

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Vliv zrychleného tepelného stárnutí na mechanické
vlastnosti termoplastů**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít BOŠKA**

Osobní číslo: **E17N0004P**

Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**

Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**

Název tématu: **Vliv zrychleného tepelného stárnutí na mechanické vlastnosti termoplastů**

Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Formou literární rešerše zpracujte stručný přehled termoplastických materiálů vhodných pro elektrotechniku a vlivů termo-oxidačního stárnutí na jejich vlastnosti.
2. Zpracujte přehled mechanických vlastností polymerních materiálů včetně těch, které lze určit dle normy ČSN EN ISO 527-1.
3. Pro vybrané vzorky termoplastických materiálů proveďte zrychlené tepelné stárnutí.
4. V předem naplánovaných časech tepelného stárnutí proveďte na vybraných vzorcích mechanickou zkoušku tahem a vyhodnoťte odpovídající parametry definované v normě ČSN EN ISO 527-1.
5. Zhodnoťte jednotlivé materiály s ohledem na jejich odolnost vůči zrychlenému tepelnému namáhání.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

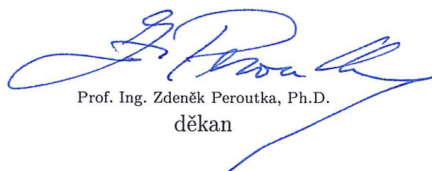
Seznam odborné literatury:

1. MLEZIVA, Josef. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 978-80-85920-72-7
2. ČSN EN ISO 527-1. Plasty - Stanovení tahových vlastností: Část 1: Obecné principy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, říjen 2012
3. elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Scopus, IEEE Xplore apod.)

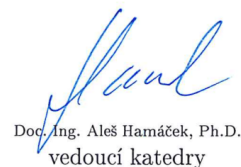
Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 5. října 2018

Termín odevzdání diplomové práce: 30. května 2019



Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 5. října 2018

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá vlivem termo-oxidačního stárnutí na mechanické vlastnosti termoplastů. První část je věnována polymerům, jejich technologické přípravě a základnímu dělení. Dále se práce již úzce zaměřuje na termoplastické materiály. Následující kapitoly pojednávají o významných termoplastech a o jejich využití v elektrotechnické oblasti. Dále jsou objasněny degradační mechanismy stárnutí polymerů a následně je podrobněji popsáno termo-oxidační stárnutí. Druhá část diplomové práce je experimentální. V této části jsou vybrané termoplastické materiály podrobeny zrychlenému termo-oxidačnímu stárnutí. Následně je na nich provedena mechanická zkouška tahem. Z naměřených dat jsou vypočteny důležité mechanické vlastnosti. Na závěr je z vytvořených grafů zhodnoceno, jak termo-oxidační stárnutí ovlivňuje mechanické vlastnosti těchto termoplastů.

Klíčová slova

Polymery, termoplasty, polyethylen, polypropylen, termo-oxidační stárnutí, mechanická zkouška tahem

Abstract

This thesis deals with the influence of thermo-oxidative aging on mechanical properties of thermoplastics. The first part is devoted to polymers, their technological preparation and basic division. Furthermore, the work is already focused on thermoplastic materials. The following chapters are focus on important thermoplastics and their use in the electrical engineering. Furthermore, degradation mechanisms of polymer aging are explained and thermo-oxidative aging is described in more detail. The second part is experimental. In this section, the selected thermoplastic materials are subjected to thermo-oxidative aging. Then a mechanical tensile test is performed on them. Important mechanical properties are calculated from the measured data. In conclusion, the graphs are used to evaluate how thermo-oxidative aging affects the mechanical properties of thermoplastics.

Key words

Polymers, thermoplastic, polyethylen, polypropylen, thermo-oxidative ageing, mechanical tensile test

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 28.5.2019

Vít Boška

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Zároveň bych také rád poděkoval Ing. Petru Kadlecovi za odbornou asistenci při experimentech. V neposlední řadě bych rád poděkoval také mé rodině za podporu během celého studia.

Tato diplomová práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607 a Technologickou agenturou České republiky (TA ČR) v rámci projektu Centrum pokročilých jaderných technologií CANUT, číslo projektu TE01020455. Dále byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. č. SGS-2018-016 „Diagnostika a materiály v elektrotechnice“.

Obsah

OBSAH	8
ÚVOD	10
1 ZÁKLADNÍ TEORIE POLYMERŮ	12
1.1 PŘÍPRAVA A TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ POLYMERŮ	13
1.1.1 Polymerace.....	14
1.1.2 Polykondenzace.....	16
1.1.3 Polyadice.....	17
1.2 DĚLENÍ POLYMERŮ	17
1.2.1 Přírodní polymery	18
1.2.2 Syntetické polymery.....	19
2 TERMOPLASTICKÉ MATERIÁLY	20
2.1 POLYETHYLEN (PE).....	20
2.2 POLYPROPYLEN (PP)	22
2.3 POLYVINYLCHLORID (PVC).....	25
2.4 POLYTETRAFLUORETHYLEN (PTFE).....	27
2.5 POLYSTYREN (PS)	29
3 APLIKACE TERMOPLASTŮ V ELEKTROTECHNICE	30
3.1 KABELOVÝ PRŮMYSL.....	30
3.2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	32
3.3 OSTATNÍ TERMOPLASTY V ELEKTROTECHNICE	33
4 STÁRNUTÍ TERMOPLASTŮ	35
4.1 ZÁKLADNÍ DEGRADAČNÍ MECHANISMY STÁRNUTÍ	35
4.1.1 Klimatické podmínky.....	36
4.1.2 Ionizující záření.....	36
4.1.3 Biologická koroze.....	37
4.1.4 Působením chemikálií	37
4.1.5 Působením tepla.....	38
4.2 DEGRADACE PŮSOBENÍM TERMO-OXIDAČNÍHO STÁRNUTÍ	40
4.3 METODY ZRYCHLENÉHO TERMO-OXIDAČNÍHO STÁRNUTÍ	41
4.4 TERMO-OXIDAČNÍ STÁRNUTÍ PE	42
4.5 TERMO-OXIDAČNÍ STÁRNUTÍ PP	43
4.6 TERMO-OXIDAČNÍ STÁRNUTÍ PS	44
5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI TERMOPLASTŮ	45
5.1 DRUHY ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TERMOPLASTŮ	45
5.1.1 Mechanická zkouška tahem.....	47
5.1.2 Mechanická zkouška tlakem.....	48
5.1.3 Mechanická zkouška ohybem	49
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	50

6.1	ANALÝZY TEPLOTNÍ ODOLNOSTI A CHEMICKÉ STRUKTURY.....	50
6.1.1	<i>Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....</i>	<i>50</i>
6.1.2	<i>Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....</i>	<i>55</i>
6.2	MECHANICKÁ ZKOUŠKA TAHEM	57
6.2.1	<i>Příprava vzorků a plánování stárnutí</i>	<i>57</i>
6.2.2	<i>Proces termo-oxidačního stárnutí.....</i>	<i>59</i>
6.2.3	<i>Vyšetření mechanických vlastností tahovou zkouškou</i>	<i>59</i>
6.2.4	<i>Základní statická analýza naměřených dat.....</i>	<i>64</i>
6.2.5	<i>Zhodnocení vlivu termo-oxidačního stárnutí</i>	<i>64</i>
ZÁVĚR		69
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ		70
PŘÍLOHY.....		73

Úvod

Tato diplomová práce pojednává o polymerních materiálech jako o perspektivních materiálech, které jsou svojí různorodostí a širokou uplatnitelností předmětem mnohých výzkumů. V první fázi je objasněn vznik polymerů z jednotlivých chemických reakcí, které jsou zde rovněž popsány. Následně je rozebráno jejich dělení a v dalším pokračování je již práce úzce zaměřena na termoplasty. Termoplasty jsou polymerní materiály, které můžeme zvýšenou teplotou převádět ze stavu plastického do stavu tuhého, kde změna, která při tomto procesu nastává, je vratná.

V další fázi je rozdělení termoplastů zejména podle jejich chemického složení. Následně je stručně popsán jejich význam v elektrotechnice, odvětví kde se uplatňují díky svým výborným dielektrickým vlastnostem a také díky tomu, že je můžeme různými přísadami částečně modifikovat.

Teoretická část je zakončena rozбором stárnutí termoplastů. Termoplasty jsou jako každé jiné materiály po dobu svého „života“ ovlivňovány různými druhy stárnutí. To je dáno hlavně prostředím, ve kterém se aplikují. Jejich odolnost je závislá především na jejich chemické struktuře. Jednotlivé typy stárnutí mohou působit samostatně nebo v kooperaci ve větším počtu. Právě degradace působením dvou významných faktorů stárnutí je hlavním cílem experimentální části. Jedná se o oxidační stárnutí při zvýšené teplotě, označované také jako termo-oxidační. Tento typ stárnutí je jedním z nejběžnějších faktorů degradace termoplastů.

Experimentální část se zabývá testováním vybraných termoplastických vzorků pomocí několika metod. Nejprve byla u materiálů ověřena jejich chemická struktura metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Následně byly u vzorků naměřeny pomocí diferenční skenovací kalorimetrie teploty tavení, ze kterých byly určeny teploty, při kterých probíhalo zrychlené termo-oxidační stárnutí. Cílem bylo vyšetření mechanických vlastností a jejich změny vlivem termo-oxidačního stárnutí. Mechanické vlastnosti byly měřeny pomocí mechanické zkoušky jednoosým tahem. Výsledkem jsou naměřené a vypočtené hodnoty a k nim uvedené příslušné grafy. Tyto grafy jsou zhodnoceny a je vysvětleno chování vybraných materiálů vlivem termo-oxidačního stárnutí a degradační pochody, které v nich vlivem stárnutí probíhaly.

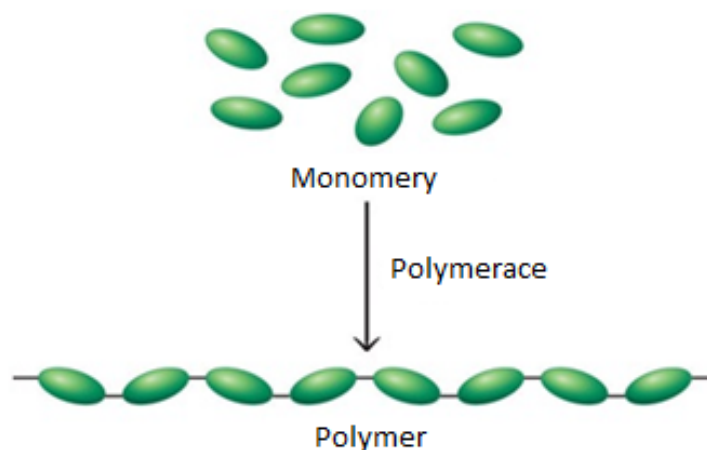
Seznam symbolů a zkratk

T_g	[°C]	Teplota skelného přechodu
T_m	[°C]	Teplota tání
ε_t	[%]	Jmenovité poměrné prodloužení
σ	[MPa; %]	Směrodatná odchylka
A	[s ⁻¹]	Součinitel úměrnosti
E_a	[kJ·mol ⁻¹]	Aktivační energie
R	[K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	Univerzální plynová konstanta
T	[K]	Absolutní teplota
σ	[MPa]	Napětí
σ_m	[MPa]	Mez pevnosti
σ_b	[MPa]	Napětí při přetržení
ε_t	[%]	Jmenovité poměrné prodloužení
E_t	[MPa]	Modul pružnosti
L	[mm]	Vzdálenost mezi podpěrami
L_a	[mm]	Vzdálenost od podpěr
c_p	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	Měrná tepelná kapacita
T_c	[°C]	Teplota krystalizace
b	[mm]	Šířka zúžené části zkušební vzorku
a	[mm]	Tloušťka zúžené části zkušební vzorku
ΔL_0	[mm]	Vzdálenost upínacích čelistí na konci zkoušky
L	[mm]	Počáteční vzdálenost upínacích čelistí
F	[N]	Síla
S	[mm ²]	Průřez
PE		Polyethylen
PP		Polypropylen
PB		Polybuten
PE-HD		Vysokohustotní polyethylen
PE-LD		Nízkohustotní polyethylen
LLDPE		Lineární nízkohustotní polyethylen
ULDPE		Ultra-Low density polyethylen
PVC		Polyvinylchlorid
VCM		Vinylchlorid
PVC-U		Tvrký PVC
PVC-C		Měkčený PVC
PTFE		Polytetrafluorethylen
PS		Polystyren
XLPE		Sítovaný polyethylen
3D-MID		Three – Dimensional Molded Interconnect Devices
DSC		Diferenční skenovací kalorimetrie
FTIR		Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

1 Základní teorie polymerů

Polymery jsou velkým krokem lidstva ve snaze nahradit některé nedostatkové přírodní zdroje takovými, kterých je v přírodě dostatek. Jinak řečeno, je to snaha člověka poučit se z moudrosti přírody a vyrobit materiál srovnatelný nebo lepší, který se ani v přírodě nevyskytuje. Polymery, ať už přírodní (přírodní kaučuk, polysacharidy, celulóza) nebo syntetické (plasty, elastomery), jsou chemické látky, které disponují širokou škálou vlastností. Tyto vlastnosti jsou pak vhodně využívány a modifikovány pro použití v určitém oboru lidské činnosti [1]. První zmínky o polymerech pocházejí již z konce 15. století. Do Evropy se však dostaly až v půlce století 18. a k masivnímu růstu výroby polymerů došlo až za druhé světové války, a následně po ní. Od té doby prošly polymery velkým vývojem až do podoby, jak je známe dnes [2].

Polymery, jinak také nazývány jako makromolekulární látky, se vyznačují svými velkými molekulami, které jsou složeny z atomů různých prvků jako například uhlíku, vodíku nebo kyslíku a jiných. Velkým molekulám polymeru se říká také makromolekuly a to z důvodu jejich relativně velké molární hmotnosti, která dosahuje desetitisíců až milionů [1]. Řádově je tak několikanásobně větší než látky nízkomolekulární, mezi které patří například molekula vody H_2O složená ze dvou atomů vodíku a jednoho atomu kyslíku. Vznik makromolekuly může probíhat buď z cyklických molekul monomeru, nebo za předpokladu, že molekula obsahuje alespoň jednu dvojnou vazbu [1]. Jinými slovy, monomer je látka, která je polymerizační reakcí převedena na opakující se posloupnou jednotku polymeru [3].



Obr. 1: Vznik polymeru (překresleno z: [4])

1.1 Příprava a technologie zpracování polymerů

Příprava syntetických polymerních materiálů se nazývá syntéza. Syntéza je chemický proces, při kterém vznikají polymery. Tento vznik může probíhat zpravidla třemi způsoby, třemi chemickými reakcemi: polymerací, polyadící nebo polykondenzací [5]. Tyto chemické procesy se vzájemně liší v několika základních rysech. Výstupem polymerace je makromolekulární látka (polymer) stejného chemického složení jako výchozí monomer. V tomto směru se shoduje s produktem polyadice (polyaduktem), který má taktéž stejné složení jako výchozí látka avšak struktura základního článku výsledného produktu se od prvotního liší. U polykondenzace je také produktem polymer jako u polymerace, ale není zcela jediným výstupem. U polykondenzace vzniká totiž z nízkomolekulárních látek makromolekulární a navíc ještě určitá nízkomolekulární látka, jako například voda. Můžeme tedy říct, že se tyto chemické reakce v určitých ohledech liší a v určitých shodují. V praxi se lze setkat i s jinými metodami vzniku polymeru, tyto chemické pochody jsou odlišné od tří výše zmiňovaných a nejsou zdaleka tak často používané. Chemicky nejjednodušší je polymerace, která se provádí mnoha různými způsoby podle typu polymeru a výchozího monomeru. Tento způsob výroby polymerů je proto v průmyslových odvětvích nejrozšířenější [1].

Hlavní vlastnosti polymeru jsou určeny několika důležitými faktory [1][2][6]:

- Chemickou strukturou,
- molekulovou hmotností,
- fázovou strukturou.

Tyto faktory nejvýrazněji ovlivňují vlastnosti polymeru. Chemickou strukturou lze popsat například základní strukturní jednotky makromolekuly, a to ve smyslu jsou-li molekuly polární nebo nepolární [2]. Také si lze představit pod pojmem chemická struktura makromolekuly druh a rozsah rozvětvení hlavního řetězce, je-li krátké, dlouhé nebo jaký je počet rozvětvených míst v makromolekule [7]. Z chemického hlediska existuje další faktor, který ovlivňuje především fyzikální vlastnosti. Tímto faktorem jsou typy chemických vazeb. U polymerů se nejvíce uplatňuje vazba kovalentní. Tato vazba má za následek vznik elektronového páru a dochází k ní v případě, když u atomů dojde k překrytí valenčních orbitalů. Kromě této výrazně vlastnosti ovlivňující vazby, můžeme u polymerů pozorovat i řadu sil. Tyto síly jsou nazývány jako Van der Waalsovy a jsou to síly dipólové, indukované a disperzní [8].

Dalším velice důležitým faktorem, je molekulová hmotnost, která je zásadní hlavně pro užité technologické vlastnosti. Molekulová hmotnost má největší podíl na výsledné mechanické pevnosti, na měknutí, viskozitě, pružnosti a tepelné stálosti polymerů. Od určité hodnoty molekulové hmotnosti se všechny tyto vlastnosti, kromě viskozity dále nemění [2]. Z těchto poznatků přirozeně vyplývá, že k tomu, abychom mohli zcela charakterizovat polymer, je zapotřebí znát jeho molekulovou hmotnost. Podle molekulové hmotnosti rozlišujeme také látky makromolekulární od nízkomolekulárních a hodnota molekulové hmotnosti udává chování polymeru za určitých podmínek [1].

Neméně významným faktorem je fázová struktura, která má také velký vliv na výsledné vlastnosti. Fázová struktura nebo také fázový stav je v podstatě přechodový stav polymeru mezi kapalným a plynným skupenstvím. Tento stav je charakteristický tím, že lze látku pomocí malých sil velmi dobře tvarovat. Tento stav se označuje také jako kaučukovitý, kdy polymer nemůžeme s jistotou definovat ani jako tuhou látku, ani jako látku kapalnou. Tato přechodová situace je také charakteristická pro makromolekulární látky, na rozdíl od nízkomolekulárních, které ji nemají. Na rozdíl od dvou předchozích faktorů ovlivňující vlastnosti, fázový stav měníme až při zpracování a aplikaci polymerů [1].

1.1.1 Polymerace

Nejčastějším způsobem dochází ke vzniku polymeru chemickou řetězovou reakcí zvanou polymerace nebo také řetězová polyreakce. V této chemické reakci se z pravidla řetězí malá molekula (monomer) sama se sebou. Tento proces se mnohonásobně opakuje až do vzniku velké molekuly, makromolekuly (z řeckého slova macros = velký, dlouhý). Počet opakování je označován jako polymerační stupeň (n). Zpravidla platí, čím vyšší je polymerační stupeň, respektive čím delší je řetězec, tím pevnější je výsledný polymer. Další výhodou vysokého polymeračního stupně je i zvýšená odolnost proti rozpouštědlům a také vyšší teplota měknutí. Podle počtu opakování rozlišujeme jednotlivé molekuly na několik druhů [9]:

- Oligomer – nízký počet opakování ($n < 10$),
- dimer (zdvojení monomeru) – přesně daný počet opakování (případně trimer, tetramer),
- kopolymer – opakování dvou a více různých polymerů během polymerace.

Výsledkem této reakce je, jak již z názvu vyplývá, řetězec určité délky, který postupně narůstá až do své konečné podoby. Při této chemické reakci nevznikají jiné vedlejší produkty. Chemické složení výchozího monomeru je shodné se vzniklým polymerem [10]. Polymerace je reakce trvající velmi krátkou dobu, tato doba, respektive její velikost, je dána jednotlivými dílčími procesy polymerace. První dílčí proces se nazývá iniciace a jeho funkcí je zahájení reakce. Jako pro vznik každé chemické reakce, tak i při polymeraci dochází ke zrození reakce určitým prvotním impulsem. V tomto případě může být impulsem určitý druh energie jako například teplo, světlo, účinek záření nebo látka, která zapříčiní vznik reakce. Taková látka se pak nazývá iniciátor a je to v podstatě reakce prvního volného radikálu s první molekulou monomeru [1]. Příkladem iniciátoru může být v případě radikálové polymerace chemicky vysoce reaktivní částice, zvaná radikál, která obsahuje jeden nepárový elektron. Tato částice ihned reaguje s molekulou monomeru a zapříčiní rozštěpení její vazby. Výsledkem je další radikál, který opět reaguje s další molekulou monomeru. Touto opakovanou činností radikálů a molekul monomeru narůstá polymerní řetězec. Tuto fázi nazýváme propagací. Posledním procesem v polymeraci je terminace. Je to fáze, kdy již nedochází k řetězení polymeru. Z toho vyplývá také další označení pro tuto část polymeračního procesu a to fáze ukončení (terminace) [5].

Polymerace jsou obecně velmi exotermní reakce. Během takových reakcí dochází k uvolňování energie, většinou ve formě tepla. Proto je velice důležité, aby toto uvolněné teplo bylo regulováno a odváděno. Při vysoké teplotě reakční směsi by mohlo dojít k extrémní situaci, k opačné reakci polymerace, k depolymeraci. To je proces, při kterém se rozpadá makromolekula, a vznikají násobné vazby monomeru. Vysoká teplota reakční směsi je nežádoucí také z hlediska polymeračního stupně, který se s její zvyšující se hodnotou snižuje (nízký stupeň znamená horší pevnost, odolnost a nižší teplotu měknutí) [9].

Polyreakce dále rozdělujeme podle druhu vytvořeného aktivního centra na radikálovou polymeraci, iontovou a koordinační. Radikálová polymerace, která byla krátce zmíněna již v předešlých odstavcích, má jako aktivní centrum, respektive aktivní částici radikál – molekula s nepárovým elektronem. Tyto radikály mohou vzniknout termickým nebo fotochemickým rozkladem většinou organických nebo anorganických sloučenin (například peroxidů) [11]. Reakce nastává ve chvíli přiblížení molekul na vzdálenost dovolující srážku, při které dojde k chemické reakci. Překonání odpuzivých sil na

zmíněnou vzdálenost lze dosáhnout dodáním energie, které zapříčiní přiblížení [1]. Při kontaktu se štěpí dvojná vazba na biradikál, který obsahuje dva nepárové elektrony. Původní iniciační radikál tvoří pár s jedním radikálem biradikálu. Druhý volný radikál biradikálu pokračuje v reakci; dochází tak k řetězení polymeru až do doby, kdy se volný radikál spáruje s nějakou částí obsahující jiný volný radikál, pak se reakce ukončí [11]. Jiným příkladem aktivního centra jsou elektricky nabitě částice. Takto iniciovanou reakci nazýváme iontovou polymerací. Tato elektricky nabitá částice, zvaná také iont, může být nabita buď kladně, v případě kationové polymerace nebo záporně v případě aniontové. Tyto reakce probíhají v rozpouštědlech, které mají na reakce samotné velmi silný vliv. Oproti radikálové polymeraci je tento způsob mnohem rychlejší, vyžaduje menší aktivační energii a probíhá v prostředí mnohem menších teplot. Pro přípravu makromolekulárních látek se používají velmi nízké teploty (-80 °C až -130 °C). U obou výše zmíněných polyreakcí probíhá řetězová reakce prostorově neuspořádaně. Existuje způsob, kdy jsou makromolekulární řetězce pravidelně prostorově uspořádány. To se děje v případě, kdy se monomer včleňuje koordinovaně mezi rostoucí konce makromolekulárních řetězců. Jedním slovem se této reakci říká polyinzerce nebo také polymerace koordinační [1].

Polymery vzniklé touto reakcí označujeme přidáním předpony poly. Nejvýznamnější z nich patří do skupiny termoplastů a jsou to například polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren nebo polyetylen [5].

1.1.2 Polykondenzace

Další chemickou reakcí jak docílit polymeru, v tomto případě polykondenzátu, je polykondenzace. Tato reakce je v mnohém velice podobná polymeraci avšak jsou zde vidět jisté odlišnosti. Jedná se o stejný princip řetězové reakce, kdy ze dvou nízkomolekulárních látek vzniká makromolekulární polymer. Z chemického hlediska se jedná o sled stejných opakujících se reakcí funkčních skupin výchozí látky. Rozdíl od předchozího způsobu tkví v chemickém složení. Zde výsledný polykondenzát nemá stejné chemické složení jako monomer, ze kterého vznikl. To je zapříčiněno tím, že při polykondenzaci vznikají rovněž dlouhé řetězce spojováním molekul monomerů, ale při každém dalším spojení dochází k odštěpení vedlejšího produktu, nejčastěji vody [1]. Značným rozdílem je rychlost reakce. Polykondenzace probíhá podstatně delší dobu než polymerace, která dosahuje rychlosti až zlomků sekund. Rychlost je tedy jednou z nevýhod, naopak výhodou polykondenzace je fakt, že lze reakci v jakékoliv fázi přerušit a opět v ní libovolně pokračovat. Začátek reakce

je obdobný jako u polymerace. Chemická reakce nastává po dodání určitého druhu aktivační energie. Ukončení růstu řetězce je pak možné realizovat snížením pohyblivosti vzniklých makromolekul nebo významným snížením koncentrace funkčních skupin [5].

