

Vliv přirozeného stárnutí na mechanické vlastnosti radiačně síťovaných polyamidů

Bc. Martin Mrňák

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Mrňák**
Osobní číslo: **T21387**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv přirozeného stárnutí na mechanické vlastnosti radiačně síťovaných polyamidů**

Zásady pro vypracování

1. Zanalyzujte již naměřená data vzorků PA 6 a PA 6.6 z doby před jejich vystavení přirozenému stárnutí
1. 2. Změřte vzorky vystavené přirozenému stárnutí stejnými metodami, kterými byly měřeny v době ozáření (primárně WAXS, DSC, FTIR).
1. 3. Proveďte statistickou analýzu pro určení vlivu ozáření a přirozeného stárnutí

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

Seznam doporučené literatury:

1. DEOPURA, B. L. et al., 2008. Polyesters and Polyamides. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-1-84569-298-8.
- 2.
1. MCKEEN, Laurence W., 2020. The Effect of Radiation on Properties of Polymers: A volume in Plastics Design Library. Oxford: Elsevier. ISBN 978-0-12-819729-5.
- 2.
1. LAZAR, Jonathan, Jinjuan Heidi FENG a Harry HOCHHEISER, 2017. Research Methods in Human-Computer Interaction. 2nd ed. Burlington, MA: Morgan Kaufmann. ISBN 978-0-12-805390-4.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **19. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 22. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem vlivu stárnutí a ozáření na vlastnosti materiálů PA 6 a PA 6.6. Teoretická část práce poskytuje přehled o polymerních materiálech, jejich struktuře a mechanismech stárnutí. Praktická část se zaměřuje na experimentální rozbor materiálů pomocí různých metod, včetně měření hustoty, tepelné analýzy, diferenčního skenovacího kalorimetrie a rentgenové difrakce. Výsledky ukazují, že stárnutí a ozáření mají významný vliv na mikrostrukturní změny, mechanické vlastnosti a chemickou stabilitu obou materiálů. Zjištění z této práce mohou být využita při navrhování nových materiálů s vylepšenými vlastnostmi a optimalizaci skladování a manipulace s těmito materiály. Tato studie přispívá k lepšímu porozumění chování a změnám materiálů PA 6 a PA 6.6 v průběhu času a poskytuje základ pro další výzkum v této oblasti.

Klíčová slova: stárnutí, ozáření, PA 6, PA 6.6, mechanické vlastnosti, chemická stabilita, DSC, WAXS, FTIR, SEM

ABSTRACT

This thesis deals with the study of the effect of ageing and irradiation on the properties of PA 6 and PA 6.6 materials. The practical part focuses on the experimental analysis of the materials using various methods including density measurements, thermal analysis, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. The results show that aging and irradiation have significant effects on the microstructural changes, mechanical properties and chemical stability of both materials. The findings from this work can be used to design new materials with improved properties and to optimize the storage and handling of these materials. This study contributes to a better understanding of the behavior and changes of PA 6 and PA 6.6 materials over time and provides a basis for further research in this area.

Keywords: aging, irradiation, PA 6, PA 6.6, mechanical properties, chemical stability, DSC, WAXS, FTIR, SEM

Tímto bych chtěl poděkovat své vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné a časté rady, pomoc s praktickou částí a především trpělivost.

“Progress isn't made by early risers. It's made by lazy men trying to find easier ways to do something.”

— Robert Heinlein

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYAMIDY	12
1.1 POLYAMID 6	12
1.1.1 Vlastnosti.....	12
1.1.2 Syntéza	13
1.2 POLYAMID 6,6	15
1.2.1 Vlastnosti.....	16
1.2.2 Syntéza	17
1.3 VYUŽITÍ OBOU POLYAMIDŮ	19
2 PŘIROZENÉ STÁRNUTÍ	21
2.1 FAKTORY PŘIROZENÉHO STÁRNUTÍ	21
2.1.1 Teplota.....	21
2.1.2 Světlo.....	22
2.1.3 Kyslík	22
2.1.4 Vlhkost	22
2.1.5 Mechanické namáhání	22
2.2 MECHANISMY STÁRNUTÍ POLYMERŮ	22
2.2.1 Štěpení řetězce	23
2.2.2 Síťování	23
2.2.3 Oxidace	23
2.2.4 Fyzikální změny	23
2.3 URYCHLENÉ STÁRNUTÍ.....	24
3 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ	25
3.1 MECHANISMY RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ	25
3.1.1 Přímý mechanismus	25
3.1.2 Nepřímý mechanismus:.....	26
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ	26
3.2.1 Typ polymeru	26
3.2.2 Dávka záření.....	26
3.2.3 Dávkový příkon.....	27
3.2.4 Teplota.....	27
3.2.5 Přítomnost přísad	27
3.3 TYPY ZÁŘENÍ POUŽÍVANÉ PŘI SÍŤOVÁNÍ	27
3.3.1 Gama záření	27
3.3.2 Elektronové paprsky.....	27
3.3.3 Rentgenové záření	28
3.3.4 UV záření	28
3.3.5 Beta záření.....	28

4	METODY ANALÝZY POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	29
4.1	MĚŘENÍ HUSTOTY	29
4.1.1	Metody měření hustoty	29
4.1.2	Využití měření hustoty pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování.....	30
4.2	MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI	30
4.2.1	Využití měření mikrotvrlosti pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování.....	30
4.3	SEM.....	30
4.3.1	Využití SEM analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování	31
4.4	FTIR	31
4.4.1	Využití FTIR analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování.....	32
4.5	DSC	32
4.5.1	Využití DSC analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování.....	32
4.6	WAXS	33
4.6.1	Využití WAXS analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování.....	33
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	34
5	HLAVNÍ CÍL PRÁCE	35
6	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	36
6.1	POUŽITÉ POLYAMIDY	36
6.2	VÝSLEDNÉ TESTOVACÍ VZORKY	37
7	ANALÝZA VZORKŮ.....	38
7.1	HUSTOTA	38
7.2	MIKROTVRDOST	41
7.2.1	PA 6.....	41
7.2.2	PA 6.6.....	42
7.3	SEM.....	43
7.3.1	SEM PA 6 0 kGy.....	44
7.3.2	SEM PA 6 99 kGy.....	44
7.3.3	SEM PA 6 198 kGy.....	46
7.3.4	SEM PA 6.6 0 kGy.....	47
7.3.5	SEM PA 6.6 99 kGy.....	48
7.3.6	SEM PA 6.6 198 kGy.....	48
7.4	FTIR	49
7.4.1	PA 6.....	49
7.4.2	PA 6.6.....	52
7.5	DSC.....	55
7.6	WAXS	58

8	VÝSLEDKY A DISKUZE	62
8.1	POLYAMID 6.....	63
8.1.1	Vliv stárnutí na PA 6.....	63
8.1.2	Vliv ozáření na PA 6.....	63
8.1.3	Vliv ozáření na proces stárnutí.....	64
8.2	POLYAMID 6.6.....	64
8.2.1	Vliv stárnutí na PA 6.6.....	64
8.2.2	Vliv ozáření na PA 6.6.....	64
8.2.3	Vliv ozáření na proces stárnutí:.....	64
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	72
	SEZNAM TABULEK	74

ÚVOD

V současné době hraje věda a technologie klíčovou roli v neustálém hledání nových materiálů s vylepšenými vlastnostmi pro různé aplikace. Jedním z důležitých aspektů výzkumu materiálů je porozumění jejich chování a změnám, kterým mohou být vystaveny v průběhu času a za různých podmínek. Tato studie se zaměřuje na materiály PA 6 (polyamid 6) a PA 6.6 (polyamid 6.6), které jsou široce používány v různých odvětvích, včetně automobilového průmyslu, elektrotechniky a spotřebního zboží.

Cílem této práce je analyzovat vliv stárnutí a ozáření na vlastnosti materiálů PA 6 a PA 6.6 a získat hlubší poznatky o jejich mikrostrukturních změnách, mechanických vlastnostech a chemické stabilitě. Stárnutí materiálů je proces, který ovlivňuje jejich strukturu a vlastnosti v důsledku expozice vnějším vlivům, jako je teplota, vlhkost, světlo a oxidace. Ionizující záření, jako je gama záření, může také ovlivnit strukturu a vlastnosti polymerů tím, že způsobuje tvorbu nenasycených vazeb a strukturní rozpad.

Přesné pochopení změn, kterými tyto materiály procházejí, může mít vliv na možnosti jejich využití v praxi. Například, znalost změn v mechanických vlastnostech umožní přesnější predikci jejich životnosti a vyšší spolehlivost v různých aplikacích. Zjištění o změnách chemických vlastností mohou vést k vývoji nových materiálů s lepší odolností vůči chemické degradaci a korozivním účinkům.

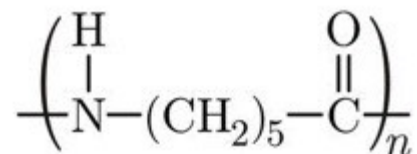
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYAMIDY

Polyamidy jsou typem syntetických polymerů, které se obecně vyrábějí kondenzací diacidu a diaminu nebo otevřením kruhu cyklických laktamů. Mají vysokou pevnost, houževnatost, tepelnou stabilitu a odolnost vůči oděru, chemikáliím a vodě. Příkladem polyamidů jsou nylon, kevlar a aramid. Polyamidy lze použít pro různé aplikace, jako jsou textilie, technické plasty, nátěry a vlákna. [1]

1.1 Polyamid 6

Polyamid 6 (PA 6) je typ semikrystalického termoplastického konstrukčního materiálu, který má vysokou tuhost, samomaznost a chemickou odolnost. Je známý také jako nylon 6 a spolu s polyamidem 6,6 (PA 66) patří mezi nejdůležitější polyamidy. PA 6 lze modifikovat přidáním dlouhých větví řetězce pro zlepšení jeho houževnatosti nebo začleněním nanočástic oxidu grafenu zdobeného stříbrem pro zlepšení jeho morfologie a separačních vlastností. [2; 3]



Obrázek 1 – Molekulární struktura PA 6 [4]

1.1.1 Vlastnosti

PA 6 je jedním z nejvyžívanějších semikrystalických termoplastů v průmyslu právě díky svým četným pozitivním vlastnostem, mezi které patří:

- Vynikající vyváženost mechanických vlastností.
- Vynikající houževnatost při rovnovážném obsahu vlhkosti.
- Vynikající odolnost vůči olejům.
- Vynikající odolnost proti opotřebení a oděru.
- Téměř všechny třídy jsou samozhášivé.
- Vynikající dlouhodobá tepelná odolnost (při dlouhodobé nepřetržité maximální teplotě v rozmezí 80 až 150 °C).

- Nabízí nízkou propustnost pro benzíny a vynikající vlastnosti jako izolace proti plynům.

Tyto vlastnosti dělají z PA 6 ideálního kandidáta pro mnohá komerční využití. [1] Nicméně PA 6 vykazuje i některé nežádoucí vlastnosti:

- Slabá chemická odolnost vůči silným kyselinám a zásadám.
- Nedostatečná pevnost v tavenině.
- Velká citlivost na šíření trhlin.
- Křehké lomové chování.

Proto je použití PA 6 v mnoha vysoce zatěžovaných oblastech, jako jsou automobily a letecký průmysl, omezeno kvůli jeho nízké odolnosti proti nárazu. [1; 5; 6]

1.1.2 Syntéza

PA 6 se syntetizuje procesem nazývaným polymerizace s otevíráním kruhu, při kterém dochází k otevírání cyklické sloučeniny zvané kaprolaktam za vzniku lineárního polymerního řetězce. [7] Níže jsou uvedeny kroky syntézy PA 6:

- Iniclace: Katalyzátor iniciuje polymeraci přerušením amidové vazby v kaprolaktamovém kruhu za vzniku aminu a funkční skupiny kyseliny karboxylové.
 - Katalyzátor se přidává k monomeru kaprolaktamu, aby se zahájil proces polymerace. Nejčastěji používanými katalyzátory pro syntézu PA 6 jsou aniontové iniciátory, například hydroxid sodný nebo draselný.
- Šíření: Aminová skupina reaguje se skupinou kyseliny karboxylové v sousední molekule kaprolaktamu za vzniku amidové vazby a molekuly vody. Tato reakce pokračuje a do rostoucího polymerního řetězce se přidávají další a další kaprolaktamové monomery.
- Ukončení: Proces polymerace se zastaví, když se spotřebují všechny monomery nebo když se do reakční směsi přidá terminátor, např. molekula vody nebo alkoholu.
- Čištění: Výsledný polymer PA 6 se poté čistí, aby se odstranily veškeré zbytky katalyzátoru, monomeru nebo vedlejších produktů.

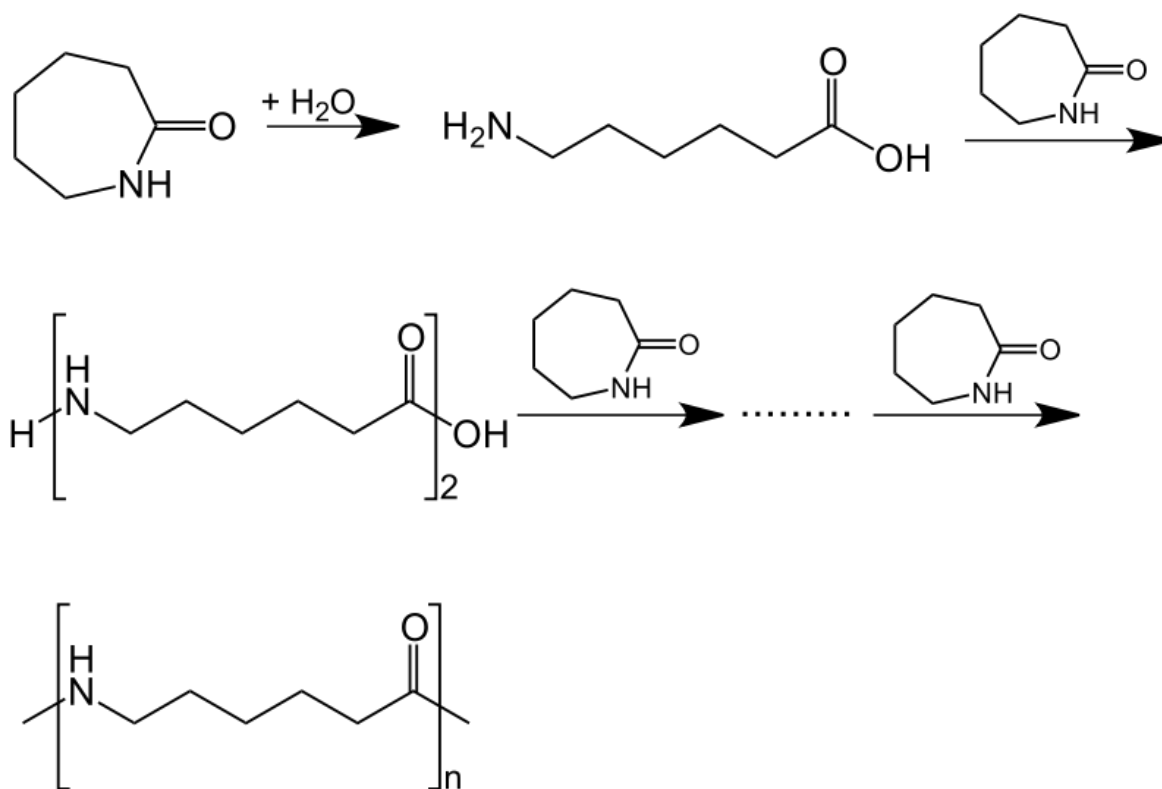
Syntézu PA 6 lze provádět různými polymeračními technikami, jako je bloková polymerace, roztoková polymerace či polymerace z taveniny. Každá metoda má své výhody a nevýhody a volba metody závisí na požadovaných vlastnostech konečného produktu a na konkrétní aplikaci. [7]

Vlastnosti procesu použitého k syntéze PA 6 mohou mít významný vliv na vlastnosti výsledného polymeru:

- **Teplota:** Teplota polymerační reakce se obvykle pohybuje v rozmezí 240-280 °C. Při této teplotě je kaprolaktam v roztaveném stavu, což umožňuje průběh polymerační reakce. Teplota může ovlivnit molekulovou hmotnost výsledného polymeru, přičemž vyšší teploty obecně vedou k nižší molekulové hmotnosti a kratším polymerním řetězcům.
- **Tlak:** Polymerizační reakce obvykle probíhá za atmosférického tlaku nebo mírně zvýšeného tlaku, v závislosti na konkrétní polymerizační metodě. Vysoký tlak lze použít ke zvýšení rychlosti polymerace, ale může také vést k nežádoucím vedlejším reakcím a snížení kvality polymeru.
- **Reakční doba:** Reakční doba může rovněž ovlivnit vlastnosti výsledného polymeru. Delší reakční doba může vést k vyšší molekulové hmotnosti a delším polymerním řetězcům, což vede ke zvýšení pevnosti a trvanlivosti.
- **Katalyzátor:** Výběr katalyzátoru a jeho koncentrace může rovněž ovlivnit vlastnosti výsledného polymeru. Různé katalyzátory mohou vést k různým úrovním polymerace a příliš mnoho nebo příliš málo katalyzátoru může negativně ovlivnit kvalitu polymeru. Hlavní kategorie používaných katalyzátorů jsou:
 - **Aniontové katalyzátory:** Tyto katalyzátory se pro syntézu PA 6 používají nejčastěji. Patří mezi ně hydroxid sodný, hydroxid draselný a další hydroxidy alkalických kovů. Aniontové katalyzátory iniciují polymerační proces rozbitím amidové vazby v kaprolaktamu a vytvořením aniontové formy.
 - **Kyselinové katalyzátory:** Pro syntézu PA 6 lze použít také kyselé katalyzátory, jako je kyselina sírová nebo kyselina fosforečná. Tyto katalyzátory iniciují polymeraci protonizací laktamového kruhu a tvorbou kationtové formy.

- Koordinační katalyzátory: Pro syntézu PA 6 lze rovněž použít koordinační katalyzátory, jako je chlorid zinečnatý nebo chlorid hlinitý. Tyto katalyzátory koordinují s laktamovým kruhem a iniciují polymeraci.
- Enzymatické katalyzátory: Pro syntézu PA 6 lze použít také enzymové katalyzátory, např. lipasy. Tyto katalyzátory jsou biologicky odbouratelné a nabízejí ekologicky šetrnější přístup k syntéze PA 6.

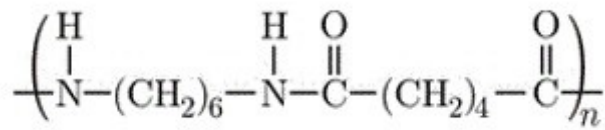
Obecně jsou vlastnosti procesu používaného k syntéze polyamidu 6 pečlivě kontrolovány, aby vznikl polymer s požadovanými vlastnostmi pro danou aplikaci. Konkrétní použité podmínky závisí na konkrétní polymerační metodě, požadovaných vlastnostech konečného produktu a dalších faktorech. [8]



Obrázek 2 – Příklad syntézy PA 6 [9]

1.2 Polyamid 6,6

Polyamid 6,6 (PA 6.6) je syntetický polymer, který patří do skupiny nylonových polymerů. Vyrábí se polymerací kyseliny adipové a hexamethyldiaminu, které tvoří lineární řetězec střídajících se amidových vazeb a alifatických řetězců. PA 6.6 má vynikající mechanické, tepelné a chemické vlastnosti, takže je vhodný pro širokou škálu aplikací. [8]



Obrázek 3 – Molekulární struktura PA 6.6 [4]

1.2.1 Vlastnosti

PA 6.6 společně s PA 6 patří mezi hojně používané polyamidy. I když mají mnoho podobných vlastností, existují mezi nimi některé zásadní rozdíly.

- **Bod tání:** PA 6.6 má vyšší bod tání než PA 6. Teplota tání PA 6.6 se obvykle pohybuje kolem 260-270 °C, zatímco teplota tání PA 6 se pohybuje kolem 220-225 °C. Díky tomuto vyššímu bodu tání je PA 6.6 žáruvzdornější než PA 6.
- **Pevnost v tahu a tuhost:** PA 6.6 je obecně pevnější a tužší než PA 6. PA 6.6 má pevnost v tahu přibližně 70-80 MPa, zatímco PA 6 má pevnost v tahu přibližně 50-70 MPa. Díky vyšší tuhosti a pevnosti je PA 6.6 vhodnou volbou pro aplikace, které vyžadují vysokou pevnost a tuhost, například pro automobilové a průmyslové díly.
- **Absorpce vlhkosti:** PA 6.6 má nižší míru absorpce vlhkosti než PA 6. PA 6.6 může absorbovat přibližně 1-2 % vlhkosti při nasycení, zatímco PA 6 může absorbovat až 10 % vlhkosti. Díky této nižší míře absorpce vlhkosti je PA 6.6 odolnější vůči problémům souvisejícím s vlhkostí, jako je rozměrová nestabilita a snížené mechanické vlastnosti.
- **Chemická odolnost:** PA 6 i PA 6.6 mají dobrou chemickou odolnost, ale PA 6.6 je obecně odolnější vůči kyselinám a zásadám než PA 6. To z něj činí dobrou volbu pro aplikace, které vyžadují odolnost vůči korozivním látkám.
- **Náklady:** PA 6.6 je obecně dražší než PA 6 kvůli vyšším nákladům na suroviny a složitějšímu procesu syntézy.

