

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Diplomová práce

2020

Bc. Jiří Báňa

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Sledování chemické odolnosti vybraných termoplastů

Bc. Jiří Báňa

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Báňa**
Osobní číslo: **C18464**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Sledování chemické odolnosti vybraných termoplastů**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma chemická degradace polymerů, s důrazem na zvolené termoplasty. Popište mechanismy degradace vůči vybraným agresivním chemikáliím v souvislostech se strukturou daných polymerů.
2. Připravte vzorky polymerů: Polybutylentereftalátu, Polyamidu naturálního a plněného sklem, Polykarbonátu a Polyakrylonitrilbutadiensytrenu, ke sledování chemické odolnosti za normální teploty v prostředích: 20% NaOH, NaCl-komora, 20% H₂SO₄, 5% CH₃COOH, 50% Ethanol.
3. U všech plastů stanovte fyzikálně-mechanické a termické vlastnosti před zkouškou a v průběhu zkoušek.
4. Vypracujte metodiku hodnocení chemické odolnosti plastů.
5. Výsledky hodnotěte průběžně v rozsahu půl až jeden rok.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Vojtek**
Gabriel-Chemie Bohemia, s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlášení autora

Tuto práci jsem 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30.6.2020

Bc. Jiří Báňa

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Miroslavu Večeřovi CSc. za vedení mé práce, konzultace a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Prokúpkovi Dr. a paní Dagmar Pitthardové. Dále bych poděkoval společnosti Gabriel-chemie Bohemia S.r.o. za poskytnutí granulátů použitých polymerů, společnosti Radka s.r.o a Petru Jiráskovi za zpracování granulátů do finálních tělísek. Chtěl bych poděkovat také rodině a mé přítelkyni Kačence za podporu po celou dobu studia.

ANOTACE

Tato práce se věnuje chemické odolnosti vybraných polymerů v různých korozních prostředích. Teoretická část obsahuje popis atmosférické degradace, fyzikálních a chemických mechanismů degradace polymerů. Experimentální část se věnuje chemické degradaci vybraných polymerů ve vybraných prostředích po dobu 360 dnů. Byla provedena měření hmotnosti, tvrdosti, měření mechanických a termo-mechanických vlastností. Změny těchto vlastností byly následně vyhodnoceny.

KLÍČOVÁ SLOVA

- Polymer
- Koroze
- Odolnost
- Degradace
- Tělísko

TITLE

Monitoring of chemical resistance of selected thermoplastics.

ANNOTATION

This thesis describes chemical resistance of selected polymers in different chemical environment. In theoretical part, there is a brief description of atmospheric degradation, physical and chemical mechanism of degradation of polymers. Practical part deals with chemical degradation of selected polymers in selected medias for 360 days. Tests of weight changes, hardness, mechanical and thermo-mechanical properties were performed. Changes of those properties were evaluated.

KEYWORDS

- Polymer
- Corrosion
- Resistance
- Degradation
- Body

OBSAH

0	Úvod.....	15
1	Teoretická část	16
1.1	Atmosférická degradace.....	16
1.1.1	Kyslík.....	16
1.1.2	UV.....	17
1.1.3	Teplota	18
1.1.4	Voda.....	18
1.1.5	Ozon.....	19
1.1.6	Mikroorganismy.....	19
1.2	Fyzikální a chemická degradace	21
1.2.1	Vliv struktury.....	22
1.2.2	Chemické reakce.....	22
1.2.3	Permeabilita	23
1.2.4	Difuze.....	24
1.2.5	Rozpustnost.....	25
1.2.6	Hydrolýza.....	26
1.2.7	Vliv chemikálií	29
1.2.8	Fyzikální degradace	29
1.2.9	Termická degradace.....	30
1.3	Koroze vybraných polymerů.....	32
1.3.1	Koroze Polykarbonátu	32
1.3.2	Koroze ABS.....	32
1.3.3	Koroze Polyamidu	32
1.4	Analýza polymerů	33
1.4.1	TMA.....	33

1.4.2	DMA	34
1.4.3	Tvrdost dle Brinella	36
1.4.4	Napět'ové zkoušky	37
2	PRAKTICKÁ ČÁST	38
2.1	Zadání praktické části	38
2.2	ÚVOD	38
2.3	Použité chemikálie a polymery	39
2.4	Zkoušky mechanických vlastností	39
2.4.1	Pevnost v tahu a ohybu	39
2.4.2	Tvrdost dle Brinella	40
2.4.3	Měření T_g a T_m	41
2.5	Výsledky	42
2.5.1	ABS stabilizovaný	42
2.5.2	ABS nestabilizovaný.....	46
2.5.3	PC stabilizovaný	49
2.5.4	PC nestabilizovaný	52
2.5.5	PA6 stabilizovaný	55
2.5.6	PA6 nestabilizovaný	58
2.5.7	Solná komora	61
2.5.8	Kondenzační komora	63
3	Diskuse.....	65
4	Závěr	70
5	Zdroje.....	71
6	Přílohy.....	75

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Vliv kyslíku na polymery (5).....	17
Obrázek 2 Vliv UV radiace na polymer (9).....	18
Obrázek 3 – Kyselá hydrolyza vybraných polymerů.....	27
Obrázek 4 Alkalická hydrolyza esterů.....	28
Obrázek 5 Termická degradace polymeru vedoucí k depolymeraci na monomer (30)	31
Obrázek 6 Výpočet modulu a činitele tlumení (37).....	35
Obrázek 7 Průběhy křivek DMA (39).....	36
Obrázek 8 Trhací stroj MTS (45).....	40
Obrázek 9 Tvrdoměr Nemesis 9000	40
Obrázek 10 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí	75
Obrázek 11 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí	75
Obrázek 12 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí	76
Obrázek 13 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí	76
Obrázek 14 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí	77
Obrázek 15 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí	77
Obrázek 16 Grafické znázornění změny tvrdosti stabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí	78
Obrázek 17 Grafické znázornění změny tvrdosti nestabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí	78
Obrázek 18 Grafické znázornění změny tvrdosti stabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí	79
Obrázek 19 Grafické znázornění změny tvrdosti nestabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí	79
Obrázek 20 Grafické znázornění změny tvrdosti stabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí	80
Obrázek 21 Grafické znázornění změny tvrdosti nestabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí	80
Obrázek 22 Změny vzhledu stabilizovaného PA6 v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H ₂ SO ₄ 4) NaOH 5) CH ₃ COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora	81
Obrázek 23 Změny vzhledu nestabilizovaného PA6 v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH	81
Obrázek 24 Změny vzhledu nestabilizovaného PC v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH.....	82
Obrázek 25 Změny vzhledu stabilizovaného PC v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH	82
Obrázek 26 Změny vzhledu nestabilizovaného ABS v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH	83
Obrázek 27 Změny vzhledu stabilizovaného ABS v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH.....	83
Obrázek 28 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS.....	84
Obrázek 29 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS	84
Obrázek 30 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v CH ₃ COOH.....	85

Obrázek 31 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v CH_3COOH	85
Obrázek 32 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v EtOH.....	86
Obrázek 33 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v EtOH.....	86
Obrázek 34 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v NaOH.....	87
Obrázek 35 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v NaOH.....	87
Obrázek 36 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v H_2SO_4	88
Obrázek 37 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v H_2SO_4	88
Obrázek 38 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v solné komoře.....	89
Obrázek 39 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v solné komoře	89
Obrázek 40 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v kondenzační komoře	90
Obrázek 41 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v kondenzační komoře.....	90
Obrázek 42 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6.....	91
Obrázek 43 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6.....	91
Obrázek 44 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v CH_3COOH	92
Obrázek 45 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v CH_3COOH	92
Obrázek 46 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v NaOH	93
Obrázek 47 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v NaOH	93
Obrázek 48 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v EtOH.....	94
Obrázek 49 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v EtOH	94
Obrázek 50 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v solné komoře	95
Obrázek 51 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v solné komoře	95
Obrázek 52 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v kondenzační komoře.....	96
Obrázek 53 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v kondenzační komoře	96
Obrázek 54 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC.....	97
Obrázek 55 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC	97
Obrázek 56 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v CH_3COOH	98
Obrázek 57 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v CH_3COOH	98
Obrázek 58 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v EtOH.....	99
Obrázek 59 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v EtOH.....	99
Obrázek 60 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v NaOH	100
Obrázek 61 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v NaOH.....	100
Obrázek 62 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v H_2SO_4	101
Obrázek 63 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v H_2SO_4	101
Obrázek 64 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v solné komoře	102
Obrázek 65 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v solné komoře	102
Obrázek 66 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v kondenzační komoře.....	103
Obrázek 67 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v kondenzační komoře.....	103

Tabulka 1 Změny tvrdosti a hmotnosti v čase u stabilizovaného ABS v závislosti na čase.....	42
Tabulka 2 Tahové vlastnosti stabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	43
Tabulka 3 Ohybové vlastnosti stabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase.....	44
Tabulka 4 Hodnoty Tg pro ABS stabilizovaný.....	45
Tabulka 5 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného ABS v závislosti na čase	46
Tabulka 6 Tahové vlastnosti nestabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase.....	47
Tabulka 7 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase...	48
Tabulka 8 Hodnoty Tg pro ABS nestabilizovaný	49
Tabulka 9 Změny hmotnosti a tvrdosti stabilizovaného PC v závislosti na čase	49
Tabulka 10 Tahové vlastnosti stabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	50
Tabulka 11 Ohybové vlastnosti stabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase.....	51
Tabulka 12 Hodnoty Tg pro PC stabilizovaný.....	51
Tabulka 13 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného PC v závislosti na čase	52
Tabulka 14 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	53
Tabulka 15 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase....	54
Tabulka 16 Hodnoty Tg pro PC nestabilizovaný	54
Tabulka 17 Změny hmotnosti a tvrdosti stabilizovaného PA6 v závislosti na čase.....	55
Tabulka 18 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	56
Tabulka 19 Ohybové vlastnosti stabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	57
Tabulka 20 Hodnoty Tg pro PA6 stabilizovaný	57
Tabulka 21 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného PA6 v závislosti na čase.....	58
Tabulka 22 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase	59
Tabulka 23 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase..	60
Tabulka 24 Hodnoty Tg pro PA6 nestabilizovaný.....	60
Tabulka 25 Tahové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře.....	61
Tabulka 26 Tahové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře	61
Tabulka 27 Ohybové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře.....	62
Tabulka 28 Ohybové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře	62
Tabulka 29 Tahové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře	63
Tabulka 30 Tahové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře.....	63
Tabulka 31 Ohybové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře	64
Tabulka 32 Ohybové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře	64

Zkratky a symboly

UV	– ultrafialové záření	DMA	– dynamicko-mechanická analýza
nm	– nanometr	TMA	– termo-mechanická analýza
PHB	– polyhydroxybutyrát	t	– čas
PLA	– kyselina polymléčná	η_s	– viskozita rozpouštědla
T_g	– teplota skelného přechodu	ΔG_M	– Gibbsova energie míšení,
PE	– polyetylen	H_M	– entalpie míšení,
PP	– polypropylen	ΔS_M	– entropie systému.
ABS	– terpolymer akrylonitril-butadien- styren	L	– výparné teplo
PC	– polykarbonát	R	– univerzální plynová konstanta,
PA6	– polyamid 6	T	– termodynamická konstanta
P	– koeficient propustnosti	V	– molární objem.
D	– difuzní koeficient	[HKE]	– hustota kohezní energie
S	– koeficient rozpustnosti	L_T	– je délka při teplotě T
dc	– derivace koncentrace	L_0	– je počáteční délka
J_x	– difuzní tok	γ	– koeficient objemové roztažnosti
dx	– derivace podle prostorové souřadnice	f	– síla
T	– termodynamická teplota	δ	– parametr rozpustnosti
dH	– transportovaná veličina	E^*	– komplexní modul pružnosti
A	– plocha	E'	– elastický modul pružnosti
N	–1 Newton	E''	– ztrátový modul pružnosti
		E	– modul pružnosti
		T_m	– teplota tání krysta

0 ÚVOD

Polymerní materiály jsou na vzestupu, stoupá produkce i oblasti jejich využití. S oblastmi využití stoupá i expozice korozním prostředím. Polymerní materiály jsou materiály s velmi rozdílnými vlastnostmi. Vlastnosti se liší i mezi materiály se stejnou molekulární strukturou. Je proto velice důležité znát chemické odolnosti polymerů pro jejich aplikaci. Stálost materiálů je pro různé oblasti aplikace klíčová.

Tato práce se zabývala chemickou odolností vybraných termoplastů po dobu 360 dnů a byla sledována jejich odolnost pro různá korozní prostředí. Bylo zjištěno, jak polymery těmto korozním prostředím odolávají, ale také jaký vliv na chemickou odolnost mají stabilizátory, které se běžně při aplikaci plastů využívají. V teoretické bylo popsáno, jaké jsou hlavní vlivy a mechanismy koroze polymerů a kterými metodami se stanovuje odolnost polymerů v praxi.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Atmosférická degradace

Polymer vystavený povětrnostním podmínkám může vlivem různých vlivů degradovat, tzv. stárnout. Stárnutí na povětrnosti má rozdílný charakter podle zeměpisného klimatu a ročního období. Nejčastěji dochází ke změnám barvy, hmotnosti či praskání. Všechny tyto změny mají vliv na mechanické vlastnosti a jsou nežádoucí. Nejvýznamnější vlivy působení na povětrnosti jsou:

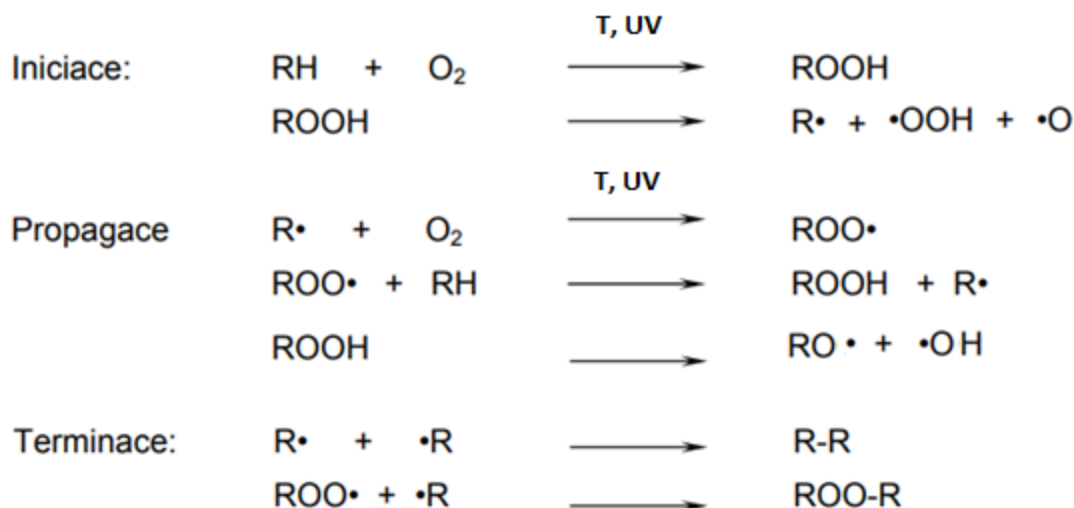
- Kyslík
- UV záření
- Teplota
- Voda
- Ozon
- Mikroorganismy (1) (2) (3)

1.1.1 Kyslík

Působení kyslíku je ovlivněno několika faktory. Významnou roli hraje teplota a difuze molekul kyslíku do polymeru. Díky vyšší hustotě krystalických domén v polymeru probíhá difuze pomaleji nežli v amorfni oblasti. U síťovaných polymerů se snižuje pohyblivost jednotlivých řetězců s rostoucím stupněm zesíťování, tím se snižuje schopnost difuze. Menší faktor je rozpustnost kyslíku v polymeru, obecně rozpustnost kyslíku v polymeru není vysoká a při stejných podmínkách se u různých polymerů příliš neliší. (2) (4)

Pravděpodobně nejvýznamnější faktor je synergický účinek UV záření a tepelné radiace. Tato kombinace záření vytváří radikály, které ochotně reagují se vzdušným kyslíkem. Jedná se tedy o autokatalytickou reakci, která roste exponenciálně v závislosti na čase. (2) (4)

Polymery s násobnou vazbou v řetězci jsou obzvláště náchylné k degradaci vzdušným kyslíkem, především pryže a kaučuky. Pokud jsou takové polymery navíc mechanicky namáhány, jejich životnost se velmi razantně snižuje. Polymery s nasyceným uhlovodíkovým řetězcem odolávají relativně dobře. (2) (4)



Obrázek 1 Vliv kyslíku na polymery (5)

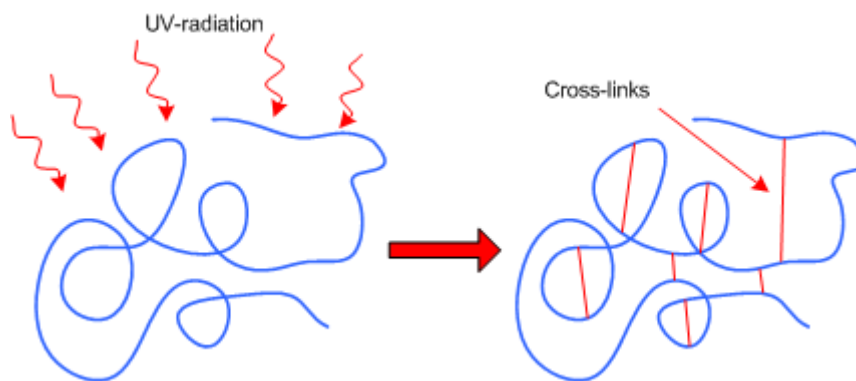
1.1.2 UV

Jedná se o jeden z významnějších faktorů při stárnutí polymerů. Při dopadu záření na povrch polymeru může dojít k propuštění – např. u fólií, odražení nebo absorpci. Podle Grotthusova-Draperova zákona má na stárnutí vliv pouze absorbované záření. Schopnost absorpce UV záření je dána strukturou polymerního řetězce a funkčních skupin. Například karbonylová skupina absorbuje při vlnové délce 187nm a v rozmezí 280-320 nm, hydroxylová skupina absorbuje při 230 nm. Vazba uhlík – uhlík absorbuje v rozmezí 230-250 nm. (6) (7) (8)

Aktivační energie běžných chemických reakcí se pohybuje mezi 60-270 kJ/mol. To je ekvivalentní rozmezí vlnových délek mezi 2000 a 440nm. Energie nutná k destrukci kovalentní vazby se pohybuje od 165 do 420kJ/mol, což odpovídá vlnovým délkám od 720 do 280nm. To znamená, že energie záření blízké UV oblasti (300-400 nm) je energeticky postačující, aby rozrušila většinu jednoduchých kovalentních vazeb. Výjimkou jsou silné kovalentní vazby uhlík – vodík a kyslík – vodík. (6) (7) (8)

Při absorpci kvanta UV záření se dostává molekula na vyšší energetický (aktivovaný) stav, což spotřebuje podstatnou část energie. Energie UV záření je však natolik veliká, že na destrukci chemických vazeb postačí. (6) (7) (8)

Aktivovaná molekula může přebytečné záření vydat ve formě tepla, fluorescence nebo zahájit proces fotochemické reakce-fotooxidace. Při fotooxidaci reaguje snadněji polymerní řetězec se vzdušným kyslíkem a dochází ke štěpení molekul a síťovacím reakcím. (6) (7) (8)



Obrázek 2 Vliv UV radiace na polymer (9)

1.1.3 Teplota

Teplota má na polymery dvojitý vliv, fyzikální a chemický. Fyzikální působení teploty nemění chemickou strukturu, dochází ke zvýšení energie systému a zvýšení pohyblivosti makromolekul a jejich segmentů. Může dojít k vypocení rozpouštědel a plniv na povrch materiálu. (1) (3) (10) (11)

Chemická destrukce spočívá ve zmenšování molekulové hmotnosti. Zmenšení molekulové hmotnosti se negativně odrazí v mechanických vlastnostech. Průběh je závislý na chemickém složení. Polymery obsahující hydroxyl ($-OH$) či chlor ($-Cl$) odštěpují nízkomolekulární produkty, jako je voda nebo chlorovodík. Tepelná degradace má synergické účinky s oxidací pomocí vzdušného kyslíku. (1) (3) (10) (11)

Významný vliv je kolísání teploty během denního cyklu a ročních období. Neustálé změny teplot mohou způsobovat pnutí a změnu rozměrů. To může vyústit v praskání materiálu nebo změnu krystalické fáze. (1) (3) (10) (11)

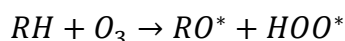
1.1.4 Voda

Voda je důležitým faktorem. Vymývá zbytky ve vodě rozpustných katalyzátorů a nečistot, které by mohly způsobovat korozi. Vymývá však i stabilizátory, změkčovadla a další žádoucí

aditiva. Voda sama o sobě může působit jako změkčovadlo, pokud vnikne dovnitř polymeru. Některé polymery je voda schopna botnat a některé až rozpustit. Zejména polymery hydrolyzovatelné, jako estery a amidy jsou náchylné na styk s vodou. Hydrolyzovatelné skupiny v hlavním řetězci způsobují snížení molekulové hmotnosti a poklesu mechanických vlastností. Hydrolyzovatelné skupiny na postranním řetězci nepůsobí veliký pokles molekulové hmotnosti, ale mechanické změny jsou ovlivněny. Rychlost hydrolyzy urychluje kyselé nebo bazické prostředí. (12)

1.1.5 Ozon

I přes nízkou koncentraci ozonu u zemského povrchu hraje významnou roli. Mechanismus působení ozonu je podobný jako u vzdušného kyslíku, jen bez indukční periody a je rychlejší. U nasycených polymerů ozon působí jako iniciátor, kdy vznikají hydroperoxydy.