Výsledným produktem jsou tedy polykondenzáty. Mezi hlavní představitele polykondenzátů patří polyester, který se ve velké míře uplatňuje při výrobě textilních vláken. Obdobně se na výrobu oděvů používá také silon, který je rovněž výsledkem polykondenzace a další významné látky jako polyesterové pryskyřice s dobrými elektroizolačními vlastnostmi, polyamidy nebo polyethylentereftalát [9].

1.1.3 Polyadice

Při této reakci probíhá takzvané slučování (adice), proto se tento způsob syntézy makromolekulárních látek nazývá polyadice. Toto sloučení vzniká pomocí dvou odlišných druhů monomerů, které obsahují ve své molekule reaktivní atomové skupiny. Na rozdíl od polykondenzace, reakce nezanechává žádný vedlejší produkt, ale dochází zde k přesunu atomu vodíku z určité reaktivní skupiny do jiné [5]. Výsledný produkt se označuje také jako polyadukt a chemickým složením se od složení výchozí směsi nijak neliší. Rozdílem oproti polymeraci je fakt, že vstupní látka disponuje jinou strukturou než výstupní člen [1].

Při polyadici vznikají zejména polyurethany, které se využívají při výrobě syntetických vláken, kůží nebo elastických pěnových látek (molitan). Další významnou polyadiční reakcí vznikají epoxidové pryskyřice [9].

1.2 Dělení polymerů

Základní dělení těchto perspektivních látek je sporadické a různé zdroje uvádějí odlišné dělení. Například polymery lze dělit podle chemické příslušnosti, podle typu chemické reakce, podle tvaru molekul a také podle struktury základního řetězce [7]. Jiné zdroje uvádějí rozdělení také podle chování při zvýšené teplotě [9] nebo, jak již bylo zmíněno v předchozích odstavcích, lze polymery dělit podle jejich vlastností, které jsou ovlivněny základními faktory jako chemickou a fázovou strukturou a molekulovou hmotností [2]. Je tedy zřejmé, že dělení polymerů je nelehký úkol a to zejména díky široké škále jejich vlastností, podle kterých je lze rozlišovat. V mnohých ohledech jsou si velice podobné a v jiných mají vlastnosti zcela odlišné. Existuje však dělení polymerů, kde se většina zdrojů shoduje. Je to rozdělení na elastomery a plasty, případně pak také můžeme rozlišovat polymery přírodní a syntetické [7].

Pokud se již bavíme o plastických hmotách, je dobré objasnit tento pojem a vysvětlit rozdíl mezi plastem a polymerem. Z polymeru se stává plast tehdy, kdy jej začneme mísit s různými přísadami, kterými ho převedeme do formy vhodné k dalšímu technologickému zpracování. Tento proces nazýváme také kompaundace [12]. Plastické hmoty se tedy získávají přidáváním různých aditiv, plniv a přísad, pro změnu vlastností a barev. U plastů se lze setkat s mnoho dalšími rozděleními. V první řadě se dělí na dvě základní skupiny a to na termoplasty a reaktoplasty a dále podle chemické příslušnosti, podle typu chemické reakce, ze které vznikly a také podle tvaru molekul [7].

1.2.1 Přírodní polymery

Vůbec prvními makromolekulárními látkami, kterými se člověk inspiroval při přípravě syntetických polymerních látek, byly přírodní polymery. Tyto látky se získávají přirozenou cestou z rostlin a zvířat. Později přestaly tyto přírodní zdroje dostávat potřebě člověka, a proto se začaly vyrábět synteticky [13].

V přírodě se můžeme setkat s mnoha druhy polymerů. Mezi ty nejvýznamnější patří polysacharidy, jejichž podskupinou je celulóza nebo škrob. Celulóza je téměř nejznámější z této skupiny a pravděpodobně nejznámější také ze všech polymerních látek, které se získávají z rostlin. Rozšířenost této látky je způsobena snadným přístupem, jelikož se získává hlavně z bavlny, která jí v suchém stavu obsahuje přibližně 90 % [1]. Lze ji získat také ze dřeva, kde se jí nachází asi 50% [13]. Základním stavebním prvkem celulózy je neméně známá glukóza. Výhodou je tedy snadná dostupnost z obnovitelných zdrojů, nevýhodou je, že není termoplastická. Ve výchozím stavu je netavitelná a nerozpustná, proto je nutné ji chemicky ošetřit, to znamená přeměnit na deriváty, které jsou pro zpracování mnohem příznivější [1]. Celulóza se pak používá v průmyslových odvětvích hlavně na výrobu papíru. Dalším příkladem přírodních polymerů je škrob, který se vyskytuje v řadě rostlin (brambory, kukuřice, rýže, obilniny). Používá se také při výrobě papíru, jako plnidlo a také na výrobu lepidel [13].

K významným přírodním polymerům se řadí také kaučuk, který se získává z mléčných šťáv určitých rostlin, respektive stromů, které se pěstují na plantážích [13]. Tato tekutina se nazývá latex a její složení je závislé na stáří stromu a ročním období a obsahuje přibližně 35% kaučukového uhlovodíku. Kaučuk se poté získává z latexu vysrážením, odpařením nebo vymrazením vody, která je v latexu obsažena více než z poloviny. Poté se suchý kaučuk dále modifikuje pro určitou aplikaci [1].

1.2.2 Syntetické polymery

Polymery nazývané syntetické jsou uměle připravovány z jednoduchých organických sloučenin pomocí chemických reakcí, při kterých reaguje velký počet výchozích molekul a vzniká makromolekula. Tyto reakce jsou podrobněji popsány výše. Tyto polymery se poté rozdělují podle několika kritérií. Nejprve podle typu chemické reakce, ze které vznikly, dále podle tvaru makromolekulárních řetězců na lineární, rozvětvené, plošně zesíťované a prostorově zesíťované. V neposlední řadě se dělí podle struktury, respektive podle fyzikálních kritérií na termoplasty, reaktoplasty (starším názvem termosety) a elastomery [1].

2 Termoplastické materiály

Jedna z možných definic, jak popsat termoplastický materiál je [1]: polymery označované jako termoplastické, jsou takové materiály, které můžeme zvýšenou teplotou převádět ze stavu plastického do stavu tuhého. Přičemž tato změna stavu je vratná, lze je tedy uvést zpět do tuhého stavu.

V následujících odstavcích bude zmíněno několik základních druhů termoplastů, které jsou celosvětově vyráběny stovkami společností. Tyto jednotlivé druhy termoplastických hmot se liší především svým chemickým složením, po kterém také nesou svůj název. Jejich názvy bývají často dlouhé a špatně vyslovitelné, proto se zavedly zkratky, podle kterých lze snadno poznat, o jaký druh termoplastu se jedná [12].

Širší dělení termoplastů lze rozdělit do několika skupin. Pravděpodobně nejrozšířenější skupinou jsou polyolefiny a to díky několika přednostem, kterými disponují. Především se vyrábějí z levných surovin jako je ropa a zemní plyn. Dalším důvodem je poměr ceny a užitných vlastností a v neposlední řadě také rozmanitost technologických postupů, kterými lze polyolefiny získávat. Mezi nejznámější polyolefiny patří například polyethylen (PE), polypropylen (PP) nebo polybuten (PB). Další skupinou jsou vinylové polymery, jejich nejvýznamnějším představitelem je polyvinylchlorid (PVC). Společně s PE a PP jsou nejvíce vyráběnými syntetickými plasty. Podobně jako dva srovnatelně důležité termoplasty, má i PVC velice dobré vlastnosti v poměru s cenou [2]. Dále existuje velká řada termoplastů, obsahující ve svých makromolekulách fluor, podle toho nesou název fluoroplasty. Zde je představitelem hlavně polytetrafluoethylen. Dalšími skupinami jsou styrenové a akrylové polymery, polyamidy, polyestery, polyétery a další [12].

2.1 Polyethylen (PE)

Prvním zmíněným termoplastickým materiálem je polyethylen, známý také pod zkratkou PE. Tento materiál je velice rozšířený. Používá se na mnohé aplikace, lze ho vyrábět nepřebornou škálou různých technologií a jeho výrobní náklady jsou relativně nízké [2]. Vlastnosti polyethylenu jsou velmi pevně spjaty s jeho strukturou. Z tohoto důvodu je jeho dělení podřízeno této strukturální závislosti [12].

Ve většině případů se knižní zdroje [1][2][5] shodují na dvou základních typech polyethylenu:

- Nízkotlaký –vysokohustotní (PE-HD),
- vysokotlaký –nízkohustotní (PE-LD).

Přehled základních vlastností typických pro polyethylen a základní druhy polyethylenu jsou uvedeny v Tab. 1 [5].

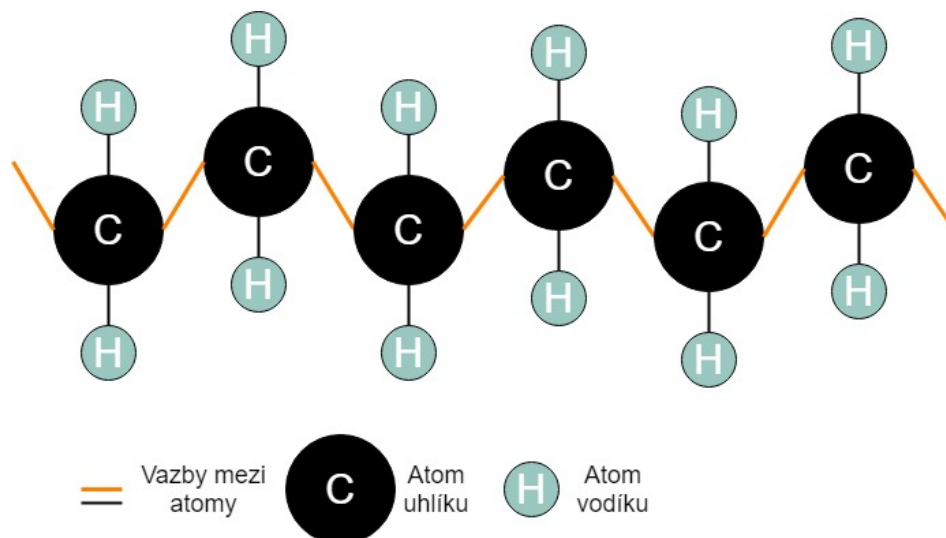
Tab. 1: Přehled základních typů polyethylenu a jejich vlastnosti [5]

Polyethylen	Zkratka	Stupeň krystalinity [%]	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Modul prožnosti [Mpa]	Mez pevnosti [Mpa]
Vysokohustotní	PE-HD	65÷90	0,940÷0,960	130÷135	700÷1400	18÷35
Nízkohusotní	PE-LD	50÷70	0,914÷0,928	105÷115	200÷500	8÷23

Hlavní rozdíl mezi vysokohustotním a nízkohustotním typem polyethylenu je patrný již z názvu. Avšak jejich třídění nebylo vždy snadné. Nejprve byly rozlišeny podle postupu výroby, kdy se používaly způsoby nízkotlaký a vysokotlaký. Později ale došlo k situaci, kdy nízkotlakou metodou byl vyroben vysokotlaký polyethylen a naopak. Z toho důvodu bylo zavedeno dělení podle rozvětvení makromolekul na lineární, také označované jako typy o vysoké hustotě a rozvětvené, označované jako typy s nízkou hustotou [1].

Jednotlivé typy polyethylenu rozlišujeme tedy podle tvaru makromolekulárního řetězce, a také podle hustoty, respektive podle molekulové hmotnosti. Dva základní typy jsou zobrazeny výše, avšak nejsou zdaleka jedinými typy polyethylenu, se kterými se lze v současnosti setkat [2]. Mezi další druhy patří například lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), který má lineární strukturu makromolekul, ale svojí hustotou se podobá spíše rozvětvenému polyethylenu, tedy nízkohustotnímu [12]. Dále existují typy s hodnotami molekulové hmotnosti nespádající ani do jednoho ze základních typů. Jako názorný příklad může být PE s velmi nízkou hustotou (0,888÷0,915 g/cm³). Jednotlivé typy polyethylenu jsou označovány zkratkami z anglických názvů. V posledním případě se jedná o zkratku ze slovního spojení Ultra-Low Density, tedy ULDPE [2].

Základní kámen ve struktuře polyethylenu tvoří uhlovodíkový řetězec. Tento řetězec vypadá následovně [2]:



Obr. 2: Makromolekulární řetězec polyethylenu (překresleno z: [2])

Polyethylen je semikrystalický materiál. Obsahuje oblasti uspořádaných makromolekul (krystality) a makromolekuly v neuspořádaném, amorfním stavu, které je obklopují. Jeho vlastnosti mohou být různé v závislosti na vstupních strukturních parametrech a na výrobním procesu, ze kterého vznikl. Nejběžněji používaným typem je bezesporu polyethylen vysokohustotní, převážně díky vysoké pevnosti [14]. Za normálních podmínek je polyethylen bílý až průhledný (v tenké vrstvě). Obecně má dobrou chemickou odolnost, která vzrůstá se stoupající krystalinitou¹ [5]. Mezi další přednosti patří výborné elektrické a dielektrické vlastnosti, které jsou využity v elektrotechnice. Dále je polyethylen velmi odolný proti nízkým teplotám, dobře se zpracovává a je korozi vzdorný [12].

2.2 Polypropylen (PP)

Dalším termoplastickým představitelem je polypropylen, zkráceně také PP. Tento druh polymerního materiálu je jednou z nejrychleji rostoucích komodit na světě. Zejména pro jeho velice široké spektrum použitelnosti [14]. Získává se radikálovou nebo kationovou polymerací společně s použitím katalyzátorů Zieglerova typu². Tímto procesem vzniká vysoce krystalický izotaktický polypropylen [1].

¹Krystalinita - udává podíl krystalické fáze v polymeru. Čím je její podíl vyšší, tím je vyšší i měrná hmotnost

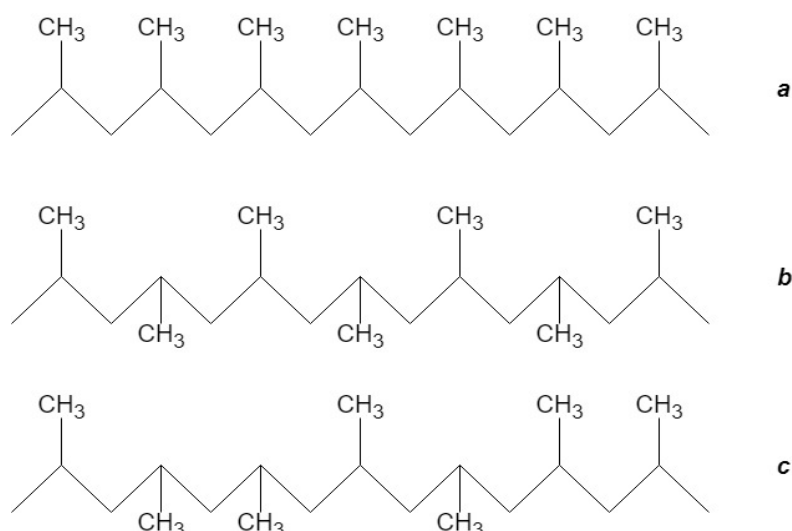
²Zieglerovy katalyzátory – halogenidy a oxyhalogenidy titanu, vanadia chromu nebo molybdenu. Dále také hybridy, alkyl nebo aryl a deriváty hliníku, lithia, zinku a cínu [10]. Pro výrobu PP jsou tvořené nejčastěji

Popularita a poptávka po tomto druhu termoplastu v posledních letech výrazně roste a to hlavně zásluhou nově vyvinutých modifikací. Na základě toho se značně rozšířila použitelnost do nových aplikací a také snadnější recyklovatelnost polypropylenu, která v dnešní době hraje velkou roli [12]. Při výrobě polypropylenu radikálovou nebo kationovou polymerací lze získat jen nízkomolekulární produkty, avšak G. Natta roku 1954 zjistil, že při použití některých typů Zieglerových katalyzátorů je schopný propylen polymerovat na vysokomolekulární polymer s pravidelnou strukturou [2].

Na rozdíl od výroby polyethylenu, u polypropylenu vznikají dva druhy molekul s různou takticitou³. Takticitu molekul lze názorně vidět na následujícím obrázku. Jsou zde vyobrazeny tři typy idealizovaných modelů makromolekulárních řetězců polypropylenu. Na Obr. 3a je vyobrazen řetězec izotaktického PP s methylovou skupinou CH₃ vždy na jedné straně řetězce. Makromolekulární řetězec syndiotaktického PP je na Obr. 3b a je z něj patrné, že methylové skupiny pravidelně střídají strany. Posledním typem je ataktický PP, který má methylové skupiny nepravidelně rozmístěny po obou stranách řetězce jak naznačuje Obr. 3c. Výsledný polypropylen obsahuje vždy určité procento atakticity, která je nežádoucím faktorem ve výsledném výrobku. Negativně ovlivňuje některé vlastnosti polypropylenu, zejména zhoršuje mechanické vlastnosti a také odolnost vůči fotooxidaci (oxidace iniciovaná ultrafialovou složkou slunečního světla). Z toho důvodu je zřejmé, že žádoucí je, aby měl polypropylen co nejmenší procento atakticity a měl tak co nejlepší vlastnosti pro použití v praxi. V dnešní době se však paradoxně dříve opovrhovaný ataktický polypropylen začíná využívat v mnohých aplikacích a vyvíjejí se tak speciální postupy k jeho výrobě [12].

komplexem TiCl₃ [12]

³Takticita – rozdělení PP z hlediska polohy CH₃ methylové skupiny [12]



Obr. 3: Takticitá polymerního řetězce z hlediska molekulární struktury (překresleno z: [12])

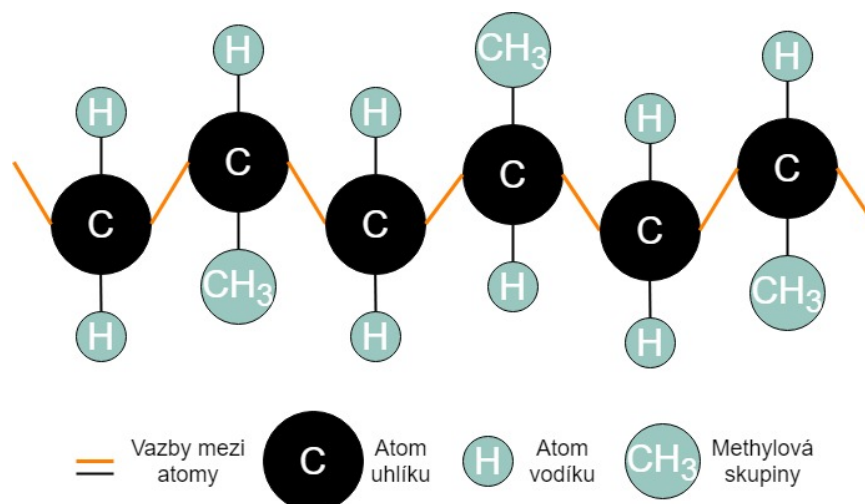
Mimo izotaktický a ataktický polypropylen, kde se využívá Zieglerových katalyzátorů, se vyrábí i polypropylen syndiotaktický. Tento typ se však získává za pomoci metallocenových katalyzátorů. S jejich pomocí je možné dosáhnout výrobku, který má zcela nové vlastnosti oproti předchozím dvěma typům. Jednou z těchto vlastností je houževnatost, dále je pak také vysoce průzračný. Jeho nevýhodou je momentálně vysoká cena zapříčiněná nízkou kapacitou výroby. Základní srovnání vybraných vlastností je znázorněno v Tab. 2 [12].

Tab. 2: Přehled základních typů polypropylenu a jejich vlastnosti [5]

Polypropylen	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Mez pevnosti [Mpa]
Izotaktický	0,905÷0,920	165	vysoká
Syndiotaktický	0,890÷0,910	135	střední
Ataktický	0,850÷0,900	-	velmi nízká

Polypropylen je semikrystalický termoplastický materiál a svými vlastnostmi se podobá vysokohustotnímu polyethylenu PE-HD. Společné vlastnosti vykazují tyto dva typy hned v několika bodech. Oba jsou nepolární, což znamená, že mají výborné dielektrické vlastnosti v širokém pásmu frekvencí. Polypropylen má také téměř stejnou chemickou odolnost [2]. Oproti polyethylenu má však nižší hustotu, stupeň krystalinity dosahuje 60 % ÷ 75 % [1] a vzhledem k těmto hodnotám je neprůhledný. Dalšími rozdílnými prvky je mnohem vyšší teplota tání, což znamená také vyšší teplotní odolnost a tvarovou stálost [12].

Chemická struktura polypropylenu vypadá následovně [2]:



Obr. 4: Makromolekulární řetězec syndiotaktického polypropylenu (překresleno z: [2])

2.3 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je pravděpodobně jeden z neznámějších a nejvýznamnějších termoplastů, které se vyrábějí. Známy je také pod zkratkou PVC a jeho důležitost spočívá hlavně ve všestranném použití, kterým disponuje. Podíl na celkové výrobě plastů má polyvinylchlorid zásadní. Tento podíl se pohybuje v technicky vyspělých státech od 13 % do 22 % [2]. Možnost použít tento termoplast do nespočtu aplikací spočívá v jeho schopnosti vyskytovat se v mnoha rozmanitých formách. Tato všestrannost je dána také různými přísadami, jejichž přidáváním lze měnit jeho vlastnosti. Těmito přísadami jsou zpravidla stabilizátory, barviva a řada dalších. Dalším důvodem proč je tento materiál tak masivně vyráběn je fakt, že ho lze zpracovávat mnoha různými způsoby například vytlačováním, vstřikováním, válcováním a mnoha dalšími [12].

Polyvinylchlorid se připravuje polymerací monomeru nazývaného vinylchlorid (VCM) a ke spuštění reakce se používají iniciátory. Existují tři postupy výroby PVC, přičemž nejčastěji se využívá postupu suspenzního. Další dva se nazývají blokový a emulzní. Získávání polyvinylchloridu suspenzní technikou znamená nejprve rozpustit vinylchlorid ve vodě. Poté se přidávají různé stabilizátory suspenze. Následně se roztok zahřeje na určitou teplotu pro správný průběh polymerace. Teplota polymerace dosahuje většinou od 50 °C do 70 °C a je velice důležitá hlavně pro výslednou molární hmotnost polymeru [12].

Chemicky je polyvinylchlorid složen stejně jako předchozí dva typy termoplastů z atomů uhlíku a vodíku, které se získávají z ropy. Rozdíl tvoří ovšem atomy chloru, které

sebou nesou určité vlastnosti jako například samozhášivost, která je v řadě aplikací důležitým faktorem [1]. Jeho nevýhody se projevují zejména při hoření, kdy tímto procesem dochází k vylučování nebezpečných zplodin. Tyto zplodiny vznikají jako vedlejší produkty při spalování PVC a jsou vysoce toxické. Jedná se o polychlorované dibenzofurany a dibenzodioxiny [15]. I přes tyto znalosti se PVC stále používá, avšak trendem je omezovat jeho použití a to zejména v kabelové technice a také jako retardéry hoření. Chlor se získává rozkladem kuchyňské soli [12].

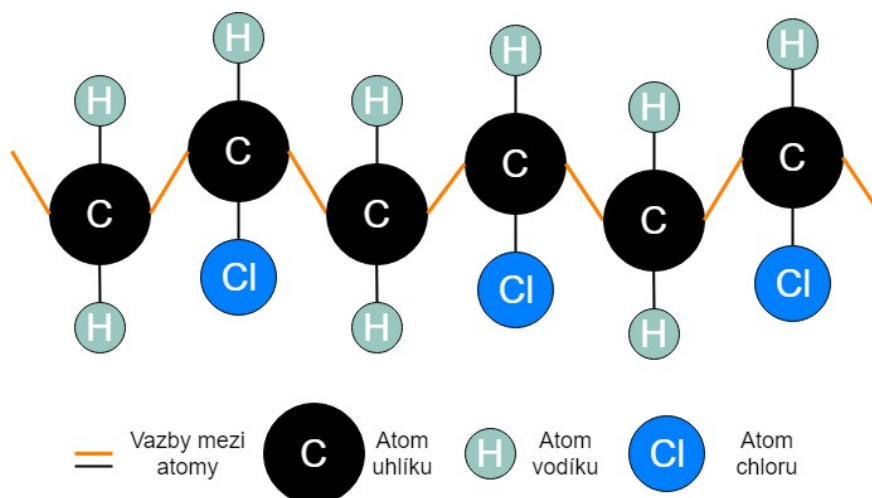
V praxi se lze setkat se zpracováváním dvou základních druhů PVC – tvrdého PVC (PVC-U) a měkčeného PVC (PVC-C). Srovnání vybraných vlastností je vyobrazeno v Tab. 3 [5]. Za tvrdé PVC lze považovat všechny polyvinylchloridy bez přidaných změkčovadel nebo s maximálním obsahem těchto látek do 5 % [12]. Ve výjimečných případech se lze setkat i s tvrdým PVC, který obsahuje až 12 % změkčovadel. Hlavní roli v tvrdosti PVC má koeficient K. Tento koeficient závisí na tvaru a velikosti makromolekul a jeho hodnota pro tvrdé plasty se pohybuje od 55 až do 65. Pro měkčené jsou hodnoty K v rozmezí od 70 do 80 [2]. U měkčeného PVC se používá řada organických sloučenin, které ovlivňují zpracování i jeho vlastnosti. Zejména mají za následek zhoršení pevnosti v tahu, snižují křehkost a naopak zvyšují průtažnost, mrazuvzdornost a zlepšují zpracovatelské vlastnosti. Mezi hlavní změkčovadla patří estery kyselin, hlavně kyselin ftalové a fosforečné [2].

