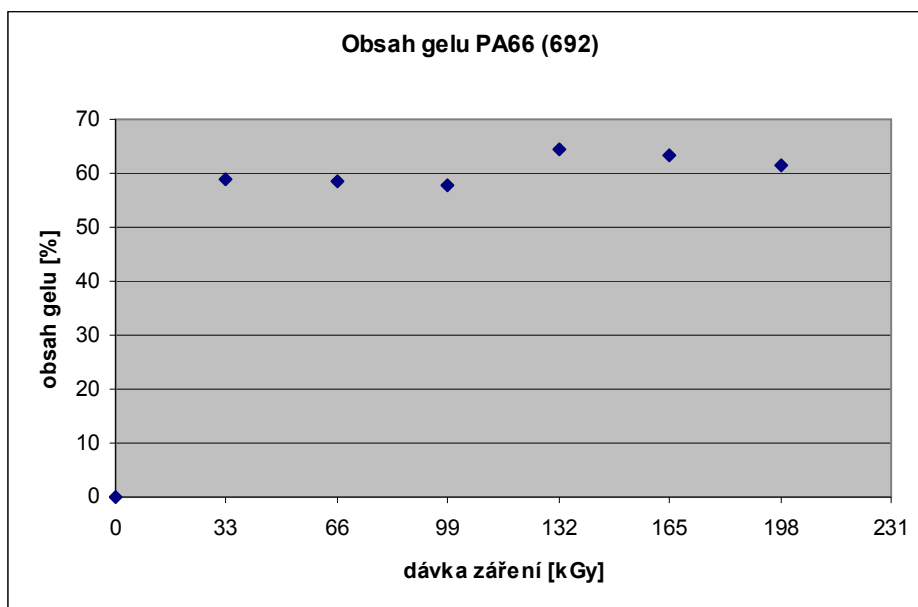
Tato zkouška byla provedena v laboratoři firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG a slouží ke zjištění obsahu gelu v zesíťovaném materiálu.

Z výsledků měření pro materiál PA6 GF30 (691) je patrné, že obsah gelu narostl na hodnotu 75 % už při prvním ozáření dávkou 33 kGy, a dále tato hodnota stoupala jen minimálně. Maximální obsah gelu byl naměřen u dávky záření 165 kGy a to 83,1 %.



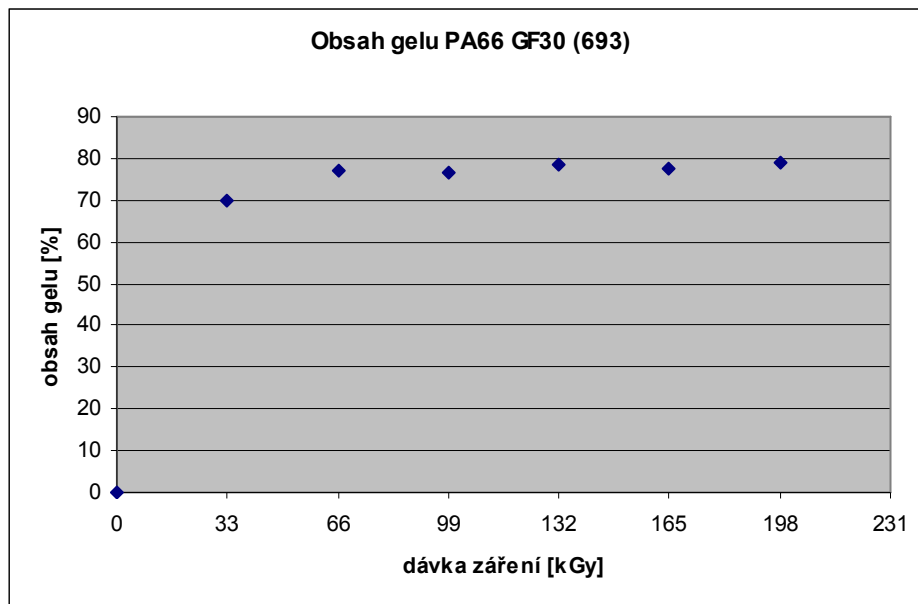
Obr. 29 Obsah gelu PA6 GF30 (691)

Z výsledků měření pro materiál PA66 (692) je patrné, že obsah gelu narostl na hodnotu 58,9 % už při prvním ozáření dávkou 33 kGy, a dále tato hodnota stoupala jen minimálně. Maximální obsah gelu byl naměřen u dávky záření 132 kGy a to 64,3 %.