Nenasycené polymery, zejména pryže a kaučuky podléhají degradaci ozonem. Dochází k povrchovému síťování a štěpení řetězce. Pokud není materiál mechanicky namáhán, vytvoří se vrstva ozonidu a degradace neproniká hlouběji do polymeru. (2) (3)

1.1.6 Mikroorganismy

Komerční polyolefiny, jako jen například PE nebo PP jsou extrémně odolné vůči biologické degradaci. Určitou mírou biologické degradovatelnosti je vnesení polárnějších skupin do polymerního řetězce. Syntetické polyestery jsou náchylné k degradaci mikroorganismy, přičemž polyestery s alifatickým skeletem jsou náchylnější než polyestery s aromatickým kruhem v řetězci. Také polyamidy s nízkou molární hmotností mohou být degradovány mikroorganismy, komerční nylony mají však vysoké molekulové hmotnosti a jsou výborně odolné. (2) (12) (13)

Napadení mikroorganismy je běžné u polymerů, které mohou být zdrojem biogenních prvků. Polymery na bázi škrobu, PHB, PLA a další přírodní polymery jsou biologicky rozložitelné. Do jisté míry také záleží na vnějších klimatických podmínkách. (2) (12) (13)

Koroze je vyvolána enzymy a metabolity vzniklé činností mikroorganismů na povrchu polymeru a probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku napadá enzym povrch polymeru a ve druhém dochází k hydrolyze polymeru. Obecně jsou polárnější polymery náchylnější k biologické hydrolyze. Dále jsou napadána aditiva polymeru – plniva, změkčovadla. Z plniv se

nejčastěji jedná o dřevné moučky, štěpky a papírová vlákna. Ze změkčovadel jsou to pak estery vyšších mastných kyselin – olejové, stearové, palmitové. Naopak nižší alkoholy vzniklé hydrolýzou mají schopnost činnost mikroorganismů inhibovat. (2) (12) (13)

1.2 Fyzikální a chemická degradace

Pokud je polymer vystaven chemikálii, ať už kapalně, plynně či tuhé, dochází ke dvěma možným scénářům:

- Nedochozí k žádným změnám
- Polymer interaguje s prostředím

Chemická odolnost polymeru je podmíněna několika faktory. Mezi nejdůležitější faktory patří chemické složení, krystalinita nebo hustota síťování. Další veliký vliv má polarita. Platí pravidlo, že polární rozpouštědla lépe rozpouští polární polymery a nepolární rozpouštědla nepolární polymery. Obrazně řečeno, čím více se podobají mezimolekulární síly, tím lépe se bude polymer rozpouštět.

Působení korozního prostředí probíhá v několika krocích:

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

Koroze makromolekulárních látek je klasifikována podle mechanismu působení následovně:

- Rozpad nebo degradace fyzické povahy v důsledku absorpce, permeace, působení rozpouštědel nebo různých faktorů:
- Oxidace, nejčastěji atakování násobných vazeb
- Hydrolýza, kde jsou atakovány nejčastěji vazby esterů
- Záření o vysoké energii
- Termická degradace zahrnující depolymeraci (2) (14)

1.2.1 Vliv struktury

Chemická odolnost polymeru roste v závislosti na stupni krystalinity. Makromolekuly jsou v krystalické fázi uloženy těsněji vedle sebe, kdežto v amorfní fázi je uspořádání spíše nahodilé. Těsnější uspořádání má za následek zhoršení průniku cizích molekul do polymeru a snížení míry solvatace molekul.

Odolnost polymeru je taky dána pohyblivostí makromolekul. S rostoucí mobilitou řetězce roste schopnost difuze korozního prostředí do polymeru a rychlost koroze se zvyšuje. Hustě zesíťované polymery jsou často velmi dobře odolné díky špatné difuzi rozpouštědla do polymeru a nízké mobilitě řetězců. 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.

Násobné vazby v polymeru snižují odolnost, především jsou náchylné k oxidaci. Aditiva můžou mít kladný, ale i negativní vliv na chemickou odolnost. Jejich vliv závisí na polaritě a chemické snášenlivosti s polymerem. U aditiv může dojít k vyluhování z polymeru a změně chemických a fyzikálních vlastností, v závislosti na hmotnostním podílu v polymeru. Z Aditiv jsou to především vnější změkčovadla, která se mohou snadno vyluhovat rozpouštědly. (14)

1.2.2 Chemické reakce

Chemikálie degradují polymer štěpením molekul na menší a tím snižují molekulovou hmotnost, nebo reagují s vazbami funkčních skupin. Chemikálie působící na polymer jsou voda, alkálie, kyseliny atd. Pokud korozní prostředí interagují s polymerem chemickým způsobem, mění jej nevratným způsobem. Po snížení molekulové hmotnosti neexistuje způsob, jak děj zvrátit. Naopak fyzikální působení rozpouštědla, jako botnání, může být reverzibilní. (15) (16)

Příkladů degradace je mnoho, například polykarbonáty se rozkládají na výchozí látky. Hydrolyzu karbonátů velmi ovlivňuje teplota. Silnými katalyzátory hydrolyzy jsou báze, kyseliny jsou slabšími katalyzátory. Alkoholy a karboxylové kyseliny způsobují výměnu esterů v polymeru. Nízkomolekulární aminy působí velmi agresivně v přítomnosti vody a mohou v některých případech poškodit makromolekulu transaminací. (15) (16)

1.2.3 Permeabilita

Do jisté míry jsou všechny polymerní materiály propustné. Polymerem jsou schopny pronikat plyny i kapaliny. Schopnost migrace nízkomolekulární látky je možná skrze volný objem mezi polymerními řetězci. Přenos molekul skrze polymerní filmy je permeabilita-propustnost.

Každý polymer má jinou míru propustnosti. Permeabilita závisí na mnoha fyzikálních faktorech:

- Teplotě
- Koncentraci permeantu
- Tlaku
- Fyzikální a chemické struktury polymeru
- Čase

Nicméně chemická struktura polymeru může být považována za převládající faktor řídicí velikost koeficientu propustnosti.

Hustota hraje vliv v propustnosti polymeru. Čím vyšší je hustota, tím nižší je propustnost. Krystalická fáze v polymeru snižuje propustnost výrazně ve srovnání s hodnotou odpovídající amorfni části; tj. čím vyšší je stupeň krystalinity, tím nižší je propustnost. Krystalinita a hustota polymeru jsou v přímé úměře. S vyšší krystalinitou stoupá hustota daného polymeru. Orientace makromolekul taktéž snižuje propustnost. S rostoucím stupněm síťování klesá propustnost, zejména pro objemnější molekuly permeantu.

Pokud permeant interaguje s polymerem, koeficient propustnosti přestává být konstantní. Pronikání molekul přes neporušený polymer nastává prostřednictvím rozpouštění permeátu v polymeru a difuze rozpuštěného permeátu polymerem. Součin difuzního koeficientu D a koeficient rozpustnosti S se označuje jako koeficient propustnosti.

$$P = D \times S$$

Nárůst teploty má za následek zvýšení propustnosti. Při vyšších teplotách dochází ke zvýšení pohybu makromolekul a tím dochází ke zvýšení rozpustnosti permeantu v polymeru. Permeabilita mnoha plynů lineárně stoupá s teplotou, stejný efekt se pak uplatňuje i u kapalin. (11)
(17)

1.2.4 Difuze

Jedná se o transportní jev. Tímto pojmem se rozumí tok nebo přenos hmoty. Transportní jevy jsou popsány rovnicí:

$$-dH = konst \cdot A \cdot dt \cdot \frac{dJ}{dx}, \text{ kde}$$

dH – je transportovaná veličina

A – je plocha

t – je čas

$\frac{dJ}{dx}$ – je hnací síla transportu

dH je přímo úměrná ploše A a času. Je-li hnací síla nulová, k transportu nedochází.

Látky jsou samovolně transportovány, pokud existuje v systému koncentrační gradient. Koncentrační gradient je změna veličiny (koncentrace, teploty) v závislosti na jiné veličině (délce). V případě, že částice jedné látky pronikají mezi částice jiné látky, je takový transport označován jako difuze. Látky z oblasti vyšší koncentrace difundují do oblasti koncentrace nižší, dokud v systému nenastane rovnovážný stav. Difuze probíhá ve všech skupenstvích, avšak v plynném skupenství je nejvyšší, řádově klesá u kapalin a u pevných látek je prakticky nulová. Difuze je umožněna Brownovým pohybem částic, je tudíž silně ovlivněna teplotou. Do jisté míry je pak difuze ovlivněna koncentrací, tlakem, velikostí částic a časem.

Množství látky, které projde za jednotku času jednotkovou plochou charakterizuje difuzní tok. Je popsán tzv. 1. Fickovým zákonem.

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

J_x – je difuzní tok

D – je difuzní koeficient

dc – je derivace koncentrace

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

$\frac{dc}{dx}$ – je koncentrační gradient

Schopnost látky pronikat konkrétním prostředím je charakterizován difuzním koeficientem D . Difuzní koeficient klesá s trváním difuze a projevuje se časová závislost difuze. Pro trojrozměrný systém závislý na čase je nutno rovnici upravit a dostaneme diferenciální rovnici pro lineární difuzi, tzv. 2. Fickův zákon.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Tepelnou závislost difuze lze popsat vztahem:

$$\frac{D(T)}{D(298)} = \frac{\eta_s(298)}{\eta_s(T)} \frac{T}{298}, \text{ kde}$$

η_s - je viskozita rozpouštědla

T – je termodynamická teplota

D – je difuzní koeficient (6) (18) (19) (20) (21)

1.2.5 Rozpustnost

Oproti nízkomolekulárním látkám je rozpouštění makromolekulárních látek proces výrazně složitější. Při rozpouštění makromolekul zvyšuje viskozitu a snižuje schopnost difuze rozpouštědla k polymeru. Aby rozpouštědlo bylo schopné polymer rozpustit, platí následující rovnice:

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

ΔG_M – je Gibbsova energie míšení,

H_M – je entalpie míšení,

T – je termodynamická teplota

ΔS_M – je entropie systému.

Rozpouštění je spojeno se změnou entropie a změnou vnitřní energie. Při rozpouštění polymeru roste entropie systému, aby rozpouštění polymeru proběhlo, musí být Gibbsova energie záporná. Je tedy potřeba, aby entropický člen rovnice byl vyšší než entalpický. To je důvod, proč některé polymery jako PP a PE nejsou rozpustné za laboratorní teploty.

Aby byl polymer rozpuštěn, je potřeba oddálit makromolekuly do takové míry, aby se každá mohla v rozpouštědle sama pohybovat. Zapletení řetězců způsobuje, že je potřeba solvatovat i okolní řetězce, aby došlo k rozpuštění polymeru. Soudržnost polymerních molekul je definována jako hustota kohezní energie [HKE], u nízkomolekulárních látek se jedná o výparné teplo.

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

L – je výparné teplo

R – je univerzální plynová konstanta,

T – je termodynamická konstanta

V – je molární objem.

Stanovení soudržnosti u nízkomolekulárních látek je poměrně jednoduchá záležitost. Pro makromolekuly je to však těžší, jelikož dochází k termickému rozkladu polymeru. Hustota kohezní energie se proto stanovuje odhadem z měření bodnutí nebo z kinetiky rozpouštění.

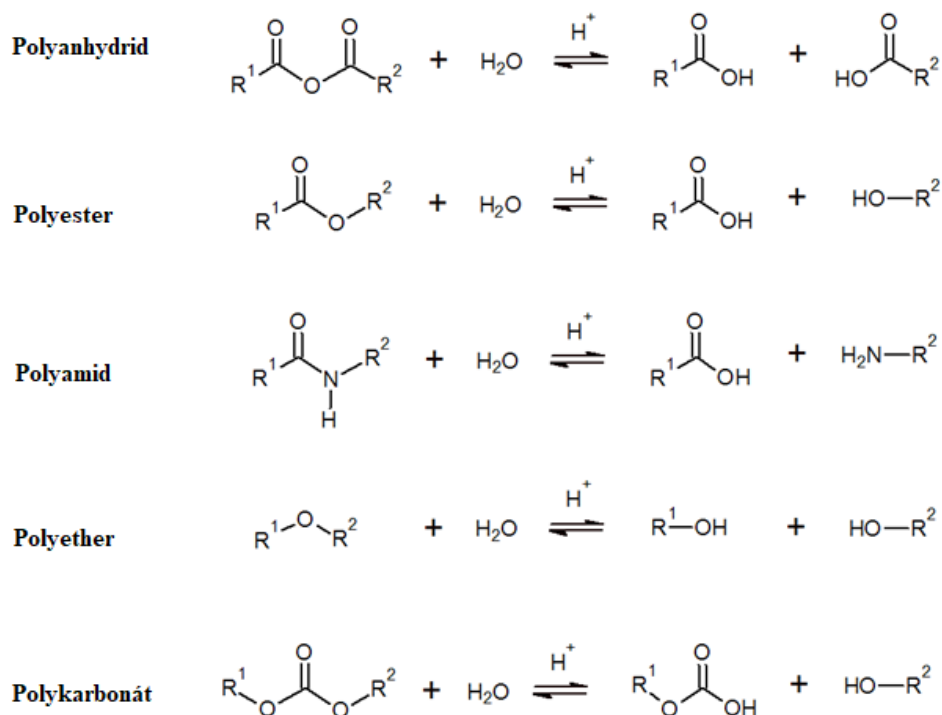
Koheze makromolekulárních látek je charakterizována alternativní veličinou – parametrem rozpustnosti. Parametr rozpustnosti je definován vztahem:

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

Parametr rozpustnosti se určuje experimentálně. Na hodnotu [HKE] má zásadní vliv chemická struktura. Polymer se pak rozpouští v rozpouštědlech s podobnou hodnotou parametru rozpustnosti. (10) (22)

1.2.6 Hydrolýza

Jedná se o štěpení vazeb funkčních skupin po reakci s vodou. Hydrolýza se projevuje především u polymerů, které jsou schopny absorbovat hodně vlhkosti a v řetězci obsahují skupiny náchylné na hydrolýzu. Náchylné skupiny k hydrolýze jsou amidové, esterové či etherové. Hydrolýzu pak ovlivňuje morfologie polymeru a jeho pH.



Obrázek 3 – Kyselá hydrolýza vybraných polymerů

Semikrystalické polymery hydrolyzují ve dvou fázích. V první fázi difunduje rozpouštědlo do amorfní fáze. Následně proniká rozpouštědlo do krystalické fáze a probíhá hydrolýza. Rychlost hydrolýzy se zvyšuje s časem, jelikož dochází ke snížení krystalického podílu a molekulové hmotnosti materiálu.

Ovlivnitelnost hydrolytické degradace je spojena s několika faktory. Nejdůležitější faktor je pH, dále morfologie a teplota, při které je polymer vystaven koroznímu prostředí. Velmi důležitá je pak hodnota pH, jelikož kyseliny a alkálie působí jako katalyzátory hydrolýzy. V kyselém prostředí probíhá hydrolýza protonací polární skupiny a následně adicí vody. Alkalická hydrolýza je spojena se silně nukleofilní OH-skupinou. (23)

Hydrolýza hraje roli, pokud je potenciální reakcí při rozrušení vazeb. Vazby, které jsou k hydrolýze náchylné jsou nejčastěji esterové. Mezi další hydrolyzovatelné polymery patří polykarbonáty, polyamidy, polyoximy, polyethery atd. Hydrolýza vodou může být rychlá, pokud je teplota dostatečně vysoká. Hydrolýza kyselinou závisí na síle a teplotě kyseliny. Do značné míry závisí míra hydrolýzy na penetraci činidla. Amoniak a aminy mohou způsobit mnohem větší degradaci než silnější činidla, jako je hydroxid sodný, který hlavně napadá povrch. Amorfni oblasti

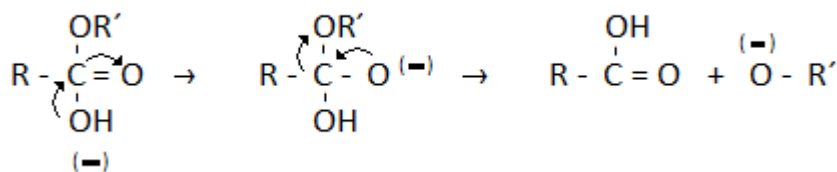
jsou napadeny nejprve a nejrychleji, krystalické oblasti nejsou napadeny nebo odolávají déle. (6)
(24)

Polymery obsahující esterové skupiny mohou mít velmi odlišné rychlosti hydrolýzy. Míra je velmi závislá na fyzikálních faktorech, jako je mobilita řetězce, krystalinita nebo permeabilita. Vliv mají chemické struktury sousedící s vazbou regulující dostupnost esterových skupin k hydrolytickým.

Hydrolýza dělí molekulu polymeru na dvě části, na alkohol a karboxylovou kyselinu. U nesíťovaných polymerů je rozdíl, pokud jsou esterové vazby v hlavním nebo vedlejší řetězci. Pokud jsou esterové vazby v hlavním řetězci, je to žádoucí mechanismus biologicky rozložitelných polymerů. Konečný výsledek je hydrolytické štěpení až na původní monomer. Typický příklad je kyselina polymléčná, kde je esterová vazba v postranním řetězci s karboxylovou kyselinou. (24)

Hydrolytická degradace může ovlivnit a být ovlivněna strukturou. Například orientovaná vlákna u PET jsou méně náchylná k hydrolýze než neorientovaná vlákna. Toto může být způsobeno změnami v krystalinitě, orientaci a ke změnám dielektrické konstanty vyvolané změnami poměru cis a trans izomerie prodloužené molekuly. (25)

Hydrolýza amidů karboxylových kyselin, je katalyzována jak kyselinami, tak alkáliemi. Obecně tato hydrolýza neprobíhá v neutrálním prostředí. Alkalická hydrolýza probíhá u amidů rychleji, pokud jsou substituovány halogeny. U alifatických řetězců je rychlost hydrolýzy inverzní funkcí délky řetězce. Rychlost kyselá i alkalická hydrolýzy je úměrná koncentraci hydroxylových a amidových skupin. Amidy mohou být lehce protonovány minerální kyselinou, jejich pK_A se pohybuje od 1 do 3. (26)



Obrázek 4 Alkalická hydrolýza esterů

1.2.7 Vliv chemikálií

Chemická odolnost plastů může souviset se základy chemické podobnosti. Jinými slovy polyolefiny budou ovlivněny uhlovodíky, zatímco polymery obsahující heteroatomy kyslíku, dusíku či síry, budou ovlivněny rozpouštědly obsahující podobné prvky.

Voda ovlivňuje vlastnosti polymerů, jako jsou polyamidy a polyestery. Absorpce vody změkčí polymer a jeho T_g se sníží. Pokud polymer nepodléhá destrukci hydrolyzou, po vysušení se T_g vrátí na původní hodnotu. Pokud tyto polymery podléhají hydrolyze, jejich T_g se nevratně snižuje porušením vazeb.

Chemické stárnutí polyimidů v roztocích hydroxidu sodného způsobuje otevření imidového kruhu a vytvoření sodné soli kyseliny aminové. Když jsou polyimidy ponechány v louhu, zcela depolymerují na své výchozí komponenty. (27)

1.2.8 Fyzikální degradace

Polymery mají schopnost v závislosti na době expozice absorbovat rozpouštědla. Míra absorpce rozpouštědla může mít za následek bobtnání a přejít až k praskání vzorku. Absorpce kapalného média změkčuje polymer a ovlivňuje mechanické vlastnosti. Chemikálie interagují s polymerním materiálem podle Van der Waalsových sil. Van der Waalsovy síly řídí intermolekulární interakce v polymeru. Jedná se o síly:

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

Van der Waalsovy síly najdeme mezi jakoukoliv dvojicí molekul. Polymer absorbuje chemikálii, pokud dojde k interakci jedné z těchto sil.