Celkově je PA 6.6 výkonnější materiál než PA 6, má lepší pevnost, tuhost a tepelnou odolnost. Jeho vyšší cena a nižší absorpce vlhkosti jej však mohou činit méně vhodným pro některé aplikace ve srovnání s PA 6. [8; 4]

1.2.2 Syntéza

Polyamid 6,6 (PA 6.6) se syntetizuje kondenzační polymerací za účasti dvou monomerů: kyseliny adipové a hexamethylendiaminu. Proces syntézy obvykle zahrnuje následující kroky:

- Příprava kyseliny adipové: Kyselina adipová se obvykle připravuje oxidací cyklohexenu nebo cyklohexanolu. Vzniklá kyselina adipová se čistí a suší.
- Příprava hexamethylendiaminu: Hexamethylendiamin se obvykle připravuje hydrogenací adiponitrilu. Vzniklý hexamethylendiamin se čistí a suší.
- Polymerace: Polymerizační reakce zahrnuje reakci kyseliny adipové a hexamethylendiaminu za vzniku nylonu 6,6. Reakce obvykle probíhá v rozpouštědle, jako je voda nebo organické rozpouštědlo. Do reakční směsi se přidává katalyzátor, např. kyselina fosforečná nebo sůl kovu, který podporuje polymerační reakci.
- Polymerizace a čištění: Polymerizační reakce obvykle probíhá při teplotě přibližně 250-300 °C a tlaku přibližně 3-4 MPa. Výsledný polymer se poté ochladí, promyje vodou, aby se odstranily nezreagované monomery nebo vedlejší produkty, a vysuší.

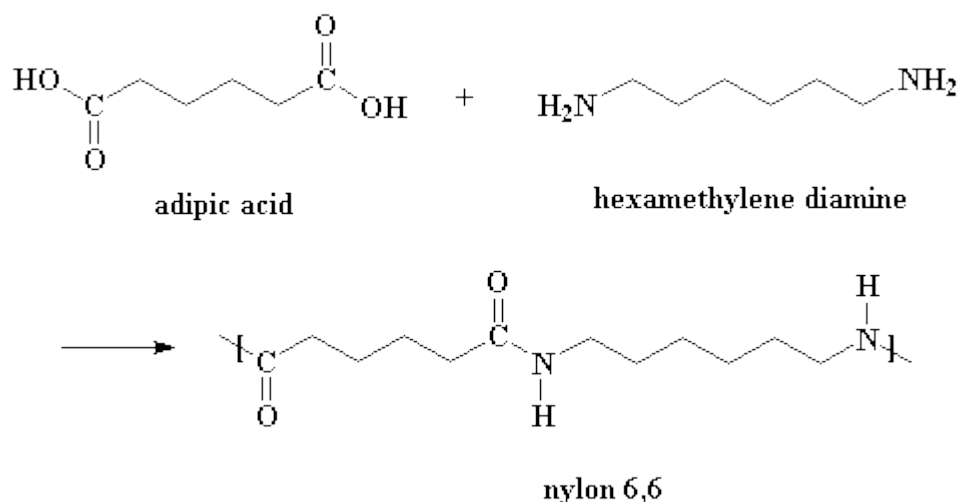
Syntéza PA 6.6 celkově zahrnuje kondenzační polymerační reakci mezi kyselinou adipovou a hexamethylendiaminem, jejímž výsledkem je vznik lineárního polymeru s vynikajícími mechanickými a tepelnými vlastnostmi. Vzniklý polymer lze dále zpracovávat a vyrábět z něj širokou škálu produktů pro různé aplikace. [10]

Procesní podmínky jsou jako u PA 6 důležité pro kontrolu molekulární hmotnosti a vlastností výsledného polymeru.

- Typické teplotní rozmezí pro proces syntézy PA 6.6 je přibližně 250-300 °C, i když konkrétní teplota se může lišit v závislosti na použitém katalyzátoru, reakční době a dalších faktorech. Teplota by měla být dostatečně vysoká, aby podpořila kondenzační reakci, ale ne tak vysoká, aby způsobila nežádoucí vedlejší reakce nebo rozklad reaktantů.
- Tlak používaný v procesu se obvykle pohybuje kolem 3 až 4 MPa. Tlak pomáhá udržovat reakční směs v kapalném stavu, což umožňuje účinné promíchání a reakci reaktantů. Konkrétní použitý tlak může také záviset na reakčních podmínkách a zařízení použitém pro reakci.

- Reakční doba procesu syntézy PA 6.6 se může lišit v závislosti na konkrétních použitých podmínkách, ale obvykle se pohybuje v rozmezí od několika hodin do jednoho dne nebo více. Po dokončení polymerace se výsledný polymer obvykle ochladí, promyje a vysuší, aby se odstranily všechny nezreagované monomery, rozpouštědla nebo jiné nečistoty.
- Výběr katalyzátoru závisí na různých faktorech, jako jsou reakční podmínky, požadované vlastnosti produktu a cena katalyzátoru. Mezi běžně používané katalyzátory patří:
 - Kyselina fosforečná: Kyselina fosforečná je silná kyselina, která se běžně používá jako katalyzátor při syntéze PA 6.6. Pomáhá podporovat polymerační reakci a zvyšuje výtěžek reakce.
 - Hydroxid sodný: Hydroxid sodný je silná zásada, kterou lze použít jako katalyzátor při syntéze PA 6.6. Pomáhá neutralizovat kyselé skupiny v reakční směsi a podporovat polymerační reakci.
 - Chlorid zinečnatý: Chlorid zinečnatý je Lewisova kyselina, kterou lze použít jako katalyzátor při syntéze PA 6.6. Pomáhá aktivovat karbonylovou skupinu v molekule kyseliny adipové a podporuje polymerační reakci.
 - Oxid hořečnatý: Oxid hořečnatý je zásaditý katalyzátor, který lze použít při syntéze PA 6.6. Pomáhá podporovat kondenzační reakci neutralizací kyselých skupin v reakční směsi.
 - Bisíran sodný: Bisíran sodný je silná kyselina, kterou lze použít jako katalyzátor při syntéze PA 6.6. Pomáhá podporovat polymerační reakci protonizací aminové skupiny v molekule hexamethylendiaminu.

Celkově jsou teplotní a tlakové podmínky použité v procesu syntézy PA 6.6 rozhodující pro určení vlastností a kvality výsledného polymeru. Pečlivá kontrola těchto parametrů je důležitá pro dosažení kvalitního polymeru s požadovanými vlastnostmi pro konkrétní aplikace. [8; 10]



Obrázek 4 – Příklad syntézy PA 6.6 [11]

1.3 Využití obou polyamidů

PA 6 i PA 6.6 jsou polyamidy běžně používané ve značné řadě aplikacích, jak již bylo zmíněno u popisu jednotlivých materiálů. [8]

Díky vyšší pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti v porovnání s PA 6.6 je PA 6.6 vhodný pro náročné aplikace, které vyžadují vysoké mechanické vlastnosti a odolnost vůči vysokým teplotám. Mezi běžná použití PA 6.6 patří např:

- Automobilové díly: PA 6.6 se běžně používá v automobilových aplikacích, jako jsou kryty motorů, olejové vany a sací potrubí, kde je zapotřebí jeho vysoká pevnost, tuhost a tepelná odolnost.
- Elektrické a elektronické součástky: PA 6.6 se používá v elektrických a elektronických součástkách, jako jsou konektory, kabelové pásky a součásti desek plošných spojů, kde jsou důležité jeho elektrické vlastnosti a rozměrová stálost.
- Spotřební zboží: PA 6.6 se používá v různých spotřebních výrobcích, jako je sportovní vybavení, zavazadla a oděvy, kde je důležitá jeho pevnost, trvanlivost a odolnost proti oděru a nárazu.
- Průmyslové součásti: PA 6.6 se používá v průmyslových součástech, jako jsou ozubená kola, ložiska a válečky, kde je důležitá jeho vysoká pevnost, tuhost a odolnost proti opotřebení.

Na druhou stranu je PA 6 univerzálnější a cenově výhodnější materiál než PA 6.6. Jeho nižší cena a vyšší absorpce vlhkosti jej činí vhodnějším pro některé aplikace, jako např:

- Textilní vlákna: PA 6 se běžně používá v textilních vláknech, jako jsou nylonové punčochy a oděvy, kde je důležitá jeho měkkost, pružnost a schopnost udržovat vlhkost.
- Obaly: PA 6 se používá v obalových aplikacích, jako jsou fólie, sáčky a lahve, kde jsou důležité jeho bariérové vlastnosti, houževnatost a průhlednost.
- Spotřební zboží: PA 6 se používá také ve spotřebním zboží, jako je nábytek, hračky a spotřebiče, kde je důležitá jeho univerzálnost, cenová výhodnost a snadné zpracování.

Celkově lze, že PA 6.6 má oproti PA 6 výhody jako pevnost a tepelná odolnost, ovšem PA 6 zůstává široce používaným a všestranným materiálem, který je vyhovující pro mnohé aplikace. [8]

2 PŘIROZENÉ STÁRNUTÍ

Ve výzkumu polymerů se přirozeným stárnutím rozumí degradace a změny, ke kterým dochází v polymerním materiálu v průběhu času v důsledku působení faktorů prostředí, jako je teplo, světlo, kyslík, vlhkost či mechanické namáhání. Tyto faktory mohou způsobit chemické reakce ve struktuře polymeru, které vedou ke štěpení řetězců, síťování a dalším modifikacím, jež mohou změnit vlastnosti materiálu. [12]

Přirozené stárnutí je důležitým faktorem při výzkumu polymerů, protože může ovlivnit trvanlivost, stabilitu a spolehlivost polymerního výrobku. Přirozené stárnutí může kupříkladu způsobit, že polymerní materiál ztřešne, změní barvu nebo zeslábne, což může ohrozit jeho mechanickou pevnost a odolnost vůči namáhání okolním prostředím. [12; 13]

Pro zmírnění účinků přirozeného stárnutí jsou vyvíjeny metody stabilizace polymerních materiálů, jako je například přidávání antioxidantů nebo UV stabilizátorů, optimalizace podmínek zpracování nebo modifikace struktury polymeru s cílem zvýšit jeho odolnost vůči degradaci. [13]

2.1 Faktory přirozeného stárnutí

Souhrnně lze říci, že přirozené stárnutí polymerních materiálů je ovlivňováno různými environmentálními a mechanickými faktory. Pochopení těchto faktorů a jejich vlivu na polymerní materiály je zásadní pro vývoj materiálů, které jsou odolné, spolehlivé a mají dlouhou životnost. Některé z faktorů ovlivňujících vlastnosti polymerních materiálů během přirozeného stárnutí jsou zmíněny v dalších podkapitolách. [13]

2.1.1 Teplota

Jedním z hlavních faktorů, které přispívají k přirozenému stárnutí polymerních materiálů, je teplota. Působení vysokých teplot může způsobit tepelnou degradaci polymerních materiálů, což může mít za následek snížení jejich pevnosti, tuhosti a houževnatosti. Při vysokých teplotách může docházet k rozpadu polymerních řetězců, což vede ke štěpení řetězců, síťování a dalším chemickým reakcím, které mění vlastnosti polymeru. Rychlost tepelné degradace závisí na teplotě, době expozice a molekulové hmotnosti a struktuře polymeru. [14]

2.1.2 Světlo

Vystavení světlu, zejména UV záření, může rovněž způsobit přirozené stárnutí polymerních materiálů. UV záření může způsobit štěpení řetězců, síťování a další chemické reakce ve struktuře polymeru, což může vést ke změnám mechanických vlastností a povrchových charakteristik polymeru. Rozsah degradace UV záření závisí na vlnové délce a intenzitě světla a také na chemické struktuře a složení polymeru. [12; 15]

2.1.3 Kyslík

Kyslík může rovněž přispívat k přirozenému stárnutí polymerních materiálů. Vystavení kyslíku může způsobit oxidaci, která může vést k tvorbě volných radikálů, jež mohou rozbít polymerní řetězce. To může vést ke snížení mechanických vlastností polymeru, jako je pevnost v tahu. Rychlost oxidace závisí na teplotě, přítomnosti světla a dalších katalyzátorů a na chemické struktuře a složení polymeru. [16]

2.1.4 Vlhkost

K přirozenému stárnutí polymerních materiálů může přispívat také vlhkost. Vystavení vysokému množství vlhkosti může způsobit hydrolyzu, která může rozbít polymerní řetězce a vést ke snížení mechanických vlastností polymeru. Vlhkost může také podporovat další chemické reakce, jako je oxidace a tepelná degradace. Rozsah degradace způsobené vlhkostí závisí na teplotě, době expozice a chemické struktuře a složení polymeru. [12]

2.1.5 Mechanické namáhání

K přirozenému stárnutí polymerních materiálů může přispívat také mechanické namáhání, například tah, tlak či ohyb. Opakované cykly mechanického namáhání mohou způsobit únavu a iniciaci trhlin, což může vést k selhání polymerního materiálu. Rozsah mechanické degradace závisí na velikosti a frekvenci namáhání a opět také na mechanických vlastnostech a struktuře polymeru. [12]

2.2 Mechanismy stárnutí polymerů

Přirozené stárnutí je proces, který zahrnuje různé chemické a fyzikální změny polymerních materiálů v průběhu času. V této kapitole budou zmíněny základní mechanismy přirozeného stárnutí, včetně chemických a fyzikálních procesů, které probíhají ve struktuře polymeru. [12]

2.2.1 Štěpení řetězce

Štěpení řetězců je jedním z hlavních mechanismů přirozeného stárnutí polymerních materiálů. Jedná se o štěpení polymerních řetězců, které může vést ke snížení molekulové hmotnosti polymeru a ke změnám jeho mechanických vlastností.

Rozsah štěpení řetězce závisí na molekulové hmotnosti polymeru, jeho chemické struktúře a složení, a dále na okolních a mechanických faktorech, kterým je polymer vystaven. Obecně platí, že polymery s vyšší molekulovou hmotností a složitější chemickou strukturou jsou vůči štěpení řetězce odolnější než polymery s nižší molekulovou hmotností a jednodušší strukturou. [17]

2.2.2 Síťování

Dalším mechanismem přirozeného stárnutí polymerních materiálů je síťování. Jedná se o tvorbu chemických vazeb mezi sousedními polymerními řetězci, což může vést naopak ke zvýšení molekulové hmotnosti polymeru a opět ke změnám jeho mechanických vlastností.

Míra zesíťování závisí na chemické struktúře a složení polymeru a také na okolních a mechanických faktorech, kterým je polymer vystaven. Obecně platí, že polymery s reaktivnějšími chemickými skupinami, jako jsou dvojná vazby a epoxidové skupiny, jsou náchylnější k síťování než polymery s méně reaktivními skupinami. [17]

2.2.3 Oxidace

Oxidace je běžným mechanismem přirozeného stárnutí polymerních materiálů. Zahrnuje reakci polymeru s kyslíkem, která může vést k tvorbě volných radikálů, jež mohou rozbít polymerní řetězce. [16]

Rozsah oxidace závisí na chemické struktúře a složení polymeru a také na okolních a mechanických faktorech, kterým je polymer vystaven. Obecně platí, že polymery s větším počtem nenasycených vazeb, jako jsou polyolefiny a polyestery, jsou náchylnější k oxidaci než polymery s menším počtem nenasycených vazeb. [16]

2.2.4 Fyzikální změny

Kromě chemických změn může přirozené stárnutí vést také k fyzikálním změnám polymerních materiálů. Například působení tepla a vlhkosti může způsobit bobtnání a změny rozměrů a tvaru polymeru. Rozsah fyzikálních změn závisí na mechanických vlastnostech a struktúře polymeru a také na environmentálních a mechanických faktorech, kterým je

polymer vystaven. Obecně platí, že polymery s vyšší tuhostí a pevností jsou vůči fyzikálním změnám odolnější než polymery s nižší tuhostí a pevností. [18]

2.3 Urychlené stárnutí

Zkoušky urychleného či umělého stárnutí jsou laboratorní zkoušky určené k simulaci účinků dlouhodobého přirozeného stárnutí polymerních materiálů v kratším časovém úseku. Tyto zkoušky se obvykle provádějí při zvýšených teplotách, vysoké vlhkosti nebo za působení UV záření či jiných faktorů prostředí, které urychlují proces degradace. [12]

Existuje několik typů testů zrychleného stárnutí, případně jejich kombinace, které se běžně používají ve výzkumu polymerů:

- Tepelné testy stárnutí: Tyto testy vystavují vzorky polymerů zvýšené teplotě po určitou dobu. Cílem je urychlit přirozený proces stárnutí a sledovat, jak se vlastnosti materiálu v průběhu času mění.
- Zkoušky stárnutí vlivem UV záření: Při těchto zkouškách jsou vzorky polymerů vystaveny UV záření, obvykle z xenonové obloukové lampy nebo zdroje UV světla, aby se simulovaly účinky dlouhodobého vystavení slunečnímu záření.
- Zkoušky stárnutí vlivem vlhkosti: Při těchto zkouškách jsou vzorky polymerů vystaveny vysoké vlhkosti, obvykle 90-100 % relativní vlhkosti, aby se simulovaly účinky dlouhodobého působení vlhkosti. Vzorky se obvykle uchovávají v kontrolované komoře při konstantní teplotě a vlhkosti.

Zkoušky zrychleného stárnutí jsou ve výzkumu polymerů užitečné, protože umožňují vyhodnotit dlouhodobé vlastnosti a odolnost materiálu v relativně krátkém časovém období. Je však důležité podotknout, že testy urychleného stárnutí nemusí dokonale kopírovat podmínky přirozeného stárnutí a výsledky nemusí být vždy přímo srovnatelné s testy přirozeného stárnutí. Proto je důležité používat kombinaci testů přirozeného stárnutí a urychleného stárnutí, aby bylo možné plně pochopit, jak se bude polymerní materiál chovat v průběhu času. [19]

3 RADIČNÍ SÍŤOVÁNÍ

Radiační síťování je proces používaný k úpravě vlastností polymerů pomocí ionizujícího záření, které vytváří kovalentní vazby mezi polymerními řetězci. [20]

Při tomto procesu se k ionizaci molekul v polymeru používá vysokoenergetické záření, například gama paprsky nebo svazky elektronů, které vytvářejí volné radikály. Tyto volné radikály pak mohou reagovat se sousedními polymerními řetězci a vytvářet mezi nimi nové kovalentní vazby, což vede k zesíťované struktuře. [20]

Zesíťování může změnit fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti polymerů, například jejich pevnost, houževnatost, pružnost či odolnost vůči teplu, chemikáliím a záření. Zesíťované polymery se často používají v široké škále aplikací, například v nátěrech, lepidlech, kompozitech a biomedicínských materiálech. [20]

Síťování zářením má několik výhod oproti jiným metodám síťování, jako je chemické síťování, které zahrnuje použití chemických činidel. Síťování zářením lze provádět v prostředí bez rozpouštědel, nevyžaduje použití dalších chemikálií a lze jej použít k síťování široké škály typů polymerů. Má však také některá omezení, například možnost vzniku zbytkového záření a potřebu specializovaného vybavení a bezpečnostních opatření. [21]

3.1 Mechanismy radiačního síťování

Jak bylo zmíněno, při radiačním síťování se používá vysokoenergetické záření k úpravě struktury polymerů vytvořením kovalentních vazeb mezi polymerními řetězci. Existují dva hlavní mechanismy radiačního síťování: přímé a nepřímé. [22]

3.1.1 Přímý mechanismus

Při přímém mechanismu vysokoenergetické záření, například gama záření nebo svazky elektronů, přímo ionizuje molekuly v polymeru a vytváří volné radikály, které mohou reagovat se sousedními polymerními řetězci za vzniku příčných vazeb. Energie záření může narušit vazby v polymerních řetězcích a vytvořit volné radikály, které mohou buď rekombinovat za vzniku nových kovalentních vazeb, nebo reagovat s jinými radikály za vzniku příčných vazeb. [22]

Přímý mechanismus je nejúčinnější u materiálů, které mají vysokou hustotu síťování a vysoký stupeň štěpení řetězců. Jelikož volné radikály generované zářením mají větší

pravděpodobnost reakce se sousedními polymerními řetězci, pokud jsou v těsné blízkosti. [22]

3.1.2 Nepřímý mechanismus:

V nepřímém mechanismu vysokoenergetické záření interaguje s rozpouštědlem nebo atmosférou obklopující polymer, přičemž vznikají reaktivní látky, které mohou reagovat s polymerními řetězci za vzniku příčných vazeb. Nejčastějšími reaktivními skupinami vznikajícími při nepřímém mechanismu jsou hydroxylové radikály, které mohou reagovat s polymerními řetězci za vzniku nových vazeb. [22]

Nepřímý mechanismus je neúčinnější u materiálů, které mají nízkou hustotu síťování a nízký stupeň štěpení řetězců. Je tomu tak proto, že reaktivní formy generované zářením mají větší pravděpodobnost reakce s polymerními řetězci, pokud jsou více rozptýlené. [22]

3.2 Faktory ovlivňující radiační síťování

Mechanismy radiačního síťování jsou ovlivněny několika faktory, jako je dávka záření, typ použitého záření, teplota a přítomnost kyslíku nebo jiných reaktivních forem v prostředí. Například přímý mechanismus je dominantnější při vysokých dávkách záření a za nepřítomnosti kyslíku, zatímco nepřímý mechanismus je dominantnější při nízkých dávkách záření a za přítomnosti kyslíku. Pochopení těchto faktorů je nezbytné pro optimalizaci procesu síťování a dosažení požadovaných vlastností materiálu. [23]

3.2.1 Typ polymeru

Typ zesíťovaného polymeru je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících proces. Různé polymery se chovají při síťování různě a k dosažení požadovaného stupně zesíťování vyžadují různé dávky záření. Některé polymery, například polyethylen, jsou velmi citlivé na síťování gama zářením nebo elektronovými paprsky, zatímco jiné, například polystyren, reagují méně. Chemická struktura polymeru, včetně přítomnosti funkčních skupin nebo přísad, může rovněž ovlivnit jeho síťovací chování. [20; 22]

3.2.2 Dávka záření

Dalším kritickým faktorem ovlivňujícím stupeň zesíťování je dávka záření. Vyšší dávky záření obecně vedou k vyššímu stupni zesíťování, ačkoli existuje hranice, za kterou může

být materiál příliš křehký nebo degradovaný. Optimální dávka záření závisí na typu polymeru, požadovaném stupni zesíťování a výrobních podmínkách. [20]

3.2.3 Dávkový příkon

Důležitým faktorem ovlivňujícím proces síťování je také dávkový příkon neboli rychlost, jakou je záření aplikováno. Vyšší dávkový příkon obecně vede k vyššímu stupni zesíťování, ale může také vést ke zvýšené degradaci nebo vedlejším reakcím. Nižší dávkové příkony mohou naopak vést k rovnoměrnějšímu zesíťování v celém materiálu. [20]

3.2.4 Teplota

Teplota síťovaného materiálu může rovněž ovlivnit proces síťování. Vyšší teploty obecně vedou k rychlejšímu síťování, ale mohou také vést ke zvýšené degradaci nebo vedlejším reakcím. Nižší teploty mohou proces síťování zpomalit, ale mohou opět vést k rovnoměrnějšímu stupni síťování v celém materiálu. [20]

3.2.5 Přítomnost přísad

Přítomnost přísad, jako jsou stabilizátory, antioxidanty nebo změkčovadla, může rovněž ovlivnit proces síťování. Tyto přísady mohou působit jako lapače radikálů a inhibovat nebo podporovat síťovací reakce. Při navrhování procesu síťování je třeba pečlivě zvážit typ a koncentraci přísad. [20; 22]

3.3 Typy záření používané při síťování

K síťování lze použít několik typů záření, které budou popsány níže.

