

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Jiří Báňa

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Sledování chemické odolnosti Polyesterů, Polyamidů a vybraných epoxidových
pryskyřic

Jiří Báňa

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta zdravotnických studií
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Libor Pech**
Osobní číslo: **81220**
Studijní program: **B5345 Specializace ve zdravotnictví**
Studijní obor: **Radiologický asistent**
Název tématu: **Úloha radiologického asistenta při magnetické rezonanční jímce**
Zadávací katedra: **Katedra informatiky, managementu a radiologie**

Zásady pro vypracování:

1. Úloha obsahuje tři úlohy a je třeba vypracovat všechny úlohy.
2. Úloha má celkovou hodnotu 100 bodů.
3. Úloha a řešení vypracované během 60 minut od začátku úlohy.
4. Úloha a řešení odevzdat osobně do.
5. Úloha má celkovou hodnotu 100 bodů.

Rozsah grafických prací: dle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 35 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. MECHL, M., TINTĚRA, J., ŽIŽKA, J. Protokoly MR zobrazování. 1. vyd. Praha: Galén, 2014. ISBN 978-80-7492-109-4
2. VÁLEK, V., KALA, Z., KISS, I. Maligní ložiskové procesy jater: diagnostika a léčba včetně minimálně invazivních metod. 1. vyd. Praha: Grada, 2006. ISBN 80-247-0961-9
3. SHERLOCK, S., DOOLEY, J. Nemoci jater a žlučových cest. Hradec Králové: Olga Čermáková, 2004. ISBN 80-86703-00-2
4. BRODANOVÁ, M. Hepatologie v praxi: onemocnění jater a žlučových cest. 1. vyd. Praha: Galén, 1997. ISBN 80-85824-47-7
5. NAŇKA, O., ELIŠKOVÁ, M., ELIŠKA, O. Přehled anatomie. 2. vyd. Praha: Galén, 2009. ISBN 978-80-7262-612-0

Vedoucí bakalářské práce:

MUDr. Leoš Ungermann, Ph.D.

Katedra informatiky, managementu a radiologie

Datum zadání bakalářské práce: 1. října 2012

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. května 2015

prof. MUDr. Arnošt Pellant, DrSc.
děkan

L.S.

Ing. Jana Holá, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. března 2015

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Jiří Báňa

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat Ing. Miroslavu Večeřovi CSc. za vedené mé práce a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Prokúpkovi Dr. a paní Dagmar Pitthardové za pomoc v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat Petru Jiráskovi ze společnosti Radka s.r.o. za poskytnutí vzorků pro moji práci.

ANOTACE

Tato práce se věnuje problematice odolnosti polymerů v korozních prostředích. Teoretická část obsahuje stručný popis fyzikálních a chemických mechanismů degradace polymerů.

Experimentální část se věnuje chemické degradaci polymerů ve vybraných prostředích po dobu 180 dnů. Během této doby se prováděly měření hmotnosti a vizuální změny. Po vyjmutí vzorků z korozních prostředí se provedly mechanické vlastnosti a vyhodnotily se změny vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

- Polymer
- Koroze
- Odolnost
- Degradace

TITLE

Monitoring of chemical resistance of Polyesters, Polyamides and Epoxy resins.

ANNOTATION

This thesis deals with the problem of resistance of polymers in corrosive environment. The theoretical part contains a brief description of physical and chemical mechanisms of degradation of polymers.

The experimental part deals with chemical corrosion of polymers in selected media for 180 days. During this time, weight measurements and visual changes were performed. After removing samples from corrosive environment, tests of mechanical properties were performed and changes in properties were evaluated.

KEYWORDS

- Polymer
- Corrosion
- Resistance
- Degradation

OBSAH

0	Úvod.....	13
1	TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1	Atmosférická degradace.....	14
1.1.1	Vliv kyslíku.....	14
1.1.2	Vliv ozonu.....	15
1.1.3	UV záření	15
1.1.4	Vliv teploty	16
1.1.5	Vliv vody	16
1.1.6	Vliv mikroorganismů.....	16
1.2	Chemická a fyzikální degradace	17
1.2.1	Vliv chemických látek na polymery	18
1.2.2	Chemické reakce a mechanismy degradace.....	18
1.2.3	Fyzikální mechanismy	20
1.2.3.2	Plastifikace.....	21
1.2.3.3	Rozpustnost polymerů.....	21
1.2.4	Vliv struktury na degradaci.....	22
1.2.5	Difúze a permeace	22
1.2.6	Hydrolýza.....	23
1.2.7	Termická degradace	25
1.3	Odolnost vybraných polymerů.....	25
1.3.1	Termoplasty	25
1.3.2	Reaktoplasty.....	26
1.3.3	Elastomery	26
1.3.4	Polykarbonát	27
1.3.5	Polyamid 6	27
1.3.6	Polybutyltereftalát.....	29

1.3.7	Epoxidové pryskyřice	29
1.4	kompozitní materiály	32
1.4.1	Vyztužující vlákna	33
1.5	Studium odolnosti plastů v praxi.....	33
2	EXPERIMENTÁLNÍ část	34
2.1	Zadání praktické části	34
2.2	Úvod.....	34
2.3	Přehled použitých polymerů a chemikálií.....	34
2.3.1	Příprava tělísek z CHS EPOXY 520.....	34
2.3.2	Příprava tělísek CHS EPOXY 520 + dibutylmaleinát.....	35
2.3.3	Příprava tělísek CHS EPOXY 520 s TBD.....	36
2.4	Zkoušky mechanických vlastností	36
2.4.1	Pevnost v tahu.....	36
2.4.2	Vrubová houževnatost dle Izoda.....	37
2.4.3	Rázová houževnatost dle Charpy.....	37
2.4.4	Tvrdost dle Brinella	38
2.5	Výsledky a diskuse.....	38
2.5.1	Počáteční hodnoty mechanických vlastností materiálů	38
2.5.2	Působení korozních prostředí na PA.....	39
2.5.3	Působení korozních prostředí na PC.....	41
2.5.4	Působení korozních prostředí na PBT	43
2.5.5	Působení korozních prostředí na CHS EPOXY 520 + DBM	45
2.5.6	Působení korozních prostředí na CHS EPOXY 520 + TBD	46
2.5.7	Konečné rázové a tahové vlastnosti materiálů.....	48
3	Závěr	50
4	References.....	51
5	Přílohy.....	53

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - vznik radikálů působením kyslíku	15
Obrázek 2 - Tepelná degradace polymerů (1)	16
Obrázek 3 - Hydrolýza vybraných polymerů (13).....	24
Obrázek 4 - Výroba polykarbonátu fosgenací	27
Obrázek 5 - 6-kaprolaktam	28
Obrázek 6 - Struktura PBT	29
Obrázek 7 - Reakce epichlorhydrinu s bisfenolem za vzniku epoxidu.....	30
Obrázek 8 - Diethylentriamin	30
Obrázek 9 - Přístroj pro tahové zkoušky (21).....	37
Obrázek 10 - Detail poškození PA při zkoušce tvrdosti.....	40
Obrázek 11 - PA po 7 měsících v kyselině sírové	41
Obrázek 12 - Zkouška tvrdosti PC po měsíci v kyselině sírové	42
Obrázek 13 - Vliv hydroxidu sodného na PC po 180 dnech	43
Obrázek 14 - Vliv hydroxidu sodného na tělísko PBT za 30 dní	44
Obrázek 15 - Tělísko z CHS EPOXY 520 + DMB v benzínu po 7 dnech.....	46
Obrázek 16 - Vizuální změny po 180 dnech u CHS EPOXY 520 s TBD naloženého v benzínu (vlevo původní tělísko)	48
Obrázek 17 - Grafické znázornění změny hmotnosti PC na čase.....	53
Obrázek 18 - Grafické znázornění změny hmotnosti PBT na čase	53
Obrázek 19 - Grafické znázornění změny hmotnosti PA na čase.....	54
Obrázek 20 - Grafické znázornění změny hmotnosti CHS EPOXY 520 + DBM na čase	54
Obrázek 21 Grafické znázornění změny hmotnosti CHS EPOXY 520 + TBD na čase.....	55

Tabulka 1 - Počáteční hodnoty mezí pevnosti a tažnosti u PC, PBT a PA (1. část).....	38
Tabulka 2 - Počáteční hodnoty mezí pevnosti a tažnosti u PC, PBT a PA (2. část).....	39
Tabulka 3 - Počáteční hodnoty epoxidových pryskyřic.....	39
Tabulka 4 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PA na čase (část 1.).....	39
Tabulka 5 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PA na čase (část 2.).....	40
Tabulka 6 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PC na čase (část 1.).....	41
Tabulka 7 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PC na čase (část 2.).....	42
Tabulka 8 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PBT na čase (část 1.).....	43
Tabulka 9 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PBT na čase (část 2.).....	44
Tabulka 10 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + DBM na čase (část 1.).....	45
Tabulka 11 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + DBM na čase (část 2.).....	45
Tabulka 12 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + TBD na čase (část 1.).....	46
Tabulka 13 Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + TBD na čase (část 2.).....	47
Tabulka 14 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PBT po 180 dnech	48
Tabulka 15 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PC po 180 dnech	48
Tabulka 16 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PA po 180 dnech	49

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PVC	Polyvinylchlorid
PVA	Polyvinylacetát
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
HCl	Kyselina chlorovodíková
PA	Polyamid
PBT	Polybutylentereftalát
PC	Polykarbonát
M_r	Střední molekulová hmotnost
T_g	Teplota skelného přechodu
EP	Epoxidová pryskyřice
TBD	Tetrabromdian
EE	Epoxidový ekvivalent
DBM	Dibutylmaleinát
DOP	Dioktylftalát

0 ÚVOD

Problematika odolnosti polymerů vůči korozním prostředím je velmi důležitá pro jejich aplikaci. Vzhledem k velmi různým vlastnostem polymerů se liší i jejich chemická odolnost. Předpoklad chemické stálosti je nezbytná pro aplikaci materiálu.

Tato bakalářská práce se zabývá tématem chemické odolnosti polymerů. V teoretické části je stručně popsána problematika koroze polymerů. Jsou popsány mechanismy fyzikálního a chemického působení koroze na polymery. Je popsána chemická odolnost vybraných polymerů, jedná se o polykarbonát, polyamid 6 a polybutylentereftalát.

V praktické části je řešena výroba vzorků, měření mechanických vlastností před začátkem měření a v průběhu časových intervalů. Tělíska byla připravena z polykarbonátu, polyamidu 6, polybutylentereftalátu a dvou modifikací CHS EPOXY 520. Byly připraveny korozní prostředí benzínu Natural 95, vodných roztoků hydroxidu sodného, kyseliny sírové a chloridu sodného. Na připravených tělískách byla průběžně měřena nasákavost, tvrdost, změna rozměrů a vizuální změny. Po 180 dnech vystavení korozním prostředím byla tělíska vyjmuta a byly provedeny mechanické zkoušky – zkouška v tahu, rázová a vrubová houževnatost.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Atmosférická degradace

Důsledkem vystavení polymeru vnějším vlivům může docházet k jejich stárnutí (degradaci). Na povětrnosti nejčastěji dochází ke změnám barevných odstínů a popraskání materiálu, což má výrazný vliv na mechanické vlastnosti. Mezi nejdůležitější vlivy, které na povětrnosti působí jsou:

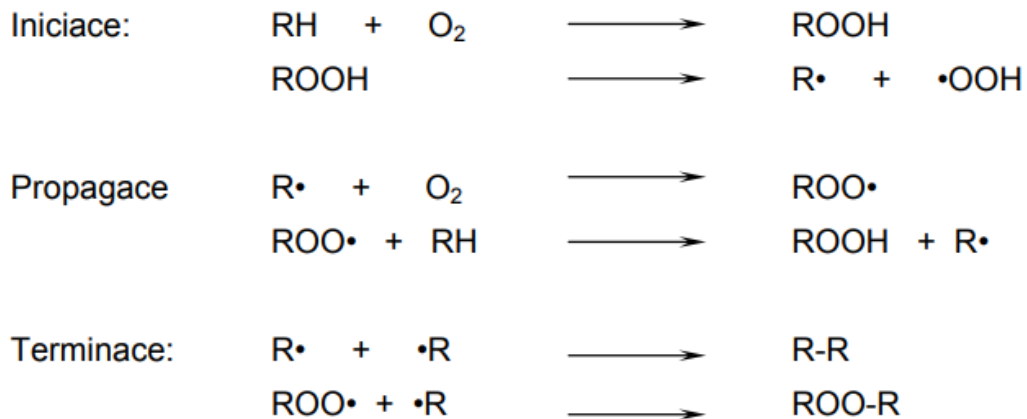
- Kyslík
- Ozon
- UV záření
- Teplota
- Voda
- Mikroorganismy

1.1.1 Vliv kyslíku

Na působení kyslíku má vliv mnoho faktorů. Velmi vysoký vliv má teplota a schopnost difúze kyslíku do polymeru. Difúze probíhá snadněji v amorfní části než krystalické. Další faktor je rozpustnost kyslíku v polymeru, kterou omezují polární skupiny a stupeň zesítnění. Jeden z nejvýznamnějších faktorů je však působení slunečního záření. Při skladování polymeru mimo světelné záření probíhá oxidace velmi pomalu a polymer příliš své vlastnosti nemění. Velmi nepříznivý účinek má kyslík na polymery obsahující dvojně vazby, především pryže a kaučuky s velkým počtem dvojných vazeb. Polymery s nasyceným řetězcem poměrně dobře odolávají.

Už mírná oxidace polymeru má za následek významnou destrukci, dojde-li k mechanickému nebo tepelnému namáhání. Oxidace působením kyslíku je tzv. autooxidační proces, jelikož vznikající látky působí jako katalyzátory další oxidace. Jediný iniciační krok odstartuje několik dalších procesů oxidace, které s časem rostou exponenciálně.

