



MOŽNOSTI STUDIA TERMICKÉ DEGRADACE POLYAMIDU METODOU DSC V ZÁVISLOSTI NA OBSAHU VLHKOSTI

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Michal Brož**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Brož**
Osobní číslo: **S13000431**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Možnosti studia termické degradace polyamidu metodou DSC
v závislosti na obsahu vlhkosti**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s metodou termické analýzy DSC a s problematikou termické degradace polymerů včetně hydrolyzy, zpracujte literární rešerši.
2. Vyberte vhodné typy komerčně dostupných polyamidů a pomocí kapilárního plastometru je v závislosti na obsahu vlhkosti vystavte ve zvolených časových intervalech zvýšeným teplotám. K měření obsahu vlhkosti použijte dostupných experimentálních metod.
3. U připravených vzorků ověřte účinek teploty a času na jejich termickou degradaci, případně hydrolytický rozklad. K experimentálnímu měření použijte vhodnou metodu dle možností experimentálních pracovišť.
4. Pomocí metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) proveďte strukturní analýzu vzorků.
5. Získané výsledky z DSC termogramů diskutujte ve vztahu k termické degradaci, případně k hydrolytickému rozkladu polyamidu. Závěr.

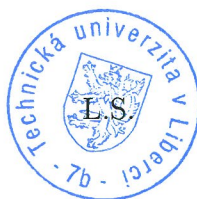
Rozsah grafických prací: **tabulky, grafy**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

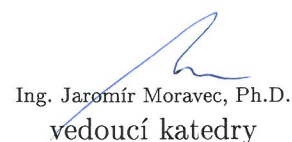
- [1] **PIELICHOWSKI, Krzysztof a James NJUGUNA.** *Thermal Degradation of Polymeric Materials.* Shawbury: Rapra Technology, 2005, p. 306. ISBN 1-85957-498-X.
- [2] **SCHNABEL, Wolfram.** *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications.* New York: Oxford University Press, 1981, p. 227. ISBN 0195207394X.
- [3] **SCHNABEL, Wolfram.** *Polymer Degradation: Principles and practical applications.* München: Hanser, 1981.
- [4] **MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR.** *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů.* 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, s. 306.
- [5] **MENCZEL, Joseph D. a R. PRIME.** *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* Hoboken, N.J.: John Wiley, 2009, p. 688. ISBN 0471769177.
- [6] **HAGEN, Vladislav.** *Únava a stárnutí materiálu.* Brno: VUT Brno, 1977, s. 76.
- [7] **Technická norma ČSN EN ISO 11357-1/7.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **2. března 2015**
Termín odevzdání diplomové práce: **2. června 2016**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. března 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Možnosti studia termické degradace polyamidu metodou DSC v závislosti na obsahu vlhkosti

Options of thermal degradation study of polyamide by DSC method in dependence to moisture content

Anotace

Diplomová práce se zabývá možnostmi studia termické degradace polyamidu metodou DSC v závislosti na obsahu vlhkosti. Studium důsledků degradačních procesů probíhá na základě měření fázových přeměn (teploty a entalpie) při ohřevu a chlazení studovaného materiálu. Degradace byla provedena vystavením materiálu různému teplotnímu a časovému zatížení. Pro ověření degradace materiálu vzorků, bylo využito stanovení objemového toku taveniny.

Klíčová slova:

Termická analýza, metoda DSC, stanovení MVR, stanovení OIT, polyamid, termická degradace, hydrolýza

Annotation

Diploma thesis is focused on options of thermal degradation study of polyamide by DSC method in dependence to moisture content. Study of consequences of degradation processes is based on measuring the phase changes (temperature and enthalpy) during heating and cooling of studied material. Degradation was performed by exposing the material to different thermal and time stresses. To verify the degradation of the material samples was used determination of melt volume - flow rate.

Key words:

Thermal analysis, DSC method, determination of MVR, determination of OIT, polyamide, thermal degradation, hydrolysis

Poděkování

V první řadě bych chtěl jmenovitě poděkovat panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za jeho odborné rady, cenné připomínky, trpělivé vedení a čas, který mi věnoval při psaní této práce.

Dále patří velké díky mé rodině a přátelům, kteří mi byli oporou po celou dobu studia.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21005 „Výzkum vlivu procesních veličin na kvalitu výsledných produktů technologických procesů“.



OBSAH

OBSAH	6
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	8
1 ÚVOD.....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1 Polyamidy	11
2.1.1 Polyamid 6	12
2.1.1.1 Výroba polyamidu 6	12
2.1.1.2 Vlastnosti a použití polyamidu 6.....	13
2.1.2 Polyamid 66	14
2.1.2.1 Výroba polyamidu 66	14
2.1.2.2 Vlastnosti a použití polyamidu 66	15
2.2 Degradace polymerů.....	16
2.2.1 Termická degradace.....	17
2.2.1.2 Náhodné štěpení (fragmentace).....	18
2.2.1.3 Depolymerace.....	19
2.2.1.4 Eliminace bočních skupin.....	19
2.2.1.5 Termická degradace polyamidu	19
2.2.2 Termooxidace.....	20
2.2.3 Hydrolýza polymerů.....	20
2.2.3.1 Hydrolýza polyamidů.....	21
2.2.4 Fotodegradace a fotooxidace	21
2.2.5 Biodegradace	22
2.2.6 Chemická degradace.....	23
2.2.7 Mechanická degradace	24
2.2.8 Vliv aditiv na degradaci polymerů	24
2.2.9 Důsledky degradačních procesů	25
2.3 Navlhavost polymerů	25
2.3.1 Vliv vlhkosti na vlastnosti polyamidu	27
2.3.2 Stanovení obsahu vlhkosti polymeru	28
2.4 Metody termické analýzy	29
2.4.1 Diferenciální termická analýza	30
2.4.2 Termogravimetrická analýza.....	31
2.4.3 Termomechanická analýza.....	31
2.4.4 Diferenciální snímací kalorimetrie.....	32
2.4.4.1 Diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem.....	33



2.4.4.2 Diferenciální snímací kalorimetrie s kompenzací příkonu	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
3.1 Výběr materiálu	36
3.2 Příprava vzorků – termická degradace	37
3.2.1 Příprava vzorků pro stanovení MVR	38
3.2.2 Příprava vzorků pro DSC analýzu	39
3.3 Ověření degradačního procesu pomocí stanovení MVR	40
3.4 DSC analýza zdegradovaného materiálu a podmínky experimentu	43
3.5 Studium termické degradace metodou stanovení OIT	48
4 DISKUSE VÝSLEDKŮ	51
4.1 Diskuse výsledků ověření degradačního procesu měřením MVR	51
4.2 Diskuse výsledků studia termické degradace metodou DSC	55
4.3 Diskuse výsledků měření oxidační stability metodou stanovení OIT	62
5 ZÁVĚR	64
POUŽITÁ LITERATURA	66

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Význam	Jednotka
A	průměrný průřez pístu a válce	[cm ²]
MFR	objemový index toku taveniny	[g/10min]
MVR	hmotnostní index toku taveniny	[cm ³ /10min]
T	teplota	[°C]
T ₀	počáteční teplota reakce	[°C]
T ₁	konečná teplota reakce	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
T _{p,c}	pík teploty krystalizace	[°C]
T _{p,m}	pík teploty tání	[°C]
T _m	teplota tání	[°C]
ΔH	změna entalpie	[J/g]
ΔH _c	změna entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH _m	změna entalpie tání	[J/g]
m	hmotnost vzorku	[mg]
m _{nom}	nominální zatížení	[kg]
l	dráha pohybu pístu	[mm]
t	průměrná hodnota jednotlivých časů měření	[s]
C	uhlík	
Cl	chlor	
F	fluor	
H	vodík	
N	dusík	
O	kyslík	
PA 6	polyamid 6	
PA 66	polyamid 66	
PA 610	polyamid 610	
PA 11	polyamid 11	
PA 12	polyamid 12	
PC	polykarbonát	
PCL	polykaprolakton	
PGA	kyselina glykolová	
PLA	kyselina polylaktidová (polymléčná)	



DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
EGA	analýza uvolněných plynů
EGD	detekce uvolněných plynů
IR	infračervená spektroskopie
MS	hmotnostní spektrometrie
TEA	termoelektrická analýza
TG (TGA)	termogravimetrická analýza
TMA	termomechanická analýza
TOA	termooptická analýza

1 ÚVOD

Na kvalitu výrobků z polymerních materiálů máji vliv různé zpracovatelské vlastnosti, které jsou ovlivněny celou řadou faktorů. Některé z nich mají dokonce za následek nevratné změny v chemické struktuře a fyzikálních vlastnostech polymerů, ať již v důsledku jejich termické degradace, hydrolytického rozkladu nebo jiných degradačních procesů, které lze sledovat a hodnotit pomocí různých fyzikálních nebo analytických metod.

Cílem této práce, jak název napovídá, je studium možností aplikace metody diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) k ověření termické, případně hydrolytické degradace polyamidu, ke které může docházet vlivem přítomnosti hydrolyzovatelných skupin v řetězci makromolekul již při nižších teplotách, než je tomu u samotné termické degradace materiálu v suchém stavu. Detekce těchto degradačních procesů u neshodných výrobků v průmyslové praxi umožní včasné řešení problémů spojených s degradačními procesy, které jsou v praxi, jak již bylo výše uvedeno sledovány a hodnoceny pomocí různých fyzikálních a chemických metod. Jednou z nejdůležitějších metod je stanovení molekulové hmotnosti, která klade vysoké nároky na odborné znalosti, její použitelnost je omezena rozpustností daného polymeru a zpravidla vyžaduje náročné chemické vybavení laboratoře. Mezi další metody patří infračervená spektroskopie, ale i její použití je omezeno např. v případě, že charakteristická oblast nově vzniklých funkčních skupin v důsledku degradace je překryta jinými pásy. Z novějších metod se v současné době používají pro sledování degradace také metody termické analýzy, mezi něž patří diferenciální snímací kalorimetrie. Jedná se relativně o moderní metodu, která by mohla být jednou z možností studia degradačních procesů polymerů na základě měření fázových přeměn (teploty a entalpie) při ohřevu a chlazení studovaného vzorku. Zařízení se vyznačují velmi vysokou citlivostí, rychlostí měření a snadným použitím.

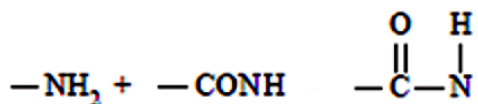
Vzhledem k tématu diplomové práce se literární rešerše zabývá vlastnostmi a výrobou polyamidů, degradací polymerů, navlhavostí a metodami termické analýzy. V experimentální části je pak na vybraných typech komerčně dostupných polyamidů na bázi PA 6 a PA 66 (v závislosti na stupni jejich degradace) aplikována metoda DSC, umožňující strukturní a termickou analýzu materiálu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V souladu se zadáním se tato část diplomové práce zabývá problematikou hydrolyzy a seznamuje i s dalšími typy degradačních procesů polymerů, zvláště tepelným účinkem. Literární rešerše se nejprve věnuje polyamidům, tedy skupině polymerů, použité pro experimentální výzkum možnosti aplikace diferenciální snímací kalorimetrie ke studiu jejich termické degradace. Charakterizovány jsou nejdostupnější a nejpoužívanější modifikace, použité i v experimentální části práce a to konkrétně polyamidu 6 a polyamidu 66. Následně je shrnuta již zmíněná problematika degradace polymerů, doplněná kapitolami o navlhavosti polymerů a možnostech stanovení obsahu jejich vlhkosti, neboť přítomnost vody podporuje u polyamidů za zvýšené teploty hydrolytický rozklad. Poslední část literární rešerše pojednává o metodách termické analýzy, kde jsou stručně popsány nejpoužívanější metody a rozdíly mezi nimi. V širším měřítku se zabývá metodou diferenciální snímací kalorimetrie, využívanou při experimentálním měření.

2.1 Polyamidy

Polyamidy jsou lineární polymery charakteristické přítomností amidových skupin (-CONH-) a větším počtem methylenových skupin (-CH₂-), v hlavním řetězci polymeru (viz obr. 2.1). Teoreticky může být syntetizováno velké množství polyamidů, založených na čtyřech syntetických postupech. [1]



Obr. 2.1: Reakční složka, funkční skupina a charakteristická amidová vazba polyamidu [1]

Prvním postupem je kondenzační reakce dikarboxylové kyseliny (s šesti, deseti nebo dvanácti atomy uhlíku) a diaminu (s šesti atomy uhlíku) za vzniku polyamidů 66, 610 a 612. Druhým postupem je reakce mezi chloridem dikyseliny a diaminu, třetím dehydratace-kondenzační reakce a čtvrtým otevření kruhu polymerace laktonů. Chemicky lze polyamidy rozdělit do dvou skupin. Jedny jsou založeny na prvních dvou syntetických postupech a druhé na třetím a čtvrtém. [1]

Mezi technicky nejdůležitější a nejvíce užívané patří polyamidy na bázi ω - aminokyselin a jejich laktonů (PA 6, PA 11, PA 12) a polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů. Typické polyamidy jsou v tuhém stavu krystalické (stupeň krystalinity 50 % až 70 %) a neprůhledné. Řetězové molekuly jsou propojovány vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami a jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, teplotu zesklenní a většinu dalších vlastností. Vysoká houževnatost,

tvrdost, odolnost proti otěru a dobré elektroizolační charakteristiky jsou vlastnosti, na nichž spočívá použití polyamidů jako plastů i vláken. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Nasákavost je dána koncentrací amidových skupin. Čím vyšší je poměr skupin -CONH- a -CH₂-, tím větší je nasákavost a navlhavost (viz tab. 2.1). Vedle míry navlhavosti se jednotlivé typy výrazně liší bodem tání, teplotou zesklnění a rozpustností v různě koncentrovaných kyselinách. Vzhledem k polárnímu charakteru a vysoké navlhavosti nedochází u polyamidů ke vzniku elektrostatického náboje a k přitahování prachových částic. Polarita také usnadňuje snášitelnost s řadou plniv, jako jsou křída, talek, azbest, skelná vlákna, atd. Polyamidy mají úzký rozsah teplot tání a tuhnutí. Všechny polyamidy odolávají účinku pohonných látek, olejů a velké řady technických rozpouštědel i roztoků alkálií. Kyseliny, zvláště koncentrované, je rozpouštějí, až štěpí. Polyamidy mají relativně nízkou viskozitu taveniny ve srovnání s ostatními termoplasty. Lze je zpracovávat všemi postupy obvyklými pro termoplasty, dají se svařovat, lepit, potiskovat i pokovovat. Molekulová hmotnost bývá v rozmezí 15 000 až 50 000. [2]

Komerční využití je soustředěno především na dva produkty: polyamid 6, který se řadí do skupiny polyamidů na bázi ω – aminokyselin a jejich laktonů a polyamid 66, který patří do skupiny polyamidů na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů.

Tab. 2.1: Přehled nejdůležitějších polyamidů a jejich vlastností [2] [5]

Typ	Hustota [g/cm ³]	Poměr -CONH- -CH ₂ -	Modul pružnosti [MPa]		T _m [°C]	T _g [°C]		Navlhavost [%] a nasákavost [%]		Rozpustnost v HCOOH [%]
			Suchý stav	Navlhlý stav		Suchý stav	Navlhlý stav	Při 23 °C	Po uložení ve vodě	
PA 6	1,10-1,13	1 : 5	1100 - 3500	1000 - 2500	220	70	20	3	10	70
PA 66	1,12-1,14	1 : 5	2600 - 3600	1000 - 2800	264	80	35	2,8	9	80
PA 610	1,06-0,08	1 : 7	2400	1500	215	70	40	1,4	3,3	90
PA 11	1,01-1,04	1 : 10	1200 - 1600	1000	185	55	-	0,8	1,8	nerozpustný
PA 12	1,01-1,03	1 : 11	1300 - 2100	1200	180	55	-	0,7	1,5	nerozpustný

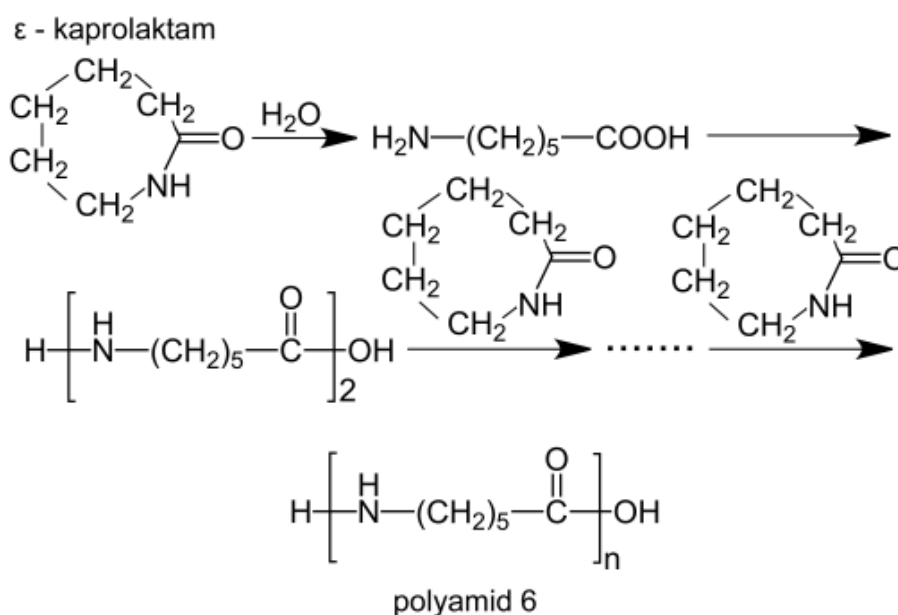
2.1.1 Polyamid 6

Polyamid 6 je chemicky označován jako polykaprolaktam a vzniká polyreakcí (kondenzační polymerací) kaprolaktamu s šesti atomy uhlíku v molekule.

2.1.1.1 Výroba polyamidu 6

Polymerace ϵ – kaprolaktamu na formovací látky (viz obr. 2.2) se provádí podle staršího způsobu tlakovou diskontinuální polymerací nebo nověji tlakovým i beztlakovým kontinuálním způsobem. Beztlaková kontinuální polymerace se v trubkovém reaktoru obvykle provádí zahřátím monomeru až do 250 °C v přítomnosti katalyzátoru (iniciátoru),

jako je např. voda nebo kyselina fosforečná a terminátorů pro ukončení řetězce, kterými může být např. kyselina octová. Polymerace trvá několik hodin a během této doby tavenina postupně polymerujícího kaprolaktamu klesá ke dnu reaktoru a v jeho zúžené části je zubovým čerpadlem vytlačována v podobě pásky do chladicí lázně, kde se chladí a následně granuluje. Molekulová hmotnost může být řízena pomocí množství a druhu iniciátoru polymerace a ukončena délkou doby polymerace. Polymerace za těchto podmínek neproběhne kompletně, ale spíše dojde k vyrovnání mezi monomerním a polymerem na přibližně (85 ÷ 95) % přeměny. Tato směs může být odvedena na výrobu pásek nebo tyčí o malém průměru, které jsou následně nasekány na granule. V tomto okamžiku mohou být zbytkové monomery a oligomery s nízkou molekulovou hmotností odstraněny extrakcí s vodou a následně vysušeny. Alternativním způsobem je metoda, kdy roztavená polymer - monomerní směs z polymerace je dodávána do vakuové komory, kde je monomer odstraněn vypařením. Přítomnost těchto nízkomolekulárních podílů by v opačném případě nepříznivě působila na vlastnosti polyamidu. [3]



Obr. 2.2: Syntéza polyamidu 6 [4]

2.1.1.2 Vlastnosti a použití polyamidu 6

Polyamid 6 je tvrdý, otěru odolný materiál s dobrými mechanickými (viz tab. 2.1) a kluznými vlastnostmi, odolávající vysokým teplotám. Při nízkém obsahu vlhkosti působí jako dobrý izolant. Díky přítomnosti kyslíku v řetězci makromolekul je hořlavý. Poměrně špatně odolává povětrnostním podmínkám, vlivem slunečního ultrafialového záření a za působení vzdušného kyslíku, vlhkosti a kysele reagujících plynných nečistot ovzduší začíná po čase žloutnout a ztrácet své původní barevné vlastnosti. Zhoršují se

i mechanické vlastnosti, stejně jako po absorpci vody nebo vzdušné vlhkosti, která působí jako změkčovadlo. Z těchto důvodů nejsou polyamidy vhodné pro venkovní aplikace. [1]

Používá se na výrobu převodů ozubenými koly, pouzder ložisek, plastových dílů zahradních i domácích přístrojů a v automobilovém průmyslu s přídavkem skelných nebo uhlíkových vláken pro díly umístěné v motorové části vozidel (díly chladičů, sání, atd.). Díky jeho dobré možnosti zvláknění se používá na výrobu vláken pro textilní průmysl, výrobu lan, sítí, kartáčů, strun pro hudební nástroje a např. i chirurgických stehů (viz obr. 2.3). [5]



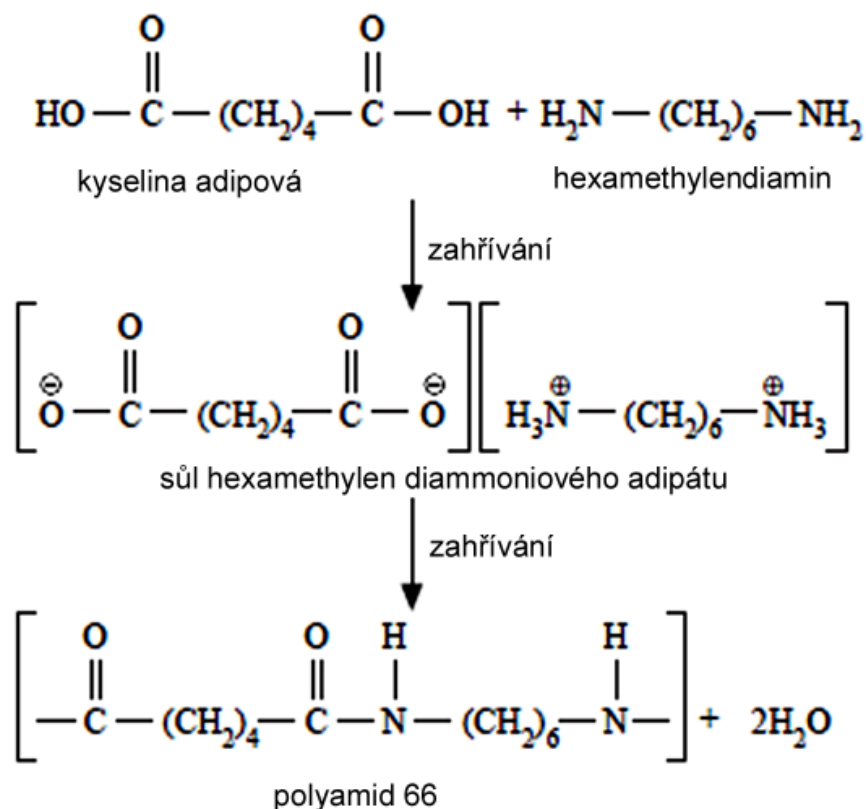
Obr. 2.3: Příklad použití PA 6 [6]

2.1.2 Polyamid 66

Polyamid 66 je chemicky označován jako polyhexamethylendipamid a vzniká polykondenzací kyseliny adipové a hexamethylendiaminu.

