



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV RADIČNÍHO SÍŤOVÁNÍ PA NA JEHO
TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI**

EFFECT OF RADIATION CROSS-LINKING OF PA ON ITS THERMOMECHANICAL PROPERTIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Mikel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK1004/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	David Mikel	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vliv radiačního síťování PA na jeho termomechanické vlastnosti

Zadání bakalářské práce:

charakterizovat vliv radiačního síťování na strukturu a termomechanické vlastnosti polyamidu pomocí strukturně analytických metod a měření statických i dynamických mechanických vlastností a chování za zvýšených teplot

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

David Mikel
Student(ka)

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této bakalářské práci byl studován vliv ionizujícího záření na termomechanické vlastnosti polyamidu vyztuženého skelnými vlákny. Ionizující záření způsobilo pokles krystalinity, teploty tání a krystalizace polyamidu. Pevnost v tahu a modul pružnosti v tahu rostly v důsledku ozáření, zatímco tažnost klesala. Rázová a vrubová houževnatost za laboratorní i snížené teploty nejdříve rostly s dávkou záření a po dosažení maxima pro vyšší dávky záření klesaly. Teplota průhybu při zatížení s rostoucí dávkou záření nejdříve významně rostla a po dosažení maxima došlo u vyšších dávek záření k poklesu. Na základě naměřených vlastností zkoumaného materiálu byla zvolena optimální dávka záření. Radiační síťování je vhodnou technologií zvyšující tvarovou stálost za tepla polyamidu vyztuženého skleněnými vlákny.

ABSTRACT

The influence of ionizing radiation on thermomechanical properties of polyamide reinforced by glass fibers was studied in this bachelor thesis. Ionizing radiation caused reduction of crystallinity, melting and crystallization temperature of polyamide. Tensile strength and tensile modulus increased due to irradiation, meanwhile elongation at break decreased. Notched and unnotched impact strength at laboratory and lower temperature increased with dose of radiation and after reaching the maximum it decreased for higher doses of radiation. Heat deflection temperature increased significantly with dose of radiation and after reaching the maximum it decreased for higher doses of radiation, too. Based on measured properties of investigated material was chosen optimal dose of radiation. Radiation crosslinking is an appropriate technology for increasing dimensional stability at elevated temperatures of polyamide reinforced by glass fibers.

KLÍČOVÁ SLOVA

radiační síťování, polyamid, rázová houževnatost, tahové vlastnosti, teplota průhybu při zatížení

KEYWORDS

radiation crosslinking, polyamide, impact strenght, tensile properties, heat deflection temperature

MIKEL, D. *Vliv radiačního síťování PA na jeho termomechanické vlastnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 52 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
David Mikel

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat všem, kteří mi pomohli s vypracováním této bakalářské práce, především mému vedoucímu prof. RNDr. Josefu Jančářovi, CSc. za cenné rady, Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. a Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za zaškolení do zkušebních metod a Ing. Vojtěchu Nováčkovi za užitečné rady při vypracovávání této práce. Také bych rád poděkoval rodině za podporu při studiu.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Ionizující záření	8
2.1.1	Vlastnosti ionizujícího záření.....	8
2.1.2	Penetrace záření.....	9
2.2	Radiační zpracování polymerů	9
2.2.1	Interakce ionizujícího záření s polymery a vyvolané reakce	9
2.2.2	Typy síťování	11
2.2.3	Síťování semikrystalického polymeru.....	12
2.2.4	Faktory ovlivňující radiační síťování	12
2.2.5	Rozdílné reakce na ozáření odlišných polymerů.....	13
2.2.6	Oxidace a degradace.....	14
2.3	Vlastnosti radiačně zesíťovaných semikrystalických polymerů.....	15
2.3.1	Krystalinita	15
2.3.2	Tahové vlastnosti.....	16
2.3.3	Rázová houževnatost.....	16
2.3.4	Chemická odolnost	17
2.3.5	Teplota tání.....	17
2.3.6	Mechanické vlastnosti za zvýšené teploty	17
2.4	Zlepšení radiačního síťování	17
2.5	Polyamidy	19
2.5.1	Radiační síťování polyamidů	20
2.5.2	Polyftalamidy	21
2.6	Teoretický výpočet modulu pružnosti v tahu	21
3	Experimentální část.....	23
3.1	Materiál.....	23
3.2	Příprava a ozařování zkušebních těles.....	23
3.3	Stanovení tahových vlastností na zkušebním zařízení Zwick Z 010 pro tah.....	23
3.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	24
3.5	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).....	25
3.6	Termogravimetrická analýza (TGA)	26
3.7	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	26
3.8	Stanovení tahových vlastností na univerzálním trhačím stroji Instron 5985.....	26
3.9	Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy.....	27
3.10	Stanovení teploty průhybu při zatížení	28

4	Výsledky a diskuse.....	29
4.1	Penetrace materiálu použitého v praktické části.....	29
4.2	FTIR.....	29
4.3	DSC	30
4.4	TGA	33
4.5	Rastrovací elektronová mikroskopie	34
4.6	Tahové vlastnosti	38
4.7	Rázová houževnatost Charpy	41
4.8	Teplota průhybu při zatížení.....	44
4.9	Zvolení optimální dávky záření.....	45
5	Závěr.....	47
6	Použitá literatura	49
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	51

1 ÚVOD

Při radiačním síťování z makromolekul tvorbou příčných vazeb vzniká řídkce zesíťovaná struktura. Tento proces je analogický vulkanizaci kaučuků.

Jedním z trendů v současném materiálovém inženýrství je snižování hmotnosti výrobků. Například letadla či automobily s menší hmotností mají nižší spotřebu paliva, což přispívá ekonomičnosti jejich provozu. Trend snižování hmotnosti se týká i zbrojního průmyslu, konkrétně například při produkci ručních zbraní, které mají díky nižší hmotnosti lepší uživatelské vlastnosti. Snižování hmotnosti lze docílit například nahrazením tradičních materiálů (především kovů) polymerními kompozity s nízkou měrnou hmotností. Polymery mají ovšem ve srovnání s kovy nižší tepelnou odolnost. S rostoucí tepelnou odolností polymerů také obvykle roste jejich cena, a proto dochází z hlediska ekonomického k logické snaze zlepšit tepelnou odolnost levnějších inženýrských plastů. Právě tato snaha je jedním z motorů rozšiřování radiačního síťování. Pro materiálové inženýry je radiační síťování lákavým způsobem, jak zlepšit některé vlastnosti levnějších inženýrských plastů (především tepelnou odolnost) na úroveň srovnatelnou s dražšími inženýrskými, případně speciálními plasty, a je technologií se značným potenciálem především pro velkosériovou produkci. Zlepšení mechanických vlastností polymerů za zvýšených teplot je v průmyslu hlavním účelem radiačního síťování.

Cílem práce je stanovení vlivu radiačního síťování na strukturu a termomechanické vlastnosti polyamidu vyztuženého skelnými vlákny pomocí strukturně-analytických metod a měření statických i dynamických mechanických vlastností a chování za zvýšených teplot.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Ionizující záření

Ionizující záření je schopné při průchodu prostředím způsobit jeho ionizaci, tj. vytvořit z původně elektricky neutrálních atomů kladné a záporné ionty (iontové páry). Ionizující záření dělíme na přímo ionizující a nepřímo ionizující. Přímou ionizující záření je tvořeno nabitými částicemi (např. elektrony), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci. Nepřímo ionizující záření zahrnuje nenabitě částice (např. fotony), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární, přímo ionizující nabitě částice. Ionizace prostředí je pak způsobena těmito sekundárními částicemi. Hlavní typy záření pro účel radiační modifikace vlastností polymerů zahrnují elektronové paprsky z urychlovačů elektronů (záření β^-) a γ -záření. [1, 2]

Ionizující záření přenáší energii na atomy ozařovaného materiálu. Pokud je přenesená energie větší než energie určitého elektronu, elektron opustí elektronový obal a atom je ionizován. Pokud není energie dostatečná pro ionizaci, elektron se dostává na vyšší energetickou hladinu (excituje se). Ionizační potenciál většiny molekul je 15 eV, zatímco energie průmyslových ozařovačů se pohybuje v rozsahu od 100 eV do 10 MeV a je tedy větší, tudíž je hlavním procesem při průmyslovém ozařování ionizace. Elektron vzniklý ionizací po srážce s další molekulou tuto molekulu opět ionizuje nebo excituje. Ionizace a excitace se opakují, dokud se energie nesníží do té míry, že je nižší než ionizační energie molekuly. [2]

Materiály ozářené průmyslovými ozařovači (energií do 10 MeV) nejsou radioaktivní, protože energie vysokoenergetických elektronových paprsků je dostatečná k ovlivnění elektronů v elektronovém obalu, ale ne jeho jádra, a proto může iniciovat jen chemické reakce. [3, 4]

2.1.1 Vlastnosti ionizujícího záření

Důležitou veličinou charakterizující záření je energie emitovaných částic. Vlastnosti záření (ionizace, dolet apod.) na energii výrazně závisí. V radiační chemii se jako jednotka energie používá elektronvolt (eV), přičemž platí $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Mezi veličiny charakterizující působení přímo ionizujícího záření na látku patří:

- dávka – energie záření absorbovaná v hmotnostní jednotce ozařované látky. Označuje se písmenem D. Jednotkou dávky je gray (Gy) s rozměrem $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dávka 1 Gy tedy znamená, že v 1 kg ozařované látky se absorbuje energie záření 1 J,
- dávkový příkon – udává, jak rychle se dávka mění. Je definován jako změna dávky za jednotku času. Jeho jednotkou je $\text{G} \cdot \text{s}^{-1}$. [1]

Z hlediska chemických účinků nejdůležitější rozdíly mezi různými formami vysokoenergetického záření jsou v rychlosti ztráty energie na jednotku dráhy. Ta určuje pronikání dopadajícího paprsku, hustotu a distribuci iontů a excitovaných molekul. Vzorčky v experimentální části byly ozařovány zářením β^- , proto se dále budeme zabývat tímto druhem záření. [3, 4]

Intenzita dávky elektronového záření na úrovni $100 \text{ kG} \cdot \text{s}^{-1}$ je řádově vyšší než u γ -záření, ale protože elektrony mají velmi malou hmotnost, má elektronové záření rychlé energetické ztráty po interakci s ozařovanou hmotou, v důsledku čehož má malý průnik (penetraci)

materiálem a to jej limituje při ozařování objemných produktů nebo produktů se složitým tvarem. Díky větší rychlosti ozařování a nižším provozním nákladům se však nejvíce průmyslově využívá pro radiační sítování elektronového záření. [2]

2.1.2 Penetrace záření

Pro ozáření elektronovým paprskem je distribuce dávky funkcí energie elektronového paprsku, hustoty a geometrie zpracovávaného produktu. S vyšší energií paprsku dochází k hlubší penetraci a rovnoměrnější distribuci dávky. Různé zdroje uvádí různé vztahy mezi hloubkou penetrace elektronů a hustotou materiálu. Většina publikovaných vztahů má ovšem společné, že hloubka penetrace záření je nepřímo úměrná hustotě ozařovaného materiálu. Pro příklad lze uvést rovnici platnou pro energie elektronového paprsku větší než 1 MeV

$$H = \frac{0,524 \cdot E - 0,1337}{\rho}, \quad (1)$$

kde H je penetrace záření [cm], E je energie paprsku [MeV] a ρ je hustota produktu [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]. [2]

Hloubka penetrace je tedy menší pro materiály s větší hustotou. Pro názornost lze uvést rozdíl v hloubce penetrace např. pro PA 66 a skelná vlákna. Hustota PA 66 je dle [5] $1,130 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, zatímco nejběžnější skleněná vlákna požívaná jako výztuž vyrobená z E-skla mají dle [6] hustotu $2,540 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Výpočet relativní penetrace je uveden v rovnici

$$P_R = \frac{H_{SV}}{H_{PA66}} = \frac{\frac{0,524 \cdot E - 0,1337}{\rho_{SV}}}{\frac{0,524 \cdot E - 0,1337}{\rho_{PA66}}} = \frac{\rho_{PA66}}{\rho_{SV}} = \frac{1,130 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{2,540 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,4450 \cong 45 \% , \quad (2)$$

kde P_R je relativní penetrace [1], H_{SV} je hloubka penetrace skelných vláken [cm], H_{PA66} je hloubka penetrace PA 66 [cm], ρ_{SV} je hustota skelných vláken [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], ρ_{PA66} je hustota PA 66 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]. Hloubka penetrace skelných vláken ve srovnání s PA 66 je tedy při shodné energii elektronového záření přibližně poloviční.

2.2 Radiační zpracování polymerů

2.2.1 Interakce ionizujícího záření s polymery a vyvolané reakce

Při interakci ionizujícího záření s polymery je energie záření absorbována polymerním materiálem. Primární interakce ionizujícího záření s polymery zahrnují ionizaci a excitaci. Sekundární reakcí je ion-elektronová rekombinace (neutralizace). Volné radikály vznikají buď prostřednictvím štěpení hlavního polymerního řetězce, nebo disociací vazeb postranního řetězce. Radikály iniciují chemické reakce. Základní procesy, které jsou výsledky těchto reakcí, zahrnují:

- síťování – rekombinací radikálů se spojují polymerní řetězce a tvoří se síť,
- štěpení hlavního řetězce – snižuje se molekulová hmotnost polymeru,
- oxidaci – molekuly polymeru reagují s kyslíkem prostřednictvím peroxidových radikálů (oxidace a štěpení hlavního řetězce často probíhá současně),
- větvení dlouhých řetězců – spojují se polymerní řetězce, ale netvoří se třidimenzionální síť,
- roubování – nový monomer polymeruje a rouboje se na základní polymerní řetězec,
- polymerace – radiační vytvrzování (např. u kompozitních materiálů) je kombinací polymerace a síťování. [2]

Zjednodušený reakční mechanismus radiační chemie polymeru je znázorněn na obrázku 1. V konečném důsledku nás nejvíce zajímají 2 procesy – síťování a štěpení řetězce (degradace). [2]

Primární reakce

Molekulová ionizace

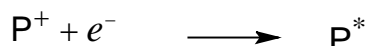


Molekulová excitace



Sekundární reakce

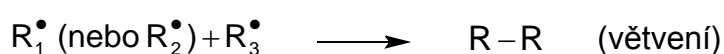
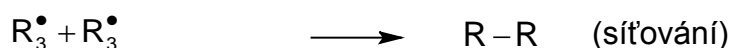
Molekulová excitace ion-elektronovou rekombinací (neutralizací)



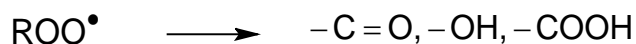
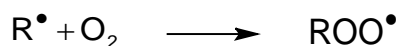
Vznik volného radikálu molekulovou disociací



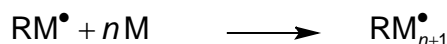
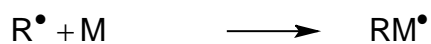
Rekombinace radikálů



Oxidace



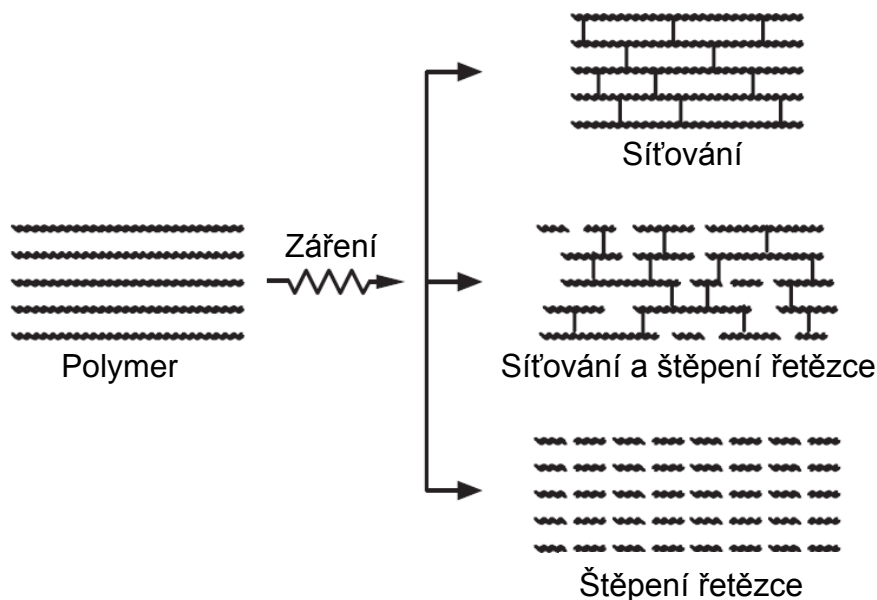
Roubování



Obr. 1 Schéma reakčního mechanismu radiační chemie polymeru (P = polymer, R = radikál, M = monomer) [2]

Síťování je chemický proces tvorby třidimenzionální síťové struktury z lineárního polymeru vznikem příčných vazeb. Příčná vazba je spojovací bod, vázající dvě dlouhé

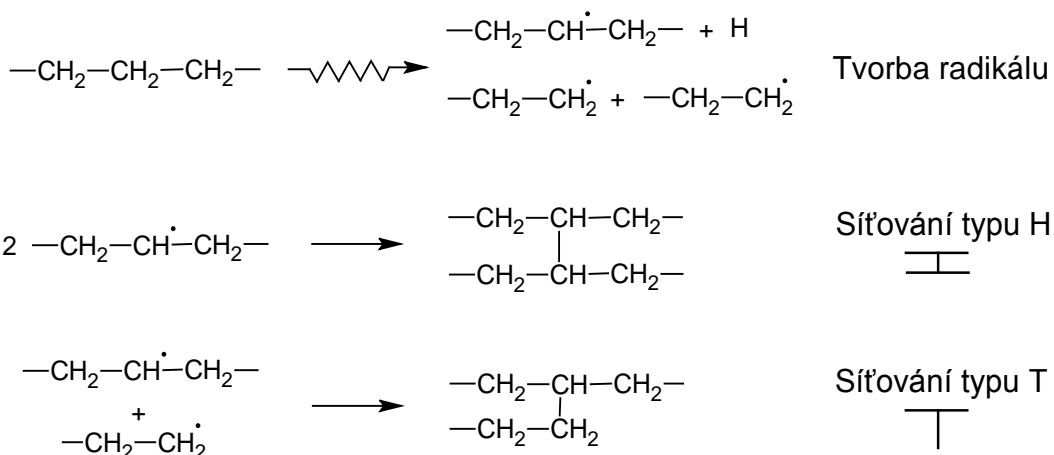
molekuly dohromady bok po boku. Příčné vazby se tvoří rekombinací polymerních radikálů. Na obrázku 2 je znázorněn účinek ozáření na polymer. Obvykle síťování a štěpení hlavního řetězce probíhá současně. Proces, který převládá, závisí na podmínkách ozáření. Pokud má síťování větší výtěžek než štěpení řetězce, celkovým výsledkem je síťování. Naopak pokud převládá štěpení řetězce, polymer degraduje. [2] [4] [7]



Obr. 2 Účinek záření na polymer [2]

2.2.2 Typy síťování

Existují 2 typy síťování, typ H a typ T. Oba typy jsou znázorněny na obrázku 3. Polymerní radikály zapojené do síťování typu H jsou sekundární radikály vytvořené štěpením postranního řetězce nebo vazbou malého radikálu na nenasycenou vazbu C=C v hlavním řetězci. Síťování typu T se tvoří rekombinací sekundárních radikálů a primárních radikálů vzniklých štěpením hlavního řetězce. Flexibilní polymer má tendenci tvořit zesíťování typu H, zatímco zesíťování typu T se objevuje v rigidních polymerech. [2]



Obr. 3 Schéma typů síťování [2]

2.2.3 Sít'ování semikrystalického polymeru

Semikrystalické polymery se skládají ze dvou oblastí:

- 1) krystalických oblastí s vysokým stupněm uspořádanosti, vysokou hustotou a omezenou segmentovou mobilitou,
- 2) amorfních oblastí s nízkou hustotou, neuspořádaností a relativně vysokou segmentovou mobilitou.