Oxidace probíhá ve třech krocích popsaných následujícím schématem.



Obrázek 1 - vznik radikálů působením kyslíku

1.1.2 Vliv ozonu

Koncentrace ozonu při zemském povrchu je velmi malá a závisí na ročním období a geografické poloze. Přesto má však ozon nemalý dopad na degradaci polymeru. Nasycené polymery jsou vůči ozonu dobře odolné. U nenasycených polymerů ozon působí podobně jako kyslík, jen je agresivnější, degradace rychlejší a neexistuje indukční doba. U nenasycených polymerů dochází k síťování nebo štěpení řetězce. Reakcí s ozonem vzniká ozonid, který se vytvoří na povrchu polymeru a brání dalšímu průběhu oxidace. Mechanickým namáháním vznikají trhliny, ve kterých vzniká další ozonid a prasklina roste.

1.1.3 UV záření

Jde o jeden z neúčinnějších faktorů způsobující degradaci polymerů. Polymer může záření absorbovat, odrazit nebo propustit. Fotochemické změny probíhají pouze pokud makromolekula absorbuje světelné záření. Schopnost absorbovat fotochemické záření v rozmezí vlnových délek závisí na chemické struktuře. Každá látka má své rozmezí vlnových délek, při kterých dochází k reakci.

Absorbuje-li makromolekula kvantum světelného záření v UV oblasti, její energie vzroste a dostane se do aktivovaného stavu, k tomu se však spotřebuje většina energie. Energie světelného záření je ovšem natolik veliká, že postačí k rozštěpení chemických vazeb.

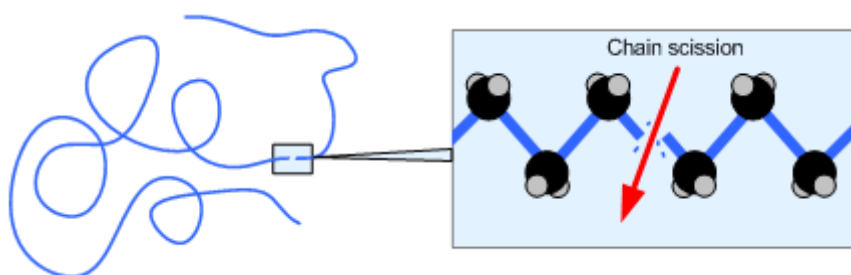
V aktivovaném stavu se může energie uvolnit se formě tepla, nárazu do jiné molekuly nebo zahájí tzv. fotochemickou reakci – fotooxidaci. Nejjednodušší je štěpení makromolekuly na

menší celky, které snadněji reagují se vzdušným kyslíkem a mohou probíhat síťovací nebo štěpné reakce.

1.1.4 Vliv teploty

Na povrchu polymeru vystaveného atmosférickým podmínkám a slunečnímu záření nepřekročí teplota meze při kterých by docházelo k tepelné degradaci. Jedná se o teplotu do 100 °C, ovšem materiál je vystaven kolísání teplot v průběhu dne a ročních období. Kolísání teplot okolí mohou mít za následek rozměrové změny a změnu krystalinity. Vlivem rozměrových změn může v polymeru docházet k pnutí, které má nepříznivý vliv na jeho stárnutí. Pnutím, které v polymeru působí dochází ke vzniku trhlinek a popraskání materiálu.

Zvýšená teplota může mít vliv na vytékávání změkčovadel a jiných přísad. Také má významný vliv na rychlost chemické reakce, kdy podle Henryho zákona způsobuje zvýšení teploty o 10 °C 2x rychlejší reakci.



Obrázek 2 - Tepelná degradace polymerů (1)

1.1.5 Vliv vody

Působí přímo na polymer nebo na aditiva v něm obsažená. Polymery obsahující hydrolyzovatelné skupiny, jako esterové, nitrilové a amidové mohou snadno podléhat hydrolýze. Další vliv vody se projevuje bobtnáním či vyluhováním aditiv. Voda, kterou absorbuje polymer, může působit jako změkčovadlo a měnit mechanické vlastnosti. V atmosféře dochází k častému vysychání a zpětnému vlhnutí, což vede v některých případech ke změně rozměrů a následnému praskání materiálu. (2)

1.1.6 Vliv mikroorganismů

Napadení mikroorganismy je rozšířené především u měkčeného PVC a PVA a přírodních polymerů. Například přírodní polymery na bázi škrobu jsou biologicky rozložitelné.

O napadení mikroorganismy rozhoduje především chemické složení polymeru. Především do jaké míry může být zdrojem tzv. biogenních prvků. Dalším faktorem je prostředí, kterému je polymer vystaven. Korozi zapříčiňují enzymy nebo metabolity vyprodukované

mikroorganismy, které naleptají povrch polymeru. Některé druhy mikroorganismů napadají aditiva – změkčovadla, plniva, barviva. Změkčovadla jako např. estery vyšších mastných kyselin odolávají nejméně. Z plniv jsou to nejvíce dřevné moučky. (3) (2) (4)

1.2 Chemická a fyzikální degradace

Při styku polymeru s chemikáliemi v především kapalném stavu dochází ke dvěma případům:

- Nedochozí k žádným změnám – polymer odolává
- Polymer interaguje s prostředím

Odolnost vůči korozi závisí na mnoha faktorech. Převládá chemické složení, stupeň krystalinity nebo stupeň zesíťení. V neposlední řadě hraje roli polarita. Je obecně dáno, že polární polymery se lépe rozpouští v polárních rozpouštědlech a nepolární polymery v nepolárních rozpouštědlech, přičemž čím více se podobají mezimolekulární síly, tím více se polymer rozpouští. Například PP a PE se rozpustí v benzenu, naopak vodě nebo alkoholům odolávají.

Působení korozního prostředí probíhá v několika krocích:

- Adsorpce chemikálie na povrchu
- Difúze polymerem
- Interakce mezi polymerem a prostředím
- Difúze z polymeru na povrch
- Desorpce z povrchu polymeru

Koroze polymerních materiálů je podle mechanismu působení klasifikována následujícími způsoby:

- Rozpad nebo degradace fyzické povahy v důsledku absorpce, permeace, působení rozpouštědel nebo různých faktorů:
- Oxidace, nejčastěji atakování násobných vazeb
- Hydrolyza, kde jsou atakovány vazby esterů
- Záření
- Termická degradace zahrnující depolymeraci

Působení korozního prostředí na polymer má fyzikální a chemickou podstatu. Fyzikální změny spočívají např. ve vyluhování přídavných látek a botnáním způsobeném difúzí rozpouštědla do polymeru. (2)

1.2.1 Vliv chemických látek na polymery

Chemické prostředí snižuje integritu polymerů dvěma mechanismy - fyzikálními a chemickými. Primární účinek je fyzikální povahy, kdežto chemický účinek se vyskytuje v menšině případů. Pro charakteristiku chování polymeru v rozpouštědle lze využít řadu parametrů rozpustnosti, jako je Hildebrandův a Hansonův. Další parametry, jako je polarita (nebo její nedostatek) polymeru a rozpouštědla, mohou být použity jako hrubé odhady interakcí mezi těmito látkami.

Nejvyšší ztráty v mechanických vlastnostech polymeru nastávají, když jsou parametry rozpustnosti polymeru a rozpouštědla shodné. I blízká shoda parametrů nebo polarit rozpustnosti vede k napadání polymeru rozpouštědlem. Výběr polymeru pro dané chemické prostředí musí být provedeno vyhodnocením materiálů, které mají největší rozdíly v rozpustnosti nebo rozdíly polarit s chemickým prostředím. Například nylon 6/6 odolává rozpouštědlům, jako je nepolární tetrachlormetan. Voda je naopak polární kapalina a je absorbována nylonem 6/6. (5)

1.2.1.1 Vliv vody

Polymery a kompozity používané k výrobě dílů pro různé aplikace jsou nominálně odolné vůči vlhkosti; jinak by bylo vyloučeno jejich použití jako technických materiálů. Například ve vodě rozpustné ethylen-vinylacetátové kopolymery (EVA) by nebyly vhodnými materiály pro většinu aplikací.

Přenos vody polymerními částmi probíhá dvěma způsoby: sorpcí a difúzí. Sorpce je vstup molekul vody do polymeru; difúze je distribuce náhodný molekulární pohyb v celém polymeru. Když je polymer ponořen do vody, účinky vody jsou rychlejší než účinky v parním prostředí. Dosažení rovnováhy je ve větší míře řízeno sorpcí. Žádný termoplast není zcela namočen vodou, protože povrchové napětí vody je příliš vysoké. (5)

1.2.1.2 Odolnost vůči kyselinám a alkáliím

S přítomností polárních skupin se odolnost snižuje, jde především o hydroxylové, esterové aj. Atomy halogenů tvoří výjimku. Polymery s atomy chloru a fluoru odolávají kyselinám, alkáliím i oxidačním činidlům do značné míry. Heteroatomy obsažené v řetězci lehce podléhají hydrolytickým reakcím.

1.2.2 Chemické reakce a mechanismy degradace

Některé chemikálie degradují strukturu polymeru. Jednak tím, že rozdělují řetězce na menší a tím snižují molekulovou hmotnost, reagují s chemickými vazbami funkčních skupin nebo s

kombinací obou mechanismů. Kyslík, voda, alkálie a kyseliny jsou příklady chemikálií, které mohou reagovat s některými plasty a elastomery.

Vlastnosti polymeru včetně pevnosti v tahu, prodloužení, rázové houževnatosti a únavy, se určuje podle velikosti jeho makromolekul. Pokud chemické prostředí vede ke snížení molekulové hmotnosti chemickou reakcí, pak to ovlivní zejména tuhé a pružné vlastnosti materiálu.

Vliv chemikálií na polymer je nevratný děj. Po zredukování molekulové hmotnosti neexistuje způsob, jak molekulovou hmotnost obnovit. Naproti tomu fyzikální dopad, jako je botnání, může být v některých případech reverzibilní. Polymer může být odstraněn z korozního prostředí a zahřátím chemickou látku vytlačit z polymeru. Je nepravděpodobné, že by to úplně fungovalo pro rozpouštědlo s vysokou teplotou varu.

Existuje mnoho příkladů molekulární degradace polymeru chemickými látkami. Polykarbonáty jsou estery bisfenolu A a kyseliny uhličitě. Jejich molekuly se pomalu rozkládají na tyto výchozí látky působením hydrolýzy vodou za zvýšené teploty. Báze jsou silnými katalyzátory hydrolýzy. Kyseliny jsou slabé katalyzátory, zatímco alkoholy a karboxylové kyseliny způsobují molekulární degradaci prostřednictvím výměny esterů. Aminy mohou v některých případech způsobit poškození molekuly transaminací. Amoniak a nízkomolekulární, alifatické, primární a sekundární aminy jsou v přítomnosti vody poměrně agresivní.

Kyslík má významnou úlohu v degradačních polymerech, jako je polyvinylchlorid (PVC), polyolefiny, polyvinylfluorid a ostatní. PVC se degraduje termo-oxidačním mechanismem za přítomnosti kyslíku při zvýšených teplotách. Degradace obvykle začíná působením kyslíku, následovaným odštěpením kyseliny chlorovodíkové a snížením nenasycenosti řetězce. V důsledku toho je molekula polymeru destabilizována, což vede k rozštěpení řetězce nebo rozštěpení řetězce na dva fragmenty.

Mnoho elastomerů podstupuje reakci s kyslíkem. Když elastomery oxidují, ztrácejí mechanické vlastnosti, například tahovou pevnost, mohou mít zdrsňený či popraskaný povrch, nebo může být změněna barva. Tyto typické projevy oxidace se uvádějí jako stárnutí, když se vyskytnou během normálního používání. Čistým účinkem oxidace na elastomery je degradace jejich chemické struktury. Například přírodní kaučuk a polyolefinové elastomery patří mezi elastomery, které jsou oxidovány. Stárnutí a degradace může být inhibována nebo zpomalena začleněním antioxidantů do sloučenin. (5) (6)

1.2.3 Fyzikální mechanismy

Existuje několik způsobů, jak chemické látky fyzicky interagují s polymery, bez jakýchkoliv reakcí nebo změn na chemické struktuře polymeru. Mezi důležité interakce patří absorpce a botnání, plastifikace a rozpouštění. Permeace je další fyzikální jev, který úzce souvisí s absorpcí a botnání polymerů. (2)

1.2.3.1 Absorpce a botnání

Absorpce a botnání budou popsány společně, protože botnání je důsledek absorpce rozpouštědel a chemikálií plasty a elastomery. Polymery mají schopnost absorbovat různá množství korozního prostředí, se kterým přijdou do kontaktu. To má za následek botnání a praskání. Botnání způsobí změkčení polymeru, vysoké napětí a způsobí selhání soudržnosti. Interakce chemikálií s polymerními materiály probíhají podle Van der Waalsových sil, které řídí intermolekulární interakce. Jde o síly:

- Disperzní síla
- Síla dipól-dipól
- Síla indukovaná dipólem
- Vodíkové vazby

Van der Waalsovy síly mohou probíhat mezi jakoukoliv dvojicí molekul. Pokud jedna z těchto interakcí nastane mezi chemikálií a polymerem, je chemikálie absorbována. Specifický objem amorfní oblasti v polymeru je větší než v krystalické oblasti. Akumulace chemikálie v amorfních oblastech polymeru má za následek botnání, což má za následek zvýšení objemu polymeru vzhledem ke stavu před interakcí s touto chemikálií. Typy interakcí Van der Waalsových sil mezi polymerem a chemikálií závisí na jejich chemických strukturách. Například voda může být absorbována do nylonu 6,6 vytvořením vodíkových vazeb s amidovými skupinami.

