ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: **B 2301 Strojní inženýrství**
Studijní zaměření: **Materiály a strojírenská metalurgie**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Popis fyzikálních stavů a viskoelastických vlastností inženýrských termoplastů pomocí termických analýz

Autor: Jana Forejtová

Vedoucí práce: Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.

Konzultant: Ing. Tomáš Kovářík Ph.D.

Akademický rok 2017/2018

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.
Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: 21. 5. 2018 . . . . . .
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	**Příjmení** Forejtová	**Jméno** Jana
STUDIJNÍ OBOR	B2301 – Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie	
VEDOUCÍ PRÁCE	**Příjmení (včetně titulů)** Doc. Ing. Duchek,CSc.	**Jméno** Petr
PRACOVIŠTĚ	ZČU – FST – KMM	

DRUH PRÁCE	~~**DIPLOMOVÁ**~~	**BAKALÁŘSKÁ**	**Nehodící se škrtněte**
NÁZEV PRÁCE	Popis fyzikálních stavů a viskoelastických vlastností inženýrských termoplastů pomocí termických analýz		

FAKULTA	strojní		**KATEDRA**	KMM		**ROK ODEVZD.**	2018

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	50		**TEXTOVÁ ČÁST**	50		**GRAFICKÁ ČÁST**	-

ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Tato práce se zabývá výzkumem chování a vlastností nových kompozitních materiálů. Experimentální část byla zaměřena na výzkum mezních teplot použití a mechanické odolnosti kompozitního materiálu s matricí z termoplastického škrobu, který byl vyztužený celulosovými vlákny z odpadního papíru, v porovnání s běžně vyráběným kompozitem na stejné bázi. U kompozitu s matricí z polyamidu PA6 vyztuženého skelnými vlákny byl experiment zaměřen na porovnání vlastností s běžnými polyamidy. Výsledkem práce je srovnání vlastností nových a stávajících materiálů a návrh budoucího využití.
KLÍČOVÁ SLOVA	Kompozit, celulóza, škrob, polyamid, termická analýza, teplota.

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	**Surname** Forejtová	**Name** Jana
FIELD OF STUDY	B2301 – Material science and technology	
SUPERVISOR	**Surname (Inclusive of Degrees)** Doc. Ing. Duchek,CSc.	**Name** Petr
INSTITUTION	ZČU – FST – KMM	

TYPE OF WORK	~~**DIPLOMA**~~	**BACHELOR**	**Delete when not applicable**
TITLE OF THE WORK	Description of physical and viscoelastic characteristics of engineering thermoplastics using thermal analysis		

FACULTY	Mechanical Engineering	**DEPARTMENT**	KMM	**SUBMITTED IN**	2018

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	50	**TEXT PART**	50	**GRAPHICAL PART**	-

BRIEF DESCRIPTION **TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS**	This thesis deals with structure and characteristics of new composite materials. The experimental part was focused on identifying limit temperatures and mechanical strength of new materials, which are based on waste cellulose and thermoplastic starch. These materials were compared to commonly used composite with similar structure. Polyamide PA6 reinforced with glass fiber was compared with other commonly used polyamides. The result is comparation of characteristics of new and current materials and suggestion of their future use.
KEY WORDS	Composite, cellulose, starch, polyamide, thermic analysis, temperature.

Poděkování

Tento výzkum byl podpořen spoluprací s gymnáziem a SOŠ Rokycany, odkud pocházely zkoumané vzorky nových biokompozitů.

Děkuji Doc. Ing. Petru Duchkovi CSc. za odborné vedení mojí práce. Dále děkuji Ing. Tomáši Kováříkovi a Ing. Jaroslavu Kadlecovi z laboratoří NTC za poskytnutí vzorků, studijních materiálů a za odborný dohled a konzultace v průběhu měření.

Obsah

1. Úvod 9
2. Polymery, základní informace a jejich rozdělení 10
   2.1. Historie plastů 10
3. Makromolekulární látky 11
   3.1. Dělení polymerů podle složení 11
4. Struktura a základní vlastnosti polymerů 12
   4.1. Výroba polymerů – polymerace 12
   4.2. Krystalické polymery 13
      4.2.1. Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci 13
      4.2.2. Polymery, které samovolně nekrystalizují 13
      4.2.3. Polymery nekrystalizující 14
   4.3. Polymery síťované 14
5. Vybrané druhy termoplastů 15
   5.1. ABS – kopolymer akrylonitrilu a butadienu se styrenem 15
   5.2. PA6 – polykaprolaktam 15
   5.3. PA66 – polyhexamethylenadipamid 16
   5.4. PC – polykarbonát 16
   5.5. PP – polypropylen 17
   5.6. POM – polyoxymethylen 17
   5.7. PET – polyethylentereftalát 18
   5.8. PE-HD – vysoko-hustotní (high density) polyethylen 18
6. Termická analýza – význam, definice, historie 20
   6.1. Příprava vzorku 20
7. Vybrané metody termické analýzy 22
   7.1. Termogravimetrie 22
   7.2. Diferenční termická analýza 24
   7.3. Diferenční skenovací kalorimetrie 24
   7.4. Termomechanická analýza 26
8. Využití termických metod 27
   8.1. Charakterizace jednotlivých substancí 27
   8.2. Určování polymorfie 27
   8.3. Identifikace teploty skelného přechodu 27
9. Stručný popis experimentu 28
10. Použité přístroje a měření 28

10.1. Termogravimetr – TGA Q500 28
10.2. Diferenční skenovací kalorimetr – DSC Q200 29
10.3. Dynamicko-mechanický analyzátor – DMA Q800 30
11. Zkoumané kompozitní materiály 31
11.1. PA6 GF30 31
11.2. Kompozitní materiály na bázi odpadní celulózy 31
11.2.1. Celulóza – vzorek 1 32
11.2.2. Celulóza – vzorek 4 32
11.2.3. Celulóza – vzorek 5 (Vernacare) 32
12. Interpretace naměřených hodnot 33
12.1. Běžně užívané polymery 33
12.1.1. ABS 34
12.1.2. PC 35
12.1.3. PE-HD 35
12.1.4. PET 37
12.1.5. POM 38
12.1.6. PP 38
12.2. Polyamidy 40
12.2.1. PA6 41
12.2.2. PA66 41
12.2.3. PA6 GF30 41
12.3. Kompozity na bázi škrobu a odpadní celulózy 43
12.3.1. Celulóza_1 43
12.3.2. Celulóza_4 44
12.3.3. Vernacare 44
13. Vyhodnocení experimentálního programu 46
13.1. Běžně užívané polymery 46
13.2. Polyamidy 47
13.3. Kompozitní materiály na bázi škrobu a odpadní celulózy 48
14. Závěr 49
15. Zdroje a citace 51

Použité zkratky a symboly

ABS – kopolymer akrylonitrilu a butadienu se styrenem
PC – polykarbonát
PE – polyethylen
PE-HD – vysoko-hustotní polyethylen
PET – polyethylentereftalát
PA6 – polykaprolaktam
PA66 – polyhexamethylendipamid
PA6 GF30 – kompozitní materiál s matricí PA6 vyztužený sklenými vlákny
PP – polypropylen
POM – polyoxymethylen
PVC – polyvinylchlorid
TGA – termogravimetrická analýza
DMA – dynamicko-mechanická analýza
DSC – diferenční skenovací kalorimetrie
NTC – Nové technologie – výzkumné centrum
T_g – teplota skelného přechodu [°C]
T_d – teplota degradace [°C]
T_t – teplota tání [°C]
T_f – teplota kaučukovitého přechodu [°C]

1. Úvod

Práce je zaměřena především na zkoumání vlastností biologicky odbouratelných kompozitních materiálů.

V teoretické části byly popsány významné vlastnosti jednotlivých termoplastů a byl zpracován přehled metod termické analýzy, které byly následně využity při praktickém výzkumu.

Praktická část byla zaměřena zejména na experimentální určení vlastností nových biodegradabilních kompozitních materiálů, jejichž matrice je tvořena směsí plastikovaného škrobu a glycerolu. Jako výztuž byla u vzorků použita celulóza a další přidané látky, především vaječné skořápky a montmorillonit – součást formovacích směsí. Byla určena teplota dekompozice, tavení a teplota použití, aby bylo u těchto nových materiálů možné určit, do jaké teploty jsou použitelné. Dále byla zkoumána pevnost v ohybu a její úbytek spolu s narůstající teplotou. Jako referenční vzorek byl vybrán produkt nasávané kartonáže firmy Vernacare, který je v současné době hojně využíván především k výrobě medicínských pomůcek (misky, lavory, nádoby), které mají být jednorázově používány za účelem eliminace přenosu infekcí mezi pacienty.

Výše uvedené hodnoty byly zkoumány metodami termogravimetrie, diferenční skenovací kalorimetrie a dynamicko-mechanické analýzy v ohybu.

Měření probíhalo v laboratořích NTC.

Kromě těchto kompozitů byly zkoumány i dvě další skupiny materiálů. První byla pracovně nazvána Běžně užívané polymery. Jednalo se o základní polymery běžně používané v průmyslu (ABS, PA6, PA66, PC, PP, POM, PET, PE-HD). Měření u těchto materiálů sloužilo především k ověření tabulkových hodnot.

Druhou skupinou byly polyamidy, kde se porovnávaly dva vzorky běžných polyamidů PA6 a PA66 se známými vlastnostmi se vzorkem kompozitu PA6 GF30, jehož matrici tvoří polyamid 6 a je vyztužen skelným vláknem. Měřením byl ověřen vliv skelných vláken na vlastnosti materiálu, především ovlivnění pevnosti za vyšších teplot.

Na základě výsledků měření byly zváženy a navrženy možnosti použití nových kompozitů. Jednak se jedná o oblasti, kde by mohly nahradit stávající produkt firmy Vernacare, zadruhé byly navrženy i oblasti, kde by mohla být využita jejich biodegradabilita, například ke snížení produkce plastového odpadu.

2. Polymery, základní informace a jejich rozdělení

Polymery jsou chemické látky s velkými molekulami, které obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku. Mohou být doplněny i jinými prvky, nejčastěji dusíkem nebo chlorem. Jedná se o látky velmi různých vlastností a širokého použití. Polymerní výrobky jsou v tuhém stavu, avšak během zpracování se nacházejí ve stavu prakticky kapalném, kdy je jim za vyšší teploty a tlaku vytvořen tvar budoucího výrobku.

Polymery se dělí na dvě velké skupiny, kterými jsou elastomery a plasty. Elastomery jsou vysoce elastické polymery, které se dají i velmi malou silou značně deformovat, aniž by docházelo k jejich porušení. Deformace je v převážné většině případů vratná. Významnými zástupci jsou kaučuky, ze kterých se vyrábí pryž a pryžové výrobky. Plasty jsou na rozdíl od elastomerů většinou tvrdé, některé druhy i křehké. Svůj název dostaly proto, že se za zvýšených teplot stávají plastickými a dobře tvarovatelnými. Plasty se dále dělí na dvě podskupiny podle jejich chování při změně teploty. Termoplasty, u kterých je změna stavu vratná, a reaktoplasty, u kterých je změna z plastického stavu na tuhý nevratná, jelikož dojde k chemické reakci a pozměnění jejich struktury. [1]

2.1. Historie plastů

Prvním průmyslově zpracovávaným plastem byla gutaperča, což je pryskyřice vytékající z kůry stromů v tropické Asii, která po zaschnutí tvrdne. V 2. pol. 19. stol. Použil fyzik Michael Faraday gutaperču jako izolant elektrických vodičů a vznikl projekt propojení Evropy s Amerikou tzv. transatlantickým kabelem. Prvním syntetickým plastem byl polyvinylchlorid. Byl objeven již roku 1835, avšak jeho výroba začala až roku 1925 v Německu společností I.G. Farben, proto se také komerčně nazývá igelit. Konec 19. a počátkem 20. století došlo k několika objevům různých druhů plastů, nejvýznamnějším byl objev syntetické fenolformaldehydové pryskyřice, česky nazývané bakelit. Následně v průběhu 20. století došlo k výraznému rozvoji ve výrobě plastů, hlavně v období válek. [1]

3. Makromolekulární látky

Synonymem ke slovu polymer je makromolekulární látka. Základní stavební jednotkou těchto látek je makromolekula, což je velká molekula, jejíž relativní molekulová hmotnost se pohybuje okolo několika desítek tisíc (atom vodíku má relativní molekulovou hmotnost rovnou 1). Makromolekuly vznikají spojením molekul monomerů (molekuly nízkomolekulárních látek). V makromolekulu se mohou spojit buď cyklické monomery nebo monomery obsahující nejméně jednu násobnou vazbu. Jako příklad uveďme vznik polyethylenu.

$$n\ CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 \quad \Rightarrow \quad (-\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2\ -)n$$

Pokud má molekula monomeru více dvojných vazeb, musí se výsledný polymer označit čísli, která odpovídají těm atomům uhlíku, které se vážou k dalšímu monomeru. Monomer takto zabudovaný do makromolekuly, se stane základní stavební částicí polymeru, a dále ho nazýváme mer.

Významnou vlastností makromolekulárních látek je vysoká molární hmotnost. Její hodnota určuje chování polymerů v různých podmínkách. Dalším významným údajem je polymerační stupeň makromolekulární látky, který udává počet merů v makromolekule. Polymerační stupeň má význam převážně pro mechanickou pevnost polymerních látek. Minimální počet merů v makromolekule je 40-80. Teprve po překročení tohoto počtu získá polymer mechanickou pevnost, která má v praxi význam. S narůstajícím počtem merů se mechanická pevnost neustále zvětšuje. Řetězce jedné polymerní látky nejsou stejné, ale liší se délkou. Proto se molekulová hmotnost musí určit statisticky distribucí jako tzv. střední hodnota molekulové hmotnosti. Distribuce a z nich určená molekulová hmotnost významně ovlivňují vlastnosti polymerů – především jejich rozpustnost, viskozitu, pevnost, teplotu měknutí a další převážně odolnostní charakteristiky. [1], [2]

3.1. Dělení polymerů podle složení

V závislosti na složení jednotlivých polymerů se makromolekulární látky dělí na homopolymery a kopolymery. Homopolymery jsou látky s řetězci tvořenými pouze základními stavebními jednotkami stejného druhu (např. polyethylen). Pokud je řetězec tvořený různými mery, jedná se o kopolymer. Pokud se mery nepravidelně střídají, jedná se o kopolymery statistické (co). Kopolymery blokové (b) jsou tvořeny dvěma či více úseky merů jednoho druhu a kopolymery roubované (g) mají základní řetězec tvořený mery jednoho druhu a v postranních řetězcích mery jiného druhu. [1]

4. Struktura a základní vlastnosti polymerů

Vlastnosti polymerů se odvíjejí od jejich chemického složení, fázového stavu a molekulové hmotnosti.

Bod varu polymerů je velmi vysoký a téměř ve všech případech se nachází až nad teplotou rozkladu, tudíž se polymery vyskytují pouze v kapalném nebo tuhém stavu. To je způsobeno velkou molekulovou hmotností. V závislosti na geometrickém uspořádání řetězců rozlišujeme několik stavů polymerů. Stav krystalický, kdy jsou řetězce vysoce uspořádané, a stav sklovitý, kdy je míra uspořádanosti pouze velmi malá a téměř odpovídá kapalnému stavu. V tomto stavu se vyskytují veškeré amorfní (nekrystalické) látky. Existuje ještě jeden, pro polymery charakteristický stav, a to je stav kaučukovitý, který tvoří přechod mezi stavem sklovitým a kapalným. Kaučukovitý stav se vyznačuje obvykle tím, že lze látku velmi malou silou nezvykle deformovat (nechová se jako tuhá látka), avšak nedochází k nevratnému toku, který by charakterizoval kapalný stav. Celkem se tedy polymery mohou nacházet ve čtyřech fázových stavech – krystalickém, sklovitém, kaučukovitém a plastickém. Podle chemického složení a hmotnosti makromolekuly se dá určit, ve kterém z těchto stavů se polymer za obvyklých podmínek nachází. [1], [2]

Jelikož není snadné určit, zda jsou polymery ve stavu amorfní kapaliny, tuhé látky nebo krystalické látky, používá se pro jejich charakterizaci deformační křivka s vyznačenou teplotou skelného přechodu amorfní látky T_g a krystalickou teplotou tání T_t. Teplota T_t ohraničuje oblast stavu krystalického, T_g oblast sklovitého stavu a teplota T_f odpovídá kaučukovitému stavu. Po jejím překročení dochází k tečení a nárůstu nevratné deformace (plastický stav). [1]

4.1. Výroba polymerů – polymerace

Při polymeraci se velké množství monomerů v průběhu chemické reakce propojí do dlouhého řetězce polymeru. Reakce probíhá bez vzniku vedlejších produktů, což znamená, že konečné chemické složení polymeru a totožné se složením základních monomerů. Nárůst a prodlužování polymerního řetězce a velmi rychlý a makromolekula velmi brzy dosahuje svého konečného stavu, proto se během reakce v hmotě určené k polymeraci vedle sebe nachází jak ještě nezreagované monomery, tak i již dokončené polymerní řetězce.

Polymerační proces se skládá ze tří dějů, které na sebe vzájemně navazují a na jejich rychlosti závisí i celková rychlost polymerace a velikost výsledných makromolekul. Jednotlivé děje se nazývají: iniciace (začátek reakce), propagace (nárůst řetězců) a terminace (ukončení děje).

K započetí iniciace je reakčnímu systému nutné dodat dostatečné množství energie, která reagující látku dostane do aktivní formy, ve které je schopna chemicky reagovat. Tato energie je nazývána energií aktivační, slouží k „nabuzení“ substrátu pro reakci a nejčastěji je dodávána ve formě světla, tepla nebo jiné vysoce reakční látky (iniciátoru).

Vzniká tak aktivní molekula, která je schopna na sebe vázat další jednotlivé monomery a reaktivita se vždy přesouvá na kraj řetězce k další propagaci.