Krystalické oblasti jsou spojeny mezimolekulovými řetězci, které vychází z jednoho krystalu a postupují k dalšímu krystalu přes amorfni oblasti mezi krystaly. Tyto molekuly spojující různé krystaly skrz amorfni fázi se nazývají spojovací molekuly a zlepšují mechanické vlastnosti semikrystalického polymeru. Krystalický podíl je v lamelách, zatímco amorfni podíl je mimo lamely. Nenasycené vazby, zesít'ování, zapleteniny a všechny ostatní chemické abnormality jsou z krystalů vyloučeny do amorfni oblastí. Uhlíkové atomy v krystalické fázi jsou příliš daleko od sebe a jejich poloha je příliš pevně fixována na to, aby došlo k rekombinaci dvou radikálů dokonce i u nejbližších řetězců. Proto zesít'ování probíhá zejména v amorfni oblastech v kaučukovitém stavu, omezeně probíhá v amorfni oblastech ve sklovitém stavu a neprobíhá v krystalických oblastech [2]

2.2.4 Faktory ovlivňující radiační sít'ování

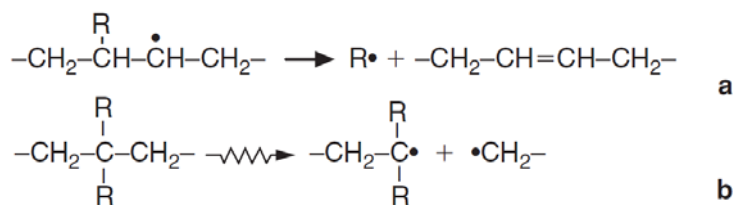
Mezi hlavní faktory ovlivňující radiační sít'ování patří fyzikální a chemická podstata polymeru. Z fyzikální podstaty polymeru jsou nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími radiační sít'ování krystalinita a teplota skelného přechodu. [2]

Jelikož k sít'ování dochází převážně v amorfni oblastech, účinnost radiačního sít'ování polymeru klesá s rostoucím stupněm krystalinity. Stupeň krystalinity je závislý na typu polymeru a polymeračním stupni. Také fyzikální podmínky při výrobě jako je rychlost chlazení mají významný vliv na stupeň krystalinity (s růstem rychlosti chlazení klesá krystalinita). [2]

Míra otáčení uhlíkových atomů, která je povolena v hlavním řetězci, odráží pružnost (flexibilitu) polymeru. Flexibilní řetězce se sít'ují snadněji než rigidní (tuhé) řetězce. Jako měřítko flexibility polymeru se používá teplota jeho skelného přechodu (T_g). Při teplotách pod T_g je pohyb molekul v amorfni fázi omezen na vibrace molekul a řetězce se nemohou otáčet nebo pohybovat v prostoru. Když se polymer zahřeje nad T_g , amorfni fáze se dostává do kaučukovitého stavu, kde se segmenty (dlouhé 20–50 atomů) zapletených řetězců mohou pohybovat. Nicméně u některých polymerů k sít'ování dochází, i když je teplota ozařování menší než T_g , což znamená, že část segmentů těchto polymerů má dostatečnou pohyblivost k tvorbě příčných vazeb i pod teplotou skelného přechodu. Kritickou teplotou sít'ování tedy není vždy T_g . Faktory ovlivňujícími T_g polymeru jsou tuhost řetězce, mezimolekulové vazby, boční skupiny a skupiny zvyšující tuhost řetězců. [2]

Chemická struktura polymeru určuje výtěžek polymerních radikálů. Výtěžek polymerních radikálů závisí na pevnosti vazby (vazebné energii). Radikály, které přispívají k sít'ování, jsou sekundární radikály vzniklé štěpením postranního řetězce a jejich výtěžek závisí na pevnosti vazby vedlejšího řetězce (čím je vazba slabší, tím je výtěžek větší). Vazebná energie vazby C–H klesá v řadě primární > sekundární > terciární a tendence ke štěpení vazby tedy klesá v pořadí terciární > sekundární > primární. Atomy halogenů jako např. chlor a brom se

snadno odštěpují, což vede ke tvorbě polymerních radikálů. Pevnost vazby hlavního řetězce polymeru souvisí s degradační reakcí (čím je vazba slabší, tím je degradace větší). Terciární radikály mají tendenci podléhat β -štěpení (obrázek 4a), které vede ke štěpení řetězce. Kvartérní uhlíkové atomy posilují štěpení hlavního řetězce ozářením (obrázek 4b). [2]



Obr. 4 Schéma (a) β -štěpení a (b) štěpení hlavního řetězce ozářením [2]

Methylová skupina potlačuje radiační síťování, protože přítomnost methylové skupiny snižuje vazebnou energii vazby C–C v hlavním řetězci a methylové skupiny zvyšují tuhost řetězců (např. methylové skupiny v PMMA brání otáčení uhlíkových atomů v hlavním řetězci – tvoří sterickou zábranu, a proto je flexibilita hlavního řetězce omezena, což má za následek vysokou teplotu T_g). Fenylová skupina retarduje nebo inhibuje radiační reakce, což je přičítáno schopnosti fenylové skupiny disipovat část absorbované energie dříve, než dojde k přetržení vazby. Výtěžek síťování v důsledku ozáření klesá s rostoucím obsahem fenylových skupin. [2]

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím radiační síťování je atmosféra při ozáření. Pokud jsou polymery ozařovány ve vzduchu, může díky přítomnosti kyslíku a vlhkosti dojít k oxidaci polymeru. Oxidace podporuje degradaci na úkor síťování. Proto může být v některých případech nutné pro síťování použít atmosféru bez kyslíku (vakuum nebo suchý inertní plyn – např. dusík). Příkladem může být PTFE, který za běžných podmínek degraduje, zatímco za zvýšené teploty v atmosféře bez kyslíku jej lze radiačně zesíťovat. [2]

2.2.5 Rozdílné reakce na ozáření odlišných polymerů

Rozhodujícími podmínkami pro radiační síťování jsou tvorba sekundárních radikálů v amorfních oblastech a mobilita polymerních řetězců, které nesou sekundární radikály. Různé odpovědi na ozáření různých polymerů (síťování nebo degradace) závisí na chemické struktuře polymerů. Neexistuje obecné pravidlo, které by určovalo, zda u určitého polymeru vzhledem k jeho chemické struktuře dochází ozářením k síťování nebo degradaci. Nicméně byla odvozena orientační pravidla:

- vinylové polymery s jedním nebo žádným vedlejším řetězcem ($-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{H}-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) se síťují (Cl a F jsou brány jako vedlejší řetězce), příkladem je PE,
- vinylové polymery se dvěma bočními řetězci připojenými na jeden (kvartérní) uhlík hlavního řetězce ($-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-$) podléhají štěpení hlavního řetězce. Předpokládá se, že to souvisí s nedostatkem mobility a obtížností rekombinace volných radikálů vytvořených ozářením, které mají dvě velké bránící skupiny (příkladem je PMMA),

- polymery náchylnými ke štěpení jsou také polymery s methylovými bočními skupinami (čím je větší množství methylových bočních skupin, tím je polymer náchylnější ke štěpení páteřního řetězce), rozvětvenými uhlovodíkovými řetězci, případně vazbami C – O v hlavním řetězci,
- aromatické polymery s benzenovými kruhy v hlavním nebo postranním řetězci (např. PC a PS) jsou obvykle odolné vůči záření. Rezonanční efekt způsobuje značné zvýšení radiační stability. Např. PS může být radiačně zesíťován, ale výtěžek je extrémně malý. Benzenový kruh velmi snižuje možnost konání chemických reakcí, protože jen pár procent absorbované energie se využije tímto způsobem.

Tato pravidla mají výjimky, protože při radiačním síťování velmi záleží na podmínkách ozařování. Příkladem je PTFE zmíněný v kapitole 2.2.4, který za běžných podmínek degraduje, kdežto za zvýšené teploty v atmosféře bez kyslíku jej lze zesíťovat. [2, 3, 4]

Ke kvantifikaci chemického výtěžku v důsledku ozáření se používá parametr nazvaný hodnota G. Hodnota G je definována jako chemický výtěžek záření – množství chemických změn daného druhu (množství molekul, které zreagovaly), které proběhly na 100 eV absorbované energie. Pro radiační zpracování polymerů jsou nejdůležitější hodnoty G pro síťování G(X) a štěpení řetězce G(S). U materiálů s poměrem G(S) : G(X) menším než 1,00 probíhá přednostně síťování. U materiálů s poměrem G(S) : G(X) větším než 1,00 probíhá přednostně degradace. Materiály, jejichž obě hodnoty G(X) a G(S) jsou nízké, jsou poměrně odolné vůči ozáření. V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty G několika polymerů ozářených za teploty okolí bez přítomnosti kyslíku. Tyto hodnoty odpovídají orientačním pravidlům ohledně síťování a degradace uvedených v předchozím odstavci. [2, 4]

Tab. 1 Hodnoty G pro síťování a štěpení řetězce vybraných polymerů ozářených za teploty okolí bez přítomnosti kyslíku [2]

Polymer	G(X)	G(S)	G(X):G(S)
LDPE	1,42	0,48	0,34
HDPE	0,96	0,19	0,20
PA 6	0,35–0,7	0,7	1,0
PA 66	0,5–0,9	0,7–2,4	1,4
PTFE	0,1–0,3	3,0–5,0	10
PS	0,019–0,051	0,0094–0,019	0,4

2.2.6 Oxidace a degradace

Rychlost oxidace závisí na atmosféře, teplotě, dávkovém příkonu, morfologii, rozměrech ozařovaného materiálu atd. Klíčovým faktorem je koncentrace nebo difúze kyslíku v ozařovaném materiálu. Rychlost oxidace je menší u tlustšího materiálu kvůli obtížnosti difúze kyslíku. Morfologie polymeru přímo ovlivňuje difúzi kyslíku do polymeru a tím i rychlost oxidace. V semikrystalickém polymeru kyslík nemůže snadno difundovat skrz krystalické oblasti, a proto rychlost oxidace klesá s rostoucí krystalinitou. [2]

2.3 Vlastnosti radiačně zesíťovaných semikrystalických polymerů

Vliv záření na mechanické vlastnosti polymerů se velmi liší podle toho, jestli u daného polymeru dochází k zesíťování nebo degradaci (štěpení hlavního řetězce, oxidaci), což jsou konkurenční reakce, které mohou probíhat současně. [2, 7]

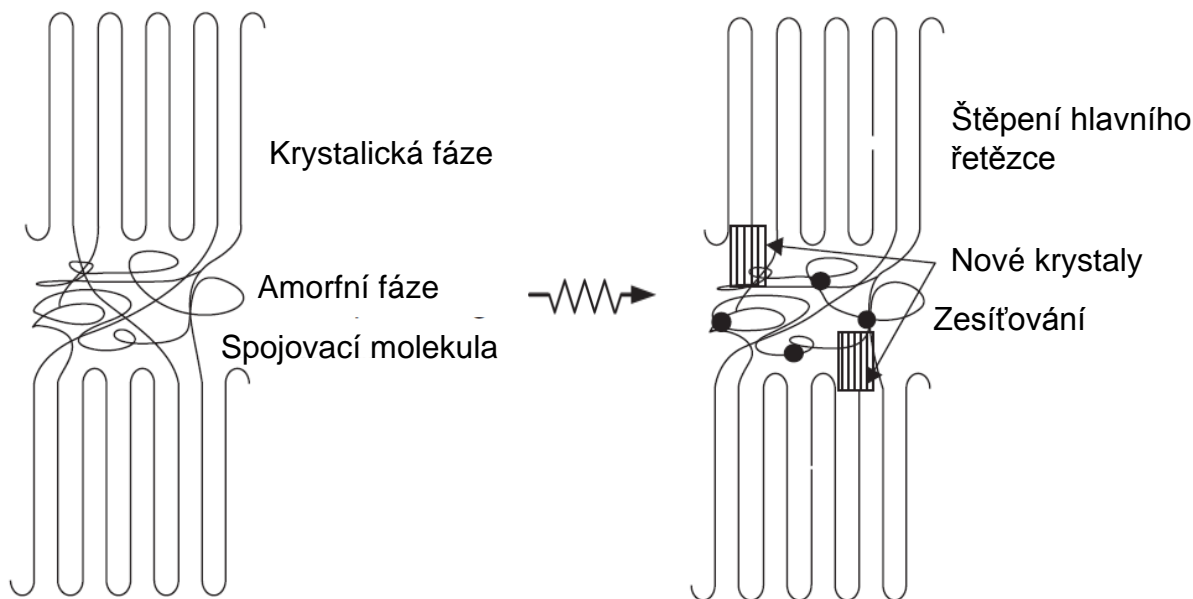
Při radiačním síťování roste průměrná molekulová hmotnost. Když je síťovaný polymer ozářen, spojení vytvořené mezi molekulami snižují množství oddělených molekul a zvyšují jejich průměrnou velikost. Pokud je počet jednotek zesíťovaných na průměrné molekule větší než 1, objeví se molekuly s teoreticky nekonečným polymeračním stupněm. Toto blízké seskupení molekul tvoří síť, jejíž vlastnosti jsou zásadně rozdílné od jednotlivých molekul. Obsah sítě závisí na dávce ionizujícího záření a dalších faktorech uvedených v kapitolách 2.2.4 a 2.4. V průmyslových aplikacích se obecně pohybuje od 50 % výše. Např. při radiačním síťování polyamidů vyztužených skelnými vlákny se při aplikacích v automobilovém průmyslu pohybuje stupeň zesíťování kolem 70 %, což je dostačující pro dosažení požadovaných vlastností výrobků. Síťování většinou zlepšuje mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu polymeru, zároveň snižuje tok taveniny. Při velmi vysokých stupních zesíťování se však většina polymerů stává velmi tvrdými a křehkými. [2, 4, 7, 8]

Při štěpení řetězců molekulová hmotnost polymeru klesá s dávkou záření a v některých případech je výsledným produktem nízkomolekulární kapalina. Štěpení řetězce zhoršuje mechanickou integritu a tepelnou odolnost a zvyšuje tok taveniny. Oxidace může vyvolat změnu barvy a křehkost a zavést do polymeru karbonylové funkční skupiny. [2, 4, 7]

Zpracovatelnost polymerů zesíťováním klesá. Vstřikování nebo vytlačování velmi zesíťovaných plastů je obtížné, proto se ozařují produkty s konečným tvarem. [2]

2.3.1 Krystalinita

Ozáření způsobuje v amorfní oblasti síťování a štěpení řetězce, zatímco v krystalické oblasti způsobuje pouze štěpení řetězce, takže se obecně předpokládá snížení krystalinity ozářením, protože štěpení řetězce v krystalické oblasti způsobuje defekty v krystalech. Často je ovšem pozorován vzrůst krystalinity po ozářením. Například u UHMWPE ozářeného na vzduchu nejdříve krystalinita s rostoucí dávkou roste a po dosažení maxima při 250 kGy následně krystalinita klesá s dalším zvyšováním dávky kvůli snížené pohyblivosti molekul způsobené síťováním. Obrázek 5 je zjednodušenou ilustrací morfologických změn semikrystalického polymeru ozářením. Spojovací molekuly spojující krystaly skrz amorfní fázi se mohou napínat a prodlužovat. Spojovací molekula má vysokou volnou energii a mnohem snadněji se štěpí zářením než její nenapnutý soused. Spojovací molekuly jsou citlivé na štěpení vyvolané zářením kvůli natažené konformaci mezi dvěma lamelami, což vede k tvorbě malých krystalů na povrchu lamely a vzrůstu krystalinity. [2]



Obrázek 5 Schéma vlivu radiačního síťování na morfologii semikrytalického polymeru [2]

2.3.2 Tahové vlastnosti

Pevnost v tahu závisí na stupni zesíťování, množství spojovacích molekul a na morfologii krystalů. U některých polymerů pevnost v tahu za pokojové teploty mírně roste při nízkých dávkách záření (tento růst je obecně nevýznamný) a po dosažení maximální hodnoty s rostoucí dávkou záření klesá. Pevnost v tahu za pokojové teploty však klesá ozářením u většiny semikrytalických polymerů, což je způsobeno především tím, že v semikrytalických polymerech hraje krystalinita klíčovou úlohu při vytváření tahových vlastností, takže úbytek krystalinity ozářením má zásadní vliv na tahové chování. [2, 9]

Prodloužení při přetržení klesá s rostoucí dávkou záření, protože zesíťovaná struktura brání mobilitě polymerních řetězců. [2]

Tvarová stálost je schopnost tuhého tělesa zachovat svůj tvar pod vlivem deformujících sil a je popsána modulem pružnosti. Čím vyšší je modul pružnosti, tím větší je odpor proti deformaci a tím lepší je tvarová stálost. Youngův modul pružnosti obecně roste s rostoucí dávkou záření. [7, 10]

2.3.3 Rázová houževnatost

Obecně se předpokládá snížení rázové houževnatosti ozářením, protože s rostoucí dávkou záření se polymery stávají tuhými a křehkými. U některých polymerů (např. PA 6 a PA 66) ovšem dochází při použití síťovacího činidla k mírnému nárůstu rázové houževnatosti při nízkých dávkách záření následovanému po dosažení maxima poklesem rázové houževnatosti s rostoucí dávkou záření. Tento vzrůst rázové houževnatosti materiálu obsahujícího síťovací činidlo může být způsoben absorpcí energie nárazu třídídimenzionální síťovou strukturou polyamidových řetězců vytvořenou síťovacím činidlem. [7, 11, 12, 13, 14]

2.3.4 Chemická odolnost

U makromolekulárních látek reakce probíhají v heterogenním prostředí, kde všechny funkční skupiny a citlivé vazby nejsou přístupné, a proto se reakce nezúčastní. Většinou bývá řídicím faktorem kinetiky znehodnocování polymeru rychlost difúze chemického činidla. Tento mechanismus je podmíněn tepelným pohybem segmentů makromolekul a přítomností volných objemů v polymeru (děr), které vznikají a zanikají následkem tepelného pohybu segmentů. Možnost a snadnost vzniku volného objemu je dána pohyblivostí segmentů. Ve sklovitém stavu nemusí zesíťování ovlivňovat difúzi, v kaučukovitě-elastickém stavu však zesíťování omezuje pohyblivost řetězců, a brání tedy difúzi. Vznik struktury s příčnými vazbami tedy obecně zlepšuje chemickou odolnost. Zesíťování také snižuje rozpustnost a botnání v rozpouštědlech. [2, 10]

2.3.5 Teplota tání

Termodynamicky je teplota tání vyjádřena rovnicí

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}, \quad (3)$$

kde T_m je teplota tání [K], ΔH_m je enthalpie tání krystalu [J] a ΔS_m je entropie tání krystalu [$J \cdot K^{-1}$], která je spojena s počtem možných konformačních stavů. Počet možných konformačních stavů ozářením roste v důsledku štěpení řetězců v krystalech (klesající krystalinitou), a proto se očekává pokles teploty tání polymeru s rostoucí dávkou záření. Je nutné dodat, že teplota tání některých polymerů roste s rostoucí dávkou záření. [2, 10]

2.3.6 Mechanické vlastnosti za zvýšené teploty

Obvykle se v průmyslu síťování zavádí ke zlepšení fyzikálních vlastností plastů za zvýšených teplot. Když se lineární polymer stane zesíťovaným, tak při teplotách nad svou normální teplotou měknutí netaje, ale vykazuje elasticitu jako kaučuky (radiační síťování je analogický proces jako vulkanizace kaučuku). Zesíťením se tedy zvýší modul pružnosti nad teplotou měknutí daného polymeru. [2, 7]

2.4 Zlepšení radiačního síťování

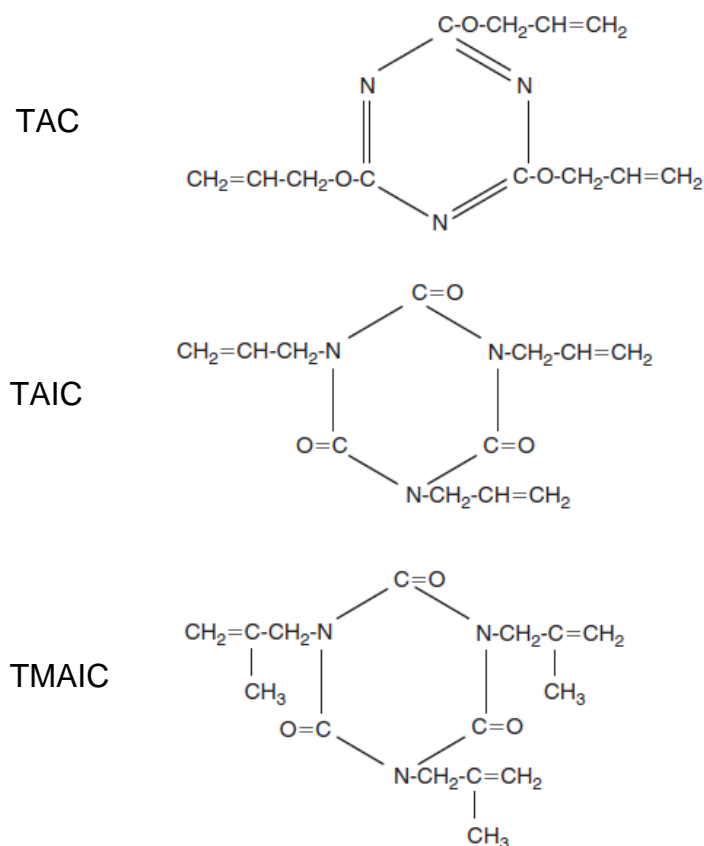
Účinnost radiačního síťování lze zvýšit výběrem polymeru a přísnou kontrolou podmínek ozařování, čímž se zabrání oxidativní degradaci polymeru. Radiační síťování je výsledkem rekombinace migrujících polymerních radikálů v amorfní oblasti, ale polymerní radikály vzniklé ozářením vždy nepřispívají k síťování. Některé radikály se spotřebují oxidací, jiné nenajdou poblíž radikály, se kterými by se mohly sloučit. Další se nemohou sloučit s okolními radikály kvůli nedostatku pohyblivosti polymerních řetězců. Proto může být dosaženo zlepšení radiačního síťování zvýšením množství polymerních radikálů v amorfní oblasti, zvýšením pravděpodobnosti rekombinace polymerních radikálů a zabráněním oxidace. [2]

Zvýšení množství polymerních radikálů v amorfní oblasti se nejčastěji provádí postradiačním tepelným zpracováním. V semikrystalických polymerech mohou radikály uvězněné v krystalické oblasti migrovat do amorfní oblasti. Postradiační žíhání zlepšuje

migraci radikálů, což má za následek zlepšení síťování. Radikály vzniklé ozářením polymeru mohou zůstat beze změny dny, týdny nebo i déle za pokojové teploty. Žiháním tyto radikály (ty, které se nacházejí v amorfních oblastech) mohou reagovat s polymerními řetězci, čímž se zabrání jejich reakci s kyslíkem difundujícím do polymeru. [2, 9]