Dalším důležitým faktorem absorpce nebo botnání je velikost molekul rozpouštědla. Menší molekuly jako hexan snadněji proniknou do struktury, větší molekuly podobnou vlastnost mít nemusí.

Síťované polymery jsou prakticky nerozpustné, nedojde-li k destrukci chemických vazeb. Mohou více či méně botnat. Botnadlo lze charakterizovat Hugginsovou konstantou, popřípadě hustotou kohezní energie. (5) (7)

1.2.3.2 Plastifikace

Plastifikátor je definován jako aditivum, které je včleněno do plastu, aby poskytlo měkkost a pružnost. Plastifikátory mají tendenci snížit viskozitu taveniny, teplotu skelného přechodu a nebo modulu pružnosti. Plastifikátor oddaluje řetězce makromolekul a tím mění fyzikální vlastnosti. Jako plastifikátor může působit nízkomolekulární, nebo oligomerní látka, která se absorbuje v polymeru. (5)

1.2.3.3 Rozpustnost polymerů

Rozpouštění makromolekulárních látek probíhá podobně, jako u látek nízkomolekulárních. Vzhledem k vlastnostem a velikosti makromolekul je však proces složitější. Aby byla látka schopná rozpustit polymer, musí být $\Delta G_{\text{míšení}}$ záporná. Platí rovnice

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M, \text{ kde}$$

ΔG_M - je Gibbsova energie,

H_M - je entalpie míšení,

T - termodynamická teplota

ΔS_M - je entropie systému.

Rozpouštění je spojeno se změnou entropie a změnou vnitřní energie. Systém se snaží zmenšit svoji entalpii a zvětšit entropii. Aby rozpouštění polymeru proběhlo, musí být Gibbsova energie záporná.

Aby bylo rozpouštědlo pro polymer rozpouštědlem, musí být schopno každou molekulu oddálit tak, aby se více méně mohla v rozpouštědle pohybovat. Soudržnost makromolekul definuje tzv. hustota kohezní energie [HKE]. Hustota kohezní energie je definována vztahem

$$[\text{HKE}] = \frac{L - RT}{V}, \text{ kde}$$

L - je výparné teplo

R - univerzální plynová konstanta,

T - je termodynamická konstanta

V - je molární objem.

Hustotu kohezní energie nelze snadno stanovit, jelikož výparné teplo nemůže být stanoveno z důvodu termického rozkladu polymerů. Hustotu kohezní energie lze stanovit z měření botnání, nebo odhadnout z rozpouštěcích vlastností.

Alternativní veličinou, která charakterizuje kohezi makromolekul je parametr rozpustnosti, který je definován vztahem

$$\delta = \sqrt{[HKE]}$$

Kapaliny s podobnými hodnotami [HKE], respektive δ bývají vzájemně dobře mísitelné, zatímco kapaliny s rozdílnými hodnotami mísitelné nejsou. Parametr rozpustnosti u polymerů se určuje experimentálně. Na hodnotu [HKE] má zásadní vliv chemická struktura. Polymer se pak rozpouští v rozpouštědlech s podobnou hodnotou δ . (8) (9)

1.2.4 Vliv struktury na degradaci

Se zvyšujícím stupněm krystalinity polymeru roste jeho chemická odolnost. V krystalické fázi je uložení makromolekul daleko těsnější, než v amorfní fázi. Solvatace molekul probíhá v amorfní fázi snadněji než ve fázi krystalické. Těsnější uspořádání krystalické fáze zvyšuje mechanické vlastnosti polymeru a podmiňuje termické chování.

Na odolnost má vliv také pohyb makromolekul. Čím pohyblivější, tím větší je propustnost plynů a kapalin. S větší migrací je vystaveno koroznímu prostředí větší část polymeru a rychlost koroze se zvyšuje. Pro hustě zesíťované polymery je migrace molekul malá a odolnost se zvyšuje. Přítomnosti násobných vazeb snižují odolnost, především vůči oxidaci. Přítomnost aditiv může také ovlivnit odolnost, např. vnější změkčovadla se mohou vyluhovat z polymeru a změnit významně chemické a fyzikální vlastnosti. (10)

1.2.5 Difúze a permeace

Všechny polymerní materiály jsou nějakým způsobem propustné. Plyny, páry i kapaliny mají schopnost polymerem pronikat. Prostupnost polymerem je možná migrací látky mezi polymerními řetězci. Jde o striktně fyzikální povahu jevu. Každý polymer má jinou propustnost. Schopnost látky procházet polymerem je ovlivněna mnoha faktory, zejména:

- Teplotou
- Koncentrací prostupující látky
- Tlakem
- Strukturou polymerního materiálu
- Chemickým složením polymeru

- Časem

Zvýšením teploty dojde ke zvýšení propustnosti, protože se vzrůstající teplotou dochází k větší migraci makromolekul a zvýšení rozpustnosti permeantu v polymeru. U mnoha plynů dochází k lineárnímu zvýšení schopnosti prostupnosti se vzrůstajícím tlakem. Stejný efekt platí i u kapalin.

Hustota polymeru ovlivní schopnost permeace. S vyšší hustotou klesá počet míst kudy by mohla látka procházet polymerem.

Látky samovolně difundují z oblastí s vyšší koncentrací do oblastí s nižší koncentrací dokud nenastane rovnováha. Množství látky, které projde za jednotku času jednotkovou plochou charakterizuje difúzní tok.

$$J_x = -D \frac{dc}{dx}, \text{ kde}$$

J_x – je difúzní tok

D – je difúzní koeficient

dc – je derivace koncentrace

dx – je derivace ve směru osy x (derivace podle prostorové souřadnice)

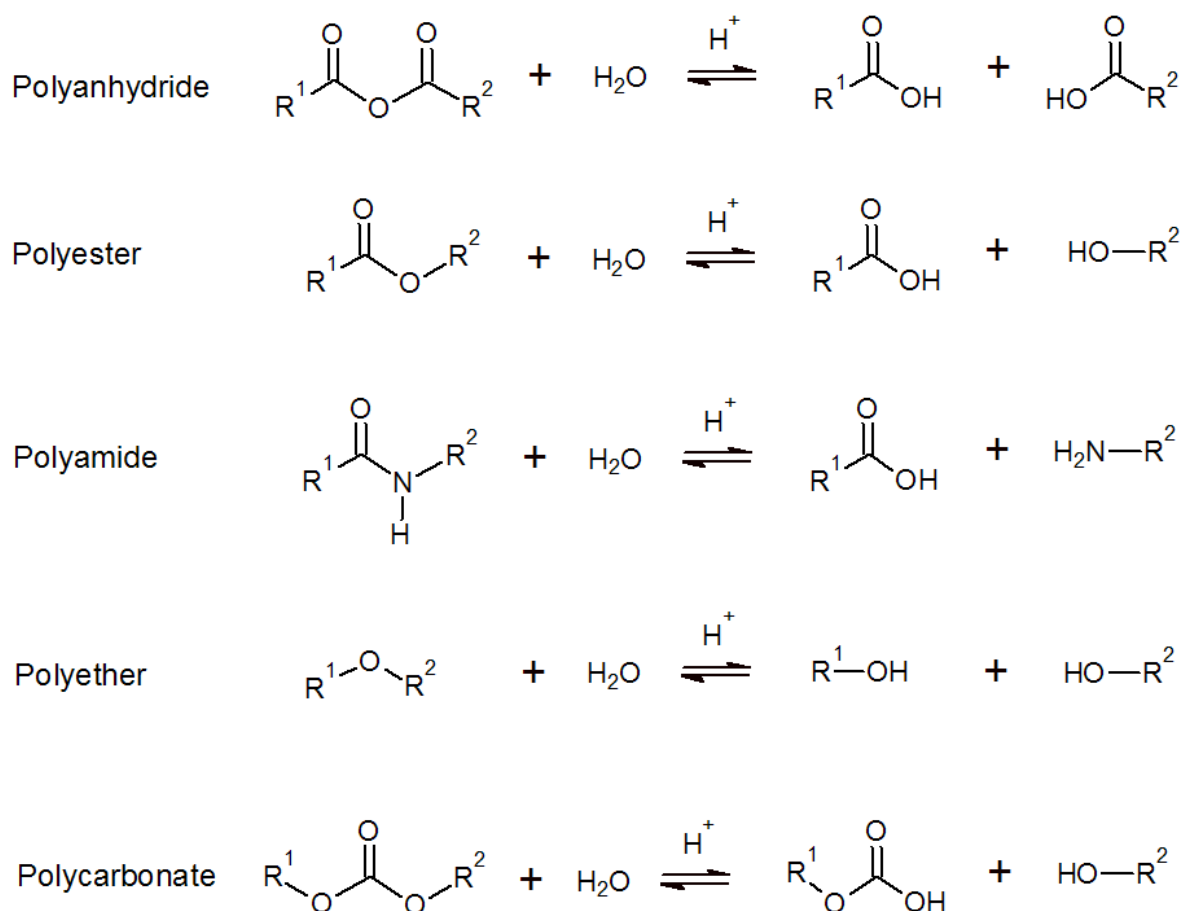
Difúzní koeficient D charakterizuje schopnost látky difundovat konkrétním prostředím. Této rovnici se obecně říká první Fickův zákon. Během difúze však koeficient D klesá, což znamená že difúze nezávisí jen na koncentraci, ale též na čase. Obecně je v trojrozměrném prostoru a čase potřeba najít funkci $c(x,y,z,t)$. Proto musíme k prvnímu Fickovu zákonu přidat ještě podmínku hmotné bilance. Tak se dostane druhá diferenciální rovnice známá jako druhý Fickův zákon.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7) \quad (11) \quad (12)$$

1.2.6 Hydrolýza

Hydrolýza je štěpení vazeb ve funkčních skupinách reakcí primárně s vodou, ale i alkoholem či amoniakem. Hydrolýza se projevuje hlavně u polymerů, které přijímají hodně vlhkosti a mají v řetězci skupiny, které jsou náchylné na hydrolýzu. Syntetické polymery, které se odbourávají při vystavení vlhkosti jsou polyestery, polyanhydridy, polyamidy, polyethery, polyuretany a polykarbonáty. Rychlost hydrolytické reakce je ovlivněna typem funkční

skupiny, morfologií a pH. Za předpokladu podobných středních bloků rychlost hydrolyzy klesá v pořadí anhydridu > esteru > amidu > éteru.



Obrázek 3 - Hydrolyza vybraných polymerů (13)

Hydrolyza semikrystalických polymerů, jako jsou estery, amidy a anhydridy, se obvykle vyskytuje ve dvou fázích. Během první fáze difunduje voda do amorfních oblastí s následnou hydrolyzou. Druhá fáze začíná, když vlhkost proniká a degraduje krystalickou oblast. Rychlost eroze se obvykle v průběhu času zvyšuje kvůli snížené krystalinitě a molekulové hmotnosti.

Existuje několik faktorů, které ovlivňují hydrolytickou stabilitu polymeru. Nejdůležitějšími faktory jsou pH, teplota, hydrofobita, morfologie, stupeň krystalinity a pórovitost. Všechny tyto faktory ovlivňují propustnost vody a tím i objemovou erozi. Příjem vody a rozpustnost monomeru či oligomeru je velmi důležitá pro polymery, které degradují objemovou erozí. Tyto faktory závisí na polaritě. Nižší polarita má tendenci snižovat rychlost reakce, protože propustnost vody se klesající polaritou snižuje.

Hodnota pH je jedním z nejdůležitějších faktorů, protože kyselina nebo báze působí jako katalyzátor a výrazně urychluje rychlost hydrolytické degradace. V kyselém pH probíhá hydrolýza protonací s následnou adicí vody na esterovou skupinu. Alkalická hydrolýza přináší silně nukleofilní OH^- namísto vody. (13) (14)

1.2.7 Termická degradace

Teplota se na polymerech projevuje jednak chemickým a jednak fyzikálním účinkem.

Fyzikální účinek nemění strukturu polymeru, projeví se jen změnou polohy a pohybem makromolekul. Chemický účinek spočívá v rozrušení chemických vazeb. Důsledkem toho dochází k podstatné změně složení polymeru a ireverzibilní změně mechanických vlastností. K roztržení makromolekuly dochází obecně v místě nejslabší vazby. Stupeň termické degradace se zvyšuje se vzrůstající teplotou.

Průběh degradace závisí na chemickém složení a na podmínkách, při kterých polymer degraduje. K depolymeraci polymerů dochází tehdy, neobsahují-li skupiny schopné reagovat při stupni depolymerace. U polymerů obsahujících reaktivní skupiny, např. $-\text{OH}$ a $-\text{Cl}$ dochází při zahřátí k odštěpení nízkomolekulárních produktů, např. H_2O , HCl . Pokud polymer odštěpuje nízkomolekulární produkty, dochází k jeho destrukci.

V přítomnosti kyslíku dochází k termooxidační degradaci, která má za následek vznik oxidačních struktur a změnu struktury. V přítomnosti kyslíku dochází k degradaci při nižších teplotách než v inertní atmosféře. (2) (15)

1.3 Odolnost vybraných polymerů

Polymerní látky lze rozdělit do tří obecných kategorií. Jedná se o termoplasty, reaktoplasty a elastomery.

1.3.1 Termoplasty

Termoplasty jsou lineární polymery s dlouhými řetězci, které jsou tvarovány za zvýšených teplot. Mnoho vlastností a chemické odolnosti vychází z druhu atomů a jejich uspořádání v řetězci. Uspořádání složek v molekule, symetrie struktury a stupeň větvení polymerních řetězců je životně důležité vzhledem ke specifickým složkám obsažených v molekule. Z halogenovaných termoplastů nejlépe odolávají fluorované polymery, které díky elektronegativitě fluoru umožňují silnou vazbu s uhlíkem a vodíkem.

