

# **Tepelné vlastnosti polyolefinov modifikovaných ionizačným žiarením.**

Bc. Marek Žák

---

Diplomová práca  
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. Marek Žák**  
Osobní číslo: **T11730**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Řízení jakosti**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Tepelné vlastnosti polyolefinů modifikovaných ionizačním zářením**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerzi na dané téma.
2. Proveďte přípravu zkušebních tělísek.
3. Proveďte ozáření zkušebních tělísek.
4. Proveďte zkoušky podle zadání.
5. Vyhodnoťte naměřené výsledky zkoušek.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího 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*

Příjmení a jméno: HAREK ŽÁK

Obor: PE/R3

## 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, považuji 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 10.5.2013

  
.....

<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 nevýdělečně 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 vzdělávacího 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 výtěžku 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 výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom vplyvu radiačného sieťovania na tepelné vlastnosti vybraných polyolefínov (LDPE a HDPE), v závislosti na rôznej dávke žiarenia.

V teoretickej časti sa zoznámime zo základným rozdelením plastov ich vlastnosťami, radiačným sieťovaním a termickými analýzami.

Praktická časť diplomovej práce je zameraná na použité meracie zariadenia, vlastnosti použitých materiálov a vyhodnotenie vplyvu radiačného sieťovania na tepelné vlastnosti ožiarených a neožiarených materiálov.

Kľúčové slová:

Polyméry, radiačné sieťovanie, meranie tepelných vlastností, termické analýzy.

## **ABSTRACT**

The diploma thesis concentrates on a study of the influence of radiation crosslinking on the thermal properties of polymers (LDPE and HDPE), depending on the radiation dose.

The theoretical part deals with the division of plastics, properties, production and also with the radiation crosslinking and with thermal analysis.

The practical part describes the materials used, measuring devices and the self-test. The practical part evaluates of the influence of radiation crosslinking on thermal properties non-irradiated and irradiated test materials.

Keywords:

Polymers, radiation crosslinking, the measurement of thermal properties, thermal analysis.

Chcel by som poďakovať predovšetkým vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Zdeňkovi Holíkovi za pomoc a cenné rady pri písaní mojej diplomovej práce.

Tiež by som chcela poďakovať Ing. Michalovi Daňkovi za pripomienky a poskytnutie študijných materiálov. Ďalej patrí moje poďakovanie firme BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG za prevedenie ožiarenia materiálov.

Moje poďakovanie patrí doc. Ing. Petrovi Slobodianovi Ph.D a doc. Ing. Et Ing. Ivovi Kuřitkovi Ph.D za poskytnutie meracích prístrojov pre túto prácu, ich odbornej pomoci a cenným radám.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 POLYMERNÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>13</b>
1.1 ZÁKLADNÉ ROZDELENIE POLYMÉROV .....	13
1.1.1 Rozdelenie podľa pôvodu .....	13
1.1.2 Rozdelenie podľa chemickej reakcie, ktorou vznikli.....	13
1.1.3 Podľa nadmolekulárnej štruktúry (podľa stupňa usporiadanosti), kedy nadmolekulárna štruktúra je nadradená makromolekulám: .....	14
1.1.4 Rozdelenie podľa elasticko-plastických vlastností .....	14
1.1.5 Podľa druhu prísad: .....	15
1.1.6 Delenie z hľadiska molekulárnej štruktúry .....	16
<b>2 POLYREAKCIE</b> .....	<b>17</b>
2.1 POLYMERIZÁCIA.....	17
2.2 RADIKÁLOVÁ POLYMERIZÁCIA.....	17
2.3 IÓNOVÁ POLYMERIZÁCIA .....	17
2.3.1 Polyméry pripravené polymerizáciou .....	18
2.4 POLYKONDENZÁCIA .....	18
2.4.1 Stupňovitý priebeh .....	18
2.4.2 Polyméry pripravené polykondenzáciou.....	18
2.5 POLYADÍCIA .....	19
2.5.1 Polyméry pripravené polyadíciou .....	19
<b>3 SIEŤOVANIE POLYMEROV</b> .....	<b>20</b>
<b>4 IONIZAČNÉ ŽIARENIE</b> .....	<b>21</b>
4.1 ZDROJE IONIZAČNÉHO ŽIARENIA .....	21
4.2 KLASIFIKÁCIA IONIZAČNÉHO ŽIARENIA.....	21
4.2.1 Delenie podľa charakteristiky ionizačného procesu .....	21
4.2.2 Delenie podľa spôsobu prenosu energie .....	22
4.3 DELENIE PODĽA SPRÁVANIA V ELEKTRICKOM A MAGNETICKOM POLI .....	22
4.3.1 Žiarenie alfa .....	22
4.3.2 Žiarenie beta.....	22
4.3.3 Žiarenie gama.....	23
4.4 MERNÉ JEDNOTKY ŽIARENIA .....	24
4.5 RADIAČNÉ SIEŤOVANIE .....	25
4.5.1 Princíp radiačného sieťovania.....	25
4.6 RADIAČNE SIEŤOVATEĽNÉ POLYMÉRY.....	26
4.7 VPLYV RADIAČNÉHO SIEŤOVANIA NA VLASTNOSTI POLYMÉROV.....	27
<b>5 TERMICKÁ ANALÝZA</b> .....	<b>28</b>



5.1	TERMODYNAMIKA TERMICKEJ ANALÝZY .....	29
5.2	METÓDY TERMICKEJ ANALÝZY: .....	29
5.3	ZÁKLADNÉ TERMOANALYTICKÉ VELIČINY .....	31
5.4	ZÁKLADNÉ POJMY: .....	32
5.5	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA TMA .....	33
5.5.1	Princíp metódy .....	34
5.6	TERMOGRAVIMETRIA TG .....	35
5.6.1	Popis termogravimetrické krivky .....	36
5.6.2	Zariadenie .....	37
5.6.3	Metódy zaznamenávanie zmien hmotnosti .....	38
5.6.4	Vplyvy pôsobiace na meranie .....	38
5.7	DIFERENČNÝ KOMPENZAČNÉ KALORIMETRIA DSC .....	39
5.7.1	Rozdelenie DSC .....	39
	DSC s kompenzáciou príkonu .....	40
	DSC s tepelným tokom .....	40
5.7.2	Prístroje DSC .....	40
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE .....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>44</b>
7.1	HDPE VYSOKOHUSTOTNÝ POLYETYLÉN .....	44
7.1.1	Vlastnosti HDPE .....	44
7.2	LDPE NÍZKOHUSTOTNÝ POLYETYLÉN .....	46
7.2.1	Vlastnosti LDPE .....	46
7.3	VÝROBA SKÚŠOBNÝCH TELIESOK .....	47
7.4	OŽIARENIE SKÚŠOBNÝCH TELIESOK .....	49
<b>8</b>	<b>POUŽITÉ ZARIADENIA .....</b>	<b>50</b>
8.1	VSTREKOVACÍ STROJ .....	50
8.2	MERACIE ZARIADENIE TMA .....	52
8.3	MERACIE ZARIADENIE DSC .....	53
8.4	MERACIE ZARIADENIE TGA .....	54
<b>9</b>	<b>PREVEDENÉ MERANIA .....</b>	<b>55</b>
9.1	DIFERENČNÁ SKENOVACIA KALORIMETRIA .....	55
9.1.1	Výsledky merania .....	55
9.1.2	Výsledky merania pre LDPE .....	56
9.1.3	Výsledky merania pre HDPE .....	58
9.2	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA TGA .....	61
9.2.1	Výsledky TGA merania pre LDPE .....	62
9.2.2	Výsledky TGA merania pre HDPE .....	63
9.2.3	Porovnanie výsledkov HDPE a LDPE .....	65
9.3	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA TMA .....	67
9.3.1	Výsledky TMA merania pre LDPE .....	67
9.3.2	Výsledky TMA merania pre HDPE .....	68
<b>ZÁVER</b>	<b>.....</b>	<b>69</b>

<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>	<b>70</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK .....</b>	<b>72</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>73</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>75</b>

## ÚVOD

Polymérne konštrukčné materiály zaznamenávajú v súčasnej dobe obrovský rozvoj a používajú sa takmer vo všetkých priemyselných odvetviach. S ohľadom na ich cenu, vlastnosti, technológie výroby a spracovania nahrádzajú stále viac a viac klasické materiály (kovy, drevo, keramiku, sklo, apod.). Pretože väčšina technických pracovníkov s nimi prichádza do kontaktu, je nutné mať aspoň základné poznatky o ich vlastnostiach, prednostiach a obmedzeniach.

Prírodné polyméry sa ako úžitkové materiály využívajú už tisícročia, ale rozvoj syntetických polymérov a ich rozsiahle využívanie sa začína až začiatkom dvadsiateho storočia, preto ich stále vnímame ako materiály nové. Väčšinou sa využívajú v tuhom stave a zaužíval sa pre ne názov plasty. Slovo plast je odvodené z gréckeho slova plastikos, čo znamená vhodný na tvarovanie. Už v roku 1855 bol patentovaný objav syntetickej slonoviny na báze celulózy, ktorú vyvinul angličan Alexander Parkers. Približne v tomto období (r.1839) sa zaoberal vulkanizáciou prírodného kaučuku američan Charles Goodyear, čím zvýšil jeho elasticitu, životnosť a tým aj technické využitie (v súčasnosti pneumatiky). V roku 1910 vyvinul Lebedev syntetický kaučuk, ktorého výroba mimoriadne vzrástla v období druhej svetovej vojny.

So zlepšovaním vlastností môžeme začať už pri spracovaní, kedy sa môžu do plastov pridávať rôzne prísady, plnivá alebo sa z nich odstraňuje voda a podobné nežiaduce látky. Dochádza tak k ovplyvňovaniu ich chemickej a fyzikálnej štruktúry. V posledných rokoch medzi technológie zlepšovania vlastností patrí ožarovanie ionizačným žiarením. Touto metódou je možné u cenovo dostupnejších materiálov dosiahnuť vlastností, ktoré zodpovedajú drahším materiálom.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 POLYMERNÉ MATERIÁLY

Polyméry sú makromolekulové látky s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré vznikli syntézou stoviek až miliónov opakujúcich sa nízkomolekulových štruktúrnych jednotiek tzv. mérov. Reakcie, ktorými makromolekulové látky vznikajú nazývame výstavbové reakcie. Vlastnosti polymérov sú v zásade určené chemickým zložením makromolekulového reťazca a jeho štruktúrou. V súčasnosti sa polyméry v čistom stave využívajú pomerne zriedkavo a vysoko špecifikované úžitkové vlastnosti sa dosahujú ich kombináciou alebo pridávaním rozmanitých aditív. Polymérne materiály sa používajú v skupenstve kvapalnom, alebo tuhom. [1]

## 1.1 Základné rozdelenie polymérov

### 1.1.1 Rozdelenie podľa pôvodu

- **Prírodné polymérne materiály** - bielkoviny, celulóza, kaučuk, z ktorých možno vyrobiť technické polymérne materiály napr. gumu, celuloid, celofán.
- **Syntetické polymérne materiály** – vznikli polymerizačnými reakciami z nízkomolekulových organických i anorganických látok (napr. polyetylén, polystyrén, epoxid, polytetrafluóretylén, polymetylmetakrylát, silikóny ).

### 1.1.2 Rozdelenie podľa chemickej reakcie, ktorou vznikli

- **polymeráty** vznikli polymerizáciou.
- **polykondenzáty** vznikli polykondenzáciou.
- **polyadukty** vznikli poladáciou.

### 1.1.3 Podľa nadmolekulárnej štruktúry (podľa stupňa usporiadanosti), kedy nadmolekulárna štruktúra je nadradená makromolekulám:

- **amorfné plasty**, kde makromolekuly zaujímajú úplne náhodnú pozíciu. Patrí sem napr PS, PMMA, PC, a pod. Sú charakteristické tvrdosťou, krehkosťou, vysokou pevnosťou, modulom pružnosti a sú vzhľadom k nízkemu indexu lomu (1,4 až 1,6) priehľadné, resp. podľa priepustnosti svetla číre (92% priepustnosti svetla), transparentné alebo priehľadné (60% priepustnosti svetla). Súčiniteľ teplotnej rozťažnosti  $\Delta$  je menší, než u semikryštalických polymérov. Použitelnosť amorfných polymérov je do teploty skelného prechodu  $T_g$ . [1]
- **kryštalické (semikryštalické) plasty**, ktoré vykazujú určitý stupeň usporiadanosti. Ten sa označuje ako stupeň kryštalinity (pohybuje sa od 40% do 90%) a vyjadruje relatívny podiel usporiadaných oblastí, uložených medzi oblasťami amorfnými. Nemôže nikdy dosiahnuť 100%, preto sa kryštalické plasty označujú ako semikryštalické. Patrí sem PE, PP, PA, PTFE, POM, atď. Sú mliečno zakalené, index lomu je väčší a sú charakterizované húževnatosťou materiálu, pevnosťou a modul pružnosti rastie so stupňom kryštalinity. Použitelnosť semikryštalických plastov je do teploty tavenia  $T_m$ . [1]

### 1.1.4 Rozdelenie podľa elasticko-plastických vlastností

- **termoplasty** - jedná sa o polymérové materiály, ktoré pri zahrievaní prechádzajú do plastického stavu, do stavu vysoko viskózných nenevtonovských kvapalín, kde je možné ľahko tvarovať a spracovávať rôznymi technológiami. Do tuhého stavu prejdú ochladením pod teplotu tavenia  $T_m$  (semikryštalické plasty), resp. teplotu viskózneho toku  $T_f$  (amorfné plasty). Pretože pri zahrievaní nedochádza k zmenám chemickej štruktúry, možno proces mäknutia a následného tuhnutia opakovať teoreticky bez obmedzenia. Jedná sa iba o fyzikálny proces. K termoplastom patrí väčšina spracovávaných hmôt, ako je polyetylén (PE), polypropylén (PP), polystyrén (PS), polyvinylchlorid (PVC), polyamid (PA), atď.[5]

- **reaktoplasty** - jedná sa o polymérne materiály, predtým nazývané termosety, ktoré tiež v prvej fáze zahrievania mäknú a dajú sa tvarovať, ale len obmedzenú dobu. Počas ďalšieho zahrievania dochádza k chemickej reakcii - priestorovému zosieťovaniu štruktúry, k tzv. vytvrdzovaniu. Výrobok je možné považovať za jednu veľkú makromolekulu. Ochladzovanie reaktoplastov prebieha mimo nástroj, pretože zabezpečenie rýchleho ohrevu formy pri vytvrdnutí a následnom rýchlom ochladení materiálu by bolo ťažké. Tento dej je nevratný a vytvrdené plasty nemožno roztaviť ani rozpustiť, ďalším zahrievaním dôjde k rozkladu hmoty (degradácii). Patria sem fenolformaldehydové hmoty, epoxidové živice, polyesterové hmoty, a pod.[5]
- **kaučuky, gummy a elastoméry** - jedná sa o polymérne materiály, ktoré tiež v prvej fáze zahrievania mäknú a dajú sa tvarovať, ale len obmedzenú dobu. Počas ďalšieho zahrievania dochádza k chemickej reakcii - priestorovému zosieťovaniu štruktúry tzv. vulkanizácii. U elastomérov na báze termoplastov nedochádza k zmenám chemickej štruktúry, proces mäknutia a následného tuhnutia možno opakovať teoreticky bez obmedzenia, prebiehajú tu len fyzikálne deje.[5]

#### 1.1.5 Podľa druhu prísad:

- **neplnené plasty** - neplnený plast je taký plast, u ktorého množstvo prísad neovplyvňuje vlastnosti polymérnej matrice.
- **plnené plasty** - plnivo ovplyvňuje fyzikálne a mechanické vlastnosti plastu. Makromolekulárnej látka plní funkciu spojiva a určuje základné fyzikálne a mechanické vlastnosti hmoty. Prísadou môžu byť plnivá, stabilizátory, mazivá, farbivá, zmäkčovadlá, iniciátormi, nadúvadla, tvrdidlá, retardéry horenia, apod. Plnivá zlepšujú buď mechanické vlastnosti materiálu, alebo chemickú odolnosť či tvarovú stálosť pri zvýšenej teplote, iné jednoducho len hmotu zlacňujú.

### 1.1.6 Delenie z hľadiska molekulárnej štruktúry

- **Lineárne makromolekuly** - vznikajú tak, že sa monomérmé molekuly radia jedna vedľa druhej. Lineárne makromolekuly sa môžu z priestorových dôvodov viac priblížiť jedna k druhej a vyplniť tak kompaktnější priestor. Polyméry potom majú vyššiu hustotu (napr. vysokohustotný polyetylén HDPE). Lineárne makromolekuly ľahšie vytvárajú priestorovo pravidelné zhľuky kryštalických štruktúr, takže tieto polyméry majú vyšší obsah kryštalických podielov. Plasty s lineárnymi makromolekulami sú obvykle dobre rozpustné a tavitelné (dobrá pohyblivosť makromolekúl), v tuhom stave sa vyznačujú húževnatosťou a vo forme tavenín dobrou spracovateľnosťou.[5]
- **Rozvetvené makromolekuly** sa vyznačujú tým, že majú na základnom reťazci bočné vetvy. Rozvetvené makromolekuly sa na rozdiel od lineárnych makromolekúl nemôžu v dôsledku bočných vetiev jedna k druhej dostatočne priblížiť. Preto sa vyznačujú nižšou hodnotou hustoty (napr. nízkohustotný polyetylén LDPE). Usporiadanosť ich zhľukov je nízka a teda horšie kryštalizujú a majú nižší stupeň kryštalinity.
- **Zosieťované makromolekuly** - v tomto prípade je niekoľko priamych alebo rozvetvených makromolekulárných reťazcov medzi sebou prepojené väzbami, takže vytvárajú jednu takmer nekonečnú makromolekulu - priestorovú sieť. Takáto sieť vedie k strate tavitelnosti a rozpustnosti polyméru. Polyméry vykazujú vysokú tvrdosť, tuhosť a odolnosť proti zvýšenej teplote, ale nízku odolnosť proti rázovému namáhaniu.



## 2 POLYREAKCIE

### 2.1 Polymerizácia

Polymerizácia je viacnásobná adícia, pri ktorej monoméry majú násobné väzby. Vzniká pri nej iba jeden produkt. Teplota nesmie presiahnuť 400 °C. Reaktanty majú násobné väzby, prevažujú dvojité, ktoré sa menia na jednoduché. Typickým príkladom je vznik polyalkénových a vinylových polymérov. Reakcie bývajú exotermické (uvoľnenie tepla), mechanizmus môže byť radikálový (homolýza) alebo iónový (heterolýza). Mechanizmus týchto polyreakcií má tri fázy: iniciáciu, propagáciu a termináciu (zakončenie reťazca).

### 2.2 Radikálová polymerizácia

Pri radikálovej polymerizácii spôsobujú iniciáciu iniciátory. Najvýznamnejšie sú peroxidové iniciátory, ktoré sa ľahko štiepia na reaktívne radikály. Propagácia znamená predlžovanie reťazca postupným pripájaním molekúl monoméru k voľnému radikálu. Iniciátor tvorí začiatočnú i koncovú skupinu polyméru. Na rozdiel od iniciácie je propagácia exotermická reakcia.

### 2.3 Iónová polymerizácia

Pri iónovej polymerizácii katalyzátor vo vhodnom rozpúšťadle disociuje na ióny. Iónová polymerizácia sa začína buď reakciou katiónu (katiónová polymerizácia) alebo aniónu (aniónová polymerizácia) s molekulou monoméru. Táto fáza polymerizácie je iniciácia. Propagácia znamená narastanie reťazca na katalyzátore. Príkladom je polymerizácia etylénu s (Zieglerovým-Nattovým) tuhými katalyzátormi. Polymerizácia sa ukončí pridaním vody či alkoholov. Protón sa naviaže na karbanión (deaktivuje ho) a hydroxidový anión zasa na kation uhlíka. Tak zaniká aktívne katalitické miesto a nastáva ukončenie polymerizácie. Reťazec sa ukončí naviazaním atómu vodíka alebo aj iných skupín, napr. skupiny –OH.

