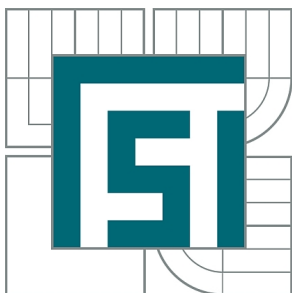


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

MODERNÍ METODY HODNOCENÍ POLYMERŮ

MODERN METHODS OF POLYMERS CHARACTERISATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ ROPEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. SIMONA POSPÍŠILOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Lukáš Ropek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Moderní metody hodnocení polymerů

v anglickém jazyce:

Modern methods of polymers characterisation

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Polymerní materiály se v průmyslové praxi vyrábí již 100 let. Mají řadu specifik, které vyžadují odlišné metody studia fyzikálních, mechanických vlastností a struktury oproti kovovým materiálům.

Práce bude obsahovat přehled v praxi používaných metod hodnocení polymerů s důrazem na hodnocení struktury a mechanických vlastností v souladu s používanými standardy.

Cíle bakalářské práce:

Cílem této práce je nastudování dané problematiky a vypracování literární rešerše.

Seznam odborné literatury:

- [1] Raab, M.: Materiály a člověk; netradiční úvod do současné materiálové vědy. 1. vydání. Praha: Encyklopedický dům, 1999. 228 s.
- [2] Pokluda J., Kroupa F., Obdržálek L.: Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek. PC Dir, Brno 1994.
- [3] Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler: Polymer testing. Hanser Verlag, 2007, 674 s.
- [4] Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler: Deformation and fracture behaviour of polymers, 2001, 597 s.
- [5] Jančář, J., Nezbedová, E.: Základy lomové mechaniky plastů. 1. vyd. Brno. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. 33 s.
- [6] ČSN EN ISO 527-5 Plasty - stanovení tahových vlastností. Praha: Český normalizační institut, 1998.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Simona Pospíšilová, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 6.12.2011

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práce tvoří přehled současných moderních metod hodnocení polymerů. První část se zabývá historickým vývojem, jednotlivými druhy a přípravou samotných polymerů. Dále je práce zaměřena na samotnou strukturu polymerů, popis moderních přístupů tvorby vzorků a metod studia struktury polymerů. Poté jsou v práci diskutovány mechanické vlastnosti polymerů a metody jejich zkoušení. Závěrem je pak práce zaměřena na konkrétní testy odolnosti trubkových polymerních materiálů používaných v současné praxi.

Klíčová slova

polymer, kompozit, struktura, mechanické vlastnosti

Abstract

The bachelor thesis consists of an overview of modern methods of polymers testing. The first part deals with historical development, various types and synthesis of polymers. Further work is focused on the structure of polymers, a description of modern sample preparation methods and methods of study the polymers structure. Next, the mechanical properties of polymers and methods of testing the mechanical properties are discussed. Finally, the work is focused on material resistance testing of polymer pipes used in current practice.

Key words

polymer, composite, structure, mechanical properties

Bibliografická citace

ROPEK, L. *Moderní metody hodnocení polymerů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 61s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Simona Pospíšilová, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Moderní metody hodnocení polymerů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí Ing. Simony Pospíšilové, Ph.D. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí práce Ing. Simoně Pospíšilové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné rady při vypracování této práce.

Obsah

Úvod.....	7
Cíle práce	8
1 Historie polymerů.....	9
2 Druhy polymerů	11
2.1 Podle tepelného chování	11
2.2 Podle druhu přísad	12
2.3 Kompozity	12
2.3.1 Podle tvaru částic plniva	12
2.3.2 Podle typu plniva.....	13
3 Příprava polymerů a technologie výroby součástí z plastů	13
3.1 Příprava polymerů	13
3.1.1 Polymerace	13
3.1.2 Polykondenzace.....	14
3.1.3 Polyadice	14
3.2 Technologie výroby součástí z plastů.....	15
3.2.1 Tvářecí technologie	15
3.2.2 Tvarovací technologie	15
3.2.3 Doplnkové technologie	15
4 Struktura polymerů	15
4.1 Molekulární struktura	16
4.2 Nadmolekulární struktura	17
4.3 Nadmolekulární útvary	17
4.3.1 Laminární monokrystaly	17
4.3.2 Agregáty monokrystalů	18
4.3.3 Sférolity	19
5 Metody přípravy vzorků a pozorování struktury polymerů.....	20
5.1 Mikroskopické preparační techniky	20
5.2 Vhodné preparáty pro jednotlivé techniky pozorování	22
5.2.1 Preparáty pro světelnou mikroskopii.....	22
5.2.2 Preparáty pro rastrovací elektronovou mikroskopii	22
5.2.3 Preparáty pro transmisní elektronovou mikroskopii	22
5.3 Příprava preparátů.....	23
5.3.1 Tenké řezy	23
5.3.2 Výbrusy	24

5.3.3	Využití lomové plochy k tvorbě preparátu	27
5.3.4	Zhotovení otisků	27
5.3.5	Sušení vzorků	27
5.4	Světelná mikroskopie (SM)	28
5.5	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	29
5.6	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	29
5.7	Mikroskopie rastrovací sondou	30
5.7.1	Mikroskopie atomárních sil	30
5.8	Konfokální světelná mikroskopie	31
6	Vlastnosti polymerů	32
6.1	Viskoelastické chování polymerů	32
6.2	Chování polymerních materiálů při zatěžování	34
6.3	Termické chování polymerů	36
6.3.1	Termické chování amorfních polymerů	36
6.3.2	Termické chování krystalických polymerů	36
6.4	Chování kompozitů	37
7	Zkoušení mechanických vlastností polymerů a kompozitů	37
7.1	Zkoušky tvrdosti	37
7.2	Krátkodobé statické zkoušky	38
7.2.1	Zkouška tahem	38
7.2.2	Zkouška tlakem	41
7.2.3	Zkouška ohybem	41
7.3	Zkouška rázem v ohybu	42
7.4	Dlouhodobé statické zkoušky	43
7.4.1	Zkouška tečení	43
7.4.2	Zkouška relaxace	45
7.5	Únavové zkoušky	46
7.6	Lomová mechanika	47
7.6.1	Lineární elastická lomová mechanika	47
7.6.2	Elasto-plastická lomová mechanika	47
8	Mezní stavy plastových trubek	48
8.1	Křehký lom po dlouhém provozu	49
8.1.1	Mechanismus pomalého šíření trhliny	49
8.2	Rychlé šíření trhliny (RCP)	49
8.3	Metody hodnocení odolnosti trubkových materiálů	50

8.3.1	Zkušební metody odolnosti proti SCG.....	50
8.3.2	Zkušební metody proti RCP.....	51
Závěr.....		53
Seznam použité literatury.....		54
Seznam použitých zkratk.....		56
Seznam použitých symbolů		57
Seznam obrázků		58

ÚVOD

Polymery tvoří velké makromolekuly, které jsou tvořeny mnoha jednotkami, které nazýváme monomery. Jedna makromolekula může být sestavena i z tisíců monomerů a může dosahovat relativní molekulové hmotnosti až v řádu statisíců. Makromolekulární látky se vyskytují i v přírodě, ale většina makromolekulárních sloučenin je synteticky připravena. [1,2]

Polymery mají oproti kovům odlišné vlastnosti, díky kterým mohou být použity v aplikacích, kde kovy nelze použít popřípadě kovy z některých aplikací vytlačují. Vynikají nízkou hustotou, dobrými elektroizolačními vlastnostmi a odolností proti korozi. Velkou předností je vysoká variabilita, díky které může být polymer připraven přesně na míru dané aplikace. Oproti kovům mají ale nízkou tuhost, tvrdost a špatnou regeneraci odpadu. [2]

V poslední době se navíc rozvíjejí vícesložkové polymerní systémy, mezi které řadíme polymerní slitiny, modifikované plasty a polymerní kompozity. Polymerní systémy buď vylepšují mechanické vlastnosti samotného polymeru, nebo potlačují jeho nedostatky. Díky tomu mohou být použity i na velmi náročné a speciální aplikace. [1,2]

Pro hodnocení polymerních materiálů byla vyvinuta celá řada metod, které zkoumají jejich mechanické vlastnosti a strukturu. Jejich rozvoj přišel především v druhé polovině 20. století spolu s rostoucí výrobou polymerů. [1]

V poslední době se objevují nové moderní metody pro hodnocení mechanických vlastností z důvodu rostoucích nároků na polymerní materiály. U konvenčních metod se objevují nová uplatnění pro hodnocení mechanických vlastností. Nově vyvinuté mikroskopické techniky umožňují lepší zobrazení struktury, a tím i možnost lépe strukturu hodnotit, zároveň však kladou vyšší nároky na přípravu vzorků a to přispívá k rozvoji nových preparačních technik.

Z důvodu ekonomických se objevují modifikace jednotlivých metod, které je urychlují nebo zjednodušují, avšak neznehodnocují výsledky. [1,2]

CÍLE PRÁCE

Tématem bakalářské práce je popis moderních metod hodnocení polymerů.

Cílem práce je se seznámit s metodami hodnocení polymerů a kompozitů z hlediska mechanických vlastností a struktury. Na toto téma pak vypracovat literární rešerši z dostupné literatury.

V práci by mělo být obsaženo dělení polymerů a kompozitů, jejich výroba, struktura a vlastnosti. S ohledem na hlavní téma by měla být bakalářské práce dále orientována na přípravu vzorků, techniky zkoumání struktury polymerů, a také na metody stanovení mechanických vlastností polymerů. Z mechanických vlastností pak dále prohloubit problematiku lomového chování polymerních trubkových materiálů.

1 HISTORIE POLYMERŮ

Roku 1863 vznikl první polymer, celuloid. Tento materiál byl zhotoven jako náhrada slonoviny, které byl v té době nedostatek. Jednalo se o sloučeninu kafru a nitrocelulózy. Za studena byl tvrdý a snadno obratelný a za tepla svou konzistencí připomínal vosk. Nebyl však úplně syntetický, protože obsahoval přírodní látku celulózu. Celuloid byl použit k výrobě filmů. (viz obr. 1) [1,2]



Obr. 1 Celuloidový film[3]

Prvním plně syntetickým materiálem byl bakelit.[1,2] Ten byl poprvé připraven roku 1907. Byl pojmenován po svém vynálezci Leo Hendriku Baekelandovi, americkém chemikovi s kořeny v Belgii. Bakelit vznikl za účelem nahradit izolační materiály pro elektrotechnický průmysl. Ty měly problém vydržet vysoké teploty, které vznikaly v elektrických strojích pracujících s velkými proudy. Základem bakelitu je fenolformaldehydová pryskyřice. [1] Dnes se používá na víčka automobilových rozdělovačů nebo na držadla hrnců, která odolávají i vysokým teplotám. Typický příklad využití bakelitu můžeme vidět na obr. 2.[4]



Obr. 2 Bakelitová zásuvka[4]

K dalšímu rozvoji přispěli dva chemikové: Němec Hermann Staudinger a Američan Wallace Carothers. Staudinger vyslovil v roce 1924 myšlenku, že molekuly polymerů tvoří dlouhé přímé řetězce. Tato myšlenka změnila původní názory na tvar molekuly a také přišla s novými možnostmi, jak by se mohly polymery dále vytvářet.[1]

Wallace Carothers navázal na myšlenky Staudingera a začal experimentovat s látkami, které obsahovali řetězce s dvojitými vazbami. Díky tomu se podařilo připravit několik velice užitečných materiálů např.: Chloroprenový kaučuk (neopren), polyestery a také polyamidy a to hlavně polyamid 66, který byl nazván Nylon. Ten měl nahradit přírodní hedvábí, což se mu nejen povedlo, ale v některých hlediscích ho dokázal i předčit. Velmi k tomu přispělo zvládnutí techniky dloužení vláken, které molekuly uspořádalo jedním směrem. To umožňovalo velké plastické deformace na několikanásobek původní délky, zvyšovalo tuhost a pevnost.[1]

Carothersovi se však nepodařilo připravit polymer z kaprolaktamu, který má tvar sedmičlenného uzavřeného kruhu, tedy před samotnou polymerací se musí kruh rozpojit. To se povedlo až Paulu Schlackovi, který připravil polykaprolaktam, který se dodnes vyrábí např. v Německu pod názvem perlon. U nás pracoval na polymeraci kaprolaktamu Otto Wichterle, kterému se podařilo připravit polyamid, jež dnes známe pod názvem silon.

Carothersovi spolupracovníci R. Gibson a E. Fawcett se poté zabývali polymerací etylenu. To se jim povedlo až díky náhodě, kdy při vysokém tlaku do reaktoru pronikl kyslík, který katalyzoval reakci. Tímto způsobem poprvé připravili tzv. nízkohustotní polyetylen. Ten se stal po druhé světové válce společně s nylonem strategickým materiálem.[1]

V padesátých letech Karel Ziegler zkoumal polymeraci organokovových sloučenin a přitom objevil, že přítomnost alkylových sloučenin hliníku přiměje etylen k polymeraci za nižšího tlaku a teploty. Tímto postupem se poté připravil vysokohustotní polyetylen, polypropylen, polyetylentereftalát, polykarbonáty, různé kopolymery a další.

V šedesátých a sedmdesátých letech probíhá především výzkum vlastností plastů. Hledá se jejich uplatnění i pro náročnější aplikace. Objevuje se například PSU (polysulphone) nebo para-amidová vlákna, která jsou známa pod názvem Kevlar.[2] Příklad využití kevlaru v dnešní době můžeme vidět na obr. 3.[5]



Obr. 3 Kevlarové rukavice[5]

V devadesátých letech dochází k rozvoji metallocenových katalyzátorů. Ty umožňují citlivé řízení délek makromolekul a také syntézu nových polymerů například syndiotaktický polypropylen.[2]

21. století přináší rozvoj polymerních nanomateriálů.[2] Základy nanotechnologie postavil roku 1959 Američan Robert Feynman, který nastínil možnost manipulace s mikročásticemi. Nejprve byly tyto technologie využity k výrobě měřicí techniky, která

umožňovala výrobu součástí s přesností na nanometry. Dále byla snaha vytvořit přístroje na pozorování a hlavně na manipulaci s atomy. Hlavními obory, ve kterých nanotechnologie využívána, jsou farmacie, biotechnologie a medicína.[6]

Protože polymery mají i své nevýhody, byla snaha tyto nevýhody odstranit. Proto se začalo uvažovat vyztužení polymerů jinými látkami, které tyto nedostatky potlačí nebo úplně odstraní. To dalo možnost vzniknout polymerním kompozitům.

Počátky výroby kompozitů sahají hluboko do minulosti. První kompozity se používaly převážně ve stavebnictví, kde lidé zjistili, že přidáním vláken celulózy do jílu vzniká lepší materiál než obyčejné nepálené cihly. Hlavní rozvoj nastal ve druhé polovině 20. století, kdy se do výroby začlenily nové aplikace a také nové materiály, které se staly součástí novodobých kompozitů. Dále byly nalezeny vztahy mezi jednotlivými parametry a mechanickými a fyzikálními vlastnostmi kompozitů.

Rozvoj kompozitů byl hlavně z počátku k vojenským účelům, ale posléze se přenesl i do běžné spotřeby a to zejména na automobilový průmysl, sportovní potřeby a elektrotechniku. Dalším významným využitím je lékařský průmysl.[7]

2 DRUHY POLYMERŮ

Polymery můžeme rozdělit podle několika hledisek. Podle původu můžeme polymery rozdělit na přírodní a syntetické. Dále můžeme polymery dělit podle molekulární a nadmolekulární struktury, nebo podle tepelného chování a druhu přísad.[8]

2.1 Podle tepelného chování

Termoplasty

Termoplasty zahříváním přecházejí nejprve do plastického stavu a poté do stavu viskózních newtonovských kapalin. V tomto stavu jsou snadno tvarovatelné a zpracovatelné. Při zahřívání nedochází ke změně chemické struktury, takže proces zahřívání můžeme nekonečně opakovat.[1,7,8]

Reaktoplasty

Při zahřátí dochází k měknutí materiálu. Takto zahřátý materiál můžeme zpracovávat, ale jen omezenou dobu. Při dalším zahřívání dochází k chemické reakci. Dochází k tzv. vytvrzování plastů. Tento proces je nevratný.[1,8]

Kaučuky, elastomery, pryže

Při zahřívání kaučuku, elastomerů a pryží dochází k měknutí materiálu. Takto zahřátý materiál můžeme zpracovávat, ale pouze omezenou dobu. Poté dochází k zesíťování struktury, k tzv. vulkanizaci. Proces je však opakovatelný. Dochází pouze k fyzikálnímu ději.[8]

2.2 Podle druhu přísad

Neplněné plasty

Množství přísad neovlivňuje vlastnosti polymerní matrice.

Plněné plasty

Přísady ovlivňují vlastnosti polymerní matrice. Makromolekuly plní funkci matrice a dávají materiálu základní fyzikální vlastnosti. Plniva mohou zlepšovat mechanické vlastnosti materiálu, jejich chemickou odolnost a stálost při zvýšené teplotě nebo může plast pouze zlevňovat.

- Skleněná, kovová nebo bavlněná vlákna vyztužují materiál.
- Prášková plniva, jako je moučka z břidlice nebo křídý, materiál zlevňují.
- Práškový kov zlepšuje vodivost materiálu.
- Plnivo v podobě skleněných kuliček zlepšuje rázovou odolnost.
- Stabilizátory zamezují degradaci materiálu a tím zvyšují životnost součásti.
- Maziva zabráňují materiálu lepit se na stěny forem při odlévání.
- Změkčovadla vylepšují ohebnost a houževnatost materiálu, ale snižují mechanické vlastnosti.
- Tvrdidla napomáhají tvorbě příčných vazeb a tím zpevňují materiál.
- Retardéry hoření zabráňují zapálení plastu, zpomalují hoření nebo dodávají plastu samozhášivé vlastnosti.[8]

Plněné plasty jsou vlastně kompozity s polymerní matricí. Budou více popsány v následující kapitole.

2.3 Kompozity

Díky kombinaci dvou různých látek získávají kompozitní materiály speciální vlastnosti, které můžeme připravovat na míru dané aplikace. Jako komponenty se může použít např. polymer, kov nebo keramika.[7] Jaké výsledné vlastnosti bude polymer mít, závisí především na typu matrice, typu plniva, velikosti a tvaru částic plniva.