Polymerní materiál obsahující C-H vazby, jako je PP a PE, a také vazby C-Cl, jako PVC se liší od zcela fluorovaných sloučenin, jako je Teflon. Ten zahrnuje mnohem širší rozsah odolnosti vůči korozi.

1.3.2 Reaktoplasty

Reaktoplastové polymery převezmou trvalou formu po zahřátí, kdy dojde k zesítnění. Jedná se o amorfní polymery vytvářející trojrozměrné sítě. Tyto pryskyřice jsou při pokojové teplotě většinou tekuté. Chemickou reakcí přidáním katalyzátoru nebo urychlovače se stávají tuhým produktem, který se vytvrzuje do konečné podoby. Reaktoplastové pryskyřice jsou polymery s vysokou molekulovou hmotností, které jsou často využívány k výrobě kompozitů. Nejčastěji se kombinují se sklem nebo jinými materiály, které vytvářejí mechanickou pevnost. Nejvíce používané pryskyřice jsou vinylové estery, epoxidy a polyestery.

Reaktoplasty, které nejsou upraveny budou korodovat mnoha mechanismy. Koroze může být rozdělena do dvou hlavních kategorií: fyzikální a chemické. K příkladům fyzikální koroze patří difúze kapaliny do sloučeniny. V několika případech je fyzická koroze reverzibilní; jakmile je kapalina odstraněna, obnoví se počáteční vlastnosti.

Chemická koroze probíhá, jakmile jsou vazby uvnitř reaktoplastu narušeny pomocí chemického procesu s korozním prostředím polymeru. Jedná se o nevratný proces. Některá prostředí mohou oslabit primární nebo sekundární vazby s následnou depolymerizací.

Všechny reaktoplasty jsou napadány podobným způsobem. Nicméně některé chemicky odolné druhy reaktoplastů odolávají, nebo vykazují podstatně menší degradaci v těžce korozních podmínkách. Pro chemickou odolnost hraje důležitou roli vytvrzení. Nesprávné vytvrzení může vést ke snížení korozních odolností.

1.3.3 Elastomery

Elastomery jsou polymerní materiály, jejichž rozměry mohou být měněny použitím napětí. Po odstranění napětí se rozměry vrátí do původního stavu.

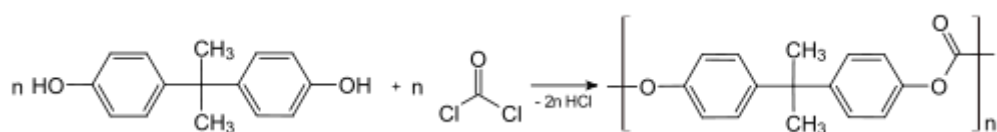
Koroze elastomeru může být ovlivněna koncentrací a teplotou korozního prostředí. Dalším důležitým problémem je složení elastomeru. Příspěvy pro zlepšení požadovaných vlastností mohou mít nepříznivý vliv na odolnost proti korozi, zejména při zvýšených teplotách. Permeace je další problém.

Přestože elastomery mohou být porušeny mechanickými prostředky, není to časté. Většinu mechanických škod způsobuje chemické poškození.

Některé elastomerní materiály jsou vystaveny degradaci, jakmile jsou umístěny ve venkovních aplikacích v důsledku povětrnostních vlivů. Účinky denního světla, ozonu a chemických prvků způsobí popraskání povrchu, vážné zhoršení pevnosti, prodloužení a alternativní vlastnosti podobné kaučuku.

1.3.4 Polykarbonát

Polykarbonát je polyester na bázi kyseliny uhličitě a dianu. Vyrábí se fosgenací nebo reesterifikací.



Obrázek 4 - Výroba polykarbonátu fosgenací

Polykarbonáty mají velmi dobrou rázovou houževnatost, dobré elektroizolační vlastnosti a rozměrovou stabilitu.

Patří mezi středně odolné polymery vůči chemikáliím. Za normální teploty velmi dobře odolávají vodě, roztokům anorganických solí a zředěným kyselinám. Jsou napadány silnými kyselinami, zásadami a rozpouští je některá rozpouštědla. PC je poměrně odolný vůči oxidačním činidlům. Velmi dobře odolává alifatickým uhlovodíkům. Je napadán chlorovanými uhlovodíky, ketony, aldehydy a aromatickými uhlovodíky. (2) (8) (16)

1.3.4.1 Vliv vody

V rovnovážném stavu ve vodě absorbuje polymer 0,35% vody. Vzhled se nemění a nejsou podstatněji ovlivněny mechanické a elektrické vlastnosti, a to ani při dlouhodobém působení. Absorbuje vzdušnou vlhkost, což vede k problémům při zpracování vstříkovaním, neboť při vyšších teplotách dochází k hydrolyze.

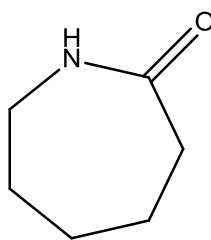
1.3.4.2 Vliv kyselin a zásad

Odolává zředěným organickým kyselinám. Ve 100% kyselině octové botná a dochází ke vzniku prasklinek. Podobně neodolává 9% kyselině chlorovodíkové.

Působením zásad se polykarbonát rychle znehodnocuje v důsledku hydrolyzy. Neodolává amoniaku a organickým aminům.

1.3.5 Polyamid 6

Lineární polymer obsahující skupiny -CONH-. Vyrábí se z 6-aminokapronové kyseliny nebo z 6-kaprolaktamu.



Obrázek 5 - 6-kaprolaktam

Typické polyamidy jsou semikrystalické s obsahem krystalické fáze do 50%. Molekuly jsou propojeny vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, T_g a většinu dalších vlastností. PA mají vysokou tvrdost, houževnatost a dobré elektroizolační vlastnosti. (2) (8) (16)

1.3.5.1 Vliv vody

Polarita amidové skupiny způsobuje, že polyamidy absorbují určité množství vody v závislosti na svém složení. S rostoucím počtem $-CH_2-$ skupin v řetězci se množství absorbované vody zmenšuje. PA 6 tedy v rovnovážném stavu absorbuje 10% vody, PA6,6 už jen 9% vody. Některé plniva snižují absorpci vody, např. azbest nebo skleněná vlákna.

Voda v polyamidu uvolňuje mezimolekulové síly mezi řetězci, a tím usnadňuje pohyb segmentů, které nejsou v krystalech. Výsledek toho je částečně změkčený PA. Sorpcí vody se současně mění rozměry materiálu, u PA 6 je to při 20°C 0,85% nárůst rozměrů.

1.3.5.2 Vliv roztoků anorganických solí

Při působení solí dochází současně s difuzí vody i k difuzí solí nebo iontů. Voda difunduje rychleji, proto je poměr složek v polymeru odlišný než v roztoku. Některé halogenidy kovů tvoří s polyamidy komplexy, ve kterých je atom kovu vázán na karbonylový kyslík.

1.3.5.3 Vliv kyselin a zásad

PA odolává kyselinám jen málo. V slabých koncentrovaných kyselinách nebo zředěných silných kyselinách dochází k hydrolyze nebo rozpouštění polymeru. Na rychlost a průběh hydrolyzy má vliv počet $-CH_2-$ skupin v řetězci. PA 6 hydrolyzuje snadněji než PA 6,6.

Rychlost difúze a tím hydrolyzy materiálu je závislá na složení, koncentraci a teplotě prostředí. Do vysušeného polyamidu proniká kyselina obtížněji než do vodou nasyceného polyamidu.

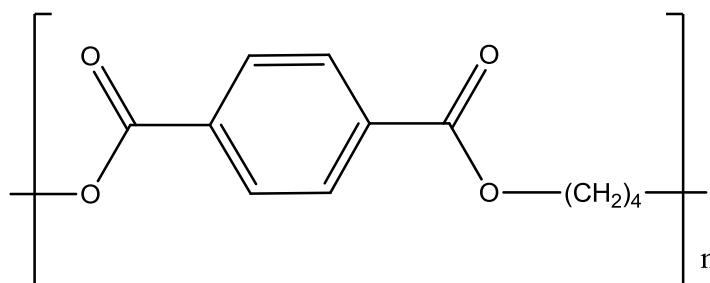
Proti působení zásad jsou PA poměrně odolné. Zásady vyvolávají štěpení amidové vazby podobně jako kyseliny při vyšších teplotách a koncentracích. Rychlost difúze a tím hydrolyzy je však velmi malá.

1.3.5.4 Vliv organických sloučenin

Polární amidová skupina velmi dobře odolává alifatickým nepolárním látkám. Aromáty už mají solvatační účinek a dochází k botnání. Odolnost vůči jejich působení klesá se vzrůstajícím počtem -CH₂- skupin v řetězci polymeru. V aldehydech polyamidy silně botnají, ketonům a esterům poměrně odolává. (2) (8) (16)

1.3.6 Polybutylentereftalát

Jedná se o polymer s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Jedná se o semikrystalický polymer s nízkou tepelnou roztažností, což umožňuje aplikaci v oblastech se žádanou tepelnou stabilitou. Vykazuje odolnost vůči mnoha rozpouštědlům jako alkoholy, ethery, estery. Acetonu odolává špatně.



Obrázek 6 - Struktura PBT

1.3.6.1 Vliv kyselin a zásad

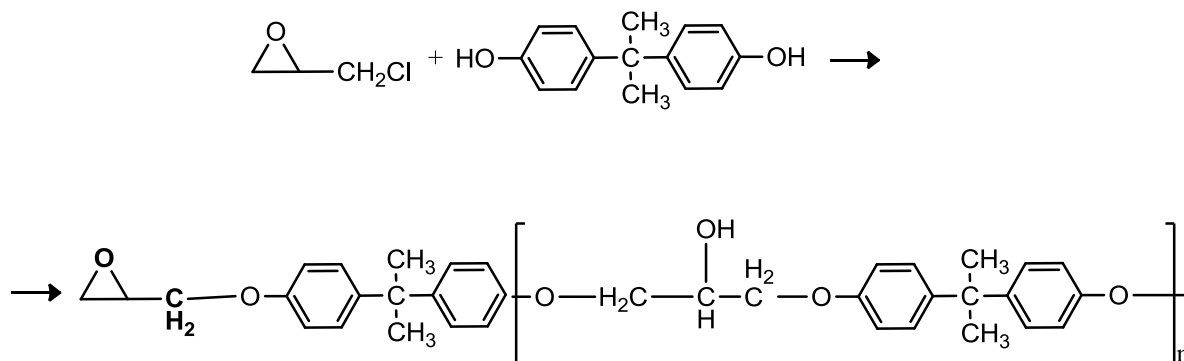
Hydrolyza v neutrálním nebo kyselém prostředí zahrnuje protonaci esterové skupiny. První reakce je následována dealkoholizací, která je úměrná množství vody v polymeru. PBT odolává hydrolyze více než lineární estery díky sterickému bránění aromatických kruhů. PBT je stejně jako PET více odolný kyselinám než alkáliím. (16) (17)

1.3.7 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny obsahující v molekule více než jednu oxiranovou skupinu. Tato skupina je velice reaktivní a umožňuje síťovací reakce. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malé kontrakci hmoty. Tyto pryskyřice mají výbornou přilnavost na kovy, keramiku, sklo i dřevo. Mají velmi dobré chemické, mechanické a elektroizolační vlastnosti. Velmi dobře odolávají vodě, kyselinám, alkáliím a některým rozpouštědlům.

Nejběžnější typ epoxidových pryskyřic je produkt alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem, tzv. bisfenol A nebo krátce dian. Epoxidové pryskyřice se připravují s M_r v mezích cca 340-3800 podle poměru monomerů. Čím větší je poměr

dianu, tím větší je molekulová hmotnost pryskyřice. Epoxidové pryskyřice jsou viskózní kapaliny až tuhé látky. T_m mají do 150°C .



Obrázek 7 - Reakce epichlorhydrinu s bisfenolem za vzniku epoxidu

1.3.7.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování EP lze uskutečnit různým způsobem:

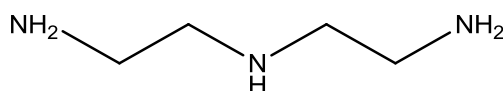
- Polyadici epoxidových skupin
- Polymerací epoxidových skupin
- Polykondenzací hydroxylových skupin

K adici jsou vhodné prakticky všechny sloučeniny s pohyblivými vodíky. Nejvíce se používají k vytvrzení aminy a anhydridy.

1.3.7.1.1 Reakce s polyaminy

Primární a sekundární alifatické aminy se mohou vytvrzovat za normální teploty. Reakce primárního aminu probíhá navázáním vodíku na oxiranovou skupinu, vzniká hydroxylová skupina a sekundární aminoskupina. Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny.

Je zapotřebí, aby použitý amin obsahoval minimálně tři aktivní atomy v uhlíku pro vznik zesíťovaného polymeru. Alifatické a cykloalifatické aminy vytvrzují EP za normální teploty během krátké doby. Nejčastější aminy pro síťování jsou diethylentriamin, triethylentriamin a izoforondiamin.



Obrázek 8 - Diethylentriamin

EP vytvrzované za normální teploty se využívají zejména pro lepidla, nátěrové hmoty nebo podlahoviny. Potřebné množství tvrdidla se vypočítá z epoxidového ekvivalentu a aminového (vodíkového) ekvivalentu. Aminový ekvivalent se vypočítá:

$$H_{ekv} = \frac{M}{e}, \text{ kde}$$

H_{ekv} – je vodíkový ekvivalent

M – je molekulová hmotnost

e – je počet aktivních vodíků

Výpočet množství tvrdidla v gramech na kilogram pryskyřice se vypočítá z následovně:

$$m = H_{ekv} \cdot EE, \text{ kde}$$

H_{ekv} – je vodíkový ekvivalent

EE – epoxidový ekvivalent

V praxi se často používá 5-10% přebytku tvrdidla vzhledem k čistotě použitého tvrdidla.

