

Kvantifikace vlivu aditiv na mechanické vlastnosti plastů a kompozitů pro palné zbraně

Bc. Martin Zálešák

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Zálešák**
Osobní číslo: **T14479**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Kvantifikace vlivu aditiv na mechanické vlastnosti plastů a kompozitů pro palné zbraně**

Zásady pro vypracování:

- a) Vypracování literární rešerše na dané téma:
- Používané druhy aditiv vedoucí ke zlepšení materiálových vlastností.
 - Vliv aditiv na mechanické, technologické, fyzikální a chemické vlastnosti.
 - Možnosti probarvení materiálů v závislosti na typu a obsahu výztuže.
- b) Zpracování praktické části se zaměřením na hodnocení mechanických vlastností:
- Tahový diagram
 - E modul
 - Rázová houževnatost
 - Vrbová houževnatost
- c) Diskuze výsledků a zhodnocení

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

ZHANG, S., HUANG, Z. a et al. Experimental investigation of moisture diffusion in short-glass-fiber-reinforced polyamide 6,6. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, 132(37). DOI: 10.1002/app.42369.

MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001. ISBN 978-008-0498-614.

CUVALCI, H., ERBAY, K., a et al., Investigation of the Effect of Glass Fiber Content on the Mechanical Properties of Cast Polyamide, *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2014, 39(12): s. 90499056. DOI: 10.1007/s13369-014-1409-8.

ZHOU, Y. a MALLICK P. K., A non-linear damage model for the tensile behavior of an injection molded short E-glass fiber reinforced polyamide-6,6., *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 393 (1-2): 303309. DOI: 10.1016/j.msea.2004.10.038.

SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS., ANTEC 2002, Manual technical conference, May 59, 2002, San Francisco, CA: The Effect of Pigment Type and Concentration on the Mechanical and Thermal Properties of Injection Moulded Polypropylene. Volume 1. Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002, 2002-08-02 Icit. 2015-11-081. ISBN 978-159-1243-946

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Zalesák Martin

Obor: Inženýrství polymerů

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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 6.5.2016



¹⁾ 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.*

²⁾ *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).*

³⁾ *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 jim 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

Diplomová práce je zaměřena na posouzení změn mechanických vlastností kompozitu vlivem přídavku pigmentu. Kompozity byly na bázi polyamidové matrice vyztužené různými procenty skleněných vláken a aditiv. V teoretické části práce jsou aditiva podrobněji popsána a praktická část je zaměřena na vliv pigmentu. Vzorky kompozitů (PA12+GF20; PA66/PPA+GF50) byly obarveny černým pigmentem a pigmentem RAL 7006 při třech různých koncentracích. Jako standardy k porovnávání mechanických vlastností byly vzorky bez přítomnosti pigmentu. Na jednotlivých kompozitech byly provedeny a vyhodnoceny tahová zkouška, rázová a vrubová houževnatost a DSC. Byly pozorovány významné rozdíly ve změně mechanických vlastností u vzorků, které obsahovaly pigment nebo černou barvu.

Klíčová slova: polyamidová matrice, RAL 7006, pigment, palné zbraně, mechanické vlastnosti, skleněná vlákna

ABSTRACT

The Master thesis is focused on quantification of changes in mechanical properties of composite materials by the addition of pigment. The composites were based on polyamide matrix reinforced with different percentages of glass fibers and additives. The additives are described in detail in the theoretical part, while the practical part focuses on the influence of pigment on composite material. Composite samples (PA12+GF20; PA66/PPA+GF50) were colored by black pigment and pigment RAL 7006 at three various concentrations. As standards, to compare the mechanical properties of the samples, samples without the presence of pigment were used. Tensile testing, impact and notched impact strength and DSC were performed and evaluated. It was found that significant changes in mechanical properties of prepared samples decrease in samples with presence of pigment or black colorant.

Keywords: Polyamide Matrix, RAL 7006, Pigment, Firearms, Mechanical Properties, Glass Fibers

Chtěl bych poděkovat pánům Ing. Lubomírovi Beníčkoví, Ph.D. a Ing. Vojtěchovi Nováčkoví za pomoc a podporu při tvorbě mé diplomové práce. Dále velmi děkuji své rodině, přítelkyni a kamarádům za jejich bezmeznou trpělivost a podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PLASTY VE ZBROJNÍM PRŮMYSLU	12
1.1 POLYAMIDY (PA).....	14
1.1.1 Polyamid 12 (PA 12).....	15
1.1.2 Polyamid 66 (PA 66).....	16
1.2 POLYFTALAMID (PPA).....	16
2 POLYMERNÍ ADITIVA	19
2.1 PLNIVA.....	20
2.1.1 Vlákniatá plniva.....	20
2.1.1.1 Skleněná vlákna.....	21
2.1.1.2 Uhlíková vlákna.....	22
2.1.1.3 Polymerní vlákna.....	24
2.1.2 Částicová plniva.....	26
2.1.2.1 Uhlíčitán vápenatý.....	26
2.1.2.2 Mastek.....	27
2.1.2.3 Kaolin.....	27
2.1.2.4 Dřevěná moučka.....	28
2.1.2.5 Duté kuličky.....	29
2.2 KOMPATIBILIZÁTORY.....	29
2.3 PIGMENTY A BARVIVA.....	30
2.3.1 Pigmenty.....	31
2.3.1.1 Anorganické pigmenty.....	33
2.3.1.2 Organické pigmenty.....	36
2.3.2 Barviva.....	38
2.4 NUKLEAČNÍ ČINIDLA.....	39
2.5 STABILIZÁTORY.....	40
2.5.1 UV absorbéry.....	41
2.5.2 Antioxidanty.....	42
2.6 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	44
2.6.1 Halogenové retardéry.....	46
2.6.2 Retardéry obsahující fosfor a křemík.....	47
2.6.3 Anorganické hydroxidy.....	47
2.7 MAZIVA.....	48
2.8 ZMĚKČOVADLA.....	48
2.9 NADOUVADLA.....	50
II PRAKTICKÁ ČÁST	51
3 MATERIÁLY A METODIKA TESTOVÁNÍ.....	52
3.1 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ.....	52
3.1.1 PA12+GF20.....	52
3.1.2 PA66/PPA+GF50.....	52

3.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	53
3.3	POPIS TESTOVACÍCH METOD	55
3.3.1	Tahové zkoušky	55
3.3.2	Zkouška rázové a vrubové houževnatosti	58
3.3.3	Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)	60
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	62
4.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY	62
4.1.1	PA12+GF20.....	62
4.1.2	PA66/PPA+GF50.....	66
4.2	RÁZOVÉ A VRUBOVÉ ZKOUŠKY	69
4.2.1	PA12+GF20.....	69
4.2.2	PA66/PPA+GF50.....	73
4.3	DSC	77
4.3.1	PA12+GF20.....	78
4.3.2	PA66/PPA+GF50.....	79
	ZÁVĚR.....	82
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	91
	SEZNAM OBRÁZKŮ	93
	SEZNAM TABULEK	95
	SEZNAM GRAFŮ	96

ÚVOD

Polymerní materiály jsou v dnešní době rozšířené ve všech průmyslových odvětvích. Jinak tomu není ani ve vojenském průmyslu, kde plasty a kompozity nahrazují stávající materiály, jako jsou dřevo a kovy [1].

Modifikací pomocí aditiv se polymerní materiály vyrovnávají a mnohdy i převyšují dříve používané materiály. Ke zvýšení pevnosti se nejčastěji používají uhlíková, skleněná či polymerní vlákna. Čehož se využívá při výrobě nových nebo při inovaci již vyráběných střelných zbraní. Záměnou stávajících materiálů za plasty a kompozity s termoplastovou matricí je docíleno celkové snížení hmotnosti a vyšších užitečných vlastností. Polymerní materiály v podobě vláken se také zapsaly velkou měrou do inovací balistických ochranných človek i vozidel. [1]. První neprůstřelná vesta z aramidových vláken byla představena v roce 1975 [2].

Tato diplomová práce je psaná ve spolupráci s Českou zbrojovkou, a.s. v Uherském Brodě. Cílem této spolupráce je vyzorovat jaký vliv má koncentrace pigmentu na mechanické vlastnosti pro materiály plněné skleněnými vlákny.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLASTY VE ZBROJNÍM PRŮMYSLU

Plasty jsou neodmyslitelnou součástí všech průmyslových odvětvích a velké uplatnění plasty našly také v armádních aplikacích. Nejvíce se uplatňují vysoce pevnostní vlákna, jako jsou aramidová či UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene), což jsou polyethylenová vlákna s ultra vysokou molekulární hmotností. Přednosti pro využívání takových typů vláken je vysoká pevnost a nízká hmotnost. [1]

Polymerní materiály se také staly součástí palných zbraní, kde nahrazují již používané materiály. Náhradou stávajících materiálů je docíleno zlepšení užitných vlastností a snížení hmotnosti zbraně. [1]



Obrázek 1 – Steyr AUG [5]

Na Obr. 1 je znázorněna zbraň, která je z velké části vyrobena výhradně z plastů a kompozitů. Výhodou této zbraně není jen snížení celkové hmotnosti, ale také zvýšení její odolnosti při hrubém zacházení. Další prvek, který stojí za zmínku je zásobník, který je vyroben z transparentního plastu. Průhlednost zásobníku umožňuje okamžitou kontrolu počtu zbývajících nábojů bez nutnosti manipulace. [1, 6]

Plasty a kompozity se staly nedílnou součástí palných zbraní, ale nelze je použít na všechny části zbraně. Z toho důvodu je kov stále nenahraditelnou složkou pro výrobu zbraní, hlavně při výrobě hlavní, závěrů a systémů automatické střelby. Na těchto komponentech při výstřelu působí takové veličiny, jako jsou tlak, teplota a rázy, kterým je daný materiál vystaven. Pro výrobu těla zbraně se nejčastěji využívá polyamid a částečně aromatický polyamid (PA 66) vyztužený skleněnými vlákny Obr. 2. [1, 7]



Obrázek 2 – Pistole typu CZ 75 od CZUB [7]

Jednou z dalších, ne-li nejdůležitější aplikací, kde se vysoce pevnostní vlákna používají, je výroba neprůstřelných vest a přileb. [1]

Hlavní dvě funkce neprůstřelných vest jsou:

- Zachytit vystřelený projektil → k tomu slouží odolná povrchová vrstva tvořená vysoce pevnostními vlákny
- Zabránit přenosu kinetické energie střely do těla → k tomu slouží porézní nebo gelová vnitřní vrstva

První neprůstřelná vesta na bázi aramidu byla představena v roce 1975. [1]

Co se týče neprůstřelných přileb i u nich došlo k velkému rozvoji díky objevu vysoce odolných vláken. Moderní přilby se skládají ze dvou částí, vnitřní část, která je tvořena z pěnových polymerů, sloužící jako výstelka pro tlumení nárazů a větší komfort vojáků. Vnější vrstva obsahuje vysoce odolná vlákna, díky kterým je zajištěna odolnost přilby proti průstřelu Obr. 3. Na výrobu neprůstřelných helem se více než aramidová hodí UHMWPE vlákna, která zajistí vyšší ochranu při zachování stejné hmotnosti. [1]



Obrázek 3 – Moderní ochranná přilba a její vnitřní výstelka [3, 4]

1.1 Polyamidy (PA)

Polyamidy obsahují ve své struktuře amidovou skupinu $-\text{CONH}-$, která je důsledkem jejich vysoké mechanické pevnosti při statickém i dynamickém namáhání. Dále vykazují nízké tečení při dlouhodobém zatížení a použitelnost v široké škále teplot. Kvůli těmto vlastnostem se PA zařazují do tzv. konstrukčních plastů. Konstrukční plasty jsou vhodnými kandidáty pro nahrazení kovů. PA jsou velmi nasákové polymerní materiály, a proto se před samotným zpracováním musí vysušit, protože jen při určitém podílu vlhkosti PA se zachová jejich pružnost, tuhost a rázová pevnost. Ke zvýšení pevnosti se velmi často PA plní skleněnými vlákny. Dále vykazují nízký koeficient tření a nízký sklon k opotřebení. PA jsou chemicky odolné proti běžným rozpouštědlům, olejům a alkáliím. Naopak nejsou odolné vůči koncentrovaným kyselinám. Působením UV záření PA žloutnou, tudíž mají nízkou barevnou stálost. Dále vykazují dobrou odolnost vůči hoření a vynikající poměr vlastnosti versus cena. PA jsou alifatické nebo aromatické. [8–11]

Vyrábí se čtyřmi způsoby:

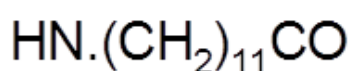
- Polykondenzací dikarboxylových kyselin a diaminů
- Polykondenzací ϵ -aminokarboxylových kyselin
- Polymerací cyklických laktanů
- Polykondenzací dichloridů aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diaminy [10]

PA jsou typické tím, že ve svém názvu obsahují číslo, které vychází z počtu atomů uhlíku obsažené v monomerní jednotce Tab. 1.

Tabulka 1 – Monomerní jednotky jednotlivých PA [10]

Název	Monomerní jednotka
polyamid 6	$\left[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} - \right]_n$
polyamid 66	$\left[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} - \right]_n$
polyamid 610	$\left[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO} - \right]_n$
polyamid 11	$\left[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO} - \right]_n$
polyamid 12	$\left[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO} - \right]_n$

1.1.1 Polyamid 12 (PA 12)



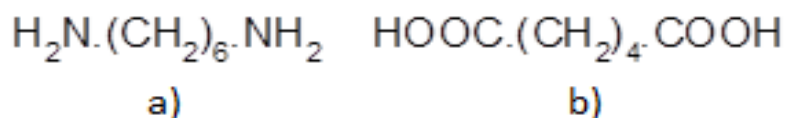
Obrázek 4 – Vzorec lauryllaktamu [10]

Monomerem pro výrobu je lauryllaktam Obr. 4. Výroba je velmi podobná jako u PA 6, liší se pouze v polymerační teplotě pro PA 6 do 260 °C a u PA 12 je to nad 260 °C.

Lauryllaktam se roztaví a rozpustí ve vodě, dále se přidá kyselina octová, která slouží jako stabilizátor polymeračního stupně. Vzniklý roztok se filtruje a poté se zahřeje v inertní atmosféře nad 260 °C v autoklávu při daném tlaku po určitou dobu. V dalším kroku se odpouští vodní pára a dochází k dopolymerování za podtlaku. Tavenina se vytlačuje v podobě pásku, který se dále granuluje.

Posledním krokem výroby je odstranění nízkomolekulárních podílů, buď to extrakcí granulátu horkou vodou nebo odpařením. [8–11]

1.1.2 Polyamid 66 (PA 66)

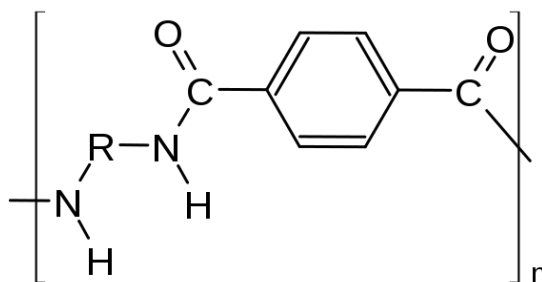


Obrázek 5 – Vzorec a) hexametylendiamin; b) kys. adipová [10]

Monomery pro výrobu PA66 jsou kyselina adipová a hexametylendiamin Obr. 5. PA 66 je nejrozšířenější typ ze všech PA, což je to dáno snadnou dostupností monomerů. Polymerace PA 66 probíhá ve dvou stupních. Podmínkou pro kvalitní polymeraci je vysoká čistota výchozích surovin. [8–11]

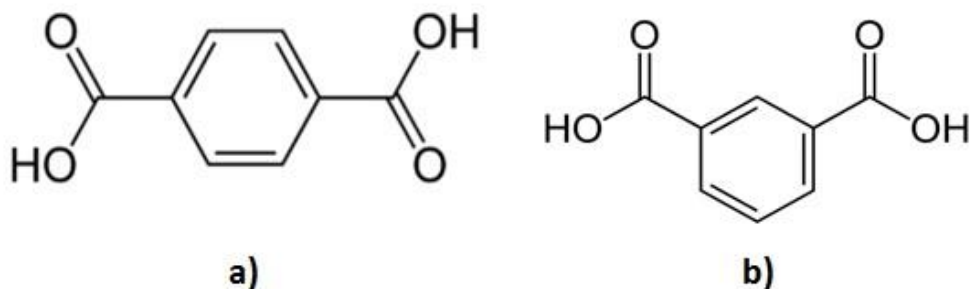
V prvním stupni vzniká nylonová sůl, smícháním kyseliny adipové spolu s hexametylendiaminem. V druhém stupni se roztok nylonové soli zahřívá na 230 °C a vytvoří se oligomery rozpustné ve vodě. Dalším ohřátím směsi až na teplotu 280 °C dojde k odstranění vody a tím je polykondenzace ukončena. Tavenina je vytlačena z reaktoru pomocí dusíku a materiál je zgranulován. Jelikož PA 66 neobsahuje žádné volné monomery, odpadá nutnost jejich odstranění. [8–11]

1.2 Polyftalamid (PPA)



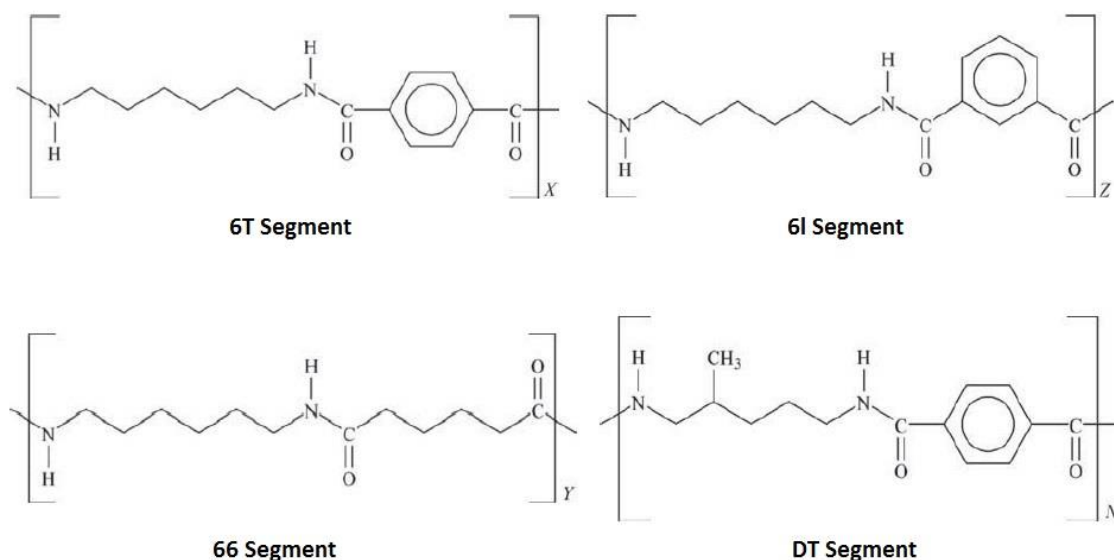
Obrázek 6 – Strukturní vzorec PPA [15]

PPA je semikrystalický polymer, který patří do skupiny PA. PPA je tvořen z dvojsytné kyseliny a diaminu Obr. 6. Zástupci dvojsytných kyselin jsou tereftalové nebo isoftalové Obr. 7, jedná se o aromatické sloučeniny, které způsobují zvýšení teplot tání a skleného přechodu. [12–14]



Obrázek 7 – Strukturální vzorce kyselin a) tereftalové; b) isoftalové [16, 17]

Struktura polymeru je dána poměrem dvojsytných kyselin a diaminu. Jejich poměr také určuje výsledné vlastnosti. PPA se skládá z několika bloků, které jsou tvořeny z dvou nebo více segmentů. Na Obr. 8 jsou znázorněny bloky, které již našly komerční využití. [12–14]



Obrázek 8 – Struktura bloků pro výrobu PPA [14]

Lepší odolnost vůči creep, cyklickému a teplotnímu namáhání, ale také i lepší chemická odolnost jsou vlastnosti, díky kterým PPA převyšuje PA. Další výhodou

PPA oproti PA je nižší navlhavost Tab. 2. Kvůli svým vlastnostem se PPA používá jako náhrada kovů, nejen ve zbrojním průmyslu, ale i v aplikacích, kde je vyžadována vysoká teplotní odolnost např. v automobilové průmyslu. PPA má velké uplatnění při výrobě komponentů do kopírek, kde některé součástky musí odolat až 200 °C. [12–14]

Tabulka 2 – Srovnání vlastností PA a PPA [18]

Vlastnosti	PA 12	PA 66	PPA
Hustota (g/cm ³)	1,01–1,04	1,13–1,16	1,18
Youngův modul (GPa)	1,4	3	3,5–3,6
Protažení při přetržení (%)	10–20	20	30
Ohybový modul (GPa)	1,2–1,3	1,3	1,2
Mez pevnosti v ohybu (MPa)	95–114	80	40
Teplota skleného přechodu (°C)	40–50	70–90	60–100
Teplota tání (°C)	170–180	225–265	250–300

2 POLYMERNÍ ADITIVA

Polymerní aditiva neboli přísady jsou nezbytnou součástí všech polymerních směsí. Čistý polymer se spolu s aditivou nazývá plast. Polymery bez přítomnosti přísad se komerčně nevyužívají. K hlavním důvodům patří špatná zpracovatelnost, nevyhovující vlastnosti, krátká životnost a vysoká cena čistého materiálu. Při překročení kritických hodnot přísad se neprojevuje pouze pozitivní vliv, ale i negativní. Což je důvod, proč se v dnešní době výzkum spíše zaměřuje na úpravu již známých polymerů na rozdíl od vývoje nových materiálů. Na trhu existuje několik typů přísad, které se dělí do několika kategorií. Ceny jednotlivých přísad závisí především na ceně výchozích chemikálií. Mnoho přísad vykazuje mnohonásobně vyšší cenu než samotný polymer, proto se taková aditiva přidávají pouze ve velmi nízkých množstvích. Naopak minerální přísady jsou levnější než polymer, a proto je jejich hlavní funkcí zlevnit plast. Mezi takové přísady patří plniva, která mohou být v organické i anorganické podobě. Další způsob dělení plniv je podle velikosti, tvaru, plochy povrchu a podle skupenství. Všechna taková aditiva ovlivňují mechanické, tepelné vlastnosti, také zpracovatelnost a nasákavost polymerní směsi. Dalším typem aditiv jsou pigmenty a barviva, jejich hlavní funkcí je modifikace vzhledu. Výchozí materiál musí dále vykazovat tepelnou a UV stabilitu, kterou zajistí stabilizátory. Pro lepší zpracovatelnost se využívají přísady v podobě nadouvadeců či změkčovadeců. Ke zvýšení houževnatosti se využívají modifikátory houževnatosti. U kompozitních materiálů jsou velmi důležitou přísadou kompatibilizátory, které zvyšují adhezi mezi plnivem a polymerní matricí.