Ve fázi propagace dochází k nárůstu polymerního řetězce připojováním monomerů přes aktivní molekulu až do nárůstu řetězce na jeho konečnou délku. Když je polymerní řetězec dostatečně dlouhý, dojte k ukončení růstu polymeru a přenosu reaktivní schopnosti na jinou molekulu. Tím vzniká další aktivní molekula a dochází buď k růstu nového řetězce (v případě přenesení na monome), další propagaci již dříve vzniklého polymeru nebo vytvoření nové aktivní částice jiné látky (pokud je reakci přítomno například rozpouštědlo).

V případě, že jsou přítomny dva a více monomerů různého druhu, může dojít i ke kopolymeraci. Ta nastane však pouze v případě, že je energeticky přibližně stejně náročná jako polymerace pouze jednoho druhu monomeru (homopolymerace). [1], [2]

4.2. Krystalické polymery

Podle schopnosti krystalizace můžeme rozlišovat 3 typy polymerů: polymery se slonem k samovolné krystalizaci, samovolně nekrystalizující a nekrystalizující. O tom, zda a jak budou polymery krystalizovat rozhoduje hlavně geometrie a pravidelnost řetězce a polarita jeho skupin, substituenty v řetězci, rozvětvení, délka postranních řetězců a ohebnost celého polymeru. V reálných polymerech se vždy objevují energeticky nejvýhodnější konformace (uspořádání) a vlivem mezimolekulárních sil se řetězce přibližují a rovnají do uspořádání o nejnižší energii.

4.2.1. Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci

Obvykle se jedná o termoplasty a velmi pevné a houževnaté látky, elastické nebo vláknotvorné. V běžných organických rozpouštědlech jsou nerozpustné nebo rozpustné jen omezeně a mají velmi úzkou kaučukovitou oblast, takže velmi rychle přecházejí z tuhé fáze do taveniny. Nejvíc se hodí pro technologie vstřikování nebo zvlákňování kvůli jejich rychlému a snadnému roztavení. Příkladem je polyethylen nebo polypropylen. [1]

4.2.2. Polymery, které samovolně nekrystalizují

Tyto polymery krystalizují teprve se snížením teploty nebo působením deformační síly (např. zvýšeného tlaku). V běžných podmínkách mají kaučukovitý charakter, jsou elastické, termoplastické a dobře se rozpouštějí v organických rozpouštědlech. Zpracovávají se válcováním, vytlačováním nebo lisováním. Zástupci jsou přírodní kaučuk nebo chloroprenový kaučuk. [1]

4.2.3. Polymery nekrystalizující

Většinou se jedná o látky křehké, transparentní, velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Jedná se jak o termoplasty, tak reaktoplasty a zpracovávají se prakticky všemi technologiemi s výjimkou zvlákňování. Tato technologie není vhodná z důvodu, že amorfní charakter těchto látek neumožňuje vytvořit vlákna dostatečně pevná. Zástupci jsou například polystyren, polyvinylchlorid nebo nevytvrzené rezolové pryskyřice. [1]

4.3. Polymery síťované

Jde o makromolekulární látky, u kterých jsou řetězce jednotlivých makromolekul vzájemně spojeny chemickými vazbami. Propojení je takové, že vznikne trojrozměrná prostorová síť, buď se síťováním polymeru, nebo reakcí dvou a více monomerů se schopností vytvořit chemickou vazbu. Síťování polymerů je typické pro kaučuky, u kterých se následně mluví o vulkanizaci, což je proces vytvářející pryž. Avšak síťování se v průmyslu uplatňuje i například u PE, PP nebo PVC, u kterých tímto procesem vznikají různé výhodné vlastnosti, například tvarová stálost při vyšších teplotách a celkové zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností. Pokud obsahuje polymer v řetězci reaktivní místa, může reagovat se síťovacím činidlem za vzniku příčných vazeb. Tyto vazby spojují strukturní jednotky různých řetězců, nejčastěji jde o dvojfunkční vazbu, která spojuje dvě jednotky. Pokud má síťovací činidlo více reaktivních míst, vznikne obecně f-funkční příčná vazba, a tak je v jednom místě spojeno f-strukturních jednotek různých řetězců. Síťovací činidlo se může přímo účastnit reakce, například při vulkanizaci kaučuku se do příčné vazby dostává síra, nebo pouze katalyzuje spojení reaktivních míst (peroxidy, záření). Z těchto důvodů se za příčnou vazbu považuje kterékoli spojení dvou a více strukturních jednotek různých řetězců makromolekul (spojených v jednom místě), nehledě na jeho chemickou povahu.

V začátku síťovacího procesu vzrůstá nejprve molekulová hmotnost polymeru a vytváří se malý počet příčných vazeb, ale nevzniká trojrozměrná síť. Při následném zvýšení koncentrace příčných vazeb se začíná tvořit prostorová struktura – gel. Tento bod se nazývá bodem gelovatění. Při dalším nárůstu příčných vazeb se už polymer skládá ze dvou složek – nerozpustného gelu (pokud rozpouštědla nenapadají vazby v řetězci nebo vazby příčné) a tzv. solu, který rozpustný je. V bodě gelovatění dochází k výrazným změnám ve vlastnostech polymeru, zejména k prudkému poklesu tepelné tvarovatelnosti.

Příčných vazeb je u lineárních polymerů obvykle poměrně málo, běžné vulkanizáty (sesíťované kaučuky) obsahují jenom asi 10-20 sesíťovaných jednotek navázaných na jednu původní makromolekulu. Oproti tomu vznikají polymery s trojrozměrnou strukturou. Děje se tak během reakce více funkčních monomerů s vyšší formální funkčností (schopností tvořit vazbu). Síť těchto polymerů je obvykle hustá s vysokou koncentrací příčných vazeb, např. spojení fenolu s formaldehydem za vzniku fenoplastů. [1]

5. Vybrané druhy termoplastů

Termoplasty vznikají procesem polymerace (viz kapitola 4.1.).

5.1. ABS – kopolymer akrylonitrilu a butadienu se styrenem.

Tento polymer je díky obsahu akrylonitrilu chemicky odolnější a zároveň výrazně houževnatější díky obsahu butadienu než jeho chemicky nejbližší polystyren. ABS je zároveň pevný a tuhý k aplikaci v průmyslu. Lze ho snadno zpracovávat téměř všemi technologickými postupy běžně využívanými ke zpracování termoplastů (tváření, tvarování, vstřikování, vytlačování). Běžně je k sehnání v mnoha různých podobách, každá z nich má jiné význačné vlastnosti – houževnatost, mechanická a chemická odolnost. Je snadno prodejný, jelikož díky svému tvrdému a lesklému povrchu může být snadno galvanicky pokoven a získá tím pro zákazníka na atraktivitě.

Používá se nejčastěji ve strojírenství, stavebnictví, automobilové a loďařské technice a v obalovém průmyslu. Velmi významné uplatnění má mezi tzv. kompozitními materiály, což jsou různé polymery v kombinaci s materiály jiného charakteru, například se skleněnými vlákny.

Je tvarově stálý do 105 °C, mechanická pevnost je velmi malá, lze jí zvýšit přidáním skelných vláken (až 40 %). [1], [2]

5.2. PA6 – polykaprolaktam

Polyamid známý také jako polyamid 6 nebo nylon 6. Vzniká polymerací cyklických aminů (tzv. laktamů) při teplotách nad 150 °C a iniciátorem reakce jsou nejčastěji alkalické kovy a jejich hydroxidy nebo hydridy. Díky těmto iniciátorům se někdy tomuto procesu říká alkalická polymerace. Při teplotách mezi 150 a 200 °C je možné z alkalických polyamidů vyrábět odlitky. Při těchto teplotách je laktam viskózní a homogenní, spolu s katalyzátorem polymerizuje ve formě přibližně 20-30 minut. Objemová smrštitelnost se při tuhnutí pohybuje okolo 12 %. Mechanická odolnost je 1300 MPa, teplota tání přibližně 220 °C.

PA6 je charakteristický vysokým polymeračním stupněm (300-500), krystalinitou přibližně 45 %, nízkou hořlavostí a velkou odolností vůči oděru a houževnatostí. Bývá vyztužován anorganickými plnivy o koncentraci až 60 %, např. skleněnými vlákny. Používá se k výrobě strojních součástí, např. ozubených kol, řemenic a nosných kladek.

PA6 lze vyrobit také pomocí tzv. hydrolytické polymerace, kdy aktivátorem polymerace je voda a jiná kysele reagující látka. V závislosti na povaze přidané látky dochází buď ke katalýze hydrolýzy, nebo ke stabilizaci a ukončení polymerace. Hydrolytický PA6 má stupeň polymerace přibližně 150, je více navlhavý, nerozpustný v běžných rozpouštědlech. Je rozpustný ve fenolech, kyselině mravenčí a kyselině octové. Dá se dobře zvlákňovat, a proto se používá na výrobu textilních vláken, kdy tavenina

prochází tryskami. Z technických tkanin se vyrábí výplně do koster pneumatik a dopravních pásů, štětiny nebo vlákna na síta. Z textilních vláken se nejčastěji vyrábí náhrada hedvábí, kobercová vlákna a jinak využitelné tkaniny. Vlákna se velmi snadno barví a perou ve vodě. To je užitečně, protože se snadno zašpiní. Během používání se totiž nabíjí statickou elektřinou a přitahují k sobě prach. Jsou nemačkavá, velmi pevná a o mnoho více odolná oděru než jiná vlákna, jak přírodní, tak syntetická. Nevýhodou je nízká odolnost teplotám, což znemožňuje jejich žehlení a průmyslové sušení. [1], [2]

5.3. PA66 – polyhexamethylenadipamid

Obchodním názvem polyamid 66 nebo nylon 66. Vyrábí se polykondenzací (reakce, při které ze dvou nízkomolekulárních látek syntetizuje polymer + nízkomolekulární látka, většinou voda) hexamethylendiaminu a kyseliny adipové, které jsou velmi snadno dostupné, a proto je PA66 velmi rozšířený. V prvním kroku polykondenzace vzniká sůl z diaminu a kyseliny, následuje zahřívání a při teplotách kolem 270 °C končí polymerace. Výsledný produkt se vyskytuje ve formě granulí.

PA66 má o něco vyšší teplotu tání než PA6 (250-260 °C), vyšší pevnost (1700 MPa) a nižší navlhavost. Velkou výhodou je, že řetězec neobsahuje žádný monomer, který by bylo nutné odstranit, tudíž lze PA66 použít i v potravinovém průmyslu. Z toho důvodu se z něj vyrábí především fólie, ale i vlákna. [1], [2]

5.4. PC – polykarbonát

Polykarbonát obecně je polyester kyseliny uhličité a dihydroxysloučeniny. Nejběžnější typ je odvozen od 4,4-dihydroxy-2,2-difenylpropanu, známého jako Bisfenol A. Kombinuje v sobě mnoho význačných a velmi dobrých vlastností, především výborné mechanické a dielektrické vlastnosti, použitelnost při teplotách od -70 do 140 °C, odolnost vnějším vlivům a minimální nasákavost. Dalšími velmi výhodnými vlastnostmi jsou chemická odolnost, jednoduchá zpracovatelnost a stálost rozměrů.

Polykarbonáty se zpracovávají v závislosti na jejich molární hmotnosti. Do 30 kg/mol se vstřikováním vyrábí trubky a tyče, vytlačováním profily. Polykarbonáty se střední molární hmotností (60-70 kg/mol) mají jako tavenina vysokou viskozitu, a tak se zpracovávají jako roztok s methylenchloridem a odlévají se z nich fólie. Díky svým mechanickým vlastnostem je možné polykarbonáty lisovat, třískově obrábět, svařovat horkým vzduchem nebo lepit.

Polykarbonáty jsou fyziologicky nezávadné bez výrazné chuti nebo zápachu. Dobře se rozpouští v chlorovaných uhlovodících, cyklohexanonu a methylenchloridu, jsou špatně rozpustné v aromatických uhlovodících, esterech a ketonech. Jsou odolné UV záření, oxidaci (až do 120 °C), mohou být dlouhodobě vystaveny vodě, páře, amoniaku, alkoholu i slabým roztokům kyselin a solí. Teplota tání se pohybuje mezi 200-230 °C. Mají dobré elektroizolační vlastnosti a vysokou houževnatost, které se dokáží udržet i za velmi nízkých teplot. [1], [2]

5.5. PP – polypropylen

Jedná se o lineární polymer připravený z monomerů propylenu. Jedná se o neprůhledný polymer dosahující krystalinity mezi 60–75 % a vně působící nereaktivně, což je důsledek téměř nepolární struktury. Jeho hustota se pohybuje kolem 900 kg/m3.

U čistého polypropylenu dosahuje teplota tání až 176 °C, ale u komerčních produktů se pohybuje mezi 160 °C a 170 °C. Díky vyšší teplotě tání je posunuta i hranice měknutí tohoto polymeru a lze jej použít u aplikací používaných při vyšších teplotách. V porovnání s jinými lineárními polymery alkenů (např. polyethylen) má polypropylen vyšší pevnost, tvrdosti odolnost proti oděru, chemikáliím a je méně propustný plynům a parám, hůře odolává mrazu a oxidaci. Při teplotách nad 80 °C je rozpustný v aromatických uhlovodících.

V oblasti mechanického namáhání má polypropylen široké využití. Jeho pevnost je udávána mezi 22 až 32 MPa, houževnatost přibližně 10-15 kJ/m2. Za vhodných podmínek je velmi tažný, maximum se pohybuje až kolem 700 %. Absorpce minerálních a rostlinných olejů je velmi malá a neovlivňuje nijak mechanické vlastnosti polypropylenu.

Pro své vlastnosti je polypropylen zpracováván mnoha různými způsoby. Vyfukuje se na duté menší předměty, vytlačují se z něho trubky, profily a kombinací těchto dvou technik vznikají různé fólie. Polypropylenové desky je možné vyrábět lisováním granulí. Díky lepším mechanickým vlastnostem, v porovnání s polyethylenem, se častěji používá na strojní součásti, součásti kuchyňských spotřebičů nebo nárazníky automobilů. Jelikož jeho teplotní odolnost přesahuje teplotu sterilizace, je hojně využíván i ve zdravotnictví na součásti zdravotnické techniky.

Je vláknotvorný, a proto se využívá k tvorbě velmi odolných vláken a následně zpracováván (textilie, filtrační tkaniny atd.). [1], [2]

5.6. POM – polyoxymethylen

Jedná se o polymer na bázi formaldehydu, proto je také někdy nazývaný polyformaldehyd. Výroba je velmi snadná, jelikož formaldehyd je jako monomer vysoce reaktivní a sám polymeruje, avšak samovolně vzniklé polymery jsou velmi křehké a při vyšších teplotách sublimují. K ustálení tohoto polymeru je nutné přidat buď trimer trioxan formaldehydu nebo jeho čistý monomer. Jakékoli nečistoty by opět mohly iniciovat samovolnou polymeraci. Dále je důležité, aby se voda v monomeru vyskytovala pouze ve stopovém množství, jinak mohou ve vyšší koncentraci vznikat nežádoucí retardéry reakce, např. H2O, CH3OH, HCOOH. Z důvodu eliminace nečistot se během výroby POM využívá procesu, kdy se malá část formaldehydu samovolně zpolymeruje a v ní zůstanou fixovány nečistoty, které jsou takto izolované od řízené reakce.

POM je velmi tvrdý, pevný a rázově houževnatý i za velmi nízkých teplot (až -40 °C). Hodí se proto k výrobě strojních součástí, které jsou vystaveny nárazům (např. ozubená kola). Formaldehydové polymery se vyznačují velmi nízkým součinitelem tření, a proto jsou vhodné k výrobě ložisek, která nemusí být mazána. POM patří spolu z PA6 a PA66 mezi termoplasty, které jsou nejvíce otěruvzdorné, a zároveň mohou být použity i na

elektroizolační materiály. Jsou velmi odolné organickým rozpouštědlům, za běžných teplot se rozpouští pouze v perfluorovaných alkoholech a ketonech. Při vyšších teplotách (150 °C) je POM rozpustný v benzylalkoholu. Velká odolnost organickým rozpouštědlům má za následek i to, že POM v jejich přítomnosti nebobtná a lze použít k výrobě uzávěrů aerosolových nádob. V prostředí velmi silných kyselin se řetězec POM narušuje.

Nejčastější způsob zpracování formaldehydových polymerů je vstřikování (až 90 % produkce), vytlačování a vyfukování za vyšších teplot (přes 200 °C). Rychlost krystalizace je možné zvýšit přidáním nukleačního činidla a zrychlit tak celý proces zpracování. Materiál se ke zpracování dodává v podobě bílých granulí, které se dále taví. Nejširší použití POM je ve strojírenství – ozubená kola, ventily, trubky a kloubové čepy. Lze ho i svařovat. [2]

5.7. PET – polyethylentereftalát

Spadá do kategorie polyesterů a vzniká polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Výroba má dvě fáze, kdy v první se z dimethyltereftalátu reakcí s ethylengylkolem uvolní methylalkohol a následně ve druhé fázi vzniká polymer, kdy dochází k destilaci přebytečného ethylenglykolu.

Nejširší použití PET je pro výrobu vláken nebo fólií. Z vláken se vyrábí textilie, tkaniny a lana nebo výztuže dalších polymerních materiálů (pneumatiky, dopravní pásy). Fólie dříve nacházely své využití v elektrotechnice při výrobě magnetofonových a videopásků a filmů. Nejznámějším použitím polyethylentereftalátu je výroba obalů nápojů, tzv. PET lahve.

Výhoda vláknitého PET spočívá v tom, že je o mnoho méně mačkavý než vlna, a zároveň stejně prodyšný a pružný. Odolává vlhku a velmi rychle schne. Ze všech těchto důvodů se často používá kombinace PET a vlny na výrobu textilií, které jsou příjemné na dotek a mají výhodné vlastnosti obou. Na světle je stálý a dobře odolává vyšším teplotám. Je nerozpustný ve zředěných kyselinách a zásadách, rozpouští se v koncentrovaném roztoku amoniaku.