2.1.2.1 Výroba polyamidu 66

Stejně jako u jiných polyamidů, klasická cesta pro syntézu polyamidu 66 je přímá reakce mezi dikarboxylovou kyselinou (kyselina adipová) a diaminem (hexamethylendiamin), viz obr. 2.4. Nicméně v praxi, pro dosažení přesné stechiometrické rovnocennosti mezi skupinami, se směs poměru 1:1 soli obou reakčních složek připraví dříve a následně se zahřívá v autoklávu na vysokou teplotu ($260 \div 280$) °C za vzniku polyamidu. Pro polyamid 66 je vytvořen meziproduct hexamethylen diammonový adipát. Suspenze z (60 \div 80) % překrytalizované soli se rychle zahřívá, vzniklá pára je pročištěna vzduchem, poté se teplota zvýší na 220 °C a nakonec na 270 °C až 280 °C, kdy dochází k přeměně monomeru z (80 až 90) %, při současném zachování tlaku páry (1,379 až 1,724) MPa. Polykondenzace se provádí tedy za zvýšené teploty a tlaku v dusíkové atmosféře. Tlak je následně postupně snižován na hodnotu atmosférického tlaku, zatímco zahřívání pokračuje do kompletního ukončení polymerace. V konečné fázi polykondenzace se oddestilují zbytky vody. Po skončení polykondenzace se tavenina z autoklávu vytlačí přetlakem dusíku v podobě pásky nebo tyče, která se po ochlazení na granulačním zařízení seká na malé granule. [1]

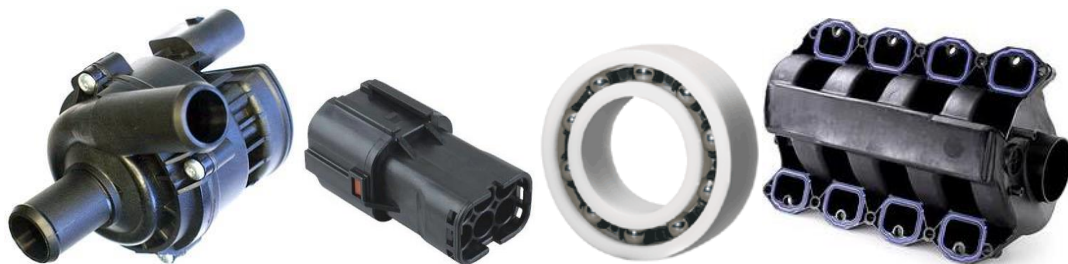


Obr. 2.4: Syntéza polyamidu 66 [1]

2.1.2.2 Vlastnosti a použití polyamidu 66

Ze všech typů neztužených polyamidů (nevyztužených vláken) má nejvyšší mechanické vlastnosti (viz tab. 2.1). Dosahuje největší meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Pohlcuje méně vlhkosti než polyamid 6 a má také nejvyšší teplotu tání. Stejně jako všechny polyamidy výborně odolává olejům, pohonným hmotám, tukům a různým emisím. Díky vysoké teplotě tání má dobré stabilní vlastnosti za vyšších teplot. Vlivem povětrnostních podmínek a slunečního záření degraduje, křehne a ztrácí své mechanické vlastnosti. [5]

Používá se obdobně jako polyamid 6 na pouzdra ložisek, klece kuličkových ložisek, převody, k výrobě vláken pro textilní průmysl atd. Díky lepším mechanickým vlastnostem se používá na části zbraní, hadic, úchopné prvky nožů, výrobu zatížených strojních prvků složitějších tvarů, jakožto i na díly používané v automobilovém průmyslu (oběžná kola ventilátorů, plynový pedál, kapalinový chladič, apod.). Pro jeho krátkodobou odolnost při proudovém přetížení nebo při přetížení způsobeným elektrickým obloukem, které mají za následek vysoký vývin tepla, má také širší uplatnění v elektrotechnickém průmyslu jako materiál konektorů a relé (viz obr. 2.5). [5]



Obr. 2.5: Příklady použití PA 66 [7]

2.2 Degradace polymerů

Degradace polymerů zahrnuje všechny nevratné změny v chemické struktuře a fyzikálních vlastnostech polymeru v důsledku vnějšího chemického a tepelného namáhání způsobujícího rozkladné chemické reakce zahrnující štěpení vazby v řetězci makromolekul. To vede k materiálům s odlišnými (většinou horšími) vlastnostmi než měli materiály původní. [8]

V širším měřítku degradace polymerů zahrnuje:

- termickou degradaci,
- termooxidaci,
- fotodegradaci a fotooxidaci,
- hydrolytickou degradaci,
- chemickou degradaci,
- biodegradaci,
- mechanickou degradaci.

Vzhledem k chemické struktuře polymerů jsou náchylné také na nepříznivé podmínky okolního prostředí. Dochází k atmosférické korozi, která má za následek znehodnocování materiálu. To zahrnuje narušování některými prvky jako je kyslík s jeho aktivními formami, vlhkostí, škodlivými antropogenními emisemi a znečištěním atmosféry např. nitridy oxidů, sulfidy oxidů a ozonem. K dalšímu porušování polymerů dochází vlivem fyzikálního zatížení, jako je teplo, mechanické působení sil a radiace. [8]

Vlastní proces degradace se skládá ze dvou základních etap. První etapa je velmi krátká, intenzivní a probíhá přímo při zpracování materiálu ve stroji. Při zpracování je tavenina polymeru zpravidla vystavena vysoké teplotě, mechanickému smykovému namáhání a v některých případech, pokud proces probíhá v nedokonale uzavřeném prostoru i přítomnosti vzdušného kyslíku, který způsobuje oxidaci polymeru. Důsledkem je štěpení makromolekulárního řetězce, k němuž dochází nejčastěji ve střední části, kde působí největší tah. Vznikají tak kratší řetězce s nižší molekulovou hmotností. To je

významné především u lineárních polymerů, jako jsou polyamidy, kde fyzikální vlastnosti jsou velmi závislé na molekulové hmotnosti a dochází tak k jejich výrazné změně. [9]

Druhá etapa degradace probíhá v delším průběhu času, až po zhotovení výrobku, kdy je díl vystaven řadě vnitřních a vnějších vlivů. Z vnitřních vlivů je to např. termodynamická nerovnováha a z vnějších především teplota, sluneční záření, vzdušný kyslík, ozon, vlhkost, emise a další. Degradace polymerů v pevném stavu vykazuje zřetelně heterogenní a často i anizotropní charakter, zatímco degradace taveniny je většinou homogenní vzhledem k charakteru technologických procesů. Příčinou jsou právě vlivy vnějšího prostředí, které působí na výrobky povrchově a ne vždy ze všech stran, což je dáno umístěním výrobku ve finální aplikaci, jeho polohou a možností přístupu škodlivých vlivů, jakožto i teplotním a koncentračním gradientem vnějších vlivů. Heterogenita degradace je odrazem také specifické nadmolekulární struktury. U semikrystalických plastů zasahují degradační vlivy zpočátku jen makromolekulu v amorfním stavu, zatímco makromolekuly u krystalických oblastí jsou chráněny. [9]

Pochopení, předcházení a řízení degradace vyžaduje znalost mnoha rozličných jevů včetně různých chemických mechanismů, které mají za následek strukturální změny v řetězci makromolekul. [8]

Studium mechanismů degradace neslouží pouze jako prostředek pro prodloužení životnosti polymerů, jejich použití, skladování a recyklaci. Zaměřuje se také na zvýšení rychlosti rozkladu, zejména velkoobjemově vyráběných plastů pro komerční využití, jako jsou polyethyleny, polyvinylchloridy, polyamidy nebo polystyreny: Důvodem jsou problémy s pomalu se rozkládajícím plastovým odpadem a jeho produkty. [8]

2.2.1 Termická degradace

Termická degradace polymerů je vyvolána účinkem zvýšené teploty v inertní atmosféře, ve vakuu nebo v atmosféře s omezeným přístupem kyslíku. Důsledkem jsou chemické změny bez současného zjevného působení dalšího ovlivňujícího efektu. Tato degradace je nesmírně důležitá pro rozvíjení a vývoj nových technologií zpracování polymerů při vysokých teplotách a pro pochopení mechanismů tepelného rozkladu u syntézy nehořlavých, nebo špatně hořlavých polymerních materiálů. [8]

Termická degradace přichází v úvahu nejčastěji v průběhu zpracování polymerů, během něhož se nemusí jejich rozklad nijak výrazně projevit. Vznikají poruchová centra, která mohou být příčinou následných reakcí, jako je např. oxidace. V průběhu zpracování může být změna vlastností polymerů v důsledku jejich termické degradace mnohem důležitější, než změna vlastností, která se může vyskytnout při jejich teplotním namáhání v průběhu běžného používání hotového dílu. Tepelná degradace způsobuje vážné

poškození polymerních materiálů a tento účinek je zvláště významný u recyklovaných polymerů, které prochází opakovaným teplotním zatěžováním. [8]

Odolnost polymerů tepelnému rozkladu závisí značně na pevnosti vazeb, které se v polymeru vyskytují. Odbourávání hlavního řetězce probíhá v především dvěma způsoby: depolymerací, fragmentací. Depolymerace a fragmentace řetězců jsou obecně dva různé mechanismy degradace polymerů. Rychlost a rozsah degradace mohou být pozorovány změnou hmotnosti vzorku, molekulové hmotnosti, detekcí a kvantifikací změny reakční entalpie, kvantitativní analýzou reakce vedlejšími produkty jako jsou karbonyly anebo měřením spotřeby kyslíku. V polymeru je obvykle mnoho různých vazeb, které mohou být štěpeny. K iniciaci štěpení dochází tehdy, rozštěpí-li se alespoň jedna vazba v řetězci, poté se začne snižovat molekulová hmotnost a začíná chemický rozklad polymeru. Vazby, které mají tendenci se rozbít jako první jsou ty, které tvoří nejslabší článek řetězce. To je také důvod, proč se většina polymerů rozkládá při teplotě nižší, než srovnatelně velké molekuly jiných materiálů, neboť právě tato slabá místa v řetězci působí jako počátek degradace. Tepelná stabilita polymeru je tedy omezena silou nejslabší vazby. Tepelná degradace může probíhat třemi způsoby – náhodným štěpením, depolymerací a eliminací bočních skupin. [8]

2.2.1.2 Náhodné štěpení (fragmentace)

Náhodné štěpení na různých místech řetězce zahrnuje tvorbu volných radikálů na hlavním řetězci makromolekul při produkci malých opakujících se skupin oligomerů, které se liší délkou a počtem uhlíků. Dochází tedy k tzv. fragmentaci, tj. k vytvoření většího počtu menších polymerních řetězců (oligomerů). Díky fragmentaci se polymer stane přístupnější pro následné degradační procesy, jako jsou oxidace, hydrolýza nebo biodegradace. Například fragmentace polyethylenu produkuje molekuly s dvojnou vazbou na jednom konci a molekuly obsahující dvě dvojně vazby na opačném konci řetězce. Polymery jsou obvykle teplotním namáháním rozkládány na fragmenty, které jsou poté rozloženy na další a další menší fragmenty. Stupeň polymerizace se snižuje bez vzniku volných monomerních jednotek. Náhodné štěpení lze zahájit tepelnou, chemickou nebo mechanickou aktivací zářením. [8]

Bez ohledu na mechanismus degradace se rozlišují tři typy štěpení vazeb: štěpení řetězce, rozklad vazby C-C a formální 1,3 vodíkové posuny vedoucí k novým nasyceným či nenasyceným koncovým skupinám. Jeli náhodné štěpení v polymeru a jeho degradační produkty opakující se, dojde v důsledku ke snížení jeho molekulové hmotnosti, kde degradované produkty dosáhnou tak malé velikosti, aby se bez dalšího štěpení vypařily. [8]

2.2.1.3 Depolymerace

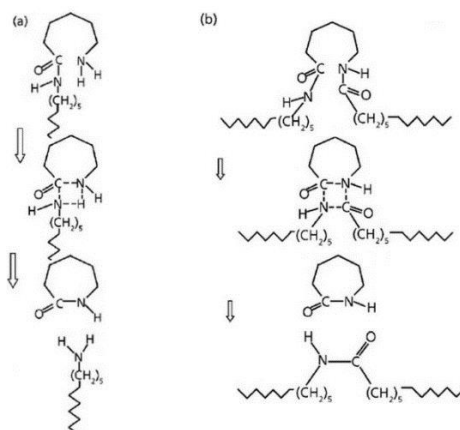
Depolymerace je mechanismus volných radikálů, kdy je polymer degradován na monomery nebo komonomery, které tvoří kopolymer. Pomocí tohoto mechanismu degradují např. polymethakryláty a polystyreny. Tvorba volných radikálů na základním řetězci polymeru způsobí štěpení za vzniku nenasycených molekul a propagaci do volných radikálů v řetězci makromolekul. K depolymeraci může dojít vlivem vysoké teploty za stejných podmínek jako u náhodného štěpení. Mechanismus odpovídá případu, kdy se monomerní jednotky oddělují od konce řetězce makromolekul, což je opakem polymerace.

2.2.1.4 Eliminace bočních skupin

Eliminace bočních skupin probíhá zpravidla ve dvou krocích. Prvním krokem je eliminace bočních skupin připojených k řetězci makromolekul. To zanechá nestabilní polymerní makromolekulu, která podléhá v zásadním druhém kroku štěpení na menší fragmenty, za vzniku aromatických molekul (benzenu, toluenu, naftalenu) a charakteristických vedlejších produktů, jako např. chlorovodíku u polymerů obsahující chlor (polyvinylchloridu, chlorovaného polyethylenu, chlorokaučuku, apod.) nebo vody u polyvinylalkoholu a kyseliny octové u polyvinylacetátu či acetátu celulózy apod. [8]

2.2.1.5 Termická degradace polyamidu

Degradace polyamidů je komplexní proces a může vést ke vzniku mnoha různých produktů. Jako hlavní produkt degradace z PA 6 je obecně přijímán cyklický monomer kaprolaktam (viz obr. 2.6). Detekce dalších produktů závisí na velikosti vzorku a experimentálních podmínkách. Tvorba kaprolaktamu může probíhat také za přítomnosti oligomerních produktů s nitrilovými a vinylovými konci řetězců, které jsou vytvořeny v důsledku depolymerace. [8]



Obr. 2.6: Mechanismus tvorby monomeru v PA 6 a) počáteční zvýšenou rychlostí b) pomalou rychlostí. Vyobrazené meziprodukty neznázorňují mechanismus, ale znázorňují přeskupování atomů a vazeb [8]

Při termické degradaci PA 66 je jako hlavní produkt rozkladu vylučován cyklopentan, ale i některé uhlovodíky, nitrily a vinylové fragmenty. Cyklopentan vzniká mechanismem cyklické degradace v jednotce kyseliny adipové, kdy nejprve vzniká polymerní řetězec s funkčním koncem cyklopentanu. Z následné rovnovážné reakce vzniká isokyanát a cyklopentan se může oddělit. Vzniklý isokyanát reaguje a produkuje karbodiimid a cyklopentanol, což způsobuje zesíťující reakce. V PA 66 vedou tyto reakce k zesíťení a tvorbě nerozpustných zbytků. [8]

Naopak u PA 610 dochází v důsledku termické degradace k tvorbě lineárních nebo cyklických oligomerních fragmentů a monomerních jednotek. Dalšími možnými mechanismy štěpení primárního polyamidového řetězce (C(O)-NH nebo NH-CH₂) jsou hydrolyza, homolytické štěpení a intramolekulární přenos C-H. [8]

Pro PA 12 bylo zjištěno, že hlavními primárními produkty tepelné degradace jsou laktony, avšak byly nalezeny i olefinické nitrily a α -olefiny. [8]

2.2.2 Termooxidace

V případě přístupu atmosférického kyslíku, dochází za zvýšené teploty k tzv. termooxidaci. K jejímu průběhu je ve většině případů zapotřebí výrazně nižších teplot, než je tomu u termické degradace. [10]

Při oxidačních reakcích vznikají nestabilní hydroperoxydy, které se vlivem tepelné energie rozpadají na nové radikály a mohou vést k řadě dalších reakcí nebo vznikají stabilní produkty s vázaným kyslíkem. V období indukční periody, která se objevuje při oxidačních reakcích, se v důsledku hromadění oxidačních produktů zvyšuje rychlost reakce. Proto je tento proces obvykle nazýván autooxidace. [10]

Ve výsledku dochází k narušování řetězců, větvení a jejich síťování. K těmto reakcím může obecně docházet současně a dle daných podmínek může některá z nich převládnout. Průběh oxidace je značně ovlivněn chemickými i fyzikálními vlastnostmi polymeru. Zvýšení oxidační stability polymerů lze dosáhnout modifikací chemické struktury, která vede k odstranění reaktivních míst v řetězci nebo použitím antioxidantů. [10]

2.2.3 Hydrolyza polymerů

Hydrolyza je důležitý proces v moderních technologiích zpracování polymerů, neboť mnoho komerčních materiálů obsahuje hydrolyzovatelné vazby. Mezi nejnámější patří právě polyamidy, jimž se tato práce podrobněji věnuje, dále polyestery, polyuretany a polykarbonáty. U těchto typů je hydrolyzovatelná skupina téměř bez výjimky součástí hlavního řetězce struktury a reaguje s molekulami vody tak, že ve výsledku dojde v řetězci

ke štěpení a vytváření jeho nových konců. Původní řetězec makromolekul je rozštěpen na menší části a dochází tak k degradaci polymeru. Většina chemických skupin, které reagují s vodou, obsahuje kyslík, dusík, síru nebo fosfor a další atomy, vyjma uhlíku. Atomy těchto prvků způsobují v blízkosti atomů uhlíků jejich pozitivní nabití. Tyto pozitivně nabitě atomy uhlíku jsou posléze napadány atomy kyslíku z molekul vody. Díky tomuto procesu dojde k rychlému poklesu molekulové hmotnosti a následnému zhoršení mechanických vlastností. Proces hydrolýzy závisí nejen na chemickém složení, ale i na teplotě (zvýšením teploty se proces hydrolýzy zrychluje) a také na úrovni pH vodného roztoku nebo par, kterým je polymer vystaven. [11]

Polymery odolávají hydrolýze lépe než látky s nízkou molekulovou hmotností. To však není dáno tím, že hydrolyzovatelné vazby jsou stabilní, ale protože napadení vazeb je obvykle omezeno na povrch a následná rychlost difuze vodných roztoků do objemu polymeru je nízká. Rovněž semikrystalické polymery jsou obvykle méně náchylné, neboť krystalické oblasti jsou hydrolýze odolnější v porovnání s amorfními. Možnost hydrolýzy zvyšují stopy vlhkosti z přípravy některých polymerů (zejména polyamidu), které mohou být zachyceny v polymeru. [11]

2.2.3.1 Hydrolýza polyamidů

Většina polyamidů není ovlivněna vodou, ať už při pokojové teplotě nebo při bodu varu. Pouze za zvýšených teplot (zejména v tavenině) dochází k jejich hydrolýze. Polyamidy jsou obecně odolné vůči vodným zásadám. Naopak vodné kyseliny způsobují degradaci polyamidu velmi rychle. [1]

2.2.4 Fotodegradace a fotooxidace

Fotodegradace je proces, kdy dochází ke štěpení řetězců, síťování a aktivaci oxidačních reakcí. Probíhá za působení ultrafialového podílu slunečního záření, obdobně jako u působení tepelné energie. V řetězcích dochází převážně ke statistickému štěpení, depolymerace není tak častá. Síťování je ovlivněno strukturou polymeru, teplotou T_g a s ní spojenou pohyblivostí řetězců makromolekul, kdy pod T_g je pohyblivost významně omezená a k síťování nedochází. Zvýšením teploty se reakce urychlují, a proto vzrůstá i rychlost degradačních procesů. Hromadění radikálů a hydroperoxidů může pobíhat i za nízkých teplot, ovšem se znatelně menší intenzitou. Energie slunečního záření je polymery absorbována pouze částečně, a to v určitých oblastech vlnových délek. Aby došlo k reakci, musí pohlcená energie odpovídat minimálně hodnotám disociační energie vazeb. [10]

UV záření v atmosféře za přítomnosti kyslíku způsobuje fotooxidační degradaci polymeru, která má za následek štěpení řetězců, vznik radikálu a snížení molekulové

hmotnosti, což způsobuje zhoršování jeho mechanických vlastností vedoucí ke kratší použitelnosti materiálu. Vystavení polymeru UV záření může způsobit jeho významné poškození. Je hlavním důvodem dis-kolorace barviv a pigmentů, žloutnutí nebarvených materiálů, ztráty lesku, povrchových změn a zvětrávání. Pochopení těchto procesů, spolu s jejich předcházením, je důležité pro výrobce barev, plastových produktů, kontaktních čoček a mnoha jiných výrobků, které jsou dlouhodobě vystaveny slunečnímu záření. Většina běžných polymerů používaných v těchto aplikacích obsahuje fotostabilizátory pro snížení účinků degradace a prodloužení doby použitelnosti. [12]

Faktorů způsobujících fotooxidaci polymerních materiálů je více a dají se rozdělit do dvou kategorií:

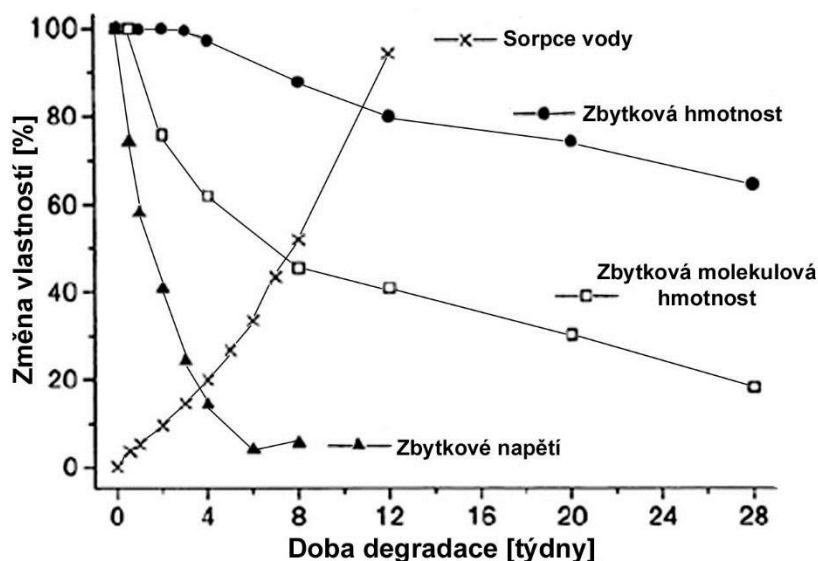
- vnitřní nečistoty, které mohou obsahovat makromolekuly z průběhu zpracování a skladování, což zahrnuje:
 - hydroperoxydy,
 - karbonyly,
 - nenasycené vazby (C = C),
 - zbytky katalyzátorů,

- vnější nečistoty, které mohou obsahovat chromoforické skupiny:
 - stopy rozpouštědel, katalyzátorů, atd.,
 - sloučeniny ze znečištění prostředí, smogu (uhlovodíky, antracen),
 - přísady (barviva, pigmenty, tepelné stabilizátory, atd.),
 - stopy kovů a jejich oxidů ze zpracovatelských zařízení a skladovacích nádob (železo, nikl, chrom, atd.).

2.2.5 Biodegradace

Po umístění polymeru do biodegradovatelného prostředí, jakým je například kompost, bude za působení mikroorganismů, bakterií, hub a řas, které obsahují enzymy urychlující chemické rozkladné reakce, rozložen na oxid uhličitý, vodu a malé organické zbytky. Chemická degradace zahrnující biologické aktivity těchto organismů je označována jako abiotická. Je potřeba však zdůraznit, že tento způsob degradace probíhá pouze u vybraných polymerů minerálního původu, jakými jsou alifatické a aromatické polyestery (např. PLA, PGA a PCL), polyvinylalkoholy a modifikované polyolefiny obsahující přísady aktivních nebo senzitivních aditiv, případně speciální strukturální jednotky. Biodegradace se uskutečňuje ve dvou krocích. V prvním nastává štěpení polymerního řetězce na menší části (oligomery, dimery, monomery) nebo depolymerace a v druhém tzv. mineralizace. Mineralizace je definována jako přeměna biomasy na plyny, vodu, minerály, zbytkovou biomasu a je dokončena po přeměně

veškerého objemu biomasy spolu s převedením uhlíku na oxid uhličitý. Tyto reakce a postupný rozklad mají za následek výrazné změny vlastností v čase (viz obr. 2.7). [9]



Obr. 2.7: Změna vlastností materiálu během biodegradace [13]

Degradace může probíhat za přítomnosti kyslíku nebo nikoliv. Podle toho je rozlišována aerobní či anaerobní biodegradace. Pokud je kyslík přítomen, výsledkem rozkladu bude oxid uhličitý, voda a mikrobiální biomasa. Pokud není, vznikne rozkladem methan, sirovodík, oxid uhličitý, voda a opět mikrobiální biomasa. V praxi mohou tyto dva jevy nastat i současně. [9]

Stupeň biodegradace v různém prostředí závisí na podmínkách, kterým je vystaven:

- teplotě – zvýšená teplota urychluje degradaci,
- vlhkosti – podporuje hydrolytickou degradaci,
- stupni provzdušnění – podporuje oxidativní degradaci,
- kyselosti – závisí na typu polymeru,
- koncentraci mikroorganismů – zvýšená koncentrace podporuje degradaci.