Akumulace chemikálie do amorfní oblasti má za následek zvýšení specifického objemu polymeru oproti stavu před touto interakcí. Interakce Van der Waalsových sil mezi chemikálií a polymerem je podmíněna chemickou strukturou polymeru i rozpouštědla. Například amidy absorbují vodu a vytváří vodíkové vazby. Další rozhodující faktor bobtnání polymeru je velikost difundujících molekul. Objemnější molekuly vůbec nemusí být schopny proniknout do polymeru,

kdežto menší molekuly, jako například hexan, mohou snadno proniknout a způsobit botnání. Síťované polymery mohou botnat, ale jsou prakticky nerozpustné. (15) (18)

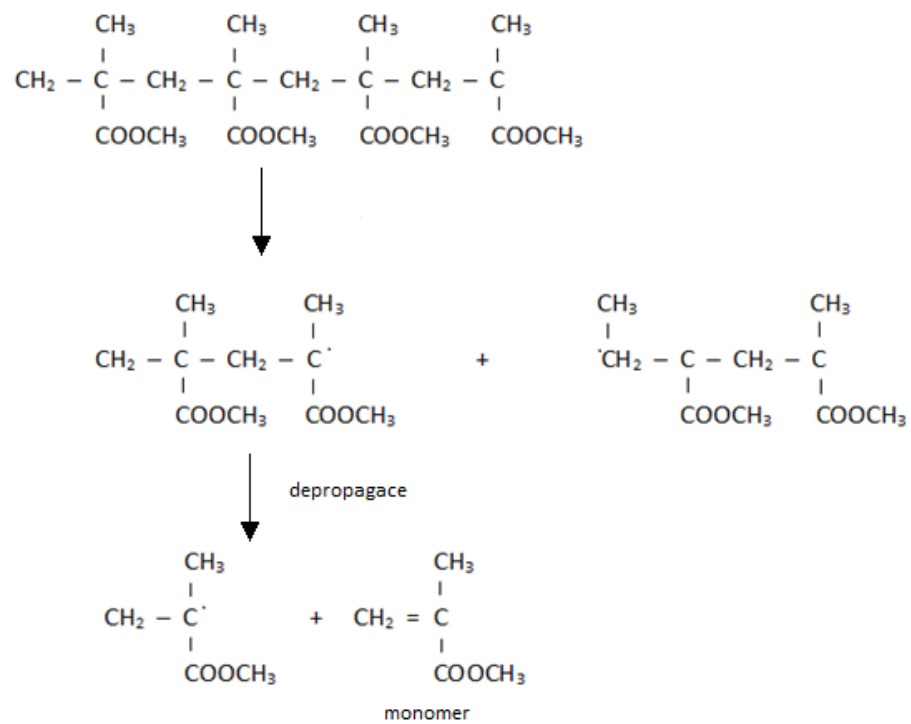
1.2.9 Termická degradace

Při vysokých teplotách mají polymery tendenci podléhat tepelné nebo oxidační degradaci. K tepelné degradaci dochází, když je polymer zahříván v inertní atmosféře. Ve fázi tavení může polymer projít v podstatě obrácením polymeračního procesu. V přítomnosti kyslíku mohou nastat termooxidační reakce. Tendence k degradaci závisí na chemické struktuře hlavního řetězce polymeru. K degradaci polymeru může dojít při teplotách nižších, než je stropní teplota, a vést ke změnám fyzikálních vlastností. Dochází ke změně pevnosti v tahu, změně barvy atd. Tyto změny jsou spojeny se snížením molární hmotnosti. (28)

Řetězce obsahující aromatické funkční skupiny jsou zvláště citlivé na degradaci ultrafialovým zářením, zatímco polymery na bázi uhlovodíků jsou citlivé na tepelnou degradaci a často nejsou ideální pro vysokoteplotní aplikace. (29)

Degradace polymerů za vzniku menších molekul může probíhat náhodným štěpením nebo specifickým štěpením. K degradaci polyethylenu dochází náhodným štěpením, tj. náhodné přerušování vazeb uvnitř polymeru. Při zahřívání nad 45 °C polyetylen degraduje za vzniku směsi uhlovodíků. Jiné uhlovodíkové polymery, jako je poly-a-methylstyren, podléhají specifickému štěpení řetězce, přičemž k destrukci dochází pouze na koncích a takové polymery depolymerizují za vzniku monomeru. (29)

Tepelná stabilita je spojena s energií chemických vazeb v polymeru. Čím vyšší je vazebná energie, tím je polymer tepelně stabilnější. Například polymery obsahující vazbu uhlík – fluor (C–F) mají tendenci být nejvíce tepelně stabilní. Důvodem je mnohem vyšší vazebná energie, než například vazba uhlík – vodík (C–H). Rozlišujeme dva hlavní typy depolymerace a to: depolymerace řetězce a reakce postranních skupin. (30)



Obrázek 5 Termická degradace polymeru vedoucí k depolymeraci na monomer (30)

1.3 Koroze vybraných polymerů

1.3.1 Koroze Polykarbonátu

Polykarbonát je odolný vůči zředěným minerálním kyselinám, mnoha organickým kyselinám, oxidačním a redukčním činidlům, neutrálním a kyselým solným roztokům, mnoha tukům, voskům a olejům, nasyceným, alifatickým a cykloalifatickým uhlovodíky a alkoholy. Odolnost polykarbonátu vůči vodě může být popsána jako dobrá do asi 60 ° C. Při vyšších teplotách dochází k degradaci, jejíž rozsah závisí na čase a teplotě. Zásady a silné kyseliny polykarbonáty hydrolyzují. Polykarbonáty odolávají alkoholům vyjma methanolu, ale jsou náchylné na aldehydy. (2) (18)

1.3.2 Koroze ABS

ABS odolává působení vody, anorganickým solím, slabých kyselin a alkalických hydroxidů. ABS napadají oxidující činidla a některá organická rozpouštědla. Silné kyseliny, aromatické a chlorované uhlovodíky ABS napadají. Korozi za napětí odolává lépe než standardní polystyren a houževnaté typy polystyrenových kopolymerů. (2) (18)

1.3.3 Koroze Polyamidu

Vazba $R_1CO - NHR_2$ je nejslabší článek amidových řetězců. Působením chemických činidel podléhá destrukčním reakcím. Snadno podléhá působení kyselin a alkálií. Přítomnost polární amidové vazby má za následek značnou nasákavost vody. S rostoucím počtem skupin $-CH_2-$ absorpce vody klesá. Vlivem některých plniv, jako azbest a skleněná vlákna, nasákavost vody klesá. (2)

Hydrolyzují v horké vodě a v minerálních kyselinách, jako je kyselina sírová. Hydrolýza probíhá protonací dusíku amidové skupiny a následný atak vody rozštěpuje skupinu na amin a karboxylovou kyselinu.

Polyamidy hydrolyzují také ve vodných roztocích alkálií, ale rychlost alkalické hydrolýzy je velmi malá. Rychlost difuze alkálií je velmi malá, proto při působení alkálií je rozhodujícím faktorem teplota a vysoká koncentrace. Aromatické amidy jsou vůči hydrolýze více odolné než alifatické. (31)

1.4 Analýza polymerů

1.4.1 TMA

Termomechanická analýza je jedna ze základních technik termické analýzy. Zaznamenává se změna rozměrů vzorku v závislosti na změně teploty nebo čase při zatížení. Metoda umožňuje měření fázových přechodů, teploty skelného přechodu a koeficientu tepelné roztažnosti. (32) (33)

Při standardním měření TMA je vzorek umístěn na křemíkovém podstavci a je přikryt dalším kusem křemenného skla. Vzorek je umístěn v peci, která během měření zajišťuje požadovanou míru ohřevu či chlazení. (34)

TMA analýzy: penetrační, roztažnost/kontrakce, kroucení vzorcem. Pro každý režim měření jsou vidět různé hodnoty T_g , protože každá metoda měří lehce odlišný účinek. Anizotropní materiály budou mít různé koeficienty tepelné roztažnosti v závislosti na směru, ve kterém byly měřeny. U kompozitních materiálů je velice důležitá orientace vláken při měření. Nejčastější měření je při konstantním napětí, kdy jsou měřeny objemové změny a měření změny rozměrů při konstantní teplotě a změně zatížení. (35) (36)

Pro TMA je velice důležitý citlivý mikrometr. T_g v polymeru odpovídá expanzi volného objemu, což umožňuje větší mobilitu řetězce nad touto teplotou. Přechody nad T_g jsou způsobeny zvýšením volného objemu materiálu při jeho zahřívání.

Relativní změna rozměru v jednom směru (x, y nebo z) může být popsána jako:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_T - L_0}{L_0}, \text{ kde}$$

L_T – je délka při teplotě T

L_0 – je počáteční délka

Expanzní metoda je jedna z nejčastějších technik k měření lineární izobarické expanze, také nazývané jako koeficient lineární tepelné roztažnosti - α . Pokud je expanze vzorku lineární, v jistém úseku teplot při konstantním tlaku, potom platí:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_P$$

Pro izotropní materiál jsou koeficienty tepelné roztažnosti stejné ve všech směrech ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$) Z těchto hodnot lze vypočítat koeficient objemové roztažnosti – γ .

$$\gamma = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = 3\alpha$$

Pomocí TMA lze měřit kromě tepelné roztažnosti také Youngův modul pružnosti (v rámci omezeného rozměru vzorku). Youngův modul je definován jako:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{L(\frac{\Delta f}{\Delta L})_T}{A}, kde$$

f – je síla

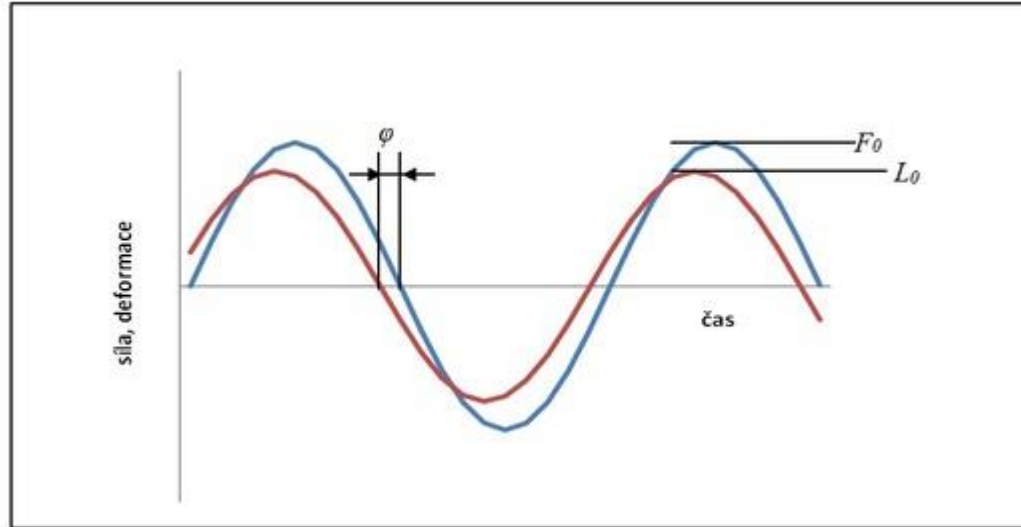
A – je plocha vzorku (33)

1.4.2 DMA

Dynamicko-mechanickou analýzu lze zjednodušeně charakterizovat, jako působení obvykle sinusoidně měnící se síly na měřený vzorek a následné analyzování reakce materiálu. Měření lze praktikovat v několika měřících módech: Kompresní, kroučící, ohybový atd. Pro měření polymerních materiálů se nejčastěji používá kompresní a ohybový mód. Materiál bývá ve formě malého hranolovitého tvaru. Je důležité znát rozměry vzorů pro správné stanovení měřených veličin. Měření je možno provádět v širokých teplotních intervalech, při různých amplitudách, různém napětí a při různých rychlostech ohřevu. Z měření lze získat údaje, jako je viskoelasticita, modulus, činitel tlumení, nebo hodnoty Tg. (32) (36)

Různost teplot se řídí typem polymeru a měřených hodnot, stejně jako frekvence a amplituda.

Modulus udává, jak tuhý, nebo křehký je materiál. DMA lze využít u množství materiálů, ať už termoplastů, reaktoplastů či kompozitů. Použitá síla je označována jako napětí a značí se řeckým σ . Namáhaný materiál bude vykazovat deformaci – γ . (36)



Obrázek 6 Výpočet modulu a činitele tlumení (37)

Tuhost materiálu S je poměr síly F a deformace L .

$$S = \frac{F}{L}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

$$E = E' + iE''$$

Komplexní modul lze rozdělit na skutečné a imaginární komponenty

$$E^* = E' + E'', \text{ kde}$$

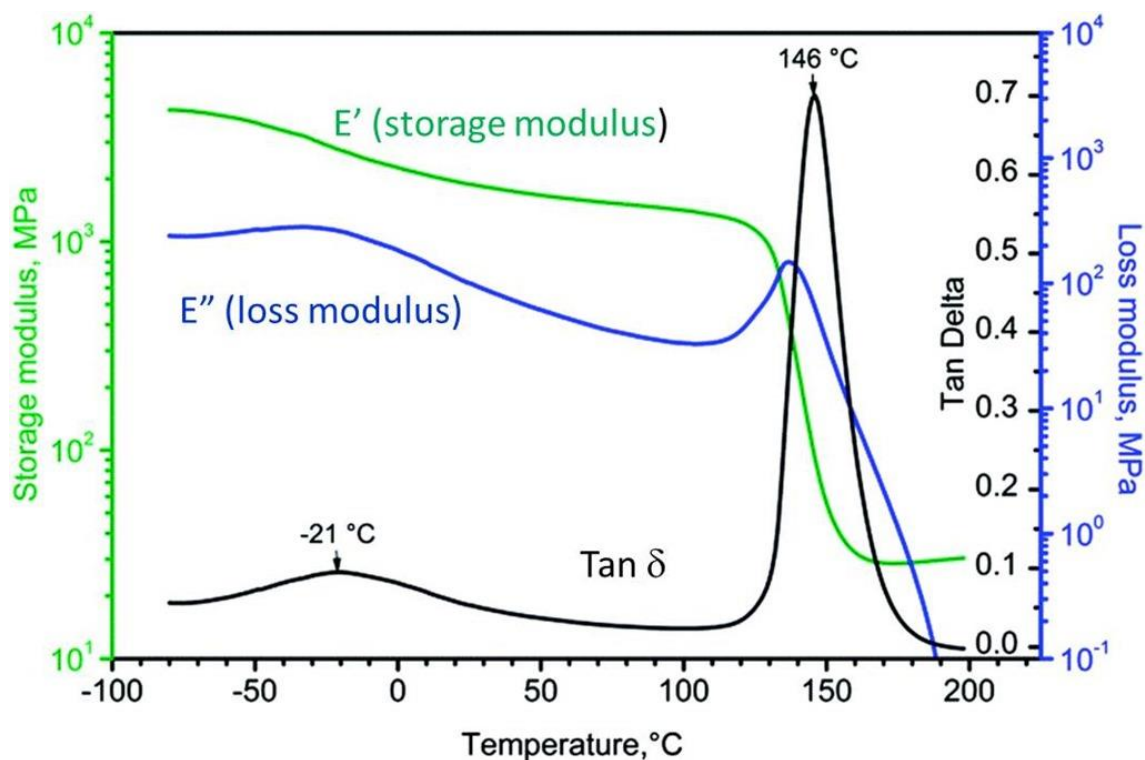
$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos(\delta)$$

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin(\delta)$$

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan(\delta)$$

E' je elastický modul pružnosti a je mírou elastického charakteru materiálu. E'' je ztrátový modul a odráží viskózní charakter materiálu. Čím větší E' je vzhledem k E'' , tím více energie potřebné k deformaci vzorku je elasticky obnovitelné. Čím větší E'' je vzhledem k E' , tím více energie deformace je viskózně rozptýleno jako teplo. Pro ideálně elastickou pevnou látku je ztrátový faktor $\tan \delta$ nulový. E' je tedy jednoduše Youngův modul materiálu a E'' je nula. Pro ideálně viskózní kapalinu je ztrátový faktor 90° . Představuje poměr energie rozptýlené k energii

uložené na cyklus deformace. Když je režim deformace smyk, použije se modul střížného skladování (G'), modul smykové ztráty (G'') a $\tan \delta = G'' / G'$. (33) (38)



Obrázek 7 Průběhy křivek DMA (39)

1.4.3 Tvrdost dle Brinella

Tvrdost materiálu znamená odpor materiálu vůči cizímu, tvrdšímu tělesu s určitým tvarem a rozměry, které se zavádí na jeho povrch. Při zkoušce tvrdosti podle Brinella se obecně používá ocelová koule o průměru 5 či 10 mm, která se vtláčuje do povrchu při různém zatížení a době, při které působí napětí na vzorek. Tvrdost je odvozena z porovnání zatížení a rozměrů otláčené plochy po kuličce. Číslo tvrdosti je v tomto případě stanoveno jako průměrný tlak na čtvereční metr kulové plochy prohlubně koule vyjádřený v MPa. (40)

$$HB = 0,102 \times \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \text{ kde}$$

F – je síla (N)

D – je průměr kuličky (mm)

d – je plocha vpichu (mm) (41)

1.4.4 Napět'ové zkoušky

Jádrem zařízení je stroj pro zkoušení tahu, který se obecně může také použít pro zkoušky v tlaku, ohybu a smyku. Zahrnuje pevné a posuvné členy společně se snímačem pro měření síly. Pro měření modulu a prodloužení je potřeba v přístroji extenzometr. (42)

Tahové a ohybové zkoušky mohou být obtížně interpretovatelné z důvodu nehomogenity vzorku. Homogenita se v různých částech vzorku liší a významnou roli hraje teplota, při které se měření provádí. Kromě teploty může do hry vstoupit také několik dalších vlivů – štěpení sférolitů, lamel nebo orientace makromolekul u amorfních polymerů. Protože jsou vlastnosti polymeru silně závislé na čase, bude tvar křivky záviset na rychlosti deformace. (43)

Vlastnosti napět'ových zkoušek jsou často součástí specifikace materiálu, aby byla zajištěna kvalita. Tahové vlastnosti se často měří během vývoje nových materiálů a procesů, takže lze porovnat různé materiály a procesy. Nakonec se tahové vlastnosti používají k predikci chování materiálu při jiných formách zatížení, než je jednoosé napětí. Požadovaná síla může být měřena jako napětí, které je nezbytné pro vyvolání značné plastické deformace, nebo maximální napětí, které materiál vydrží. (44)

2 PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Zadání praktické části

Připravte vzorky polymerů: Polyamidu naturálního a plněného sklem, Polykarbonátu a Polyakrylonitrilbutadienstyrenu, ke sledování chemické odolnosti za normální teploty v prostředích: 20% NaOH, 20% H₂SO₄, 5% CH₃COOH, 50% Ethanol.

U všech plastů stanovte fyzikálně-mechanické a termické vlastnosti před zkouškou a v průběhu zkoušek.

Výsledky hodnotte v rozsahu půl až jeden rok.

2.2 ÚVOD

Pro tuto práci byly vyrobeny tělíška ze tří druhů polymerů. Poskytnuté polymery jsou ABS, PC a PA6. Polovina vzorků od každého polymeru byla standardně stabilizována pro povětrnostní podmínky, druhá polovina zůstala bez jakékoliv stabilizace. 50 % tělísek od každého polymeru je určeno pro tah – „psí kost“ s rozměry 150x10x4mm, druhých 50 % tělísek jsou s rozměry 102x10x4 mm určeny pro zkoušky v ohybu.

Tělíška byla naložena do korozních prostředí po dobu 12 měsíců. Korozní prostředí jsou vodné roztoky: 20 % NaOH, 20 % H₂SO₄, 5 % CH₃COOH a 50 % Ethanolu. Po dobu 12 měsíců byla tělíška pozorována, měřena a vyhodnocována dle normy ČSN EN ISO 175 (640242). Tato norma zahrnuje změny tvrdosti, hmotnosti a vzhledu. Po 6 měsících a po 12 měsících byly provedeny tahové a ohybové zkoušky. U vzorků byla změřena hodnota T_g pomocí metod TMA a DMA před a po vystavení koroznímu prostředí. U PA6 byla změřena také T_m.

Cílem tohoto experimentu je zjištění odolnosti vůči fyzikálně-chemickým korozivním prostředím, u běžně stabilizovaných polymerů a polymerů bez jakékoli stabilizace. Kyselina sírová a hydroxid sodný představují hydrolyzující kyselinu a alkálii. Kyselina octová a ethanol mohou způsobit hydrolyzu vzorků, ale díky velikosti molekul jsou schopny snadněji difundovat do polymeru a způsobit fyzikální degradaci.

Z důvodu celostátní karantény chybí v tabulkách s časovou závislostí 2 hodnoty, které nebylo možné změřit.