Podle tvaru částic dělíme kompozity na kompozity s částicovými plnivy, s vyztužujícími vlákny a laminární kompozity. Podle typu plniva na kompozity s minerálním a elastickým plnivem.[9]

2.3.1 Podle tvaru částic plniva

Kompozity s částicovými plnivy

Částice mohou být různých tvarů. Nejčastěji se používají kuličkové, destičkové nebo jehlicovité částice. Mohou být ale i nepravidelných tvarů. Částice bývají z různých materiálů, jako je vápenec, oxidy křemíku, částice kovu nebo miniaturní skleněné kuličky. Plnivo zlepšuje mechanické vlastnosti matrice, jako je modul pružnosti, houževnatost nebo tvrdost materiálu.[9]

Kompozity vyztužené vlákny

Uspořádání vláken může být náhodné nebo orientované. Typickým materiálem, ze kterého bývají vlákna vytvořena, je sklo, uhlík, bór, wolfram, ocel nebo také kevlar. Vlákna mohou být jak dlouhá (délka totožná s velikostí výrobku) nebo krátká (délka je výrazně menší oproti výrobku).[9]

Laminární kompozity

Jsou tvořeny z vrstev, které mají odlišné vlastnosti.

2.3.2 Podle typu plniva*Minerální plniva*

Mohou být používány jak přírodní tak průmyslově upravené látky. Typickými zástupci jsou vápenec, kaolin, skleněná vlákna a další. Plniva vylepšují tuhost materiálu, zvyšují modul pružnosti a stálost za vyšších teplot nebo mohou být přidávány do matrice, aby jí zlevnily.

Elastická plniva

Typickým zástupcem jsou kaučukové kuličky. Do materiálu se přidávají z důvodu vylepšení houževnatosti, ale zároveň snižují pevnost materiálu.[7]

3 PŘÍPRAVA POLYMERŮ A TECHNOLOGIE VÝROBY SOUČÁSTÍ Z PLASTŮ

3.1 Příprava polymerů

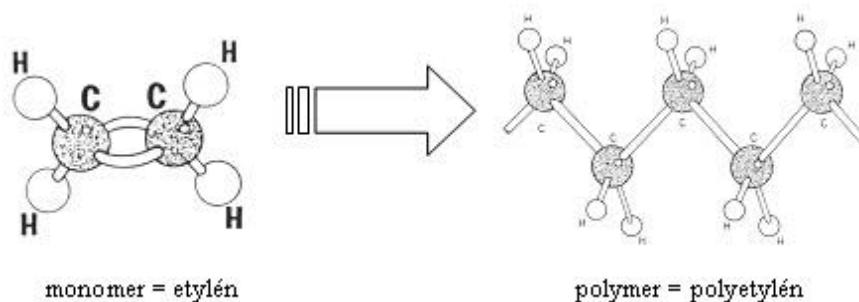
Polymery vznikají třemi základními druhy reakcí.

3.1.1 Polymerace

Polymerace je reakce velkého množství monomerů, při které vznikají dlouhé makromolekulární řetězce. Při reakci nevznikají vedlejší produkty a chemické složení polymeru je shodné s chemickým složením monomerů. Podle typů aktivních částic dělíme polymeraci na radikálovou, iontovou a kopolymeraci. Reakce je složena ze tří dějů – iniciace, propagace a terminace. Rychlost reakce je závislá na rychlosti těchto dějů.[10,11]

Aby byla polymerace zahájena, musí být do systému přivedeno určité množství energie, které označujeme pojmem aktivační energie. Ta uvede část molekul do reaktivní formy, ve které jsou schopny provádět příslušnou reakci. Aktivační energie může být dodána ohřevem, zářením nebo aktivující látkou tzv. iniciátorem.[11]

Příkladem radikálové polymerace je příprava např. polyetyleny. (obr. 4) [8]

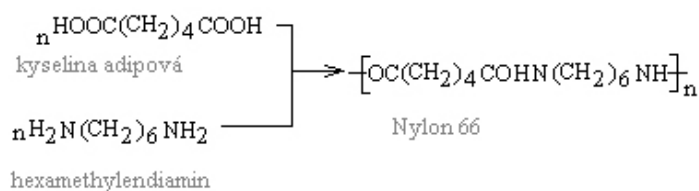


Obr. 4 Příprava polyetyleny[8]

Zvláštním typem polymerace je kopolymerace. Jedná se o společnou polymeraci nejméně dvou monomerů. Podle skládání jednotlivých monomerů se dělí kopolymery na statistický kopolymer (jednotlivé typy monomerů se střídají náhodně, mohou tvořit i skupinky), alternující kopolymer (jednotlivé typy monomerů se střídají pravidelně), blokový kopolymer (jednotlivé typy monomerů se postupně střídají v blocích) a roubovaný kopolymer (na řetězci jednoho monomeru se naváže druhý).

3.1.2 Polykondenzace

Při reakci vzniká polymer a nízkomolekulární látka, obvykle voda. Polymer má jiné chemické složení než jednotlivé monomery. Aby mohla reakce proběhnout, musí polymer zahrnovat minimálně dvě funkční skupiny, které na sebe mohou navázat. Pokud monomer obsahuje dvě funkční skupiny, vzniká lineární polymer, ale pokud monomer obsahuje více než dvě funkční skupiny, vzniká síťovaná struktura.[10,11] Příkladem polykondenzace je příprava nylonu. (obr. 5)[8]

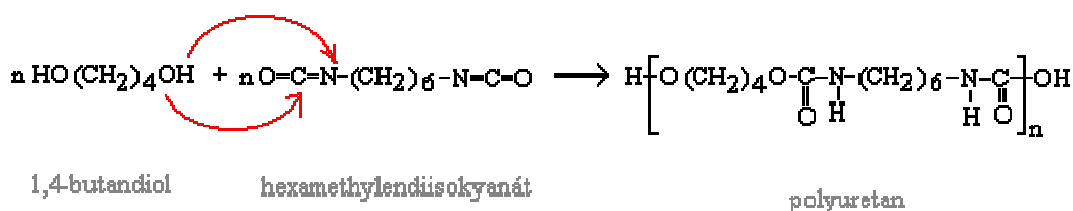


Obr. 5 Příprava nylonu[8]

3.1.3 Polyadice

Polyadice je možná u látek, které mají násobné vazby nebo obsahují kruhy s malým počtem členů. Je podobná polykondenzaci, ale při reakci nedochází k uvolňování nízkomolekulární látky. Na rozdíl od polymerace je však struktura monomerů odlišná od struktury výchozích látek. Charakteristickým rysem je přesun atomu vodíku z jedné reagující funkční skupiny na druhou.[10,11]

Polyadící se připravuje polyuretan.(obr. 6)[12]



Obr. 6 Příprava polyuretanu[12]

3.2 Technologie výroby součástí z plastů

Ke zpracování plastů se používá široká škála technologických postupů. Obvykle se dělí na tvářecí, tvarovací a doplňkové technologie. [8]

3.2.1 Tvářecí technologie

Jedná se o vstřikování, lisování, válcování, vytlačování, odlévání, laminování, apod. Tyto technologie mají společné to, že se mění zásadním způsobem tvar výchozího materiálu při určité teplotě nebo tlaku nebo při spolupůsobení obou.

3.2.2 Tvarovací technologie

Jedná se pouze o tvarování již vyrobeného polotovaru nejčastěji tvářecí technologií. Jedná se o tvarování desek, vyfukování či ohýbání trubek, spékání plastových prášků, svařování, lepení apod.

3.2.3 Doplňkové technologie

Slouží zejména k úpravě vlastností hmoty před samotným zpracováním nebo finální úpravě konečného výrobku. [8]

4 STRUKTURA POLYMERŮ

Užité vlastnosti plastů jsou ovlivněny jejich složením a strukturou. Dělení struktury u plastů je složité. Rozeznáváme pojmy chemická struktura, molekulární struktura, nadmolekulární struktura a makroskopická struktura.

4.1 Molekulární struktura

Polymery tvoří několik typů řetězců. Podle tvaru se dělí na lineární, rozvětvené polymery, polymery se zkříženými články a síťované polymery. Jednotlivé typy jsou uvedeny na obr. 7.[9]

Lineární polymery

Jednotlivé monomery jsou řazeny za sebou a tvoří jednoduchý řetězec. Řetězce drží u sebe Van der Waalsovy síly. Vykazují dobrou tavitelnost a rozpustnost. Tento typ řetězců mohou tvořit termoplasty.

Rozvětvené polymery

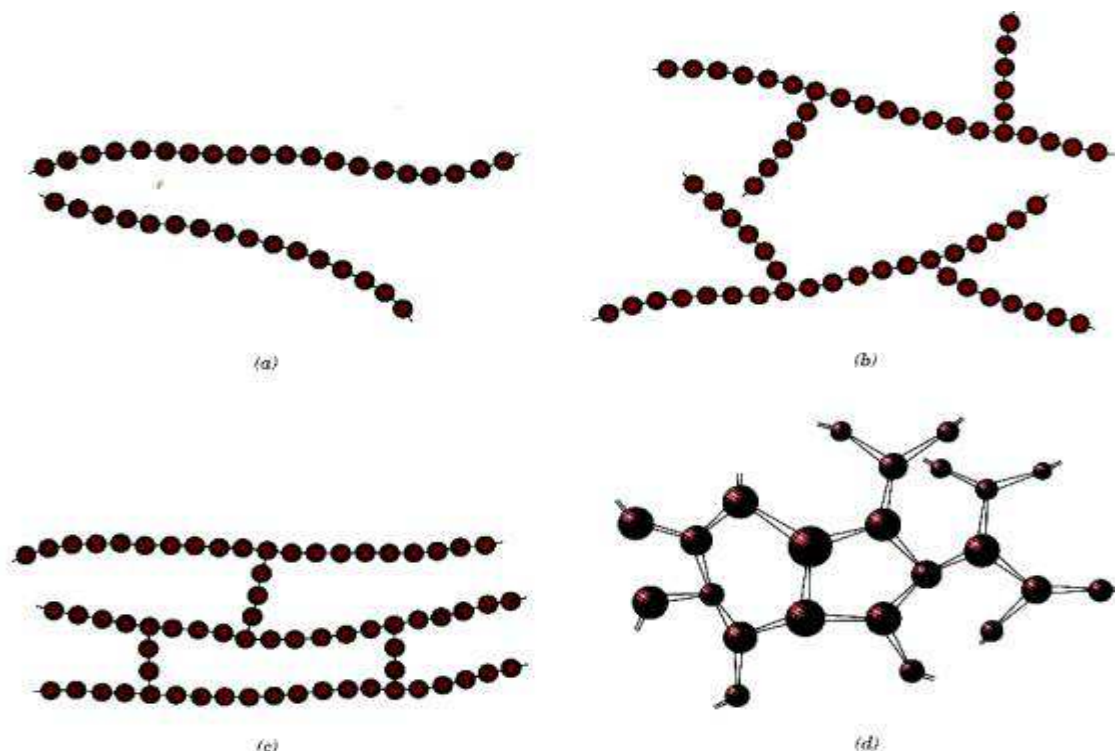
Monomery tvoří hlavní řetězec, ze kterého vycházejí postranní větve. Tento druh řetězců se vyznačuje nižší hustotou než lineární řetězce. Větve snižují mezimolekulární síly, které vedou ke zhoršení mechanických vlastností. Stejně jako v předchozím případě, tento typ řetězců tvoří některé termoplasty a některé elastomery.

Polymery se zkříženými články

Monomery tvoří hlavní řetězec s postranními větvemi, podobně jako rozvětvené polymery. Jednotlivé řetězce jsou k sobě připojeny pomocí těchto větví a drží při sobě kovalentními vazbami. Tento tvar řetězců tvoří často elastomery.

Síťované polymery

Monomery tvoří trojrozměrnou síť. Snižuje se jejich tavitelnost a rozpustnost. Síťované polymery vykazují vysokou tvrdost, tuhost, ale nízkou odolnost proti rázovému namáhání. Tuto skupinu tvoří reaktoplasty, např. epoxidy, fenolformaldehydové pryskyřice apod. [9,10,13]



Obr. 7 Jednotlivé typy polymerních řetězců, a) lineární řetězec b) rozvětvený řetězec c) řetězec se zkříženými články d) síťovaný řetězec [9]

4.2 Nadmolekulární struktura

Nadmolekulární struktura plastů je vlastně jejich uspořádanost na nemolekulární úrovni. Zahrnuje tyto faktory stupeň krystalizace, tvar krystalitů, jejich velikost, orientace apod. V tavenině polymerů jsou makromolekuly uspořádány nahodile do tzv. klubka. Polymery v tuhém stavu pak podle stupně uspořádanosti polymerních řetězců dělíme na amorfní a krystalické. [13]

Amorfní polymery

Tvoří neuspořádané shluky, které se prolínají. Bývají křehké, tvrdé, mají vysokou pevnost a modul pružnosti. Vyznačují se nízkým indexem lomu (1,4-1,6), proto jsou průhledné.[9,13]

Krystalické polymery

Krystalické polymery mohou vznikat dvěma způsoby. Při prvním z nich je tvořen napřímenými řetězci nebo skládanými řetězci. Krystal tvořený přímými řetězci je energeticky nevýhodný, proto vzniká jen výjimečně. Polymery obvykle nekrytalují 100%, ale tvoří menší krystality ze skládaných řetězců, které jsou mezi sebou odděleny amorfní strukturou. Jedná se o tzv. semikrystalické polymery. Míra uspořádanosti se určuje pomocí tzv. krystalinity, která je definována podle vztahu 1.[13] Krystalické materiály bývají mléčně zakalené, houževnaté a mají vyšší index lomu než amorfní polymery.[10,13] Nízké hodnoty odpovídají amorfním polymerům, u krystalických je hodnota blízká jedné. V praxi jsou běžně dosažitelné hodnoty mezi 0,4 až 0,6.

$$\alpha = \frac{V_C}{V} = \frac{V_C}{V_C + V_A} \quad (1)$$

kde: α ...krystalinita [-]

V_C ...objem krystalické části [m³]

V_A ... objem amorfní části [m³]

V ...celkový objem [m³]

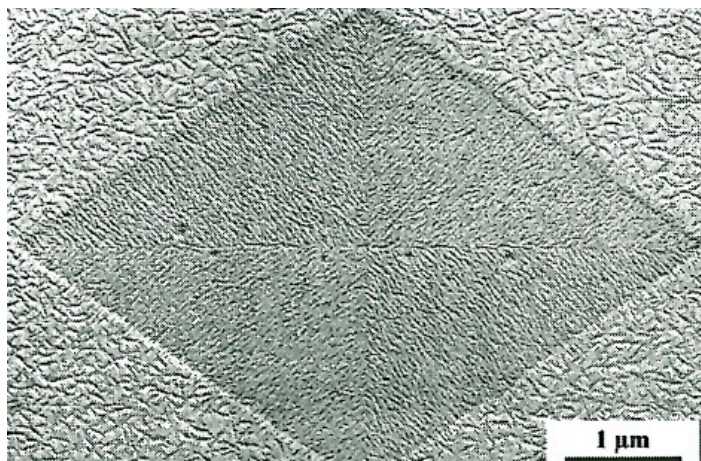
4.3 Nadmolekulární útvary

Metody fázové analýzy prokázaly, že polymery vznikající za běžných podmínek nemohou krystalizovat stoprocentně. Vznikají krystalické oblasti – krystality. Jedná se o útvary, které řádově převyšují vzdálenosti mezi atomy či převyšují i vzdálenosti mezi molekulami. Tyto útvary mají velikost minimálně v desítkách nanometrů.

4.3.1 Laminární monokrystaly

Vznikají krystalizací z málo koncentrovaných roztoků. Bývají pouze několik nanometrů tlusté, ale mohou zabírat plochu i několika mikrometrů čtverečních. Laminární monokrystaly jsou základní stavební jednotkou polymerních struktur. Dokonale krystalické jsou pouze jednovrstvé monokrystaly.