Zvýšení pravděpodobnosti rekombinace polymerních radikálů se provádí nejčastěji ozářením za zvýšené teploty nebo přidávkem síťovacího činidla (polyfunkčního monomeru). Při ozáření za zvýšené teploty se využívá toho, že měkké a pružné řetězce se síťují snadněji než tuhé řetězce. Změkčení zahříváním nad kritickou teplotu vede ke zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců, což vede k většímu síťování. Pod kritickou teplotou jsou migrace a rekombinace radikálů potlačeny. Kritickou teplotou není vždy T_g . [2]

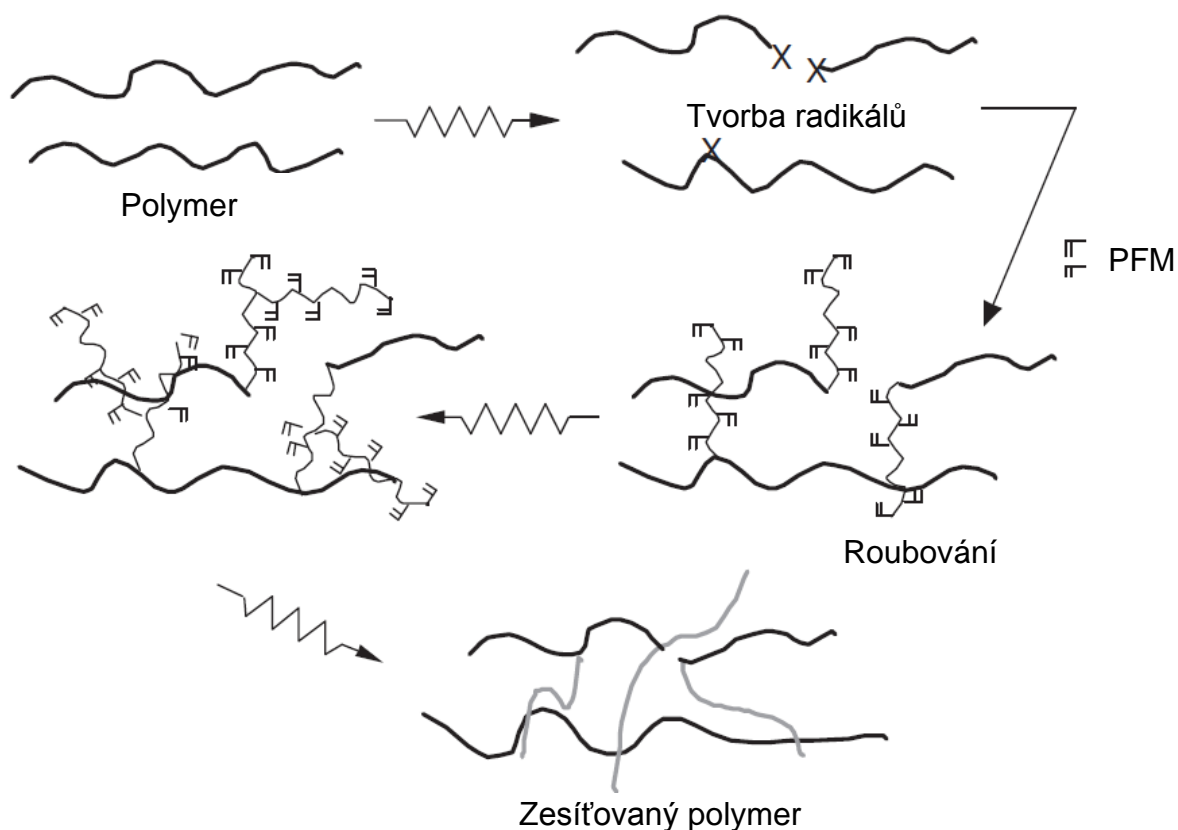
Radikál, který se nemůže pohybovat, může být převeden na mobilní radikál roubováním polyfunkčního monomeru (PFM). Přídavek PFM obsahujícího více než 2 polymerizovatelné vazby je nejpoužívanější metodou zlepšující radiační síťování. Při radiačním síťování se používají PFM jako triallylkyanurát (TAC), triallylisokyanurát (TAIC) a trimethallylkyanurát (TMAIC), které mají dobrou tepelnou odolnost a nejsou tedy náchylné k polymeraci během míchání a tvarování při zvýšené teplotě. Vzorce těchto PFM jsou znázorněny na obrázku 6. [2]



Obr. 6 Chemické vzorce PFM [2]

Obrázek 7 ukazuje mechanismus působení PFM. To, jestli polymerní radikály vzniklé ozářením přispívají k síťování, záleží na mobilitě radikálu a místu, kde se tvoří. Nízkomolekulární PFM je schopen difundovat do amorfní oblasti a reagovat s polymerními

radikály, čímž iniciuje roubování. Větší flexibilita propagujících radikálů než původních polymerních radikálů zvětšuje rekombinaci polymerních radikálů za vzniku zesíťování. Pohyblivost molekuly polymerního řetězce neovlivňuje roubování. Dokonce polymerní řetězce ve skelném stavu se mohou zapojit do roubování, a proto i polymery s vysokou teplotou skelného přechodu (např. polyamidy) mohou být zesíťovány přidávkem vhodného PFM. [2]



Obr. 7 Schéma účinku síťovacího činidla [2]

Kyslík brání radiačnímu síťování (způsobuje degradaci). Pro omezení oxidace lze použít speciální antioxidanty neretardující radiační síťování (na rozdíl od běžných antioxidantů). [2]

2.5 Polyamidy

Jelikož je matricí materiálu použitého v praktické části polyamid, jsou v následující kapitole uvedeny některé aspekty týkající se radiačního síťování polyamidů.

Polyamidy jsou lineární polymery obsahující v řetězcích amidové skupiny $-\text{CONH}-$. Typické polyamidy jsou v tuhém stavu ze 30–50 % krystalické. Molekuly řetězců jsou propojeny vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, teplotu skelného přechodu a většinu dalších vlastností. Polyamidy mají vysokou houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a dobré elektroizolační charakteristiky. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Nasákavost je dána koncentrací amidových skupin, jelikož jsou amidové skupiny hydrofilní. Čím vyšší je poměr skupin $-\text{CONH}-$ a $-\text{CH}_2-$, tím větší je nasákavost a změkčující účinek vody. Vedle nasákavosti se jednotlivé typy liší výrazně bodem tání,

teplotou skelného přechodu a rozpustností v různě koncentrované kyselině mravenčí za normální teploty. Relativně polární charakter polyamidů usnadňuje snášenlivost s řadou plniv, např. skleněnými vlákny. Všechny polyamidy odolávají účinku pohonných látek, olejů a velké řady technických rozpouštědel i roztoků alkálií. Kyseliny, zvláště koncentrované, je rozpouštějí, až štěpí. [10]

PA 6 je tvrdá, světle žlutá hmota rohovitého vzhledu tající při 215–220°C. Má dobré mechanické vlastnosti, nízký koeficient tření, mimořádnou odolnost proti otěru, dobrou rázovou houževnatost, dobré elektroizolační vlastnosti, ale značnou navlhavost. Polymerace 6-kaprolaktamu se uskutečňuje buď hydrolyticky, nebo alkalicky. PA 66 má výhodu ve vysokém bodu tání a v poněkud vyšší pevnosti a o něco nižší navlhavosti než polyamid 6. PA 66 se vyrábí polykondenzací – reakcí hexamethylendiaminu a kyseliny adipové. [10]

2.5.1 Radiační síťování polyamidů

Zlepšení vlastností polyamidů je způsobeno síťováním mezi polyethylenovými řetězcovými segmenty polyamidových molekul. Obvykle se ke zlepšení radiačního síťování polyamidů za laboratorní teploty používá PFM. Radiační síťování zvyšuje provozní teplotu polyamidů – teplotu průhybu při zatížení (HDT) a dlouhodobou tepelnou stabilitu, což je hlavním důvodem používání radiačně zesíťovaných PA 6 a PA 66 např. pro výrobu automobilových dílů. [2, 11]

Ze všech polyamidů je nejvíce informací dostupných o radiačním síťování PA 6 a PA 66. Proto jsou dále uvedeny některé informace týkající se radiačního síťování PA 6 a PA 66 (PA 6+66).

Při ozáření PA 6+66 stupeň zesíťování roste s dávkou záření. Stupeň zesíťování u PA 6+66 obsahujícího síťovacího činidla je při stejné dávce záření větší než u materiálu bez síťovacího činidla. [9, 11]

Ozářením dochází k poklesu krystalinity s rostoucí dávkou záření, což je způsobeno ztenčováním lamel v důsledku degradace krystalické struktury během ozáření. Krystalinita PA 6+66 obsahujícího síťovací činidlo je při stejné dávce záření mírně menší než u materiálu bez síťovacího činidla. Teplota tání PA 6+66 postupně klesá s rostoucí dávkou záření. Tento pokles je způsoben snížením krystalinity ozářením vysokoenergetickým zářením. [9, 15, 16, 17]

Pevnost v tahu a modul pružnosti PA 6+66 roste s rostoucí dávkou záření a po dosažení maxima s rostoucí dávkou záření klesá. Tento pokles je způsoben oxidací během ozáření a ztrátou krystalinity v důsledku ozáření. Tažnost PA 6+66 klesá s rostoucí dávkou záření. [9, 11, 12]

Rázová houževnatost PA 6+66 klesá s rostoucí dávkou záření. Nicméně u PA 6+66 obsahujícího síťovací činidlo je rázová houževnatost při stejné dávce záření větší (klesá méně) než u PA 6+66 bez síťovacího činidla, případně v závislosti na typu síťovacího činidla dochází k mírnému nárůstu rázové houževnatosti při nízkých dávkách záření následovanému po dosažení maxima poklesem s rostoucí dávkou záření). Vzrůst rázové houževnatosti materiálu obsahujícího síťovací činidlo může být způsoben absorpcí energie nárazu třídídimenzionální síťovou strukturou polyamidových řetězců vytvořenou síťovacím činidlem. [11, 12, 13, 14]

Nasákavost vodou klesá s rostoucí dávkou záření a s přítomností síťovacího činidla. Snížení nasákavosti je způsobeno zesíťováním polyamidových řetězců. [9, 11]

Údaje o vlivu ionizujícího záření na teplotní odolnost jsou dobře dostupné pouze pro PA 6. Teplotní odolnost HDT pro PA 6 roste s dávkou záření. Tento nárůst odráží postupné omezení pohyblivosti řetězců v amorfní fázi jako důsledek tvorby zesíťované struktury a menší deformovatelnosti. Teplotní odolnost dle Vicata dosahuje maxima při dávce 50 kGy (vzrůst je malý) a poté s rostoucí dávkou klesá. Pokles teploty měknutí je způsoben postupným narušením povrchové struktury a ztenčením lamel s rostoucí dávkou záření (degradací). [16]

2.5.2 Polyftalamidy

Polyftalamidy (PPA) jsou polyamidy obsahující aromatické kruhy v páteřních řetězcích, což jim dává velkou mechanickou pevnost a tepelnou odolnost. PPA se vyrábí reakcí aromatických kyselin s alifatickými diaminy. Obvykle se termín polyftalamid používá, pokud je více než 60 mol. % kyselinové části opakující se jednotky složeno z kombinace tereftalové (T) a isoftalové (I) kyseliny. Vzniklý PPA může být amorfní nebo semikrystalický v závislosti na kombinaci použitých monomerů. Pokud je více než 55 % kyselinové části PPA složeno z isoftalové kyseliny, vzniklý kopolymer je amorfní. [18]

Semikrystalické PPA jsou založeny na PA 6T a získávají se kondenzací hexamethylendiaminu a tereftalové kyseliny. Tyto polyamidy mají obecně větší pevnost v tahu, vyšší teploty tání a zesklnění, lepší tepelnou stabilitu, chemickou odolnost a nižší nasákavost ve srovnání s běžnými alifatickými polyamidy (PA 6 a PA 66). Čistý PA 6T má teplotu tání 370 °C (což je ovšem limitující při zpracování polymeru). Teplota skelného přechodu kopolymerů se pohybuje od 124 °C u čistého PA 6I do 140 °C u čistého PA 6T. Tento rozdíl lze vysvětlit pozicemi karboxylové funkční skupiny v aromatickém kruhu tereftalové a isoftalové kyseliny. Pozice 1,4 tereftalové kyseliny dává symetrický monomer (úhel 180 °C mezi funkčními skupinami), který je velmi tuhý, zatímco pozice 1,3 isoftalové kyseliny nedává úhel 180 °C. Rovné a tuhé řetězce PA 6T mají sníženou pohyblivost a tudíž vyšší teplotu skelného přechodu než PA 6I, který je flexibilnější. Teplota skelného přechodu tedy roste s obsahem tereftalové kyseliny. O radiačním síťování PPA není dostatek literárních záznamů. [10, 18, 19]

2.6 Teoretický výpočet modulu pružnosti v tahu

Mezi hmotnostním a objemovým zlomkem vláken platí vztah

$$w_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} \cdot v_f \quad (4)$$

kde w_f je hmotnostní zlomek výztuže, ρ_f je hustota výztuže, ρ_c je hustota kompozitního materiálu a v_f je objemový zlomek výztuže. [6]

Pro výpočet modulu pružnosti v tahu laminy s jednosměrně orientovanými vlákny lze použít směšovací pravidlo

$$E_l = \eta \cdot E_f \cdot v_f + E_m \cdot v_m \quad (5)$$

kde E_l je modul pružnosti v tahu laminy s jednosměrně orientovanými vlákny, v_f a v_m jsou objemové zlomky výztuže a matrice, E_f a E_m jsou moduly pružnosti v tahu komponent a η je efektivnost výztuže. Efektivnost výztuže nabývá u běžných kompozitů s krátkými vlákny maximální hodnoty 0,5. [6]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

Zkoumaným materiálem je dle informací výrobce semi-aromatický polyamid vyztužený 60 % sekaných skelných vláken. Materiál je tepelně- a UV- stabilizovaný. Jelikož je určen pro radiační síťování, obsahuje síťovací činidlo (konkrétní typ síťovacího činidla a dalších aditiv je obchodním tajemstvím). Vybrané vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v tabulce 2. Materiál byl dodán firmou Česká zbrojovka a.s., Uherský Brod, kde nachází uplatnění při výrobě vojenských palných zbraní.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti materiálu použitého v praktické části udávané výrobcem (uvedené hodnoty platí pro suché vzorky – skladované 24 h při teplotě 23 °C)

	Podmínky měření	Příslušná norma	Jednotka	Hodnota
Hustota		ISO 1183	g/cm ³	1,63
Nasákavost	Nasycení	ISO 62	%	2,2
Navlhavost	24 h	ISO 62	%	0,3
Modul pružnosti v tahu	1 mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	19000
Tažnost		ISO 527-1/-2	%	2,2
Rázová houževnatost Charpy	+23/-30 °C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	85
Vrubová houževnatost Charpy	+23/-30 °C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	25

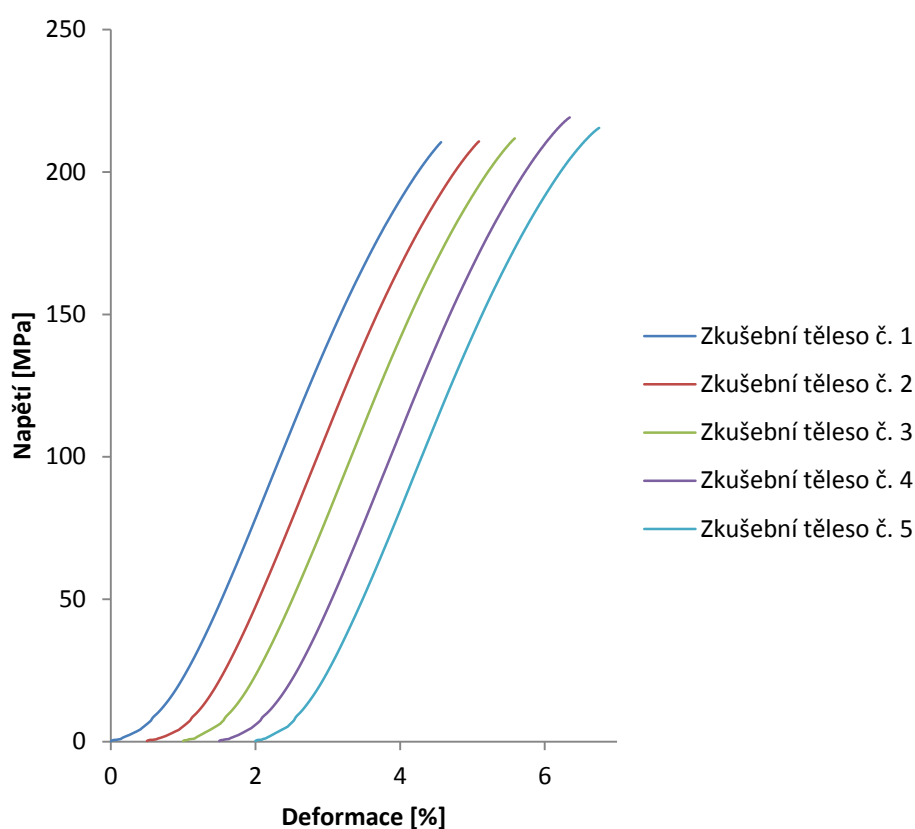
3.2 Příprava a ozařování zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena vstřikováním dle ČSN EN ISO 294-1 firmou Plast Form Service I.M. s.r.o., Lysá nad Labem. Rozměry zkušebních těles pro jednotlivé testovací metody byly zvoleny dle příslušných norem (ČSN EN ISO 527, ČSN EN ISO 179, ČSN EN ISO 75). Následně byla zkušební tělesa ozařena elektronovým zářením za použití elektronového urychlovače s energií 10 MeV dávkami 66, 99 a 132 kGy v normální atmosféře firmou BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, Wiehl, SRN. Rozsah dávek záření do 132 kGy byl zvolen především z důvodu, že od dávky 132 kGy byl předpokládán pokles rázové houževnatosti materiálu ve srovnání s neozářenými tělesy z důvodu rostoucí křehkosti polymerů s rostoucí dávkou záření.

3.3 Stanovení tahových vlastností na zkušebním zařízení Zwick Z 010 pro tah

Tahové vlastnosti byly stanovovány za laboratorní teploty dle normy ČSN EN ISO 527 za použití zkušebních těles tvaru oboustranných lopatek typu 1A. Nejdříve bylo pro měření použito univerzální zkušební zařízení Zwick Z 010 pro tah. Předpětí bylo 10 N a rychlost předpětí 1 mm/min. Zkušební rychlost pro měření pevnosti v tahu a tažnosti byla 5 mm/min a pro měření modulu pružnosti 1 mm/min. Měření bylo opakováno pro 5 zkušebních těles. Poměrné prodloužení bylo stanoveno jako jmenovité poměrné prodloužení metodou A.

Zkušební zařízení Zwick Z 010 pro tah bylo vybaveno samosvornými čelistmi a v oblasti nízkých hodnot deformace (cca do 1 %) vykazovala všechna zkušební tělesa nelinearitu závislosti napětí-deformace. U samosvorných čelistí, kterými bylo univerzální zkušební zařízení Zwick Z 010 pro tah vybaveno, se dle [20] hlavní upínací síly dosahuje teprve při zatížení tahem díky klínovému účinku. Zpočátku měření při malém zatížení tahem tedy byla upínací síla samosvorných čelistí relativně nízká a zkušební tělesa mohla v čelistech mírně prokluzovat. Pro vizualizaci jsou na obrázku 8 znázorněny tahové křivky z měření pevnosti v tahu a tažnosti neozářeného PA/GF. Modul pružnosti byl proto určen regresní analýzou z lineární části tahové křivky – oblasti poměrného prodloužení 1,8–2,3 %. Naměřené hodnoty modulu pružnosti v tahu byly třetinové ve srovnání s hodnotami udávanými výrobcem, proto byly parametry PA/GF udávané výrobcem ověřeny pomocí infračervené spektroskopie, diferenční kompenzační kalorimetrie a termogravimetrie.

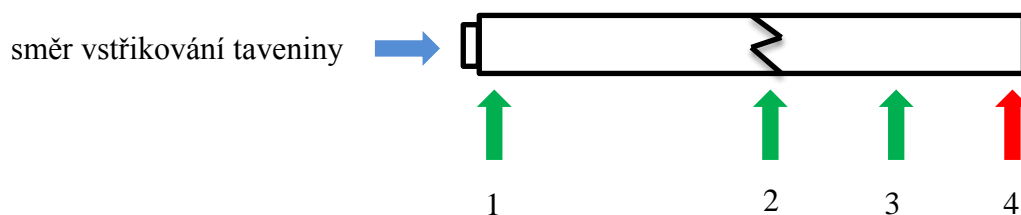


Obr. 8 Tahové křivky z měření pevnosti v tahu a tažnosti neozářeného PA/GF za použití samosvorných čelistí

3.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro ověření typu matrice ve zkoumaném materiálu byla provedena FTIR analýza pomocí infračerveného spektrometru Tensor 27 od firmy Bruker za použití ATR nástavce s diamantovým krystalem (absorpční pásy $2300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$). Infračervené spektrum bylo změřeno v oblasti vlnočtů $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} pomocí 32 skenů. Vzorky byly odebrány ze zkušebních těles z měření rázové houževnatosti za laboratorní teploty. Měření

bylo provedeno pro 2 odlišné neozářené vzorky na několika místech – v místě přeražení zkušebního tělesa, v ¼ zkušebního tělesa a na obou koncích (místa odběru vzorků jsou znázorněna na obrázku 9). Naměřená spektra pro vzorky odebrané z různých míst zkušebních těles byla totožná kromě spekter naměřených z míst zkušebních těles na opačných koncích těles, než bylo místo vstřikování (tj. místo odběru č. 4 na obrázku 9). Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben odlišným množstvím skelných vláken v této oblasti způsobeným při vstřikování taveniny a není tedy charakteristikou materiálu. Dále byly změřeny vzorky ozářené různými dávkami záření v místě přeražení zkušebních těles.