2.3 Použité chemikálie a polymery

- Polyamid 6 – s aditivy pro povětrnost a 30% skleněné moučky
- Polyamid 6 – bez aditiv a plniv
- Polykarbonát – s aditivy pro povětrnost
- Polykarbonát – bez aditiv a přidaných plniv
- Terpolymer Akrylonitril-butadien-styren – s aditivy pro povětrnost
- Terpolymer Akrylonitril-butadien-styren – bez aditiv a přidaných plniv
- H₂SO₄ – 20 % vodný roztok
- EtOH – 50 % vodný roztok
- NaOH – 20 % vodný roztok
- CH₃COOH – 5 % vodný roztok

2.4 Zkoušky mechanických vlastností

2.4.1 Pevnost v tahu a ohybu

Tahové zkoušky byly provedeny podle normy ČSN EN ISO 527. Rozměry tahových tělísek jsou 150x10x4mm. Tělíska jsou upnuta mezi dvě čelisti, které jsou od sebe vzdáleny 100 mm. Čelisti se od sebe vzdalují konstantní rychlostí 5 mm/s, dokud nedojde k přetržení vzorku. U některých vzorků může dojít k takovému protažení, že nakonec z čelistí vypadnou, aniž by se přetrhly. K měření byl použit stroj MTS-4/M

Ohybové zkoušky byly prováděny s tělísky o rozměrech 102x10x4 mm. Tělíska se umístí na dvě podpěry, které jsou od sebe vzdáleny v předepsané vzdálenosti – 64 mm. Na střed tělíska působí síla. Jedná se o třibodový ohyb. Třetí bod je sesouván konstantní rychlostí 2 mm/s, dokud nedojde k přetržení, nebo propadu vzorku. Stroj použitý pro měření ohybových a tahových vlastností je znázorněn na obrázku č. 8.



Obrázek 8 Trhací stroj MTS (45)

2.4.2 Tvrdość dle Brinella

Metoda spočívá ve vlačování ocelové kuličky do polymerního tělíska. Používá se konstantní zatížení 25 kg po dobu 10 s. Tvrdość vzorku se určí z rozměru otláčeniny v polymeru a použitého závaží. Měření bylo prováděno podle normy ČSN EN ISO 6506.



Obrázek 9 Tvrdoměr Nemesis 9000

2.4.3 Měření T_g a T_m

Pro měření TMA byly připraveny vzorky o velikosti cca 0,4x0,4x0,4 cm. Vzorky byly vloženy do pece a byl spuštěn program ohřevu. Ohřev byl konstantní rychlostí 3 °C/min. Po dosažení požadované teploty, která byla cca 50 °C nad tabulkovou teplotou skelného přechodu materiálu bylo spuštěno chlazení, které bylo taktéž 3 °C/min 50 °C pod teplotou skelného přechodu. Tento postup se následně opakoval. Z výsledných křivek závislosti změny rozměrů na teplotě byla stanovena hodnota teploty skelného přechodu.

Pro metodu DMA byly připraveny vzorky o velikosti cca 0,2x4x6 cm. Vzorky byly uchopeny mezi pohyblivé a stacionární rameno, které je umístěno v peci. Měření se provádělo v širokém rozmezí teplot cca 50 °C nad a pod tabulkovou teplotou skelného přechodu vzorku. K vyhodnocování teploty skelného přechodu byla použita křivka ztrátového úhlu $\tan \delta$.

2.5 Výsledky

2.5.1 ABS stabilizovaný

Tabulka 1 Změny tvrdosti a hmotnosti v čase u stabilizovaného ABS v závislosti na čase

ABS stabilizovaný								
	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
čas [den]	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	30.2790	15.41	30.2768	15.41	30.2820	15.41	30.2793	15.41
1	30.3157	15.31	30.3050	15.35	30.3347	15.30	30.3000	15.13
3	30.3450	15.17	30.3185	15.22	30.3348	15.11	30.3145	14.66
7	30.3701	15.03	30.3396	15.10	30.3348	14.88	30.4051	14.30
30	30.4170	15.00	30.3604	14.86	30.4164	14.79	30.4399	14.25
60	30.4354	14.99	30.3691	14.82	30.3872	14.70	30.5107	14.21
90	30.4646	14.99	30.3760	14.78	30.3612	14.66	30.6610	14.18
120	30.4790	14.86	30.3750	14.73	30.3587	14.63	30.6967	14.08
150	30.4825	14.82	30.3745	14.73	30.3553	14.57	30.7290	13.92
180	30.4950	14.78	30.3762	14.71	30.3493	14.54	30.7602	13.76
210	30.4944	14.71	30.3754	14.69	30.3487	14.51	30.7781	13.61
240	30.4780	14.60	30.3738	14.68	30.3476	14.48	30.7793	13.43
270	30.4764	15.57	30.3745	14.60	30.3478	14.41	30.7839	13.17
300								
330								
360	30.4763	14.49	30.3756	14.33	30.3482	14.06	30.8611	12.84

Z hlediska změn hmotnosti nejsou u stabilizovaného ABS pozorovány významné změny. Ve všech prostředích je nasákavost minimální a hodnoty změn hmotnosti se pohybují v desetinách gramů. Tvrdost materiálu s rostoucí hmotností klesá, ovšem změny oproti nedegradovanému ABS jsou významnější. Tvrdost klesá z důvodu změkčení tělíska korozním prostředím. Největší změny jsou pozorovány v prostředí ethanolu, jak v přírůstku hmotnosti, tak snížení tvrdosti. Ostatní prostředí mají nárůst hmotnosti velmi podobný.

Tabulka 2 Tahové vlastnosti stabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH ABS STABILIZOVANÝ						
Prostředí	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
H ₂ SO ₄	0	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
	6	1895.8	47.4	2330.0	35.3	4.8
	12	1945.2	47.0	2148.8	42.2	8.8
CH ₃ COOH	0	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
	6	1843.1	46.1	2293.8	40.3	6.2
	12	1895.1	45.8	2206.5	45.3	7.5
EtOH	0	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
	6	1592.9	38.5	2085.6	33.1	10.2
	12	1657.4	40.0	2081.7	36.0	9.2
NaOH	0	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
	6	1858.8	46.4	2290.0	38.1	10.2
	12	1858.1	46.4	2289.7	38.1	10.3

U stabilizovaného ABS je pozorována mírná změna mezí pevnosti po 6 měsících. Modul se zvýšil skokově. Po 12 měsících modul klesá, mez pevnosti se výrazně nemění. U ABS v kyselině octové se výrazně nemění meze pevnosti, stoupá však výrazně modul. Velmi podobné změny, jako u kyseliny octové jsou pozorovány v hydroxidu sodném. V ethanolu jsou pozorovány snížení mezí pevnosti, došlo k tomu jako u jediného prostředí. V ostatních prostředích došlo vždy k nárůstu mezí pevnosti.

Tabulka 3 Ohybové vlastnosti stabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB ABS STABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
	6	141.9	81.1	2399.7	77.5	8.1
	12	124.3	71.0	2409.9	69.7	7.1
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
	6	126.4	72.2	2187.9	60.8	7.2
	12	127.1	72.6	2365.5	70.9	7.2
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
	6	110.3	63.0	2021.6	60.4	8.4
	12	104.1	59.4	2095.3	57.7	8.4
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
	6	130.8	74.4	2232.2	72.2	7.5
	12	124.2	70.9	2389.0	70.1	6.8

Stabilizovaný ABS vykazuje propad hodnot modulů v ohybu ve všech korozních prostředích po 6 měsících. Nejvýraznější propad je pozorován v korozním prostředí ethanolu, kde je pokles modulu o více než 460 MPa. Výraznější propad je pozorován v korozním prostředí kyseliny octové, kde je pokles modulu téměř 300 MPa a v hydroxidu sodném, kde propad činí 250 MPa. Nejlépe odolává stabilizovaný ABS kyselině sírové, kde je propad modulu cca 80 MPa. Měření po 12 měsících ukázal nárůst modulu v ohybu ve všech korozních prostředích. Nejvýraznější nárůst byl pozorován u kyseliny octové, dále u hydroxidu sodného. V korozním prostředí kyseliny sírové byl nárůst minimální.

Tabulka 4 Hodnoty T_g pro ABS stabilizovaný

ABS stabilizovaný T _g [°C]		
Prostředí	Metoda měření	
	TMA	DMA
-	140.4	122.3
H ₂ SO ₄	118.4	112.8
CH ₃ COOH	118.0	119.8
NaOH	119.6	123.4
EtOH	106.8	121.3

Měření teploty skelného přechodu pomocí dynamicko-mechanické analýzy ukázalo nárůst o 1 °C v korozním prostředí hydroxidu sodného. V korozním prostředí ethanolu a kyseliny octové je pozorován pokles teploty skelného přechodu. Korozní prostředí kyseliny sírové snížilo hodnotu teploty skelného přechodu o téměř 10 °C.

Termo-mechanické analýza ukázala významný propad teploty skelného přechodu ve všech korozních prostředích o více než 20 °C. Výjimkou je pouze korozní prostředí ethanolu, kde je pozorován propad o téměř 34 °C. Takto významné změny budou pravděpodobně spojeny s nasákavostí polymerních materiálu a projevem roztažnosti materiálu vlivem absorbovaných molekul.

2.5.2 ABS nestabilizovaný

Tabulka 5 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného ABS v závislosti na čase

ABS NESTABILIZOVANÝ								
čas [den]	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	29.5027	9.48	29.5196	9.48	29.4890	9.48	29.5105	9.48
1	29.5216	9.37	29.5341	9.26	29.5000	9.34	29.5573	9.27
3	29.5545	9.31	29.5606	9.15	29.5193	9.21	29.5955	9.13
7	29.5722	9.34	29.5711	9.21	29.5272	9.13	29.7217	8.92
30	29.5903	9.34	29.5795	9.31	29.5349	9.19	29.7739	8.88
60	29.6203	9.36	29.5883	9.40	29.5445	9.33	29.8105	8.85
90	29.6202	9.35	29.5914	9.43	29.5413	9.31	29.8467	8.73
120	29.6202	9.35	29.5819	9.47	29.5396	9.32	29.8935	8.66
150	29.6184	9.36	29.5877	9.51	29.5396	9.33	29.9365	8.51
180	29.6193	9.35	29.5861	9.60	29.5346	9.33	29.9433	8.45
210	29.6201	9.36	29.5832	9.65	29.5312	9.32	29.9551	8.39
240	29.6209	9.36	29.5837	9.67	29.5289	9.33	29.9602	8.34
270								
300								
330	29.6127	9.33	29.5846	9.69	29.5366	9.39	30.0440	8.29

U nestabilizovaného ABS jsou změny nasákavosti minimální v kyselině octové a hydroxidu sodného. V ethanolu a kyselině sírové jsou přírůstky hmotnosti znatelnější. Změny tvrdosti jsou minimální v hydroxidu sodném a kyselině octové. V ethanolu je výrazné snížení tvrdosti oproti nedegradovanému materiálu. V kyselině sírové naopak narůstá tvrdost materiálu po 90 dnech, až po konec měření.

Tabulka 6 Tahové vlastnosti nestabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH ABS NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
	6	1107.1	27.7	-	24.4	76.1
	12	1147.9	27.7	-	24.2	84.1
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
	6	1100.0	27.5	-	23.9	77.2
	12	1136.1	27.4	-	23.9	82.1
EtOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
	6	953.4	23.8	-	21.6	71.3
	12	974.8	23.5	-	21.5	63.1
NaOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
	6	1100.9	27.3	-	24.1	81.3
	12	1146.1	27.7	-	24.3	79.3

Tahové vlastnosti nestabilizovaného ABS nevykazují významné změny v mezích pevnosti (MPa) ve většině korozních prostředí. Jediná významná změna je pozorována v korozním prostředí ethanolu. Rozdíl změn po 6 a 12 měsících jsou minimální u meze pevnosti v MPa. Meze pevnosti v Newtonech vykazují propad po 6 měsících, nejvýraznější opět u ethanolu. Po 12 měsících je pozorován nárůst pevnosti a v korozním prostředí kyseliny sírové a hydroxidu sodném je mez pevnosti vyšší, než u nedegradovaného ABS.

Tabulka 7 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného ABS pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB ABS NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
	6	80.9	48.5	1618.8	47.9	6.7
	12	75.9	43.3	1539.7	43	6.5
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
	6	76.1	43.5	1494.9	43.2	6.5
	12	77.2	44.1	1515.9	43.7	7
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
	6	70.5	40.3	1415.8	39.7	7.3
	12	66.9	38.2	1328.8	37.5	7.1
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
	6	79.5	45.4	1495.1	44.7	6.8
	12	74.7	39.0	1509.6	42.4	6.4

Nestabilizovaný ABS vykazuje nárůst modulů v ohybu po 6 měsících ve většině korozních prostředích. V hydroxidu sodném a kyselině octové je nárůst nepatrný. Výrazná změna je pozorována v korozním prostředí kyseliny sírové, kde nárůst modulu v ohybu činí téměř 140 MPa. Výjimkou je pouze korozní prostředí ethanolu, ve kterém je propad modulu v ohybu o 65 MPa. Po 12 měsících je v korozním prostředí ethanolu pozorováno další snížení modulu v ohybu. V korozním prostředí kyseliny octové a hydroxidu sodného je po 12 měsících pozorován další nárůst modulu v ohybu. V korozním prostředí kyseliny sírové je pozorován propad modulu v ohybu oproti měření po 6 měsících o 80 MPa, avšak modul v ohybu je oproti nedegradovanému ABS stále o 60 MPa vyšší.

Tabulka 8 Hodnoty Tg pro ABS nestabilizovaný

ABS nestabilizovaný Tg [°C]		
	Metoda měření	
Prostředí	TMA	DMA
-	143.1	122.2
H ₂ SO ₄	118.9	121.9
CH ₃ COOH	141.8	119.9
NaOH	118.0	122.1
EtOH	117.4	117.4

Měření teploty skelného přechodu pomocí dynamicko-mechanické analýzy ukázalo minimální propad v korozních prostředích kyseliny sírové, hydroxidu sodném a kyselině octové. V ethanolu je snížení teploty skelného přechodu téměř 5 °C.

Termo-mechanická analýza ukázala významný propad teploty skelného přechodu ve všech korozních prostředích, kromě kyseliny octové, o téměř 25 °C. korozním prostředí kyseliny octové je propad teploty zanedbatelný.

2.5.3 PC stabilizovaný

Tabulka 9 Změny hmotnosti a tvrdosti stabilizovaného PC v závislosti na čase

PC STABILIZOVANÝ								
	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
čas [den]	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	34.5159	17.57	34.3554	17.57	34.4894	17.57	34.4783	17.57
1	34.5359	17.53	34.3700	17.38	34.5313	17.53	34.5217	17.55
3	34.5541	17.51	34.3766	17.24	34.5146	17.47	34.5571	17.52
7	34.5632	17.50	34.3821	17.15	34.4877	17.41	34.6156	17.50
30	34.5750	17.74	34.4000	18.05	34.3514	16.07	34.6580	17.33
60	34.5804	17.82	34.3999	18.00	34.1247	16.02	34.6894	17.19
90	34.5894	17.91	34.4002	17.96	33.8988	15.98	34.7443	16.89
120	34.5910	18.01	34.4020	18.04	33.6510	15.94	34.7452	16.78
150	34.5920	18.13	34.4064	18.09	33.4724	15.89	34.7466	16.73
180	34.5887	18.24	34.3930	18.14	33.3259	15.84	34.7613	16.68
210	34.5821	18.45	34.3934	18.19	33.2476	15.78	34.7671	16.63
240	34.5872	18.66	34.3944	18.23	33.1642	15.72	34.7690	16.61
270	34.5889	18.73	34.3961	18.29	32.9874	15.73	34.7724	16.35
300								
330								
360	34.5911	19.85	34.4008	18.65	32.6990	15.79	34.8049	15.81

Stabilizovaný PC vykazuje minimální nasákavost v korozních prostředích kyseliny octové a kyseliny sírové, kdy nárůst hmotnosti nepřesáhne desetinu gramu. V korozním prostředí ethanolu je nárůst hmotnosti v desetinách gramu. Výjimku tvoří pouze korozní prostředí hydroxidu sodného, kde je pozorováno snížení hmotnosti o téměř 2 gramy. Kyselé korozní prostředí vykazuje nárůst tvrdosti, naopak v ethanolu a hydroxidu sodném jsou pozorovány snížení tvrdosti.

Tabulka 10 Tahové vlastnosti stabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH PC STABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
	6	2805.3	70.1	204.0	46.4	131.4
	12	2726.7	65.9	521.4	47.5	114.6
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
	6	2343.7	58.6	-	46.4	65.0
	12	2364.8	57.1	1156.5	45.0	65.4
EtOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
	6	2327.2	58.2	437.6	45.2	84.3
	12	2240.3	54.1	1103.3	42.9	84.0
NaOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
	6	2503.4	62.6	-	46.2	97.2
	12	2373.4	59.3	1349.5	48.2	90.0

Tahové vlastnosti stabilizovaného PC nevykazují významné změny v mezích pevnosti (MPa) po 6 měsících v korozních prostředích ethanolu, kyseliny octové a hydroxidu sodném. Jediná významná změna je pozorována v korozním prostředí kyseliny sírové, a to významný nárůst meze pevnosti (MPa). Po 12 měsících je pozorováno významné snížení meze pevnosti (MPa) v korozním prostředí ethanolu, méně výrazné snížení meze pevnosti je pozorováno u hydroxidu sodného a kyselině octové. V korozním prostředí kyseliny sírové je pozorováno snížení meze pevnosti po 12 měsících oproti měření při 6 měsících expozice koroznímu prostředí.

Tabulka 11 Ohybové vlastnosti stabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB PC STABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	157.6	89.9	2304.6	72.4	11.1
	6	162.8	93.0	2117.0	71.7	11.5
	12	152.9	91.7	2501.7	75.2	10.8
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	157.6	89.9	2304.6	72.4	11.1
	6	163.1	93.1	2217.4	72.9	11.3
	12	157.6	89.8	2321.4	72.8	11.0
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	157.6	89.9	2304.6	72.4	11.1
	6	155.2	88.6	2196.8	72.6	11.3
	12	152.3	87.0	2392.0	72.4	10.4
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	157.6	89.9	2304.6	72.4	11.1
	6	145.9	89.3	2066.1	68.3	11.6
	12	140.1	90.2	2333.8	71.9	11.2

Stabilizovanému PC klesá výrazně modul v ohybu po 6 měsících ve všech korozních prostředích. Nejvýraznější změnu vykazuje PC v korozním prostředí hydroxidu sodného, další výrazné snížení je pozorováno v kyselině sírové. Naproti tomu, modul v ohybu po 12 měsících vzrostl ve všech korozních prostředí a překonal lehce hodnoty nedegradovaného materiálu. Nejvýraznější změna po 12 měsících je pozorována v prostředí kyseliny sírové, kde modul v ohybu vzrostl o více než 200 MPa, oproti původnímu vzorku a téměř o 400 MPa v rozmezí 6 měsíců.

Tabulka 12 Hodnoty Tg pro PC stabilizovaný

PC stabilizovaný Tg [°C]		
Prostředí	Metoda měření	
	TMA	DMA
-	155.0	165.9
H ₂ SO ₄	153.4	164.8
CH ₃ COOH	150.9	163.7
NaOH	152.4	164.6
EtOH	153.2	159.8

Hodnoty termo-mechanické analýzy pro stabilizovaný PC v korozních prostředích jsou téměř neměnné, dochází k mírnému snížení teploty skelného přechodu. Nejvýraznější změna je pozorována v prostředí kyseliny octové, snížení téměř o 4 °C.

Výsledky dynamicko-mechanické analýzy ukazují snížení teploty skelného přechodu ve všech korozních prostředích. Tyto změny nejsou výrazné, pouze teplota skelného přechodu v korozním prostředí ethanolu poklesla o více než 6 °C.

2.5.4 PC nestabilizovaný

Tabulka 13 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného PC v závislosti na čase

PC nestabilizovaný								
	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
čas [den]	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	34.6381	15.80	34.6220	15.80	34.6618	15.80	34.6250	15.80
1	34.6561	15.75	34.6374	15.72	34.6652	15.73	34.6522	15.71
3	34.6825	15.69	34.6554	15.63	34.6679	15.69	34.7006	15.63
7	34.6947	15.61	34.6591	16.06	34.3417	15.77	34.7311	16.13
30	34.7087	15.83	34.6647	16.55	33.9734	15.71	34.7661	16.17
60	34.7202	16.10	34.6765	16.70	33.5346	15.67	34.8090	16.23
90	34.7244	16.99	34.6789	16.83	32.7891	15.65	34.8233	16.36
120	34.7275	18.02	34.6813	16.95	32.4860	15.63	34.8371	16.47
150	34.7335	18.16	34.6766	17.04	32.0583	15.57	34.8484	16.63
180	34.7214	18.42	34.6754	17.22	31.8813	15.53	34.8561	16.71
210	34.7210	18.60	34.6737	17.39	31.6155	15.45	34.8682	16.83
240	34.7231	18.77	34.6723	17.56	31.4272	15.32	34.8821	16.88
270								
300								
330	34.7258	19.50	34.6712	17.92	31.2374	14.93	34.9060	16.93

Nasákavost nestabilizovaného PC je velmi nízká v korozních prostředích kyseliny sírové, kyseliny octové, ale i ethanolu. V těchto prostředích je sledován minimální nárůst hmotnosti. V korozním prostředí hydroxidu sodného je pozorováno významné snížení hmotnosti materiálu a tvrdost taktéž poklesla. V ostatních korozních prostředích je pozorován nárůst tvrdosti. V ethanolu je nárůst tvrdosti nejmenší. Největší nárůst je pak v kyselině octové, který je markantní.