Při nevhodných podmínkách nebo umístění materiálu do sterilního prostředí dochází téměř k zastavení degradačních procesů. [9]

2.2.6 Chemická degradace

Pomocí chemického činidla dojde k rozložení polymeru na produkty s nižší molekulovou hmotností (oligomery, monomery). Polymery nejméně odolávají těm chemikáliím (v plynném, kapalném, či tuhém stavu), které mají stejné nebo podobné chemické složení. To souvisí i s polaritou daného typu polymeru, kdy nepolární plasty jsou

napadány nepolárními rozpouštědly a odolávají kyselinám, zásadám a polárními rozpouštědly. Naopak polární plasty jsou napadány polárními rozpouštědly, kyselinami a zásadami, kdy se vzrůstající polaritou prvků v makromolekule se stávají méně odolnými. Výjimkou jsou chloroplasty a fluoroplasty díky jejich velmi pevné vazbě C-Cl a C-F. [5]

Reakce na některé chemické látky může být pouze omezená a projevit se například povrchovým bobtnáním, kdy v určitém stádiu dojde k vyrovnání molekulárních sil, nebo neomezená, kdy dojde k roztoku polymeru. Rozpouštění a napadání řetězce makromolekul je vratný fyzikální děj. Po odstranění chemického činidla dojde k navrácení vlastností původního polymeru. Pokud dojde k chemické reakci chemikálie s polymerem, jsou tyto změny nevratné a dojde ke ztrátě původních vlastností. S větším krystalickým podílem odolnost polymerů vůči rozpouštědly stoupá a závisí také na koncentraci rozpouštědla, teplotě a době expozice plasty rozpouštědly. [5]

Za současného působení mechanického namáhání může dojít k tzv. korozi plastů pod napětím, kdy u materiálů klesá odolnost proti rozpouštědly, i když za normálních podmínek chemikálii odolávají. [5]

2.2.7 Mechanická degradace

Mechanická degradace polymerů, provázená změnou jeho vlastností, molekulární i nadmolekulární struktury, je vyvolána mechanickým namáháním. Napětí vyšší než pevnost kovalentních vazeb má za následek štěpení řetězců a vazeb. Tyto efekty se mohou projevit například v tavenině při zpracování polymerů, v pevném skupenství při mletí recyklátu nebo v roztocích při jejich průtoku nebo míchání. [10]

Mechanická degradace se projevuje především za nízkých teplot, kdy je pohyblivost makromolekulárních řetězců velmi omezená oproti jejich pohyblivosti a ohebnosti za vyšších teplot. S rostoucí teplotou klesá účinek smykových sil, která má jinak za následek štěpení vazeb C – C za vzniku radikálů. Působení silového pole, oslabující pevnost vazeb, nejprve deformuje hlavní řetězce a nahromaděná deformační energie změněná ve vibrační energii je uvolňována ve formě tepla. Radikály vznikají na konci roztrženého řetězce, kde poté reagují se sousední makromolekulou za vzniku dalšího radikálu. U krystalických polymerů jsou nejprve štěpeny nejdelší řetězce v amorfní oblasti, až do dosažení jejich kritické délky. Štěpení hlavních řetězců lze u většiny polymerů považovat za primární reakce, na něž pak navazují reakce další. [10]

2.2.8 Vliv aditiv na degradaci polymerů

Aditiva jsou látky určené pro posílení nebo vylepšení vlastností základního polymeru a pro zvýšení jeho životnosti. Některá aditiva slouží pouze jako přísady pro snadné zpracování polymerů nebo pro úpravu jejich vzhledu a vlastností, které

s degradací nesouvisí. V některých případech však mohou mít i naopak negativní vliv a degradaci podporovat. Takovými přísadami jsou například barviva, nadouvadla, změkčovadla, antistatika, maziva, tvrdidla, iniciátory reakcí, atd.

Úsilí výrobců syntetických polymerních materiálů směřuje k výrobě polymerů rezistentních k degradačním pochodům, a proto zpravidla obsahují aditiva (stabilizátory), která degradaci a jevy s nimi spojené potlačují. Tepelné stabilizátory zvyšují odolnost od tepelného zatížení při zpracování materiálu nebo v aplikacích, kdy je výrobek vystaven zvýšeným teplotám. Světelné stabilizátory zabraňují žloutnutí a degradaci s následným síťováním v důsledku působení slunečního záření. Chemickou odolnost mohou u semikrystalických materiálů zvýšit nukleační činidla, která zvyšují podíl krystalické fáze. Antioxidanty přerušují a oddalují autooxidační reakci, zapříčiněnou absorpcí kyslíku. Oxidační retardéry zabraňují vzniku řetězové autooxidační reakce.

2.2.9 Důsledky degradačních procesů

Jak bylo uvedeno v předcházejících kapitolách, polymery degradují různými způsoby, které probíhají následně nebo současně a které závisí na podmínkách prostředí, ve kterém se nacházejí. Mezi základní faktory, které ovlivňují stupeň a rychlost degradace polymerů patří jejich chemické složení (charakter vazeb v základním řetězci polymeru) a morfologie. Důsledkem degradace polymerů je ve všech případech soubor nevratných negativních změn vzhledu, fyzikálních, chemických a mechanických vlastností, neboť v průběhu degradace dochází ke změně jejich molekulární i nadmolekulární struktury, která je důležitá zejména u semikrystalických polymerů. Každá nepravidelnost zavedená do řetězce, jakož i jejich délka, způsobuje snížení teploty tání, ale také snížení rovnovážného podílu krystalické fáze.

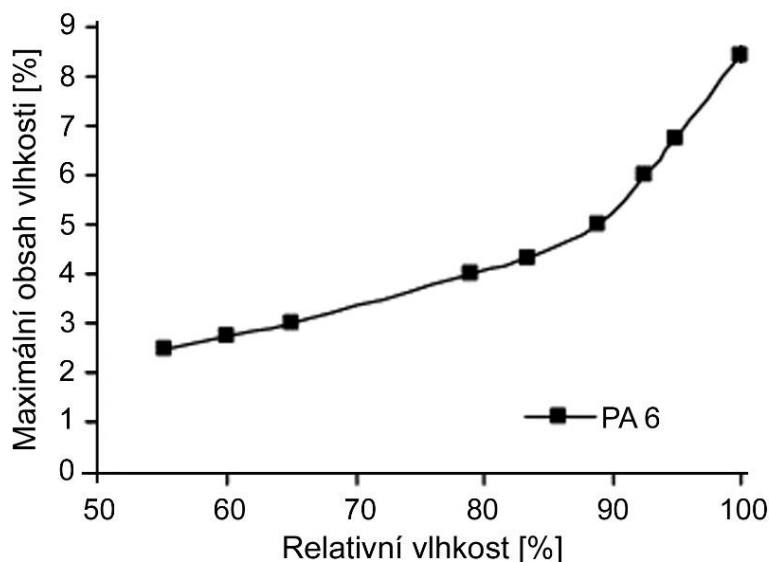
2.3 Navlhavost polymerů

Schopnost přijímat či nepřijímat vlhkost závisí především na přítomnosti elektrického dipólu v řetězci makromolekuly. Polární polymery, které mají díky své chemické podstatě v makromolekule obsaženou hydrofilní skupinu (-OH, -COOH, -NH, -O), jsou navlhavé. Opakem jsou polymery bez přítomnosti trvalého dipólu a hydrofilních skupin. Obecně tedy navlhavost polymerů závisí na chemickém složení a průběhu jeho vystavení atmosférickým podmínkám (teplotě, vlhkosti a čase), viz obr. 2.8. Vlhkost se může hromadit na povrchu jakéhokoliv polymerního materiálu, v tom případě je voda vázána k povrchu pouze přilnavostí. Některé polymery však vlhkost absorbují do celého svého objemu, což je zapříčiněno kapilárními silami. [14]

Materiály absorbující vlhkost, tedy navlhavé (hygroskopické) polymery, kterými jsou např. polyamid, polykarbonát, polyoxymethylen, polybutylentereftalát

a polytetylentereftalát, mají chemické složení, které je příčinou přitažlivosti a absorpce vlhkosti. Při vystavení navlhavého polymeru atmosféře obsahující vlhkost, vodní páry migrují za pomoci kapilárních sil do objemu materiálu, kde se některé molekuly vody díky mezimolekulárním silám navážou na makromolekulární řetězec. Absorpce vlhkosti (viz obr. 2.8) je v čase proměnlivá a s čím dál větším nasycením do polymeru se zpomaluje do doby, než se v okamžiku vyrovnání vlhkosti s okolním prostředím zastaví. Některé polymerní materiály mají větší afinitu k vlhkosti než jiné. Pokud je vystaveno více druhů polymerů stejným podmínkám, budou některé vlhkost přijímat větší rychlostí než ostatní, tudíž dosáhnou rovnovážného stavu dříve.

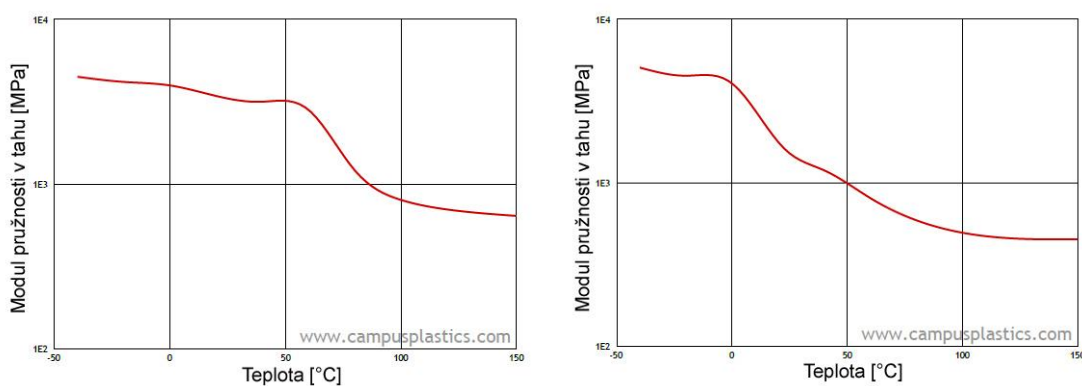
Materiály, které nemají takovou afinitu k vlhkosti a neabsorbují molekuly vody, jsou nenavlhavé (nehygroskopické). K nim patří například polyethylen, polypropylen a polystyren. Ovšem i některé nenavlhavé polymery, pokud jsou vystaveny atmosférickým podmínkám, jsou schopny pojmout malé množství povrchové vlhkosti. Například pokud je s polymerním materiálem nevhodně manipulováno při přemístění z chladnějšího prostoru skladu do teplejšího prostoru jeho zpracování. Pak je výsledkem vysrážení vzdušné vlhkosti na chladnějším povrchu polymeru. Předjetí problému se zpracováním povrchově navlhého materiálu může být jednoduše zajištěno vysušením povrchu horkým vzduchem v sušárnách. Další možnost absorpce vlhkosti nenavlhavého polymeru může být způsobena přidávkem navlhavých aditiv nebo barviv, kdy se výsledná polymerní směs stává také navlhavou.



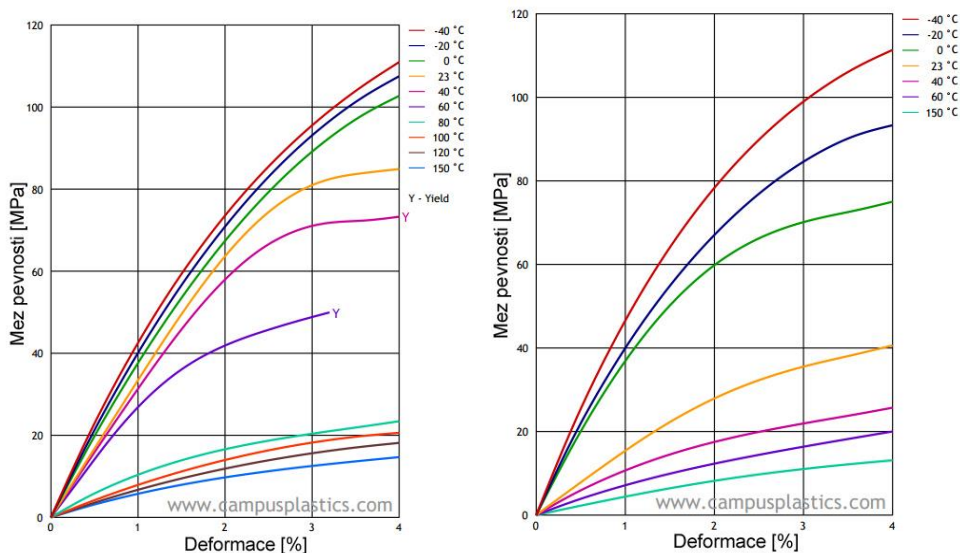
Obr. 2.8: Maximální obsah vlhkosti v PA 6, jako funkce relativní vlhkosti při teplotě 70°C [15]

2.3.1 Vliv vlhkosti na vlastnosti polyamidu

U polyamidů je voda absorbována pouze amorfním podílem ve struktuře a snižuje teplotu zesklenní T_g , neboť molekuly vody interferují s vodíkovými vazbami mezi polymerními řetězci, oddalují je a zvyšují tak pohyblivost řetězců. Snižování teploty zesklenní, modulu pružnosti v amorfní části a zvětšení pohyblivosti řetězců vlivem přítomnosti molekul vody, vedou k výraznému snížení modulu pružnosti semikrystalického polymeru jako celku (viz tab. 2.1), pevnosti, tuhosti, zhoršení dielektrických a tepelných vlastností, zvýšení houževnatosti, tažnosti a reologických vlastností, jako je index toku taveniny a viskozita. Grafické znázornění poklesu modulu pružnosti a mezi pevnosti je znázorněno na příkladu materiálu PA 66 (Ultramid A3K), viz obr. 2.9 a obr. 2.10. [15]



Obr. 2.9 Vliv vlhkosti na modul pružnosti v tahu materiálu Ultramid A3K (PA 66), vlevo suchý stav, vpravo navlhlý stav [16]



Obr. 2.10 Vliv vlhkosti na mez pevnosti materiálu Ultramid A3K (PA 66), vlevo suchý stav, vpravo navlhlý stav [16]

Přítomnost vody u nevysušeného polyamidu má za zvýšených teplot za následek rozkladné reakce makromolekulárních řetězců a zvýšenou tvorbu reaktivních center

(hydrolyza). Pro vytlačení hydrolytické degradace je nezbytné důsledné vysušení polyamidů před jejich zpracováním.

2.3.2 Stanovení obsahu vlhkosti polymeru

Znalost obsahu vlhkosti polymeru je nesmírně důležitá při zpracovávání navlhavých materiálů, aby se při jejich zpracování zabránilo hydrolytickému rozkladu. Navíc se zbytková vlhkost může negativně projevit i na hotovém výrobku ve formě jeho povrchových jakostních vad (stříbření, bubliny, přetoky). Hodnoty zbytkové vlhkosti pro zpracování daného materiálu jsou uvedeny v příslušném materiálovém listu.

Mezinárodní předpis ISO 15512:2015 specifikuje tři metody pro stavení obsahu vody v plastu ve formě prášku, granulí, či hotových výrobků: metodu A, B a C.

Metoda A je vhodná pro stanovení obsahu vlhkosti, nižšího než 0,1 % s přesností 0,1 %. Metody B a C jsou vhodné pro stanovení minimálního obsahu vlhkosti 0,01 % s přesností 0,01 %. Těmito metodami se nezkouší nasákavost plastů vodou (kinetická a rovnovážná), ta je měřena dle ČSN EN ISO 62:2008. [17]

Metodou A je metoda extrakční za použití bezvodného methanolu s následným stanovením extrahované vody titrací dle Karl Fischerovi metody. Lze ji použít pro všechny druhy plastů ve tvaru granulí s maximální velikostí (4 x 4 x 3) mm. Tento způsob může být také použit např. pro prepolymerní materiály ve formě prášků, které jsou nerozpustné v methanolu. [17]

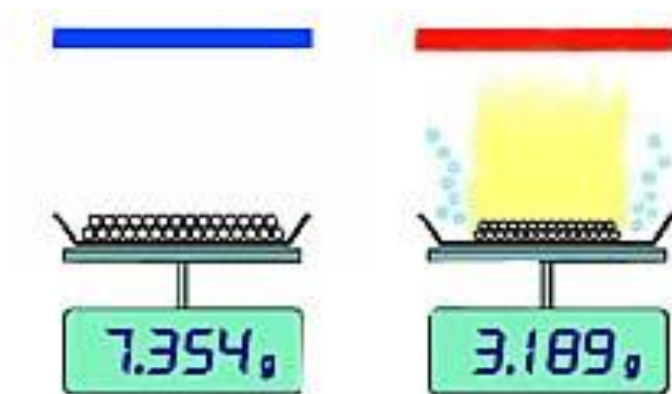
Metoda B1 je založena na principu odpařování vody v trubkové sušárně, kde voda odpařená z testovaného vzorku je odváděna do titrační cely pomocí suchého vzduchu nebo plynného dusíku. Její množství je stanoveno opět následnou titrací dle Karla Fischera. Maximální velikost granulátu je shodná s metodou A. [17]

Metoda B2 je založena na principu odpařování vody pomocí vyhřívání vzorkovací lahvičky. Vypařená voda ze vzorku je pomocí nosného plynu (suchého vzduchu či plynného dusíku) odváděna do titrační cely a její množství je opět stanoveno titrací podle Karla Fischera. Tento způsob se používá pro vzorky shodné s metodou A, resp. B1. [17]

Metoda C je manometrická metoda. Obsah vody se stanoví z nárůstu tlaku, který je výsledkem odpaření vody ve vakuu. V průmyslové praxi na uvedeném principu pracuje např. zařízení Aquatrac, jehož princip spočívá ve vyhodnocení změny tlaku vodíku, který vzniká reakcí vody s činidlem (hydrid vápenatý), vypařené za vakua ze zahřátého polymeru. Tato metoda není použitelná pro plasty obsahující těkavé látky jiné než vodu v takovém množství, které významně přispívá ke zvýšení tlaku par při teplotě okolí. Kontrolu přítomnosti těchto látek lze provádět např. metodou plynové chromatografie. [18]

Další široce používanou moderní a rychlou metodou v průmyslové praxi je metoda, která je založena na termogravimetrickém principu, kdy obsah vlhkosti v polymeru je

stanoven z úbytku jeho hmotnosti při jeho zahřívání (viz obr. 2.11). Hmotnost vzorku je nejprve stanovena před zahříváním a dále v jeho průběhu, až do okamžiku dosažení ustálené hmotnosti. Ohřev je zajištěn absorpcí infračerveného záření nebo účinněji pomocí halogenového topného modulu. [18]



Obr. 2.11: Znárodnění úbytku hmotnosti při měření halogenovým analyzátozem
[19]

2.4 Metody termické analýzy

Chemické reakce, které probíhají v polymerech při degradačních procesech, lze sledovat řadou chemických, fyzikálních i elektrických metod. Jedny z metod, které se používají ke sledování degradace polymerů, jsou termické analýzy. Jejich jednotlivé postupy umožňují odhalit změny, které v polymerech nastávají v průběhu termické degradace. Tato práce se v praktické části věnuje zkoumání degradace vybraných polyamidů, vystavených zvýšeným teplotám za, i bez přítomnosti vody ve formě vlhkosti ve vzorku, pomocí diferenciální snímací kalorimetrie, která patří společně s metodami diferenciální termické analýzy, termogravimetrické analýzy a termomechanické analýzy do skupiny termických metod.

V průběhu termické analýzy zkoumaného vzorku dochází vlivem např. chemické reakce, rozkladu, dehydratace a fázové přeměny k vyvolání nebo změně intenzity procesů, které mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, uvolňováním nebo spotřebováním energie, změnou vodivosti atd. Podle vlastností, jejichž změna je sledována jako funkce teploty se nazývá i příslušná analýza. [20]

Primární metody termické analýzy jsou uvedeny v tab. 2.2. Od nich jsou odvozeny další, sekundární metody. Například u termogravimetrické analýzy, spojené se změnou hmotnosti zkoumaného vzorku v průběhu zkoušky, jsou současně uvolňovány také plyny, které se pak mohou sekundárně detekovat nebo analyzovat např. metodami EGD – Evolved Gas Detection a EGA – Evolved Gas Analysis. Sekundární metodou může být také termodilatometrická analýza, která vychází z termomechanické analýzy a další. [21]

Tab. 2.2: Metody termické analýzy [21]

Metoda	Zkoumaná vlastnost	Zkratka
Termogravimetrická analýza	hmotnost	TG (TGA)
Diferenciální termická analýza	rozdíl teplot	DTA
Termomechanická analýza	rozměr a mechanické vlastnosti	TMA
Diferenciální snímací kalorimetrie	entalpie, tepelný tok	DSC
Termoelektrická analýza	elektrické vlastnosti	TEA
Termomagnetická analýza	magnetické vlastnosti	-
Termooptická analýza	optické vlastnosti	TOA
Termoakustická analýza	akustické vlastnosti	-
Analýza tepelně stimulované výměny plynů	tepelně stimulovaná výměna plynů	-

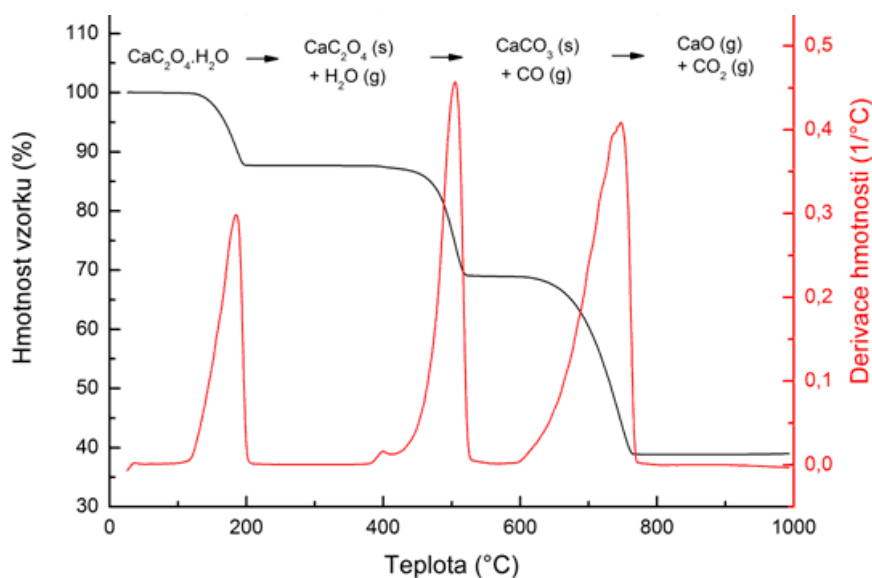
Tepelné zatížení vzorku během termických analýz probíhá podle určitého programu a může být dynamické (zahřívání nebo ochlazování) nebo statické (při konstantní teplotě v závislosti na čase). Novější modernější přístroje jsou schopné měřit současně více vlastností v rámci jedné zkoušky, jedná se o tzv. simultánní termické analýzy. Popisují se zkratkou použitých metod, např. TG/DTA, TG/EGA-MS, TG/EGA-IR (MS – hmotnostní spektrometrie, IR – infračervená spektroskopie). [20]

2.4.1 Diferenciální termická analýza

Diferenciální termická analýza patří mezi dynamické metody. Sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních, v některých případech i chemických vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (jedná se o exotermické a endotermické pochody). K těmto dějům dochází při plynulém ohřevu nebo ochlazování analyzovaného vzorku a srovnávacího vzorku. Při DTA se porovnávají změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá. Teplotní rozdíl se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost nazývaná - křivka přímého ohřevu. Tato křivka pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. Neexistuje konvence, která by určovala, jakým směrem se mají vynášet exotermní a endotermní píky. Podle množství pohlcené nebo uvolněné energie, která je úměrná ploše píku na této křivce, můžeme usuzovat na kvalitu součástí ve vzorku. [22]

2.4.2 Termogravimetrická analýza

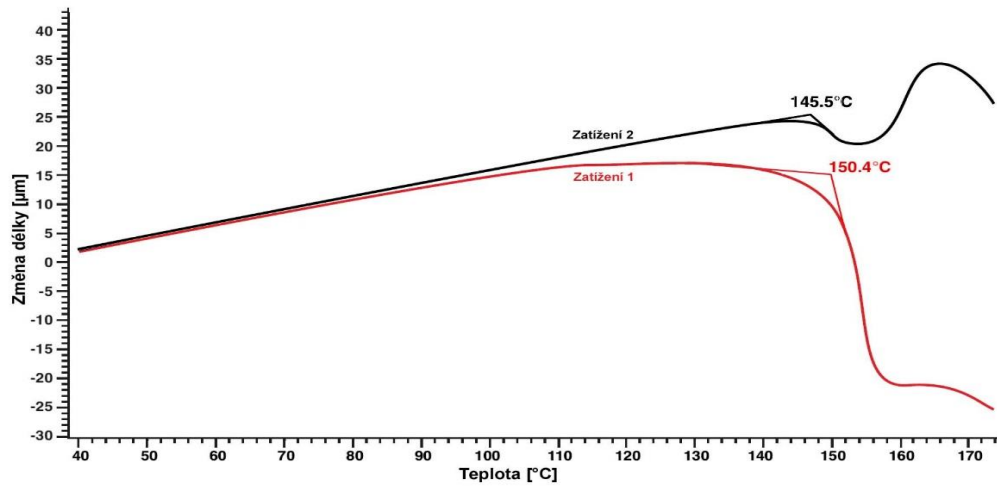
Termogravimetrická analýza stanovuje tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku. Pomocí analýzy kroků degradace, lze usuzovat na složení materiálu, obsah vlhkosti i obsah organické a anorganické hmoty. V tomto případě se sleduje změna hmotnosti, kdy jsou vzorky o váze miligramů až gramů vystaveny tepelnému namáhání (viz obr. 2.12), při jejich umístění na citlivých mikrováhách. Pro průběh zkoušky v inertní atmosféře se používá dusík nebo argon. Oxidační atmosféra je zajištěna buď přívodem atmosférického vzduchu nebo přímo kyslíku. Nejnovější přístroje jsou schopny provádět tzv. vysoce rozlišovací termogravimetrii, kdy je přístroj schopen efektivně rozlišit případný průběh dvou procesů současně, neboť rychlost ohřevu je závislá na chování vzorku. Přístroje jsou schopny pracovat v rozmezí od laboratorních teplot až do 1600 °C, v závislosti na typu přístroje. [23]