### 2.3.1 Polyméry pripravené polymerizáciou

**Polyetylén - PE -  $(C_2H_4)_n$**  - fólie, fľaše, misky, plastikové tašky, odpadové vrecia

**Polypropylén – PP -  $(CH_2-CHCH_3)_n$**  – fólie, textilné vlákna, zdravotnícke potreby

**Polytetrafluóretylén – PTFE - teflón** – povrch panvíc, povrchová úprava lyží

**Polystyrén - PS** – úžitkové predmety (misky, košíky, vešiaky...), penový- izolácia, obalový materiál

## 2.4 Polykondenzácia

Polyreakcia dvoch rozdielnych monomérov, ktoré majú najmenej dve reaktívne charakteristické skupiny. Pri polykondenzácii vzniká hlavný produkt (polykondenzát) a vedľajší produkt, ktorý býva nízkomolekulová, obyčajne anorganická látka (napr.: voda, amoniak, kyselina chlorovodíková); polykondenzácia má stupňovitý priebeh.

### 2.4.1 Stupňovitý priebeh

Polykondenzácia má na rozdiel od polymerizácie, už spomínaný, stupňovitý priebeh. To znamená, že z reakčnej zmesi možno kedykoľvek izolovať makromolekuly s rozličnou dĺžkou polymérneho reťazca. Túto možnosť podporuje i vratnosť polykondezačnej reakcie. Preto aj vznikajúci vedľajší produkt treba z reakčného prostredia neustále odstraňovať, aby nenastal rovnovážny stav. Stupňovité polyreakcie sa na rozdiel od reťazových odlišujú aj z termodynamického hľadiska – z väčšiny sú to endotermické reakcie.

### 2.4.2 Polyméry pripravené polykondenzáciou

- **Fenoplasty alebo bakelity** – patria medzi najstaršie syntetické polyméry. Novolak je termoplast, rozpúšťa sa v organických rozpúšťadlách a používa sa na výrobu lakov.
- **Polyamidy** – sú kopolyméry (polymér pripravený z dvoch alebo viacerých rozdielnych monomérov) pripravené polykondenzáciou molekúl dikarboxylovej kyseliny a diamínu. Materiály z polyamidov sú taktiež veľmi pevné a tvrdé, málo sa opotrebovávajú a majú nízky súčiniteľ trenia. Pre tieto vlastnosti sa používa aj na výrobu ozubených kolies a ložísk, obalov, fólií, na výrobu rôznych úžitkových predmetov a pod.

- **Polyestery** – sú makromolekulové látky pripravené polykondenzáciou diolov a dikarboxylových kyselín. Molekuly monomérov, t.j. diolu a dikarboxylovej kyseliny sú viazané funkčnou skupinou –COO-, ktorá je typická pre estery. Vyrábajú sa z nich látky na odevy a bytový textil, používajú sa na výrobu textilných vlákien, náterových látok a živíc. Významné sú polyesterové živice, ktoré sa spracúvajú spolu so sklenými vláknami na polyesterové sklené lamináty. Svojou pevnosťou predstihujú ostatné syntetické materiály (majú pevnosť ocele). Majú dobré elektroizolačné vlastnosti a odolávajú chemikáliám. Používajú sa na výrobu karosérií automobilov, lietadiel, strešných krytín, potrubí v chemickom priemysle, ale aj na ochranné prilby pre pracovníkov v priemysle a doprave.

## 2.5 Polyadícia

Môže mať podľa narastania makromolekulového reťazca stupňovitý charakter ako polykondenzácia, s tým rozdielom, že pri tejto polyreakcii nevzniká vedľajší produkt. Polyadícia však môže mať aj reťazový charakter. Charakteristickým znakom polyadície je v obidvoch prípadoch presun vodíkového atómu v reťazci.

### 2.5.1 Polyméry pripravené polyadíciou

**Polyuterány** – používajú sa na výrobu syntetických vlákien a koží (barex), elastických penových látok (molitán) a lepidiel. Majú uplatnenie vo viacerých priemyselných odvetviach : v nábytkárstve, v stavebníctve pri výrobe obuvi, aj ako textilné vlákna.

### 3 SIEŤOVANIE POLYMEROV

Sieťovanie patrí medzi chemické modifikácie polymérov. Tzn., že chemická štruktúra polyméru sa mení pôsobením účinných chemických látok alebo reakčného prostredia. Pod týmto pojmom si môžeme predstaviť reakciu nízko alebo vysoko molekulárnych látok čiže vzájomné spájanie reťazcov polyméru. Pri tom vzniká trojrozmerná štruktúra tzv. priestorová sieť čiže gél. Pretože makromolekulárne reťazce sú ohromne dlhé, stačí pridať len veľmi malé množstvo sieťovacieho činidla, aby molekulová hmotnosť polyméru vzrástla. Takto zosieťovaný polymér je netaviteľný, nerozpustný (v rozpúšťadle iba bobtná) a stráca termoplasticitu. Naopak získavajú tvarovú stálosť za zvýšených teplôt a majú vyššiu odolnosť voči chemikáliám. Veľkú úlohu hrá tiež hustota zosieťovania. Čím je táto hustota väčšia, tým ľahšie do neho prenikajú nízkomolekulové látky. K zosieťovaniu dochádza rôznymi spôsobmi:

- Polykondenzáciou alebo polyadíciou troch a viac funkčných monomerov.
- Kopolymeráciou monomérov, z nich má aspoň jeden vyššiu funkčnosť ako 2.
- Zabudovaním priečných väzieb medzi lineárne alebo rozvetvené makromolekulárne reťazce.
- Vzájomnou reakciou makromolekulárnych reťazcov s vhodnými reaktívnymi skupinami.
- Pomocou ionizačného žiarenia.[6]

## 4 IONIZAČNÉ ŽIARENIE

Ionizačné žiarenie je schopné pri prechode prostredím spôsobiť jeho ionizáciu, to znamená vytvoriť z pôvodne elektricky neutrálnych atómov kladné a záporné ióny (iónové páry). S ohľadom na charakter ionizačného procesu možno ionizačné žiarenie rozdeliť na priamo ionizačné a nepriamo ionizačné.

Priamo ionizačné žiarenie je tvorené nabitými časticami (elektróny, pozitrony, protóny, častice alfa a beta ap.), ktoré majú dostatočnú kinetickú energiu na to, aby mohli vyvolať ionizáciu. Nepriamo ionizačné žiarenie zahŕňa nenabité častice (fotóny, neutróny ap.), ktoré samy prostredie neionizujú, ale pri interakciách s prostredím uvoľňujú sekundárne, priamo ionizujúce nabité častice. Ionizácia prostredia je potom spôsobená týmito sekundárnymi časticami.[3]

### 4.1 Zdroje ionizačného žiarenia

Zdroje ionizačného žiarenia sú prirodzené a umelé. Prirodzeným zdrojom je žiarenie kozmické a žiarenie prírodných rádioaktívnych prvkov. Nie všetky kombinácie počtu protónov a neutrónov tvoria stabilné jadrá. Ľahké jadrá sa skladajú z približne rovnakého počtu protónov a neutrónov, v ťažších jadrách sa podiel neutrónov stále zvyšuje. Všetky ťažšie jadrá sú nestabilné a samovoľne sa rozpadajú na jadrá ľahšie, ktoré sú stabilné alebo k stabilnej konfigurácii jadra vedú. Tento jav sa nazýva prirodzená rádioaktivita. Umelými zdrojmi sú jadrové premeny (rádioaktívne premeny jadier či štiepenie jadier) alebo technickými prostriedkami urýchľované elektróny či ióny atómov (urýchľovače častíc, röntgenové trubice, neutrónové generátory a pod.).[3]

### 4.2 Klasifikácia ionizačného žiarenia

#### 4.2.1 Delenie podľa charakteristiky ionizačného procesu

- **Priamo ionizujúce** - je tvorené nabitými časticami (elektróny, pozitrony, protóny, častice  $\alpha$  a  $\beta$  a pod.), ktoré majú dostatočnú kinetickú energiu na to, aby mohli vyvolať ionizáciu.
- **Nepriamo ionizujúce** - zahŕňa nenabité častice (fotóny - častice  $\gamma$ , neutróny a pod.), ktoré sami prostredie neionizujú, ale pri interakciách s prostredím uvoľňujú sekundárne nabité častice, ktoré spôsobujú ionizáciu prostredia.

#### 4.2.2 Delenie podľa spôsobu prenosu energie

- **Vlnovej** - šíri sa priestorom vo forme vln, ktoré sa odpútavajú od zdroja a prenášajú do priestoru časť energie z tohto zdroja. Príkladom môžu byť elektromagnetické vlny.
- **Korpuskulárnej** - sú to pohybujúce sa častice, ktoré sú emitované zdrojom, veľkou rýchlosťou letí priestorom a prenášajú tak kinetickú energiu (popr. aj elektrický náboj) zo zdroja do okolitého priestoru. Príkladom je žiarenie  $\beta$  (prúd rýchlo letiacich elektrónov) alebo  $\alpha$  (prúd héliových jadier).

### 4.3 Delenie podľa správania v elektrickom a magnetickom poli

#### 4.3.1 Žiarenie alfa

Žiarenie alfa je tvorené jadrami hélia (Helion). Častice alfa majú pokojovú hmotnosť  $6,656 \cdot 10^{-27}$  kg, nesú dva elementárne kladné náboje. Dosahujú rýchlosti rádovo  $10^7$  m.s<sup>-1</sup> a ich energia leží v rozmedzí 4 MeV a 9 MeV.

Pri prechode alfa častíc hmotným prostredím dochádza k ionizácii. Častice vytvára pri zrážkach s atómami kladné a záporné ióny (tým, že vyrazia z elektrónového obalu elektrón). Pri vytvorení jedného páru iónov vo vzduchu stratí alfa častice energiu 32,5 eV, to znamená, že na celej svojej dráhe vytvorí rádovo 105 párov iónov.

Dráha, na ktorej stratí alfa častice všetku svoju energiu sa nazýva dolet. Vzhľadom k tomu, že častice alfa rýchlo strácajú ionizáciou energiu, je dolet alfa žiarenia veľmi malý. V plynch je to rádovo niekoľko centimetrov, v kvapalinách a pevných látkach zlomky milimetrov. Ochrana pred vonkajším ožiaréním  $\alpha$  žiarením nepredstavuje teda väčší problém.

#### 4.3.2 Žiarenie beta

Žiarenie beta je tvorené rýchlymi elektrónmi alebo pozitrony so značným rozsahom energií (až 16,6 MeV pre <sup>12</sup>N). Elektróny sú z jadra emitované pri samovoľnej premene jadrového neutrónu na protón, elektrón a neutríno. Žiarenie beta má spojité energetické spektrum, to znamená, že obsahuje častice s energiami od nuly až po určitú maximálnu energiu, ktorá je pre daný nuklid charakteristická. Hodnoty maximálnej energie u bežne používaných  $\beta$  žiaričov činí desiatky keV až jednotky MeV.

**Pri prechode beta častíc hmotným prostredím môžu nastať tieto javy:**

- **Elastický (pružný) rozptyl**

Vplyvom elektrických síl dochádza k rozptylu  $\beta$ -žiarenia na elektrónoch v obale, tak na atómových jadrách. Výsledkom je zmena smeru  $\beta$ -žiarenia. Rozptyl sa uplatňuje hlavne u pomalých (nízkoenergetických) elektrónov.

- **Ionizácia**

Je hlavnou príčinou strát energie beta častíc pri prechode hmotným prostredím. Ionizačná schopnosť beta žiarenia je výrazne nižšia než ionizačná schopnosť alfa žiarenia.

- **Brzdné žiarenie**

Brzdenie rýchlo letiacich elektrónov (beta žiarenia) pri prechode elektrickým poľom jadra je spojené so vznikom brzdného röntgenové žiarenie (jedná sa o jav prakticky zhodný so vznikom röntgenové žiarenie v RTG - lampách). Týmto spôsobom vzniká elektromagnetické žiarenie s prenikavosťou podstatne väčšia než pôvodná beta žiarenia.

Beta častice sú relatívne veľmi malé a ľahké (v porovnaní s časticami alfa), preto sú pri prechode hmotným prostredím veľmi často vyrušované len s malými stratami energie a ich dráha môže teda byť značne kľukatá. Ak je absorbujúce prostredie zložené z ľahkých prvkov, nezávisí dolet žiarenia beta prakticky vôbec na konkrétnom chemickom zložení prostredia. Pre ilustráciu možno uviesť, že beta žiarenia s maximálnou energiou 2 MeV má dolet vo vzduchu približne 8 m, vo vode 1 cm a u hliníka 4 mm.

### **4.3.3 Žiarenie gama**

Žiarenie gama je elektromagnetické žiarenie (fotóny) s veľmi krátkou vlnovou dĺžkou poriadku  $10^{-11}$  m až  $10^{-13}$  m. Vzniká pri jadrových reakciách alebo rádioaktívnym rozpadu prechodom jadra z vyššieho do nižšieho energetického stavu, pričom sa jadro zbavuje svojej excitačnej energie. Čistých gama žiaričov je veľmi málo, žiarenie gama zvyčajne sprevádza alfa alebo beta žiarenia. [3]

Interakcie gama žiarenia s hmotným prostredím sa výrazne odlišuje od interakcie elektricky nabitých častíc. Pri prechode prostredím uvoľňujú fotóny elektricky nabité častice a odovzdávajú im energiu dodatočnú k tomu, aby boli schopné prostredie ionizovať a excitovať.

#### 4.4 Merné jednotky žiarenia

- **Kinetická energia elektrónu** - pretože kinetická energia elektrónu vyjadrená v jouloch je veľmi malé číslo, používa sa z praktických dôvodov jednotka elektrovolt (eV). Jeden elektrovolt odpovedá kinetickej energii, ktorú získa elektrón urýchlený vo vákuu napätím jedného voltu.

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

- **Dávka** - je definovaná ako pomer strednej energie dodanej ionizujúcim žiarením látke o danej hmotnosti. Základnou jednotkou absorbovanej dávky je Gray (Gy). Je to energia jedného joulu absorbovaná v kilogramu látky. Predtým používané jednotka bola rad

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

- **Dávková intenzita** - je definovaná ako prírastok dávky za časový interval. predtým sa používal pojem dávková rýchlosť. Jednotkou je Gy.s<sup>-1</sup> alebo W.kg<sup>-1</sup>.

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

- **Aktivita** - charakterizuje množstvo rádioaktívnej látky. Je to počet rádioaktívnych premien v látke vzťahujúci sa na jednotku času. Jednotkou aktivity je Becquerel (Bq).

$$1Bq = 1rozpad/s \quad (4)$$



## 4.5 Radiačné sieťovanie

### 4.5.1 Princíp radiačného sieťovania

Radiačná sieťovanie je proces, kde dochádza k spojeniu väzieb chemickou reakciou navzájom reagujúcich voľných radikálov, ktoré sa uvoľňujú, keď materiál absorbuje množstvo energie na jednotku hmoty získanú z ionizačného žiarenia. Sieť vzniká postupným spájaním dvoch voľných radikálov medzi susednými reťazcami za vzniku väzieb C-C.

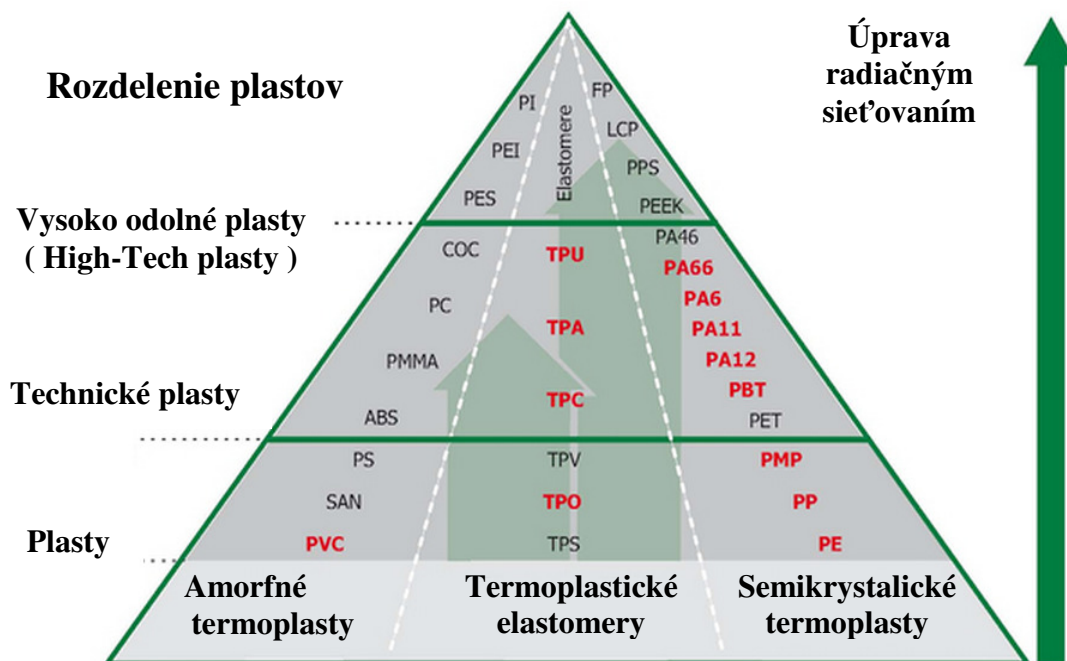
Pri prechode elektrónov materiálom nasleduje aktivácia a ionizácia molekúl v ožiarenom materiály. Prenikáním gama kvánt do materiálu dochádza k rôznym vzájomne pôsobiacim procesom, pri nich vznikajú sekundárne (excitované) elektróny, ktoré aktivujú a ionizujú molekuly ožarovaného materiálu. Hlavný rozdiel medzi oboma druhmi žiarenia spočíva v schopnosti prenikaniu materiálom a intenzite dávky ožiarovania.

Radiačné sieťovanie prebieha za izbových teplôt bez použitia akýchkoľvek ďalších prísad okrem sieťovacieho činidla. Ak by sme ho u niektorých polymérov nepridali, polymér by nezosieťoval, ale naopak by došlo k jeho degradácii a tým aj k strate jeho tepelných a mechanických vlastností. Ale tiež sa do polymérnych zmesí môže pridávať na zlepšenie vlastností, zníženie dávok ožarovania atď.

Výhodou je, že sa k ožarovaniu pristupuje až po spracovateľských procesoch, tzn., že sa ožarujú už hotové výrobky. Tie sa nemusia nijako zvlášť pripravovať, ale ožarujú sa zabalené, tak ako prídu od zákazníka. Tiež je možné meniť stupeň zosieťovania pomocou tieniacich prípravkov a tak dosiahneme v rôznych častiach výrobku rozdielnych vlastností.