Na obr. 8 je vidět jednovrstvý monokrystal PE.[13]



Obr. 8 Monokrystal PE připravený ze směsného roztoku tetrachlorethylenu a p-xyleny[13]

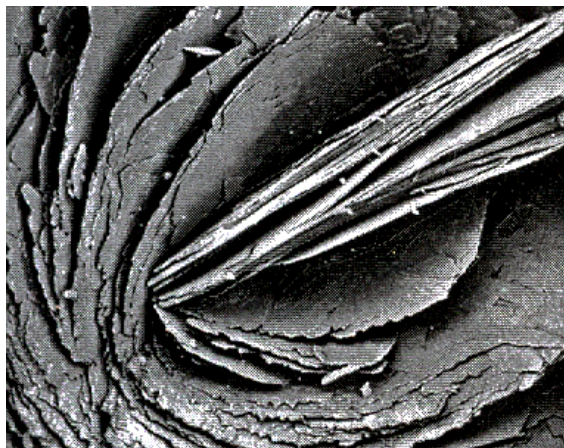
Pokud však krystalizace probíhá z méně zředěných roztoků, pak vznikají vícevrstvé monokrystaly. Jednotlivé vrstvy jsou odděleny amorfními vrstvami. Na obr. 9 je vidět vícevrstvý monokrystal PE.[13]



Obr. 9 Vícevrstvé monokrystaly PE[13]

4.3.2 Agregáty monokrystalů

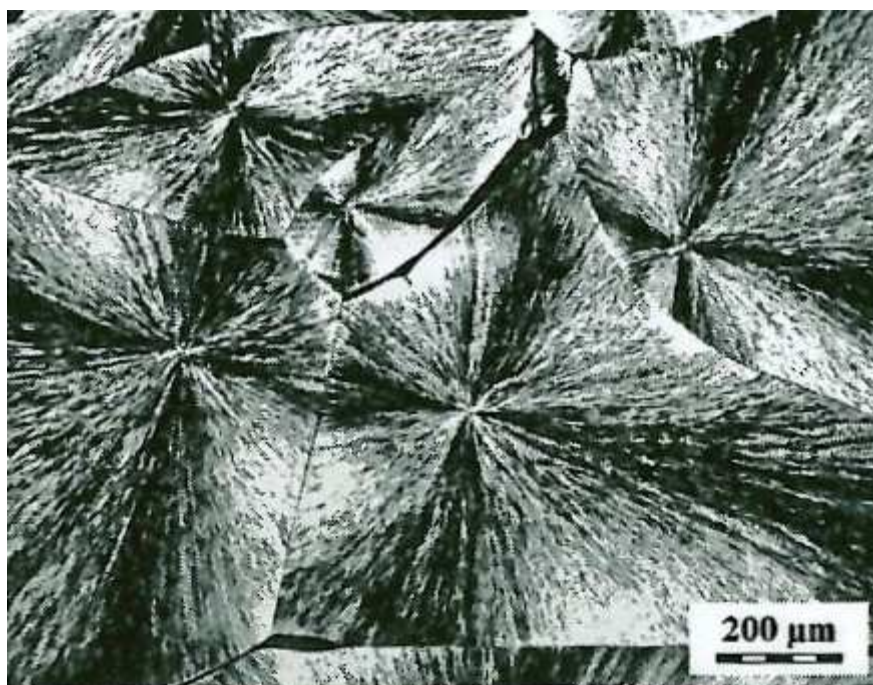
Při krystalizaci z koncentrovanějších roztoků nebo tavenin vznikají složitější útvary, než tomu je v předchozím případě. Místo laminárních krystalů vznikají dendritické krystaly (větvené) či destičkové krystaly. Destičkové krystaly mohou být uspořádány v prostoru více způsoby. Tvoří pásy nebo tzv. axiality. Axiality vznikají při krystalizaci za vysokých teplot a jejich uspořádání připomíná otevřenou knihu. Krystal ve formě axialitu je uveden na obr. 10. Nejběžnější uspořádání celých lamelárních útvarů je tvorba agregátů, kde se střídají krystalické oblasti s oblastmi amorfními. [13]



Obr. 10 Krystal ve formě axialitu[13]

4.3.3 Sfěrolity

Vznikají krystalizací z taveniny. Jde o polykrystalický kruhový útvar, který je tvořen laťkovými, fibrilárními nebo lamelárními krystaly, které vycházejí ze společného středu. Dosahují velikosti několika jednotek až stovek mikrometrů. Velikost sférolitů závisí na množství krystalizačních zárodků a také na rychlosti krystalizace. Srůstáním sférolitů dochází k tvorbě typické struktury, kterou je možné vidět na obr. 11.[13] Hranice srůstu sférolitů jsou obvykle slabá místa v materiálu.[13,14]



Obr. 11 Sfěrolitická struktura[13]

5 METODY PŘÍPRAVY VZORKŮ A POZOROVÁNÍ STRUKTURY POLYMERŮ

5.1 Mikroskopické preparační techniky

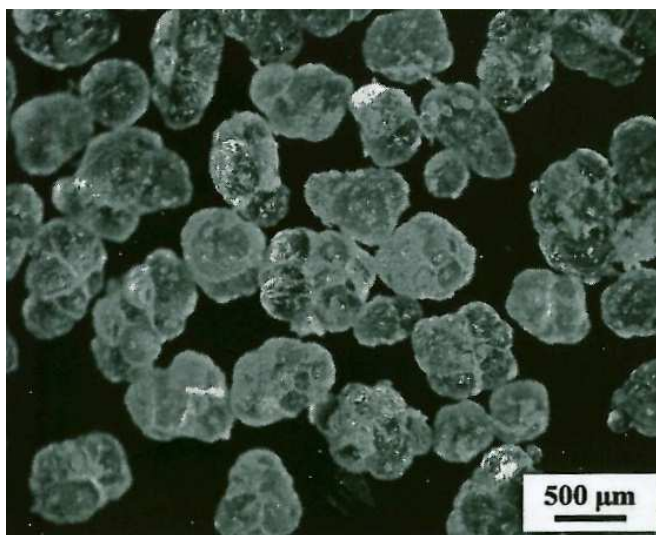
Pro každý materiál a pro každý typ mikroskopie se používá jiný postup přípravy preparátu. Cílem je vždy poznat nadmolekulární stavbu materiálu. Při rozhodování, jak preparát připravíme, se řídíme několika hlediseky:

- Jaký problém chceme zkoumat
- Jaký má preparát tvar a velikost
- Pro jakou mikroskopickou techniku vzorek připravujeme
- Jaké vlastnosti má vzorek především mechanické, chemické a optické.
- V úvahu musíme také vzít vybavení laboratoře

Dále je důležité vzít v úvahu, jakého rozlišení chceme dosáhnout. Na reálném preparátu u dané mikroskopické techniky bývá rozlišení obvykle horší než na preparátu ideálním. Obecně platí pravidlo, že nemůžeme dosáhnout lepšího rozlišení u transmisních metod, než je 1/10 tloušťky materiálu.[15] Podle formy vzorku dělíme vzorky na částice, filmy, vlákna a bloky.

Částice

Částice je nutno dispergovat, aby se rozlišily shluky částic a částice, které jsou pevně spojené. Příklad můžeme vidět na obr. 12.[15]



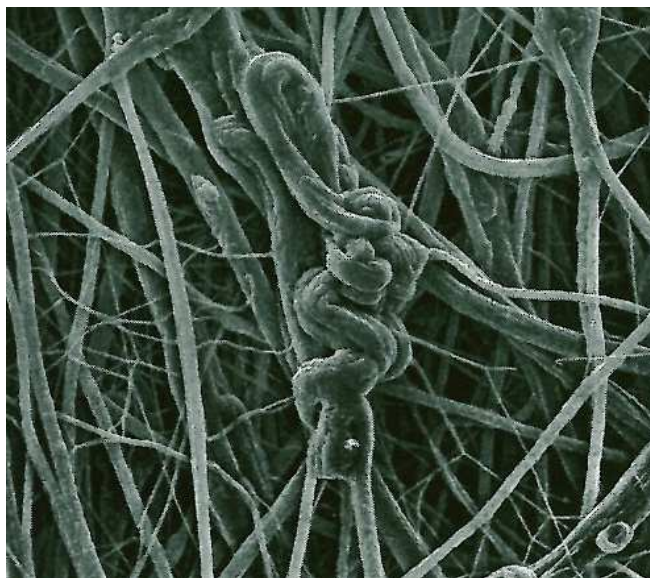
Obr. 12 Částice polyolefinů[15]

Tenké filmy

Tenké filmy mají tloušťku několik desítek mikrometrů, to je ideální tloušťka pro světelnou mikroskopii. Pokud chceme zkoumat krystalickou strukturu nebo orientaci filmu, tak je vhodné použít polarizační světelnou mikroskopii. Dále můžeme zkoumat defekty homogenních filmů, z něhož používáme světelnou mikroskopii v procházejícím světle.

Vlákna

Vlákna nevyžadují speciální úpravu. Obvykle postačí nanést vlákna na vhodnou podložku. U speciální mikroskopické techniky se použije zvýraznění nebo pokrytí povrchu. Pokud chceme sledovat orientaci vláken, je potřebné uložit vlákna do roviny. Pokud vlákna leží v tlusté vrstvě, je vhodné použít místo světelné mikroskopie skenovací elektronovou mikroskopii. Jak vypadají vlákna při zobrazení SEM, můžeme vidět na obr. 13.[15]



Obr. 13 Vlákna pozorovaná pomocí SEM[15]

Bloky

Bloky nebo obecně třírozměrné vzorky jsou nejvyužívanějším typem vzorku pro mikroskopii. Při přípravě vzorku je důležité rozhodnout, zda chceme zkoumat povrch nebo vnitřní strukturu.

Při zkoumání povrchu musíme dbát na to, aby se vzorek nepoškodil. Pokud nechceme zkoumat i podpovrchovou strukturu, můžeme pokrýt povrch tenkou vrstvou kovu, abychom zvýšili odrazivost pro světelnou mikroskopii nebo abychom dosáhli vodivosti vzorku pro transmisní elektronovou mikroskopii. Dále můžeme použít metodu přípravy otisků.

Při zkoumání vnitřního povrchu můžeme použít tři základní metody, které nějak vypovídají o vnitřním povrchu vzorku. Je to metoda řezu, lomu materiálu nebo leptu a výbrusu materiálu. Každá tato technika ovlivní výsledný povrch. Jestliže nám umožňuje vytvořený povrch zkoumat vnitřní strukturu, je metoda vhodná. Pokud ne, musíme použít jinou techniku nebo kombinaci technik.[15]

5.2 Vhodné preparáty pro jednotlivé techniky pozorování

5.2.1 Preparáty pro světelnou mikroskopii

Nejprve provedeme předběžné ohledání materiálu. K tomuto účelu se používá stereomikroskop. Stereomikroskop odhalí předběžné chyby v materiálu. Díky tomu můžeme zvolit vhodné místo, ze kterého se připraví preparát. U průhledných materiálů můžeme také zkoumat i strukturu pod povrchem. Výhodou stereometru je malá náročnost přípravy vzorku.

Při zkoumání polymerů se obvykle používají světelné mikroskopy pracující v módu procházejícího světla. Typickým preparátem jsou proto tenké filmy nebo tenké řezy. Ty se nejčastěji umísťují do kapky oleje mezi podložní a krycí sklo. Kontrast je závislý na rozdílu indexů lomu oleje a vzorku. Pro polymery se často používá parafínový olej s indexem lomu 1,5. Stejný postup přípravy volíme i u práškového polymeru. V oleji také dosáhneme dobré dispergace částic.

Pokud chceme pozorovat polymery v odraženém světle, musíme zvýšit odrazivost vzorku. To se provádí pokrytím povrchu slabou vrstvou kovu. Toho docílíme vakuovým napařováním nebo katodovým naprášením.[15]

5.2.2 Preparáty pro rastrovací elektronovou mikroskopii

Vzorek nejprve připevníme na podložku pomocí vodivé pasty, lepicí pásky nebo lepidla určeného do vakua. Protože polymerní materiály jsou nevodivé, musíme povrch potáhnout vodivou vrstvou. Toho docílíme vakuovým napařováním nebo katodovým naprášením. Nejčastěji používaným kovem bývá zlato. Při pokovování vzniká souvislý film, až když vrstva dosáhne určité šířky. Proto musíme volit kov tak, aby nezneškodila strukturu vzorku.

Pokud nechceme snížit propustnost z důvodu zkoumání prvkové analýzy, můžeme vytvořit na povrchu tenkou vrstvu z uhlíku. Toho dosáhneme vakuovým napařováním. Vakuového napařování musíme použít při zkoumání porézních materiálů nebo plstí.[15]

5.2.3 Preparáty pro transmisní elektronovou mikroskopii

Preparáty pro transmisní elektronovou mikroskopii mají tloušťku pouze několik stovek mikrometrů, proto je obtížné s nimi manipulovat. Používají se proto speciální sítě s velikostí oka v řádu desítek mikrometrů. Pokud jsou částice menší, než je velikost oka sítě, musí být umístěny na podložní film. Podložní filmy mohou být kolodiové, formvarové, nebo uhlíkové.

Pokud požadujeme ultratenký film s mikroskopickými otvory, můžeme tento film připravit z kolodiového nebo formvarového filmu v prostředí srážedla nebo děrované blány pokryté uhlíkem, který byl na blánu napařen. Tyto děrované filmy se využívají například při centrování mikroskopu a korekci astigmatismu. Dále se využívají jako podklad pro vzorky za účelem snížit pohyby vzorku.

Při zkoumání částic v transmisní elektronové mikroskopii se částice rozprostřou na podložní folii. Toho se dosahuje několika způsoby. Nejjednodušším způsobem je nanesení kapky disperze na podložní folii. Dále je možné použít jemný rozprašovač. Rozprašováním zabráníme shlukování částic na okrajích kapek při vysychání. Po vysušení je možné použít stínování těžkým kovem za účelem zvýšení kontrastu. Toho dosáhneme šikmým napařováním.[15]

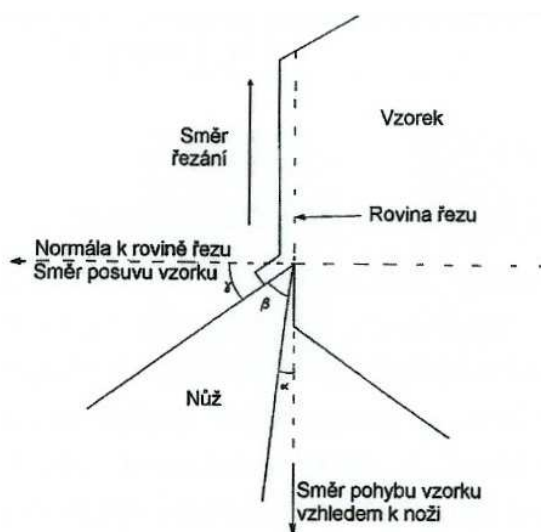
5.3 Příprava preparátů

5.3.1 Tenké řezy

Tato metoda je velmi využívána pro zkoumání vnitřní struktury, protože strukturu příliš nezkrasuje a navíc se při přípravě netvoří artefakty. Tenké řezy jsou používány pro světelnou a ultratenké řezy transmisní elektronovou mikroskopií. Princip řezání se příliš neliší. Hlavním rozdílem bývají požadavky na čas a technické vybavení. Technika řezání byla nejprve uplatňována při zkoumání biologických tkání. Polymerní materiály tuto techniku poté převzaly. Oproti živým tkáním se polymerní materiály setkávají s problémem omezeného nastavení řezatelnosti. Polymerní materiály mohou být jak tvrdé a dobře řezatelné, tak měkké, u kterých je řezatelnost velmi omezená, protože měkké polymerní materiály mají omezené možnosti ztužitelnosti.[15]

Při řezání musíme vzít v úvahu faktory, které ovlivňují řezné podmínky. Schéma geometrie řezu je vidět na obr. 14.[15]

- Úhel nože β
- Odklon ostří α
- Sklon γ
- Tloušťku řezu
- Rychlost řezání



Obr. 14 Schéma geometrie řezu[15]

Tenké řezy pro světelnou mikroskopii

Obvyklá tloušťka je od 1 do 40 mikrometrů. Zařízení na tvorbu tenkých řezů se nazývá mikrotom. Každý mikrotom dovoluje minimální šířku řezu v závislosti na tvrdosti materiálu. Pokud je materiál příliš tvrdý, musíme ho ztenčit nebo zúžit. Mikrotomy nemohou být použity na vzorky v kaučukovitém stavu. Možností je tyto vzorky zchladit pod teplotu skelného přechodu.[15]

Ultratenké řezy pro transmisní elektronovou mikroskopii

Obvyklá tloušťka ultratenkých řezů je 50-100 nanometrů. Zařízení na tvorbu ultratenkých řezů se nazývá ultramikrotom. Všechny typy přístrojů mají stejné uspořádání a to tyč, na jejímž konci je upevněn vzorek. Tyč se pohybuje nahoru a dolů. Při pohybu dolů dochází ke styku s nožem a tvorbě řezu. Součástí nože je i vanička, která je naplněna vodou. Řezy poté plavou na hladině. Každý řez má určitou interferenční barvu v závislosti na tloušťce řezu. Nejvhodnější tloušťku představuje šedá nebo zlatá barva. Nože mohou být skleněné nebo diamantové.[15]

Abychom dosáhli požadované tloušťky, musíme dodržet délku řezu do 0,2 mm a šířku řezu do 0,1 mm. Na zkušebním tělese proto musíme připravit pyramidu, která bude mít právě tyto maximální rozměry. Z ní pak odřezáváme ultratenké řezy. Poté máme jistotu, že splníme podmínku maximálního rozměru řezu.

Pokud je vzorek příliš malý na uchycení do přístroje, můžeme ho zalít do jiného polymerního materiálu. Tento postup je velmi využíván při zkoumání biologických tkání. U polymerů jsou jistá omezení z důvodu nemísitelnosti polymerních materiálů. U měkkých polymerů musíme vzorek nejprve ztuhlout nebo řezat při teplotě pod teplotou skelného přechodu. Při nízkých teplotách musíme vyměnit vodu za nemrznoucí směs.[15]

Při řezání dochází ke kontrakci ve směru řezu. Nově se tento jev eliminuje tzv. vibračním nožem. Ten kmitá kolmo ke směru řezání frekvencí několik kHz. Díky tomu se téměř zcela eliminuje kontrakce ve směru řezu. Navíc se zvyšuje tuhost vzorku.(vyšší modul pružnosti)

Kontrastování

Kontrastování se využívá v transmisní elektronové mikroskopii ke zvýšení kontrastu ultratenkých řezů. Toho dosáhneme přidáním atomárních částic těžkého kovu do řezaného materiálu. Pro polymery se používá OsO₄, RuO₄ nebo sloučeniny wolframu.[15]

5.3.2 Výbrusy

Řezy jsou nepoužitelné u materiálů, které obsahují anorganickou složku. Při styku s tvrdou anorganickou částicí dochází k vyštípnutí nože. Ten pak znehodnotí celý řez. Východiskem je vytvoření výbrusu.[15]

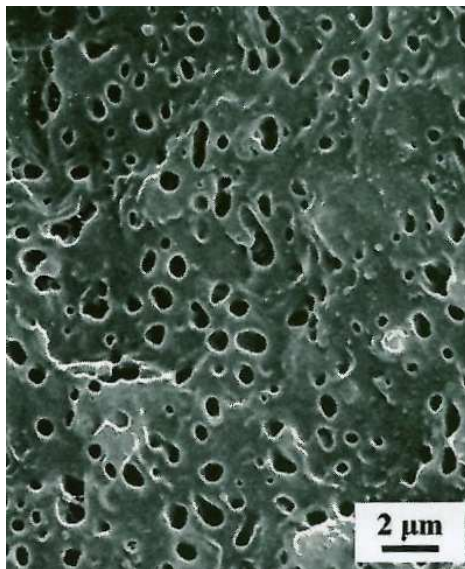
K přípravě výbrusů se používají brusné papíry a pasty. Pokud je to možné, výbrus by se měl zhotovit z většího vzorku. Pokud je vzorek příliš malý, je dobré ho zalít do polymerní pryskyřice. Nejjednodušší technikou je postupné zjemňování brusných papírů, dokud nebudeme s kvalitou výbrusu spokojeni. Mezi jednotlivými přechody se doporučuje vzorek nejprve omýt a poté ho brousíme tak dlouho, dokud nezmizí stopy po předchozím broušení.