[19–24]

2.1 Plniva

Plniva se využívají již od prvopočátku plastikářského odvětví z důvodu snížení ceny nebo k zlepšení vlastností vzniklého materiálu. Například začátkem 20. století se využívala dřevěná moučka k plnění fenol – formaldehydové pryskyřice. Plniva mohou být anorganického i organického původu. Plniva se dále dělí podle skupenství a tvaru na prášek, kapaliny, částice a vlákna. Mezi anorganická plniva se řadí minerály. Minerální plniva se získávají rozemletím přírodních nerostů. Takové typy plniv podstatně sníží cenu vzniklého plněného polymeru, ale také pozitivně ovlivní další řadu vlastností. Jako minerální plniva se používají v různých modifikacích uhličitan vápenatý, mastek, kaolin, slída. Mezi organická plniva patří již zmiňovaná dřevěná moučka nebo popílek z rýžových slupek. Dalším důležitým plnivem jsou saze, které se spíše vyskytují v gumárenském odvětví. Saze jsou víceúčelová plniva, které slouží jako barvivo, UV stabilizátor, také ovlivňují elektrické a mechanické vlastnosti. Plniva v polymerní směsi vykazují i negativní vlastnosti, jako jsou zvýšení viskozity, což vede k obtížnějšímu zpracování. Při plnění materiálu minerálními plnivými dochází ke zvyšování hustoty, protože plniva mají vyšší hustotu než samotný polymer. [19, 25–28]

2.1.1 Vlákenná plniva

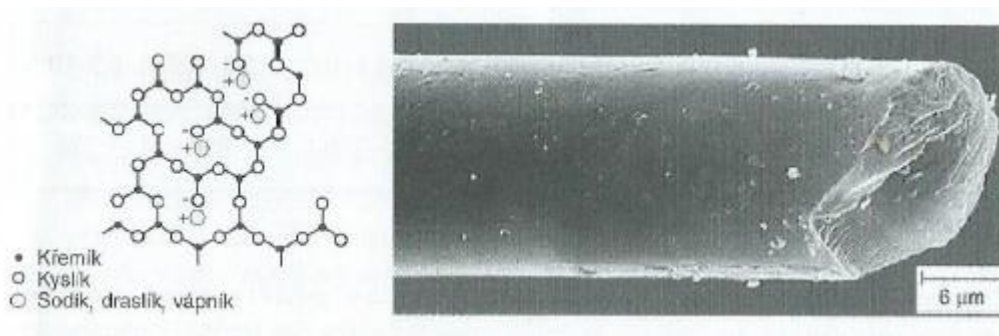
Vlákenná plniva vykazují vyztužující účinky, což znamená zvýšení mechanických vlastností, jako jsou rázová houževnatost, mez pevnosti, modul pružnosti a další mechanické charakteristiky. Tento typ plniva neslouží ke snížení ceny materiálu. Vlákenná plniva se dělí na krátká a dlouhá. Krátká vlákna mají poměr délky/tloušťky menší než 100, naopak dlouhá vlákna mají tento poměr větší než 100. Kompozity s krátkými vlákny se zpracovávají vstřikovacím nebo vytlačovacím strojem. Dlouhá vlákna se také zpracovávají vstřikováním. Vlákna jsou přítomna v matrici již před samotným zpracováním, což vede k jejich lámání, a tím se mění jejich distribuce délek. Při vytlačování se vlákna orientují ve směru vytlačování, ale po následné relaxaci dojde opět k nesymetrickému rozložení. Pouze vlákna na povrchu zůstanou orientovaná z důvodu rychlého ochlazení. Nekonečná vlákna a tkaniny vzniklé z vláken se zpracovávají ručním kladením nebo pultruzí. Vlákna jsou

vložena do formy a jsou zastříknuta polymerní matricí. Vlákniťá plniva vykazují řádově vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s matricí, proto se vlákna při namáhání méně deformují než polymer. Při namáhání dochází ke vzniku smykového napětí na rozhraní plnivo / matric, kdy vlákna musí být dokonale smočena pojivem, aby docházelo k úplnému přenosu napětí z matrice do vláken. Vlákniťá plniva se na povrchu upravují, aby se docílilo lepší adheze s matricí. [19, 25–29]

2.1.1.1 Skleněná vlákna

Skleněná vlákna vykazují pravidelný kruhový průřez o průměru 3,5–24 μm viz obr. 9. Podle rozdílné skladby skloviny se vlákna dělí do několika druhů Tab. 3. Velmi dobrými elektrickými izolanty s vysokou propustností pro záření jsou E – vlákna. Tento typ skloviny je nejčastěji využíván pro výrobu vláken a používá se převážně ve stavebnictví. Vlákna s označením R – vlákna se liší vyšším obsahem SiO_2 , Al_2O_3 a MgO . Změna ve složení skloviny udává i změnu vlastností, tento typ vláken vyazuje o 40–70 % vyšší pevnost a zvýšenou odolnost proti alkáliím. Posledním typem jsou C – vlákna, které vykazují vysokou odolnost proti útoku agresivních chemických látek, zejména kyselin. [19, 26, 28, 30, 31]

Skleněná vlákna v polymerní matrici způsobují zlepšení mechanických vlastností, zvyšují pevnost, Youngův modul. Neovlivňují jen mechanické vlastnosti, ale také jejich přítomností se zvyšuje odolnosti vůči vysokým teplotám. Přítomnost skleněných vláken v kompozitu má negativní vliv na jednotlivé části zpracovacího stroje (např. poškození šneku ve vytlačovacím stroji). [19, 26, 28, 30, 31]



Obrázek 9 – Struktura skleněného vlákna [30]

Tabulka 3 – Složení skloviny a důležité vlastnosti vláken [30]

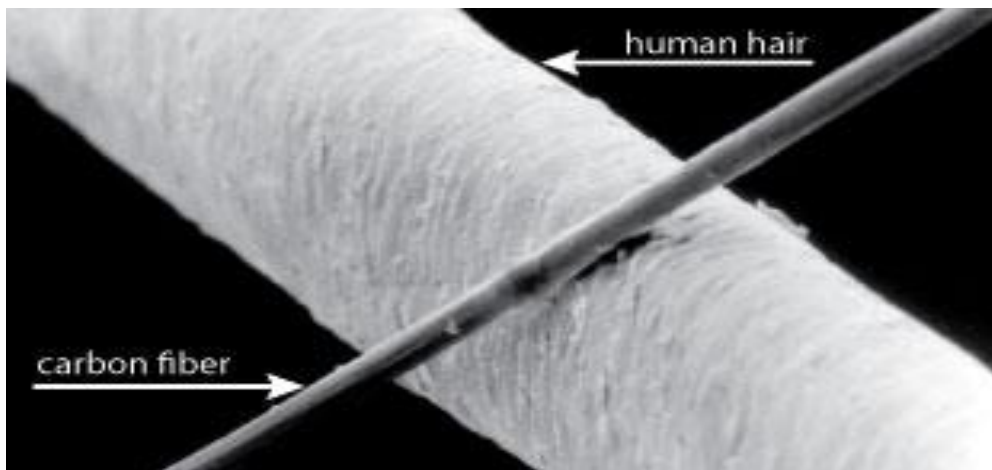
Složení skloviny (%)	E	R	C
SiO ₂	54	60	60 až 65
Al ₂ O ₃	14 až 15	25	2 až 6
CaO	-	14	14
MgO	20 až 24	3	1 až 3
B ₂ O ₃	6 až 9	< 1	2 až 7
K ₂ O	< 1	< 1	8
Na ₂ O	-	-	-
Vlastnosti			
Hustota (g/cm ³)	2,6	2,53	2,52
Mez pevnosti v tahu (N/mm ²)	3 400	4 400	2 400
E-modul (N/mm ²)	73 000	86 000	70 000
Poměrné prodloužení při přetržení (%)	< 4,8	< 4,6	< 4,8
Součinitel teplotní roztažnosti (1/K)	5,0.10 ⁻⁶	4,0.10 ⁻⁶	6,3.10 ⁻⁶
Teplota měknutí (°C)	850	980	750

2.1.1.2 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna mají průměr 5–8 μm Obr. 10. Vlákna jsou složena výhradně z atomů uhlíku, které jsou k sobě spojeny v mikroskopické krystaly a ty jsou orientovány rovnoběžně k podélné ose vlákna. Toto krystalové uspořádání způsobí extrémně vysokou pevnost a tuhost vláken při jejich tloušťce. Kladné vlastnosti vlákna vykazují až do teploty 500 °C. Za pokojové teploty jsou vlákna velmi křehká a při zpracování se jednoduše lámou. Tomuto faktu se předchází povrchovou úpravou. K této úpravě je použita směs na bázi epoxidové pryskyřice.

Jednotlivá vlákna se spřádají do příze, která je sama o sobě využita jako výztužný materiál do kompozitu. Kompozity s uhlíkovými vlákny jsou použity tam, kde je potřeba vysoká pevnost s nízkou hmotností. Uhlíková vlákna vykazují nižší tažnost než skleněná. [19, 26, 30, 33–35]

Uhlíková vlákna vykazují vysokou pevnost a modul pružnosti v tahu. Dále vykazují dobrou odolnost vůči kyselinám, zásadám a rozpouštědlům. Kompozity s uhlíkovými vlákny jsou využity ve větrných turbínách, automobilech, sportovních potřebách a v mnoha dalších aplikacích. Kompozity obsahující uhlíková vlákna se zpracovávají nejen běžnými technologiemi, ale také i pultruzí či lisování prepregů. [19, 26, 30, 33–35]



Obrázek 10 - Srovnání tloušťky uhlíkového vlákna s lidským vlasem [33]

Uhlíková vlákna se dělí podle vlastností na:

- a) Vysoce pevná vlákna (vlákna HS) s tažností 1,7–2,4 %, pevností v tahu 4–7 GPa a s modulem pružnosti 230–250 GPa.
- b) Vlákna s vysokým modulem pružnosti (vlákna HM) s tažností 0,4–0,7 %, pevností v tahu 1,9–3,6 GPa a s modulem pružnosti 350–540 GPa.
- c) Vlákna se středním modulem pružnosti (vlákna IM) s tažností 1,3–1,6 %, pevností v tahu 3–4 GPa a s modulem pružnosti 230–300 GPa.
- d) Vlákna s extrémně vysokým modulem pružnosti (vlákna SHM) s modulem pružnosti v tahu 500–1 000 GPa. [19, 35]

2.1.1.3 Polymerní vlákna

- Polypropylenová vlákna

Vlákna s nejnižší hustotou $0,9 \text{ kg/m}^3$. PP vlákna se vyrábí vytlačováním z taveniny nebo řezáním monoaxiálně orientované fólie. Vzniklá vlákna jsou poměrně levná, mohou být dlouhá i krátká, ale vykazují slabou adhezi k polymerní matici z důvodu nízké teploty tání. Hlavní uplatnění je u cementových výrobků pro zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin. [19, 21, 26, 30]

- Polyetylenová vlákna

Vlákna s hustotou $0,97 \text{ kg/m}^3$, která se vyrábí zvlákňováním z taveniny. Jednotlivá vlákna jsou podrobena značnému protažení, které způsobí vyšší stupeň orientace a tím i vyšší modul pružnosti a střední pevnost v tahu. Změnou při výrobě UHMWPE vláken je, že 1–2 % roztok PE je dávkován do zvlákňovací trysky. Jednotlivá vlákna pokračují do chladicí lázně, protože obsahují velké množství rozpouštědla, je nutné jejich odpaření v peci. Tato vlákna vykazují vysoké moduly pružnosti a vysoké pevnosti v tahu. Hlavní nevýhodou PE vláken je nízká teplota tání a špatná adheze k matici, nutnost povrchové úpravy. PE vlákna spolu se skleněnými či uhlíkovými vlákny tvoří tkaniny, které poté slouží jako výztuž pro nenasycené polyesterové pryskyřice. Přítomnost těchto tkanin způsobí zvýšení rázové houževnatosti. [19, 21, 26, 30]

- Polyamidová vlákna

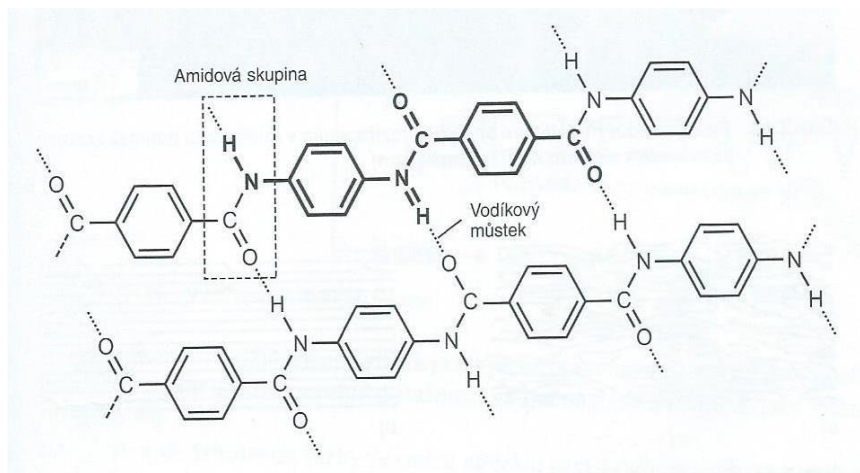
PA jsou lineární alifatické polymery. Mezi nejznámější patří PA 6 a PA 66. PA 6 se připravuje z ϵ -kaprolaktamu, zatímco PA 66 z hexametylendiaminu a kyseliny adipové. PA vlákna vykazují vysokou pevnost v tahu, výbornou houževnatost

a střední moduly pružnosti. Teplota tání PA 6 je $225 \text{ }^\circ\text{C}$ a pro PA 66 je $265 \text{ }^\circ\text{C}$. Tepelná degradace je více závažná u PA 66, protože vyšší teploty při zvlákňování vedou ke zvýšené tendenci PA se síťovat. PA vlákna se používají

jako kordy do pneumatik pro letadla a vysoce zatěžované pneumatiky. U pneumatik pro osobní auta se kvůli vysoké ceně PA vláken spíše používají polyesterová vlákna. [19, 21, 26, 30]

- Aramidová vlákna

Název aramidová vlákna vznikl ze sousloví aromatický amid. Aramid patří mezi lineární organické polymery. Aramidová vlákna jsou tvořena aromatickými benzenovými kruhy, které jsou propojeny amidovou skupinou. Struktura aromatického polyamidu je stabilizována vodíkovými můstky, které napomáhají k docílení výsledných vlastností Obr. 11. Termoplasty i termosety s aramidovými vlákny se používají pro výrobu dílů, které jsou podrobeny vysokému tření, dále pro výrobu těsnění. [19, 21, 26, 30]



Obrázek 11 – Struktura aromatického polyamidu [30]

Aramidová vlákna vykazují vysokou pevnost a tuhost. Vlákna jsou anizotropní, což znamená, že měřené vlastnosti se liší ve směru namáhání od vlastností při namáhání v příčném směru. Vlákna se rozdělují podle hodnot modulu pružnosti a tažnosti Tab. 4. [19, 21, 26, 30]

Tabulka 4 – Vlastnosti aramidových vláken o průměru 12 μm [30]

Vlastnosti	Vysokotažný	S vysokou tuhostí	Utratuhy
Hustota (g/cm^3)	1,45	1,45	1,45
E-modul v tahu (N/cm^2)	80 000	131 000	186 000
Mez pevnosti v tahu (N/cm^2)	3 600	3 800	3 400
Tažnost (%)	4,0	2,8	2,0

2.1.2 Částicová plniva

Částicová plniva jsou organického i anorganického původu. Mezi anorganická plniva patří mikromleté minerály a organické plnivo je například dřevěná moučka. Jednotlivé částice mají větší tvarovou stálost, větší tepelnou vodivost a menší roztažnost než polymer. Jednou z hlavních funkcí částicových plniv je zvýšení tuhosti materiálu, modifikace vlastností, snížení ceny. Tvar a velikost částic ovlivňují jednotlivé vlastnosti. Velikost jednotlivých částic je 1–10 μm . Částice jsou kulovité, destičkovité a jehličkovité. Kulovité částice neovlivňují viskozitu neboli odpor vůči toku. Naopak destičkovité částice velmi zvyšují viskozitu, proto je jejich množství při plnění limitováno maximálně 200 dílů na 100 dílů polymeru. Plniva se povrchově upravují, aby se předešlo k aglomeraci. Plniva obsahují nečistoty, které ovlivňují vlastnosti. Tyto nečistoty nebo i samotná plniva mohou způsobit změnu hustoty, barvy a dalších vlastností. [19, 26, 28, 30]

2.1.2.1 Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý – CaCO_3 se v přírodě vyskytuje v několika nerostech a horninách (kalcit, křída, mramor, vápenec...). Přírodní uhličitan vápenatý se získává namletím těchto hornin, čímž vzniká bílý prášek Obr. 12. CaCO_3 patří k nejpoužívanějšímu anorganickému plnivu, kvůli jeho velké variabilitě se dá použít do mnoha polymerů. Jeho spotřeba je okolo 6 milionu tun ročně. Hlavním úkolem tohoto plniva je snížení konečné ceny výsledného plastu, ale ovlivňuje také mechanické vlastnosti, u polyvinylchloridu (PVC) mohou sloužit jako retardéry hoření, u PP ke zvýšení rázové houževnatosti. Uhličitan vápenatý se dělí na přírodní nebo syntetický typ a podle stupně čistoty, barvy a velikosti krystalů. [19, 26, 28]



Obrázek 12 – Uhličitan vápenatý [36]

2.1.2.2 Mastek

Mastek – $Mg_3Si_4O_{14}(OH)_2$ také známý jako vodný křemičitan hořečnatý. Jedná se o nejměkčí minerál. Mletím je získán bílý prášek Obr. 13, který je nejvíce využíván pro modifikaci PP. Tímto plněním dochází ke snížení ceny, ke snížení napětí na mezi kluzu, ke zvýšení E modulu a zlepšuje rozměrovou stabilitu. Mastek v PP matrici vykazuje dobrou orientaci destiček při vstřikování. Množství plniva se nejčastěji pohybuje okolo 40 hm. %.[19, 26, 28]



Obrázek 13 – Mastek [37]

2.1.2.3 Kaolin

Je získán mletím z minerálu kaolinitu Obr. 14. Tvar jednotlivých částic kaolinu je šupinkovitý. Je využíván u materiálu tam, kde je potřeba vyšší tepelná a chemická odolnost, rozměrová stálost a vyvážený poměr tuhosti a houževnatosti. Kaolin zvyšuje rázovou houževnatost vstřikovaných polyamidových dílů. Používá se také jako posypový prášek k zabránění slepování jednotlivých fólií. Částice kaolinu se povrchově upravují kvůli zlepšení kompatibility. K tomuto kroku se využívá silan nebo stearát. [19, 26, 28]



Obrázek 14 – Kaolin [38]

2.1.2.4 Dřevěná moučka

Dřevěná moučka je rozdrcené dřevo nejčastěji z tvrdých listnatých stromů Obr. 15. Jedná se o biodegradabilní a obnovitelný zdroj. Dřevěná moučka je využívána pro plnění materiálu z důvodu, že je levná, dostupná a má nízkou hustotu. Další důvody využití jsou estetické vlastnosti, polymer plněný dřevěnou moučkou vypadá jako dřevo. Tohoto se využívá při výrobě nábytku, interiérových částí automobilů. Hlavní nevýhody dřevěné moučky jsou citlivost na vlhkost a nutnost použití kompatibilizátoru pro dosažení dostatečné adheze mezi polymerem a dřevěnou moučkou. Dřevěná moučka se využívá pro plnění převážně termosetů, ale také pro plnění polypropylenu. [19]



Obrázek 15 – Dřevěná drť [39]

2.1.2.5 Duté kuličky

Plnivo v podobě plných částic se nejčastěji využívá ke zvýšení hmotnosti materiálu. Není tomu tak při použití dutých kuliček Obr. 16. Duté kuličky jsou vyrobeny ze skla, ale také jsou keramické či uhlíkové. Skleněné duté kuličky se vyrábí z borosilikátového skla při ohřevu spolu s nadouvadlem. Jako vedlejší produkt při spalování uhlí se získávají keramické mikrobalónky. Uhlíkové kuličky se vyrábějí při zahřívání vhodných organických materiálů. Materiál z čeho jsou vyrobeny, tloušťka stěny v optimálním rozmezí 0,4 až 1,5 μm a objem kuliček jsou faktory, které určují funkčnost a výsledné vlastnosti při plnění daným plnivem. Při využití dutých kuliček o malé tloušťce stěny dochází k jejich popraskání, což způsobí zvýšení hustoty a větší opotřebení výrobních přístrojů. [19]



Obrázek 16 – Skleněné kuličky [40]

2.2 Kompatibilizátory

Hlavní funkce těchto aditiv je zvýšení adheze mezi plnivem a polymerní maticí v kompozitním prvku. Kompozitním prvkem se rozumí materiál, který je složen ze dvou nebo více různých složek. Bez použití kompatibilizátoru je špatná adheze mezi maticí a plnivem, a tím nedochází k zlepšení vlastností. Jednotlivé složky nejsou chemicky vázány. Nejběžnějším kompatibilizátorem jsou organosilany, pro částicová plniva se používají zirkonáty a titanáty. [19, 20, 38, 41, 42]

Organosilany se nejvíce používají pro skleněná vlákna, kde slouží k umožnění přenosu napětí. Na vlákna se aplikují v podobě tenké vrstvičky před začleněním do matrice. Podmínkou pro vhodný typ kompatibilizátoru je, že musí obsahovat

funkční skupinu, která je reaktivní s polymerní matricí a zároveň i s plnivem. Ne všechny polymery mají ve své struktuře potřebnou reaktivní skupinu (např. polyolefiny). Proto se polyolefiny musí při polymeraci roubovat malein anhydridem. Další typ kompatibilizátoru, který je na bázi polyvinylacetátu, se používá ke sloučení jemných vláken v silnější. [19, 20, 38, 41, 42]

Titanáty a zirkonáty jsou kompatibilizátory, které jsou vhodné pro částicová plniva. Hlavním úkolem kompatibilizátorů je zabránit aglomeraci plniva, což ovlivňuje reologii a mechanické vlastnosti. Pokud se jedná o plnivo, které má pouze funkci zlevnit materiál, tak přítomnost kompatibilizátoru není žádoucí. Titanáty mají všestranné využití pro minerály, pigmenty, saze. [19, 20, 38, 41, 42]

2.3 Pigmenty a barviva

Hlavním úkolem těchto typů aditiv je změnit barvu daného výrobku. Kromě barevného efektu pigmenty ovlivňují mechanické vlastnosti a podílí se na snížení schopnosti degradace při stárnutí materiálu. Možnosti změnit barvu polymerních směsí se velmi využívá v mnoha odvětvích. Změna barvy je docílena pomocí barviv a pigmentů. Jsou dvě metody zakomponování těchto aditiv do materiálu. První možností je doladění barevného odstínu přímo od výrobce granulátu. Druhou možností je přidávat pigment či barviva ručně nebo pomocí dávkovače do materiálu v natur verzi před samotným zpracovatelským procesem. Barviva jsou rozpustná v polymerní matrici na rozdíl od pigmentů. [19, 20, 22, 29, 43, 44]

Existují čtyři metody pro barvení polymerů:

- Nanášení tenkého povlaku na povrch materiálu.
- Povrchové zbarvení.
- Zavedení barvicích skupin do polymerních řetězců.
- Masivní zbarvení. [19, 20, 22, 29, 43, 44]

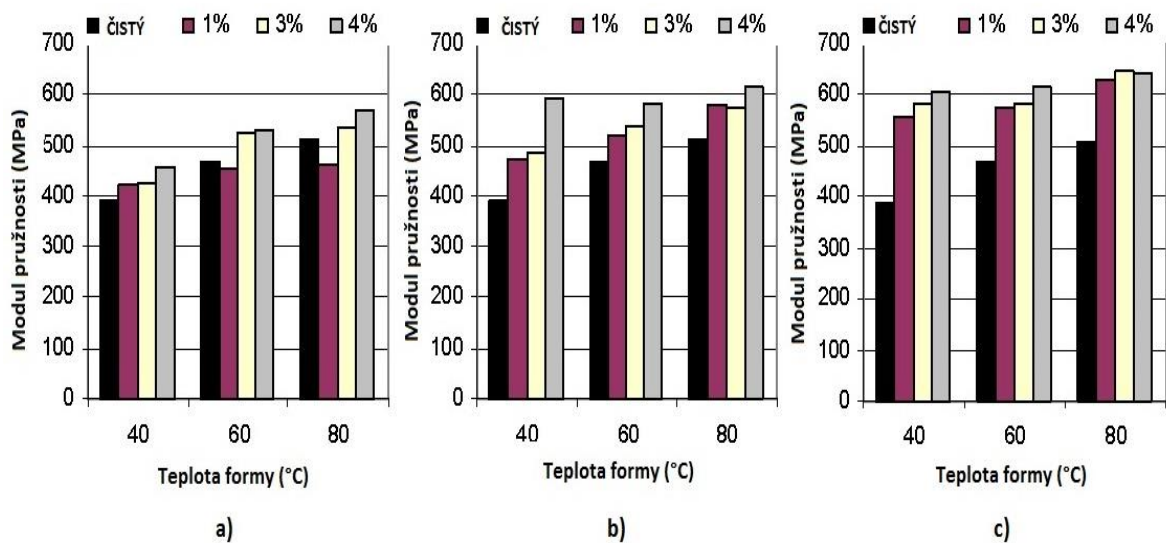
2.3.1 Pigmenty

Pigmenty se vyskytují ve formách:

- Suchých barviv
- Upravených suchých barviv
- Pigmentových disperzí
- Barvivových koncentrátů

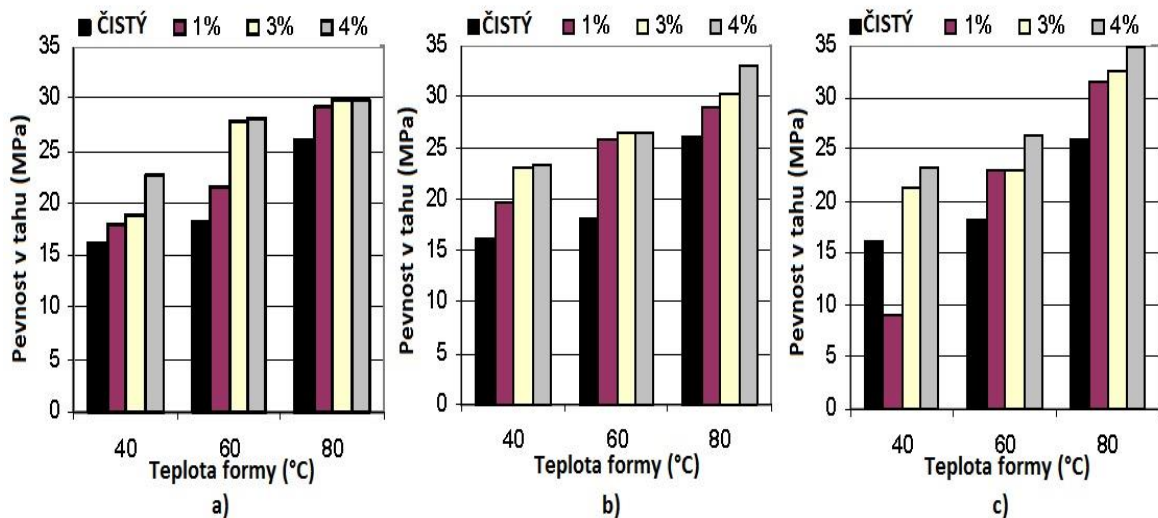
Pigmenty musí mít dále dostatečnou barvicí sílu, krycí schopnost, světlostabilitu a vůbec odolnost a stabilitu vůči okolním vlivům. Pigmenty jsou anorganického i organického typu. Negativní vlastnost pigmentů je jejich migrace, která nastává, je-li pigment částečně rozpustný v polymeru nebo v použitém plastifikátoru. K migraci pigmentu patří dva pojmy. Prvním pojmem je krvácení, což je difuzní pochod pigmentu zevnitř polymerní matrice k povrchu a uvolnění pigmentu. Druhým pojmem je vykvétání. Jedná se zase o difuzi pigmentu, který tzv. vykvétá a usazuje se na povrchu. [19, 43–45]

Modifikací jednotlivých materiálů se experimentálně zjistilo, že přidavkem pigmentu se ovlivní nejen barva, ale i mechanické vlastnosti, například při modifikaci PP. Normované vzorky byly vyrobeny pomocí vstřikovacího stroje ve třech barevných variantách při různých koncentracích pigmentu. Vzorky obsahující různé koncentrace pigmentu byly porovnány se vzorky neobsahující pigment. Pigmenty měly modrý, zelený a bílý odstín. Modrý a zelený pigment je na bázi ftalokyaninů, zatímco bílý je ve formě oxidu titaničitého (TiO_2). Anorganické pigmenty jako je TiO_2 v polymerní směsi ovlivňují četnost a růst sférolitů. Krystalinita a teplota formy ovlivňují mechanické vlastnosti, což vychází ze studie, kterou v roce 2002 prováděli P. R. Hanna et al. Vzorky byly podrobeny tahovým zkouškám při rychlosti posunu čelistí 50 mm/min a z dané studie vychází, že přidavkem pigmentů dochází ke zvýšení modulu pružnosti. Vliv teploty, typu a koncentrace pigmentu na modulu pružnosti je znázorněn na Obr. 17. [46]



Obrázek 17 – Závislost modulu pružnosti na teplotě formy [46]