Obr. 2.12: Záznam stability štavelanu vápenatého metodou TG [23]

2.4.3 Termomechanická analýza

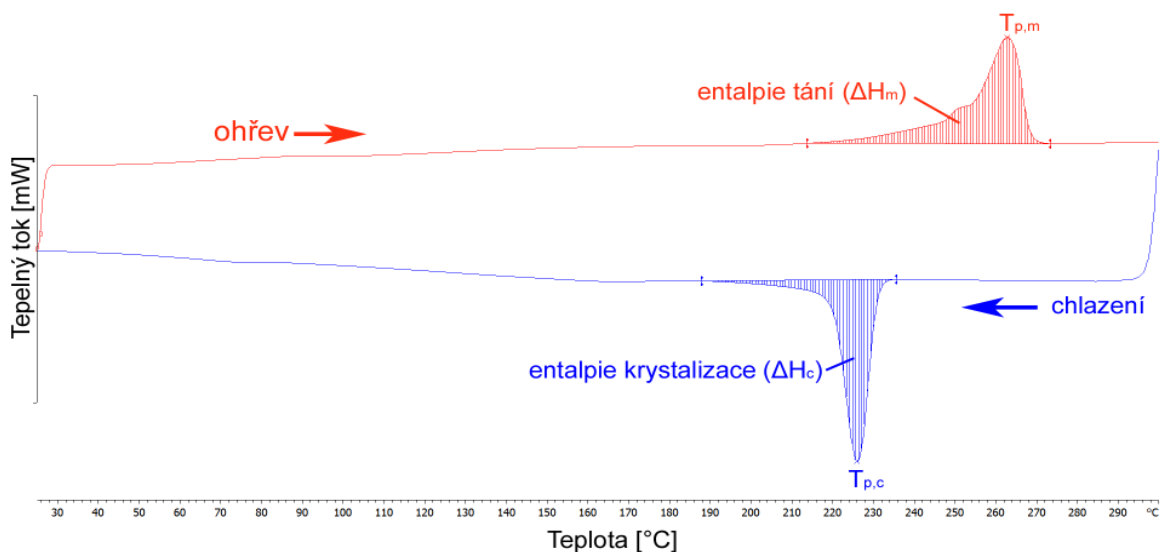
Tato metoda je snadno a rychle použitelná pro stanovení změny různých vlastností materiálů, jako funkce teploty, času a působící síly (viz obr. 2.13). Jedná se zejména o měření tepelné roztažnosti v určitém teplotním intervalu a jejich průběh v závislosti na teplotě. Dále také měření bodu měknutí a tavení materiálu, teploty skelného přechodu, viskozity tuhých látek, smrštění, modulů pružnosti, změny viskoelastických vlastností a zbytkového pnutí ve vzorku. Měřené vlastnosti závisí na podmínkách zkoušky a typu sondy. Další metodou je dynamická termogravimetrie, kdy je vzorek zatěžován dynamicky, podle určitých zátěžových křivek. [24]



Obr. 2.13: Měření bodu skelného přechodu PC při různých zatíženích [25]

2.4.4 Diferenciální snímací kalorimetrie

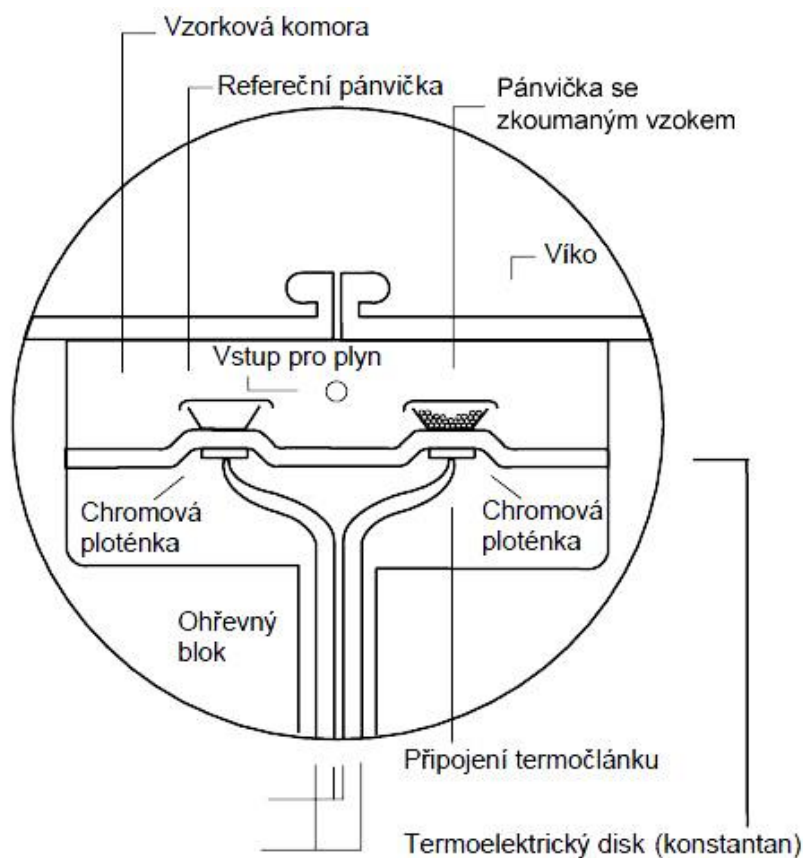
V praxi se využívají dva základní typy diferenciální snímací kalorimetrie: s tepelným tokem a s kompenzací příkonu, jejich principy jsou popsány v následujících kapitolách. U obou typů je základem měření rozdílného množství tepla, potřebného pro zvýšení teploty referenčního a zkoumaného vzorku jako funkce teploty tak, aby mezi referenčním a zkoumaným vzorkem byl nulový teplotní rozdíl. Výsledkem je DSC termogram (viz obr. 2.14). Je to metoda citlivá na endotermické a exotermické procesy (včetně fázových přechodů), dehydrataci, termický rozklad, tání, rozpouštění, polymorfni přeměny, oxidaci, krystalizaci a reakce pevné fáze, kdy získáváme informace o intenzitě těchto efektů, teplotě a čase kdy k nim dochází. Metoda se tedy v praxi využívá pro zjištění nejen těchto efektů, ale také pro stanovení stupně krystalinity, identifikaci polymerů, hodnocení kvality polymerních výrobků, kopolymerů, polymerních směsí a k posouzení vlivu výrobní technologie na konečnou kvalitu výlisku. [26]



Obr. 2.14: Termogram DSC polyamidu PA 6

2.4.4.1 Diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem

U metody diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem jsou porovnávací neboli referenční vzorek a zkoumaný materiál umístěny do společné kalorimetrické cely v pánvičkách na samostatných teplotních čidlech, spojených tepelným mostem (viz obr. 2.15). Při zahřívání vzniká rozdíl teplot mezi referenčním vzorkem a zkoumaným materiálem, který je vyvolán endotermickými nebo exotermickými ději. Tento rozdíl teplot je přístrojem zaznamenáván jako tepelný tok mezi oběma pánvičkami a je převeden na energetický ekvivalent, kdy je poté výstup z obou teplotních čidel analogický a vzájemně porovnatelný. [21]



Obr. 2.15: Schéma kalorimetrické cely pro zařízení DSC s tepelným tokem [27]

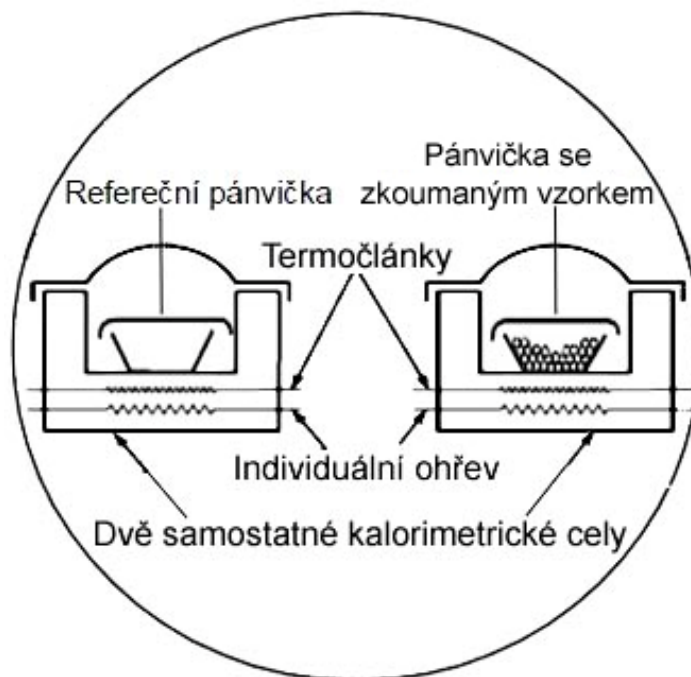
V praxi jsou využívány různé typy přístrojů, kdy je tepelná výměna realizována různým způsobem, ale princip měření a zpracování výsledků je stejný:

- Měřicí systém disk-type, kde je výměna tepla provedena prostřednictvím disku (chromová ploténka), který současně slouží jako pevná podpora pánvičky se vzorkem (viz obr. 2.15). Je to jednoduché a snadno realizovatelné provedení s vysokou citlivostí, objem vzorku je malý v řádu miligramů. Výměna tepla mezi ohřevacím zařízením a vzorkem je omezená, což umožňuje využití pouze středního teplotního rozmezí. [26]

- Měřicí systém turret-type, kde výměna tepla probíhá přes malé duté válečky, které zároveň slouží jako vyvýšená podpora vzorku, má více sofistikovaný design s vysokou citlivostí a rychlou tepelnou odezvou, která dovoluje větší ohřivací a chladicí rozsahy. Množství vzorku je opět malé. [26]
- Měřicí systém cylinder-type, je systém, ve kterém výměna tepla probíhá mezi rozměrným válcovým vzorkem s dutinami a vyhřívanou komorou prostřednictvím nízké tepelné vodivosti (nejčastěji termočlánku). Jedná se o velmi citlivý způsob s velkým objemem zkoumaného vzorku, ale s velkou časovou konstantou, která umožňuje použití pouze nižších teplotních rozsahů. Citlivost na jednotku objemu je velmi vysoká. [26]

2.4.4.2 Diferenciální snímací kalorimetrie s kompenzací příkonu

Tento měřicí systém se skládá ze dvou identických kalorimetrických cel (viz obr. 2.16), které jsou umístěny v termostatickém hliníkovém bloku. Cely jsou vyrobeny ze slitiny platiny a iridia, z nichž každá obsahuje vlastní měřicí termočlánky a ohřivací odporové zařízení. [26]



Obr. 2.16: Schéma kalorimetrické cely pro DSC s kompenzací příkonu [27] [28]

Během zahřívání je přes řídicí obvod dodáván stejný tepelný výkon do obou kalorimetrických cel, s cílem změnit jejich průměrné teploty v souladu s předem nastavenou rychlostí ohřevu. V případě ideální tepelné symetrie, je teplota obou cel vždy stejná. Objevili-li se tepelná asymetrie, například v důsledku endotermické nebo



exotermické reakce vzorku, dojde ve výsledku k teplotnímu rozdílu mezi celou obsahující zkoumaný a referenční vzorek. Rozdíl teplot je zároveň měřicím signálem a vstupním signálem druhého kontrolního okruhu. Druhý kontrolní okruh kompenzuje většinu reakčního tepelného toku úměrným zvýšením nebo snížením tepelného výkonu cely se zkoumaným vzorkem. [26]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této diplomové práce, jsou možnosti studia termické degradace polyamidu v závislosti na jeho vlhkosti metodou diferenciální snímací kalorimetrie a v souladu se zadáním se zabývá:

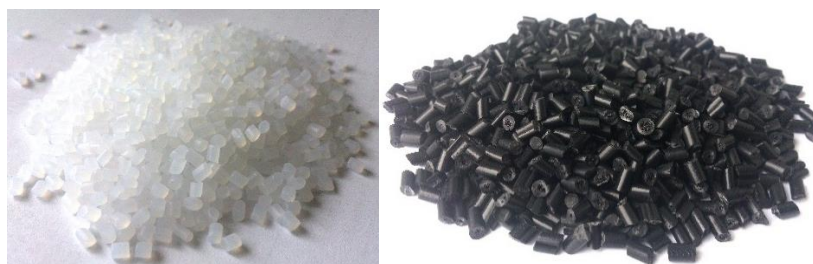
- výběrem vhodných typů komerčně dostupných polyamidů,
- stanovením vlhkosti materiálu použitých pro přípravu vzorků,
- přípravou, resp. degradací vzorků pomocí kapilárního plastometru při různých teplotách a časovém zatížení,
- ověřením degradačního procesu pomocí vhodné dostupné experimentální metody – stanovením objemového index toku taveniny (MVR),
- strukturální analýzou vzorků pomocí DSC.

3.1 Výběr materiálu

Pro experiment byly jako vhodné typy komerčně dostupných polyamidů vybrány polyamid 6 s obchodním názvem Schulamid 6 MV 13F a polyamid 66 s obchodním názvem Technyl A 218 black 21N (viz obr. 3.1). Oba dva typy polyamidů jsou neplněné, obsahují pouze běžnou aditivaci. Primárním důvodem volby těchto polyamidů je jejich dobrá a různá navlhavost, která je oproti jiným typům výrazně větší (viz kapitola 2.1). Liší se také jejich mechanické a fyzikální vlastnosti (viz tab. 3.1).

Tab. 3.1: Vybrané vlastnosti z materiálových listů použitých materiálů

Vlastnost	Standard	Jednotka	Schulamid 6 MV 13F (PA 6)		Technyl A 218 black 21N (PA 66)	
			Suchý	Navlhlý	Suchý	Navlhlý
Nasákavost (24 h při 23°C)	ISO 62	%	2,9	-	1,3	-
Hustota	ISO 1183-1	g/cm ³	1,13	-	1,14	-
Teplota tání	ISO 11357	°C	219	-	263	-
Modul pružnosti	ISO 527	MPa	2800	1500	3000	1500
Mez pevnosti na mezi kluzu	ISO 527	MPa	85	45	90	60
Prodloužení na mezi kluzu	ISO 527	%	3,5	18	6	30



Obr. 3.1: Granule materiálů Schulamid 6 MV 13F (vlevo) a Technyl A 218 black 21N (vpravo)

3.2 Příprava vzorků – termická degradace

Pro studium termické degradace polyamidu metodou DSC v závislosti na obsahu jeho vlhkosti byl připraven materiál ve vlhkém i suchém stavu. Suchým stavem se v souladu s předmětovou normou ČSN EN ISO 1874-2 rozumí materiál, jehož zbytková vlhkost je $\leq 0,2$ %. Suchého stavu bylo dosaženo sušením polyamidů v horkovzdušné sušárně Venticell s nucenou cirkulací vzduchu při teplotě 180 °C po dobu 30 min. Zbytkový obsah vlhkosti 0,2 % je také zpravidla mezní hodnotou vlhkosti pro zpracování polyamidů v průmyslové praxi.

Obsah vlhkosti byl ověřen termogravimetrickou metodou s použitím halogenového analyzátoru MAC 50/NH od firmy Radwag při teplotě 160 °C (viz obr. 3.2). Výsledné hodnoty vlhkosti pro oba typy polyamidů jsou uvedeny v tab. 3.2. V dalším kroku experimentálního měření byl materiál působením teploty a časového zatížení degradován v kapilárním plastometru od firmy CEAST, modelové řady 6932.000 (viz obr. 3.3), kde byl v předem vyhřátém ocelovém válci uzavřen ze spodní strany uzavíratelnou tryskou a shora pístem se závažím tak, aby bylo zamezeno přístupu atmosférického kyslíku a termooxidaci materiálu. Současně se tak předešlo volnému výtoku materiálu a uzavření komory pístem zamezilo u vlhkého materiálu nadměrnému úniku vzniklých par, které se snažily uniknout kolem pístu (materiál měl tendenci vzlínat ven z dutiny válce).



Obr. 3.2: Halogenový analyzátor MAC 50/NH firmy Radwag [29]

Tab. 3.2: Obsah vlhkosti materiálu pro přípravu vzorků

Materiál	Stav	Obsah vlhkosti [%]
Schulamid 6 MV 13F (PA 6)	Vlhký	0,561
	Vysušený	0,172
Technyl A 218 black 21N (PA 66)	Vlhký	1,142
	Vysušený	0,191

Materiály byly v rámci zvyšování stupně degradace vystaveny různým teplotám (vyšším než je teplota tání) a různým časovým intervalům (viz tab. 3.3). Díky přípravě termicky zdegradovaných vzorků v kapilárním plastometru došlo k rovnoměrnému působení tepla, prohřátí a natavení materiálu, přičemž byl eliminován vliv smykového namáhání a lokálního zvýšení teploty taveniny, jako tomu může být při zpracování materiálu ve výrobě uvnitř tavicí komory zpracovatelského stroje.

Tab. 3.3: Teploty a časy vystavení materiálu v kapilárním plastometru

Teplota [°C]	Čas [s]		
275	300	420	600
290	300	420	600
310	300	420	600
350	300	420	600

Ani jeden z použitých polyamidů neumožňoval ve vlhkém stavu za působení teploty 350 °C připravit zdegradovaný vzorek, který by bylo možné podrobit DSC analýze, případně následné analýze jeho tekutosti (prostřednictvím objemového indexu toku taveniny), umožňující ověřit stupeň degradace. Vliv vlhkosti při takto vysoké teplotě a zvolených časových intervalech byl natolik zásadní, že enormně zvýšená tekutost materiálu (vlivem jeho vysokého stupně degradace) mu umožňovala vytéci z dutiny plastometru ještě před dovršením potřebného času pro přípravu zdegradovaného materiálu.



Obr. 3.3: Kapilární plastometr firmy Ceast [30]

3.2.1 Příprava vzorků pro stanovení MVR

K ověření degradačního procesu bylo použito metody stanovení objemového indexu toku taveniny, neboť v technické praxi bylo prokázáno, že snižováním molekulové hmotnosti polymeru dochází ke zvyšování tekutosti jeho taveniny. Pro tyto účely bylo nutné z každé šarže zdegradovaného materiálu (v závislosti na teplotě degradace

a časovém zatížení) připravit vzorek o hmotnosti cca 10 g, aby došlo k dostatečnému naplnění vyhřívaného válce plastometru. Zdegradovaný materiál bylo nutné upravit také co do velikosti (na dostatečně velké části), aby jej bylo možné dávkovat do dutiny válce plastometru. Na hydraulickém lisu byl proto materiál rozdrčen na menší části a poté rozštípán na malé kousky, použitelné pro stanovení MVR.

Zhotovené vzorky byly označovány dle podmínek degradace (viz tab. 3.3), například materiál degradovaný za podmínek 275 °C po dobu 420 sekund byl označen jako 275/420. Pokud byl navíc v navlhém stavu, k označení se pro odlišení připsala hodnota vlhkosti, jako například u vzorku 275/420/0,561. S označením vlhkosti bylo pracováno pouze po dobu manipulace se vzorky v průběhu experimentu, aby nedošlo k jejich záměně, a proto se dále v experimentální části práce toto označení nevyskytuje a materiály jsou přehledněji rozděleny do skupin: materiál degradovaný v suchém stavu a materiál degradovaný v navlhém stavu.

3.2.2 Příprava vzorků pro DSC analýzu

Pro DSC analýzu bylo využito stejného materiálu připraveného pro měření MVR. DSC analýza využívá vzorky o malé hmotnosti s malou odchylkou, aby se nezvyšovala systematická chyba měření vlivem příliš rozdílné hmotnosti vzorků. V případě této práce byla hmotnost vzorků v rozmezí $(10 \pm 0,4)$ mg. Vzorky byly váženy na laboratorních analytických vahách firmy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.4).



Obr. 3.4: Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [31]

Po navážení byly vzorky zalisovány do měřících hliníkových pánviček, zaručující inertnost vůči zkoumanému vzorku, velkou tepelnou vodivost a dobrou distribuci tepla do vzorku od zahřívací ploténky, která je podpořena i rovným dnem pánvičky. Víčko je

pomocí lisu spojeno s pánvičkou principem svařování za studena tak, aby došlo k uzavření vzorku (viz obr. 3.5). Označení vzorků bylo provedeno stejně jako u metody stanovení MVR.



Obr. 3.5: Příprava vzorku pro DSC analýzu

3.3 Ověření degradačního procesu pomocí stanovení MVR

K ověření účinku teploty a času na termickou degradaci, případně hydrolytický rozklad, bylo použito měření indexu toku taveniny metodou MVR (melt volume – flow rate), tedy objemového indexu toku taveniny. Měření bylo provedeno pomocí kapilárního plastometru CAEST 6932.000 (viz obr. 3.3), v souladu s normou ČSN EN ISO 1133 - 2:2012 Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) toku taveniny termoplastů - Část 2: Metoda pro materiály citlivé na časově teplotní historii a/nebo vlhkost.

Index toku taveniny udává množství taveniny v gramech (MFR) nebo cm³ (MVR), která proteče tryškou kapilárního plastometru za deset minut při předepsaných podmínkách zkoušky. Metoda MVR byla provedena systémem měření doby, za kterou píst urazí předem stanovenou vzdálenost. Výsledná hodnota objemového indexu toku taveniny při dané zkušební teplotě (275 °C) a velikosti nominálního zatížení (5 kg) byla stanovena dle rovnice (3.1).

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t} \quad (3.1)$$

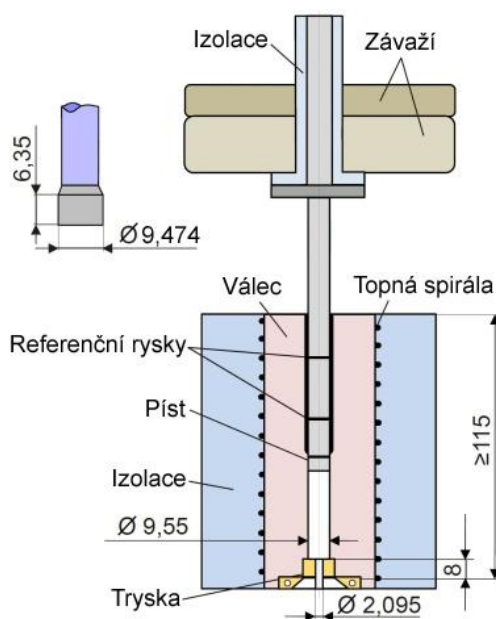
Kde je:

MVR	objemový index toku taveniny [cm ³ /10min],
T	zkušební teplota taveniny [°C],
m _{nom}	nominální zatížení [kg],
A	průměrný průřez pístu a válce 0,711 [cm ²],
600	převáděcí faktor,
t	průměrná hodnota jednotlivých časů měření [s],
l	dráha pohybu pístu 30 [mm].

Před měřením MVR musely být vzorky zbaveny vlhkosti v souladu s předpisem ČSN EN ISO 1874-2 tak, aby získané výsledky byly reprodukovatelné a aby se zamezilo případnému dalšímu hydrolytickému rozkladu materiálu. Sušení bylo provedeno v horkovzdušné sušárně, odkud se vysušené vzorky přemístily do exikátoru, který zabraňoval jejich opětovnému navlhnutí před měřením MVR. Na začátku vlastního měření indexu toku taveniny byl válec (viz obr. 3.6) vyhřát na zvolenou teplotu dle podmínek experimentu a temperován při této teplotě po dobu 15 minut, po níž byla provedena kalibrace měřící vzdálenosti 30 mm. Poté se do dutiny válce plastometru s uzavřenou tryskou umístil a upěchoval materiál ke zkoušce, což by mělo trvat méně než 1 minutu, aby se zabránilo degradaci vlivem kyslíku přítomného ve vzduchu. Dále byla komora uzavřena shora pístem, který se zatížil závažím a byl spuštěn předeřev. Po předeřevu bylo zahájeno vlastní měření se zvoleným nominálním zatížením, kdy přístroj po dosažení počáteční měřící vzdálenosti začne měřit v nastavené dráze pohybu pístu čas měření, z něhož byl dle rovnice (3.1) stanoven objemový index toku taveniny (MVR). Všechna měření MVR byla provedena za podmínek uvedených v tab. 3.4.