Leptací techniky

Leptací techniky se používají k selektivnímu odbourání povrchové vrstvy materiálu, abychom získali reliéf, který vypovídá o vnitřní struktuře vzorku. Leptací techniky dělíme podle účinku na materiál na rozpouštěcí, chemicky degradativní a techniky bombardování povrchu nabitými částicemi.[15]

Rozpouštěcí lept

Využívá se rozpouštědla, které rozpouští minoritní složku polymerního systému a majoritní složka je v něm nerozpustná. Vzorek máčíme v rozpouštědle, dojde k nabobtnání vzorku a poté k postupnému odplavení částic, které jsou v rozpouštědle rozpustné. Rychlost bobtnání je mnohem rychlejší než rychlost rozpouštění částic. Po máčení se vzorek musí opláchnout, aby nedošlo k vytvoření filmu z rozpuštěného materiálu na povrchu vzorku. Příklad použití rozpouštěcího leptu můžeme vidět na obr. 15.[15]

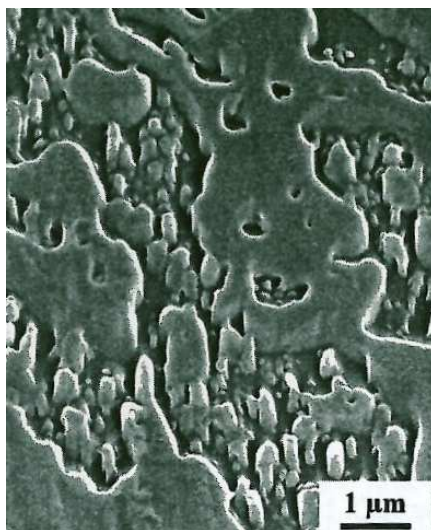


Obr. 15 Příklad struktury po použití rozpouštěcího leptu[15]

Degradativní lept

Oproti rozpouštěcímu leptu probíhá bobtnání a degradace stejnou rychlostí. Používáme agresivní kapaliny, které mají selektivní účinek na složky materiálu. Pro degradativní lept se používají kyselé i alkalické směsi. Ty vytvářejí při rozkladu nízkomolekulární látky, které musíme poté odstranit. Na dvě stejné látky, které se liší jen v určitém parametru, jako jsou příměsí nebo molární hmotnost, může mít kapalina úplně jiný účinek. Proto musíme vyzkoušet působení kapaliny na zkoumaný materiál, i když pro něj byl již popsán postup.

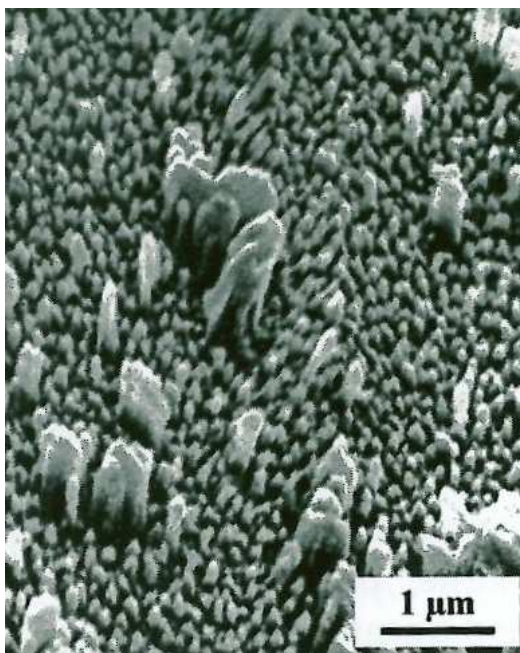
Jak vypadá struktura po použití degradativního leptu, můžeme vidět na obr. 16.[15]



Obr. 16 Příklad struktury po použití chemického leptu[15]

Lept bombardováním nabitými částicemi

Používají se vysokonapěťové nebo vysokofrekvenční částice, jako jsou ionty nebo plazma. Ty degradují makromolekuly na nízkomolekulární látky v plynném stavu. Matrice se degraduje velmi rovnoměrně. Pro polymery se užívají vysokofrekvenční plazmový lept. Vykazuje menší rychlost leptu a menší výskyt artefaktů. Leptu využíváme při zkoumání polymerních materiálů s nepolymerní složkou. Jak vypadá struktura po použití leptu bombardováním nabitými částicemi, můžeme vidět na obr. 17.[15]



Obr. 17 Příklad struktury po použití vysokofrekvenčního leptu[15]

5.3.3 Využití lomové plochy k tvorbě preparátu

Lomové plochy využíváme pro zobrazení vnitřní struktury materiálu. Musíme ale odlišit útvary, které jsou způsobeny lomem a které vypovídají o vnitřní struktuře vzorku. Výhodou je, že příprava není časově náročná. Pro zkoumání struktury se používá především rastrovací elektronová mikroskopie.

Pokud chceme zkoumat lomové plochy při reálných podmínkách, použijeme lomové plochy z provozních podmínek, nebo lomových zkoušek. Musíme ale počítat se znečištěním lomové plochy.

Někdy se stává, že lomová plocha není příliš výrazná. To je způsobeno vysokou homogenitou nebo vysokou heterogenitou vzorku. Při vysoké homogenitě můžeme použít nějakou změnu stavu polymerního materiálu. Toho docílíme například zahřátím nad teplotu skelného přechodu, nebo nabobtnáním vodou. Pokud je vysoká heterogenita lomová plocha není vhodná pro zobrazení vnitřní struktury.[15]

5.3.4 Zhotovení otisků

Techniku zhotovení otisků používáme, když chceme zkoumat povrch pomocí TEM, protože vytvořená preparát je prostupný pro elektronový svazek a zároveň zachovává reliéf povrchu. Podle postupu přípravy preparátu dělíme metody zhotovení otisku na primární a sekundární. Při primární technice zkoumáme přímo tenkou vrstvu, kterou jsme nanесли na preparát. U sekundární techniky vytvoříme otisk vzorku ve vhodném médiu a až na něj pak nanášíme tenkou vrstvu, kterou poté zkoumáme pod mikroskopem.[15]

Proces oddělení repliky je nejproblematictější částí přípravy. Oddělení se může provést splavením, sloupnutím, rozpuštěním nebo degradací vzorku. Pokud je oddělení složité využíváme sekundární otiskové techniky. Kvalita povrchu bývá ale horší než u technik primárních.

Po oddělení repliky můžeme použít stínování, tedy napařování těžkého kovu na povrch pod úhlem, abychom zvýšili kontrast. Často je potřeba z repliky odstranit zbytky vzorku, to provádíme pomocí rozpouštědla. Nakonec preparát splavíme na mikroskopickou síťku, na které musí být uložen. [15]

5.3.5 Sušení vzorků

Vzorky musíme vysušit, pokud je chceme zkoumat ve vakuovém prostředí, tedy u TEM a SEM. Sušení ovlivňuje rozměry vzorku a může i ovlivnit strukturu vzorku. Pokud jsou změny struktury přijatelné, můžeme použít izotermní vysušování. To může probíhat za normální teploty, pokud ho ale chceme urychlit, můžeme vysušovat za zvýšené teploty nebo za sníženého tlaku. Jestliže sušíme polymerní vzorek pod teplotou skelného přechodu, skelný stav zpomaluje rychlost vysušování, proto je dobré vzorky zahřát nad teplotu skelného přechodu. [15]

Druhým způsobem je zamražení vzorku a následná sublimace vody ze vzorku. Zamražení musí proběhnout rychle, aby nedošlo k velkým objemovým změnám. Polymery špatně vedou teplo, proto je problém rychle zamrazit velké vzorky. K zamražení užíváme kapalný dusík nebo freon. [15]

Třetí možností je sušení kolem kritického bodu. Tato metoda je velmi účinná, ale je problém dosáhnout kritického bodu vody (teplota 374°C a tlak 22,1MPa). Proto se jako médium použije CO₂.

5.4 Světelná mikroskopie (SM)

Světelná mikroskopie je jedna z technik, které vytvářejí klasický obraz. Podle způsobu osvětlení je možné rozdělit světelnou mikroskopii na odrazovou (reflexní) a prozařovací (transmisní). Odrazovými technikami se studuje povrch, transmisními jsou získávány informace o celé vrstvě, která je prozářena. V případě pozorování polymerních materiálů se využívá nejčastěji transmisní světelné mikroskopie. Z tohoto důvodu musí být vzorky průhledné, aby světelný paprsek prošel vzorkem.

Světelný mikroskop je sestaven ze dvou základních částí a to osvětlovací a zobrazovací soustavy.

Osvětlovací soustava

Osvětlovací soustava osvětluje preparát. Hlavní části jsou zdroj světla a kondenzor. Světlo, které projde nebo se odráží, se zpracuje přes zobrazovací soustavu. Z něho poté vytvoříme obraz. Ten pak pozorujeme okem, nebo zaznamenáme na světlocitlivý film. Jako zdroj světla se používá žárovka nebo výbojka. Za zdrojem je obvykle umístěna soustava optických filtrů, které upravují vlnovou délku zdroje světla. Kondenzor se snaží soustředit světlo ze zdroje tak, aby většina záření dopadala na vzorek.[15]

Zobrazovací soustava

Objektiv soustavy je tvořen soustavou čoček. Čočky mají malou ohniskovou vzdálenost. Ty vytvářejí meziobraz v ohniskové rovině druhé soustavy – okuláru. Okulárem poté prohlížíme obraz. Obě soustavy jsou umístěny v tubusu. Ten zajišťuje správné umístění obou soustav a zároveň je chrání. Moderní tubusy obsahují dělič paprsku, který umožňuje pozorovat obraz oběma očima.

Pozorovat můžeme buď v prošlém světle, nebo ve světle odraženém. Tvorba obrazu je shodná, liší se pouze v umístění zdroje světla vůči objektivu. Některé mikroskopy dokážou typ pozorování měnit. Protože polymerní materiály jsou obvykle průhledné, využíváme častěji zobrazení v prošlém světle. Pokud bychom chtěli provádět pozorování v odraženém světle, musíme zvýšit odrazivost materiálu. Toho dosáhneme nanesením tenké vrstvy na povrch vzorku.

Při zobrazení objektu se nejčastěji používá absorpčního kontrastu. Pokud je absorpce záření v celém viditelném spektru, objekt vypadá černý. Při absorpci části viditelného spektra objekt je barevný. Polymerů často světlo neabsorbují, ale mají různý index lomu v různém směru. Poté musíme použít polarizační zařízení.[15]

Polarizační mikroskop

V polarizačním mikroskopu jsou oproti konvenčnímu mikroskopu umístěny dva speciální filtry. Označujeme je polarizátor a analyzátor. Polarizátor je umístěn u kondenzoru a polarizuje světlo ze zdroje. Analyzátor je umístěn v tubusu za objektivem. Zaznamenává depolarizaci světla, která je způsobena útvary, jako jsou dvojlomnými útvary, krystaly nebo orientované struktury, nebo rozhraní s různými indexy lomu. O jaký útvar se jedná, poznáme rotací objektu mezi filtry.[15]

Díky světelné mikroskopii získáváme informace nejen o tvaru a velikosti, ale také o optických vlastnostech objektu. Díky optickým vlastnostem můžeme určit, zda jde o objekt amorfni nebo krystalický. Dále se využívá k měření dvojlomu nebo indexu lomu malých těles.

5.5 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Jako u světelné mikroskopie i transmisní elektronová mikroskopie vytváří obraz klasický, tedy najednou pomocí čoček. Skládá se ze zobrazovací a osvětlovací soustavy. Záření dopadá na vzorek. Záření, které projde, zachytí zobrazovací soustava. Jako zdroj záření se používá elektronový svazek. Nejběžnějším zdrojem svazku je žhavená elektronová katoda. Dále se používá monokrystal LaB_6 , Schottkyho emiter nebo studená autoemisní katoda. Fokuse paprsku se provádí pomocí elektrostatických a elektromagnetických čoček. Elektromagnetické čočky jsou používanější, mají menší nároky na technické provedení.[15]

Zobrazovací soustava

Zobrazovací soustava je složena z objektivu a finálního projektivu. Mezi nimi jsou umístěny mezilehlé čočky. Objektiv obsahuje aperturní clonu a stigmátor.

Osvětlovací soustava

Zobrazovací soustava je složena z 2 a více kondenzorů, které jsou doplněny clonami, cívkami a stigmaty. Cívky jsou v soustavě kvůli centrování a náklonu svazku. Jako zdroj záření slouží elektronová tryska. Trysky musí pracovat ve vakuovém prostředí, aby nedocházelo ke střetu elektronů s molekulami plynu. K jeho dosažení se používají různé typy vyvěv.

Protože vzorky pro transmisní elektronovou mikroskopii jsou velmi tenké a obvykle i měkké, používají se k jejich manipulaci nosné sítky. Vzorky se na sítky splavují z kapaliny obvykle vody. Sítky jsou obvykle měděné, mohou být ale i niklové nebo stříbrné.[15]

5.6 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tato metoda sestavuje obraz ze signálů, které získáme z jednotlivých bodů vzorku. Jako zdroj svazku se používá elektronový svazek jako u transmisní elektronové mikroskopie. K řádkování slouží řádkovací cívky. Zvětšení je závislé na velikosti rastrovací plochy. Čím je plocha menší, tím je zvětšení větší.[15]

I u rastrovací elektronové mikroskopie je požadavek vysokého vakua, které musí být docíleno jak v preparátové komoře, tak v optickém systému. U speciálních mikroskopů je třeba docílit v preparátové komoře nižšího vakua než v optickém systému. Protože tyto dvě součásti nemohou být odděleny mechanicky, je mezi objektiv a preparátovou komoru vložena vakuová diferenciální komora.

Vzorky, které se v rastrovací elektronové mikroskopii studují, musejí splňovat dva základní požadavky:

- Rozměrový
Vzorek se musí vejít do preparátové komory.
- Požadavek vakua
Vzorek nesmí ovlivňovat vakuum v preparátové komoře.

Pokud nejsou tyto požadavky splněny, musíme přizpůsobit preparační podmínky, abychom mohli daný vzorek použít.[15]

Interakce svazku s povrchem

Pokud primární elektrony interagují s atomovými jádry, je změna energie elektronů malá a elektrony změni pouze svůj směr.

Při srážce primárních elektronů s elektronovým obalem materiálu ztrácí primární elektrony část své energie a dochází k excitaci elektronů z elektronového obalu. Tyto elektrony nazýváme sekundární elektrony. Vedlejším produktem je vznik dalších signálů, jako je záření X, nebo katodoluminiscence. Elektrony zvyšují negativní náboj na vzorku. Tento jev je nežádoucí, a proto je snaha elektrony ze vzorku odvádět. U polymerů se toho dosahuje potažením povrchu preparátu velmi tenkou vrstvou dobře vodivého kovu.

Všechny elektrony jsou poté použity ke tvorbě signálu. Každý signál poskytuje jiné informace o vzorku. Při tvorbě obrazu se využívá především sekundárních a zpětně odražených elektronů. Informace o prvkovém složení poskytuje záření X.[15]

Environmentální rastrovací elektronová mikroskopie

Tento typ rastrovací elektronové mikroskopie zkoumá vzorky, kdy v preparátové komoře je nižší vakuum než v optickém systému. Navíc jsou v preparátové komoře přítomny vodní páry. Vakuum i obsah vodních par je regulovatelný.

Tento druh mikroskopie používáme, pokud chceme zkoumat vzorky, které jsou nabíjeny vodou. Při zkoumání však nastává problém nedostatečného kontrastu, který můžeme omezit zamražením vzorku. Tento druh je také vhodný na pozorování vzorků v neupraveném stavu, kdy vzorek obsahuje těkavé látky, jako jsou oleje nebo nečistoty. Navíc se vzorek nenabíjí elektrony, jako u klasické rastrovací elektronové mikroskopie.[15]

5.7 Mikroskopie rastrovací sondou

K vytvoření obrazu se používá ostrého hrotu, jehož interakcí s povrchem získáváme obraz. Rozlišení obrazu je závislé na ostrosti hrotu. Čím je hrot ostřejší, tím je rozlišení vyšší. Vzorek je umístěn v piezoelektrickém keramickém tělísku, kterým pohybujeme tak, že vložíme elektrické napětí na elektrody umístěné na tělísku. Počítač zaznamenává signál z každého bodu a poté tvoří 3D obraz.

V dnešní době používáme tři druhy mikroskopie rastrovací sondou

Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil je nejpoužívanější u polymerních materiálů, mapuje atomární síly na povrchu vzorku.

Rastrovací tunelová mikroskopie

Rastrovací tunelová mikroskopie je použitelná pouze pro vodivé vzorky, proto se pro polymery příliš nepoužívá.

Optická mikroskopie

Optická mikroskopie snímá povrch vzorku pomocí tenkého vlákna, které je v menší vzdálenosti, než je vlnová délka použitého světla.[15]

5.7.1 Mikroskopie atomárních sil

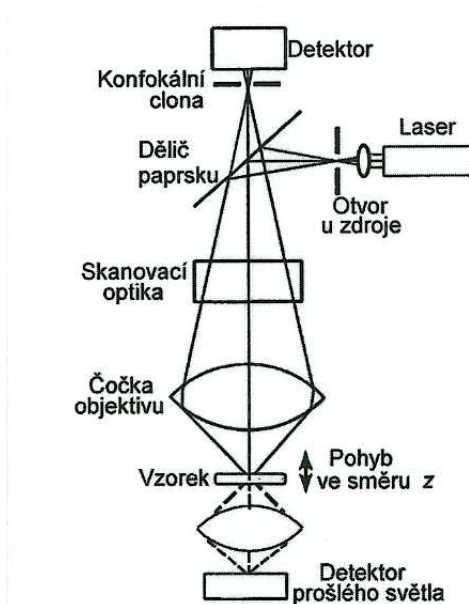
Hrot se může povrchu dotýkat, nebo se pohybuje nad vzorkem. Hrot zaznamenává interakční síly s povrchem a je buď odpuzován, nebo přitahován. Interakční síly jsou ovlivněny dalšími vlivy např. kapilárními silami způsobenými přítomností vody na povrchu vzorku.

Pohyb vzorku může probíhat dvěma způsoby, tažením vzorku po povrchu nebo rozkmitáním nosníku s konstantní výškou nebo konstantní silou. Vhodnost použití se volí podle typu vzorku.[15]

5.8 Konfokální světelná mikroskopie

Tento druh mikroskopie kombinuje zobrazení pomocí čoček a rastrování vzorku. Oproti světelné mikroskopii dosahuje vyšší ostrosti a tím umožňuje zobrazení členitých povrchů nebo prostorových objektů. Dále je možno zkoumat objekty, které vykazují fluorescenci.