Tab. 3: Přehled základních typů polypropylenu a jejich vlastnosti [5]

Polyvinylchlorid	Zkratka	Hustota [g/cm ³]	Teplota zesklenní [°C]	Modul prožnosti [Mpa]	Mez pevnosti [Mpa]	Navlhavost [%]
Neměkčený	PVC-U	1,38÷1,55	85	1000÷1350	50÷75	0,04÷0,40
Měkčený	PVC-C	1,16÷1,35	50÷65	-	10÷25	0,15÷0,75

Něco málo ze široké škály vlastností PVC již bylo naznačeno v předchozích odstavcích. Důležitým faktorem jsou již zmíněné přídavné látky, kterými se účelně mění konkrétní vlastnosti plastu tak, aby vyhovoval určitým technologiím a aplikacím. Mezi takové přídavné látky patří řada stabilizátorů, jež se používají z několika důvodů. Například pro zamezení hnědnutí a žloutnutí plastu za působení zvýšených teplot, zvláště pak při zpracování [14]. Stabilizátory mohou být na bázi olova, cínu a jiných prvků. Dalšími přídavnými látkami jsou změkčovadla, která se přidávají za účelem zvýšení flexibility, teplotní stability a ohnivzdornosti. Dále se do PVC přidávají také plniva,

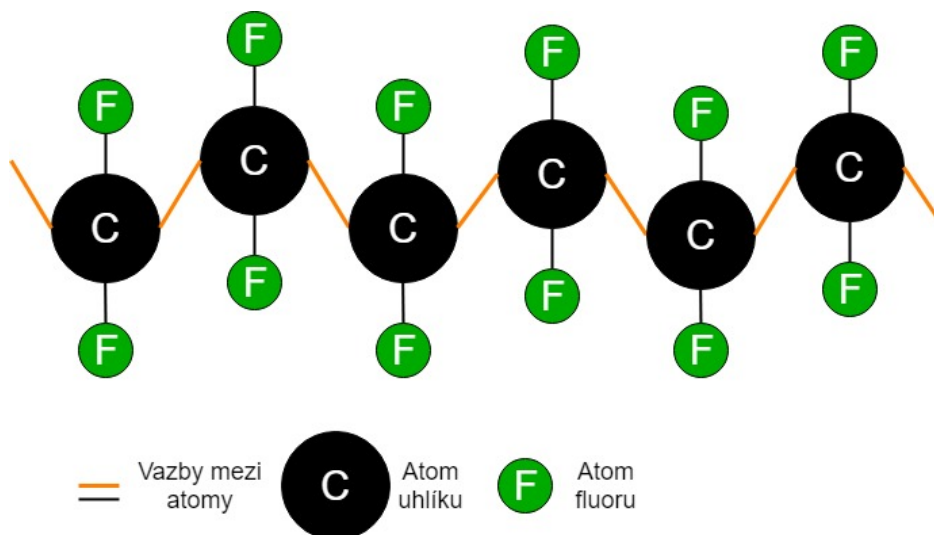
barviva, látky zvyšující odolnost proti mechanickým rázům a další přísady, které mění jeho vlastnosti [12]. Chemická struktura a vazby mezi atomy vypadají následovně [5]:



Obr. 5: Makromolekulární řetězec polyvinylchloridu (překresleno z: [2])

2.4 Polytetrafluorethylen (PTFE)

Tento plast byl poprvé použit za druhé světové války při sestavení atomové bomby, kde sloužil jako těsnění, díky své excelentní chemické odolnosti [12]. Polytetrafluorethylen, kratším označením PTFE, je jedním z průmyslově nejvíce vyráběných fluoroplastů. Strukturou je velice podobný polyolefinům, s tím rozdílem, že v makromolekulách místo atomů vodíku obsahuje atomy fluoru. Je tvořen velmi dlouhým, lineárním, nerozvětveným řetězcem. Chemická struktura vypadá následovně [1]:



Obr. 6: Makromolekulární řetězec polytetrafluorethylenu (překresleno z: [2])

Výchozím materiálem pro výrobu PTFE je tetrafluorethylen. Tento netoxický plyn je velice reaktivní a velmi snadno polymeruje. Získává se z minerálu kazivce účinkem kyselin [12]. Snadná polymerace je výhodou, ale také velkým nebezpečím, protože

fluorované olefiny mají velký sklon v produkci velmi výbušných peroxidů. Z toho důvodu a také proto, že při polymeraci tetrafluorethylenu vzniká značné množství tepla, se polymerace provádí převážně ve vodné disperzi. Právě při nedostatečném odvádění tepla může dojít až k extrému – explozi. Také díky tomuto faktu jsou technologické postupy výroby PTFE velice náročné [2].

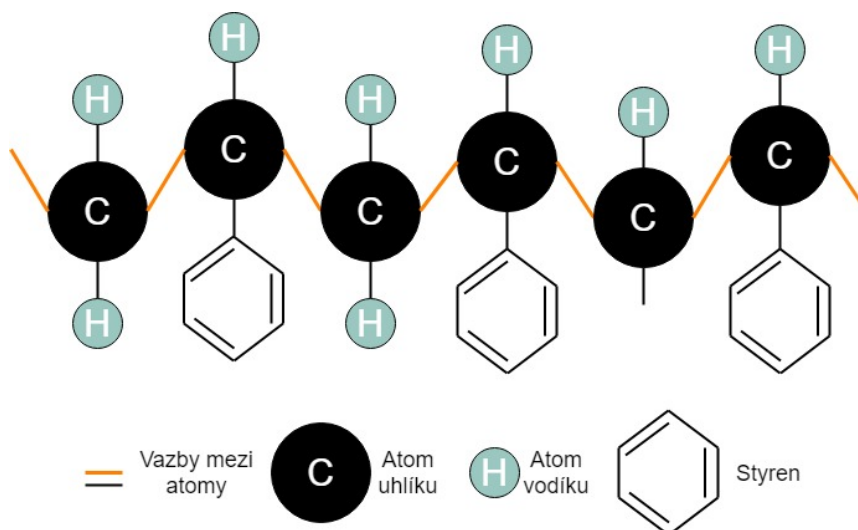
I přes tyto složité technologické postupy, kterými se tento plast získává, má své pevné místo mezi světově vyráběnými plasty a to díky svým jedinečným vlastnostem [12]. Mezi termoplasty vyčnívá hlavně díky své teplotní stabilitě, která se pohybuje od téměř absolutní nuly (-273 °C) až do 260 °C. Tavení tohoto polymeru začíná až na 342 °C a depolymerace je ovlivněna okolními podmínkami a množstvím přítomného kyslíku. Výrazná depolymerace nastává až při teplotě přesahující 382 °C [14]. Jedinečná je také chemická odolnost, kterou disponuje a která převyšuje chemickou odolnost nejen všech ostatních polymerů, ale také vzácných kovů, skla a nerezavějících ocelí [1]. Mezi další vlastnosti patří nerozpustnost ve všech známých rozpouštědlech, je také z velké části krystalický (až z 97 % [2]) a nehořlavý. Má dobré elektrické a dielektrické vlastnosti, které jsou nezávislé na frekvenci i teplotě [2].

2.5 Polystyren (PS)

Polystyren – PS, je jedním z nejběžněji používaných plastů. Je také jedním z nejstarších syntetických polymerů, jeho historie sahá až do roku 1839 [1]. Řadí se na pomyslné třetí místo celkového objemu výroby všech plastů hned za polyolefiny a polyvinylchloridem [2].

Příprava polystyrenu je jednoduchá a lze ho získat všemi dostupnými způsoby polymerace. Jeden typ polymerace však převládá a to polymerace bloková, tedy polymerace v hmotě [2]. Tento termoplast je amorfní a má nepravidelný makromolekulární řetězec. Tento fakt a také jeho chemická struktura (5), mají za následek jednu z jeho předních optických vlastností, kterou je vynikající průhlednost u standardních polystyrenů. Také díky této unikátní vlastnosti se používá v takové míře [12].

Řetězec polystyrenu vypadá takto [5]:



Obr. 7: Makromolekulární řetězec polystyrenu (překresleno z: [2])

Z praktického hlediska je polystyren velice dobrým materiálem a lze ho v praxi najít v několika variantách. Dobře známý standardní plast, homopolymer styrenu, s vynikající průhledností, leskem a křehkostí. Dále existují zpěňovatelné typy s určitým obsahem tzv. nadouvadla, který má za následek schopnost vypěnění polystyrenu do různých forem. Dalšími polystyreny jsou houževnaté [2], kde byly odstraněny nežádoucí vlastnosti jako křehkost pomocí modifikace. Tato modifikace se provádí již při výrobě, kdy se do makromolekul zavedou molekuly kaučuku, které dodají celkovému plasty potřebné vlastnosti [12].

3 Aplikace termoplastů v elektrotechnice

Komerčně vyráběné polymery jsou obecně trendem a jejich použití stále roste. Celosvětový objem komerčně vyráběných polymerů činí ročně přibližně 285 milionů tun. Z toho je asi 89,5 % plastů, přibližně 9 % pryží a zbylých 1,5 % připadá na výrobu termoplastických elastomerů [16].

V elektrotechnice je tento trend podobný. S plasty se zde lze setkat v mnoha aplikacích. Největší objem průmyslových polymerů se používá především jako izolátory a nejčastěji jsou to právě termoplasty (75 % ze všech plastů[16]). Důvodem je fakt, že jsou to materiály s výbornými dielektrickými a s částečně kontrolovatelnými vlastnostmi, které lze určitými přísadami ovlivňovat. To je velice užitečné v případech, kdy jsou polymery využívány jako izolátory. Většina termoplastů sloužící tomuto účelu je po dobu své existence vystavena provozu v různých podmínkách. Tyto podmínky mohou dosahovat různého pracovního napětí, které může nabývat hodnot od mikrovoltů až do tisíců voltů v přenosových sítích. Musejí být stabilní ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli a při frekvence až 10^5 MHz. Termoplasty se v elektrotechnice a elektronice používají na opláštění kabelů, na výrobu pouzder rozmanitých tvarů a velikostí, na výrobu konektorů, cívek a dalších [16].

3.1 Kabelový průmysl

Tento průmysl se zabývá kompletní výrobou kabelů, včetně izolování vodivých částí, které jsou součástí mnohých zařízení nebo strojů. Tedy jeho hlavními činnostmi je vytvoření co nejlepšího vodiče a co nejlépe ho zaizolovat, aby nedošlo ke ztrátám nebo k jeho poškození. Zvláště velkou pozornost je nutno věnovat právě izolaci. I když to nemusí být zcela zřejmé, právě izolace je tou důležitější částí ze dvou výše zmíněných [17]. Zásadním způsobem totiž ovlivňuje celou řadu důležitých parametrů. Mezi tyto parametry patří elektrické vlastnosti, přenosové charakteristiky, životnost sebe sama a také kovu, který chrání. Pozornost se zaměřuje ve velké míře také na odolnost vůči zvýšeným teplotám [18]. Má též velký vliv na kvalitu, na provozuschopnost a uplatnitelnost. Vodiče využívané v napájecích kabelech se standardně vyrábí z mědi [17].

V současné době převládá používání elektroizolačních syntetických materiálů. I přes to se lze setkat v některých aplikacích s izolačními materiály přírodního typu, jako jsou například dloužená vlákna celulózy nebo různé textilní materiály vyráběné

z přírodních vláken jako je hedvábí, bavlna nebo juta [18]. V případě syntetických materiálů jsou termoplasty již delší dobu nejlepší volbou materiálu na izolaci kabelů. Mají mnoho výhod. Jsou jednak cenově dostupné, dobře zpracovatelné a také mají dobré izolační vlastnosti. Také jsou ale většinou hořlavé, což při použití v rozvodech elektřiny v hustě obydlených budovách může znamenat jisté riziko. Do takových plastů se proto začaly přidávat retardéry hoření. Ty zabráňují šíření požáru a dodávají plastu samozhášivost [19].

Mezi nejpoužívanější plasty v této kategorii patří zejména PVC, PE-HD i PE-LD. Tyto tři typy se používají výhradně na rozvod nízkého napětí, případně PE-HD lze použít v některých případech na vnější izolaci vysokého napětí. Pro vysoká a velmi vysoká napětí se využívá polyethylen nejčastěji označovaný jako XLPE. Jedná se o speciálně zesíťovaný polyethylen [17].

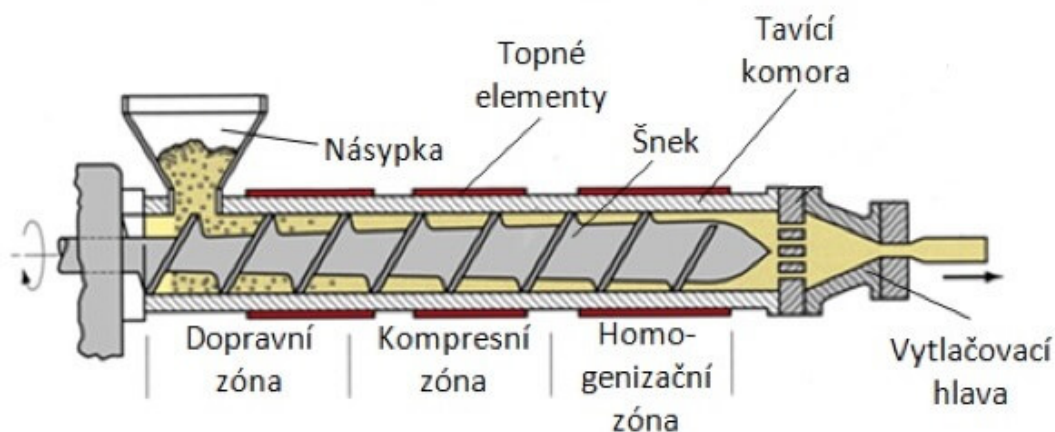


Obr. 8: Čtyřžilový hliníkový vodič s PVC izolací (převzato z: [20])



Obr. 9: Průřezy vysokonapěťovými kabely s měděným a hliníkovým jádrem, s izolacemi ze zesíťovaného polyethylenu (převzato z: [20])

Postup výroby kabelu, respektive nanesení izolační vrstvy na vodivý materiál, provádějí jednotlivé výrobní podniky různými mechanismy. Zpravidla mají podobné postupy, které jsou dány několika zásadními kroky. Jeden z takzvaných extrudérů, nebo-li strojů na výrobu kabelů, je na Obr. 10 [21].



Obr. 10: Nanášení plastu na vodič, řez extrudérem (převzato z: [17])

Z obrázku je patrné, že postup začíná naplněním násypky. Plast se dodává ve formě granulí různých velikostí a je postupně ohříván v tavící komoře na takovou teplotu, aby mohl být snadno nanesen na povrch vodiče. Tento proces se děje ve vytlačovací hlavě. Tyto hlavy jsou jedním z posledních kroků opláštění kabelů a zaujímají vzhledem k extrudéru zpravidla šikmou nebo kolmou polohu [17]. Jejich úkolem je tažení drátu jednotnou rychlostí, pomocí trysky s křížovou hlavou. Zde je roztavený termoplast přímo nanesen na vodič v požadovaném průměru. Posledními kroky jsou ochlazovací zařízení, testovací stanice pro kontrolu správného nanesení izolace na vodič a zařízení pro navíjení zhotoveného kabelu [16].

3.2 Kompozitní materiály

Kompozity jsou materiály s jednou nebo více fázemi. Jedna z fází je dispergovaná fáze a plní úlohu vyztužení a posílení mechanických vlastností. Kompozity jsou vyztužené nejčastěji vlákny o průměrech 3,5 μm až 24 μm . Tyto vlákna bývají z různých materiálů podle požadavků na vlastnosti konečného kompozitu. Například se k vyztužení používají vlákna skleněná, uhlíková, aramidová a další. Druhou fází je matrice. Pod tímto pojmem lze rozumět materiál, který zajišťuje zejména tvarovou stálost konečného výrobku, převedení namáhání mezi jednotlivými vlákny a ochranu vláken samotných. Také zajišťuje

prosycení vláken tak, aby zaujímala vůči sobě stejnou geometrickou polohu v celém kompozitu [22].

Jako matrice se používají dva typy plastů, termoplasty a reaktoplasty. V dnešní době jsou používanější reaktoplasty, hlavně z důvodu lepšího zpracování. Reaktoplasty jsou totiž ve výchozím stavu tekuté, proto je snadnější a energeticky méně náročné jimi prosycovat vlákna. Termoplasty se stávají tekutými až při dodání tepelné energie závisící na typu termoplastu. Například PP má teplotu zpracování 200 °C až 270 °C, na rozdíl od polyesterové pryskyřice, kterou lze vytvrzovat za studena při okolních teplotách 10 °C až 40 °C [22].

Termoplasty, i přes pro kompozity nepříznivé výchozí skupenství, našly uplatnění v kompozitech a to zejména jako matrice vyztužená krátkými vlákny pro velmi namáhané aplikace. Používají se zde termoplasty jako polypropylen, polystyren a různé polyamidy vyztužené více než z padesáti procent většinou skleněnými nebo uhlíkovými vlákny. Jejich výhodou je hlavně chemická odolnost a houževnatost [22].

3.3 Ostatní termoplasty v elektrotechnice

V elektrotechnickém a elektronickém průmyslu se lze setkat s širokou škálou použitých termoplastů v mnoha různých odvětvích a na odlišné aplikace. Zcela jistě s nimi musíme počítat i do budoucna, kde se předpokládá nárůst využití těchto perspektivních materiálů, zejména v elektronice a počítačovém průmyslu. Zvláště použití a vývoj tepelně stabilních plastů bude důležitý. V posledních letech dochází k miniaturizaci spolu s požadavkem na maximální výkon. Proto je nutností používat stále více tepelně stabilní materiály v těchto vysoce integrovaných elektronických zařízeních [23].

Dalším inovativním aspektem je technologie 3D-MID (Three – Dimensional Molded Interconnect Devices) pro integraci elektrických a mechanických funkcí v nosiči vstříkovaných obvodů. Jednou z definic principu tohoto trojrozměrného propojovacího zařízení je – vstříkovaním vytvarovaná termoplastická část se strukturovanými stopami obvodu. Respektive se jedná o integraci mechanické a elektrické funkce v rámci jednoho komponentu. Díky tomu se výrazně redukuje funkční hustota, montážní časy (například při integrování do rozvaděčové skříně) a počet jednotlivých komponent [24]. V nedávné době došlo k pokroku ve vývoji MID technologie, zejména pokud jde o substrátové materiály,

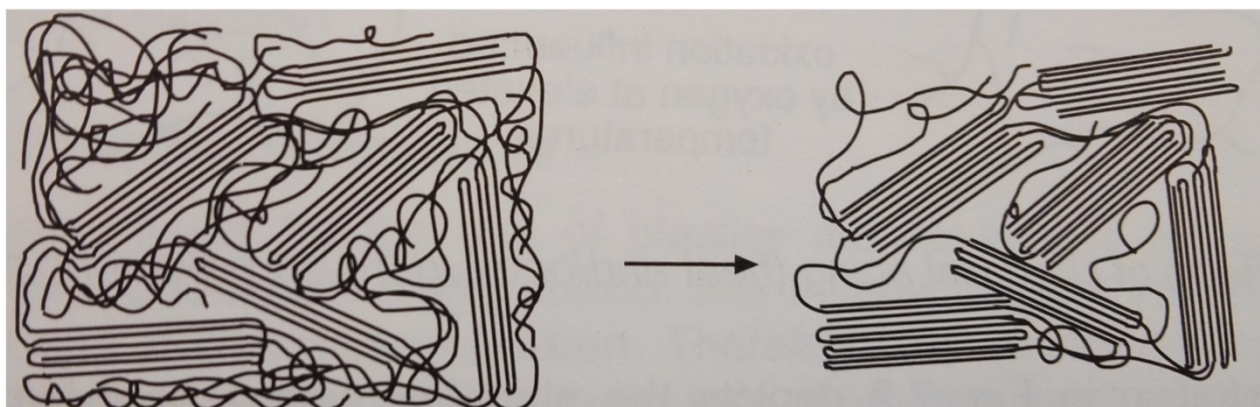
metody výroby propojovacích zařízení se strukturou a metalizací a různé propojovací technologie [25].

Tato technologie se používá pro pevné i ohebné desky plošných spojů, které jsou nepostradatelnou součástí elektronických zařízení. Hlavními výhodami MID technologie je možnost kombinovat elektrické a mechanické funkce v jedné součásti. V praxi to znamená, že lze například pouzdro nebo jiné tvarované vnitřní struktury použít mimo jiné i jako propojovací zařízení. Technologie 3D-MID je již v každodenním použití, například se využívá v nejnovější generaci detektorů kouře [26].

4 Stárnutí termoplastů

Stárnutí je definované jako souhrn nevratných chemických a fyzikálních procesů, které ovlivňují materiál v průběhu jeho životnosti [23]. Obecně je odolnost polymerů vůči okolnímu prostředí úzce spjata s jeho chemickou strukturou. Polymery, které se používají v technické praxi, zpravidla nejsou čisté. Obsahují řadu přísad, plnidel, stabilizátorů a dalších příměsí. Tyto přidané látky mění jejich vlastnosti a také do značné míry mohou ovlivňovat jejich odolnost vůči okolnímu prostředí [27].

Stárnutí termoplastů lze rozdělit do dvou větších skupin a to na vnitřní a vnější. Jak již z názvů vyplývá, vnitřní stárnutí je způsobeno termodynamicky nestabilními vlastnostmi polymerních materiálů a lze do této skupiny zařadit jevy jako uvolnění vnitřního napětí, post-krystalizace (změny ve vnitřní struktuře), která je vyobrazena na Obr. 11, nebo separace fází u vícefázových materiálů. Naopak u vnějšího stárnutí lze pozorovat více povrchové změny. Například se jedná o různé povrchové vady, napětové a únavové praskání nebo termo-oxidace [23].



Semikrystalický materiál
částečně krystalizovaný

Semikrystalický materiál
postkrystalizovaný

Obr. 11: Degradace vlivem vnitřního stárnutí – postkrystalizace (převzato a upraveno z: [23])

4.1 Základní degradační mechanismy stárnutí

V následujících odstavcích bude zmíněno několik základních typů stárnutí termoplastů. Jelikož tyto mechanismy stárnutí nejsou všechny předmětem této práce, budou popsány jen okrajově. V další kapitole bude podrobněji rozebráno termo-oxidační stárnutí, které je předmětem této práce a na základě kterého se bude také provádět experimentální část.

Pod pojmem stárnutí plastů se rozumí proces znehodnocování polymerních materiálů vlivem okolních podmínek. Mezi nejčastější typy stárnutí můžeme zařadit stárnutí působením světla, tepla, kyslíku, ozonu, povětrnostních podmínek a dalších. Účinkem všech těchto degradačních mechanismů dochází k viditelnému nebo i na první pohled neviditelnému zhoršení vlastností. Projevují se například změnou barvy, ztrátou lesku či průhlednosti, zhoršují se mechanické i elektrické vlastnosti materiálu [5].

4.1.1 Klimatické podmínky

Atmosférické stárnutí je nevratný děj, kdy dochází ke zhoršování vlastností daného materiálu působením klimatických změn. Tyto změny nejsou konstantní, závisí na mnoha faktorech – ročním období, zeměpisné poloze a dalších. Mezi základní typy atmosférického stárnutí řadíme světlo, kyslík, ozon, teplo, vlhkost, déšť a další. Jednotlivé druhy stárnutí působí rozdílně na různé druhy termoplastů [27].

Důležitým faktorem ovlivňujícím vlastnosti termoplastů a plastů obecně je světlo, respektive sluneční záření. Degradace vlivem slunečního záření spolu s účinkem atmosférických podmínek značně urychluje zhoršování technicky významných vlastností. Například polyethylen skladovaný za nepřístupu světla nejevil žádné změny vlastností ani po deseti letech. Avšak polyethylen aplikovaný vně, na který po dobu jeho životnosti působily atmosférické podmínky, včetně slunečních paprsků, vykazoval vlastnosti mnohonásobně horší již po několika měsících [27].

Účinky klimatických podmínek na polyolefiny, mezi které patří dva velmi známé a zmíněné termoplasty PE a PP jsou velmi negativní. Obecně jsou tyto plasty vůči těmto mechanismům velmi málo odolné. Dochází především ke zvýšení křehkosti a tvrdosti a také zhoršování dielektrických vlastností [28].

4.1.2 Ionizující záření

Ionizační záření je záření o vysoké energii, které podobně jako záření gama nebo rentgenové vyvolává pomocí neutronů nebo protonů zásadní strukturní změny v termoplastech. Při těchto záření může v materiálu docházet k vytvoření příčných chemických vazeb nebo ke štěpení základních řetězců [27].