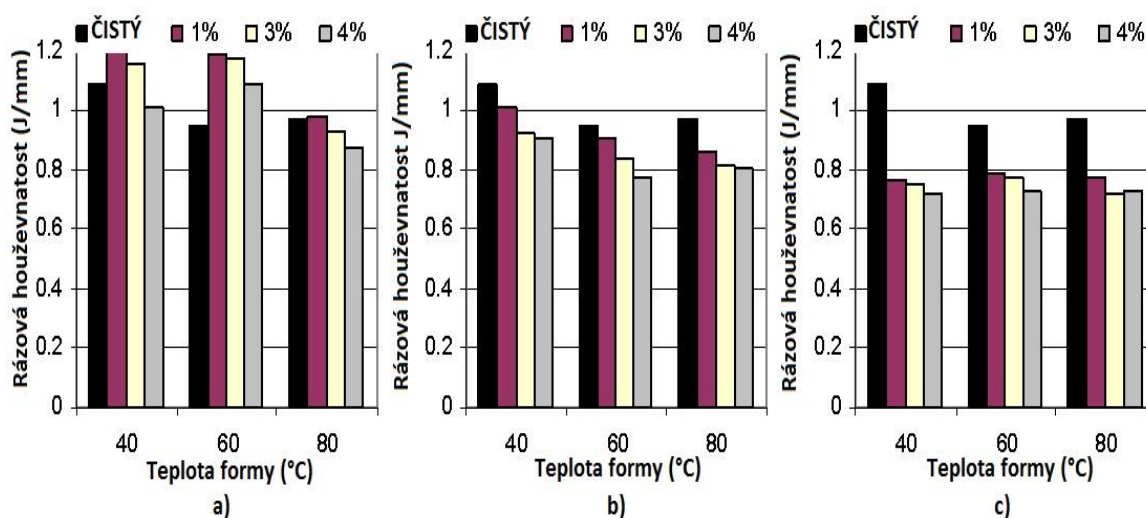
Pro pigmenty a) bílý; b) zelený; c) modrý



Obrázek 18 – Závislost pevnosti v tahu na teplotě formy [46]

Pro pigmenty a) bílý; b) zelený; c) modrý

Na Obr. 18 lze rozpoznat, že vlivem vyšší koncentrace pigmentu a vyšší teploty formy dochází ke zvýšení pevnosti v tahu. Analýzou vzorků bylo prokázáno, že vzorky obarvené modrým a zeleným pigmentem vykazují vyšší modul. Bílý pigment při nižší teplotě formy nejvíce zlepšuje rázovou houževnatost Obr. 19. [46]



Obrázek 19 – Závislost rázové houževnatosti na teplotě formy [46]

Pro pigmenty a) bílý; b) zelený; c) modrý

2.3.1.1 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou přírodní i syntetické. Nejčastěji jsou v podobě oxidů a sulfidů kovů, sloučenin kadmia, rtuti a dalších. Anorganické pigmenty se snadno dispergují v polymerech. Anorganické pigmenty mají vyšší hustotu než organické, ale mají nižší barvicí sílu a menší škálu barev. Vykazují dobrou krycí schopnost. Tento typ pigmentů lépe odolává světlu a chemickému působení než pigmenty organické. Také jsou levnější a trvanlivější. [19, 43, 44, 47]

○ Titanová běloba

Neboli oxid titaničitý TiO_2 patří mezi bílé pigmenty Obr. 20. Oxid titaničitý se vyskytuje v několika modifikacích, v podobě pigmentu se nejvíce uplatňuje anatas a rutil. Titanová běloba vykazuje vysokou krycí schopnost, která je největší mezi bílými pigmenty. I po finanční stránce je dostupný. Kvůli odolnosti vůči kyselinám a zásadám se používá pro výrobu chemicky odolných nátěrů. Titanová běloba dále vykazuje vyjasňovací schopnost, a také se chová jako tepelný stabilizátor. Oxid titaničitý je používán jako plnivo do papíru. Účinnost této přísady závisí na typu a kvalitě TiO_2 . [19, 43, 44, 47]



Obrázek 20 – Oxid titaničitý [48]

- Oxidy železa

Pigmenty v podobě hydratovaných a nehydratovaných oxidů trojmocného železa se používaly již ve starší době kamenné. Oxidy železa jsou přírodní a syntetické. Více se využívají pigmenty vyrobené synteticky, kvůli zrnitosti. Rozklad soli železa nebo redukce organických sloučenin železem jsou postupy pro výrobu syntetických oxidů železa. Konečná barva pigmentu závisí na stupni hydratace. Tmavě hnědočervený odstín vykazuje bezvodý oxid Obr. 21 a), naopak plně hydratovaný oxid má žlutý odstín Obr. 21 b). Pigmenty na bázi oxidů železa jsou velmi stálé, mají vysokou krycí schopnost, ale nedosahují takové intenzity a lesku jako ostatní pigmenty. Používají se pro výrobu barev, nátěrových hmot a smaltů. [19, 43, 44, 47]



Obrázek 21 – Oxidy železa: a) bezvodý; b) zcela hydratovaný [49]

- Smíšené oxidy kovů

Pigmenty tohoto typu jsou na bázi oxidů kovů, jako jsou chrom, nikl, antimon, kobalt a další. Jsou charakteristické dobrou tepelnou stabilitou, chemickou odolností. Dále mají dobrou světelnou stálost, dobrou rozpustnost. Původní využití pigmentů bylo převážně při výrobě keramiky. Nevýhodou značné části těchto typů pigmentů je přítomnost podstatného množství antimonu. Antimon patří mezi těžké kovy, a proto pigmenty obsahující antimon jsou nahrazeny jinými, které mají ale vyšší cenu. Další nevýhodou je jejich malá vybarvovací schopnost. [19, 43, 44, 47]

Mezi pigmenty typu smíšené oxidy kovů patří:

- Kobaltová modř ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) Obr. 22
- Kobaltová zeleň (CoCr_2O_4)
- Niklová žluť (NiTiO_3)
- Chromová čern ($\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [19]
-



Obrázek 22 – Kobaltová zeleň a modř [50, 51]

- Sulfidy kovů

Z této skupiny pigmentů jsou nejpoužívanější sulfidy zinku a kadmia.

Sulfid zinečnatý ZnS je pigment bílé barvy. ZnS vykazuje poloviční vybarvovací schopnost ve srovnání s TiO_2 . Výhodou ZnS je možnost použití u materiálů,

kteřé jsou plněné sklem. Sulfid zinečnatý není tak tvrdý jako oxid titaničitý, a proto skleněnou výztuž neobrušuje. ZnS má dále schopnost fosforescence.

Kadmiová žluť CdS má žluto-oranžovou barvu. Tento pigment vykazuje tepelnou stálost, stálobarevnost, odolnost vůči světlu. Modifikací zinkem je možnost získat citronový odstín. Další barevné odstíny se získají částečnou nebo úplnou náhradou síry selenem. Po úplné náhradě vzniká CdSe, který odpovídá červenému odstínu. I tento pigment vykazuje vynikající tepelnou stabilitu, odolnost vůči zásadám a rozpouštědlům. Kadmium patří mezi těžké kovy, proto pigmenty obsahující kadmium jsou nahrazovány organickými pigmenty. Pigmenty tohoto typu se tedy využívají převážně v technických aplikacích. [19, 43, 44, 47]

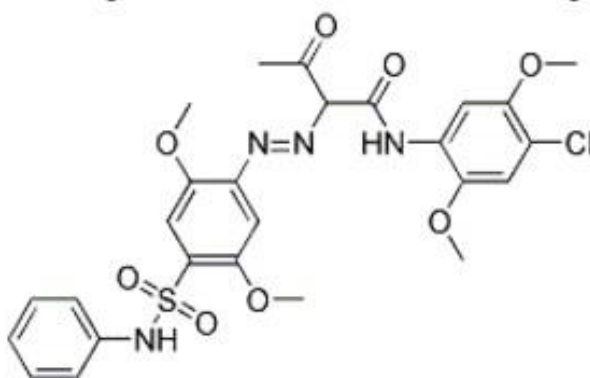
2.3.1.2 Organické pigmenty

Hlavní využití organických pigmentů je náhrada anorganických pigmentů, které ve své struktuře obsahují těžké kovy (např. kadmium). Organické pigmenty jsou syntetického původu. Ve srovnání s anorganickými vykazují organické pigmenty 10 až 20x větší vybarvovací schopnost při totožném množství. Tato skutečnost je daná tím, že částice organických pigmentů jsou menší, řádově kolem 0,05 μm. Dále mají menší hustotu, některé typy jsou méně světlostálé, mají menší stálost vůči chemikáliím. V organických rozpouštědlech dochází k jevu, tzv. krvácení. Krvácení je velmi časté u materiálů, které jsou obarveny těmito pigmenty. Nevýhodou je možná reaktivita se samotným polymerem, organické pigmenty velmi často obsahují ve své struktuře reaktivní C=O skupinu. Dalšími negativy organických pigmentů je špatná dispergace v polymerní matrici, a také vyšší cena ve srovnání s anorganickými pigmenty. Mezi hlavní skupiny organických pigmentů patří: [19, 43, 44, 47]

- Azo pigmenty

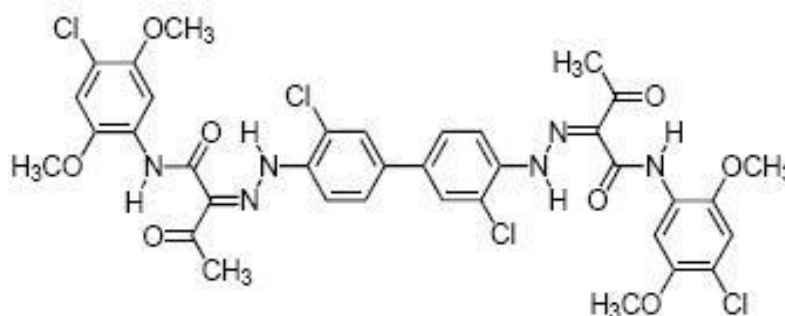
Pigmenty obsahující ve své struktuře jednu nebo více azo skupin (-N=N-). Žlutá, oranžová a červená jsou nejtypičtější barvy toho typu pigmentu. Monoazo pigmenty mají omezené použití při barvení polymerů. Z důvodu, že jednotlivé částice pigmentu jsou náchylné k migraci. K eliminaci tohoto jevu je předcházeno začleněním kovových iontů nebo zavedením funkční skupiny. Funkční skupiny zvyšují mezimolekulární interakce, a tím je snížena

rozpustnost daného pigmentu. Monoazo pigment žlutý 97 Obr. 23 je pigment s vysokou molekulovou hmotností a používá se k barvení PS, PP a tvrdého PVC. [19, 43, 44, 47]



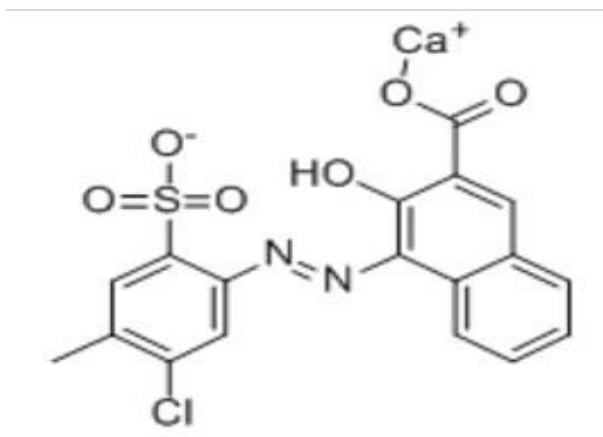
Obrázek 23 – Strukturální vzorec pigmentu žlutý 97 [52]

Nejdůležitější žlutý diazo pigment je žlutý 83 Obr. 24 vykazuje nižší světlostálost, ale nemigruje, na rozdíl od monoazo pigmentů. Používá se při barvení PP, PE a měkkého PVC. [19]



Obrázek 24 – Strukturální vzorec pigmentu žlutý 83 [53]

Metalizované azo pigmenty vykazují červené zbarvení. Jsou azo sloučeniny modifikované kovovým iontem. Tyto pigmenty nemigrují a používají se u termoplastů. Mezi tyto pigmenty například patří červený 48.2 Obr. 25. [19]



Obrázek 25 – Strukturní vzorec pigmentu červený 48.2 [54]

- Ftalokyaniny

Tyto pigmenty vykazují výbornou tepelnou stabilitu, jsou odolné vůči chemikáliím a rozpouštědlům, světlostálé a finančně přijatelné. Ftalokyaniny jsou velmi málo rozpustné, proto je při aplikaci nutné použít předdispergovanou finální formu. Pigmenty toho typu vykazují zelené a modré zbarvení. Nejvýznamnější zástupcem je ftalokyanin měďi, který se vyskytuje ve dvou formách α a stabilnější β . Při modifikaci ftalokyaniny chlorem vzniká modro-zelené zbarvení, při modifikaci bromem vzniká žluto-zelené zbarvení. [19]

- Perylenové pigmenty

Výborná tepelná stabilita a světlostálost patří mezi pozitivní vlastnosti těchto pigmentů. Negativa je jejich těžká dispergovatelnost a vysoká cena. Používají se pro barvení termoplastů, převážně polyamidu a polypropylenu. Perylenové pigmenty vykazují červené odstíny. [19]

2.3.2 Barviva

Barviva jsou organického původu a při zpracování rozpustné v polymerní matrici. Kvůli tomuto jevu odpadá problém s dispergací. Zásadní problém u polyolefinů při použití barviv je jejich velmi špatná rozpustnost v polymerní matrici. Hlavní požadavky pro kvalitní a využívaná barviva jsou transparentnost, vysoká vybarvovací schopnost a světlostálost. Barviva ve srovnání s pigmenty mají vyšší

cenu. Přítomnost barviv v polymerní směsi mají i negativní vliv. Mohou sloužit jako změkčovadla, dále mohou redukovat tepelnou stálost. A největší problém nastává, když barviva reagují s polymerem, tento jev podporuje degradaci výsledného materiálu. Barviva se rozdělují do dvou hlavních skupin. [19]

Prvním typem jsou antrachinony – tato barviva jsou transparentní a světlostálá. Poskytují celou barevnostní škálu, ale mají tendenci k migraci. Odstíny žluté a červené mají nižší tepelnou stabilitu, proto se nehodí pro plasty, které se zpracovávají při 250–280 °C. Lepší termostabilitu vykazují fialové a modré odstíny. [19]

Druhým typem jsou perinony, které mají dobrou tepelnou stabilitu, kvůli tomu se používají pro technické plasty (např. pro kryty automobilových světel). [19]

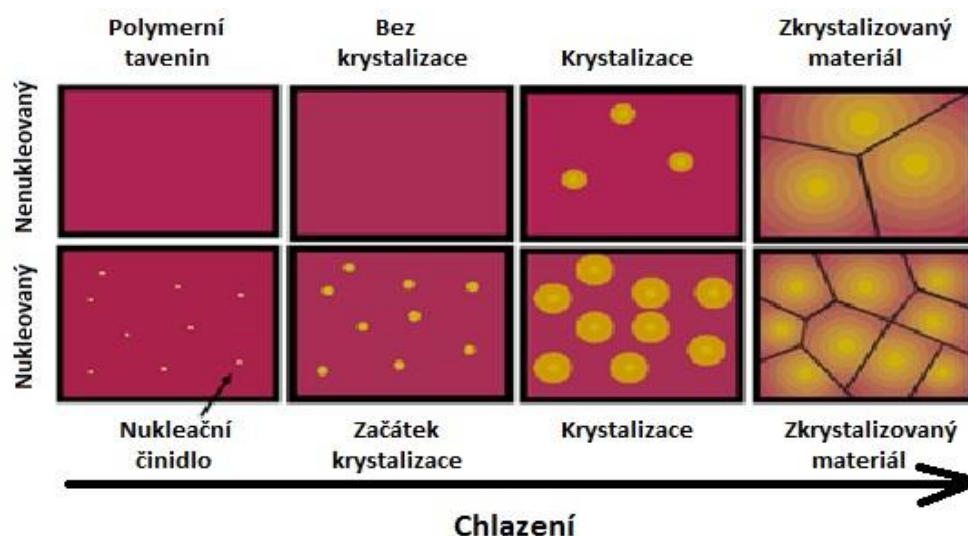
2.4 Nukleační činidla

Hlavním úkolem těchto aditiv je úprava nadmolekulární struktury semikrystalických polymerů. Úpravou struktury dochází ke změně fyzikálních a mechanických vlastností. Struktura polymeru ovlivňuje vlastnosti při zpracování a v průběhu jeho životnosti. Nukleační činidla jsou látky, které tvoří nukleační zárodky pro růst krystalů v tavenině. Jsou tři typy nukleačních činidel:

- a) konvenční nukleační činidla – nejstarší typ, např. soli aromatických karboxylových kyselin;
- b) pokročilá nukleační činidla – vyšší účinnost než první typ, zástupcem jsou fosfátové soli;
- c) hyper nukleační činidla – nejnovější typ, umožňují zrychlení zpracovatelských procesů, kompatibilita s jinými aditivy.

Nukleace je proces, při kterém se molekuly taveniny začínají uspořádávat do klastrů. Tyto klastry jsou při daných podmínkách stabilní a slouží jako nukleační zárodky. Nukleace je homogenní nebo heterogenní. Při homogenní nukleaci není docíleno stálých vlastností z důvodu, že se krystalické útvary objevují v čase a v prostoru nahodile s různorodou velikostí. Naopak heterogenní nukleace

poskytuje krystalické útvary o stejné velikosti, protože jsou nukleační zárodky obsaženy už před krystalizací a sférolity rostou současně Obr. 26. [55]



Obrázek 26 – Porovnání homo a heterogenní nukleace při krystalizaci [55]

Při krystalizaci vznikají pevné krystaly z roztoku nebo taveniny. Krystalizace se skládá ze dvou kroků, již zmiňovaná nukleace, což znamená vznik nukleačních zárodků a samotný růst krystalických útvarů ve všech směrech v závislosti na vnějších podmínkách. Pravidelná molekulární struktura, pohyblivost makromolekul a dostatečná krystalizační teplota jsou předpoklady pro krystalizaci. Rychlost krystalizace je dána rychlostí nukleace a růstu. [19, 55]

Zjasňovací činidla jsou zvláštní typ nukleačních činidel, které způsobí průhlednost polymerů. Redukují velikost krystalů, což umožní, že se procházející světlo neláme. Všechna zjasňovací činidla jsou současně i nukleačními činidly, ale naopak to neplatí. [19, 55]

2.5 Stabilizátory

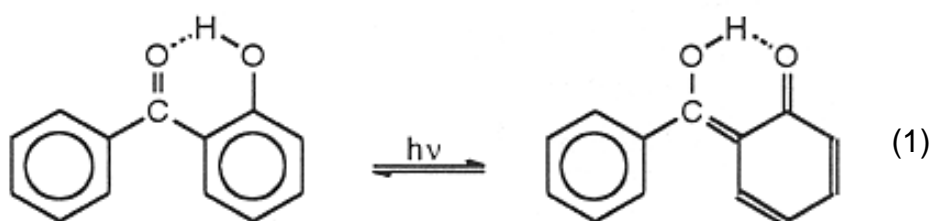
Hlavní funkcí těchto aditiv je stabilizovat polymerní směs. Stabilizováním směsi je oddálena samotná degradace. Degradace materiálu je doprovázena změnou barvy, mechanických vlastností a vzniku defektů (např. popraskání povrchu). Materiály při využívání podléhají několika faktorům- fyzikálním, chemickým a biologickým. Mezi fyzikální faktory patří změny teplot, mechanické namáhání a UV záření. Kyselá dešť, chemikálie, oxidace a vlhkost jsou chemické faktory. Biologické faktory jsou mikroorganismy a útoky živých organismů. [19, 20, 56–58]

Mezi nejvíce problematické živé organismy patří hlodavci. Zatím není vyvinuta žádná stabilizační metoda, která by přímo chránila všechny materiály vůči poškození hlodavců. Materiály napadené hlodavci vykazují mechanické poškození, které je zapříčiněno jejich chrupem, který má výbornou odolnost vůči oděru. Je prokázáno, že krysy a potkani se dokáží prokousat i betonem. Hlodavci páchají škody ve všech odvětvích, tudíž je zapotřebí stabilizovat polymerní materiály. Stabilizátor nesmí být toxický pro člověka, ztrácet schopnost odpuzovat hlodavce během své životnosti a ovlivňovat vlastnosti samotného materiálu. Účinným repelentem vůči hlodavcům je kyselina dimetyldithio-kabamátová. Má nízkou toxicitu pro člověka, při jejím použití je funkčnost odpuzování hlodavců po dobu 12 měsíců, a tím se míra poškození povrchů rapidně snižuje. Další repelenty, které vykazují dobrou účinnost, jsou soli zinku a vůbec nejvyšší účinnost vykazují organické sloučeniny cínu. [59, 60]

Od toho se odvíjí i požadavek trhu na kompozitní prvky, které jsou součástí palných zbraní. Ke zvýšení odolnosti vůči hlodavcům se používají kompozity plněné sklem. Podobný problém nastává i u stabilizace izolace kabelů, které jsou zakopané pod půdou. Inovací pro jejich izolaci je kopolymer EEA, což je PE s kyselinou akrylovou. Kopolymer dokonale obalí kovový drát, který chrání, a tím je dodržena jeho funkčnost. Každé faktory jsou eliminovány příslušnými aditivami. [19, 20, 56–60]

2.5.1 UV absorběry

UV absorběry již podle názvu absorbují UV záření, které poté redukuje. Na funkčnosti UV absorběru nezáleží chemická struktura materiálu. Funkčnost daného UV absorběru je pro rozdílné materiály stejná. UV absorběry obsahují ve své struktuře dvojnou vazbu (keto–forma), při absorpci UV záření se látka přemění na enol–formu a dojde k disipaci tepla do matrice a UV absorběr se opět přemění na keto–formu Obr. 27. Pokud není UV absorběr obsažen v polymerní směsi je větší riziko fotodegradace, která způsobuje praskání, drolení, barevné změny a snížení mechanických vlastností. [19, 56–58]



Obrázek 27 – Schéma funkčnosti UV absorbéru [19]

2.5.2 Antioxidanty

Hlavním úkolem těchto aditiv je omezit aktivitu kyslíkových radikálů. Antioxidanty omezují jejich potenciální vznik nebo je mění na méně reaktivní. Tyto vlastnosti zamezují degradační pochody v materiálu. Radikály vznikají při zpracování materiálu, kvůli mechanickému namáhání, při kterém dochází k trhání polymerních řetězců. Při zpracování materiálu je velmi malý přístup kyslíku, proto se tvoří pouze alkylové radikály. Výběr antioxidantu závisí na oxidovatelnosti polymeru, zpracovatelské teplotě a na pozdějším způsobu využití. Účinnost stabilizátorů se hodnotí srovnáním změn v indexu toku tavenin (MFI) stabilizovaného a nestabilizovaného materiálu. MFI (Melt Flow Index) je veličina, která udává množství taveniny, která proteče přes trysku daných rozměrů v gramech nebo v centimetrech krychlových za deset minut při dané teplotě a velikosti zatížení. Podle struktury antioxidantů se dělí na několik typů: [19, 56–58]

- Primární antioxidanty

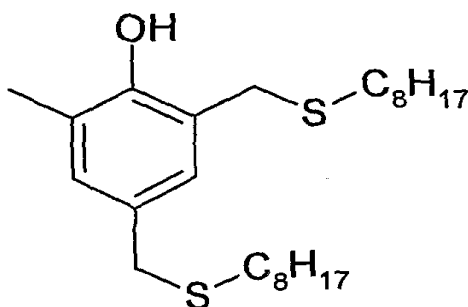
Jsou donory vodíků, kterými ukončují řetězové reakce a tím ukončí i samotnou oxidaci. Mezi primární antioxidanty patří látky, které mají ve své struktuře reaktivní OH a NH skupiny (stíněné fenoly a sekundární aromatické aminy). Inhibice je způsobena předáním vodíků z funkčních OH a NH skupin. Nově vzniklý radikál je stabilní a dále už oxidace neprobíhá. Stíněné fenoly jsou velmi často využívány, ale mají nižší aktivitu než sekundární aromatické aminy. Nevýhodou sekundárních aromatických aminů je, hlavně při expozici světla, větší míra barevných změn. [19, 58]

- Sekundární antioxidant

Hlavní podstatou sekundárních antioxidantů je rozklad hydroperoxidů na nereaktivní a tepelně stálé produkty. Při použití spolu s primárními antioxidanty vykazují synergický stabilizační efekt. Jako sekundární antioxidant se využívají organofosforové směsi a thiosynergické látky. [19, 58]

- Multifunkční antioxidant

Jedná se o nový typ antioxidantů. Ve speciální struktuře molekuly se kombinují účinky primárních i sekundárních antioxidantů. Vykazují několik stabilizačních funkcí v jedné molekule Obr. 28. [19, 58]



Obrázek 28 – Strukturní vzorec Irganox 1520 [61]

- Hydroxylaminy

Poskytují hlavně stabilitu při zpracování, mohou sloužit jako primární, tak i jako sekundární antioxidanty. Dále se používají spolu se stíněnými aminy, protože vykazují výbornou světelnou stabilitu a jsou odolné vůči změně barvy. [19, 58]

- Zhášedče radikálů

Jsou to antioxidanty, které jsou schopny lapat radikály. Zhašením alkylového radikálu dojde k okamžitému zastavení autooxidačního cyklu. Vysokou účinnost vykazují při nedostatku kyslíku. Zhášení velmi reaktivních akloxy a hydroxy radikálů je prakticky nemožné. Jedná se o laktony a akrylové bis-fenyly. Laktony se používají při zpracování v tavenině a jsou účinné již při nepatrném množství. [19, 58]

- Stíněné aminy (HALS)

HALS = hindered amine light stabilizer. Jedná se o přísady, které jsou velmi účinné proti UV degradaci u většiny polymerů. Výhodou stíněných aminů je jejich vysoká účinnost a životnost při malých koncentracích. Stabilizační efekt stíněných aminů je způsoben několika reakcemi, které zabraňují fotooxidaci. Dále dochází k zachycování volných radikálů. Nejdůležitější je vznik stabilního radikálu, který se účastní na stabilizaci materiálu. Stabilní (nitroxyl) radikál vzniká při oxidačním procesu. Nitroxy radikál je velmi stabilní a nenapadá vodík v polymerním řetězci. Kvůli tomu nedochází k řetězové reakci v polymeru. Ale je reaktivní s volnými radikály, kterými se deaktivuje. Zásaditost HALS závisí na skupině připojené k dusíku. Bazické HALS se využívají pro bazické materiály a naopak. [19, 58]

2.6 Retardéry hoření

Hlavní funkcí těchto typů aditiv je zpomalovat, kontrolovat a popřípadě uhasit hoření. Dále také snižují vývin kouře. Nejčastěji jsou polymery tvořeny z uhlíku, vodíku a dalších prvků jako jsou kyslík, dusík, síra a další. Pokud je materiál vystaven tepelnému namáhání, tak dochází k tepelné degradaci, což znamená, že dochází k rozpadu vazeb. Zánikem vazeb v polymerním řetězci vznikají nízkomolekulární plyny, které jsou hořlavé. Tepelná stabilita téměř všech polymerů se nachází v rozmezí teplot od 350–450 °C. Polymery, které ve své struktuře obsahují halogenové prvky, mají vyšší teplotní stabilitu. Podle snadnosti vznícení a intenzity hoření se termoplasty rozdělují do tří skupin. [19]

a) Polyolefiny, styrenové polymery, PMMA, PET

- Snadné vznícení, intenzivní hoření, hoří svítivým žlutým až žlutooranžovým plamenem, barva plamene závisí na množství sazí, čím jich je více, tím tmavší plamen.
- Po hoření nezůstává žádný zbytek. [19]
-

b) PC, PPO, PA

- Obtížnější vznícení, méně intenzivní hoření, menší vývin kouře než první skupina.
- Po hoření zuhelnatělý zbytek. [19]

c) PVC, PTFE

- PVC málo intenzivně hoří, po oddálení zdroje vznícení hoření ustává. Plamen má zelenou barvu, kouř má světlé zabarvení.
- PVC po hoření velký zuhelnatělý zbytek.
- PTFE přivést k hoření pouze za extrémních podmínek, jedná se o termooxidační rozklad doprovázený zuhelnatěním. [19]

Při hoření reaktoplastů nevzniká tolik nízkomolekulárních produktů z důvodu jejich zesíťované struktury a mají vyšší tendenci vytvářet zuhelnatělou vrstvu na povrchu. Fenolformaldehydové a močovinoformaldehydové pryskyřice se obtížně vznítí, hoření i vývin kouře je málo intenzivní. Po oddálení od zdroje hoření ustává. [19]

Silikony a melaminformaldehydové pryskyřice jsou velmi odolné proti vznícení a hoření. [19]

Nenasycené polyesterové a epoxidové pryskyřice a polyuretany se snadno vznítí a intenzivně hoří. [19]

Úkolem retardéru hoření je chemicky nebo fyzikálně zamezit procesu hoření. Redukcí množství vznikajícího tepla zavedením tzv. chladičů, které se rozkládají endotermně (např. $\text{Al}(\text{OH})_3$). Redukce množství vzniklých plynů napomáhá vzniku sazí, což je pozitivní jev, protože saze vytvoří bariéru mezi polymerem a plamenem. Dále hoření retarduje zamezením přístupu vzduchu, přidávkem aditiv, které obsahují halogeny a kolem bodu vznícení jej uvolní. Brom a chlor jsou inhibitory hoření. V současné době je snaha vyrábět retardéry hoření, které nemají negativní vliv na životní prostředí. Neexistuje univerzální retardér pro všechna odvětví. [19, 20, 24, 62–65]

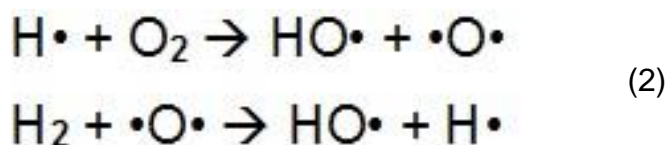
Retardéry se dělí do tří skupin:

- Inhibitory spalování plynů – zasahují do procesu spalování plynů vzniklých při pyrolýze.