Tabulka 14 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH PC NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
H ₂ SO ₄	0	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
	6	2459.8	61.5	345.0	47.2	98.7
	12	2416.3	58.4	861.5	44.8	85.8
CH ₃ COOH	0	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
	6	2346.6	56.7	2102.2	56.0	11.4
	12	1693.2	40.9	2007.2	0.6	2.0
EtOH	0	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
	6	2270.3	54.8	1554.4	42.6	49.5
	12	2284.2	55.2	1432.7	42.8	50.5
NaOH	0	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
	6	2063.0	54	2038.1	49.2	10.6
	12	1974.4	56	1481.9	44.9	40.8

Mez pevnosti v tahu (Newton) u nestabilizovaného PC po 6 měsících mírně poklesla v korozním prostředí kyseliny octové. Po 12 měsících je v tomto korozním prostředí pozorován značný propad meze pevnosti (Newton). V korozním prostředí ethanolu je po 6 měsících pozorován mírný propad meze pevnosti, naopak po 12 měsících mez pevnosti nepatrně narůstá. V hydroxidu sodném klesá po 6 měsících výrazně mez pevnosti, po 12 měsících hodnota meze pevnosti dále klesá. Nestabilizovaný PC v prostředí kyseliny sírové neprojevuje výrazné změny meze pevnosti.

Tabulka 15 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného PC pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB PC NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
	6	165.2	99.1	2273.6	75.4	12.0
	12	154.3	88.1	2299.8	71.5	10.8
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
	6	158.9	90.7	2110.6	71.0	11.15
	12	144.0	82.3	2321.2	48.5	8.6
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
	6	155.6	88.9	2180.4	71.7	11.2
	12	153.5	87.6	2345.5	73.4	11.3
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
	6	125.4	84.9	1994.0	62.5	12.5
	12	119.5	81.1	2031.2	62.2	11.6

Ohybové zkoušky nestabilizovaného PC vykazují nárůst napětí v kyselině sírové po 6 měsících. Po 12 měsících následoval výrazný propad napětí. Korozní prostředí hydroxidu sodného a kyseliny octové působí na PC výrazné snížení po 6 měsících, po 12 měsících napětí dále klesá a materiál velmi křehne. V ethanolu jsou pozorovány výraznější úbytky napětí po 6 měsících, které dále nepatrně klesají po 12 měsících.

Tabulka 16 Hodnoty Tg pro PC nestabilizovaný

PC nestabilizovaný Tg [°C]		
Prostředí	Metoda měření	
	TMA	DMA
-	154.7	165.3
H ₂ SO ₄	153.2	
CH ₃ COOH	151.9	163.4
NaOH	151.5	165.3
EtOH	153.3	158.0

Změny teploty skelného přechodu nestabilizovaného PC měřené pomocí termo-mechanické analýzy nejsou vůči nedegradovanému PC příliš znatelné. Jsou pozorovány nepatrné snížení teplot skelného přechodu, nejvýraznější změna je vyvolána korozním prostředím kyseliny octové, a to o téměř 3 °C.

Měření metodou dynamicko-mechanické analýzy poskytlo velmi podobné hodnoty teplot skelného přechodu pro většinu korozních prostředí. Jedinou výjimkou bylo korozní prostředí ethanolu, kdy pokles teploty skelného přechodu byl více, než 7 °C.

2.5.5 PA6 stabilizovaný

Tabulka 17 Změny hmotnosti a tvrdosti stabilizovaného PA6 v závislosti na čase

PA6 stabilizovaný								
čas [den]	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	39.0296	15.82	38.8406	15.82	38.8946	15.82	38.9778	15.82
1	39.4737	14.36	39.7022	14.96	39.0065	15.12	39.6324	14.60
3	39.7300	13.61	40.0013	13.33	39.0981	14.67	39.7138	12.98
7	40.2212	12.25	41.5463	10.37	39.1687	13.70	39.8719	12.13
30	41.0685	11.47	43.3443	8.72	39.5178	13.03	40.0322	11.67
60	41.4761	10.52	45.1101	6.31	39.7557	12.48	41.1752	11.11
90	41.7983	9.79	46.7109	-	40.1152	11.41	42.4047	10.44
120	41.8003	9.70	48.5131	-	40.2197	11.01	42.3631	9.60
150	41.8222	9.63	49.0670	-	40.3892	10.66	42.3199	9.13
180	41.7573	9.56	49.4600	-	40.4085	10.21	42.3839	8.78
210	41.7817	9.47	49.7354	-	40.4326	9.89	42.3987	8.44
240	41.8354	9.36	50.2956	-	40.4780	9.47	42.4328	8.27
270	41.8494	9.28	-	-	40.4667	9.11	42.4354	7.99
300			-	-				
330			-	-				
360	41.7659	9.12	-	-	40.6476	8.53	42.3282	7.82

Stabilizovaný PA6 vykazuje vysokou nasákavost ve všech korozních prostředích. Především nasákavost v kyselině sírové je velmi vysoká a po 240 dnech už nebylo možno tělíka dále měřit kvůli jejich destrukci při manipulaci. Vysoká nasákavost vzorku způsobila extrémní pokles tvrdosti pro všechna korozní prostředí. Tvrdost u vzorků v kyselině sírové nebylo možné po 60 dnech změřit, polymer se rozpadal.

Tabulka 18 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH PA6 STABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
	6	-	-	-	-	-
	12	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
	6	3096.5	72.3	2883.3	62.2	8.5
	12	3044.5	70.4	2780.8	58.0	8.5
EtOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
	6	3112.9	69.6	2571.2	59.0	9.0
	12	3082.2	67.4	2427	53.1	9.3
NaOH	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
	0	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
	6	3026.7	73.1	3143.9	65.4	8.9
	12	2897.8	69.3	3034.6	59.7	8.5

PA6 neodolává kyselině sírové a mechanické vlastnosti nebylo možné změřit po 6 měsících expozice tomuto koroznímu prostředí. Ostatní korozní prostředí snížily stabilizovanému PA6 hodnoty meze pevnosti v MPa i Newtonech po 6 měsících o 40-45 %. Nejvýraznější změna meze pevnosti po 12 měsících oproti měření po 6 měsících byla pozorována pouze v korozním prostředí hydroxidu sodného.

Tabulka 19 Ohybové vlastnosti stabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB PA6 STABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
	6	-	-	-	-	-
	12	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
	6	194.8	111.3	2927.5	86.9	11.0
	12	192.5	103.7	2679.9	82.2	11.1
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
	6	192.3	97.9	2332.3	74.0	11.4
	12	185.8	93.6	2511.5	72.4	11.7
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
	6	175.3	100.1	2864.2	79.2	12.1
	12	167.1	95.3	2790.5	76.1	12.5

Ohybové zkoušky stabilizovaného PA6 se velmi podobají zkouškám tahovým. PA6 v korozním prostředí kyseliny sírové degradoval do takové míry, že nebylo možné mechanické zkoušky provést. PA6 má v korozních prostředích ethanolu a kyseliny octové velmi podobné propady maximální síly působící na vzorek po 6 i 12 měsících. Zkoušky mechanických vlastností v hydroxidu sodném vykazují propad síly o více než 50 % po 6 měsících a po 12 měsících maximální síla působící na vzorek dále klesala.

Tabulka 20 Hodnoty T_g pro PA6 stabilizovaný

PA6 nestabilizovaný T _m , T _g [°C]		
Prostředí	Metoda měření	
	TMA [T _m]	DMA [T _g]
-	209	30.9
H ₂ SO ₄	-	-
CH ₃ COOH	211	-16.5
NaOH	213	27.5
EtOH	210	-18.0

PA6 stabilizovaný je semikrystalický materiál. Vykazuje mírný nárůst teploty tání ve všech korozních prostředích, ve kterých bylo možné provést měření. Teplota skelného přechodu naopak vykazuje veliké rozdíly v závislosti na korozním prostředí. Malý pokles teploty skelného přechodu byl pozorován v korozním prostředí hydroxidu sodného, naopak obrovský propad byl pozorován v kyselině octové a ethanolu.

2.5.6 PA6 nestabilizovaný

Tabulka 21 Změny hmotnosti a tvrdosti nestabilizovaného PA6 v závislosti na čase

PA6 nestabilizovaný								
čas [den]	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄		NaOH		EtOH	
	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25	m [g]	Tvrdost HB/25
0	31.5663	9.19	31.6073	9.19	31.5619	9.19	31.6259	9.19
1	31.9464	8.37	32.0234	8.45	31.6248	9.02	31.7519	8.31
3	32.3522	7.59	32.8271	7.73	31.7736	8.69	32.9416	7.17
7	33.3269	7.00	33.8410	7.01	32.0001	8.31	33.8427	6.00
30	34.0009	6.15	35.5441	6.51	32.3151	7.33	35.1131	5.76
60	34.9212	4.72	36.9057	-	32.6662	6.08	36.1242	5.52
90	34.9641	4.72	37.4513	-	32.7219	5.97	36.0518	5.47
120	35.0408	4.68	38.4820	-	32.9673	5.82	36.0014	5.43
150	34.9883	4.69	-	-	33.0416	5.76	36.0435	5.39
180	34.9909	4.67	-	-	33.0507	5.70	36.0000	5.31
210	35.0259	4.66	-	-	33.0685	5.62	35.9868	5.22
240	35.0001	4.64	-	-	33.0843	5.49	35.9921	5.13
270			-	-				
300			-	-				
330	34.9900	4.50	-	-	33.1359	4.67	35.9908	4.50

Nestabilizovaný PA6 vykazuje extrémní nasákavost v korozním prostředí kyseliny sírové. Po 30 dnech expozice kyselině sírové nebylo možné nadále měřit tvrdost kvůli destrukci vzorku. Po 120 dnech nebylo možné měřit tvrdost, docházelo k destrukci vzorku při manipulaci. Ostatní korozní prostředí vykazují také vysokou nasákavost PA6, nejvyšší v ethanolu, nejnižší nasákavost potom vykazuje korozní prostředí hydroxidu sodného. Tvrdost PA6 postupně klesá ve všech korozních prostředích na polovinu.

Tabulka 22 Tahové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

TAH PA6 NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí	Čas [měsíc]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
H ₂ SO ₄	0	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
	6	-	-	-	-	-
	12	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	0	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
	6	2303.0	56.3	61.5	35.1	356.7
	12	1498.8	34.8	134.5	26.3	-
EtOH	0	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
	6	1843.8	43.1	75.2	28.7	267.2
	12	1458.1	33.9	71.7	24.9	-
NaOH	0	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
	6	2771.3	69.3	64.7	42.7	375.5
	12	2676.4	64.6	85.5	40.1	385.3

Tahové zkoušky nestabilizovaného PA6 nebylo možné provést v korozním prostředí kyseliny sírové, kvůli destrukci materiálu způsobené korozi. Nestabilizovaný PA6 poměrně dobře odolává hydroxidu sodnému. Změny mezi pevnosti jsou v tomto korozním prostředí poměrně malé. Naopak v korozním prostředí kyseliny octové a ethanolu je pozorován po 6 měsících výrazní propad mezi pevnosti. Po 12 měsících jsou snížení mezi pevnosti ještě ztelnější.

Tabulka 23 Ohybové vlastnosti nestabilizovaného PA6 pro různá korozní prostředí v závislosti na čase

OHYB PA6 NESTABILIZOVANÝ						
Prostředí						
H ₂ SO ₄	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.54
	6	-	-	-	-	-
	12	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.54
	6	76.1	43.5	1494.9	43.2	6.5
	12	77.2	44.1	1515.9	43.7	7.0
EtOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.54
	6	70.5	40.3	1415.8	39.7	7.3
	12	66.9	38.2	1328.8	37.5	7.1
NaOH	Čas [měsíc]	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
	0	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
	6	79.5	45.4	1495.0	44.7	6.8
	12	74.7	39.0	1509.6	42.4	6.4

Ohybové zkoušky nestabilizovaného PA6 taktéž nebylo možné provést v kyselině sírové. Ohybové zkoušky v ostatních korozních prostředích nevykazovaly výrazné změny. Nejvíce se snižovaly měřené veličiny vzorků PA6 v prostředí ethanolu.

Tabulka 24 Hodnoty T_g pro PA6 nestabilizovaný

PA6 NESTABILIZOVANÝ T _m , T _g [°C]		
Prostředí	Metoda měření	
	TMA [T _m]	DMA [T _g]
-	208	32.3
H ₂ SO ₄	-	-
CH ₃ COOH	211	30.9
NaOH	214	10.3
EtOH	210	-18.3

PA6 nestabilizovaný je semikrystalický materiál. Vykazuje mírný nárůst teploty tání ve všech korozních prostředích, vyjma kyseliny sírové, ve které není možné materiál změřit. Teplota skelného přechodu naopak vykazuje veliké rozdíly v závislosti na korozním prostředí. Malý pokles

teploty skelného přechodu byl pozorován v korozním prostředí kyseliny octové, znatelné snížení bylo pozorováno v hydroxidu sodném. V ethanolu byl pokles teploty skelného přechodu extrémní.

2.5.7 Solná komora

Z technických důvodů byly vzorky do solné komory přidány se zpožděním několika měsíců. Z důvodů nedostatku vzorků byly mechanické vlastnosti v solné komoře měřeny pouze při měření finálních hodnot pro materiály naložené ve vodných roztocích. Tato doba odpovídá 8 měsícům expozice koroznímu prostředí solné komory. Korozní prostředí solné komory představuje mlha NaCl.

Tabulka 25 Tahové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře

TAH SOLNÁ KOMORA-NESTABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluví napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
PC nedegradovaný	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
PC degradovaný	2400.6	58.0	1245.0	47.4	87.6
PA6 nedegradovaný	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
PA6 degradovaný	1508.9	36.4	200.6	29.7	147.6
ABS nedegradovaný	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
ABS degradovaný	1082.0	26.5	-	22.9	39.6

Tabulka 26 Tahové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře

TAH SOLNÁ KOMORA-STABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluví napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
PC nedegradovaný	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
PC degradovaný	2487.7	60.1	770.0	45.5	92.7
PA6 nedegradovaný	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
PA6 degradovaný	3086.9	72.8	3214.5	63.8	8.3
ABS nedegradovaný	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
ABS degradovaný	1904.1	46.0	2187.4	31.5	5.8

Tabulka 27 Ohybové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře

OHYB SOLNÁ KOMORA-STABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluví napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
PC nedegradovaný	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
PC degradovaný	161.5	92.3	2353.9	75.8	10.8
PA6 nedegradovaný	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
PA6 degradovaný	203.3	116.1	3595.8	96.4	10.3
ABS nedegradovaný	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
ABS degradovaný	128.4	73.3	2397.4	70.9	7.3

Tabulka 28 Ohybové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v solné komoře

OHYB SOLNÁ KOMORA-NESTABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluví napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
PC nedegradovaný	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
PC degradovaný	168.1	96.0	2387.5	77.6	10.4
PA6 nedegradovaný	57.3	32.7	764.6	23.4	13.6
PA6 degradovaný	46.4	26.5	530.8	16.8	15.0
ABS nedegradovaný	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
ABS degradovaný	77.6	44.3	1556.1	43.6	6.9

Při expozici vzorků koroznímu prostředí solné komory docházelo k významnějším změnám pouze u PA6. PA6 projevil pokles tahových i ohybových veličin.

2.5.8 Kondenzační komora

Podobně, jako u solné komory, tak i do kondenzační komory se vzorky vložily se zpožděním. Celková doba expozice prostředí kondenzační komory je 8 měsíců. Taktéž z důvodu nedostatku vzorků byly mechanické vlastnosti změřeny pouze po 8 měsících. Pro kondenzační komoru je typická zvýšená vlhkost a zvýšená teplota.

Tabulka 29 Tahové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře

TAH KONDENZAČNÍ KOMORA-NESTABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluví napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
PC nedegradovaný	2410.1	58.2	1250.0	45.0	56.5
PC degradovaný	2404.1	58.1	1248.4	44.4	59.9
PA6 nedegradovaný	2975.8	71.9	87.2	45.8	337.0
PA6 degradovaný	1947.8	47.0	101.3	31.9	339.0
ABS nedegradovaný	1136.1	27.4	-	24.5	25.9
ABS degradovaný	1027.1	24.8	-	21.7	44.6

Tabulka 30 Tahové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře

TAH KONDENZAČNÍ KOMORA-STABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluví napětí [MPa]	% prodloužení při přetržení
PC nedegradovaný	2536.6	61.2	836.3	46.3	95.4
PC degradovaný	2352.0	56.8	308.0	42.7	85.0
PA6 nedegradovaný	5157.7	126.0	5409.9	90.8	5.4
PA6 degradovaný	3288.9	78.6	3025.4	63.0	8.4
ABS nedegradovaný	1883.4	45.7	1990.6	38.4	15.3
ABS degradovaný	1866.0	45.1	2185.0	31.9	5.5

Tabulka 31 Ohybové vlastnosti nestabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře

OHYB KONDENZAČNÍ KOMORA-NESTABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluví napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
PC nedegradovaný	158.9	95.3	2338.0	73.0	11.2
PC degradovaný	163.1	93.1	2315.5	76.2	10.7
PA6 nedegradovaný	57.3	32.7	764.6	23.4	13.6
PA6 degradovaný	45.9	26.2	521.3	16.6	14.6
ABS nedegradovaný	76.3	43.6	1481.6	43.1	6.5
ABS degradovaný	77.1	44.0	1550.8	43.1	7.1

Tabulka 32 Ohybové vlastnosti stabilizovaných termoplastů po expozici v kondenzační komoře

OHYB KONDENZAČNÍ KOMORA-STABILIZOVANÉ VZORKY					
Materiál	Síla max [N]	Napětí při max [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluví napětí [MPa]	Průhyb při max [mm]
PC nedegradovaný	157.6	89.98	2304.6	72.4	11.1
PC degradovaný	162.5	92.8	2356.4	76.6	10.5
PA6 nedegradovaný	321.2	192.7	5456.8	153.6	11.4
PA6 degradovaný	201.7	114.0	3390.7	93.1	10.4
ABS nedegradovaný	128.4	76.2	2482.3	74.2	7.8
ABS degradovaný	133.6	76.3	2446.7	73.7	7.9

Výrazné změny mechanických vlastností byly pozorovány pouze v případě PA6 bez ohledu na stabilizaci. Pokles mechanických vlastností je velmi markantní vůči nedegradovanému materiálu.

3 DISKUSE

Z hlediska změn hmotnosti po 360 dnech expozice korozním prostředím neprojevuje stabilizovaný ABS výrazné změny v korozním prostředí kyseliny octové, kyseliny sírové či hydroxidu sodném. Přírůstky hmotností jsou v těchto korozních prostředích v rozmezí 0,5-1 %. ABS neobsahuje hydrolyzovatelné skupiny v základním řetězci a je převážně nepolární, tudíž není příliš očekávaná chemická interakce s těmito polárními chemikáliemi. ABS však projevuje v ethanolu nasákavost více než 2 %, což může indikovat sníženou chemickou odolnost v tomto prostředí.

Navlhavost materiálu má pochopitelně za následek snížení tvrdosti materiálu, vlhkost v polymeru totiž působí jako změkčovadlo. I přes 1 % navýšení hmotnosti tělísek stabilizovaného ABS, tvrdost materiálu klesá v rozmezí 5-10 % dle typu prostředí. V ethanolu je pokles tvrdosti 20 %, což poukazuje na zákonitost snížení tvrdosti 10x s každým procentem přírůstkem hmotnosti vlivem navlhavosti.

Změny mechanických vlastností u stabilizovaného ABS po expozici koroznímu prostředí vykazují pozoruhodné odchylky. Tahové vlastnosti stabilizovaného ABS vykazují v korozních prostředích, včetně kondenzační a solné komory nárůst modulu (MPa). Meze pevnosti (N) taktéž nepatrně vzrostly ve většině korozních prostředí, výjimku zde tvoří hydroxid sodný, kde byl zaznamenán nepatrný úbytek a ethanol, kde je zaznamenáno snížení meze pevnosti o více než 13 %. Tahové zkoušky naopak poukazují na snížení modulu v ohybu ve všech korozních prostředích. Snížení modulu v ohybu v korozních prostředích se pohybuje do 5 %. Výjimkou je opět korozní prostředí ethanolu, kde pokles modulu činí 18 %.