Mikroskop detekuje signál z bodu ve vzorku o daných souřadnicích. Clona zabraňuje průniku světla z okolí bodu, a tak projde pouze světlo z bodu. Postupným skládáním dostáváme 3D znázornění. Schéma je můžeme vidět na obr. 18.[15]



Obr. 18 Schéma konfokálního světelného mikroskopu[15]

Pokud k mikroskopu připojíme detektor Ramanovského záření, můžeme provádět spektrální analýzu v řádech jednotek mikrometrů. Takto se zkoumají materiálové změny, jako je degradace nebo oxidace, nebo rozdíly v chemické struktuře.[15]

6 VLASTNOSTI POLYMERŮ

6.1 Viskoelastické chování polymerů

Při mechanickém namáhání se plasty chovají odlišně v porovnání s jinými materiály díky viskoelastickému chování. V závislosti na velikosti zatěžující síly a typu materiálu mohou nastat v materiálu tři různé typy deformací:

1. Síla způsobí pouze elastickou deformaci, která je úměrná velikosti síly, ale nemá na ni vliv doba, po kterou síla působí. Po uvolnění síly se materiál vrátí do původního stavu.
2. Viskoelastická deformace je závislá nejen na velikosti síly, ale i na době působení. Čím déle síla působí, tím větší elastická deformace vzniká. Jako v bodě jedna po uvolnění síly se materiál vrátí do původního stavu, ale efekt nastane až po určitém čase.
3. Síla je dostatečně velká, že v materiálu vzniká spolu s deformacemi z bodů jedna a dva také plastická deformace, která je úměrná jak velikosti síly, tak i době působení (viskoplasticita). Po odstranění síly zmizí elastické deformace, ale plastická deformace zůstane zachována.

Reologické modely

Reologické modely slouží k popsání tvarových změn v látkách pomocí jednoduchých modelových zařízení, jejichž chování je při mechanickém zatížení jednoduše popsatelné. Materiály se z reologického hlediska dělí:

- Ideálně pružný materiál

K znázornění ideálně pružného materiálu se používá pružina, která vyjadřuje elastické chování izotropních těles. Při zatížení se řídí Hookovým zákonem. (vztah 2)

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2)$$

Kde: σ ...napětí[MPa]

E ...Yongův modul pružnosti[MPa]

ε ...deformace[-]

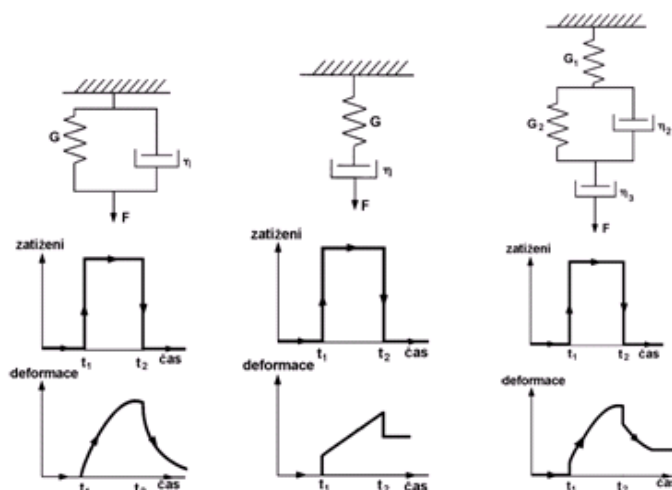
- Ideálně viskózní materiál

K jeho znázornění se používá hydraulický válec naplněný kapalinou s viskozitou η . Vyjadřuje chování jednoduché kapaliny při stálém průtoku. Napětí je pak rovno podle Newtonova zákona. (vztah 3)

$$\sigma = \frac{\eta \cdot \varepsilon}{t} \quad (3)$$

Kde: σ ...napětí[MPa]
 η ...viskozita[Pa.s]
 ε ...deformace[-]
 t ...čas[s]

K popsání chování polymerů se používají tři reologické modely, které můžeme vidět na obr. 19.[17]



Obr. 19 Reologické modely viskoelastického chování zleva Kelvinův, Maxwellův a Tuckettův[17]

Kelvinův model

Pružina a hydraulický válec s kapalinou jsou zapojeny paralelně. Při zatížení se elastická deformace neprojeví okamžitě, ale je časově závislá. Tento model je používán k modelování creepu.[17]

Maxwellův model

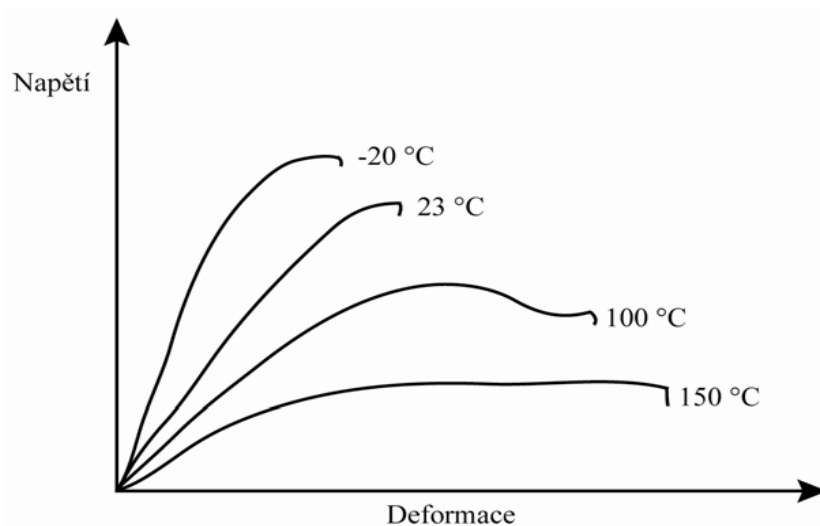
Pružina a válec s kapalinou jsou zapojeny sériově. Při zatížení se vyvolá okamžitá deformace pružiny. Hydraulický válec tvoří pomalou lineární závislost. Po odlehčení zmizí okamžitá deformace pružiny, ale od válce zůstane trvalá deformace. Tento model je používán k modelování relaxace materiálů.[17]

Tuckettův model

Zapojíme sériově pružinu o tuhosti E_1 , pružinu o tuhosti E_2 , která je paralelně spojena s hydraulickým válcem o viskozitě η_1 , a hydraulický válec o viskozitě η_2 . Tento model dobře popisuje viskoelastické chování lineárního amorfního polymeru.[17]

Vliv teploty

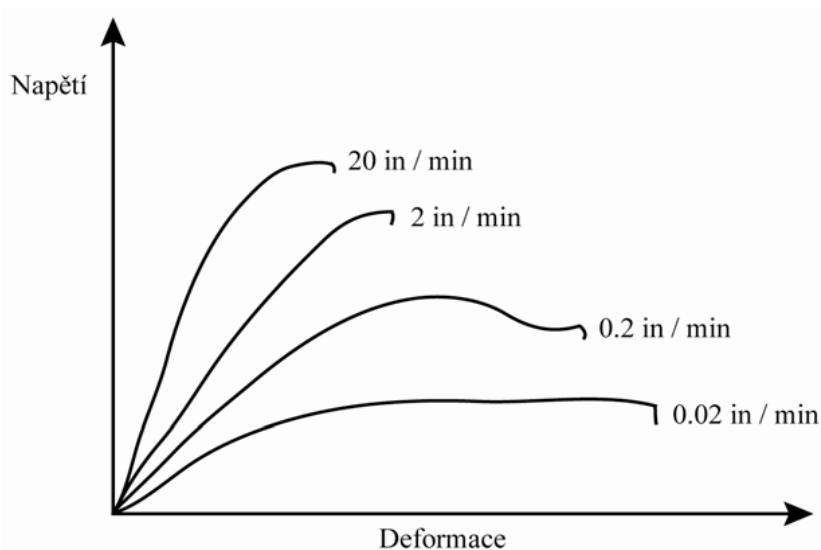
Mechanické vlastnosti plastů jsou díky viskoelastickému chování závislé na teplotě, při které jsou zatěžovány. Vliv teploty je daleko vyšší, než je tomu u kovových materiálů. Na obr.20 vidíme, jak se mění křivka napětí-deformace při různých teplotách za konstantní rychlosti zatěžování.[15] Při stanovování mechanických charakteristik se proto musí testovat mechanické vlastnosti s velkým důrazem na tuto teplotní závislost.[16]



Obr. 20 Vliv teploty na deformaci polymerů[16]

Vliv rychlosti zatěžování

Rychlost zatěžování má také výraznější vliv na křivku napětí deformace než je tomu u kovových materiálů, ale ne tak výrazný jako teplota. Změnu křivky napětí-deformace můžeme vidět na obr. 21.[16]

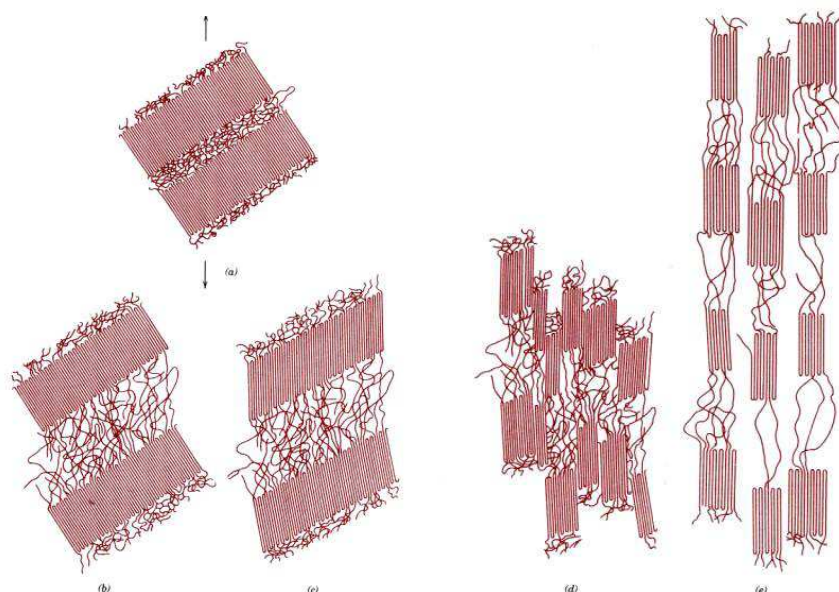


Obr. 21 vliv rychlosti zatěžování na deformaci polymerů[16]

6.2 Chování polymerních materiálů při zatě ová ní

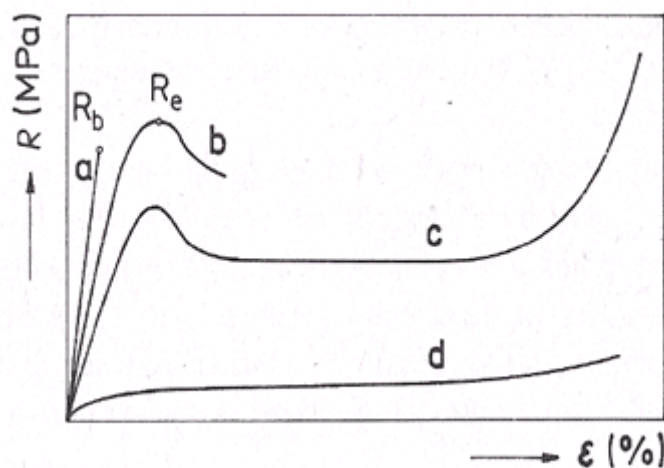
Při zatěžování polymerní materiál prochází několika stádii. V prvním stadiu dochází k natažení a dloužení řetězců, které tvoří amorfnní část polymeru, což se projevuje vznikem elastické deformace. V druhém stadiu dochází k náklonu krystalických vrstev. Ve třetím stadiu se separují jednotlivé krystalické oblasti.[9] V posledním stadiu dochází k orientování krystalických segmentů a také řetězců makromolekul v amorfnních oblastech a to ve směru působícího napětí.

Schéma chování polymerů při mechanickém zatížení můžeme vidět na obr. 22.[9,17]



Obr. 22 Chování polymerních materiálů při zatěžování[9]

Jak vypadají křivky pro jednotlivé typy plastů, můžeme vidět na obr. 23.[18] Křivka a představuje chování křehkého polymeru, křivka b představuje houževnatější polymery s omezenou možností orientace makromolekul, křivka c houževnatější polymery s dobrou orientací makromolekul, křivka d představuje chování elastomerů.[18]



Obr. 23 Jednotlivé křivky polymerů při tahovém zatěžování[18]

6.3 Termické chování polymerů

Polymer se mohou vyskytovat v závislosti na teplotě ve čtyřech různých stavech, ve stavu krystalickém (materiál pro něj musí mít strukturní předpoklady), sklovitém, kaučukovitým nebo plastickým. Pro každý polymer existuje typická teplota nebo úzké rozmezí teplot, která představuje hranici mezi jednotlivými stavy. Chování polymerů při zahřívání můžeme popsat pomocí pohybu řetězců makromolekul nebo jejich částí.[11]

Translační pohyb celých makromolekul – umožňuje tok materiálu

Pohyb segmentů makromolekul – způsobuje elasticitu materiálu

Pohyb několika atomů na hlavním řetězci nebo postranních větvích makromolekuly

Rovnovážné vibrace atomů

6.3.1 Termické chování amorfních polymerů

U amorfních polymerů se zvyšující teplotou dochází k přechodu ze sklovitého stavu, přes stav kaučukovitý až do stavu plastického.

Ve sklovitém stavu jsou všechny pohyby potlačeny, vyskytuje se pouze pohyb některých atomů segmentů, ale pouze v dlouhém časovém intervalu. U amorfních polymerů atomy segmentů pohybují v prostoru, který je ohraničen sousedními segmenty. Ten označujeme jako volný objem. Se vzrůstající teplotou se velikost volného objemu zvětšuje. Teploty skelného přechodu dosáhneme, když volný objem dosáhne velikosti pro pohyb celých segmentů makromolekul.[11]

Hodnota teploty skelného přechodu je ovlivněna několika faktory. Při vyšším volném objemu teplota skelného přechodu klesá. Pokud jsou mezi jednotlivými molekulami silné vazby, poté se hodnota teploty skelného přechodu také zvyšuje. Jestliže polymer tvoří velké makromolekuly s vysokou molární hmotností, pak teplota skelného přechodu opět roste. Můžeme ji také snížit přidáním změkčovadel do polymeru.[11]

Při překročení teploty skelného přechodu dochází ke změně fyzikálních i mechanických vlastností, konkrétně modulu pružnosti, indexu lomu, tepelné kapacity. Segmenty molekul se mohou pohybovat a volně otáčet. Při působení síly dochází k velkým vratným deformacím. Tento stav označujeme jako kaučukovitě elastický. U lineárních polymerů při dlouhém působení dochází k uvolňování zapletenin, a proto po uvolnění nedojde k návratu do původního stavu. Dochází k částečným trvalým deformacím a toto chování označujeme jako viskoelastické.[11]

Při dalším zvyšování teploty se u lineárních amorfních polymerů dochází k uvolňování nevazebných interakcí makromolekul a ty se vůči sobě mohou celé pohybovat. Tento stav označujeme jako plastický. Teplotní hranice je nazývána jako teplota tečení. Nad touto mezí jsou všechny deformace nevratné.[11]

6.3.2 Termické chování krystalických polymerů

Části molekul jsou pevně uspořádány, a proto jediný tepelný pohyb je vibrace atomů a pohyb několika atomů v hlavním řetězci nebo v nějaké z jeho větví. Proto u dokonale krystalického polymeru nemusíme uvažovat teplotu skelného přechodu.[11]

U reálných polymerů jsou mezi krystalickými částmi i amorfni části, které umožňují pohyb segmentů makromolekul. Míra pohyblivosti je dána velikostí podílu objemu amorfni části v polymeru.[11]

Chování krystalického polymeru mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání závisí na teplotě tečení. Pokud je teplota tečení nižší než je teplota tání, polymer přechází rovnou do plastického stavu. Pokud tomu tak není, polymer projde ze stavu sklovitého do stavu kaučukovitého a až poté do stavu plastického.[11]

6.4 Chování kompozitů

Vlastnosti kompozitů ovlivňuje celá řada faktorů např. prostorové uspořádání vláken, typ vláken, stupeň adheze mezi vlákny a pojivem nebo vlastnosti pojiva. Všechny tyto faktory dávají velký rozsah mechanickým a fyzikálním vlastnostem jako je pevnost (200-4000Mpa) nebo tuhost (10-400GPa). Mezi hlavní přednosti kompozitů patří nízká měrná hmotnost, odolnost proti chemikáliím, nízká tepelná vodivost, elektroizolační vlastnosti, téměř nulový útlum elektromagnetických vln, vysoký útlum zvukových vln a v neposlední řadě kombinace snadné tvarovatelnosti pojiva s pevností a tuhostí vláken.[7]

7 ZKOUŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ A KOMPOZITŮ

Zkoušky mechanických vlastností můžeme rozdělit dle několika hledisek. Podle působení síly dělíme zkoušky na statické, dynamické a zvláštní technické zkoušky, z nichž jsou nejdůležitější zkoušky tvrdosti. Podle doby zkoušení dělíme zkoušky na krátkodobé a dlouhodobé a podle teploty, při které zkoušku provádíme, na zkoušky za vysoké, normální a nízké teploty.

7.1 Zkoušky tvrdosti

Tvrdost je schopnost materiálu odolávat vnikání cizího tělesa. Zkoušky tvrdosti můžeme rozdělit do třech základních skupin: staticko-plastické, dynamicko-plastické a dynamicko-elastické. Do staticko-plastických zkoušek patří například zkouška podle Brinella, Vickerse a Rockwella. Mezi dynamicko-plastické zkoušky patří Poldiho kladívko nebo Baumannovo kladívko. Do dynamicko-elastických zkoušek patří Shoreho skleroskop nebo duroskop.

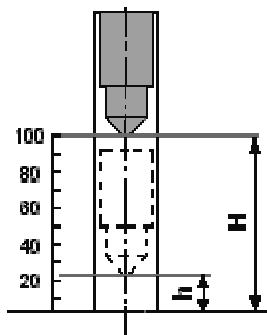
Staticko-plastické zkoušky nejsou u polymerních materiálů příliš rozšířené. Využívají se pro stanovení tvrdosti tuhých polymerů a polymerních systémů. Používá se především zkouška podle Brinella. Ve srovnání se zkouškou u kovů jsou zvětšeny průměry kuliček a sníženy vtláčovací síly. Dynamicko-plastické zkoušky nejsou také příliš rozšířeny při zkoumání tvrdosti polymerů.[19]

Shoreho skleroskop

Při zkoušce spouštíme zkušební těleso z výšky H na zkoumaný materiál. Sledujeme výšku h , tj. výška odskoku po dopadu. Jedná se o zkoušku elastickou, takže na povrchu nejsou vidět stopy deformace. Zařízení pro měření tvrdosti se nazývá skleroskop.