Obr. 9 Schématické znázornění míst odběru vzorků ze zkušebního tělesa pro FTIR analýzu (1 – místo vstřikování taveniny, 2 – místo přeražení tělesa, 3 – ¼ zkušebního tělesa, 4 – konec zkušebního tělesa protilehlý k místu vstřikování taveniny)

3.5 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Pro zjištění typu matrice ve zkoumaném materiálu a stanovení vlivu ionizujícího záření na teplotu tání a krystalinitu PA/GF byla provedena DSC analýza pomocí kalorimetru DSC 204 F1 od firmy NETZSCH. Měření bylo opakováno na 2 vzorcích pro každou dávku záření. První vzorek byl odebrán z místa přeražení zkušebního tělesa z měření rázové houževnatosti za laboratorní teploty a druhý vzorek z místa lomu zkušebního tělesa z měření tahových vlastností. Hmotnost vzorků byla přibližně 10 mg. Vzorky byly umístěny do uzavřených hliníkových pánviček. Zkouška probíhala v dusíkové atmosféře s průtokem 250 ml/min. V první sadě vzorků byly vzorky ozářené dávkami 0 a 66 kGy zahřívány z laboratorní teploty na 340 °C rychlostí 10 °C/min, při této teplotě byly ponechány 10 min pro odstranění tepelné historie vzorků, poté byly zchlazeny rychlostí 10 °C/min na teplotu 20 °C a následně byl proveden druhý ohřev za stejných podmínek. Tento rozsah teplot měření byl po ukončení měření vyhodnocen jako nesprávný a proto byly v první sadě vzorky ozářené dávkami 99 a 132 kGy měřeny v rozsahu teplot 0–280 °C za obdobných podmínek. Při měření druhé sady vzorků nefungovalo chlazení měřicí cely kalorimetru tekutým dusíkem, a proto musel být teplotní program upraven na první ohřev v rozsahu 40–280 °C, chlazení na 100 °C a druhý ohřev do 280 °C.

Krystalický podíl v matrici byl vypočítán dle rovnice

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100, \quad (6)$$

kde w_c je krystalický podíl polymeru (krystalinita) [%], ΔH_m je experimentálně stanovená entalpie tání [J/g] a ΔH_m^0 je entalpie tání 100% krystalického polymeru (teoretická tabelovaná hodnota) [J/g]. [20]

3.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Pro ověření obsahu skelných vláken ve zkoumaném materiálu byla provedena termogravimetrická analýza tohoto materiálu pro neozářené těleso a těleso ozářené dávkou 66 kGy (neozářené i ozářené vzorky byly připraveny vstříkáním za stejných podmínek, proto by měl být obsah skelných vláken shodný, 2 vzorky byly měřeny kvůli reprodukovatelnosti výsledků). Vzorky byly odebrány z míst lomu zkušebních těles z měření modulu pružnosti v tahu. Hmotnosti odebraných vzorků byly přibližně 10 mg. Měření bylo provedeno na přístroji TGA Q500 od firmy TA Instruments. Vzorky byly umístěny do korundových pánviček a byly zahřívány rychlostí ohřevu 20 °C/min v dusíkové atmosféře s rychlostí průtoku 60 ml/min až do teploty 700 °C. Jelikož byly vzorky černé barvy, byla po dosažení teploty 700 °C změněna atmosféra na kyslíkovou s rychlostí průtoku 60 ml/min kvůli vyhoření potenciálního obsahu sazí a při těchto podmínkách zkouška pokračovala 10 min.

Dále byla provedena termogravimetrická analýza tohoto materiálu pro neozářené těleso a těleso ozářené dávkou 66 kGy pro přibližné zjištění vlhkosti materiálu. Vzorky byly odebrány z místa lomu zkušebních těles z měření modulu pružnosti v tahu. Hmotnosti odebraných vzorků byly přibližně 25 mg. Měření bylo provedeno na přístroji Discovery TGA od firmy TA Instruments. Vzorky byly umístěny do korundových pánviček a byly zahřívány rychlostí ohřevu 10 °C/min v dusíkové atmosféře s rychlostí průtoku 25 ml/min do teploty 550 °C.

3.7 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro měření na SEM byla vybrána zkušební tělesa ze zkoušky pevnosti v tahu na zkušebním zařízení Zwick Z 010 pro tah, pro která byly naměřeny hodnoty nejvíce se blížící průměrné stanovené hodnotě pevnosti v tahu. Zkušební tělesa byla kvůli zvýšení elektrické vodivosti těles pokovena zlatem – vrstvou o tloušťce 20 nm – na zařízení Quorum Q150R ES od firmy Quorum Technologies. Zkušební tělesa byla poté pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu LYRA3 od firmy TESCAN. SEM byla provedena pro neozářené a ozářené (dávka záření 99 kGy) zkušební těleso.

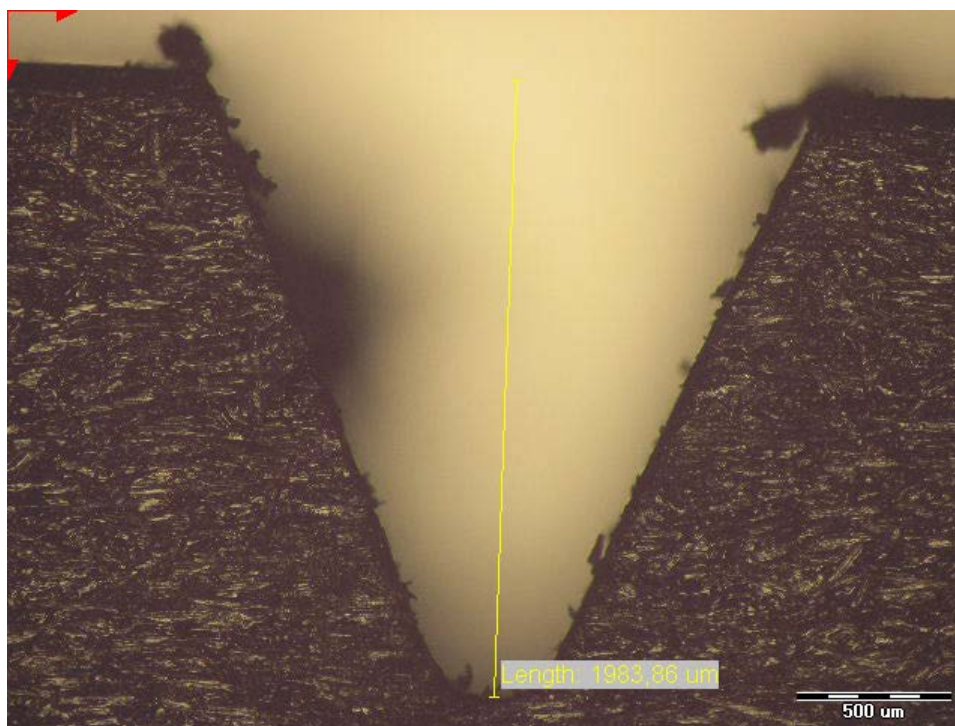
3.8 Stanovení tahových vlastností na univerzálním trhacím stroji Instron 5985

Jelikož při měření tahových vlastností na univerzálním zkušebním zařízení Zwick Z 010 pro tah zkušební tělesa v oblasti deformace do 1 % v čelistech prokluzovala a naměřené hodnoty modulu pružnosti v tahu byly třetinové ve srovnání s hodnotami udávanými výrobcem, bylo provedeno další měření na univerzálním trhacím stroji Instron 5985, které bylo vybaveno pneumatickými čelistmi, a proto bylo omezeno prokluzování zkušebních těles v čelistech. Předpětí bylo zvoleno 5 N a rychlost předpětí 1 mm/min. Zkušební rychlost byla zvolena 1 mm/min. Z důvodu omezeného počtu zkušebních těles bylo měření opakováno na 4 zkušebních tělesech. Zkušební rychlost pro stanovení pevnosti v tahu a tažnosti musí být pro stanovení jejich absolutních hodnot vyšší, nicméně stanovit trend závislosti na dávce záření lze i při zvolené zkušební rychlosti. Poměrné prodloužení bylo stanoveno v oblasti deformace do 0,5 % pomocí kontaktního průtahoměru (extenzometru) a v oblasti deformace nad 0,5 % jako jmenovité poměrné prodloužení metodou A. Modul pružnosti v tahu byl určen jako sečna křivky napětí/poměrné prodloužení v oblasti poměrného prodloužení 0,05–0,25 %. Ve

výsledcích jsou uvedeny pouze tahové vlastnosti naměřené na univerzálním trhacím stroji Instron 5985.

3.9 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Rázová houževnatost metodou Charpy byla stanovena dle normy ČSN EN ISO 179 na instrumentovaném kladivu Resil Impactor Junior vyrobeném firmou CEAST. Byla použita zkušební tělesa typu 1 s vruby (metoda ISO 179-1/1eA) a bez vrubů (metoda ISO 179-1/1eU). Vruby byly připraveny na vrubovacím zařízení Notchvis vyrobeném firmou CEAST. Následně byly pomocí optického mikroskopu POM BX50 vyrobeného firmou Olympus stanoveny hloubky vrubů jako průměrné hodnoty hloubek vrubů stanovených z každé strany zkušebních těles. Příklad snímku pořízeného při měření hloubky vrubu je uveden na obrázku 10. Měření bylo provedeno za laboratorní a snížené ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) teploty. Při měření rázové houževnatosti za snížené teploty byla zkušební tělesa nejprve den temperována v laboratorní mrazničce LCv 4010 MediLine vyrobené firmou LIEBHERR a následně byla přenesena v uzavřené krabici z expandovaného PS (EPS), ve které byla uchována až do samotného měření rázové houževnatosti. Krabice z EPS sloužila jako tepelná izolace – omezila zahřívání zkušebních těles laboratorní atmosférou. Každá metoda byla opakována na 8 zkušebních tělesech.



Obr. 10 Snímek z optického mikroskopu – měření hloubky vrubu

3.10 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Teplota průhybu při zatížení (HDT) byla stanovena firmou UNIPETROL RPA, s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod dle normy ČSN EN ISO 75-2 metodou C (ohybové napětí 8,00 MPa) v lázni silikonového oleje na zařízení HDT/Vicat 6 od firmy CEAST za použití 3 zkušebních těles tvaru přímého hranolu délky 80 mm, šířky 10 mm a výšky 4 mm. Teplota byla zvyšována rychlostí 120 °C/h. Původním záměrem bylo stanovit závislost HDT na dávce záření také metodou A, ale při této metodě byla HDT vyšší než tepelná stabilita olejové lázně, a proto nemohla být stanovena.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Penetrace materiálu použitého v praktické části

Výrobce udávaná hustota PA vyztuženého 60 % skelných vláken (PA/GF) je $1,63 \text{ g/cm}^3$. Energie použitého záření byla 10 MeV. Po dosazení těchto hodnot do rovnice (1) získáme penetraci PA/GF:

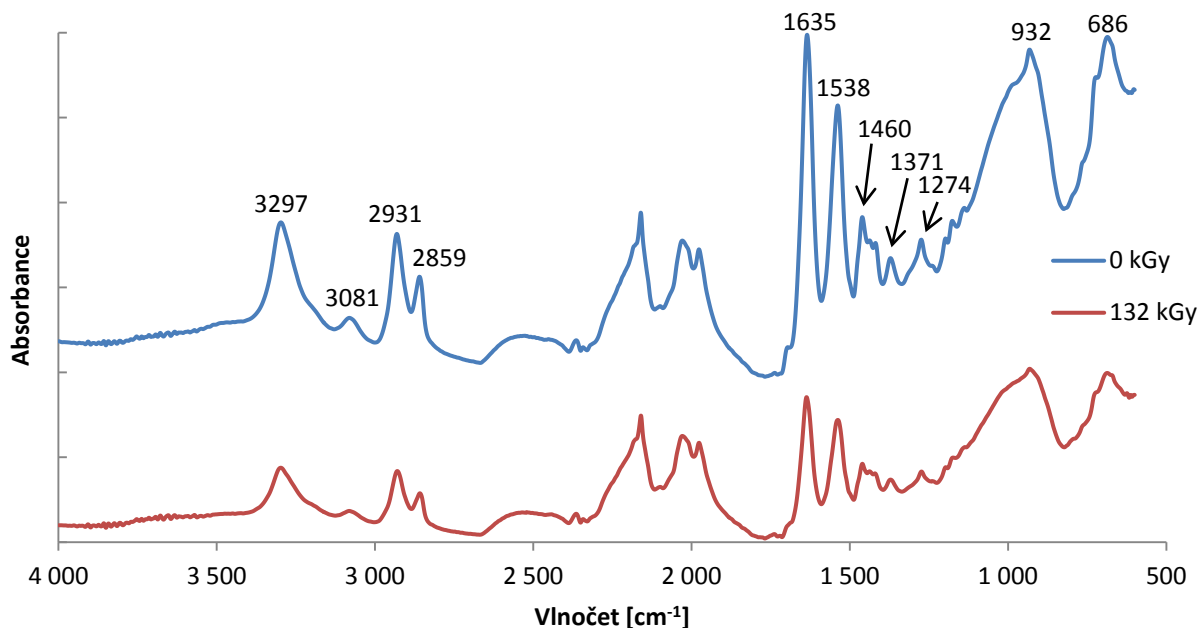
$$H_{\text{PA/GF}} = \frac{0,524 \cdot E - 0,1337}{\rho_{\text{PA/GF}}} = \frac{0,524 \cdot 10 \text{ MeV} - 0,1337}{1,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 3,1 \text{ cm}, \quad (7)$$

kde $H_{\text{PA/GF}}$ je penetrace PA/GF [cm], $\rho_{\text{PA/GF}}$ je hustota PA/GF [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]. Penetrace záření použitého v experimentální části je asi 3 cm. Výšky všech použitých zkušebních těles byly 4 mm, a proto lze předpokládat úplnou penetraci zkušebních těles při jejich ozáření.

4.2 FTIR

Naměřená FTIR spektra PA/GF pro neozářený a ozářený (132 kGy) vzorek jsou uvedena na obrázku 11. Vibrace u 3297, 3081, 1635, 1538, 932 a 686 cm^{-1} prokazují přítomnost amidové skupiny. Vibrace u 2931, 2859, 1460, 1371 a 1274 cm^{-1} prokazují přítomnost CH_2 skupiny a zkoumaný materiál tedy obsahuje alifatický řetězec. Vzhledem k absenci „dvojitých“ absorpčních pásů v oblastech vlnočtů 3150–3000 cm^{-1} a 1600–1500 cm^{-1} typických pro aromatické sloučeniny lze jejich přítomnost ve zkoumaném materiálu vyloučit. Široký absorpční pás v oblasti 1100–850 cm^{-1} vypovídá o přítomnosti Si–O vazeb a je způsoben obsahem skelných vláken v materiálu. Absorpce v oblasti vlnočtů 2300–1800 cm^{-1} je způsobena ATR krystalem a nesouvisí se zkoumaným materiálem. Matricí zkoumaného materiálu není semiaromatický polyamid, jak udává výrobce materiálu, ale alifatický polyamid.

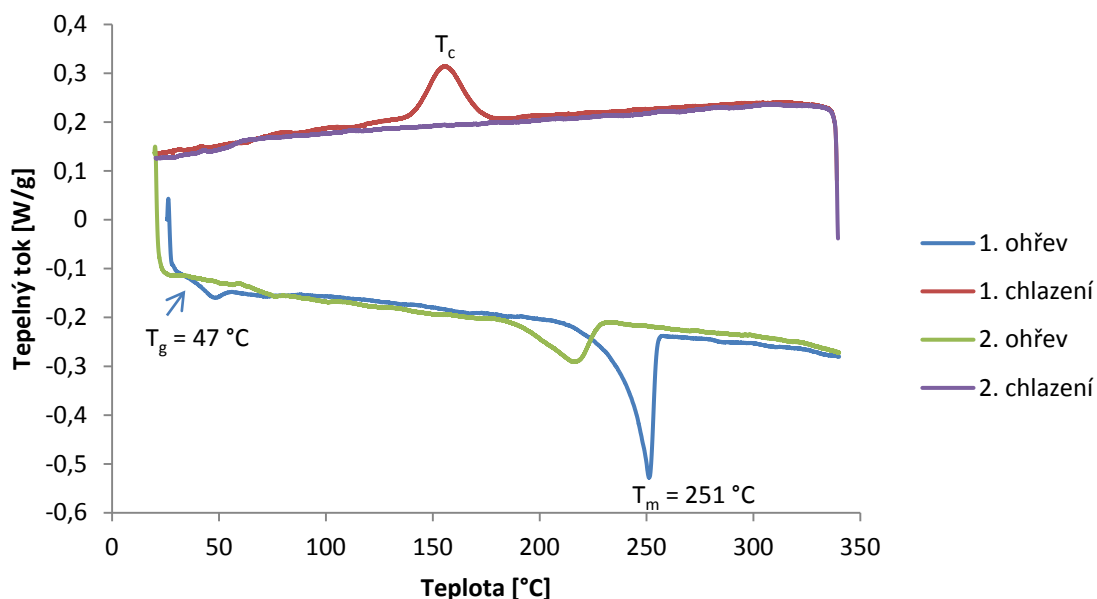
Mezi FTIR spektry vzorků ozářených různými dávkami záření nebyl pozorován žádný zjevný rozdíl, což může být dáno tím, že ve vzorcích nedošlo k výrazné radiolýze bočních skupin, která by mohla být pozorována pomocí FTIR – převažujícími účinky při radiačním síťování jsou síťování a štěpení hlavního řetězce. Protože nebylo cílem této práce určit změny v chemickém složení v důsledku ozáření, jsou na obrázku 11 pro příklad a kvůli přehlednosti uvedeny pouze FTIR spektra pro neozářený a 1 ozářený (132 kGy) vzorek.



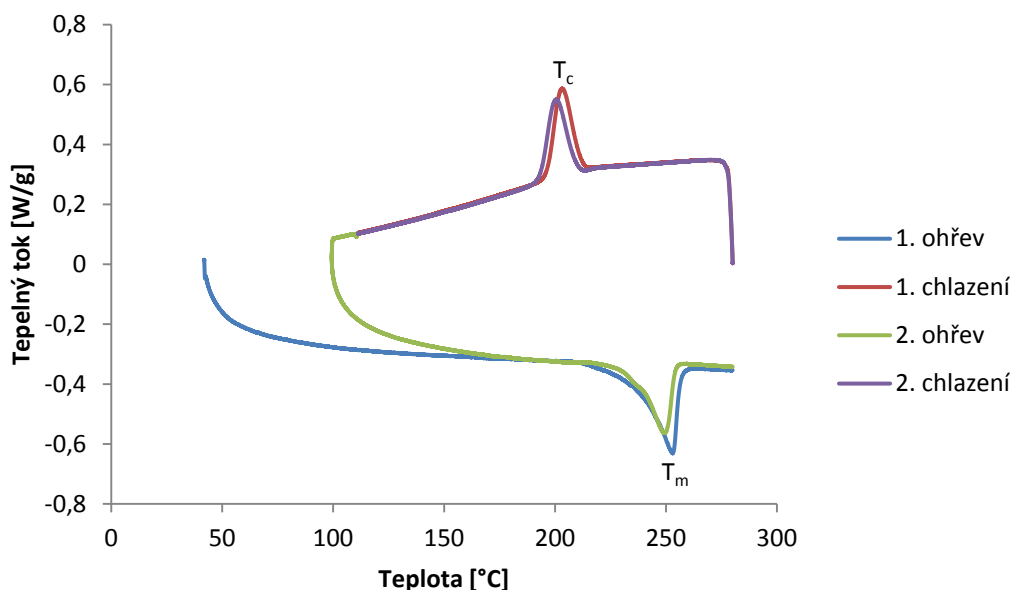
Obr. 11 FTIR spektra neozářeného a ozářeného (132 kGy) PA/GF

4.3 DSC

Příklad naměřeného DSC termogramu pro první sadu vzorků je uveden na obrázku 13. Krystalinita a teplota tání pro 1. ohřev byly stanoveny jako průměr všech měření. Vzhledem k nevhodně zvolenému rozsahu teplot při měření první sady vzorků a jejich degradaci – teplota tání polymeru (T_m) výrazně klesla při 2. ohřevu ve srovnání s 1. ohřevem (viz obrázek 12) – byly hodnoty naměřené při 2. ohřevu a při chlazení pro první sadu vzorků vyřazeny. Výsledky 2. ohřevu a chlazení byly vyhodnoceny jen pro druhou sadu vzorků. Ze druhé sady vzorků nebylo naopak možné vyhodnotit T_g , protože byla nižší než počáteční teplota měření (viz obrázek 13).