- Endotermní retardéry hoření – retardéry se rozkládají při nižší teplotě než je teplota rozkladu daného polymeru.
- Retardéry produkující saze – saze izolují povrch polymeru, místo hořlavých plynů vznikají nehořlavé pevné částice. [19, 20, 24, 62–65]

2.6.1 Halogenové retardéry

Obsahují ve své struktuře halogenový prvek. Halogenový radikál vzniklý při tepelném rozkladu retardéru dále reaguje s vodíkem z jednodušší látky, která je přítomna ve směsi. Ochotnost uvolnění halogenového radikálu je dána pevností vazby uhlík–halogen. Optimální jsou sloučeniny, které ve své struktuře obsahují chlor a brom. Kvůli nízké tepelné a světelné stabilitě se nepoužívají sloučeniny, které obsahují nejnižší pevnost vazby mezi uhlíkem a jodem. Halogenové retardéry zasahují do spalovacího procesu plynů, které vznikají při pyrolýze. [19, 24, 62–65]



Obrázek 29 – Rozkladné reakce při spalování [19]

Na Obr. 29 jsou znázorněny hlavní rozkladné reakce při spalování. Tyto reakce je nutné inhibovat pomocí rozloženého halogenového retardéru, který neposkytuje tak aktivní radikály. Reaktivní radikály zanikají, a tím se zpomaluje hoření, dále zaniká i halogenvodík. Halogenvodík, ale zase vzniká s reakcí halogenového radikálu s jednoduchými látkami obsahující vodík při hoření polymeru. Koncentrace halogenvodíků nemusí být nějak zvláště vysoká, aby byla účinná. Účinek halogenových retardérů se zvyšuje současným použitím látek se synergickým účinkem. Nejvýznamnější sloučeninou se synergickým účinkem je oxid antimonitý Sb_2O_3 , který je však toxický a zároveň drahý. Proto se hledá za něj náhrada např. oxid železitý Fe_2O_3 , hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, oxid zinečnatý ZnO . [19, 24, 62–65]

2.6.2 Retardéry obsahující fosfor a křemík

Retardéry obsahující fosfor se rozkládají při nižší teplotě, než je teplota rozkladu polymeru. Červený fosfor slouží jako redukovadlo při hoření a termooxidačním rozkladu. Produkty oxidačního procesu zabraňují rozkladným reakcím, podporují tvorbu zuhelnatělé vrstvy na povrchu polymeru. Tato vrstva je tepelně odolná, brání polymer před reakcí s kyslíkem. Červený fosfor ve vlhku reaguje za vzniku toxických fosfinů. Tento negativní vliv se eliminuje použitím nosiče, který obalí jednotlivé částice fosforu. Nejlepším nosičem je etylenvinylacetát EVA. [19]

Retardéry obsahující křemík se velmi často používají spolu s anorganickými aditivami (nejčastěji chloridy cínu, olova, mědi atd.). Výhodou je jejich ekologická nezávadnost. Nejvýznamnější kombinace je mezi křemíkem a chloridem cínatým SnCl_2 . SnCl_2 je v přítomnosti vodní páry hydrolyzován na chlorovodík, který reaguje s radikály vznikajícími při hoření, dochází k jejich zániku a zpomaluje se hoření. Stačí velmi nízké dávkování pro značné snížení hořlavosti např. u PA66: 3 % křemíku a 2 % chloridu cínatého. [19, 24, 62–65]

2.6.3 Anorganické hydroxidy

Tyto typy retardérů se používají jako náhrada za halogenové retardéry.

- Hydroxid hlinitý

Funguje na principu endotermického rozkladu za vzniku oxidu hlinitého a vody při 200–310 °C, což způsobuje rychlost hoření polymeru. Uvolněná voda je ve formě páry, která ředí hořlavé plyny. Je potřeba vyšší koncentrace až 70 %, což způsobuje mechanické a zpracovatelské vlastnosti. Množství retardéru se dá redukovat vhodnou distribucí a povrchovou úpravou částic. Výhody hydroxidu hlinitého je jeho cenová dostupnost, hygienická nezávadnost a rozmanité využití. [19]

- Hydroxid hořečnatý

Taktéž funguje na principu endotermického rozkladu, ale za vyšších teplot 340–440 °C. Účinnost hydroxidu hořečnatého není omezena jen na dehydratační reakce. Polymery s reaktivními skupinami mohou s nimi reagovat a vytvářet zesíťovanou strukturu. Zesíťovaná struktura napomáhá vzniku zuhelnatělé vrstvy, která zamezuje přístupu vzduchu. Také vykazuje nutnost

vysokého plnění, což má za následek zhoršení mechanických a zpracovatelských vlastností. Tato skutečnost se eliminuje použitím hydroxidu hořečnatého o vysoké čistotě s jednotnou krystalickou mřížkou a úpravou povrchu. Tento retardér se nejvíce uplatňuje u termoplastů. [19]

2.7 Maziva

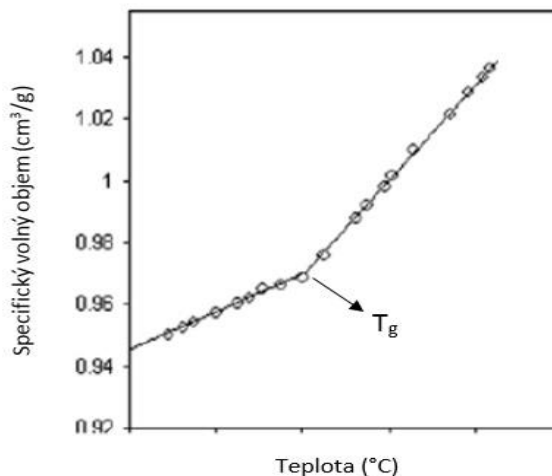
Tyto aditiva slouží k jednoduššímu zpracování obtížně zpracovatelných plastů. Maziva zkracují dobu nutnou k plastifikaci materiálů. Dále eliminují přilnavost materiálů k zpracovatelským zařízením. Maziva také zlepšují i další vlastnosti samotného výrobku jako je vzhled povrchu, odolnost vůči povětrnostním podmínkám, zlepšují tepelnou a světelnou stabilitu. Tato aditiva se dělí podle jejich účinku. Maziva s vnějším účinkem jsou látky, které jsou málo rozpustné v plastech. Kvůli jejich nízké rozpustnosti vystupují na povrch, kde tvoří vrstvu. Povrchová vrstva slouží jako separační činidlo k snadnějšímu oddělení výrobku od formy. Maziva s vnitřním účinkem jsou rozpustná v plastech, což snižuje viskozitu taveniny. Snížením viskozity se do určité míry také zmenší množství uvolněného tepla vzniklého třením při zpracování směsi. Maziv je několik typů – uhlovodíky, mastné kyseliny a jejich deriváty, vosky, těžké alkoholy a vícesytné alkoholy, které se kombinují k dosažení nejvýhodnějších vlastností. [19]

2.8 Změkčovadla

Změkčovadla v polymerní směsi mají vliv na několik vlastností jak pozitivních, tak i negativních. Jedná se o organické kapaliny s vysokou teplotou varu. Hlavní funkcí změkčovadel je zvýšit pohyblivost makromolekul polymerů. Zvýšením pohyblivosti makromolekul dochází k jejich oddálení, a tím i poklesu mezimolekulárních sil mezi nimi. To má za následek změnu reologických vlastností, dochází ke snížení viskozity, což zlepšuje zpracovatelnost. Změkčovadla zvyšují tažnost, rázovou houževnatost, dále zlepšují vlastnosti za nízkých teplot, zvukotěsnost

a průhlednost. Změkčovadla mají dále vliv na elektrickou vodivost a hořlavost. Snášenlivost s polymerem, vysoký měkčící účinek, fyziologická nezávadnost, odolnost vůči migraci a estetická nezávadnost jsou hlavními požadavky na kvalitní změkčovadla. Mechanismus funkce změkčovadel nejlépe popisuje teorie volného

objemu. Vysvětluje snížení teploty zesklenní se zvýšením obsahu změkčovadla. Specifický volný objem klesá lineárně s teplotou až do teploty skelného přechodu T_g , poté už klesá pomaleji Obr. 30. [19, 20]



Obrázek 30 – Závislost specifického volného objemu na teplotě [19]

Nad T_g mají molekuly dostatek energie k pohybu, rotaci a ohýbání, s klesající teplotou se struktura stává kompaktní a volný objem klesá. [19, 20]

Změkčovadla jsou dvojího typu:

- a) Primární změkčovadla jsou aktivními rozpouštědly polymeru. Při pokojové teplotě dochází k bobtnání polymerního řetězce a se zvýšením teploty dojde k jejich rozpouštění. Molekuly změkčovadel se ukládají mezi polymerní řetězce, které oddalují a zeslabují mezimolekulární síly. [19, 20]
- b) Sekundární změkčovadla jsou částečnými rozpouštědly. Převážně se používají spolu s primárními z důvodu snížení ceny. [19, 20]

Je mnoho druhů změkčovadel. Nejvíce se využívají u polyvinylchloridu (benzoáty, citráty, ftaláty) a kaučuků (adipáty, alkyl sulfonáty, uhlovodíkové oleje). Změkčovadla se také používají u ostatních polymerů (fosfáty, polymerní změkčovadla, sulfonamidy). [19, 20]

2.9 Nadouvadla

Funkcí těchto typů aditiv je vytvořit pórovitou strukturu, působením uvolněného plynu při zpracovatelské teplotě před tím než polymer ztuhne. Pomocí nadouvadla se vyrábí strukturní pěny a expandované materiály. Nadouvadla jako aditiva ovlivňují strukturu, snižují hmotnost, zvyšují schopnost akustických a tepelných izolací. Izolační schopnosti souvisí s druhem uvolněného plynu, proto je důležitý správný výběr nadouvadla. Jako fyzikální nadouvadla se nejčastěji používají uhlovodíky s nízkou teplotou varu a jako chemická nadouvadla např. fluorouhlíky. Vlastnosti pěn závisí na mikrostruktuře, která je daná objemem volného místa a četností bublin na jednotku objemu. Jsou-li bubliny o daném tvaru a tloušťce stěny otevřené, tak jsou tyto pěny vhodné pro akustickou izolaci. Pokud jsou uzavřené tak pro tepelnou izolaci. [19, 20]

Pěny se vyrábí třemi způsoby mechanicky, chemicky a fyzikálně. Našleháním se mechanicky zavede plyn do polymerního systému. Při chemickém způsobu se plyn produkuje chemickou reakcí, která je doprovázena uvolněním tepla. U fyzikálních nadouvadla nedochází k žádné chemické reakci, nadouvadlo se tepelně rozloží a uvolní se plyn. [19, 20]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 MATERIÁLY A METODIKA TESTOVÁNÍ

3.1 Charakteristika materiálů

3.1.1 PA12+GF20

Charakteristické vlastnosti materiálu uvedeny v Tab. 5.

Tabulka 5 – Tabulka vlastností [66]

Vlastnosti	Jednotka	Hodnoty dle výrobce suchý (DAM) / kond.	Měřeno dle normy
Tahový modul	MPa	4500 / 3500	ISO 527-1/-2
Napětí při přetržení	MPa	85 / 80	ISO 527-1/-2
Deformace při přetržení	%	10 / 15	ISO 527-1/-2
Rázová houževnatost metodou Charpy (+23 °C)	kJ / m ²	- / 100	ISO 179 / 2-1eU
Rázová houževnatost metodou Charpy (-30 °C)	kJ / m ²	- / 100	ISO 179 / 2-1eU
Vrubová houževnatost metodou Charpy (+23 °C)	kJ / m ²	- / 30	ISO 179 / 2-1eA
Vrubová houževnatost metodou Charpy (-30 °C)	kJ / m ²	- / 20	ISO 179 / 2-1eA
Absorpce vlhkosti	%	0,5 / -	ISO 62
Hustota	g / cm ³	1,12 / -	ISO 1183
Teplota tání	°C	178 / -	ISO 11357-1/-3

3.1.2 PA66/PPA+GF50

Charakteristické vlastnosti materiálu uvedeny v Tab. 6.

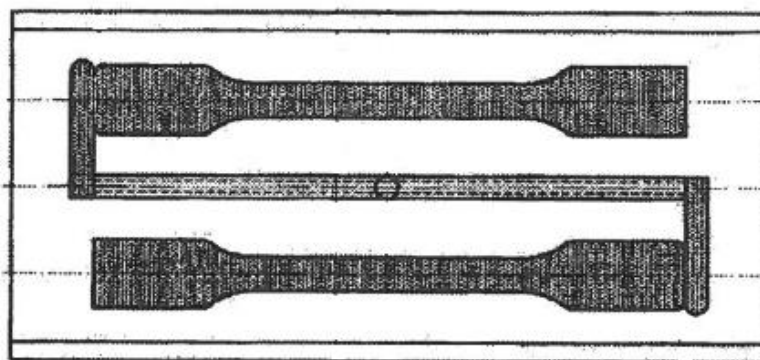
Tabulka 6 – Tabulka vlastností [66]

Vlastnosti	Jednotka	Hodnoty dle výrobce suchý (DAM) / kond.	Měřeno dle normy
Tahový modul	MPa	17500 / 16500	ISO 527-1/-2
Napětí při přetržení	MPa	270 / 235	ISO 527-1/-2
Deformace při přetržení	%	2,4 / 2,4	ISO 527-1/-2
Rázová houževnatost metodou Charpy (+23 °C)	kJ / m ²	105 / 100	ISO 179 / 2-1eU
Rázová houževnatost metodou Charpy (-30 °C)	kJ / m ²	90 / 90	ISO 179 / 2-1eU

Vrubová houževnatost metodou Charpy (+23 °C)	kJ / m ²	35 / 35	ISO 179 / 2-1eA
Vrubová houževnatost metodou Charpy (-30 °C)	kJ / m ²	35 / 35	ISO 179 / 2-1eA
Absorpce vlhkosti	%	1,3 / -	ISO 62
Hustota	g / cm ³	1,56 / -	ISO 1183
Teplota tání	°C	260 / -	ISO 11357-1/-3

3.2 Příprava vzorků

Vzorky byly vyrobeny metodou vstřikování dle normy ČSN EN ISO 294-1. Zkušební vzorečky na tahovou zkoušku byly v podobě oboustranných lopatek Obr. 31. [67–70]



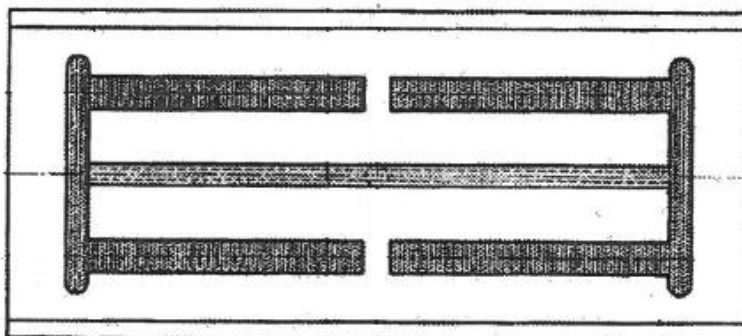
Obrázek 31 – Oboustranné lopatky na tahovou zkoušku [67]

Rozměry oboustranných lopatek jsou uvedeny v Tab. 7.

Tabulka 7 – Rozměry oboustranných lopatek [68]

Oboustranná lopatka	
Celková délka (mm)	170
Vzdálenost mezi rozšířenými částmi s rovnoběžnými hranami (mm)	109 ± 3,2
Šířka konců (mm)	20 ± 0,2
Šířka zúžené části (mm)	10 ± 0,2
Tloušťka (mm)	4 ± 0,2

Vzorečky na rázovou a vrubovou zkoušku byly v podobě hranolů Obr. 32.



Obrázek 32 – Vzorky na rázové a vrubové zkoušky [67]

Rozměry hranolů pro rázovou a vrubovou zkoušku jsou uvedeny v Tab. 8.

Tabulka 8 – Rozměry hranolů [69]

Hranoly na rázovou a vrubovou zkoušku	
Celková délka (mm)	80 ± 2
Šířka (mm)	$10 \pm 0,2$
Tloušťka (mm)	$4 \pm 0,2$
Šířka pod vrubem (mm)	$8 \pm 0,2$

Parametry pro výrobu zkušebních tělísek jsou uvedeny v Tab. 9.

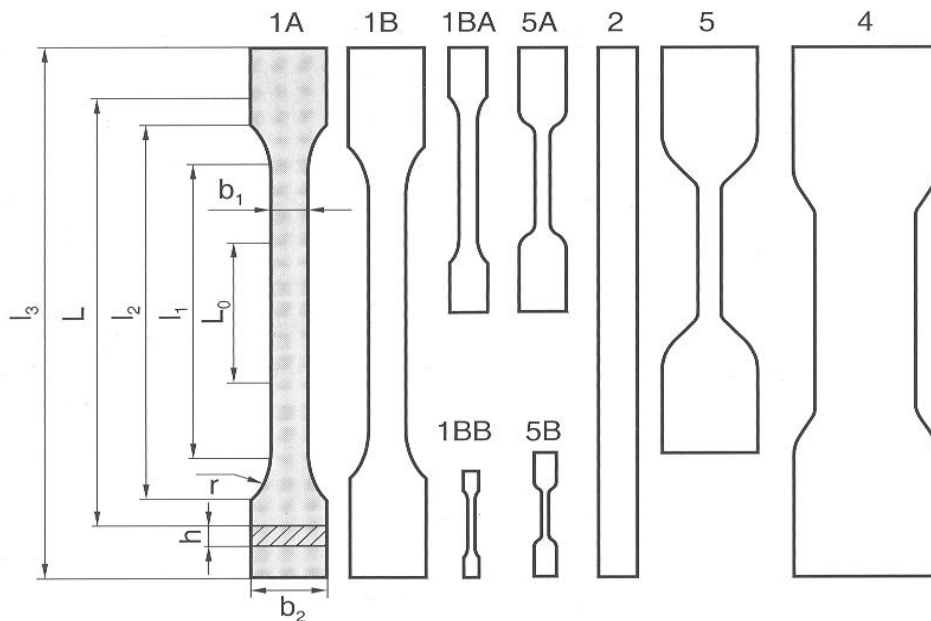
Tabulka 9 – Hlavní technologické parametry pro výrobu vzorečků [67]

Materiál	PA12+GF20	PA66/PPA+GF50
Teplota taveniny (°C)	280–300	260–290
Teplota formy (°C)	100	90
Vstřikovací rychlost (mm/s)	85	40
Doba plnění (s)	2	2,5
Dotlak (bar)	65	65
Doba dotlaku (s)	20	20
Doba chlazení (s)	30	30

3.3 Popis testovacích metod

3.3.1 Tahové zkoušky

Tahová zkouška patří do skupiny statických krátkodobých zkoušek. Princip těchto zkoušek je krátkodobě, řádově v minutách, namáhat zkušební těleso v tahu. Namáhání probíhá při malých rychlostech deformace, dokud nedojde k přetržení nebo docílení požadované deformace. Tahová zkouška je jednou ze základních metod, které slouží k hodnocení mechanických vlastností materiálů. Měření je prováděno při daných podmínkách, jako je konstantní teplota či rychlost posuvu čelistí. Trhací stroje jsou zkonstruovány tak, že jedna čelist spojená s měřením síly je statická a druhá se pohybuje konstantní rychlostí nezávisle na napětí. Pro polymerní materiály je rychlost posuvné čelisti v rozmezí od 1 mm/min do 500 mm/min. Dalším důležitým faktorem je tvar a rozměry zkušebního tělesa, které jsou dané normou ČSN EN ISO 527-2. Nejčastěji se používají zkušební tělíska ve tvaru oboustranných lopatek Obr. 33. [68, 70]



Obrázek 33 – Tvary zkušebních tělísek pro tahovou zkoušku [68]

Tvar zkušebního tělíska je zvolen záměrně, protože díky lopatkám se vzorek dostatečně pevně upne do čelistí. A napětí je koncentrováno do zúžené části vzorku. Po zatížení se začne zkušební těleso deformovat a měnit své rozměry až do okamžiku rovnováhy mezi deformací a vyvozeným napětím. Za předpokladu, že před bodem rovnováhy nedojde k destrukci vzorku. [68, 70]

$$\sigma = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (3)$$

Prodloužením zkušebního vzorku se mění původní délka a dochází k délkové změně, což je definováno jako poměrné prodloužení. [70]

$$\varepsilon_L = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [-] \quad (4)$$

Současně se mění i velikost průřezu zkušebního tělesa, které se vyjadřuje jako poměrné zkrácení. [70]

$$\varepsilon = \frac{\Delta b}{b_0} \quad [-] \quad (5)$$

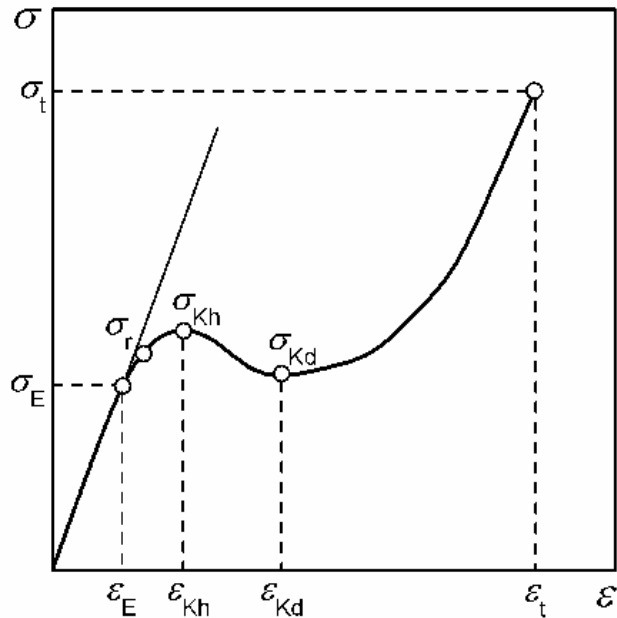
Při měření v jednosměrném tahu lze stanovit dvě hodnoty tahového napětí. Efektivní napětí, které se vztahuje na okamžitý průřez tělesa anebo smluvní napětí, které je vztažené na původní průřez zkušebního vzorku. [66, 68]

Elastické chování materiálů je v oblasti malých deformací, kde platí Hookův zákon. Hookův zákon je definován přímou úměrností mezi napětím a deformací. Konstantou úměrnosti je modul pružnosti E, taky známý jako Youngův modul. [68, 70]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [Pa] \quad (6)$$

Hodnota modulu pružnosti je stanovena z tahové křivky a to z oblasti, kde je lineární závislost mezi napětím a deformací. Hodnoty modulů udávají tuhost materiálů. Platí, že čím vyšší modul, tím vyšší tuhost materiálu. Hodnota modulu pružnosti je závislá na čase, teplotě a okolním prostředí. Výsledkem tahové

zkoušky je tahová křivka Obr. 34. Tahová křivka obsahuje několik bodů, jejich hodnoty vypovídají o tahovém chování materiálu. [68, 70]



Obrázek 34 – Obecná tahová křivka [70]

Důležité body na tahové křivce:

- σ_E = mez úměrnosti, zde končí hookovské chování
- σ_r = mez pružnosti, zde je ještě deformace vratná
- σ_K = mez kluzu, zde již dochází k nevratné deformaci [70]

Dojde-li k destrukci vzorku těsně za mezí pružnosti, což znamená při relativně nízkých deformacích, tak se jedná o křehký lom. Polystyren či polymethylmetakrylát jsou typické materiály, které vykazují křehký lom. Pokud však destrukci předchází velká deformace spojená s orientací makromolekul, tak se jedná o houževnatý lom. Materiály s houževnatým lomem jsou například polyamidy v kondicionovaném stavu. [70]

Pevnost v tahu je definována jako napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa vztažené na původní průřez. K výpočtu se využívá maximální hodnota síly, i když k samotnému přetržení dochází při nižší hodnotě napětí. [70]

$$\sigma_t = \frac{F_{max}}{A_0} \quad [Pa] \quad (7)$$

3.3.2 Zkouška rázové a vrubové houževnatosti

Tento typ zkoušek patří mezi dynamické zkoušky. Principem této zkoušky je namáhat zkušební těleso rázem, což znamená působit silou na těleso ve velmi krátkém časovém intervalu. Tyto zkoušky souvisí s deformačními vlastnostmi a schopností materiálu absorbovat rázovou energii. [70]

Zkoušky rázové a vrubové houževnatosti se nejčastěji provádí třemi metodami:

- Metodou Charpy – zkušební těleso je umístěno na dvou podpěrách a uprostřed je přeraženo otáčivým kladivem.
- Metoda Izod – zkušební těleso je na jednom konci pevně upevněno a na druhém se přeráží.
- Metoda Dynstat – tato metoda je využívána při zkoušení těles o malých rozměrech. [67, 68]

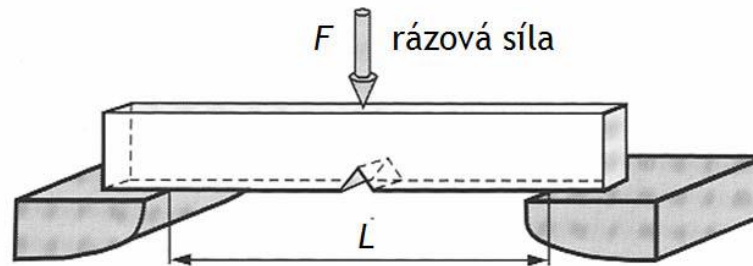
Rázová a vrubová houževnatost metodou Charpy.