Skleroskop je tvořen z kalibrovaného skleněného válce. Uvnitř trubky je umístěno zkušební zařízení. Na válci je stupnice, na které odečítáme výšku, z níž poté stanovujeme tvrdost. Některé skleroskopy mohou odečítat tvrdost přímo ze stupnice.

Schéma skleroskopu můžeme vidět na obr. 24.[20]



Obr. 24 Schéma shoreho skleroskopu[20]

Metoda IRHD

Metodu IRHD používáme ke stanovení tuhostí pryží. Tvrdost stanovujeme z rozdílu hloubek vtlačení zkušebního tělesa, obvykle kuličky, při kontaktní a vtlačovací síle. Metoda IRHD se dělí na standardní metodu měření tvrdosti a metodu měření zdánlivé tvrdosti.

Standardní metody měření tvrdosti jsou prováděny na zkušebních tělesech, která mají obvyklou zkušební tloušťku a to 8-10mm. Standardní metody se dále dělí podle rozmezí tvrdosti, kterou můžeme při dané zkoušce použít.

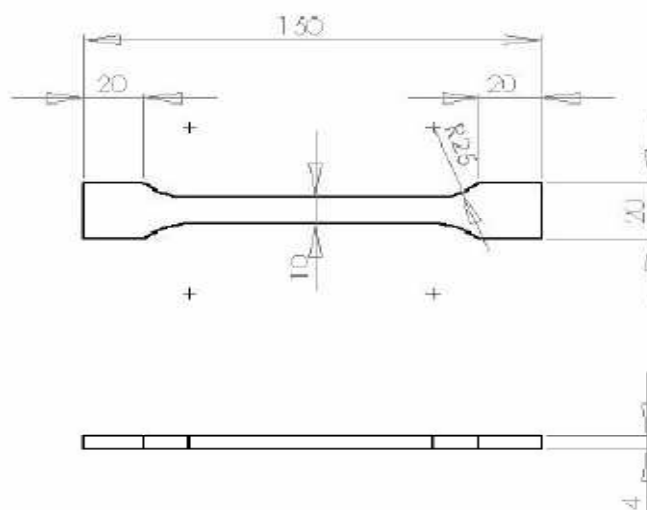
Metody měření zdánlivé tvrdosti nezjišťují tuhost na zkušebních tělesech, ale na konečných výrobcích. Vzorky často nesplňují základní podmínky pro standardní metody, jako je například rovnost povrchu a minimální tloušťka pryže.[21]

7.2 Krátkodobé statické zkoušky

Krátkodobé zkoušky mechanických vlastností jsou nejpoužívanější pro rychlé hodnocení mechanických vlastností. Rychlost zvyšování zatížení je pomalá. Zkouška se provádí do té doby, než vzorek dosáhne předepsané deformace nebo dojde k porušení zkušebního tělesa. Mezi nejpoužívanější krátkodobé zkoušky patří zkouška tahem, ohybem, smykem a rázem v ohybu.

7.2.1 Zkouška tahem

Při zkoušce tahem se zkušební těleso upne do čelistí a poté se natahuje. Zkouška se provádí na různých trhačích strojích. Používají se tělesa ve tvaru tzv. psích kostí a to proto, aby nedocházelo k poškození vzorků v místě uchycení (průřez je zvětšen v místě uchycení). Tvar zkušebního tělesa vidíme na obr. 25.[22] Natahování musí probíhat pomalu, aby bylo zajištěno, že zkouška bude statická. [16]



Obr. 25 Zkušební těleso pro zkoušku tahem[22]

Na trhacím stroji je možné zaznamenat závislost síla-rychlost pohybu příčnicku, nebo křivku síla-deformace na zkušebním vzorku. Měření prodloužení se provádí na pracovní části zkušebního tělesa.[16]

Při tahové zkoušce zjišťujeme čtyři základní vlastnosti materiálu:
Mez pevnosti v tahu:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \quad (4)$$

Kde: σ_m ...mez pevnosti v tahu[MPa]

F_m ...síla při mezi pevnosti[N]

S_0 ...průřez zkušebního tělesa před zkouškou[mm²]

Mez kluzu v tahu:

$$\sigma_e = \frac{F_e}{S_0} \quad (5)$$

Kde: σ_e ...mez kluzu v tahu[MPa]

F_e ...síla při mezi kluzu[N]

S_0 ...průřez zkušebního tělesa před zkouškou[mm²]

Tažnost:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (6)$$

Kde:A...tažnost [%]

L_u ...délka zkušebního tělesa na konci zkoušky[m]

L_0 ...původní délka zkušebního tělesa[m]

Kontrakce:

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} \cdot 100 \quad (7)$$

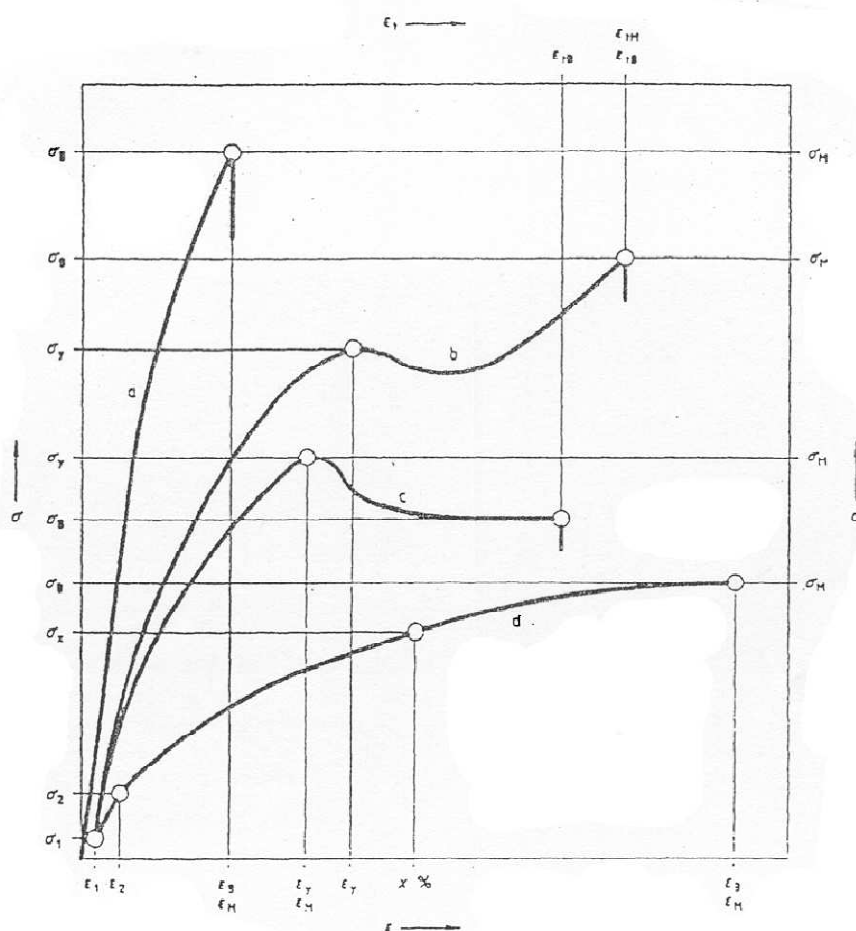
Kde: Z...kontrakce[%]

S_0 ...průřez zkušebního tělesa před zkouškou[m²]

S_u ...průřez zkušebního tělesa na konci zkoušky[m²]

Podle typu křivky při tahovém zatěžování rozlišujeme tři základní typy polymerů. Jednotlivé křivky můžeme vidět na obr. 26.[23]

- křehké polymery - křivka a
- houževnatý polymery - křivka b a c
- elastomery - křivka d



Obr. 26 Křivky materiálů při tahové zkoušce[23]

Při tahové zkoušce se dále určují významné napětíové meze, k nimž napětíovým mezím se určují odpovídající deformační meze.

- Napětí v tahu při přetržení
Napětí, při kterém se vzorek přetrhne. Označujeme ho σ_B .
- Napětí na mezi kluzu v tahu
Počátek zvyšování protažení bez dalšího zvyšování napětí. Označujeme ho σ_e .

- Napětí na mezi pevnosti v tahu
Maximální hodnota napětí při zkoušce. Označujeme ho σ_m .
- Napětí v tahu při x %-ním poměrném prodloužení
Napětí, kdy deformace dosáhne určité hodnoty v procentech. Toto napětí zjišťujeme, když materiál nevykazuje mez kluzu. Označujeme ho σ_x . [23]

7.2.2 Zkouška tlakem

Při zkoušce tlakem působíme silou na plochu zkušební vzorku. Podle tloušťky materiálu volíme za zkušební vzorek buď pravouhlý hranol, nebo prodloužený hranol se zúžením uprostřed. Oba vzorky jsou zobrazeny na obr. 27. [16] Zkušební těleso musí být upevněno v přípravku, který zabráňuje jeho vybočení během zkoušky. [16]



Obr. 27 Typy vzorků používané na zkoušku tlakem [16]

Při zkoušce tlakem je nutné dodržet několik pravidel, abychom dosáhli optimálních výsledků.

- Dodržení planparalelnosti protilehlých ploch a u hranolu, tedy aby strany svíraly pravý úhel.
- Síla by se měla přenášet přes ploché kovové membrány, které musí být uchyceny tak, aby byla minimálně jedna membrána samonastavitelná ve směru přenosu síly, tím dosáhneme maximálního kontaktu obou konců tělesa s membránami.
- Těleso by mělo být vycentrováno, aby zatížení bylo v ose vzorku. [16]

7.2.3 Zkouška ohybem

Ohybového namáhání dosahujeme dvěma způsoby. Buď používáme model vetknutého nosníku, nebo podepřeného nosníku. Metoda nosníku na dvou podporách je využívanější, má však jistá omezení:

- Ohybové zkoušky jsou více závislé na povrchových materiálových charakteristikách, než je tomu u tlaku, tahu nebo smyku. Důvodem je různé rozložení deformace a napětí v průřezu zkušebního tělesa. Toto je nejvíce patrné u nehomogenních materiálů, jakými jsou například kompozity.

- Vzorce pro výpočet mají jinou závislost, než u ostatních zkoušek, např. rovnice pro výpočet pevnosti jsou funkcí h^2 a rovnice pro výpočet modulu jsou funkcí h^3 , kde h je tloušťka materiálu.
- Ohybová zkouška probíhá pouze do limitní 5% deformace a poté by měla být ukončena. To souvisí s teorií malých průhybů. Pokud nedojde k porušení vzorku, zaznamená se síla při limitní deformaci.[16]

7.3 Zkouška rázem v ohybu

Protože je odolnost materiálu závislá na rychlosti zatěžování, bylo nutné stanovit odpor materiálu při velmi vysokých rychlostech zatěžování, a proto se začaly vyvíjet stroje, které umožňují tyto zkoušky provést. Při rázové zkoušce měříme energii, která je potřebná k přeražení zkušebního tělesa (houževnatost).[16]

Proces porušování dělíme na dva kroky:

1. Inicie trhliny
2. Šíření trhliny do úplného porušení

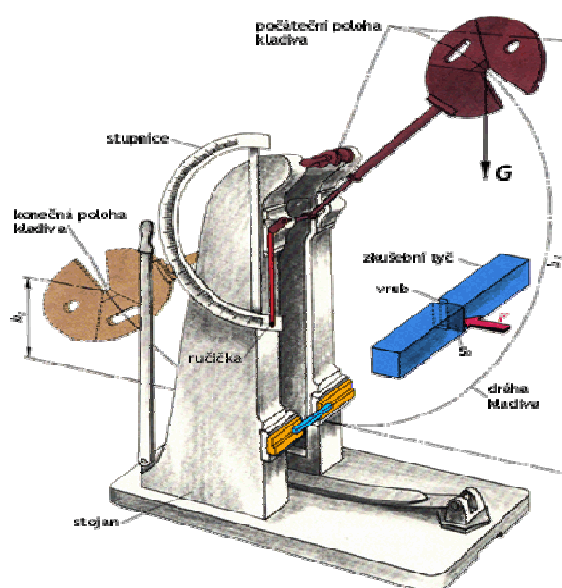
Při měření stanovujeme nejprve energii do iniciace trhliny a poté energii potřebnou k šíření trhliny až do porušení zkušebního tělesa.[16]

Zkušební zařízení:

Pro rázové zkoušky se používá tzv. kyvadlového stroje. Přeražení tělesa je prováděno pomocí tlouku, který je umístěn na konci ramene. Každý stroj má určitý rozsah rázové energie, který se hodí pouze na některé materiály. Pokud je zkušební těleso mimo tento rozsah, není zaručena přesnost výsledků, proto je vhodné použít jiný typ stroje nebo přidáním závaží na rameno stroje.[16] Podle uchycení vzorku se používají dva základní typy strojů.

Metoda charpy:

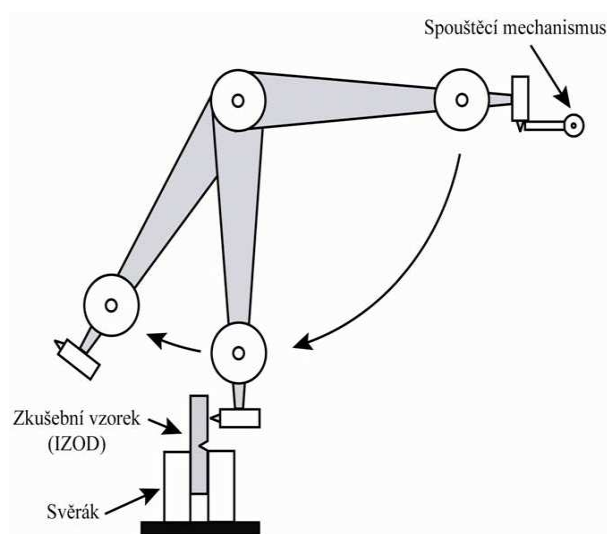
Vzorek je umístěn na dvě podpory, část s vrubem leží uprostřed. Úder tlouku směřuje na část s vrubem. Vzorek je namáhán trojosým ohybem. Schéma stroje a umístění vzorku je můžeme vidět na obr. 28.[24]



Obr. 28 Schéma charpyho kladiva [24]

Metoda IZOD:

Vzorek je uložen jako vetknutý nosník. Úder tloučku směřuje na volnou část nad vrubem. Schéma stroje můžete vidět na obr. 29.[16]



Obr. 29 Schéma stroje metoda IZOD[16]

7.4 Dlouhodobé statické zkoušky

Mezi dlouhodobé zkoušky polymerů patří zkoušky tečení, relaxace, únavy a stárnutí. Hlavní a nejžádanější metodou je zkouška tečení. Tyto metody se pro polymerní materiály rozvinuly během posledních let, kdy se sjednotily používané metody s metodami používanými pro kovy. Hlavním důvodem je skutečnost, že polymery se deformují i za normální teploty a při malém zatížení. Tato skutečnost je označena jako studený tok.

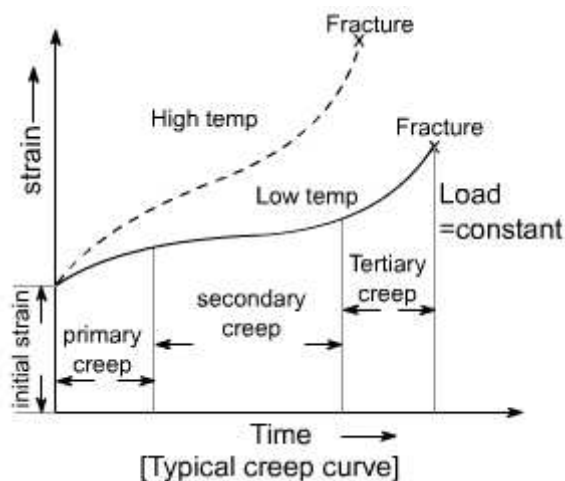
Při měření deformačních vlastností na čas se užívá dvou základních postupů. Při konstantním napětí zůstává napětí neměnné a měří se změna deformace v čas. Tento postup se užívá při creepových zkouškách. Při konstantní deformaci zůstává neměnná deformace a měří se změna napětí v čas. Tento postup využíváme při měření relaxace.[16]

7.4.1 Zkouška tečení

Tečení, neboli creep, je změna tvaru způsobená působením dlouhodobého zatížení, které je důsledkem viskózní deformace. Podle typu zatížení rozlišujeme zkoušku tečení v ohybu, tahu a tlaku.[25,26]

U creepové zkoušky předpokládáme, že průřez se mění jen nepatrně, proto jeho změnu můžeme zanedbat. V závislosti na čase vznikají typické creepové křivky závislosti deformace na čase.

Příklad creepové křivky můžeme vidět na obr. 30.[27]



Obr. 30 Creepová křivka[27]

Creepová křivka se skládá ze tří částí a to primárního, sekundárního a terciálního creepu. Z důvodu kombinace elastické a počínající plastické deformace je rychlost deformace na začátku poměrně vysoká. Na konci prvního stadia velikost deformace klesá. Ve druhém stadiu je změna deformace v čase konstantní a na konci druhého stadia dochází k nestabilnímu nárůstu deformace, která vede k lomu.

Reálné creepové křivky jsou dvojího typu. Pro první typ je typické pozvolné klesání deformace. V jistém bodě deformace dále nenarůstá a nedojde ani k porušení materiálu. Křivky druhého typu se vyznačují třemi výše uvedenými oblastmi deformace a končí porušením materiálu.