1.3.7.1.2 Vytvrzování anhydridy

Anhydridy karboxylových kyselin tvoří důležitou skupinu tvrdidel EP. Reakce s anhydridy je poměrně složitá, ale lze ji popsat třemi hlavními kroky:

1. Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem z EP a vznikne monoester.
2. Reakce vzniklé volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou za vzniku diesteru
3. Katalyzovanou polymerací epoxidových skupin za vzniku etherových vazeb. (8)

1.3.7.2 Odolnost epoxidových pryskyřic

Ve vytvrzeném stavu se vyznačují dobrou odolností vůči chemikáliím. Odolnost je závislá na druhu pryskyřice, použitém tvrdidle a množství plnidel a jiných přísad. Epoxidy odolávají vodným roztokům, dokonce i solím oxidačních vlastností.

1.3.7.2.1 Vliv vody

Ani při dlouhodobém vystavení vodě nedochází k podstatné změně mechanických vlastností nebo změně vzhledu. Absorpce vody se po při normální teplotě pohybuje od 0,7-2,2% v závislosti na složení. Za tepla vytvrzované pryskyřice mají menší nasákavost než pryskyřice vytvrzené za normální teploty. Absorpce je ovlivněna množstvím a povahou hydrofilních skupin. Méně pak na stupni vytvrzení.

1.3.7.2.2 Vliv kyselin

Kyseliny do vytvrzených EP difundují a nelze vyloučit chemickou reakci mezi kyselinou a pryskyřicí. V důsledku pronikání kyselin a jejich reakcí s epoxidy může dojít k menšímu či většímu zhoršení mechanických vlastností.

Kyselina sírová proniká snadno do epoxidových pryskyřic. Hloubka průniku je rovna druhé odmocnině doby působení kyseliny. Kyselina sírová výrazně ovlivňuje výrazně mechanické vlastnosti pryskyřice. Nejvyšší schopnost pronikat epoxidem má kyselina sírová při 25% koncentraci. Podobně jako kyselina sírová působí kyselina fosforečná. Rychlost průniku je nejvyšší při 40% koncentraci.

Organické kyseliny jako je kyselina octová a mravenčí vyvolávají u EP botnání při zvýšených teplotách. Při normální teplotě nemají na epoxid výrazný vliv, ovšem při teplotě 60°C nastává výrazné botnání.

1.3.7.2.3 Vliv zásad

Zásadám odolávají epoxidy velmi dobře. Vlastnosti jsou změněny jen velmi málo. Změna hmotnosti po vystavení hydroxidu sodnému a draselnému je asi 0,1%. Pevnost v ohybu však vzrůstá až na 20%.

1.3.7.2.4 Vliv organických rozpouštědel

Každá pryskyřice má různou odolnost vůči organickým rozpouštědlům. V hrubém měřítku odolávají EP uhlovodíkům a alifatickým alkoholům. Nepříznivý účinek mají ketony a estery, zejména za zvýšené teploty. Halogenovaným uhlovodíkům dochází k botnání a v některých rozpouštědlech k značnému změkčení pryskyřice. (2)

1.4 kompozitní materiály

Ve velmi obecném smyslu je každý materiál kompozit. Jakýkoliv materiál, který není 100% čistý se může považovat za kompozitní. Tím by se mezi kompozity řadily téměř všechny přírodní látky a většina materiálů vytvořené člověkem.

Kompozity nemohou být jednoduše označeny za kombinaci dvou nebo více materiálů.

Rozdělení kompozitních materiálů je možné podle různých hledisek.

Podle druhu matrice, tedy druhu spojitě fáze. Rozlišují se kovové kompozity (slitiny, kovové disperze), polymerní (např. polymer vyztužený sklem), keramické, anorganické, nebo jejich kombinace.

Dalším hlediskem může být charakter vložené fáze do matrice. Podle toho dělíme dispersní, částicové a vláknové. (18)

1.4.1 Vyztužující vlákna

Textilní skleněná vlákna (GF-glass fiber) je společný název pro tenká vlákna o průměru do 24 μ m. Vlákna se vyrábí tažením roztavené skloviny.

Skleněná vlákna vyráběná z bezalkalické skloviny jsou vynikajícím elektrickým izolantem. Jedná se o nejčastěji používaný druh vláken. Sklo s vyšším obsahem oxidů křemíku a hliníku má vyšší pevnost o 40-70%.

Vysoké hodnoty pevnosti jsou důsledkem silné kovalentní vazby mezi křemíkem a kyslíkem. Skleněné vlákno je izotropní, takže jeho vlastnosti jsou stejné v příčném i podélném směru.

Modul pružnosti skleněných vláken je přibližně stejný jako u hliníku a pevnost v tahu je vyšší než u většiny organických i anorganických vláken. Ani dlouhodobé vystavení teplenému namáhání nemá výraznější vliv na vlastnosti skelných vláken. (19)

1.5 Studium odolnosti plastů v praxi

Asi nejdůležitější charakteristikou je nasákavost polymeru. Polymer absorbuje množství korozního prostředí, které se s rostoucí dobou vystavení prostředí může v závislosti na polymeru různit. Nasákavost polymeru může vést k výrazným změnám mechanických vlastností. Standardní test nasákavosti je 24 hodinové vystavení vodě při 25°C.

Změny tvrdosti po ponoření v korozním prostředí lze měřit Rockwellovou metodou nebo Brinellovou. Změny tvrdosti vykazují míru degradace polymeru. Tahové zkoušky jsou široce využity pro charakterizaci degradace termoplastů. Modul pevnosti a tažnost jsou cenné charakteristiky.

Změny v pevnosti vrubovou houževnatostí dle Izoda jsou používané zejména u polyesterových laminátů. Další z důležitých metod je mez pevnosti v ohybu, která je běžná u epoxidových materiálů. (16)

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Zadání praktické části

Připravte vzorky vybraných plastů ke sledování chemické odolnosti za normální teploty v prostředích: 40% NaOH, 20% NaCl, 15% H₂SO₄, Benzín Natural 95. U těchto plastů změřte fyzikálně chemické vlastnosti.

Průběh zkoušek sledujte pomocí změn vizuálních, hmotnostních, změn tvrdosti, modulu pružnosti a změn pevnosti v ohybu na konci zkoušky. Minimální doba zkoušek 6-7 měsíců.

Získané výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

2.2 Úvod

Byly vyrobeny dvě zesíťované epoxidové pryskyřice a další tři polymery poskytla firma Radka s.r.o, která sídlí v Pardubicích. Jedná se o polymery PA 6, PC a PBT. Byla vyrobena tělíska o rozměrech 150x10x4 mm na zkoušky v tahu a tělíska 120x10x4 mm a k rázové houževnatosti. Další dva polymery byly připraveny z CHS EPOXY 520 s kombinací různých změkčovadel.

Tělíska byla naložena do korozních prostředí vodných roztoků 40hm% NaOH, 15hm% H₂SO₄, 20hm% NaCl a benzínu Natural 95 a byly pozorovány účinky těchto prostředí na tělíska a hodnoceny dle normy ČSN EN ISO 175 (640242). Norma zahrnuje změnu vzhledu, hmotnosti a tvrdosti materiálu. Tělíska byla po šesti měsících vytažena a byly provedeny zkoušky tahu a vrubové houževnatosti dle Izoda.

2.3 Přehled použitých polymerů a chemikálií

- Polyamid 6
- Polybutylentefthalát
- Polykarbonát
- Isoforondiamin
- Dioktylfthalát
- Dibutylmaleinát

2.3.1 Příprava tělísek z CHS EPOXY 520

Pro přípravu desek byla použita epoxidová pryskyřice CHS EPOXY 520, která byla v jednom případě vařena s tetrabromdianem a byla přidána změkčovadla dibutylmaleinát a dioktylfthalát.

Ve druhém případě byla pryskyřice změkčena dibutylmaleinátem a vytvrzena. Pro vytvrzení byl v obou dvou případech použit cyklický izoforondiamin.

Řádně vytvrzené desky byly nařezány na velikost 80x10x4 mm.

2.3.2 Příprava tělísek CHS EPOXY 520 + dibutylmaleinát

U epoxidové pryskyřice byl nejprve stanoven epoxidový ekvivalent metodou podle Jaye. Metoda využívá adice bromovodíku vzniklého z hexadecyltrimethylamoniumbromidu a kyseliny chloristé. K titraci se využívá indikátor krystalová violet.

Na analytických vahách bylo naváženo 0,2-0,5g pryskyřice a rozpustí se ve 25ml chloroformu. Přidá se hexadecyltrimethylamoniumbromid a titruje se 0,1M kyselinou chloristou v ledové kyselině octové. Epoxidový ekvivalent se následně vypočítá dle vztahu:

$$EE = \frac{(A-B) \cdot f \cdot 0,1}{n}, \text{ kde}$$

EE – je epoxidový ekvivalent/kg pryskyřice

A – je spotřeba 0,1M HClO₄ při titraci [ml]

B – je spotřeba 0,1M HClO₄ na slepý pokus

f – je faktor 0,1M HClO₄

n – je navážka pryskyřice

Pro výpočet množství tvrdidla je potřeba vodíkový ekvivalent aminu, který zjistíme následující rovnicí:

$$H_{ekv} = \frac{M}{e}, \text{ kde}$$

H_{ekv} – je vodíkový ekvivalent tvrdidla

M – je molekulová hmotnost tvrdidla

e – je počet aktivních vodíků

Výsledné množství tvrdidla se pak vypočítá vztahem:

$$m = EE \cdot H_{ekv} \cdot F, \text{ kde}$$

m – množství tvrdidla v g/kg pryskyřice

H_{ekv} – vodíkový ekvivalent

F – faktor nadbytku tvrdidla

Faktor nadbytku tvrdidla závisí na čistotě aminu, většinou je však 1,05. (20)

Na 240g pryskyřice bylo přidáno 60g změkčovadla dibutylmaleinátu. Směs byla nalita do formy ze dvou teflonových desek vymazaných silikonovým olejem a opatřených distanční vložkou. Pryskyřice se nechala 24h vytvrdit při laboratorní teplotě a pak byla vyjmuta. Dotvrzení proběhlo v sušárně po dobu 4 hodin při teplotě 80°C .

2.3.3 Příprava tělísek CHS EPOXY 520 s TBD

Do baňky bylo naváženo 350g epoxidové pryskyřice 520. K množství pryskyřice bylo naváženo množství TBD dle následujícího vztahu:

$$m = \frac{0,53-EE}{EE+\frac{200}{Mr\ TBD}}, \text{ kde}$$

m – je hmotnost TBD/100g pryskyřice

EE – je epoxidový ekvivalent pryskyřice

Mr TBD – je molekulová hmotnost tetrabromdianu, která činí 544 g/mol

K navážce byl přidán katalyzátor ethyltrifenylfosfoniumbromid v množství 0,05% na navážku pryskyřice. Směs se pod inertním plynem (N_2) vařila jednu hodinu při 120°C, pak se zvedla teplota na 140°C a směs se vařila další tři hodiny.

K polymeru bylo přidáno 80g DBM a 30g DOP pro změkčení. Konečná směs byla nalita do teflonových desek, stejně jako u CHS EPOXY 520 s dibutylmaleinátem.

2.4 Zkoušky mechanických vlastností

2.4.1 Pevnost v tahu

Pro měření pevnosti v tahu byla použita tělíska o rozměrech 150x10x4mm připravená dle normy ČSN EN ISO 527. K měření byl použit stroj MTS-4/M, který je vidět na obrázku 10.

Tělíska byla vložena mezi čelisti, upínací délka 100 mm a rychlost oddalování čelistí 5mm/min.



Obrázek 9 - Přístroj pro tahové zkoušky (21)

2.4.2 Vrubová houževnatost dle Izoda

Kvůli vysoké houževnatosti PC, PBT a PA nemohla být použita klasická metoda rázové houževnatosti dle Charpy. Bylo nutné udělat vrub a provést zkoušku metodou vrubové houževnatosti dle Izoda v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1,2. K měření byla použita tělíska o rozměrech 120x10x4mm. Vrubová houževnatost se vypočítala dle vztahu:

$$a_n = \frac{W}{b \cdot h}, \text{ kde}$$

a_n – je rázová houževnatost [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$]

W – práce potřebná k přeražení tělesa

$b \cdot h$ – rozměry tělesa

2.4.3 Rázová houževnatost dle Charpy

Z důvodu nižší houževnatosti epoxidových pryskyřic by vrub na tělísku výrazně zkreslil hodnoty, proto byla měřena houževnatost klasickou metodou Charpy v souladu s normou ČSN EN ISO 179.

2.4.4 Tvrdoost dle Brinella

Metoda spočívá ve vtlačování kuličky o průměru 5mm do materiálu silou F, která je úměrná použitému závaží 31,5kg za dobu 60s. Odečtená z budíku je rovna velikosti důlku, která se dosadí do následujícího vstahu pro získání tvrdosti materiálu v MPa. Měření bylo prováděno dle normy ČSN EN ISO 6506.

$$HK = \frac{F}{S} = \frac{mg}{\pi Dh}, \text{ kde}$$

F – je síla působící na kuličkou na polymer v Newtonech

D – je průměr kuličky v mm

h – je hloubka vpichu kuličky

2.5 Výsledky a diskuse

V následující části jsou popsány výsledky zkoušených vlastností od počátku měření, až po konečné výsledky zkoušky po šesti měsíčním vystavení korozním prostředím. U epoxidových pryskyřic nebyly měřeny zkoušky v tahu. Z technických důvodů byla tvrdost dle Brinella měřena po 180 dnech v Praze. Kulička měla průměr 2mm a zatížení bylo 15.625 kg. Hodnoty jsou kvůli měření za jiných podmínek vystaveny odchylce. Měkké materiály jako PC a PA nebylo možné vyhodnotit, hodnoty se extrémně lišily.