Obr. 12 DSC termogram pro první neozářený vzorek



Obr. 13 DSC termogram pro druhý neozářený vzorek

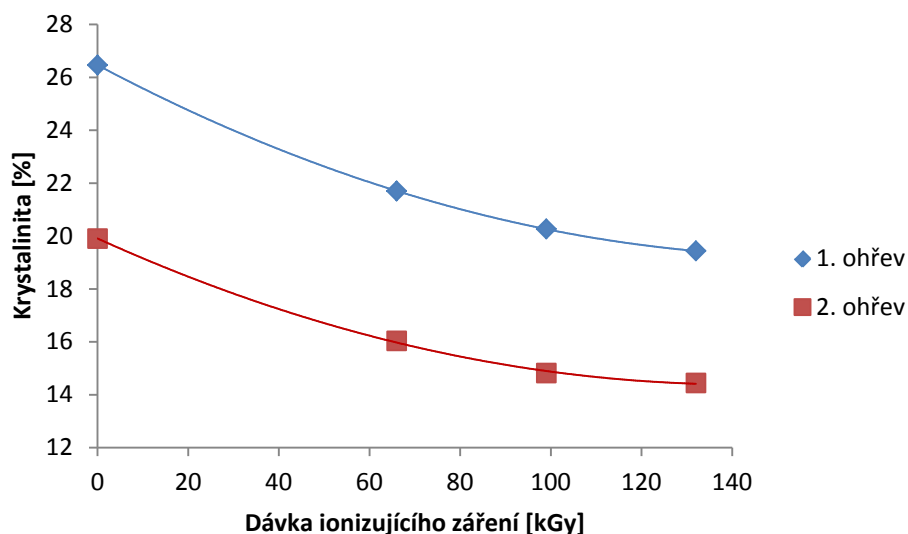
Teplota tání neozářeného materiálu při druhém ohřevu byla stanovena na 250 °C. T_g nemohla být vyhodnocena ze druhého ohřevu z důvodu degradace vzorku. Při prvním ohřevu byla T_g stanovena na 47 °C. Při porovnání těchto hodnot s tabulkou 3 lze za matici PA/GF označit PA 66. Maticí tedy není PPA, jak udává výrobce materiálu. Vzhledem k T_g vyšší než je pokojová teplota, byla amorfní fáze PA/GF během ozařování ve sklovitém stavu a radiční síťování by bez přítomnosti síťovacích činidel probíhalo při stejných dávkách záření pouze omezeně.

Tab. 3 Vybrané tabelované hodnoty teploty tání a skelného přechodu pro polyamidy [10, 21]

Polymer	T_m [°C]	T_g [°C]	
		za sucha	za mokra
PA 6	215	70	20
PA 66	255	80	35
PA 11	194	55	
PA 12	179	55	
PA 69	205		
PA 610	222	70	40
PA 612	212	60	40
PA 46	295		
PPA	310	123–135	

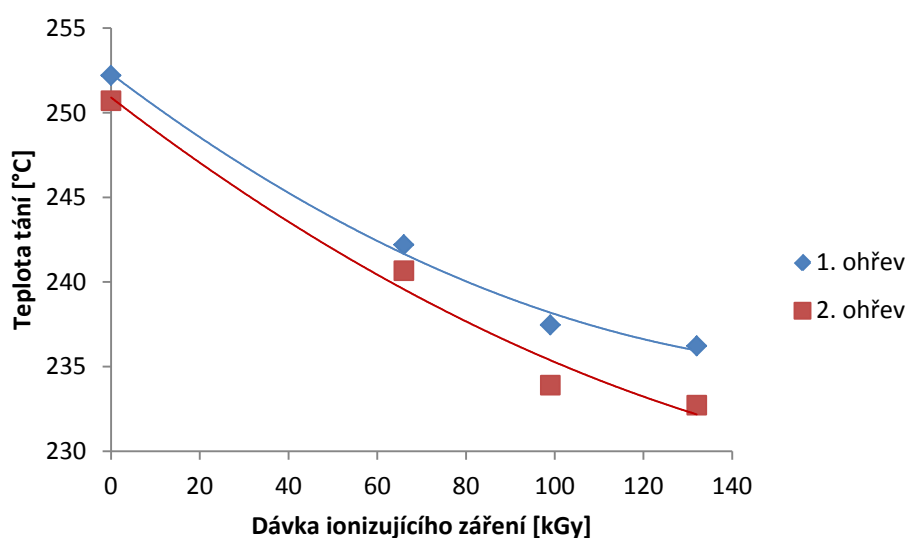
Na obrázku 14 je uvedena závislost krystalinity matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření. Pro výpočet krystalinity dle rovnice (6) byla použita entalpie tání 100% krystalického PA 66 dle [22] rovna 196 J/g. Jak pro první, tak pro druhý ohřev s rostoucí dávkou záření došlo k poklesu krystalinity matrice. Pro první ohřev klesla krystalinita z 26 % u neozářeného

vzorku na 19 % u vzorku ozářeného dávkou záření 132 kGy. Pro druhý ohřev došlo k poklesu z 20 % na 14 %. Pokles krystalinity je pravděpodobně způsoben ztenčováním lamel v důsledku degradace (stěpení hlavních řetězců) krystalické struktury ozářením.



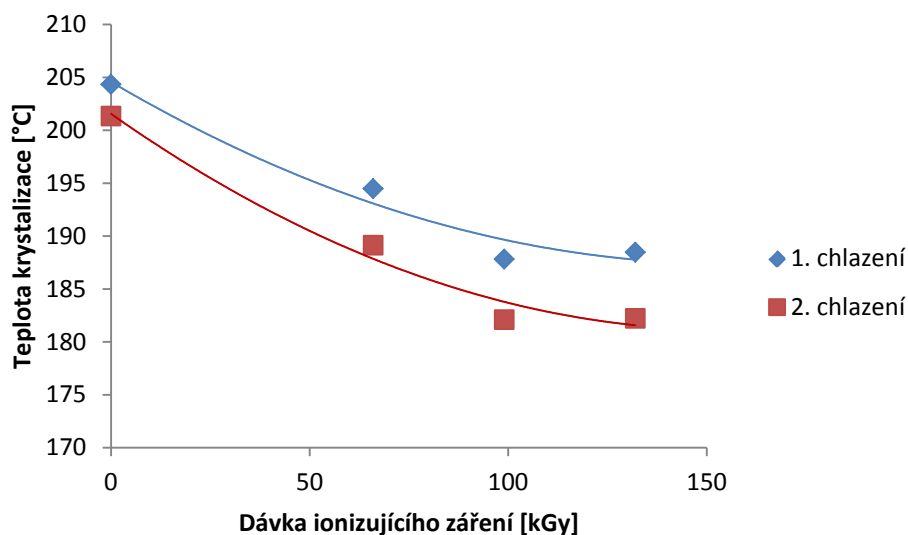
Obr. 14 Graf závislosti krystalinity matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření

Na obrázku 15 je uvedena závislost teploty tání matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření. Pro 1. i 2. ohřev teplota tání matrice klesala s rostoucí dávkou záření. Teplota tání pro nejvyšší měřenou dávkou záření 132 kGy klesla o 16 °C při prvním ohřevu a o 17 °C při druhém ohřevu. Teplota tání při druhém ohřevu byla nižší než u prvního ohřevu. Pokles teploty tání s rostoucí dávkou záření je pravděpodobně způsoben snížením krystalinity v důsledku ozáření.



Obr. 15 Graf závislosti teploty tání matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření

Na obrázku 16 je uvedena závislost teploty krystalizace matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření. Pro 1. i 2. chlazení teplota krystalizace matrice klesala s rostoucí dávkou záření. Teplota krystalizace klesla o 16 °C při prvním chlazení a o 19 °C při druhém chlazení. Teplota krystalizace při druhém chlazení byla nižší než u prvního chlazení. Pokles teploty krystalizace s rostoucí dávkou záření je pravděpodobně způsoben snížením krystalinity v důsledku ozáření.



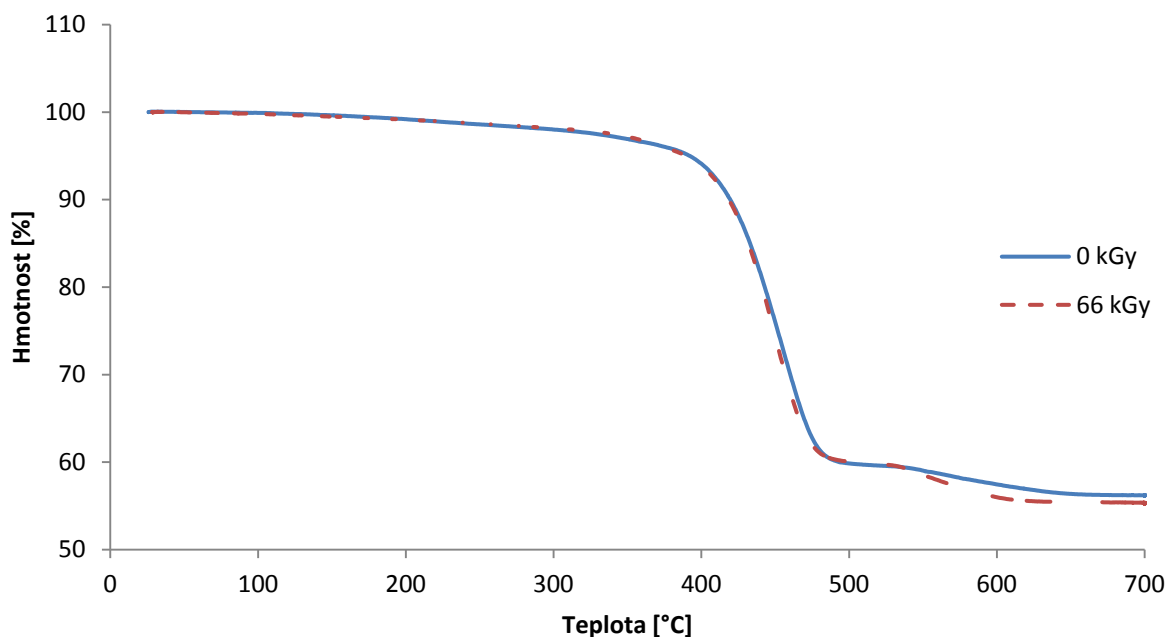
Obr. 16 Graf závislosti teploty krystalizace matrice PA/GF na dávce ionizujícího záření

Závislost teploty skelného přechodu na dávce ionizujícího záření nebyla vyhodnocena z důvodu nevhodných podmínek měření (vysokých počátečních teplot měření a rozdílných počátečních teplot měření pro různé dávky záření).

4.4 TGA

Pro ověření obsahu skelných vláken v PA/GF provedena termogravimetrická analýza zkušebních těles. Naměřená termogravimetrická křivka je uvedena na obrázku 17. Hmotnostní úbytek byl stanoven na 44 % u neozářeného tělesa a 45 % u ozářeného tělesa. Obsah výztuže v PA/GF je tedy asi 55 %, což je přibližně stejný obsah výztuže, jako udává výrobce materiálu.

Při změně atmosféry měření na kyslíkovou nedošlo k dalšímu poklesu hmotnosti vzorků, a vzorky proto neobsahují saze a černá barva vzorků je dána přídavkem barviv do PA/GF.

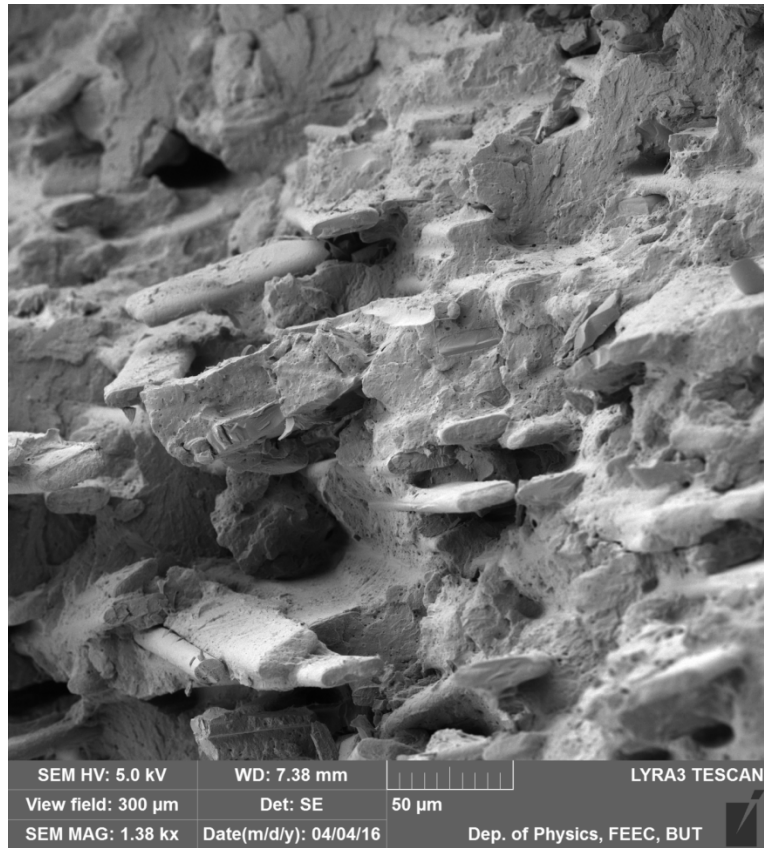


Obr. 17 Graf závislosti hmotnosti neozářeného a ozářeného vzorku PA/GF na teplotě (rychlost ohřevu 20 °C/min, dusíková atmosféra)

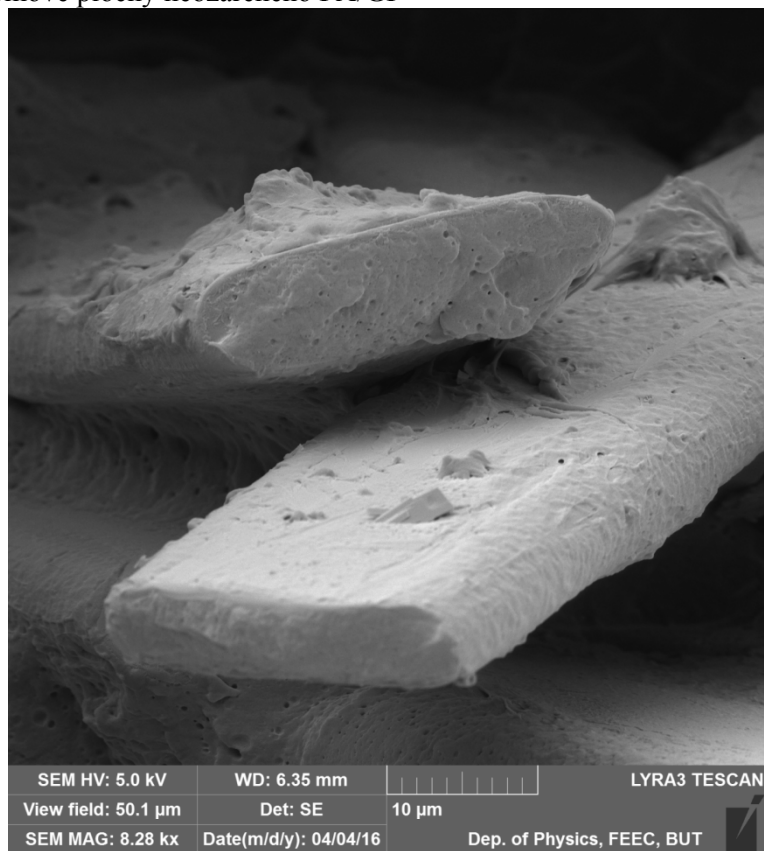
4.5 Rastrovací elektronová mikroskopie

Analýza pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla provedena za účelem vyhodnocení míry adheze matrice k vláknům a orientace vláken v materiálu. Mezi neozářeným a ozářeným vzorkem nebyly pozorovány žádné rozdíly, což je způsobeno tím, že aby byly rozdíly v matrici viditelné, musel by ozářený vzorek v důsledku ozáření značně degradovat.

Na snímcích ze SEM je vidět, že adheze matrice k vláknům je dobrá – povrch vláken je pokryt matricí (obrázky 18, 19, 20 a 21). Na obou zkoumaných lomových plochách nebyla nalezena žádná místa s výrazně špatnou adhezí matrice ke skelným vláknům. Vlákná v PA/GF byla obdélníkového průřezu. Na obrázku 20 je dále patrný otvor po vytaženém skleněném vlákně. Na obrázcích 22 a 23 lze pozorovat orientaci skelných vláken ve zkušební tělese. Vlákná jsou orientována převážně ve směru toku při vstřikování, z čehož vyplývá, že zkušební tělesa jsou anizotropní.



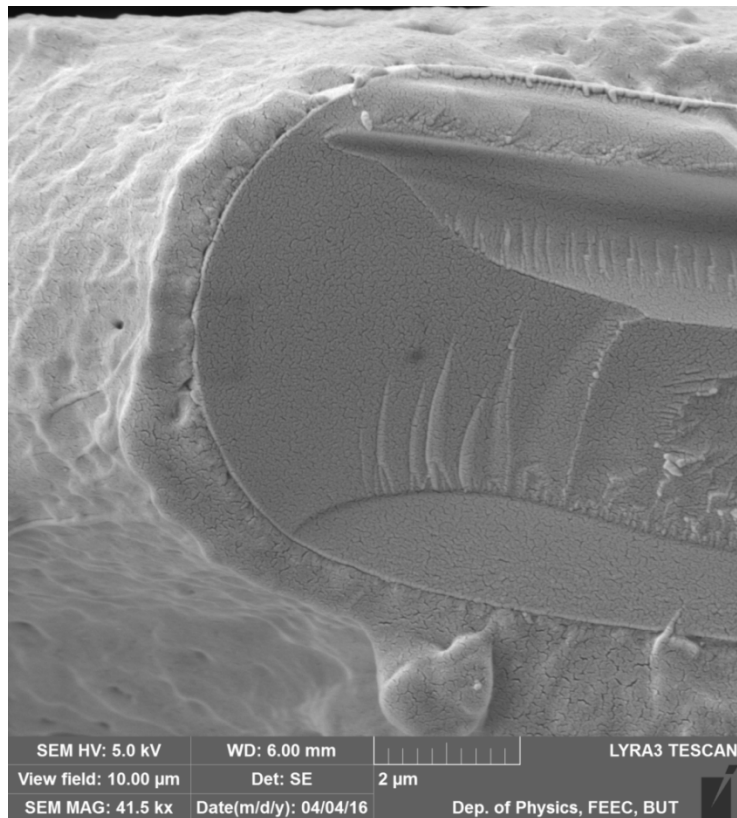
Obr. 18 Snímek lomové plochy neozářeného PA/GF



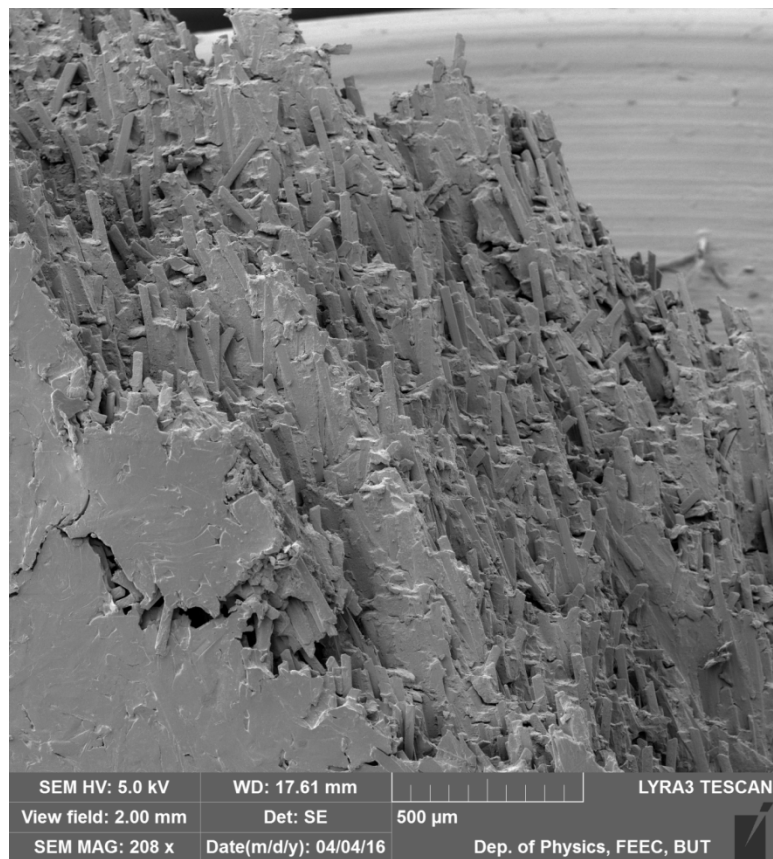
Obr. 19 Snímek lomové plochy neozářeného PA/GF zachycující adhezi matrice ke skelným vláknům



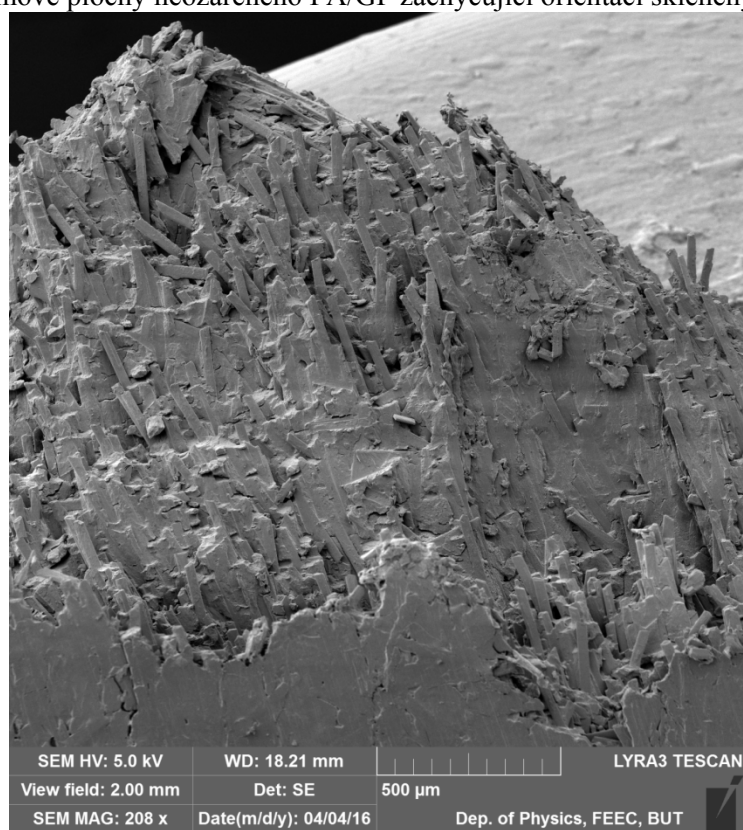
Obr. 20 Snímek lomové plochy neozářeného PA/GF zachycující adhezi matrice ke skelným vláknům a otvor po vytaženém skleněném vlákně