PET fólie, které se vyrábějí vytlačováním mají mnohem vyšší mechanickou pevnost než všechny ostatní fólie vyrobené z jiných plastů. Odolávají jak velmi nízkým (-70 °C), tak i vyšším (130 °C) teplotám při zachování pružnosti. Teplota tání je přibližně 250 °C.

Jsou odolné i proti olejům. Vzhledově jsou průhledné a bezbarvé, málo propustné vlhku i plynům, mají výborné elektroizolační vlastnosti a snadno se zpracovávají. Nevýhodou může být vyšší cena. [1], [2]

5.8. PE-HD – vysoko-hustotní (high density) polyethylen

Jedná se o lineární a málo rozvětvený typ polyethylenu. Vysokohustotním se nazývá proto, protože dosahuje hustoty přibližně okolo 0,94-0,97 g/cm3. Hustoty různých izomerů polyethylenu se pohybují od 0,8 do 0,97 g/cm3.

Polyethylen je průhledná látka, která je tuhá, elastická a dá se ohýbat. Je odolný vodní páře a mrazu, je nasákavý k tukům, uhlovodíkům, etherům, ketonům. Některé jiné organické sloučeniny jím mohou difundovat, pokud jsou v kapalném stavu. Nad 100 °C je úplně rozpustný v p-xylenu (ostatní typy PE už při 50 °C). Má nízkou mez tečení za studena, pod napětím praská. Přestože je ze všech typů PE oxidačně nejstabilnější, není příliš odolný povětrnostním podmínkám a jeho pevnost v tahu klesne během 10 měsíců až na polovinu. Toto platí pouze pokud je vystaven slunečnímu záření, jelikož podléhá fotooxidaci. Pokud nebude vystaven světlu, jeho pevnostní charakteristika se nezmění. Tomuto lze zabránit vhodným antioxidačním plnivem, zejména sazemi a oxidem zirkoničitým (ZnO). Opačný účinek mají oxidační kovy, např. Fe, Co, Mn, V, Cu.

Vyniká téměř ve všech významných fyzikálně-chemických vlastnostech. Teplota tání se pohybuje okolo 130 °C, pevnost v tahu je mezi 20-30 MPa, tažnost až 1000 %. Dalšími výhodami jsou nízká cena, snadná zpracovatelnost, dobrá chemická odolnost a zdravotní nezávadnost. Nevýhodou u všech typů PE může být vcelku nízká teplota měknutí a tání, sklon k praskání pod napětím a k oxidaci, voskovitá vrchní vrstva, která je málo odolná proti poškrábání, vysoká hořlavost a odkapávání hořícího plastu a malá odolnost difuzi plynů.

Obecně se dá říct, že rozvětvené typy, například PE-LD, jsou vláčné, lineární jsou pevnější, a podle toho se odvíjí jejich zpracování a použití. PE-HD je vhodný pro zpracování vstřikováním, jelikož díky jeho pevnosti lze vyrábět tenkostěnné výrobky, které jsou díky menší spotřebě materiálu levnější. Má vyšší stupeň krystalinity, který způsobuje bílý zákal a rychlé tuhnutí, zároveň zlepšuje tvrdost, pružnost, odolnost vůči parám a plynům. Není tolik odolný korozi za napětí. Krátkodobě je použitelný až do 110 °C bez známek tečení. Nejčastěji se zpracovává vstřikováním a vyfukováním, především pro výrobu fólií a pásků pro vázací účely, vyrábí se z něj duté nádoby, trubky, fólie, velké kontejnery na odpad. Z fólií se dále vyrábí tenké nákupní tašky (s tloušťkou stěny menší než 10 μm), pytle a síťovina na ovoce a zeleninu a v poslední době nabývá na oblibě i výroba laminovací fólie na papír, přepravek na potraviny a ochranných přileb.

Při 125-135 °C je dostatečně měkký, aby se dal tvarovat nebo svařit. Přidáním peroxidu se dosáhne dostatečné tepelné odolnosti a PE-HD se pak může využívat k výrobě trubek pro vyhřívání podlah. [2]

6. Termická analýza – význam, definice, historie

Skupina technik, kdy je zkoumána závislost změny fyzikálních vlastností na předem definovaném teplotním programu, se nazývá termická analýza. Obecně lze říci, že jakmile lze některou vybranou vlastnost látky zkoumat jako funkci závislou na teplotě, pak se daná výzkumná metoda řadí do metod termické analýzy. Na rozdíl od ostatních metod analýzy pevných substancí, jako je například metoda analýzy spektrálních částic, jsou termické analýzy středně rychlé a je potřeba pouze malé množství vzorku, jde však o destruktivní metody.

Za počátek termické analýzy se dá považovat konec 19. století, kdy již byla vynalezená veškerá potřebná měřicí technika. První vyvinutou metodou byla diferenční termická analýza a využívala se k výzkumu termických vlastností jílů. Na začátku 20.století došlo k objevu termovah. Toto zařízení zaznamenává hmotnostní změny ve vzorku spolu s teplotou. Tento objev položil základ druhé významné metodě – termogravimetrii. Dnes nejvíce používaná metoda, diferenční skenovací kalorimetrie, byla objevena až v 60. letech 20. století a v dalších letech docházelo s vývojem techniky již ke zdokonalování metod a měřicích přístrojů.

Nejpoužívanějšími metodami z hlediska moderní doby jsou: DSC (diferenční skenovací kalorimetrie), DTA (diferenční termická analýza), dynamicko-mechanická analýza (DMA) a metoda termogravimetrie (TG).

Tyto metody se nazývají metody primární a odvozují se z nich další (sekundární) metody, které zkoumají nějakou méně významnou změnu vlastností nebo fungují jako kombinace primárních metod. Příkladem může být analýza uvolňovaných plynů (EGA), která je sekundární metodou TG a zkoumá plyny uvolněné v jejím průběhu. V dnešní době se často využívá současné měření několika vlastností během experimentu. Taková metoda se pak nazývá simultánní termická analýza (STA) a blíže je značena zkratkami kombinovaných metod, např. TG/DSC. [3], [4]

6.1. Příprava vzorku

Základní popis experimentu může být následovný: vzorek (zkoumaná látka) se vloží do kelímku na měřícím zařízení v peci, ta se naplní zvolenou atmosférou (kyslík, dusík, vzduch) a podle teplotního programu se začne zahřívat. Vzorek je napojen na měřicí zařízení, které přenáší změřené údaje do počítače, ten veškeré hodnoty zaznamená a softwarem zpracuje na požadované výstupy.

Základem kvalitních a přesných výstupů je přesná kalibrace teploty a hmotnosti na termickém analyzátoru. Hmotnost bývá kalibrována pomocí dodaných standardů, jejichž hmotnost naměřená přístrojem se musí vejít do předepsané tolerance. Pokud přístroj naměří hodnotu jinou, musí se ručně přenastavit. Teplotní kalibraci lze provést několika způsoby. Nejpoužívanějším je stanovení teploty tání vybraného standardu (nejčastěji In = 156,6 °C, Zn = 419,5 °C, atd.) pomocí DTA nebo DSC analýzy. Teplota tání dané reference musí být v rozsahu teplot měřitelných daným přístrojem. Jedná-li se o termogravimetrický přístroj bez dalších metod užívaných ke kalibraci, musí se kalibrovat

za pomoci dějů, během kterých nastává změna hmotnosti (např. teplota termického rozkladu) nebo magnetických vlastností (např. Ni mění své ferromagnetické vlastnosti na paramagnetické při 358 °C).

Během zahřívání látky může dojít k několika různým změnám jejího stavu anebo k jejímu postupnému rozkladu na fragmenty, které následně ze systému odcházejí.

Druhy těchto přeměn vázaných na rostoucí teplotu jsou:

a) Fázové přeměny – dochází k přeměně původního uspořádání na nové, které je za dané teploty stabilnější; nedochází ke změně hmotnosti;
b) Tání – systém získá dostatečně velkou energii, aby se narušily vazby ve struktuře vzorku a přejde do méně uspořádaného (kapalného) skupenství; bez změny hmotnosti;
c) Sublimace – přímá přeměna látky v pevném skupenství na látky plynnou; nedochází ke změně hmotnosti;
d) Tepelný rozklad – v látce dojde k přeorganizování vazeb a vzniknou látky s odlišným chemickým složením; součástí je hmotnostní úbytek;

Pokud je vzorek studován v atmosféře, která není inertní, může interagovat s plynem atmosféry. U oxidačních prostředí (kyslík) dochází zejména u organických sloučenin k oxidativnímu rozkladu (oxidaci). Pokud studujeme směs látek, může nastat situace, kdy během zahřívání vzájemně reagují a vznikají sloučeniny nového chemického složení. [4]

7. Vybrané metody termické analýzy

7.1. Termogravimetrie

Termogravimetrie sleduje úbytky hmotnosti vzorku vlivem teploty. Její vedlejší metodou je derivační termogravimetrie, která sleduje rychlost změny hmotnosti. Výsledkem měření je TG-křivka, která zobrazuje závislost úbytku hmotnosti na teplotě. Jsou na ní patrné více či méně výrazné zlomy, podle kterých lze určit oblasti dehydratace a teploty rozkladu vzorku. Derivační křivka vznikne grafickou derivací původní křivky nebo lze také použít derivační termováhy. Na derivované křivce lze snáze najít teplotní intervaly zjišťovaných procesů. DTG-křivka má úplně jiný tvar než TG-křivka, teplotně stabilní oblasti jsou vyznačeny nulovými hodnotami, oblasti změn hmotnosti se zobrazují jako píky (vrcholy), v kladné části grafu znázorňují úbytek hmotnosti, v záporné naopak nárůst hmotnosti.

Experiment probíhá na termovahách, které jsou u moderních přístrojů sestaveny do jednoho ze tří možných uspořádání: vzorek je položený na vertikálních termovahách, vzorek je zavěšený na vertikálních termovahách, vzorek je položen na horizontálních vahách. Měření využívá tzv. kompenzační princip, kdy se vzorek po celou dobu měření udržuje v peci ve stejné poloze a změny hmotnosti jsou mechanismem zaznamenány a okamžitě kompenzovány pohybem vah v opačném směru, aby nedošlo ke změně polohy vzorku. Tento princip má nespornou výhodu v tom, že díky neměnné pozici vzorku probíhá ohřev přesně podle zadaného programu. Kdyby vzorek svoji polohu měnil, dostával by se do pozic s jinou teplotou, než je v jeho původní pozici, a proto by lineární ohřev pece neodpovídal ohřevu vzorku. Poloha vzorku je nejčastěji registrována optickým senzorem, který měří průchod světelného paprsku mezi zdrojem a detektorem, při změně polohy vzorku se intenzita záření mění a následně je kompenzována vrácením vzorku (spolu s intenzitou záření) do původní polohy. Obvyklou navážkou je několik stovek miligramů, navážku o hmotnosti jednoho a více gramů lze studovat jen na speciálním přístroji. Termováhy můžeme rozdělit dle jejich citlivosti na termováhy: semimikro (10 μg), mikro (1 μg), ultramikro (0,1 μg).

Termogravimetrie je málokdy prováděna samostatně. Jelikož je v peci obvykle umístěn paralelně kelímek se studovaným vzorkem i kelímek s porovnávacím inertním vzorkem a teplotu obou zaznamenávají termočlánky, provádí se současně termogravimetrická i diferenční termická analýza. Současné měření obou metod má mnoho výhod, především jednotný program ohřevu a stejnou pecní atmosféru.

Je mnoho parametrů, které mohou ovlivnit výsledek termogravimetrického experimentu a tvaru TG-křivky. Patří mezi ně příprava vzorku, tvar a materiál kelímku, chemické složení atmosféry v peci, teplotní program a vlhkost a tlak v peci.

Vzorek a jeho příprava musí splňovat několik požadavků. Vzorek musí být reprezentativním vzorkem zkoumaného materiálu, zkoumané množství musí odpovídat navážce pro konkrétní analýzu a fyzikální a chemické vlastnosti (velikost částic, kontaminace) studovaného vzorku musí zůstat zachovány. Jak velikost částic, tak velikost navážky může mít výrazný vliv na tvar TG-křivky a pro dva vzorky téže látky můžeme dostat rozdílné výsledky. Aby se co nejvíce shodovala i příprava vzorků, je nutné nanést

materiál do kelímku rovnoměrně, což se obvykle provádí natlačením vzorku ke dnu nebo zaklepáním s kelímkem.

Neméně důležitá je volba kelímku. Jeho materiál nesmí chemicky ani jinak ovlivňovat děje v peci, proto je nejlepší zvolit vysoce teplotně odolný a zároveň inertní kelímek – nejčastěji porcelánový nebo safírový. Nevhodný je kelímek platinový, jelikož platina je jedním z nejčastějších katalyzátorů reakcí a její přítomnost může urychlit rozklad nebo aktivovat chemické proces ve vzorku. Je však možné použít platinu jako slitinu s jiným kovem, jelikož má vysokou tepelnou vodivost, které se dá využít při simultánní TG/DTA. Výsledek analýzy může být ovlivněn i nepatrnou změnou v konstrukci kelímku. Když je kelímek otevřený, je atmosféra v něm shodná s pecní, je-li uzavřený, je atmosféra v kelímku určena plyny vyprodukovanými termickým rozkladem vzorku a není stejná s pecní.

U pecní atmosféry můžeme vybírat mezi dvěma variantami – atmosférou statickou a dynamickou. U statické atmosféry neprochází kolem vzorku plyn, u dynamické proudí plyn definovanou rychlostí podle programu. Výhody dynamické atmosféry jsou: omezení kondenzace reakčních produktů a zároveň udržení čistoty pece, zabránění sekundárním reakcím s již vzniklými plyny a ochlazení termovah. Důležité je i jakého charakteru je plyn, který tvoří atmosféru v peci, například kyslík má oxidativní charakter a během analýzy mohou vznikat oxidy. Vodíková atmosféra je naopak redukční. Za inertní atmosféru se považuje atmosféra dusíková nebo argonová.

K teplotnímu programu a jeho správnému průběhu se váže několik problémů, které je nutné vyřešit. Jsou to přenos tepla z pícky na vzorek, přesné určení teploty vzorku a vhodné zvolení teploty pece (volí obsluha), která není stejná jako teplota vzorku. Je nutné brát ohled na tři základní parametry: rozsah teplot (bez chlazení je spodní hranice stejná jako teplota v laboratoři, horní hranice je dána konstrukcí, obvykle 1000-1300 °C), teplotní gradient (obvykle lineární nárůst nebo pokles teploty o 1-20 °C/min), teplotní program (zda jde o lineární nárůst nebo program z kombinací ohřevu a ochlazení různými rychlostmi, mohou se vyskytnout i úseky termické stability – konstantní teplota). Teplotní gradient významně ovlivní výsledný tvar TG-křivky, pokud je moc velký, může současně dojít k několika dějům, které se na grafu překryjí a výsledek bude z grafu těžko čitelný. U moderních přístrojů je teplotní gradient řízen inteligentním systémem a s rychlostí změny hmotnosti klesá teplotní gradient. Na výsledném grafu jsou pak jednotlivé děje výrazně oddělené.

Poslední parametry, které ovlivňují průběh experimentu jsou tlak a vlhkost v peci. Za nižšího tlaku dojde k výraznějšímu oddělení dějů, nejčastěji je ovlivněna dehydratace a tepelný rozklad, jelikož při nižším tlaku mizí vlhkost dříve a teplota rozkladu zůstává zachována. Kontrola vlhkosti v peci má vliv na studium adsorpčních dějů.

TG-křivka je nejčastěji vynesena do souřadnic, kdy na ose y je vyjádřena hmotnost nebo hmotnostní procenta původní navážky vzorku. Na ose x je znázorněna buď teplota, nebo čas. Nejčastěji se znázorňuje závislost procent původní hmotnosti na teplotě. Na křivce by mělo být možné názorně vidět: oblast změn hmotnosti, oblast termické stability bez změny hmotnosti (plato), dílčí (ohraničený dvěma platy) a celkový hmotnostní úbytek (součet dílčích úbytků). Z úbytků hmotnosti lze určit procentuální obsah vody, rozpouštědel a anorganických částí studovaného vzorku. Významné jsou oblasti tepelné stability a určení teploty rozkladu látek. Ke zvýšení přesnosti a kvality výsledků

termogravimetrie je vhodné ji spojit i s jinými metodami (simultánní termická analýza) nebo analýzou plynných produktů. [3], [4]

7.2. Diferenční termická analýza

Jde o jednu z nejstarších metod, byla vyvinuta počátkem 19. století po objevu termoelektrického článku a od konce tohoto století se používala pro studium chování minerálních látek. Pojem termická analýza byl poprvé použit až počátkem 20. století.

U této metody jde o měření rozdílů teplot zkoumaného a referenčního vzorku. Jako referenční látka se obvykle volí taková substance, která je při teplotě experimentu inertní. K tomu se nejčastěji užívá Al_2O_3, MgO nebo polyethylen. Jako nosiče vzorku se využívají misky (Pt, Cu, Ag) nebo keramické kelímky, do kterých ústí termočlánek. Teploty v přístrojích se mohou pohybovat od -190 °C do 2800 °C, běžně se však užívají teploty od 0 °C do 1500 °C. Měření ovlivňuje především rychlost ohřevu, hmotnost vzorku a chemické složení pracovní atmosféry. [3], [4]

7.3. Diferenční skenovací kalorimetrie

Jedná se o nejvýznamnější a nejčastěji používanou metodu, která se vyvinula z diferenční termické analýzy přibližně počátkem 60. let 20. století. Princip spočívá v lineárním ohřívání nebo ochlazování vzorku a následném měření rozdílů teplot vzorku a referenční látky. Někdy se také využívá měření energie potřebné ke srovnání teplot obou vzorků.