Rázová houževnatost udává kinetickou energii kyvadlového kladiva vztaženou na původní velikost průřezu plochy, která je potřebná k přeražení zkušebního tělíska. [70]

$$A_n = \frac{W}{b \cdot h} \quad [kJ \cdot m^2] \quad (8)$$

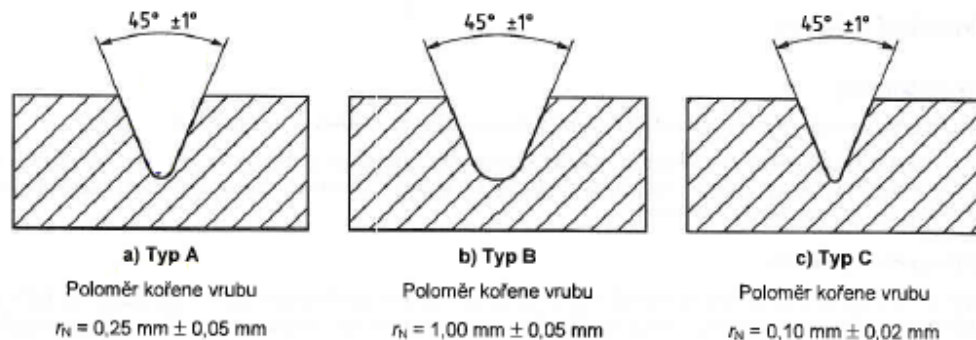
Vrubová houževnatost je hodnota získaná ze zkušebních těles, které jsou zeslabené vrubem vztažená na průřez po odečtení vrubu Obr. 35. [70]

$$A_k = \frac{W}{b \cdot h_k} \quad [kJ \cdot m^2] \quad (9)$$



Obrázek 35 – Schéma rázové zkoušky [70]

Zkušební tělíska se uprostřed záměrně zeslabují vrubem, aby lom nastal v místě vrubu a to kolmo na podélnou osu vzorku. Je několik typů vrubů, které se liší svým tvarem Obr. 36. [69, 70]



Obrázek 36 – Typy vrubů [69]

Při zkoušce se zkušební tělíska pokládá na podpěry, tak aby vrub byl na opačné straně, než na kterém dojde k nárazu kladiva. Výsledky vrubových a rázových zkoušek pro polymerní materiály se výrazně liší, tento rozdíl je eliminován kritériem, zvaným vrubový koeficient. [70]

$$K_v = \frac{A_k}{A_n} [-] \quad (10)$$

Větší hloubka vrubu než 20 % tloušťky tělesa má již zanedbatelný vliv na houževnatost. Pro další informace o lomovém chování polymerních materiálů se vzorky opatří oboustranným vrubem nebo otvorem. Vruby se na vzorky tvoří frézováním nebo pilováním Obr. 37. [69, 70]

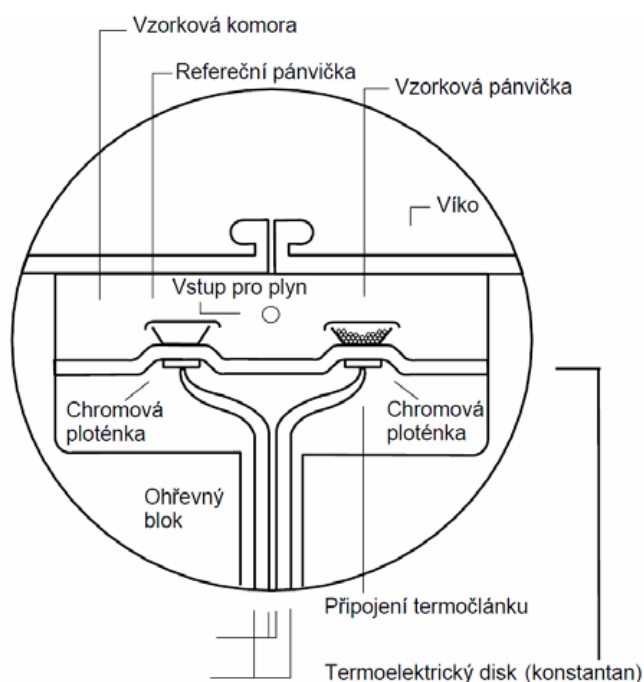


Obrázek 37 – Vrubovačka CEAST s mikrometrem

3.3.3 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Jedná se o termickou analýzu, při které je vzorek podroben lineárnímu ohřevu nebo chlazení. DSC se využívá pro získání charakteristických teplot daného materiálu. Jedná se o zjištění teploty tání, teploty skleného přechodu, specifického tepla tání, krystalinity a také slouží jako kontrola vyžihání a vytvrzení. [70]

Principem měření je nadefinovat metodu teplotních změn a následně sledovat tepelný tok mezi měřeným vzorkem a referencí (obvykle je to prázdná pánvička). Obě pánvičky jsou umístěny uvnitř měřící komory, kde jsou nezávisle temperovány Obr. 38. [70]



Obrázek 38 – Schéma měřící komory DSC [70]

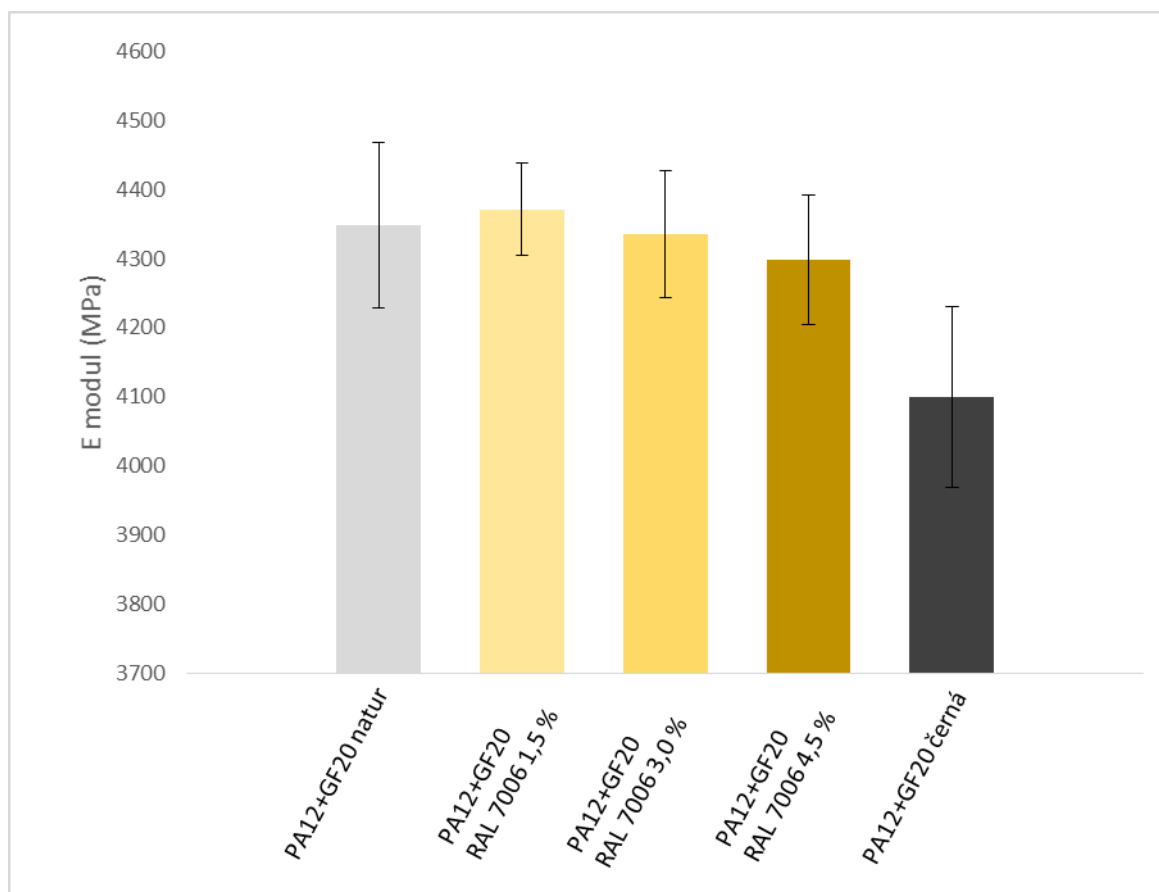
Jak pánvička se vzorkem, tak i referenční jsou zahřívány stejnou rychlostí a to tak, aby mezi nimi nedošlo k žádnému teplotnímu rozdílu. Množství tepla, které je potřebné k dodržení izotermních podmínek, je sledováno v závislosti na čase nebo teplotě. Dojde-li ke zvýšení nebo ke snížení tepelné kapacity vzorku, tak se množství dodaného tepla sníží nebo naopak zvýší. Měří se velmi malé množství vzorku (od 1 do 30 mg). Pánvičky jsou nejčastěji vyrobené z hliníku, zlata či stříbra. Malá tepelná kapacita vzorku v pánvičce umožňuje měřit i při relativně vysokých rychlostech změn teploty (např. 10 °C/min). Dále je potřeba brát ohled na možnou degradaci, proto je při měření prováděno čištění měřicí komory inertním plynem např. dusíkem. [70]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Tahové zkoušky

Vzorky obou materiálů (PA12+GF20 a PA66/PPA+GF50) na tahovou zkoušku byly v podobě oboustranných lopatek dle normy ČSN EN ISO 527-2. Měření probíhalo za pokojové teploty na trhacím stroji. Jako první se měřil E modul při rychlosti posuvu čelistí 1 mm/min. V dalším kroku se měřily mechanické vlastnosti při rychlosti posuvu 5 mm/min.

4.1.1 PA12+GF20

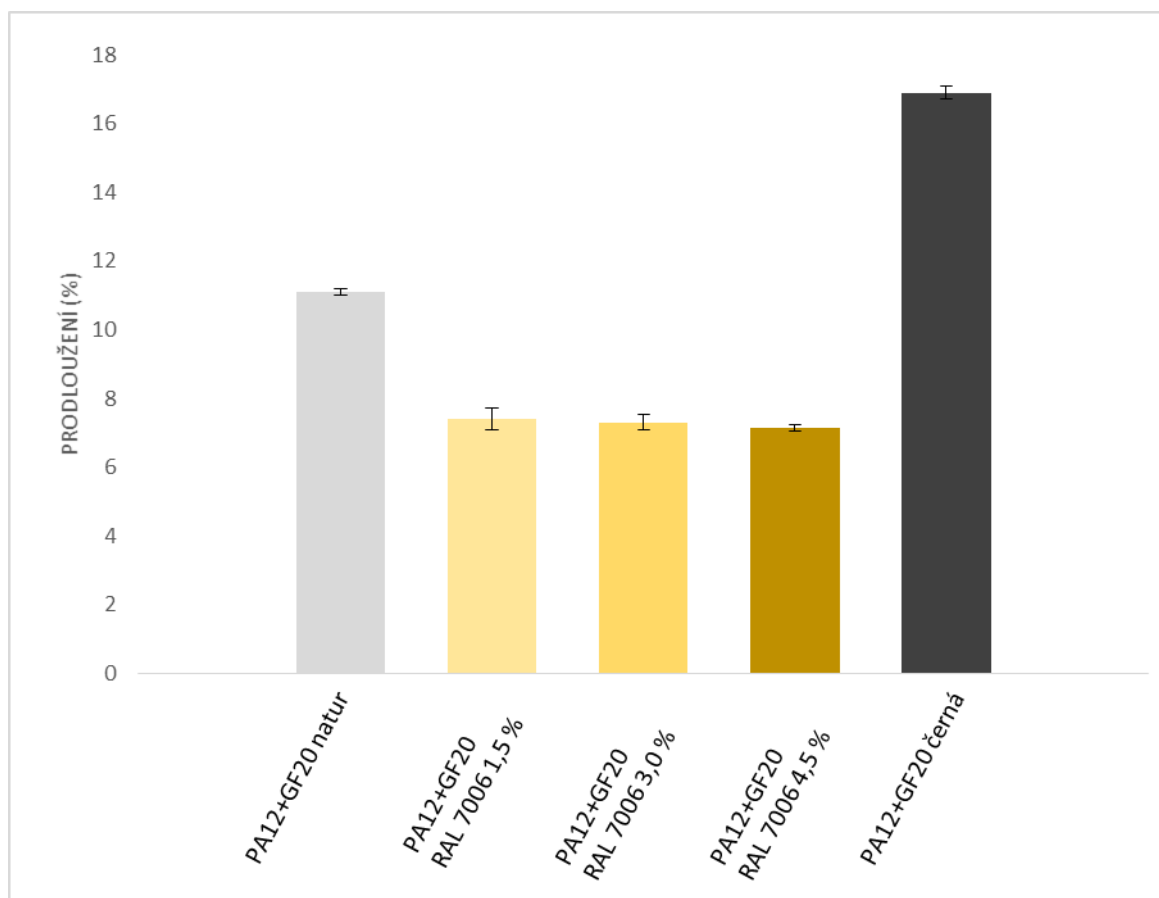


Graf 1 – Velikosti E modulů pro PA12+GF20

Tabulka 10 – Hodnoty E modulů pro PA12+GF20

Materiál	E modul (MPa)
PA12+GF20 natur	4400 ± 100
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	4370 ± 70
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	4340 ± 90
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	4300 ± 90
PA12+GF20 černá	4100 ± 100

Výsledky E modulů pro PA12+GF20 jsou znázorněny v grafu 1. U PA12+GF20 RAL 7006 1,5 % vyšel E modul nejvyšší, naopak nejnižší je u materiálu s černým pigmentem. Dále je dodržený trend, že čím vyšší koncentrace pigmentu RAL 7006, tím materiál vykazuje nižší E modul. Hodnoty E modulu u vzorků obsahujících 1,5 % pigmentu RAL 7006 se liší od vzorků obsahujících 4,5 % téhož pigmentu o necelých 100 MPa. Dle předpokladu je kritická koncentrace pigmentu kolem 4 %, proto by vzorky obsahující 4,5 % pigmentu měly vykazovat prudké zhoršení mechanických vlastností. Co se týče E modulu, pro vzorky bez pigmentu je výsledná průměrná hodnota porovnatelná s hodnotou z materiálového listu od výrobce. Jak je zmíněno výše, nejnižší hodnoty E modulu vykazují vzorky obsahující černý pigment, tato skutečnost se dá vysvětlit, že částičky pigmentu tvoří ve struktuře vady.

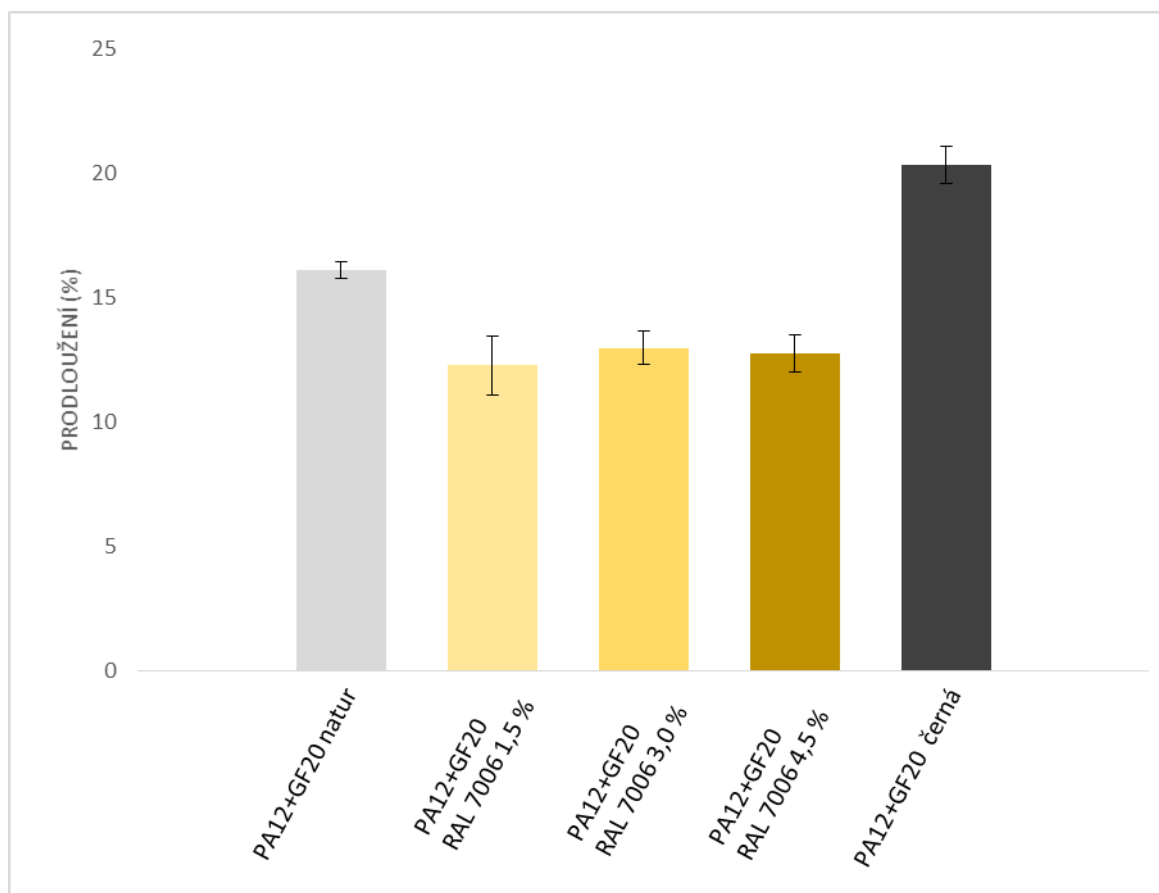


Graf 2 – Prodloužení při max. síle pro PA12+GF20

Tabulka 11 – Hodnoty prodloužení při max. síle pro PA12+GF20

Materiál	Prodloužení (%)
PA12+GF20 natur	11,1 ± 0,1
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	7,4 ± 0,3
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	7,3 ± 0,2
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	7,1 ± 0,1
PA12+GF20 černá	16,9 ± 0,2

V grafu 2 jsou znázorněny hodnoty prodloužení při maximální síle. Nejvyšší prodloužení má materiál, který je obarven černým pigmentem. Což koresponduje s výsledky E modulů (viz graf 1). Čím vyšší hodnoty E, tím je materiál křehčí a vykazuje nižší prodloužení. I zde je dodržen trend, který udává, že čím vyšší obsah pigmentu RAL 7006, tím nižší prodloužení. Přičemž rozdíly v prodloužení jsou zanedbatelné, liší se od sebe v desetínách.



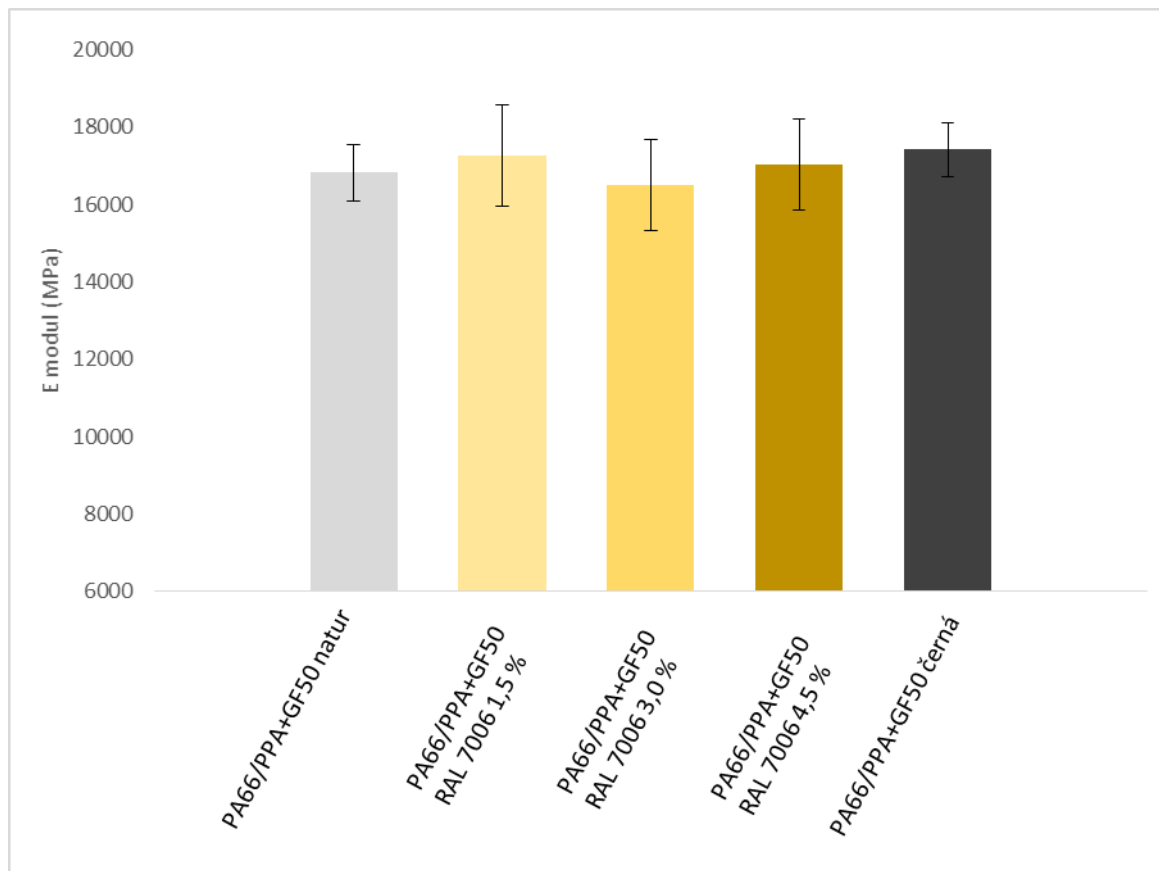
Graf 3 – Prodloužení při přetržení pro PA12+GF20

Tabulka 12 – Hodnoty prodloužení při přetržení pro PA12+GF20

Materiál	Prodloužení (%)
PA12+GF20 natur	16,1 ± 0,3
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	12,3 ± 1,1
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	12,9 ± 0,7
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	12,8 ± 0,8
PA12+GF20 černá	20,4 ± 0,7

V grafu 3 je patrné, že nejvyšší prodloužení při přetržení vykazuje PA12+GF20 s černým pigmentem. Opět to souvisí s hodnotou E modulu. Naopak nejnižší prodloužení vykazuje materiál spolu s 1,5 % pigmentu RAL 7006. Rozdíly v prodloužení při přetržení u vzorků s rozdílnými koncentracemi pigmentu RAL 7006 se téměř neliší. Hodnoty prodloužení při přetržení pro vzorky, které neobsahují pigment, jsou poměrně srovnatelné s materiálovým listem pro daný materiál.

4.1.2 PA66/PPA+GF50

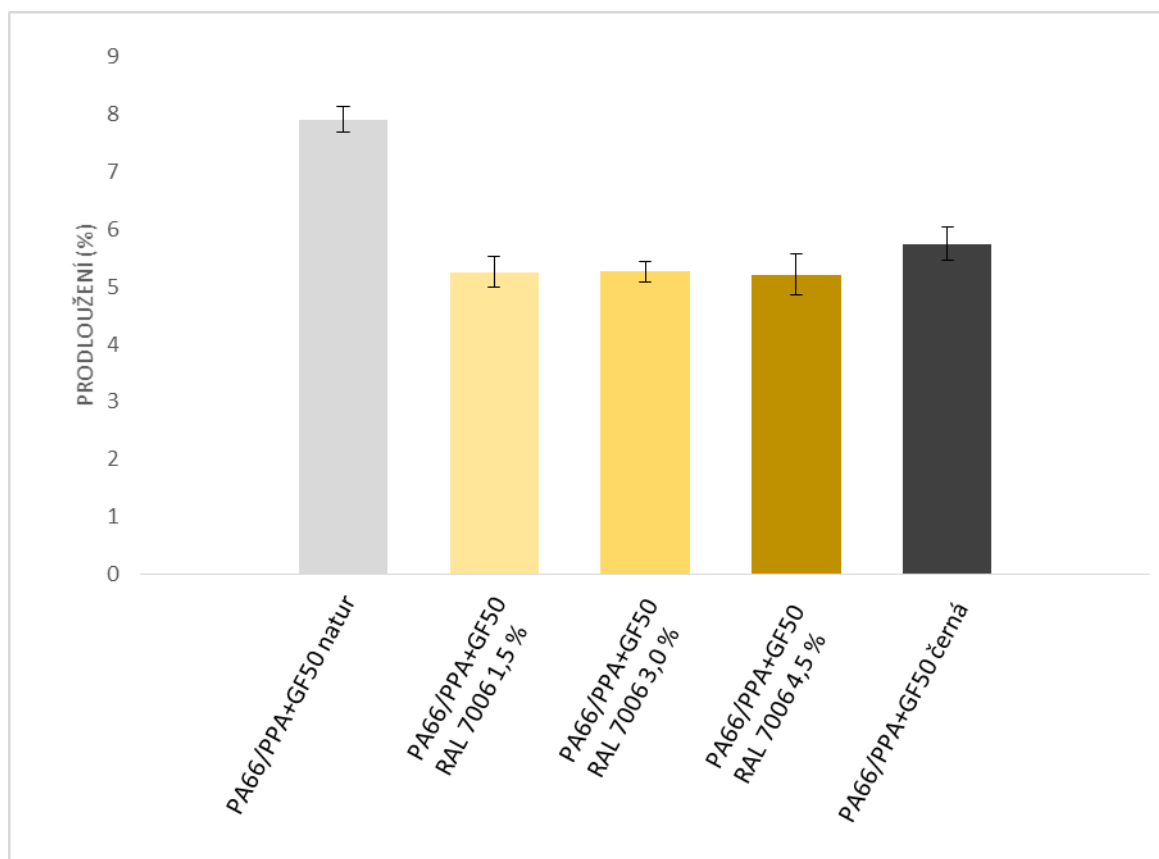


Graf 4 – Velikosti E modulů pro PA66/PPA+GF50

Tabulka 13 – Hodnoty E modulu pro PA66/PPA+GF50

Materiál	E modul (MPa)
PA66/PPA+GF50 natur	16 800 ± 700
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	17 300 ± 1 300
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	16 500 ± 1 200
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	17 000 ± 600
PA66/PPA+GF50 černá	17 400 ± 700

U PA66+PPA+50%GF nejsou moc patrné změny v E modul, viz graf 4. Ale i u tohoto materiálu vyšel nejvyšší E modul u černého provedení. Hodnoty E modulů pro vzorky bez pigmentu a obsahující černý pigment jsou srovnatelné s materiálovými listy. Zde není zcela dodržen trend v tom, že čím vyšší koncentrace pigmentu RAL 7006, tím nižší hodnota E modulu, jelikož výsledná hodnota pro vzorky obsahující 3 % daného pigmentu vykazuje nižší hodnotu než vzorky s 4,5 %, což se odvrací od předpokladu.