Tab. 3.4: Parametry měření MVR

Parametry měření MVR dle ČSN EN ISO 1133-2	
Zkušební teplota	275 [°C]
Doba předeřevu	5 [min]
Zatížení při předeřevu	5 [kg]
Nominální zatížení při měření	5 [kg]
Měřící vzdálenost	30 [mm]
Průměr trysky	2,095 [mm]
Výška trysky	8,00 [mm]
Počet jednotlivých měření	10 [-]



Obr. 3.6: Schéma měřícího zařízení pro ITT [33]

Všechny naměřené průměrné hodnoty MVR byly zaneseny do tab. 3.5, kde jsou primárně srovnány dle teploty degradace při přípravě degradovaného materiálu a sekundárně dle času degradace. Jak již bylo řečeno, veškeré výsledné hodnoty MVR v tab. 3.5 jsou měřeny stejným způsobem a za stejných podmínek, které jsou uvedeny v tab. 3.4. Čísla ve sloupci „vzorek“ udávají pouze označení vzorku, související s jeho přípravou jakožto degradovaného materiálu, nikoliv s parametry měření MVR.

Tab. 3.5: Výsledné hodnoty MVR [$\text{cm}^3/10\text{min}$]

Vzorek	Schulamid 6 MV 13F (PA 6)		Technyl A 218 black 21N (PA 66)	
	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navlhém stavu	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navlhém stavu
275/300	183,8 ± 1,5	232,0 ± 1,1	67,4 ± 0,1	142,5 ± 0,6
275/420	196,6 ± 1,0	253,1 ± 2,5	68,9 ± 0,3	162,7 ± 0,8
275/600	200,7 ± 1,8	287,6 ± 1,9	80,2 ± 0,3	196,0 ± 2,3
Procentuální změna *	9,2 %	24,0 %	19,0 %	37,5 %
290/300	214,1 ± 1,7	270,4 ± 2,9	97,0 ± 1,2	223,7 ± 4,2
290/420	216,3 ± 2,6	321,3 ± 4,3	105,5 ± 2,3	349,5 ± 4,5
290/600	224,5 ± 1,1	445,5 ± 4,9	118,7 ± 0,5	397,2 ± 3,8
Procentuální změna *	22,1 %	92,0 %	76,1 %	178,7 %
310/300	236,2 ± 2,1	413,0 ± 3,6	127,7 ± 0,3	457,0 ± 3,3
310/420	265,5 ± 1,7	1073,8 ± 5,7	159,4 ± 1,0	607,4 ± 7,1
310/600	324,7 ± 2,9	1672,4 ± 14,8	175,8 ± 1,2	1650,6 ± 27,4
Procentuální změna *	76,7 %	620,9 %	160,8 %	1058,3 %
350/300	689,9 ± 8,1	-	236,7 ± 5,5	-
350/420	825,2 ± 15,2	-	527,9 ± 23,3	-
350/600	1162,0 ± 15,9	-	756,2 ± 7,9	-
Procentuální změna *	532,2 %	-	1022,0 %	-

* Procentuální změna vztažena k prvotnímu stavu 275/300

Z naměřených hodnot MVR (viz tab. 3.5) je jasně patrné, že působením vysokých teplot a delších časových intervalů dochází jednoznačně k degradaci materiálů, resp. ke snižování jejich molekulové hmotnosti, neboť se zvyšuje tekutost jejich tavenin. Při měření materiálu degradovaného v navlhém stavu se navíc značně projevuje vliv hydrolyzy. Grafické znázornění a podrobnější hodnocení výsledků je rozebráno v kapitole 4.1 (diskuse výsledků ověření degradačního procesu pomocí stanovení MVR).

3.4 DSC analýza zdegradovaného materiálu a podmínky experimentu

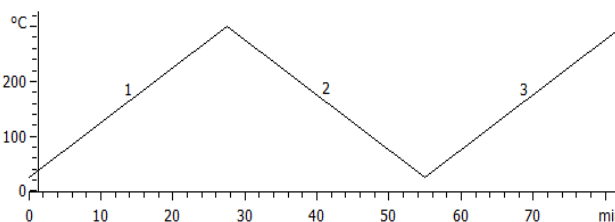
Ověření možnosti studia termické degradace polyamidu bylo provedeno na přístroji DSC 1/700 firmy Mettler Toledo s tepelným senzorem FSR5 (viz obr. 3.7), opatřeným IntraCoolerem a tlakovou lahví inertního plynu (dusíku) včetně regulačního ventilu umožňujícího regulaci průtoku plynu kolem měřící cely kalorimetru. Každý zalisovaný vzorek v hliníkové pánvičce byl robotickým podavačem, který je součástí přístroje, jednotlivě vkládán do kalorimetrické cely, kde byl poté společně s referenčním vzorkem (teplotně inertním standardem) vystaven předem definovanému teplotnímu programu s konstantní rychlostí ohřevu a chlazení. Při DSC analýze byl teplotně inertním standardem vzduch, resp. prázdná zalisovaná hliníková pánvička. Teplotní program a podmínky experimentu jsou uvedeny v tab. 3.6.



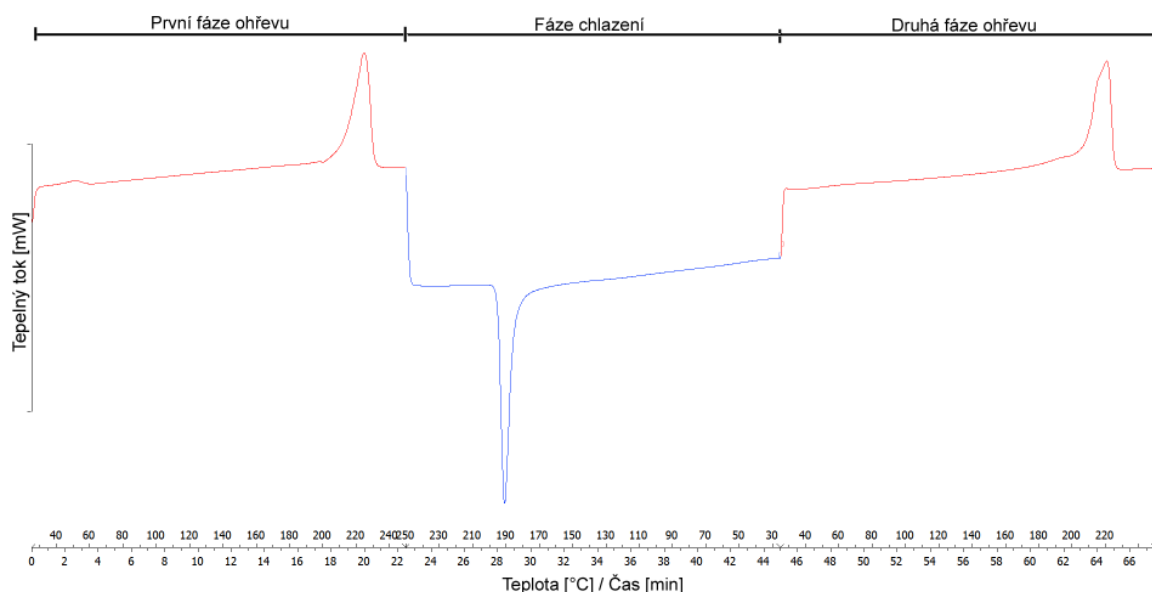
Obr. 3.7: Mettler Toledo DSC1 [34]

Tab. 3.6: Průběh teplotního programu a hodnoty pro jeho nastavení

Teplotní program a podmínky DSC analýzy	
Proplachovací plyn	Dusík
Průtok plynu	50 [ml/min]
Rychlost ohřevu	10 [°C/min]
Rychlost chlazení	10 [°C/min]
Teplotní interval	(25 ÷ 250) [°C]



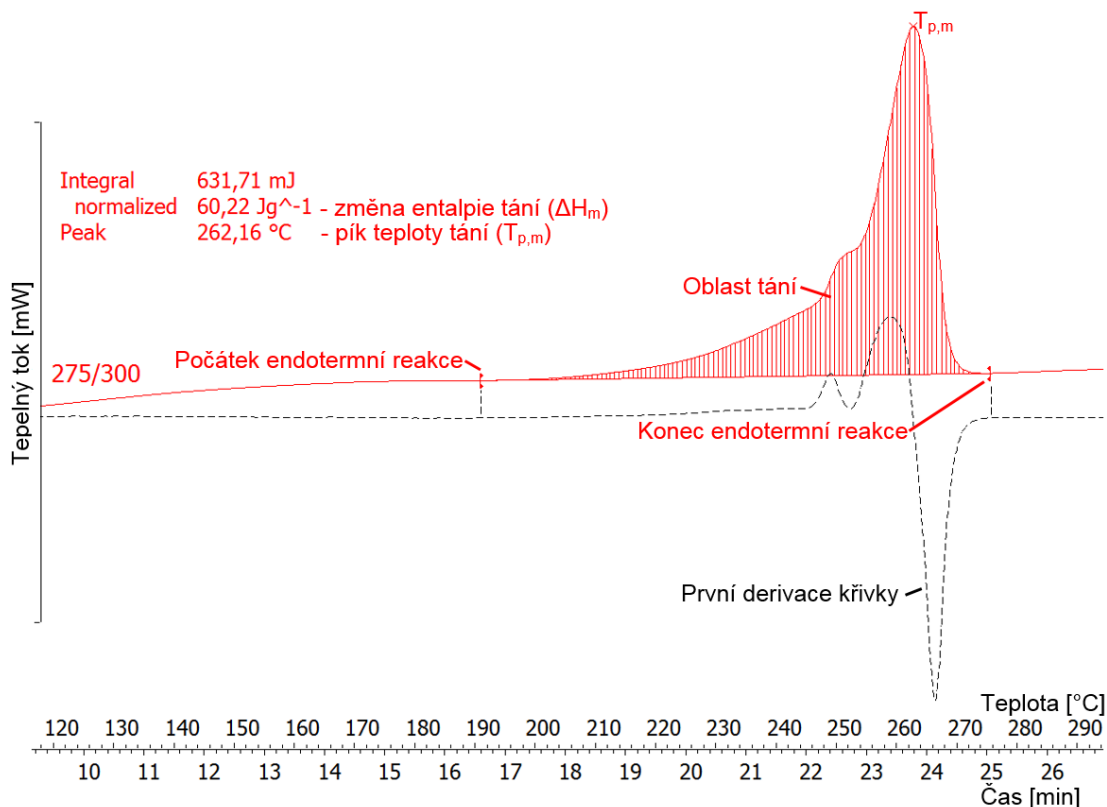
Při ohřevu, resp. při chlazení vzorku kalorimetr automaticky reguluje tepelný příkon do měřící cely, aby se udržela konstantní, předem zvolená rychlost ohřevu, resp. chlazení, a aby teplotní rozdíl mezi vzorkem a standardem byl nulový (viz podstata DSC metody, kap. 2.4.4). Výsledkem je tzv. DSC termogram, tj. teplotní, popřípadě časová závislost difference tepelných příkonů mezi zkoumaným vzorkem a standardem (viz obr. 3.8). Při ohřevu zkoumaného vzorku zaostává jeho teplota za teplotou standardu a do zkoumaného vzorku bylo dodáváno více energie, aby došlo k vyrovnání teplot mezi vzorky, nastal endotermní děj. Ohřev vzorku probíhal do roztavení polymeru, kdy materiál dosáhl rovnovážného stavu. Při ochlazování taveniny polymeru byla naopak teplota zkoumaného vzorku vyšší než v standardu, a proto bylo do vzorku dodáváno méně energie, aby došlo k vyrovnání jeho teplot (exotermní děj). Charakterizace termických vlastností materiálu byla provedena jak z fáze chlazení, tak i z fáze ohřevu. Vzhledem ke skutečnosti, že fáze prvního ohřevu zkoumaného vzorku odráží jeho výchozí stav, který byl ovlivněn tepelnou historií a morfologií vzorku vzniklou při přípravě, resp. při vytlačování zdegradovaného materiálu, byl zkoumaný vzorek po ochlazení v kalorimetru vystaven opětovnému (druhému) ohřevu, který umožnil skutečnou charakterizaci fyzikálních (termických) vlastností materiálu.



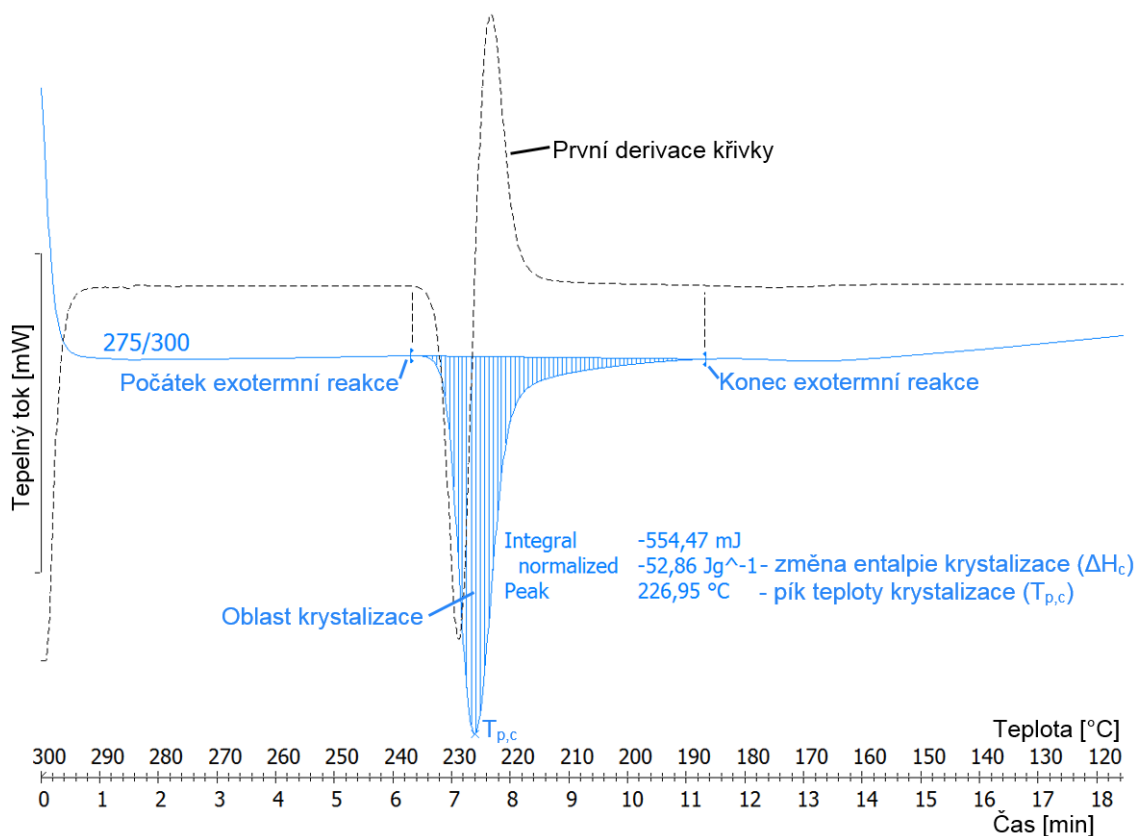
Obr. 3.8: DSC termogram - fáze ohřevu a chlazení při DSC analýze

Z celkového průběhu křivky byly vyhodnocovány teploty píků endotermního maxima (teplota tání $T_{p,m}$) a exotermního minima (teplota krystalizace $T_{p,c}$), plocha úměrná teplotě tání a teplotě krystalizace, tedy velikost změny entalpie tání (ΔH_m) a entalpie krystalizace (ΔH_c), viz obr. 3.9 a obr. 3.10, přičemž hodnota entalpie tání je přímo úměrná krystalickému obsahu ve struktuře polymeru. Dále také změna tvaru křivky, kdy byly mezi

sebou porovnávají vzorky v závislosti na stupni degradace materiálu (vlivem teploty, času a obsahu vlhkosti).



Obr. 3.9 : DSC termogram - vyhodnocení křivky při endotermní reakci



Obr. 3.10: DSC termogram - vyhodnocení křivky při exotermní reakci

Pro zjištění velikosti entalpie, která je úměrná ploše pod nebo nad píkem příslušné reakce, je nutné zjistit počátky a konce reakcí. Tyto inflexní body počátku a konce reakcí lze lépe určit na základě první derivace DSC křivky, která definuje změny měřeného signálu, tedy i fázových přeměn materiálu. Změna entalpie se následně zjistí integrací části DSC křivky, ohraničené inflexními body, při nichž začíná a končí fázová přeměna, viz rovnice (3.2). Výsledné průměrné hodnoty změn entalpií tání a krystalizace, jakož i teplot tání a krystalizace, jsou pro zkoumané materiály v závislosti na podmínkách jejich degradace uvedeny v tab. 3.7 až tab. 3.10. DSC analýza byla prováděna vždy ze dvou vzorků pro dané podmínky degradace.

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (3.2)$$

Kde je:

ΔH	změna entalpie vzorku [J/g]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku [mW]
T_0	počáteční teplota fázové přeměny [°C]
T_1	konečná teplota fázové přeměny [°C]

Tab. 3.7: Hodnoty entalpie tání a krystalizace pro vzorky degradované v suchém a navlhém stavu (vlhkost = 0,561 %) - materiál Schulamid 6 MV 13F

Materiál: Schulamid 6 MV 13F (PA 6)				
Vzorek	Změna entalpie [J/g]			
	Změna entalpie krystalizace ΔH_c		Změna entalpie tání ΔH_m	
	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu
275/300	69,6 ± 2,2	69,1 ± 0,5	73,3 ± 0,2	74,7 ± 1,7
275/420	68,2 ± 0,5	68,1 ± 0,4	71,0 ± 1,7	72,9 ± 0,1
275/600	69,6 ± 1,5	68,3 ± 0,3	69,1 ± 2,0	72,9 ± 0,8
290/300	65,4 ± 1,7	69,8 ± 0,6	65,7 ± 2,3	71,3 ± 1,0
290/420	66,9 ± 1,4	69,8 ± 0,8	66,8 ± 2,3	74,2 ± 0,2
290/600	67,8 ± 2,0	67,8 ± 0,4	69,7 ± 0,8	73,6 ± 2,2
310/300	68,1 ± 0,9	70,7 ± 0,6	67,1 ± 0,1	73,4 ± 1,7
310/420	71,0 ± 1,3	71,2 ± 0,3	70,9 ± 0,2	73,5 ± 1,2
310/600	68,2 ± 0,5	70,9 ± 0,9	69,4 ± 0,5	75,5 ± 0,4
350/300	72,8 ± 0,0	-	73,6 ± 0,0	-
350/420	69,1 ± 3,0	-	72,7 ± 0,1	-
350/600	69,5 ± 0,6	-	69,9 ± 0,9	-

Tab. 3.8: Hodnoty teploty tání a krystalizace pro vzorky degradované v suchém a navlhém stavu (vlhkost = 0,561 %) - materiál Schulamid 6 MV 13F

Materiál: Schulamid 6 MV 13F (PA 6)				
Vzorek	Teplotní pík [°C]			
	Teplota krystalizace $T_{p,c}$		Teplota tání $T_{p,m}$	
	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu
275/300	190,3 ± 0,1	191,2 ± 0,3	221,3 ± 0,1	221,2 ± 0,1
275/420	190,9 ± 0,2	191,4 ± 0,2	220,8 ± 0,1	220,5 ± 0,1
275/600	190,3 ± 0,3	191,1 ± 0,2	221,5 ± 0,5	220,9 ± 0,4
290/300	190,2 ± 0,9	191,2 ± 0,1	221,5 ± 0,8	220,9 ± 0,1
290/420	190,3 ± 0,5	191,6 ± 0,0	221,4 ± 0,2	220,7 ± 0,1
290/600	190,4 ± 0,1	192,0 ± 0,1	220,9 ± 0,1	220,2 ± 0,1
310/300	190,7 ± 0,0	191,0 ± 1,7	220,7 ± 0,2	221,0 ± 0,1
310/420	191,2 ± 0,0	191,3 ± 1,2	220,3 ± 0,0	220,5 ± 0,3
310/600	191,2 ± 0,4	191,9 ± 0,4	220,3 ± 0,1	219,7 ± 0,2
350/300	190,4 ± 0,1	-	219,9 ± 0,4	-
350/420	190,3 ± 0,0	-	218,8 ± 0,1	-
350/600	189,2 ± 0,1	-	217,6 ± 0,4	-

Tab. 3.9: Hodnoty entalpie tání a krystalizace pro vzorky degradované v suchém a navlhém stavu (vlhkost = 1,142 %) - materiál Technyl A 218 black 21N

Materiál: Technyl A 218 black 21N (PA 66)				
Vzorek	Změna entalpie [J/g]			
	Změna entalpie krystalizace ΔH_c		Změna entalpie tání ΔH_m	
	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu
275/300	49,2 ± 0,1	52,8 ± 0,1	55,6 ± 0,5	60,3 ± 0,0
275/420	51,2 ± 0,3	52,7 ± 0,7	57,7 ± 0,4	60,8 ± 0,7
275/600	49,7 ± 0,1	51,7 ± 0,3	56,6 ± 0,1	59,1 ± 0,4
290/300	50,9 ± 0,2	53,0 ± 0,1	57,5 ± 0,5	60,2 ± 0,3
290/420	51,5 ± 0,1	52,1 ± 0,3	58,2 ± 0,4	59,7 ± 0,4
290/600	50,7 ± 0,2	53,5 ± 0,5	58,5 ± 1,2	62,1 ± 0,3
310/300	50,7 ± 0,3	54,2 ± 0,1	58,2 ± 0,1	62,2 ± 0,5
310/420	52,2 ± 0,7	52,0 ± 1,9	59,7 ± 0,6	60,9 ± 2,2
310/600	51,9 ± 0,1	54,2 ± 0,8	59,3 ± 0,2	62,5 ± 0,7
350/300	50,2 ± 0,4	-	59,0 ± 0,7	-
350/420	50,1 ± 1,9	-	58,2 ± 2,3	-
350/600	49,0 ± 1,3	-	56,6 ± 0,8	-

Tab. 3.10: Hodnoty teploty tání a krystalizace pro vzorky degradované v suchém a navlhém stavu (vlhkost = 1,142 %) - materiál Technyl A 218 black 21N

Materiál: Technyl A 218 black 21N (PA 66)				
Vzorek	Teplotní pík [°C]			
	Teplota krystalizace $T_{p,c}$		Teplota tání $T_{p,m}$	
	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu	Materiál degradovaný v suchém stavu	Materiál degradovaný v navhlém stavu
275/300	227,7 ± 0,1	226,8 ± 0,2	261,9 ± 0,1	262,6 ± 0,1
275/420	227,0 ± 0,1	227,3 ± 0,2	261,1 ± 0,1	261,8 ± 0,2
275/600	227,6 ± 0,2	227,3 ± 0,1	261,2 ± 0,4	262,1 ± 0,1
290/300	226,7 ± 0,3	227,2 ± 0,1	262,0 ± 0,1	261,6 ± 0,1
290/420	227,6 ± 0,1	228,1 ± 0,1	261,5 ± 0,1	261,7 ± 0,1
290/600	227,3 ± 0,2	229,3 ± 0,3	261,8 ± 0,3	261,4 ± 0,0
310/300	227,7 ± 0,1	229,6 ± 0,2	261,7 ± 0,1	261,2 ± 0,2
310/420	228,4 ± 0,4	230,3 ± 0,3	261,6 ± 0,2	261,1 ± 0,2
310/600	228,7 ± 0,1	230,7 ± 0,1	261,4 ± 0,1	261,6 ± 0,1
350/300	229,1 ± 0,2	-	259,9 ± 0,5	-
350/420	228,7 ± 0,8	-	259,8 ± 0,3	-
350/600	228,3 ± 0,0	-	259,4 ± 0,1	-

Z hodnot zanesených v tab. 3.7 až tab. 3.10 je patrné, že vliv teploty, času a vlhkosti při přípravě degradovaného materiálu se při vyhodnocování DSC termogramů na hodnotách změny entalpie a teplotních píků výrazně neprojevil (výjimkou je změna teploty tání, která u vzorku degradovaného při teplotě 350 °C vykazuje klesající tendenci).

3.5 Studium termické degradace metodou stanovení OIT

Vzhledem ke skutečnosti, že metoda DSC, resp. hodnoty fázových přeměn ve fázi chlazení a ohřevu zkoumaných vzorků nedosahují výrazných změn v závislosti na použitých podmínkách degradace (výjimkou je změna teploty tání, která se však projevuje až při vyšších teplotách degradace), bylo nad rámec zadání diplomové práce přistoupeno k ověření možnosti studia termické degradace polyamidu metodou stanovení indukční doby oxidace (OIT) izometrickou metodou (isothermal oxidation induction time). Pro tuto metodu měření bylo využito zařízení DSC 1/700 firmy Mettler Toledo použité při DSC analýze, tentokrát i s využitím možnosti změny plynné atmosféry (měření se provádí v atmosféře kyslíku).