Radiačnom sieťovaním sú menené a zlepšované vlastnosti a to hlavne ťažnosť a pružnosť pri dlhom tepelnom a mechanickom zaťažení. U termoplastov dôjde k tomu, že za určitých teplôt majú vlastnosti elastomerov. To sa prejavuje hlavne nad teplotou topenia a tým môže termoplast odolávať vyšším teplotám než bežný neožiarený termoplastický diel.[10]

## 4.6 Radiačne sieťovateľné polyméry

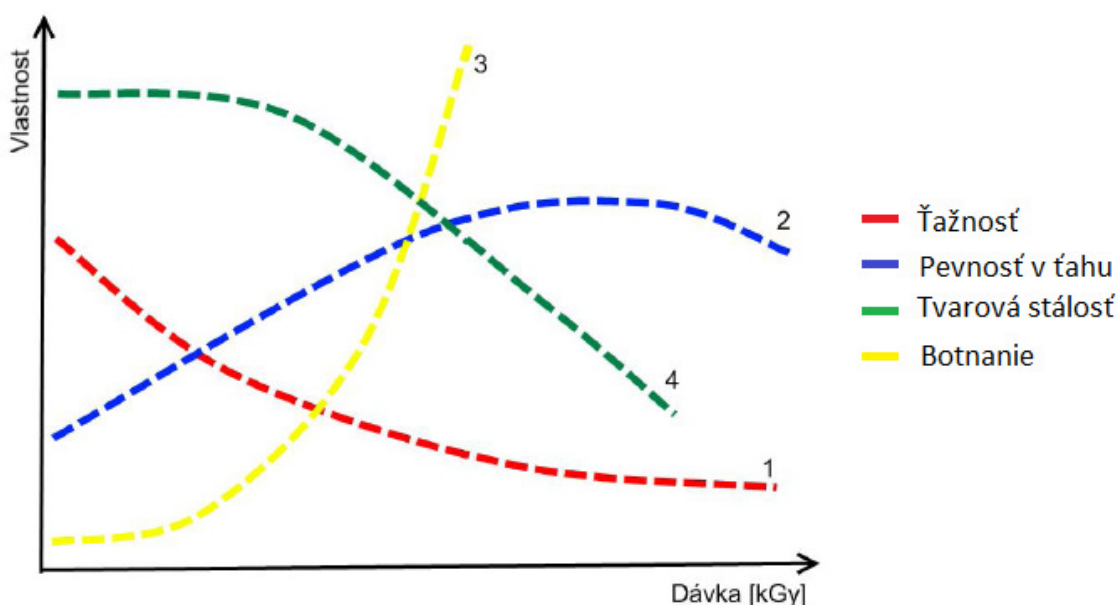


Obr. 1 Radiačne sieťovateľné polyméry

Pri výbere vhodného materiálu sú rozhodujúce úžitkové vlastnosti výrobku. Pomocou radiačného sieťovania môžu ekonomicky vzniknúť výrobky s mimoriadnymi technickými výhodami. Z hľadiska objemu výroby sú hlavnými zástupcami radiačne sieťovaných polymérov polyetylén (PE), polyamidy (PA), polyvinylchlorid (PVC) a polybutyléntereftalátu (PBT). Stále viac nadobúda na dôležitosť aj sieťovanie termoplastických elastomérov (TPE-O, TPE-Ca TPE-A). Všeobecne možno konštatovať, že radiačné sieťovanie je možné všade tam, kde je možné sieťovanie pomocou voľných radikálov. [7]

#### 4.7 Vplyv radiačného siet'ovania na vlastnosti polymérov

V dôsledku ožarovania dochádza v materiáli najčastejšie k zmene mechanických, teplotných a chemických vlastností. Ako veľmi sa táto zmena prejaví, záleží predovšetkým na ožarovanom materiáli a dávke ožiarovania. Vďaka radiačnému siet'ovaniu získavajú tiež niektoré termoplasty v pomerne širokých teplotných oblastiach vlastnosti elastomérov. Tie sa prejavujú predovšetkým nad teplotou topenia kryštálov, resp. teplotou skleného prechodu neupraveného polyméru.

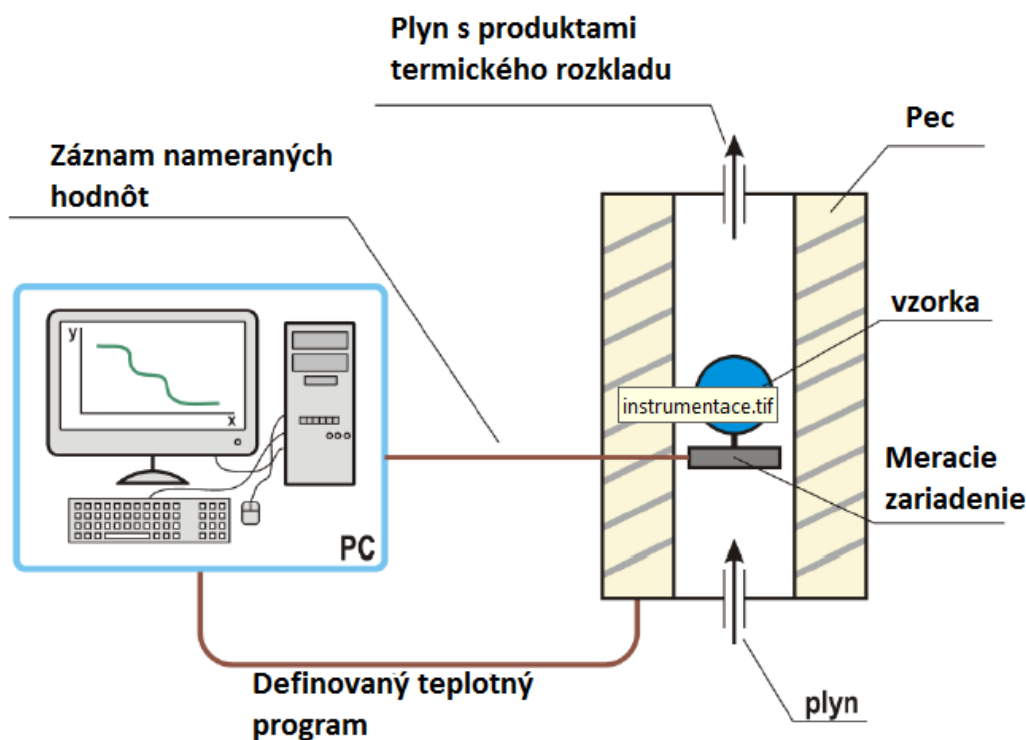


Obr. 2 Graf zlepšenia niektorých vlastností na dávke ožiarovania [9]

Pomocou žiarenia beta alebo gama sa okrem iného dosahuje pre rôzne materiály tzv.: nadviazanie štruktúry matrice k výstuži, čo vedie k zvýšeniu pevnosti. Výsledné vlastnosti kompozitu plneného časticovým plnivom závisí na fyzikálnych vlastnostiach zložiek (matrice, plnivo). Súdržnosť matrice s plnivom má veľký vplyv na výsledný prenos napätia na výstuž, a teda výsledné mechanické vlastnosti.[9]

## 5 TERMICKÁ ANALÝZA

Termická analýza je jednou zo základných a jednoduchých metód pre popis fázových premen počas procesu ochladzovania, resp. ohrevu materiálu. Výsledným výstupom termickej analýzy je krivka ochladzovania, resp. krivka ohrevu skúmaného materiálu. Na obr.1 je schematicky zobrazené zariadenie pre vykonanie termickej analýzy. Sústava je zložená z pecky, ktorej ohrev je ovládaný pomocou regulátora, skúmaný materiál s presne definovaným chemickým zložením je uložený v pecke v pracovnom kelímku. Teplota materiálu počas ochladzovania, resp. ohrevu je meraná termočlánkom, ktorý sa napája na milivoltmeter. Výstupom termickej analýzy je samotná krivka ochladzovania (alebo ohrevu) zaznamenaná v závislosti teploty (T) na čase (t) ako  $T = f(t)$ . Zmeny na priebehu krivky ochladzovania sú prejavom fázových transformácií alebo premen v študovanej termodynamickú sústave (kryštalizácia, precipitácia, eutektická reakcia a pod.).



Obr. 3 Schéma zariadenia pre termickú analýzu

## 5.1 Termodynamika Termickej analýzy

Väčšina metód termickej analýzy sleduje príslušné vlastnosti systému (hmotnosť, energiu, rozmer, vodivosť a pod) ako dynamickú funkciu teploty. Základným javom dôležitým pre tieto metódy je zmena entalpie ( $\Delta H$ ). Každú fyzikálnu a chemickú zmenu možno charakterizovať zmenou obsahu Gibbsovej voľnej energie ( $\Delta G$ ), ktorá je daná vzorcom

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

- kde  $\Delta H$  je entalpia,  $T$  je absolútna teplota a  $\Delta S$  je entropia deja.

Každý systém sa snaží dosiahnuť takého stavu, ktorému zodpovedá nižšia hodnota Gibbsovej voľnej energie. Ako príklad môžeme uviesť prechod látky z jednej kryštalickej formy do druhej, ktorá má za danej teploty menší obsah voľnej energie a je teda stálejšie. Vytváranie kryštalickej štruktúry alebo iného stavu s nižšou hodnotou voľnej energie môže pri ohreve vzorky prebiehať aj cez jednotlivé medzistupne. Príkladom takejto premeny môže byť topenia, var, sublimácia, kryštalická premena a pod. Každú premenu charakterizuje teplota a zmena entalpie. Zmenu entalpie môže sprevádzať aj zmena hmotnosti sledovanej látky.

## 5.2 Metódy termickej analýzy:

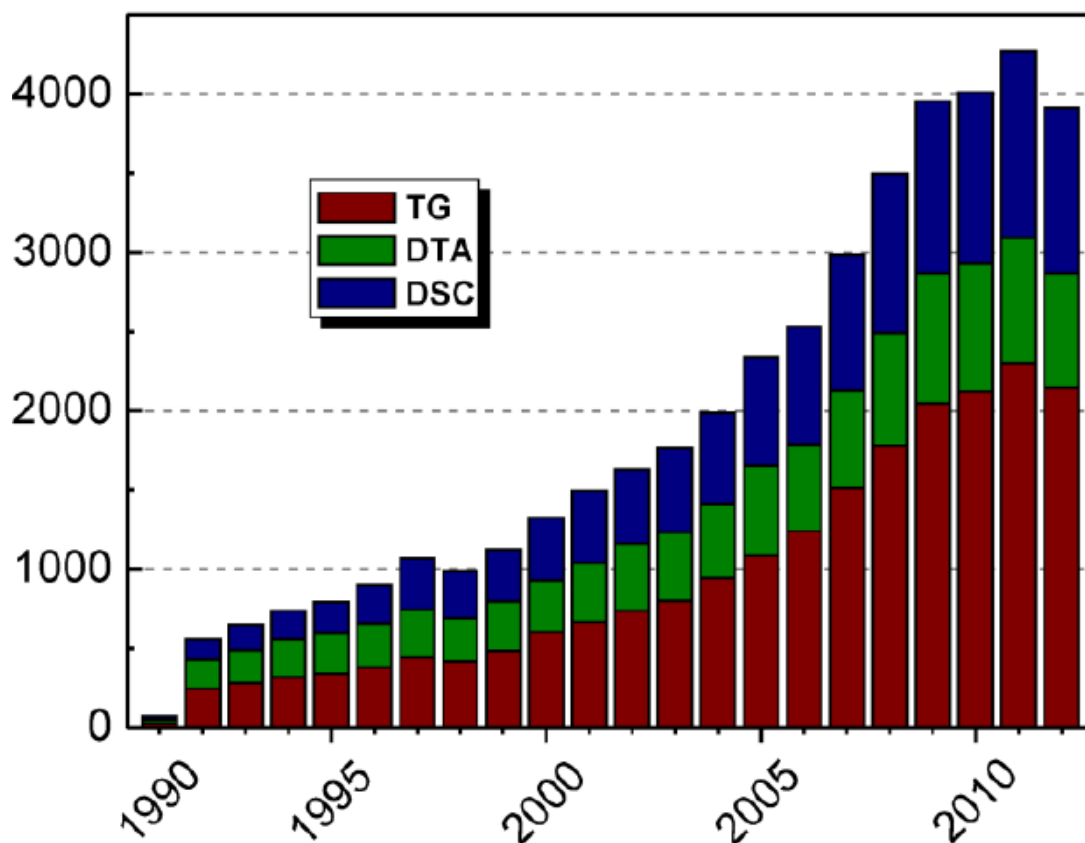
Pokiaľ ide určitú vlastnosť vzorky študovať ako funkciu teploty, potom sa táto metóda radí medzi metódy termickej analýzy. Metód termickej analýzy je mnoho.

Tab. 1 Metody termických analýz

Metóda	Študovaná vlastnosť	Skratka
Termogravimetrická analýza	hmotnosť	TG
Diferenčná termická analýza	rozdiel teplôt	DTA
Diferenčná skenovacia kalorimetria	entalpia, tepelný tok	DSC
Termomechanická analýza	rozmer a mechanické vlastnosti	TMA
Termoelektrická analýza	elektrické vlastnosti	TEA
Termomagnetická analýza	magnetické vlastnosti	---
Termooptická analýza	optické vlastnosti	TOA
Termoakustická analýza	akustické vlastnosti	---

Je dobré spomenúť, že uvedené metódy predstavujú tzv. primárne metódy termickej analýzy od ktorých sú odvodené metódy ďalšie (sekundárne), napr. termogravimetrická analýza z princípu spojená so zmenou hmotnosti študovanej vzorky, ktorá je sprostredkovaná uvoľnením plynných produktov. Moderné prístroje často využívajú súčasne meranie viacerých vlastností v rámci jedného experimentu. Metóda sa označuje ako simultánna termická analýza (STA).

Najpoužívanejšími metódami termickej analýzy sú termogravimetrická analýza, diferenčná termická analýza a diferenčná skenovacia kalorimetria. Ich využitie možno demonštrovať počtom publikácií uvedených na Web of Science, ktoré sa nimi zaoberajú (obr.4)



Obr. 4 Počet prací na Web of Science publikovaných od roku 1990, ktoré sa tematicky zaoberajú TG, DTA a DSC metódami.

### 5.3 Základné termoanalytické veličiny

Najjednoduchšia forma termickej analýzy je termometria, ktorá spočíva v obyčajnom meraní teploty. Definícia teploty je spätá s definíciou entropia na základe druhej termodynamickéj vety.

Základnou stavovou funkciou kalorimetrie bez chemických a fázových zmien je tepelná kapacita. Je to teplo absorbované uzavretým systémom (v konštantnom zložení) pri zvýšení teploty o 1K.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (6)$$

Zavedením stavovej funkcie entalpie,  $H = U + PV$ , platí pre deje prebiehajúce za konštantného tlaku.

$$dQ/dT = (\partial H/\partial T)_p = C_p \quad (7)$$

Tepelná kapacita pri konštantnom tlaku je kalorimetricky merateľná veličina. Z experimentálneho merania závislosti na teplote pri konštantnom tlaku možno vypočítať hodnoty entalpie (H), entropia (S) a voľnej entalpie (G) pri ľubovoľnej teplote.

Pomocou kalorimetrie tak možno získať informácie o základných termodynamických funkciách sledovaného systému. Vzhľadom k tomu, že väčšina systémov študovaných termickou analýzou, najmä makromolekuly v pevnom stave, nie je v rovnováhe, nemožno pri opise časovej závislosti makroskopických zmien použiť vzťah rovnovážnej termodynamiky, ale je nutné prejsť na termodynamiku ireverzibilných procesov. Je možné použiť aj rôznych kinetických modelov, najčastejšie rovnakých ako pre chemické reakcie.

Termická analýza môže sledovať reakciu buď určovaním úbytku hmotnosti, ak je jeden alebo viac produktov či reaktantov prchavých, alebo sledovanie tepla reakcie. Pre popis kinetiky sa predpokladá, že reakcie sú isothermné. [7]

## 5.4 Základné pojmy:

**Termický analyzátor** – obecné označenie analytických prístrojov termickej analýzy; v zásade sa skladajú zo zdroja tepla, z meracieho zariadenia a z časti zaisťujúcu komunikáciu s registračným zariadením.

**Pec** – oválna, dutá, z tepelne vysoko odolného materiálu (keramika, zliatina, ...)

**Meracie zariadenie** – registruje zmeny v študovanej vlastnosti alebo študovaných vlastnostiach (termováhy, termočlánky, atď.) vo forme elektrického signálu (napätie, prúd)

**Registračné zariadenie** – počítač, spracováva a ukladá namerané hodnoty.

**Vzorka** – študovaná látka alebo zmes viac látok, väčšinou pevného, menej často kvapalného skupenstva.

**Navážka** – množstvo (hmotnosť) vzorky v nádobe

**Teplotní program** – zmeny teploty definované experimentátorom, najčastejšie sa jedná o lineárni nárast teploty medzi dvoma teplotami, používa sa tiež skokový prechod medzi viac konštantnými teplotami, pri ktorých potom prebieha izotermálne meranie, ďalšími možnosťami sú postupné a skokové chladenie a v neposlednej rade kombinácia uvedených možností.

**Teplotní nárast** – v rámci teplotného programu experimentátorom definovaná zmena teploty za jednotku času.

**Pecná atmosféra** – atmosféra vnútri pece v priamom okolí vzorky, možnosťou je atmosféra statická.

**Termoanalytické krivky** – Výsledok termickej analýzy, kedy je študovaná vlastnosť (veličina) graficky znázornená ako funkcia teploty (menej často ako funkcia času). K podrobnému popisu termoanalytických kriviek slúžia pojmy:

**Baseline (základná línia)** – odpovedá nulovému rozdielu danej veličiny medzi študovaným a referenčnou vzorkou.

**Plato** – pozorujeme na TG-krivke, je to oblasť termickej stability študovanej vzorky, kedy sa jeho hmotnosť nemení.

**Hmotnostní úbytok a hmotnostní nárast ( $\Delta m$ )** – oblasť, v ktorej dochádza k zmene hmotnosti.

**Pík** – znázorňuje rozdiel danej vlastnosti medzi študovaným a referenčnou vzorkou, kedy má príslušná krivka v dôsledku exotermických a endotermických dejov prebiehajúcich v študovanej vzorke odlišný priebeh v porovnaní s základnou líniou.[6]



## 5.5 Termomechanická analýza TMA

Termomechanická analýza (TMA - Thermomechanical analysis) patrí do skupiny tzv. termických analýz. Tieto analýzy sú podľa Medzinárodnej konfederácie termickej analýzy TA (International Confederation of Thermal Analysis) definované ako rôzne druhy techník zaznamenávajúce fyzikálne a chemické zmeny vznikajúce v látke ako funkcia teploty. Hoci je ich hlavným poľom pôsobnosti predovšetkým oblasť analytickej chémie, možno sa s nimi stretnúť aj v iných oblastiach vedy. Tiež pre elektro-technologickú diagnostiku sú nepostrádateľným pomocníkom. Môžu byť nápomocné napríklad pri:

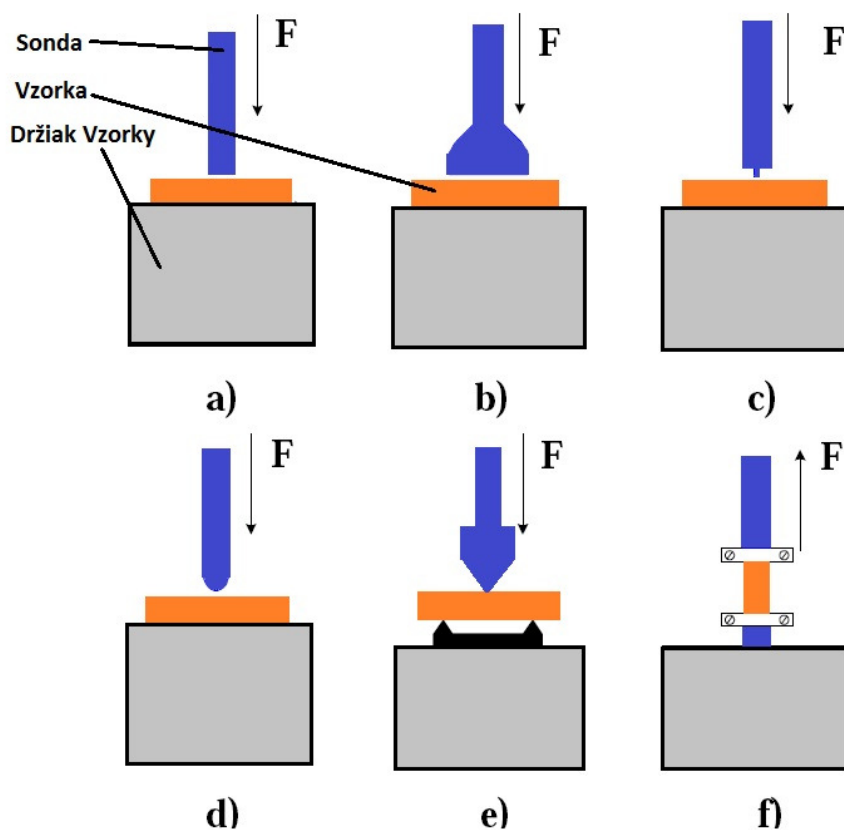
- Identifikáciu fázových prechodov (tavenie, sklený prechod, kryštalizácia ...).
- Určovanie teploty tepelného rozkladu a dehydratácia.
- Optimalizáciu vytvrdzovacieho režimu epoxidových spojív (či iných teplom tvrdených polymérov).
- Analýze tepelnej histórie vzoriek.
- Analýze oxidačnej stability.
- Sledovanie technologickej disciplíny pri spracovaní izolantov.
- Analýze kinetických parametrov prebiehajúcich chemických reakcií.
- Určovanie sklonu životnostných charakteristík.
- Analýze rôznych aditív v polyméroch.
- Určovanie množstva prchavých látok a vlhkosti vo vnútri vzorky.
- Analýze mechanických vlastností konštrukčných materiálov (napr. dvojzložkových kompozitov).