3.3.1 Gama záření

Gama záření jsou vysokoenergetické fotony vyzařované radioaktivními izotopy, jako je kobalt-60 nebo cesium-137. Mají vysokou pronikavou sílu a mohou být použity k zesíťování polymerů ve velkém množství, aniž by byl zapotřebí kyslík nebo jiné reaktivní látky. Paprsky gama mají relativně nízký dávkový příkon a lze je použít k síťování široké škály typů polymerů, například polyethylenu, polypropylenu či PVC. [24]

3.3.2 Elektronové paprsky

Elektronové svazky jsou vysokoenergetické proudy elektronů generované urychlovači, jako jsou lineární urychlovače nebo Van de Graaffovy generátory. Mají nižší pronikavou sílu než

gama paprsky a jsou účinnější při sítování polymerů v tenkých vrstvách nebo deskách. Svazky elektronů lze použít k sítování široké škály typů polymerů, včetně polyethylenu, polypropylenu a polyamidu. [24]

3.3.3 Rentgenové záření

Rentgenové záření jsou vysokoenergetické fotony generované rentgenovými přístroji nebo synchrotronovými zdroji záření. Mají vyšší pronikavou sílu než gama záření a lze je použít k sítování polymerů ve velkých dávkách. [24]

3.3.4 UV záření

UV záření je forma záření s nižší energií, kterou lze použít k sítování polymerů v přítomnosti fotoiniciátoru. Fotoiniciátor absorbuje UV záření a vytváří volné radikály, které mohou reagovat s polymerními řetězci za vzniku příčných vazeb. UV záření se obvykle používá k sítování polymerů v tenkých vrstvách nebo povlacích a běžně se používá při výrobě dentálních kompozitů, lepidel a povlaků. [24]

3.3.5 Beta záření

Beta záření jsou vysokoenergetické elektrony nebo pozitrony emitované některými radioaktivními izotopy, jako je tritium-3 nebo uhlík-14. Mají nižší pronikavou sílu než gama paprsky nebo rentgenové záření a lze je použít k zesítování polymerů v tenkých vrstvách nebo deskách. Beta záření lze generovat pomocí specializovaných zařízení, jako jsou urychlovače beta částic nebo zdroje beta záření, a lze je použít k zesítování široké škály typů polymerů. [24]

Beta záření má oproti jiným typům záření pro sítování několik výhod. Mají vyšší dávkový příkon než gama záření, což znamená, že mohou rychleji sítovat materiály. Mají také rovnoměrnější rozložení energie, což může vést k rovnoměrnějšímu zesítování v celém materiálu. [23]

Paprsky beta však mají také některá omezení. Mají kratší dosah než gama paprsky nebo rentgenové záření, což znamená, že je lze použít pouze k sítování tenkých filmů nebo fólií. Mají také menší hloubku průniku, což znamená, že nemohou sítovat příliš tlusté nebo husté materiály. [23]

4 METODY ANALÝZY POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Charakterizace a analýza polymerních materiálů jsou nezbytné pro jejich vývoj a optimalizaci. V této kapitole bude popsáno několik metod, kterými lze polymerní materiály analyzovat. Tyto techniky poskytují cenné informace o chemických, fyzikálních a mechanických vlastnostech polymerů.

4.1 Měření hustoty

Hustota polymerního materiálu je důležitou fyzikální vlastností, která může poskytnout cenné informace o jeho struktuře, složení a podmínkách zpracování. Měření hustoty lze použít ke sledování změn v polymeru v důsledku stárnutí nebo zesíťování zářením a také k posouzení stupně zesíťování v polymerní síti. [25]

Hustota je klíčovým parametrem pro charakterizaci polymerních materiálů, protože souvisí s dalšími fyzikálními vlastnostmi, jako je tvrdost, pevnost a tuhost. Měření hustoty může pomoci identifikovat změny ve struktuře nebo složení materiálu, které mohou v průběhu času ovlivnit jeho vlastnosti. Hustota polymeru se může například snížit v důsledku vzniku dutin nebo degradace polymerních řetězců, což může vést ke snížení mechanických vlastností. Naopak zvýšení hustoty může znamenat tvorbu příčných vazeb nebo začlenění plniv, což může zlepšit vlastnosti materiálu. [25; 26]

4.1.1 Metody měření hustoty

Existuje několik metod měření hustoty polymerních materiálů, včetně následujících:

- Pyknometrie: Tato metoda zahrnuje měření hmotnosti a objemu známého množství polymerního materiálu, obvykle pomocí techniky vytěšňování plynu nebo kapaliny. Hustota se pak vypočítá jako poměr hmotnosti a objemu. [26]
- Hustotní gradientová kolona: Tato technika zahrnuje přípravu kolony s řadou vrstev roztoků se vzrůstající hustotou. Vzorek polymeru se pak umístí do kolony a jeho poloha v koloně se použije ke stanovení jeho hustoty. [26]
- Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC): DSC lze použít k měření hustoty polymeru analýzou tepelné roztažnosti materiálu v závislosti na teplotě. [27]

4.1.2 Využití měření hustoty pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování

Měření hustoty lze použít k posouzení stupně stárnutí nebo radiačního zesíťování polymerních materiálů. Například při stárnutí polymerního materiálu může hustota klesat v důsledku vzniku dutin nebo degradace polymerních řetězců. Podobně může radiační síťování vést ke zvýšení hustoty v důsledku tvorby polymerní sítě. [26]

4.2 Měření mikrotvrlosti

Mikrotvrlost polymerního materiálu znamená jeho odolnost proti vtisku nebo poškrábání indentorem s definovanou geometrií a zatížením. Měření mikrotvrlosti polymerního materiálu je důležitým nástrojem pro pochopení jeho mechanických vlastností. Mikrotvrlost může poskytnout informace o odolnosti materiálu vůči deformaci, oděru a opotřebení, které jsou rozhodující pro určení jeho výkonnosti v různých aplikacích. Například polymerní materiál s vysokou mikrotvrlostí může být vhodnější pro použití v prostředí s vysokým opotřebením, zatímco materiál s nižší mikrotvrlostí může být vhodnější pro aplikace, kde je důležitá pružnost a odolnost. [28]

4.2.1 Využití měření mikrotvrlosti pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování

Měření mikrotvrlosti polymerních materiálů může poskytnout cenné informace o stárnutí a radiačním zesíťování polymerů. Jak polymerní materiál stárne, může se jeho mikrotvrlost snižovat v důsledku degradace polymerních řetězců nebo vzniku dutin. Podobně může radiační síťování vést ke zvýšení mikrotvrlosti v důsledku tvorby polymerní sítě. [28]

4.3 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je analytický nástroj používaný ke studiu morfologie povrchu materiálů. Využívá vysokoenergetický svazek elektronů ke snímání povrchu materiálu a umožňuje detailní pohled na morfologii povrchu polymerních materiálů, tím umožňuje studovat mikrostrukturu materiálů při velkém zvětšení. Tyto informace lze využít k získání poznatků o vlastnostech a chování polymerních materiálů, včetně jejich mechanických, tepelných a elektrických vlastností. SEM je nedestruktivní technikou, což znamená, že vzorek polymeru zůstává neporušený a může být dále analyzován pomocí jiných technik. [29]

Pro získání snímků polymerních materiálů pomocí SEM se vzorky obvykle pokrývají tenkou vrstvou vodivého materiálu, jako je zlato nebo uhlík, aby se zabránilo nabíjení povrchu

vzorku během zobrazování. Potažené vzorky se poté umístí do komory SEM, kde se ke snímání povrchu vzorku použije vysokoenergetický svazek elektronů. Elektrony interagují s atomy na povrchu materiálu a vytvářejí signály, které lze detekovat a použít k vytvoření obrazu povrchu. [29; 30]

4.3.1 Využití SEM analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování

SEM lze použít ke sledování změn morfologie a mikrostruktury polymerních materiálů v průběhu času. Pomocí SEM lze například studovat vznik trhlin, dutin a dalších defektů v důsledku stárnutí. [31]

SEM lze také použít ke studiu vlivu radiačního síťování na polymerní materiály. Záření může vyvolat zesíťování mezi polymerními řetězci, což vede ke změnám mikrostruktury a morfologie materiálu, které lze pozorovat pomocí SEM. [30]

4.4 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je široce používaná analytická technika pro studium chemického složení materiálů. Využívá infračervené záření k měření absorpce různých vlnových délek vzorkem, což poskytuje informace o molekulárních vibracích a chemických vazbách v materiálu. [32]

FTIR poskytuje podrobný pohled na chemické složení polymerních materiálů, což umožňuje identifikovat specifické chemické funkční skupiny a molekulární struktury v materiálu. Tyto informace lze využít k získání poznatků o vlastnostech a chování polymerních materiálů, včetně jejich mechanických, tepelných a elektrických vlastností. FTIR je podobně jako SEM nedestruktivní technikou. [33]

Pro získání FTIR spekter polymerních materiálů se vzorky obvykle připravují jako tenké filmy nebo pelety, které se umístí do FTIR spektrometru. Infračervené záření je pak vedeno přes vzorek a výsledné absorpční spektrum je zaznamenáno. Spektrum poskytuje informace o funkčních skupinách a chemických vazbách přítomných v materiálu, které lze použít k identifikaci konkrétních typů polymerů a ke sledování změn chemického složení materiálu v průběhu času. [33; 34]

4.4.1 Využití FTIR analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního sít'ování

FTIR lze použít ke sledování změn chemického složení polymerních materiálů v průběhu času, včetně tvorby oxidačních produktů a změn ve struktuře polymeru v důsledku stárnutí. [35]

FTIR lze také použít ke studiu vlivu radiačního sít'ování na polymerní materiály. Záření může vyvolat změny v molekulární struktuře materiálu, které lze detekovat pomocí FTIR. [36]

4.5 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je široce používaná analytická technika pro studium tepelného chování materiálů. Zahrnuje měření rozdílu tepelného toku mezi vzorkem a referenčním materiálem při zvyšování nebo snižování teploty. [37]

DSC poskytuje důležité informace o tepelných vlastnostech polymerních materiálů, včetně jejich teploty tání, teploty skelného přechodu, krystalinity a tepelné stability. Tyto informace lze využít k získání poznatků o vlastnostech a chování polymerních materiálů, včetně jejich mechanických, tepelných a elektrických vlastností. DSC je destruktivní technika, zkoumaný materiál se během měření zpravidla taví. [37]

Při provádění DSC analýzy polymerních materiálů se vzorek obvykle umístí do pánvičky se vzorkem a druhá referenční pánvička je ponechána prázdná, nebo je v ní materiál se známými tepelnými vlastnostmi. Pánvičky se pak zahřívají nebo ochlazují řízenou rychlostí, přičemž se měří tepelný tok mezi měřeným materiálem a referenčním vzorkem. Výsledná DSC křivka poskytuje informace o tepelném chování materiálu, včetně jeho teploty tání, teploty skelného přechodu a tepelné stability. [38]

4.5.1 Využití DSC analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního sít'ování

DSC lze použít ke sledování změn tepelného chování polymerních materiálů v průběhu času, včetně změn teploty skelného přechodu a tepelné stability v důsledku stárnutí. [37]

DSC lze také použít ke studiu vlivu radiačního sít'ování na polymerní materiály. Záření může vyvolat změny v molekulární struktuře materiálu, které lze pomocí DSC zjistit. [39]

4.6 WAXS

Širokoúhlý rozptyl rentgenového záření (WAXS) je výkonná analytická technika pro studium struktury a morfologie materiálů v nanorozměrech. WAXS poskytuje informace o krystalických a nekrystalických oblastech v polymerním materiálu. Analýzou difrakčních obrazců získaných z rozptylu rentgenového záření lze určit stupeň krystalinity, velikost a orientaci krystalů materiálu. Tyto informace lze využít k získání poznatků o vlastnostech a chování polymerních materiálů, včetně jejich mechanických, tepelných a elektrických vlastností. WAXS je opět nedestruktivní technika. [40]

Při analýze WAXS polymerních materiálů je na vzorek namířen svazek rentgenového záření a rozptýlené rentgenové záření je zachyceno pod širokým úhlem. Výsledný difrakční obrazec poskytuje informace o struktuře a morfologii polymerního materiálu. Z difrakčního obrazce lze určit stupeň krystalinity, velikost a orientaci krystalů materiálu. [40]

4.6.1 Využití WAXS analýzy pro zjištění vlivu stárnutí a radiačního síťování

WAXS lze použít ke sledování změn krystalické struktury polymerních materiálů v průběhu času, včetně změn stupně krystalinity a velikosti krystalů v důsledku stárnutí. [41]

WAXS lze také použít ke studiu vlivu radiačního síťování na polymerní materiály sledováním podobných změn, jako u stárnutí. [42]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 HLAVNÍ CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo popsat vliv stárnutí na ozářené Polyamidy 6 a 6.6. Vzorky byly vzhledem k smyslu práce připraveny ještě před jejím započítím, ovšem i průběh jejich přípravy je zmíněn. U měření bylo sledováno několik korelací zároveň: vliv stárnutí na vlastnosti vzorků, vliv dávky ozáření na vlastnosti vzorků a vliv ozáření na intenzitu vlivu stárnutí na vlastnosti vzorků. Primární měření probíhala na DSC a FTIR, ovšem i další měření byla pro charakterizaci vzorků důležitá, a proto byla použita pro doplnění informací o vzorcích, či pro potvrzení informací z ostatních metod měření. V závěru práce byly shrnuty pozorování z jednotlivých měření a byly dány do souvislosti. Zároveň byly zmíněny návrhy na možné pokračování měření a na případnou praktičnost využití ozářených vzorků v praxi.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky měřené v praktické části byly připraveny v roce 2018. Výroba zkušebních vzorků (dle ČSN EN ISO 527-1) probíhala v laboratořích UTB na stroji Arburg Allrounder 420 C (Německo) vstřikováním při teplotě 260 °C do formy vyhřáté na 70 °C.

Vstřikované materiály byly před vstřikováním sušeny. Vzorky byly následně ozářeny ve firmě BGS Beta-Gamma Service (Německo).

6.1 Použité polyamidy

Komerční označení použitých materiálu je FRIANYL B63 VN pro PA 6 a FRIANYL A63 VN pro PA 6.6. Oba materiály obsahují 5 % přísadu triallylisokyanurátu (TAIC), který je běžně používán pro zvýšení účinnosti síťování, tepelné odolnosti a mechanických vlastností. Granulát pro obě polymerní směsi byl připraven firmou Frisetta Polymer (Německo).

Vzorků PA 6 i PA 6.6 bylo vyrobeno devět verzí s různou dávkou ozáření. Obě skupiny byly pro další zpracování číselně označeny stejným systémem, popsáním v tabulce 1.

Tabulka 1 – Označené vzorků pro rychlou identifikaci u měření

Označení [-]	Dávka ozáření [kGy]
1	0
2	15
3	33
4	45
5	66
6	99
7	132
8	165
9	198

6.2 Výsledné testovací vzorky

Vzorky jsou v podobě hranolů o rozměrech přibližně 80x10x4 mm.



Obrázek 5 – Vzorky PA 6.6

Tyto vzorky byly použity pro všechna měření s výjimkou SEM. Vzhledem k rozměrovým omezením přístroje jak na měření, tak na pokovování (popsáno níže), byly pro tuto část použity menší kusy vzorků o rozměrech přibližně 20x20x4 mm.



Obrázek 6 – Vzorek připravený pro SEM analýzu

7 ANALÝZA VZORKŮ

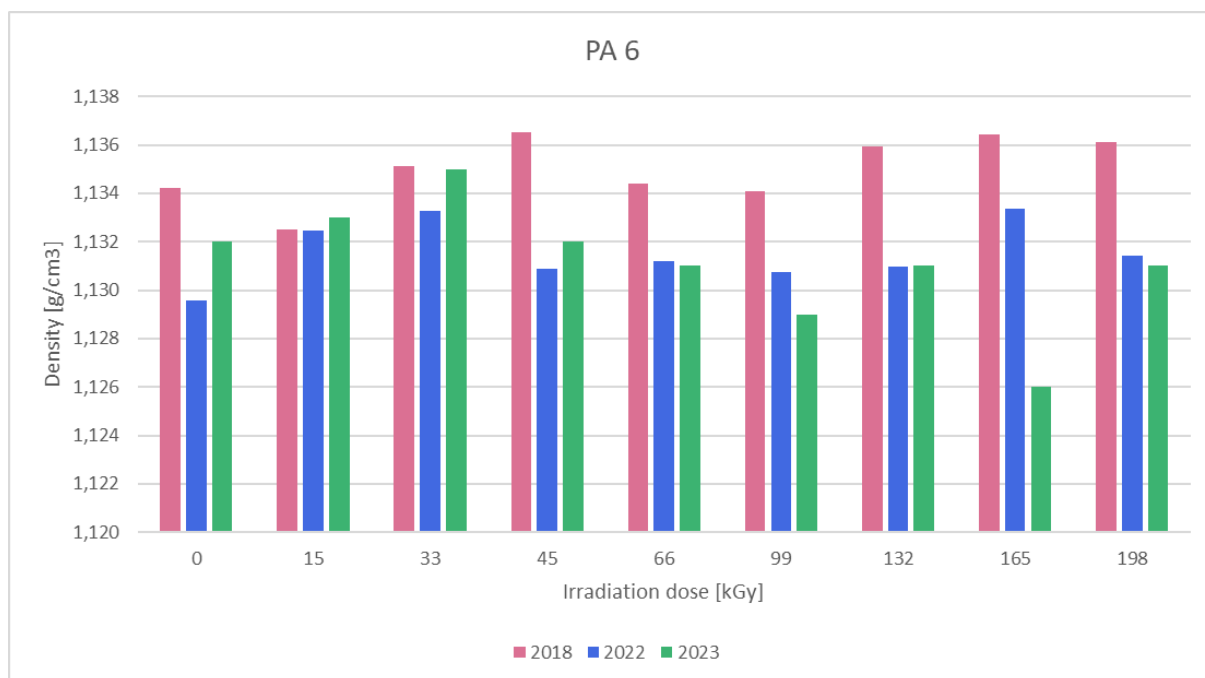
Měření vzorků probíhala v letech 2018, 2021 a 2022 (některá z měření na přelomu 2022/2023). Měření mezi lety 2018-23 byla prováděna na, pokud možno, stejných zařízeních a za co nejpodobnějších podmínek.

7.1 Hustota

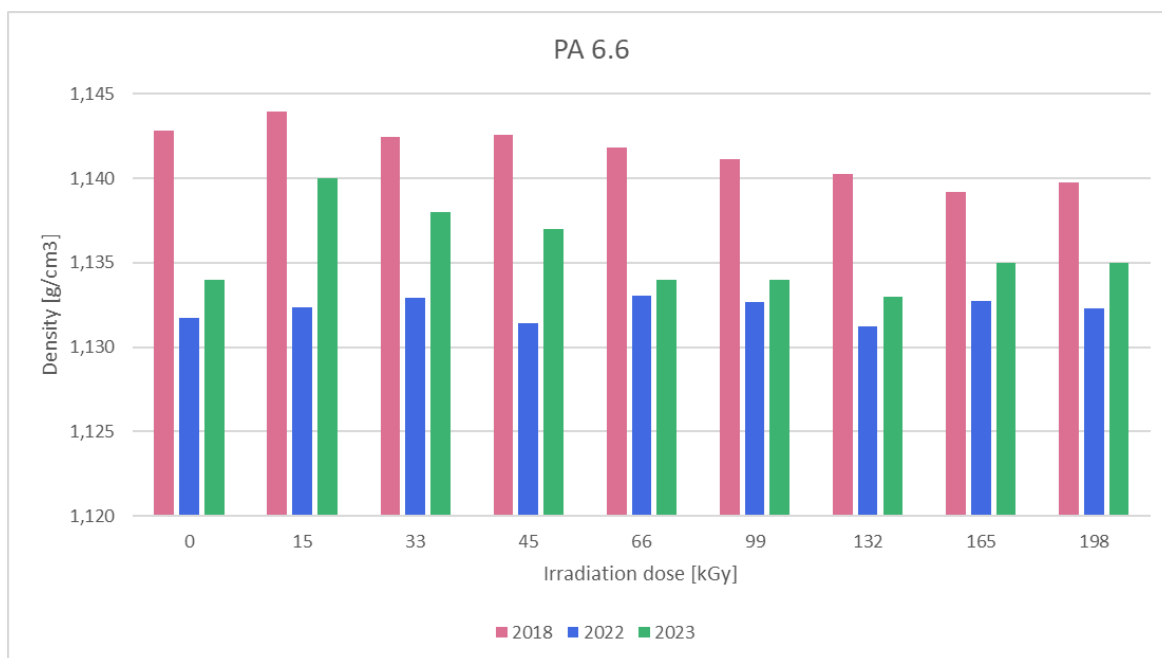
Hustota vzorků byla měřena v imerzní kapalině etylen na laboratorních vahách Kern ABT-A01 (Německo) za běžných laboratorních podmínek.

Ze všech měření lze pozorovat mírně vyšší hustota u PA 6.6 oproti PA 6. což je v souladu obecnými materiálovými vlastnostmi.