Pomocí metody OIT je určována oxidační stabilita polymerních materiálů, kdy se hodnotí indukční doba oxidace, při které dojde k exotermní reakci, tedy k poklesu dodávaného tepelného příkonu do vzorku vlivem oxidačního rozkladu za zvýšené

konstantní teploty a atmosférického tlaku. V praxi lze využít ještě druhou metodu tzv. dynamickou OIT, kdy se sleduje teplota, při které dojde k poklesu dodávaného příkonu.

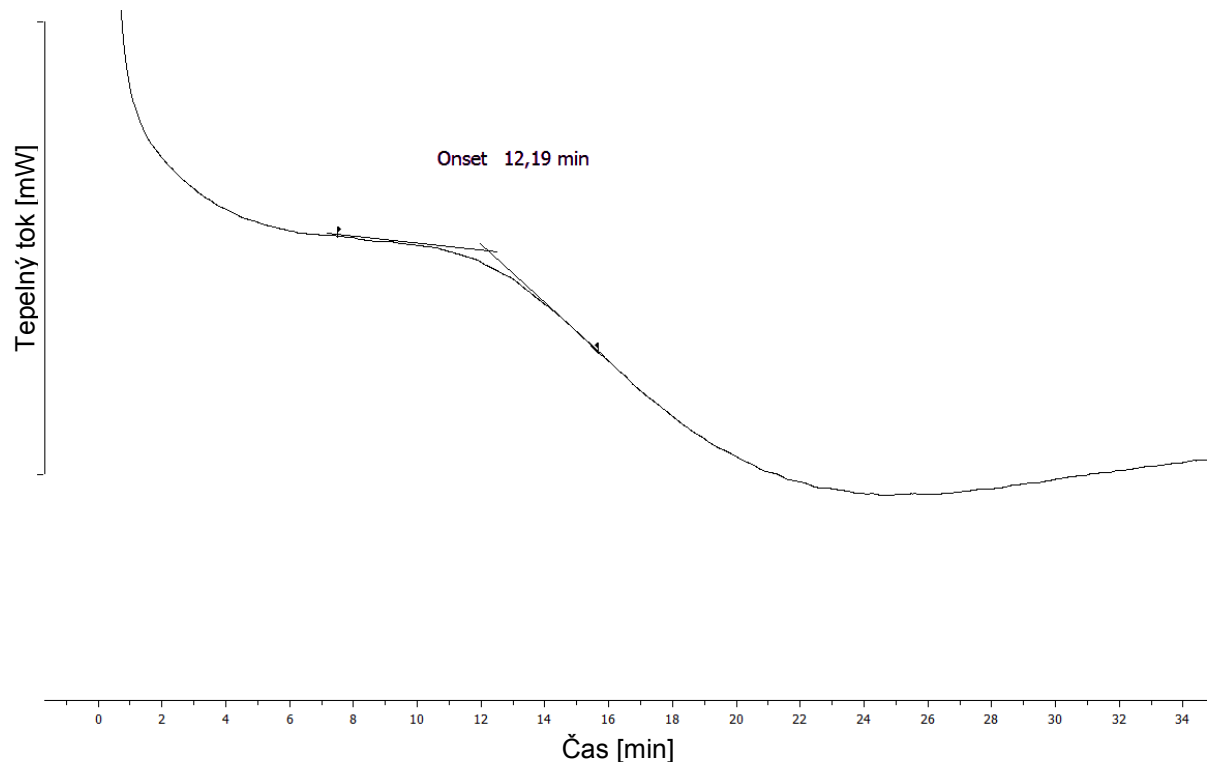
Vzorky pro tuto metodu byly připravovány obdobným způsobem jako pro DSC analýzu, přičemž velikost navážky vzorků byla $(22 \pm 0,3)$ mg a měřicí pánvička se neuzavřela víčkem, ale ponechala se otevřená.

Měření bylo provedeno dle předpisu ČSN EN ISO 11357-6. Po vložení vzorku v hliníkové pánvičce byl do kalorimetrické cely přístroje DSC vpuštěn inertní plyn (dusík), který se nechal proudit v měřicí cele po dobu 5 minut. Tato první fáze byla provedena z důvodu předčištění měřicí cely a k zajištění obklopení vzorku inertní atmosférou, aby v průběhu následného ohřevu nezačal předčasně oxidovat vlivem kyslíku přítomného v okolní atmosféře. V druhé fázi teplotního programu (viz tab. 3.11) byl zahájen ohřev z teploty 25 °C na teplotu 180 °C. Ohřev probíhal konstantní rychlostí 20 °C/min až do okamžiku dosažení požadované teploty měření OIT. Ve třetí fázi se vzorek nechal při teplotě 180 °C temperovat po dobu tři minut. V poslední čtvrté fázi se proplachovací plyn (dusík) přepnul na kyslík, při stejné rychlosti průtoku. Během měření se zaznamenával tepelný tok v závislosti na čase.

Tab. 3.11: Průběh teplotního programu pro stanovení OIT

Teplotní program a podmínky měření OIT	
Plynná atmosféra	Dusík
	Kyslík
Průtok plynu	50 [ml/min]
Rychlost ohřevu	20 [°C/min]
Počáteční teplota	25 [°C]
Teplota měření	180 [°C]

Vyhodnocování OIT bylo provedeno ze čtvrté fáze teplotního programu, tedy z té části měřené křivky, kdy byl zkoumaný vzorek vystavován teplotě 170 °C a atmosféře kyslíku. Pomocí průsečíku tečen přímé a klesající části křivky OIT (viz obr. 3.11) byl určen čas, kdy dojde k exotermní reakci a poklesu tepelného příkonu vlivem oxidace materiálu vzorku. Předpokladem je, že u více zdegradovaného materiálu dojde k poklesu tepelného příkonu dříve.



Obr. 3.11: Způsob stanovení OIT z časového záznamu změny tepelného toku

4 DISKUSE VÝSLEDKŮ

V této kapitole je diskutována možnost ověření termické, případně hydrolytické degradace polyamidu stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR), metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a stanovením indukční doby oxidace (OIT).

4.1 Diskuse výsledků ověření degradačního procesu měřením MVR

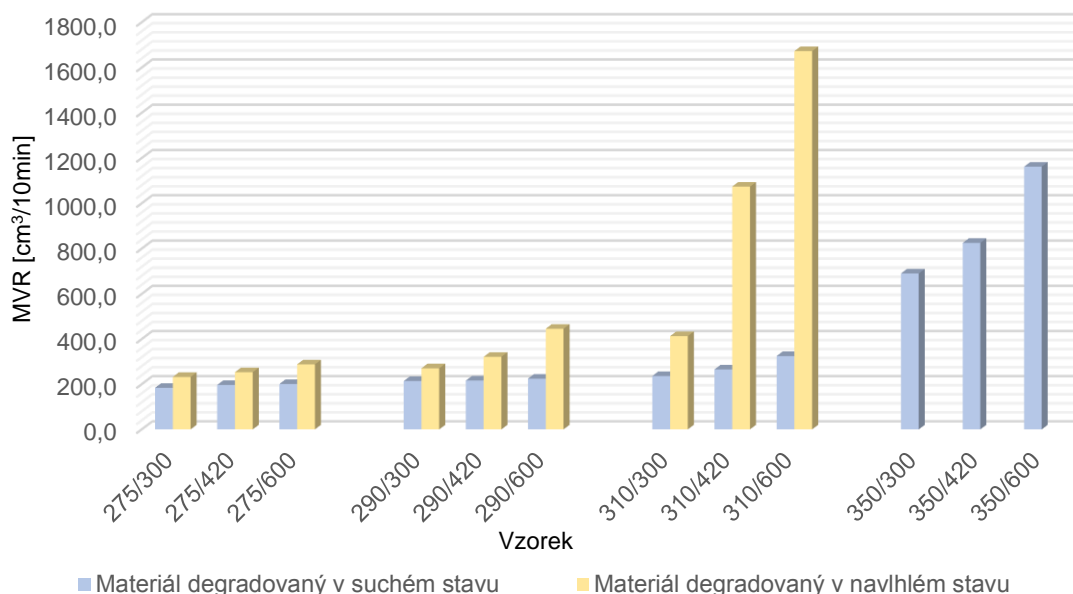
Hodnoty MVR zdegradovaných vzorků polyamidu v suchém a navlhém stavu v závislosti na teplotě a časovém zatížení jsou pro PA 6 Schulamid 6 MV 13F znázorněny na obr. 3.12 a pro PA 66 Technyl A 218 black 21N na obr. 3.13. Grafické provedení pomocí sloupcových grafů, kde jsou hodnoty seřazeny stejně jako v tabulce 3.5, se jeví jako nejpřehlednější pro znázornění vzrůstající tendence indexu toku taveniny, zapříčiněného vlivem degradačních procesů na použitém materiálu vzorků.

Z naměřených hodnot MVR lze pro oba zkoumané materiály konstatovat, že zvyšováním jejich teploty a časového zatížení dochází k termické degradaci materiálu. V případě nevysušeného polyamidu navíc také k hydrolytickému rozkladu (vlivem obsahu vlhkosti). Tyto degradační procesy mají za následek štěpení a zkracování makromolekulárních řetězců, jejichž důsledkem je zvyšování objemového indexu toku taveniny.

Z experimentálního měření MVR, který je úzce spjat s molekulovou hmotností, je zřejmé, že při zpracování materiálu (např. vstřikováním nebo vytlačováním) je více než důležité dbát přípravných operací, spojených s jeho sušením. V opačném případě dojde k negativnímu ovlivnění strukturních, fyzikálních i vzhledových vlastností materiálu. Například teplotní oblast zpracování pro PA 6 Schulamid 6 MV 13F je v rozmezí teplot (250 ÷ 270) °C a pro PA 66 Technyl A 218 black 21N v teplotním rozmezí (260 ÷ 290) °C. Z výsledků měření indexu toku taveniny na obou vzorcích polyamidu (viz tab. 3.5), které byly v předchozí fázi záměrně vystaveny teplotě 275 °C (odpovídající zpracovatelské teplotě) po dobu 300 s v suchém i navlhém stavu je patrné, že při jejich následném roztavení bude vzorek „degradovaný“ v navlhém stavu vykazovat výrazně vyšší tekutost – v případě PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) ca. o 26 % a v případě PA 66 (Technyl A 218 black 21N) dokonce až ca. o 111 %.

Experimentální měření jednoznačně prokázalo, že metodou stanovení MVR je možné sledovat vývoj molekulární struktury polyamidů v důsledku degradačních procesů.

Schulamid 6 MV 13F (PA 6)

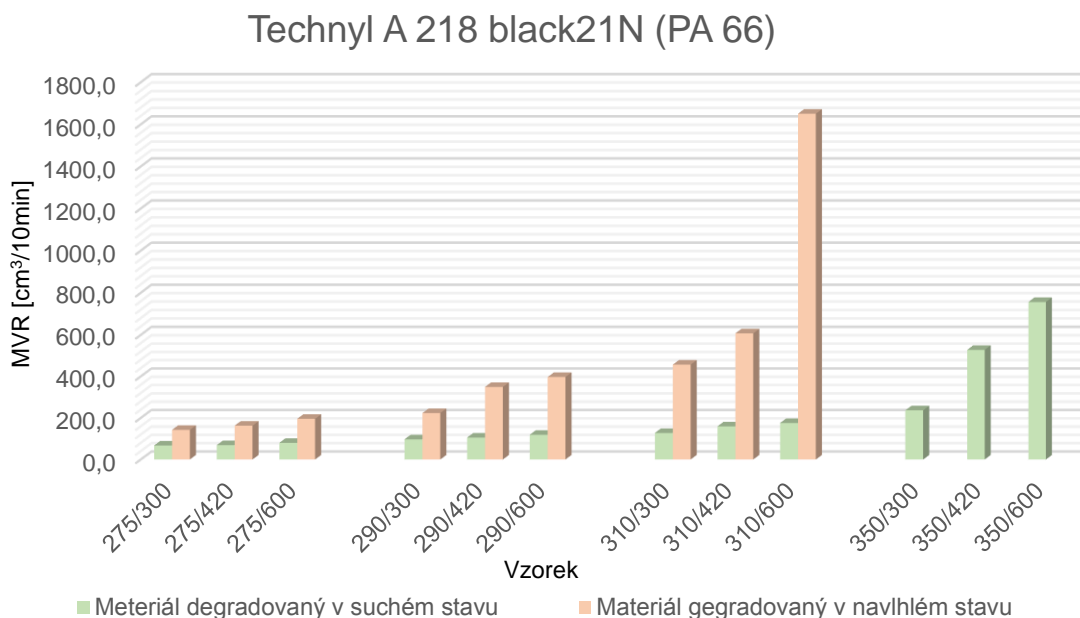


Obr. 3.12: Porovnání MVR materiálu Schulamid 6 MV 13F degradovaného v suchém a navlhém stavu

U materiálu Schulamid PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) degradovaného v navlhém stavu se projev hydrolyzy začal projevovat již při teplotě 275 °C, avšak k výrazné skokové změně MVR dochází zejména při degradačních podmínkách 310/420, kdy se hodnota MVR u materiálu degradovaného v navlhém stavu zvýšila o 363 % oproti materiálu degradovaného za podmínek 275/300. Při podmínkách degradace 310/600 dosahuje tento rozdíl hodnoty 621 %, nikoliv však v suchém stavu, kdy hodnota změny MVR je „pouze“ 77 %. Při degradaci materiálu v suchém stavu se vliv termické degradace začíná výrazněji projevovat až od teploty 290 °C, kdy změna MVR mezi vzorky 290/300 a 275/300 je již 17 % a nadále má tendenci se zvyšovat (například mezi vzorky 350/300 a 275/300 v suchém stavu je rozdíl MVR ca. 275 %). Obdobně tomu tak je i u vzorků v navlhém stavu, kde se ovšem degradace na hodnotách MVR začíná projevovat již při nižších teplotách.

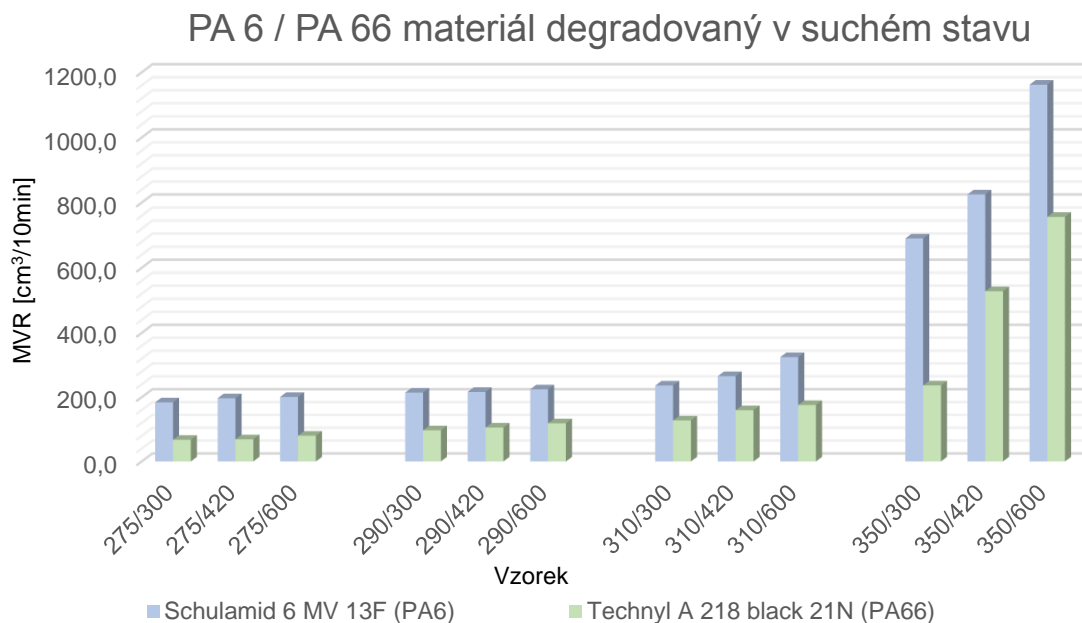
Polyamid PA 66 (Technyl A 218 black 21N) se dle očekávání chová obdobně jako PA 6 (Schulamid 6 MV 13F). I u něj se vliv hydrolyzy a termické degradace začíná výrazně projevovat již od teploty 290 °C. Největší skoková změna MVR v důsledku hydrolytického rozkladu polyamidu nastává při porovnání vzorku 310/600 se vzorkem 275/300, kdy se hodnota MVR změní až o 1058,3 %. Při porovnání vzorků degradovaných v suchém a navlhém stavu, za stejných podmínek 310/600, se hodnoty MVR liší o 839 %. Při nejnižším stupni degradace 275/300 je tato změna hodnoty MVR „pouze“ 111 %. PA 66 (Technyl A 218 black 21N) má zvyšující se tendenci hodnot MVR u materiálu degradovaného v suchém i navlhém stavu výraznější i za nižších teplot, kde

k nárůstu MVR nedochází významněji pouze zvýšením teploty, ale i prodloužením doby degradace při dané teplotě, kdy se hodnota MVR zvyšuje již více jak o 10 %. Při degradaci v suchém stavu je opět změna MVR nižší, než ve stavu navlhčném. Značné změny se začnou projevovat až u vzorků degradovaných při teplotách 310 °C a 350 °C (viz obr. 3.13).



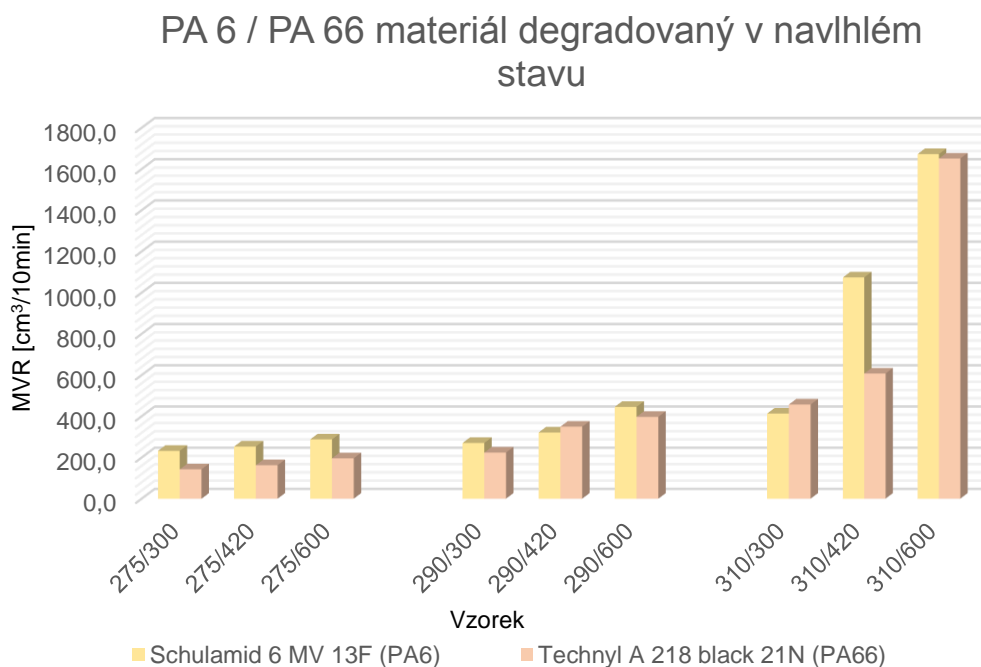
Obr. 3.13: Porovnání MVR materiálu Technyl A 218 black 21N degradovaného v suchém a navlhčném stavu

Na grafickém znázornění v obr. 3.14 a obr. 3.15 jsou vzájemně porovnávány hodnoty MVR pro oba materiály, degradované buď v suchém nebo v navlhčném stavu. Z obrázků lze vidět, že tekutost obou materiálů se celkově výrazně liší, neboť je daná jejich chemickým složením a molekulovou hmotností, přičemž PA 6 je dle očekávání výrazně tekutější. Při porovnání vzorků z nejméně degradovaného materiálu za podmínek 275/300 je tekutost PA 6 téměř 3 krát vyšší než u PA 66. I když z grafického znázornění výsledků by se mohlo zdát, že na degradaci PA 6 má teplota a čas větší vliv, je z výsledků patrný opak, kdy průměrně s každým zvýšením teploty je nárůst tekutosti u PA 66 až dvakrát větší než je tomu u PA 6. Z toho vyplývá, že materiál Schulamid 6 MV 13 F (PA 6) by měl být více teplotně stabilnější než Technyl A 218 black 21N (PA 66), což může být zapříčiněno menším obsahem zbytkové vlhkosti (viz tab. 3.2) nebo například vyšším obsahem teplotně stabilizačních přísad.



Obr. 3.14: Porovnání MVR materiálů Schulamid 6 MV 13F a Technyl A 218 black 21N degradovaných v suchém stavu

I u vzorků z materiálu degradovaného v navlhém stavu se z procentuálního nárůstu hodnoty MVR (viz tab. 3.5) zdá, že PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) je při teplotě degradace 310°C stabilnější oproti PA 66, to ale může být zapříčiněno menším obsahem vlhkosti (viz tab. 3.2).



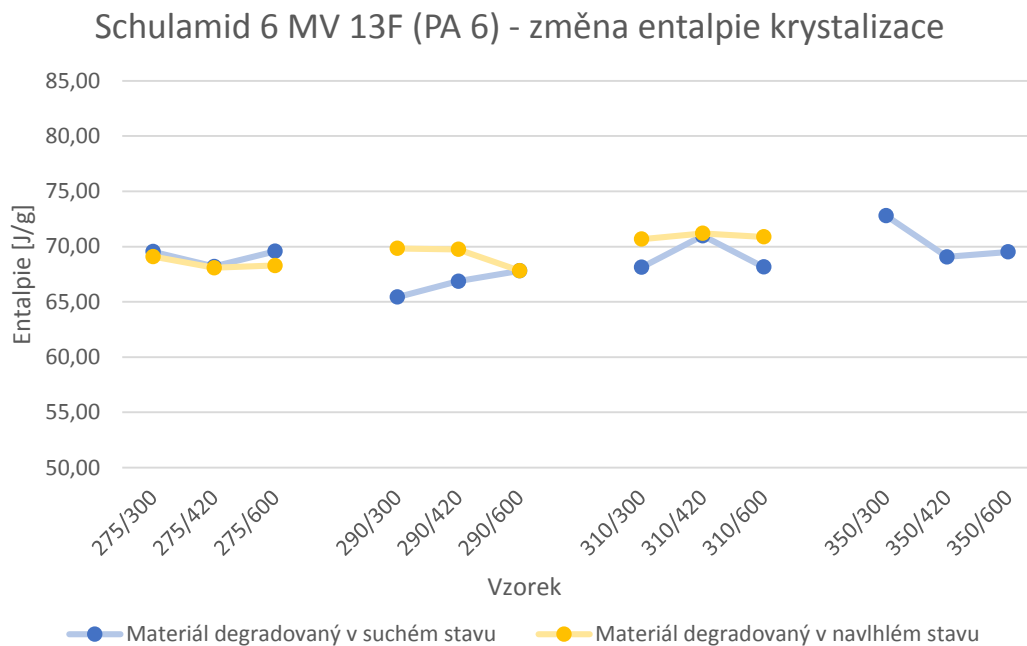
Obr. 3.15: Porovnání MVR materiálů Schulamid 6 MV 13F a Technyl A 218 black 21N degradovaných v navlhém stavu

4.2 Diskuse výsledků studia termické degradace metodou DSC

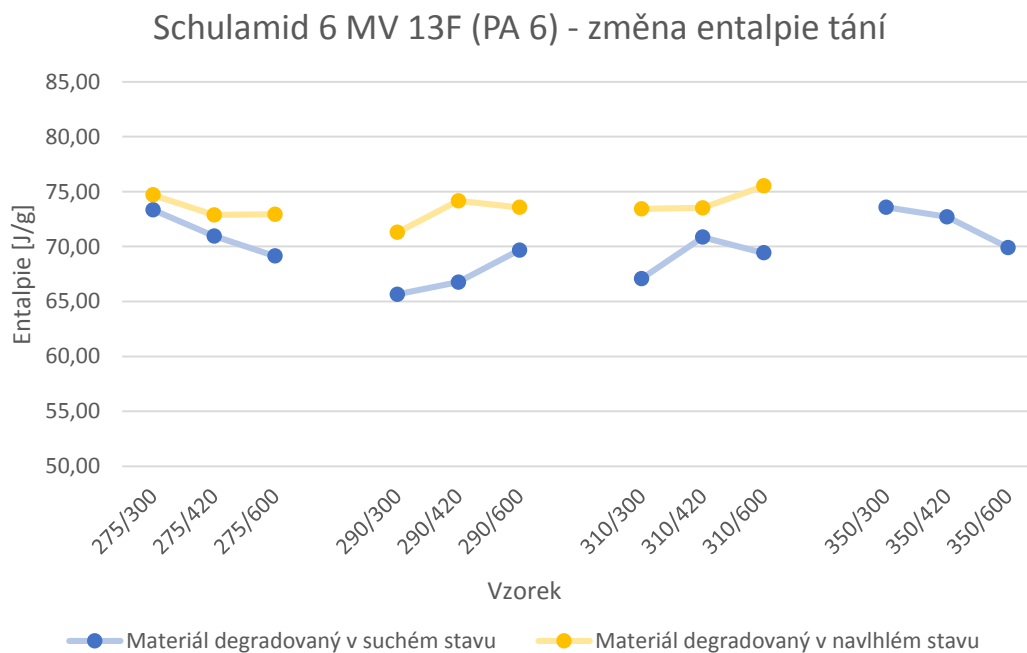
V rámci studia termické degradace polyamidů metodou DSC byly na připravených vzorcích (zdegradovaných v závislosti na zbytkové vlhkosti materiálu, teplotě a času) hodnoceny fázové přeměny tání (z druhé fáze ohřevu) a krystalizace. Sledována byla krystalizační schopnost taveniny zdegradovaného materiálu prostřednictvím změny entalpie krystalizace (ΔH_c) a teploty krystalizace ($T_{p,c}$). Dále také změna entalpie tání (ΔH_m), jejíž hodnota je přímo úměrná stupni krystalizace a teplota tání ($T_{p,m}$), která úzce souvisí s molekulovou hmotností polymeru.