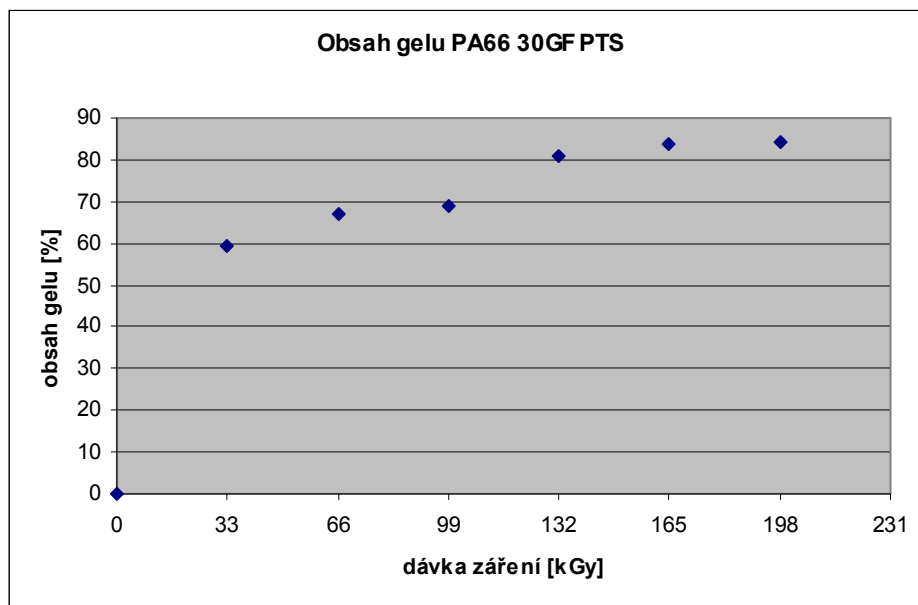
Obr. 30 Obsah gelu PA66 (692)

Z výsledků měření pro materiál PA66 GF30 (693) je patrné, že obsah gelu narostl na hodnotu 69,8 % už při prvním ozáření dávkou 33 kGy, a dále tato hodnota stoupala jen minimálně. Maximální obsah gelu byl naměřen u dávky záření 198 kGy a to 78,9 %.



Obr. 31 Obsah gelu PA66 GF30 (693)

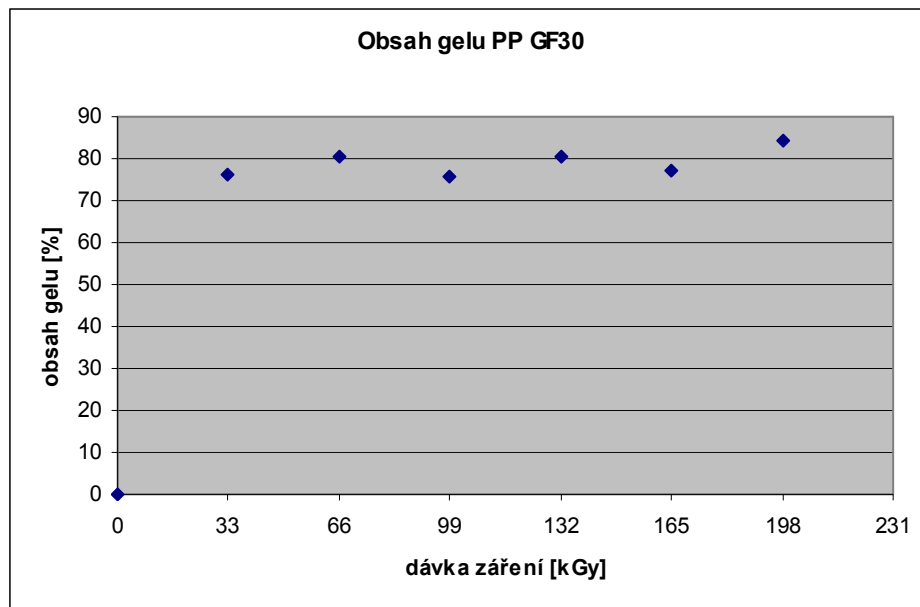
Z výsledků měření pro materiál PA66 30GF PTS je patrné, že obsah gelu narostl na hodnotu 59,3 % už při prvním ozáření dávkou 33 kGy, a poté dále postupně narůstal až k ustálení. Maximální obsah gelu byl naměřen u dávky záření 198 kGy a to 84,4 %.