Velkou výhodou je, že k provedení měření metodou DSC není třeba velké množství vzorku, stačí přibližně 3-10 mg. Vzorky jsou do měřícího přístroje vkládány na různých druzích pánviček. Které se liší tvarem. Jako referenční vzorek se u DSC obvykle používá prázdná pánvička, kdy se podle známého materiálu pánvičky provádí kalibrace teploty. Nejčastějším materiálem bývá indium, cín nebo olovo, které se využívají při teplotách 0-300 °C. Za účelem zamezení nechtěných reakcí vzorku na vzduchu probíhá měření nejčastěji v dusíkové atmosféře. Obvyklé teploty experimentálních měření se pohybují mezi -150 °C a 1500 °C.

Existují dva druhy DSC přístrojů. První je DSC s tepelným tokem, kterým se zjišťuje rozdíl teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem za pomoci rozdílu napětí jednotlivých termočlánků. Oba vzorky jsou umístěny v jedné cele, každý s vlastním teplotním čidlem a jsou spojené tepelným mostem. Nastane-li jakákoli změna teploty ve studovaném vzorku, která byla zapříčiněna endo- nebo exotermickým dějem, zaznamená přístroj tuto změnu jako tepelný tok mezi oběma vzorky. Výsledná křivka znázorňuje závislost energetického toku na teplotě.

Druhým typem přístroje je DSC s kompenzací příkonu. Tento přístroj měří energii, která je nutná k vyrovnání teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem. Stroj obsahuje dvě stejné kalorimetrické cely s referenčním a studovaným vzorkem. Oba vzorky jsou kontinuálně ohřívány, nebo ochlazovány, a měří se elektrický příkon potřebný k tomu, aby se udržela stejná teplota obou komor. U referenčního vzorku se

předpokládá absence jakýchkoli endo- či exotermických dějů. Pokud ani u studovaného vzorku nedojde k tání či rozkladu, jsou obě cely zahřívány stejně. V případě, že dojde k tání (nebo tuhnutí) vzorku, začne teplota měřící komory zkoumaného vzorku předcházet (nebo zaostávat) za teplotou v komoře vzorku referenčního. V případě tání je nutné dodat větší množství energie zkoumanému vzorku, v případě tuhnutí se sníží množství dodávané energie do komory se vzorkem, dokud nedojde k vyrovnání teplot komor.

Tepelný tok v přístroji DSC prvního typu je přepočítán na energii, takže výstup z obou dvou přístrojů DSC lze snadno porovnávat.

DSC-křivka znázorňuje množství energie, které se musí do každé cely dodat, aby byly teploty v celách stejné. Křivka je vynášena do systému souřadnic, kde je znázorněna závislost dodané energie v mW (mJ/s) na teplotě (čase). Významné teploty exo- a endotermických dějů se dají z DSC-křivky zjistit extrapolací počátků píků.

DSC se velmi často využívá k analýze čistoty látek, která se hodnotí podle změny charakteristické teploty tání nebo změny tvaru endotermy tání.

Za exotermické děje, které způsobí uvolnění energie ze studovaného vzorku, se považuje: oxidace, krystalizace a reakce v pevné fázi. Děje endotermické, při kterých systém energii spotřebovává, jsou: desolvatace (dehydratace), termický rozklad, tání, změny modifikací nebo polymorfní přeměna.

Zkoumáme-li stejné látky při stejných podmínkách, jsou si DTA- a DSC-křivky velmi podobné. Výsledky se liší pouze vyšší citlivostí metody DSC. Pro interpretaci je důležité porovnání výsledné křivky s TG-křivkou, kdy se snadněji přiřadí děje probíhající ve vzorku k dějům na DSC- a TG-křivkách. Z tohoto důvodu je nejlepší provádět simultánní TG/DSC analýzu pro zajištění identických podmínek obou experimentů. Na počátku měření se u DSC-křivky objevuje mírná odchylka od základní linie, která znázorňuje prodlevu při přenosu tepla z pece na vzorky. Tato odchylka obvykle udává směr endoefektu. Velikost prodlev a doba jejich trvání je přímo úměrná množství vzorku a teplotnímu programu. Základní linie DSC by měla v průběhu celého experimentu zůstat stejná, avšak může se posouvat v závislosti na rozdílu tepelné kapacity referenčního a zkoumaného vzorku. Pro správnou interpretaci DSC-křivky je důležité vědět, jaké děje budou při termickém rozkladu probíhat, jak se projeví na křivce, při jakých teplotách mohou tyto změny nastat a jestli byl vzorek už někdy před tím jinak analyzován. Z křivky se dá dále vyhodnotit, jestli je děj endo- nebo exotermický, jestli souvisí se změnou hmotnosti (lze najít na TG-křivce), opakuje se při cyklickém ochlazení a zahřátí a jestli ten samý děj probíhá při otevřeném i zavřeném kelímku.

DSC se používá především ke studiu tepelných vlastností látek, nejčastěji se využívá při výrobě polymerů, plastů, léků, potravin, keramiky, zkoumání proteinů a dalších biomolekulárních látek. Zvláště se experimenty zaměřují na procesy tání (charakterizují míru znečištění látek), teploty skelného přechodu (vratný přechod amorfních materiálů z pevného do kaučukovitého stavu za snížení tepelné kapacity), krystalizace (přechod amorfní látky v krystalickou) a oxidační stability (experimenty od inertní až po silně oxidační atmosféru). [3], [4]

7.4. Termomechanická analýza

Jedná se soubor několika metod, které studují zakřivení, penetraci, expanzi a kompresi studovaného materiálu v závislosti na teplotě a zatížení. V závislosti na typu zatížení je možné druhy termomechanické analýzy rozdělit na TMA se statickým zatížením (sf-TMA) a TMA s dynamickým zatížením (mf-TMA, DMA). Pokud je zatížení velmi malé a nedojde k porušení vzorku, zkoumá se vzorek metodou termodilatometrie (TD). Veškeré druhy TMA lze experimentálně zkoumat na stejném přístroji, záleží jen na přípravě vzorku a typu měřící sondy.

Termomechanická analýza je ve velmi úzkém vztahu s praxí. Používá se především k analýze materiálů, které budou při svém použití muset čelit velkým teplotním změnám, během kterých musí být schopny si zachovat mechanické vlastnosti (např. brzdové obložení, zubní výplně, vysoce namáhané plastové komponenty). [4]

8. Využití termických metod

8.1. Charakterizace jednotlivých substancí

Během termických dějů podléhají substance různým endotermním nebo exotermním procesům, jako jsou tání, krystalizace, dehydratace, sublimace a skelné nebo polymorfní přechody. Na záznamech z DCS nebo DTA lze podle tvaru grafu určit čistotu vzorku nebo velikost jeho částic. Méně čistý nebo menší krystal taje dříve, než čistý nebo velký krystal. U amorfních látek je charakteristický tzv. endotermní skelný přechod, který může být následován buď krystalizací, táním nebo i degradací. [3]

8.2. Určování polymorfie

Polymorfní látky jsou látky stejného molekulárního složení, které se liší uspořádáním molekul v krystalové struktuře, a tedy i svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. S využitím DSC lze určit, zda má daná substance sklon k polymorfním přeměnám a také charakterizovat její jednotlivé modifikace. Jednotlivé polymorfy se dělí na enantiotropní a monotropní. Charakteristickou vlastností enantiotropních polymorfů je, že mohou se změnou teploty nebo tlaku přecházet vratně z jedné krystalové struktury do jiné. Na DSC záznamu je možné podle počtu endotermních píků (výstupků) určit počet polymorfních fází. U monotropního systému je, na rozdíl od systému enantiotropního, stabilní pouze jedna fáze.

Při určování polymorfních přechodů je důležitá ohřívací rychlost. Pokud je příliš nízká, je rekrystalizační exoterma minimální (může dojít až k jejímu zániku), tudíž se musí pro každou látku zvolit jiná rychlost ohřevu, aby bylo možné polymorfní přechod pozorovat. [3], [4]

8.3. Identifikace teploty skelného přechodu

Skelný přechod je jev, který se projevuje u amorfních látek se strukturou uspořádanou na krátkou vzdálenost. Jedná se o fázový přechod, který je spojený se změnou tepelné kapacity, a po něm může dále docházet k rekrystalizaci a následnému tání krystalické formy. Při měření tohoto jevu je žádoucí využívat vyšší rychlost ohřevu, jelikož při malých ohřevových rychlostech nemusí být skelný přechod rozpoznatelný. Je vhodné měřit skelný přechod na jednom vzorku opakovaně z toho důvodu, že amorfní látky jsou hygroskopické a vliv vody ve vzorku může posunout hodnoty T_g (teplota skelného přechodu) směrem k nižším teplotám. Už 3 % vody ve vzorku mohou snížit teplotu T_g až o 20 °C, proto je doporučováno vzorky skladovat přibližně 40 °C pod T_g. [3]

9. Stručný popis experimentu

Účelem praktického experimentu je ověřit, zda jsou fyzikální a chemické vlastnosti zkoumaných materiálů, které byly zjištěny z teoretických podkladů, shodné s výsledky praktického měření.

K experimentu je nutné obstarat vzorky všech zkoumaných termoplastů. Ty se ve vhodných navážkách nechají projít procesy termické analýzy v přístrojích. Během experimentu budou vzorky termoplastů podrobeny termogravimetrické analýze, diferenční skenovací kalorimetrii a dynamicko-mechanické analýze v ohybu a krutu. Zkoušky budou probíhat podle předem nastaveného teplotního programu. Z výsledných křivek bude určeno, při jakých teplotách dochází u vzorků k výrazné změně hmotnosti (dekompoziční teplota) a jestli se koncová hmotnost blíží nule, tzn. že vzorek neobsahuje nežádoucí příměsi – TG analýza. Dále budou zjištěny teploty tání, skelného přechodu a termického rozkladu pomocí DSC analýzy. V neposlední řadě bude pomocí DM analýzy zjištěno, jak se mění viskoelastické vlastnosti materiálů v závislosti na teplotě. Z výsledků bude následně možné určit, jak a kde by se v běžné praxi mohly zkoumané kompozity využít.

10. Použité přístroje a měření

Níže uvedené přístroje a postupy byly použity pro měření praktické části bakalářské práce v laboratořích NTC. Všechny přístroje jsou produktem společnosti TA Instruments. Veškeré výsledky byly zpracovány programem Universal Analysis 2000.

10.1. Termogravimetr – TGA Q500¨

Jedná se o softwarem řízený přístroj k měření procentuálního úbytku hmotnosti. Měření probíhá v uzavřené pícce s velmi přesnými vahami o citlivosti 1 µg, kam je vzorek vkládán na platinové pánvičce. Pícka má dva přívody plynu, měření může probíhat buďto na vzduchu nebo v ochranné atmosféře (dusík). Maximální povolená hmotnost vzorku je 1 g, teplotní rozptyl přístroje je od laboratorní teploty do 1000 °C.

Před započetím měření bylo nutné nejdříve připravit závěsné platinové pánvičky, které byly následně použity pro transport vzorků do pícky. Během přípravy se pánvičky musely sterilizovat plamenem. Následně byly naváženy jednotlivé vzorky a umístěny do pánviček. Pro účely měření byla určena navážka ±15 mg. Pecní atmosférou v průběhu měření byl vzduch. K měření zadaných vzorků postačil rozsah 30-800 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min a po ukončení jednotlivých měření byla pánvička vyměněna automatickým podavačem (autosamplerem).

Obrázek 1 – Autosampler TGA [12] [5]

10.2. Diferenční skenovací kalorimetr – DSC Q200

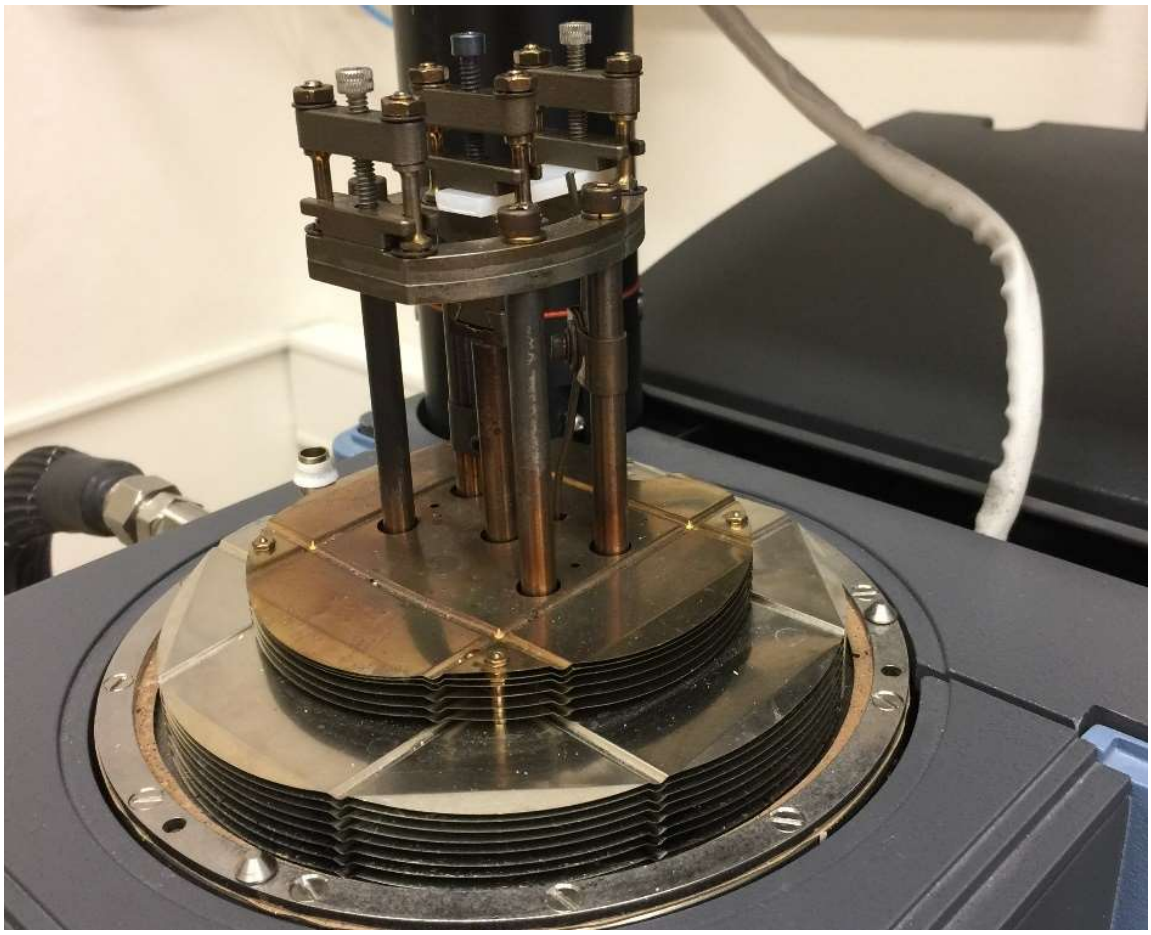
Přístroj k měření tepelného toku mezi zkoumaným vzorkem a referencí. Rozsah přístroje je od -70 °C do 725 °C, chromový termočlánek registruje změny již 0,2 µW, odchylka měření daná výrobcem se pohybuje kolem ±0,05 %. Součástí výbavy jsou vyhodnocovací software, autosampler (pro až 50 různých vzorků a 3 reference) a lis pro přípravu otevřených nebo uzavřených vzorků.

Přístroj je kontrolován počítačem, kde je nutné jako vstupní hodnoty zadat hmotnosti jednotlivých vzorků, čísla pánviček, teplotní rozsah měření, rychlost ohřevu (případně ochlazování), vybrat pecní atmosféru (kyslík, dusík) a rychlost průtoku plynu. Měření probíhá v uzavřené pícce na dvou teplotních čidlech. Průběžně dochází k vyrovnávání teploty obou vzorků v pícce po exotermické nebo endotermické reakci. Po dokončení jednotlivých měření jsou vzorky vyměňovány automatickým podavačem podle čísel pánviček v autosampleru.

Pro toto měření byly vzorky do přístroje vkládány v uzavřených pánvičkách. Navážka se pohybovala v rozmezí ±5 mg, jako reference byla použita prázdná uzavřená pánvička a pecní atmosférou byl dusík o průtoku 60 ml/min. Teplotní rozptyl jednotlivých měření byl individuální v závislosti na měřeném vzorku, ve většině případů začínal na 10 °C. Ohřev probíhal rychlostí 10 °C/min. [6]

10.3. Dynamicko-mechanický analyzátor – DMA Q800

Přístroj se širokým využitím. Podle zvoleného nástavce je možné zkoumat pevnost materiálu při namáhání tříbodovým ohybem, ohybem s pevným uchycením (jednostranně/oboustranně vetknutý nosník), smykem, tlakem a tahem. Stroj dokáže vyvinout zatížení od 0,0001 N do 18 N a registruje výchylku již od 1 nanometru. Je schopen určit moduly od 10^3 do $3x10^{12}$ MPa s přesností 1 %. Teplotní rozmezí přístroje je od -150 °C do 600 °C.



Obrázek 2 - Uložení při DMA [12]

Během měření byly vzorky namáhány ohybem při jednostranném vetknutí (viz obrázek 2). Jako první bylo nutné jednotlivé vzorky nejdříve proměřit a rozměry zadat do počítače, spolu se zvolenou hodnotou počáteční deformace a frekvencí zatěžování. Jako mezní hodnota byla určena poměrná deformace s amplitudou 0,035 %, aby byla procentuální deformace shodná u všech vzorků a výsledky byly tedy vzájemně porovnatelné. Frekvence zatěžování byla stanovena 1 Hz, což znamená, že vzorek byl během měření opakovaně sinusově zatěžován a deformován na obě strany v průběhu jedné sekundy. Poté byl vzorek umístěn mezi dvě svorky, které byly následně utažené momentovým klíčem, krajní přidržovala vzorek v pevné poloze a prostřední svorka rízeně přenášela zatížení. Měření probíhalo v uzavřené pícce s ohřevem 3 °C/min. Interval softwarového záznamu byl 2 s/bod. [7]

11. Zkoumané kompozitní materiály

V praktické části práce bylo mezi měřené vzorky zařazeno několik kompozitních materiálů k ověření nebo určení jejich vlastností. U polyamidu šlo o zkoumání vlivu výztuže především na mechanické vlastnosti a porovnání s běžnými vzorky polyamidů. V případě nových materiálů se jednalo o zjištění jejich vlastností a chování za vyšších teplot a porovnání s již známým produktem.