Pri sledovaní termomechanických vlastností pomocou TMA možno za vonkajšie faktory pôsobiace na materiál považovať zvolenú silu a teplotu. Silu je možné meniť podľa zvoleného režimu pôsobenia a to na statickú alebo dynamickú. U statického podnetu sa jeho veľkosť v čase nemení, u dynamického sa veľkosť mení to buď periodicky, alebo neperiodicky. Statické a dynamické vlastnosti materiálu sa číselne líšia ako z termodynamických dôvodov, tak aj v dôsledku viskoelastického správania polymérneho materiálu. Príkladom dynamického pôsobenia je opakovaný kríp. Kríповá funkcia udáva časovú závislosť kríповé poddajnosti. Špecifický pre kríповou funkciu je poľčas dilatácie, ktorý je charakterizovaný nárastom deformácie z počiatku na jednu polovicu konečnej deformácie. Retardačný čas kriпу je doba, kedy deformácia narastá z počiatkovej hodnoty na dve tretiny hodnoty maximálnej.

### 5.5.1 Princíp metódy

Termomechanická analýza je vyhľadávaným pomocníkom hlavne z dôvodu svojej univerzálnosti. Všeobecný princíp TMA spomínaný v predchádzajúcej kapitole možno ďalej rozšíriť a špecifikovať pre každú použitú meraciu sondu zvlášť. Tieto sondy môžeme podľa ich tvaru a použitia rozdeliť na sondy ( obr. 5):

- expanzná
- makroexpanzná (niekedy označované ako dilatometrické)
- penetračná
- sondy pre trojbodový ohyb
- hemisférické
- sondy ťahové
- sondy na meranie vlastností vlákien, atď



Obr. 5 Niektoré typy meracích sond pre TMA - a) expanzná, b) makroexpanzná, c) penetračná, d) hemisférická, e) trojbodový ohyb, f) ťahová

Voľba vhodnej sondy závisí predovšetkým na tom, čo od meraní očakávame, ale aj na ďalších faktoroch, okrem iného aj od povahy vzorky. Podľa použitej metódy merania možno analýzou nameraných dát zistiť tieto parametre:

- koeficient tepelnej rozťažnosti v určitom teplotnom intervale
- priebeh koeficientu tepelnej rozťažnosti v závislosti na teplote
- bod mäknutia a tavenie materiálu
- teplotu skleného prechodu
- viskozitu tuhých látok
- objemovú relaxáciu nekryštalických materiálov (zmrštenie)
- moduly pružnosti
- zmenu viskoelastických vlastností látok
- zmenu rozmeru vzorky v závislosti na stupni dehydratácie, napúčanie v rozpúšťadle a pod.
- zvyškové pnutie v materiáli

Pri analýze elektroizolačných materiálov patrí medzi najčastejšie merané vlastnosti teplota skleného prechodu, teplota tavenia, koeficient tepelnej rozťažnosti a jeho teplotnú závislosť. Na získanie všetkých týchto základných vlastností postačí expanzná a penetračná sonda.

## 5.6 Termogravimetria TG

TG je jednou zo základných metód termickej analýzy. TG patrí medzi dynamické analytické metódy. Základným princípom je meranie zmien hmotnosti analyzovanej vzorky pri jeho plynulom zahrievaní alebo ochladzovaní. Zmeny hmotnosti sa vyjadrujú v závislosti na teplote  $m = f(T)$  resp. čase  $m = f(t)$  termogravimetrickými krivkami.

Zmeny hmotnosťou látok pri ich zahrievaní môžeme vyjadriť rovnicou:

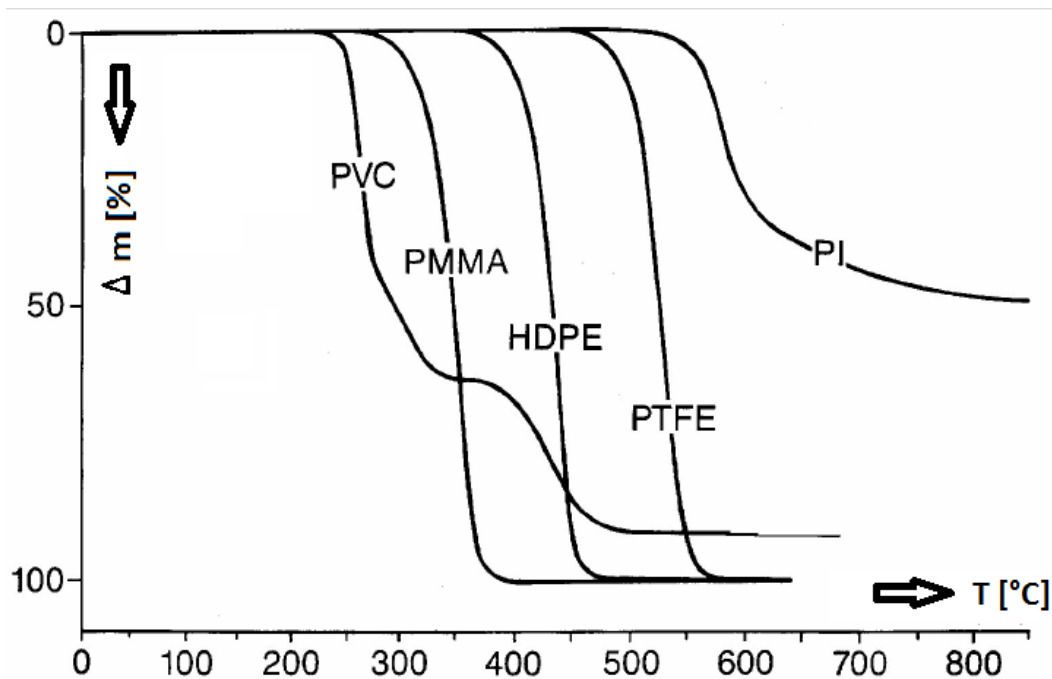
$$MAB(s) = mA(s) + MB(g) \quad (8)$$

pri zahrievaní totiž dochádza k uvoľňovaniu plynné zložky, čo zapríčiňuje aj zníženie hmotnosti skúmanej látky. S týmito zmenami sa stretávame napríklad u tepelného rozkladu monohydrátu šľavelanu vápenatého, ktorý v prvej fáze stráca kryštalovú vodu a ďalšom zvyšovaní teploty sa odštiepuje CO a vzniká CaCO<sub>3</sub>, ten pri ďalšom zvýšení teploty prechádza na CaO za uvoľnenie CO<sub>2</sub>.

Môže tiež dochádzať k opačným javom, kedy látka pri zahrievaní zvýši svoju hmotnosť. Rovnicu zmeny hmotnosti vystihnú



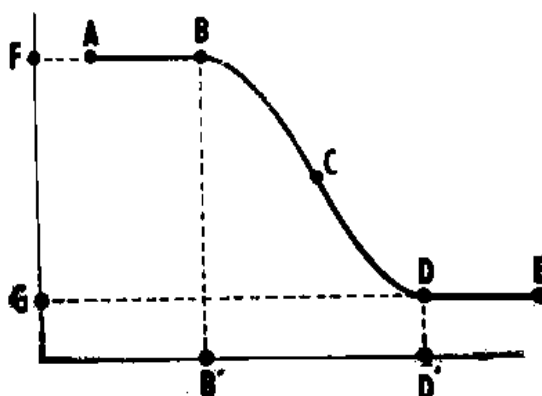
Príkladom môže byť oxidácia neušľachtilých kovov, kedy vzniká oxid alebo hydroxid príslušného kovu.



Obr. 6 Graf TG Merania – PVC, PMMA, HDPE, PTFE, PI

### 5.6.1 Popis termogravimetrické krivky

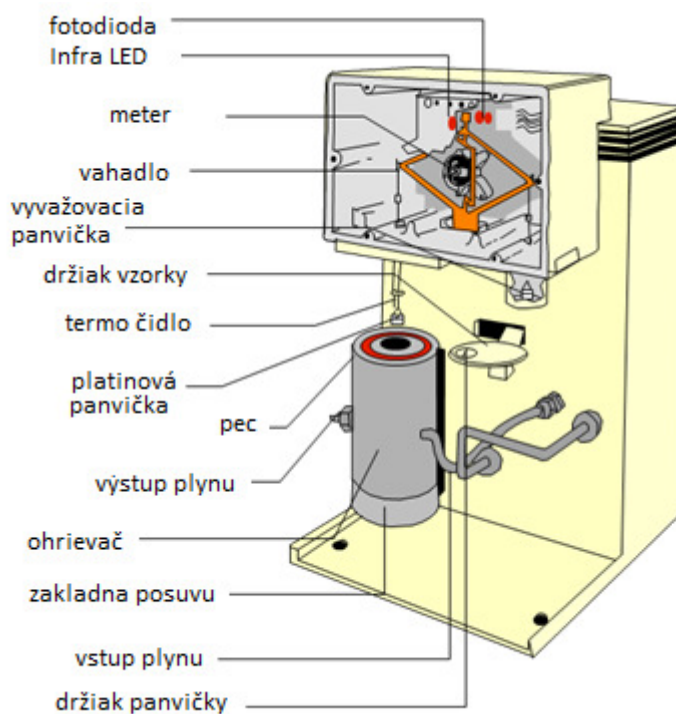
TG krivky podávajú informácie o zložení skúmaného vzorky, jeho tepelnej stálosti, teplotnom rozklade a tiež o produktoch vznikajúcich pri rozklade. Na os x sa vynáša čas (v min), popr. teplota (v ° C alebo K) a na os y hmotnosť (v mg alebo %). TG krivka vo svojom priebehu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv oneskorenia, a zlomy (obr. 7). Oneskorenia sú úseky, keď ešte nedošlo k žiadnej zmene hmotnosti vzorky. Zlomy naopak naznačujú, že sa analyzovaná vzorka začína rozkladať (mení svoju hmotnosť). Po dosiahnutí určitej teploty nastáva ďalšie oneskorenie. Jednotlivé zlomy predstavujú úbytky hmotnosti.



Obr. 7 (ABCDE - křivka TG, BCD – zlom, B – počátek zlomu, C – inflexní bod, D – konec zlomu, B' - počáteční teplota, D' - konečná teplota, FG – výška zlomu, AB – přední základní linie, DE – zadní základní linie)(3)

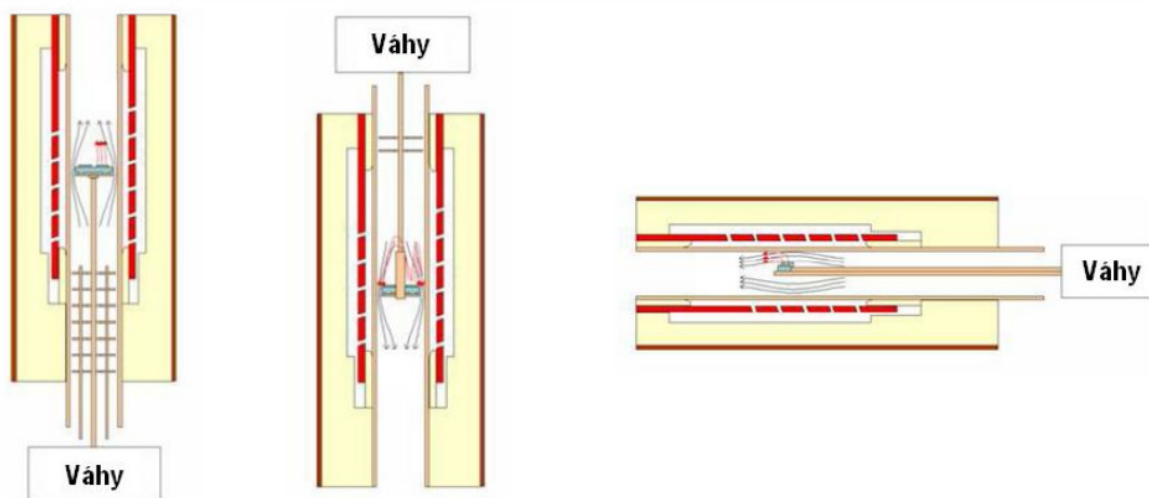
### 5.6.2 Zariadenie

Prístroje pre TG sa skladajú z elektrickej pece, analytických váh, nosičov vzoriek, zariadenia na meranie a riadenie teploty, registračného zariadenia (obr.8 ).



Obr. 8 Schéma meracieho zariadenia TGA [16]

Termováhy obsahujú vážiaci mechanizmus (pákové váhy, torzné váhy, pružinové váhy, elektromagnetické váhy) a regulátory teploty. Na váhach sú umiestnené nosiče vzoriek , ktoré zasahujú do pece. Používajú sa rôzne typy usporiadania.



Obr. 9 Typy usporiadania termováh pre TGA

### 5.6.3 Metódy zaznamenávanie zmien hmotnosti

U výchylkovej metódy sa zapisujú výchylky vahadla od rovnovážnych polôh. Zmeny polôh sa zaznamenávajú fotograficky, Elektromagneticky alebo elektronicky.

Druhou metódou je metóda kompenzačná. Zmena hmotnosti analyzovanej vzorky spôsobuje vychýlenie vahadla z pôvodnej polohy. Tieto výchylky sú vyrovnávané, aby vahadla zostali čo najbližšie rovnovážnej polohe. [3]

### 5.6.4 Vplyvy pôsobiace na meranie

**Konštrukcia a materiál zariadenia:** tepelné zdroje, druhy termočlánkov, ich umiestnenie a upevnenie, systém zaznamenávanie termoanalytických kriviek, mechanizmus váh apod.

#### Experimentálne podmienky:

Rýchlosť zahrievania a rýchlosť záznamu krivky - všeobecne sa využíva rýchlosti 2-10 ° C za minútu, zväčšovaním rýchlosti zahrievania sa zvyšuje aj počiatočná a koncová teplota zlomu. Nižšia rýchlosť ohrevu a pomalé zaznamenávanie krivky umožňuje klasifikovaní následných reakcií. Rýchlosť zahrievanie vzorky závisí od hmotnosti vzorky, geometriu vzorky, atmosfére reakčného priestoru. Zvýšenie hmotnosti zapríčiní vyššie teploty začiatku reakcie, u reakcií prebiehajúcej tesne za sebou v malom teplotnom rozsahu môže spôsobiť horšie rozpoznanie prítomnosti medziproduktu.

**Vlastnosti vzorky:**

Z hľadiska veľkosti častíc je priebeh reakcie rýchlejšie použitím jemnejších častíc, sú reaktívnejšie a znižujú počiatočnú a koncovú teplotu.

Dôležitú úlohu hrajú aj tvar, veľkosť a materiál nosičov, s ktorými príde vzorka do styku, ako sú nádobky alebo držiaky vzoriek. Nosiči vzoriek môžu byť misky (lodičky) alebo panvičky rôzne veľkosti v závislosti od hmotnosti vzorky. Ako materiál nosičov slúži korund, platina, striebro, zlato a pod.

**5.7 Diferenčný kompenzačné kalorimetria DSC**

Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) je najpopulárnejšia termická analýza. Je metódou, ktorá zaznamenáva energiu potrebnú k držaniu nulovej teplotnej diferencie medzi látkou meranou a referenčnou, čiže sleduje kompenzačný tepelný tok v závislosti na teplote alebo čase.

Meraním môžeme získať:

- Bod tavenia
- Teplotu skleného prechodu
- Teplotu kryštalizácie
- Tepelnú kapacitu
- Energiu absorbovanú
- Energiu uvoľnenú

**5.7.1 Rozdelenie DSC**

Používajú sa dve varianty DSC, ktoré patria medzi kalorimetrické diferenčné metódy.

- DSC s kompenzáciou príkonu
- DSC s tepelným tokom

### *DSC s kompenzáciou príkonu*

DSC s kompenzáciou príkonu sa nazýva tiež ako "obrátená" DTA. Kým u DTA sme zisťovali teplotné rozdiely medzi vlastným a porovnávanou vzorkou, podstatou DSC s kompenzáciou príkonu je naopak zachovanie nulového teplotného rozdielu medzi meraným a porovnávanou vzorkou. Táto varianta DSC je charakterizovaná dvoma oddelenými meracími celami a dvoma tepelnými zdrojmi a meriame teda elektrický príkon, ktorý je potrebný na udržanie konštantnej teploty oboch vzoriek. Krivka DSC  $DQ/dt = f(t)$ , kde Q značí tepelnú energiu, rovnako ako krivka DTA, obsahuje píky. Odlišnosť od DTA spočíva v ich opačnej orientácii vzhľadom k osi x. Pri endotermické deji bola v prípade DTA hodnota rozdielu teplôt záporná, u DSC tomuto deju zodpovedá kladná hodnota tepelnej energie.

### *DSC s tepelným tokom*

Druhou variantou je metóda DSC s tepelným tokom. Meranie rozdielu príkonu je nahradené meraním rozdielu teplôt vzorky a štandardnej vzorky, ktoré sú umiestnené v spoločnej peci a sú spojené tepelným mostom. So znalosťou tepelného odporu medzi pecí a vzorkou a referencií možno považovať tepelný tok od vzorky alebo ku vzorke za úmerný rozdielu teplôt. Teplota vzorky je meraná termočlánkom, ktorý je v kontakte so vzorkou.