Obr. 32 Obsah gelu PA66 30GF PTS



Z výsledků měření pro materiál PP GF30 je patrné, že obsah gelu narostl na hodnotu 76,1 % už při prvním ozáření dávkou 33 kGy, a dále tato hodnota stoupala jen minimálně. Maximální obsah gelu byl naměřen u dávky záření 198 kGy a to 84,4 %.



*Obr. 33 Obsah gelu PP GF30*

## ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo stanovit vliv radiačního sítování na rázovou houževnatost v tahu vybraných polymerních materiálů v závislosti na různých dávkách záření. Vstříkáním podle příslušných parametrů bylo zpracováno celkem osm materiálů do podoby zkušebních těles ve tvaru lopatek. Varianty materiálů byly plněné i neplněné a sítovatelné i nesítovatelné. Část zkušebních těles zůstala neozářena a část byla ozářena dávkami 33 kGy, 66kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy. Ozáření zkušebních těles bylo provedeno firmou BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG pomocí elektronového urychlovače typu Rhodotron®. Zde byla také po zesítování provedena měření TMA a obsahu gelu.

Mechanické zkoušky na rázovou houževnatost v tahu byly prováděny v univerzitních laboratořích za běžné pokojové teploty. Po rozdělení nesítovatelných a sítovatelných materiálů podle příslušných dávek záření vzniklo celkem 44 výběrových souborů, a každý z nich měl velikost výběrového souboru  $n = 12$ . Výsledky zkoušek byly následně statisticky vyhodnoceny. Z vyhodnocení vyšlo najevo, že data nepochází z normálního rozdělení, a i kvůli hodnotám variačních koeficientů byl pro prezentaci výsledků zvolen odhad mediánu, jelikož má v tomto případě větší vypovídající hodnotu než odhad aritmetického průměru.

### *Výsledky rázové houževnatosti v tahu:*

#### **Polyamid 6 GF30 (691):**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 6 GF30 (691) bylo patrné zlepšování rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního sítování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 165 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 13,4 % oproti neozářeným zkušebním tělesům.

#### **Polyamid 66 (692):**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 (692) bylo patrné zlepšení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního sítování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 99 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 77,8 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Toto odpovídá i dávce doporučené z praxe, která je právě 99 kGy. Při všech dávkách záření měla naměřená data variační koeficienty vysoké, což snižuje vypovídající hodnotu měření.

**Polyamid 66 GF30 (693):**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 GF30 (693) byl patrný plynulý nárůst, a poté ustálení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního sítování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 99 kGy a 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 20,1 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Hodnoty variačních koeficientů naměřených dat byly u všech dávek velmi nízké, přesto byl k vyhodnocení použit odhad mediánu kvůli jednotnosti výsledků.