2.5.1 Počáteční hodnoty mechanických vlastností materiálů

Tabulka 1 - Počáteční hodnoty mezi pevnosti a tažnosti u PC, PBT a PA (1. část)

Materiál	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [Mpa]	Tažnost [%]
PA	4196.34	104.91	4.47
PC	2605.31	63.14	104.34
PBT	5159.74	126.15	2.45

Tabulka 2 - Počáteční hodnoty mezí pevnosti a tažnosti u PC, PBT a PA (2. část)

Materiál	HK/5/31.25/60 [Mpa]	Vrubová houževnatost [kJ.m ²]
PA	137.49	21.38
PC	137.51	21.13
PBT	213.48	13.80

Tabulka 3 - Počáteční hodnoty epoxidových pryskyřic

Materiál	HK/5/31.25/60 [Mpa]	Rázová houževnatost [kJ.m ²]
CHS EPOXY 520+DBM	174.70	18.06
CHS EPOXY 520 + TBD	122.15	0

U CHS EPOXY 520 + TBD nebylo možné změřit hodnotu rázové houževnatosti. Materiál byl extrémně změkčený.

2.5.2 Působení korozních prostředí na PA

Tabulka 4 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PA na čase (část 1.)

čas [den]	NaCl			H ₂ SO ₄		
	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	32.6345	0	146.41	32.6810	0	129.12
1	32.7631	0.1286	145.72	33.6077	0.0082	127.46
3	32.8455	0.2110	141.49	34.2006	1.5196	102.77
7	32.967	0.3325	140.89	35.1523	2.4713	76.13
30	33.2493	0.6148	132.12	37.4906	4.8096	0
60	32.6686	0.0341	131.74	40.2140	7.5330	0
90	32.6771	0.0426	130.02	41.8509	9.1699	0
120	33.2125	0.5780	129.87	42.6754	9.9944	0
150	33.4898	0.8553	129.37	43.1111	10.4301	0
180	33.7024	1.0679	0	44.0813	11.4003	0

Tabulka 5 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PA na čase (část 2.)

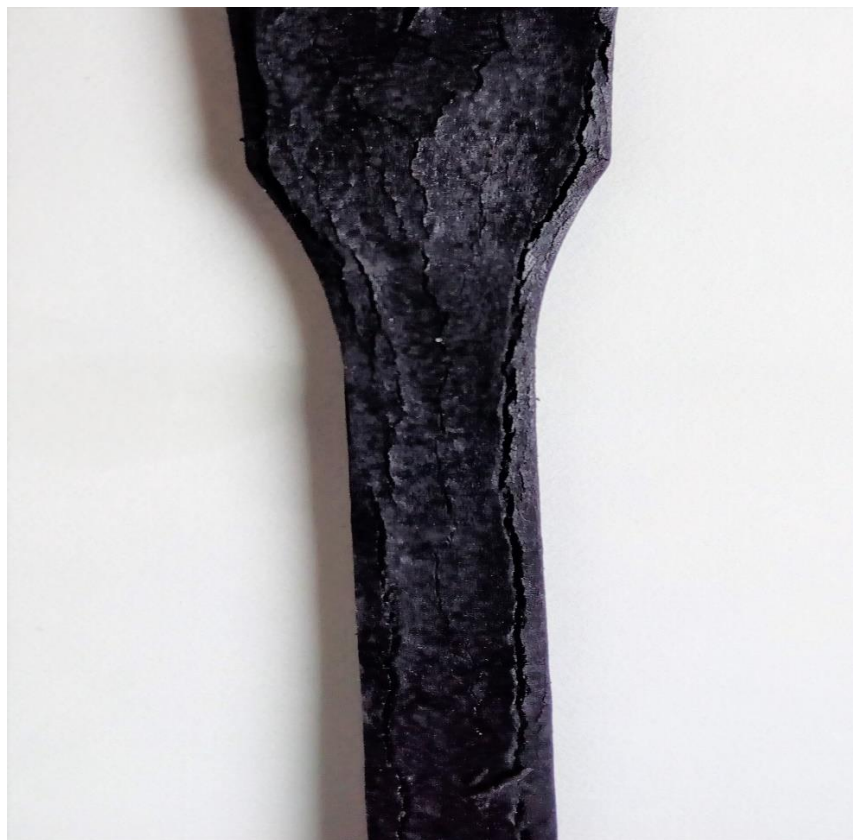
NaOH				Benzín (Natural 95)		
čas [den]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	32.6103	0	133.67	32.4423	0	154.84
1	32.6285	0.0182	133.61	32.4497	0.0074	153.74
3	32.6306	0.0203	132.95	32.4701	0.0278	155.67
7	32.6554	0.0451	128.46	32.5104	0.0681	157.68
30	32.6585	0.0482	127.56	32.5881	0.1458	155.31
60	32.6686	0.0583	126.41	32.5978	0.1555	152.75
90	32.6771	0.0668	125.17	32.6132	0.1709	151.11
120	32.6835	0.0732	124.35	32.7221	0.2798	150.2
150	32.6997	0.0894	123.98	32.7897	0.3474	148.94
180	32.7158	0.1055	122.20	32.8871	0.4448	0

Jak je patrné z tabulky 5 a 6, nedocházelo u tělísek k výrazným změnám. Tvrdost klesala jen nepatrně, hmotnostní přírůstky byly taktéž malé. Jediná výjimka byla pozorována v případě vzorků PA v prostředí kyseliny sírové, kdy již po týdnu bylo vidět praskání povrchu tělísek a změna rozměrů způsobená hydrolýzou. Po měsíci již nebylo možné u vzorku PA změřit tvrdost dle Brinella kvůli destrukci vzorku. Poškození je zachyceno na obrázku č. 11.



Obrázek 10 - Detail poškození PA při zkoušce tvrdosti

Následující obrázek 12 zachycuje polyamid vytažený z kyseliny sírové po 7 měsících. Je vidět rozsáhlé rozrušení struktury působením kyseliny.



Obrázek 11 - PA po 7 měsících v kyselině sírové

2.5.3 Působení korozních prostředí na PC

Tabulka 6 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PC na čase (část 1.)

čas [den]	NaCl			H ₂ SO ₄		
	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	29.0718	0		29.2777	0	139,84
1	29.0923	0.0205	137.51	29.2901	0.0124	139.47
3	29.1001	0.0283	135.74	29.3038	0.0261	139.23
7	29.1109	0.0372	136.21	29.3107	0.033	138.78
30	29.1131	0.0413	134.31	29.3154	0.0377	138.46
60	29.1147	0.0429	132.98	29.3174	0.0397	138.23
90	29.1169	0.0451	130.18	29.2134	0.0643	137.51
120	29.1145	0.0427	128.75	29.2345	0.0432	136.11
150	29.1156	0.0438	126.11	29.2787	0.001	135.99
180	29.1135	0.0417	0	29.3187	0.041	0

Tabulka 7 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PC na čase (část 2.)

NaOH				Benzín (Natural 95)		
čas [den]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	29.0806	0	137.51	29.0012	0	131.93
1	29.0915	0.0109	137.51	29.0255	0.0243	131.35
3	29.2319	0.1513	138.17	29.0917	0.0905	130.18
7	29.9322	0.8516	135.12	29.273	0.2718	129.84
30	32.2466	3.166	0	29.5017	0.5005	128.41
60	35.0309	5.9503	0	29.7814	0.7802	127.13
90	39.2214	10.1408	0	29.8945	0.8933	126.91
120	41.4534	12.3728	0	30.2186	1.2174	126.79
150	43.8765	14.7959	0	30.4535	1.4523	126.62
180	0	0	0	30.6404	1.6392	0

Polykarbonát odolává skvěle kyselině sírové a chloridu sodnému. U vzorků po působení benzínu jsou patrné přírůstky hmotnosti s přibývajícím časem. V případě působení hydroxidu sodného dochází již po sedmi dnech k praskání materiálu a po měsíci je již výrazně popraskaný a nabotnalý. Tvrdost po měsíci působení NaOH již nešla změřit kvůli odlamování vrchních vrstev polymeru, což je znázorněno na obrázku č. 13. Na obrázku č. 14 lze vidět polykarbonát po šesti měsících v kyselině sírové. Tělíska byla vlivem hydroxidu zničena a odlamovaly se části materiálu, proto nebylo možné zvážit tělíska po 180 dnech bez velké chyby měření.



Obrázek 12 - Zkouška tvrdosti PC po měsíci v kyselině sírové



Obrázek 13 - Vliv hydroxidu sodného na PC po 180 dnech

2.5.4 Působení korozních prostředí na PBT

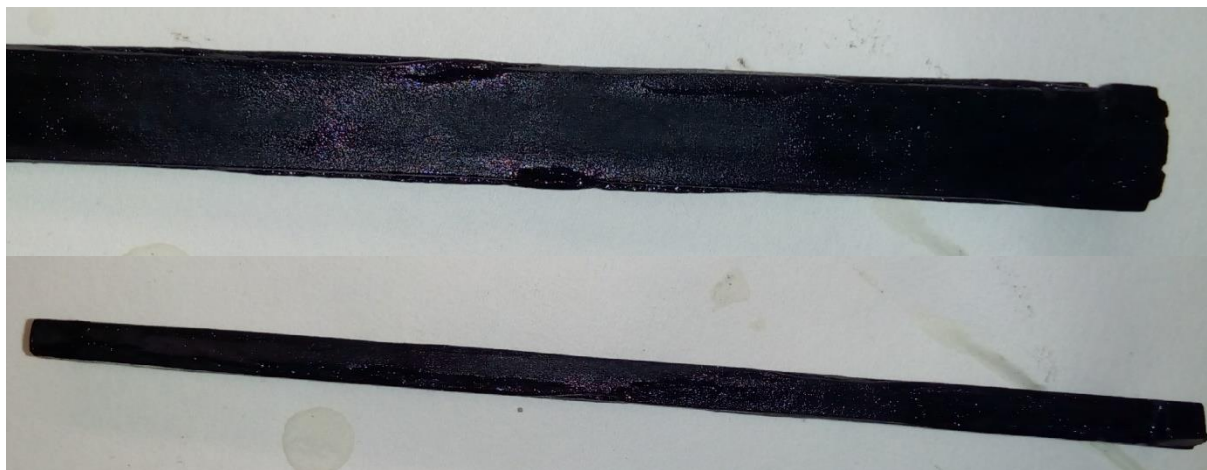
Tabulka 8 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PBT na čase (část 1.)

čas [den]	NaCl			H ₂ SO ₄		
	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	41.9405	0	216.65	42.2155	0	213,21
1	41.948	0.0075	216.89	42.2237	0.0082	212.24
3	41.9505	0.01	212.24	42.23	0.0145	208.26
7	42.1938	0.2533	211,94	42.233	0.0175	211.87
30	42.2027	0.2622	210.25	42.2802	0.0647	212.45
60	42.2177	0.2772	210.82	42.553	0.3375	211.01
90	42.2397	0.2992	211.78	42.7378	0.5223	210.24
120	42.2403	0.2998	210.11	42.9721	0.7566	210.21
150	42.2433	0.3028	209.34	43.3125	1.097	209.15
180	42.2448	0.3043	212.71	43.7646	1.5491	206.50

Tabulka 9 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků PBT na čase (část 2.)

čas [den]	NaOH			Benzín (Natural 95)		
	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	42.2205	0	218.89	42.1549	0	216.16
1	42.2238	0.0033	203.42	42.156	0.0011	216.06
3	42.3892	0.1687	199.25	42.169	0.0141	216.46
7	42.9857	0.7652	198.21	42.1881	0.0332	216.96
30	55.3365	13.116	0	42.1897	0.0348	216.35
60	55.7989	13.5784	0	42.1921	0.0372	216.01
90	56.8113	14.5908	0	42.1982	0.0433	215.97
120	57.1337	14.9132	0	42.2015	0.0466	215.89
150	0	0	0	42.4214	0.2665	215.87
180	0	0	0	42.2235	0.0686	213.48

PBT odolává skvěle kyselině sírové, chloridu sodnému i benzínu. V těchto prostředích jeví PBT minimální nasákavost a změnu tvrdosti. V případě působení hydroxidu sodného docházelo již po sedmi dnech k praskání materiálu a po měsíci byl již extrémně popraskaný a nabotnalý. Tvrdost po měsíci působení NaOH již nebyla měřitelná, materiál se působením napětí rozpadal. Změnu vzhledu lze pozorovat na obrázku č. 15.



Obrázek 14 - Vliv hydroxidu sodného na tělísko PBT za 30 dní

2.5.5 Působení korozních prostředí na CHS EPOXY 520 + DBM

Tabulka 10 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + DBM na čase (část 1.)

NaCl				H ₂ SO ₄		
čas [den]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	16.0138	0	172.51	15.9901	0	168.66
1	16.0256	0.0118	171.28	16.0112	0.0211	168.33
3	16.0344	0.0206	168.64	16.0177	0.0276	168.01
7	16.046	0.0322	167.12	16.0335	0.0434	166.21
30	16.065	0.0512	164.31	16.0731	0.083	164.85
60	16.0755	0.0617	162.12	16.1136	0.1235	163.15
90	16.0975	0.0837	160.05	16.1278	0.1377	162.72
120	16.0999	0.0861	158.15	16.1841	0.194	161.34
150	16.1053	0.0915	157.64	16.2137	0.2236	160.74
180	16.1121	0.0983	0	16.2383	0.2482	0

Tabulka 11 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + DBM na čase (část 2.)