11.1. PA6 GF30

Jedná se o kompozitní materiál. Matrici tvoří polyamid PA6, plnivem jsou skelná vlákna, která tvoří přibližně 30 % materiálu.

Tento kompozit nabízí vyšší tuhost, pevnost, odolnost v tahu, tlaku i krutu, než klasický PA 6. Díky těmto vlastnostem je často využíván na součástky, které musí dlouhodobě odolávat velké zátěži při vyšších teplotách. Jelikož skelné vlákno ale mívá drsnější povrch, je tento materiál méně vhodný pro aplikace, kde jsou nutné dobré kluzné vlastnosti. Je odolný vodě, většině olejů i opotřebení, snadno se svařuje.

Teplota skelného přechodu je přibližně 49 °C, teplota tání 218 °C. Dlouhodobě se dá používat při teplotě až 100 °C, krátkodobě až při 180 °C. Materiál dosahuje pevnosti v tahu až 98 MPa, modul pevnosti v tahu 5900 MPa, modul pevnosti v ohybu 4700 MPa, pevnost v tlaku až 140 MPa.

Nejčastěji se používá ve strojním průmyslu, automobilovém průmyslu a v elektronice. [9]

11.2. Kompozitní materiály na bázi odpadní celulózy

Do této skupiny spadají nové materiály celulóza_1 a celulóza_4, které byly vyvinuty ve spolupráci s Gymnáziem a SOŠ Rokycany. Tyto materiály byly porovnány s běžně používaným materiálem firmy Vernacare.

Jedná se o biodegradabilní materiály velmi podobné nasávané kartonáži, která se běžně uplatňuje jako obalový materiál (např. plata na vajíčka). Tento materiál pohlcuje otřesy a tím chrání křehký náklad. Materiál je vysoce ekologický. Obsahuje převážně vodu, jejíž podíl při výrobě dosahuje téměř 100 % hmotnosti, odpadní celulózu (novinový papír), přírodní pryskyřice odolávající vlhkosti, dezinfekční a konzervační látky (biocidy), přírodní modifikované škroby zvyšující pevnost a další přírodní plniva (např. kaolin).

Výroba probíhá tak, že se vytvoří kašovitá směs příslušného složení a nechá se vyschnout. Po odpaření vody zbude velmi pružná ale pevná hmota. Velkou výhodou je, že tyto kompozity podléhají biodegradaci (degradace způsobená biologickou a enzymatickou aktivitou – řasy, plísně, houby), a proto se mohou v přírodě rozložit beze

zbytku za vzniku biomasy. Nedochází tedy k zatěžování životního prostředí, jako tomu bývá při pomalém rozkladu běžně používaných polymerů.

V současné době se nasávaná kartonáž používá nejčastěji jako obalový materiál, výplň tlumící nárazy při transportu křehkých nákladů nebo jednorázové nemocniční pomůcky (např. misky, bažanty), jejichž hlavní výhodou je eliminace přenášení infekcí, nízká hmotnost a snadná likvidace.

Vize do budoucna je nahradit těmito kompozity běžně používaný obalový materiál z průmyslově vyráběných plastů a tím minimalizovat odpad, použití chemikálií při výrobě a v neposlední řadě zvýšit ekonomičnost výroby obalových materiálů. [8]

11.2.1. Celulóza – vzorek 1

Kompozitní biomateriál na bázi odpadní celulózy. Mez pevnosti v tahu (Rm) 7 MPa.

Složení: novinový papír/odpadní celulóza (15 g), voda (1060 ml), bramborový škrob (2,55 g), Glycerol (0,45 g).

11.2.2. Celulóza – vzorek 4

Biokompozit z odpadní celulózy s přidanými složkami. Mez pevnosti v tahu (Rm) 4,47 MPa.

Složení: odpadní celulóza (15 g), voda (1060 ml), bramborový škrob (2,55 g), glycerol (0,45 g), vaječné skořápky (1 g), 2% montmorillonit (0,6 g) – základní minerál v bentonitech.

11.2.3. Celulóza – vzorek 5 (Vernacare)

Komerčně vyráběný produkt britské firmy s patentovaným složením. Mez pevnosti v tahu (Rm) 4,5 MPa. [8]

12. Interpretace naměřených hodnot

Pro vyhodnocení byly zkoumané vzorky rozděleny do tří skupin – běžně užívané polymery, polyamidy a kompozity na bázi škrobu a odpadní celulózy. Toto rozdělení slouží k celkově snazší a přehlednější reprodukci výsledků, jednoduššímu porovnávání hodnot a větší přehlednosti grafů.

U DMA byly pro přesné určení chování materiálu použity k vyhodnocení dva různé grafy. První znázorňuje počáteční body (onset), kdy materiál začal výrazněji ztrácet svoji mechanickou pevnost. Hodnota konzervativního modulu (storage modulus) znázorňuje energii, která v systému v průběhu zatěžování zůstává. Druhý graf pracuje s vyhodnocením pomocí ztrátového úhlu (tan delta peak), kde vrchol grafu značí, při jaké teplotě došlo k nejrychlejšímu poklesu pevnosti. Ztrátový úhel určuje poměr energie, která se během deformace přemění v teplo a energie, která v systému zůstává. Zároveň znázorňuje vliv viskózních vlastností na chování materiálu, respektive o kolik zaostává sinusový průběh deformace za průběhem zatěžování. [7]

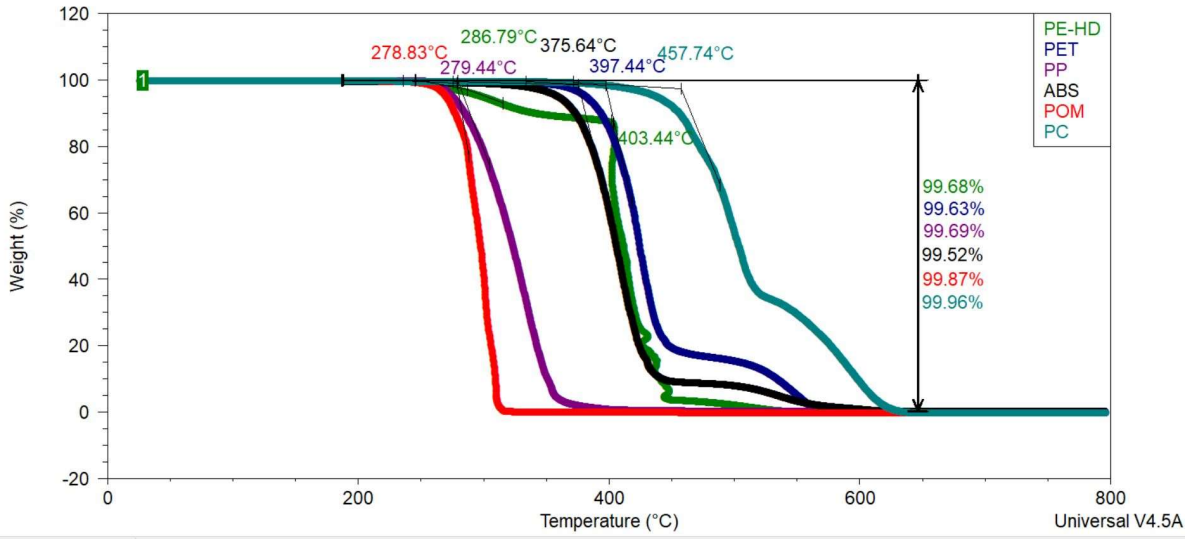
12.1. Běžně užívané polymery

Do této skupiny řadíme běžně vyráběné produkty – ABS, PC, PE-HD, PET, POM, PP.

Nejprve byly metodou termogravimetrie zjištěny teploty dekompozice jednotlivých vzorků. Nejméně odolný vyšším teplotám se ukázal vzorek POM, který se začal rozkládat jako první již při 278, 83 °C a při poměrně malém vzestupu teploty nad tuto hodnotu došlo k úplnému rozkladu. Oproti tomu jako nejodolnější a nejstabilnější se projevil PC, jehož teplota dekompozice dosáhla 457,74 °C a poté pozvolna ztrácel na hmotnosti. K úplnému rozkladu PC došlo až při teplotách nad 600 °C. Je patrné, že u všech vzorků dosahoval podíl vyhořelé části téměř 100 %.

Jak již bylo zmíněno, teploty zjištěné metodou termogravimetrie jsou teploty dekompoziční. Rozhodně není možné materiály používat až do těchto hodnot. Teplota dekompozice totiž nesouvisí s mechanickou stabilitou materiálu, pouze značí, kdy začíná docházet k výraznému úbytku hmotnosti. Teplota použití je definována schopností odolávat vnějšímu zatížení. Teplotní hranici použitelnosti materiálu zjišťuje metoda DSC, která zobrazuje teplotu skelného přechodu, nad kterou materiál již ztrácí své pevnostní vlastnosti, a také teplotu tání, kdy dojde k výrazné endotermické reakci. Hodnotu T_g přesněji určuje metoda DMA, kde je zcela názorně zobrazena intenzita ztráty mechanických vlastností v závislosti na teplotě.

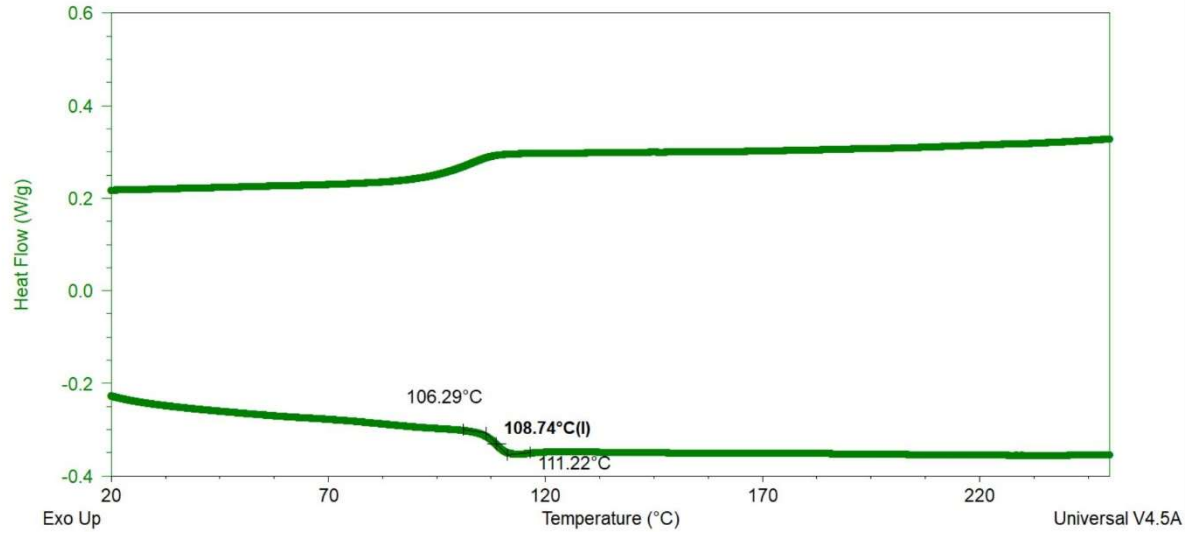
Při laboratorní teplotě dosahovaly nejvyšší pevnosti v ohybu vzorky PET a POM, a to cca 2500 MPa, nejnižší pevnosti naopak dosáhl vzorek PE-HD, a to 1450 MPa.



Graf 1 - TG běžně užívané polymery

12.1.1. ABS

Metodou termogravimetrie byla stanovena teplota dekompozice 375,64 °C. Při dosažení této teploty dochází k rozkladu a hmotnostnímu úbytku materiálu. Hraniční teplota použití je znázorněna na DSC křivce jako hodnota 108,74 °C, což odpovídá teplotě skelného přechodu T_g. Nad tuto teplotu by se materiál neměl při svém použití dostat, jelikož dojde k poklesu pevnostních vlastností a deformaci nebo zničení používaného objektu. Při chlazení se T_g posunula vlivem teplotní historie mírně doleva směrem k nižším teplotám. Teplota tání není na DSC křivce znázorněna, jelikož experiment byl ukončen již při 250 °C a teplota se více nepřiblížila výše zmíněné T_d.

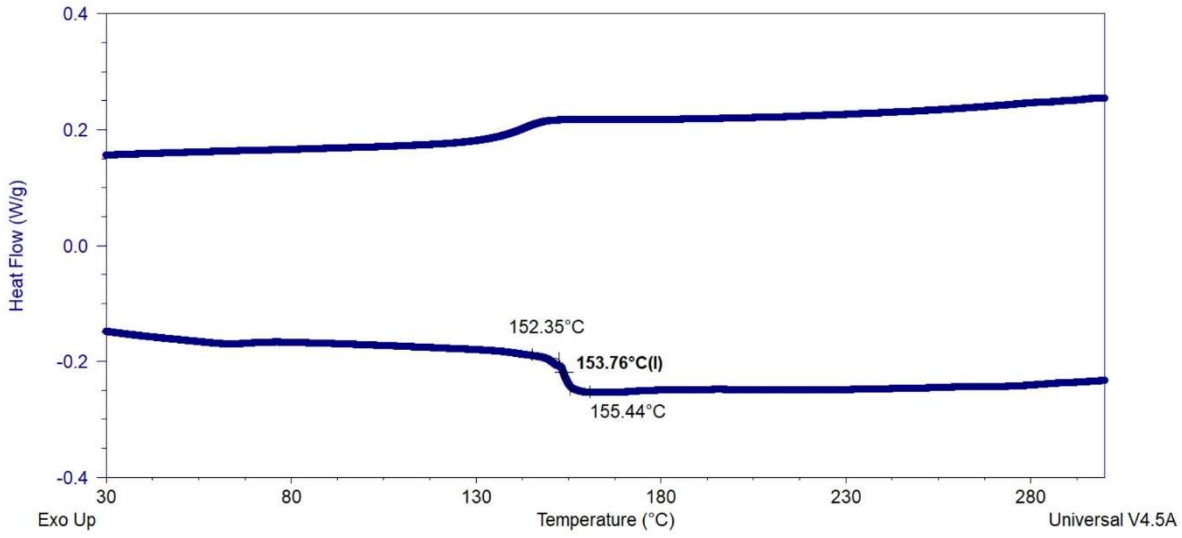


Graf 2 - DSC ABS

DMA křivka ještě více upřesňuje hodnotu Tg a ukazuje, že k poklesu mechanické pevnosti v ohybu došlo již při 105,57 °C. Na počátku měření byla pevnost ABS v ohybu 1900 MPa. K razantnímu úbytku mechanické pevnosti došlo při 120,78 °C, což je v grafu 11 znázorněno vrcholem křivky tangenty ztrátového úhlu. Lze tedy vyslovit závěr, že polymer ABS není vhodný k použití za teplot vyšších než 100 °C.

12.1.2. PC

PC se podle TG-křivky projevil jako nejstabilnější ze všech měřených vzorků, teplota degradace byla změřena na 457,74 °C. Podle DSC ale T_g dosahuje pouze 153,76 °C, a proto je vhodné tuto teplotu při použití nepřekračovat, jelikož dochází ke ztrátě pevnosti. Při chlazení nedochází k výraznému ovlivnění T_g, je možné pozorovat pouze nepatrný posun nalevo směrem k nižším teplotám. Stejně jako u ABS byl test ukončen výrazně dříve (300 °C) než došlo k endotermní reakci a bylo možné zjistit teplotu tavení.



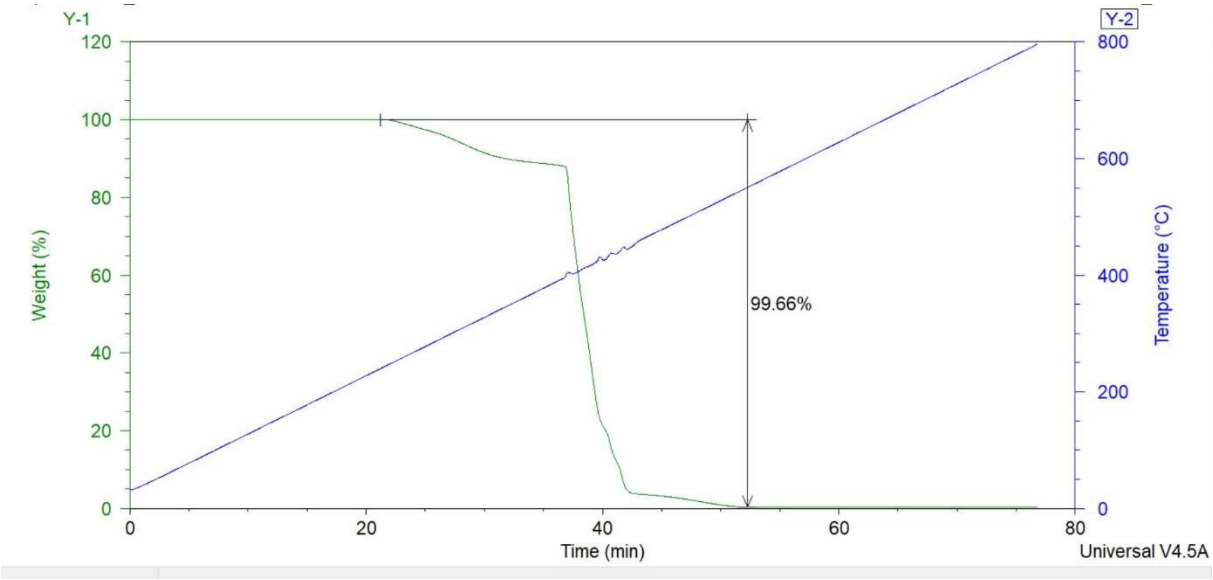
Graf 3 - DSC PC

DMA přesněji určilo, že k poklesu pevnostních vlastností dojde již při 150,94 °C. Počáteční pevnost v ohybu byla 2250 MPa. K nejvýraznějšímu úbytku pevnosti a zároveň nárůstu ztrátového úhlu dojde při 162,20 °C, což opět znázorňuje vrchol zelené křivky tangens delta v grafu 11. Tento materiál je vhodný pro aplikace, který jsou v provozu za vyšších teplot.