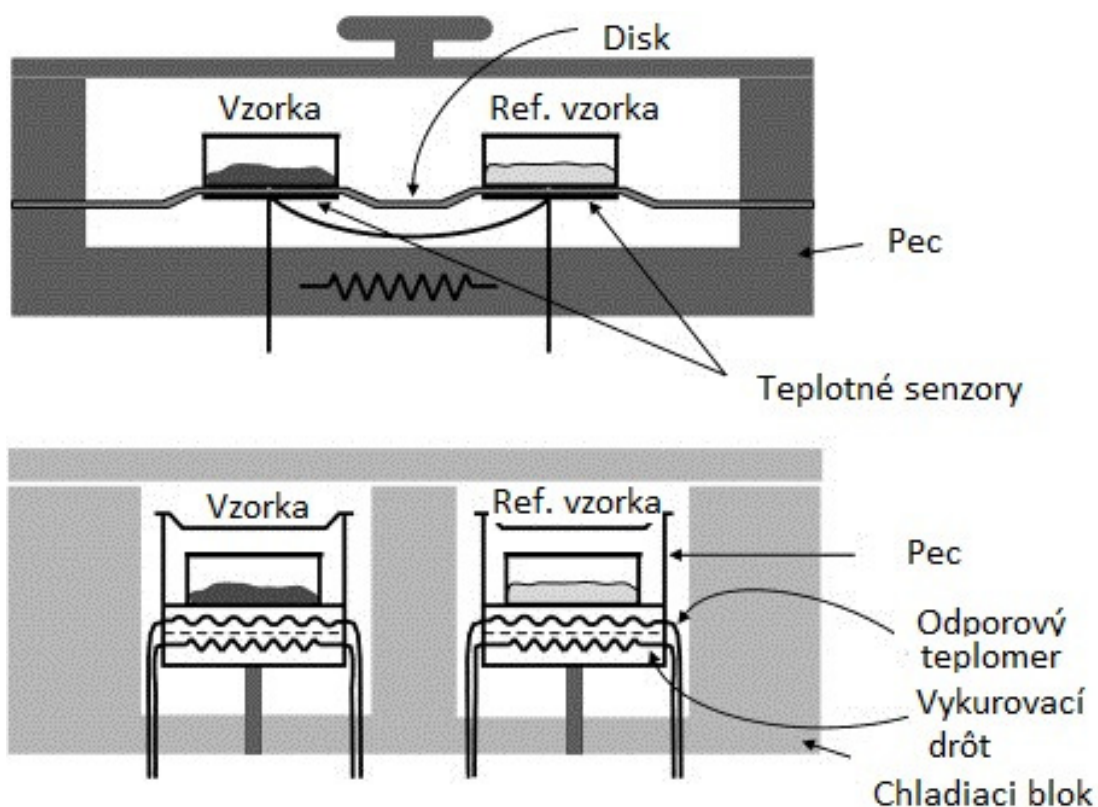
## **5.7.2 Prístroje DSC**

Zariadenie pre DSC s kompenzáciou príkonu sa skladá z dvoch oddelených obvodov, kontrolného a riadiaceho. Každá vzorka má svoj nosič. Nosiče obsahujú teplotné čidlá a vykurovacia telieska. Vzorky sú od seba dokonale izolované, aby sa zabránilo tepelnému toku medzi nimi. Kontrolný obvod meria priemernú teplotu vzoriek a automaticky vyrovnáva tepelný výkon tak, že sa priemerná teplota vzoriek zvyšuje lineárne. Riadiaca obvod potom zaznamenáva rozdiely teplôt medzi meraným a porovnávacím roztokom, určuje, ktorý zo vzoriek má vyššiu teplotu a automaticky kompenzuje tieto teplotné rozdiely.

Zariadenie pre DSC s tepelným tokom sa skladá z meracej hlavy s držiakom pre vzorku a porovnávaciu látku, pece, termostatu, zdroje plynov a zdroja napätia. Merané signály sú zaznamenávané v počítači.



Pre DSC môžeme použiť vzorky veľmi malých hmotností (1 až 100 mg). Tie sa umiestňujú do fólií, keramických alebo kovových misiek, aby sa docielilo dokonalého kontaktu s vykurovacím telieskom a teplotnými snímačmi. Prúdenie tepla v okolí ovplyvníme voľbou materiálu a geometriou vzorky. U DSC je možné využiť vysokú rýchlosť zahrievania ( $0,5$  až  $80$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ ). Plocha pík je priamo úmerná teplu uvoľnenému alebo spotrebovanému pri reakcii a výška pík je priamo úmerná rýchlosti reakcie. Kinetické prechody (vyparovanie, rozklad) posunú píky k vyšším teplotám pri vyššej rýchlosti. Vyššia rýchlosť ohrevu zvyšuje citlivosť, ale znižuje možnosť rozlíšenia dejov.



Obr. 10 Schémy DSC prístrojov

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 STANOVENIE CIEĽOV DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom tejto Diplomovej práce bolo zistiť vplyv ionizačného žiarenia na tepelné vlastnosti vybraných polyolefínov v závislosti na rôznych dávkach žiarenia.

Ako skúšobný materiál bol zvolený polyetylén LDPE a HDPE z ktorých boli pomocou vstrekovania pripravené skúšobné telieska na skúšku ťahom. Tieto skúšobné telieska sa nechali ožiarit' dávkami 33, 66, 99, 132, 198 kGy vo firme BGS Beta-Gama-Service & Co. KG. Bol použitý elektrónový urýchľovač Rhodotron o energií 10 MeV. Na týchto ožiarených aj neožiarených materiáloch sa bude pomocou termických analýz ( DSC, TMA, TGA) merať vplyv radiačného sieťovania na tepelné vlastnosti skúmaných materiálov.

## 7 POUŽITÉ MATERIÁLY

### 7.1 HDPE vysokohustotný polyetylén

HDPE je definovaný minimálnou mernou hmotnosťou  $941 \text{ kg/m}^3$ . HDPE je charakteristický veľmi nízkym obsahom rozvetvených polymérnych reťazcov, čo je dosahované použitím špeciálnych (napr. Ziegler-Natta) katalyzátorov. Polymerizácia prebieha dostatočne rýchlo už pri teplote  $100^\circ\text{C}$  a miernom tlaku. Preto sa produkt označuje tiež ako nízkotlaký PE. Nízky obsah rozvetvených polymérnych reťazcov umožňuje intenzívne pôsobenie intermolekulových síl pozdĺž reťazcov, čo má za následok lepšie fyzikálno-mechanické vlastnosti napr. v porovnaní s LDPE. Vzniká však príliš tvrdý a ťažko spracovateľný polymér, z ktorého sa ale dá vyrobiť vlákno, ktoré je 10 krát pevnejšie ako oceľ. Lepšie spracovateľný HDPE sa získa polymerizáciou etylénu s prídavkom cca 4 % 1-buténu, čo spôsobuje, že polymérny reťazec obsahuje viac krátkych bočných reťazcov, čím tvrdosť výsledného produktu klesá a zlepšuje sa spracovateľnosť.

#### 7.1.1 Vlastnosti HDPE

Hustota HDPE sa pohybuje v rozmedzí od  $0,93$  do  $0,97 \text{ g/cm}^3$ . Hustota HDPE je nepatrne vyššia než LDPE. V porovnaní s LDPE vykazuje HDPE menšie vetvenie, čo má za následok silnejšiu medzimolekulárnu energiu, ktorá zaisťuje väčšiu pevnosť v ťahu. HDPE je tuhšia než LDPE, je odolný voči kyselinám, rastlinným olejom, alkoholu a dlhodobému zahrievaniu do cca.  $110^\circ\text{C}$ . Je takmer nezničiteľný, má vynikajúcu húževnatosť, odolnosť proti oteru, pevnosť v ťahu a jeho opotrebenie je minimálne. HDPE disponuje výhodou jednoduchého rezania, je vhodný pre spracovanie bezo hoblín, výborne sa opracováva a má samomazacia schopnosť. HDPE veľmi dobre izoluje a ponecháva si svoje vlastnosti aj pri veľmi nízkych teplotách.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti DOW HDPE 25055 E

Vlastnosť	hodnota
Hustota	956 kg/m <sup>3</sup>
Kryštalinita	75%
<b>Mechanické</b>	
Modul pružnosti v ťahu	0,911 GPa
Modul pružnosti v ohybe	1,1 GPa
Pevnosť v ťahu	20 Mpa
medza skazu	25 Mpa
Ťažnosť	380%
Predĺženie na medzi skazu	10%
Lomová húževnatosť	1,9 kJ/cm <sup>3</sup>
<b>Fyzikálne</b>	
Teplota tavenia	130 °C
Max. prevádzková teplota	85 °C
Teplota spracovania	210 °C
Tepelná vodivosť	0,4 W/m.K
Merné teplo	1,8 - 1,88 kJ/kg.K
Teplota skleneného prechodu	(-125) až (-30) °C
Teplotný súčiniteľ rozťažnosti	150.10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
Horlavosť UL94	HB
Kyslíkový index	19%
Elektrický odpor	10 <sup>15</sup> Ω.cm
Prierazné napätie	48 MW/m
Dielektrická konštanta	2
Dissipačný faktor	0,0002

## 7.2 LDPE nízko hustotný polyetylén

LDPE je najstarším - najdlhšie vyrábaným druhom polyetylénu. Používa sa predovšetkým na výrobu fólií. Vyrába sa radikálovou polymerizáciou pri teplote asi 200°C a vysokom tlaku 100-260 MPa. Býva označovaný aj ako vysokotlaký PE. Má relatívne nižšiu mernú hmotnosť (pod 941 kg/m<sup>3</sup>), lebo vnútorná štruktúra - bočné reťazce - nedovoľujú kompaktné usporiadanie makromolekúl.

### 7.2.1 Vlastnosti LDPE

K výhodným vlastnostiam plastov z polyetylénu patrí ich tvrdosť, vysoká pevnosť v ťahu a veľmi dobrá odolnosť proti vlhkosti. Jedným obzvlášť dôležitým charakteristickým rysom polyetylénu, ak ho použijeme ako obalový materiál, je jednoduchosť jeho zvrárania spôsobená relatívne nízkym rozsahom bodu topenia. Avšak odolnosť proti kyslíku a organickým látkam je len mierna.

Vlastnosti polyetylénu sa líšia v závislosti na základných parametroch hustoty, kryštálmi, rozdelenie molekúl a molekulovej hmotnosti. Napríklad medza ťahu a pevnosti pri ohýbaní sa zvyšuje s hustotou. Avšak priehľadnosť sa celkovo zlepšuje s klesajúcou hustotou. Kým HDPE plastové fólie sú nepriehľadné a na dotyk krehké, LDPE plastové fólie sú väčšinou mäkké a pomerne priehľadné. Čím nižšia je kryštalinity a tým aj hustota, tým voľnejší a pružnejší materiál je. LDPE produkt s hustotou 0,918 g/cm<sup>3</sup> vykazuje lepšiu odolnosť proti pnutiu, v závislosti na okolitom prostredí, ako produkt s hustotou 0,930 g/cm<sup>3</sup>. Hustota a jednoduché ťahanie sú závislé predovšetkým na množstve použitého tlaku pri výrobe. Pri použití vysokého tlaku, dostaneme polyetylén s nízkou hustotou. V porovnaní s HDPE je štruktúra LDPE, pokiaľ ide o hmotnosť, ľahšia a voľnejšia. Keď ho stlačíte, vráti sa späť do pôvodnej podoby.

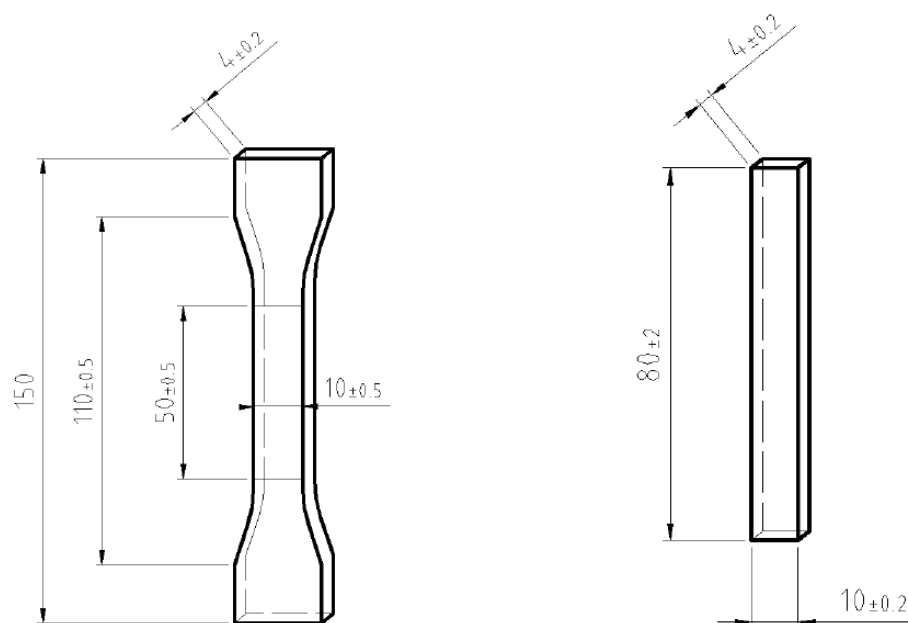
Tab. 3 Vybrané vlastnosti DOW LDPE 780 E

Vlastnosť	hodnota
Hustota	910-940 kg/m <sup>3</sup>
Absorpcia vody	0,01 - 1,5 %
Mechanické	
Modul pružnosti v ťahu	0,14 - 0,35 GPa
Modul pružnosti v ohybe	0,12 - 0,76 Gpa
Pevnosť v ťahu	7 - 25 Mpa
medza skazu	7,7 - 24 Mpa
Ťažnosť	50 - 650 %
Predĺženie na medzi skazu	13 - 17 %
Lomová húževnatosť	2,4 - 6,9 kJ/cm <sup>3</sup>
Fyzikálne	
Teplota tavenia	107 - 115 °C
Max. prevádzková teplota	40 - 70 °C
Teplota spracovania	200 - 213 °C
Tepelná vodivosť	0,3 W/m.K
Merné teplo	2,2 kJ/kg.K
Teplota skleneného prechodu	(-125) až (-30) °C
Teplotný súčiniteľ rozťažnosti	3 - 230.10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
Horlavosť UL94	HB
Kyslíkový index	17 - 18 %
Elektrický odpor	10 <sup>15</sup> Ω.cm
Prierazné napätie	48 MW/m
Dielektrická konštanta	2 - 2,6
Dissipačný faktor	0,0002 - 0,003

### 7.3 Výroba skúšobných teliesok

Skúšobné telieska boli vyrobené na vstrekovacom stroji ARBURG Allrounder 420C.

V jednonásobné forme boli vstrekované telieska tvaru lopatiek a tyčíniek o rozmeroch znázornených na Obr.11 , parametre nastavenia vstrekovacieho stroja sú uvedené v Tab. 4.



Obr. 11 Rozmery skúšobných teliesok

Tab. 4 Parametre vstrekovacieho lisu

Parameter		LDPE	HDPE
vstrekovacia rýchlosť	[mm/s]	60	60
vstrekovací tlak	[MPa]	80	80
doba vstrekovania	[s]	0,39	0,4
čas chladenia	[s]	35	35
teplota formy	[°C]	40	40
dráha dávkovania	[mm]	37,5	38
bod prepnutia	[mm]	16	16
uzatváracia sila	[kN]	950	950
celkový čas dotlaku	[s]	12	12
čas cyklu	[s]	58,1	58,1
Teploty pásiem komory			
teplota príruby	[°C]	40	40
teplotné pásmo 2	[°C]	140	150
teplotné pásmo 3	[°C]	150	160
teplotné pásmo 4	[°C]	160	180
teplotné pásmo 5	[°C]	180	190



#### 7.4 Ožiarovanie skúšobných teliesok

Ionizačné beta žiarenia skúšobných teliesok bolo vykonané firmou BGS Beta-Gamma-Servise GmbH & Co, KG v Nemecku. Telieska bola ožiarená dávkami 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy. Pre rovnomerné ožiarovanie boli telieska poukladané do krabíc umiestnených na paletách a takto prechádzali cez ožarovacie zariadenie.



Obr. 12 Ožarovanie skúšobných teliesok

Pre dávky 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy bolo vykonané ožarovanie minimálnou dávkou 33 kGy. Aby bolo dosiahnuté žiadaných dávok ožiarovania, prechádzali telieska ožarovacím zariadením toľkokrát, až dosiahli požadované hodnoty ožiarovania. Pre stanovenie skutočnej hodnoty ožiarovania boli pre jednotlivé prechody do krabíc vložené dva dosimetry z nich sa odpočítala skutočná dávka ožiarovania.

## 8 POUŽITÉ ZARIADENIA

### 8.1 Vstrekovací stroj

Pre vstrekovanie vzorky polyetylénu bol využitý vstrekovacie stroj ARBURG Allrounder 420C (obr.13) vybavený riadiacim systémom SELOGICA umožňujúci rýchle a jednoduché programovanie a taktiež aj rýchle ovládanie stroja.



Obr. 13 Vstrekovací stroj ARBURG 420 C [15]

System riadenia stroja sa programuje graficky pomocou symbolov. výsledkom je zrozumiteľné a prehľadné zobrazenie automatického cyklu v podobe vývojového diagramu na obrazovke výklopného terminálu. Jednotlivé funkcie Allrounder, najmä pri súbežných cykloch, je tak možno na prvý pohľad ľahko rozoznať a zmeniť. Obrazovky parametrov je možné vyvolať priamo z naprogramovaného priebehu cyklu a tu zadať príslušné dáta.

Tab. 5 Technické parametre vstrekovacieho stroja ARBURG 420 C

Typ zariadenia	ARBURG 420C
<b>Uzatváracia jednotka</b>	
Uzatváracia sila	max 1000 kN
Otváracia sila / zvýšená otváracia sila	max 35/250 kN
Maximálne otvorenie	500 mm
Vzdialenosť medzi vodiacimi stĺpmi	420x420 mm
Veľkosť upínacej dosky (šírka x výška)	570x570 mm
Vyhadzovacia sila	max. 40 kN
Zdvih vyhadzovača	max 175 mm
<b>Hydraulika, pohon</b>	
Výkon čerpadla	22 kW
Celkový príkon stroja	33,9 kW
<b>Vstrekovacia jednotka</b>	
Priemer šneku	40 mm
Zdvih šneku	max 145 mm
Objem dávky	max 182 cm <sup>3</sup>
Vstrekovací tlak	max 2120 bar
Vstrekovacie rýchlosť (objemová)	max 168 cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Spätný tlak pozitívny / negatívny	max 350/160 bar
Krútiaci moment závitovky	max 700 Nm
Prítlačná sila trysky 70 max kN	max 70 kN
Objem násypky	50 l
Množstvo oleja	235 l
Hmotnosť stroja	370 kg

## 8.2 Meracie zariadenie TMA

Na obrázku 14 je prístroj Perkin Elmer DMA 7e. Tento prístroj sa používa na termomechanickú analýzu. Pozoruje vplyv teploty na mechanické vlastnosti polymérov pri konštantnom zaťažení. Prístroj je prepojený s počítačom, v ktorom sa zapisujú a vyhodnocujú namerané dáta pomocou príslušného softvéru.



Obr. 14 Meracie zariadenie perkin Elmer DMA 7e [17]

Tab. 6 Parametre zariadenia Perkin Elmer DMA-7e

Typ zariadenia	Perkin Elmer TMA-7
<b>Parametre zariadenia</b>	
Lineárna zaťažujúca sila	8000 mN
Posun sondy	25 mm
Dynamická sila pri frekvenciách	0,01 až 51 Hz
Teplotní rozptyl	-70 až +500 °C
Rýchlosť ohrevu sondy	0,1 až 100 °C/min

### 8.3 Meracie zariadenie DSC

Diferenční skenovací kalorimeter umožňuje priame kalorimetrické meranie, popis a analýzu tepelných vlastností materiálov. DSC sa používa na zahrievanie a ochladzovanie materiálu v rozmedzí teplôt a sledovanie zmeny tepelnej energie.

Pre vloženie vzoriek sa používajú hliníkové panvičky, ktoré sa vkladajú do meracej komory DSC prístroja spolu s referenčnou vzorkou. Prístroj je vybavený softwarom pre zapisovanie príslušných dát.



Obr. 15 Meracie zariadenie DSC Perkin Elmer Pyris 1 DSC

Tab. 7 Technické parametre DSC zariadenia

Typ zariadenia	Perkin Elmer Pyris 1 DSC
<b>Parametre zariadenia</b>	
Rozsah teplôt	-100 ÷ 600°C
Rýchlosť ohrevu	0,1-100°C
Presnosť	± 0,2°C
Požiadavky na napájanie	0,1 - 100 °C/min

## 8.4 Meracie zariadenie TGA

Použitým prístrojom pre termogravimetrické meranie bol TGA Q500 od firmy TA Instruments (obr.17). Termogravimeter je prepojený s počítačom so softwarom pre vyhodnocovanie nameraných dát. Je vybavený ultra-citlivými termováhami a horizontálne usporiadaným preplachovacím systémom.