**Polyamid 66 30GF PTS:**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polyamid 66 30GF PTS byl patrný nárůst, a poté ustálení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního sítování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 49 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Druhou nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti v tahu měla dávka záření 99 kGy a dá se říci, že vyšší dávka záření než tato už není efektivní, tedy je zbytečná vzhledem k vynaloženým nákladům na ozáření.

**Polyamid 66 GF30 (714):**

Tento materiál byl nesítovatelný, tudíž se neozářoval a sloužil pouze k porovnání s ostatními neozářenými polyamidy 66. Toto grafické porovnání je vyobrazeno na straně 55.

**Polybutyltereftalát GF30 (694):**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polybutyltereftalát GF30 (694) byl patrný plynulý nárůst rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního sítování. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 165 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 9,2 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Toto odpovídá i dávce doporučené z praxe, která je právě 165 kGy. S dalším zvýšením ozařované dávky se rázová houževnatost v tahu začala snižovat.

**Polybutyltereftalát (330):**

Tento materiál byl nesítovatelný, tudíž se neozářoval a sloužil pouze k porovnání s neozářeným polybutyltereftalátem GF30 (694). Toto grafické porovnání je vyobrazeno na straně 57.

**Polypropylen GF30:**

Ze statistického vyhodnocení a grafického znázornění pro materiál polypropylen GF30 bylo patrné zlepšení rázové houževnatosti v tahu vlivem radiačního síťování pouze pro dávky záření 33 kGy a 198 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 4,3 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. Při ostatních dávkách záření se rázová houževnatost v tahu buď nezměnila nebo se snižovala, a to až pod hodnotu neozářeného vzorku, což mohlo být způsobeno degradací materiálu.

Provedeným měřením byl zjištěn jednoznačně pozitivní vliv radiačního síťování na rázovou houževnatost v tahu a všechny zkoušené polymery prokázaly po ozáření zlepšení svých mechanických vlastností. Z výsledků je patrné, že pro každý materiál lze nalézt určitou optimální dávku záření pro rázovou houževnatost v tahu. Každé další navýšení dávky může vést buď k degradaci materiálu nebo je neefektivní vzhledem k vynaloženým nákladům na ozáření.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. 2nd ed. Praha : VŠCHT Praha, 2007. 206 s. ISBN 978-80-7080-662-3
- [2] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. 354 s. ISBN 80-7080-617-6
- [3] *Radiation crosslinking of polymers* [online]. 2010 [cit. 2013-02-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.sterigenics.com/crosslinking/crosslinking.htm>>
- [4] VESELÝ, K. *Polymery: Struktury, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno : ČSPCH, 1992. 178 s. ISBN 80-02-00951-7
- [5] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL. 1987. 308 s.
- [6] *Radiační síťování* [online]. 2010 [cit. 2013-02-10]. Dostupný z WWW: <[http://www.svetplastu.eu/doc/SP\\_KVETEN\\_2010\\_PART13.pdf](http://www.svetplastu.eu/doc/SP_KVETEN_2010_PART13.pdf)>
- [7] BGS – Beta gama service. [online] 2010 [cit. 2012-12-13]. Dostupný z WWW: <<http://bgs.de>>
- [8] ULLMANN, V. *AstroNuklFyzika* [online] 2008 [cit. 2012-12-13]. Dostupný z WWW: <<http://astronuklfyzika.cz/index.htm>>
- [9] *Radiobiologie* [online] 2004 [cit. 2013-02-20]. Dostupný z WWW: <<http://fbmi.sirdik.org/>>
- [10] MELBERG, R. S. *Radiation processing*. SRI. 1978
- [11] SLAVÍČEK, E., WAGNER, J. *Fyzika pro chemiky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1971. 700 s.
- [12] HORÁK, Z., KRUPKA, F. *Fyzika, svazek 2*. 2. vyd. Praha: SNTL 1976. 1130 s.
- [13] DANĚK, M. *Radiační síťování plastů*. BGS. 2012. 39 s.
- [14] *Zkoušení materiálů* [online] 2013 [cit. 2013-04-05]. Dostupný z WWW: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/material2.pdf>>
- [15] Technická norma: ČSN EN ISO 8256 (64 0627)