Grafická znázornění změn entalpie tání (ΔH_m) i krystalizace (ΔH_c) a teploty tání ($T_{p,m}$) i krystalizace ($T_{p,c}$) jsou v závislosti na podmínkách degradace obou typů polyamidů zdegradovaných v suchém nebo v navlhém stavu uvedeny na obr. 3.16 až obr. 3.23.

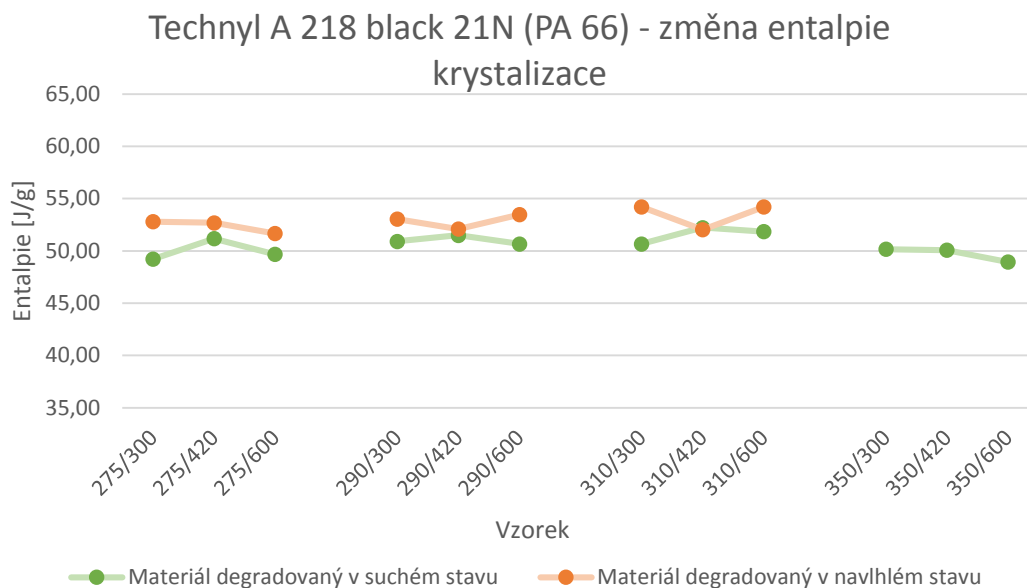
Z naměřených termických vlastností, viz tab. 3.7 až tab. 3.10, resp. z obr. 3.16 až obr. 3.23 je patrné, že v případě změn entalpie krystalizace (ΔH_c) a tání (ΔH_m) se ani u jednoho zkoumaného polyamidu neprokázaly změny spojené s průběhem krystalizace taveniny, resp. se změnou obsahu krystalického podílu zdegradovaného materiálu. Vzhledem k rozptylu naměřených hodnot entalpie krystalizace (ΔH_c) a entalpie tání (ΔH_m), vyjádřeného směrodatnou odchylkou lze konstatovat, že hodnoty změny entalpických přeměn materiálu zdegradovaného v suchém i v navhlém stavu v závislosti na teplotě a časovém zatížení jsou totožné, neboť velikost jejich rozdílu nepřesahuje hodnotu 5 %, viz obr. 3.16 až obr. 3.19. Z hlediska praktických zkušeností a s ohledem na metodické faktory, ovlivňující přesnost měření, je tato hodnota pod hranicí statistické významnosti. Rovněž hodnoty změny entalpie krystalizace (ΔH_c) mezi materiály zdegradované v suchém a navhlém stavu jsou totožné (viz obr. 3.16 a obr. 3.18). Naopak změny entalpie tání (ΔH_m) vykazují drobné nuance mezi materiálem zdegradovaným v suchém a navhlém stavu (viz obr. 3.17 a obr. 3.19). Materiál zdegradovaný v navhlém stavu vykazuje v řadě případů (v závislosti na teplotě a časovém zatížení při degradaci) zvýšené hodnoty změn entalpie tání (ΔH_m), jejichž rozdíl se v nejkritičtějším případě přibližuje k hranici statistické významnosti 10 %



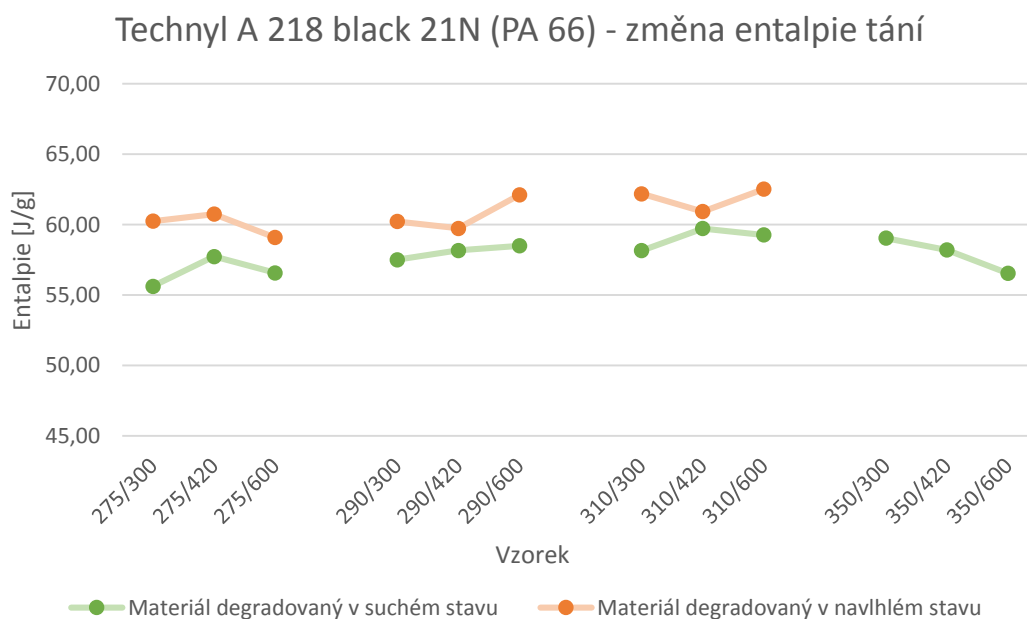
Obr. 3.16: Porovnání změny entalpie krystalizace u degradovaných vzorků materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



Obr. 3.17: Porovnání změny entalpie tání u degradovaných vzorků materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



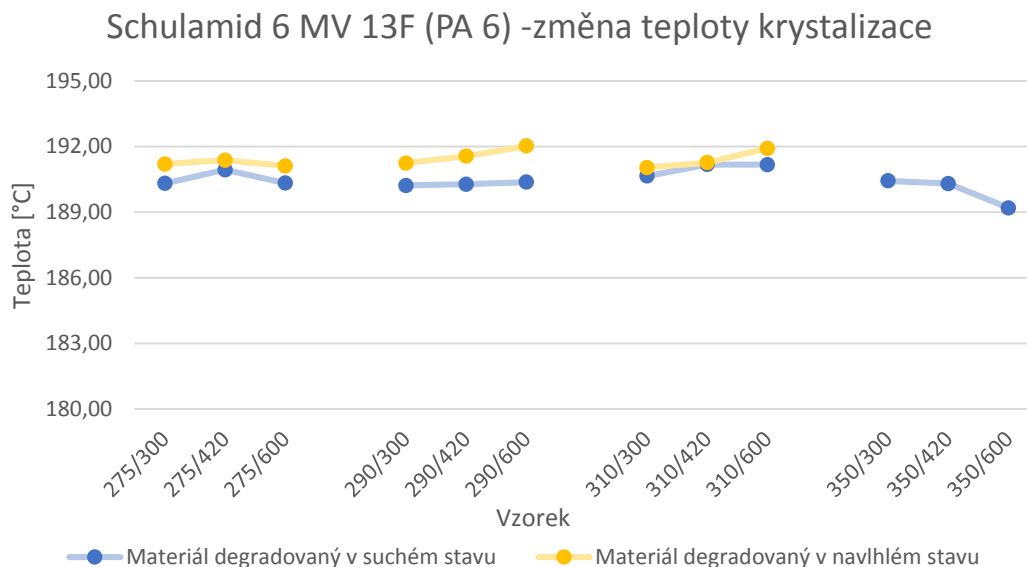
Obr. 3.18: Porovnání změny entalpie krystalizace u degradovaných vzorků materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)



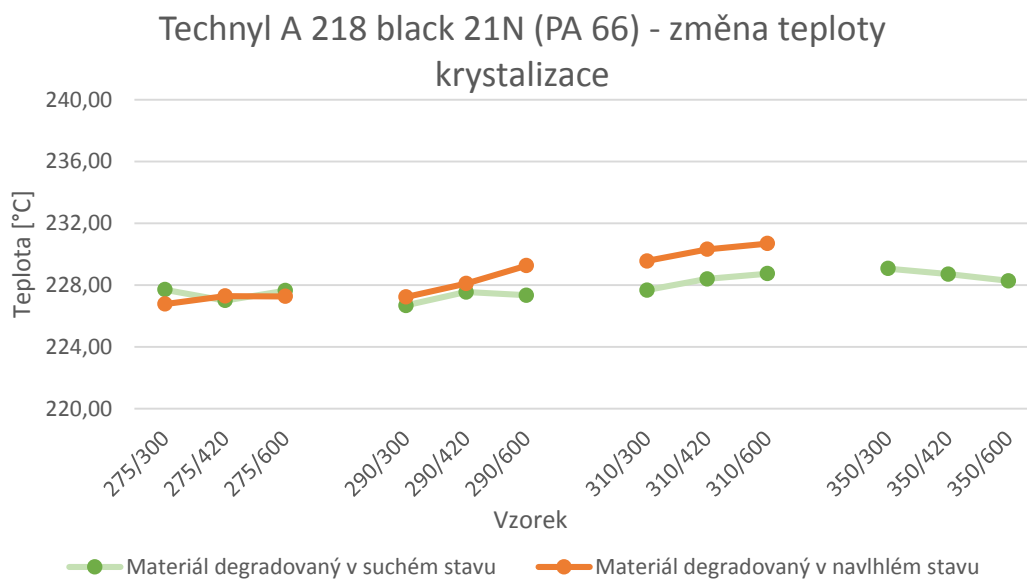
Obr. 3.19: Porovnání změny entalpie tání u degradovaných vzorků materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)

Z naměřených hodnot teploty krystalizace ($T_{p,c}$) lze konstatovat, že všechny zkoumané vzorky pro oba dva typy polyamidů, lišící se mezi sebou stupněm degradace, krystalizují při stejné teplotě (pro PA 6 Schulamid při teplotě ca. 190 °C a pro PA 66 Technyl při teplotě ca. 228 °C), viz obr. 3.20 a obr. 3.21. Z výsledku hodnot změny entalpie krystalizace a teploty krystalizace lze říci, že všechny zdegradované vzorky vykazují stejnou fázovou přeměnu v oblasti krystalizace, resp., že tato přeměna není

ovlivněna změnou molekulové struktury, která byla potvrzena měřením objemového indexu toku taveniny (MVR), viz kap. 4.1.



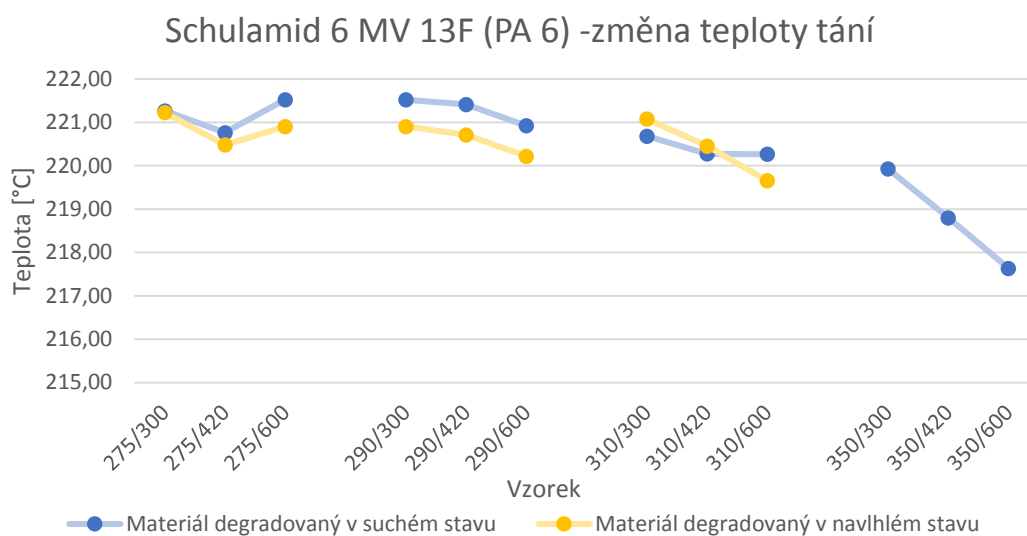
Obr. 3.20: Porovnání změny teploty krystalizace u degradovaných vzorků materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



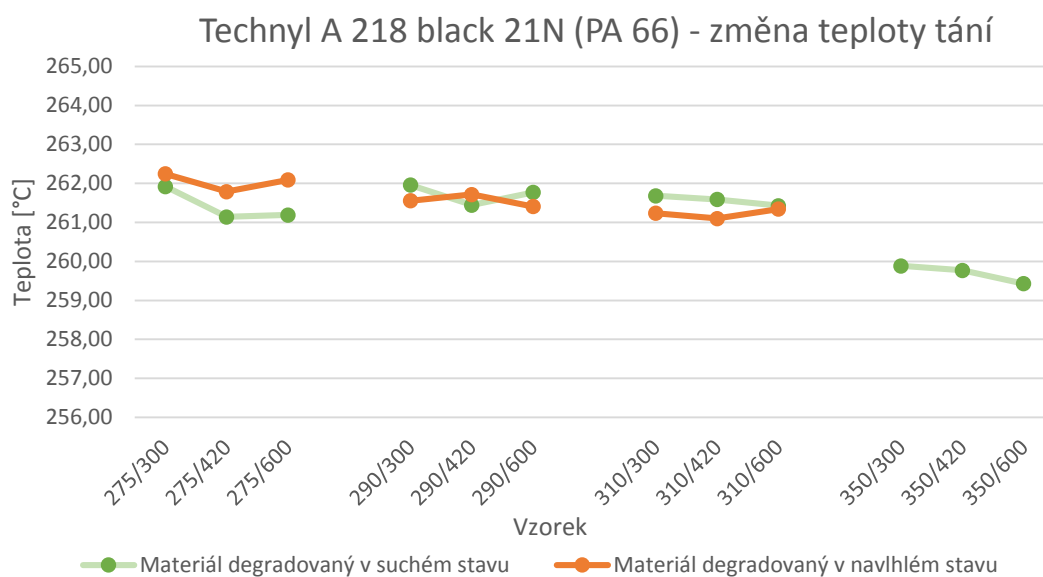
Obr. 3.21: Porovnání změny teploty krystalizace u degradovaných vzorků materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)

Na základě teoretických poznatků byl předpoklad, že degradace materiálu, resp. štěpení makromolekulárních řetězců bude možné identifikovat poklesem teploty tání ($T_{p,m}$). Z výsledků experimentálního výzkumu lze konstatovat, že pokles teploty taveniny byl u obou studovaných materiálů zaznamenán až při teplotě degradace 350 °C. Změna teploty tání u vzorku PA 6 (Schulamid 6 MV 13 F) s nejvyšším stupněm degradace (350/600 v suchém stavu) představovala změnu o téměř 4 °C a u materiálu PA 66 (Technyl A 218 black 21N) ca. o 3 °C, viz obr. 3.22 a obr. 3.23, resp. obr. 3.24 a obr. 3.25.

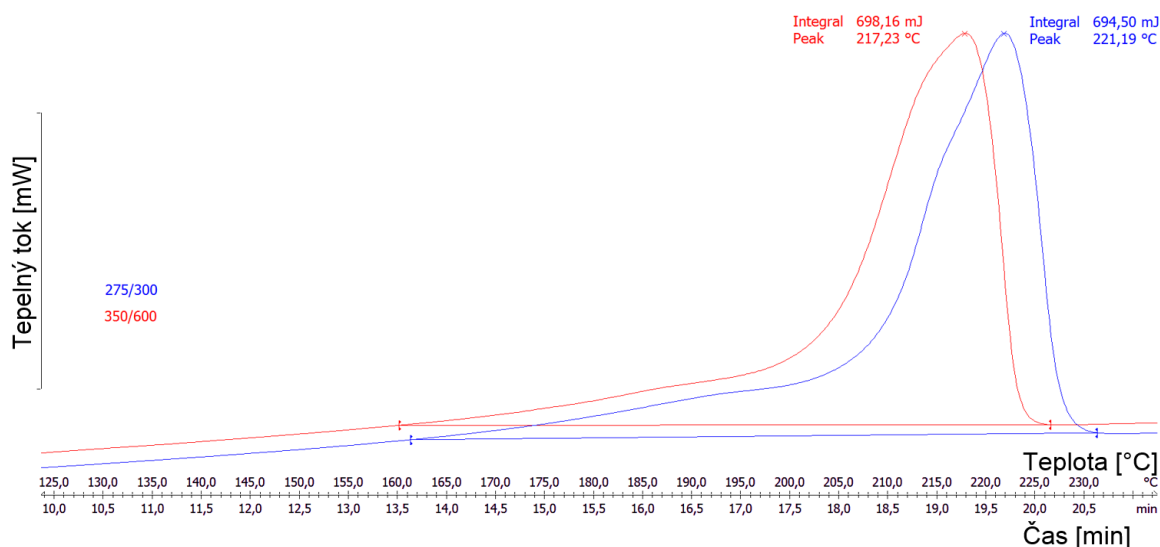
V celkovém měřítku teploty tání by se mohlo zdát, že jde o nevýraznou změnu v řádech jednotek procent, ovšem z praktických zkušeností je známo, že při opakovaném měření teploty tání na stejné šarži materiálu se hodnoty zpravidla neliší více jak o 1 °C. Tuto skutečnost ostatně potvrzují i zjištěné směrodatné odchylky teploty tání u studovaných vzorků. Pro každou šarži materiálu, danou stupněm degradace, byly měřeny dva vzorky, kdy směrodatná odchylka nepřesáhla 0,8 °C a naopak v řadě případů byla ještě mnohem menší. Lze tedy říci, že i takováto zdánlivě malá změna je následkem zkracování a štěpení makromolekulárních řetězců vlivem degradačních procesů, které v materiálu proběhly (ověřeno stanovením MVR).



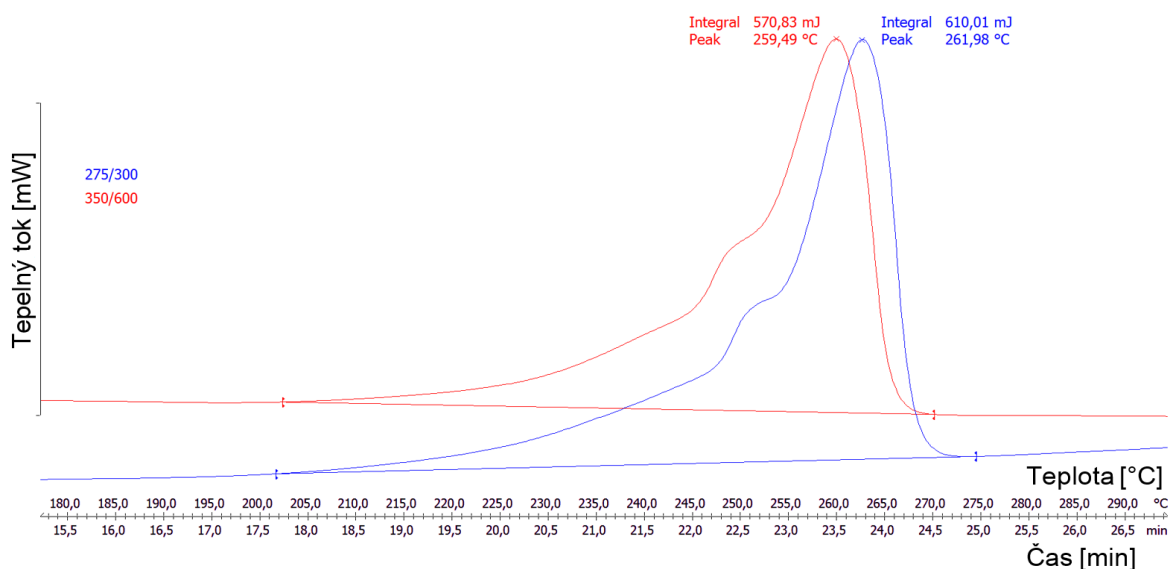
Obr. 3.22: Porovnání změny teploty tání degradovaných vzorků materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



Obr. 3.23: Porovnání změny teploty tání u degradovaných vzorků materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)

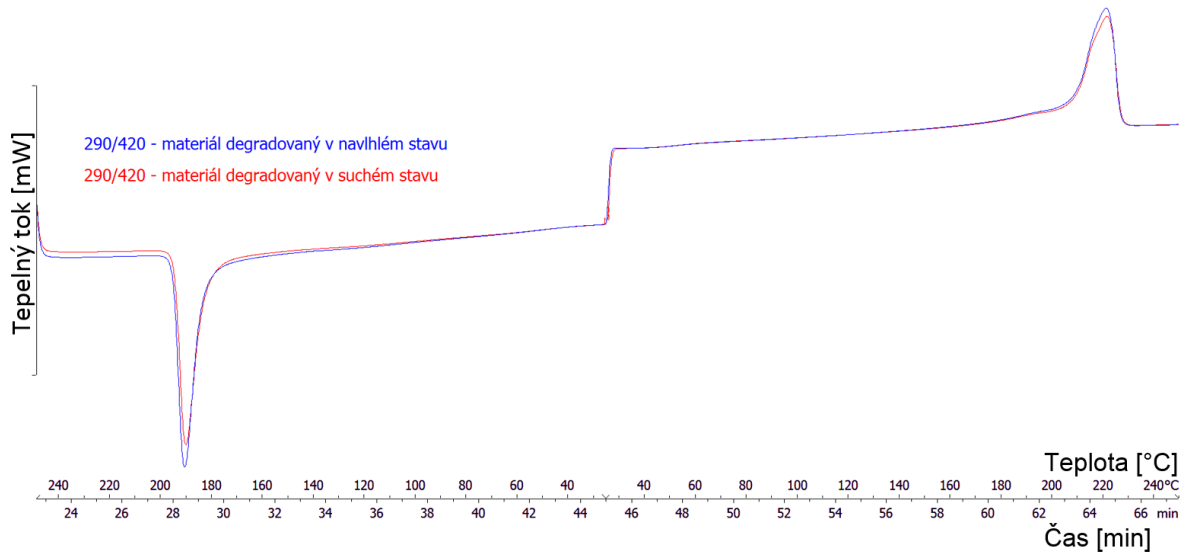


Obr. 3.24: Porovnání změny teploty tání u degradovaných vzorků 275/300 a 350/600 (v suchém stavu) materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)