Obr. 21 Snímek lomové plochy neozářeného PA/GF – detail rozhraní vlákno-matrice



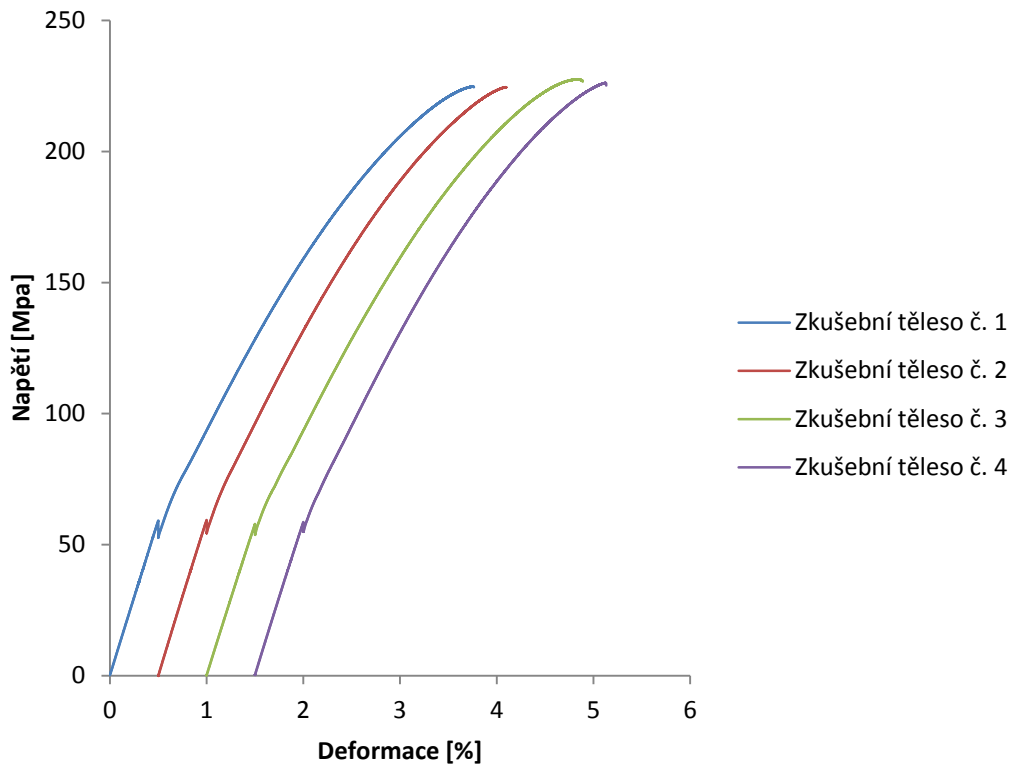
Obr. 22 Snímek lomové plochy neožářeného PA/GF zachycující orientaci skleněných vláken



Obr. 23 Snímek lomové plochy PA/GF ozářeného dávkou záření 132 kGy zachycující orientaci skleněných vláken

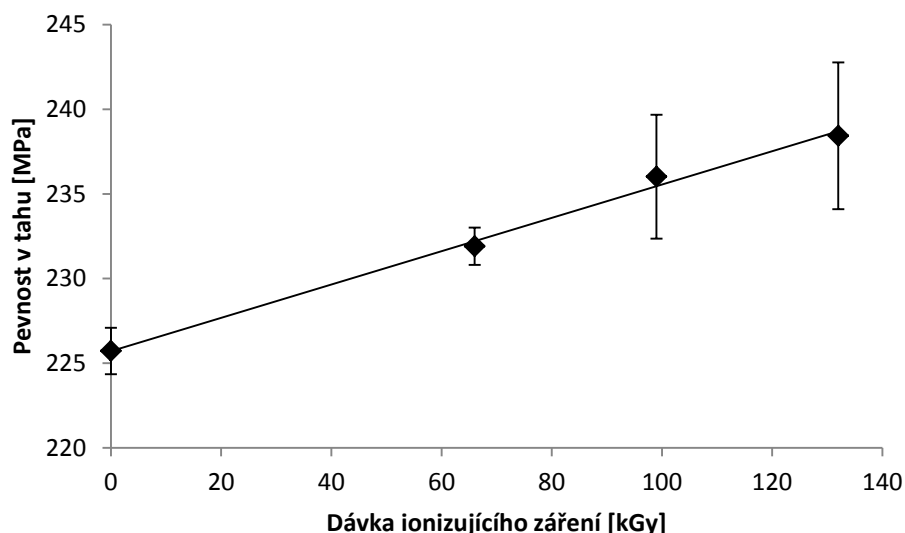
4.6 Tahové vlastnosti

Na obrázku 24 jsou znázorněny tahové křivky neozářeného PA/GF. Tahové křivky pro ozářený PA/GF jsou uvedeny v příloze. „Skoky“ na tahových křivkách v oblasti deformace 0,5 % jsou způsobeny odejmutím průtahoměru. PA/GF nevykazoval při tahové zkoušce mez kluzu.



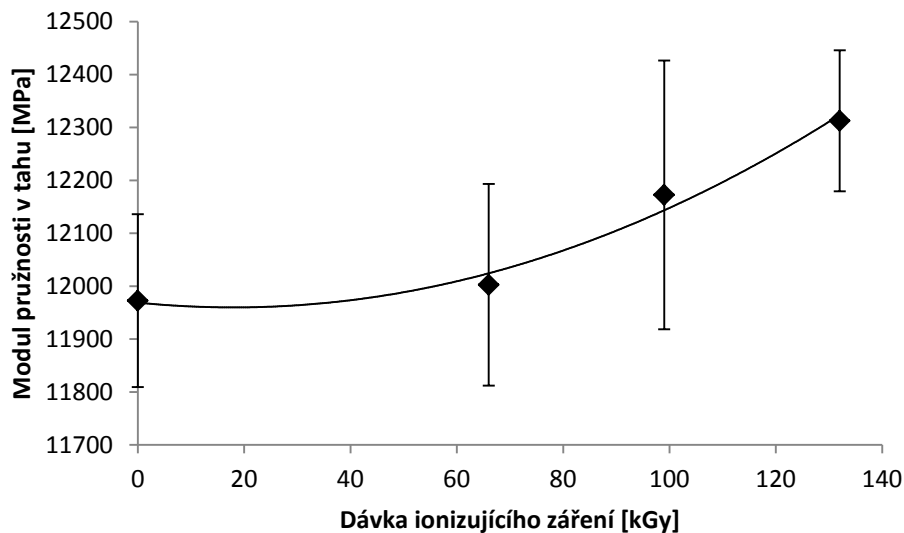
Obr. 24 Tahové křivky neozářeného PA/GF

Graf závislosti pevnosti v tahu PA/GF na dávce ionizujícího záření je znázorněn na obrázku 25. V rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy s rostoucí dávkou záření roste pevnost v tahu PA/GF a dosahuje maxima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy (nárůst hodnoty o 5 % ve srovnání s neozářenými vzorky).

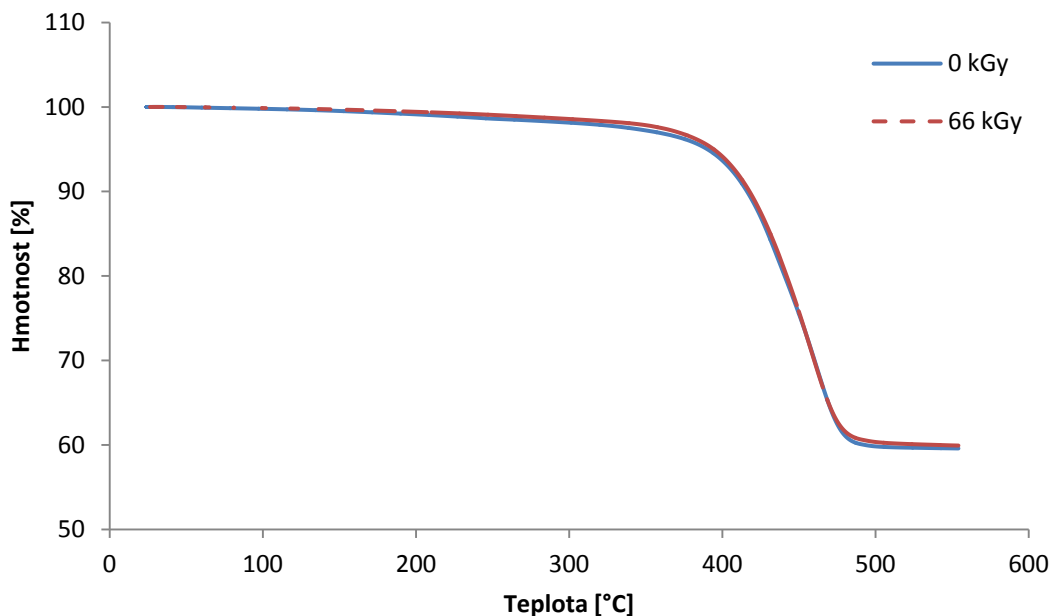


Obr. 25 Graf závislosti pevnosti v tahu PA/GF na dávce ionizujícího záření

Závislost modulu pružnosti v tahu PA/GF na dávce ionizujícího záření je znázorněna na obrázku 26. Modul pružnosti v tahu PA/GF ozářeného dávkou záření 66 kGy je shodný jako modul pružnosti neozářeného PA/GF. Poté s rostoucí dávkou záření modul pružnosti v tahu PA/GF roste a dosahuje maxima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy (nárůst hodnoty o 3 % ve srovnání s neozářeným materiálem). Stanovená hodnota modulu pružnosti v tahu neozářeného PA/GF je o 37 % nižší než hodnota udávaná výrobcem materiálu. Tento rozdíl není způsoben nižším obsahem výztuže – dle TGA je přibližně stejný jako udává výrobce materiálu (viz kapitola 4.4). Případné prokluzování v čelistech by nemělo mít vzhledem k použití průtahoměru v oblasti měření modulu pružnosti vliv na jeho hodnotu. Zkušební tělesa nebyla kondicionována dle normy ČSN EN ISO 1110. Dle [23] zkušební těleso z PA 66 dosáhne své rovnovážné vlhkosti ve standardní atmosféře za déle než 1 rok. Dále z termogravimetrické analýzy (obrázek 27) vyplývá, že podíl nízkomolekulárních sloučenin, tj. hmotnostní úbytek do 250 °C je roven 1,4 % pro neozářený PA/GF (navlhavost udávaná výrobcem je 2,2 %) a 0,9 % pro PA/GF ozářený dávkou 66 kGy (nižší navlhavost ozářených těles je způsobena zesíťováním). Proto lze předpokládat, že zkušební tělesa měla menší obsah vlhkosti, než je rovnovážný stav. Z toho vyplývá, že kondicionací zkušebních těles by modul pružnosti v tahu PA/GF klesl ve srovnání s naměřenými hodnotami.



Obrázek 26 Graf závislosti modulu pružnosti v tahu PA/GF na dávce ionizujícího záření



Obr. 27 Graf závislosti hmotnosti neozářeného a ozářeného vzorku PA/GF na teplotě (rychlost ohřevu 10 °C/min, dusíková atmosféra)

Pokud dosadíme některé parametry PA/GF udávané výrobcem do rovnice (4) a dosadíme hmotnostní zlomek výztuže určený termogravimetricky ($w_f = 0,55$), úpravou získáme objemový zlomek vláken v PA/GF:

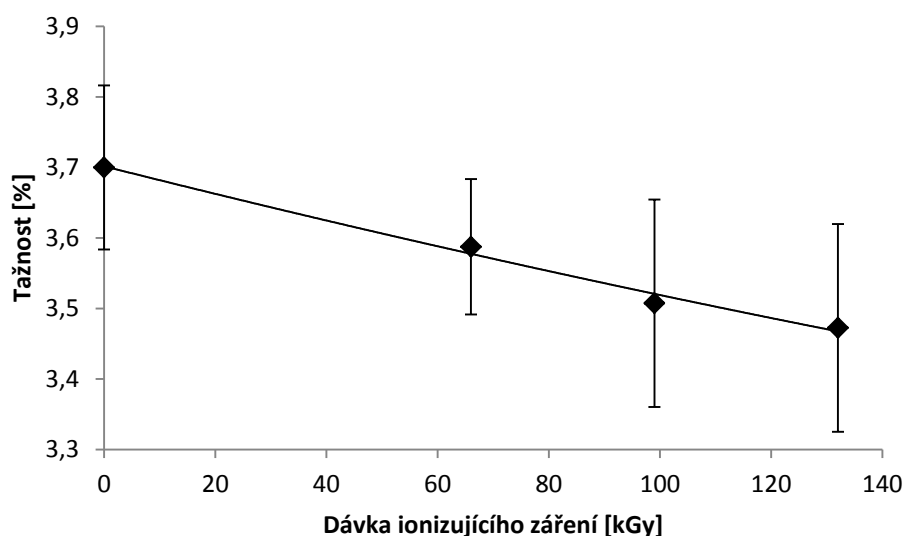
$$v_f = w_f \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} = 0,55 \cdot \frac{1,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{2,540 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 0,353 \quad (8)$$

Modul pružnosti v tahu nejběžnějších skleněných vláken z E-skla je dle [6] 73,5 GPa a modul pružnosti v tahu PA 66 je dle [5] 1,7 GPa. Tyto hodnoty včetně objemového zlomku výztuže vypočítaného v rovnici (8) dosadíme do rovnice (5):

$$E_1 = \eta \cdot E_f \cdot v_f + E_m \cdot v_m = 0,5 \cdot 73,5 \text{ GPa} \cdot 0,353 + 1,7 \text{ GPa} \cdot 0,647 = 14,1 \text{ GPa} \quad (9)$$

Jak ukázaly snímky ze SEM, PA/GF má vlákna orientována převážně ve směru toku při vstřikování zkušebních těles (jednosměrně) a tedy i ve směru zkoušky v tahu. Proto by měl dle směšovacího pravidla být modul pružnosti v tahu PA/GF asi 14,1 GPa, což je hodnota blízká experimentálně stanovenému modulu pružnosti v tahu neozářeného PA/GF.

Graf závislosti tažnosti PA/GF na dávce ionizujícího záření je znázorněn na obrázku 28. V rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy s rostoucí dávkou záření klesá tažnost PA/GF a dosahuje minima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy (pokles hodnoty o 6 % ve srovnání s neozářenými vzorky). Stanovená hodnota tažnosti neozářeného PA/GF je o 68 % větší než hodnota udávaná výrobcem materiálu. Zvýšená hodnota by mohla být způsobena prokluzováním zkušebních těles v čelistech, nicméně to nebylo prokázáno.



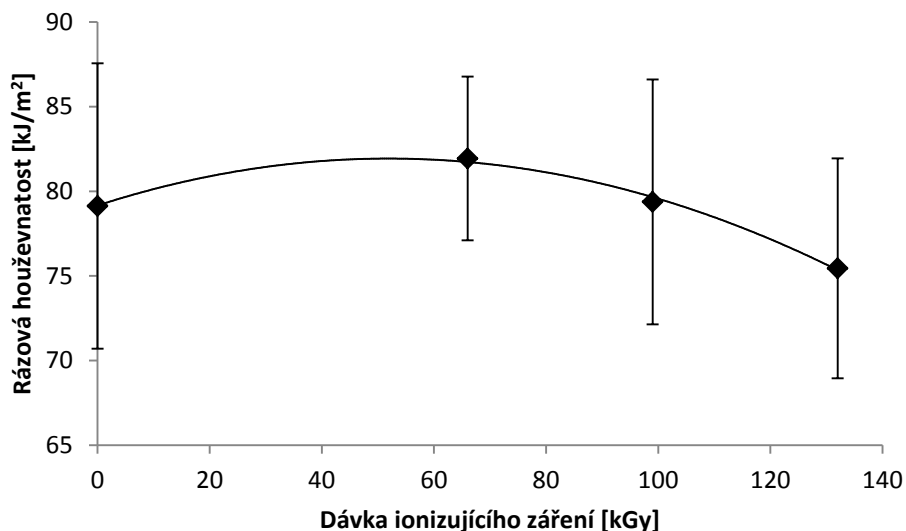
Obr. 28 Graf závislosti tažnosti PA/GF na dávce ionizujícího záření

4.7 Rázová houževnatost Charpy

Jak bylo uvedeno v kapitole 4.6, lze předpokládat, že zkušební tělesa měla menší obsah vlhkosti, než je rovnovážný stav. Z toho vyplývá, že kondicionací zkušebních těles by houževnatost PA/GF vzrostla ve srovnání s naměřenými hodnotami.

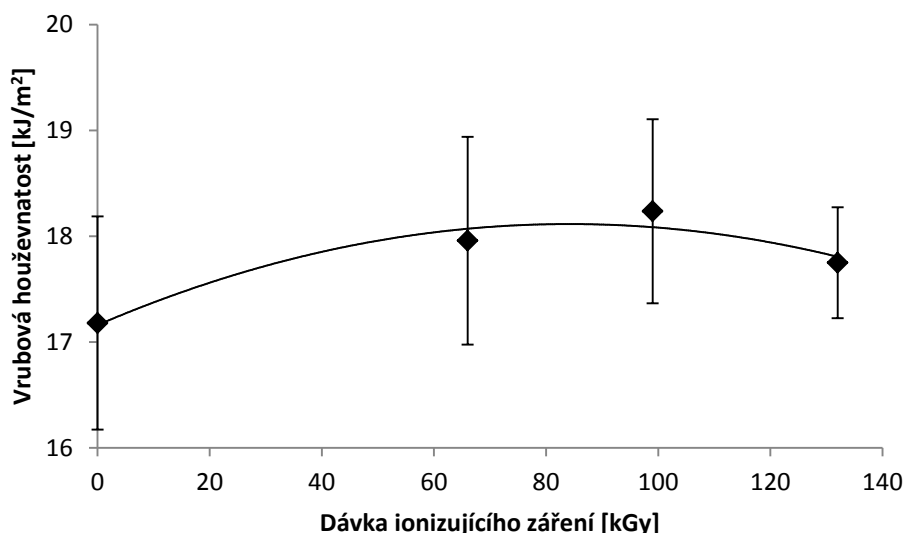
Závislost rázové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za laboratorní teploty je znázorněna na obrázku 29. Změny rázové houževnatosti vzhledem k neozářenému materiálu nejsou větší než průměrná směrodatná odchylka všech dávek záření, a proto je vliv radiačního sítování na rázovou houževnatost PA/GF v rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy statisticky nevýznamný. Největší hodnota rázové houževnatosti byla stanovena pro dávku

ionizačního záření 66 kGy. Dále s rostoucí dávkou záření rázová houževnatost klesala na hodnotu neozářených těles (dávkou záření 99 kGy) a při dávce záření 132 kGy klesla pod hodnotu neozářených těles (pokles o 5 %). Stanovená hodnota rázové houževnatosti neozářeného PA/GF se v rámci statistické odchylky shoduje s hodnotou udávanou výrobcem materiálu.



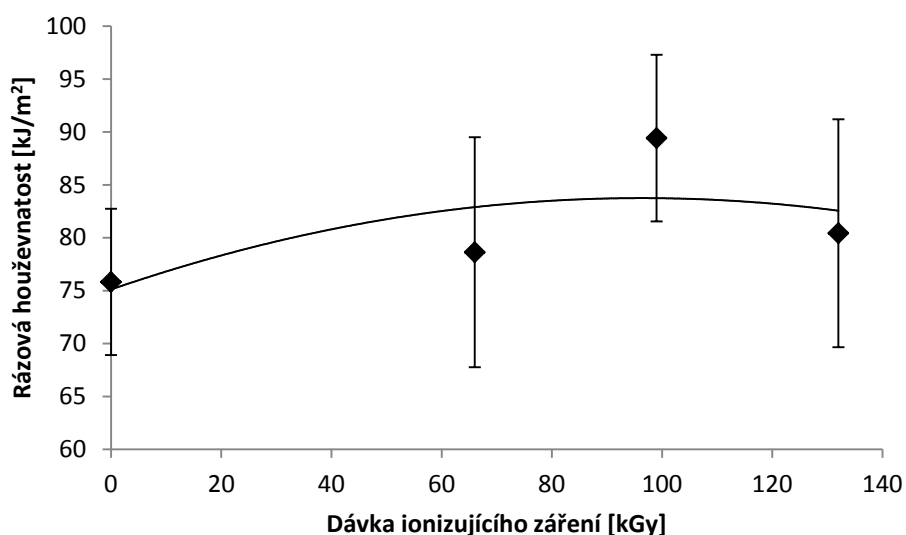
Obr. 29 Graf závislosti rázové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za laboratorní teploty

Na obrázku 30 je znázorněna závislost vrubové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za laboratorní teploty. Změny vrubové houževnatosti vzhledem k neozářenému materiálu nejsou větší než průměrná směrodatná odchylka všech dávek záření, a proto je vliv radiačního síťování na vrubovou houževnatost PA/GF v rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy statisticky nevýznamný. S rostoucí dávkou záření hodnota vrubové houževnatosti nejdříve rostla a dosáhla maxima při 99 kGy. Při dávce záření 132 kGy došlo k poklesu vrubové houževnatosti ve srovnání s maximální hodnotou, nicméně nedošlo k poklesu pod hodnotu neozářených těles. Stanovená hodnota vrubové houževnatosti neozářeného PA/GF je o 32 % nižší než hodnota udávaná výrobcem.