Z tohoto hlediska můžeme rozdělit polymery na převážně síťující, mezi které se řadí vysokomolekulární polystyreny a chlorovaný polyethylen. U těchto termoplastů

vlivem záření probíhá síťování a je tím větší, čím má daný materiál větší molekulovou hmotnost. Tato destrukční reakce, vzniklá na základě ionizačního ozáření, je příčinou tvorby dvojných vazeb. Do jisté míry se tyto dvojně vazby projevují příznivě v mechanických vlastnostech, je-li však dávka záření dostatečně intenzivní, tedy překročí-li určitou mez, dochází ke žloutnutí, až materiál zcela zčerná. To je doprovázeno také tvrdnutím a křehnutím. Také se odštěpují plynné produkty (vodíku, chlorovodíku, tetrafluorethylenu). Pokud je při této reakci přítomen i kyslík, vznikají rovněž oxidační struktury. Stupeň zesíťování závisí také na velikosti energie záření. Další skupinou jsou převážně degradující. Mezi termoplasty jsou převážně degradujícími například polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen nebo nízkomolekulární polystyren [28].

O poznání hůře odolává ionizačnímu záření polypropylen. Po ozáření o energii 100 kJ / kg ztrácí téměř všechny významné mechanické vlastnosti [27]. Při ozařování dalších termoplastů dochází k jejich destrukci různými způsoby. Například z polytetrafluorethylenu se uvolňuje fluor a vzniká tak drobný prášek. Polyvinylchlorid vlivem ozařování prochází složitým procesem destrukce, který je dán zejména čistotou PVC, respektive množstvím přidaných změkčovadel [28].

4.1.3 Biologická koroze

Biologická koroze znamená především napadení plastu mikroorganismy, jako jsou bakterie, plísně a ve výjimečných případech může dojít i k poškození živočichy. Běžné polymery těmto degradacím vesměs dobře odolávají. Mezi termoplasty se však řadí i PVC a zejména měkčený PVC tuto odolnost postrádá [5]. Hlavními důvody degradace mikroorganismy je chemické složení materiálu, respektive do jaké míry se daný plast stává zdrojem biogenních prvků (uhlíku, dusíku a jiných) [28].

Mimo závislosti na chemickém složení je tato degradace také výrazně ovlivněna přísadami a to zejména různými druhy změkčovadel, plniv a stabilizátorů. Také vlhkost působí negativně, protože právě vlhké klima je příčinou plísní. Některé plísně mohou růst i při teplotě blízké se bodu mrazu, teplota proto nemá na mikroorganismy velký vliv. Důležité z hlediska vlhkosti je tedy i prostředí, v jakém je daný plast aplikován [27].

4.1.4 Působením chemikálií

Jak již bylo zmíněno v předchozích odstavcích, odolnost termoplastů je dána především jejich strukturou, chemickým složením a přísadami. Jelikož plastové materiály

mají velice široké uplatnění, přichází velmi často do styku s různými chemickými prostředími či látkami. Tyto látky mohou být skupenství pevného, kapalného nebo plynného [5].

Významným faktorem při působení chemikálií je prostředí, které působí na materiál a také jeho povaha. Podle vzájemného působení daného materiálu a prostředí, které ho obklopuje, lze dělit povahu tohoto prostředí na dva typy – fyzikálně a chemicky aktivní. Fyzikálně aktivní prostředí působící na plast vyvolává určité změny, tyto změny jsou však vratné. Toto prostředí nevyvolává chemické reakce. Druhým typem prostředí je chemicky aktivní. Při působení toho prostředí dochází k chemickým reakcím, které jsou nevratné. Tento typ degradace je velice závažný, protože již minimální chemická přeměna termoplastu znamená velké změny v jeho vlastnostech [27].

Chemická odolnost u termoplastů se liší podle daného typu. Pro polyolefiny, mezi které se řadí PE a PP, je typická vysoká odolnost proti chemikáliím (zejména kyselinám chlorovodíkovým, fluorovodíkovým a dalším). Odolávají taktéž polárním rozpouštědlům, jako jsou aldehydy, glycerol a další. Jejich odolnost proti nepolárním je výrazně horší, zvláště při vysokých teplotách [28].

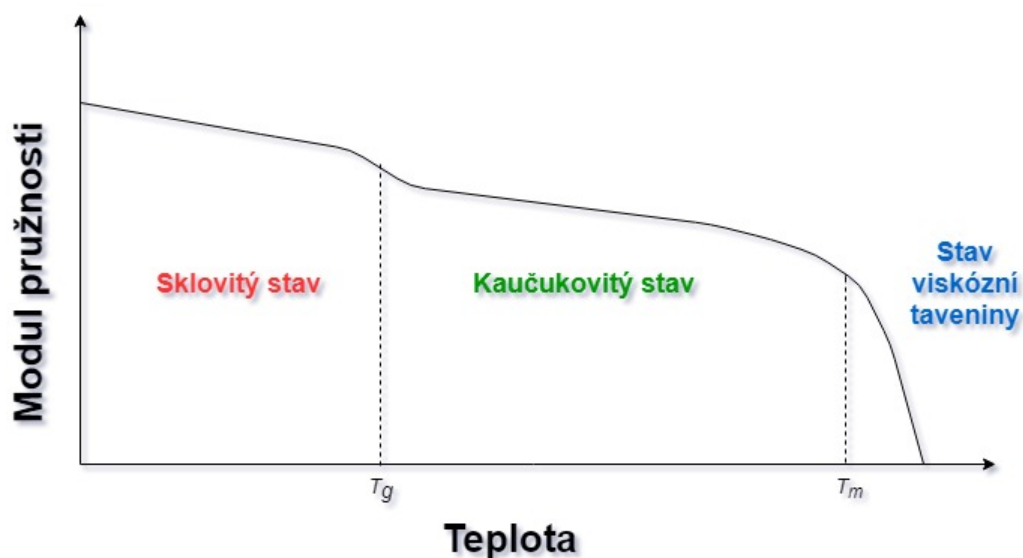
Dalším z řad termoplastů jsou PS a PVC. Odolnost polystyrenu je podstatně horší oproti polyolefinům. To je dáno především jeho amorfním stavem, který způsobuje malou odolnost jednak vůči nepolárním rozpouštědlům a také vůči agresivním činidlům. Polyvinylchlorid, zejména pokud se jedná o neměkčený typ, je chemicky odolný hlavně vůči hydroxidům a kyselinám podobně jako polyolefiny. Tuto odolnost pak značně zhoršuje podíl změkčovadel v PVC. [28].

4.1.5 Působením tepla

Tento typ degradace je předmětem mnohých výzkumů v posledních letech. Znalost chování termoplastů a polymerních materiálů obecně je velice důležitá z hlediska životnosti materiálu. Teplotní odolnost je velice úzce spjata s degradačními pochody, které nastávají v polymerech za zvýšených teplot [29]. Tepelná degradace popisuje především náhodné, nevratné změny a destrukci chemických vazeb v celém objemu materiálu.

Dochází k porušení hlavních i postranních řetězců vlivem zvýšené teploty [23]. Od jiných materiálů se však liší jedním pro polymery typickým rysem. Makromolekulární látky nemají ostrý bod tání, kromě některých typů termoplastů. Při zvýšené teplotě se

nestávají kapalnými, ale pouze měknou. Tento stav je charakterizován veličinou, která se nazývá teplota skelného přechodu T_g [7]. Pod teplotou skelného přechodu se termoplast nachází ve sklovitém stavu. V okolí teploty skelného přechodu termoplast přechází do kaučukovitého stavu, kde modul pružnosti značně klesá. S dalším zvýšením teploty modul pružnosti klesá na nulu a termoplast se stává viskózní taveninou, jak je znázorněno na Obr. 12 [5].



Obr. 12: Charakteristická závislost modulu pružnosti na teplotě semikrystalického termoplastu, T_g – teplota skelného přechodu; T_m – teplota tání; (překresleno z: [5])

Působení zvýšené teploty je významný degradační faktor a týká se fyzikálních a chemických procesů. Stejně jako v případě degradace chemikáliemi i zde jsou chemické účinky vlivem teploty závažnějším typem. Dochází při nich totiž k rozkladu chemických vazeb mezi makromolekulami a tím pádem k porušení makromolekulárních řetězců. To má za následek fatální zhoršení mechanických vlastností. Fyzikální účinky mají za následek pouze změnu polohy makromolekul případně jejich částí [27].

Za zvýšené teploty v inertním prostředí jsou některé termoplasty odolné teplotám až kolem 300 °C [27]. Při reakci tepelné degradace dochází k poklesu molekulové hmotnosti a štěpení řetězce v místě s nejslabší vazbou. Polypropylen je v porovnání s polyetylenem méně odolný vůči teplu. Oba tyto typy termoplastů jsou však výrazně méně odolné vůči teplu za přítomnosti kyslíku. Toto téma bude předmětem další kapitoly, jakožto i experimentální části této diplomové práce [27].

4.2 Degradace působením termo-oxidačního stárnutí

Termo-oxidační stárnutí je slovní spojení dvou velice významných faktorů, které ovlivňují nejen polymery. První ze dvou částí tohoto složeného slova je termo, které znamená teplo. Druhou částí je oxidace, která znamená ovlivňování materiálu vlivem vzdušného kyslíku [1]. Dohromady toto slovní spojení poukazuje na jedno z nejdůležitějších procesů stárnutí. Jedná se o degradaci polymeru vlivem zvýšené teploty a v prostředí s určitým obsahem kyslíku [30]. Termo-oxidační degradace polymeru bývá také označována jako autokatalický proces, při kterém náhodně vznikají hydroperoxydy⁴ a jejich rozkladné produkty, které jsou zároveň iniciátory této radikálové řetězové reakce [1]. Průběh autooxidace, při které vznikají hydroperoxydy a která je společným rysem všech oxidačně degradačních reakcí iniciovaných zvýšenou teplotou, určitým typem ozařování nebo mechanickým napětím probíhá mechanismem radikálové řetězové reakce a skládá se ze tří důležitých fází. Tyto fáze jsou [1]:

- Iniclace,
- propagace,
- terminace.

Většina polymerů (včetně termoplastů) oxiduje při zvýšených teplotách autooxidací. Ta začíná vždy vznikem volného radikálu, který je v případě termo-oxidační reakce iniciovaný teplem. Tato první fáze se nazývá iniciační. Volný radikál následně reaguje s kyslíkem a vzniká hydroperoxid. Vznik hydroperoxidu nastává ve druhé fázi, která je označovaná jako propagační. Třetí fáze je terminační a probíhají zde opakující se reakce volných radikálů, odštěpených hydroperoxydy, s kyslíkem [12].

Jak již bylo naznačeno v předchozím odstavci, na termo-oxidační degradaci se podílejí dvě složky. Kromě čistě tepelné energie potřebné k překročení energie chemických vazeb vedoucí k jejich porušení, je větší část dodaná energií oxidační, která se ve větší míře podílí na této degradaci [23]. V přítomnosti kyslíku je průběh degradace ve většině případů rychlejší v důsledku urychlení reakce mezi radikály na bázi uhlíku a kyslíku. Tyto interakce s kyslíkem vedou k vyšším hladinám štěpení a tím pádem k rychlejší ztrátě

⁴ Hydroperoxid – Primární produkt autooxidace. Odštěpuje vodíkový radikál. Nárůst hydroperoxydů znamená urychlování autokatalického procesu.

užitných vlastností [31]. Pokud jde o probíhající chemické reakce v tomto případě, lze pozorovat jednak degradaci sítě a štěpení řetězce a také procesy síťové reformace a přeorientování. Který z těchto faktorů degradace je převládající, záleží pak zejména na charakteru prostředí, ve kterém se polymer nachází, na typu termoplastu, jeho struktuře a na technologickém postupu výroby [30].

V průběhu svého „života“ jsou všechny termoplasty vystaveny dvěma různým etapám degradace. První z nich je krátkodobá avšak velice intenzivní. Probíhá při zpracování polymeru, kdy je tavenina vystavena současně velice vysoké teplotě a mechanickému smykovému namáhání. Podle technologického postupu může být tato degradace ovlivněna také přítomným kyslíkem, pokud se však tento proces děje v uzavřeném prostoru, nemusí být jeho vliv tolik patrný. Druhá etapa je degradace v pevném stavu, kdy je materiál vystaven v průběhu času mnoha různým vnějším i vnitřním vlivům [12].

Efektu stárnutí lze do jisté míry zabránit nebo alespoň tyto negativní účinky oddálit. Toho je možné dosáhnout zvýšením vnitřní stability polymeru nebo přidáním stabilizátorů. Zlepšení vnitřní stability se provádí úpravou chemické struktury kopolymerací nebo blokováním labilních koncových stupňů a také zvýšením stupně uspořádání. Nejpoužívanější způsob je však přidání určitých stabilizátorů, kterými se dosahuje delší životnosti a stability polymerů vůči termo-oxidačním stárnutím [23].

4.3 Metody zrychleného termo-oxidačního stárnutí

Pokud jsou známy podmínky prostředí, jako jsou zvýšené teploty nebo chemické a mechanické namáhání, kterým bude v průběhu své životnosti materiál vystaven, může být zrychlené testování vzorku možné zvýšením jednoho z relevantních faktorů. Taková zrychlená zkouška je užitečná pro porovnání materiálů, ale neumožňuje extrapolaci k dlouhodobým účinkům vlivem mírnějších podmínek prostředí. Výjimky zahrnují procesy, které lze snadno pochopit, jako například chování při tečení nebo tepelné degradaci, kde je možné extrapolovat více než deset let [23]. Tato výhoda je využívána ve studiích experimentálního stárnutí polymerů, aby se dosáhlo významného snížení doby testování. Zpočátku se zkoumá životnost materiálu při vyšších teplotách, než jsou běžné provozní. V dalším kroku je pozorované chování materiálu extrapolováno na nižší teploty, takže lze odhadnout přibližnou provozní dobu [30].

Dlouhodobá termo-oxidační stabilita polymerů je obvykle posuzována časově náročnými zkouškami stárnutí v pecích. Tyto testy spoléhají na to, že termo-oxidační degradace je tepelná a vykazuje teplotní závislost typu Arrhenius [32]. Tento typ se řídí Arrheniovým zákonem, který je založen na metodě zrychleného teplotního stárnutí, respektive na exponenciální závislosti rychlosti reakce na teplotě [33]. Arrheniův zákon má následující tvar [34]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (1)$$

kde k představuje rychlost reakce, A [s^{-1}] součinitel úměrnosti, který vyjadřuje počet vzájemných srážek molekul. Aktivační energie E_a [$kJ \cdot mol^{-1}$], která zapříčiňuje porušení chemických vazeb mezi molekulami a následné spuštění oxidačních reakcí a šíření procesu oxidace. Univerzální plynová konstanta R [$K^{-1} \cdot mol^{-1}$] a absolutní teplota T [K] [34].

Konec životnosti materiálu je založen na předpokladu, že je materiál v platných fyzikálních a elektrických požadavcích bezpečný. Jinak řečeno, pokud jeho vlastnosti klesnou o více než 50 %, lze jeho životnost považovat za ukončenou [14]. Arrheniova rovnice je jedním z nejnámějších modelů pro posuzování životnosti polymerů a je běžně používána pro predikci kombinovaných účinků teploty a času. Obzvláště užitečná je při urychleném testování polymerů, protože umožňuje krátkodobé použití krátkodobých zkoušek, které se provádějí při zvýšených teplotách k posouzení expozic při teplotách nižších [34].

4.4 Termo-oxidační stárnutí PE

Zpravidla je termo-oxidační degradace sledována pomocí absorpce kyslíku v uzavřeném systému. Za nepřítomnosti kyslíku je polyethylen relativně stálý a udržuje si své vlastnosti. Mnohem rapidnější pokles vlastností nastává za přítomnosti kyslíku, který značně urychluje rozklad PE [28]. V přítomnosti kyslíku tepelná stabilita polyethylenu rapidně klesá. Tento účinek při zvýšených teplotách podporuje rychlý vývoj oxidačních procesů a tím snižuje jeho mechanické vlastnosti [35]. Průběh a rychlost degradace jsou závislé především na chemickém složení a na okolních podmínkách, za kterých probíhají [27].

Oxidační procesy, které probíhají při termo-oxidační degradaci, jsou složité nejen z chemického, ale také z chemicko-fyzikálního hlediska. To je dáno nerovnoměrným průběhem oxidačního procesu u většiny typů polyethylenu. Jak již bylo naznačeno v teoretickém úvodu, polyethylen je semikrystalický materiál. Zjednodušeně řečeno, obsahuje amorfní a krystalické oblasti. Právě tyto amorfní oblasti začínají oxidovat jako první. Podle Cromptona [35] působí amorfní zóny v semikrystalickém polyethyleny jako pufr (z německého Puffer: „nárazník“), který chrání krystalické zóny před tepelnou oxidací. Z toho plyne, že zvýšením krystalinity u polyethylenu dochází ke zvýšení citlivosti mechanických vlastností na oxidaci [35].

Teploty, při kterých se začínají u PE měnit vlastnosti, jsou silně závislé na chemickém složení, technologickém postupu výroby, obsahu krystalické fáze a dalších. Při zvýšených teplotách lze pozorovat u polyethylenu ztmavnutí, pokles relativní hmotnosti a tím pádem zhoršení mechanických i dielektrických vlastností. Aktivační energie termo-oxidační degradace u polyethylenu je $E_a = 136,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [28].

Termo-oxidační reakce probíhající u polyethylenu, způsobují v prvních fázích sítování. Tato změna má z počátku pozitivní účinky na mechanické vlastnosti, kdy se s rostoucí molární hmotností, zvyšuje pevnost a také modul pružnosti. Později dochází již k degradační reakci, která vede ke zhoršování těchto vlastností a může vést až k úplné destrukci polymeru [36].

Vliv termo-oxidačního stárnutí na fyzikální vlastnosti polyethylenu se začíná projevovat zpravidla až na konci jeho indukčního období⁵ (Induction Period Duration – DIP), jehož trvání je rostoucí funkcí účinnosti stabilizátoru a klesající funkcí teploty. [37].

4.5 Termo-oxidační stárnutí PP

Stejně jako v případě předchozího polymeru, termo-oxidační stárnutí působí velice negativně i na PP a na polyolefiny obecně [28]. Aktivační energie termo-oxidační degradace je u polypropylenu nižší a její hodnota je $E_a = 91,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [27]. Termo-oxidační degradace se projevuje krátkodobě během zpracování, kdy je termoplast vystaven vysoké teplotě a během své životnosti, kdy dochází k termo-oxidaci pozvolně a ve většině případů není tak agresivní, jako v případě zpracování [12].

⁵ Indukční období – Provoznuschopné období polymeru

Probíhající termo-oxidační reakce u polypropylenu mají opačný charakter než u PE. Zde se naopak molární hmotnost snižuje. Dochází zde k typu reakce, při které se štěpí makromolekuly na kratší části. Tento proces se významnou měrou podílí na zhoršování jeho mechanických vlastností [12].

4.6 Termo-oxidační stárnutí PS

U polystyrenu dochází vlivem termo-oxidační degradace ke žloutnutí a patří k polymerům, které velice snadno tepelně depolymerují, zvláště při nízkém tlaku a při vysokých teplotách (kolem 300 °C). V inertní atmosféře bez přítomnosti kyslíku je aktivační energie degradace podobná jako aktivační energie termo-oxidační degradace u polyethylenu. Při spoluúčasti kyslíku je tato aktivační energie o poznání menší $E_a = 105,5$ kJ · mol⁻¹ [28]. Dlouhodobě lze polystyren tepelně namáhat do teploty 80 °C, krátkodobě snáší teplotní namáhání do 90 °C, avšak dochází zde již k menším deformacím [27].

5 Mechanické vlastnosti termoplastů

Výběr toho nejlepšího materiálu pro požadovanou aplikaci je založen na znalosti mechanických, technologických, chemických a fyzikálních vlastností. Zejména mechanické vlastnosti jsou velice důležité a jsou prvním krokem při výběru materiálu [8]. Mechanické vlastnosti jsou odrazem chování při působení mechanických sil. Zatěžováním určitou silou materiál mění své vlastnosti ve dvou fázích. Nejprve nastává deformace pružná (také vratná nebo elastická), dalším krokem je deformace trvalá. Deformací se rozumí změna tvaru materiálu vlivem mechanického namáhání [38].

Mechanických charakteristik vykazujících důležité informace pro použití polymerů v praxi existuje mnoho. Avšak mechanické vlastnosti polymerních materiálů jsou v podstatě čtyři [5]:

- Pevnost,
- pružnost,
- plasticita,
- houževnatost.

Důvodem proč není počet charakteristik stejný, jako počet mechanických vlastností, spočívá v experimentální povaze mechanických charakteristik. Pro určení jakékoli mechanické charakteristiky je nutné nejprve z daného materiálu vyrobit zkušební vzorek a poté ho zatěžovat vlivem vnějších sil. Taková mechanická charakteristika je pak do určité míry závislá na podmínkách zkoušky, a proto nemůže být absolutní konstantou materiálu, ale pouze veličinou [8].

5.1 Druhy zkoušek mechanických vlastností termoplastů

Zkoumání mechanických vlastností lze rozdělit do několika skupin, přičemž toto dělení je podřízeno mnoha faktorům. Rozlišujeme zkoušky statické a dynamické, podle charakteru působící síly. Tedy jestli je síla po celou dobu měření stálá nebo se v tomto čase mění. Podle časového hlediska, na zkoušky krátkodobé a dlouhodobé a také podle způsobu namáhání (zkoušky tahové, tlakové, ohybové, smykové) [5].

Mechanické zkoušky na termoplastech spočívají v zatěžování zkušební tělesa a následnou deformací tohoto tělesa pod určitým napětím, tlakem, ohybem, krutem nebo smykem. Veličiny potřebné k určení těchto zkoušek (síla, průřez, rychlost a další) musejí být měřitelné s určitou přesností a převeditelné na grafický záznam [12]. Pro posuzování mechanických vlastností termoplastů je především namáhání v tahu významným ukazatelem, protože poskytuje velmi důležité vlastnosti materiálu [38].

Změnu mechanických vlastností termoplastů lze v podstatě popsat čtyřmi proměnnými [12]:

- Napětím,
- deformací,
- časem (zpravidla udávaného jako deformace v čase),
- teplotou.

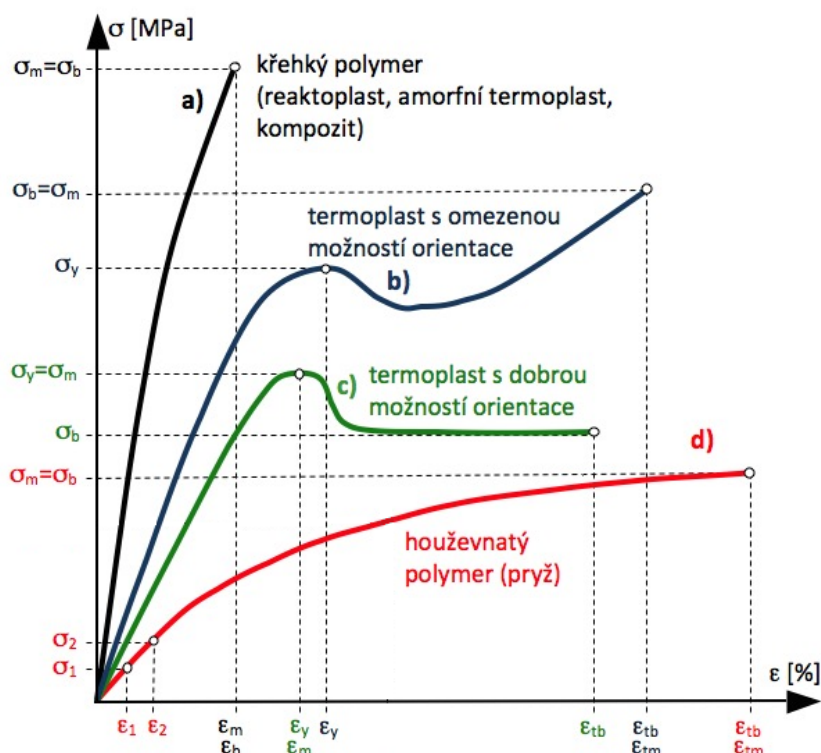
Z těchto čtyř proměnných má z praktického hlediska největší význam kombinace času a teploty (termo-oxidace), kdy dochází k výrazným změnám ve struktuře polymeru a ke změně vlastností, jak je popsáno výše [12]. Termoplasty jsou obecně viskoelastické materiály. Pokud jsou namáhány určitým napětím σ [MPa], lze u nich pozorovat jistou viskózní a zároveň pružnou odezvu. Při zvyšující se teplotě pak značně převládá změna viskózní [39].

Podmínky jednotlivých mechanických zkoušek a zkušebních těles uvádějí hlavně normy ISO, které se postupně začleňují do norem ČSN. Přehled nepoužívanějších norem pro mechanické zkoušky a zkušební tělesa [12]:

- ČSN EN ISO 527-1 – Plasty – Stanovení tahových vlastností: Obecné principy.
- ČSN EN ISO 604 – Plasty – Stanovení tlakových vlastností.
- ČSN EN ISO 178 – Plasty – Stanovení ohybových vlastností.
- ČSN EN ISO 2039-1 – Plasty – Stanovení tvrdosti – Část 1: Metoda vtlačení kuličky.