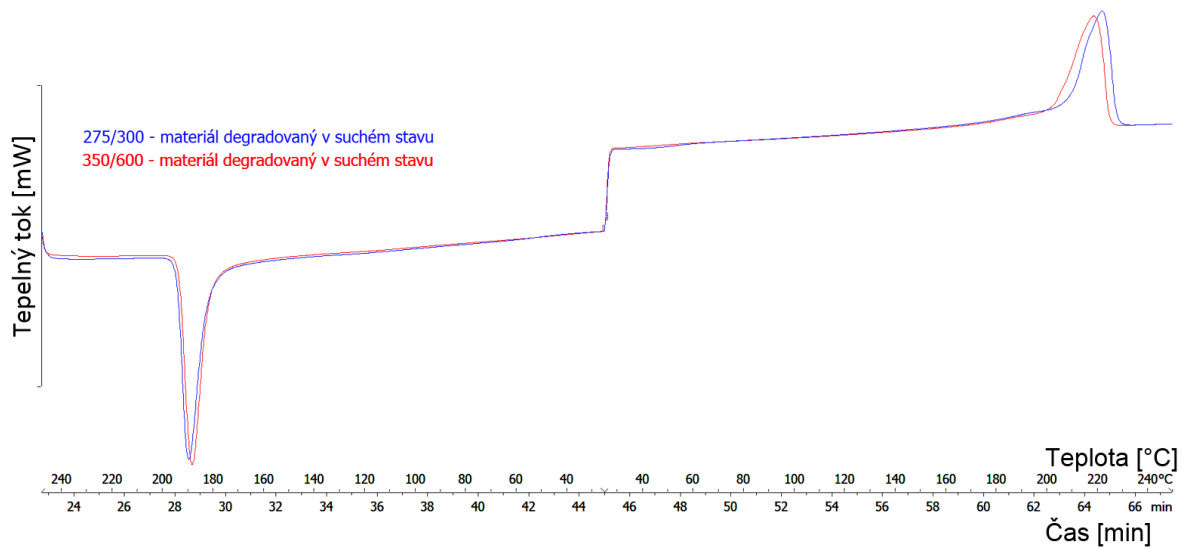


Obr. 3.25: Porovnání změny teploty tání u degradovaných vzorků 275/300 a 350/600 (v suchém stavu) materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)

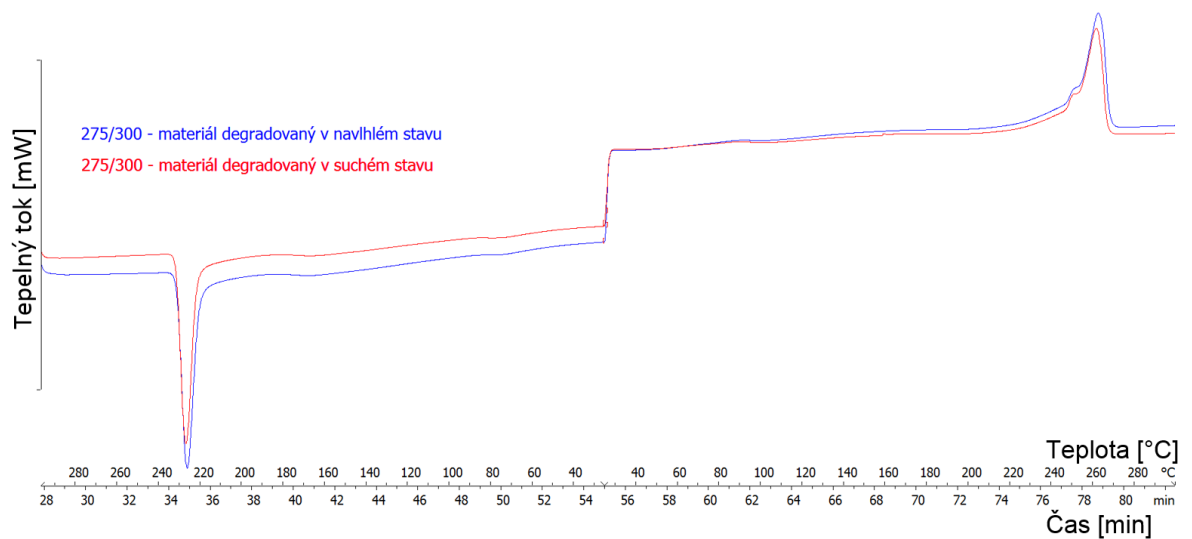
V rámci porovnání změny tvaru termogramů DSC, byly pro ukázkou vybrány vzorky, mezi kterými byly z naměřených hodnot zjištěny největší procentuální rozdíly změny entalpie tání (ΔH_m) a teploty tání ($T_{p,m}$). Největší změna entalpie tání byla u obou polyamidů mezi materiálem degradovaným v suchém a navlhém stavu. U PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) mezi vzorky 275/300 (viz obr. 3.26) a u PA 66 (Technyl A 218 black 21N) mezi vzorky 290/420 (viz obr. 28). Největší změna teploty tání byla u obou polyamidů mezi vzorky 275/300 a 350/600 (viz obr. 27 a obr. 29) z materiálu degradovaného v suchém stavu. Při porovnávání nelze brát v úvahu snížení či zvýšení polohy křivky termogramu a snížení či zvýšení píků reakcí v ose tepelného toku vůči ostatním, neboť to je dáno velikostí stykové plochy vzorku v měřící pánvičce a případně hmotností navážky vzorku.



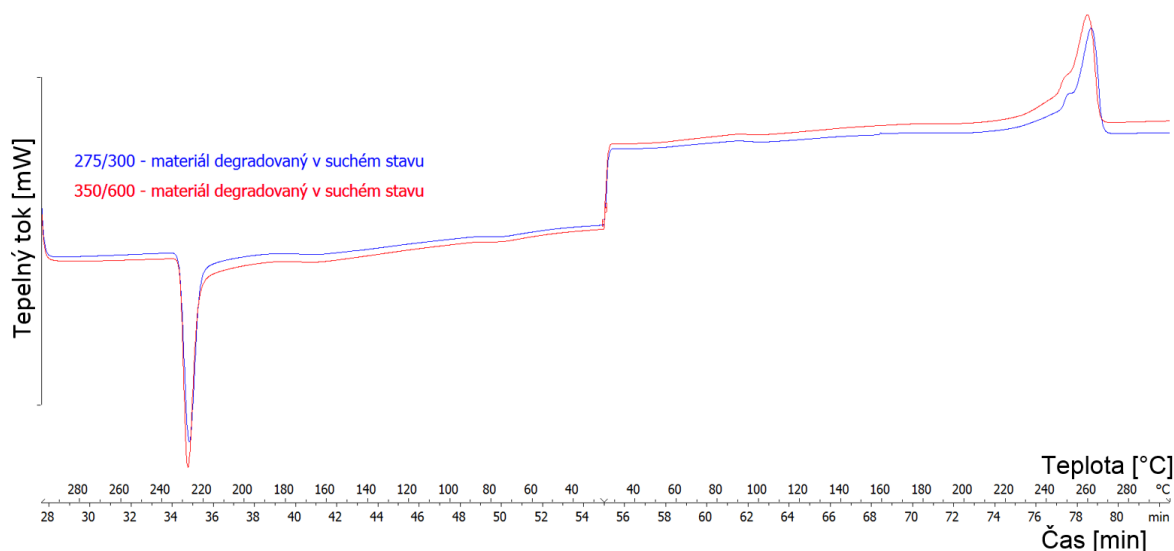
Obr. 3. 26 Porovnání tvaru termogramů materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



Obr. 3. 27 Porovnání tvaru termogramů materiálu Schulamid 6 MV 13F (PA 6)



Obr. 28 Porovnání tvaru termogramů materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)



Obr. 3. 29 Porovnání tvaru termogramů materiálu Technyl A 218 black 21N (PA 66)

Z grafických znázornění na obr. 3.26 až obr. 29 nejsou vidět žádné změny tvaru křivky termogramu, které by poukazovaly na termickou či hydrolytickou degradaci materiálu vlivem zvyšování teploty a časového namáhání nebo hydrolyzy.

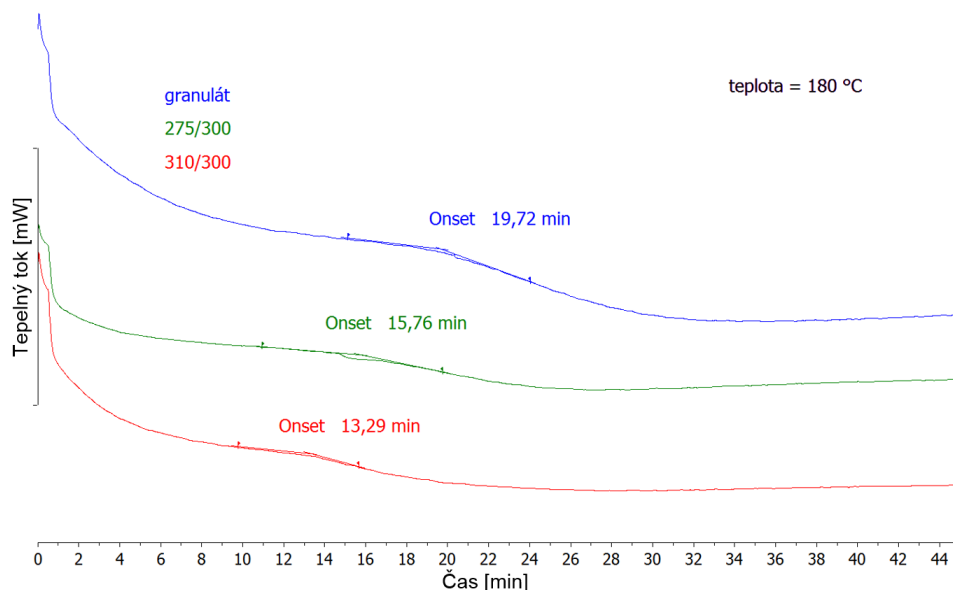
4.3 Diskuse výsledků měření oxidační stability metodou stanovení OIT

Vzhledem ke skutečnosti, že metoda DSC, resp. hodnoty fázových přeměn ve fázi chlazení a ohřevu zkoumaných vzorků nedosahují výrazných změn v závislosti na použitých podmínkách degradace, bylo v rámci možností experimentálního pracoviště přistoupeno k možnosti využití DSC kalorimetru pro stanovení oxidační stability degradovaných vzorků stanovením indukční doby oxidace (OIT). Lze totiž předpokládat, že polymery se sníženou molekulovou hmotností (v důsledku degradačních procesů) budou oxidovat v kratším čase. Indukční doba oxidace je u polyamidu měřena při nižší teplotě než je teplota taveniny, neboť na rychlost rozkladu má nepříznivý vliv přítomnost kyslíku v měřící cele DSC kalorimetru.

Pro experimentální měření indukční doby oxidace (měřené za izotermických podmínek 180 °C) byly použity degradované vzorky PA 66 (Technyl A 218 black 21N) s různým stupněm degradace, tj. vzorky degradované za podmínek 275/300 a 310/300 v suchém i navlhším stavu (tzn. teploty 270 °C a času 300 s, resp. teploty 310 °C a času 300 s). Získané výsledky byly porovnávány s indukční dobou oxidace stanovenou na granulátu daného typu polyamidu.

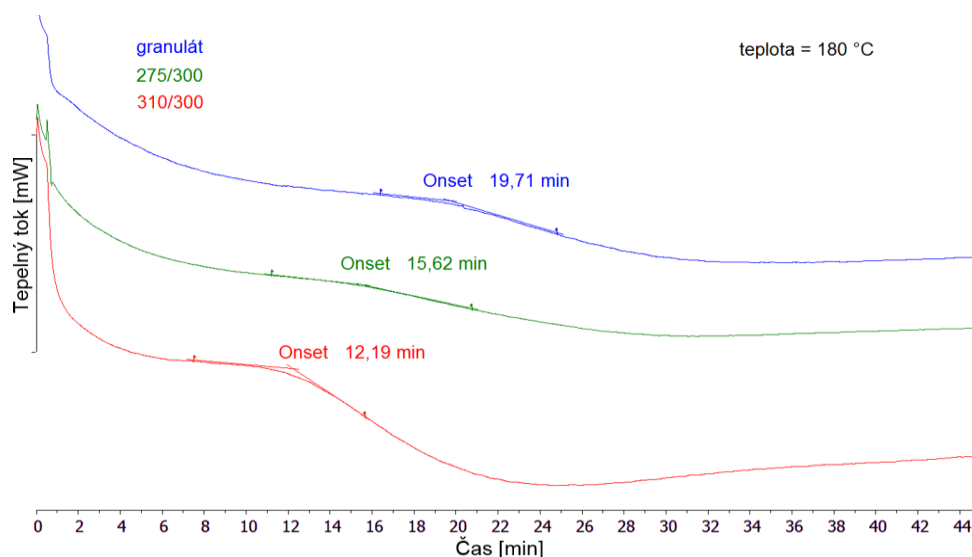
U vzorků polyamidu degradovaného v suchém stavu (viz obr. 3.30) je jasně patrné, že s rostoucí teplotou degradace dochází ke zkracování indukční doby oxidace.

Indukční doba oxidace se u vzorku 275/300 oproti granulátu zkrátila o 4,1 min a v případě vzorku 310/300 o 6,4 min.



Obr. 3.30: Indukční doba oxidace materiálu Technyl A 218 black 21 N materiálu degradovaného v suchém stavu

Vzorky z materiálu degradovaného v navlhčeném stavu (viz obr. 3.31) vykazují obdobné chování jako vzorky z materiálu degradovaného v suchém stavu, tzn. i u nich je zaznamenáno snižování indukční doby oxidace s rostoucí teplotou degradace. V tomto případě se čas v porovnání s granulátem zkrátil u vzorku 275/300 o 4,1 min a u vzorku 310/300 o 7,5 min.



Obr. 3.31: Indukční doba oxidace materiálu Technyl A 218 black 21 N degradovaného v navlhčeném stavu

Získané poznatky metodou stanovení indukční doby oxidace z měření OIT potvrzují vhodnost použití této metody pro studium procesu degradace materiálu.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo posouzení možnosti studia termické degradace polyamidu metodou DSC v závislosti na obsahu vlhkosti. Předmětem studia byly fázové přeměny tání a krystalizace, kde byly sledovány změny entalpie tání (ΔH_m), entalpie krystalizace (ΔH_c), teplota tání ($T_{p,m}$) a teplota krystalizace ($T_{p,c}$).

Pro experimentální měření byly vybrány dva typy komerčně dostupných polyamidů typu PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) a PA 66 (Technyl A 218 black 21N), které se vyznačují vyšší navlhavostí a byly tedy vhodné pro studium této problematiky.

Oba vybrané typy polyamidů byly následně degradovány v suchém i navlhém stavu v závislosti na teplotním a časovém zatížení, kdy byl zvyšován stupeň jejich degradace. K ověření účinku teploty a času na termickou degradaci, případně hydrolytický rozklad, bylo použito měření objemového indexu toku taveniny (MVR). Měření jednoznačně prokázalo zvyšující se stupeň degradace materiálu a potvrdilo, že metodou stanovení MVR lze sledovat vývoj molekulární struktury polyamidů v důsledku degradačních procesů, které mají za následek štěpení a zkracování makromolekulárních řetězců, jejichž důsledkem docházelo ke značnému zvyšování objemového indexu toku taveniny (MVR).

Metoda diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) neprokázala změnou entalpie krystalizace (ΔH_c) a entalpie tání (ΔH_m) ani u jednoho zkoumaného polyamidu degradovaného v suchém či navlhém stavu žádné ovlivnění průběhu či schopnosti krystalizace. Největší rozdíly hodnot entalpií nepřesáhly 5 % a z hlediska praktických zkušeností i v rámci statistické odchylky se nedají považovat za významné. To lze konstatovat i z hodnot teploty krystalizace ($T_{p,c}$), které také nedosahovaly významných změn. Jisté odchylky při vzájemném porovnání materiálu degradovaného v suchém a navlhém stavu vykazovala pouze entalpie tání (ΔH_m), kdy u vzorků z materiálu degradovaného v navlhém stavu byla v řadě případů zjištěna zvýšená hodnota změny entalpie tání (ΔH_m). Nejvíce se zvyšující stupeň degradace projevil na poklesu teploty tání ($T_{p,m}$), kdy v porovnání nejmírnějších a nejnáročnějších podmínek degradace (275/300 a 350/600) dosahovala změna hodnot teploty tání ($T_{p,m}$) u PA 6 (Schulamid 6 MV 13F) degradovaného v suchém stavu téměř 3 °C, resp. téměř 4 °C pro PA 66 (Technyl A 218 black 21N), což lze z praktických zkušeností považovat za výraznou změnu. Ovšem v celkovém měřítku se metoda DSC nejeví jako příliš vhodná pro studium termické, případně hydrolytické degradace polyamidu. Pro potvrzení zjištěných tendencí změny entalpie tání (ΔH_m) a teploty tání (T_m) by bylo v rámci statistické významnosti třeba dalších měření. Uvedené nuance se navíc projevují jednoznačně až při výrazně vyšším stupni degradace, na rozdíl od metody stanovení indexu toku taveniny, pomocí něhož byly



zjištěny výrazné rozdíly v chování degradovaných polyamidů již při nižším stupni degradace.

Z důvodu ne zcela prokazatelných výsledků strukturní analýzy metodou DSC, ať už v rámci termické degradace nebo hydrolytického rozkladu, bylo nad rámec zadání diplomové práce využito stanovení indukční doby metodou OIT. U vybraných vzorků materiálu Technyl A 218 black 21N byl jasně prokázán vliv degradace materiálu, kdy s vyšším stupněm degradace indukční doba oxidace klesala. V případě materiálu degradovaného v suchém stavu došlo u vzorku 275/300, v porovnání s granulátem, u kterého byla naměřena indukční doba oxidace 19,71 min, ke zkrácení doby o 4,1 min a u vzorku 310/300 o 6,4 min. V případě materiálu degradovaného v navlhčeném stavu se hodnoty indukční doby oxidace zkrátily u vzorku 275/300 o 4,1 min a u vzorku 310/300 o 7,5 min.

Z těchto závěrečných poznatků lze usoudit, že pro studium termické degradace, případně hydrolytického rozkladu polyamidů, je nejvhodnější využít metodu stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR), případně stanovení indukční doby oxidace (OIT). Zatímco metodu stanovení OIT lze k prokázání degradace vzorků použít již při minimálním množství materiálu ca. (10 ÷ 20) mg, metodu stanovení MVR bude možné použít jen v případě, bude-li k dispozici alespoň 8 g materiálu (nebo více). V rámci studia degradačních procesů u polyamidů, ale i jiných polymerních materiálů, by bylo zajímavé se této problematice věnovat i nadále a využít například i jiných moderních metod termické analýzy, než je právě metoda DSC.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] EBEWELE, O. R. *Polymer Science and Technology*. University of Benin Nigeria, 2000. ISBN 0-0849-8939-9
- [2] LEDERER, J. *Polyamidy* [Online]. 2015 [cit. 16.3.2015]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/POLYAMIDY07022013.pdf>
- [3] HERMAN, F., BIKALES, M. N. a GAYLORD, G. N. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. 10: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. New York: John Wiley & Sons, inc., 1969.
- [4] Polyamide-6-Production. WIKIMEDIA COMMONS [online]. 2015 [cit. 15.3.2015]. Dostupné z: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyamide-6-Production_V.1.svg?uselang=cs
- [5] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Svitavy: SOU Svitavy, 2014. ISBN 978-80-88058-68-7
- [6] Polyamid-Gussteile mit dem Verfahren NylonMold. Forum für Rapid Technologie [online]. 2015 [cit. 25.3.2015]. Dostupné z: <https://www.rtejournal.de/ausgabe2/105/RedaktionRTe1117023540.08-3.jpg>
- [7] PA66. EC21 [online]. 2015 [cit. 25.3.2015] Dostupné z: https://www.google.cz/search?q=nylon+6+car+uses&espv=2&biw=1920&bih=955&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=CuFAVfjRGMvLygOwhoDoBQ&ved=0CAYQ_AUoAQ#tbm=isch&q=PA66
- [8] PIELICHOWSKI, K. a NJUGUNA, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2005. ISBN 1-85957-498-X
- [9] KOLEKTIV AUTORŮ a KROISOVÁ, D. *Moderní materiály*. Technická univerzita v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2
- [10] HAGEN, V. *Únava a stárnutí materiálu*. Vysoké učení technické v Brně, 1977. ISBN 55-570-77
- [11] GRASSIE, N. *Polymer degradation and stabilisation*. Cambridge university Press, 1985. ISBN 0-521-35797-7



- [12] YOUSIF, E. a HADDAD, R. *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene review*. [Online]. 2015 [cit. 27.3.2015] Dostupné z: <http://www.springerplus.com/content/2/1/398#B87>
- [13] GAJJAR, C. R. a KING, M. W. *Resorbable Fibre – Forming Polymers for Biotextile Applications*. Springer Cham Heidelberg New York Dordrecht, 2014. ISBN 978-3-319-08304-9
- [14] HARPER, C. A. *Modern plastics handbook*. New York: McGraw-Hill, 2000. ISBN 0-07-026714-6
- [15] VLASVELD, D. P. N., GROENEWOLD, J., BERSEE, H. E. N. a PICKEN, S.J. *Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties*. [Online]. 2015 [cit. 25.3.2015]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105015582>
- [16] Ultramid A3K. Campusplastics. [Online]. 2015 [cit. 26.3.2015]. Dostupné z: <http://www.campusplastics.com/campus/en/datasheet/Ultramid%C2%AE+A3K/BA SF/20/268755c6/SI?pos=0>
- [17] ISO 15512:2014(en). *Plastics – Determination of water content*. Geneva Switzerland: ISO Central Secretariat, 2014. 25 s. ICS 83 080 01
- [18] *Moisture analyzer Cook Book*. Ohaus Corporation [Online]. 2015 [cit. 27.3.2015]. Dostupné z: <http://www.techadv.com.au/literature/ohaus/userguides/ohaus-mb45-cookbook.pdf>
- [19] The halogen Moisture Analyzer. METTLER TOLEDO [online]. 2015 [cit. 25.3.2015]. Dostupné z: http://ca.mt.com/ca/en/home/microsites/moisture-check/Guide_analyse/meas_principal.html
- [20] KLOUŽKOVÁ, A., KLOUŽEK, J., ZEMENOVÁ P. a PABST, W. *Termická analýza*. [Online]. Praha: VŠCHT v Praze. 2012 [cit. 13.2.2015]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická%20analýza.pdf>
- [21] ŠTARCHA, P. a TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza*. [Online] Olomouc: UP v Olomouci. 2011 [cit. 15.2.2015]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf



- [22] PINKAS, J. a LOSOS, Z. *Úloha 8. Termická analýza*. [Online]. MU Brno. [cit. 13.2.2015] Dostupné z: www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal
- [23] Termická analýza – termogravimetrie. Chempoint. [Online]. 2015 [cit. 15.4.2015]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [24] Termomechanická analýza TMA/DMA. RMI [Online]. 2015 [cit. 15.4.2015]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/tma>
- [25] TMA PT1000 (TMA Thermo Mechanical Analysis). LINSEIS [Online]. 2015 [cit. 15.4.2015] Dostupné z: <http://www.linseis.com/en/our-products/thermomechanical-analysis/tma-pt1000/>
- [26] HÖHNE, G. W., HEMMINGER, W. F. a FLAMMERSHEIM, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003. ISBN 3-540-00467-x
- [27] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy*. [Online]. 2015 [cit. 15.4.2015] Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [28] A review of instrumentation of thermal analysis method: DTA, DSC. Pharmututor [Online]. 2015 [cit. 15.4.2015] Dostupné z: <http://www.pharmatutor.org/articles/review-instrumentation-thermal-analysis-method-differential-scanning-calorimetry-differential-thermal-analysis?page=0,1>
- [29] Radwag Halogen Analyzer. Skapiex [online]. 2015 [cit. 25.4.2015] Dostupné z: <http://www.skapiex.pl/site/cat/3549/comp/5441369#>
- [30] Ceast Melt Flow Standard Models. CEAST [online]. 2015 [cit. 2.5.2015]. Dostupné z: <http://www.ccsi-inc.com/p-meltflow-ceast-6936.htm>
- [31] H&C Weighing systems. H&C Weighing systems [online]. 2015 [cit. 2.5.2015]. Dostupné z: <http://www.affordablescales.com/>
- [32] Thermal analysis excellence. METTLER TOLEDO [online]. 2015 [cit. 2.5.2015]. Dostupné z: http://cs.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/30208680A_V11.14_Tiegel_Broch_EN_LR.pdf
- [33] Schmelze-Massefließrate. Polymer Service GmbH Merseburg [online]. 2015 [cit. 2.5.2015]. Dostupné z: <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Schmelze-Masseflie%C3%9Frate>



- [34] Indukční doba oxidace (OIT). METTLER TOLEDO [online]. 2015 [cit. 10.5.2015].
Dostupné z: http://cs.mt.com/cz/cs/home/events/webinar/ondemand/Oxidation_Induction_Time.html