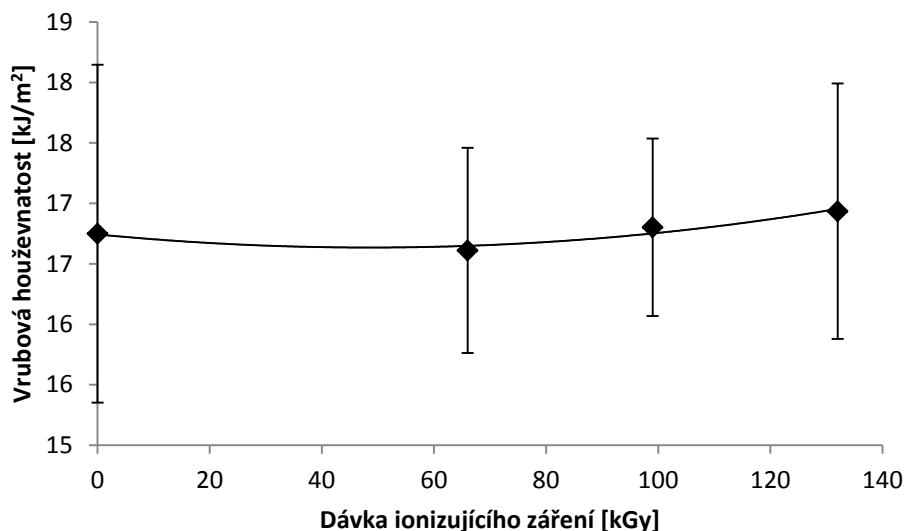
Obr. 30 Graf závislosti vrubové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za laboratorní teploty

Na obrázku 31 je znázorněna závislost rázové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. S rostoucí dávkou záření hodnota rázové houževnatosti nejdříve rostla a dosáhla maxima při 99 kGy. Při dávce záření 132 kGy došlo k poklesu rázové houževnatosti ve srovnání s maximální hodnotou, nicméně nedošlo k poklesu pod hodnotu neozářených těles. Stanovená hodnota rázové houževnatosti neozářeného PA/GF za snížené teploty se v rámci statistických odchylek shoduje s hodnotou udávanou výrobcem materiálu.



Obrázek 31 Graf závislosti rázové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na obrázku 32 je znázorněna závislost vrubové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vrubová houževnatost zůstává s rostoucí dávkou záření v rámci statistických odchylek konstantní. Stanovená hodnota vrubové houževnatosti neozářeného PA/GF je o 33 % nižší než hodnota udávaná výrobcem.

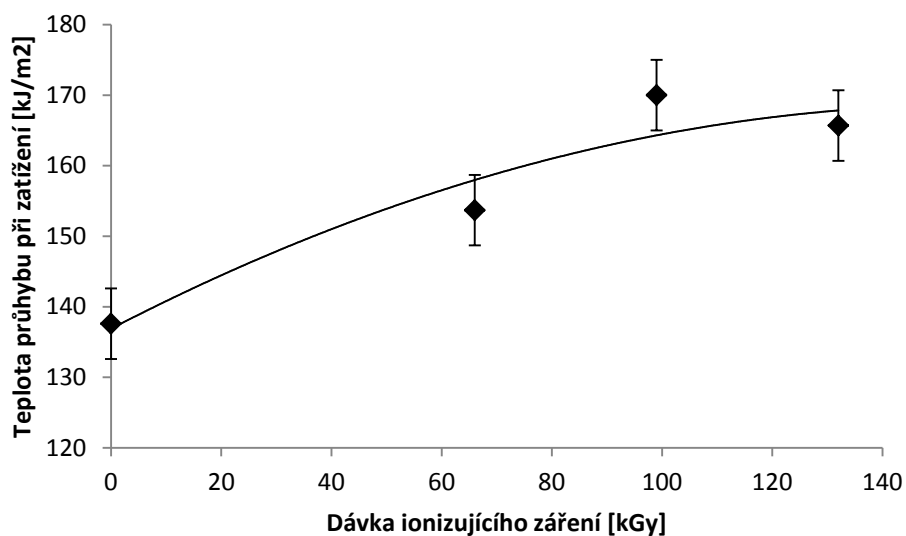


Obr. 32 Graf závislosti vrubové houževnatosti PA/GF na dávce ionizujícího záření za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Hodnoty rázové a vrubové houževnatosti PA/GF za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou v rámci statistických odchylek shodné s hodnotami stanovenými za laboratorní teploty. S poklesem teploty na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ tedy nedošlo ke křehnutí PA/GF. Počáteční vzrůst rázové houževnatosti PA/GF s rostoucí dávkou záření může být způsoben absorpcí energie nárazu vzniklou třídimenzionální sít'ovou strukturou.

4.8 Teplota průhybu při zatížení

Závislost teploty průhybu při zatížení PA/GF na dávce ionizujícího záření je znázorněna na obrázku 33. Konkrétní naměřené hodnoty jsou uvedeny v příloze. S rostoucí dávkou záření HDT významně roste a dosahuje maxima při dávce záření 99 kGy (nárůst o $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve srovnání s neozářenými tělesy). Vzrůst HDT s dávkou záření odráží postupné omezení pohyblivosti řetězců v amorfní fázi jako důsledek tvorby zesíťované struktury. Při dávce záření 132 kGy došlo k mírnému poklesu HDT ve srovnání s maximální naměřenou hodnotou (pokles o $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, tj. v rámci nejistoty měření). [16]

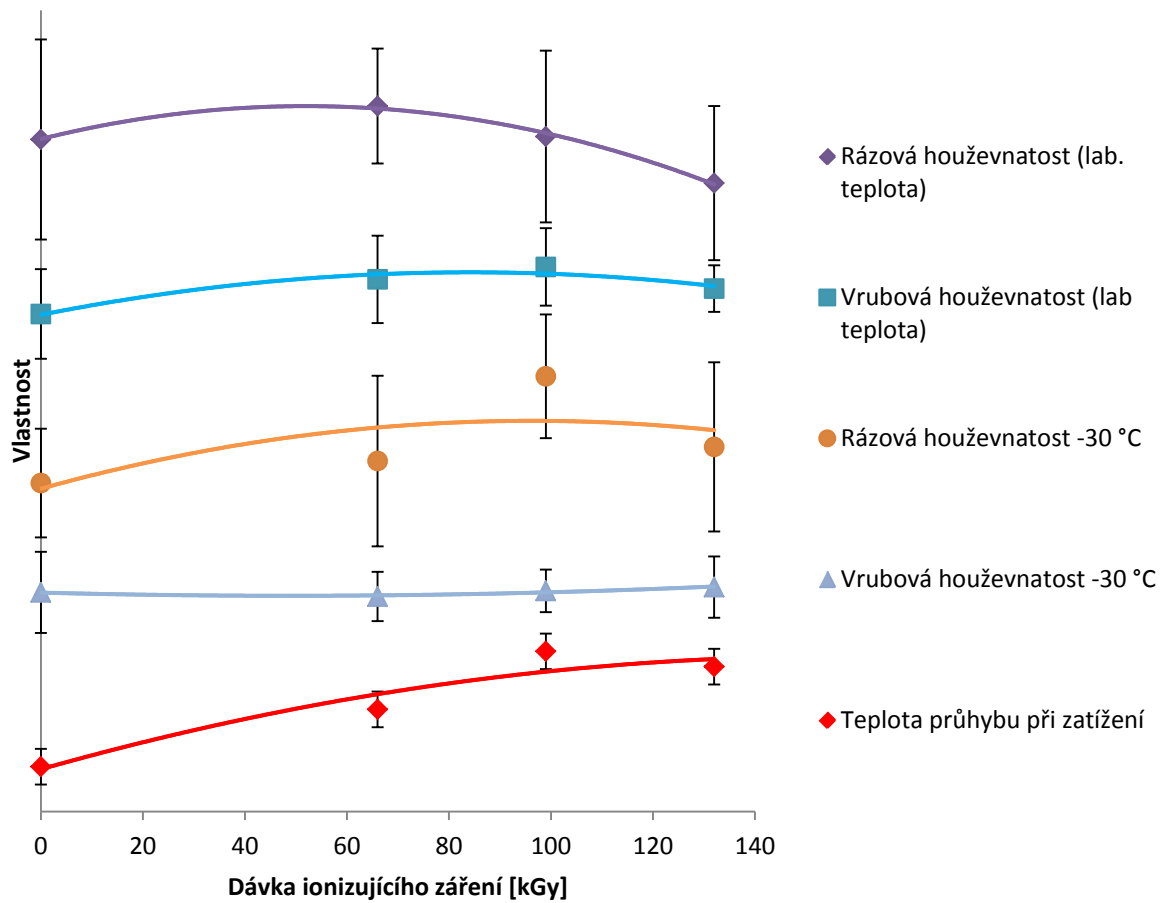


Obr. 33 Závislost teploty průhybu při zatížení na dávce ionizujícího záření

4.9 Zvolení optimální dávky záření

Při výrobě palných zbraní je nejdůležitější materiálovou charakteristikou rázová a vrubová houževnatost materiálu, protože zbraně musí před uvedením na trh projít náročnými pádovými zkouškami. Důvodem ozařování PA/GF je zvýšení jeho tepelné odolnosti. Nejdůležitějšími veličinami pro určení vhodné dávky záření jsou tedy houževnatost a teplota průhybu při zatížení (HDT).

Z obrázku 34 je patrné, že v rozsahu dávek záření do 99 kGy nedochází ke statisticky významnému poklesu houževnatosti PA/GF. Největší hodnota teploty průhybu při zatížení byla stanovena pro dávku ionizujícího záření 99 kGy, u vyšší dávky záření 132 kGy již nedošlo k nárůstu HDT. Jako optimální dávka ionizujícího záření pro PA/GF se tedy jeví dávka 99 kGy.



Obr. 34 Znáornění závislosti houževnatosti a teploty průhybu při zatížení PA/GF na dávce záření

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl studován vliv ionizujícího záření o dávkách 66, 99 a 132 kGy na termomechanické vlastnosti polyamidu vyztuženého skelnými vlákny.

Ve srovnání s původními záměry byla tato práce rozšířena o FTIR a TGA analýzu z důvodu charakterizace zkoumaného materiálu. Z měření FTIR vyplynulo, že matricí PA/GF není semiaromatický polyamid, jak udává výrobce materiálu, ale alifatický polyamid. Porovnáním hodnot T_m a T_g stanovených na DSC s tabelovanými hodnotami byl jako matrice PA/GF určen PA 66.

S rostoucí dávkou záření došlo k poklesu krystalinity PA/GF. Pokles krystalinity byl pravděpodobně způsoben ztenčováním lamel v důsledku degradace krystalické struktury ozářením. Teplota tání a krystalizace PA/GF klesala s rostoucí dávkou záření, což bylo nejspíše způsobeno snížením krystalinity v důsledku ozáření.

Obsah výztuže v PA/GF byl stanoven termogravimetricky na 55 % a byl přibližně stejný jako udává výrobce materiálu. Ze snímků pořízených na SEM vyplývá, že adheze matrice k vláknům je dobrá. Na zkoumaných lomových plochách nebyla nalezena žádná místa s výrazně špatnou adhezí matrice ke skelným vláknům. Vláknata byla ve zkušebních tělesech orientována převážně ve směru toku při vstřikování, z čehož vyplynulo, že použitá zkušební tělesa byla anizotropní.

V rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy s rostoucí dávkou záření rostla pevnost v tahu PA/GF a dosáhla maxima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy. Modul pružnosti v tahu PA/GF ozářeného dávkou záření 66 kGy byl shodný jako modul pružnosti neozářeného PA/GF. Poté s rostoucí dávkou záření modul pružnosti v tahu PA/GF rostl a dosáhl maxima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy. Na hodnotu modulu pružnosti v tahu měla značný vliv použitá zkušební zařízení – při měření s pneumatickými čelistmi a kontaktním průtahoměrem byl naměřen dvakrát větší modul pružnosti v tahu než při měření za použití samosvorných čelistí bez průtahoměru. Stanovená hodnota modulu pružnosti v tahu neozářeného PA/GF byla o 37 % nižší než hodnota udávaná výrobcem materiálu. Tato hodnota byla stanovena pomocí kontaktního průtahoměru, a proto by případné prokluzování v čelistech nemělo mít vliv na jeho hodnotu. Stanovená hodnota modulu pružnosti v tahu byla blízká teoreticky vypočítané hodnotě modulu pružnosti dle směšovacího pravidla. V rozsahu dávek ionizujícího záření do 132 kGy s rostoucí dávkou záření klesala tažnost PA/GF a dosáhla minima při nejvyšší měřené dávce záření 132 kGy. Stanovená hodnota tažnosti neozářeného PA/GF byla o 68 % větší než hodnota udávaná výrobcem materiálu. Zvýšená hodnota by mohla být způsobena prokluzováním zkušebních těles v čelistech, nicméně to nebylo prokázáno.

Největší hodnota rázové houževnatosti za laboratorní teploty byla stanovena pro dávku ionizujícího záření 66 kGy. Dále s rostoucí dávkou záření rázová houževnatost klesala na hodnotu neozářených těles (dávka záření 99 kGy) a při dávce záření 132 kGy klesla pod hodnotu neozářených těles (pokles o 5 %). Stanovená hodnota rázové houževnatosti neozářeného PA/GF se v rámci statistické odchylky shoduje s hodnotou udávanou výrobcem materiálu.

S rostoucí dávkou záření hodnota vrubové houževnatosti nejdříve rostla a dosáhla maxima při 99 kGy. Při dávce záření 132 kGy došlo k poklesu vrubové houževnatosti ve srovnání

s maximální hodnotou, nicméně nedošlo k poklesu pod hodnotu neozářených těles. Stanovená hodnota vrubové houževnatosti neozářeného PA/GF byla o 32 % nižší než hodnota udávaná výrobcem materiálu.

Za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rostoucí dávkou záření hodnota rázové houževnatosti nejdříve rostla a dosáhla maxima při 99 kGy. Při dávce záření 132 kGy došlo k poklesu rázové houževnatosti ve srovnání s maximální hodnotou, nicméně nedošlo k poklesu pod hodnotu neozářených těles. Stanovená hodnota rázové houževnatosti neozářeného PA/GF za snížené teploty se v rámci statistických odchylek shodovala s hodnotou udávanou výrobcem materiálu.

Vrubová houževnatost za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla s rostoucí dávkou záření v rámci statistických odchylek konstantní. Stanovená hodnota vrubové houževnatosti za snížené teploty neozářeného PA/GF byla o 33 % nižší než hodnota udávaná výrobcem.

Hodnoty houževnatosti PA/GF za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou v rámci statistických odchylek shodné s hodnotami stanovenými za laboratorní teploty. S poklesem teploty na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ tedy nedošlo ke křehnutí PA/GF. Počáteční vzrůst rázové houževnatosti PA/GF s rostoucí dávkou záření může být způsoben absorpcí energie nárazu vzniklou třídímenzionální sítíovou strukturou.

Teplota průhybu při zatížení (HDT/C) PA/GF s rostoucí dávkou záření významně rostla a dosáhla maxima při dávce záření 99 kGy (nárůst o $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve srovnání s neozářenými tělesy). Vzrůst HDT s dávkou záření odrážel postupné omezení pohyblivosti řetězců v amorfní fázi jako důsledek tvorby zesíťované struktury. Při dávce záření 132 kGy došlo k mírnému poklesu HDT ve srovnání s maximální naměřenou hodnotou (pokles o $4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na rozdíl od původních záměrů nebyla stanovena závislost HDT na dávce záření také metodou A, protože při této metodě byla HDT vyšší než tepelná stabilita olejové lázně, a proto nemohla být stanovena.

V rozsahu dávek ionizujícího záření do 99 kGy nedošlo k poklesu houževnatosti PA/GF. Největší hodnota teploty průhybu při zatížení byla stanovena pro dávku ionizujícího záření 99 kGy, u vyšší dávky záření 132 kGy již nedošlo k nárůstu HDT. Jako optimální dávka ionizujícího záření pro PA/GF se tedy jeví dávka 99 kGy.

Vzhledem k dosaženým výsledkům lze označit radiační síťování za vhodnou technologii pro zvýšení tvarové stálosti za tepla PA 66 vyztuženého skleněnými vlákny jak při výrobě vojenských palných zbraní, tak v dalších odvětvích průmyslu, např. v automobilovém průmyslu.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ŠVEC, Jiří. *Radioaktivita a ionizující záření: doplňující učební text pro předměty Bakalářská fyzika, Aplikovaná fyzika, Ochrana před zářením*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005, 36 s.
- [2] MAKUUCHI, Keizou a Song CHENG. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2011, xxviii, 415 p.
- [3] DROBNY, Jiri George. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2003, 206 p.
- [4] CHARLESBY, Arthur. *Atomic radiation and polymers*. New York: Pergamon Press, 1960, xiii, 556 p.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-pdf/001.html
- [6] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s.
- [7] CHAPIRO, Adolphe. *Radiation chemistry of polymeric systems*. New York: Interscience Publishers, 1962, 712 p.
- [8] GEHRING, Joachim. With radiation crosslinking of engineering plastics into the next millennium. *Radiation Physics and Chemistry*. 2000, **57**(3-6), 361-365. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00405-3. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X99004053>
- [9] SENGUPTA, Rajatendu, S. SABHARWAL, V. K. TIKKU, Alok K. SOMANI, Tapan K. CHAKI a Anil K. BHOWMICK Effect of ambient-temperature and high-temperature electron-beam radiation on the structural, thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of injection-molded polyamide-6,6. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, **99**(4), 1633-1644. DOI: 10.1002/app.22689. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.22689>
- [10] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s.
- [11] PRAMANIK, N.K., R.S. HALDAR, Y.K. BHARDWAJ, S. SABHARWAL, U.K. NIYOGI a R.K. KHANDAL Radiation processing of Nylon 6 by e-beam for improved properties and performance. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009, **78**(3), 199-205. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2008.11.004. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X08002818>
- [12] PRAMANIK, N., R. HALDAR, U. NIYOGI a M. ALAM Development of an Advanced Engineering Polymer from the Modification of Nylon 66 by e-Beam Irradiation. *Defence Science Journal*. 2014, **64**(3), 281-289. DOI: 10.14429/dsj.64.7328. Dostupné také z: <http://publications.drdo.gov.in/ojs/index.php/dsj/article/view/7328>
- [13] PINTO, Clovis a Leonardo G. ANDRADE E SILVA Study of ionizing radiation on the properties of polyamide 6 with fiberglass reinforcement. *Radiation Physics and Chemistry*. 2007, **76**(11-12), 1708-1710. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.05.004. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X07002654>

- [14] DANĚK, Michal. *Vliv záření na vlastnosti polymerů: změny mechanických vlastností radiačně zesíťovaných konstrukčních polymerů v závislosti na absorbované dávce záření = The influence of irradiation on polymers properties : the influence of dose on the change of mechanical properties of irradiated technical polymers : teze disertační práce.* Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 73 s.
- [15] DADBİN, Susan, Masoud FROUNCHI a Davood GOUDARZI. Electron beam induced crosslinking of nylon 6 with and without the presence of TAC. *Polymer Degradation and Stability.* 2005, **89**(3), 436-441. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005000807>
- [16] PORUBSKÁ, Mária, Ivica JANIGOVÁ, Klaudia JOMOVÁ a Ivan CHODÁK. The effect of electron beam irradiation on properties of virgin and glass fiber-reinforced polyamide 6. *Radiation Physics and Chemistry.* 2014, **102**, 159-166. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.04.037. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X1400173X>
- [17] PRAMANIK, N. K., R. S. HALDAR, Y. K. BHARDWAJ, S. SABHARWAL, U. K. NIYOGI a R. K. KHANDAL. Modification of nylon 66 by electron beam irradiation for improved properties and superior performances. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011, **122**(1), 193-202. DOI: 10.1002/app.34165. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.34165>
- [18] COUSIN, Thibault, Jocelyne GALY a Jérôme DUPUY. Molecular modelling of polyphthalamides thermal properties: Comparison between modelling and experimental results. *Polymer.* 2012, **53**(15), 3203-3210. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.05.051. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386112004673>
- [19] DESIO, Glenn P. Characterization and properties of polyphthalamide/polyamide blends and polyphthalamide/polyamide/polyolefin blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology.* 1996, **2**(3), 229-234. DOI: 10.1002/vnl.10131. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.10131>
- [20] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice.* Munich: Hanser, 2004, 368 s.
- [21] KROSCWITZ, Jacqueline I a Herman F MARK. *Encyclopedia of polymer science and technology. Injection molding to polysulfides. Volume 3.* 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 744 s.
- [22] BRANDRUP, J, E.H IMMERGUT a E.A GRULKE. *Polymer handbook.* 4th ed. Hoboken: WILEY-INTERSCIENCE, 1999, 1 sv. (různé stránkování).
- [23] ČSN EN ISO 1110. *Plasty - Polyamidy - Zrychlené kondicionování zkušebních těles.* b.r..