- [16] *ARBURG 170 U Allrounder* [online] 2013 [cit. 2013-04-20]. Dostupný z WWW: <[http://www.kunststoffforum.de/information/news\\_der-neue-allrounder-170-u\\_2846](http://www.kunststoffforum.de/information/news_der-neue-allrounder-170-u_2846)>
- [17] *Rázová kladiva HIT do 50 J* [online] 2013 [cit. 2013-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.zwick.cz/cs/produkty/razova-kladiva/razova-kladiva-hit-do-50-j.html>>
- [18] *TMA* [online] 2009 [cit. 2013-05-01] ]. Dostupný z WWW: <[http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/chxix\\_1\\_cl1.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/chxix_1_cl1.pdf)>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PA6	polyamid 6
PA66	polyamid 66
PBT	polybutylentereftalát
PP	polypropylen
$h$	Planckova konstanta, $6,64 \cdot 10^{-34}$ [J.s]
$c$	rychlost elektromagnetického záření ve vakuu, $3 \cdot 10^8$ [m.s <sup>-1</sup> ]
$\lambda$	vlnová délka záření
Co	kobalt
Cs	cesium
Ir	iridium
$\alpha$	záření alfa
$\beta$	záření beta
$\gamma$	záření gama
keV	kiloelektronvolt
MeV	megaelektronvolt
m	metr
m <sup>2</sup>	metr čtvereční
Gy	gray
kGy	kilogray
J	joule
kJ	kilojoule
W	watt
MPa	megapascal
kg	kilogram

---

Bq	Becquerel
s	sekunda
g	gram
l	délka
b	šířka
x	šířka zúžené rovnoběžné části zkušebního tělesa
d	tloušťka zúžené rovnoběžné části zkušebního tělesa
$l_0$	upřednostněná hodnota
$l_e$	volná vzdálenost mezi čelistmi
r	poloměr zakřivení
$E_{\max}$	maximální rázová energie kyvadla
$m_{cr}$	hmotnost křížového příčnicku
$m_p$	redukovaná hmotnost kyvadla
g	gravitační zrychlení
$\alpha$	úhel mezi maximální a minimální výškou polohy kyvadla
L	redukovaná délka kyvadla
T	perioda kyvadla
$E_c$	korigovaná rázová energie
$E_s$	spotřebovaná (nekorigovaná) energie
$E_q$	elastická energie odrazu křížového příčnicku
E	rázová houževnatost v tahu
kN	kilonewton
cm <sup>3</sup>	centimetr krychlový
mm	milimetr
°C	stupeň celsia



---

m	medián
$\bar{x}$	aritmetický průměr
s	směrodatná odchylka
$V_x$	variační koeficient
$U_a$	nejistota měření typu A
V	variační rozpětí
$x_{\min}$	minimum
$x_{\max}$	maximum
$Q_1$	první kvartil
$Q_3$	třetí kvartil
IQR	interkvartilové rozpětí
Hz	Hertz