Na obrázcích 7 a 8 je znázorněna závislost hustoty na dávce ozáření pro oba materiály z let 2018, 2021 a 2023. Ze statistické analýzy vyplynulo, že rozdíly jednotlivých hustot pro jednotlivá měření v každém roce by se daly přičítat pouze statistické náhodě. Tyto rozdíly jsou tedy statisticky nevýznamné. Nelze tvrdit, že by z tohoto měření vycházelo, že by hustota vzorku závisela na dávce jeho ozáření.

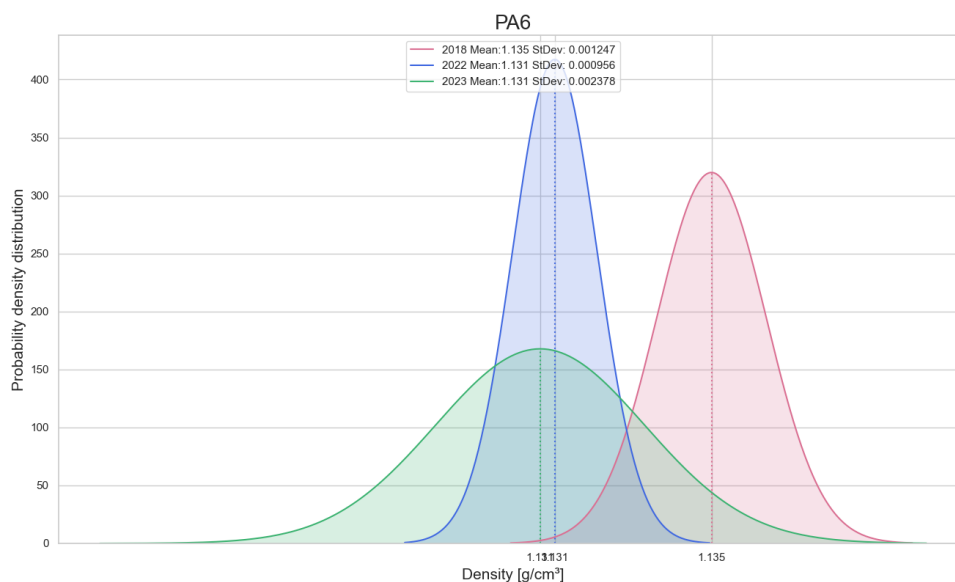


Obrázek 7 – Graf závislosti hustoty na dávce ozáření pro PA 6

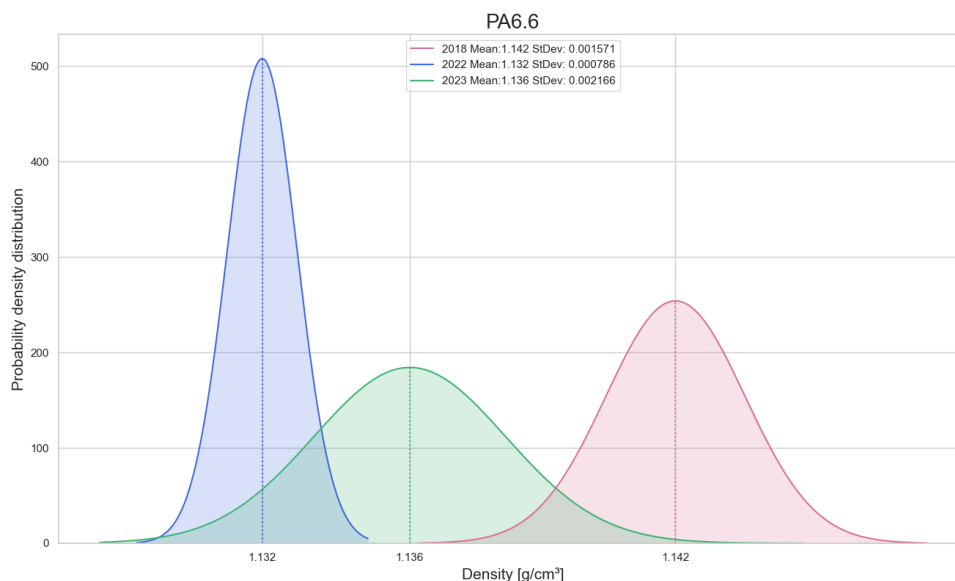


Obrázek 8 – Graf závislosti hustoty na dávce ozáření pro PA 6

Z obrázků 9 a 10, zobrazujících rozdělení hustoty pravděpodobnosti lineární regrese pro jednotlivé roky u každého vzorku, už ovšem lze pozorovat statisticky významný trend. Ze statistické analýzy vyplývá, že tyto rozdíly jsou statisticky významné, a tedy lze tvrdit, že stárnutí má vliv na hustotu vzorku. Lze tvrdit, že hustota vzorků se stárnutím klesá.



Obrázek 9 – Graf závislosti hustoty rozdělení pravděpodobnosti pro každý rok u PA 6



Obrázek 10 – Graf závislosti hustoty rozdělení pravděpodobnosti pro každý rok u PA 6.6

Snížení hustoty vzorků je očekávané chování při jejich stárnutí. Vzorky byly uloženy v suchu a tmě za konstantní pokojové teploty, proto jsou pravděpodobně změny, ač pozorovatelné a statisticky významné, stále relativně malé. Z těchto pozorování lze uvažovat, že na vzorky působilo převážně pouze přirozené stárnutí.

Přirozeným stárnutím se rozumí postupné změny, ke kterým dochází ve vlastnostech materiálu i bez působení vnějších faktorů, jako je vystavení vlivům prostředí nebo mechanické namáhání. V případě polyamidů je přirozené stárnutí způsobeno především molekulárními pohyby a interakcemi uvnitř materiálu. Postupem času dochází v polymerních řetězcích k různým molekulárním změnám, včetně segmentálních pohybů, uvolnění zbytkových napětí a mezimolekulárních interakcí.

Jedním z výraznějších „podprocesů“ přirozeného stárnutí může být relaxace polymerního řetězce, ke které by vzhledem ke způsobu přípravy vzorků mohlo dojít.

Polymerní řetězce se totiž během zpracování materiálu (například právě vstřikováním) mohou orientovat nebo protahovat. Tyto napjaté polymerní řetězce mohou v materiálu způsobovat vnitřní napětí. V průběhu času se tato napětí mohou postupně uvolňovat, což vede k uvolněnějšímu a méně napjatému uspořádání molekul. V důsledku toho mohou polymerní řetězce projít procesem nazývaným relaxace řetězce.

Během relaxace řetězce polymerní řetězce upravují své konformace, aby snížily vnitřní napětí a dosáhly energeticky příznivějšího stavu. Tento proces relaxace obvykle zahrnuje pohyby nebo úpravy řetězců v malém měřítku, aniž by došlo k výrazné degradaci nebo chemickým změnám. Při relaxaci mohou řetězce zaujímat mírně větší objemy, což vede ke snížení hustoty materiálu.

Podobnost měření mezi lety 2022 a 2023 lze vysvětlit tím, že po pěti letech stárnutí již materiál dosáhl relativně stabilního stavu a rychlost stárnutí se tedy výrazně zpomalila.

7.2 Mikrotvrdość

Mikrotvrdość měřená zkouškou vtiskové tvrdosti (HIT), mikrotuhość reprezentovaná vtiskovým modulem pružnosti (EIT) a odolność proti vniku reprezentovaná vtiskovým krípem (CIT) byly měřeny pouze pro vzorky ozářené 0 kGy, 99 kGy a 198 kGy. Měření mikrotvrdości byly vzhledem k časovým a přístrojovým omezením provedena pouze v letech 2018 a 2022. Výsledky zkoušek v tabulkách 2 a 3 jsou zprůměrované z devíti měření pro každý vzorek.

7.2.1 PA 6

Tabulka 2 – Výsledky měření mikrotvrdości pro PA 6

PA6			
2018			
Ozáření [kGy]	HIT [MPa]	EIT [GPa]	CIT [%]
0	143,009	2,93615	11,743
99	157,856	3,11539	11,806
198			
2022			
Ozáření [kGy]	HIT [MPa]	EIT [GPa]	CIT [%]
0	72,391	1,238	11,668
99	98,3	1,889	13,586
198	101,391	1,968	13,57

V tabulce 2 lze vidět výrazný pokles všech vzorků u HIT a EIT. U neozářeného vzorku tyto hodnoty po třech letech klesly o 49 % a 58 %. U vzorku ozářeného 99 kGy lze sledovat stále výrazný, ale nižší pokles u obou hodnot. U vzorku ozářeného 198 kGy se bohužel nedochovala data z roku 2018, takže nelze určit, zda vyšší hodnota ozáření pokles mikrotvrdości a mikrotuhości v období 2018–2022 zvýší či sníží. Zajímavé je pozorování, že

i přes tyto výrazné změny, se odolnost proti vniku u vzorků téměř nezměnila, u vzorku ozářeného 99 KGy se dokonce zvýšila.

7.2.2 PA 6.6

Tabulka 3 – Výsledky měření mikrotvrlosti pro PA 6

PA6.6			
2018			
Ozáření [kGy]	HIT [MPa]	EIT [GPa]	CIT [%]
0	177,606	3,53534	10,206
99	165,8918	3,61369	8,922
198	178,967	3,56351	9,403
2022			
Ozáření [kGy]	HIT [MPa]	EIT [GPa]	CIT [%]
0	108,872	2,046	12,034
99	139,3	2,883	12,257
198	137,529	2,879	12,384

V tabulce 3 jsou zobrazeny výsledky stejných zkoušek pro vzorky z PA 6.6. Změna HIT a CIT u těchto vzorků není tak výrazná, jako u vzorků z PA 6, ovšem stále dochází k podstatnému snížení obou hodnot pro všechny tři měřené vzorky. HIT a CIT se u neozářeného vzorku snížily o 38 % a 42 %. U vzorku ozářeného 99 kGy se tyto hodnoty snížily o 16 % a 20 %. Hodnoty maximálně ozářeného vzorku se potom snížily o 23 % a 19 %. Z těchto dat stojí za zmínění, že s vyšší dávkou ozáření se sice více snížila nanotvrlost, ovšem nanotuhost se naopak u vyšší dávky nesnížila tak výrazně. Odolnost proti vniku se u vzorků PA 6.6 značně zvýšila. Pro neozářený vzorek o 18 %. Pro vzorky ozářené 99 a 198 kGy poté o 37 % a 31 %. Z těchto pozorování by šlo vyvodit, že vzorek ozářený 99 kGy odolával stárnutí lépe, než vzorek ozářený 198 kGy.

Toto pozorování by šlo vysvětlit tím, že odolnost proti stárnutí je ozařováním zvýšena díky radiaci zvýšenému síťování. Množství zesíťování, které může v polymeru nastat, je však omezené. Se zvyšující se dávkou záření se zvyšuje i počet vytvořených příčných vazeb, což vede ke zlepšení vlastností. Po překročení určitého bodu se však zesíťované vazby nasatí a další ozařování nevede k významnému dodatečnému zesíťování.

V tomto bodě nasycení se mohou začít výrazněji projevovat účinky stárnutí způsobené jinými faktory, jako je degradace polymerních řetězců nebo vznik defektů vyvolaných zářením. Tyto faktory mohou převážit nad výhodami síťování, což vede ke snížení odolnosti proti stárnutí ve srovnání se vzorky ozářenými nižšími dávkami.

Obecné výsledky měření mikrotvrdomosti naznačují, že stárnuté vzorky PA 6 a PA 6.6 mají odlišnou mechanickou charakteristiku ve srovnání s nestárnutými vzorky. Konkrétně mají nižší HIT a EIT, což svědčí o poklesu jejich tvrdosti, respektive modulu pružnosti, zatímco jejich CIT se zvyšuje, což svědčí o zvýšení jejich odolnosti proti vtisku.

Tyto změny mechanických vlastností odpovídají přirozenému stárnutí polymerů v průběhu času. Jak již bylo uvedeno, přirozené stárnutí může mít za následek vznik mikro dutin nebo mikrotrhlin v polymerní matici, což může snížit její celkovou hustotu a oslabit její mechanické vlastnosti. Pozorované změny v měřeních mikrotvrdomosti, tj. snížení HIT a EIT, ale zvýšení CIT, lze přičítat zvýšení počtu těchto mikro dutin nebo mikrotrhlin, což činí polymer méně tuhým a odolnějším vůči deformaci.

7.3 SEM

Zkoumání struktury vzorků pomocí SEM bylo provedeno pouze pro vzorky ozářené 0 kGy, 99 kGy a 198 kGy v roce 2018 a pro všechny vzorky v letech 2022 a 2023. Pro porovnání budou ovšem uvažovány pouze vzorky, ke kterým jsou měření ze všech tří let.

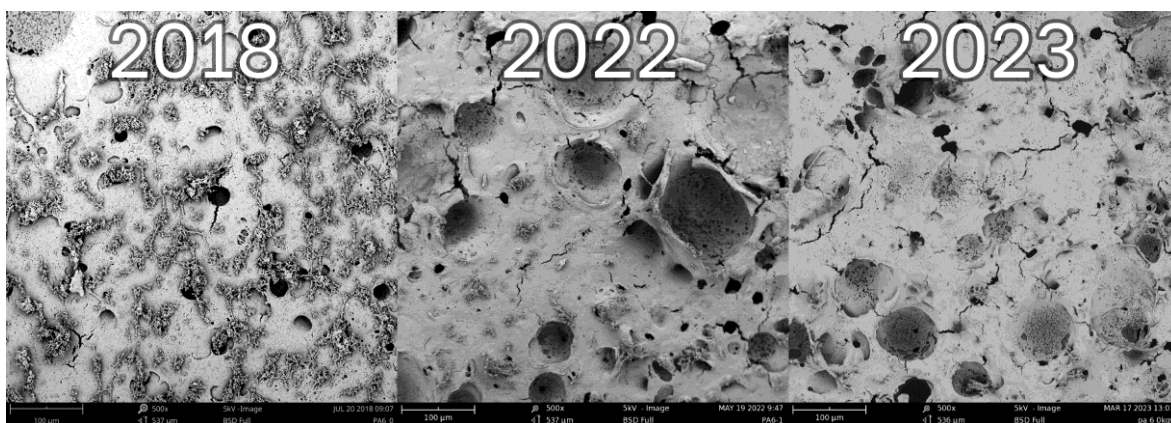
Vzorky byly před SEM analýzou selektivně leptány. Leptání bylo provedeno za účelem odstranění povrchové amorfní fáze, což umožnilo nahlédnout hlouběji do vzorku. Bez leptání byl vidět pouze povrch vzorku a jeho běžné mechanické vady. Selektivní leptání probíhalo v 1 % roztoku manganistanu draselného v 95 % kyselině fosforečné. Leptání probíhalo za stálého míchání po dobu 3 minut. Následně byly vzorky čištěny 30 minut pod tekoucí vodou a 5 minut ponořené v destilované vodě v ultrazvukové čističce. Nakonec byly vzorky opláchnuty vodou a acetonem.

Pro zabránění nabíjení povrchu vzorku dopadajícími elektrony, byla na vzorek naprášena vrstva 90 % zlata a 10 % paladia. Pro naprašování byl použit naprašovač Quorum Technologies SC 7620 (Velká Británie).

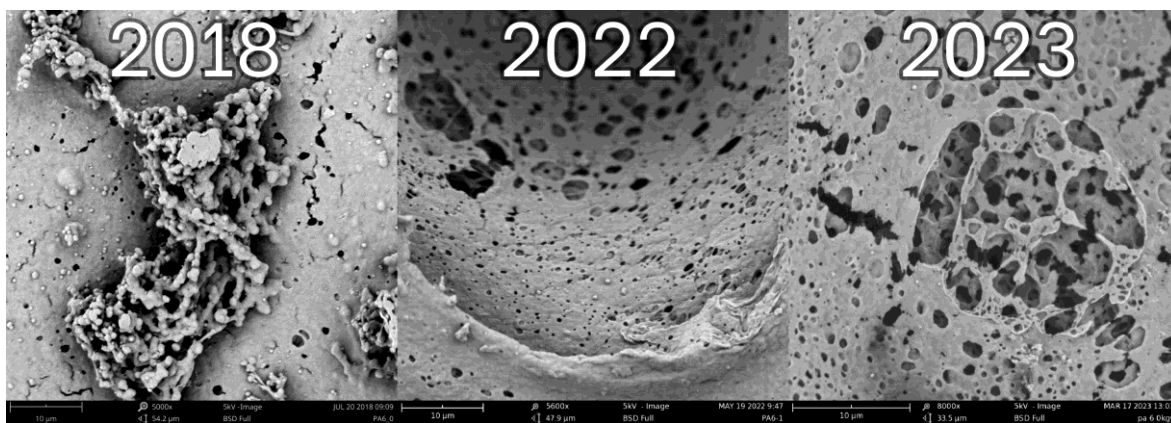
Samotné měření probíhalo na stroji Phenom PRO od firmy Thermo Fisher Scientific (USA).

7.3.1 SEM PA 6 0 kGy

U neozářených vzorků PA 6 jsou na snímcích z roku 2018, 2022 i 2023 vidět zbytky reziduí, pravděpodobně po leptání a čištění vzorků. Vzhledem k vysokým přiblížením nebylo možné sledovat v průběhu let stejná místa, popisovány tedy budou obecná pozorování povrchů vzorků. Hlavním předmětem diskuze bude četnost a velikost dutin ve vzorcích, které se u neozářených vzorků z roku 2018 vyskytují ve značném množství a jejichž velikosti se pohybují v až v řádech desítek mikrometrů. Mezi roky 2022 a 2023 se struktura povrchu nijak výrazně nezměnila. Zároveň lze také pozorovat více trhlin na stěnách dutin. Tyto další trhliny vznikly pravděpodobně degradací amorfní struktury polymeru s časem stárnutí.



Obrázek 11 – SEM PA 6 0kGy (přiblížení okolo 500x)

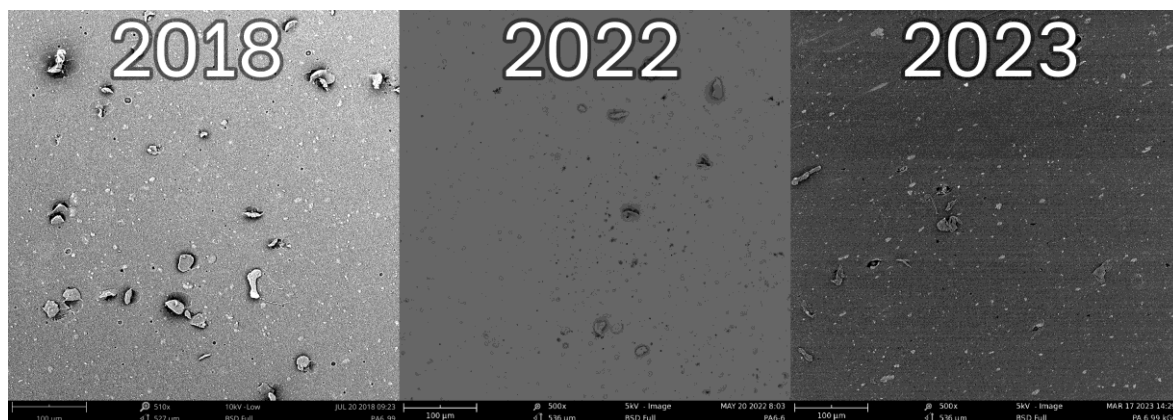


Obrázek 12 - SEM PA 6 0kGy (přiblížení okolo 5000x)

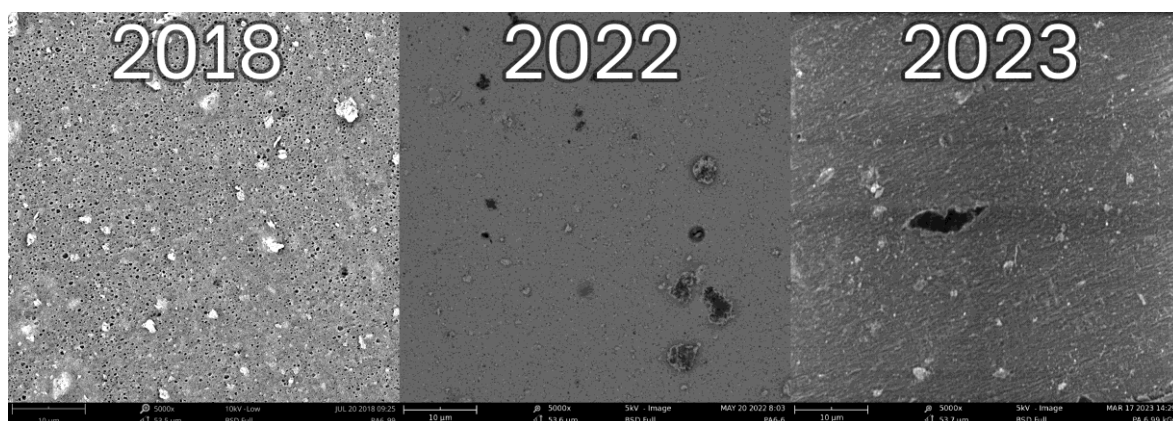
7.3.2 SEM PA 6 99 kGy

U vzorků ozářených 99 kGy lze na snímku z roku 2018 pozorovat podstatně menší dutiny. Vzorek má tedy vyšší odolnost proti leptání vlivem ozáření. Na obrázku jsou také viditelné další menší dutinky, řádově v desetinách µm, které jsou přítomné na všech vzorcích, pouze

na předchozích snímcích nebyly vidět, vlivem nedostatečného přiblížení. Na snímcích z let 2022 a 2023 lze vidět velmi podobnou strukturu.