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

J	joule
eV	elektronvolt [1 eV = 1,602 · 10 ⁻¹³ J]
D	dávka záření [Gy]
Gy	gray [J · kg ⁻¹]
H	penetrace [cm]
E	energie paprsku [MeV]
ρ	hustota [g · cm ⁻³]
PA	polyamid
PA 66	polyamid 66
P _R	relativní penetrace [1]
H _{SV}	hloubka penetrace skelných vláken [cm]
H _{PA66}	hloubka penetrace PA 66 [cm]
ρ_{SV}	hustota skelných vláken [g · cm ⁻³]
ρ_{PA66}	hustota PA 66 [g · cm ⁻³]
P	polymer
e ⁻	elektron
R	radikál
M	monomer
T _g	teplota skelného přechodu
PMMA	polymethylmethakrylát
PTFE	polytetrafluorethylen
PS	polystyren
PC	polykarbonát
G(S)	chemický výtěžek záření pro štěpení hlavního řetězce
G(X)	chemický výtěžek záření pro síťování
LDPE	nízkohustotní polyethylen
HDPE	vysokohustotní polyethylen
PA 6	polyamid 6
UHMWPE	polyethylen s velmi vysokou molekulovou hmotností
T _m	teplota tání [K]
ΔH_m	enthalpie tání krystalu [J]
ΔS_m	entropie tání krystalu [J · K ⁻¹]
PFM	polyfunkční monomer
TAC	triallylkyanurát
TAIC	triallylisokyanurát
TMAIC	trimethallylkyanurát
HDT	teplota průhybu při zatížení
PA 6+66	polyamid 6 a polyamid 66
PPA	polyftalamid
T	tereftalová kyselina
I	isoftalová kyselina

PA 6T	polyamid 6T
PA 6I	polyamid 6I
$H_{PA/GF}$	penetrace PA/GF [cm]
$\rho_{PPA/GF}$	hustota PA/GF [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
PA/GF	PA vyztužený 60 % skelných vláken
E_l	modul pružnosti laminy s jednosměrně orientovanými vlákny
v_f	objemový zlomek vláken
v_m	objemový zlomek matrice
E_f	modul pružnosti výztuže
E_m	modul pružnosti matrice
η	efektivnost výztuže
w_f	hmotnostní zlomek výztuže
ρ_f	hustota výztuže
ρ_c	hustota kompozitního materiálu
v_f	objemový zlomek výztuže
E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa [J]
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie SEM
TGA	termogravimetrická analýza
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
w_c	krystalický podíl polymeru (krystalinita) [%]
ΔH_m	experimentálně stanovená entalpie tání [J/g]
ΔH_m^0	entalpie tání 100% krystalického polymeru [J/g]
T_m	teplota tání polymeru

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace z DSC

Příloha 2 Naměřené hodnoty entalpií tání a krystalinity z DSC

Příloha 3 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 66 kGy

Příloha 4 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 99 kGy

Příloha 5 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 132 kGy

Příloha 6 Naměřené tahové vlastnosti PA/GF

Příloha 7 Naměřené hodnoty týkající se stanovení rázové houževnatosti PA/GF za laboratorní teploty

Příloha 8 Naměřené hodnoty týkající se stanovení rázové houževnatosti PA/GF za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Příloha 9 Naměřené hodnoty týkající se stanovení vrubové houževnatosti PA/GF za laboratorní teploty

Příloha 10 Naměřené hodnoty týkající se stanovení vrubové houževnatosti PA/GF za snížené teploty $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Příloha 11 Naměřené hodnoty týkající se stanovení teploty průhybu při zatížení PA/GF

PŘÍLOHY

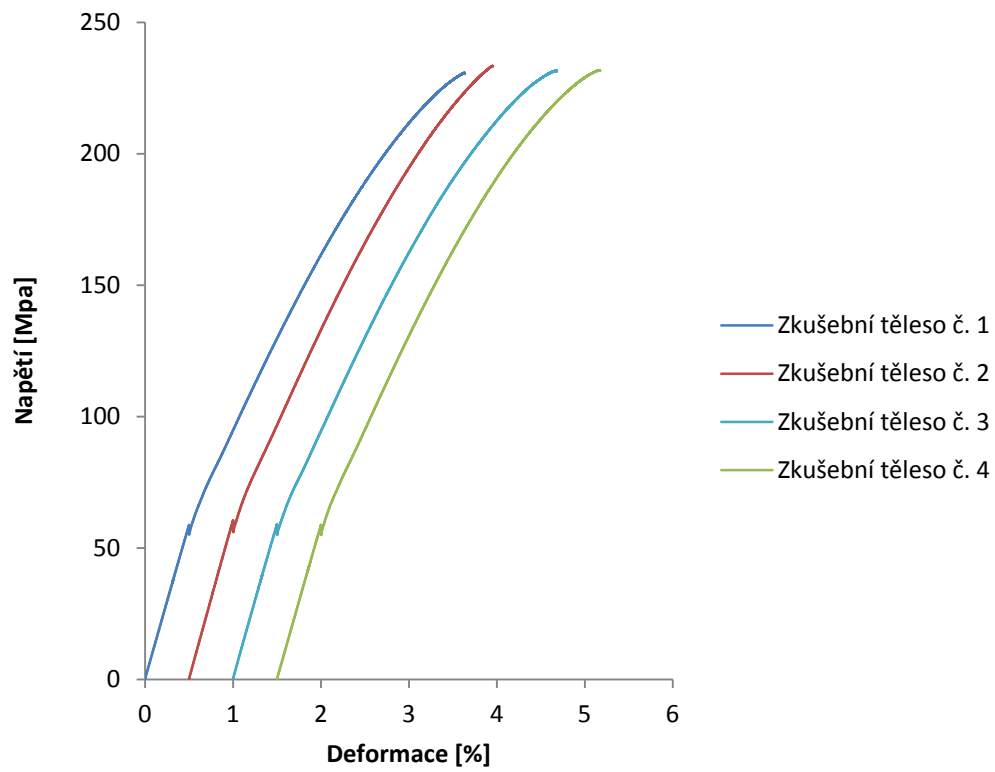
Příloha 1 Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace z DSC

	Dávka radiačního záření [kGy]	T_m / T_c [°C]			
		Vzorek č. 1	Vzorek č. 2	Vzorek č. 3	Průměr
1. ohřev	0	251,06	253,36	253,05	252
	66	239,97	244,44		242
	99	235,18	239,75		237
	132	233,34	239,11		236
2. ohřev	0		250,71	249,22	251
	66		240,67		241
	99		233,91		234
	132		232,73		233
1. chlazení	0		204,34	203,33	204
	66		194,47		194
	99		187,81		188
	132		188,47		188
2. chlazení	0		201,34	200,6	201
	66		189,13		189
	99		182,09		182
	132		182,21		182

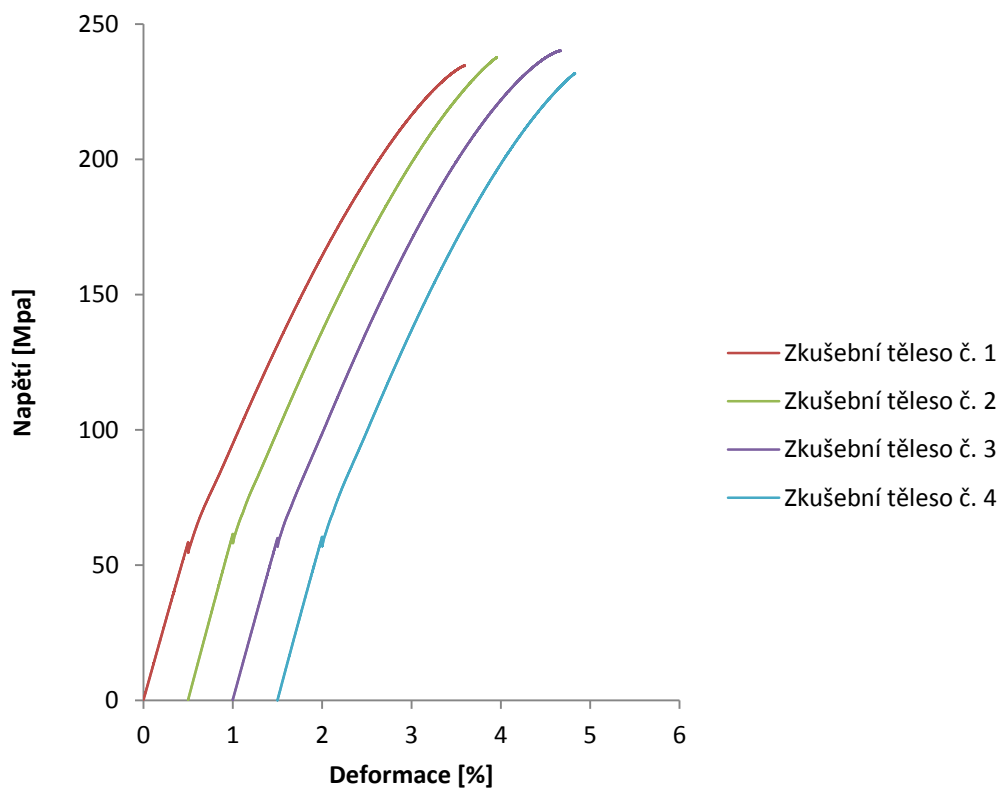
Příloha 2 Naměřené hodnoty entalpií tání a krystalinity z DSC

	Dávka radiačního záření [kGy]	ΔH_m [J/g]					Matrice	Krystalinita [%]
		Vzorek č. 1	Vzorek č. 2	Vzorek č. 3	Průměr			
1. ohřev	0	22,62	24,06	24,96	23,34	51,87	26	
	66	20,22	18,06		19,14	42,53	22	
	99	18,77	16,98		17,88	39,72	20	
	132	18,34	15,94		17,14	38,09	19	
2. ohřev	0		17,55	17,95	17,55	39,00	20	
	66		14,14		14,14	31,42	16	
	99		13,07		13,07	29,04	15	
	132		12,74		12,74	28,31	14	

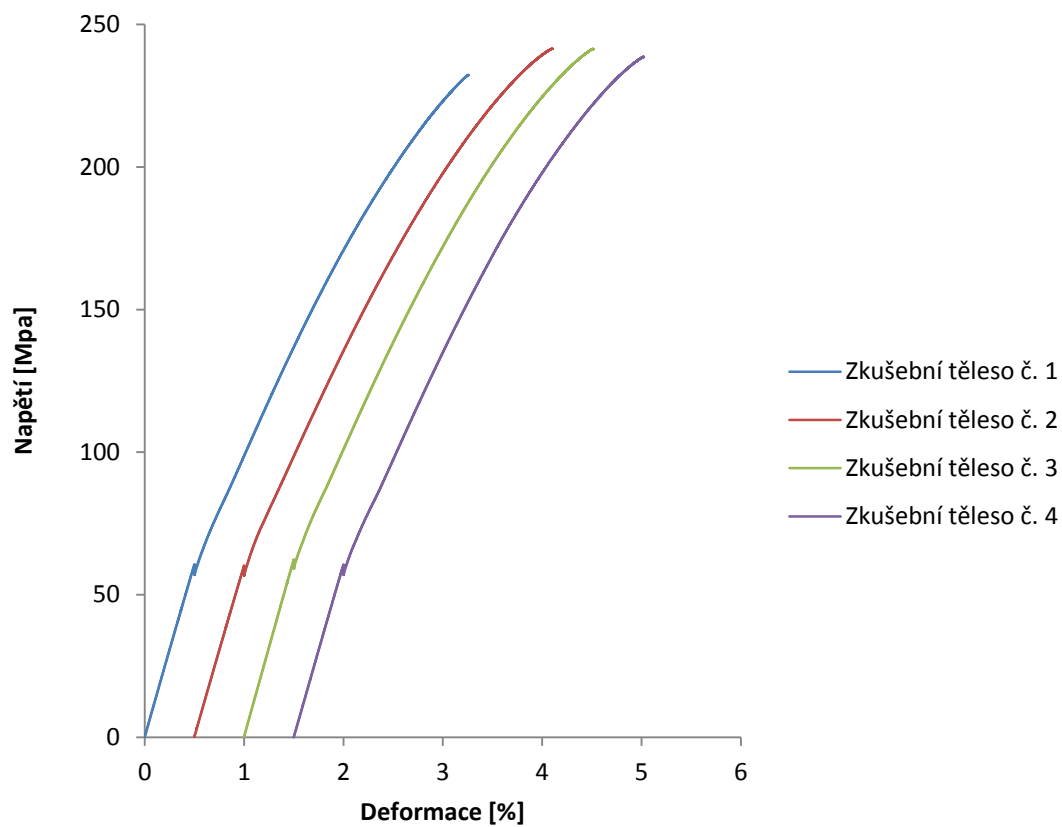
Příloha 3 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 66 kGy



Příloha 4 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 99 kGy



Příloha 5 Tahová křivka PA/GF ozářeného dávkou ionizačního záření 132 kGy



Příloha 6 Naměřené tahové vlastnosti PA/GF

Dávka radiačního záření [kGy]	Číslo vzorku	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Tažnost [%]
0	1	224,74	11970	3,75
	2	224,54	12170	3,59
	3	227,48	11770	3,84
	4	226,13	11980	3,62
	Průměr	226	11973	3,7
	Směrodatná odchylka	1	163	0,1
	Variační koeficient (%)	0,6	1,4	3,1
66	1	230,79	11840	3,63
	2	233,43	12230	3,45
	3	231,63	12090	3,67
	4	231,79	11850	3,6
	Průměr	232	12003	3,6
	Směrodatná odchylka	1	191	0,1
	Variační koeficient (%)	0,5	1,6	2,7
99	1	234,63	11880	3,59
	2	237,59	12390	3,45
	3	240,16	12040	3,66
	4	231,7	12380	3,33
	Průměr	236	12173	3,5
	Směrodatná odchylka	4	254	0,1
	Variační koeficient (%)	1,6	2,1	4,2
132	1	232,24	12330	3,26
	2	241,48	12180	3,6
	3	241,38	12490	3,51
	4	238,63	12250	3,52
	Průměr	238	12313	3,5
	Směrodatná odchylka	4	133	0,1
	Variační koeficient (%)	1,8	1,1	4,2

Příloha 7 Naměřené hodnoty týkající se stanovení rázové houževnatosti PA/GF za laboratorní teploty

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	E_c [J]	Šířka vzorku [mm]	Výška vzorku [mm]	Rázová houževnatost [kJ/m ²]
0	1	3,34	10,06	4,02	83
	2	3,81			94
	3	3,00			74
	4	3,44			85
	5	2,68			66
	6	3,13			77
	7	2,98			74
	8	3,22			80
Průměr					79
Směrodatná odchylka					8
Variační koeficient [%]					11
66	1	3,02	10,06	4,02	75
	2	3,16			78
	3	3,46			86
	4	3,16			78
	5	3,25			80
	6	3,43			85
	7	3,43			85
	8	3,60			89
Průměr					82
Směrodatná odchylka					5
Variační koeficient [%]					6
99	1	3,06	10,06	4,02	76
	2	3,04			75
	3	3,56			88
	4	3,45			85
	5	3,50			87
	6	3,29			81
	7	2,70			67
	8	3,08			76
Průměr					79
Směrodatná odchylka					7
Variační koeficient [%]					9

Příloha 7 pokračování

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	E_c [J]	Šířka vzorku [mm]	Výška vzorku [mm]	Rázová houževnatost [kJ/m ²]
132	1	3,22	10,06	4,02	80
	2	2,72			67
	3	3,08			76
	4	3,14			78
	5	3,23			80
	6	2,88			71
	7	3,44			85
	8	2,70			67
Průměr					75
Směrodatná odchylka					6
Variační koeficient [%]					9

Příloha 8 Naměřené hodnoty týkající se stanovení rázové houževnatosti PA/GF za snížené teploty – 30 °C

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	E_c [J]	Šířka vzorku [mm]	Výška vzorku [mm]	Rázová houževnatost [kJ/m ²]
0	1	3,08	10,06	4,02	76
	2	3,06			76
	3	2,56			63
	4	2,88			71
	5	3,16			78
	6	3,06			76
	7	3,18			79
	8	3,55			88
Průměr					76
Směrodatná odchylka					7
Variační koeficient [%]					9
66	1	3,46	10,06	4,02	86
	2	2,52			62
	3	3,34			83
	4	3,34			83
	5	3,44			85
	6	3,26			81
	7	3,62			90
	8	2,46			61
Průměr					79
Směrodatná odchylka					11
Variační koeficient [%]					14
99	1	3,39	10,06	4,02	84
	2	3,16			78
	3	3,53			87
	4	3,83			95
	5	3,65			90
	6	4,04			100
	7	3,99			99
	8	3,34			83
Průměr					89
Směrodatná odchylka					8
Variační koeficient [%]					9

Příloha 8 pokračování

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	E_c [J]	Šířka vzorku [mm]	Výška vzorku [mm]	Rázová houževnatost [kJ/m ²]
132	1	3,18	10,06	4,02	79
	2	2,66			66
	3	3,95			98
	4	3,05			75
	5	3,34			83
	6	3,66			91
	7	3,42			85
	8	2,76			68
Průměr					80
Směrodatná odchylka					11
Variační koeficient [%]					13

Příloha 9 Naměřené hodnoty týkající se stanovení vrubové houževnatosti PA/GF za laboratorní teploty

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	Průměrná hloubka vrubu [mm]	Výška vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	Šířka vzorku pod vrubem [mm]	E _c [J]	Vrubová houževnatost [kJ/m ²]
0	1	2,02	4,02	10,06	8,04	0,55	17
	2	2,21			7,85	0,59	19
	3	2,01			8,05	0,56	17
	4	2,00			8,06	0,55	17
	5	2,00			8,06	0,56	17
	6	1,96			8,10	0,58	18
	7	1,98			8,08	0,56	17
	8	1,99			8,07	0,49	15
Průměr							17
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							6
66	1	2,03			8,03	0,53	16
	2	1,99			8,07	0,56	17
	3	1,95			8,11	0,61	19
	4	2,09			7,97	0,54	17
	5	2,07			7,99	0,61	19
	6	1,89			8,17	0,62	19
	7	1,94			8,11	0,60	18
	8	1,97			8,09	0,59	18
Průměr							18
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							5
99	1	1,93			8,13	0,56	17
	2	1,97			8,09	0,62	19
	3	1,97			8,09	0,56	17
	4	1,98			8,08	0,59	18
	5	1,91			8,15	0,60	18
	6	1,89			8,17	0,59	18
	7	1,88			8,18	0,65	20
	8	2,02			8,04	0,59	18
Průměr							18
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							5

Příloha 9 pokračování

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	Průměrná hloubka vrubu [mm]	Výška vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	Šířka vzorku pod vrubem [mm]	E _c [J]	Vrubová houževnatost [kJ/m ²]
132	1	1,95			8,11	0,58	18
	2	1,91			8,15	0,58	18
	3	1,96			8,10	0,56	17
	4	1,96			8,10	0,60	18
	5	1,94			8,12	0,56	17
	6	1,97			8,09	0,56	17
	7	1,99			8,07	0,59	18
	8	1,91			8,15	0,60	18
				Průměr			18
				Směrodatná odchylka			1
				Variační koeficient [%]			3

Příloha 10 Naměřené hodnoty týkající se stanovení vrubové houževnatosti PA/GF za snížené teploty -30 °C

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	Průměrná hloubka vrubu [mm]	Výška vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	Šířka vzorku pod vrubem [mm]	Ec [J]	Vrubová houževnatost [kJ/m ²]
0	1	2,07	4,02	10,06	7,99	0,52	16
	2	2,08			7,98	0,52	16
	3	1,99			8,07	0,53	16
	4	2,01			8,05	0,58	18
	5	2,00			8,06	0,59	18
	6	1,98			8,08	0,54	17
	7	1,93			8,13	0,6	18
	8	1,97			8,09	0,46	14
Průměr							17
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							8
66	1	1,99			8,07	0,58	18
	2	1,92			8,14	0,54	17
	3	2,04			8,02	0,5	16
	4	1,95			8,11	0,56	17
	5	1,98			8,08	0,56	17
	6	1,93			8,13	0,54	17
	7	1,98			8,08	0,50	15
	8	2,00			8,06	0,54	17
Průměr							17
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							5
99	1	2,00			8,06	0,58	18
	2	1,96			8,10	0,54	17
	3	1,98			8,08	0,56	17
	4	1,96			8,10	0,56	17
	5	1,96			8,10	0,52	16
	6	1,96			8,10	0,51	16
	7	1,99			8,07	0,54	17
	8	1,97			8,09	0,56	17
Průměr							17
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							4

Příloha 10 pokračování

Dávka záření [kGy]	Číslo vzorku	Průměrná hloubka vrubu [mm]	Výška vzorku [mm]	Šířka vzorku [mm]	Šířka vzorku pod vrubem [mm]	Ec [J]	Vrubová houževnatost [kJ/m ²]
132	1	1,94			8,12	0,63	19
	2	1,94			8,12	0,55	17
	3	1,97			8,09	0,54	17
	4	2,10			7,96	0,51	16
	5	2,01			8,05	0,54	17
	6	2,00			8,06	0,52	16
	7	2,02			8,04	0,56	17
	8	2,01			8,05	0,54	17
Průměr							17
Směrodatná odchylka							1
Variační koeficient [%]							6

Příloha 11 Naměřené hodnoty týkající se stanovení teploty průhybu při zatížení PA/GF

Dávka radiačního záření [kGy]	Teplota průhybu při zatížení [°C]
0	137,6
66	153,7
99	170,0
132	165,7