12.1.3. PE-HD

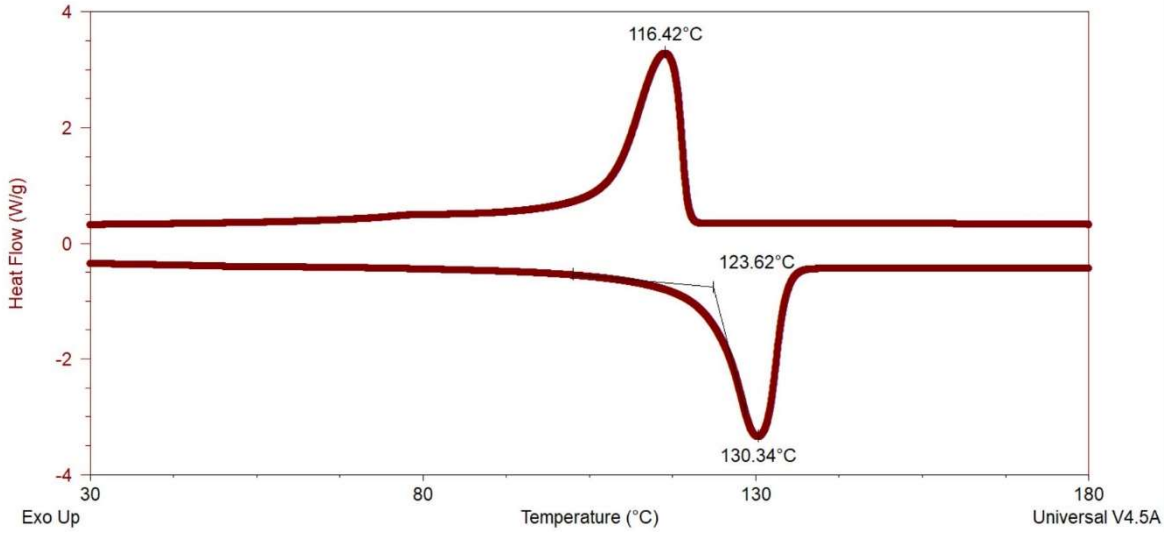
U PE-HD jsou ve spodní části TG-křivky patrné nerovnosti. Nejedná se však o změny v hmotnostním úbytku, ale o teplotní výkyvy, ke kterým došlo vlivem lokálních změn teploty na termočlánku během vyhořívání vzorku. Průběh teploty v závislosti na čase je viditelný na grafu 4, kde jsou patrné teplotní změny v oblasti rychlého úbytku hmotnosti

vzorku. Zároveň je zřejmé, že znázorněný hmotnostní úbytek má při tomto uspořádání v závislosti na čase hladký průběh.



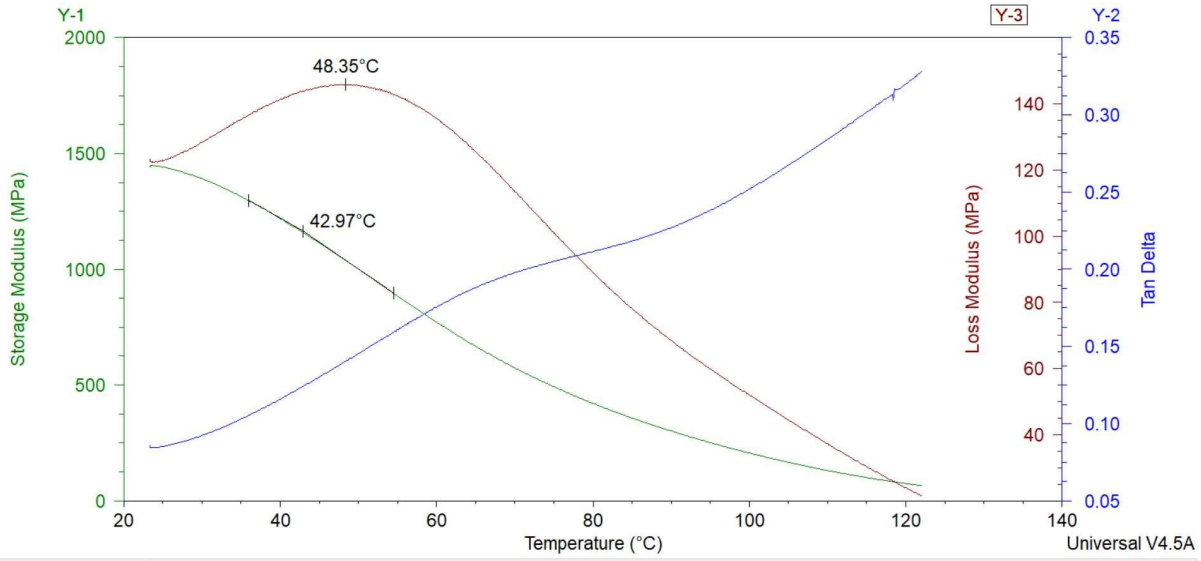
Graf 4 - TG PE-HD

Z grafu 4 je názorně vidět, že k částečnému rozkladu dojde již při 286,79 °C, k výrazné dekompozici však až při 403,44 °C (viz graf 1).



Graf 5 - DSC PE-HD

Na DSC křivce je teplota skelného přechodu neznatelná. Podle tabulek se T_g u PE-HD pohybuje kolem -120 °C a přístroj je omezen na -70 °C. Z tohoto důvodu je nutné teplotu ztráty pevnosti odečíst z grafu DMA. Z počátečních 1450 MPa začala mechanická pevnost klesat již při 32,31 °C. Teplotu výrazného poklesu pevnosti nebylo možné z grafu tangens delta odečíst, proto zde byla určena z vrcholu křivky ztrátového modulu. Ztrátový modul určuje, kolik energie se v průběhu zatěžování ze systému ztratí a přemění v teplo. Zde došlo k největšímu úbytku energie, a tím i pevnosti, při 48,35 °C.

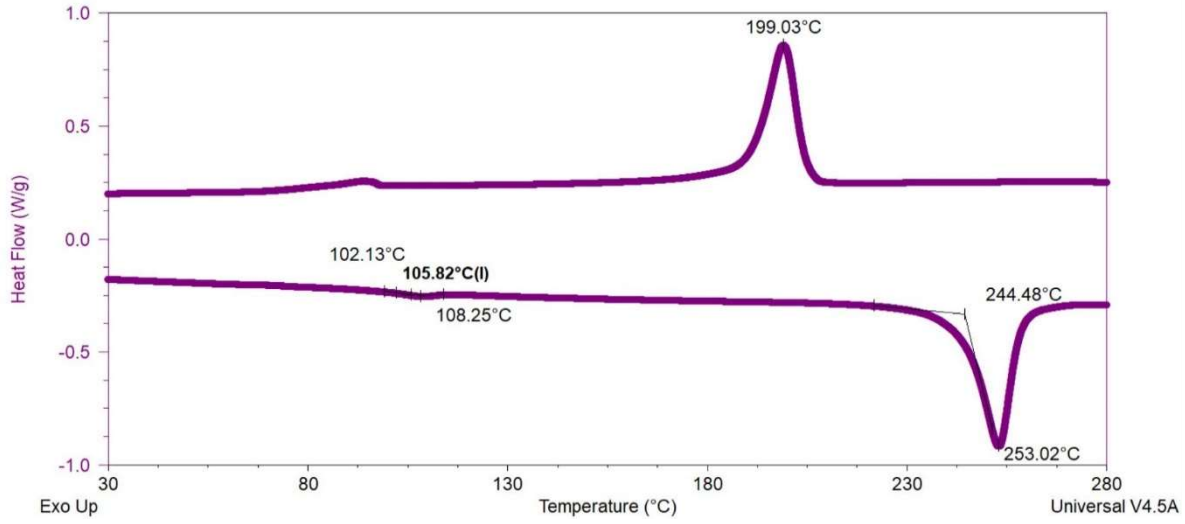


Graf 6 - DMA PE-HD - ztrátový modul

Teplota tavení byla určena metodou DSC na 130,34 °C, počátek endotermické reakce je patrný již při 123,62 °C. Teplota krystalizace se při ochlazování posunula doleva, konkrétně na 116,42 °C, což dokazuje, jak může teplotní historie vzorku ovlivnit jeho vlastnosti. S ohledem na zjištěné hodnoty není možné PE-HD použít v aplikacích, které jsou využívány za vyšších teplot.

12.1.4. PET

PET se prokázal jako stabilní do 397,44 °C, kdy dochází k dekompozici. Z DSC křivky lze odečíst teplotu skelného přechodu 105,82 °C a teplotu tavení 253,02 °C. Počátek endotermické reakce je patrný již při 244,48 °C. Při chladnutí se T_g i T_t posunuly doleva, T_t o více než 50 °C, konkrétně na 199,03 °C.

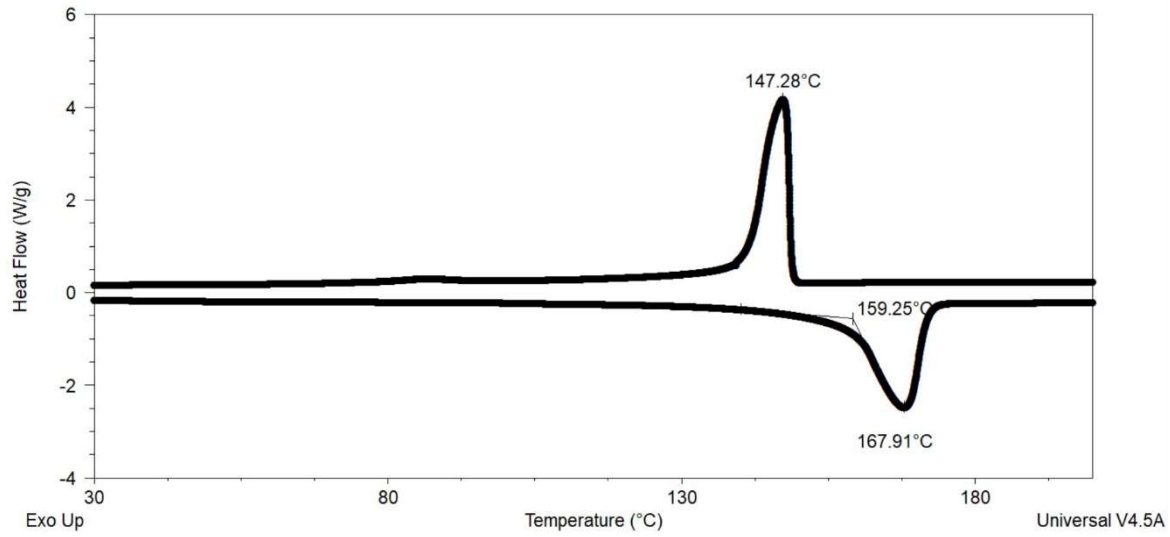


Graf 7 - DSC PET

Počáteční pevnost PET byla při namáhání ohybem poměrně vysoká, 2600 MPa. DMA opět zpřesňuje hodnotu T_g. Ztráta pevnostních vlastností přichází již při 77,14 °C. Při 98,76 °C dochází k nevětšímu úbytku pevnosti (nárůstu ztrátového úhlu). Ani PET tedy není vhodný k použití za výrazně vyšších teplot.

12.1.5. POM

U POM byla na TG křivce určena T_d 278,83 °C. T_g je na DSC grafu neznatelná, jelikož u POM se Tg pohybuje kolem -80 °C pro homopolymer a kolem -30 °C pro kopolymer. Zda se jedná o vzorek homopolymeru či kopolymeru nebylo předem známo. Teplota tavení dosáhla hodnoty 167,91 °C, ale první známky endotermické reakce byly patrné už při 159,25 °C. S ohledem na teplotu tavení můžeme určit, že se jedná o kopolymer. Při chlazení se teplota krystalizace posunula na 147,28 °C. Mírná exotermická reakce při cca 80–95 °C značí, že v části vzorku dochází ke změně z elastického stavu na pevný.

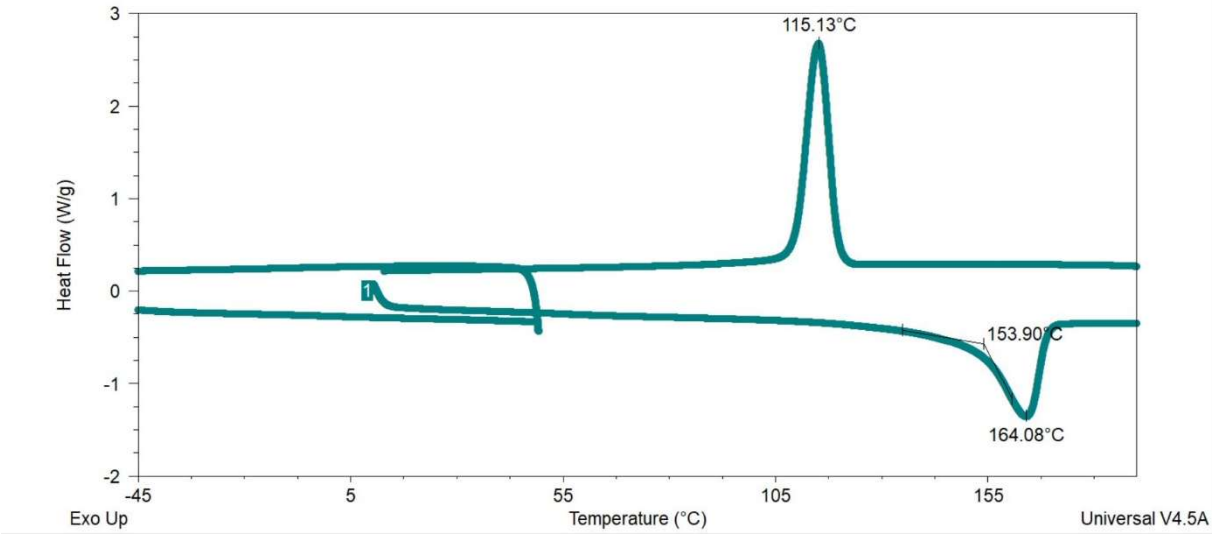


Graf 8 - DSC POM

Z grafu DMA lze vyčíst počáteční ztrátu mechanické pevnosti při 53,66 °C. Pevnost při pokojové teplotě byla 2500 MPa. K největšímu úbytku pevnosti došlo při 130,33 °C. Jedná se o poměrně pevný materiál, který je však nevhodný do vyšších teplot.

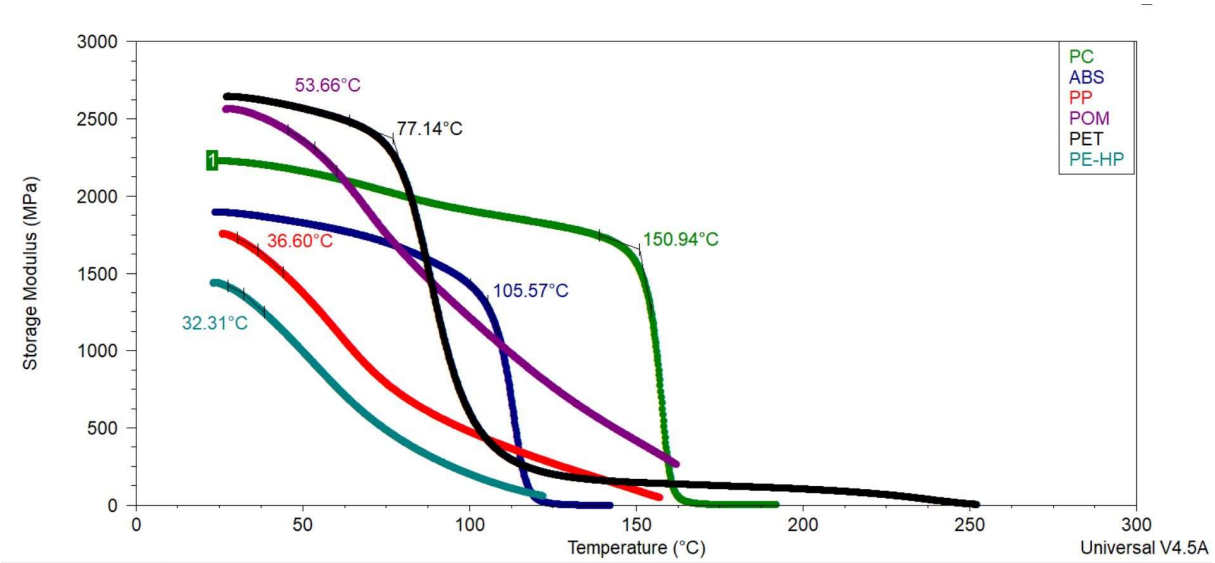
12.1.6. PP

Teplota dekompozice byla z TG křivky určena na 279,44 °C, jedná se o poměrně stabilní polymer. Měření metodou DSC proběhlo na dvě části, při první byla zjištěna teplota tavení 164,08 °C, kdy endotermická reakce začínala již na 153,90 °C a při opětovném chlazení se posunula až na 115,13 °C. V druhé části probíhalo teplotní měření v rozmezí -50 °C až 50 °C, kdy se očekávalo zobrazení T_g kolem -10 °C, avšak na grafu je neznatelné.