Tab. 8 Technické parametre zariadenia TGA 500

Typ zariadenia	TGA Q500
<b>Parametre zariadenia</b>	
Presnosť váženia	+ / - 0,01%
Citlivosť 0,1 ug	0,1 mg
Maximálna teplota ohrevu	1000 ° C
Kontrolovaná rýchlosť ohrevu	0,01 až 100 ° C / min
Chladienie pece	(cirkuláciou vzduchu / N <sub>2</sub> ) 1000-50 ° C <12 min



Obr. 17 Meracie zariadenie TGA Q500 [18]

## 9 PREVEDENÉ MERANIA

### 9.1 Diferenčná skenovacia kalorimetria

DSC meranie prebiehalo na diferenčnom skenovacom kalorimetre Perkin Elmer Pyris 1 DSC podľa normy ISO 11357. Pred samotným meraním sa nachystali skúšobne vzorky. Tie boli zhotovené zo skúšobných teliesok pre ťahovú skúšku v podobe odrezkov z ktorých sa navážili  $10 \pm 0,2$  mg navážky. Navážené vzorky sa umiestnili do hliníkových panvičiek do ktorých sa zalisovali pomocou ručného lisu Perkin Elmer ( obr. ). Takto pripravené vzorky sa mohli vkladať do meracieho zariadenia spolu s referenčným vzorkom. Ako inertná atmosféra bol použitý dusík.

Pre DSC meranie bol v počítači nastavený program: počiatočná teplota bola  $50^{\circ}\text{C}$ , konečná teplota bola  $200^{\circ}\text{C}$ , rýchlosť ohrevu  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Priebeh merania mal tri fáze:

1. Ohrev – prístroj sa vyhrial z  $50^{\circ}\text{C}$  na  $200^{\circ}\text{C}$  a zotrval na tejto teplote 1 min.
2. Chladenie – Prístroj chladol späť na  $50^{\circ}\text{C}$  a zotrval na tejto teplote 1 min.
3. Ohrev – Prístroj sa opäť zohrial na  $200^{\circ}\text{C}$

#### 9.1.1 Výsledky merania

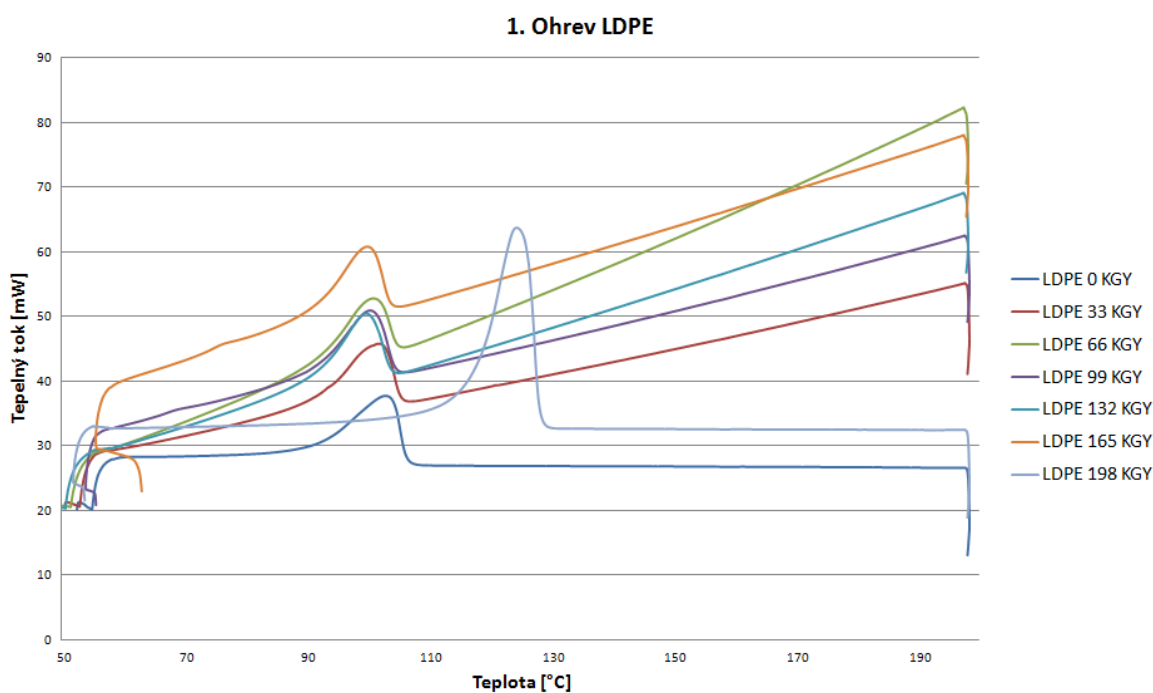
Týmto meraním sme zistili vplyv zvyšujúcej dávky ožiarenia (0,33,66,99,132,165 a 198 kGy) na teplotu tavenia  $T_m$  a teplotu kryštalizácie  $T_f$  skúšaných materiálov LDPE a HDPE.

### 9.1.2 Výsledky merania pre LDPE

Tab. 9 Výsledky diferenčnej skenovacej kalorimetrie pre LDPE

	Hmotnosť vzorky	OHREV		CHLADENIE
		Ohrev 1.	Ohrev 2.	
Dávka ožiarenia [kGy]	m [mg]	Peak [°C]	Peak [°C]	Peak [°C]
<b>LDPE 0 kGY</b>	9,80	103,025	102,999	88,537
<b>LDPE 33 kGY</b>	10,10	101,762	101,735	88,394
<b>LDPE 66 kGY</b>	9,90	100,511	101,664	87,927
<b>LDPE 99 kGY</b>	10,20	100,174	101,171	87,453
<b>LDPE 132 kGY</b>	10,20	99,637	100,975	87,879
<b>LDPE 165 kGY</b>	9,80	99,959	100,631	86,737
<b>LDPE 198 kGY</b>	10,10	99,121	100,324	86,633

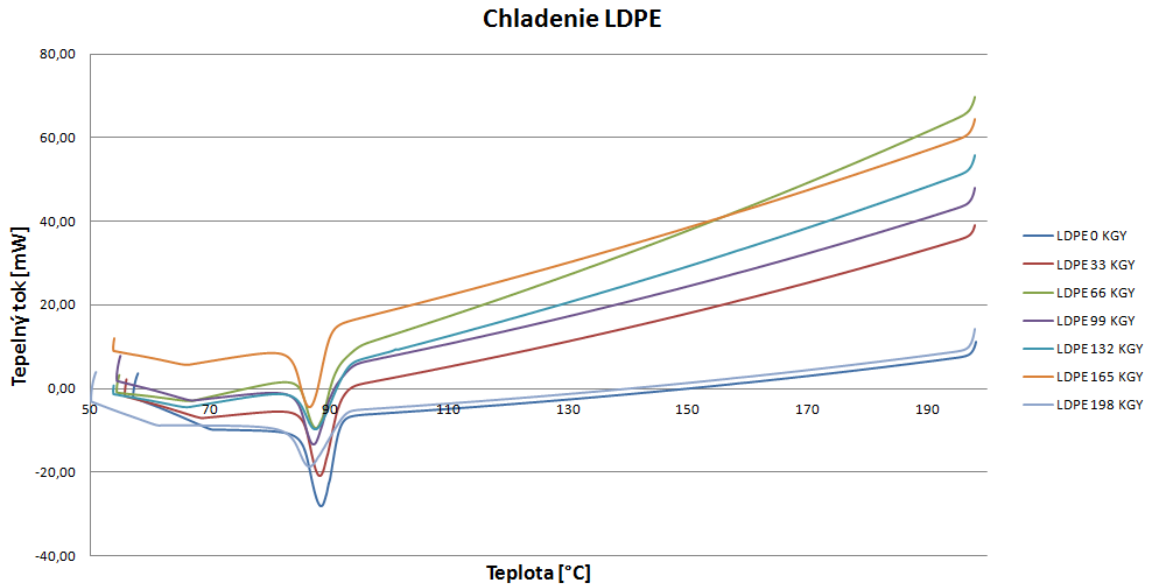
Prvú ohrev (obr.18) bol prevedený na zmazanie tepelnej histórie materiálu po predošlom spracovaní.



Obr. 18 Graf 1. Ohrevu LDPE

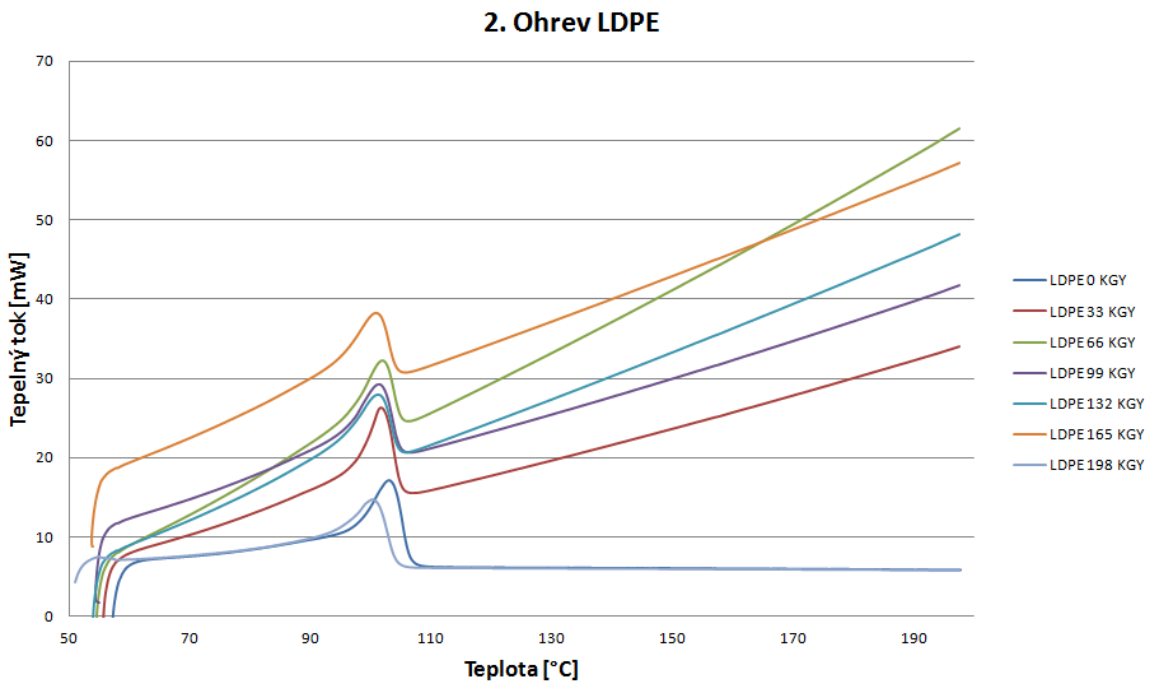


V druhej fázy procesu diferenčnej skenovacej kalorimetrie – chladenie (obr.19) , LDPE kryštalizuje. Teplota kryštalizácie sa z rastúcou dávkou ožiarenia znižuje.



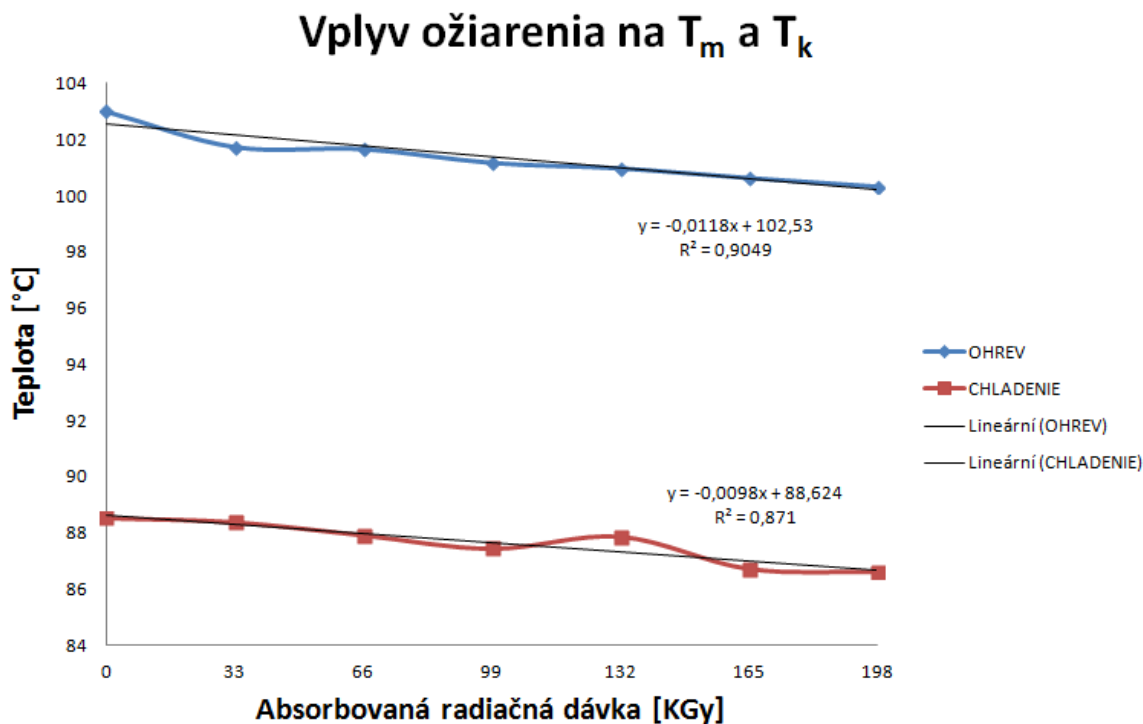
Obr. 19 Graf chladenia LDPE

V poslednej fázi DSC druhom ohreve (obr.20) vidíme že teplota tavenia sa nám nemení, veľkosť pík sa nám so zvyšujúcou dávkou ožiarenia znižujú.



Obr. 20 Graf 2.ohrev LDPE

Na Obr. 21 môžeme vidieť že s rastúcou dávkou ožiarenia teplota tavenia a teplota kryštalizácie nezosieťovanej časti materiálu klesá. To je spôsobené tým, že pri ožarovaní sa znižuje obsah kryštalickej fázy a tým aj teplota tavenia.



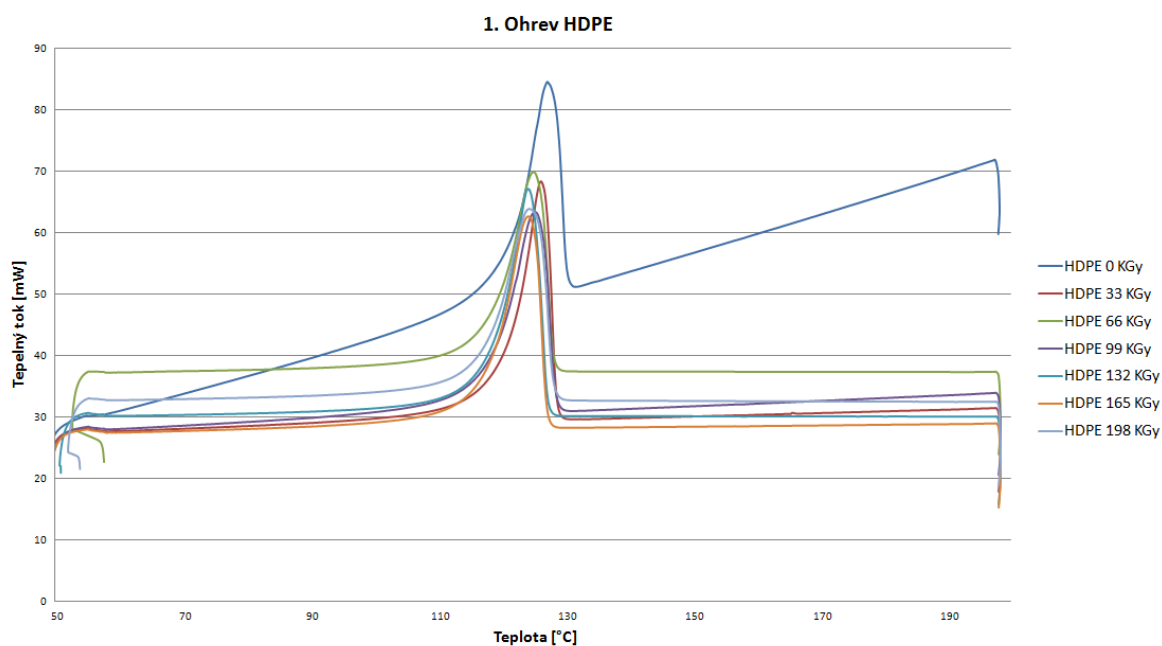
Obr. 21 Vplyv ožiarenia na teplotu tavenia  $T_m$  a teplotu kryštalizácie  $T_k$  LDPE.

### 9.1.3 Výsledky merania pre HDPE

Tab. 10 Hodnoty píkov diferencnej skenovacej kalorimetrie pre HDPE

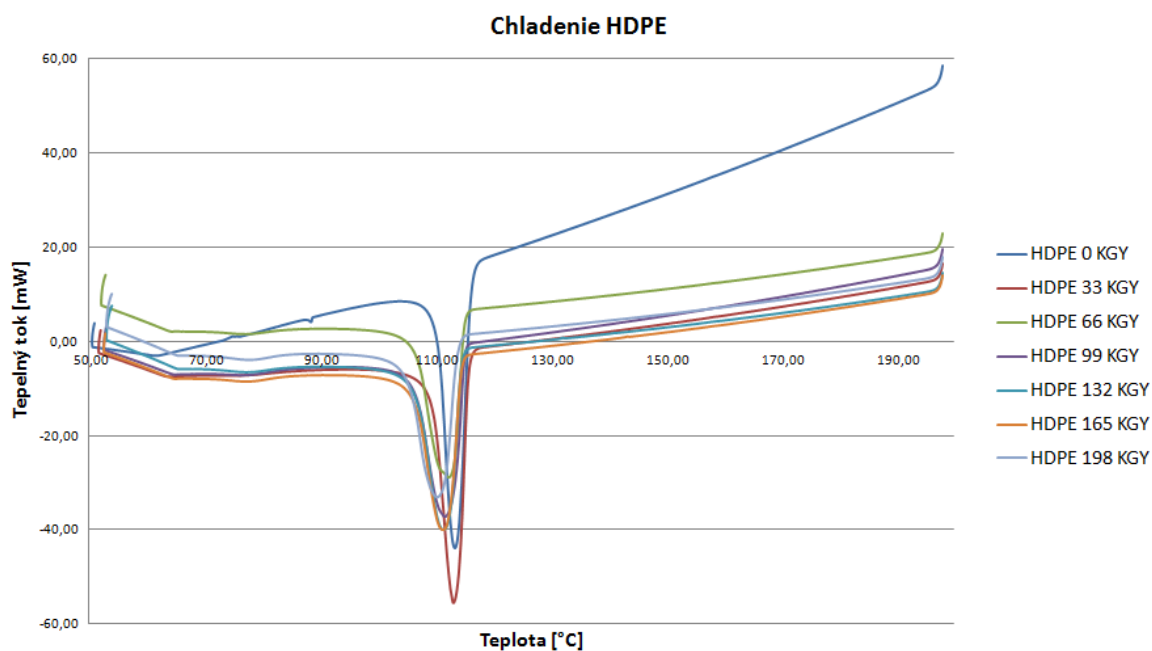
Dávka ožiarenia [kGy]	Hmotnosť vzorky m [mg]	OHREV		CHLADENIE Peak [°C]
		Ohrev 1. Peak [°C]	Ohrev 2. Peak [°C]	
HDPE 0 kGY	9,80	127,344	128,341	113,419
HDPE 33 kGY	10,10	126,254	127,614	113,025
HDPE 66 kGY	9,90	125,128	127,001	115,039
HDPE 99 kGY	10,20	125,306	127,178	111,697
HDPE 132 kGY	10,20	124,151	126,697	114,499
HDPE 165 kGY	9,80	117,574	126,355	114,612
HDPE 198 kGY	10,10	124,388	125,870	110,406

Prvı́ ohrev (obr.22) bol prevedený na zmazanie tepelnej histórie materiálu po predošlom spracovanı́.