Před samotnou zkouškou je třeba najít vhodné zatížení, aby nedošlo k neočekávanému porušení delším testováním. To se provede následovně.[16]

- Z krátkodobé zkoušky se stanoví mez pevnosti.
- Poté zvolíme konstantní zatížení, které bude nižší, než je minimální hodnota krátkodobé pevnosti. Realizujeme zkoušku tečení do porušení a zaznamenáme deformaci před porušením.
- Postupně snižujeme napětí a zaznamenáváme deformace. Tímto postupem získáme závislost deformace na čase.
- Tento postup budeme opakovat, dokud nedostaneme asymptotickou závislost, pro kterou spočteme napětí. Všechna napětí, která budou mít menší hodnotu, zaručují, že zkouška tečení proběhne bez porušení.[16]

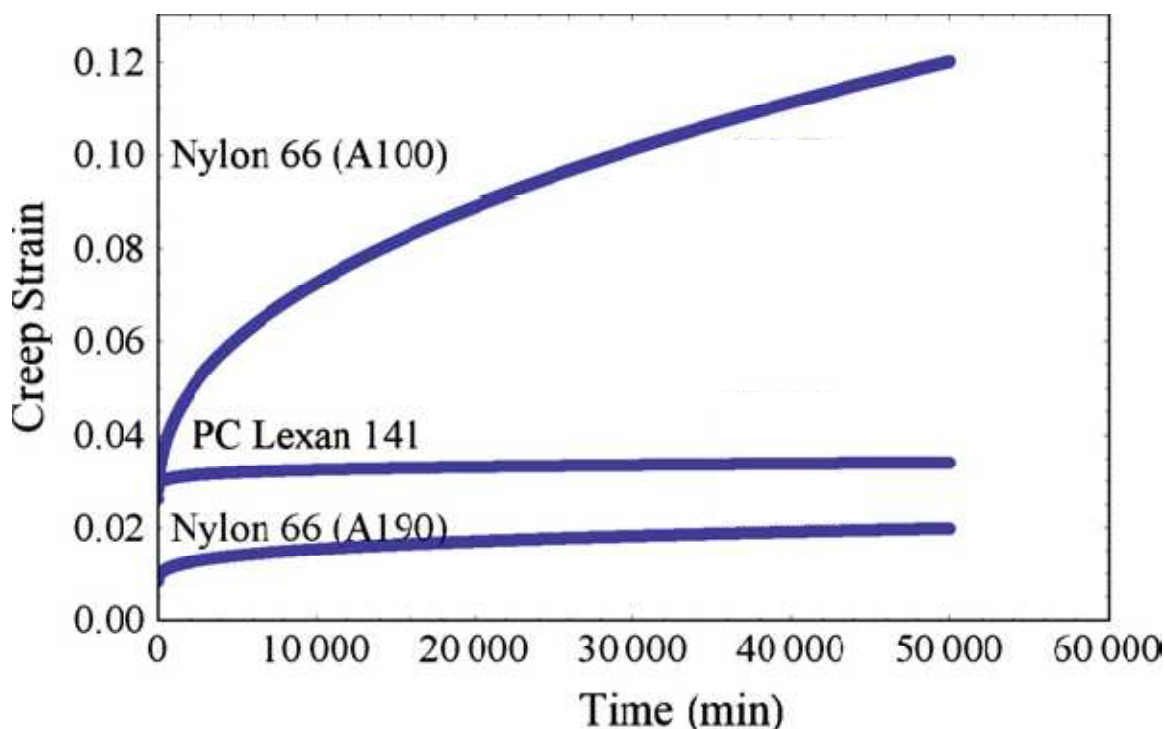
Zkouška tečení v ohybu

Na těleso je aplikováno konstantní zatížení a poté je v intervalech měřena deformace. Intervaly odpovídají logaritmické stupnici. Je důležité dodržet požadavky na realizaci zkoušky.

- Místo by mělo být odfiltrováno od vibrací
- Teplota a vlhkost by měly být v předepsaných mezích
- Aplikace zatížení by měla být rychlá, ale neměla by být rázová. To by mohlo způsobit poškození tělesa.

- Měření deformace by mělo být dostatečně citlivé, aby zaznamenalo i malé deformace v delších časových úsecích zkoušky.[16]

Konkrétní creepové křivky, tj. závislost deformace na čase pro různé materiály jsou uvedeny na obrázku 31. Jednalo se o Nylon 66 (A100), dále o Nylon 66 (A190), který byl plněn 30 % skleněných vlákny a polykarbonát PC Lexan. Jak z grafu vyplývá, tak kompozitní materiál Nylon 66 (A190) má nejlepší creepové vlastnosti. Deformace na čase téměř konstantní.[28]



Obr. 31 Creepové křivky různých polymerních materiálů.[28]

Zkouška tečení v tahu

Tato zkouška je náročnější, protože snímač deformace musí být vybrán pro danou situaci a musí být pečlivě umístěn ve zkušebním tělese. Nicméně řada konstruktérů ji upřednostňuje ve srovnání s ostatními zkouškami.[16,25]

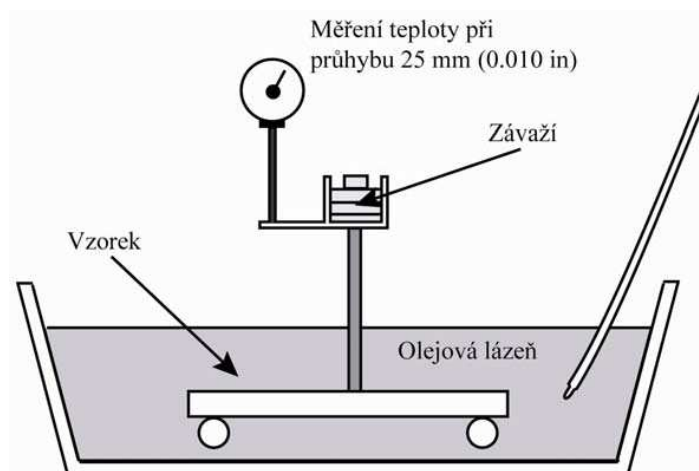
7.4.2 Zkouška relaxace

Opakem zkoušky tečení je zkouška relaxace, při které relaxace je zkušební vzorek vystaven konstantní deformaci dlouhou dobu.[16]

Teplota průhybu při ohřevu (HDT)

Při této zkoušce je zkušební těleso ve tvaru trámečku o rozměrech 127x13 a tloušťce od 3 do 13mm ponořeno do olejové lázně a uprostřed je zatíženo konstantním zatížením, které vyvolává v krajním vlákně maximální napětí 1820kPa. Přístroje měří průhyb uprostřed nosníku. Poté se začne lázeň ohřívat. Zvyšování teploty musí ležet v toleranci $2\pm0.2^{\circ}\text{C}$ za minutu. Teplota, která odpovídá průhybu 0.25mm, je označována jako HDT.[16]

Schéma zkoušky je znázorněno na obr. 32.[16]



Obr. 32 Schéma zkoušky měření teploty průhybu při ohřevu (HDT)[16]

7.5 Únavové zkoušky

Únava materiálu představuje úplné oddělení materiálu působením cyklického zatížení, které je nižší, než je mez pevnosti. Porušení materiálu má několik stádií. Nejprve dojde k iniciaci trhliny. Při dalším zatěžování dochází k jejímu růstu a následně k celkovému porušení. Zkouška únavy má několik variant, ale upřednostňována je tahová zkouška. Od ostatních typů se liší pouze v upnutí a geometrie zkušebního tělesa.[16]

Únavová zkouška v tahu

Ke zkoušce použijeme univerzální trhací stroj a k němu servohydraulický stroj, nebo můžeme použít stejné zkušební těleso jako při zkoušce tahem.[16]

Postup při zkoušce probíhá následovně:

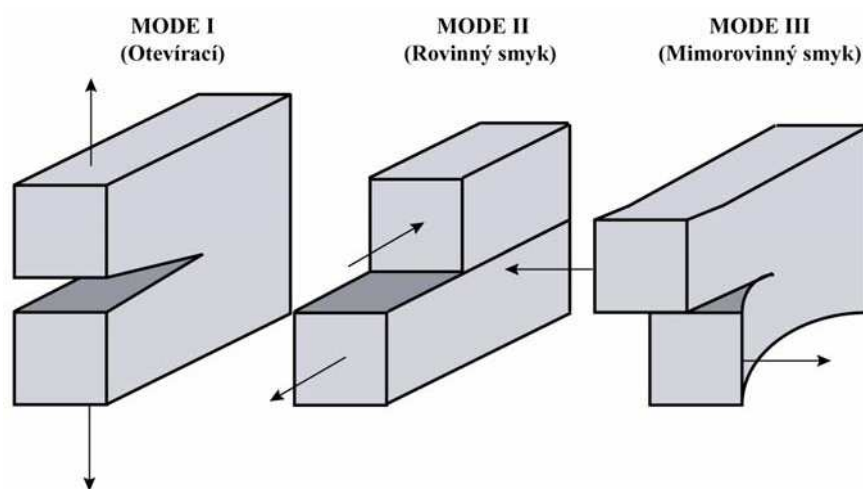
- Nejprve provedeme tahovou zkoušku a spočítáme napětí potřebné na přetržení vzorku.
- Poté upneme vzorek do čelistí a nastavíme maximální a minimální hodnotu napětí při cyklování. Jak bylo již výše uvedeno, maximální hodnota nesmí překročit napětí při tahové zkoušce.
- Nastavíme frekvenci cyklování. Běžná hodnota pro polymery je okolo 3Hz.
- Získáme závislost maximálního napětí na počtu cyklů.
- Poté měníme výšku minimálního a maximálního napětí, ale zachováváme jejich stejný poměr. Získané údaje vyneseme do grafu a proložíme je křivkou. Tato křivka se označuje jako S-N křivka.[16]

7.6 Lomová mechanika

Lomová mechanika se zabývá mezními stavy, které nastávají v materiálech s trhlínami. Můžeme ji rozdělit na lineární elastickou lomovou mechaniku a elasto-plastickou lomovou mechaniku.[29]

7.6.1 Lineární elastická lomová mechanika

Metody, které používáme pro lineární elastickou lomovou mechaniku, jsou odvozeny pro lineárně pružný materiál. Lineární elastická lomová mechanika je hojně využívána pro kovové materiály, kde předpokládáme, že plastická zóna před čelem trhliny je malá. Pro popis napětí před čelem trhliny byl zaveden součinitel intenzity napětí K . [29,30] Podle typu zatěžovacího módu přidáváme index faktoru intenzity napětí K . K_I se používá pro tahový mód, K_{II} pro smykový mód a K_{III} pro antirovinný smykový mód. Jednotlivé módy můžeme vidět na obr. 33.[29]



Obr. 33 Módy zatěžování[29]

U reálných materiálů nemůžeme předpokládat nekonečně velké napětí na čele trhliny, protože vlivem plastického chování materiálu tam vznikne malá oblast plastické deformace. Popis pomocí faktoru intenzity napětí je omezen zejména velikostí této plastické deformace před čelem trhliny (tzv. podmínky “small scale yielding”). Výhodou lineárně elastického popisu je platnost principu superpozice a jednoduchý odhad faktoru intenzity napětí na základě inženýrských vztahů pro danou geometrii. Proto je tento popis napjatosti v okolí kořene trhliny nejpoužívanější.[29]

7.6.2 Elasto-plastická lomová mechanika

Elasto-plastická lomová mechanika se používá pro houževnaté materiály. V materiálu vzniká rozsáhlá plastická oblast, jejíž velikost může být i přes celou šířku tělesa. Pro hodnocení stability trhliny používáme kritéria, která jsou založena na energetické bilanci. Jako kritéria se používá často J-integrál nebo rozevření v kořeni trhliny.

J-integral

J-integrál popisuje rozdělení napětí v okolí čela trhliny s uvažováním nelineárního chování materiálu. Jde o křivkový integrál, který vztahuje míru uvolnění energie na jednotku plochy. Můžeme ho aplikovat na materiály vykazující lineární i nelineární chování. Dokážeme s ním popsat i rozsáhlejší plastické deformace. Obecně ho definujeme vztahem.[30]

$$J = \int_{\Gamma} W dy - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \quad (8)$$

Kde: W...hustota deformační energie[J]

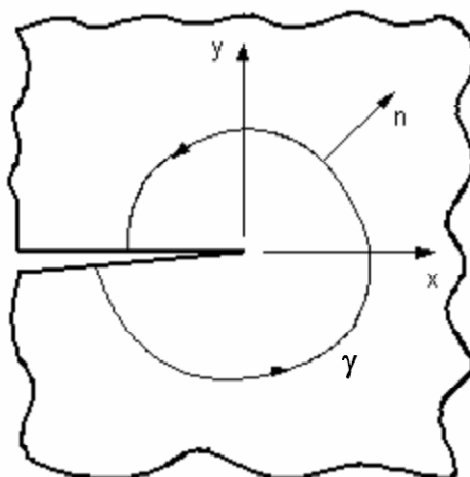
T_i ...složky vektoru tahové síly[N]

Γ ...integrační cesta kolem kořene trhliny

u_i ...složky vektoru posunu

s...délka integrační cesty[m]

Schéma J-integrálu můžeme vidět na obr. 34.[31] U elastického odezvy materiálu J-integrál odpovídá hnací síle trhliny.



Obr. 34 Schéma J-integrálu[31]

8 MEZNÍ STAVY PLASTOVÝCH TRUBEK

Velké množství mechanických zkoušek u plastů je definovaných pro jednu specifickou aplikaci. Jednou z takových aplikací polymerních materiálů je výroba trubek pro rozvody a přepravu různých médií. Proto se budeme touto problematikou zabývat blíže a pro představu uvedeme přehled nejpoužívanějších specifických zkoušek. Při dosažení mezního stavu těleso ztrácí funkci přenášet provozní zatížení. U plastových trubek mezní stav nastane, když dojde k prosáknutí přepravovaného média. Mezní stav může nastat nejčastěji dvěma způsoby, buď křehkým lomem při dlouhé době provozu, nebo rychlým šířením trhliny.[32] Hlavními parametry, které ovlivňují lomové chování, jsou struktura řetězce, morfologie, způsob zpracování, zkušební podmínky a lomové chování. Tyto parametry výrazně ovlivňuje molekulová hmotnost. Vyšší molekulová hmotnost zlepšuje lomové chování, ale zároveň ovlivňuje způsob zpracování.[32]

8.1 Křehký lom po dlouhém provozu

Křehký lom nastává pomalým šířením trhliny (SCG), kdy je napětí je výrazně nižší, než je mez kluzu. Pokud sestavíme závislost obvodového napětí na čase lomu, z následné závislosti získáme tři oblasti, které rozlišují různé typy porušování.[32]

- Oblast tvárného porušení - porušení nastává v důsledku plastické deformace.
- Oblast křehkého porušení - porušení nastává v důsledku pomalého šíření trhliny.
- Oblast degradace materiálu - porušení nastává v důsledku chemické degradace.

8.1.1 Mechanismus pomalého šíření trhliny

Šíření trhliny je složeno z dvou stádií a to iniciace a šíření trhliny. Iniciace trhliny je nejčastější z drobných koncentrátorů napětí, jako jsou mikrotrhliny nebo vruby vzniklé při výrobě nebo manipulaci. Pokud dojde k iniciaci trhliny, trhlina se dále šíří v závislosti na hnací síle (tj. vlivem externího zatížení).

V místě koncentrátoru napětí vzniká na čele tzv. krejz. V blízkosti koncentrátoru napětí začnou vznikat mikro dutiny, ty se poté zvětšují. Mezi dutinami se tvoří fibrily. Jejich orientace je ve směru napětí. V základně krejzu se tvoří pevný film. Při rozšiřování krejzů vznikají postranní deformace a svírají úhel 45° se směrem hlavního šíření trhliny. V místě, kde sousedí fibrily s pevným filmem, se iniciuje trhlina.[32] Po iniciaci trhliny se poruší pevný film v základně krejzu. Trhlina roste a poté se zastaví, aby došlo k další iniciaci trhliny. Velikost růstu je úměrná velikosti krejzu. Po každé iniciaci dojde k výraznějšímu růstu trhliny.[32]

Odolnost šíření trhliny proti SCG můžeme ovlivnit snížením postranních větví. Tím ale snižujeme odolnost proti RCP. Dále odolnost stejně jako u RCP ovlivňuje krystalinita. S rostoucí krystalinitou se zvyšuje i odolnost materiálu.[32]

8.2 Rychlé šíření trhliny (RCP)

K rychlému šíření dojde při nečekaném zatížení, jako je tlakový ráz nebo vnější porušení. Pokud vznikne trhlina, může se poté šířit vysokou rychlostí ve směru potrubí, při kterém mohou být zasaženy rozsáhlé části potrubí. Jako u pomalého šíření trhliny samotnému šíření trhliny předchází iniciace trhliny. Při rázovém zatížení dojde k rychlému šíření trhliny, když jsou splněna dvě kritéria. Náraz musí iniciovat křehkou trhlinu a v potrubí musí být dostatečný tlak, aby vytvořil dostatečnou hnací sílu. Šíření trhliny se řídí zákonitostmi lomové mechaniky. Pro nestabilní růst trhliny platí podmínka.[32]

$$G(a, p, d_n, SDR, K) \geq G_D(T, a', e_n)$$

Kde: G ...hnací síla trhliny

a ...délka trhliny

p ...tlak plynu

d_n ...vnější průměr trubky

SDR ...standardní rozměrový průměr trubky

K ...tuhost materiálu

G_D ...dynamická lomová houževnatost

T ...teplota

a' ...rychlost šíření trhliny

e_n ...tloušťka stěny trubky

Vznik rychlého šíření trhliny ovlivňuje 5 faktorů a to povaha rázu, tlak plynu, geometrie trubky, teplota a materiál trubky. Teplotní faktor stanovuje kritickou teplotu T_c , kdy při jejím překročení nemůže nastat iniciace rychlého růstu trhliny. Tlakový faktor stanovuje kritický tlak p_c , což je nejnižší tlak, kdy může za dané teploty dojít k rychlému růstu trhliny. Při zvýšení kritické teploty se zvyšuje i kritický tlak.[32]

Odolnost trubkových materiálů dělíme do dvou podskupin.

- První podskupina předchází křehkému lomu, způsobenému abrazivním ohřevem. Odolnost zvyšujeme rostoucí molekulovou hmotností.
- Druhá podskupina zabráňuje tvárnému porušení vnitřní struktury trubek. Princip nebyl ještě popsán, ale pravděpodobně souvisí s pevností krystalických oblastí.

Obecně odolnost materiálu zvyšuje vysoká molekulová hmotnost a vysoký stupeň krystalinity. Dále k ní přispívá i vysoký počet bočních větví. Dále bylo prokázáno, že trubky s větší tloušťkou mají vyšší hodnotu T_c . [32]

8.3 Metody hodnocení odolnosti trubkových materiálů

Metody se provádějí na nativním trubkovém materiálu, ale i na samotných trubkách. Zkoušky proti SCG a RCP mají velký vliv na stanovení životnosti trubkového materiálu.