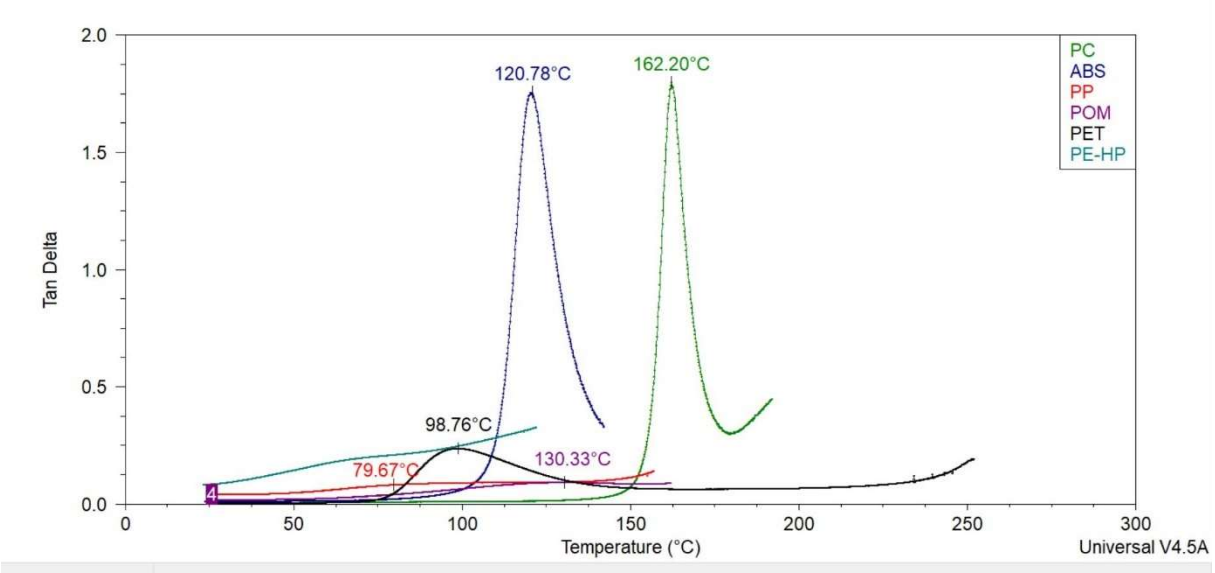


Graf 9 - DSC PP

Metodou DMA byl změřen pokles pevnosti z původních 1800 MPa již při 36,60 °C. K největšímu úbytku pevnosti pak došlo při 79,67 °C. Z tohoto důvodu není vhodné používat PP v aplikacích namáhaných ohybem za vyšších teplot.



Graf 10 - DMA běžně užívané polymery - onset

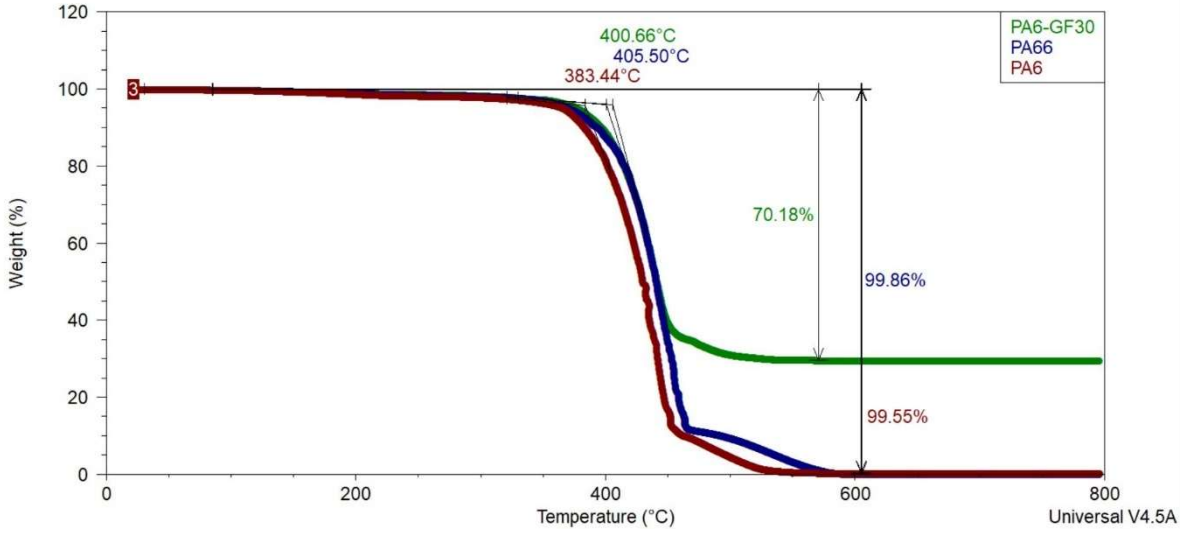


Graf 11 - DMA běžně užívané polymeryí - tangens delta

12.2. Polyamidy

Skupina polymerů PA6, PA6 GF30, PA66.

Jako teplotně nejstabilnější se ukázal vzorek PA66, jehož teplota dekompozice (T_d) dosáhla 405,50 °C. Nejméně stabilní z těchto tři vzorků byl PA6, jehož teplota dekompozice dosáhla 383,44 °C. Při měření DCS nebyla ani u jednoho vzorku názorná teplota skelného přechodu. To může být způsobeno tím, že veškeré polyamidy jsou přirozeně hydrofilní a ve vzorku se zachycuje vzdušná vlhkost, která následně ovlivňuje měření. Podle měření DMA byly vzorky PA66 a PA6 GF30 při laboratorní teplotě výrazně pevnější (3200 MPa) než vzorek PA6, který dosáhl 2600 MPa.



Graf 12 - TG polyamidy

12.2.1. PA6

Ze tří uvedených vzorků byl PA6 nejméně teplotně stabilní, všeobecně ale patří k teplotně odolnějším materiálům. Jeho T_d dosahuje 383,44 °C. Podíl vyhořelé části dosáhl 99,86 %. Při měření DSC byla zjištěna teplota tavení 220,80 °C, materiál se začal tavit už při 206,90 °C. Při chlazení se teplota tuhnutí posunula až na 183,92 °C.

Metodou DMA bylo zjištěno, že pevnost při laboratorní teplotě je 2600 MPa a k prvnímu úbytku mechanické pevnosti dojde již při 45,92 °C a k největšímu poklesu při 71,67 °C. Brzký úbytek pevnosti může být ovlivněn stejně jako T_g přirozenou navlhavostí vzorku. Po překročení hranice 100 °C je vzorek již vysušen a dojde ke stabilizaci pevnosti v ohybu na cca 500 MPa. Materiál není vhodný pro součástky přenášející velké zatížení při vyšších teplotách.

12.2.2. PA66

Teplotně nejstabilnější vzorek byl PA66, který se začal rozkládat až při 405,50 °C a stejně jako předchozí vzorek se téměř úplně rozložil. Podíl rozložené části byl 99,55 %. Metoda DSC ukázala, že k roztavení dochází při 263,42 °C. Počátek tavení nastal při 249,46 °C a při opětovném chlazení došlo ke krystalizaci při 228,13 °C.

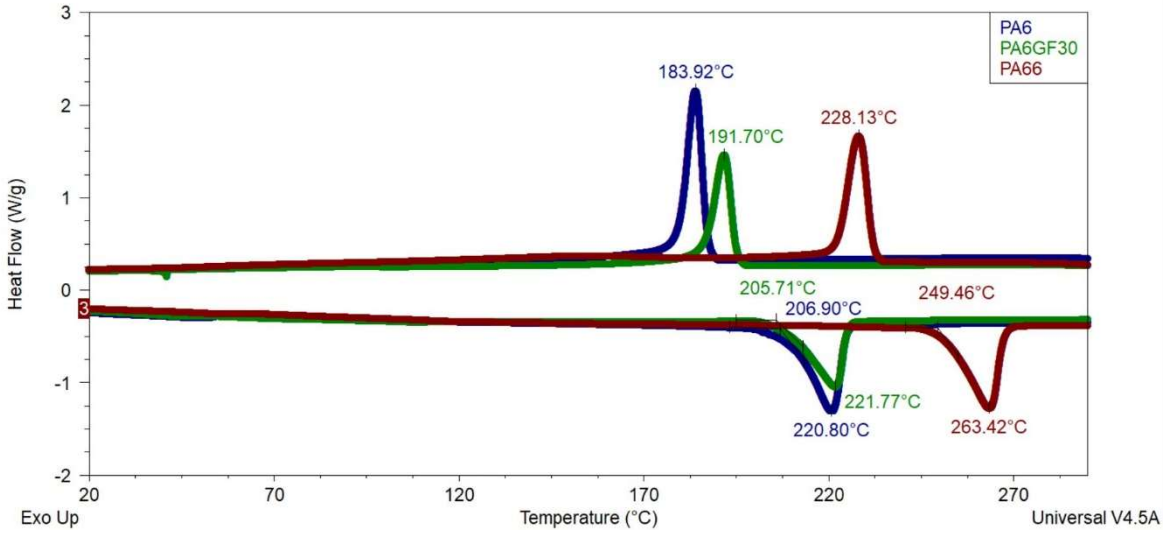
Pevnost v ohybu má materiál 3200 MPa, ale k prvnímu úbytku pevnosti došlo už při 44,20 °C. Nejrazantnější úbytek pevnosti nastal při 71,67 °C. Po vysušení se opět hodnota pevnosti ustálila, tentokrát při cca 750 MPa, a s rostoucí teplotou dále pozvolně klesala. PA66 je za všech teplot pevnější než PA6, avšak na velmi namáhané aplikace za vyšších teplot je také nevhodný.

12.2.3. PA6 GF30

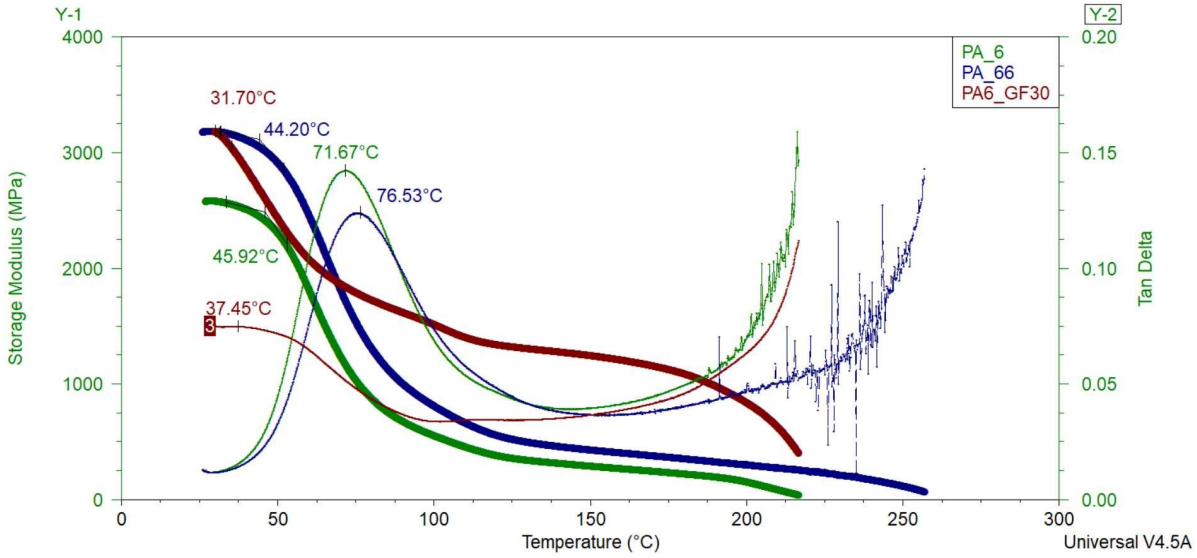
U vzorku PA6 GF30 byl hmotnostní úbytek v průběhu měření 70,18 %. Během TG analýzy se PA6 rozpadl a sklo, které má T_t kolem 1000 °C, zůstalo jako zbytková hmotnost. Tím se potvrdilo, že podíl skelných vláken skutečně dosahuje hodnot kolem 30 %. Vzorek je stabilní až do teploty 400,66 °C. Při DSC byla zjištěna teplota tavení 221,77 °C, počátek reakce nastal již při 205,71 °C. U tohoto vzorku docházelo k tavení pomaleji než u samotného PA6 vlivem podílu skelných vláken. Teplota krystalizace se posunula na 191,70 °C a při teplotě cca 40 °C nastala ojedinělá endotermní reakce, pravděpodobně vlivem pozůstatku nečistot vnesených při výrobě nebo manipulaci. Tg je neznatelný, stejně jako u předchozích dvou vzorků.

Při DMA se projevil vliv skelných vláken i přirozené nasákavosti. Důsledkem nasákavosti došlo k rychlému poklesu pevnosti z původních 3200 MPa již za teploty 31,70 °C. K nejvyššímu poklesu pevnosti došlo při teplotě 37,45 °C. Vliv skelných vláken se projevil po vysušení materiálu, kdy došlo k ustálení pevnosti přibližně na 1500 MPa, což je hodnota násobně vyšší než u PA6 a PA66. Takto vysoká pevnost byla způsobena SiO_2 ve skle, které je vázané na -OH skupinu a po vysušení se stabilizuje.

Vzhledem k tomu, že vzorek nebyl před měřením dokonale vysušený a vlivem manipulace v laboratorním prostředí, bylo ovlivněno chování materiálu a tím i průběh měření, který je patrný zejména na DMA (viz rychlý pokles pevnosti). Materiál však splnil úvodní předpoklad, že je teplotně stabilnější a za vyšších teplot pevnější než samotný PA6. Na základě uvedených výsledků je tento materiál vhodný k aplikacím používaným za vyšších pracovních teplot, použití při laboratorní teplotě nemá velký význam.



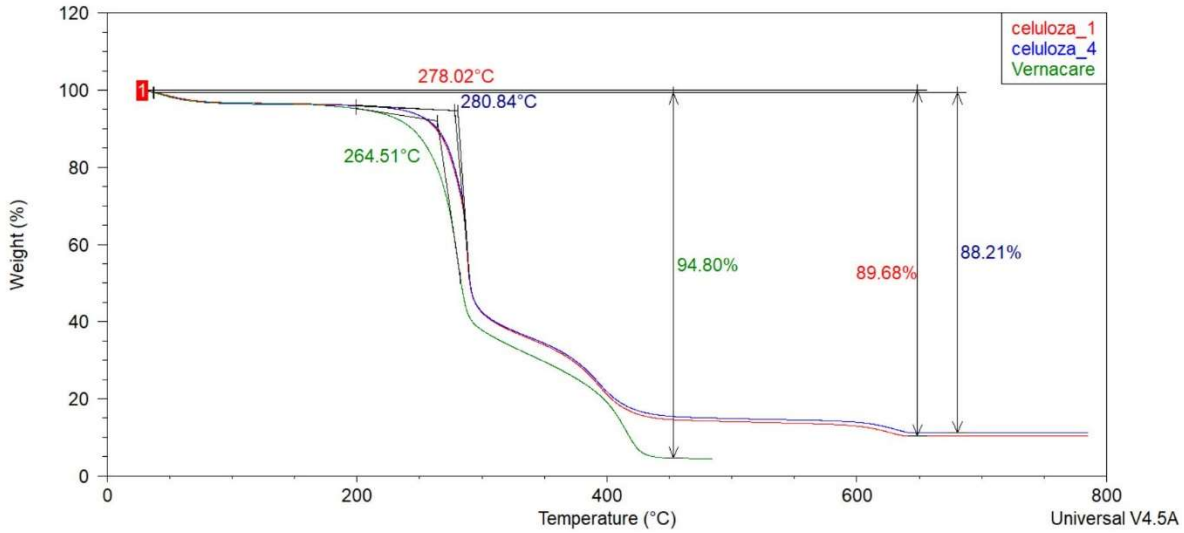
Graf 13 - DSC polyamidy



Graf 14 - DMA polyamidy

12.3. Kompozity na bázi škrobu a odpadní celulózy

Skupinu tvoří nové materiály na bázi modifikovaného škrobu a odpadní celulózy. U těchto kompozitů nemohla být k určení poklesu pevnosti použita metoda ztrátového úhlu, kterou je možné použít jen u polymerních materiálů z důvodu jejich viskózních vlastností.



Graf 15 - TG kompozity

U všech vzorků jako první vyhoří novinový papír, který je nehomogenní a tvoří přibližně 80 % vzorku (u Vernacare kolem 90 %). Vzorek 1 a 4 mají podobné složení i průběh hmotnostního úbytku, rozdíl 1 % tvoří vaječné skořápky a montmorillonit, které jsou přidané do vzorku 4. Přesné složení vzorku Vernacare není známo. Podle tvaru křivky je však zřejmé, že neobsahuje škrob ani glycerol, které tvoří rezistentních přibližně 10 % hmotnosti.