5.1.1 Mechanická zkouška tahem

Principem tahové zkoušky je upnutí zkoušeného materiálu do upínacích čelistí. Následně je zkušební vzorek zatěžován lineárně vzrůstající silou až do jeho přetržení. V průběhu zkoušky dochází k plynulému prodlužování zkušebního vzorku, ke konci se začne vzorek znatelně natahovat v určitém místě, ve kterém dochází i k jeho přetržení [40]. Z předchozích řádků vyplývá, že dochází k jednoosému namáhání tělesa v tahu. U takového typu namáhání lze pozorovat průběh deformace, respektive poměrné prodloužení v závislosti na normálovém napětí pomocí deformační křivky. Typické deformační křivky termoplastických materiálů v porovnání s dalšími polymery jsou vyobrazeny na Obr. 13 [5]. Tahové diagramy jsou obecně silně závislé na okolních podmínkách, hlavně na teplotě a čase, respektive rychlosti zatěžování. Z obrázku vyplývá, že různé druhy plastů se v závislosti na zvolených parametrech zkoušky mohou chovat odlišně. Při úvaze, že pevnost materiálu je maximální dosažené napětí, je touto hranicí pro některé plastové materiály mez kluzu, při které dochází k přetržení. V jiných případech dochází k porušení až za mezí kluzu, v těchto případech považujeme za maximální pevnost tuto hodnotu [41].



Obr. 13: Typické deformační křivky polymerů v tahu (převzato a upraveno z: [5])

Evropská norma EN ISO 527-1:2012, která byla začleněna i mezi české státní normy ČSN je norma stanovující obecné zásady pro stanovení tahových vlastností plastů a

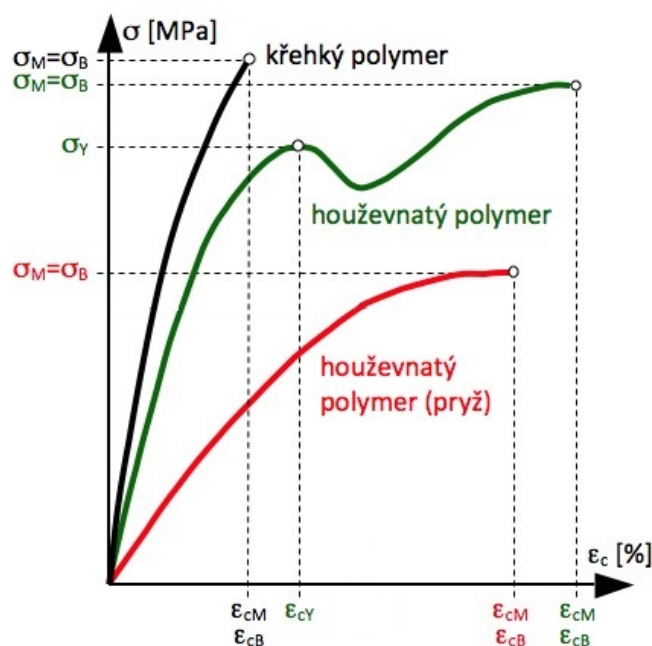
plastových kompozitů za předem definovaných podmínek. V dalších částech ISO normy 527 jsou definovány zkoušky pro jednotlivé materiály [42].

Norma obsahuje metody pro stanovení mechanických vlastností zkušebních těles, které jsou vlivem jednotlivých zkušebních metod namáhány v tahu. Pro účel těchto zkoušek norma definuje několik počátečních veličin, ze kterých se následně určují mechanické vlastnosti [42]. V experimentální části této diplomové práce nebudou řešeny všechny veličiny, které norma popisuje. Vybrané veličiny, které budou v rámci této diplomové práce řešeny, jsou následující [42]:

- Napětí σ [MPa] – normalizovaná síla vztažená na jednotku plochy,
- mez pevnosti σ_m [MPa] – maximální napětí pozorované v průběhu tahové zkoušky,
- napětí při přetržení σ_b [MPa] – napětí, při kterém dochází k přetržení zkušební vzorku,
- jmenovité poměrné prodloužení \mathcal{E}_t [%] – poměr zvětšení vzdálenosti mezi upínacími čelistmi na konci zkoušky a na začátku,
- modul pružnosti E_t [MPa] – směrnice křivky napětí a poměrného prodloužení.

5.1.2 Mechanická zkouška tlakem

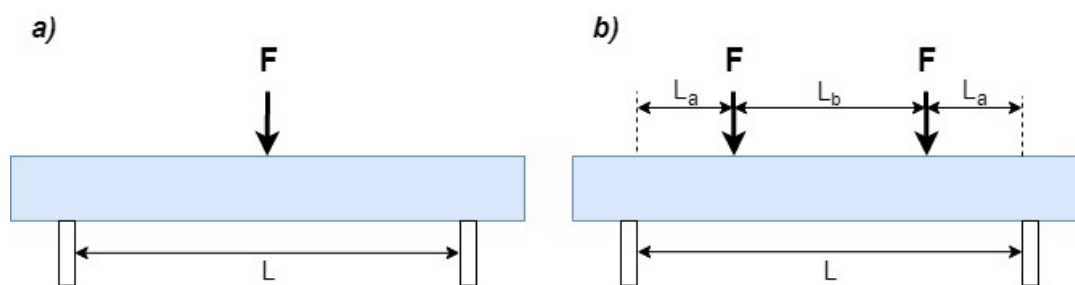
Tlakové zkoušky se na polymerních materiálech provádějí tlakovým namáháním zkušební tělesa, které bývá většinou ve formě válečku (případně trubky, hranolu nebo kolečka) s přibližnou výškou asi jedné poloviny průměru [40]. Odolnost vůči tlakovému namáhání se nejčastěji vyjadřuje mechanickými charakteristikami. Zkušební vzorek je umístěn mezi dvě tlačné desky. V průběhu zkoušky se zaznamenává poměr napětí a poměrného stlačení až do meze pevnosti v tlaku, při které téměř okamžitě dochází k destrukci [5]. Typické deformační křivky polymerů v tlaku jsou znázorněny na Obr. 14.



Obr. 14: Typické deformační křivky polymerů v tlaku (převzato a upraveno z: [5])

5.1.3 Mechanická zkouška ohybem

Mechanická zkouška ohybem je u termoplastických materiálů spíše výjimkou, protože jak již bylo řečeno, termoplasty jsou z pravidla materiály elastické (pružné). Zkouška ohybem se provádí hlavně u křehkých materiálů jako například keramika [38]. Tyto zkoušky mají význam v případě zkoušení termoplastů použitých jako nosníky, různé střešní konstrukce nebo jako obkladové materiály. K ohybovým mechanickým zkouškám se většinou využívá jako zkušební prvek těleso ve tvaru hranolu, které je umístěno na dvou podpěrách. Tyto podpěry jsou v předepsané vzdálenosti L . Následně je těleso zatěžováno silou. V tomto případě rozlišujeme tříbodový ohyb, kdy zatěžující síla působí přesně ve středu zkoušeného vzorku nebo čtyřbodový, kde jsou síly rozděleny na stejně velké, působící ve stejné, určité vzdálenosti od podpěr L_a [5]. Oba druhy ohybových zkoušek jsou znázorněny na následujícím obrázku Obr. 15.



Obr. 15: Mechanická zkouška ohybem, a) Tříbodový ohyb; b) Čtyřbodový ohyb; (překresleno z: [5])

6 Experimentální část

Tato část diplomové práce se zabývá testováním vybraných termoplastických vzorků nejprve pomocí dvou metod pro zjištění potřebných údajů k plánování termo-oxidačního stárnutí. Následně bude provedeno měření pomocí tahové zkoušky stanovené normou ČSN EN ISO 527. Vzorky budou testovány v předem naplánovaných časech termo-oxidačního stárnutí. Následně budou vyčísleny důležité mechanické parametry a zhodnoceny výsledky vlivu termo-oxidačního stárnutí na mechanické vlastnosti.

6.1 Analýzy teplotní odolnosti a chemické struktury

Prvotní měření probíhalo v několika fázích. Nejprve byla ověřena chemická struktura vybraných materiálů pomocí metody Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Na základě ověření, jedná-li se o materiály PE-HD, PP a PS, bylo provedeno měření potřebné pro naplánování správných teplot stárnutí. Toto měření proběhlo pomocí metody Diferenční skenovací kalorimetrie, díky níž bylo možné přesně určit teploty tavení testovaných materiálů. Z těchto hodnot byly následně naplánovány teploty, při kterých bude na vzorcích provedeno zrychlené termo-oxidační stárnutí. Vzápětí byl také zhotoven časový harmonogram stárnutí v závislosti na časových možnostech a také na volných suškách (laboratorních pecích, ve kterých probíhalo stárnutí).

V teoretické části je vypracované termo-oxidační stárnutí tří vybraných termoplastů. Pro mechanickou zkoušku tahem a vyhodnocení vlivu stárnutí byly použity pouze dva z nich. Důvodem byla mechanická deformace polystyrenu a velmi rychlé zkřehnutí při vybrané teplotě, která byla určena z měření metodou DSC a stanovena na hodnotu 110 °C. Pro další teplotu stárnutí již z kapacitních důvodů nebyla k dispozici další suška, proto nebyl materiál PS podroben termo-oxidačnímu stárnutí a následné mechanické zkoušce tahem.

6.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Tato metoda je jednou z nejpoužívanějších v oblasti termických analýz pro charakterizaci plastů. Metoda spočívá ve vystavení vzorku lineárnímu ohřevu (nebo chlazení), při kterém se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, který je úměrný okamžitému měrnému teplu [43]. Porovnáním tepelného toku u měřeného vzorku a u referenčního vzorku, kdy oba jsou v identickém prostředí a jsou ohřívány stejnou rychlostí,

nám dává představu o fyzikálních a chemických změnách, které v nich vlivem zvyšující se teploty nastávají [44].

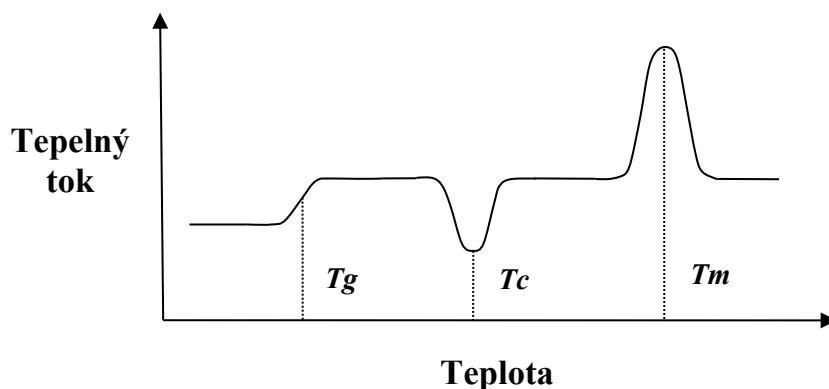
V praxi se pro metody DSC využívají dvě konstrukční řešení. První technika využívá k ohřevu zkušebního a referenčního vzorku jedno společné topné těleso. Tento druh provedení DSC se také nazývá DSC tepelného toku a měření probíhá pomocí zaznamenávání rozdílů tepelných kapacit mezi stanovištěm se zkušebním a referenčním vzorkem. Z toho se následně určuje rozdíl teplot mezi stanovišti a z tohoto rozdílu je odvozen rozdíl rychlostí tepelných toků. Druhou metodou je DSC s vyrovnáním příkonu. V tomto případě dochází k ohřevu obou vzorků odděleně za pomoci dvou topných těles. Při měření je zaznamenáván rozdíl příkonů, který je potřebný k udržení stejných teplot zkušebního i referenčního vzorku [45].

DSC metoda je podrobněji popsána normou ČSN EN ISO 11357. Tato norma stanovuje základní principy a postupy měření. Mimo jiné uvádí také zkušební zařízení a použité materiály. Jako měřicí přístroj se využívá diferenciální snímací kalorimetr, který podle normy musí disponovat řadou vlastností potřebných ke správnému měření. Pod pojmem použité materiály spadají měřicí kelímky pro každé stanoviště. Tyto kelímky musejí být naprosto shodné a musejí být chemicky i fyzikálně inertní vůči zkušebnímu vzorku. Materiály na zkušební vzorky mohou být v kapalném nebo pevném skupenství, v případě pevného mohou mít libovolný tvar, omezený pouze velikostí kelímku. Typická hmotnost zkušební vzorku by se měla pohybovat v rozmezí 2 mg a 40 mg [45].

Měřením DSC metodou lze získat řadu důležitých vlastností o daném materiálu. Některé důležité vlastnosti pro polymery, které norma uvádí, jsou [45]:

- Teplota skelného přechodu T_g – Teplota, při které dochází ke skelnému přechodu.
- Teplota tání T_m – Přejícný stupeň mezi krystalickou nebo částečně krystalickou pevnou látkou a amorfni kapalinou.
- Měrná tepelná kapacita c_p – Množství tepla, potřebného ke zvýšení teploty o jednotkové hmotnosti materiálu o 1 K při konstantním tlaku.

Výstupem DSC metody je křivka, označovaná také jako termogram nebo kalorimetrická křivka, která vyjadřuje tepelný tok jako funkci teploty a času. Příklad takové křivky je vyobrazen na následujícím obrázku. Z této křivky lze vyčíst teplotní chování zkoumaného materiálu v daném teplotním režimu. Na obrázku jsou vyobrazeny tři důležité teploty. Teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace T_c a teplota tání T_m [46].



Obr. 16: Příklad DSC křivky (překresleno z: [46])

Samotné měření probíhalo pomocí přístroje DSC Q2000 od společnosti TA Instruments, který je vyobrazen na obrázku níže (Obr. 17), v několika důležitých krocích. Nejprve byly vytvořeny vzorky takové velikosti, aby je bylo možné vložit do hliníkových kelímků a zároveň aby při hermetickém uzavření nedošlo k poškození hliníkového víčka. U obou typů vzorků byla nejprve přesně změřena hmotnost samotných vzorků, následně pak také hliníkových kelímků. Všechny tyto hmotnosti byly měřeny pomocí laboratorních vah Radwag. Tyto údaje byly důležité z hlediska správného nastavení programu, který obsluhuje přístroj. Důležité parametry pro měření byly tedy hmotnosti vzorků a kelímků, dále rychlost ohřevu, maximální teplota, do které bude měření probíhat, typ proplachovaného plynu a rychlost, kterou bude tento plyn proudit. Důležité parametry, které se pro účel měření nastavovaly, jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4: Souhrn parametrů měření

Parametry	Specifikace
Přístroj	TA Instruments DSC Q2000
Kelímky	Hliníkové hermetické
Teplotní rozsah [°C]	35 ÷ 200
Rychlost ohřevu [°C/min]	10
Proplachový plyn	Dusík
Průtok plynu [ml/min]	50

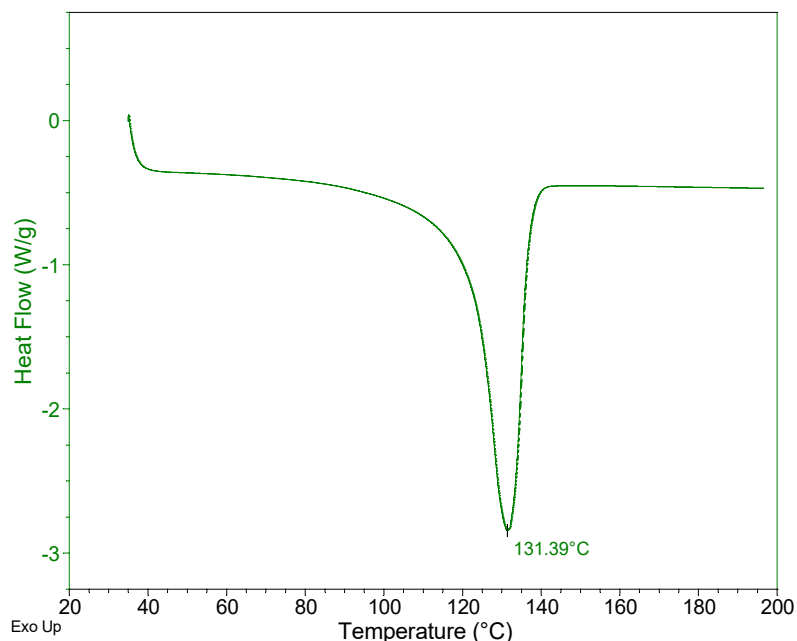


Obr. 17: Přístroj DSC Q2000 (TA Instruments)

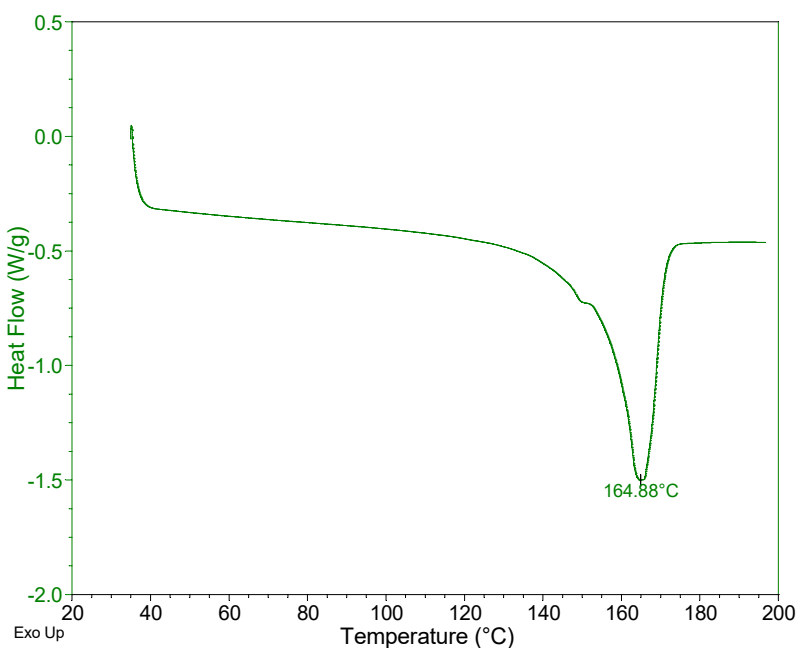
Účelem DSC bylo pro tuto práci zjistit hlavně teploty tání obou materiálů, na základě kterých byly následně určovány teploty, při kterých bude probíhat termo-oxidační stárnutí. Na následujících obrázcích jsou vyobrazeny grafy, ve kterých jsou znázorněny endotermní⁶ reakce obou typů termoplastů. Na svislé ose je tepelný tok (Heat Flow) a na vodorovné ose je vyobrazena zvyšující se teplota (Temperature). Na prvním z těchto dvou obrázků je výsledný graf měření vysokohustotního polyethylenu (Obr. 18). Teplota tání v tomto případě byla zaznamenána při teplotě 131,39 °C (maximum endotermního píku na křivce DSC). Na druhém obrázku (Obr. 19) je vyčíslena teplota tavení ataktického polypropylenu. Tato hodnota dosáhla 164,88 °C. Jako třetí materiál byl také měřen polystyren, který zde není uveden z důvodu jeho neuplatnění v dalším pokračování této práce (přesnější zdůvodnění je v předchozí kapitole). Jak již bylo řečeno, jedná se o endotermické reakce, kdy teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání. Z toho lze vyvodit, že dochází k absorpci tepelné energie do vzorku a přeměně této energie na tání materiálu. Na křivce, jak lze vidět na obou obrázcích je děj, který se

⁶ Endotermní reakce – reakce, při níž musíme energii (teplo) neustále dodávat, aby reakce neustala. Tato reakce je také opakem reakce exotermní [51].

projevuje tvarem píku, s opačným směrem než u krystalizace. Teplota tání je deklarovaná vrcholem píku a je také číselně vyobrazena na obou obrázcích. Při této teplotě dochází ke změně z pevného stavu do kapalného, termoplast ztrácí všechny mechanické vlastnosti a stává se viskózní kapalinou. Nad teplotou tání se nachází teplotní oblast zpracování. Zde jsou semikrystalické termoplasty zpracovávány jedním z technologických postupů (vytlačování, vstřikování, apod.)



Obr. 18: Naměřená teplota tání T_m PE-HD pomocí DSC



Obr. 19: Naměřená teplota tání T_m PP pomocí DSC

6.1.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Metoda FTIR patří mezi nedestruktivní analytické metody. Používá se pro strukturní charakterizaci organických i anorganických látek. Podstatou této metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem [47], respektive jde o interakci infračerveného záření se zkoumaným materiálem [48]. Při této interakci dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekul v závislosti na změnách dipólových momentů. Analytickým výstupem je infračervené spektrum. Toto spektrum vyobrazuje závislost intenzity na vlnové délce prošlého nebo odraženého infračerveného záření [47]. Podrobný popis této metody není předmětem této diplomové práce. Hluběji je toto téma popsáno například v odborném textu Kania Patrika [48].

K měření této metody se využívají infračervené spektrometry s Fourierovou transformací – FTIR spektrometry. V tomto případě byl využit spektrometr Nicolet 380 s ATR nástavcem. Tento nástavec je permanentně zabudovaný ve spektrometru a obsahuje jednodrazový, diamantový krystal s vlastním detektorem umožňující měření v určitém spektrálním rozsahu. Spektrometr i s nástavcem lze vidět na Obr. 20.

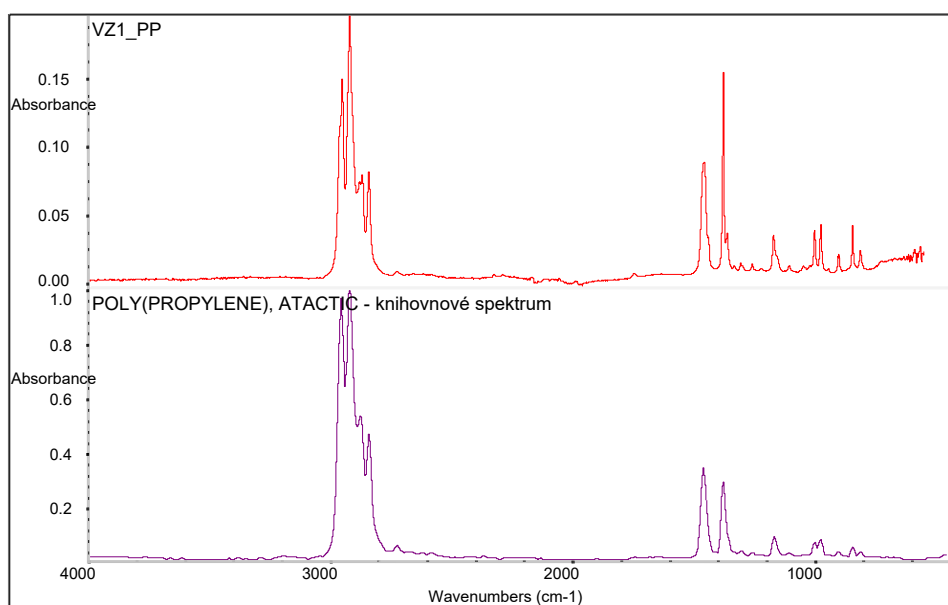


Obr. 20: FTIR spektrometr Nicolet 380 s ATR nástavcem

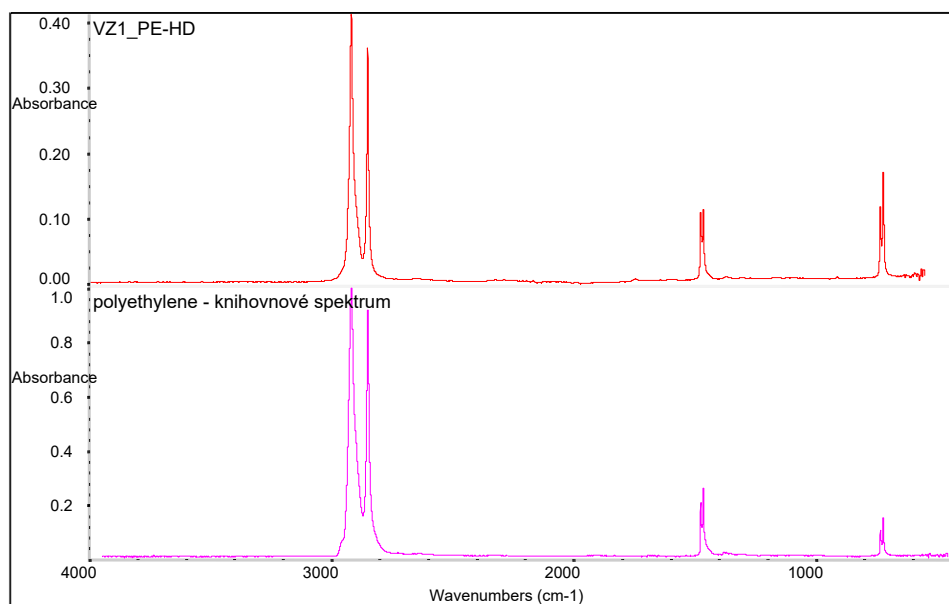
Měření metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací bylo nezbytné pro charakterizaci chemické struktury vybraných materiálů. Měřeny byly tři typy termoplastů jako v předchozím případě při měření DSC metodou, avšak polystyren zde není vyhodnocen z již výše zmíněných důvodů.