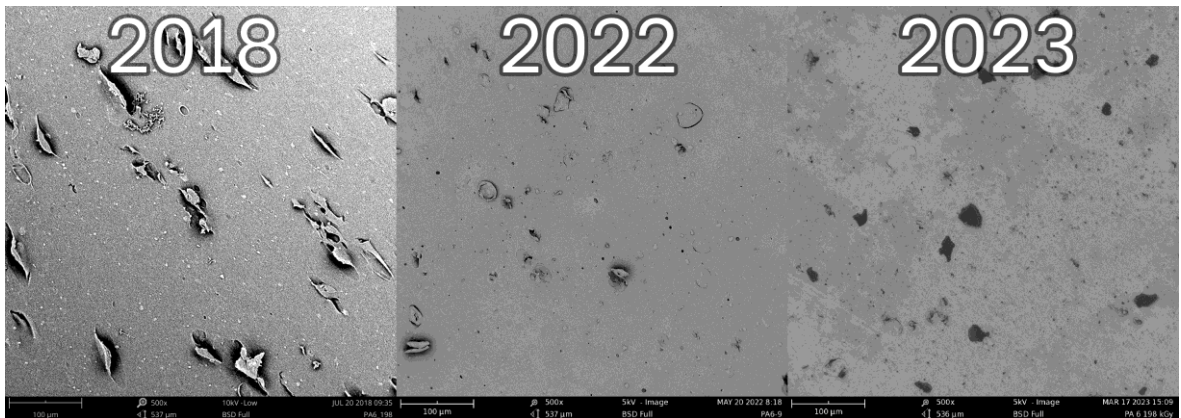
Obrázek 13 - SEM PA 6 99 kGy (přiblížení okolo 500x)



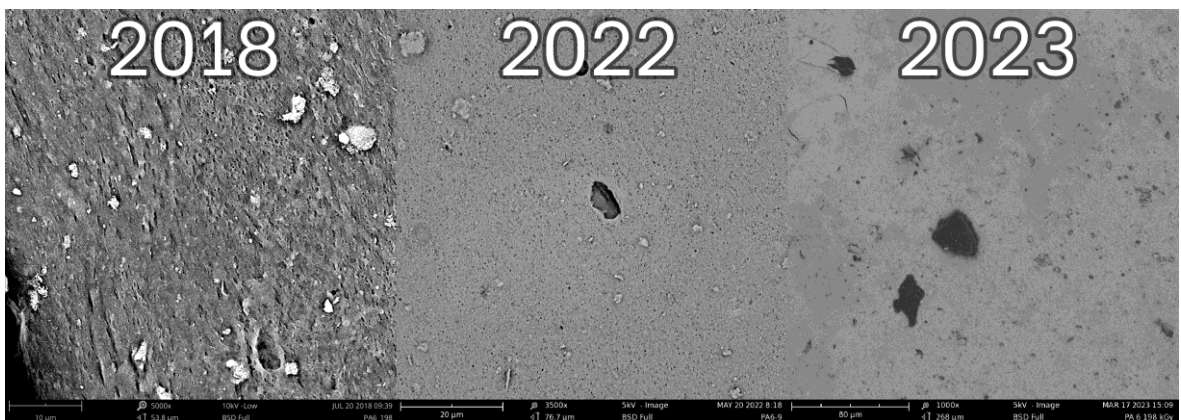
Obrázek 14 - SEM PA 6 99 kGy (přiblížení okolo 5000x)

7.3.3 SEM PA 6 198 kGy

Na snímcích vzorků ozářených 198 kGy z roku 2018 lze mimo poměrně mělké dutiny vidět také náznaky lamelární struktury, které bylo zachováno díky výraznému odolávání leptacímu činidlu, které bylo způsobeno silnějším ozářením vzorku. Na snímcích z let 2022 a 2023 není lamelární struktura tak dobře viditelná, ovšem její mírné náznaky jsou stále přítomné.



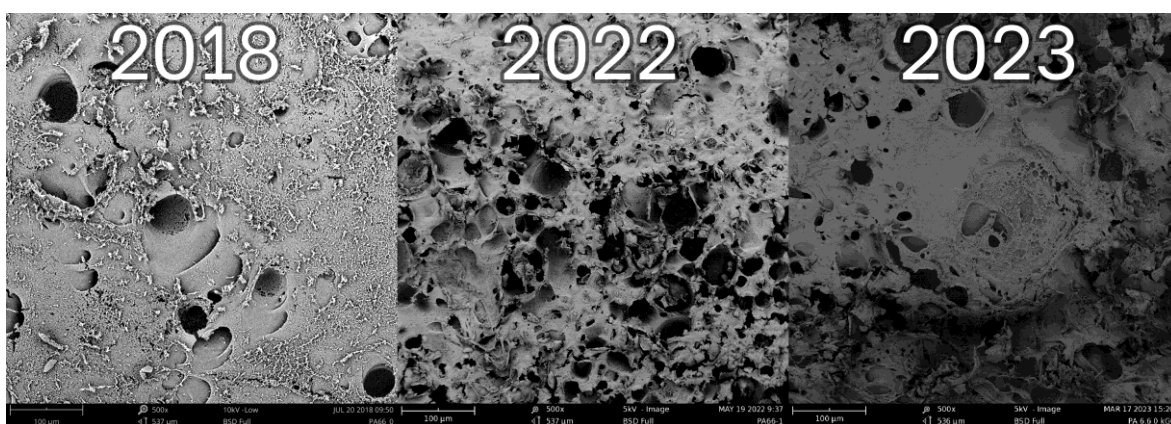
Obrázek 15 - SEM PA 6 198 kGy (přibližení okolo 500x)



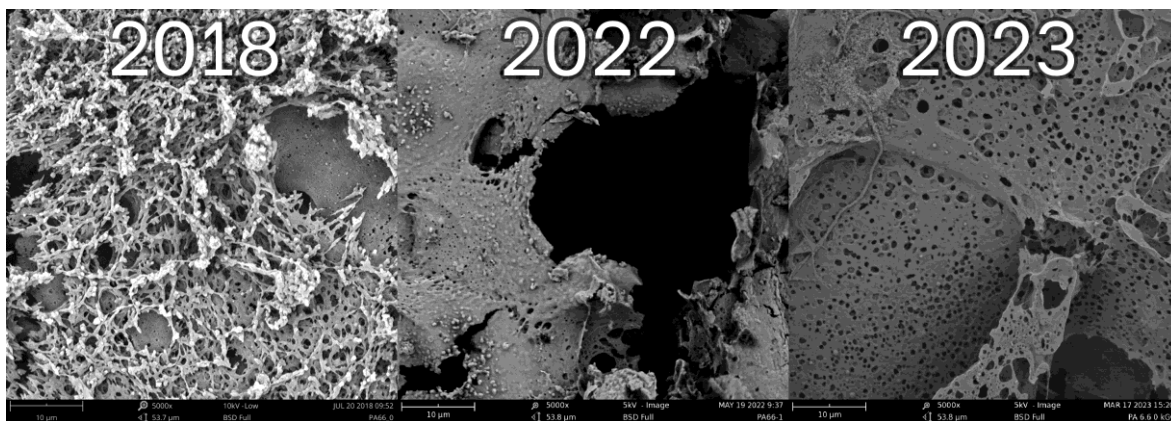
Obrázek 16 - SEM PA 6 198 kGy (přibližení okolo 5000x)

7.3.4 SEM PA 6.6 0 kGy

Vzorky PA 6.6 vykazovaly podobné trendy, jako vzorky PA 6. Rozdíl byl v tom, že dutiny na neozařeném vzorku se na snímcích z let 2022 a 2023 občas spojovaly a vytvářely tak ještě deformovanější povrch. Velikosti a četnost dutin se u ozařených vzorků podobala vzorkům z PA 6, proto již nebudou dále komentovány. U vzorku ozařených 198 kGy z PA 6.6 ovšem nebylo v žádném pozorování, možno vysledovat náznaky lamelární struktury. Toto pozorování naznačuje, že ozařování nemá na schopnost PA 6.6 odolávat naleptávání tak výrazný vliv, jako u PA 6.

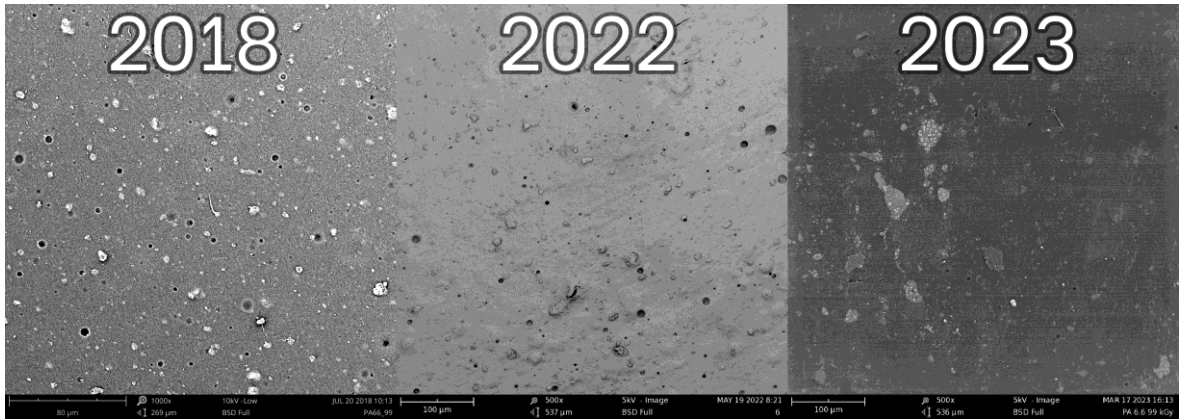


Obrázek 17 - SEM PA 6.6 0 kGy (přiblížení okolo 500x)

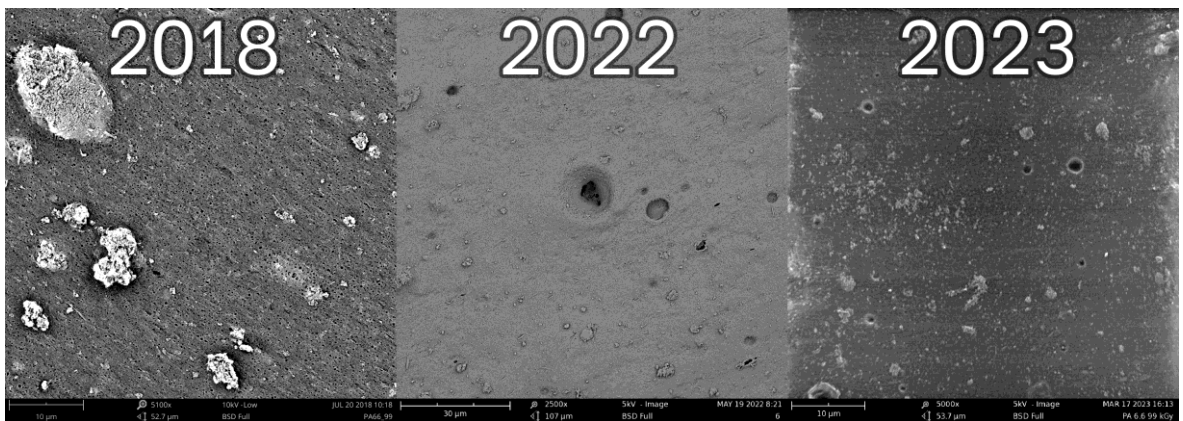


Obrázek 18 - SEM PA 6.6 0 kGy (přiblížení okolo 5000x)

7.3.5 SEM PA 6.6 99 kGy

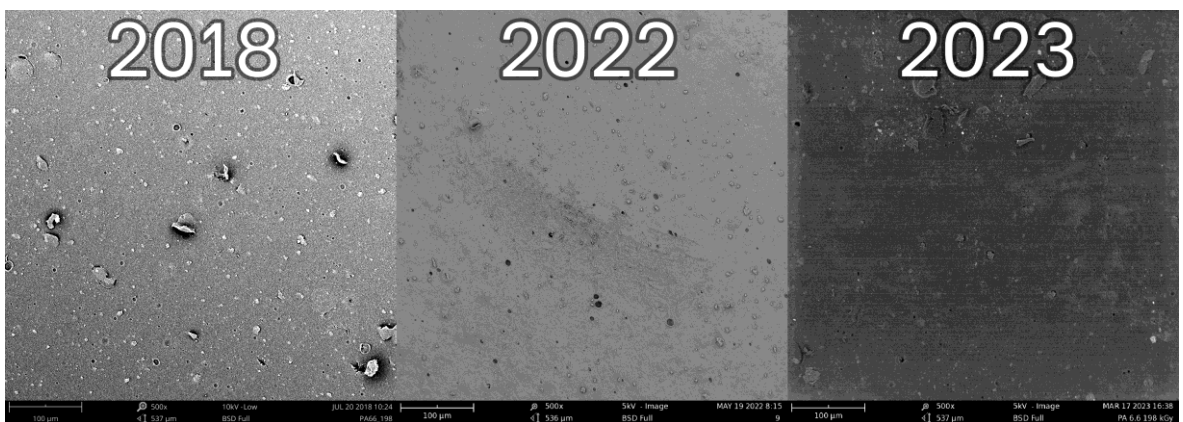


Obrázek 19 - SEM PA 6.6 99 kGy (přiblížení okolo 500x)

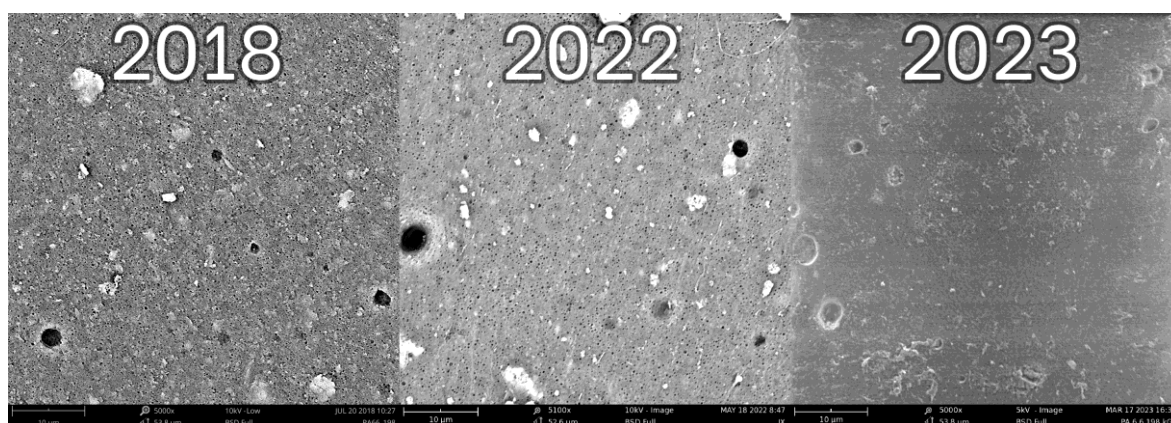


Obrázek 20 - SEM PA 6.6 99 kGy (přiblížení okolo 5000x)

7.3.6 SEM PA 6.6 198 kGy



Obrázek 21 - SEM PA 6.6 198 kGy (přiblížení okolo 500x)



Obrázek 22 - SEM PA 6.6 198 kGy (přibližně okolo 5000x)

7.4 FTIR

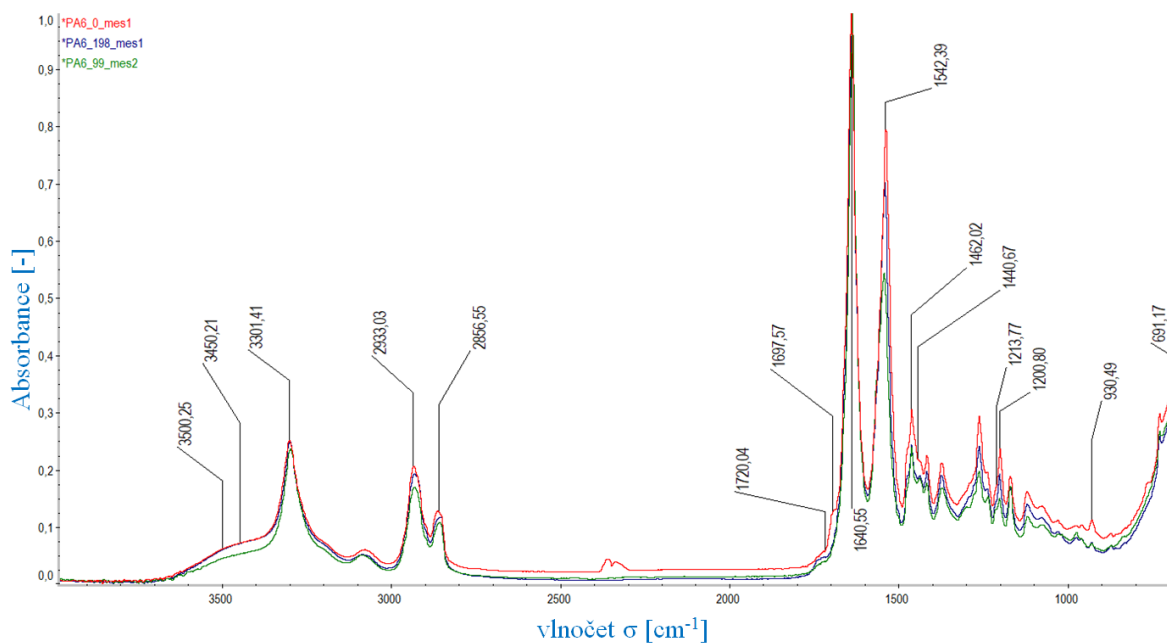
Měření FTIR probíhalo na přístrojích Thermo Fisher Scientific Nicolet Avatar 320 (USA). Měření probíhalo metodou ATR-FTIR. Tedy měření se zeslabeným úplným odrazem. Je nutno podotknout, že metoda FTIR vyhodnocuje pouze povrchové vlastnosti měřeného vzorku. Touto metodou tedy byla stanovena přítomnost chemických skupin na povrchu vzorků.

Výsledky jsou zobrazeny pro každý materiál v každém roce ve společném grafu. Grafy z roku 2018 jsou v čase psaní práce dostupné již bohužel jen jako obrázky, tedy konkrétní hodnoty z tohoto roku budou použity pouze ty, které jsou na obrázcích vyznačeny.

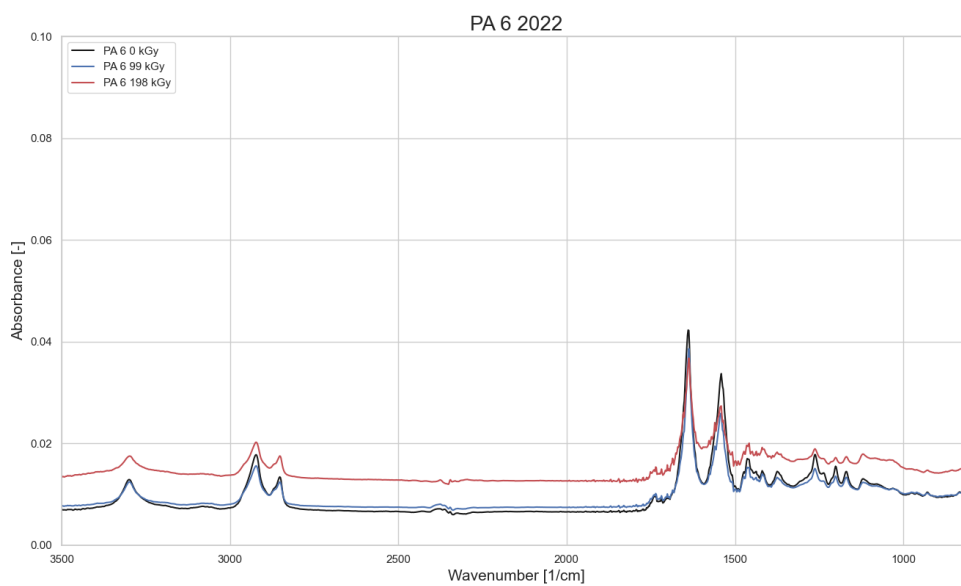
7.4.1 PA 6

V oblasti vlnočtů kolem 691 cm^{-1} jsou pozorovány vibrace amidu V v krystalických fázích nazvaných α a β . Valenční vibrace C-CO se projevuje pásy při 930 cm^{-1} v obou krystalických fázích α a β . Deformační vějířová vibrace CH_2 v krystalické fázi α vytváří pás při 1201 cm^{-1} , přičemž u ozářených vzorků se zvyšuje intenzita ramene tohoto pásu (1213 cm^{-1}). Vibrace ohybu CH_2 vazeb ve fázi α a pás při 1462 cm^{-1} klesají s dávkou ozáření, přesto však nezmizí. Pásy při 1542 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} jsou charakteristické pro vibrace fází α a β , a také nepřirazeného amidu. Pás při 1640 cm^{-1} je specificky označován jako Amid I a při ozáření se posouvá směrem k nižším vlnočtům. Pás při 3301 cm^{-1} je způsoben vibrací vodíku v krystalickém PA 6 a jeho intenzita klesá a posouvá se k nižším vlnočtům při ozáření. Vibrace koncových amino skupin se nacházejí v oblasti $3300\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ a jejich intenzita klesá s dávkou ozáření. Pás 3305 cm^{-1} se zúžil a pravděpodobně ovlivnil pás 3450 cm^{-1} , což naznačuje úbytek krystalické fáze. Poměr absorbance pásů A_{1462}/A_{1440} , který je měřítkem

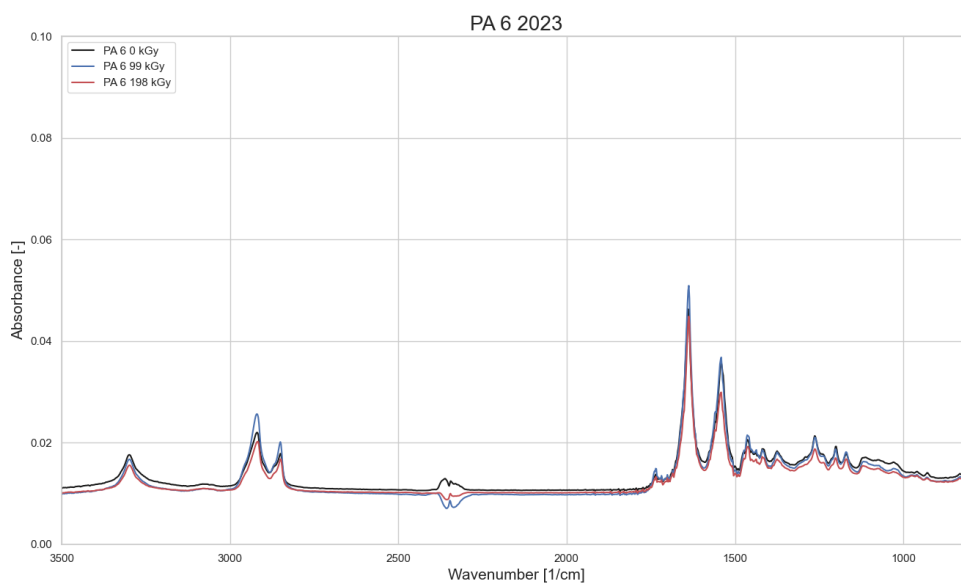
krystalinity, klesá s dávkou ozáření a tento trend souhlasí s výsledky analýz DSC a WAXS. V oblasti 2922 cm^{-1} (asymetrická valenční vibrace CH_2) a přibližně 2856 cm^{-1} (symetrická valenční vibrace CH_2) se pozoruje snížení intenzity pásu s rostoucí dávkou ozáření, což naznačuje omezenou pohyblivost skupin CH_2 . Ionizační záření vyvolává odstranění vodíku z alkylových segmentů, což vede k vytvoření stabilních nenasycených vazeb (pásky v oblasti $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ a $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Pás při 1697 cm^{-1} , který odpovídá TAIC, je pozorován pouze u neozařeného vzorku a při ozáření dochází k jeho reakci



Obrázek 23 – FTIR PA 6 2018



Obrázek 24 - FTIR PA 6 2022



Obrázek 25 - FTIR PA 6 2023

7.4.1.1 Pozorované změny

Změny jsou sledovány v průběhu času. Zmiňovány jsou změny u peaků, které byly úspěšně identifikovány.