12.3.1. Celulóza_1

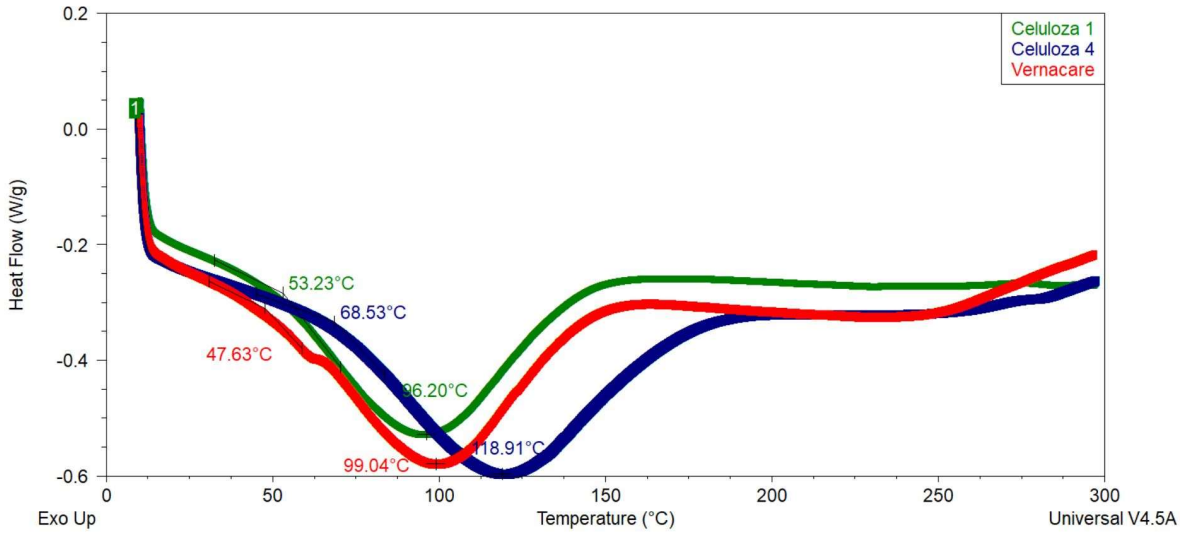
Teplota dekompozice vzorku je podle TG křivky 278,02 °C. Odvíjí se od toho, že vzorek je tvořen převážně papírem. Podíl vyhořelé části je 89,68 %, nerozloženou část tvoří glycerol a modifikovaný škrob. Metodou DSC určena teplota tavení 96,20 °C, avšak první endotermní reakce nastala již při 52,33 °C.

Maximální pevnost byla cca 1500 MPa při laboratorní teplotě a lineárně klesala až do teploty 258,63 °C (pevnost cca 600 MPa), kdy došlo k rychlému úbytku pevnosti z důvodu dekompozice celulózy. Pevnost při vyšších teplotách je již nízká, cca 200 MPa, jelikož došlo k dekompozici celulózy a v materiálu již přetrvávají jen zbytkové složky.

12.3.2. Celulóza_4

Vzorek vykazuje stabilitu až do teploty 280,84 °C a podíl vyhořelé části 88,21 %. Nevyhořelá část sestávala z glycerolu, škrobu, vaječných skořápek a montmorillonitu. Při DSC byla určena teplota tavení 118,91 °C, ale vzorek vykazoval endotermickou reakci již od 68,53 °C.

Pevnost tohoto vzorku je díky přidaným složkám při všech teplotách ještě vyšší než u vzorku 1. Při pokojové teplotě dosahuje cca 1900 MPa. Pak opět lineárně klesá až do 258,45 °C, kdy dosáhne hodnoty cca 850 MPa. Při dalším zvyšování teploty dochází k prudkému poklesu pevnosti až k hodnotě 300 MPa.

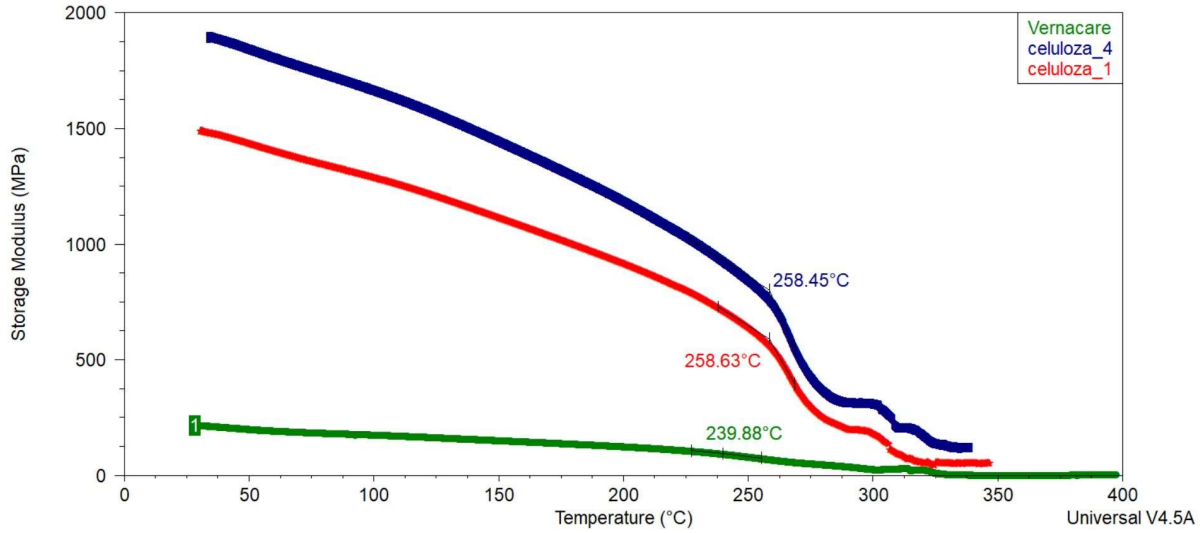


Graf 16 - DSC kompozity

12.3.3. Vernacare

Tento vzorek vykazoval nejhorší vlastnosti z porovnávaných kompozitů. Dekompozice nastala při 264,51 °C a podíl vyhořelé části byl 94,80 %. Vzhledem k průběhu dekompozice všech tří vzorků je zřejmé, že většinu tohoto vzorku tvoří celulóza. Z průběhu DSC lze vyčíst, že teplota tavení je 99,04 °C, ale endotermická reakce začíná už při 47,63 °C.

Vzorek měl zdaleka nejnižší pevnost ze všech tří vzorků. Při laboratorní teplotě dosahovala cca pouze 200 MPa. S rostoucí teplotou opět klesala pevnost lineárně až k hodnotě koem 100 MPa při 239,88 °C. Při dalším zvyšování teploty klesla pevnost poměrně rychle až téměř k nule.



Graf 17 - DMA kompozity

Vzorek celulóza_4 dosahoval téměř desetinásobné a vzorek 1 přibližně osminásobné pevnosti komerčně vyráběného produktu firmy Vernacare. Hodnotami modulu pevnosti při pokojové teplotě odpovídají vzorky některým běžně používaným polymerům (ABS, PP, PE-HD).

13. Vyhodnocení experimentálního programu

13.1. Běžně užívané polymery

Na obrázku 3 jsou běžně udávané hodnoty T_g a T_t zkoumaných materiálů. Všechny naměřené hodnoty odpovídají těmto tabulkovým hodnotám, což dokazuje přesnost měření. To je pozitivní zejména pro měření nových materiálů, u kterých není možné si výsledné hodnoty ověřit v literatuře a naměřené hodnoty mohou tím pádem být považovány z průkazné. Velmi přesné výsledky měření jsou zároveň ověřením kvality dodaného materiálu.

Jako teplotně nejstabilnější, tudíž i nejvhodnější pro použití za vyšších teplot, se ukázal PC, který má zároveň velmi dobré pevnostní vlastnosti. Nejlepší pevnostní vlastnosti v ohybu za laboratorní teploty prokázal PET, který však příliš dobře neodolává vysokým teplotám.

U vzorků, jejichž teplota skelného přechodu se nachází mimo rozsah měření DSC (PE-HD, POM, PP), je patrný téměř lineární pokles pevnosti v DMA grafu. Dalším projevem nízké teploty skelného přechodu u těchto vzorků je nevýrazný nebo téměř žádný vrchol na křivce tangens delta. Naopak u vzorků, které měly viditelnou teplotu skleného přechodu u DSC je názorný zlom na DMA křivce modulu pevnosti i vrchol na křivce tangens delta. To je způsobeno přechodem polymeru z krystalického do amorfního stavu za dané teploty.

V tabulce 1 jsou uvedeny naměřených hodnoty jednotlivých vzorků. U T_g je uvedena přesnější hodnota určená metodou DMA.

Vzorek	**T_g [°C]**	**T_t [°C]**
ABS	105,57	-
PC	150, 94	-
PE-HD	-	130,34
PET	77,14	253,02
POM	-	167,91
PP	-	164,08

Tabulka 1- naměřené hodnoty polymerů

Polymer	Struktura	Název	Zkratka	T_g [°C]	T_m [°C]
TERMOPLAST	semikrystalické	Polyethylen nízkohustotní	PE-LD	-120	105 ÷ 115
		Polyethylen vysokohustotní	PE-HD	-120	130 ÷ 135
		Polypropylen	PP	-15	160 ÷ 170
		Polyoxymethylen	POM	-50	165 ÷ 185
		Polyamid 6	PA-6	50	215 ÷ 225
		Polyamid 66	PA -66	50	250 ÷ 260
		Polyethylentereftalát	PET	75	250 ÷ 260
		Polybutylentereftalát	PBT	75	225 ÷ 230
		Polytetrafluorethylen	PTFE	125	340 ÷ 345
		Polyetheretherketon	PEEK	145	335 ÷ 345
	amorfní	Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	85	-
		Standardní polystyren	PS-GP	95	-
		Akrylonitril-butadien-styren	ABS	105	-
		Styren-akrylonitril-akrylát	SAN	105	-
		Akrylonitril-styren-akrylát	ASA	100	-
		Polymethylmetakrylát	PMMA	110	-
		Polykarbonát	PC	150	-
		Polysulfon	PSU	190	-
		Polyimid	PI	>400	-

Obrázek 3 - přehled významných teplot polymerů [13]

13.2. Polyamidy

Na obrázku 4 jsou v uvedeny běžně udávané hodnoty modulu pevnosti a T_t zkoumaných polyamidů PA6 a PA66. V kapitole 2.1. jsou zmíněny vlastnosti PA6 GF30.

I tyto naměřené hodnoty odpovídají tabulkovým hodnotám, což znovu potvrzuje přesnost měření. PA6 GF30 vykázal nižší modul pevnosti v ohybu díky delšímu pobytu vzorku v laboratorním prostředí, který způsobil vyšší navlhnutí tohoto vzorku. Materiály PA6 a PA66 byly již dříve vysušeny při 60 °C a uchovávány v nepropustném kontejneru, což značně omezilo jejich navlhnutí, kdy se doba expozice vzdušné vlhkosti omezila pouze na dobu mezi odběrem vzorku a uzavřením do vzorkové pánvičky. Nicméně obsah skelných vláken ve vzorku PA6 GF30 má významný podíl na uchování pevnosti i při vyšších teplotách.

Hodnoty T_t v tabulce 2 jsou určené metodou DSC a moduly pevnosti metodou DMA.

Vzorek	**Modul pevnosti [MPa]**	**T_t [°C]**
PA6	2600	220,80
PA66	3200	263,42
PA6 GF30	3200	221,77

Tabulka 2 - naměřené hodnoty polyamidů

Polyamid	Hustota [g/cm³]	Modul pružnosti [MPa]		Teplota tání [°C]	Navlhavost [%]
		Suchý stav	Navlhlý stav		
PA-6	1,10÷1,14	1100÷3500	1000÷2500	215÷225	2,5÷3,0
PA-66	1,12÷1,14	2600÷3600	1000÷2800	250÷260	2,5÷2,8
PA-610	1,06÷1,08	2400	1500	215	1,4
PA-11	1,01÷1,04	1200÷1600	1000	175÷187	1,0
PA-12	1,01÷1,03	1300÷2100	1200	170÷180	0,9÷1,8

Obrázek 4 - tabulkové hodnoty vlastností polyamidů [14]

13.3. Kompozitní materiály na bázi škrobu a odpadní celulózy

V tabulce 3 jsou přehledně uvedeny výsledky experimentálního měření kompozitních materiálů.

Vzorek	**Modul pevnosti v ohybu [MPa]**	**T_t [°C]**	**Td [°C]**
Celulóza_1	1500	96,20	280,84
Celulóza_4	1800	118,91	278,02
Vernacare	200	99,04	264,51

Tabulka 3 - naměřené vlastnosti kompozitních materiálů

S ohledem na dosažené výsledky je zřejmé, že nové kompozitní materiály jsou mnohem pevnější v ohybu než současný komerční produkt. Z grafů je možné vyčíst, že teplota významného poklesu pevnosti se blíží teplotě dekompozice celého vzorku. Významný podíl na nárůstu pevnosti u vzorků 1 a 4 má přidaný obsah škrobu a glycerolu, u vzorku 4 charakteristiky v ohybu zlepšuje navíc ještě podíl vaječných skořápek a montmorillonitu.

Prokázalo se, že tyto nové kompozity jsou vhodnou alternativou ke vzorku Vernacare, oproti němuž mají významně lepší vlastnosti při namáhání ohybem.

Vyšší pevnost nabízí možné širší využití v medicínských aplikacích, například lavory nebo jiné hygienické pomůcky pro pacienty, především pak pro starší anebo imobilní osoby. Tyto pomůcky bude možné více zatížit než doposud vyráběné produkty, což zjednoduší manipulaci s nimi. Zároveň mají nové a pevnější materiály možnost najít využití v potravinářském průmyslu, kde mohou sloužit jako obalový materiál na potraviny, především čerstvé ovoce a zeleninu. Díky tomu, že podléhají biodegradabilitě, jsou tyto materiály neškodné k životnímu prostředí a jsou tak vhodnou náhradou neekologických plastových obalů. Vzhledem ke složení materiálu ale není vhodné tyto kompozity používat k výrobě tvarově složitých výrobků (např. s ostrými rohy).

14. Závěr

V teoretické části bylo zjištěno, že polymery degradují při různé teplotě. Následně byla zjišťována korelace s exaktními naměřenými hodnotami termických vlastností těchto polymerních materiálů.

U všech známých polymerů se potvrdily hodnoty uváděné v literatuře, což bylo důležité zejména pro měření nových materiálů, u kterých mohou být naměřené hodnoty považovány za průkazné. Výsledky měření zároveň ověřily kvalitu dodaného materiálu.

- Jako nejvhodnější pro použití za vyšších teplot, se ukázal PC, který má zároveň velmi dobré pevnostní charakteristiky v ohybu.
- Nejlepší pevnostní vlastnosti v ohybu za laboratorní teploty prokázal PET, který však příliš dobře neodolává vysokým teplotám.
- I u polyamidů PA6 a PA66 odpovídaly naměřené hodnoty tabulkovým teplotám.
- PA6 GF30 vykázal nižší modul pevnosti v ohybu za laboratorní teploty, než se očekávalo.

To může být přičítáno delšímu pobytu vzorku v laboratorním prostředí, který způsobil vyšší navlhnutí tohoto vzorku. Oproti tomu vzorky PA6 a PA66 byly před odebráním vzorku uchovávány v nepropustném kontejneru, což značně omezilo jejich navlhnutí.

- Obsah skelných vláken ve vzorku PA6 GF30 má významný podíl na uchování pevnosti i při vyšších teplotách.

SiO_2 ve vzorku se po vysušení vlhkosti stabilizuje a udržuje poměrně vysoké hodnoty pevnosti v ohybu (cca 1500-1000 MPa) i za teplot kolem 200 °C.

- Materiál PA6 GF30 byl po porovnání s PA6 a PA66 shledán vhodnějším k použití za vysokých teplot.

U nových kompozitních materiálů na bázi škrobu a odpadní celulózy byly určeny hraniční hodnoty teplot dekompozice a tání a hodnota modulu pevnosti v ohybu při laboratorní i vyšší teplotě. Tyto vzorky byly následně porovnány s již vyráběným britským produktem.

- Nové kompozitní materiály jsou mnohem pevnější v ohybu než v současnosti používaný produkt.
- Významný podíl na vysoké pevnosti vzorků 1 a 4 má obsah škrobu, glycerolu, vaječných skořápek a montmorillonitu.
- Prokázalo se, že tyto nové kompozity jsou vhodnou alternativou ke vzorku Vernacare.

Na závěr bylo navrženo možné budoucí použití těchto nových materiálů. Vyšší pevnost nabízí širší využití těchto materiálů v oblastech, kde je žádoucí použít při využívání výrobků z těchto materiálů vyšší zatížení, než jaké dovolují nyní vyráběné produkty.

- Použití v medicínských aplikacích (např. lavory, hygienické pomůcky), především pak pro starší nebo imobilní osoby.
- Využití v potravinářském průmyslu; obalový materiál na potraviny (čerstvé ovoce, zelenina).
- Díky své biodegradabilitě jsou šetrné k životnímu prostředí, a proto je lze považovat za vhodnou náhradu plastových obalů, jejichž použití bude možné díky biokompozitům časem omezit.

15. Zdroje a citace

[1] Ducháček, V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Učební text VŠCHT Praha . Praha 2005. ISBN 80-7080-241-3.

[2] Mleziva J.: Polymery – struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles. Praha 1993. ISBN 80-901570-4-1.

[3] L. Seilerová et al.: Chem. listy 106, 890-895, 2012

[4] P. Štahra, Z. Trávníček: Termická analýza, Olomouc 2011

[5] Online brožura společnosti TA Instruments k přístrojům TGA

http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf

[cit. 15.3.2018]

[6] Online brožura společnosti TA Instruments k přístrojům DSC

http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20DSC%20Brochure.pdf

[cit. 16.3.2018]

[7] Online brožura společnosti TA Instruments k přístrojům DMA

http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20DMA%20Brochure.pdf

[cit. 21.3.2018]

[8] Kristýna Cajthamlová. PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ZELENÉHO BIOKOMPOZITU VYUŽÍVAJÍCÍ PAPÍROVÉHO ODPADU. Rokycany, 2018. *Maturitní práce [cit. 12.3.2018]*

[9] Online katalog společnosti Ensinger Plastics

https://www.ensingerplastics.com/en/shapes/products/pa6-tecamid-6-gf30-black *[cit. 18.3.2018]*

[12] vlastní foto

[13] Přechodové teploty polymerů

https://publi.cz/books/180/06.html [7.4.2018]

[14] Termoplasty – základní druhy

https://publi.cz/books/180/18.html [7.4.2018]