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1 Základní klasifikace polymerů</i> .....	12
<i>Obr. 2 Pronikavost jednotlivých druhů ionizujícího záření. [9]</i> .....	17
<i>Obr. 3 Záření beta [9]</i> .....	18
<i>Obr. 4 Záření gama [9]</i> .....	19
<i>Obr. 5 Elektronový urychlovač typu Rhodotron® [7]</i> .....	22
<i>Obr. 6 Schéma radiačního síťování zářením beta [7]</i> .....	28
<i>Obr. 7 Schéma uspořádání kyvadla [15]</i> .....	36
<i>Obr. 8 Schéma upínání zkušebních těles pro metodu A [15]</i> .....	36
<i>Obr. 9 Zkušební těleso bez vrubu [15]</i> .....	37
<i>Obr. 10 Vstřikovací stroj ARBURG 170 U Allrounder [16]</i> .....	43
<i>Obr. 11 Rázové kladivo ZWICK ROELL HIT50P [17]</i> .....	44
<i>Obr. 12 Přístroj Perkin Elmer DMA 7e</i> .....	45
<i>Obr. 13 Zkušební tělesa – lopatka a tyčinka</i> .....	46
<i>Obr. 14 Neozářená zkušební tělesa ve všech materiálových variantách</i> .....	47
<i>Obr. 15 Rovnoměrné rozložení zkušebních těles</i> .....	49
<i>Obr. 16 Viditelná změna barvy polypropylenu po ozáření dávkou 165 kGy</i> .....	49
<i>Obr. 17 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PA6 GF30 (691)</i> .....	51
<i>Obr. 18 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PA66 (692)</i> .....	52
<i>Obr. 19 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PA66 GF30 (693)</i> .....	53
<i>Obr. 20 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PA66 30GF PTS</i> .....	54
<i>Obr. 21 Porovnání nezesíťovaných materiálů PA66</i> .....	55
<i>Obr. 22 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PBT GF30 (694)</i> .....	56
<i>Obr. 23 Porovnání nezesíťovaných materiálů PBT</i> .....	57
<i>Obr. 24 Průběh E v závislosti na dávce záření pro PP GF30</i> .....	58

---

<i>Obr. 25 Grafické zobrazení celkového shrnutí všech materiálů.....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 26 TMA materiálu PA6 GF30 (691) .....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 27 TMA materiálu PA66 (692) .....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 28 TMA materiálu PA66 GF30 (693) .....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 29 Obsah gelu PA6 GF30 (691) .....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 30 Obsah gelu PA66 (692) .....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 31 Obsah gelu PA66 GF30 (693) .....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 32 Obsah gelu PA66 30GF PTS.....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 33 Obsah gelu PP GF30.....</i>	<i>65</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1 Srovnání některých fyzikálních vlastností polyamidů. [2]</i> .....	13
<i>Tab. 2 Fyzikální vlastnosti polypropylenu [2]</i> .....	16
<i>Tab. 3 Vybrané komerční aplikace [10]</i> .....	20
<i>Tab. 4 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření [13]</i> .....	23
<i>Tab. 5 Vybrané polymery vhodné k radiačnímu síťování [3]</i> .....	29
<i>Tab. 6 Významné produkty vyrobené s použitím radiačního síťování [3]</i> .....	30
<i>Tab. 7 Výhody a nevýhody radiačního síťování [3], [6]</i> .....	31
<i>Tab. 8 Charakteristiky kyvadla tahově-rázového stroje [15]</i> .....	35
<i>Tab. 9 ARBURG 170 U Allrounder – technické údaje</i> .....	43
<i>Tab. 10 ZWICK ROELL HIT50P – technické údaje [17]</i> .....	44
<i>Tab. 11 Perkin Elmer DMA 7e – technické údaje</i> .....	45
<i>Tab. 12 Přehled použitých materiálů</i> .....	46
<i>Tab. 13 Vstřikovací parametry 1 – 3</i> .....	47
<i>Tab. 14 Vstřikovací parametry 4 – 6</i> .....	48
<i>Tab. 15 Vstřikovací parametry 7 – 8</i> .....	48
<i>Tab. 16 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA6 GF30 (691)</i> .....	51
<i>Tab. 17 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 (692)</i> .....	52
<i>Tab. 18 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 GF30 (693)</i> .....	53
<i>Tab. 19 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 30GF PTS</i> .....	54
<i>Tab. 20 Rázová houževnatost v tahu materiálu PA66 GF30 (714)</i> .....	55
<i>Tab. 21 Rázová houževnatost v tahu materiálu PBT GF30 (694)</i> .....	56
<i>Tab. 22 Rázová houževnatost v tahu materiálu PBT (330)</i> .....	57
<i>Tab. 23 Rázová houževnatost v tahu materiálu PP GF30</i> .....	58

## SEZNAM PŘÍLOH

P1 – CD – Naměřená data