NaOH				Benzín (Natural 95)		
čas [den]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	16.2127	0	175.91	16.2924	0	174.34
1	16.2235	0.0108	174.34	16.3634	0.0710	178.9
3	16.229	0.0163	173.89	16.6671	0.3747	184.14
7	16.2322	0.0195	173.08	17.418	1.1256	0
30	16.2335	0.0208	172.78	17.9534	1.6610	0
60	16.2378	0.0251	171.82	18.1137	1.8213	0
90	16.2401	0.0274	171.34	18.3454	2.0530	0
120	16.2431	0.0304	171.11	18.7436	2.4512	0
150	16.2481	0.0354	170.45	18.8654	2.5730	0
180	16.2507	0.0380	0	19.1841	2.8917	0

Epoxidová pryskyřice CHS EPOXY 520 změkčená DBM velmi dobře odolávala kyselému i alkalickému prostředí. V prostředí chloridu sodného klesala tvrdost epoxidového materiálu. Benzín měl na tělíska z epoxidové pryskyřice velmi negativní vliv, po týdnu už nebylo možné změřit tvrdost materiálu důsledkem extrémního změkčení tělíska. Tělísko z CHS EPOXY 520 je zobrazeno na obrázku 16. Tělísko bylo vystaveno zkoušce tvrdosti.



Obrázek 15 - Tělísko z CHS EPOXY 520 + DMB v benzínu po 7 dnech

2.5.6 Působení korozních prostředí na CHS EPOXY 520 + TBD

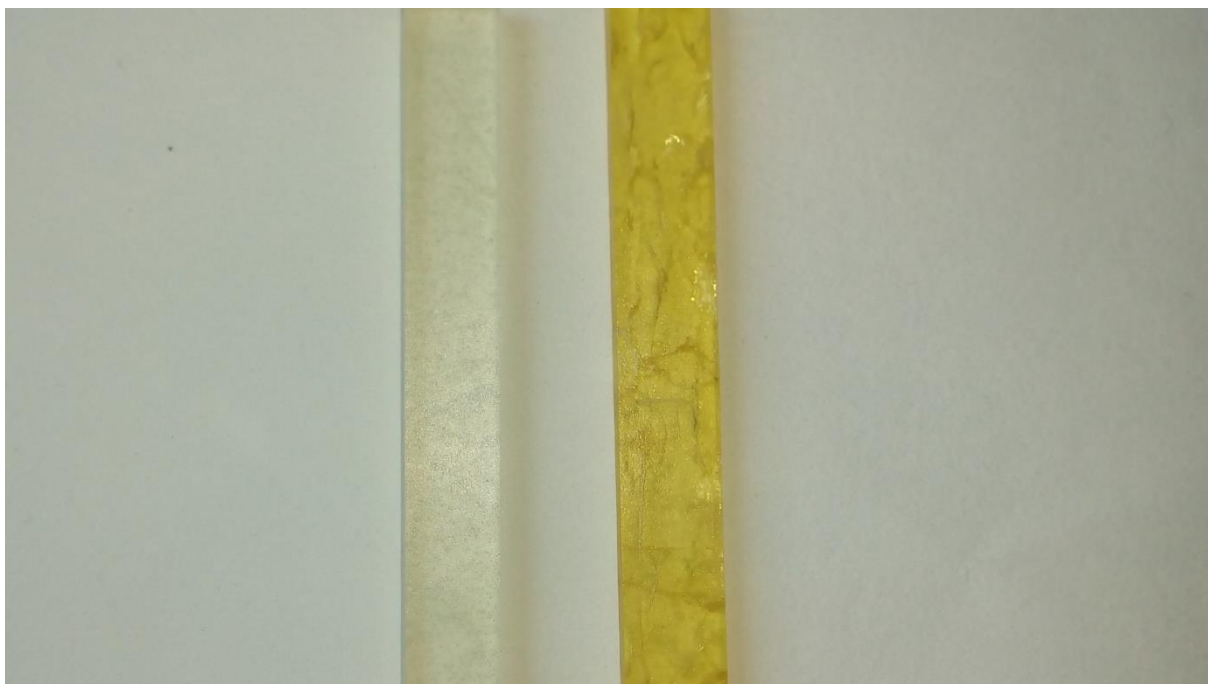
Tabulka 12 - Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + TBD na čase (část 1.)

čas [den]	NaCl			H ₂ SO ₄		
	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [Mpa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	15.9705	0	120.85	17.1281	0.0000	115.71
1	15.9895	0.0190	120.53	17.1401	0.0120	95.34
3	15.9873	0.0168	119.14	17.1513	0.0232	0
7	16.0022	0.0317	118.15	17.1605	0.0324	0
30	16.0189	0.0484	117.15	17.2211	0.0930	0
60	16.0267	0.0562	116.92	17.2377	0.1096	0
90	16.0382	0.0677	116.23	17.2381	0.1100	0
120	16.0548	0.0843	116.01	17.2342	0.1061	0
150	16.0946	0.1241	115.46	17.2312	0.1031	0
180	16.1301	0.1596	0	17.2301	0.1020	0

Tabulka 13 Závislost změny hmotnosti a tvrdosti vzorků CHS EPOXY 520 + TBD na čase (část 2.)

NaOH				Benzín (Natural 95)		
čas [den]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]	m [g]	Δ m	HK/5/31.25/60 [MPa]
0	15.6642	0.0000	117.62	15.7591	0.0000	116.87
1	15.6724	0.0082	94.31	15.9983	0.2392	91,23
3	15.6785	0.0143	0	16.6612	0.9021	0
7	15.6757	0.0115	0	17.8475	2.0884	0
30	15.6763	0.0121	0	18.3489	2.5898	0
60	15.6899	0.0291	0	0	0	0
90	15.6933	0.0257	0	0	0	0
120	15.6849	0.0207	0	0	0	0
150	15.6789	0.0197	0	0	0	0
180	15.6839	0.0147	0	0	0	0

CHS EPOXY 520 s TBD a změkčená DOF a DBM neodolává korozním prostředím. Výjimku tvoří jen roztok chloridu sodného. V roztoku NaCl se vysrážely oranžové částičky. V roztoku kyseliny sírové, hydroxidu a benzínu došlo již po jednom dni k výraznému snížení tvrdosti a po třech dnech už byla tělíska z těchto prostředí neměřitelná. Tělíska zežloutla, popraskala v celém objemu a zvětšily se rozměry. Několik tělísek z CHS EPOXY 520 + TBD se v benzínu po 30 dnech rozpadlo a znemožnilo měření hmotnosti. Změny struktury a vizuální změny tělísek v benzínu jsou zobrazeny na obrázku 17.



Obrázek 16 - Vizuální změny po 180 dnech u CHS EPOXY 520 s TBD naloženého v benzínu (vlevo původní tělísko)

2.5.7 Konečné rázové a tahové vlastnosti materiálů

Tabulka 14 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PBT po 180 dnech

PBT				
Prostředí	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Vrubová houževnatost [kJ.m ²]
NaCl	4857.49	119.12	3.21	13.29
H ₂ SO ₄	3955.97	92.18	3.58	14.50
NaOH	0	0	0	0
Benzín	5197.43	128.17	3.59	16.31

Tabulka 15 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PC po 180 dnech

PC				
Prostředí	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Vrubová houževnatost [kJ.m ²]
NaCl	2659.81	63.41	109.73	26.63
H ₂ SO ₄	2474.02	57.98	81.94	24.84
NaOH	0	0	0	0
Benzín	1895.88	42.9	53.24	25.44

Tabulka 16 - Hodnoty tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti PA po 180 dnech

PA				
Prostředí	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Vrubová houževnatost [kJ.m ²]
NaCl	3164.32	76.08	6.69	44.29
H ₂ SO ₄	0	0	0	0
NaOH	3755.07	92.43	5.97	17.96
Benzín	3974.77	96.76	6.17	25.44

Jak je zřejmé z tabulek 14,15 a 16, hodnoty mezi pevnosti a vrubové houževnatosti se oproti počátečním hodnotám (viz. tabulka 1 a 2) liší. Nejvíce se původním hodnotám blíží PBT. Zkoušku rázové houževnatosti vzorku z CHS EPOXY 520 nepřinesla měřitelné výsledky.

3 ZÁVĚR

Tato práce zkoumala odolnost vybraných polymerů v korozních prostředích pomocí změn hmotnosti, vizuálních změn a změn tvrdosti. Na konci byly provedeny zkoušky v tahu a rázové a vrubové houževnatosti.

Polybutylentereftalát velmi dobře odolával koroznímu prostředí benzínu, ve kterém se neměnila tvrdost a nasákavost materiálu byla minimální. Modul pevnosti zůstal nezměněn po době 180 dní. V kyselině sírové se taktéž neměnila výrazně hmotnost ani tvrdost, modul pevnosti však klesl o 34 MPa. U chloridu sodného byly pozorovány minimální změny. Modul pevnosti polybutylentereftalátu v prostředí chloridu sodného mírně poklesl. V hydroxidu sodném tělíska z PBT podléhaly hydrolýze již po krátké časové době. Došlo k významnému nabotnutí tělísek a později k rozpadu. Po 90 dnech byl zjištěn nárůst hmotnosti o 35%.

Polykarbonát velmi dobře odolával roztoku kyseliny sírové a chloridu sodného. Nasákavost byla v těchto prostředích minimální a tvrdost stálá. Modul pevnosti se snížil u tělísek v prostředí kyseliny sírové, u tělísek v chloridu sodném zůstal nezměněn. V roztoku hydroxidu sodného docházelo po 30 dnech k rozsáhlé degradaci materiálu. Tělíska naložena v benzínujevila pokles tvrdosti a výsledný modul pevnosti se snížil o třetinu a tažnost téměř o polovinu.

Nasákavost polyamidu v prostředí benzínu a hydroxidu sodného byla minimální. Tvrdost je v prostředí hydroxidu a benzínu klesající, v roztoku soli je však 15 MPa. Pokles modulu pevnosti je o 30 MPa nižší v prostředí chloridu sodného. PA velmi korodoval v prostředí kyseliny sírové, ve které došlo po 30 dnech k povrchovému popraskání a znemožnění zkoušek tvrdosti.

CHS EPOXY 520 změkčená DBM vyznačovala velmi nízkou nasákavost. Výjimkou byl pouze benzín, ve kterém tělíska botnala a již po sedmi dnech nebylo možné měřit tvrdost. V roztoku chloridu sodného došlo ke snížení tvrdosti.

CHS EPOXY 520 s TBD odolávala pouze roztoku soli, ve kterém docházelo pouze ke žloutnutí tělísek. Ostatním prostředím odolávaly tělíska velmi špatně. Nejhůře materiál odolával benzínu, ve kterém došlo k nabotnutí vzorku již po jednom dni.

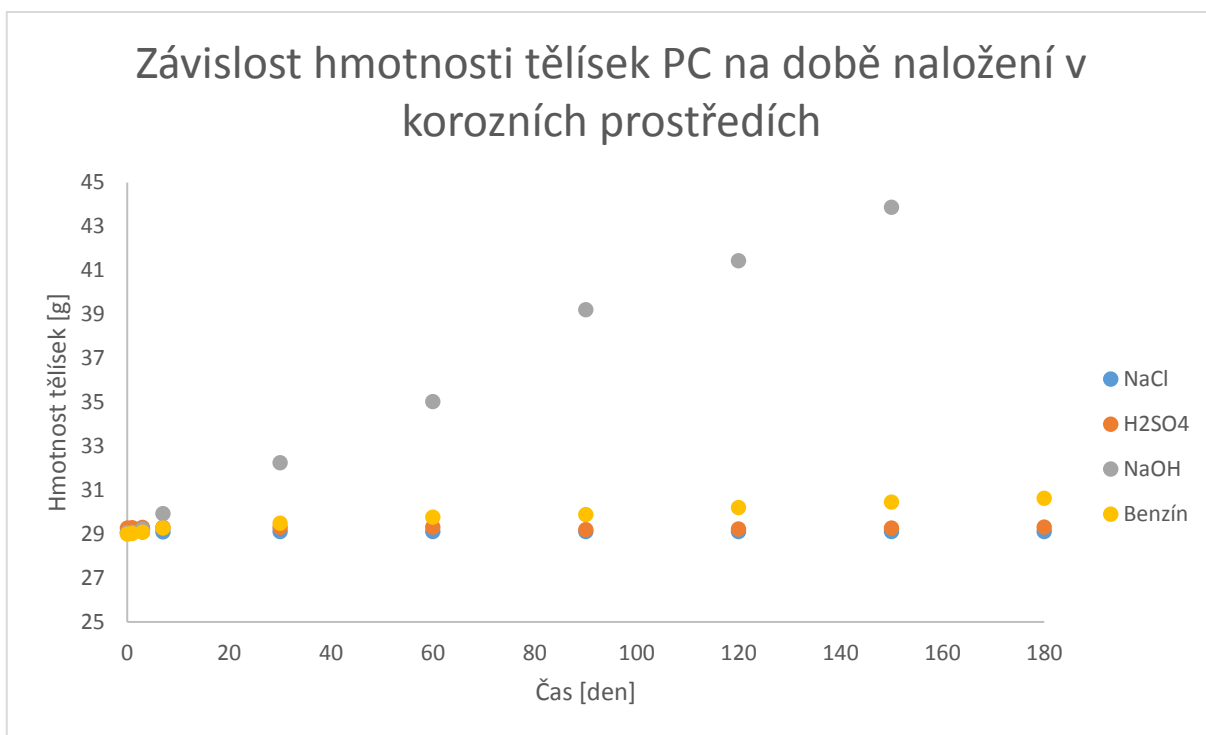
4 REFERENCES

- (1) *Corrosion of polymers* [online]. b.r. [cit. 2018-06-18]. Dostupné z: <https://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/corrosionPolymer.htm>
- (2) DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. Vydání první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. Makromolekulární látky. ISBN 04-631-81.
- (3) BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. Verze knihy: 15. Online: [Code Creator], 2015 [cit. 2018-06-18]. ISBN 978-80-88058-66-3. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- (4) DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- (5) WOISHNIS, William Andrew. a Sina. EBNESAJJAD. *Chemical resistance of thermoplastics*. Norwich, N.Y.: William Andrew, 2012. PDL handbook series. ISBN 978-145-5731-107.
- (6) KVASNIČKA, Pavel. *Chemická koroze polymerů*. Pardubice, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Miroslav Večeřa, CSc.
- (7) SCHWEITZER, Philip A. *Corrosion engineering handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-084-9382-451.
- (8) MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- (9) ALTENBURG, Kurt. *Fyzika polymerů*. Vydání první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966. ISBN 1.
- (10) PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- (11) *The Corrosion of Polymeric Materials* [online]. b.r. [cit. 2018-06-18]. Dostupné z:

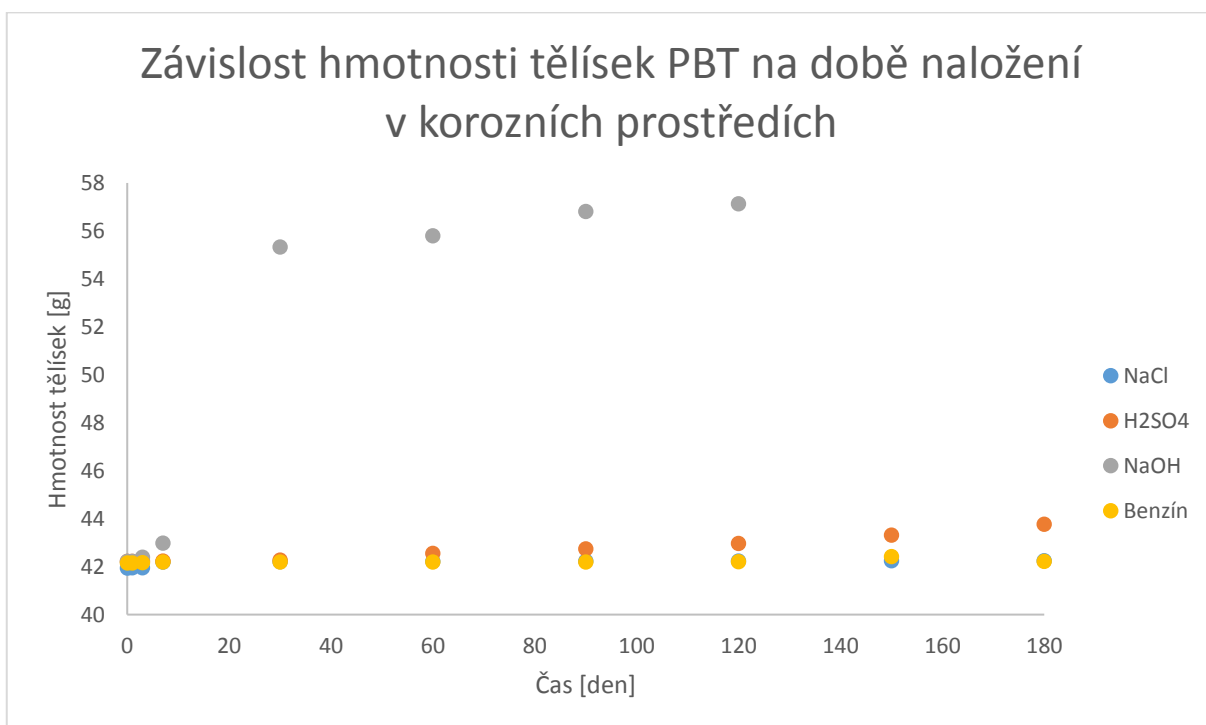
<https://www.corrosionpedia.com/the-corrosion-of-polymeric-materials/2/1548>

- (12) *Základy fyzikální chemie* [online]. b.r. [cit. 2018-06-18].
- (13) *HYDROLYSIS OF CONDENSATION POLYMERS* [online]. b.r. [cit. 2018-06-18].
Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Hydrolysis.html>
- (14) SCHNABEL, Wolfram. *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*. Berlin: Akademie Verlag, 1981. ISBN 3-446-13264-3.
- (15) *Elements of polymer degradation*. New York: McGraw-Hill, 1971.
- (16) SEYMOUR, Raymond B. *Plastics vs. corrosives*. New York: Wiley, 1982. ISBN 04-710-8182-5.
- (17) VAŠULKA, Ondřej. *Termické vlastnosti vybraných polyesterů po hydrolyze*. Zlín, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati.
- (18) BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- (19) EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- (20) SVOBODA, L. Pardubice, 2003. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- (21) *Trhací stroj* [online]. b.r. [cit. 2018-06-20]. Dostupné z: <https://www.zkusebni-stroje.cz/elektromechanicky-trhaci-stroj-criterion-1.html#zalozka-2>
- (22) ČSN EN ISO 6506-1 (420359). *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Brinella*. 2015.
- (23) ČSN EN ISO 179-1 (640612). *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. 2011.
- (24) (640604) ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností*. 2012.

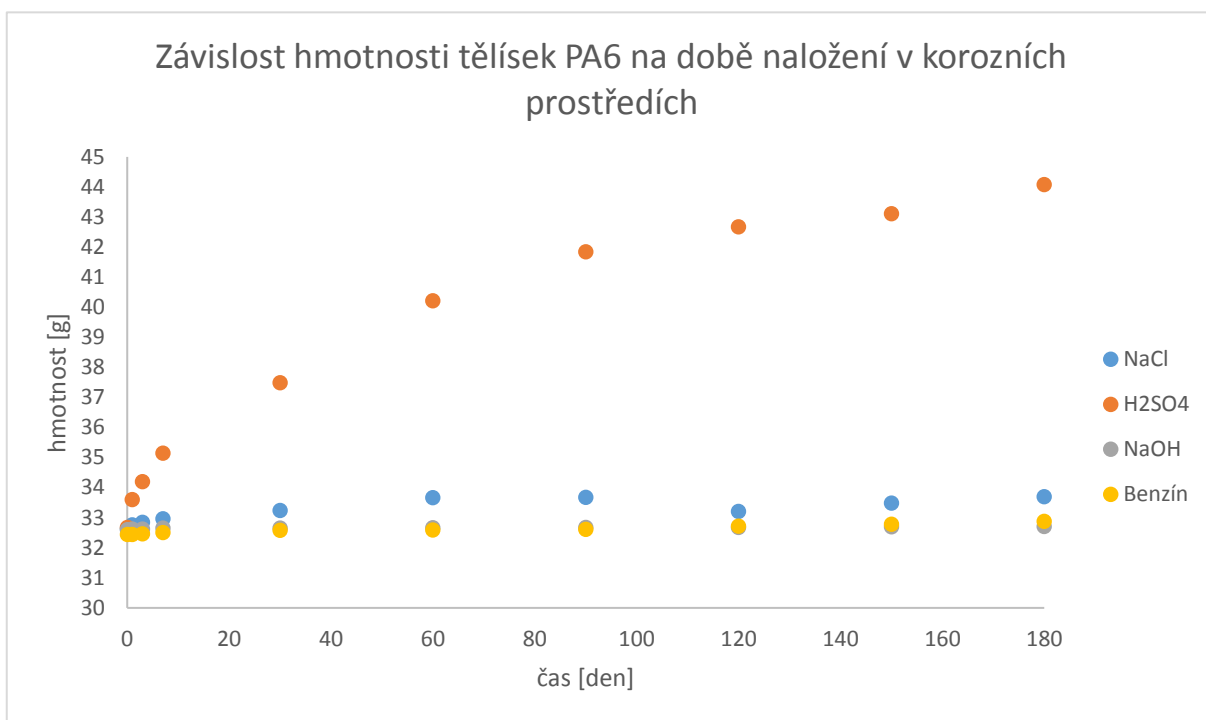
5 PŘÍLOHY



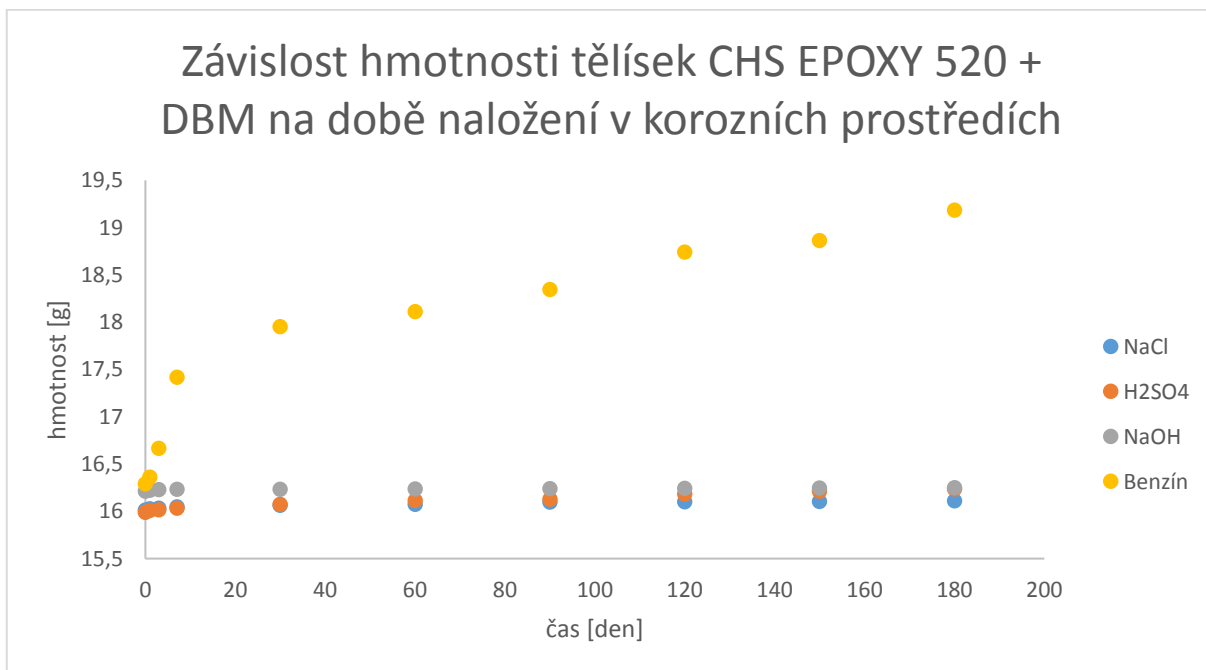
Obrázek 17 - Grafické znázornění změny hmotnosti PC na čase



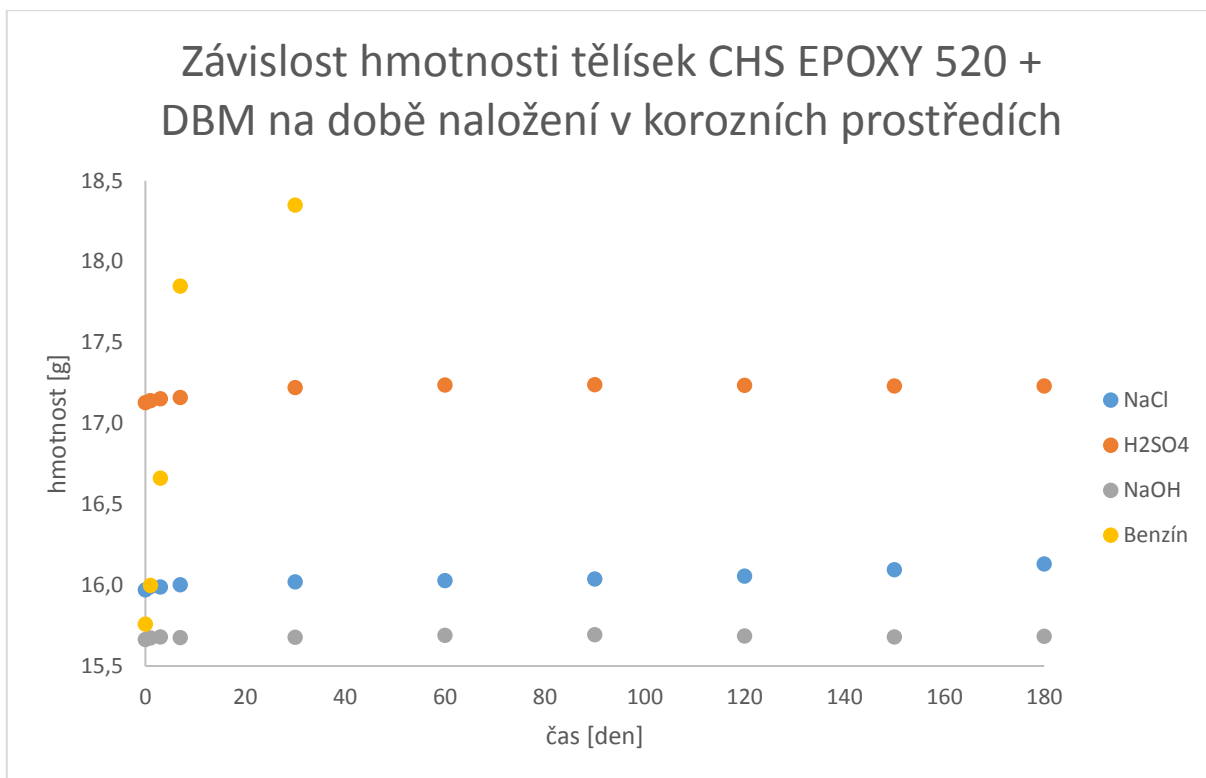
Obrázek 18 - Grafické znázornění změny hmotnosti PBT na čase



Obrázek 19 - Grafické znázornění změny hmotnosti PA na čase



Obrázek 20 - Grafické znázornění změny hmotnosti CHS EPOXY 520 + DBM na čase



Obrázek 21 Grafické znázornění změny hmotnosti CHS EPOXY 520 + TBD na čase