Rameno peaku 3300 cm^{-1} okolo 3500 cm^{-1} klesá, to naznačuje mírný úbytek krystalické fáze. Poměr nejvýraznějších peaků 1640 cm^{-1} a 1542 cm^{-1} se se stárnutím neměnil. To indikuje, že poměr typů krystalických fází se se stárnutím zásadně nemění.

Levé rameno peaku 2856 cm^{-1} roste, výrazněji s rostoucí dávkou ozáření. Aktivita v této oblasti připadá symetrické valenční vibraci CH_2 . Skupina CH_2 je charakteristická pro přítomnost methylenových skupin v polymerní struktuře. Aktivita v této oblasti značí, že dochází k vibracím a pohybům methylenových skupin PA 6 molekul. Zvýšená přítomnost těchto skupin napovídá, že v řetězci mohlo probíhat štěpení v důsledku stárnutí. Ozářené vzorky měly v roce 2018 výraznější peaky i na 1230 cm^{-1} , se stárnutím se tento peak objevil i u neozářeného vzorku. Tento peak by šel přisoudit deformační vĕjířové vibraci CH_2 .

V oblasti 1720 cm^{-1} roste výrazný samostatný peak, oddělený pravděpodobně z peaku na 1640 cm^{-1} . Růst tohoto peaku indikuje axiální deformaci skupiny $\text{C}=\text{O}$, a tedy zvýšenou přítomnost stabilních nenasycených vazeb, tedy méně vodíku v alkylových segmentech. U ozářených vzorků byl tento peak výraznější i v prvním měření a po stárnutí je také výraznější. Přítomnost stabilních nenasycených vazeb znamená, že materiál prošel během stárnutí degradačními nebo oxidačními procesy.

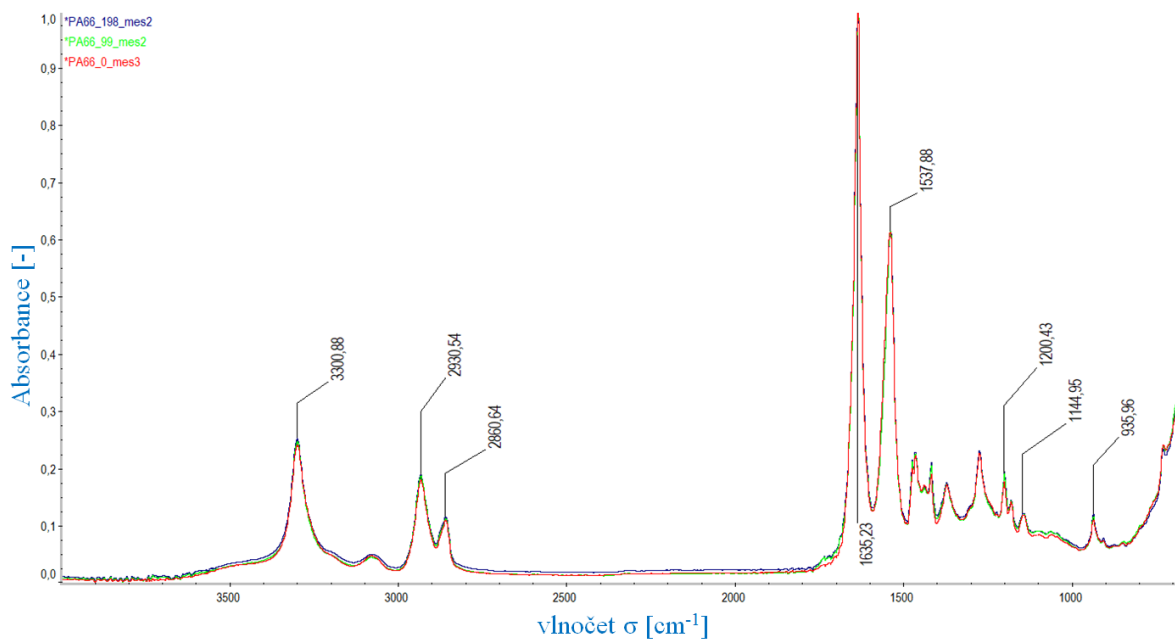
Peak v oblasti 1967 cm^{-1} připadá TAIC, tento peak se stárnutím na neozářeném vzorku zcela zanikl. Na ozářených vzorcích nebyl pozorovatelný ani v roce 2018.

V oblasti okolo 2350 cm^{-1} se drží dva peaky u neozářeného vzorku, u ozářených vzorků se v průběhu času tyto peaky formují. Tyto peaky se nepodařilo identifikovat, ovšem vzhledem k jejich výrazným změnám jsou i tak zmíněny. Změny v této oblasti jsou navrženy pro další zkoumání. [43; 44; 45; 46; 47; 48; 49; 50]

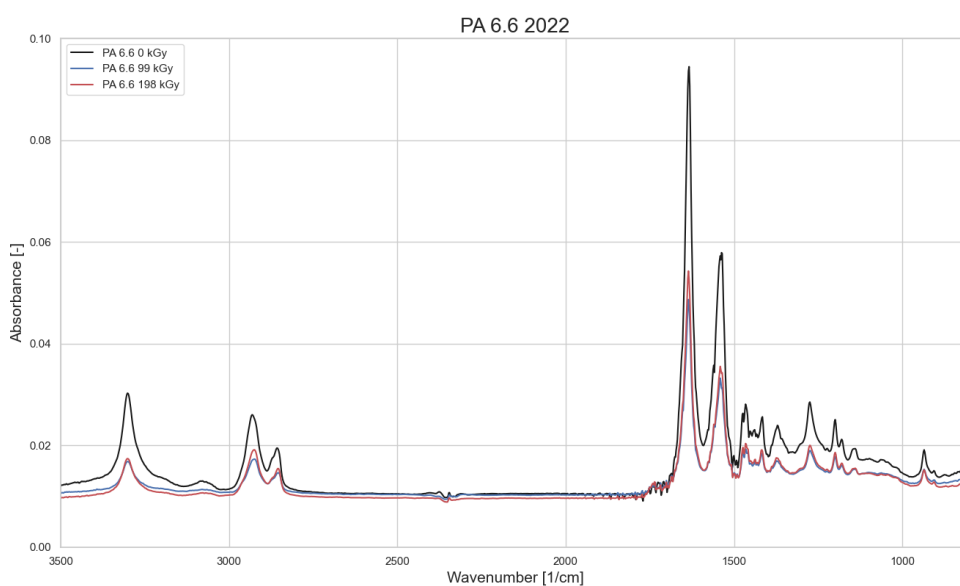
7.4.2 PA 6.6

Pozorovány byly minimální rozdíly mezi infračervenými spektry vzorků PA 6.6, které byly ozářeny a neozářeny. Nárůst pásu při 1144 cm^{-1} naznačuje tvorbu defektů v amorfní fázi, avšak tato změna se neprojevila u zkoumaných ozářených vzorků PA 6.6. Pásky při 935 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} signalizují rozpad řetězců, obzvláště v krystalické fázi, což vede ke vzniku defektů v krystalové struktuře a snížení krystalinity. V případě zkoumaných vzorků se tyto pásky mírně zvětšovaly, což lze vysvětlit rozpadem nekvalitních krystalů na amorfní fázi a zachováním bezdefektních krystalů po ozáření. Pás při 1537 cm^{-1} , který odpovídá valenční vibraci C-N amidu II ovlivněného vodíkovými můstky, se při ozáření zužuje a posouvá. Pás

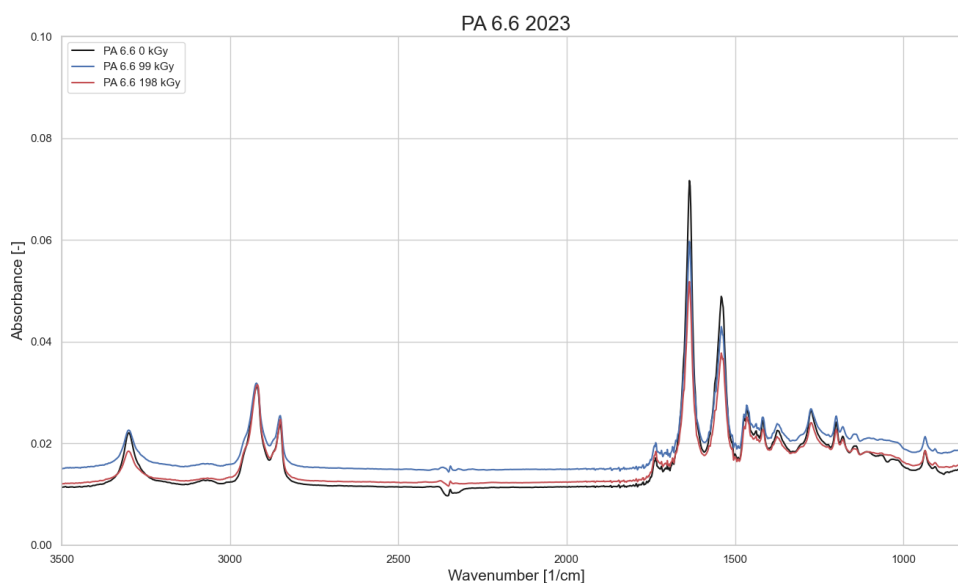
při 1635 cm^{-1} , připsaný valenční vibraci C=O amidu I ovlivněného vodíkovými můstky, zůstává neměnný po ozáření. Pás při 3303 cm^{-1} představuje valenční vibraci N-H amidu v polyamidu 6.6 ovlivněného vodíkovými můstky. Vodíkové můstky vytvářejí spojení mezi N-H vazbami a C=O skupinami sousedních řetězců polyamidu. Při analyzování vzorků se absorbance tohoto pásu zvyšovala s ozářením. Pásky při 2860 cm^{-1} a 2930 cm^{-1} indikují asymetrické a symetrické vibrace CH_2 vazeb.



Obrázek 26 – FTIR PA 6.6 2018



Obrázek 27 – FTIR PA 6.6 2022



Obrázek 28 – FTIR PA 6.6 2023

7.4.2.1 Pozorované změny

Změny jsou stejně jako u PA 6 sledovány a popisovány v průběhu času u úspěšně identifikovaných peaků.

Poměr nejvýraznějších peaků na 1635 cm^{-1} a 1537 cm^{-1} se se stárnutím u všech vzorků neměnil, což podobně jako u PA 6 indikuje, že jednotlivé krystalické fáze jsou stále v podobných poměrech.

Peak na 3080 cm^{-1} klesal, u neozařeného vzorku výrazně pomaleji. Tento peak připadá asymetrickému protahování C-H skupin. Přítomnost výrazného a dobře definovaného asymetrického píku C-H ukazuje na přítomnost alifatických C-H vazeb v polymerním řetězci. To naznačuje přítomnost alkylových skupin nebo methylenových ($-\text{CH}_2-$) jednotek ve struktuře polyamidu. Intenzita asymetrického strečového píku C-H může poskytnout informace o stupni krystalinity nebo uspořádání molekul v polyamidu. Vyšší intenzity jsou obvykle spojeny s uspořádanějšími strukturami, zatímco nižší intenzity mohou naznačovat méně uspořádaný nebo více amorfnní polymer. Stupeň krystalinity u neozařeného vzorku tedy klesal pomaleji, což může být zapříčiněno nižší počáteční krystalinitou. U všech vzorků klesalo levé rameno peaku na 2860 cm^{-1} reprezentující asymetrické vibrace CH_2 vazeb. Opět lze tedy uvažovat, že krystalinita se obecně snižovala ve všech vzorcích, ačkoliv z tohoto peaku by nešlo jasně určit rychlost změny.

Menší peak na 1440 cm^{-1} (indikující deformaci N-H/CH₂ štěpení) se v průběhu let rozpadal. Toto pozorování by šlo vysvětlit dvěma způsoby: Buď docházelo ke štěpení řetězce, kdy v důsledku oslabení nebo přerušování chemických vazeb může dojít ke štěpení řetězce, kdy se polymerní řetězce rozpadají na kratší segmenty. Pokud jsou N-H nebo CH₂ skupiny ovlivněny štěpením řetězce, může to mít za následek ztrátu strukturní integrity a snížení intenzity nebo definice příslušného píku. Nebo mohlo dojít naopak k zesíťování, kdy by se snížená definice nebo rozpad píku 1440 cm^{-1} mohly přičítat síťovacím reakcím. Zesíťování zahrnuje tvorbu kovalentních vazeb mezi polymerními řetězci, což vede k propojenější síťové struktuře. Pokud v polyamidovém materiálu časem dojde k zesíťování, může to narušit původní molekulární uspořádání a způsobit rozšíření nebo roztržení píku

Peak na 1144 cm^{-1} se se stárnutím zplošťovala špička, to značí snížení počtu amorfních defektů, pravděpodobně uvolňováním vnitřních napětí v průběhu času.

V oblasti okolo 2350 cm^{-1} se u všech vzorků vytvořily výrazné peaky, u neozářeného vzorku byly výraznější. Podobně, jako u PA 6 se tyto peaky nepodařilo identifikovat, ale jejich výraznost stojí opět za zmínku a návrh k dalšímu zkoumání. [43; 44; 45; 46; 47; 48; 49; 50]

7.5 DSC

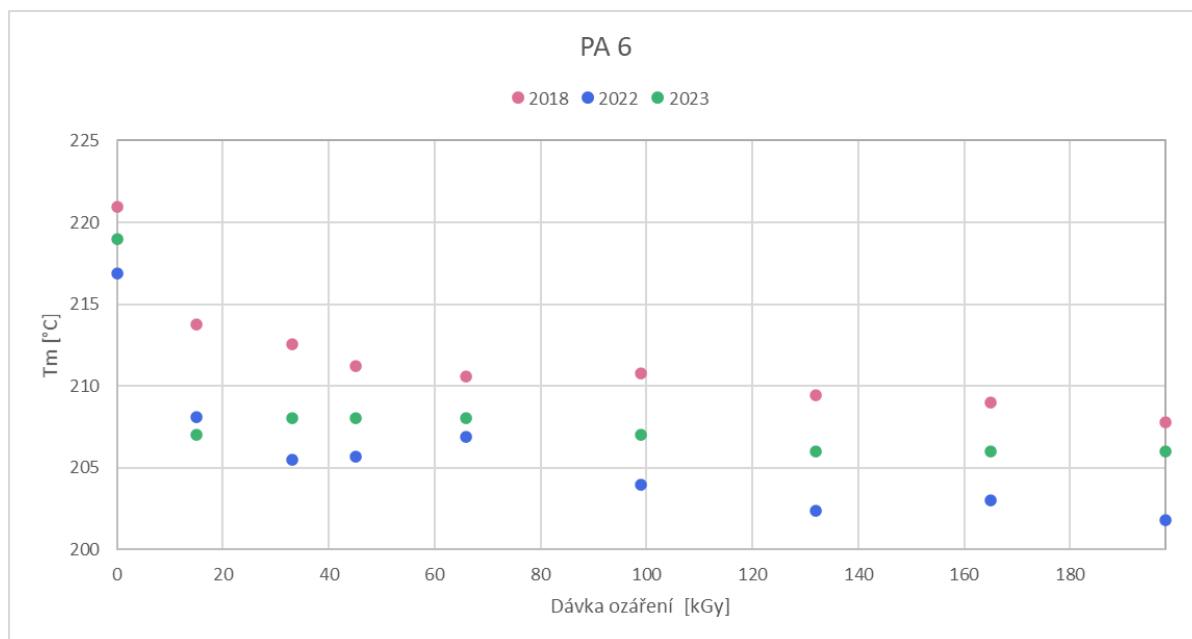
Měření DSC probíhalo na přístroji Mettler Toledo DSC 3 (Švýcarsko). Vzorky byly vystaveny dvěma ohřevům a jednomu chlazení v rozsahu teplot $50\text{--}275\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rychlost teploty vzorků byla 5 K/min .

Výsledky z DSC obecně ukazují, že teplota prvního tání (T_{m1}) neozářeného vzorku je znatelně vyšší oproti ozářeným vzorkům.

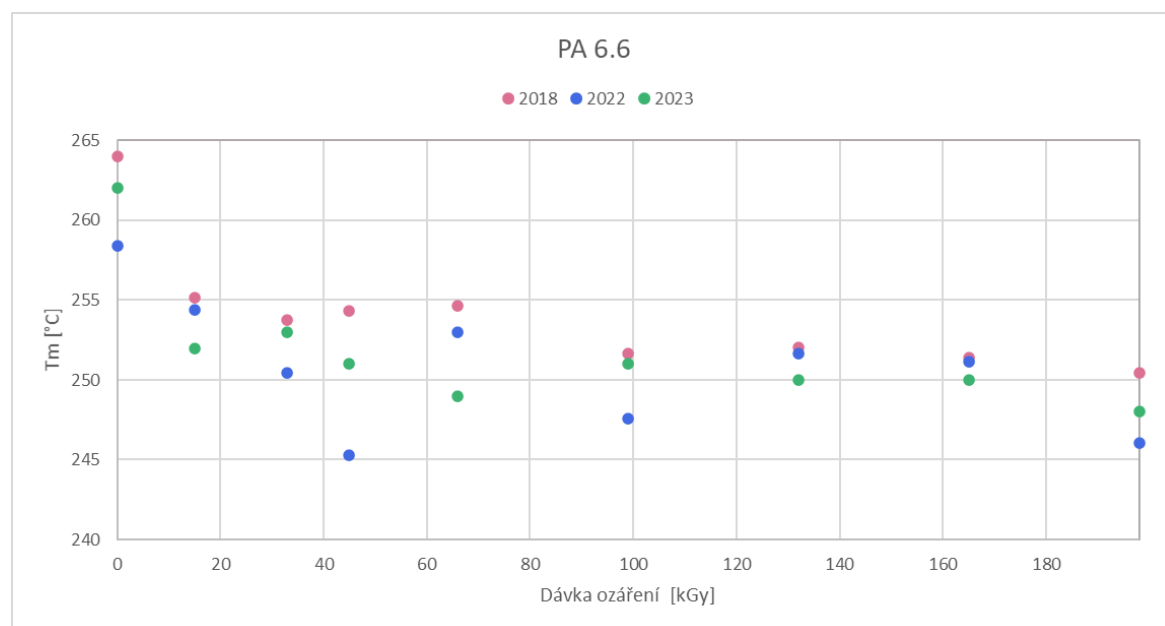
U PA 6 se všechny ozářené vzorky chovají v jednotlivých letech měření podobně, jejich T_{m1} je sice nižší než neozářený vzorek, ovšem mezi vzorky s různou intenzitou ozáření se už T_{m1} nijak zásadně nemění, ovšem mírný pokles T_{m1} se zvyšující se dávkou ozáření je stále sledovatelný. Oproti nestárnutým vzorkům byla T_{m1} stárnutých vzorků nižší. Obecně by se dalo říci, že T_{m1} se u 4 roky starých vzorků snížila o $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ u neozářených vzorků a o $4\text{--}7\text{ }^{\circ}\text{C}$ u ozářených vzorků. Teplota druhého tání (T_{m2}) i teplota krystalizace (T_c) téměř dokonale kopírují trend T_{m1} , s tím rozdílem, že T_{m2} je nižší o přibližně $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a T_c o přibližně $33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vzorky PA 6.6 se chovají podobně jako vzorky PA 6, s tím rozdílem, že všechny pozorované teploty jsou o přibližně $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší, což je v souladu s materiálovým listem. Rozdíl mezi

T_{m1} neozářeného vzorku a ozářených vzorků je také vyšší, přibližně 10 °C. T_{m2} je stejně jako u PA 6 nižší přibližně 1 °C, T_c je v tomto případě nižší o přibližně 25 °C.