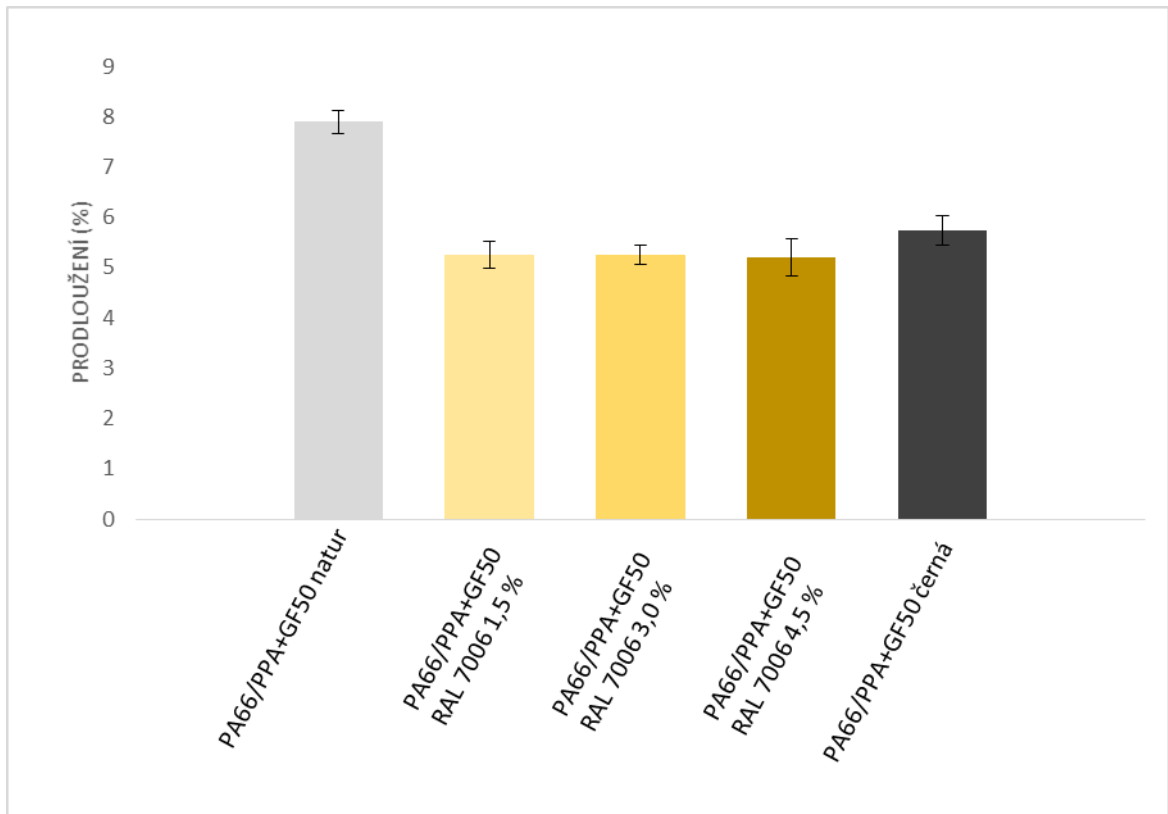


Graf 5 – Prodloužení při max. síle pro PA66/PPA+GF50

Tabulka 14 – Hodnoty prodloužení při max. síle pro PA66/PPA+GF50

Materiál	Prodloužení (%)
PA66/PPA+GF50 natur	7,9 ± 0,2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	5,3 ± 0,3
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	5,3 ± 0,2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	5,2 ± 0,4
PA66/PPA+GF50 černá	5,7 ± 0,3

V grafu č. 5 je znázorněno prodloužení při maximální síle. Nejvyšší hodnotu prodloužení vykazuje PA66/PPA+GF50 v natur verzi. Při porovnání s materiálovým listem jsou mnohdy naměřené hodnoty vyšší. Co se týče vzorků s černým pigmentem i zde je změna ve výsledcích. Změny v prodloužení u vzorků, kde byl použit pigment RAL 7006 nejsou až tak patrné, spíše jsou téměř shodné. Je tomu tak i při prodloužení při přetržení - viz graf 6.



Graf 6 – Prodloužení při přetržení pro PA66/PPA+GF50

Tabulka 15 – Hodnoty prodloužení při přetržení pro PA66/PPA+GF50

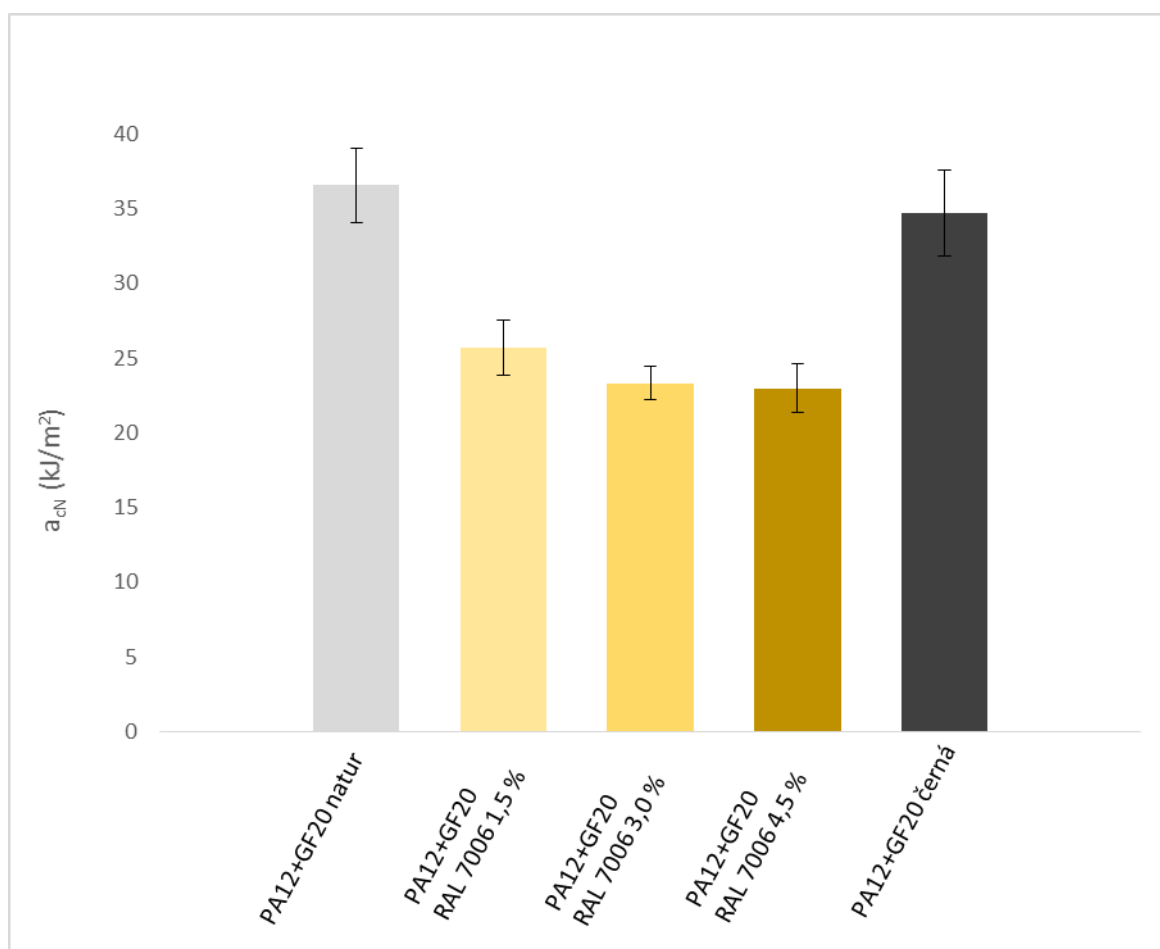
Materiál	Prodloužení (%)
PA66/PPA+GF50 natur	7,9 ± 0,2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	5,3 ± 0,3
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	5,3 ± 0,2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	5,2 ± 0,4
PA66/PPA+GF50 černá	5,7 ± 0,3

Výsledky grafu 6 jsou totožné jako u grafu 5, jelikož při maximální síle došlo i k přetržení zkušebních vzorečků.

4.2 Rázové a vrubové zkoušky

Vzorky obou materiálů (PA12+GF20 a PA66/PPA+GF50) na rázové a vrubové zkoušky byly temperovány na 23 °C a -30 °C. Snížením teploty dochází více než k dvojnásobnému snížení houževnatosti. Vzorky na vrubovou zkoušku měly vrub o hloubce dva milimetry.

4.2.1 PA12+GF20

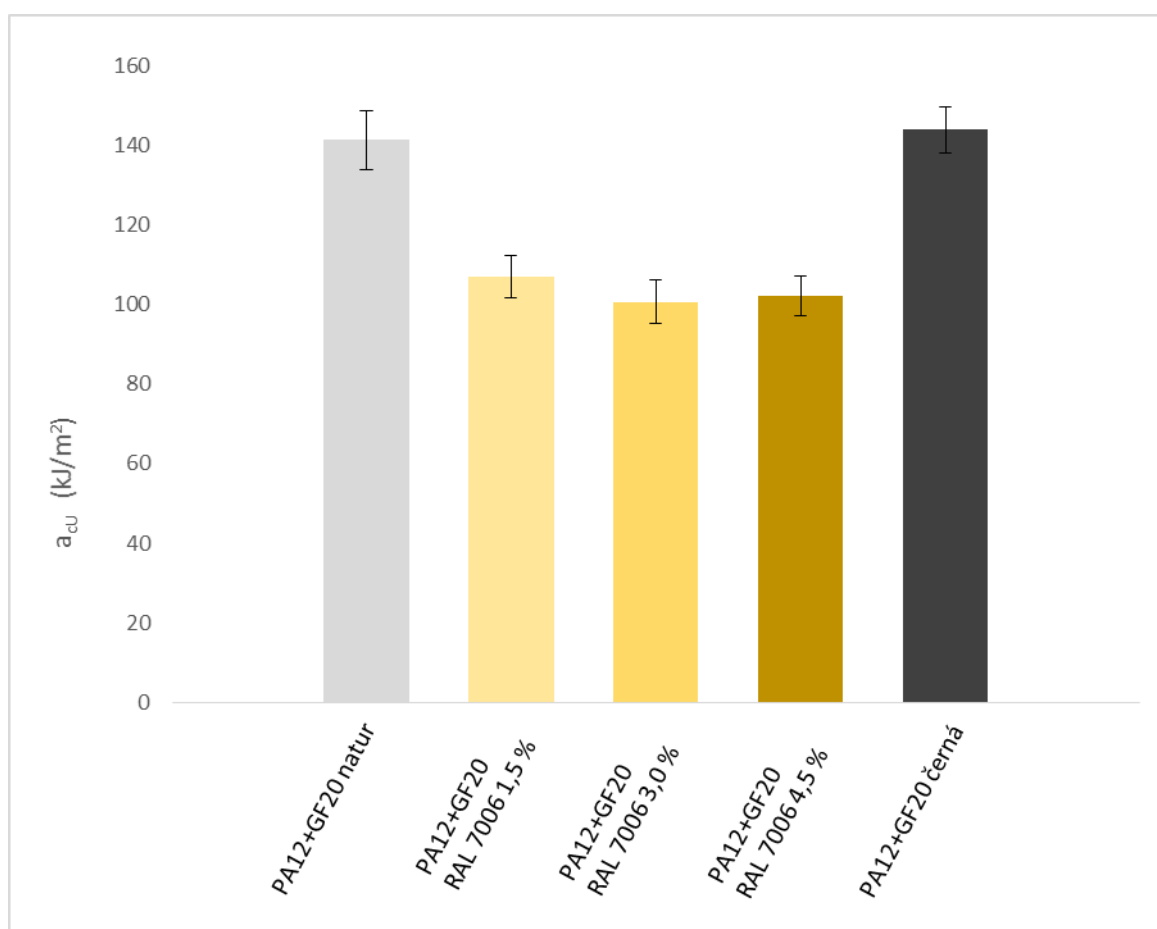


Graf 7 – Vrbová houževnatost pro PA12+GF20 při 23 °C

Tabulka 16 – Vrbové houževnatosti pro PA12+GF20 při 23 °C

Materiál	a_{cN} (kJ/m ²)
PA12+GF20 natur	37 ± 3
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	26 ± 2
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	23 ± 1
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	23 ± 2
PA12+GF20 černá	35 ± 3

V grafu 7 jsou znázorněny výsledky vrubových houževnatostí vzorků, které byly kondicionovány na 23 °C. Hodnota vrubové houževnatosti je téměř srovnatelná s materiálovým listem. Vzorečky ve verzi bez pigmentu vykazují nejvyšší hodnoty. Přídavkem pigmentu dochází ke snížení houževnatosti, což se dá vysvětlit přítomností jednotlivých částic pigmentů, které tvoří mikrodefekty ve struktuře. I zde je zachovaný předpokládaný trend, čím vyšší koncentrace pigmentu RAL 7006, tím nižší houževnatost. Rozdíly houževnatosti mezi vzorky s různými koncentracemi není příliš výrazná. Výsledné hodnoty houževnatosti černých vzorečků jsou srovnatelné s natur verzí.

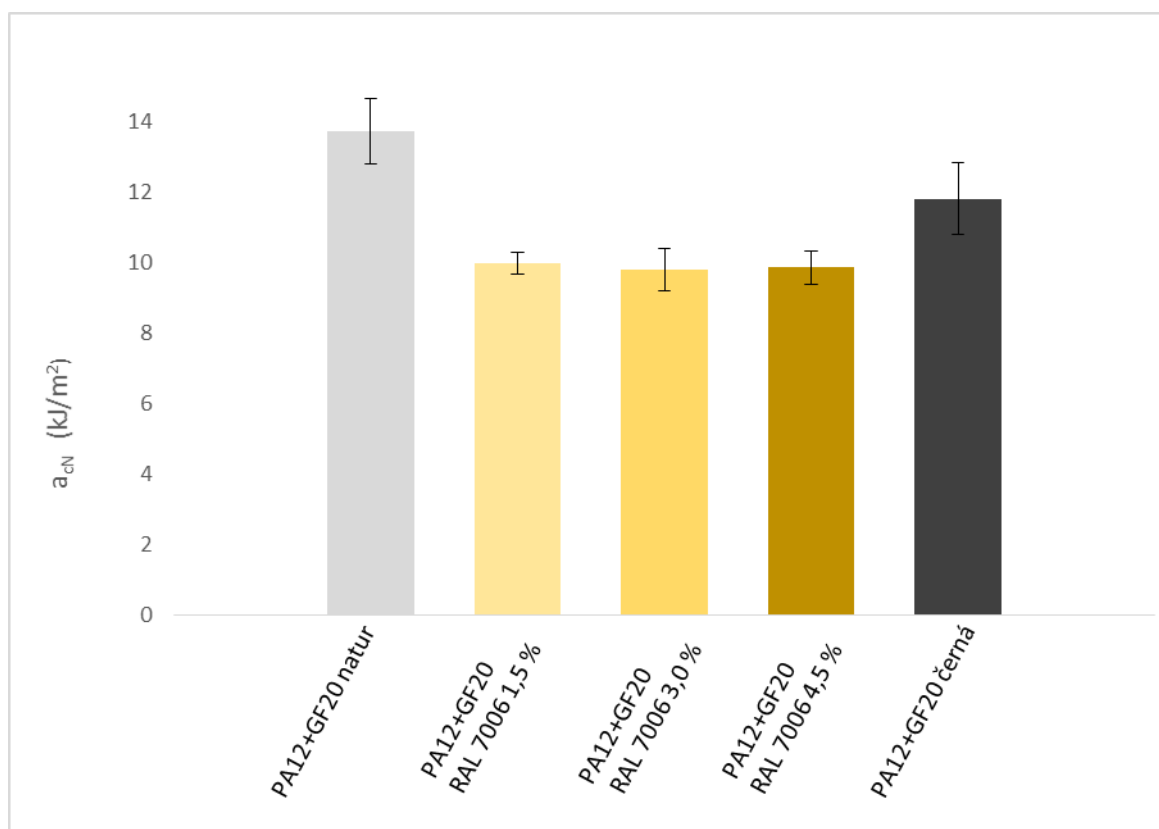


Graf 8 – Rázová houževnatost pro PA12+GF20 při 23 °C

Tabulka 17 – Rázové houževnatosti pro PA12+GF20 při 23 °C

Materiál	a_{cu} (kJ/m ²)
PA12+GF20 natur	141 ± 7
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	107 ± 5
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	101 ± 6
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	102 ± 5
PA12+GF20 černá	144 ± 6

Zkušební vzorky PA12+GF20, které byly kondicionovány na pokojovou teplotu, byly bez vrubu a s použitým černým pigmentem, vykazují vyšší rázovou houževnatost oproti vzorkům bez pigmentu graf 8. Opět jsou hodnoty rázových houževnatostí černých a natur vzorečků podobné. Z grafu je patrný pokles houževnatosti přidavkem pigmentu., rozdíl činil kolem 30 kJ/m². Je viditelný pokles i mezi jednotlivými koncentracemi pigmentu RAL 7006 dle předpokládaného trendu.



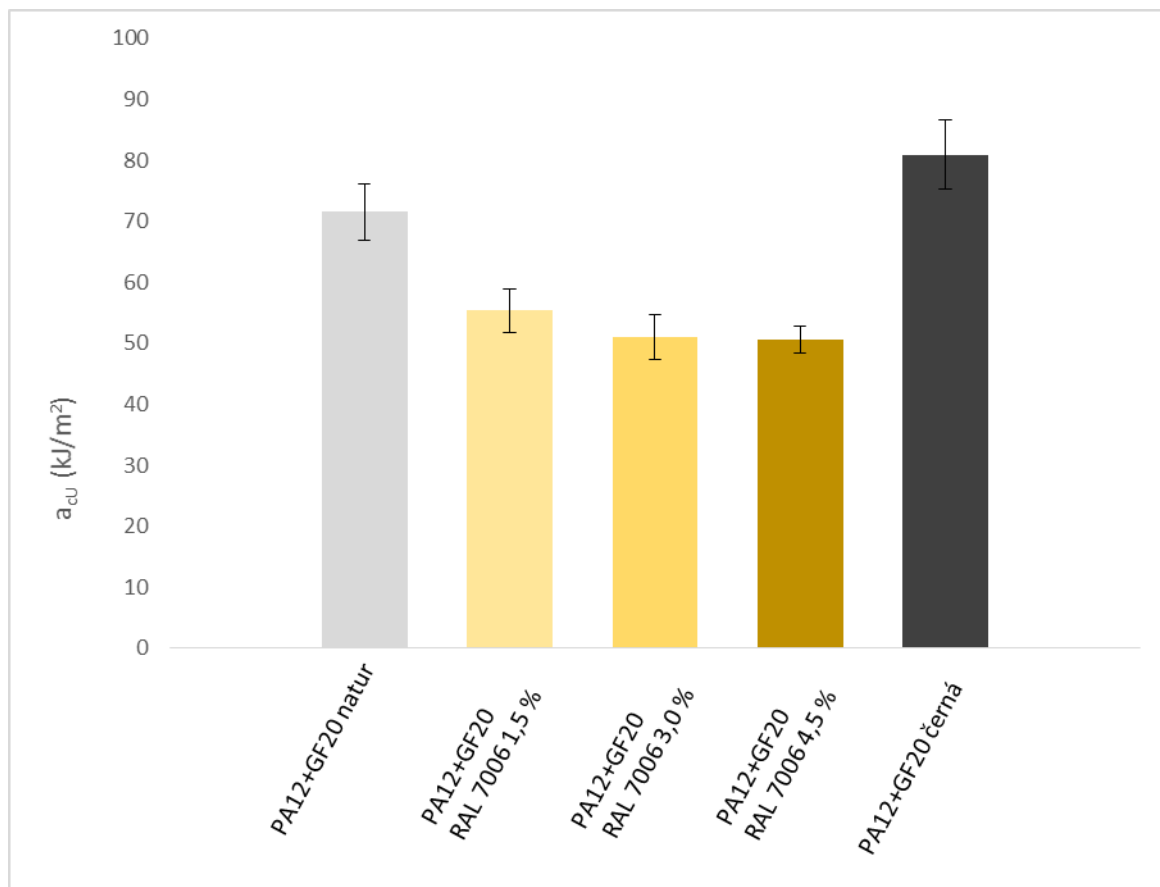
Graf 9 – Vrubová houževnatost pro PA12+GF20 při -30 °C

Tabulka 18 – Vrubové houževnatosti pro PA12+GF20 při -30 °C

Materiál	a_{cN} (kJ/m ²)
PA12+GF20 natur	14 ± 1
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	9,98 ± 0,31
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	10 ± 1
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	10 ± 1
PA12+GF20 černá	12 ± 1

Graf 9 je potvrzen předpoklad, že nejvyšší vrubovou houževnatost při -30 °C vykazují vzorky bez přítomnosti pigmentu. Vzorečky černého provedení vykazují

vyšší houževnatost než u vzorků obsahující pigment RAL 7006. U těchto vzorků jsou rozdíly v houževnatosti nepatrné. Hodnoty vzorečků bez pigmentu při porovnání s materiálovým listem jsou téměř shodné. Mírná odchylka se dá vysvětlit neúplně správným kondicionováním.



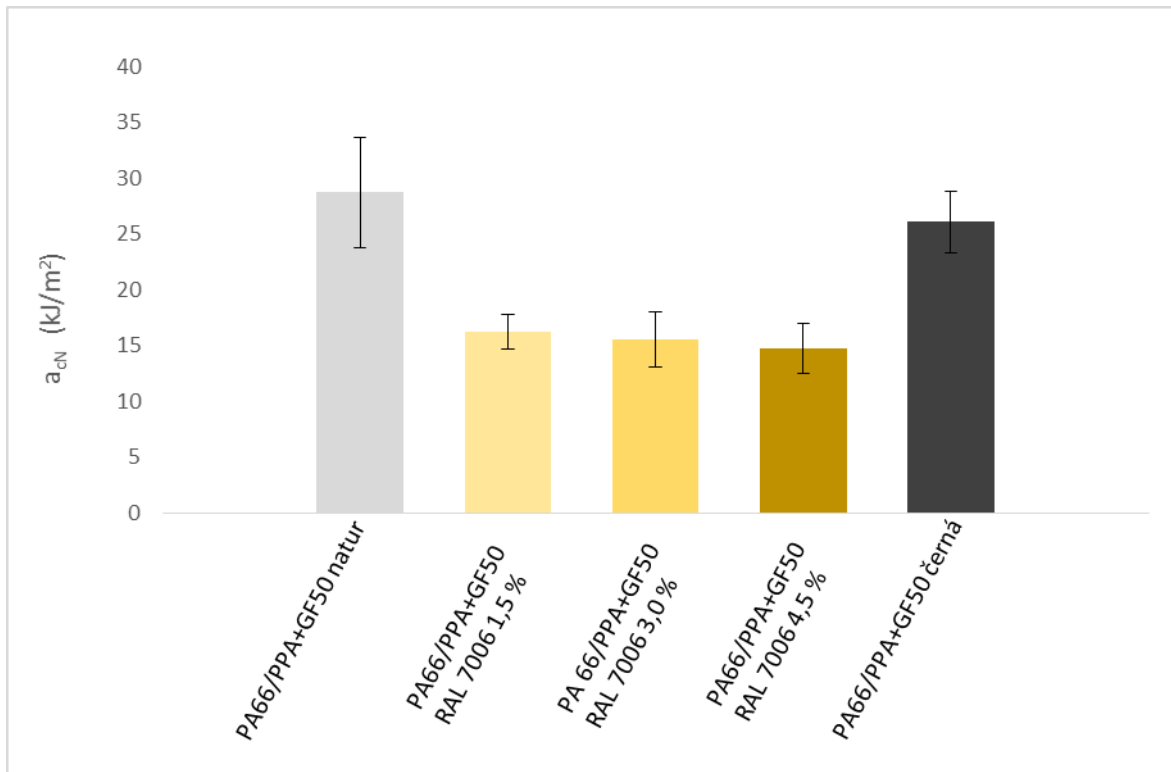
Graf 10 – Rázová houževnatost pro PA12+GF20 při -30 °C

Tabulka 19 – Rázové houževnatosti pro PA12+GF20 při -30 °C

Materiál	a_{cu} (kJ/m²)
PA12+GF20 natur	72 ± 5
PA12+GF20 RAL 7006 1,5 %	55 ± 4
PA12+GF20 RAL 7006 3,0 %	51 ± 4
PA12+GF20 RAL 7006 4,5 %	51 ± 2
PA12+GF20 černá	81 ± 6

Na grafu 10 lze pozorovat, že nejvyšší rázovou houževnatost vykazuje materiál s černým pigmentem, což je rozdíl od předpokladu.