Samotné měření probíhalo nejprve zbavením měřicího krystalu a samotných vzorků nečistot pomocí předem připravených čisticích prostředků. Dalším krokem bylo změření spektrálního pozadí (background). Tento krok probíhal bez analyzovaného vzorku z důvodu změření vlivu okolí. Tento vliv se pak odečítal z naměřeného výsledného spektra. Následně již bylo možné vložit samotný vzorek na diamantový krystal. Pro získání charakteristických spekter bylo důležité zajistit těsný kontakt krystalu s měřeným vzorkem. To bylo provedeno přítlačnou hlavicí, která je součástí ATR nástavce. Mezi každým měřením tří vybraných vzorků byl vždy důkladně očištěn krystal i materiál a bylo vždy přeměřeno nové pozadí, z důvodu případné změny atmosférických podmínek v laboratoři. Cílem tohoto měření bylo zjištění spekter, které byly následně porovnány se standardizovanými spektry uloženými v rozsáhlých elektronických knihovnách, které jsou dostupné na pracovišti zadavatele diplomové práce. Na základě tohoto porovnání byla zjištěna procentuální shoda měřeného vzorku s jedním z charakteristických spekter, které byly součástí knihovnových spekter univerzity.

Na následujících obrázcích jsou výsledná naměřená spektra (v horní části obrázků) a spektra, která byla součástí knihovny. První obrázek (Obr. 21) je spektrum měřeného dodaného polypropylenu označeného jako VZ1_PP. Pomocí metody FTIR byl tento materiál určen jako ataktický polypropylen. Shoda s knihovnovým spektrem činila 90,32 %. Druhý obrázek (Obr. 22) je spektrum měřeného dodaného vysokohustotního polyethylenu označeného jako VZ1_PE-HD. U tohoto materiálu byla zaznamenána shoda 94,10 % a shodný materiál byl určený jako polyethylen.



Obr. 21: Měření PP pomocí FTIR



Obr. 22: Měření PE-HD pomocí FTIR

6.2 Mechanická zkouška tahem

Jak již bylo zmíněno v teoretické části této práce, zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 527-1. Z původních tří vybraných materiálů, byly z výše uvedených důvodů použity jen dva. Pomocí metody FTIR byla ověřena jejich chemická struktura. Z této zkoušky následně bylo ověřeno, že se jedná o předpokládané materiály, respektive o ataktický polypropylen PP a vysokohustotní polyethylen PE-HD.

6.2.1 Příprava vzorků a plánování stárnutí

V první řadě bylo potřeba určit četnost odběru vzorků, které budou podrobeny termo-oxidačnímu stárnutí a následně mechanické zkoušce tahem. Oba materiály byly dodány ve formě desek s rozměry 1000 mm × 2000 mm o šířce 2 mm. Předpokladem bylo z těchto desek následně pomocí zapůjčené raznice vyrazit vzorky, které by tvarem odpovídaly normě ČSN EN ISO 527-1. Tento postup se však ukázal jako nevyhovující. Desky byly moc tvrdé a pomocí raznice nebylo možné je vyrobit. Řešením nakonec bylo odvezení desek do firmy AWAC, která se specializuje na řezání vodním paprskem, kde byly vzorky vyřezány. Vyřezané vzorky v dodaném stavu jsou vyobrazeny na následujícím obrázku.



Obr. 23: Dodané vyřezané vzorky

Počet vzorků byl následně stanoven na základě několika faktorů. Norma ČSN ISO 527-1, podle které měření probíhalo, stanovuje minimální četnost vzorků na pět. Dalším faktorem byla cena jednoho vyřezaného vzorku. Dále byl ovlivňujícím faktorem také čas a časové rozestupy jednotlivých etap stárnutí. V závislosti na těchto faktorech byla četnost vzorků stanovena na osm. Předpokladem vyšší četnosti než ukládá norma je vyšší přesnost měření a tím pádem i přesnější výsledky. Počet stupňů stárnutí byl stanoven na pět a dalších osm vzorků od každého typu bylo podrobeno mechanické zkoušce v dodaném stavu. Dohromady tedy bylo třeba vyřezat 48 vzorků z obou typů dodaných materiálů.

Dalším krokem bylo naplánování harmonogramu stárnutí. Maximální doba termo-oxidačního stárnutí byla stanovena s ohledem na mezní termín odevzdání diplomové práce na 1032 hodin. Tento počet odpovídal přesně čtyřiceti čtyřem dnům stárnutí. Časový harmonogram stárnutí a jednotlivé dny, kdy byly vzorky vyjímány z horkovzdušných pecí (sušek) jsou znázorněny v Tab. 5. Jednotlivé dny byly naplánovány s ohledem na víkendy, státní svátky a jiná omezení přístupu do fakulty.

Tab. 5: Časový harmonogram termo-oxidačního stárnutí

Stárnutí	Datum vyjmutí	Počet hodin
0.	3.4.	0
1.	10.4.	168
2.	18.4.	360
3.	26.4.	552
4.	6.5.	792
5.	16.5.	1032

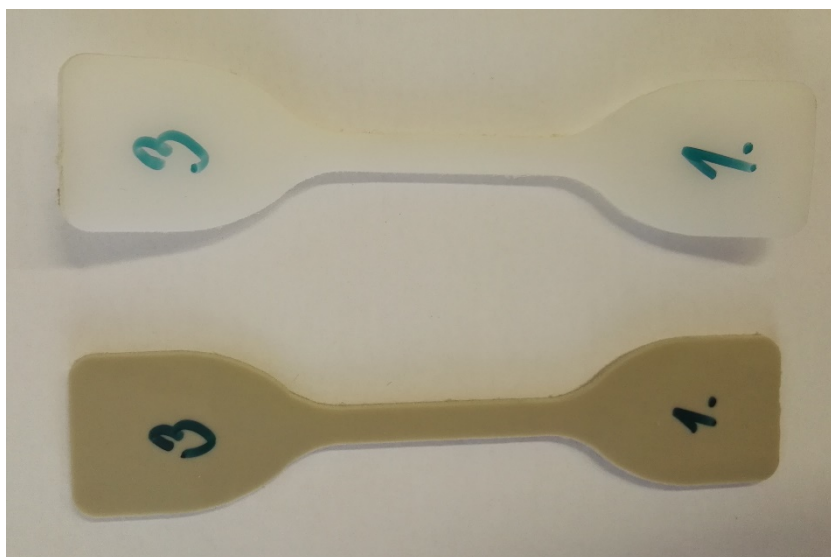
6.2.2 Proces termo-oxidačního stárnutí

Termo-oxidační stárnutí probíhalo v laboratorních suškách značky Heraeus. Nejprve bylo zapotřebí naplánovat teploty, při kterých bude termo-oxidační stárnutí probíhat. Tyto teploty byly odvozeny s ohledem na kalorimetrické křivky obou materiálů, které byly vyhodnoceny pomocí metody DSC a na praktické zkušenosti z měření, na pracovišti dříve prováděných u podobných materiálů. Pro ataktický polypropylen byla teplota nastavená na 160 °C, v případě vysokohustotního polyethylenu to byla teplota 110 °C.

Vzorky byly ukládány do laboratorních sušek na předem připravené nepřilnavé teflonové fólie. Tyto laboratorní sušky byly vybaveny automatickou cirkulací vzduchu a teplotní stárnutí v nich probíhalo podle normy ČSN EN 60811-401. Sušky byly nastaveny na teploty, které jsou zmíněny v předchozím odstavci. Zkušební vzorky byly pokládány vedle sebe s určitou mezerou tak, aby nedošlo k jejich případnému spojení během termo-oxidačního stárnutí. Při každém jednotlivém naplánovaném stupni stárnutí byly vzorky ze sušek vyjímány v co nejkratším časovém intervalu, aby nedocházelo k velkým výkyvům teplot v suškách. Po vyjmutí byly vždy ponechány v prostředí chráněném před přímým sluncem a po zchladnutí na pokojovou teplotu byly podrobeny mechanické zkoušce tahem.

6.2.3 Vyšetření mechanických vlastností tahovou zkouškou

Vyšetření mechanických vlastností probíhalo podle normy ČSN EN 60811-1-1, která uvádí podrobné postupy mechanické zkoušky jednoosým tahem pro nekovové materiály. Zkušební vzorky byly podrobeny této zkoušce vždy po zchladnutí na pokojovou teplotu a řádném označení, tak aby se předešlo vlastním chybám v měření. Vzorky byly označovány z každé strany čísly, tak jak je vyobrazeno na následujícím obrázku (příklad označení obou vzorků pro 3. stupeň stárnutí). Vzorky byly vždy označeny číslem stárnutí (číslo 3 značící třetí stárnutí) a následně z opačné strany číslem vzorku v tomto konkrétním stárnutí. Označení probíhalo vždy až po vyjmutí a zchladnutí vzorků.



Obr. 24: Příklad číselného značení vzorků

Pro účel této statické mechanické zkoušky tahem byl použit trhací přístroj LaborTech. Tento přístroj byl napojen na počítač a byl ovládán programem. Před samotným měřením bylo nejprve potřeba určit rozměry zúžené části každého vzorku z důvodu správného nastavení programu. Měřeny byly dva parametry. Tloušťka b a šířka a , oba tyto parametry byly měřeny digitálním mikrometrem na pěti různých místech zúžené oblasti a následně z nich byl vypočten aritmetický průměr. Měřené parametry a jejich průměrné hodnoty jsou zobrazeny v následujících tabulkách.

Tab. 6: Měření šířky zúžené části zkušebního vzorku

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 1 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1	2	3	4	5	
1.	6,090	6,110	6,120	6,080	6,160	6,112
2.	6,120	6,080	6,090	6,120	6,110	6,104
3.	6,120	6,100	6,090	6,110	6,140	6,112
4.	6,120	6,100	6,110	6,100	6,130	6,112
5.	6,130	6,140	6,120	6,130	6,110	6,126
6.	6,090	6,110	6,090	6,080	6,100	6,094
7.	6,090	6,100	6,090	6,110	6,100	6,098
8.	6,120	6,180	6,140	6,090	6,110	6,128

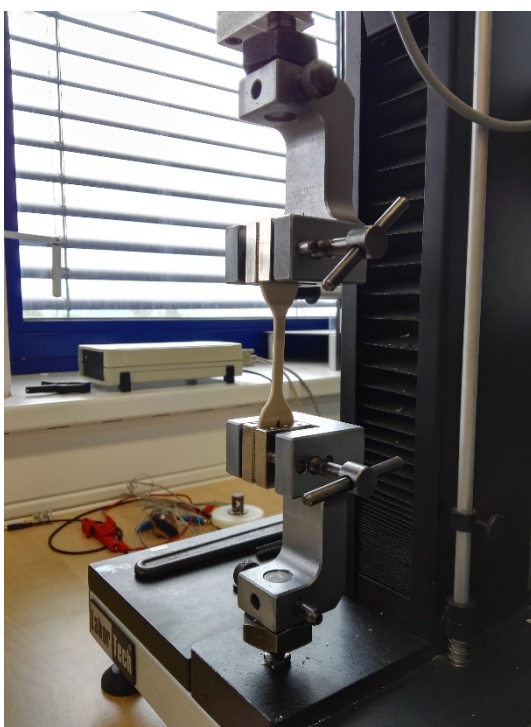
Tab. 7: Měření tloušťky zúžené části zkušebního vzorku

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 1 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr[mm]
1.	2,184	2,205	2,194	2,186	2,187	2,191
2.	2,212	2,215	2,219	2,198	2,203	2,209
3.	2,204	2,205	2,212	2,203	2,208	2,206
4.	2,191	2,190	2,201	2,187	2,193	2,192
5.	2,206	2,211	2,208	2,212	2,212	2,210
6.	2,214	2,218	2,209	2,216	2,208	2,213
7.	2,200	2,203	2,208	2,210	2,201	2,204
8.	2,180	2,202	2,206	2,198	2,204	2,198

Dalším postupem v měření bylo uchycení vzorku do dvou upínacích čelistí. Ukázka trhacího stroje LaborTech je na Obr. 25. Obr. 26 vyobrazuje uchycení zkušebního vzorku v upínacích čelistech stroje.



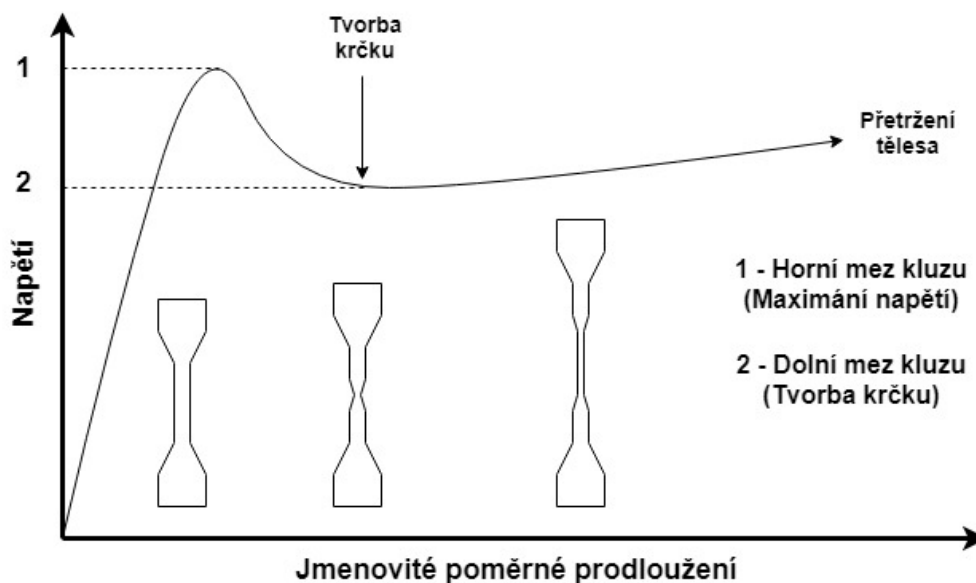
Obr. 25: Trhací stroj LaborTech



Obr. 26: Uchycení zkušebního vzorku

Následně byl nastaven parametr rychlost oddalujících se čelistí na $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Po nastavení všech parametrů byla spuštěna samotná zkouška. Názorný graf probíhající zkoušky lze vidět na následujícím obrázku. Je zde vyobrazeno jmenovité poměrné prodloužení ϵ_t v závislosti na zvyšujícím se napětí σ . Dále je na obrázku vyznačena horní mez kluzu, respektive maximální napětí v průběhu zkoušky. V tomto bodě začíná být

deformace nevratná a za tímto bodem dochází i při malém zvýšení napětí k velké, plastické deformaci. Vyznačena je také dolní mez kluzu, za kterou lze pozorovat tvorbu „krčku“ [5].



Obr. 27: Průběh mechanické zkoušky tahem semikrystalických termoplastů (překresleno z: [5])

Z mechanických vlastností byl vyšetřován vliv termo-oxidačního stárnutí na jmenovité poměrné prodloužení, na maximální napětí a na napětí při přetržení. Pro získání skutečných hodnot, bylo nutné tyto parametry vypočítat podle následujících vztahů, vycházejících z normy ČSN EN ISO 527-1. Pro získání jmenovitého poměrného prodloužení byl použit vztah upravený pro měření bez průtahoměru, který vypadá následovně [42]:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (2)$$

kde ε_t [%] představuje jmenovité poměrné prodloužení, ΔL_0 [mm] je vzdálenost upínacích čelistí na konci zkoušky. Tento rozměr byl generován programem, který byl součástí trhačického stroje. A L_0 [mm] je rozměr upínacích čelistí před zahájením zkoušky. Tato vzdálenost byla měřena posuvným měřítkem na začátku každého měření u jednotlivých vzorků.

Příklad výpočtu pro vzorek číslo jedna z 1. stárnutí:

$$L_0 = 74,15 \text{ mm}$$

$$\Delta L_0 = 27,545 \text{ mm}$$

$$\varepsilon_t = \frac{27,545}{74,15} \cdot 100 = 37,14 \% \quad (3)$$

Takto se postupovalo u všech ostatních vzorků. Vždy byla nejprve změřena počáteční délka mezi čelistmi, následně byly stanoveny parametry pro výpočet průřezu (tloušťka a šířka), které se zadávaly do programu. Poté byl upnut zkušební vzorek, spuštěna zkouška a po ukončení zkoušky odečteny všechny potřebné hodnoty. Pro každou skupinu vzorků u všech vyšetřovaných mechanických vlastností byla určena také směrodatná odchylka a variační koeficient.

Další určovanou mechanickou vlastností byla maximální síla σ_m [MPa], která byla vypočítána pro každé měření z následujícího vztahu [42]:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S}, \quad (4)$$

kde σ_m [MPa] představuje maximální napětí, které odpovídá maximální naměřené síle v průběhu zkoušky, F_m [N] je maximální síla a S [mm²] je průřez.

Příklad výpočtu pro vzorek číslo jedna z 1. stárnutí:

$$\sigma_m = \frac{342,61}{13,39 \cdot 10^{-6}} = 25,582 \text{ MPa} \quad (5)$$

Poslední vyšetřovanou vlastností byla síla při přetržení [42]:

$$\sigma_b = \frac{F_b}{S}, \quad (6)$$

kde σ_b [MPa] představuje napětí při přetržení zkušební vzorku, F_b [N] je síla při přetržení a S [mm²] je průřez.

Příklad výpočtu pro vzorek číslo jedna z 1. stárnutí:

$$\sigma_b = \frac{111,24}{13,39 \cdot 10^{-6}} = 8,306 \text{ MPa} \quad (7)$$

Jednotlivé síly (maximální a při přetržení), potřebné k vypočtení obou typů napětí, byly vycísleny z programu vždy po ukončení každého jednotlivého měření.

6.2.4 Základní statická analýza naměřených dat

Součástí vyhodnocení je také výpočet základních statistických ukazatelů. Mezi takové ukazatele řešené v této práci se řadí výpočet aritmetických průměrů pro každou ze sledovaných veličin, směrodatná odchylka a variační koeficient.

Aritmetický průměr byl počítán podle vztahu:

$$x_{stř} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}, \quad (8)$$

kde $x_{stř}$ je průměrná hodnota, x_1, x_2, x_3, x_n jsou jednotlivé naměřené hodnoty a n je četnost měření.

Směrodatná odchylka se poté počítala podle následujícího vztahu [49]:

$$\text{směrodatná odchylka} = \sqrt{\frac{\sum(x - x_{stř})^2}{n}}, \quad (9)$$

kde $x_{stř}$ je průměrná hodnota, x je rozptyl a n je četnost měření.

Následně se vypočítal variační koeficient ze vztahu [50]:

$$\text{variační koeficient} = \frac{\text{směrodatná odchylka}}{\text{průměrná hodnota}}, \quad (10)$$

variační koeficient je udáván v procentech.

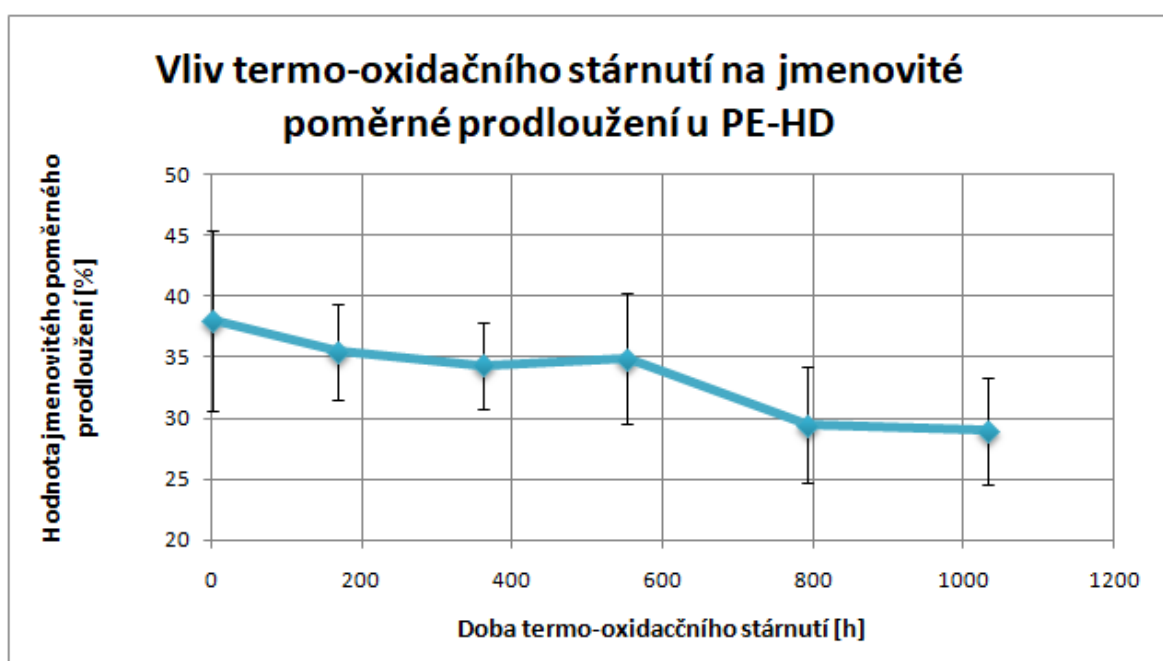
6.2.5 Zhodnocení vlivu termo-oxidačního stárnutí

Vliv termo-oxidačního stárnutí na mechanické vlastnosti je patrný z jednotlivých obrázků uvedených v následujících dvou podkapitolách, kde je shrnut vliv termo-oxidačního stárnutí na vybrané typy polymerů.

Polyethylen (PE-HD)

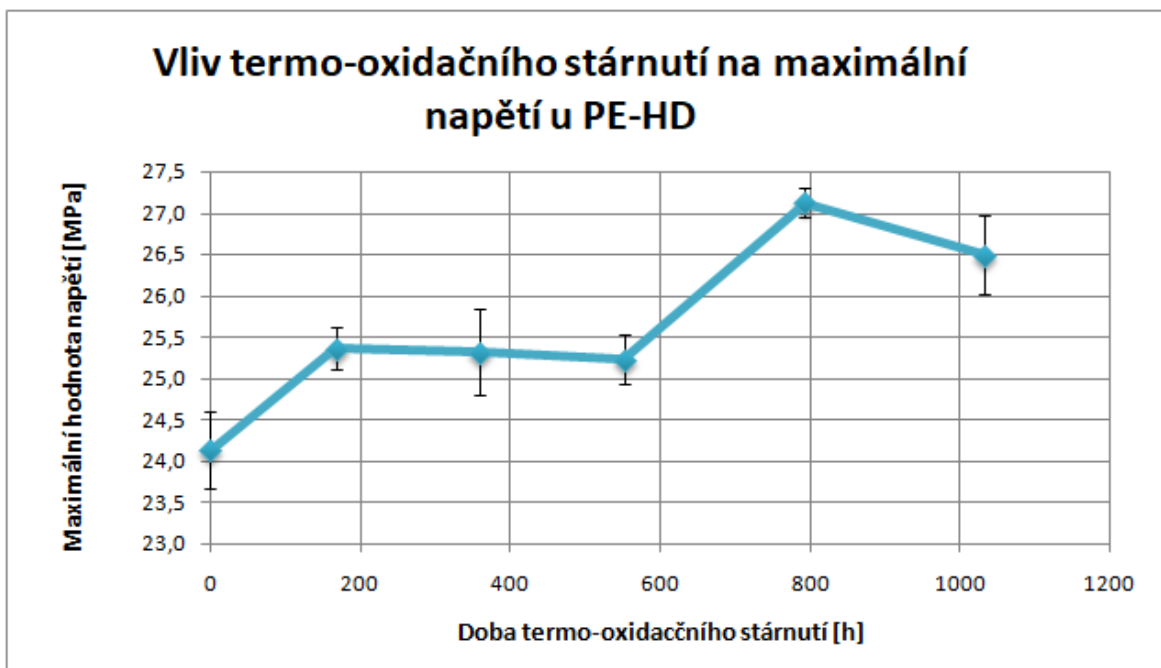
Prvním zkoumaným materiálem byl vysokohustotní polyethylen PE-HD. Mechanické veličiny, které byly sledovány v průběhu termo-oxidačního stárnutí, jsou blíže popsány v předchozích odstavcích. Veškeré průběžné naměřené a vypočtené hodnoty všech zkoumaných veličin jsou v příloze této práce (Tab. P. 1, Tab. P. 3, Tab. P. 5 na stranách 73 a 74).

První sledovanou veličinou je jmenovité poměrné prodloužení. Změna tohoto prodloužení vlivem termo-oxidačního stárnutí je vyobrazena na Obr. 28. Z grafu je patrný celkový klesající trend prodloužení. V teoretické části, v kapitole 4.2 a následně v 4.4 je vysvětlena degradace u polymerů, která zpravidla probíhá dvěma způsoby. V tomto případě můžeme vidět, že materiál se v průběhu termo-oxidačního stárnutí stával méně tažným. Z toho vyplývá, že termo-oxidační reakce se u vysokohustotního polyethylenu začaly projevovat růstem molární hmotnosti. Tento fakt má velký dopad na mechanické vlastnosti, kdy značně vzrůstá pevnost a také modul pružnosti. Materiál se stává pevnějším, ale také křehčím, z tohoto důvodu klesá i jeho poměrné jmenovité prodloužení, jak lze dobře vidět na následujícím obrázku.