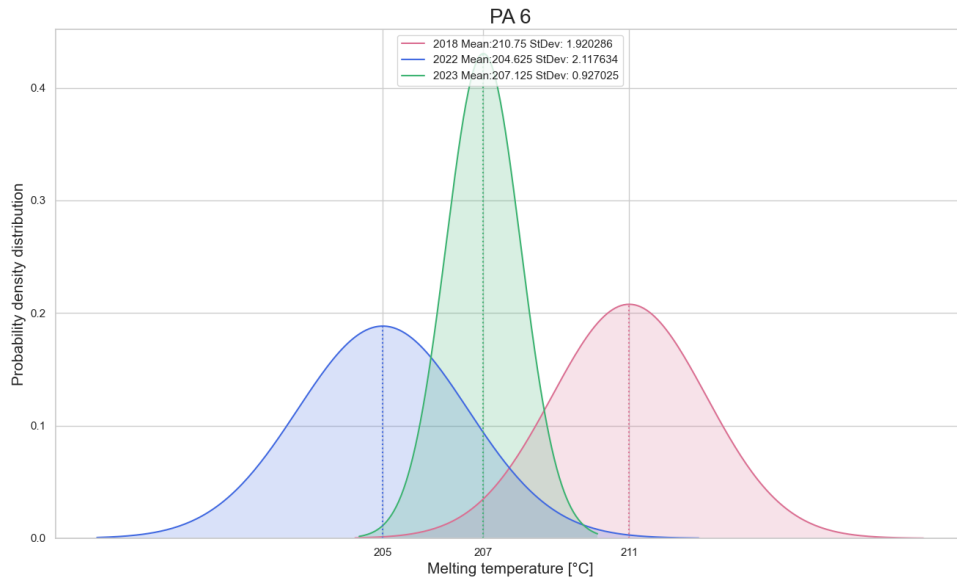


Obrázek 29 – Graf DSC PA 6

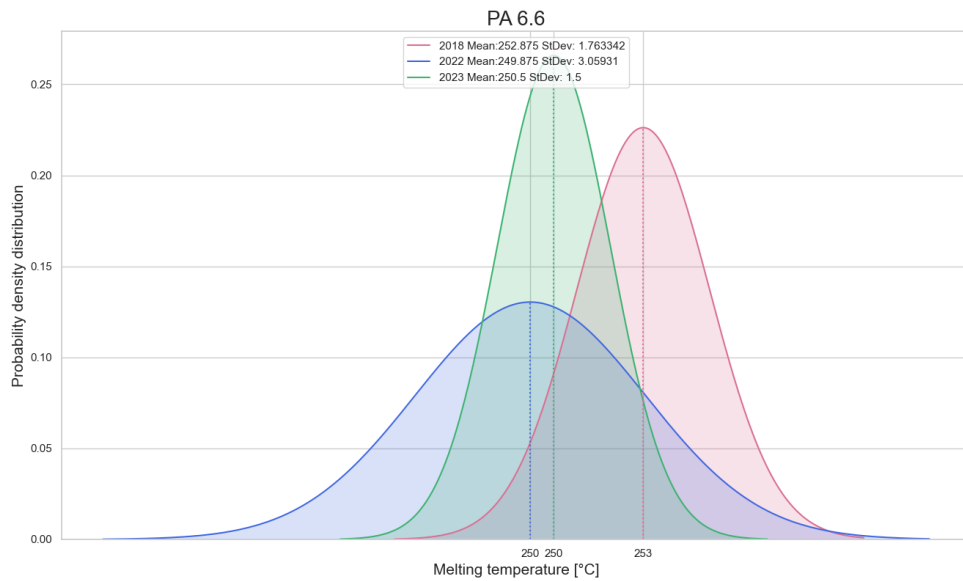


Obrázek 30 – Graf DSC PA 6.6

Obrázky 29 a 30 zobrazují změny teplotních vlastností všech vzorků v průběhu let. Na obrázcích 31 a 32 je poté vidět porovnání rozdělení hustoty pravděpodobnosti lineární regrese pro každý vzorek. Data pro konstrukci těchto grafů neobsahovala neozářený vzorek, takže výsledný regresní model je aplikovatelný pouze na ozářené vzorky.



Obrázek 31 – Graf rozdělení hustoty pravděpodobnosti teplot tání pro PA 6



Obrázek 32 – Graf rozdělení hustoty pravděpodobnosti teplot tání pro PA 6.6

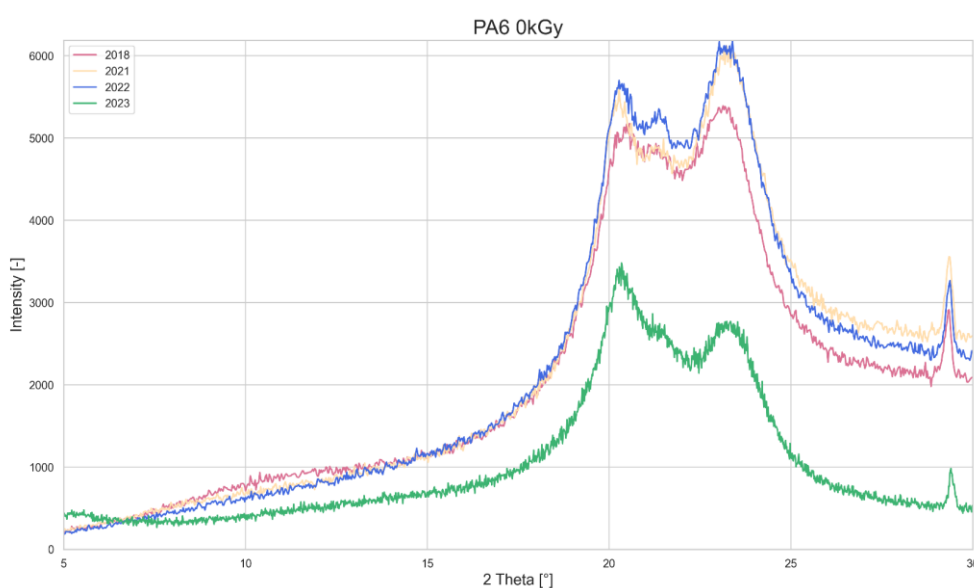
Podobně jako u měření hustoty si lze všimnout, že data mezi roky 2022 a 2023 nejsou tak výrazně rozdílná, jako data mezi roky 2018 a 2022. Toto pozorování podporuje vysvětlení z kapitoly o měření hustoty, tedy že rychlost stárnutí zpomaluje.

7.6 WAXS

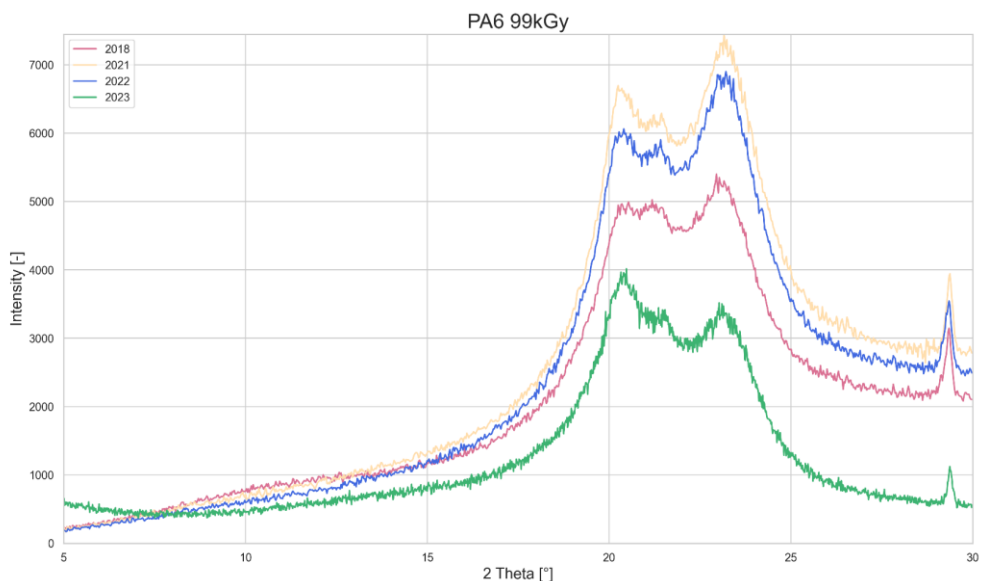
Měřené byly všechny vzorky, přiložené budou grafy pro vzorky neozářené a ozářené 99 kGy a 198 kGy. Zbytek bude pouze popsán, neboť všechny grafy se chovají velmi podobně. Pro tuto metodu se podařilo získat i data z roku 2021, která budou také použita. Měření v roce 2023 probíhalo na jiném laboratorním vybavení, kterého parametry nebylo možné nastavit přesně identické s předchozími měřeními, proto jsou křivky z tohoto roku výrazně rozdílné od ostatních.

U neozářeného vzorku PA 6 se podle výsledků WAXS postupem let nejprve zvýrazňoval peak v oblasti 22° , ovšem v posledním měření se začal opět rozpadat. Další dva peaky na 20.5° a 23.5° zůstávaly v podobných poměrech. Zároveň lze na tomto a všech dalších měřeních pozorovat velmi definovaný peak na 29° , tento peak je přisuzován přísadě TAIC. Peak TAIC se v průběhu let mírně rozpadal, což indikuje degradaci této přísady.

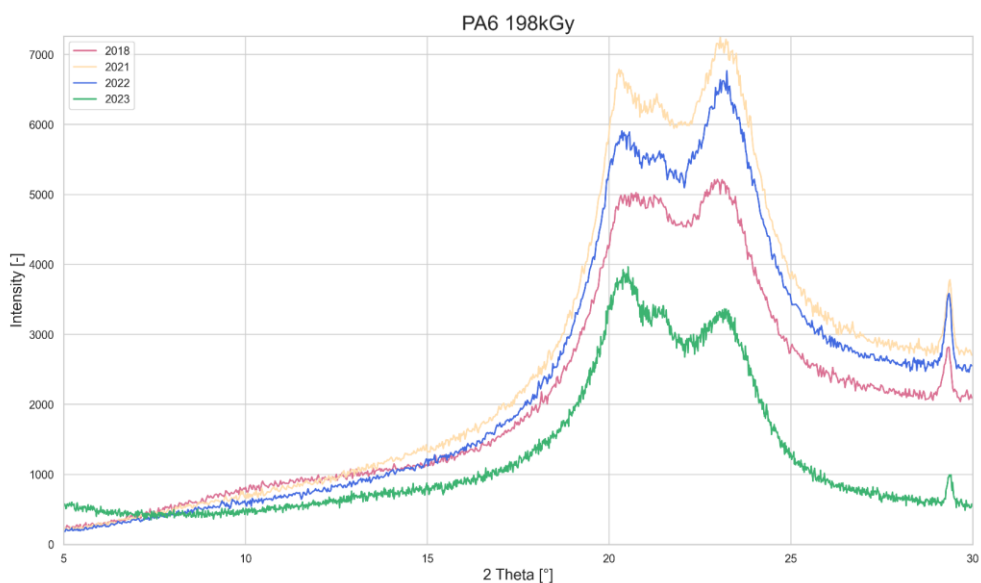
U ozářených vzorků PA 6 se v oblasti $20.5\text{--}23^\circ$ vyskytuje v roce 2018 pouze jeden široký peak, který se během let rozdělil na dva definovanější peaky na 20.5° a 22° jako u neozářeného vzorku. Peak na 20.5° má vyšší intenzitu ve všech případech, až na vzorek ozářený 45 kGy, u kterého jsou oba nové peaky stejně vysoké. Peak na 23.5° se v průběhu let téměř nemění jak velikostí, tak definovaností. Všechny peaky mimo TAIC připadají fázi α .



Obrázek 33 – WAXS PA 6 0 kGy



Obrázek 34 – WAXS PA 6 99 kGy



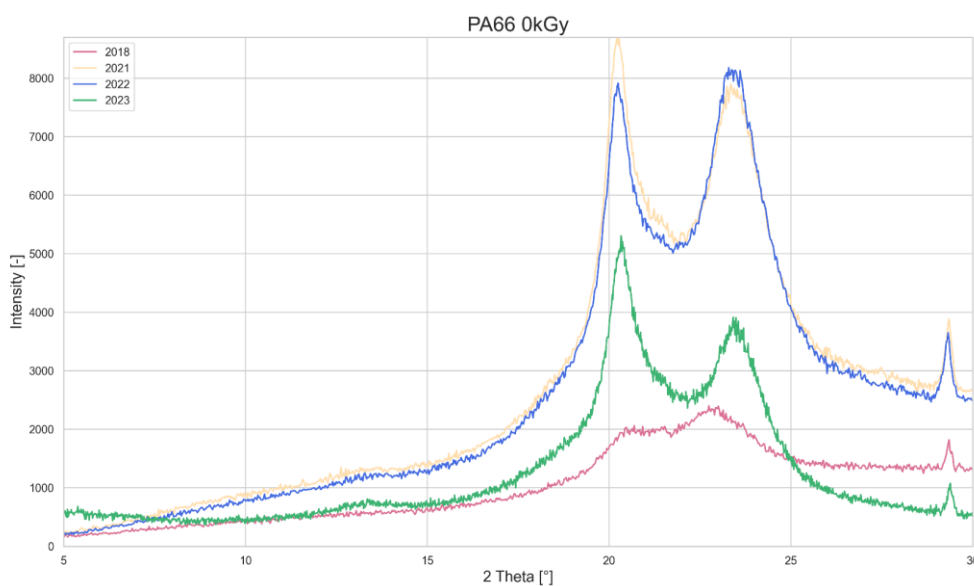
Obrázek 35 – WAXS PA 6 198 kGy

U neožářeného PA 6.6 lze pozorovat peaky na 20.5° a na 24° (opět mimo předpokládaný TAIC na 29°). V roce 2018 je mírně vyšší peak na 24° , postupem času se peaky téměř vyrovnaly, ovšem peak na 20.5° je výrazně definovanější, opět s výjimkou posledního měření.

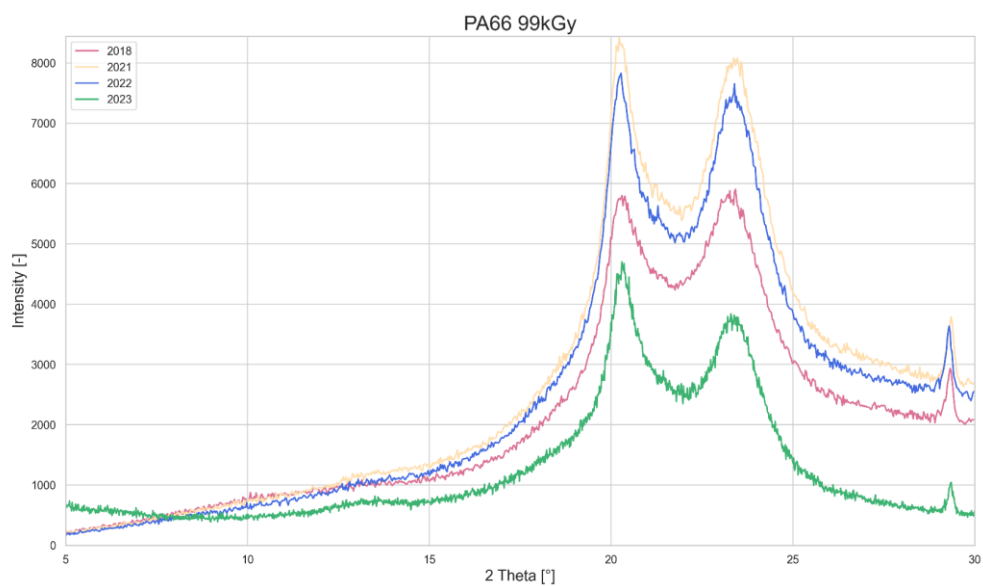
V případě ožářených vzorků byl v roce 2018 vyšší peak na 24° u vzorku 8, u vzorků ožářených 15 a 66 kGy byly oba peaky podobné výšky, u ostatních vzorků v roce 2018

dominoval peak na 20.5° . Velikost peaků se postupem let opět vyrovnávala. Peak na 20.5° byl ve všech případech o něco definovanější, než peak na 24° .

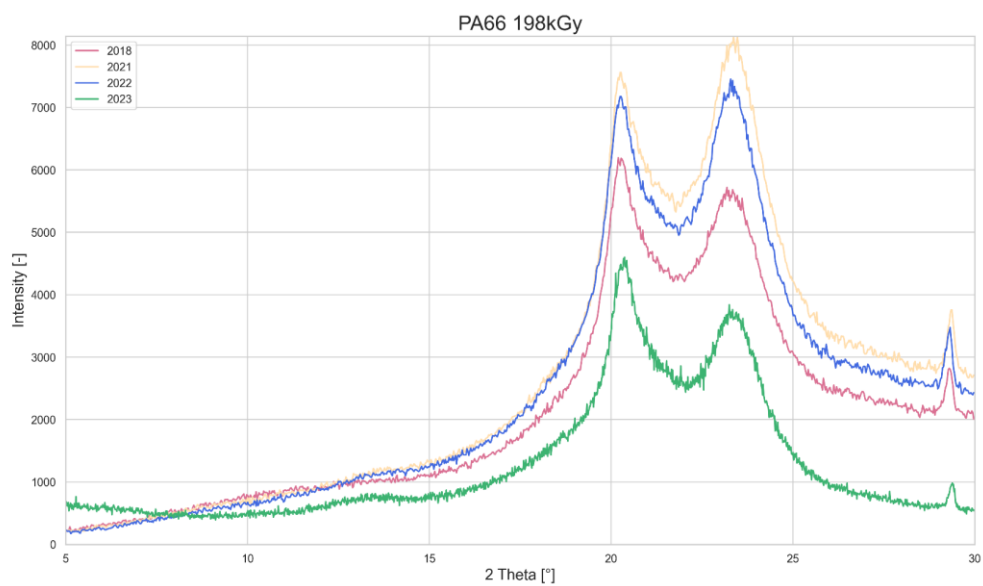
Celková krystalinita pro PA 6 i PA 6.6 byla již v roce 2018 poměrně nízká, což nejsou ideální podmínky pro WAXS. Se stárnutím se peaky sice v některých případech stávaly mírně definovanější, ovšem stále by z těchto drobných změn nešlo určit nic jiného, než že krystalinita se mírně snižovala se stárnutím. Toto obecné pozorování souhlasí s předchozími metodami, které také indikují, že vlivem stárnutí docházelo k degradaci polymerních řetězců.



Obrázek 36 – WAXS PA 6.6 0 kGy



Obrázek 37 – WAXS PA 6.6 99 kGy



Obrázek 38 – WAXS PA 6.6 198 kGy

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této studii byl zkoumán vliv stárnutí a ozáření na vlastnosti materiálů PA 6 a PA 6.6. Výsledky měření hustoty, mikrotvrdomosti, FTIR, DSC, SEM a WAXS ukázaly na několik důležitých zjištění.

Stárnutí vzorků PA 6 a PA 6.6 mělo významný vliv na jejich vlastnosti. Změny ve vlastnostech byly pozorovány v průběhu času a indikovaly postupnou degradaci polymerních řetězců. Hustota vzorků se snižovala se stárnutím, což naznačovalo ztrátu materiálu a možný rozpad řetězců. FTIR spektra odhalila změny v chemických skupinách a povrchových vlastnostech vzorků, jako je snížení intenzity pásů a posun vlnočtů. DSC měření ukázala, že teplota tání (T_{m1}) se snižovala se stárnutím a byla nižší u ozářených vzorků ve srovnání s neozářenými vzorky. WAXS analýza odhalila snížení celkové krystalinity vzorků s postupem stárnutí.

Ozáření vzorků také mělo vliv na jejich vlastnosti. U vzorků PA 6 byla pozorována nižší T_{m1} u ozářených vzorků a mírný pokles T_{m1} s rostoucí dávkou ozáření. U vzorků PA 6.6 byly všechny pozorované teploty vyšší než u vzorků PA 6 a rozdíl mezi T_{m1} neozářeného vzorku a ozářených vzorků byl vyšší.

Byla sledována také kinetika degradační reakce. Mezi lety 2022 a 2023 došlo k výraznému zpomalení rychlosti degradace ve srovnání s rokem 2018. Pozorována byla také rychlost ztráty krystalické fáze, která byla vyšší u ozářených vzorků. Toto pozorování lze vysvětlit vyšším poměrem krystalické fáze u ozářených vzorků v roce 2018 ve srovnání s neozářenými vzorky, což naznačuje přítomnost většího množství řetězců, jejichž struktura mohla být narušena. Lze předpokládat, že došlo k narušení i amorfni části, ovšem toto narušení struktury z principu technologie WAXS není možná pozorovat.

Závěrem lze konstatovat, že stárnutí materiálů PA 6 a PA 6.6 vedlo k postupné degradaci jejich vlastností. Ozáření vzorků také ovlivnilo jejich vlastnosti, zejména teplotu tání. Vliv ozáření na proces stárnutí vykazoval podobné trendy u obou materiálů, s mírnými odchylkami v jednotlivých vlastnostech.

Síťování materiálů PA 6 a PA 6.6 významně zvyšuje jejich odolnost proti leptání a chemické degradaci. Prokázáno bylo, že síťování se rozprostírá i na povrch vzorku, což bylo potvrzeno prostřednictvím selektivního leptání povrchu.

Síťování neboli tvorba kovalentních vazeb mezi polymerními řetězci, způsobuje vytvoření síťové struktury, která zpevňuje materiál a zvyšuje jeho chemickou odolnost. Tato síťová struktura brání působení rozpouštědel a chemických látek na polymer, což vede k větší odolnosti proti leptání. Zvýšená odolnost proti chemické degradaci je zvláště důležitá při vystavení materiálů agresivním chemikáliím nebo prostředí s vysokými teplotami.

Selektivní leptání povrchu vzorků prokázalo, že síťování proniká i do povrchové vrstvy materiálu. To znamená, že síťová struktura je přítomná až na samém povrchu vzorku, což dále posiluje jeho odolnost proti různým vnějším vlivům.

Tato informace je důležitá z hlediska využití síťovaných materiálů, zejména při jejich aplikaci v prostředí s vysokými nároky na chemickou odolnost. Síťování poskytuje výhodu v ochraně materiálu před korozi, degradací a dalšími škodlivými vlivy, což může prodloužit jeho životnost a zlepšit jeho výkon.

8.1 Polyamid 6

8.1.1 Vliv stárnutí na PA 6

Změny v mikrostruktuře: Během stárnutí bylo pozorováno postupné snižování krystalinity PA 6, což je spojeno s degradací polymerních řetězců a vznikem amorfních oblastí.

Mechanické vlastnosti: Materiál PA 6 se se stárnutím stával křehčím a ztrácel na pevnosti, což může být důsledkem degradace polymeru a snížení jeho strukturní integrity.

Chemické vlastnosti: Stárnutí materiálu PA 6 vedlo k úbytku funkčních skupin a chemických skupin na povrchu vzorku, což mělo vliv na jeho interakce s okolím a odolnost proti chemické degradaci.

8.1.2 Vliv ozáření na PA 6

Strukturní změny: Ozáření materiálu PA 6 vedlo k tvorbě stabilních nenasycených vazeb a rozpadu polymeru, což se projevilo snížením krystalinity a degradací polymerních řetězců.