4.2.2 PA66/PPA+GF50

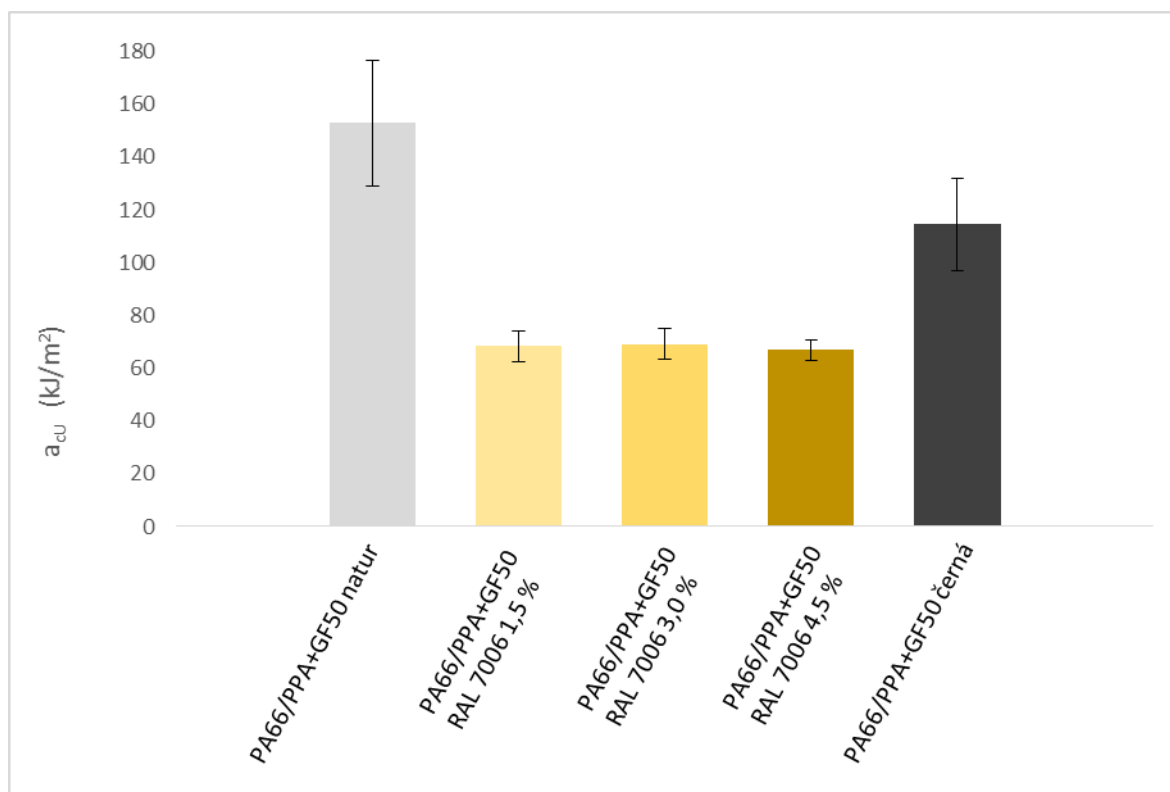


Graf 11 – Vrubová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C

Tabulka 20 – Vrubové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C

Materiál	a_{cN} (kJ/m²)
PA66/PPA+GF50 natur	29 ± 5
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	16 ± 2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	16 ± 2
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	15 ± 2
PA66/PPA+GF50 černá	26 ± 3

U rázových i vrubových zkoušek pro PA66/PPA+GF50 je taktéž zachovaný předpokládaný trend, že čím vyšší koncentrace pigmentu, tím nižší houževnatost. I zde platí, že změny vrubových i rázových houževnatostí mezi vzorky s různými koncentracemi není opět příliš výrazná, viz graf 11–14. Na grafu 11 jsou shrnuty výsledky vrubových houževnatostí při 23 °C. Výsledky natur a černá verze korespondují s materiálovým listem od výrobce.

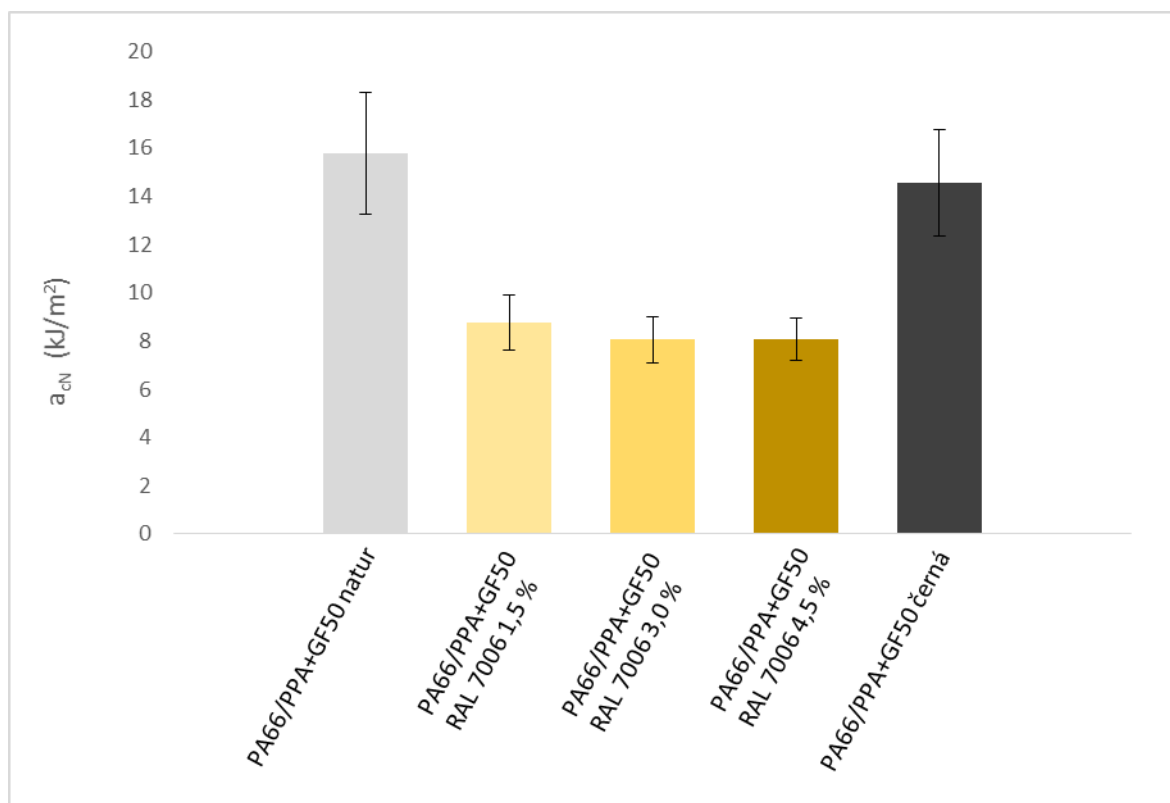


Graf 12 – Rázová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C

Tabulka 21 – Rázové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C

Materiál	a_{cU} (kJ/m ²)
PA66/PPA+GF50 natur	153 ± 24
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	68 ± 6
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	69 ± 6
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	67 ± 4
PA66/PPA+GF50 černá	115 ± 18

Graf 12 ukazuje, že nejvyšší rázovou houževnatost vykazují vzorky bez přítomnosti pigmentu, následované vzorky černého provedení. Nejnížší hodnoty vykazují vzorky s pigmentem RAL 7006. Hodnota natur verze vyšla vyšší než v materiálovém listu. Možností tohoto nezdaru je fakt, že při měření u dvou vzorků nedošlo k přetržení. Což výrazně zvýšilo průměrnou hodnotu. Co se týče změn houževnatosti u vzorků s různými koncentracemi pigmentu RAL 7006 nejsou hodnoty mnoho rozdílné. U černých vzorků nastal podobný problém jako u natur verze, zde je ale odchylka od materiálového listu menší.

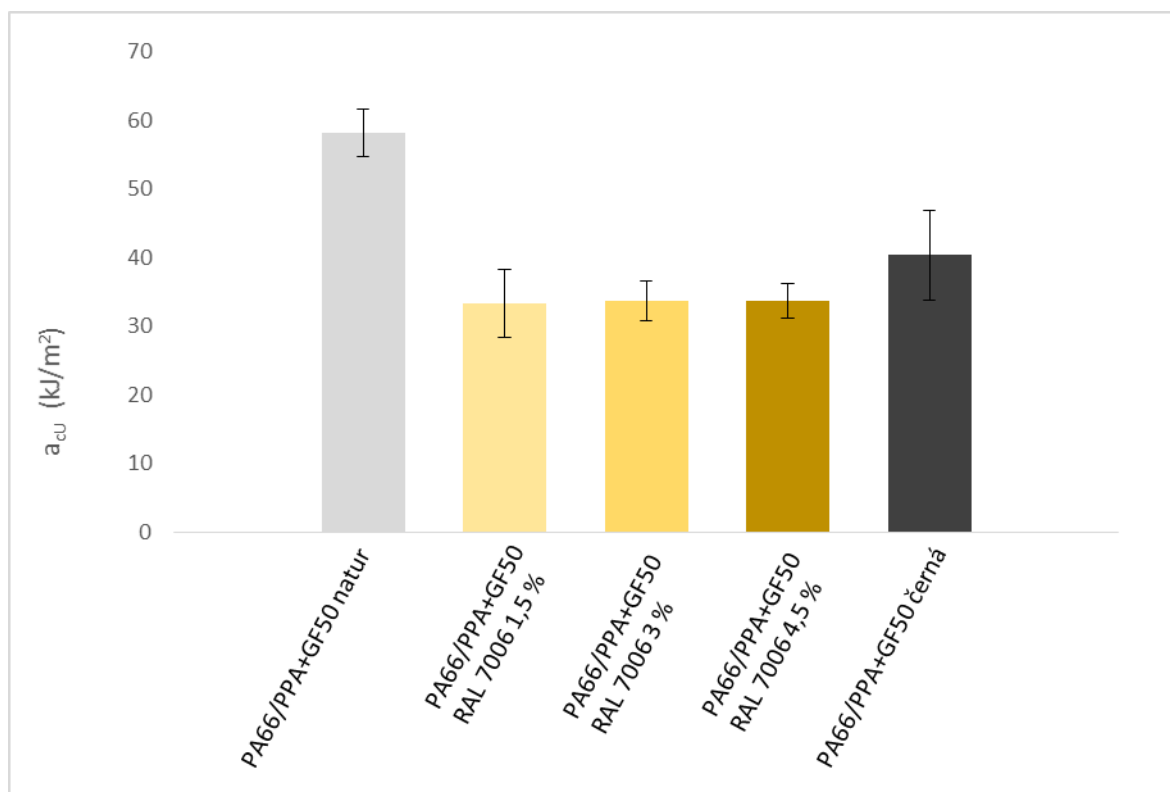


Graf 13 – Vrubová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C

Tabulka 22 – Vrubové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C

Materiál	a_{cN} (kJ/m²)
PA66/PPA+GF50 natur	16 ± 3
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	9 ± 1
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	8 ± 1
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	8 ± 1
PA66/PPA+GF50 černá	15 ± 2

Graf 13 shrnuje výsledné hodnoty vrubových houževnatostí pro PA66/PPA+GF50, které byly kondicionovány na -30 °C. Jak je zmíněno výše, PA jsou velmi náchylné na vzdušnou vlhkost, a proto sebemenší změna ovlivní i výsledné vlastnosti. To je i možné vysvětlení toho, že výsledné hodnoty natur a černé verze jsou téměř dvojnásobně nižší, než udává výrobce v materiálovém listě. Jelikož všechny vzorky byly měřeny při stejných podmínkách, tak se dají věrohodně porovnat. Nejvyšší vrubovou houževnatost vykazují vzorky bez pigmentu, následuje černé provedení. I při těchto podmínkách měření jsou rozdíly v houževnatosti u vzorků obsahující pigment RAL 7006 málo patrné.



Graf 14 – Rázová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C

Tabulka 23 – Rázové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C

Materiál	a_{cU} (kJ/m²)
PA66/PPA+GF50 natur	58 ± 3
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 1,5 %	33 ± 5
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 3,0 %	34 ± 3
PA66/PPA+GF50 RAL 7006 4,5 %	34 ± 2
PA66/PPA+GF50 černá	40 ± 7

Výsledky rázových houževnatostí při -30 °C jsou znázorněny v grafu 14. Zde jsou taktéž odchyly až dvojnásobné při porovnání s materiálovými listy. Důvody jsou totožné, jako u vrubové houževnatosti daného materiálu viz graf 15. Nejvyšší rázovou houževnatost mají opět vzorky bez pigmentu a i zde jsou nepatrné změny u vzorků s pigmentem RAL 7006.

Velké odchyly ve výsledcích mohly nastat z důvodu samotného zpracovatelského procesu. Během procesu mohlo dojít k polámání skleněných vláken. Tato hypotéza byla ale vyvrácena, jelikož vzorky byly podrobeny žíhání a následně byla zkoumána velikost skleněných vláken pod mikroskopem. Po spálení granulátu byly délky jednotlivých vláken shodné s velikostí pelet řádově kolem deseti

milimetrů. Spálený vzorek držel svůj tvar, což ukazuje, že vlákna splňují svou funkci. A velikost jednotlivých vláken byla od tří do pěti milimetrů Obr. 39.



Obrázek 39 – Zbytky skleněných vláken po žhání

Další problém mohl nastat při samotném měření, tedy spíše při temperování, protože je velmi pravděpodobné, že vzorky nebyly vychlazené na požadovanou teplotu. Jelikož je PA velice náchylný na vzdušnou vlhkost, tak jsou výsledky měření zkreslené a nevěrohodné, i při sebe menší chybě v temperování.

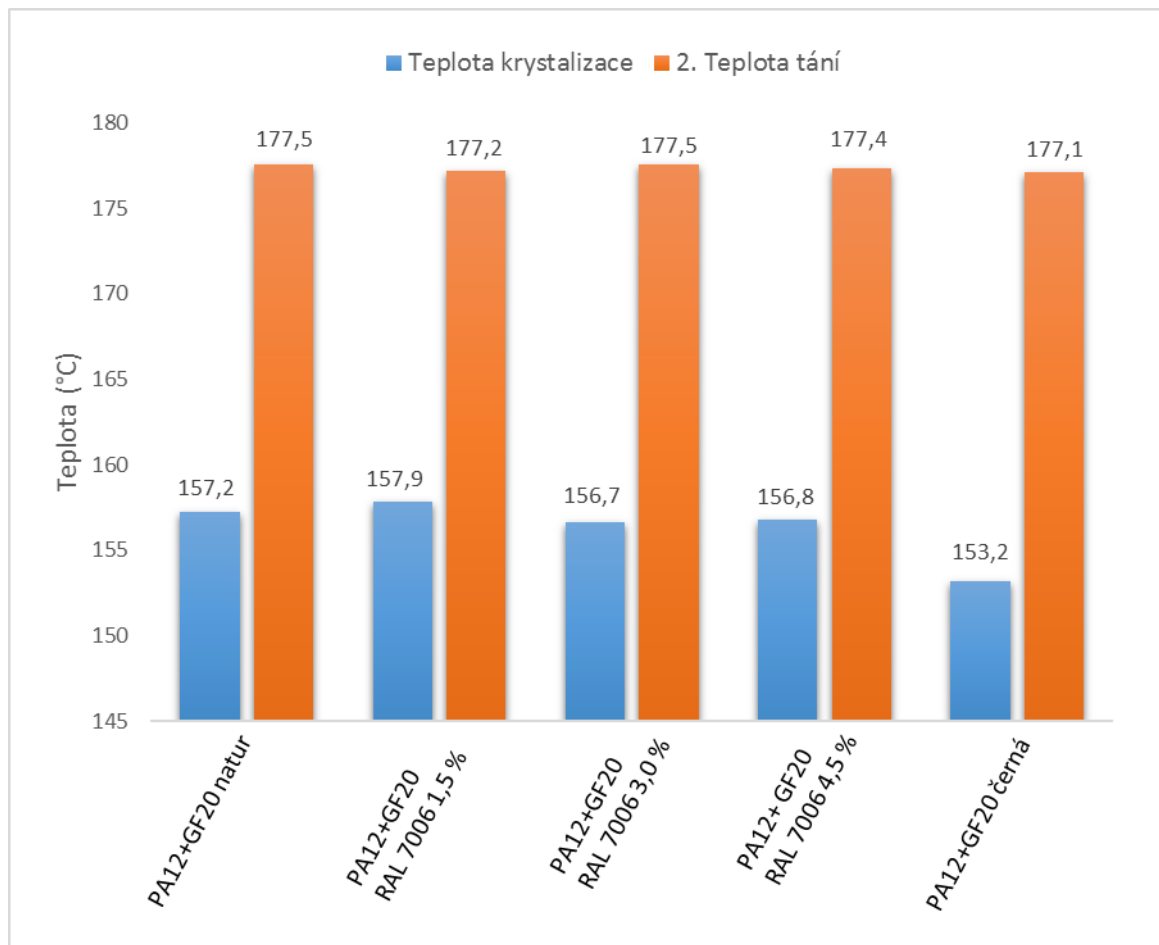
4.3 DSC

Všechny vzorky byly podrobeny DSC. Měřící metodou bylo zahřívání, výdrž na požadované teplotě, ochlazení a další zahřívání.

- Na začátku měření je komora vytemperována na 25 °C.
- Dalším krokem je vyhřátí vzorku na požadovanou teplotu a to s rychlostí ohřevu 10 °C/min.
- Výdrž na požadované teplotě po dobu 60 s.
- Dále je vzorek podroben chlazení stejnou rychlostí 10 °C/min, opět na výchozí teplotu 25 °C.
- Z této teploty je vzorek podruhé ohříván.

U PA12+GF20 je vzorek vyhřát na 240 °C a u PA66/PPA+GF50 na 300 °C. Výsledky prvního tání jsou zkreslené z důvodu teplotní historie při zpracování. Proto se k vyhodnocení použila druhá teplota tání Obr. 40, 41.

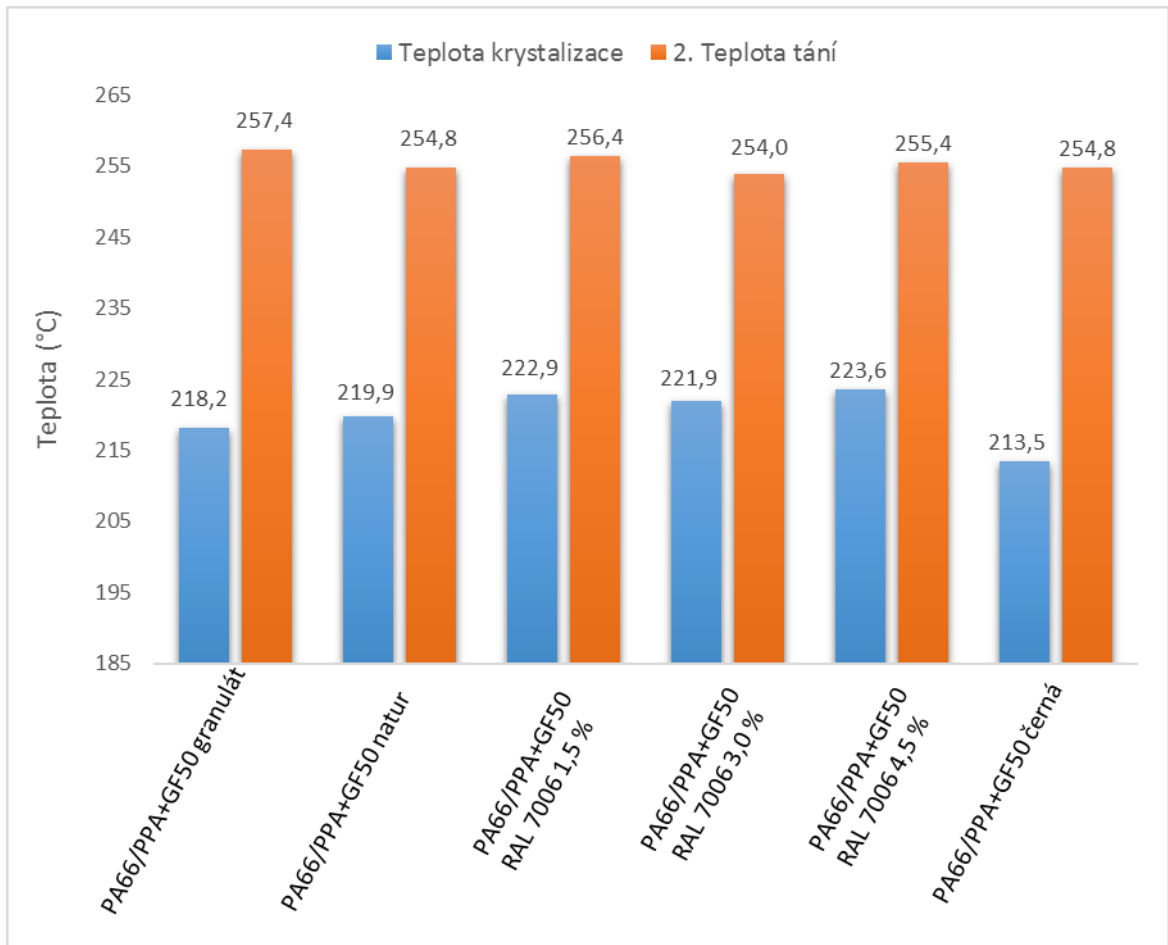
4.3.1 PA12+GF20



Graf 15 – Teploty krystalizace a 2. teploty tání pro PA12+GF20

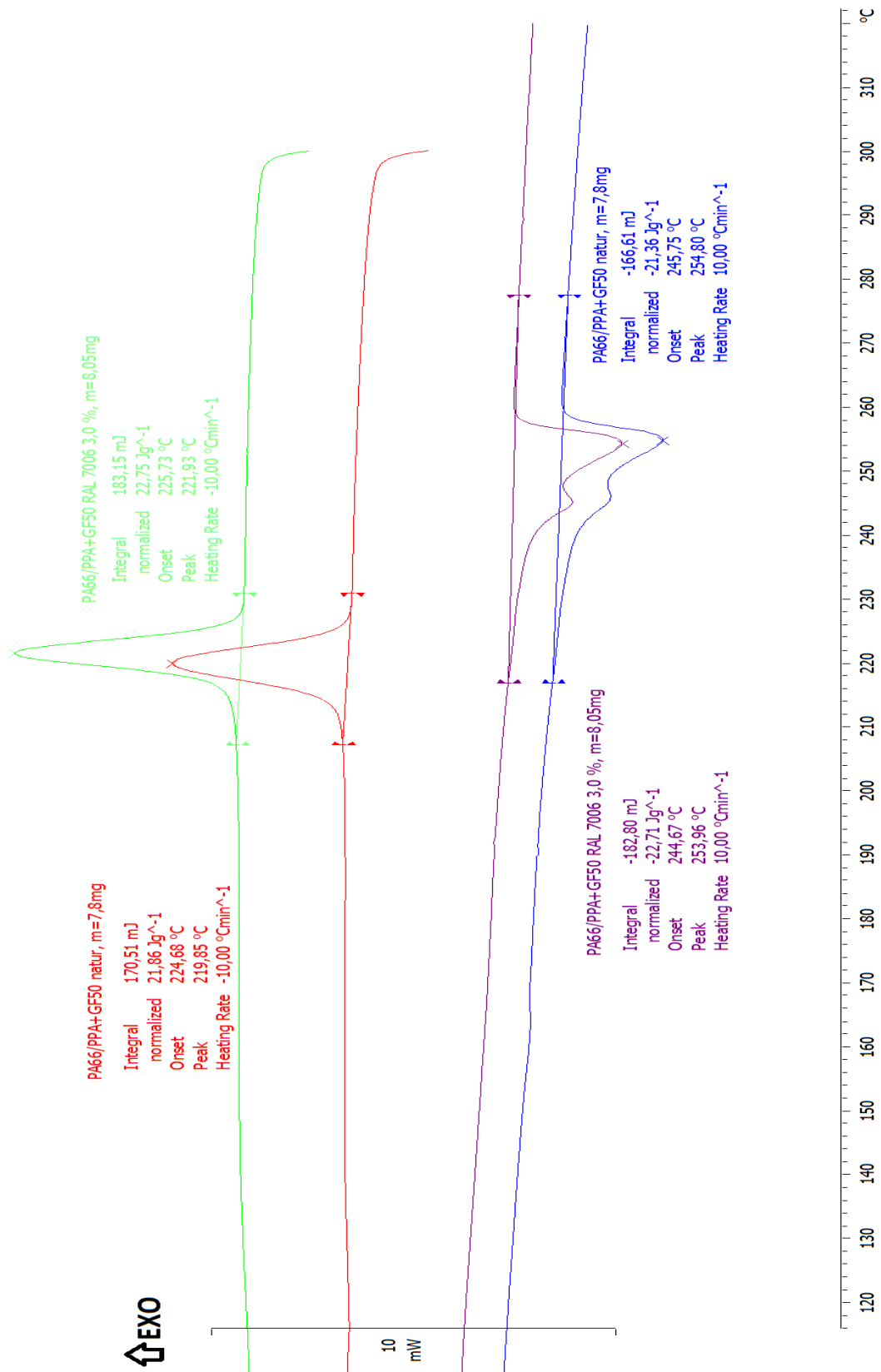
Výsledné teploty krystalizace a teploty druhého tání jsou shrnuty v grafu č. 15 pro PA12+GF20. Z tohoto grafu je patrné, že teploty druhého tání se od sebe liší pouze v řádu desetín. K větším změnám došlo u teplot krystalizace, kde materiál bez pigmentu má srovnatelnou teplotu s materiálem, který obsahuje 1,5 % pigmentu RAL 7006. PA12+GF20 s černým pigmentem vykazuje nejvyšší teplotní snížení o čtyři stupně Celsia při porovnání materiálu bez pigmentu.