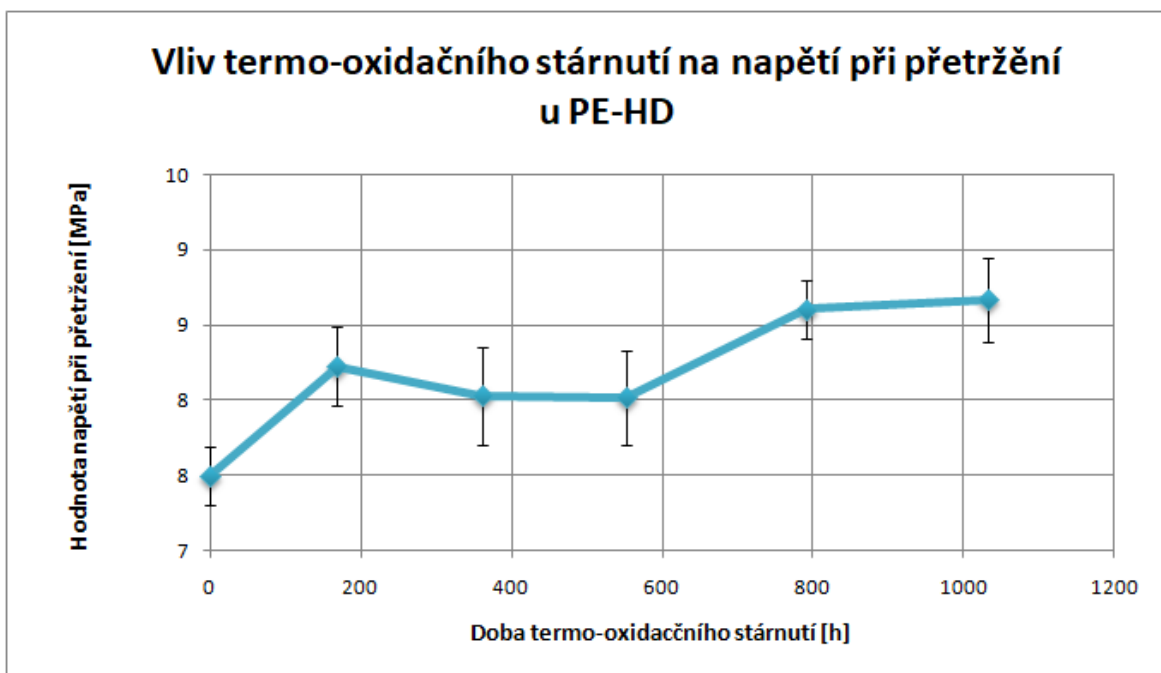


Obr. 28: Průběžné měřené jmenovité poměrné prodloužení během termo-oxidačního stárnutí polyethylenu

Zvyšující se pevnost je dobře patrná i z dalších obrázků (Obr. 29 a Obr. 30), kde lze vidět maximální napětí a napětí při přetržení zkušební vzorku, která mají v obou případech rostoucí trend. Těmito poznatky se potvrdila teorie, že vysokohustotní polyethylen v prvních fázích stárnutí degraduje síťováním, tj. růstem jeho molární hmotnosti.



Obr. 29: Průběžné naměřené maximální napětí během termo-oxidačního stárnutí polyethylenu

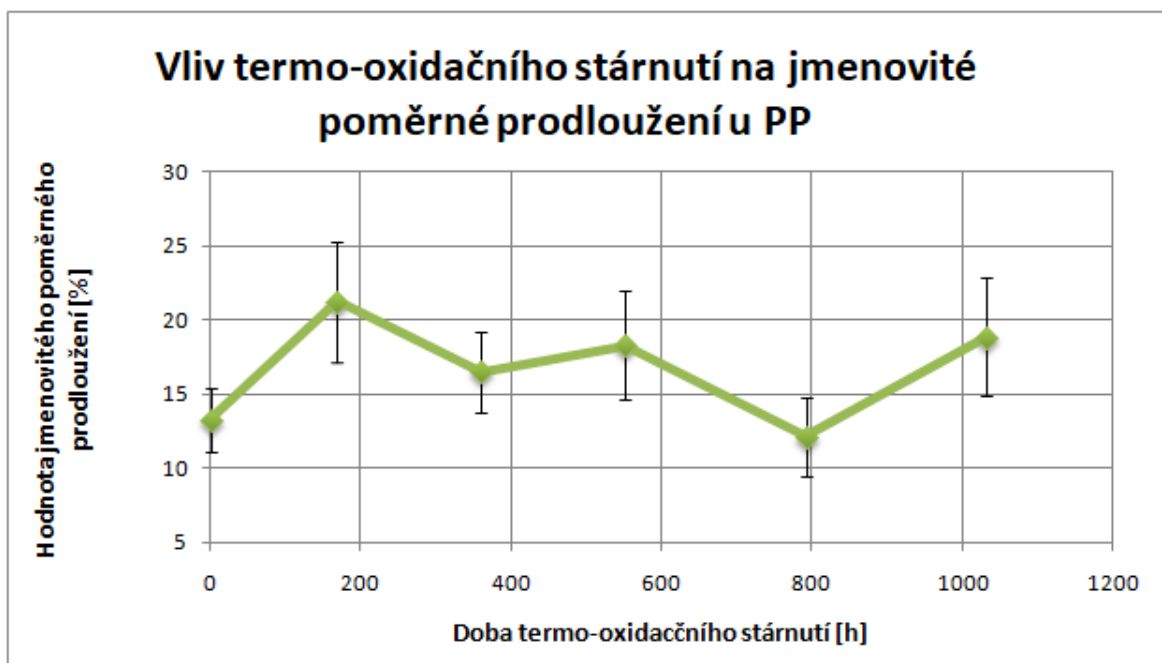


Obr. 30: Průběžné naměřené napětí při přetržení během termo-oxidačního stárnutí polyethylenu

Polypropylen (PP)

Druhým materiálem, u kterého byly zkoumány mechanické vlastnosti během termo-oxidačního stárnutí, byl ataktický polypropylen PP. Veškeré průběžné naměřené a vypočtené hodnoty během stárnutí jsou v příloze této práce (Tab. P. 2, Tab. P. 4, Tab. P. 6 na stranách 73 a 74).

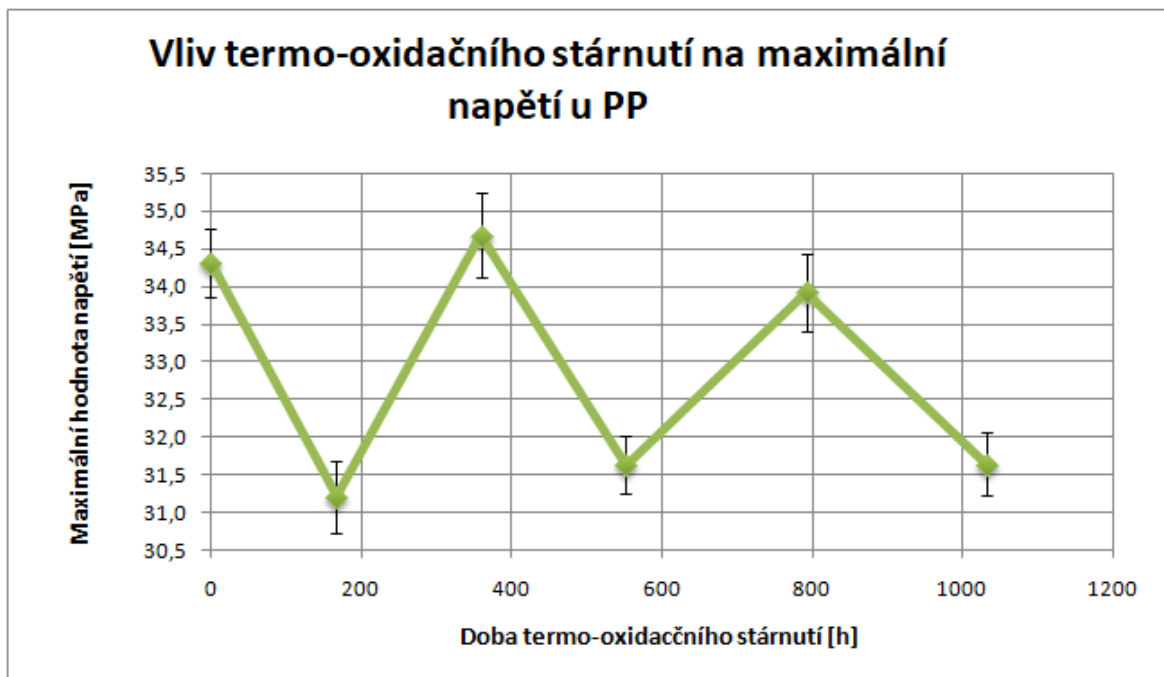
Sledované mechanické vlastnosti byly stejné jako v předchozím případě. První obrázek znázorňuje vliv termo-oxidačního stárnutí na jmenovité poměrné prodloužení. Předpokladem z teoretické části byly v tomto případě degradace sítě a štěpení makromolekulárního řetězce polypropyleny na kratší části. Následně by se měla snižovat jeho molární hmotnost. Probíhala by tedy degradace opačného charakteru než u polyethylenu, jak je vysvětleno v kapitolách 4.2 a 4.5. Snižováním molární hmotnosti, by zákonitě mělo docházet k poklesu mechanických vlastností. Tím by se měla snižovat pevnost a z toho důvodu by mělo dojít ke zvýšení tažnosti materiálu. Z grafu se ovšem tyto předpoklady nepotvrdily. Důvodem byl s nejvyšší pravděpodobností nízký počet hodin, při kterých byl materiál termo-oxidačně stárnut.



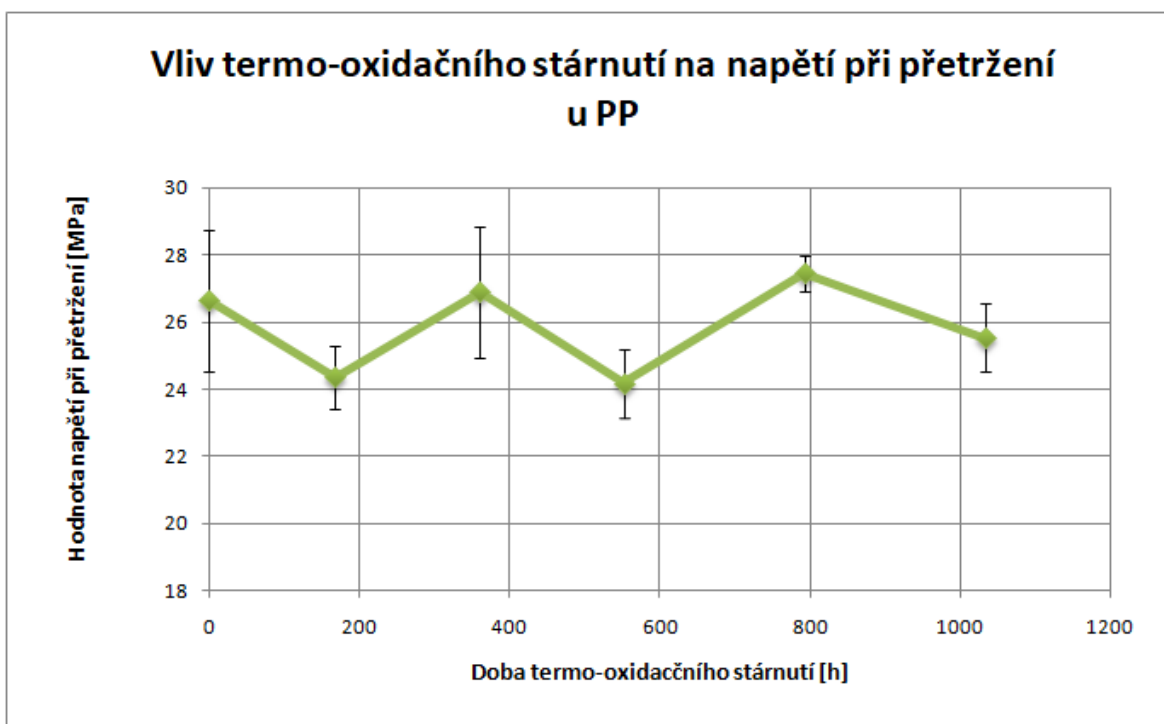
Obr. 31: Průběžné měřené jmenovité poměrné prodloužení během termo-oxidačního stárnutí polypropyleny

Stejně výsledky vykazují i další dva obrázky znázorňující vliv termo-oxidačního stárnutí na maximální sílu a na sílu při přetržení zkušební vzorku (Obr. 32 a Obr. 33). Z těchto obrázků je patrné, že pevnost materiálu ani po maximální době termo-oxidačního stárnutí (v tomto případě 1032 hodin) výrazně neklesla. Z toho vyplývá, že ani maximální

počet hodin stárnutí při nastavené teplotě neměl na mechanické vlastnosti polymeru významný vliv.



Obr. 32: Průběžné naměřené maximální napětí během termo-oxidacčního stárnutí polypropylenu



Obr. 33: Průběžné naměřené napětí při přetržení během termo-oxidacčního stárnutí polypropylenu

Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce bylo zkoumání vlivu termo-oxidačního stárnutí na mechanické vlastnosti termoplastů. Termo-oxidační stárnutí bylo nejprve teoreticky rozebráno v první polovině této práce. Následně byl proveden experiment, pro který byly vybrány dva druhy běžných komerčně vyráběných termoplastů.

Vybrané zkušební materiály byly nejprve měřeny metodou diferenční skenovací kalorimetrie. Na základě tohoto měření byly zjištěny významné teploty, při kterých v polymeru dochází ke strukturálním změnám. Tyto poznatky byly důležité z hlediska určení správných teplot, při kterých bude probíhat termo-oxidační stárnutí. Teploty stárnutí byly z předcházejících měření určeny na 160 °C pro polypropylen a 110 °C pro vysokohustotní polyethylen. Následně byla u zkušebních vzorků ověřena jejich chemická struktura pomocí metody infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

Pro úspěšné zvládnutí experimentu bylo potřeba určit také časový harmonogram. Časový harmonogram musel být zhotoven tak, aby nevznikl problém s přístupem do laboratoří. Ovlivňujícími faktory byla pracovní doba zaměstnanců, státní svátky a víkendy, kdy je přístup do školy pro studenty, zvláště do laboratoří značně omezen. Po úspěšném naplánování harmonogramu byly již připravené vzorky vloženy do laboratorních sušek a následně vyndávány v předem naplánovaných dnech. Vzorky byly po vyjmutí ze sušek vždy ochlazeny na pokojovou teplotu, řádně označeny a podrobeny mechanické zkoušce jednoosým tahem. Z naměřených a vypočtených hodnot byly zhotoveny grafy, ze kterých je patrné jakou měrou ovlivňuje termo-oxidační stárnutí mechanické vlastnosti termoplastů.

Experiment provedený v této práci uvedl v souvislost teoretickou část, respektive předpoklady, jak termoplasty stárnou vlivem termo-oxidační degradace a následná praktická měření na vybraných vzorcích. Provedené zhodnocení vlivu termo-oxidačního stárnutí na jejich vlastnosti nastínilo změny probíhající v jejich struktuře a také změny jejich vlastností. Termoplasty jsou v elektrotechnice využívány v mnoha aplikacích, tato práce je tak velkým přínosem zejména v prostředích se zvýšenou teplotou. Dosažené výsledky jasně ukazují, že termo-oxidační stárnutí je významným degradačním faktorem, se kterým je nutné u termoplastů počítat.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] Ducháček, V., *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005.
- [2] Mleziva, J., Šňupárek, J., *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti, použití*. Brno: Nakladatelství Sobotáles, 2006.
- [3] “Guidance for monomers and polymers,” *European Chemicals Agency*, 2012. [Online]. Available: https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/polymers_en.pdf.
- [4] Goyal, S., “List of some common man-made Polymers and their Uses,” 2016. [Online]. Available: <https://www.jagranjosh.com/general-knowledge/list-of-some-common-manmade-polymers-and-their-uses-1482487493-1>.
- [5] Běhálek, L., *Polymery*. publi.cz, 2016.
- [6] Duchek, H., Šmídová, P., *Chemie*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2007.
- [7] Skálová, V., Koutský, J., Motyčka, J., *Nauka o materiálech*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2010.
- [8] Ptáček, L., *Nauka o materiálech I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001.
- [9] Břížd'ala, J., “Syntetické makromolekulární látky.” [Online]. Available: http://e-chembook.eu/synteticke-makromolekularni-latky#Vznik_polymeru.
- [10] Prokopová, I., *Makromolekulární chemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2007.
- [11] Stoklasa, K., “MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE I,” 2005. [Online]. Available: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/939/mod_resource/content/2/Skripta_MMCH_I.pdf.
- [12] Sova, M., Krebs, J., *Termoplasty v praxi*. Praha, 2001.
- [13] Kaplanová, M., *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009.
- [14] E. A. Campo, *Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards*. Norwich, NY: William Andrew, 2008.
- [15] Linhart, I., “Jaké látky se uvolňují při spalování plastů?,” 2002. [Online]. Available: <https://ekolist.cz/cz/zelena-domacnost/dotazy-a-odpovedi/jake-latky-se-uvolnuji-pri-spalovani-plastu>.
- [16] J. G. Drobny, *Polymers for electricity and electronics*. Hoboken, New Jersey, 2012.
- [17] Moravec, J., “Izolování vodivých jader v kabelové technice,” 2016. [Online]. Available: <https://oenergetice.cz/technologie/elektroenergetika/izolovani-vodivych-jader-v-kabelove-technice/>.
- [18] Buchlovský, E., Houžvička, F. and Grešík, P., *Výroba kabelů a vodičů*. Praha:

- SNTL, 1986.
- [19] Pinkerová, M. and Polanský, R., “Nové trendy v materiálech používaných pro izolaci a opláštění kabelů,” 2012.
- [20] Mudruňková, A., *Elektrotechnické materiály I*. Praha, 2016.
- [21] Schenk, F., “Jak se dělá kabel,” *Elektro*, 2011.
- [22] G. W. Ehrenstein, *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009.
- [23] G. W. Ehrenstein, *Polymeric materials, Structure - properties - applications*. Cincinnati, Ohio, USA: Hanser Gardner Publications, Inc., 2000.
- [24] “3D-MID Technology.” [Online]. Available: <https://www.cicor.com/products-services/printed-circuit-boards/3d-mid/>.
- [25] Franke, J., *Three-Dimensional Molded Interconnect Devices (3D-MID)*. München, Germany: Carl Hanser Verlag, 2014.
- [26] Hess, T., “THREE-DIMENSIONAL MOLDED INTERCONNECT DEVICES,” 2017. [Online]. Available: <http://www.multipledim.com/news-en/3d-mid-in-position/>.
- [27] Doležal, B., *Odolnost plastů a pryží*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [28] Štěpek, J., Zelinger, J. and Kuta, A., *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989.
- [29] Mizera, A., “Studium teplotní odolnosti termoplastů,” UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2015.
- [30] Johlitz, M., Diercks, N., and Lion, A., “Thermo-oxidative ageing of elastomers: A modelling approach based on a finite strain theory,” *Int. J. Plast.*, vol. 63, pp. 138–151, 2014.
- [31] C. A. Wilkie and A. B. Morgan, *Fire retardancy of polymeric materials*, 2nd ed. Broken sound parkway NW, Suite 300: CRC press, 2010.
- [32] K. Grabmayer *et al.*, “Accelerated aging of polyethylene materials at high oxygen pressure characterized by photoluminescence spectroscopy and established aging characterization methods,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 109, pp. 40–49, 2014.
- [33] Beroun, S., “PZP-3pr.pdf,” 1997. [Online]. Available: www.kvm.tul.cz/studenti/old/PZP-3pr.pdf.
- [34] Celina, M., Gillen, K., T., and Assink, R., A., “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404, 2005.
- [35] Crompton, R., *Thermo-oxidative Degradation of Polymers*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: iSmithers, 2010.

- [36] Hugo, J., *Konstrukční plastické hmoty: Jejich využití ve strojírenství*. Praha, 1966.
- [37] Langlois, V., Audouin, L. and Verdu, J., “Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction,” in *Polymer Degradation and Stability*, 75013 Paris, France, 1993, pp. 399–409.
- [38] Vojtěch, D., *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha, 2010.
- [39] Jones, P., I., *Material science for electrical and electronic engineers*. University of Oxford, NY: Oxford University Press Inc., NY, 2001.
- [40] Stavinoha, Z., “Zkoušky vlastností technických materiálů,” 2011.
- [41] Ptáček, L., *Nauka o materiálu II*. Brno, 2002.
- [42] “ČSN EN ISO 527-1, Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy,” Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [43] Běhálek, L., “DSC jako nástroj pro ověřování kvality plastů,” 2015. [Online]. Available: <https://www.mmspektrum.com/clanek/dsc-jako-nastroj-pro-overovani-kvality-plastu.html>.
- [44] H. D. K. H. Bhadeshia, “Thermal analysis techniques,” 2002. [Online]. Available: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal1.pdf>.
- [45] “ČSN EN ISO 11357-1, Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 1: Základní principy,” Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [46] “Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).” [Online]. Available: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>.
- [47] Mentlík, V., *Diagnostika '05*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2005.
- [48] Kania, P., “Infračervená spektrometrie,” *VŠCHT Praha*. [Online]. Available: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>.
- [49] Lasák, P., “Směrodatná odchylka,” 2016. [Online]. Available: <https://office.lasakovi.com/excel/funkce-statisticke/SMODCH-STDEVP-smerodatna-odchylka-Excel/>.
- [50] “Charakteristiky variability.” [Online]. Available: <https://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn1/variabil.htm>.
- [51] Polanský, R., “Diferenční termická analýza a její využití v elektrotechnologické diagnostice,” pp. 1–9, 2008.