Teplotní vlastnosti: Ozáření mělo vliv na snížení teploty tání materiálu PA 6 a zvýraznění změn v teplotních křivkách, což je indikací strukturních změn v materiálu.

Mechanické a chemické vlastnosti: Ozářené vzorky PA 6 vykazovaly změny ve své mechanické pevnosti a chemické odolnosti, což je dáno degradací polymeru a vznikem nových strukturních prvků.

8.1.3 Vliv ozáření na proces stárnutí

Zrychlení stárnutí: Ozáření mělo tendenci zrychlit proces stárnutí materiálu PA 6, což bylo patrné z intenzivnějších změn v jeho struktuře, mechanických vlastnostech a chemické odolnosti ve srovnání s neozářenými vzorky.

8.2 Polyamid 6.6

8.2.1 Vliv stárnutí na PA 6.6

Změny v mikrostruktuře: Během stárnutí bylo pozorováno postupné snižování krystalinity materiálu PA 6.6, přičemž se vytvářely amorfní oblasti a docházelo k degradaci polymerních řetězců.

Mechanické vlastnosti: Materiál PA 6.6 se se stárnutím stával křehčím a ztrácel na pevnosti, což lze přičítat degradaci polymeru a oslabení strukturní integrity.

Chemické vlastnosti: Stárnutí materiálu PA 6.6 mělo vliv na úbytek funkčních skupin a chemickou stabilitu na povrchu vzorku, což ovlivňovalo jeho odolnost proti chemické degradaci.

8.2.2 Vliv ozáření na PA 6.6

Strukturní změny: Ozáření materiálu PA 6.6 vedlo k tvorbě stabilních nenasycených vazeb a rozpadu polymeru, což se projevilo snížením krystalinity a degradací polymerních řetězců.

Teplotní vlastnosti: Ozáření mělo vliv na snížení teploty tání materiálu PA 6.6 a zvýraznění změn v teplotních křivkách, což je indikací strukturních změn v materiálu.

Mechanické a chemické vlastnosti: Ozářené vzorky PA 6.6 vykazovaly změny ve své mechanické pevnosti a chemické odolnosti, což je dáno degradací polymeru a vznikem nových strukturních prvků.

8.2.3 Vliv ozáření na proces stárnutí:

Zrychlení stárnutí: Ozáření mělo tendenci zrychlit proces stárnutí materiálu PA 6.6, což bylo patrné z intenzivnějších změn v jeho struktuře, mechanických vlastnostech a chemické odolnosti ve srovnání s neozářenými vzorky.

ZÁVĚR

V této práci bylo provedeno rozsáhlé studium vlivu stárnutí a ozáření na materiály PA 6 a PA 6.6. Na základě provedených analýz a měření byly získány důležité poznatky a informace o změnách, kterými tyto materiály procházely v průběhu času a po expozici ionizujícím záření.

Byly shrnuty pozorování týkající se mikrostrukturních změn, mechanických vlastností a chemických charakteristik obou materiálů. U obou materiálů bylo zaznamenáno snižování krystalinity a degradace polymeru během stárnutí. Ozáření vedlo k vytváření stabilních nenasycených vazeb a strukturnímu rozpadu, což mělo vliv na teplotní vlastnosti a mechanickou pevnost obou materiálů.

Dále bylo pozorováno, že ozáření mělo tendenci zrychlit proces stárnutí a zvýraznit změny ve struktuře a vlastnostech materiálů. Ozářené vzorky vykazovaly intenzivnější degradaci a sníženou odolnost vůči chemickým účinkům.

Na základě zjištěných výsledků jsou navrženy další směry pro budoucí výzkum a práci v této oblasti. Je vhodné provést detailnější studie mechanických vlastností, chemické stability a životnosti materiálů PA 6 a PA 6.6 za různých podmínek stárnutí a ozáření. Je také možné zkoumat další typy ionizujícího záření a jejich vliv na tyto materiály.

Využití zjištěných poznatků z této práce může mít praktické uplatnění v oblasti výroby a použití materiálů PA 6 a PA 6.6. Informace o změnách ve struktuře a vlastnostech těchto materiálů mohou pomoci při návrhu nových materiálů s vylepšenou odolností a stabilitou. Tyto informace také mohou být využity při optimalizaci skladování a manipulace s těmito materiály s cílem prodloužit jejich životnost a minimalizovat jejich degradaci.

Celkově lze konstatovat, že tato práce přispěla k lepšímu porozumění vlivu stárnutí a ozáření na materiály PA 6 a PA 6.6.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MCKEEN, Laurence W. *Film Properties of Plastics and Elastomers: A volume in Plastics Design Library*. 4th edition. Cambridge, UK: William Andrew Publishing, 2017. ISBN 978-0-12-813292-0.
- [2] XU, Menglong, Jiawei LU, Yongna QIAO, Linfeng WEI, Tao LIU, Patrick LEE, Ling ZHAO a Chul PARK. Toughening mechanism of long chain branched polyamide 6. *Materials & Design*. 2020, **2020**(196). ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2020.109173
- [3] MAHMOUDI, Ebrahim, Law NG, Wei ANG, Ying CHUNG, Rosiah ROHANI a Abdul MOHAMMAD. Enhancing Morphology and Separation Performance of Polyamide 6,6 Membranes By Minimal Incorporation of Silver Decorated Graphene Oxide Nanoparticles. *Scientific Reports*. 2019, **2019**(1216). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-38060-x
- [4] Polyamide/Nylon (PA): Uses & Properties [Updated 2023]. In: *Plastic Materials | Free Online Database for Plastic Industry* [online]. Atlanta, USA, 2023 [cit. 2023-02-28]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyamide-nylon>
- [5] XU, Menglong, Haichao YAN, Quanjin HE, Chen WAN, Tao LIU, Ling ZHAO a Chul PARK. Chain extension of polyamide 6 using multifunctional chain extenders and reactive extrusion for melt foaming. *European Polymer Journal*. 2017, **2017**(96), 210-220. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.09.012
- [6] YILMAZ, Sinan, Okan GUL a Taner YILMAZ. Effect of chain extender and terpolymers on tensile and fracture properties of polyamide 6. *Polymer*: 65. 2015, **2015**, 63-71. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.03.057
- [7] DEOPURA, B.L., R. ALAGIRUSAMY, M. JOSHI a B. GUPTA. *Polyesters and polyamides*. 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2008. ISBN 978-1-84569-298-8.
- [8] MCKEEN, Laurence W. Polyamides (Nylons). *Film Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2017, 187-227. ISBN 9780128132920. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813292-0.00008-3
- [9] Polyamides. In: *Plastics Technology* [online]. [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Polyamides.html>
- [10] ALI, Mohammad Asif a Tatsuo KANEKO. Polyamide Syntheses. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, 1750-1762. ISBN 978-3-642-29647-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-29648-2_418
- [11] CHERFAN, Joya a Kristy TOUMA. *MANUFACTURING FACILITY FOR NYLON66*. **2021**. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.12891.49444
- [12] WYPYCH, George. *Handbook of Material Weathering*. 6th edition. New York, US: ChemTec Publishing, 2018. ISBN 978-1-927885-31-4.
- [13] WHITE, Jim R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier, 2006, **9**(11-12), 1396-1408. ISSN 16310748. Dostupné z: doi:10.1016/j.crci.2006.07.008
- [14] DE LUCA, C. R., J. F. SATHLER, Y. H. QUINTANA, J. M. L. REIS a H. S. DA COSTA MATTOS. Thermal aging of a polyamide 66—experimental analysis and

- modeling. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2021, **43**(2). ISSN 1678-5878. Dostupné z: doi:10.1007/s40430-021-02810-2
- [15] MARKOVIČOVÁ, L a V ZATKALÍKOVÁ. The effect of UV aging on structural polymers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Žilina, SK: IOP Publishing, 2018, **465**. ISSN 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/465/1/012004
- [16] VERDU, Jacques. *Oxidative Ageing of Polymers*. 2013. Dostupné z: doi:10.1002/9781118562598
- [17] COLIN, Xavier, Gilbert TEYSSEDRE a Magali FOIS. *Ageing and Degradation of Multiphase Polymer Systems*. 2011. Dostupné z: doi:10.1002/9781119972020.ch21
- [18] VERDU, Jacques. Effect of Aging on the Mechanical Properties of Polymeric Materials. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2008, **31**(10), 1383-1398. ISSN 1060-1325. Dostupné z: doi:10.1080/10601329409350099
- [19] FRIGIONE, Mariaenrica a Alvaro RODRÍGUEZ-PRIETO. Can Accelerated Aging Procedures Predict the Long Term Behavior of Polymers Exposed to Different Environments?. *Polymers*. 2021, **13**(16). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13162688
- [20] ROUIF, Sophie. Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005, **236**(1-4), 68-72. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/j.nimb.2005.03.252
- [21] LEE, Jang-Gun, Jin-Oh JEONG, Sung-In JEONG a Jong-Seok PARK. Radiation-Based Crosslinking Technique for Enhanced Thermal and Mechanical Properties of HDPE/EVA/PU Blends. *Polymers*. 2021, **13**(16). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13162832
- [22] ASHFAQ, Aiysha, Marie-Claude CLOCHARD, Xavier COQUERET, Clelia DISPENZA, Mark S. DRISCOLL, Piotr ULAŃSKI a Mohamad AL-SHEIKHLY. Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers*. 2020, **12**(12). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12122877
- [23] BEDNARIK, Martin, David MANAS, Miroslav MANAS, Ales MIZERA, Martin REZNICEK, N. MASTORAKIS, V. MLADENOV a A. BULUCEA. Effect of Ionizing Beta Radiation on the Mechanical Properties of Poly(ethylene) under Thermal Stress. *MATEC Web of Conferences*. 2016, **76**. ISSN 2261-236X. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/20167602019
- [24] KOVLER, K., H. FRIEDMANN, B. MICHALIK, W. SCHROEYERS, A. TSAPALOV, S. ANTROPOV, T. BITUH a D. NICOLAIDES. Basic aspects of natural radioactivity. *Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction*. Elsevier, 2017, 13-36. ISBN 9780081020098. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102009-8.00003-7
- [25] XIA, Neng, Peng ZHAO, Jun XIE, Chengqian ZHANG a Jianzhong FU. Density measurement for polymers by magneto-Archimedes levitation: Simulation and experiments. *Polymer Testing*. 2017, **63**, 455-461. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2017.09.014
- [26] KAŽYS, R. a R. REKUVIENĖ. Viscosity and density measurement methods for polymer melts. *Ultrasound*. 2012, **66**(4), 20-25. ISSN 1392-2114. Dostupné z: doi:10.5755/j01.u.66.4.1022

- [27] KANG, Seong-Hyun, Kwan-Woo KIM a Byung-Joo KIM. Carbon Fibers from High-Density Polyethylene Using a Hybrid Cross-Linking Technique. *Polymers*. 2021, **13**(13). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13132157
- [28] BHANDARI, Netra L., Ralf LACH, Wolfgang GRELLMANN a Rameshwar ADHIKARI. Depth-Dependent Indentation Microhardness Studies of Different Polymer Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*. 2012, **315**(1), 44-51. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201250506
- [29] ZHAO, Jian a Xia LIU. Electron microscopic methods (TEM, SEM and energy dispersal spectroscopy). *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier, 2022. ISBN 9780124095489. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-822974-3.00013-6
- [30] ZANKEL, A., M. NACHTNEBEL, C. MAYRHOFER, K. WEWERKA a T. MÜLLNER. Characterisation of Polymers in the Scanning Electron Microscope—From Low-Voltage Surface Imaging to the 3D Reconstruction of Specimens. *Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017, 95-108. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-3-319-41877-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-41879-7_7
- [31] EXPOSITO, Junien, Claude BECKER, David RUCH a Frédéric AUBRIET. Study of Polymer Material Aging by Laser Mass Spectrometry, UV-Visible Spectroscopy, and Environmental Scanning Electron Microscopy. *Research Letters in Physical Chemistry*. 2007, **2007**, 1-5. ISSN 1687-6873. Dostupné z: doi:10.1155/2007/95753
- [32] VOGT, Sophia, Kim LÖFFLER, Ariane G. DINKELACKER, Baris BADER, Ingo B. AUTENRIETH, Silke PETER a Jan LIESE. Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Typing of Clinical Enterobacter cloacae Complex Isolates. *Frontiers in Microbiology*. 2019, **10**. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2019.02582
- [33] BELL, Julianne, Petronella NEL a Barbara STUART. Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections: evaluation, optimisation and application of portable FTIR (ATR and external reflectance) spectroscopy to three-dimensional polymer-based objects. *Heritage Science*. 2019, **7**(1). ISSN 2050-7445. Dostupné z: doi:10.1186/s40494-019-0336-0
- [34] RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, Aurelio, Celia AGUILAR-FLORES a Alejandro APARICIO-SAGUILÁN. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. *DYNA*. 2019, **86**(209), 198-205. ISSN 2346-2183. Dostupné z: doi:10.15446/dyna.v86n209.77513
- [35] ZHANG, Zhijin, Tian LIANG, Zhenglong JIANG, Xingliang JIANG, Jianlin HU a Guohui PANG. Application of Infrared Spectroscopy in Research on Aging of Silicone Rubber in Harsh Environment. *Polymers*. 2022, **14**(21). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14214728
- [36] XUE, Yingfei, Akhil PATEL, Vinayak SANT a Shilpa SANT. Semiquantitative FTIR Analysis of the Crosslinking Density of Poly(ester amide)-Based Thermoset Elastomers. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2016, **301**(3), 296-305. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201500190
- [37] SINGH, Mukesh Kumar a Annika SINGH. Thermal characterization of materials using differential scanning calorimeter. *Characterization of Polymers and Fibres*. Elsevier, 2022, 201-222. ISBN 9780128239865. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-823986-5.00006-3

- [38] ALJABALI, Alaa A.A., Kaushik PAL, Murtaza M. TAMB UWALA a Kamal DUA. Liquid crystalline polymer-based bio-nanocomposites for spectroscopic applications. *Liquid Crystal Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2022, 141-162. ISBN 9780128221280. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-822128-0.00009-1
- [39] SAED, Mohand O. a Eugene M. TERENTJEV. Siloxane crosslinks with dynamic bond exchange enable shape programming in liquid-crystalline elastomers. *Scientific Reports*. 2020, **10**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-63508-4
- [40] SONG, K. Interphase characterization in rubber nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier, 2017, 115-152. ISBN 9780081004098. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100409-8.00004-8
- [41] MCDERMOTT, Amanda G., Peter M. BUDD, Neil B. MCKEOWN, Coray M. COLINA a James RUNT. Physical aging of polymers of intrinsic microporosity: a SAXS/WAXS study. *J. Mater. Chem. A*. 2014, **2**(30), 11742-11752. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA02165G
- [42] KOJIO, Ken, Keisuke MATSUO, Suguru MOTOKUCHO, Kohji YOSHINAGA, Yoshiki SHIMODAIRA a Kazuya KIMURA. Simultaneous small-angle X-ray scattering/wide-angle X-ray diffraction study of the microdomain structure of polyurethane elastomers during mechanical deformation. *Polymer Journal*. 2011, **43**(8), 692-699. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1038/pj.2011.48
- [43] MAHDI, Hind A. An FTIR Study of Characterization of Neat and UV Stabilized Nylon 6,6 Polymer Films. *KMUTNB: International Journal of Applied Science and Technology (KMUTNB Int J Appl Sci Technol)*. 2010, **2010**(24), 1-5.
- [44] CHARLES, Julie, G. R. RAMKUMAAR, S. AZHAGIRI a S. GUNASEKARAN. FTIR and Thermal Studies on Nylon-66 and 30% Glass Fibre Reinforced Nylon-66. *E-Journal of Chemistry*. 2009, **6**(1), 23-33. ISSN 0973-4945. Dostupné z: doi:10.1155/2009/909017
- [45] VASANTHAN, Nadarajah. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001, **2001**(39), 536-547. Dostupné z: doi:10.1002/1099-0488(20010301)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8
- [46] PORUBSKÁ, Mária, Ondrej SZÖLLÖS, Alena KÓŇOVÁ, Ivica JANIGOVÁ, Miloslava JAŠKOVÁ, Klaudia JOMOVÁ a Ivan CHODÁK. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, **97**(4), 523-531. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017
- [47] NDESENDO, Valence M. K., Yahya E. CHOONARA, Leith C. R. MEYER, Pradeep KUMAR, Lomas K. TOMAR, Charu TYAGI, Lisa C. DU TOIT a Viness PILLAY. In vivo evaluation of a mucoadhesive polymeric caplet for intravaginal anti-HIV-1 delivery and development of a molecular mechanistic model for thermochemical characterization. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2014, **41**(8), 1274-1287. ISSN 0363-9045. Dostupné z: doi:10.3109/03639045.2014.947506
- [48] STIVAL BITTENCOURT, P. R., D. MARTINS FERNANDES, M. FERNANDES SILVA, M. KAROLINE LIMA, A. A. WINKLER HECHENLEITNER a E. A. GÓMEZ PINEDA. Lignin Modified by Formic Acid on the PA6 Films: Evaluation on the Morphology and Degradation by UV Radiation. *Waste and Biomass Valorization*. 2010, **1**(3), 323-328. ISSN 1877-2641. Dostupné z: doi:10.1007/s12649-010-9035-5

- [49] ZIERDT, Patrick, Torsten THEUMER, Gaurav KULKARNI, Veronika DÄUMLICH, Jessica KLEHM, Ulrike HIRSCH a Andreas WEBER. Sustainable wood-plastic composites from bio-based polyamide 11 and chemically modified beech fibers. *Sustainable Materials and Technologies*. 2015, **6**, 6-14. ISSN 22149937. Dostupné z: doi:10.1016/j.susmat.2015.10.001
- [50] MA, Yanan, Tao ZHOU, Gehong SU, Yan LI a Aiming ZHANG. Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy. *RSC Advances*. 2016, **6**(90), 87405-87415. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA09611E

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA 6	Polyamid 6
PA 6.6	Polyamid 6.6
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
WAXS	Širokoúhlá rentgenová difrakce
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR-FTIR	Technika zeslabené totální reflektance FTIR
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
MPa	Mega Pascal
UV	Ultrafialové
PVC	Polyvinylchlorid
kGy	kilo Gray
TAIC	Triallylisokyanurát
HIT	Vtisková tvrdosti
EIT	Mikrotuhost reprezentovaná vtiskovým modulem pružnosti
CIT	Odolnost proti vniku reprezentovaná vtiskovým krípem
CH ₂	Methylen
C-CO	Karbonylová skupina
C=O	Dvojná vazba uhlíku a kyslíku
C-N	Kovalentní vazba uhlíku a dusíku
N-H	Kovalentní vazba dusíku a vodíku
T _{m1}	Teplota prvního tání
T _{m2}	Teplota druhého tání
T _c	Teplota krystalizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – Molekulární struktura PA 6 [4]</i>	12
<i>Obrázek 2 – Příklad syntézy PA 6 [9]</i>	15
<i>Obrázek 3 – Molekulární struktura PA 6.6 [4]</i>	16
<i>Obrázek 4 – Příklad syntézy PA 6.6 [11]</i>	19
<i>Obrázek 5 – Vzorky PA 6.6</i>	37
<i>Obrázek 6 – Vzorek připravený pro SEM analýzu</i>	37
<i>Obrázek 7 – Graf závislosti hustoty na dávce ozáření pro PA 6</i>	38
<i>Obrázek 8 – Graf závislosti hustoty na dávce ozáření pro PA 6</i>	39
<i>Obrázek 9 – Graf závislosti hustoty rozdělení pravděpodobnosti pro každý rok u PA 6</i>	39
<i>Obrázek 10 – Graf závislosti hustoty rozdělení pravděpodobnosti pro každý rok u PA 6.6</i>	40
<i>Obrázek 11 – SEM PA 6 0kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	44
<i>Obrázek 12 - SEM PA 6 0kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	44
<i>Obrázek 13 - SEM PA 6 99 kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	45
<i>Obrázek 14 - SEM PA 6 99 kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	45
<i>Obrázek 15 - SEM PA 6 198 kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	46
<i>Obrázek 16 - SEM PA 6 198 kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	46
<i>Obrázek 17 - SEM PA 6.6 0 kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	47
<i>Obrázek 18 - SEM PA 6.6 0 kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	47
<i>Obrázek 19 - SEM PA 6.6 99 kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	48
<i>Obrázek 20 - SEM PA 6.6 99 kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	48
<i>Obrázek 21 - SEM PA 6.6 198 kGy (přiblížení okolo 500x)</i>	48
<i>Obrázek 22 - SEM PA 6.6 198 kGy (přiblížení okolo 5000x)</i>	49
<i>Obrázek 23 – FTIR PA 6 2018</i>	50
<i>Obrázek 24 - FTIR PA 6 2022</i>	51
<i>Obrázek 25 - FTIR PA 6 2023</i>	51
<i>Obrázek 26 – FTIR PA 6.6 2018</i>	53
<i>Obrázek 27 – FTIR PA 6.6 2022</i>	53
<i>Obrázek 28 – FTIR PA 6.6 2023</i>	54
<i>Obrázek 29 – Graf DSC PA 6</i>	56
<i>Obrázek 30 – Graf DSC PA 6.6</i>	56
<i>Obrázek 31 – Graf rozdělení hustoty pravděpodobnosti teplot tání pro PA 6</i>	57
<i>Obrázek 32 – Graf rozdělení hustoty pravděpodobnosti teplot tání pro PA 6.6</i>	57
<i>Obrázek 33 – WAXS PA 6 0 kGy</i>	58

<i>Obrázek 34 – WAXS PA 6 99 kGy</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 35 – WAXS PA 6 198 kGy</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 36 – WAXS PA 6.6 0 kGy</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 37 – WAXS PA 6.6 99 kGy</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 38 – WAXS PA 6.6 198 kGy</i>	<i>61</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 – Označené vzorků pro rychlou identifikaci u měření</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 2 – Výsledky měření mikrotvrlosti pro PA 6</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 3 – Výsledky měření mikrotvrlosti pro PA 6</i>	<i>42</i>