Měření teploty skelného přechodu termo-mechanickou analýzou ukázalo snížení této teploty v průměru o 20 °C pro většinu korozních prostředí. V korozním prostředí ethanolu poklesla teplota skelného přechodu o téměř 34 °C. Tato skutečnost může být ovlivněna již dříve zmíněnou nasákavostí polymeru. Při měření DMA dochází ke stlačování vzorku konstantní silou a jsou zaznamenávány změny rozměrů v závislosti na teplotě. Dvojnásobná nasákavost se tedy pravděpodobně projevila jako téměř dvojnásobné snížení teploty skelného přechodu. Nejedná se tak o změny ve struktuře polymeru. Dynamicko-mechanická analýza nezaznamenala výrazné změny teploty skelného přechodu. V hydroxidu sodném teplota skelného přechodu dokonce

vzrostla o 1 °C. Téměř o 10 °C byla pak snížena teplota skelného přechodu v korozním prostředí kyseliny sírové.

Nestabilizovaný ABS vykazuje po 360 dne nasákavost menší, než 0,5 % ve všech korozních prostředích vyjma ethanolu. V korozním prostředí ethanolu nasákavost nestabilizovaného ABS činí téměř 2 %. Tato skutečnost poukazuje na 2-4x nižší nasákavost nestabilizovaného ABS oproti ABS stabilizovanému. Tvrdost nestabilizovaného ABS v kyseliny sírové vzrůstá po 60 dnech až po konec měření. V ostatních prostředích je pozorováno snížení tvrdosti až 1,6 %, v ethanolu tato hodnota klesá o více než 14 %. V tomto ohledu jsou mezi stabilizovaným a nestabilizovaným ABS jisté analogie.

Tahové vlastnosti nestabilizovaného ABS vykazují pozoruhodná čísla. Jediná reálná změna u měřených veličin, pokud se nezahrne korozní prostředí ethanolu, je změna prodloužení vzorku, než dojde k přetržení. Tato hodnota se zvýšila 2-3x v závislosti na prostředí, nejmenší změna proběhla v solné komoře, nejvýraznější v kyselině sírové. Znovu dochází k výrazným změnám pouze v ethanolu, kdy pokles meze pevnosti (N) dosahuje více než 16 %. V porovnání se stabilizovaným polymerem je tato hodnota o 3 % vyšší. Modul v ohybu u nestabilizovaného ABS vzrůstá ve všech korozních prostředích, pouze v ethanolu je pokles modulu o 11,5 %.

Teplota skelného přechodu nestabilizovaného ABS měřena metodou DMA nezaznamenala výraznou změnu oproti nedegradovanému vzorku. Pouze u kyseliny octové dochází ke snížení o 2 °C, v ethanolu pak o 5 °C. U měření TMA jsou snížení teploty o 20-25 °C pro všechna korozní prostředí, vyjma kyseliny octové, kde je snížení teploty skelného přechodu lehce přes 1 °C.

Z těchto výsledků lze usoudit, že vliv stabilizátorů na chemickou odolnost je značný pro polymer ABS. Pro stabilizovaný polymer jsou hodnoty nasákavosti vyšší. Lze si to vysvětlit možnou hydrofilitou stabilizátorů, nebo možným vyluhováním stabilizátorů a následným zastoupením vlhkosti v polymeru. Pro stabilizovaný polymer jsou změny tvrdosti výraznější než pro nestabilizovaný. Tahové vlastnosti stabilizovaného polymeru nepatrně vzrostly, u nestabilizovaného jsou téměř beze změny.

Nasákavost po 360 dnech stabilizovaného PC v kyselině octové a sírové je menší než 0,3 %. V ethanolu je nasákavost 1 % a v prostředí hydroxidu došlo k úbytku hmotnosti více než 5 %. Polykarbonát je materiál náchylný k alkalické hydrolyze, tudíž úbytek hmotnosti má za následek

odštěpení částí řetězce, pravděpodobně nízkomolekulárních makromolekul a oligomolekul. Tvrdost stabilizovaného PC vzrůstá v kyselině sírové a kyselině octové. Nárůst tvrdosti v kyselině sírové je téměř 6 %, tvrdost v kyselině octové vzrostla o 11,5 %. Tvrdost stabilizovaného PC v prostředí ethanolu a hydroxidu sodného klesla shodně o 11,2 %.

Tahové zkoušky stabilizovaného PC ukazují nárůst meze pevnosti (N) v kyselině sírové, modul (MPa) naopak klesá. Mez pevnosti (N) klesá v ostatních korozních prostředích a pokles dosahuje až 7 %. Nejvýraznější snížení meze pevnosti bylo zaznamenáno v prostředí ethanolu, více než 13 %. Modul klesá také v prostředí solné a kondenzační komory, naopak v kyselině octové, hydroxidu sodném a ethanolu je pozorován nárůst modulu. Ohybové vlastnosti stabilizovaného PC ukázaly zvýšení modulu v ohybu (MPa) ve všech korozních prostředích, vyjma kondenzační komory, kde byl pozorován minimální propad. Nárůst modulu v ohybu odpovídá 1-3 %, výjimkou je kyselina sírové, ve které vykazuje stabilizovaný PC nárůst modulu v ohybu o téměř 8 %.

Změny teploty skelného přechodu stabilizovaného PC se pomocí metody TMA liší pouze nepatrně. Dochází ke snížení v rozmezí až 2 °C, v kyselině octové došlo ke snížení o 4 °C. Velmi podobné výsledky byly stanoveny metodou DMA, kde pokles teploty skleného přechodu odpovídá taktéž 2 °C, v ethanolu téměř 6 °C.

Nestabilizovaný PC projevuje nízkou nasákavost po 360 dnech v kyselině sírové a kyselině octové, kde přírůstek hmotnosti nedosahuje ani 0,3 %, hmotnostní přírůstek v ethanolu činí 0,8 %. Tvrdost narůstá v korozním prostředí kyseliny octové o 19 %, v kyselině sírové o téměř 12 % a v ethanolu o 7 %. Úbytek hmotnosti v hydroxidu sodném činí 11 %, úbytek tvrdosti byl v korozním prostředí hydroxidu sodného o 6 %.

Tahové zkoušky po 330 dnech expozice koroznímu prostředí u nestabilizovaného PC ukazují minimální změnu meze pevnosti (N) u kyseliny sírové. V ethanolu došlo k poklesu o 5 %, výrazné snížení v hydroxidu sodném o více než 22 % a v kyselině octové byl zaznamenán pokles o 42 %. S extrémním poklesem meze pevnosti (N) u vzorku z kyseliny octové je spojen nárůst modulu (MPa) o více, než 37 %. Moduly z ostatních prostředí nevykazují vysokoprocentní změny, pouze v kyselině sírové je pokles modulu o 45 %. Zároveň však stoupl prodloužení při přetržení, což indikuje změkčující účinek kyseliny sírové na nestabilizovaný polykarbonát. Takřka beze změny modulu a meze pevnosti jsou vzorky ze solné a kondenzační komory. Při ohybových zkouškách nestabilizovaného PC nedochází ke změnám v kyselině sírové, podobně je tomu

v prostředí ethanolu. K výrazným změnám dochází v korozním prostředí kyseliny octové a hydroxidu sodného, kde klesá napětí (MPa) o 15 %. V kondenzační komoře nedochází prakticky k žádným změnám, v solné komoře došlo k nepatrnému nárůstu napětí (MPa).

Teplota skelného přechodu u nestabilizovaného PC vykazuje snížení v korozních prostředích průměrně o 2 °C. Výjimku tvoří při měření metodou TMA, kde v korozním prostředí hydroxidu sodného a kyseliny octové dochází ke snížení teploty skelného přechodu o 3 °C. Metodou DMA byla výraznější změna pouze v prostředí ethanolu, kde pokles teploty skelného přechodu činí 7 °C.

Nasákavost stabilizovaného PC je vůči nestabilizovanému PC dosti podobná. Pouze úbytek hmotnosti nestabilizovaného PC je v hydroxidu sodném dvojnásobná než u stabilizovaného PC. V porovnání se stabilizovaným polykarbonátem jsou nárůsty tvrdostí u nestabilizovaného PC znatelnější a v prostředí ethanolu nedošlo k úbytku, ale nárůstu tvrdosti. Mechanické vlastnosti prokázaly u nestabilizovaného PC výrazné zkrěhnutí vzorků v kyselině octové a hydroxidu sodném, naopak ohybové a tahové zkoušky stabilizovaného PC klesly minimálně. Lze usoudit, že stabilizátory v polykarbonátu zlepšují jeho chemickou odolnost.

Stabilizovaný PA6 je snadno navlhavý materiál a projevuje se to ve všech prostředích. Přírůstky hmotností jsou po 360 dnech v korozních prostředích kyseliny octové, hydroxidu sodném a ethanolu až 5,5 %. PA6 silně hydrolyzuje v prostředí kyseliny sírové, kdy nasákavost byla po 270 dnech téměř 30 %. Další měření hmotnosti v kyselině sírové nebylo možné kvůli destrukci vzorků při manipulaci. Tvrdost stabilizovaného PA6 v kyselině sírové klesla po 60 dnech o 60 %. Pokles tvrdosti v ostatních korozních prostředích představoval po 360 dnech 43-49 %.

Tahové zkoušky u stabilizovaného PA6 nebylo možné provést v kyselině sírové. Pokles meze pevnosti (N) v kyselině octové, hydroxidu a ethanolu jsou v rozmezí 40-45 %. Modul (MPa) poklesl v ethanolu o více než 56 %, v ostatních prostředích bylo snížení modulu do 45 %. Ohybové zkoušky jsou velmi shodné s tahovými, pokles modulu v ohybu však ve všech korozních prostředích přesáhl 50 %, výjimkou jsou solná a kondenzační komora, kde snížení modulu činí 43 %.

Teplota tání stabilizovaného PA6 se výrazně nemění vlivem korozního prostředí. Dochází k mírnému nárůstu, který je nejvýznamnější v prostředí ethanolu, a to 4 °C. Teploty skelného

přechodu jsou naopak velmi rozdílné. Nejvíce se nedegradovanému PA6 blíží vzorky z prostředí hydroxidu sodného s poklesem 3 °C. Dále vzorky ze solné a kondenzační komory, u kterých poklesla teplota skelné přechodu o 30 °C a u vzorků z kyseliny octové a ethanolu poklesla teplota skelného přechodu o více než 45 °C.

Nestabilizovaný PA6 vykazuje taktěž vysokou nasákavost. Přírůstek hmotnosti po 330 dnech v hydroxidu sodném činí 5 %, v kyselině octové 10 % a v ethanolu je to 12 %. Nasákavost v kyselině sírové dosáhla maxima 18 % po 120 dnech, dále nebylo možní měření provádět. Tvrdost materiálů poklesla o více než 50 % v korozních prostředích ethanolu a kyseliny octové. V hydroxidu sodném byla tvrdost snížena o 49 %.

Tahové a ohybové zkoušky nestabilizovaného PA6 nebylo možné provést v kyselině sírové. Ohybové zkoušky PA6 z hydroxidu sodného nevykazují výrazné odchylky modulu (MPa), mez pevnosti (N) však poklesla o 10 %. Mez pevnosti (N) poklesla o více než 50 % v kyselině octové a ethanolu, v solné komoře je pokles meze pevnosti (N) 49 %. V kondenzační komoře poklesla mez pevnosti (N) o 45 % a modul (MPa) poklesl o 33 %. Modul (MPa) v kyselině octové vzrostl o 35 %, v ethanolu modul poklesl nepatrně.

Teplota skelného přechodu nestabilizovaného PA6 měřena metodou TMA neukázala vysokou odchylku vůči nedegradovanému. Hodnoty se velmi podobají stabilizovanému PA6. Výjimku netvoří ani měření DMA, kde se hodnoty taktěž téměř shodují. Pouze vzorky v kyselině octové se blíží nedegradovanému PA6.

Porovnání nasákavosti PA6 stabilizovaného a nestabilizovaného je téměř shodné. Vliv skleněných aditiv má vliv pouze v kyselině sírové, kdy vzorek vykazuje vyšší soudržnost. Za zmínku stojí odolnost nestabilizovaného PA6 vůči hydroxidu sodnému, kde nejsou vykazovány změny v ohybových vlastnostech. Je pravděpodobné, že v tomto případě přítomných skleněných částic v polymeru zhoršuje odolnost vůči hydroxidu.

Pro další výzkum chemické odolnosti by bylo skvělé porovnat změny molekulových hmotností. Dále by bylo vhodné zvolit méně agresivní prostředí a provést analýzu výluhů.

4 ZÁVĚR

V této diplomové práci byla vypracována literární rešerše na téma chemické degradace polymerů. Popisuje nejvýznamnější vlivy a mechanismy, které se při chemické degradaci polymerů uplatňují. Obsahuje popis důležitých metod stanovení vlastností polymerů, jako je tvrdost, mechanické vlastnosti a termické analýzy.

V praktické části byla zkoumána odolnost vybraných polymerů v korozních prostředích. Zvolená korozní prostředí byly hydroxid sodný, kyselina octová, kyselina sírové, ethanol, solní a kondenzační komora. Vybrané polymery byl polykarbonát, polyamid 6 a akrylonitrilbutadienstyren. Jednalo se o běžně stabilizované termoplasty a termoplasty bez jakékoliv stabilizace. Po dobu 360 dnů byly vyhodnocovány chemické a fyzikální změny jednotlivých materiálů pomocí průběžného měření tvrdosti a hmotnosti. Po 6 a 12 měsících byly provedeny mechanické zkoušky v tahu a ohybu. Po 12 měsících byly provedeny zkoušky termomechanických vlastností.

Výsledky této práce prokázaly, že i přes nízké koncentrace stabilizátorů v polymeru ovlivňují chemickou odolnost. V některých případech se jednalo o pozitivní vliv, v některých případech však přidané látky chemickou odolnost zhoršily. Stabilizovaný ABS projevuje 2-4x vyšší nasákavost, než nestabilizovaný ABS. Výraznější změny mechanických vlastností nebo tvrdosti se neprojeví. Kde se však vliv aditiv na chemickou odolnosti projevil významně je polykarbonát. Nestabilizovaný polykarbonát v korozním prostředí hydroxidu sodného projevily dvojnásobně vyšší úbytek hmotnosti vlivem hydrolyzy než stabilizovaný. Tahové zkoušky nestabilizovaného PC ukázaly oproti stabilizovanému výrazné zkrěhnutí v kyselině octové a hydroxidu sodném. Toto je významný projev vlivu stabilizátorů na zlepšení chemické odolnosti polykarbonátu. Vliv skleněných částic v polyamidu mělo za následek snížení odolnosti v hydroxidu sodném. Zatímco stabilizovaný polyamid projevily snížení meze pevnosti v tahu i ohybu o 40-50 %, polyamid bez aditiv projevily snížení meze pevnosti v tahu i ohybu o 10 %. Lze tedy usoudit, že vhodná volba stabilizátorů má významný vliv na zlepšení chemické odolnosti polymerů.

5 ZDROJE

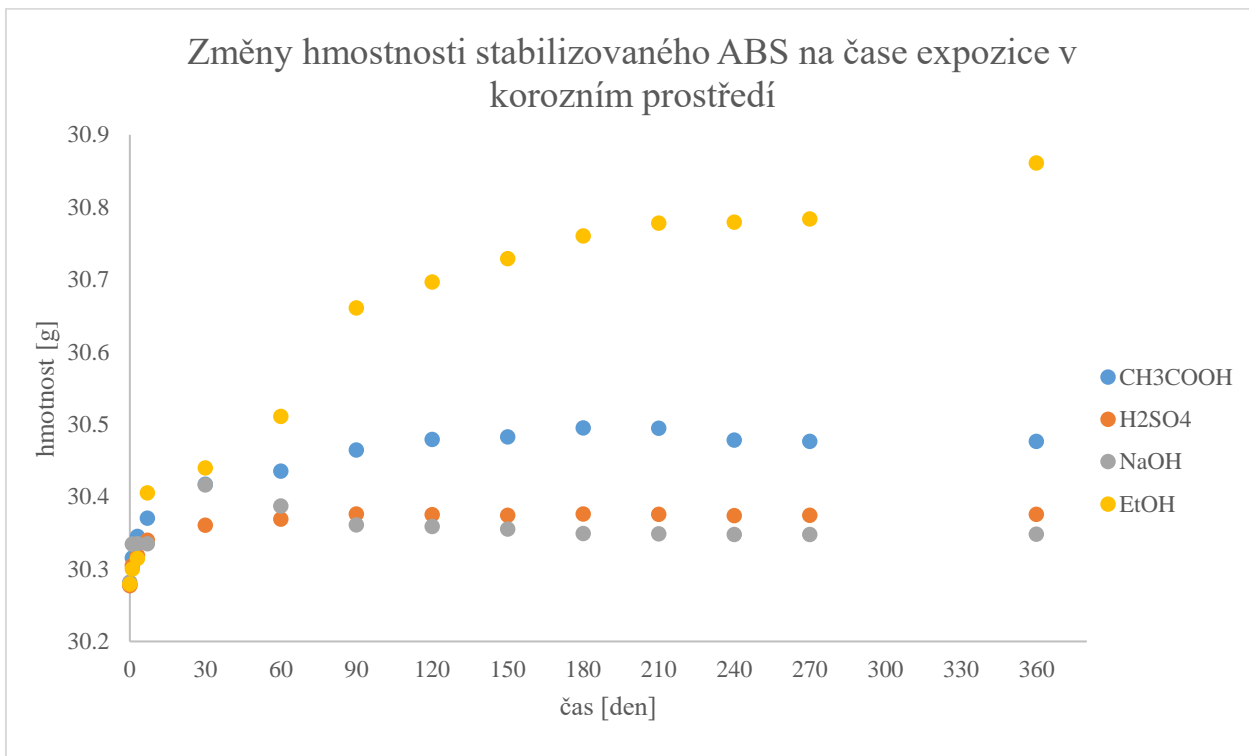
- (1) DOLEŽEL, Břetislav. *Koroze plastických hmot a pryže*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960.
- (2) DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. Vydání první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. Makromolekulární látky. ISBN 04-631-81.
- (3) BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. Verze knihy: 15. Online: [Code Creator], 2015 [cit. 2020-03-30]. ISBN 978-80-88058-66-3. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- (4) JESENSKÁ, Soňa. *Fotooxidující a fotodesinfikující polymerní nanotkaniny: Vliv kyslíkové permeability*. Praha, 2010.. Diplomová práce. Univerzita Karlova.
- (5) YOUSIF, Emad a Raghad HADDAD. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* [online]. 2013, 2(1) [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.1186/2193-1801-2-398. ISSN 2193-1801. Dostupné z: <https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-2-398>
- (6) *PROPERTIES OF POLYMERS: THEIR CORRELATION WITH CHEMICAL STRUCTURE; THEIR NUMERICAL ESTIMATION AND PREDICTION FROM ADDITIVE GROUP CONTRIBUTIONS*. Fourth, completely revised edition. Amsterdam: Elsevier, 2009. ISBN 978-0-08-054819-7.
- (7) RAUWENDAAL, Chris. *Polymer extrusion*. 5th edition. Cincinnati: Hanser Publication, 2014. ISBN 978-1-56990-516-6.
- (8) NICHOLSON, John W. *The chemistry of polymers*. 5th edition. London, UK: Royal Society of Chemistry, 2017. ISBN 978-1782628323.
- (9) *Corrosion of polymers* [online]. [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: <https://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/corrosionPolymer.htm>
- (10) MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- (11) BRANDRUP, J., E. H. IMMERGUT a Eric A. GRULKE. *Polymer handbook*. 4th ed. New York: Wiley, 1999. ISBN 0-471-16628-6.
- (12) DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- (13) NICHOLSON, John W. *The chemistry of polymers*. 3rd ed. Cambridge, UK: RSC Pub., 2006. ISBN 0-85404-684-4.