Přílohy

Tab. P. 1: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty jmenovitého poměrného prodloužení, směrodatné odchylky a variačního koeficientu PE-HD pro jednotlivé hodiny stárnutí

Jmenovité poměrné prodloužení ϵ_t [%] PE-HD			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota ϵ_t [%]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchylka [-]
0	37,983	19,602	7,445
168	35,433	10,995	3,896
360	34,320	10,227	3,510
552	34,885	15,549	5,424
792	29,400	16,114	4,737
1032	28,928	15,284	4,421

Tab. P. 2: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty jmenovitého poměrného prodloužení, směrodatné odchylky a variačního koeficientu PP pro jednotlivé hodiny stárnutí

Jmenovité poměrné prodloužení ϵ_t [%] PP			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota ϵ_t [%]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchylka [-]
0	13,267	16,577	2,199
168	21,239	19,089	4,054
360	16,489	16,822	2,774
552	18,308	20,000	3,662
792	12,134	21,837	2,650
1032	18,833	21,213	3,995

Tab. P. 3: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty maximálního napětí, směrodatné odchylky a variačního koeficientu PE-HD pro jednotlivé hodiny stárnutí

Maximální napětí σ_m [MPa] PE-HD			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota σ_m [MPa]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchylka [-]
0	24,128	1,916	0,462
168	25,363	0,992	0,252
360	25,316	2,039	0,516
552	25,231	1,210	0,305
792	27,123	0,648	0,176
1032	26,495	1,816	0,481

Tab. P. 4: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty maximálního napětí, směrodatné odchytky a variačního koeficientu PP pro jednotlivé hodiny stárnutí

Maximální napětí σ_m [MPa] PP			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota σ_m [MPa]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchytka [-]
0	34,320	1,329	0,456
168	31,214	1,517	0,473
360	34,684	1,634	0,567
552	31,638	1,191	0,377
792	33,922	1,515	0,514
1032	31,649	1,326	0,420

Tab. P. 5: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty napětí při přetržení, směrodatné odchytky a variačního koeficientu PE-HD pro jednotlivé hodiny stárnutí

Napětí při přetržení σ_b [MPa] PE-HD			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota σ_b [MPa]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchytka [-]
0	7,498	2,634	0,197
168	8,224	3,207	0,264
360	8,031	4,050	0,325
552	8,019	3,912	0,314
792	8,605	2,272	0,196
1032	8,666	3,173	0,275

Tab. P. 6: Průběžné naměřené a vypočtené hodnoty napětí při přetržení, směrodatné odchytky a variačního koeficientu PP pro jednotlivé hodiny stárnutí

Napětí při přetržení σ_b [MPa] PP			
Stárnutí v hodinách [h]	Průměrná hodnota σ_b [MPa]	Variační koeficient [%]	Směrodatná odchytka [-]
0	26,651	7,878	2,100
168	24,349	3,775	0,919
360	26,899	7,259	1,953
552	24,178	4,203	1,016
792	27,453	1,975	0,542
1032	25,532	3,945	1,007

Tab. P. 7: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku pro dodaný stav PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD – Dodaný stav - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	6,120	6,130	6,120	6,140	
2.	6,050	6,040	6,110	6,090	6,060	6,070
3.	6,060	6,070	6,110	6,090	6,090	6,084
4.	6,140	6,150	6,160	6,130	6,130	6,142
5.	6,040	6,070	6,090	6,060	6,080	6,068
6.	6,090	6,110	6,140	6,100	6,070	6,102
7.	6,140	6,140	6,140	6,150	6,160	6,146
8.	6,100	6,120	6,110	6,130	6,080	6,108

Tab. P. 8: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu pro dodaný stav PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Dodaný stav - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,183	2,175	2,183	2,174		
2.	2,177	2,198	2,179	2,177	2,186	2,183	13,253
3.	2,179	2,186	2,179	2,176	2,182	2,180	13,266
4.	2,168	2,170	2,168	2,177	2,167	2,170	13,328
5.	2,175	2,181	2,170	2,179	2,170	2,175	13,198
6.	2,169	2,160	2,160	2,154	2,161	2,161	13,185
7.	2,177	2,172	2,173	2,168	2,169	2,172	13,348
8.	2,163	2,169	2,173	2,165	2,162	2,166	13,232

Tab. P. 9: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku - 2. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 2 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	6,080	6,040	6,030	6,010	
2.	6,030	6,060	6,060	6,050	6,020	6,044
3.	5,990	6,030	6,010	6,010	6,000	6,008
4.	5,990	6,000	6,010	6,000	5,990	5,998
5.	6,040	6,040	6,070	6,030	6,040	6,044
6.	5,990	6,010	6,010	5,980	6,000	5,998
7.	6,030	6,050	6,040	6,070	6,030	6,044
8.	5,980	6,020	6,030	6,010	5,990	6,006

Tab. P. 10: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu - 2. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 2 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,200	2,210	2,180	2,202		
2.	2,210	2,220	2,210	2,220	2,219	2,216	13,392
3.	2,240	2,230	2,220	2,220	2,240	2,230	13,398
4.	2,220	2,230	2,210	2,220	2,230	2,222	13,328
5.	2,200	2,190	2,200	2,210	2,190	2,198	13,285
6.	2,210	2,210	2,220	2,230	2,210	2,216	13,292
7.	2,190	2,190	2,200	2,210	2,190	2,196	13,273
8.	2,220	2,220	2,230	2,220	2,230	2,224	13,357

Tab. P. 11: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 3. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 3 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	6,000	6,020	6,020	6,010	
2.	6,030	6,040	6,060	6,010	6,010	6,030
3.	5,980	6,010	6,000	6,010	6,030	6,006
4.	6,030	6,030	6,060	6,010	6,030	6,032
5.	6,040	6,060	6,070	6,060	6,040	6,054
6.	6,000	6,020	6,030	6,040	6,030	6,024
7.	5,970	5,990	5,970	6,000	6,010	5,988
8.	6,060	6,090	6,030	6,100	6,050	6,066

Tab. P. 12: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 3. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 3 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,215	2,222	2,224	2,198		
2.	2,217	2,214	2,216	2,218	2,198	2,213	13,342
3.	2,200	2,214	2,203	2,204	2,201	2,204	13,240
4.	2,207	2,210	2,211	2,210	2,201	2,208	13,317
5.	2,223	2,224	2,226	2,300	2,225	2,240	13,559
6.	2,228	2,229	2,239	2,231	2,221	2,230	13,431
7.	2,228	2,219	2,198	2,231	2,234	2,222	13,305
8.	2,221	2,219	2,218	2,208	2,227	2,219	13,458

Tab. P. 13: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 4. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 4 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	6,000	6,020	6,030	6,010	
2.	6,030	6,010	5,990	6,000	5,980	6,002
3.	6,000	6,010	6,000	6,030	6,020	6,012
4.	5,970	5,990	6,010	5,990	6,010	5,994
5.	5,970	5,990	5,990	5,980	6,010	5,988
6.	5,990	6,010	6,000	6,000	6,010	6,002
7.	5,980	6,000	5,980	5,990	6,010	5,992
8.	6,050	6,070	6,070	6,030	6,050	6,054

Tab. P. 14: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 4. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 4 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,208	2,213	2,218	2,209		
2.	2,211	2,222	2,209	2,213	2,219	2,215	13,293
3.	2,207	2,209	2,211	2,221	2,220	2,214	13,308
4.	2,207	2,199	2,197	2,209	2,208	2,204	13,211
5.	2,200	2,197	2,200	2,203	2,209	2,202	13,184
6.	2,218	2,221	2,228	2,218	2,211	2,219	13,320
7.	2,214	2,221	2,205	2,209	2,206	2,211	13,248
8.	2,220	2,207	2,209	2,215	2,209	2,212	13,391

Tab. P. 15: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 5. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 5 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	5,940	5,980	6,000	5,990	
2.	6,030	6,020	6,010	5,990	6,020	6,014
3.	6,030	6,080	6,080	6,040	6,050	6,056
4.	6,000	6,010	6,030	6,030	5,980	6,010
5.	6,070	6,070	6,070	6,060	6,030	6,060
6.	6,100	6,070	6,080	6,050	6,000	6,060
7.	5,990	6,000	5,980	6,030	6,010	6,002
8.	6,000	6,060	6,030	6,020	6,010	6,024

Tab. P. 16: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 5. stárnutí PE-HD

Číslo vzorku	PE-HD - Stárnutí č. 5 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,194	2,196	2,194	2,198		
2.	2,196	2,189	2,200	2,197	2,194	2,195	13,202
3.	2,203	2,192	2,203	2,195	2,194	2,197	13,307
4.	2,208	2,189	2,186	2,199	2,196	2,196	13,196
5.	2,194	2,205	2,198	2,203	2,202	2,200	13,334
6.	2,207	2,205	2,205	2,187	2,201	2,201	13,338
7.	2,190	2,200	2,190	2,192	2,199	2,194	13,170
8.	2,218	2,203	2,207	2,205	2,199	2,206	13,291

Tab. P. 17: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku pro dodaný stav PP

Číslo vzorku	PP - Dodaný stav - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
	1.	6,160	6,150	6,200	6,190	
2.	6,200	6,210	6,180	6,230	6,200	6,204
3.	6,120	6,130	6,120	6,130	6,150	6,130
4.	6,160	6,150	6,180	6,160	6,170	6,164
5.	6,150	6,150	6,180	6,170	6,140	6,158
6.	6,110	6,140	6,160	6,140	6,170	6,144
7.	6,180	6,160	6,140	6,170	6,140	6,158
8.	6,220	6,230	6,230	6,190	6,200	6,214

Tab. P. 18: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu pro dodaný stav PP

Číslo vzorku	PP - Dodaný stav - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
	1.	2,029	2,012	2,014	2,011		
2.	2,017	2,015	2,015	2,019	2,017	2,017	12,511
3.	2,025	2,031	2,013	2,015	2,022	2,021	12,390
4.	2,019	2,024	2,020	2,021	2,016	2,020	12,451
5.	2,014	2,024	2,032	2,029	2,022	2,024	12,465
6.	2,031	2,029	2,014	2,008	2,009	2,018	12,400
7.	2,010	2,013	2,016	2,014	2,019	2,014	12,405
8.	2,018	2,019	2,023	2,024	2,018	2,020	12,555

Tab. P. 19: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 1. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 1 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
1.	6,160	6,110	6,120	6,120	6,150	6,132
2.	6,200	6,160	6,180	6,210	6,140	6,178
3.	6,120	6,100	6,130	6,120	6,100	6,114
4.	6,160	6,200	6,200	6,180	6,170	6,182
5.	6,090	6,100	6,120	6,140	6,100	6,110
6.	6,070	6,100	6,120	6,150	6,110	6,110
7.	6,080	6,170	6,140	6,100	6,120	6,122
8.	6,150	6,210	6,240	6,180	6,190	6,194

Tab. P. 20: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 1. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 1 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
1.	2,027	2,024	2,027	2,026	2,023	2,025	12,420
2.	2,031	2,040	2,026	2,026	2,027	2,030	12,541
3.	2,051	2,026	2,020	2,024	2,022	2,029	12,403
4.	2,035	2,048	2,033	2,030	2,031	2,035	12,583
5.	2,051	2,043	2,051	2,041	2,050	2,047	12,508
6.	2,020	2,025	2,018	2,016	2,028	2,021	12,351
7.	2,025	2,022	2,022	2,023	2,024	2,023	12,386
8.	2,026	2,027	2,029	2,029	2,029	2,028	12,561

Tab. P. 21: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 2. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 2 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
1.	6,110	6,180	6,120	6,110	6,150	6,134
2.	6,100	6,090	6,110	6,090	6,120	6,102
3.	6,100	6,110	6,120	6,100	6,110	6,108
4.	6,140	6,170	6,100	6,120	6,130	6,132
5.	6,120	6,140	6,120	6,140	6,090	6,122
6.	6,140	6,160	6,160	6,130	6,140	6,146
7.	6,150	6,130	6,080	6,090	6,110	6,112
8.	6,110	6,180	6,120	6,100	6,160	6,134

Tab. P. 22: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 2. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 2 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
1.	2,031	2,053	2,032	2,034	2,041	2,038	12,502
2.	2,035	2,041	2,063	2,041	2,033	2,043	12,464
3.	2,035	2,030	2,041	2,039	2,034	2,036	12,435
4.	2,032	2,035	2,028	2,038	2,028	2,032	12,461
5.	2,033	2,041	2,044	2,035	2,046	2,040	12,488
6.	2,027	2,044	2,056	2,033	2,035	2,039	12,532
7.	2,034	2,035	2,048	2,054	2,063	2,047	12,510
8.	2,026	2,041	2,056	2,023	2,028	2,035	12,481

Tab. P. 23: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 3. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 3 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
1.	6,140	6,120	6,120	6,100	6,100	6,116
2.	6,100	6,120	6,110	6,100	6,120	6,110
3.	6,050	6,100	6,080	6,120	6,090	6,088
4.	6,070	6,080	6,110	6,100	6,070	6,086
5.	6,080	6,120	6,130	6,100	6,080	6,102
6.	6,080	6,090	6,120	6,070	6,090	6,090
7.	6,160	6,150	6,130	6,160	6,160	6,152
8.	6,090	6,060	6,090	6,110	6,100	6,090

Tab. P. 24: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 3. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 3 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
1.	2,061	2,061	2,047	2,033	2,042	2,049	12,530
2.	2,031	2,055	2,032	2,031	2,066	2,043	12,483
3.	2,030	2,028	2,027	2,030	2,025	2,028	12,346
4.	2,027	2,027	2,051	2,026	2,026	2,031	12,363
5.	2,041	2,052	2,027	2,033	2,023	2,035	12,419
6.	2,021	2,020	2,038	2,044	2,044	2,033	12,383
7.	2,031	2,035	2,036	2,039	2,037	2,036	12,523
8.	2,036	2,069	2,046	2,055	2,040	2,049	12,480

Tab. P. 25: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 4. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 4 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
1.	6,150	6,120	6,100	6,110	6,110	6,118
2.	6,120	6,130	6,110	6,120	6,110	6,118
3.	6,080	6,090	6,090	6,090	6,110	6,092
4.	6,140	6,140	6,150	6,120	6,130	6,136
5.	6,090	6,120	6,110	6,120	6,100	6,108
6.	6,090	6,100	6,100	6,090	6,080	6,092
7.	6,080	6,140	6,120	6,090	6,090	6,104
8.	6,010	6,110	6,100	6,100	6,130	6,090

Tab. P. 26: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 4. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 4 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
1.	2,044	2,019	2,026	2,033	2,031	2,031	12,423
2.	2,028	2,016	2,016	2,022	2,031	2,023	12,374
3.	2,044	2,030	2,016	2,014	2,030	2,027	12,347
4.	2,026	2,033	2,022	2,025	2,019	2,025	12,425
5.	2,038	2,034	2,024	2,031	2,022	2,030	12,398
6.	2,038	2,037	2,026	2,022	2,031	2,031	12,372
7.	2,018	2,012	2,022	2,023	2,030	2,021	12,336
8.	2,021	2,036	2,022	2,023	2,019	2,024	12,327

Tab. P. 27: Měření šířky zúžené části zkušební vzorku – 5. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 5 - Šířka b [mm]					Aritmetický průměr [mm]
1.	6,100	6,100	6,080	6,070	6,110	6,092
2.	6,070	6,090	6,090	6,090	6,080	6,084
3.	6,120	6,130	6,100	6,080	6,100	6,106
4.	6,100	6,090	6,100	6,110	6,080	6,096
5.	6,140	6,120	6,140	6,140	6,090	6,126
6.	6,130	6,120	6,100	6,130	6,090	6,114
7.	6,070	6,070	6,090	6,060	6,110	6,080
8.	6,110	6,140	6,150	6,120	6,110	6,126

Tab. P. 28: Měření tloušťky zúžené části zkušební vzorku a výpočet průřezu – 5. stárnutí PP

Číslo vzorku	PP - Stárnutí č. 5 - Tloušťka a [mm]					Aritmetický průměr [mm]	Průřez [mm ²]
1.	2,023	2,025	2,014	2,035	2,037	2,027	12,347
2.	2,028	2,047	2,019	2,030	2,029	2,031	12,354
3.	2,033	2,019	2,019	2,019	2,022	2,022	12,349
4.	2,039	2,017	2,018	2,039	2,033	2,029	12,370
5.	2,013	2,030	2,190	2,021	2,035	2,058	12,606
6.	2,018	2,035	2,034	2,022	2,030	2,028	12,398
7.	2,010	2,027	2,019	2,033	2,019	2,022	12,291
8.	2,017	2,016	2,017	2,032	2,031	2,023	12,390

Tab. P. 29: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PE-HD pro dodaný stav (vlevo) a pro 1. stárnutí

	F _m [N]	F _b [N]		F _m [N]	F _b [N]
1.	325,860	100,790	1.	342,610	111,240
2.	324,620	104,330	2.	343,610	108,490
3.	307,670	94,070	3.	339,080	107,580
4.	327,820	100,020	4.	343,100	112,400
5.	323,930	99,500	5.	346,020	113,660
6.	312,180	98,580	6.	344,090	117,700
7.	320,240	99,670	7.	337,730	108,700
8.	319,020	98,950	8.	335,310	105,960

Tab. P. 30: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PE-HD pro 2. stárnutí (vlevo) a pro 3. stárnutí

	F _m [N]	F _b [N]		F _m [N]	F _b [N]
1.	320,240	99,670	1.	337,020	110,250
2.	335,470	102,300	2.	340,860	109,330
3.	340,170	109,150	3.	334,830	112,650
4.	339,560	107,790	4.	326,990	101,140
5.	346,630	110,600	5.	339,160	104,580
6.	338,350	109,940	6.	340,270	111,150
7.	337,200	103,290	7.	335,810	102,610
8.	340,700	113,310	8.	344,260	106,080

Tab. P. 31: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PE-HD pro 4. stárnutí (vlevo) a pro 5. stárnutí

	F_m[N]	F_b[N]		F_m[N]	F_b[N]
1.	359,79	111,82	1.	353,66	117,15
2.	359,38	110,63	2.	355,75	113,88
3.	356,78	116,54	3.	346,18	111,92
4.	359,74	114,91	4.	357,58	118,79
5.	357,26	115,96	5.	343,06	119,95
6.	360,34	117,12	6.	357,49	113,88
7.	363,52	115,55	7.	343,82	113,96
8.	365,1	111,67	8.	349,98	108,75

Tab. P. 32: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PP pro dodaný stav (vlevo) a pro 1. stárnutí

	F_m[N]	F_b[N]		F_m[N]	F_b[N]
1.	431,890	312,190	1.	401,210	319,490
2.	436,570	356,330	2.	386,280	310,060
3.	430,570	345,830	3.	387,120	309,420
4.	425,330	300,160	4.	394,260	309,290
5.	422,390	335,700	5.	385,690	288,270
6.	416,490	298,960	6.	388,090	283,760
7.	417,680	152,420	7.	384,510	309,670
8.	429,560	375,370	8.	386,430	298,900

Tab. P. 33: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PP pro 2. stárnutí (vlevo) a pro 3. stárnutí

	F_m[N]	F_b[N]		F_m[N]	F_b[N]
1.	448,460	371,820	1.	395,810	305,990
2.	434,540	360,920	2.	392,140	292,500
3.	436,540	342,100	3.	390,310	278,570
4.	426,580	309,120	4.	400,140	307,440
5.	430,060	303,400	5.	391,080	316,850
6.	425,000	307,730	6.	389,920	282,960
7.	433,740	345,700	7.	401,630	311,780
8.	429,090	345,670	8.	387,760	310,540

Tab. P. 34: Naměřené maximální síly a síly při přetržení PP pro 4. stárnutí (vlevo) a pro 5. stárnutí

	F_m[N]	F_b[N]		F_m[N]	F_b[N]
1.	422,74	343,02	1.	400,88	342,39
2.	412,87	330,51	2.	395,17	306,52
3.	418,54	337,69	3.	390,17	320,41
4.	431,37	341,34	4.	388,21	312,28
5.	418,24	329,56	5.	390,22	315,22
6.	429,22	345,9	6.	394,13	315,46
7.	409,86	341,05	7.	386,35	296,29
8.	415,65	348,81	8.	391,33	321,75

Tab. P. 35: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

Dodaný stav PE-HD			1. stárnutí PE-HD		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	24,422	7,554	1.	25,582	8,306
2.	24,494	7,872	2.	25,479	8,045
3.	23,193	7,091	3.	25,144	7,977
4.	24,596	7,504	4.	25,605	8,388
5.	24,544	7,539	5.	25,561	8,396
6.	23,677	7,477	6.	25,515	8,728
7.	23,992	7,467	7.	25,124	8,086
8.	24,109	7,478	8.	24,894	7,867
Aritmetický průměr	24,128	7,498	Aritmetický průměr	25,363	8,224
Směrodatná odchylka	0,462	0,197	Směrodatná odchylka	0,252	0,264
Variační koeficient [%]	1,916	2,634	Variační koeficient [%]	0,992	3,207

Tab. P. 36: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

2. stárnutí PE-HD			3. stárnutí PE-HD		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	24,149	7,516	1.	25,288	8,272
2.	25,049	7,639	2.	25,548	8,194
3.	25,390	8,147	3.	25,290	8,509
4.	25,478	8,088	4.	24,554	7,595
5.	26,092	8,325	5.	25,014	7,713
6.	25,456	8,271	6.	25,334	8,276
7.	25,406	7,782	7.	25,239	7,712
8.	25,507	8,483	8.	25,580	7,882
Aritmetický průměr	25,316	8,031	Aritmetický průměr	25,231	8,019
Směrodatná odchylka	0,516	0,325	Směrodatná odchylka	0,305	0,314
Variační koeficient [%]	2,039	4,050	Variační koeficient [%]	1,210	3,912

Tab. P. 37: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

Pro 4. stárnutí PE-HD			Pro 5. stárnutí PE-HD		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	27,060	8,410	1.	26,933	8,922
2.	27,035	8,322	2.	26,947	8,626
3.	26,809	8,757	3.	26,014	8,410
4.	27,231	8,698	4.	27,099	9,002
5.	27,097	8,795	5.	25,727	8,996
6.	27,053	8,793	6.	26,802	8,538
7.	27,439	8,722	7.	26,107	8,653
8.	27,264	8,339	8.	26,331	8,182
Aritmetický průměr	27,123	8,605	Aritmetický průměr	26,495	8,666
Směrodatná odchylka	0,176	0,196	Směrodatná odchylka	0,481	0,275
Variační koeficient [%]	0,648	2,272	Variační koeficient [%]	1,816	3,173

Tab. P. 38: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

Dodaný stav PP			1. stárnutí PP		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	34,743	25,114	1.	32,304	25,724
2.	34,895	28,481	2.	30,801	24,723
3.	34,752	27,912	3.	31,212	24,947
4.	34,160	24,107	4.	31,333	24,580
5.	33,886	26,931	5.	30,834	23,046
6.	33,588	24,110	6.	31,422	22,975
7.	34,215	29,899	7.	31,044	25,002
8.	34,332	27,556	8.	30,763	23,795
Aritmetický průměr	34,320	26,651	Aritmetický průměr	31,214	24,349
Směrodatná odchylka	0,456	2,100	Směrodatná odchylka	0,473	0,919
Variační koeficient [%]	1,329	7,878	Variační koeficient [%]	1,517	3,775

Tab. P. 39: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

2. stárnutí PP			3. stárnutí PP		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	35,870	29,740	1.	31,588	24,420
2.	34,864	28,957	2.	31,415	23,432
3.	35,107	27,512	3.	31,613	22,563
4.	34,232	24,806	4.	32,366	24,868
5.	34,439	24,296	5.	31,491	25,514
6.	33,914	24,556	6.	31,487	22,850
7.	34,671	27,634	7.	32,071	24,897
8.	34,378	27,695	8.	31,071	24,884
Aritmetický průměr	34,684	26,899	Aritmetický průměr	31,638	24,178
Směrodatná odchylka	0,567	1,953	Směrodatná odchylka	0,377	1,016
Variační koeficient [%]	1,634	7,259	Variační koeficient [%]	1,191	4,203

Tab. P. 40: Vypočtené hodnoty maximální síly, síly při přetržení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

Pro 4. stárnutí PP			Pro 5. stárnutí PP		
č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]	č. vzorku	σ_m [MPa]	σ_b [MPa]
1.	34,028	27,611	1.	32,467	27,730
2.	33,365	26,709	2.	31,987	24,811
3.	33,897	27,349	3.	31,596	25,947
4.	34,717	27,471	4.	31,383	25,245
5.	33,734	26,582	5.	30,955	25,005
6.	34,694	27,959	6.	31,790	25,444
7.	33,224	27,646	7.	31,433	24,106
8.	33,718	28,296	8.	31,583	25,968
Aritmetický průměr	33,922	27,453	Aritmetický průměr	31,649	25,532
Směrodatná odchylka	0,514	0,542	Směrodatná odchylka	0,420	1,007
Variační koeficient [%]	1,515	1,975	Variační koeficient [%]	1,326	3,945

Tab. P. 41: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - Dodaný stav - Prodloužení ϵ_t [%]
	50,507
	26,070
	30,812
	46,008
	34,821
	41,235
	39,088
	35,323
Aritmetický průměr	37,983
Směrodatná odchylka	7,44537
Variační koeficient [%]	19,60176

Tab. P. 42: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - 1. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	37,148
	35,220
	34,138
	32,074
	40,678
	35,385
	28,252
	40,572
Aritmetický průměr	35,433
Směrodatná odchylka	3,89603
Variační koeficient [%]	10,99537

Tab. P. 43: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - 2. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	39,088
	34,076
	31,396
	33,134
	29,455
	32,753
	34,043
	40,612
Aritmetický průměr	34,320
Směrodatná odchylka	3,50975
Variační koeficient [%]	10,22666

Tab. P. 44: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - 3. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	29,098
	31,896
	30,119
	39,080
	39,746
	28,132
	37,322
	43,687
Aritmetický průměr	34,885
Směrodatná odchylka	5,42439
Variační koeficient [%]	15,54934

Tab. P. 45: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - 4. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	26,163
	28,213
	34,606
	25,799
	22,967
	26,379
	34,592
	36,480
Aritmetický průměr	29,400
Směrodatná odchylka	4,73743
Variační koeficient [%]	16,11379

Tab. P. 46: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PE-HD - 5. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	37,330
	33,702
	21,969
	28,065
	28,415
	28,011
	25,381
	28,550
Aritmetický průměr	28,928
Směrodatná odchylka	4,42127
Variační koeficient [%]	15,28379

Tab. P. 47: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - Dodaný stav - Prodloužení ϵ_t [%]
	14,293
	11,488
	11,585
	14,336
	12,901
	13,533
	17,822
	10,177
Aritmetický průměr	13,267
Směrodatná odchylka	2,19927
Variační koeficient [%]	16,57737

Tab. P. 48: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - 1. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	23,168
	14,670
	25,675
	19,664
	19,579
	27,819
	22,062
	17,272
Aritmetický průměr	21,239
Směrodatná odchylka	4,05429
Variační koeficient [%]	19,08918

Tab. P. 49: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - 2. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	13,373
	13,570
	16,751
	20,190
	20,293
	18,522
	16,001
	13,215
Aritmetický průměr	16,489
Směrodatná odchylka	2,77389
Variační koeficient [%]	16,82230

Tab. P. 50: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - 3. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	12,989
	13,389
	16,623
	17,086
	20,661
	21,430
	20,454
	23,835
Aritmetický průměr	18,308
Směrodatná odchylka	3,66172
Variační koeficient [%]	20,00032

Tab. P. 51: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - 4. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	14,889
	10,735
	16,777
	9,346
	11,369
	9,117
	10,492
	14,349
Aritmetický průměr	12,134
Směrodatná odchylka	2,64971
Variační koeficient [%]	21,83670

Tab. P. 52: Vypočtené hodnoty Poměrného jmenovitého prodloužení, směrodatných odchylek a variačních koeficientů

	PP - 5. stárnutí - Prodloužení ϵ_t [%]
	22,063
	12,394
	23,291
	21,564
	14,727
	16,170
	17,020
	23,439
Aritmetický průměr	18,833
Směrodatná odchylka	3,99508
Variační koeficient [%]	21,21268