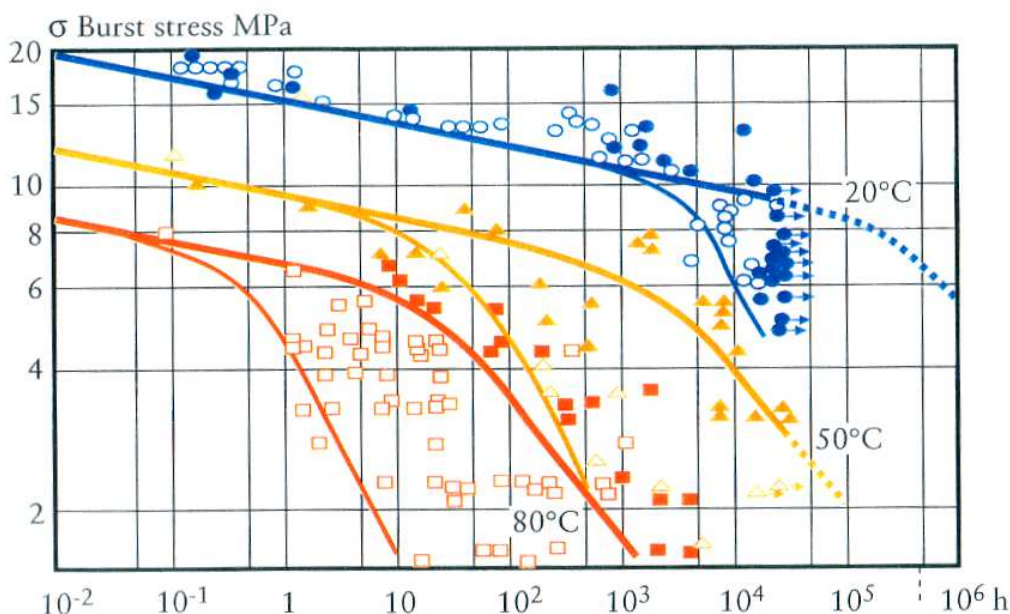
8.3.1 Zkušební metody odolnosti proti SCG

Hydrostatický tlakový test

Jde o hlavní zkoušku pro stanovení odolnosti plastových trubek proti SCG. Je velmi náročný na čas a finanční prostředky, ale stanovuje výsledky na základě skutečného zatěžování pro skutečnou geometrii trubek. Tento test se zkracuje tím, že se provádí za zvýšených teplot. Např. u polyethylenu je to 80°C u polypropylenu 95°C.

Výsledkem testu je závislost obvodového napětí ve stěně trubky na čase. Do grafu vynášíme hodnoty v logaritmickém měřítku.[32,33]

Příklad dlouhodobého zatěžování trubek HDPE hydrostatickým tlakovým testem je uveden na obr. 35.[34]



Obr. 35 Příklad zatěžování trubek HDPE hydrostatickým tlakovým testem[34]

NPT test

Oproti hydrostatickému tlakovému testu je NPT test kratší. Jako zkušební těleso se používá kus trubky, na jehož povrchu jsou vytvořeny čtyři vruby. Těleso je poté zatěžováno přetlakem při zvýšené teplotě. Výsledkem testu je doba lomu.[32,35]

PENT test

Při PENT testu se jako zkušební těleso používá kvádr, na kterém je vytvořen čelní a boční vrub. Těleso je poté namáháno za zvýšené teploty statickým tahem. Výsledkem je závislost otevření trhliny na čase, podle níž můžeme stanovit dobu iniciace trhliny a čas lomu.[32,35]

FNCT test

FNCT test využívá jako zkušební těleso čtvercovou tyč, na níž je vytvořen vrub po celém obvodu. Poté je těleso namáháno statickým tahem za zvýšené teploty v chemicky aktivním prostředí. Výsledkem testu je čas do lomu.[32]

Zkouška J-R křivky

Jedná se alternativní zkoušku odolnosti proti SCG. Používáme dva druhy zkušebních těles, a to ohybové těleso nebo tahové těleso. Zkoušku provádíme na více tělesech minimálně sedmi. Každé z nich zatěžujeme jinou hodnotou síly. Z výsledků stanovujeme hodnotu J-integrálu. Hodnotou odolnosti proti iniciaci trhliny je hodnota $J_{0,2}$. [32]

8.3.2 Zkušební metody proti RCP

Robertsonův test

Jako zkušební těleso používáme trubku o délce pětikrát větší než je průměr trubky. V trubce působíme vnitřním tlakem a na trubku působíme rázovým zatížením. Iniciace trhliny je provedena v podchlazené oblasti, která je navíc opatřena vrubem, do kterého provedeme ráz úderem kladiva. Trhlina se bude celým zkušebním tělesem šířit, nebo se v něm zastaví.[32]

FST test

Jako zkušební těleso používáme 25m dlouhou trubku, která je umístěna v nádrži a zasypana šterkem. Voda v nádrži udržuje trubku při teplotě 0°C. Trubka je z bezpečnostních důvodů natlačována dusíkem, ale test je díky tomu méně přesný, protože kritický tlak je nižší než u zemního plynu. Trhlinu iniciujeme úderem ocelové čepele v podchlazeném místě. Podle velikosti trhliny stanovujeme kritický tlak p_c . [32]

S4 test

Jako zkušební těleso používáme trubku o délce sedminásobku průměru. Iniciaci trhliny provádíme dlátovým projektilem. Uvnitř trubky jsou umístěny diskové přepážky a trubka je navíc umístěna v ochranné kleci. Tím zabraňujeme předčasnému úniku plynu, a proto nemusíme používat dlouhá zkušební tělesa jako u FST testu. Výsledkem zkoušky může být kritický tlak nebo kritická teplota. [32]

PSI test

Jako zkušební těleso používáme tenké obdélníkové těleso uprostřed opatřené vrubem. Nejvhodnější tloušťkou jsou 3mm. Vzorek zatěžujeme tříbodovým ohybem. Výsledkem testu je dynamická lomová houževnatost. [32]

ZÁVĚR

V poslední době byly stávající metody přípravy vzorků, studia struktury a zejména stanovení mechanických vlastností modifikovány pro potřeby polymerních materiálů. Byly vyvinuty také nové metody pro hodnocení polymerů na specifické aplikace, jako jsou například metody hodnocení lomového chování trubkových polymerních materiálů.

V oblasti zkoumání struktury došlo k rozvoji jednotlivých mikroskopických technik, které dávají možnost lepšímu zkoumání povrchu nebo vnitřní struktury polymerních vzorků. Ke klasickým mikroskopům se přidávají nová zařízení, která umožňují lepší zobrazení, zkoumání struktury ve specifických podmínkách nebo detekci různých záření, díky kterým získáváme více informací struktury polymerů.

Spolu s mikroskopickými technikami dochází k rozvoji přípravy preparátů pro jednotlivé mikroskopické techniky. Byla zvládnuta technika ultratenkých řezů pro transmisní elektronovou mikroskopii. Dále byly zdokonaleny preparační techniky, které dokážou připravit vzorky, aby bylo možné zkoumat vnitřní strukturu preparátu. Také došlo k rozvoji nedestruktivních technik, které umožňují opakované pozorování vzorku. V neposlední řadě bylo vylepšeno nanášení různých povrchů na preparáty, jako je katodové naprášení a vakuové napařování, díky kterým dosáhneme lepší ostroty, kontrastu nebo zobrazení povrchu nebo vnitřní struktury preparátu.

V oblasti zkoumání mechanických vlastností došlo především k optimalizování a zdokonalování již známých technik. Nejvíce byly zdokonaleny a normovány metody, které jsou pro polymerní materiály nejdůležitější, tedy u statických krátkodobých zkoušek především tahová zkouška a u dlouhodobých statických zkoušek zejména creepové zkoušky.

V lomové mechanice došlo k vytvoření modelů, které lépe popisují chování polymerů při lomovém porušení například J-integrál. U lomového porušování trubek byla vytvořena řada testů, které se specializují na lomové chování při rychlém a pomalém šíření trhliny. U pomalého šíření trhliny k tradičnímu hydrostatickému tlakovému testu byly vyvinuty další zrychlené testy, které nejsou tak časově náročné a tím i ekonomicky výhodnější. V případě rychlého šíření trhlin došlo k rozvoji testů, které nepotřebují velká zkušební tělesa, aniž by došlo k znehodnocení údajů a tím jsou opět ekonomicky výhodnější.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Raab, M. Materiály a člověk, 1.st ed.; Encyklopedický dům: Praha, 1999. 228 s. ISBN 80-86044-13-0
- [2] Běhálek, L. Historie polymerů, 2004. Historie polymerů. Technická univerzita v Liberci. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p1/historie%20polymeru.pdf> (cit. Duben 27, 2012).
- [3] MSA video. Dostupný z WWW: <<http://msavideo.com.br/>> (cit. duben 29, 2012).
- [4] Propagační materiál. Dostupný z WWW: <<http://www.sekelskifte.se/eluttag-enkel-rundbakelit/157-0>> (cit. duben 19, 2012).
- [5] Olympia sports. Dostupný z WWW: <<http://www.motorcycle-superstore.com/1/1/37/679/ITEM/Olympia-Sports-340-Vented-Kevlar-Protector-Gloves.aspx>> (cit. duben 28, 2012).
- [6] Nanotechnologie a nanomateriály. Dostupný z WWW: <http://www.khsova.cz/01_aktuality/nanotechnologie.php?datum=2009-03-18> (cit. duben 22, 2012).>
- [7] Jančář, J. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, 1.st ed.; Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická VUT Brno: Brno, 2007. 43s.
- [8] Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm> (cit. duben 26, 2012).
- [9] Fyzikální základy vědy o materiálu vlastnosti. Dostupný z WWW: <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>> (cit. duben 25, 2012).
- [10] Ducháček, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2nd ed. [online]; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2006. 280s. ISBN 80-7080-617-6
- [11] Prokopová, I. Makromolekulární chemie, 1st ed. [online]; VŠCHT Praha: Praha, 2007. 207s. ISBN 978-80-7080-662-3
- [12] Polyadice. Dostupný z WWW: <<http://projektalfa.ic.cz/polyadice.htm>> (cit. květen 06, 2012).
- [13] Lednický, F. Mikroskopie a morfologie polymerů díl 2. morfologie polymerů, 1.st ed.; Technická universita v Liberci: Liberec, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0
- [14] Vaníček, J. Metody termické analýzy. Dostupný z WWW: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf>> (cit. duben 24, 2012).
- [15] Lednický, F. Mikroskopie a morfologie polymerů díl 1. mikroskopie polymerů a preparační techniky, 1.st ed.; Technická universita v Liberci: Liberec, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3
- [16] Jančář, J.; Nezbedová, E. Zkoušení plastů, 1.st ed.; Fakulta chemická VUT Brno: Brno, 2007.
- [17] Molliková, E.: Konstrukční plasty, studijní opora předmětu. Brno 2004
- [18] Mechanické vlastnosti polymeru. Dostupný z WWW: <http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=20&ved=0CGcQFjAJOAo&url=http%3A%2F%2Fwww.kmt.tul.cz%2Fedu%2Fpodklady_kmt_magistri%2FNEkM%2FNeM%2520Kro%2FMEchanicke%2520vlastnosti%2520polymeru.ppt&ei=R4e3T7zJHsbDtAbj39GfCA&usg=AFQjCNGauQEMGONIW6_54Fzyutrpz4fxgQ&sig2=sK8uY5rcvaUEPkF9Ajkrmg> (cit. duben 19, 2012).
- [19] Hluchý, M.; Kolouch, J. Stojírenská technologie 1 - 1. díl : Nauka o materiálu . 3. vyd. Praha : Scientia, 2002. 266 s. ISBN 80-7183-262-6.
- [20] Zkouška tvrdosti dle Shorea. Dostupný z WWW: <<http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-shore.htm>> (cit. květen 05, 2012).
- [21] ČSN ISO 48. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení tvrdosti (tvrdost mezi 10 IRHD a 100 IRHD). Praha : Český normalizační institut, 2008. 24 s.

- [22] Šimek, J.: Hodnocení pevnostních parametrů součástí vytvořených metodami rapid prototyping; diplomová práce FSI VUT v Brně. Brno 2008
- [23] ČSN EN ISO 527-1. Plasty- Stanovení tahových vlastností. Praha, 1997.
- [24] Zkouška rázová vrubová. Dostupný z WWW: <http://www.strojari.wz.cz/kom/razova_zkouska.htm> (cit. duben 26, 2012).
- [25] Schätz, M, Vondraček P. Zkoušení polymerů. 1. Vyd. Praha: VŠCHT, 1979. 264s.
- [26] Hylton, Donald C.: Understanding Plastics Testing. 1. Vyd. Atlanta: Library of Congress 2004 93 s. ISBN 1-56990-366-2
- [27] Lecture 12. Dostupný z WWW: <<http://nptel.iitm.ac.in/courses/Webcourse-contents/IIT-ROORKEE/strength%20of%20materials/lects%20&%20pics/image/lect12/lecture12.htm>> (cit. květen 06, 2012).
- [28] Spathis, G., Kontou, E. Creep failure time prediction of polymers and polymer composites. Composites Science and Technology. 2012, roč. 72, č. 9. s. 959 –964.
- [29] Jančář, J.; Nezbedová, E. Základy lomové mechaniky plastů, 1.st ed.; Fakulta chemická VUT Brno: Brno, 2007. 33s. ISBN 978-80-214-3453-0
- [30] Jůza, A. Křehkolomové vlastnosti stavebních ocelí. Doktorská práce, ČVUT Praha, 2009.
- [31] Elasto-plastická lomová mechanika. Dostupný z WWW: <<http://www.student.chytrak.cz/unava/10%20J-integral.pdf>> (cit květen 1, 2012).
- [32] Fiedler, L. Lomové chování trubkových polyolefinů. Doktorská práce, FSI VUT Brno, 2011.
- [33] ČSN EN ISO 1167-1. Trubky, tvarovky a sestavy z termoplastů pro rozvod tekutin - Stanovení odolnosti vnitřnímu přetlaku - část 1: Obecná metoda. Praha: Český normalizační institut, 2009. 16 s.
- [34] Janson L.E. Plastic Pipes for Water Supply and Sewage Disposal, Borealis, Stockholm; 1999.
- [35] ČSN EN ISO 13479. Trubky z polyolefinů pro rozvod tekutin - Stanovení odolnosti proti šíření trhliny - Metoda zkoušení pro pomalý růst trhliny na trubkách opatřených vrubem. Praha: Český normalizační institut, 2010. 12 s.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PSU	polysulphone
PE	polyethylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SM	světelná mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
IRHD	International Rubber Hardness Degrees
HDT	teplota průhybu při ohřevu
SCG	pomalé šíření trhliny
RCP	rychlé šíření trhliny

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

α	krystalinita
V_C	objem krystalické části
V	celkový objem
V_A	objem amorfnní části
kHz	kilohertz
σ	napětí
E	Yongův modul pružnosti
ε	deformace
η	viskozita
t	čas
F_m	síla při mezi pevnosti
F_e	síla při mezi kluzu
S_0	přířez zkušebního tělesa před zkouškou
A	tažnost
L_u	délka zkušebního tělesa na konci zkoušky
L_0	původní délka zkušebního tělesa
Z	kontrakce
S_u	přířez zkušebního tělesa na konci zkoušky
σ_B	napětí v tahu při přetržení
σ_y	napětí na mezi kluzu v tahu
σ_M	napětí na mezi pevnosti v tahu
σ_x	napětí v tahu při x %-ním poměrném prodloužení
h	tloušťka
K	součinitel intenzity napětí
W	hustota deformační energie
T_i	složky vektoru tahové síly
Γ	integrační cesta kolem kořene trhliny
u_i	složky vektoru posunu
s	délka integrační cesty
G	hnací síla trhliny
a	délka trhliny
p	tlak plynu
d_n	vnější průměr trubky
SDR	standardní rozměrový průměr trubky
K	tuhost materiálu
G_D	dynamická lomová houževnatost
T	teplota
a'	rychlost šíření trhliny
e_n	tloušťka stěny trubky
p_c	kritický tlak
T_c	kritická rychlost

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Celuloidový film[3].....	9
Obr. 2 Bakelitová zásuvka[4].....	9
Obr. 3 Kevlarové rukavice[5]	10
Obr. 4 Příprava polyetylenu[8]	14
Obr. 5 Příprava nylonu[8]	14
Obr. 6 Příprava polyuretanu[12].....	15
Obr. 7 Jednotlivé typy polymerních řetězců, a) lineární řetězec b)rozvětvený řetězec c)řetězec se zkříženými články d) síťovaný řetězec[9].....	16
Obr. 8 Monokrystal PE připravený ze směsného roztoku tetrachlorethylenu a p-xyleny[13]	18
Obr. 9 Vícevrstvé monokrystaly PE[13]	18
Obr. 10 Krystal ve formě axialitu[13]	19
Obr. 11 Sférolitická struktura[13]	19
Obr. 12 Částice polyolefinů[15]	20
Obr. 13 Vlákna pozorovaná pomocí SEM[15].....	21
Obr. 14 Schéma geometrie řezu[15]	23
Obr. 15 Příklad struktury po použití rozpouštěcího lepu[15].....	25
Obr. 16 Příklad struktury po použití chemického lepu[15]	26
Obr. 17 Příklad struktury po použití vysokofrekvenčního lepu[15]	26
Obr. 18 Schéma konfokálního světelného mikroskopu[15]	31
Obr. 19 Reologické modely viskoelastického chování zleva Kelvinův, Maxwellův a Tuckettův[17]	33
Obr. 20 Vliv teploty na deformaci polymerů[16].....	34
Obr. 21 vliv rychlosti zatěžování na deformaci polymerů[16]	34
Obr. 22 Chování polymerních materiálů při zatěžování[9].....	35
Obr. 23 Jednotlivé křivky polymerů při tahovém zatěžování[18]	35
Obr. 24 Schéma shoreho skleroskopu[20]	38
Obr. 25 Zkušební těleso pro zkoušku tahem[22].....	39
Obr. 26 Křivky materiálů při tahové zkoušce[23]	40
Obr. 27 Typy vzorků používané na zkoušku tlakem[16]	41
Obr. 28 Schéma charpyho kladiva [24]	42
Obr. 29 Schéma stroje metoda IZOD[16]	43
Obr. 30 Creepová křivka[27].....	44
Obr. 31 Creepové křivky různých polymerních materiálů.[28]	45

<i>Obr. 32 Schéma zkoušky měření teploty průhybu při ohřevu (HDT)[16]</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 33 Módy zatěžování[29]</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 34 Schéma J-integrálu[31]</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 35 Příklad zatěžování trubek HDPE hydrostatickým tlakovým testem[34]</i>	<i>51</i>