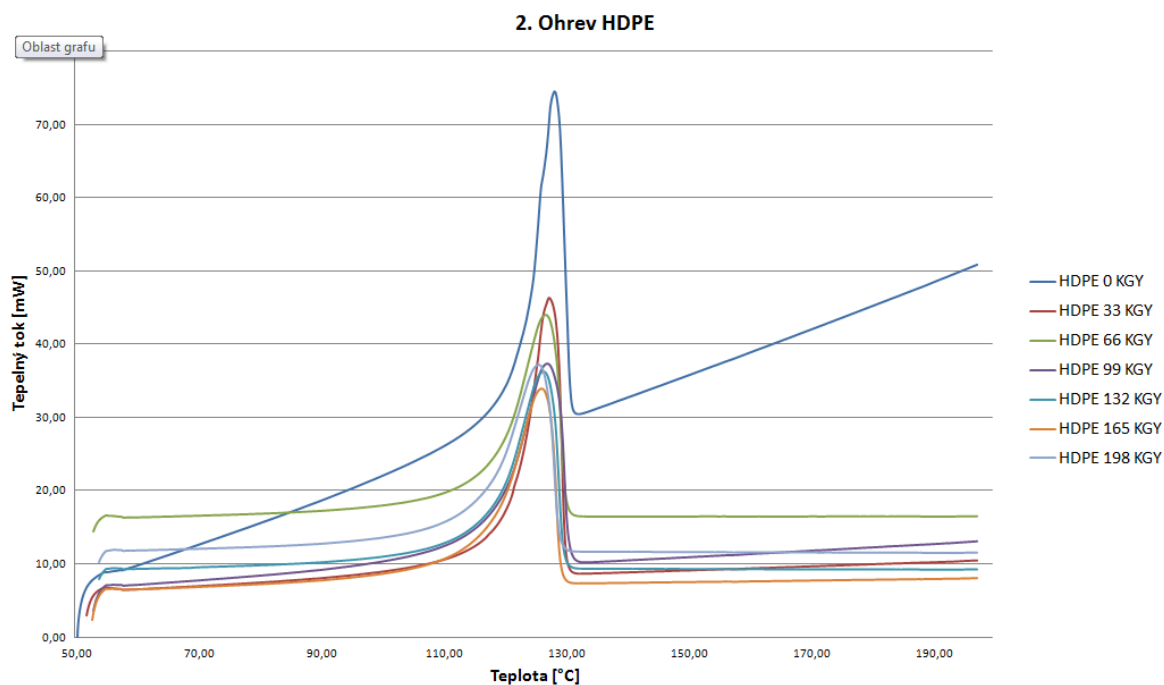
Obr. 22 Graf 1.Ohrev HDPE

V druhej fázy procesu diferenčnej skenovacej kalorimetrie – chladenie (obr.23) , HDPE kryštalizuje. Teplota kryštalizácie sa z rastúcou dávkou ožiarenia znižuje.



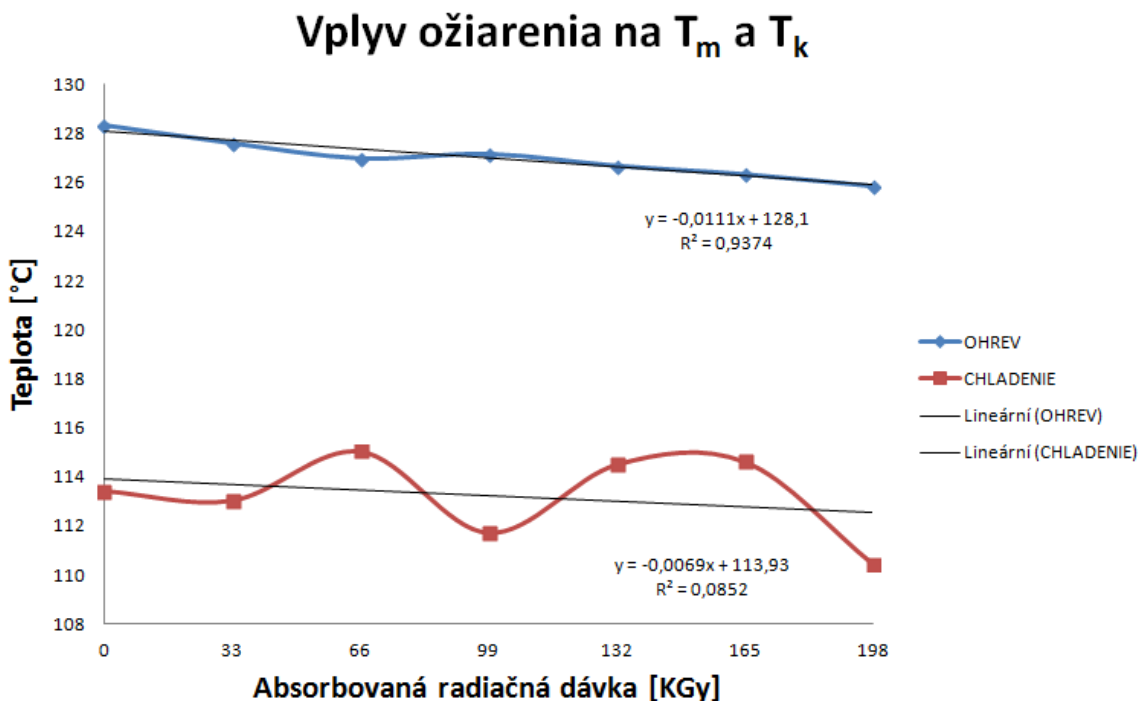
Obr. 23 Graf chladenie HDPE

V poslednej fázi DSC druhom ohreve (obr.24) vidíme že teplota tavenia sa nám nemení, veľkosť píkov sa nám zo zvyšujúcou dávkou ožiarenia znižujú.



Obr. 24 Graf 2.ohrev HDPE

Na Obr. 25 môžeme vidieť že s rastúcou dávkou ožiarenia teplota tavenia a teplota kryštalizácie nezosieťovanej časti materiálu klesá. To je spôsobené tým, že pri ožarovaní sa znižuje obsah kryštalickej fázy a tým aj teplota tavenia.



Obr. 25 Vplyv ožiarenia na teplotu tavenia  $T_m$  a teplota kryštalizácie  $T_k$  HDPE

## 9.2 Termogravimetrická analýza TGA

Pred meraním sme si nachystali skúšobne vzorky. Navážka bola približne 25 mg pre LDPE a 30 mg pre HDPE. Vzorky boli vystrihnuté pomocou dierkovacích klieští.

Meranie na termogravimetry značky TGA Q 500 od firmy TA Instruments prebiehalo podľa normy ISO 11358. Celý prístroj sa ovláda automaticky pomocou pripojeného počítača, okrem výmeny vzoriek.

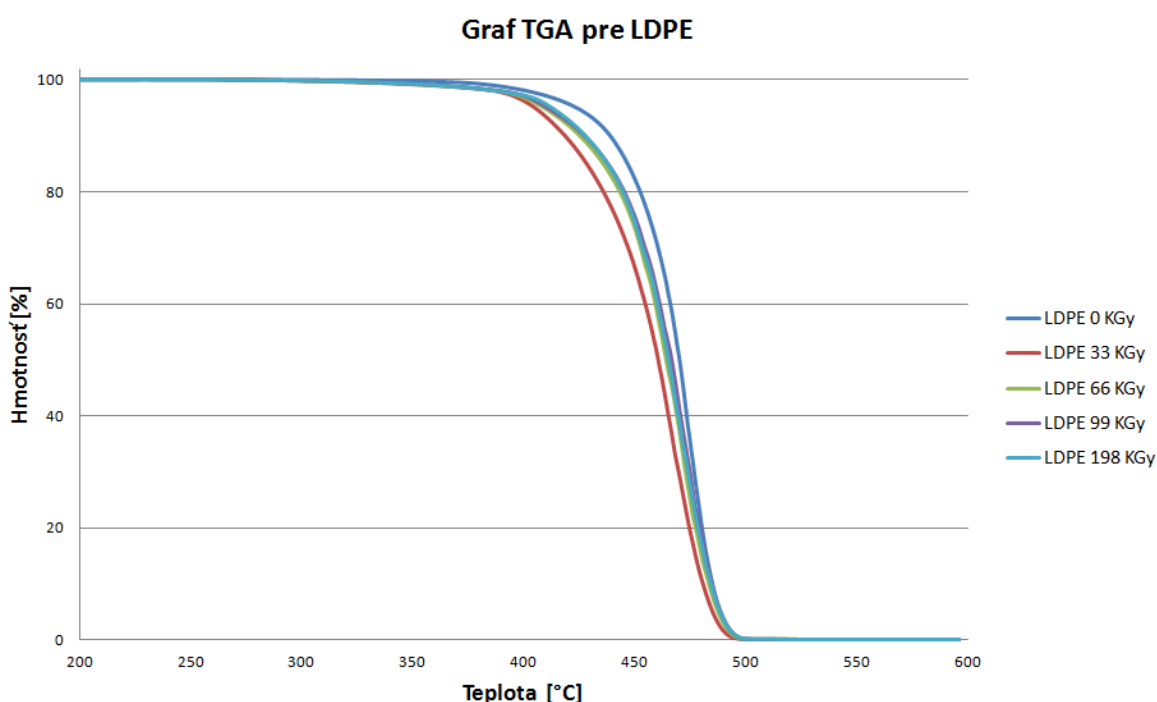
Ako prvé sa spustí počítač zároveň s termogravimetrom. Potom sa vpustí do obehu inertný plyn tým bol dusík spolu s kyslíkom. Pomocou počítača zadáme príkaz LOAD, ktorý aktivuje pec a rameno držiaka platinovej panvičky, ktorý zvesí panvičku z váh a tým umožní výmenu vzorky. Skontrolujeme panvičku a pustíme prvý program bez vzorky aby došlo k vyčisteniu panvičky. Po skončení programu vytarujeme váhy, pripravíme si prvú vzorku a po vytarovaní váh sa prístroj automaticky nachystá ako keby sme zadali príkaz LOAD. Váhy máme vytarované, čiže môžeme začať prvé meranie.

Pre meranie sa nastavil program v pripojenom počítači: počiatočná teplota 25°C, konečná teplota 600°C rýchlosť ohrevu 10°C/min prietok plynu bol 100 ml/min.

### 9.2.1 Výsledky TGA merania pre LDPE

Termogravimetrickou analýzou sa zisťoval vplyv ožarovania LDPE na jeho hmotnostný úbytok a jeho zloženie.

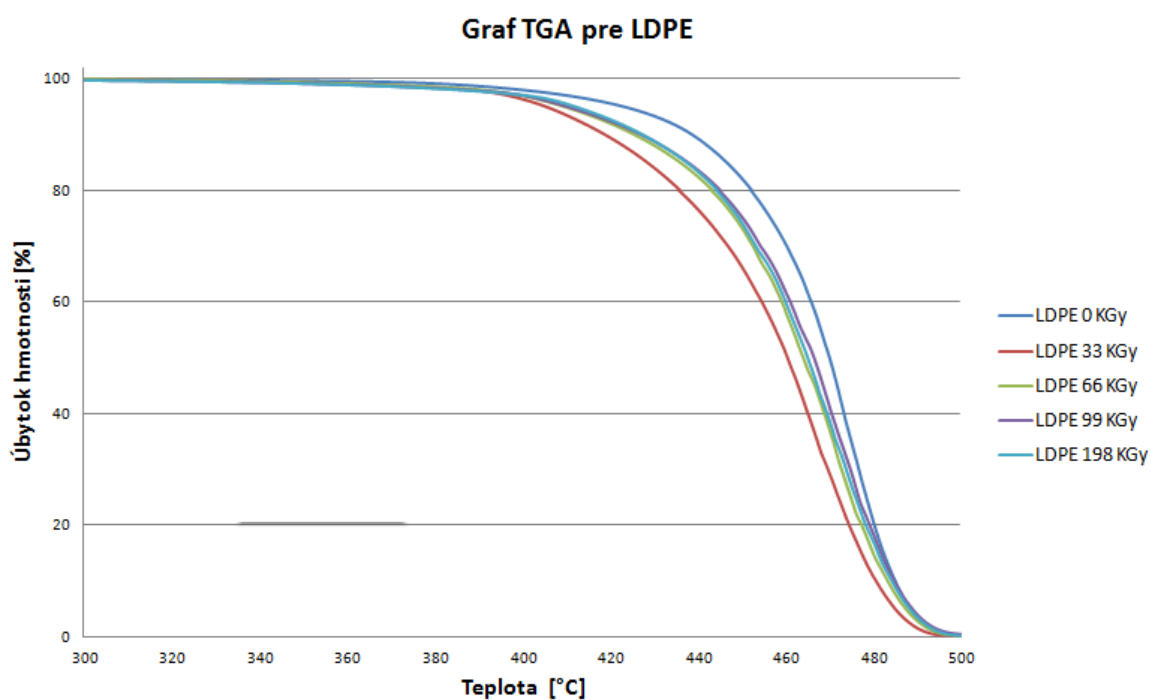
Z prevedených meraní sme zistili že neožiarený LDPE o niečo lepšie odoláva zvyšujúcej sa teplote ako ožiarený LDPE čo môžeme vidieť na Obr. 26.



Obr. 26 Graf TGA pre LDPE

Na Obr. 27 môžeme vidieť jednotlivé priebehy závislostí úbytku hmotnosti v percentách na teplote. K najväčším rozdielom dochádza v oblasti od 350°C až do 480°C (obr.21), kde neožiarený materiál vykazuje v tejto oblasti nižší úbytok hmotnosti oproti ožiarenému. Zo zvyšovaním dávky žiarenia sa rozdiel v úbytku hmotnosti znižuje avšak ani pri hodnote ožiarovania 198 kGy sa rozdiel nevyrovná.

Z nameraných hodnôt vyplýva, že celkový úbytok materiálu je u všetkých nameraných vzoriek rovnaký. To môžeme vidieť na Obr. 26. Ďalej z týchto výsledkov môžeme vidieť, že nad teplotou 500°C došlo k 100% odpareniu materiálu, po teste zostane iba prázdna panvička.

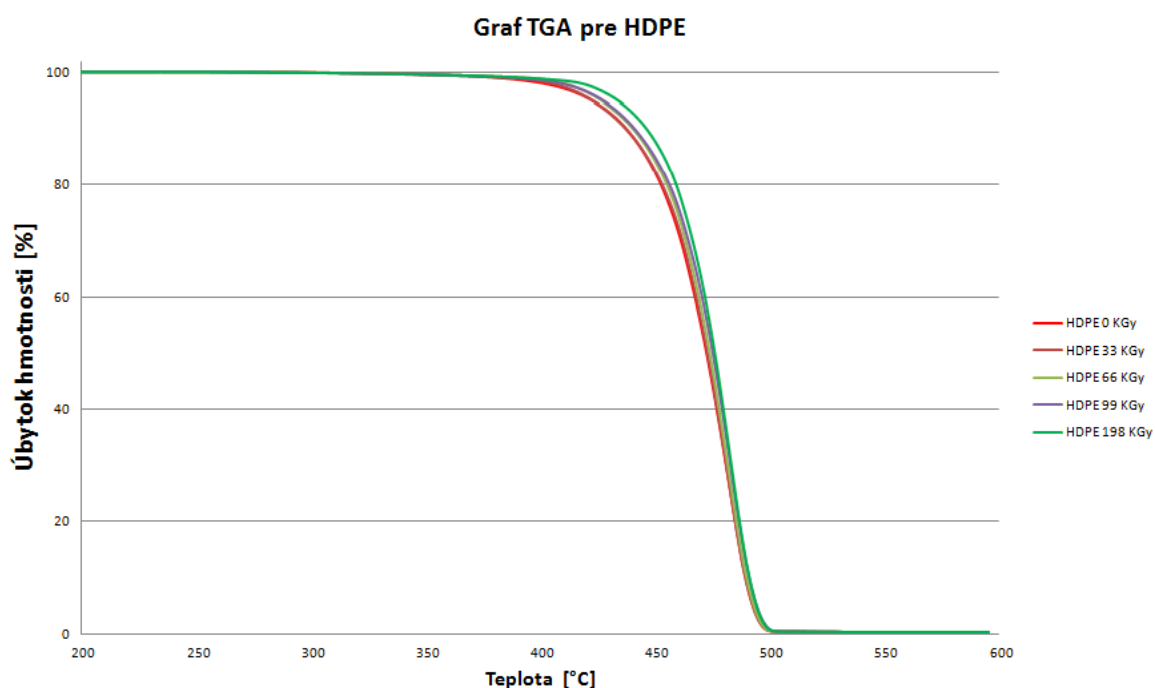


Obr. 27 Detail nameraných hodnôt TGA pre LDPE v rozmedzí od 300°C do 500°C

### 9.2.2 Výsledky TGA merania pre HDPE

Termogravimetrickou analýzou sa zisťoval vplyv ožarovania HDPE na jeho hmotnostný úbytok a jeho zloženie.

Z prevedených meraní sme zistili že ožiarený HDPE o niečo lepšie odoláva zvyšujúcej sa teplote ako neožiarený HDPE čo môžeme vidieť na Obr.28.

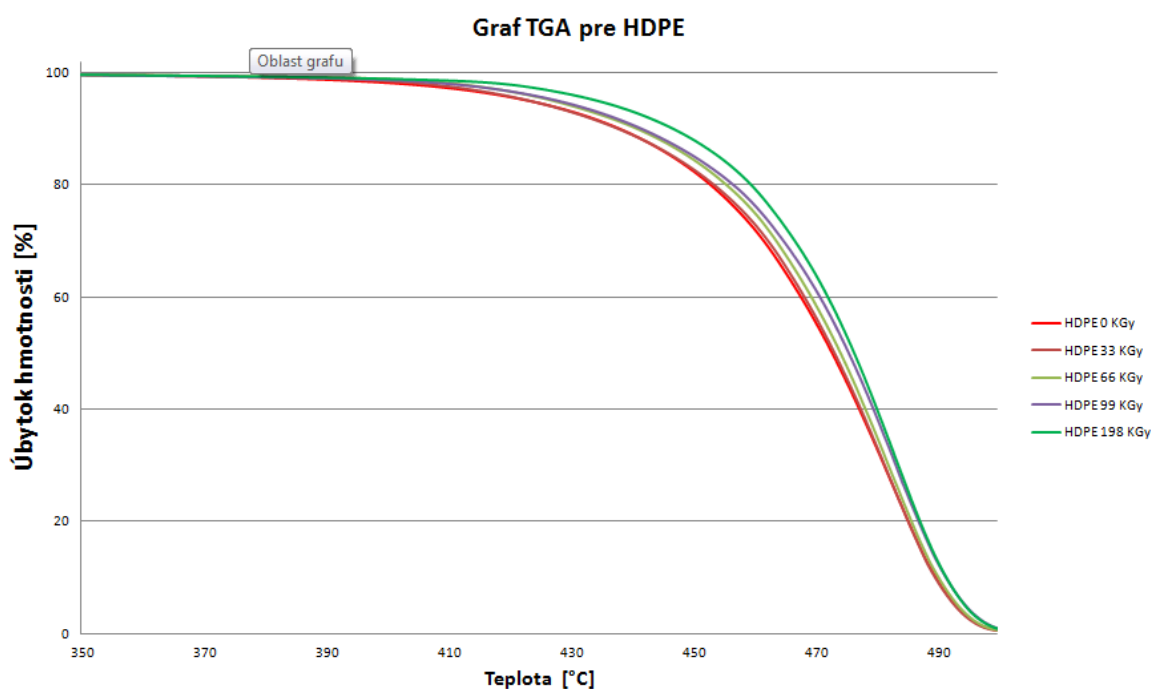


Obr. 28 Graf TGA pre HDPE

Na Obr. 29 môžeme vidieť jednotlivé priebehy závislostí úbytku hmotnosti v percentách na teplote. K najväčším rozdielom dochádza v oblasti od 350°C až do 480°C (obr.23), kde ožiarený materiál vykazuje v tejto oblasti nižší úbytok hmotnosti oproti neožiarenému. Zo zvyšovaním dávky žiarenia sa rozdiel v úbytku hmotnosti z ešte ďalej zvyšuje. Tento rozdiel sa vyrovná pri teplote okolo 500°C.