4.3.2 PA66/PPA+GF50

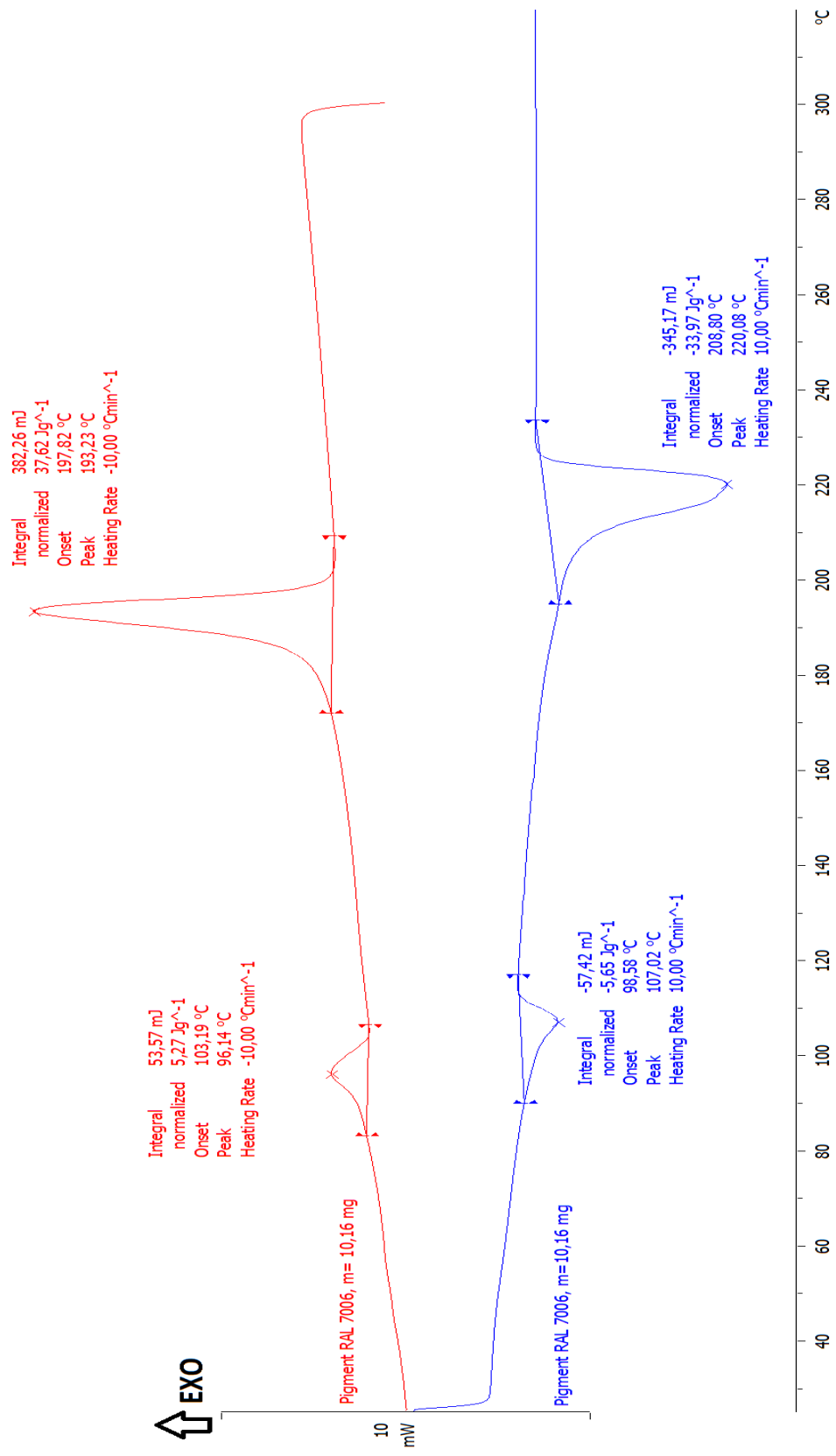


Graf 16 – Teploty krystalizace a 2. teploty tání pro PA66/PPA+GF50

Výsledné teploty pro PA66/PPA+GF50 jsou uvedeny v grafu č. 16. V grafu jsou také ještě navíc uvedeny teploty krystalizace a druhé teploty tání pro granulát. Granulát není ovlivněn teplotní historií, tak jako ostatní vzorky. Granulát vykazuje nejvyšší druhou teplotu tání. Teplotu krystalizace má nejnižší materiál, u kterého byl použit černý pigment.



Obrázek 40 – DSC křivka pro PA66/PPA+GF50



Obrázek 41 – DSC křivka pigmentu RAL 7006

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo popsat, jaký vliv má různá koncentrace pigmentu na mechanické vlastnosti, jmenovitě byly hodnoceny tahové a rázové vlastnosti. Z výsledků těchto zkoušek vyplynul trend, že čím vyšší koncentrace barevného pigmentu RAL 7006, tím horší mechanické vlastnosti. Tento trend se předpokládal již před samotným měřením a byl výsledky potvrzen.

1. Hodnoty E modulů obou kompozitů v natur a černé verzi byly shodné s hodnotami z materiálového listu od výrobce. U PA12+GF20, kde byl použit pigment RAL 7006 o různé koncentraci, byl dodržen trend. Černá verze vykazovala nejnižší E modul. Hodnoty prodloužení při maximální síle a při přetržení odpovídaly velikosti E modulů.

Rozdíly v hodnotách u PA66/PPA+GF50 s různými koncentracemi nebyly rozdílné a nebyl zde dodržen předpokládaný trend. Hodnoty prodloužení při maximální síle byly totožné s hodnotami prodloužení při přetržení.

2. U výsledků z rázových zkoušek pro kompozit PA12+GF20 při 23 °C byl zachován trend. Nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti vykazovaly vzorečky s černým pigmentem.

U vzorečků opatřeným vrubem stejného materiálu při stejné teplotě vyšla nejvyšší vrubová houževnatost u vzorečků bez pigmentu i zde byl dodržen trend u pigmentu RAL 7006.

Vzorečky obsahující vrub z kompozitu PA12+GF20 byly temperovány na -30 °C. Hodnoty vrubových houževnatostí při snížené teplotě vycházely stejně jako při pokojové teplotě jen s tím rozdílem, že výsledné hodnoty houževnatosti jsou nižší. Což je pochopitelné, snížením teploty se kompozit stával křehčím.

Vzorečky bez vrubu z totožných materiálů při -30 °C vykazovaly anomálii od předpokladu, černá verze vzorečků vykazovala nejvyšší rázovou houževnatost. Změny v houževnatosti u vzorků s různou koncentrací pigmentu RAL 7006 nebyly tak rozdílné.

3. U vrubové zkoušky při 23 °C pro kompozit PA66/PPAGF50 byly výsledky dle předpokladu, tím že nejvyšší houževnatost měla natur verze.

S porovnáním vzorečků obsahující pigment RAL 7006 s natur verzi lze vypočítat strmý pokles houževnatosti.

U kompozitů PA66/PPA+GF50 bez vrubu při pokojové teplotě byly výsledky dle trendu. A také zde docházelo k rapidnímu snížení houževnatosti vzorků s pigmentem RAL 7006 v porovnání s natur verzi.

Vrubová i rázová houževnatost stejného materiálu PA66/PPA+GF50 při teplotě na -30 °C byla dle předpokládaného trendu. Další možností prudkého snížení houževnatosti by se mohlo vysvětlit polámáním skleněných vláken, ale i tato hypotéza byla vyvrácena.

4. Metodou DSC se zjišťovalo tepelné chování pigmentu RAL 7006, dle výsledku lze říci, že pigment byl na dvou nosičích. První nosič byl na bázi polyolefinů a druhý nosič byl s největší pravděpodobností PA6. Dále se pomocí DSC pozorovaly charakteristické teploty. Zde se nabízela myšlenka, jestli tento typ pigmentu je dostatečně kompatibilní s touto polymerní matricí. Vzhledem k tomu, že nebylo známo přesné složení barviva, je možno tvrdit, že použitý pigment není vhodný pro barvení polyamidů, jelikož negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti dílů z něj vyrobených.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KALOUS, J. Polymery ve zbrojním průmyslu. *Plasty a kaučuk*. Zlín, 2014, **51** (7–8), 207–210
- [2] AKOVALI, G. *Advances in polymer coated textiles*. 1st ed., Shrewsbury, United Kingdom: Smithers Rapra Technology Ltd, 2012. ISBN 9781847354976.
- [3] Ochranná přilba. *ARMSLIST*. Colorado, 2010. Dostupné z <http://www.armslist.com/posts/3415873/colorado-tactical-gear-for-sale-trade--advanced-combat-helmet-ach-med-us-army-version-with-pads--goggles---chin-strap-nsn-8470-01-529-6329>
- [4] Ochranná přilba. *THE LBM BLOGGER*. LAURABURGESS MARKETING, 2012. Dostupné z: <https://lauraburgessmarketing.wordpress.com/tag/u-s-army/>
- [5] Steyr AUG. *Die Hard Wiki*, Die Hard Wiki, 2016, Dostupné z: http://diehard.wikia.com/wiki/Steyr_AUG
- [6] Steyr AUG. *World guns*, World guns, 2015. Dostupné z: <http://world.guns.ru/assault/at/steyr-aug-e.html>
- [7] Produktový katalog 2016. *CZUB*, 2016. Dostupné z: http://www.czub.cz/produktovy_katalog/index.html#52-53/z
- [8] DUCHÁČEK, V.; Polymery – Výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. s. 94. ISBN 80-7080-617- 6
- [9] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.
- [10] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie II.: *Studijní materiály – přednášky*. Zlín.
- [11] BIRON, M. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, 2 ed. Elsevier, 2013, 835–836. ISBN 978-1-4557-7898-0.

- [12] MCKEEN, L. W. Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers, 3rd ed., Elsevier, 2015, s. 300–301. ISBN 978-0-323-35313-7.
- [13] PRABHAKARAN, R. T. D., A. LYSTRUP a T. L. ANDERSEN. Attribute Based Selection of Thermoplastic Resin for Vacuum Infusion Process. Dynamic Methods and Process Advancements in Mechanical, Manufacturing, and Materials Engineering, IGI Global, 2013, s. 272, DOI: 10.4018/978-1-4666-1867-1.ch016.
- [14] BIRON, M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites, 2 ed. Elsevier, 2013, 903–904. ISBN 978-1-4557-7898-0.
- [15] Vzorec PPA. Polyftalamid, Wikipedie, 2016. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyphthalamide>
- [16] Vzorec kyseliny tereftalové. *Kyselina tereftalová*, Wikipedie, 2016. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_tereftalov%C3%A1
- [17] Vzorec kyseliny isoftalové. *Kyselina isoftalová*, Wikipedie, 2016. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_isoftalov%C3%A1
- [18] NETZSCH Thermal properties of polymers, NETZSCH-Gerätebau GmbH. Dostupné z: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/header/literature-digital-media/searchresults/?tx_solr%5Bfilter%5D%5B0%5D=mediaType%3Aposter#!/ajaxsearch/en/header/literature-digital-media/searchresults/%3Ftx_solr%255Bfilter%255D%255B0%255D=mediaType%253Aposter
- [19] NAVRÁTILOVÁ, J. *Přísady do plastů: Studijní materiály – přednášky*. Zlín.
- [20] GOLMANAVICH, J. a A. CALHOUN, *Plastics Technician's Toolbox*; Volume 1, Brokfield, Ct: Society of Plastics Engineers, 2002, s. 75–78. ISBN 978-159-1249-955.
- [21] KUTZ, Myer. Applied plastics engineering handbook: processing and materials, 1st ed., Boston: Elsevier, 2011, s. 417–428. ISBN 978-14-377-3514-2.

- [22] BRYDSON., J. A., *Plastics Materials*. 7th ed., Burlington: Elsevier, 1999, s. 124–157. ISBN 978-0-0805-1408-6.
- [23] MÜLLER, A. *Coloring of plastics: Fundamentals, Colorants, Preparations*, 1st ed., Cincinnati, Ohio: Hanser Publishers, 2003, 211–228. ISBN 978-15-699-0352-0.
- [24] OSSWALD, T. A. a G. MENGES. *Material science of polymers for engineers*. 3rd ed., Hanser Publishers, 2012, 75–82. ISBN 978-156-9905-142.
- [25] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*, 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001, s. 19–35, ISBN 978-008-0498-614.
- [26] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*, 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001, s. 37–56, ISBN 978-008-0498-614
- [27] SPONSERED BY SOCIETY OF PLASTIC ENGINEERS, ANTEC 2004, Conference proceedings; May 16–20, 2004, at Chicago's Navy Pier, Chicago, Illinois. Brookfield, Conn: Society of Plastics Engineers, 2004, s. 2971–2975. ISBN 978-159-1247-326.
- [28] TOLINSKI, M., *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, Fillers and Fibers*, 2nd ed., Elsevier, 2015, s.71–88. ISBN 978-0-32337-177-3
- [29] WYPYCH, G. *Handbook of material weathering* 3rd ed., Toronto: Norwich, N.Y., 2003. ISBN 978-159-1245-391
- [30] EHRENSTEIN, G. W., *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6,
- [31] ZHANG, S., HUANG, Z. a et al. Experimental investigation of moisture diffusion in short glass fiber reinforced polyamide 6,6. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, **132**(37). DOI: 10.1002/app.42369.

- [32] FORDE, M. *Metals and alloys; polymers; polymer fibre composites in civil engineering; timber; glass; non-conventional materials; appendices*.
Volume 2. London: Telford, 2009, s. 612–613. ISBN 978-072-7736-437.
- [33] Carbon Fiber. In *What is carbon fiber?* St. Louis: Zoltek Corporation, 2010.
Dostupné z: [www: http://www.zoltek.com/carbonfiber/](http://www.zoltek.com/carbonfiber/)
- [34] CHUNG, Deborah D. *Carbon fiber composites*. Boston: Butterworth
Heinemann, 1994. ISBN 978-0-7506-9169-7.
- [35] GRÉGR, Jan. *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken: katedra chemie FP, TU v Liberci*. Liberec, Říjen 2004
- [36] CaCO₃ – uhličitan vápenatý. *Vlastnosti a použití solí*, Bratislava: Mgr. Ivana
Loduhová, 2010. Dostupné z: <http://www.oskole.sk/pages/printpage.php?clanok=6345>
- [37] Mastek mletý. *J.P.K CHEM*. Hradec Králové, 2016, Dostupné z:
[http://jpkchem.aspone.cz/Web/Pges/UC_ShowProductList.aspx?productLi-
neld=23](http://jpkchem.aspone.cz/Web/Pges/UC_ShowProductList.aspx?productLinkId=23)
- [38] Kaolin. *Hosokawa Micron Powder Systems*, 2016. Dostupné z:
<http://www.hmicronpowder.com/industries/mineral/kaolin>
- [39] Dřevěná drť. *ENVISAN-GEM, a.s.*, Rudolfov, 2010,
Dostupné z: <http://www.envisan.cz/recyklace-odpadniho-dreva>
- [40] Skleněné kuličky. *GLASS SPHERE s.r.o.*, 2008. Dostupné z:
<http://www.glass-sphere.com/eshop/cire-kristalove-kulicky-06-10-mm.html>
- [41] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed., Oxford: Elsevier,
2001, s. 167–168. ISBN 978-008-0498-614.
- [42] TOLINSKI, M., *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of
Polypropylene, Polyethylene and TPO, Coupling and Compatibilizing*, 2nd ed.,
Elsevier, 2015, s.153–158. ISBN 978-0-32337-177-3

- [43] MURPHY, J., Additives for plastics handbooks. 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001, s. 57–72. ISBN 978-008-0498-614.
- [44] TOLINSKI, M., *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO*, Colorants, 2nd ed., Elsevier, 2015, s.103–116. ISBN 978-0-32337-177-3
- [45] MÜLLER, A. *Coloring of plastics: Fundamentals, Colorants, Preparations*, 1st ed., Cincinnati, Ohio: Hanser Publishers, 2003, s. 3–4. ISBN 978-156-9903-520.
- [46] SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS., ANTEC 2002, Manual technical conference, May 5–9, 2002, San Francisco, CA: The Effect of Pigment Type and Concentration on the Mechanical and Thermal Properties of Injection Moulded Polypropylene. Volume 1. Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002, ISBN 978-159-1243-946.
- [47] KOLESKE, J. V., Paint and coating testing manual fourteenth edition of the Gardner – Sward handbook. 14th ed., Philadelphia: ASTM, 2012, s. 234–238. ISBN 978-1-60119-419-0.
- [48] Oxid titaničitý. *Manipura*, Praha, 2011. Dostupné z: <http://www.manipura.cz/products/mineralni-pigment-oxid-titanu-bily-8-g/>
- [49] Oxid železitý. *Wikipedie*, 2016. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_%C5%BEelezit%C3%BD
- [50] Modř kobaltová tyrkysová tm. *Pigmenty Kremer*, Opava: Krusta Shop, 2016. Dostupné z: <http://www.krustashop.cz/www-krustashop-cz/eshop/16-1-Pigmenty-Kremer/%200/5/1030-Modr-kobaltova-tyrkysova-tm-100-g>
- [51] Kobaltová zeleň, *Pigmenty Kremer*, Opava: Krusta Shop, 2016. Dostupné z: <http://www.krustashop.cz/www-krustashop-cz/eshop/16-1-Pigmenty-Kremer/0/5/1108-Zelen-kobaltova-tyrkysova-100-g>

- [52] Pigment Yellow 97. *Look for Chemicals*, Look Chem, 2008. Dostupné z:
<http://www.lookchem.com/Pigment-Yellow-97/>
- [53] Pigment Yellow 83. *Xcolorpigment*, HANGZHOU AIBAI CHEMICAL CO., 2010. Dostupné z: <http://www.xcolorpigment.com/pigment-yellow-83.html>
- [54] Pigment Red 48.2. *Chemical book*, 2016. Dostupné z:
http://www.chemicalbook.com/Search_EN.aspx?keyword=red%2048
- [55] NAVRÁTILOVÁ, J. a J. KUČEROVÁ. Nukleační a zjasňovací činidla pro polymery. *Plasty a kaučuk*. Zlín, 2014, **51**(7–8), 196–200
- [56] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001, s. 107–114. ISBN 978-008-0498-614.
- [57] WYPYCH, G., *Handbook of UV degradation and stabilization*. 1st ed., Toronto: ChemTec Pub, 2011, s. 213–216. ISBN 978-161-5836-291.
- [58] TOLINSKI, M., *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, Antioxidants and Heat Stabilization*, 2nd ed., Elsevier, 2015, s.19–31. ISBN 978-0-32337-177-3.
- [59] PEKHTASHEVA, E. L., G. ZAIKOV a A. N. NEVEROV. *Biodamage and biodegradation of polymeric materials*. London: Smithers Rapra Technology, 2012. ISBN 978-184-7357-519.
- [60] BOW, K. *ANTEC 2003 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 3: Special Areas: EAA COPOLYMER COATED METALS FOR CABLE APPLICATIONS*. Nashville: Society of Plastics Engineers, 2003, s. 3815–3819. ISBN 978-0-9727180-1-1.
- [61] Irganox 1520, *Chemical book*, 2016. Dostupné z:
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2454997.htm
- [62] WEIL, E. D. a S. V. LEVCHIK. *Flame retardants for plastics and textiles practical applications*. Hanser Publications, 2009, 8–16. ISBN 978-161-5837-557.

- [63] KUTZ, M. *Handbook of environmental degradation of materials*, 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2012, 309–335. ISBN 978-143-7734-560.
- [64] TOLINSKI, M., *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, Flame-Retarding Additives*, 2nd ed., Elsevier, 2015, s.44–56. ISBN 978-0-32337-177-3.
- [65] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed., Oxford: Elsevier, 2001, s. 115–140. ISBN 978-008-0498-614.
- [66] Vlastnosti materiálu. *EMS-CHEMIE HOLDING AG*. 2016. Dostupné z: <http://www.emsgrivory.com/en/ems-material-database/>
- [67] ČSN EN ISO 294-1. *Plasty - Vstřikování zkušebních těles z termoplastů: Část 1: Obecné principy a vstřikování víceúčelových zkušebních těles a zkušebních těles tvaru pravoúhlého hranolu*. UNMZ, 1999.
- [68] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností: Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. UNMZ, 2012.
- [69] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy: Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. UNMZ, 2010.
- [70] PAVLÍNEK, V. *Kontrolní a zkušební metody: Studijní materiály – přednášky*. Zlín.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UHMWPE	Polyetylen s ultra vysokou molekulovou hmotností
PA	Polyamid
PPA	Polyftalamid
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý
PVC	Polyvinylchlorid
TiO ₂	Oxid titaničitý = titanová běloba
ZnS	Sulfid zinečnatý
CdS	Sulfid kademnatý
CdSe	Selenid kademnatý
PS	Polystyren
PMMA	Polymethylmetakrylát
PET	Polyetylentereftalát
PPO	Polyfenyloxid
PC	Polykarbonát
PTFE	Polytetrafluoretylen
Al(OH) ₃	Hydroxid hlinitý
Sb ₂ O ₃	Oxid antimonitý
Fe ₂ O ₃	Oxid železitý
ZnO	Oxid zinečnatý
EVA	Etylenvinylacetát
SnCl ₂	Chlorid cínatý
T _g	Teplota skleného přechodu
MFI	Melt Flow Index
DAM	Dry As Moulded state; Vlastnosti v suchém stavu
cond	Vlastnosti v kondiciovaném stavu
σ	Napětí
F	Síla
A	Plocha
Δl	Změna velikosti délek
l ₀	Původní délka
b ₀	Původní průřez

Δb	Změna velikosti průřezů
E	Youngův modul
ε	Prodloužení
σ_E	Mez úměrnosti
σ_r	Mez pružnosti
σ_k	Mez kluzu
σ_t	Pevnost v tahu
F_{\max}	Maximální síla
A_0	Počáteční plocha průřezu
A_n	Rázová houževnatost
W	Práce
b	Šířka
h	Výška
h_k	Výška po odečtení vrubu
A_k	Vrubová houževnatost
K_v	Vrubový koeficient

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Steyr AUG [5].....	12
Obrázek 2 – Pistole typu CZ 75 od CZUB [7].....	13
Obrázek 3 – Moderní ochranná přilba a její vnitřní výstelka [3, 4].....	14
Obrázek 4 – Vzorec lauryllaktamu [10].....	15
Obrázek 5 – Vzorec a) hexametylendiamin; b) kys. adipová [10].....	16
Obrázek 6 – Strukturní vzorec PPA [15]	16
Obrázek 7 – Strukturní vzorce kyselin a) tereftalové; b) isoftalové [16, 17]	17
Obrázek 8 – Struktura bloků pro výrobu PPA [14].....	17
Obrázek 9 – Struktura skleněného vlákna [30]	21
Obrázek 10 - Srovnání tloušťky uhlíkového vlákna s lidským vlasem [33].....	23
Obrázek 11 – Struktura aromatického polyamidu [30].....	25
Obrázek 12 – Uhličitan vápenatý [36].....	27
Obrázek 13 – Mastek [37].....	27
Obrázek 14 – Kaolin [38]	28
Obrázek 15 – Dřevěná drť [39]	28
Obrázek 16 – Skleněné kuličky [40].....	29
Obrázek 17 – Závislost modulu pružnosti na teplotě formy [46]	32
Obrázek 18 – Závislost pevnosti v tahu na teplotě formy [46].....	32
Obrázek 19 – Závislost rázové houževnatosti na teplotě formy [46].....	33
Obrázek 20 – Oxid titaničitý [48].....	34
Obrázek 21 – Oxidy železa: a) bezvodý; b) zcela hydratovaný [49].....	34
Obrázek 22 – Kobaltová zeleň a modř [50, 51].....	35
Obrázek 23 – Strukturní vzorec pigmentu žlutý 97 [52].....	37
Obrázek 24 – Strukturní vzorec pigmentu žlutý 83 [53].....	37
Obrázek 25 – Strukturní vzorec pigmentu červený 48.2 [54].....	38
Obrázek 26 – Porovnání homo a heterogenní nukleace při krystalizaci [55].....	40
Obrázek 27 – Schéma funkčnosti UV absorbéru [19].....	42
Obrázek 28 – Strukturní vzorec Irganox 1520 [61].....	43
Obrázek 29 – Rozkladné reakce při spalování [19].....	46
Obrázek 30 – Závislost specifického volného objemu na teplotě [19].....	49
Obrázek 31 – Oboustranné lopatky na tahovou zkoušku [67].....	53
Obrázek 32 – Vzorok na rázové a vrubové zkoušky [67]	54

Obrázek 33 – Tvary zkušebních tělísek pro tahovou zkoušku [68]	55
Obrázek 34 – Obecná tahová křivka [70].....	57
Obrázek 35 – Schéma rázové zkoušky [70]	59
Obrázek 36 – Typy vrubů [69].....	59
Obrázek 37 – Vrubovačka CEAST s mikrometrem	60
Obrázek 38 – Schéma měřicí komory DSC [70].....	60
Obrázek 39 – Zbytky skleněných vláken po žíhání	77
Obrázek 40 – DSC křivka pro PA66/PPA+GF50	80
Obrázek 41 – DSC křivka pigmentu RAL 7006.....	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Monomerní jednotky jednotlivých PA [10]	15
Tabulka 2 – Srovnání vlastností PA a PPA [18].....	18
Tabulka 3 – Složení skloviny a důležité vlastnosti vláken [30]	22
Tabulka 4 – Vlastnosti aramidových vláken o průměru 12 μm [30]	26
Tabulka 5 – Tabulka vlastností [66]	52
Tabulka 6 – Tabulka vlastností [66]	52
Tabulka 7 – Rozměry oboustranných lopatek [68]	53
Tabulka 8 – Rozměry hranolů [69]	54
Tabulka 9 – Hlavní technologické parametry pro výrobu vzorečků [67]	54
Tabulka 10 – Hodnoty E modulů pro PA12+GF20	62
Tabulka 11 – Hodnoty prodloužení při max. síle pro PA12+GF20	64
Tabulka 12 – Hodnoty prodloužení při přetržení pro PA12+GF20.....	65
Tabulka 13 – Hodnoty E modulu pro PA66/PPA+GF50	66
Tabulka 14 – Hodnoty prodloužení při max. síle pro PA66/PPA+GF50	67
Tabulka 15 – Hodnoty prodloužení při přetržení pro PA66/PPA+GF50.....	68
Tabulka 16 – Vrubové houževnatosti pro PA12+GF20 při 23 °C.....	69
Tabulka 17 – Rázové houževnatosti pro PA12+GF20 při 23 °C.....	70
Tabulka 18 – Vrubové houževnatosti pro PA12+GF20 při -30 °C	71
Tabulka 19 – Rázové houževnatosti pro PA12+GF20 při -30 °C.....	72
Tabulka 20 – Vrubové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C.....	73
Tabulka 21 – Rázové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C.....	74
Tabulka 22 – Vrubové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C	75
Tabulka 23 – Rázové houževnatosti pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C.....	76

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 – Velikosti E modulů pro PA12+GF20	62
Graf 2 – Prodloužení při max. síle pro PA12+GF20	64
Graf 3 – Prodloužení při přetržení pro PA12+GF20	65
Graf 4 – Velikosti E modulů pro PA66/PPA+GF50	66
Graf 5 – Prodloužení při max. síle pro PA66/PPA+GF50	67
Graf 6 – Prodloužení při přetržení pro PA66/PPA+GF50	68
Graf 7 – Vrubová houževnatost pro PA12+GF20 při 23 °C	69
Graf 8 – Rázová houževnatost pro PA12+GF20 při 23 °C	70
Graf 9 – Vrubová houževnatost pro PA12+GF20 při -30 °C	71
Graf 10 – Rázová houževnatost pro PA12+GF20 při -30 °C	72
Graf 11 – Vrubová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C	73
Graf 12 – Rázová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při 23 °C	74
Graf 13 – Vrubová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C	75
Graf 14 – Rázová houževnatost pro PA66/PPA+GF50 při -30 °C	76
Graf 15 – Teploty krystalizace a 2. teploty tání pro PA12+GF20.....	78
Graf 16 – Teploty krystalizace a 2. teploty tání pro PA66/PPA+GF50.....	79