Z nameraných hodnôt vyplýva, že celkový úbytok materiálu je u všetkých nameraných vzoriek rovnaký. To môžeme vidieť na Obr. 28. Ďalej z týchto výsledkov môžeme vidieť, že nad teplotou 500°C došlo k 100% odpareniu materiálu, po teste zostane iba prázdna panvička.





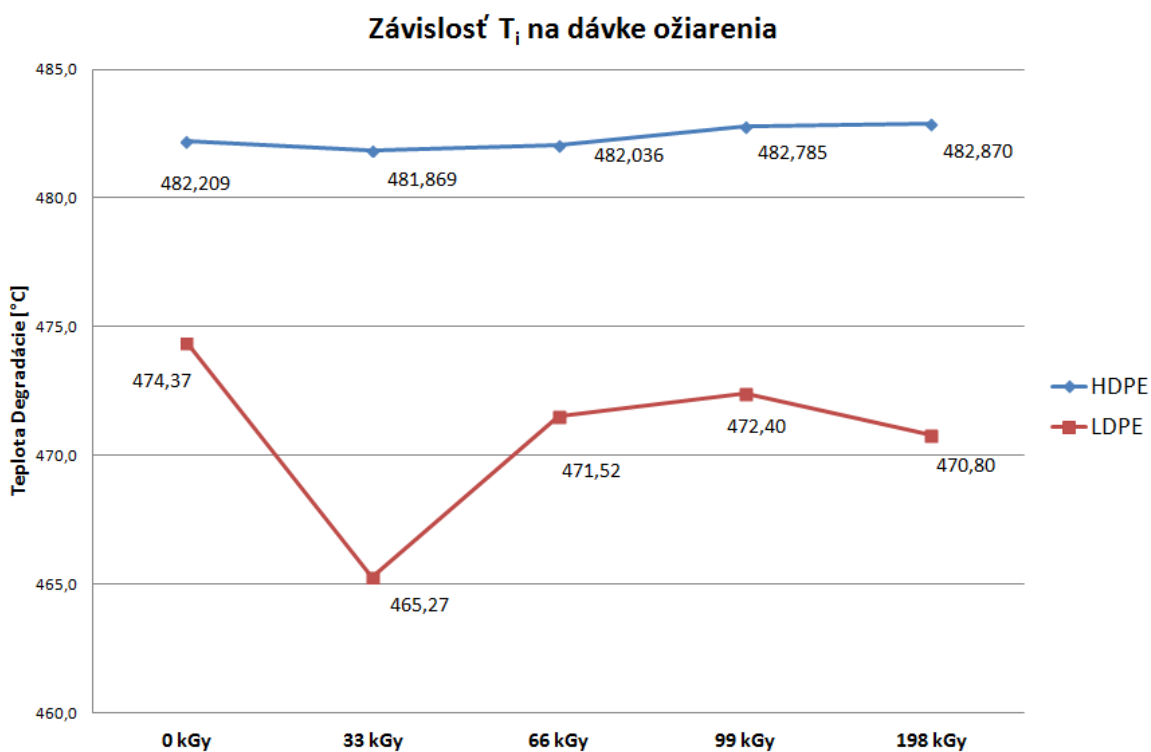
Obr. 29 Detail nameraných hodnôt TGA pre HDPE v rozmedzí od 300°C do 500°C

### 9.2.3 Porovnanie výsledkov HDPE a LDPE

Na Obr. 30 môžeme vidieť závislosť teploty najrýchlejšieho úbytku materiálu na dávke ožiarenia u HDPE činí rozdiel teplôt niečo okolo 1 °C ale u LDPE vidíme že pri dávke ožiarenia 33 kGy došlo k miernemu radiačnému poškodeniu ktoré sa znižuje zo stúpajúcou dávkou ožiarenia.

Tab. 11 Tabuľka nameraných hodnôt  $T_i$ 

Dávka Ožiarenia [kGy]	Hmotnosť vzorky m [mg]	Teplota najrýchlejšieho úbytku hmotnosti $T_i$ [°C]
<b>LDPE</b>		
0 kGy	29,59	474,37
33 kGy	29,73	465,27
66 kGy	30,52	471,52
99 kGy	30,44	472,40
198 kGy	29,89	470,80
<b>HDPE</b>		
0 kGy	24,89	482,21
33 kGy	25,39	481,87
66 kGy	26,24	482,04
99 kGy	29,00	482,79
198 kGy	25,95	482,87

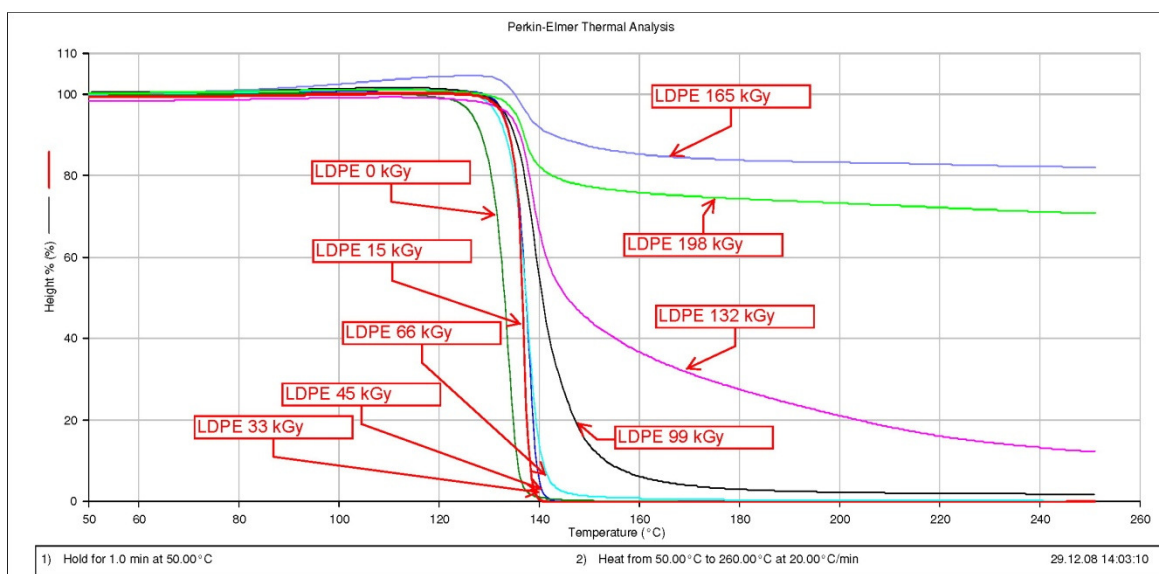


Obr. 30 Závislosť teploty najrýchlejšieho úbytku hmotnosti na dávke ožiarenia

### 9.3 Termomechanická analýza TMA

TMA skúška sa používa pre meranie teplotnej odolnosti materiálov. Skúška bola prevedená na skúšobnom stroji Perkin Elmer TMA-7 a bola prevedená firmou Beta-Gamma-Servise GmbH & Co, KG v Nemecku. Skúška spočíva v meraní hĺbky prieniku sondy do skúšobného telieska v závislosti na teplote telieska. Na povrch skúšobného telieska pôsobí sonda konštantnou silou. Behom skúšky sa najskôr skúšobné teliesko zahrialo na teplotu 50°C po dobu 1 minúty a následne sa teplota zvyšovala z 50°C na teplotu 250°C rýchlosťou 20°C/min.

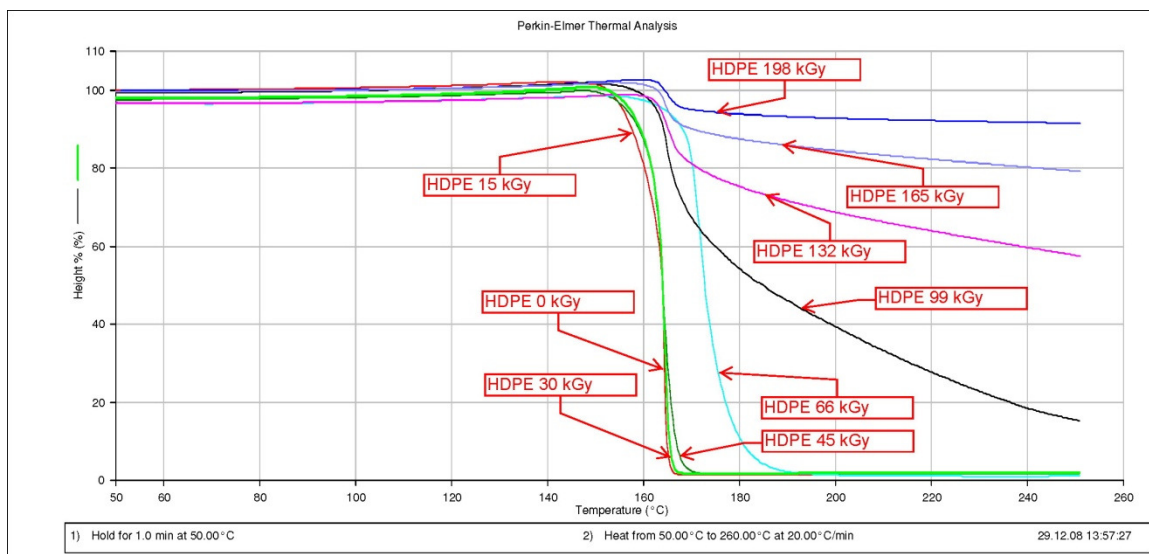
#### 9.3.1 Výsledky TMA merania pre LDPE



Obr. 31 Výsledky TMA merania pre LDPE

Z obr. 31 je viditeľné ne neožiarený materiál je tepelne stabilný až do teploty 130 °C (teplota tavenia nezosieťovaného polyméru). Nad touto teplotou dochádza k strate tepelnej stability materiál sa roztaví a skúšobná sonda penetruje materiál. Zosieťovaný materiál LDPE ako aj HDPE má lepšie vlastnosti a to od dávky žiarenia 99 KGy. Od dávky žiarenia 165 kGy sú materiály stabilné až do teploty 250 °C.

## 9.3.2 Výsledky TMA merania pre HDPE



Obr. 32 Výsledky TMA merania pre HDPE

## ZÁVER

Náplňou tejto diplomovej práce bolo skúmanie vplyvu ožiarenia na tepelné vlastnosti LDPE a HDPE. Boli prevedené nasledovné skúšky termomechanická analýza, termogravimetrická analýza a diferenčná skenovacia kalorimetria. Tieto skúšky boli urobené na ožiarených aj neožiarených skúšobných telieskach.

Skúška TMA prevedená firmou Beta-Gamma-Servise GmbH & Co, KG v Nemecku preukázala výrazne zvýšenie teplotnej stability oboch ožiarených polyetyléňov už od dávky 99 KGy.

Skúška DSC nám preukázala že s rastúcou dávkou ožiarenia klesá teplota tavenia a aj teplota kryštalizácie u oboch skúmaných materiálov, pretože zo stúpajúcou dávkou ožiarenia klesá podiel kryštalickej fáze u oboch skúmaných materiálov.

Pomocou TGA skúšky sme zistili že ožiarený HDPE o niečo lepšie odoláva zvyšujúcej sa teplote ako neožiarený HDPE, ale u LDPE sme zistili že práve naopak neožiarený LDPE lepšie odoláva zvyšujúcej sa teplote. Teplota začiatku degradácie je u oboch materiálov približne rovnaká.

Z prevedených meraní bolo zistené, že ožiarené telieska vykazujú zlepšenie termomechanických vlastností (tepelnú stabilitu) na rozdiel od neožiarených skúšobných teliesok. Ďalej môžeme usúdiť že u oboch materiálov sa znížila teplota tavenia  $T_m$  a teplota kryštalizácie  $T_k$ , kvôli klesaniu kryštalickej fáze zo zvyšujúcou sa dávkou ožiarenia. Termogravimetrická anlyza nakoniec preukázala že zloženie oboch materiálov odpovedá uvedeným údajom výrobcu a že oba materiály začnú degradovať nad teplotou 350 °C.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] *Polymerné technické materiály: Vysoškolská učebnica pre technické smery* [online]. 2009 [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: [http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/polymerne\\_konstrukcne\\_materialy.pdf](http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/polymerne_konstrukcne_materialy.pdf)
- [2] Termická analýza. *Termická analýza* [online]. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: [http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka\\_analyza.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf)
- [3] ŠVEC, Jiří. *Radioaktivita a ionizující záření: doplňující učební text pro předměty Bakalářská fyzika, Aplikovaná fyzika, Ochrana před zářením*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005, 36 s. ISBN 80-866-3462-0.
- [4] *Metody termické analýzy*. Brno, 2007. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/150770/prif\\_b/Bakalarska\\_prace.pdf](http://is.muni.cz/th/150770/prif_b/Bakalarska_prace.pdf). Bakalárska práca. Masarykova Univerzita.
- [5] Technologie II. Katedra strojírenské technologie. [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm#012](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm#012) (accessed Nov 05, 2010).
- [6] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2nd ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [7] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy. 3. Termické metody všeobecně. Uspořádání experimentu* [online] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska3.pdf>
- [9] *Radiační síťování plastů*. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 40 s.
- [10] BGS - Beta-Gamma-Service. [online]. Dostupný z www: <<http://www.bgs.de>>
- [11] BLAŽEK, A. *Termická analýza*. 1st ed. Praha 1: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972. 296 p. ISBN 04-626-72.
- [12] Encyklopedie energie-radioaktivní záření, 2010. Energy web. [http://www.energyweb.cz/web/index.php?display\\_page=2&subitem=2&slovník\\_page=rad\\_zar.html](http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=rad_zar.html) .
- [13] ROBERT WOODS, J., PIKAEV, K. *Applied radiation chemistry: Radiation Processing*. New York: John Wiley and Sons, 1994. ISBN 0-471-54452-3.
- [14] STEPHEN DAVIDSON, R. *Exploring the Science technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*. London: Sita Technology Limited, 1999. ISBN 0947798412.
- [15] *Arburg*, [online]. [cit. 2011-04-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.arburg.com/com/COM/de/index.jsp>>

- 
- [16] TGA schéma. In: [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/mate453mse553tgalab/background>
- [17] Meracie zariadenie DSC DMA 7e. In: [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: [http://www.artisanscientific.com/itemimages/Perkin\\_Elmer\\_DMA\\_7e\\_TAC\\_7DX\\_view1.JPG](http://www.artisanscientific.com/itemimages/Perkin_Elmer_DMA_7e_TAC_7DX_view1.JPG)
- [18] Meracie zariadenie TGA Q500. In: [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?siteid=11&id=20&n=3>

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK**

PA	Polyamid	
PVC	Polyvinylchlorid	
PE	Polyetylén	
PTFE	Polyetyléntereftalát	
LDPE	Nízkohustotný polyetylén	
HDPE	Vysokohustotný polyetylén	
MeV	Mega elektronvolt	
N	Newton	
RTG	Rentgen	
T	Teplota	
t	Čas	
$\Delta H$	Entalpia	
$T_m$	Teplota Tavenia	[°C]
$T_k$	Teplota kryštalizácie	[°C]
$T_g$	Teplota skleného prechodu	[°C]
$T_i$	Teplota najrýchlejšieho úbytku hmotnosti	[°C]
TG/TGA	Termogravimetrická analýza	
DTA	Derivačná termická analýza	
DSC	Diferenčná skenovacia kalorimetria	
TMA	Termomechanická analýza	
kGy	Kilogray	



**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr. 1	Radiačne siet'ovateľné polymery .....	26
Obr. 2	Graf zlepšenia niektorých vlastností na dávke ožiarenia [9] .....	27
Obr. 3	Schéma zariadenia pre termickú analýzu .....	28
Obr. 4	Počet prací na Web of Science publikovaných od roku 1990, ktoré sa tematicky zaoberajú TG, DTA a DSC metódami.....	30
Obr. 5	Niektoré typy meracích sond pre TMA - a) expanzná, b) makroexpanzná, c) penetračná, d) hemisférická, e) trojbodový ohyb, f) ťahová .....	34
Obr. 6	Graf TG Merania – PVC, PMMA, HDPE, PTFE, PI.....	36
Obr. 7	(ABCDE - křivka TG, BCD – zlom, B – počátek zlomu, C – inflexní bod, D – konec zlomu, B' - počáteční teplota, D' - konečná teplota, FG – výška zlomu, AB – přední základní linie, DE – zadní základní linie)(3).....	37
Obr. 8	Schéma meracieho zariadenia TGA [16].....	37
Obr. 9	Typy usporiadania termováh pre TGA .....	38
Obr. 10	Schémy DSC prístrojov .....	41
Obr. 11	Rozmery skúšobných teliesok .....	48
Obr. 12	Ožarovanie skúšobných teliesok .....	49
Obr. 13	Vstrekovací stroj ARBURG 420 C [15].....	50
Obr. 14	Meracie zariadenie perkin Elmer DMA 7e [17].....	52
Obr. 15	Meracie zariadenie DSC Perkin Elmer Pyris 1 DSC.....	53
Obr. 16	Ručný lis Perkin Elmer spolu s hliníkovými pánvičkami na vzorky .....	53
Obr. 17	Meracie zariadenie TGA Q500 [18].....	54
Obr. 18	Graf 1. Ohrevu LDPE.....	56
Obr. 19	Graf chladenia LDPE.....	57
Obr. 20	Graf 2.ohrev LDPE.....	57
Obr. 21	Vplyv ožiarenia na teplotu tavenia $T_m$ a teplota kryštalizácie $T_k$ LDPE.....	58
Obr. 22	Graf 1.Ohrev HDPE .....	59
Obr. 23	Graf chladenie HDPE .....	59
Obr. 24	Graf 2.ohrev HDPE .....	60
Obr. 25	Vplyv ožiarenia na teplotu tavenia $T_m$ a teplota kryštalizácie $T_k$ HDPE.....	61
Obr. 26	Graf TGA pre LDPE.....	62
Obr. 27	Detail nameraných hodnôt TGA pre LDPE v rozmedzí od 300°C do 500°C .....	63
Obr. 28	Graf TGA pre HDPE .....	64

---

Obr. 29 Detail nameraných hodnôt TGA pre HDPE v rozmedzí od 300°C do 500°C.....	65
Obr. 30 Závislosť teploty najrýchlejšieho úbytku hmotnosti na dávke ožiarenia .....	66
Obr. 31 Výsledky TMA merania pre LDPE .....	67
Obr. 32 Výsledky TMA merania pre HDPE.....	68

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. 1 Metody termických analýz .....	29
Tab. 2 Vybrané vlastnosti DOW HDPE 25055 E.....	45
Tab. 3 Vybrané vlastnosti DOW LDPE 780 E .....	47
Tab. 4 Parametre vstrekovacieho lisu .....	48
Tab. 5 Technické parametre vstrekovacieho stroja ARGBURG 420 C .....	51
Tab. 6 Parametre zariadenia Perkin Elmer DMA-7e .....	52
Tab. 7 Technické parametre DSC zariadenia .....	53
Tab. 8 Technické parametre zariadenia TGA 500 .....	54
Tab. 9 Výsledky diferencnej skenovacej kalorimetrie pre LDPE .....	56
Tab. 10 Hodnoty píkov diferencnej skenovacej kalorimetrie pre HDPE .....	58
Tab. 11 Tabuľka nameraných hodnôt $T_i$ .....	66