- (14) KEHR, Alan. The Corrosion of Polymeric Materials. *Corrosionpedia* [online]. [cit. 2020-03-31]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/the-corrosion-of-polymeric-materials/2/1548>
- (15) PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- (16) WOISHNIS, William Andrew. a Sina. EBNESAJJAD. *Chemical resistance of thermoplastics*. Norwich, N.Y.: William Andrew, 2012. PDL handbook series. ISBN 978-145-5731-107.
- (17) KVASNIČKA, Pavel. *Chemická koroze polymerů*. Pardubice, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Miroslav Večeřa, CSc.
- (18) SCHWEITZER, Philip A. *Corrosion engineering handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-084-9382-451.
- (19) ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000. ISBN 0-07-076516-2.
- (20) ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vydání první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.
- (21) CELINA, Mathias C., Jeffrey S. WIGGINS a N. C. BILLINGHAM. *Polymer degradation and performance*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2009. ACS symposium series, 1004. ISBN 978-0-8412-6978-1.
- (22) ALTENBURG, Kurt. *Fyzika polymerů*. Vydání první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966. ISBN 1.
- (23) SCHNABEL, Wolfram. *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*. Berlin: Akademie Verlag, 1981. ISBN 3-446-13264-3.
- (24) WADSÖ, Lars a Ola J. KARLSSON. Alkaline hydrolysis of polymers with ester groups studied by isothermal calorimetry. In: *Polymer Degradation and Stability*. 98. Lund, Sweden: Elsevier, 2013, s. 73-78. ISSN 0141-3910.
- (25) FAIRGRIEVE, Stuart. *Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters*. First editon. United Kingdom: ISmithers, 2009. ISBN 978-1-84735-457-0.
- (26) BAMFORD, C.H. a C.H. TIPPER. *Comprehensive Chemical Kinetics: Ester Formation and Hydrolysis and Related Reactions*. Vol. 10. United Kingdom: Elsevier, 1972. ISBN 0-444-40957-2.

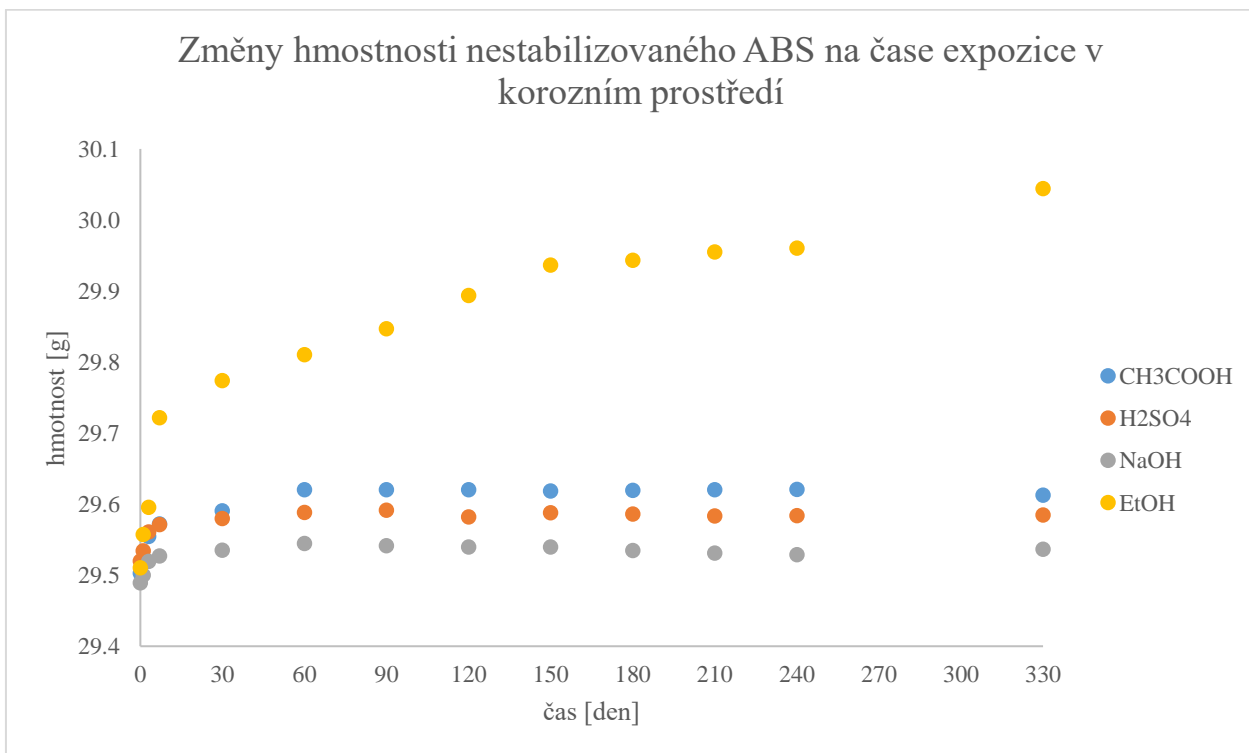
- (27) KUTZ, Myer. *Handbook of environmental degradation of materials*. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2005. ISBN 0-8155-1500-6.
- (28) PETHRICK, R. A. *Polymer science and technology for scientists and engineers*. Hoboken, NJ: Distributed by John Wiley and Sons, Inc., 2010. ISBN 978-0470600177.
- (29) SPEIGHT, James G. *Handbook of industrial hydrocarbon processes*. 1. Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2011. ISBN 978-0-7506-8632-7.
- (30) STUART, Barbara. *Polymer analysis*. New York: J. Wiley, 2002. ISBN 0471899267.
- (31) SEYMOUR, Raymond B. *Plastics vs. corrosives*. New York: Wiley, 1982. ISBN 04-710-8182-5.
- (32) GABBOTT, Paul. *Principles and applications of thermal analysis*. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2008. ISBN 978-1-4051-3171-1.
- (33) MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2009. ISBN 978-0-471-76917-0.
- (34) AKAY, Mustafa. *Introduction to Polymer Science and Technology*. Ventus Publishing ApS., 2012. ISBN 978-87-403-0087-1.
- (35) BROWN, Michael E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. ISBN 9781402002113.
- (36) MENARD, Kevin P. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1999. ISBN 0-8493-8688-8.
- (37) *Úvod do viskoelasticity: Dynamická mechanická analýza* [online]. [cit. 2020-06-19]. Dostupné z: <https://www.viskoelasticita.cz/inpage/dma/>
- (38) MUŽÍK, Martin. *Dynamická mechanická analýza polymerních materiálů*. Plzeň, 2015. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- (39) GOTRO, Jeffrey. Thermoset Characterization Part 15: Experimental Aspects of Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In: *Polymer Innovation Blog* [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-15-experimental-aspects-dynamic-mechanical-analysis-dma/>
- (40) *The Tribology Handbook*. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann: Elsevier Ltd., 1996. ISBN 978-0-7506-1198-5.
- (41) ROESLER, Joachim, Harald HARDERS a Martin BAEKER. *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*. 1st Edition. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-73448-2.

- (42) BROWN, Roger, ed. *Handbook of Polymer Testing Short-Term Mechanical Tests*. First edition. Shrewsbury, United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2002. ISBN 9781859573242.
- (43) NIELSEN, Lawrence E. a Robert F. LANDEL. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2nd ed., revised and expanded. Boca Raton: CRC Press, 1994. ISBN 0-8247-8964-4.
- (44) DAVIS, Joseph R., ed. *Tensile Testing*. Second Edition. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004. ISBN 9780871708069.
- (45) Zkoušky plastů dle ISO 527-2. In: *Testsysteme.cz* [online]. [cit. 2020-06-19]. Dostupné z: <https://www.testsysteme.cz/iso-527-2-stanoveni-tahovych-vlastnosti-tvarenych-plastu>

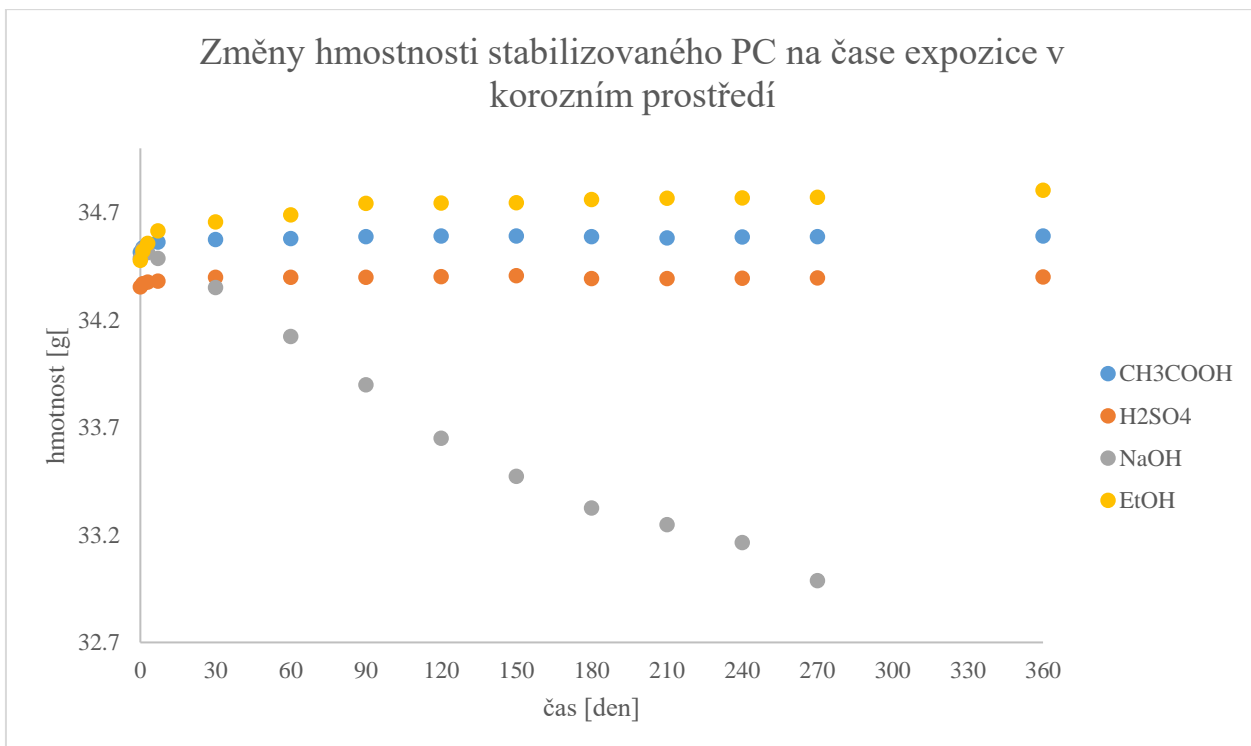
6 PŘÍLOHY



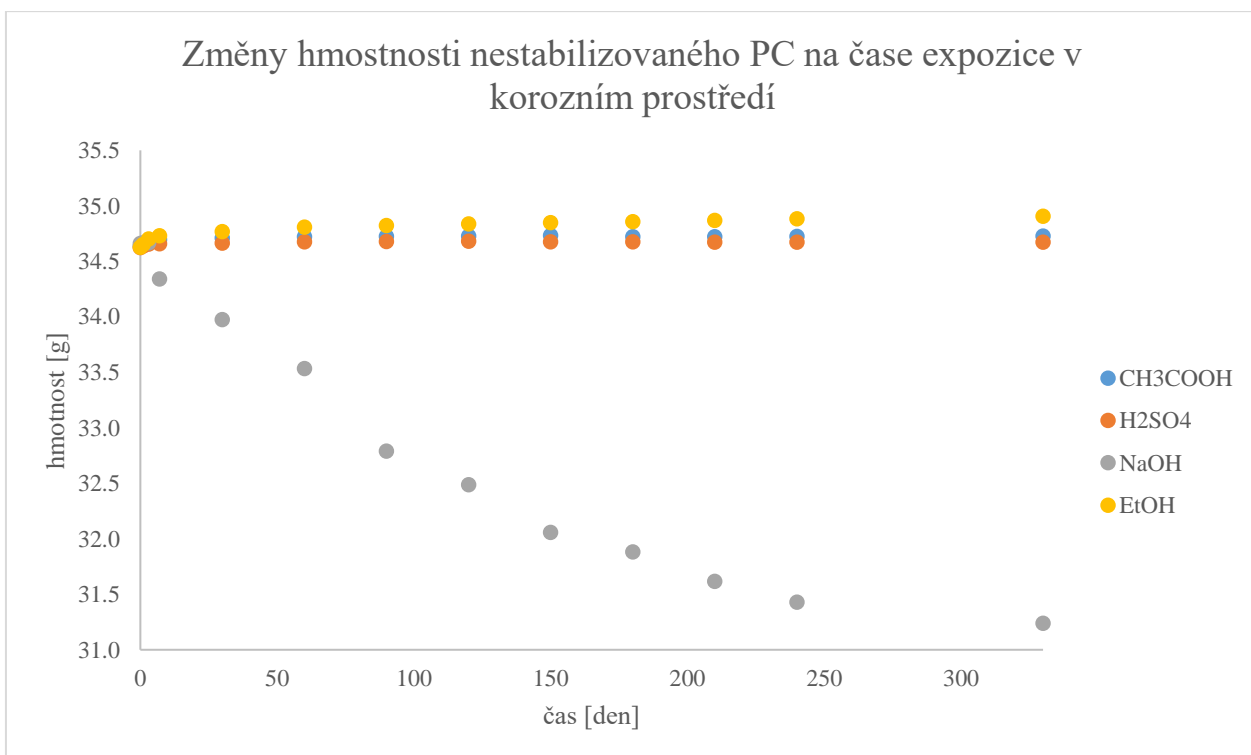
Obrázek 10 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí



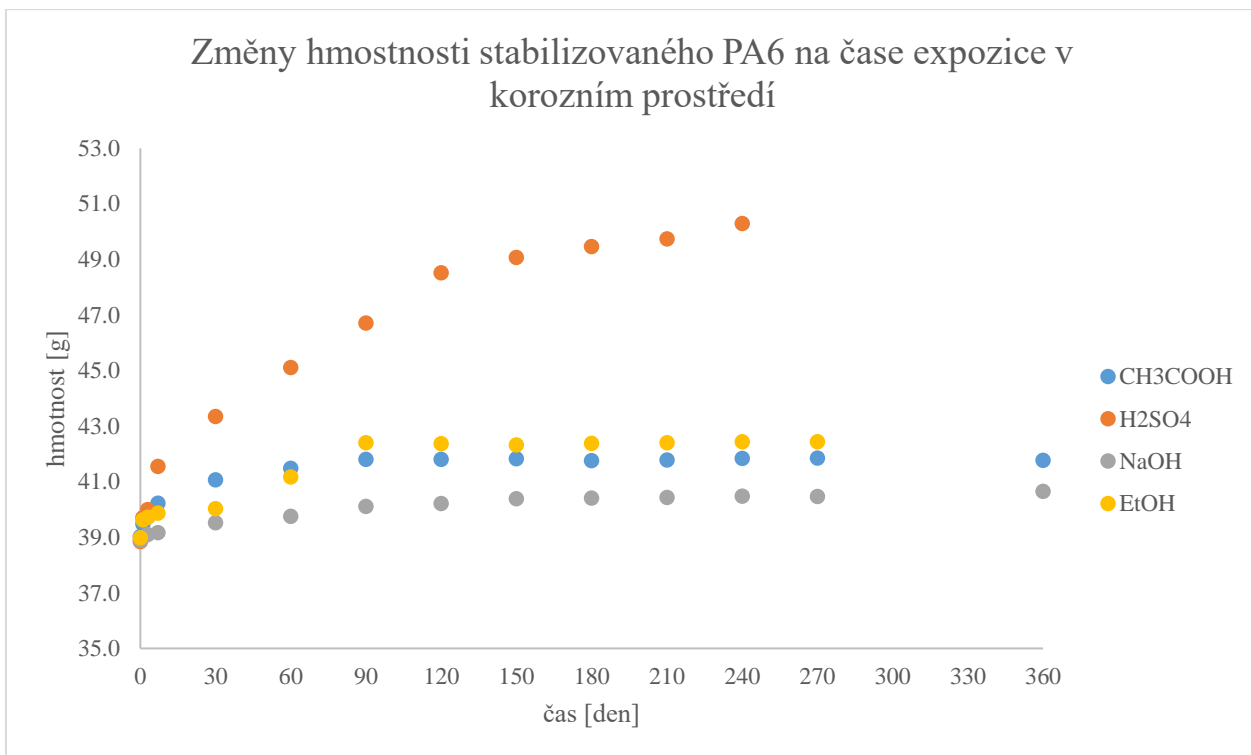
Obrázek 11 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí



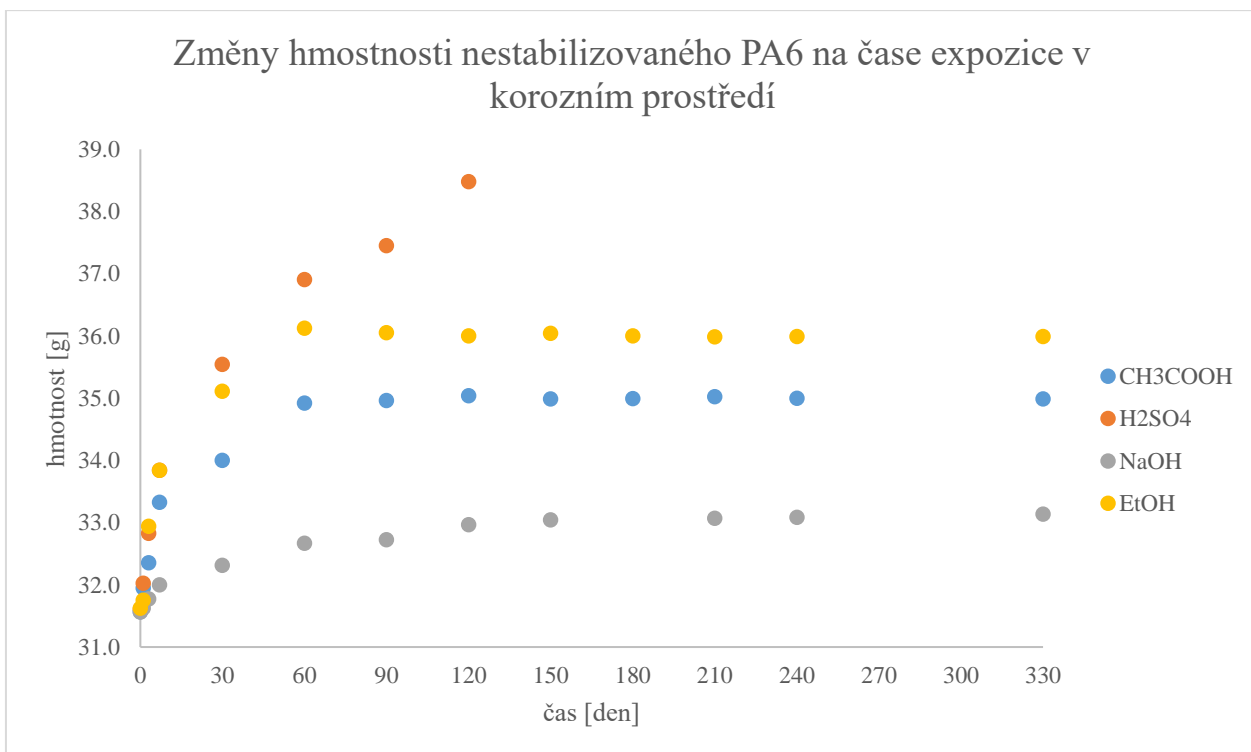
Obrázek 12 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí



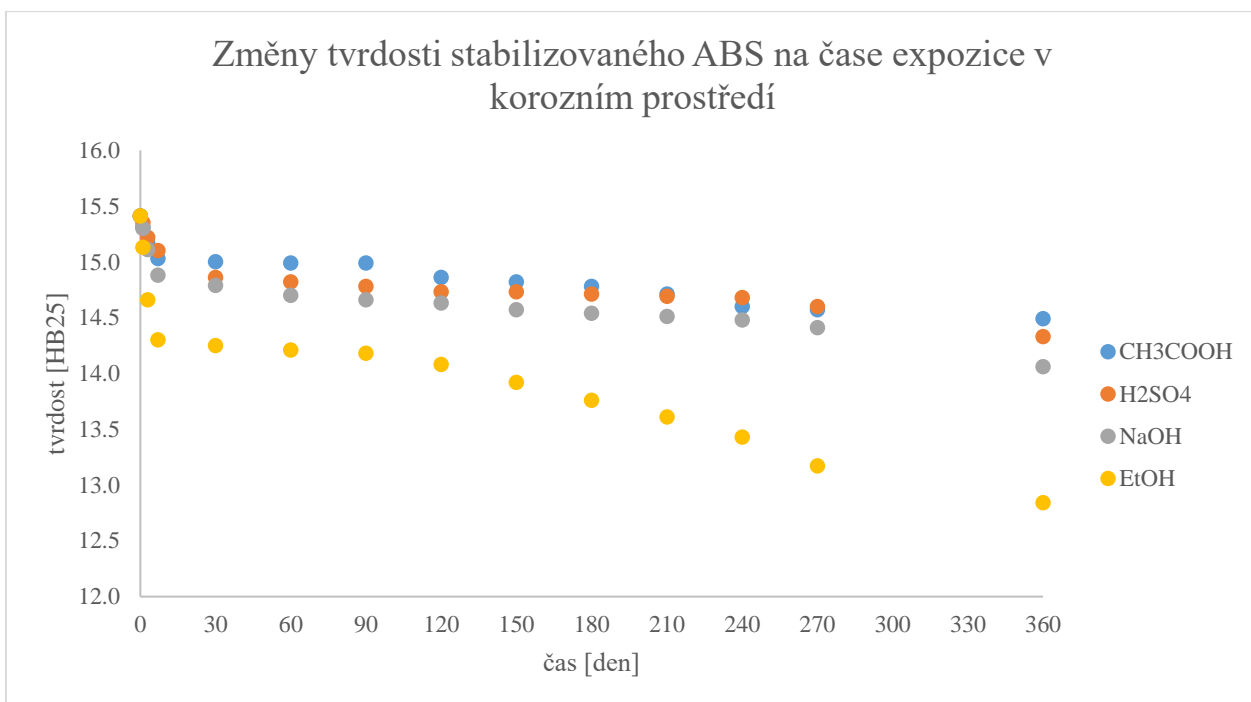
Obrázek 13 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí



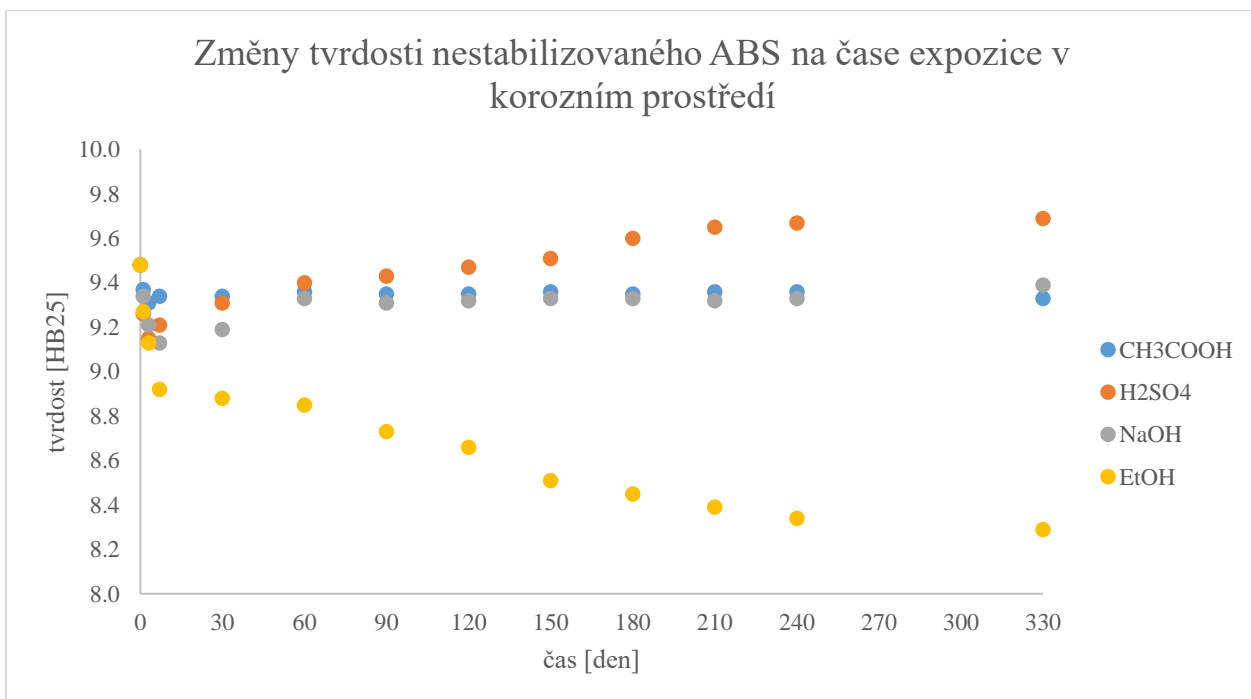
Obrázek 14 Grafické znázornění změny hmotnosti stabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí



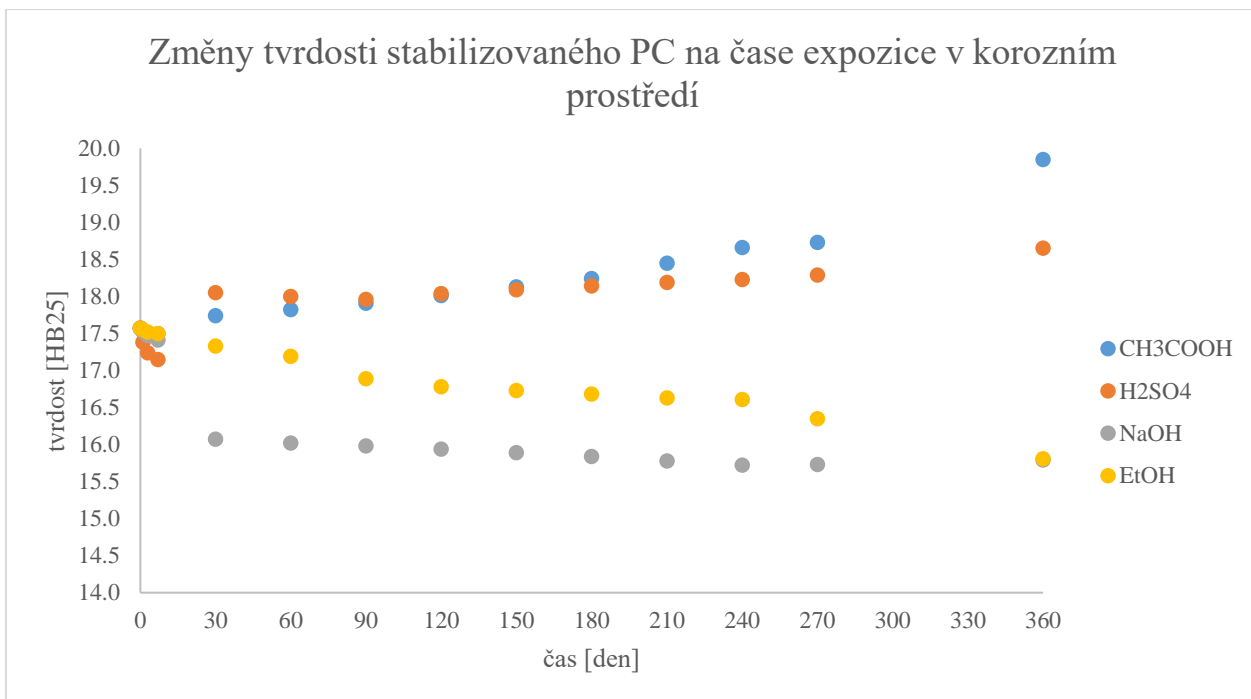
Obrázek 15 Grafické znázornění změny hmotnosti nestabilizovaného PA6 na čase expozice koroznímu prostředí



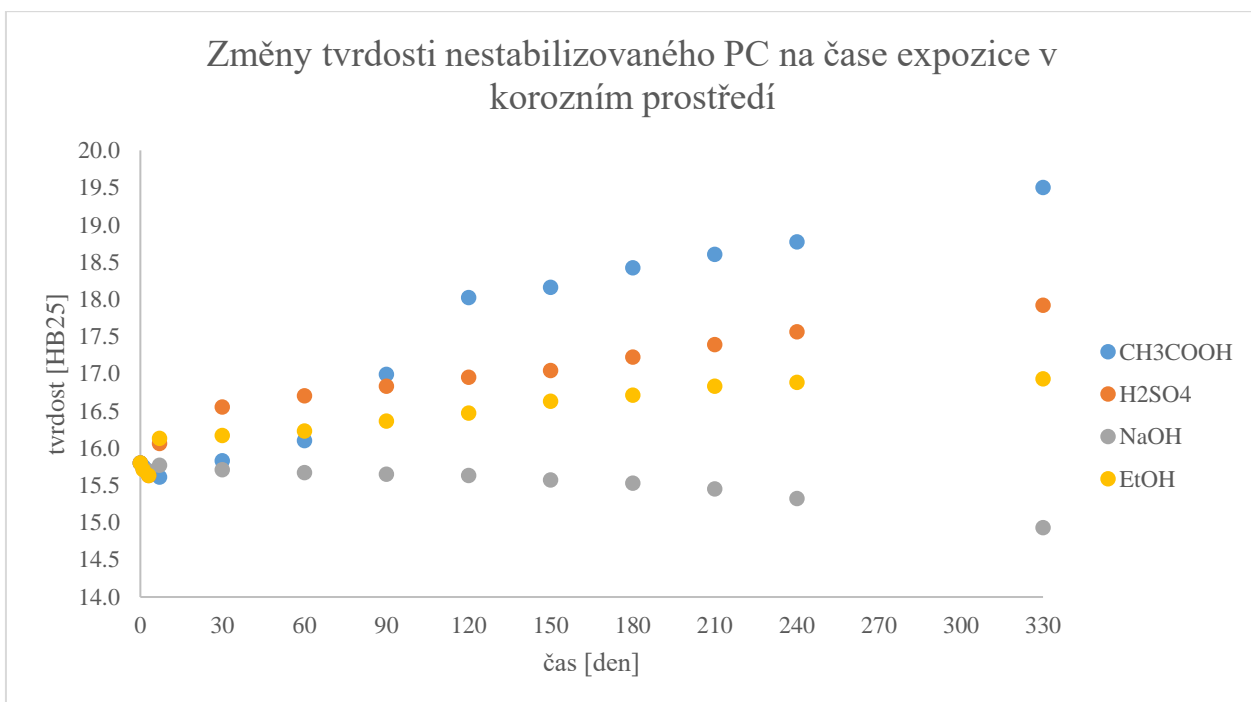
Obrázek 16 Grafické znázornění změny tvrdosti stabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí



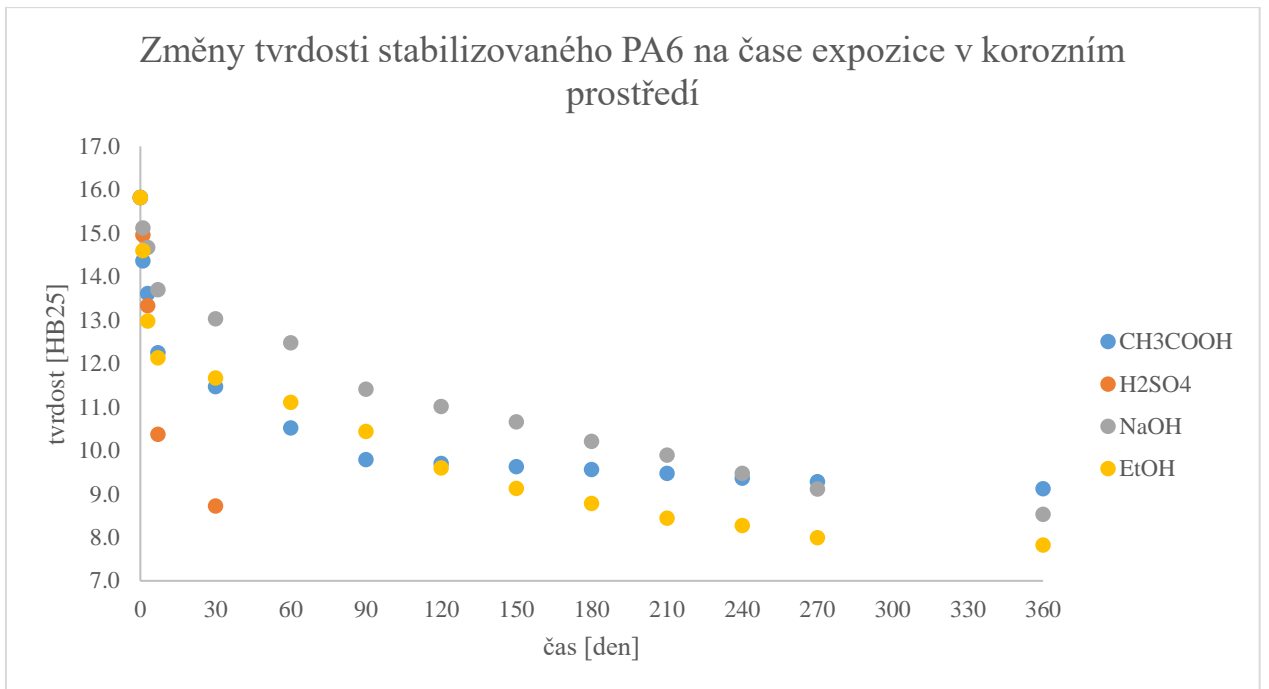
Obrázek 17 Grafické znázornění změny tvrdosti nestabilizovaného ABS na čase expozice koroznímu prostředí

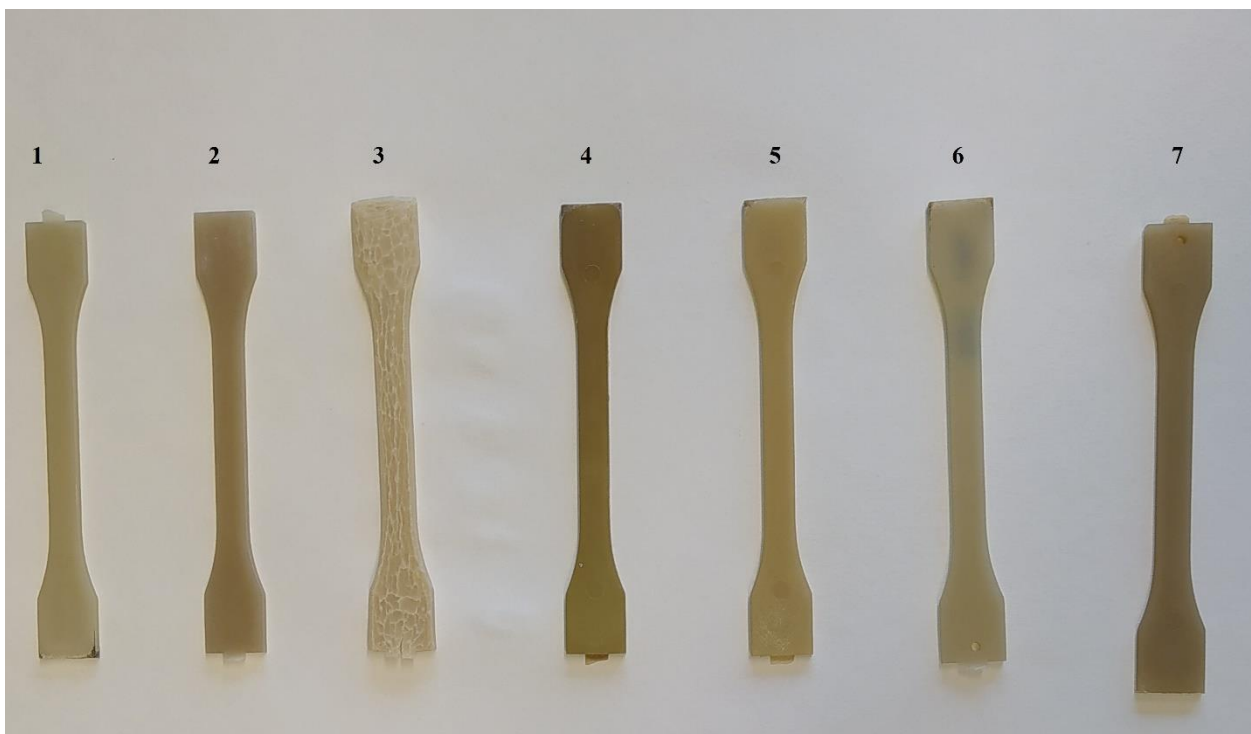


Obrázek 18 Grafické znázornění změny tvrdosti stabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí

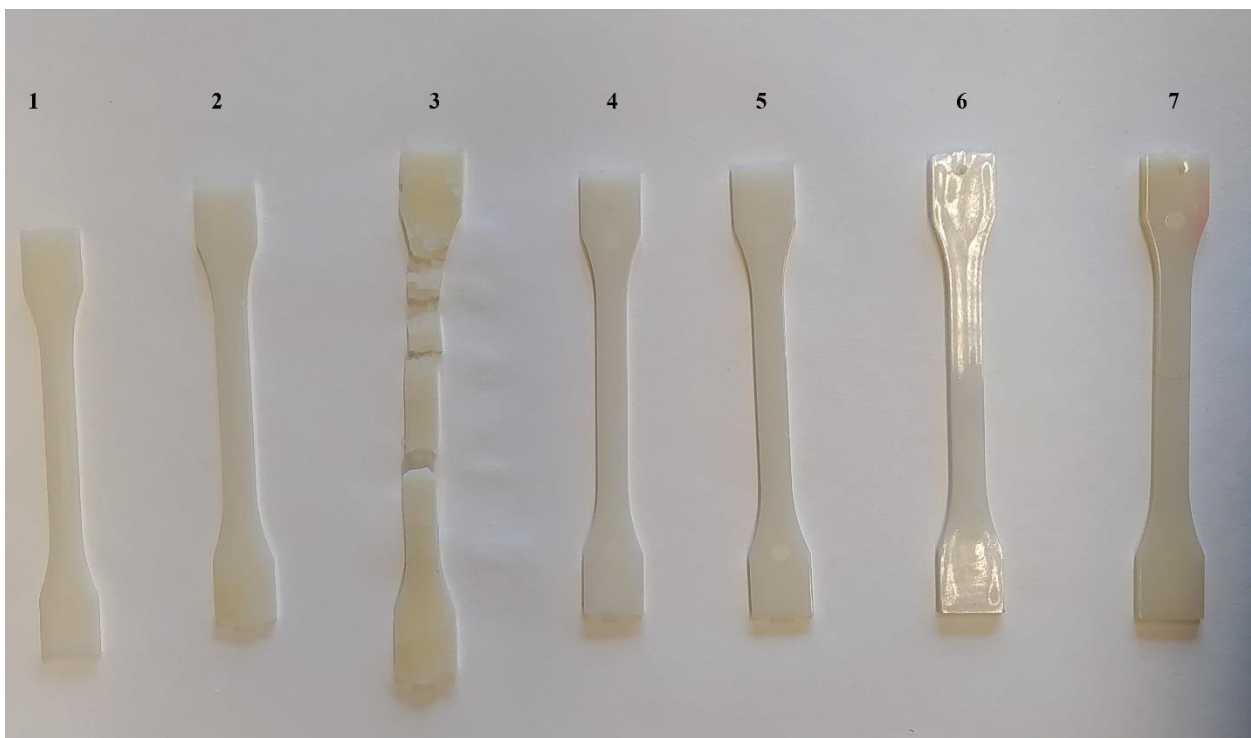


Obrázek 19 Grafické znázornění změny tvrdosti nestabilizovaného PC na čase expozice koroznímu prostředí

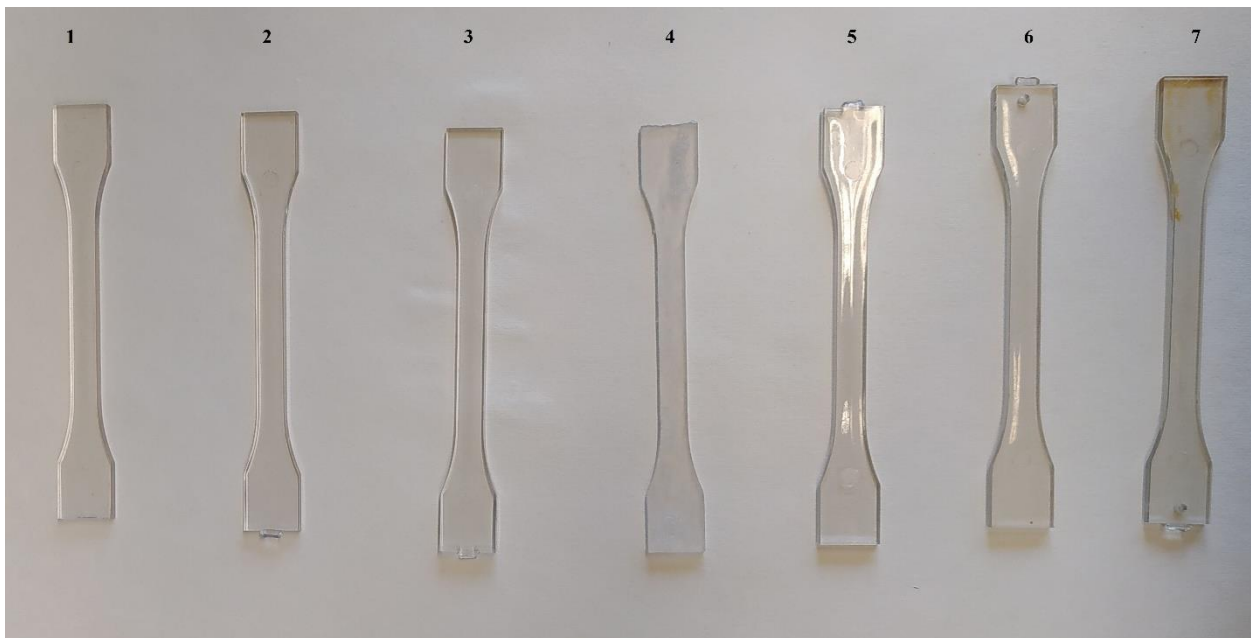




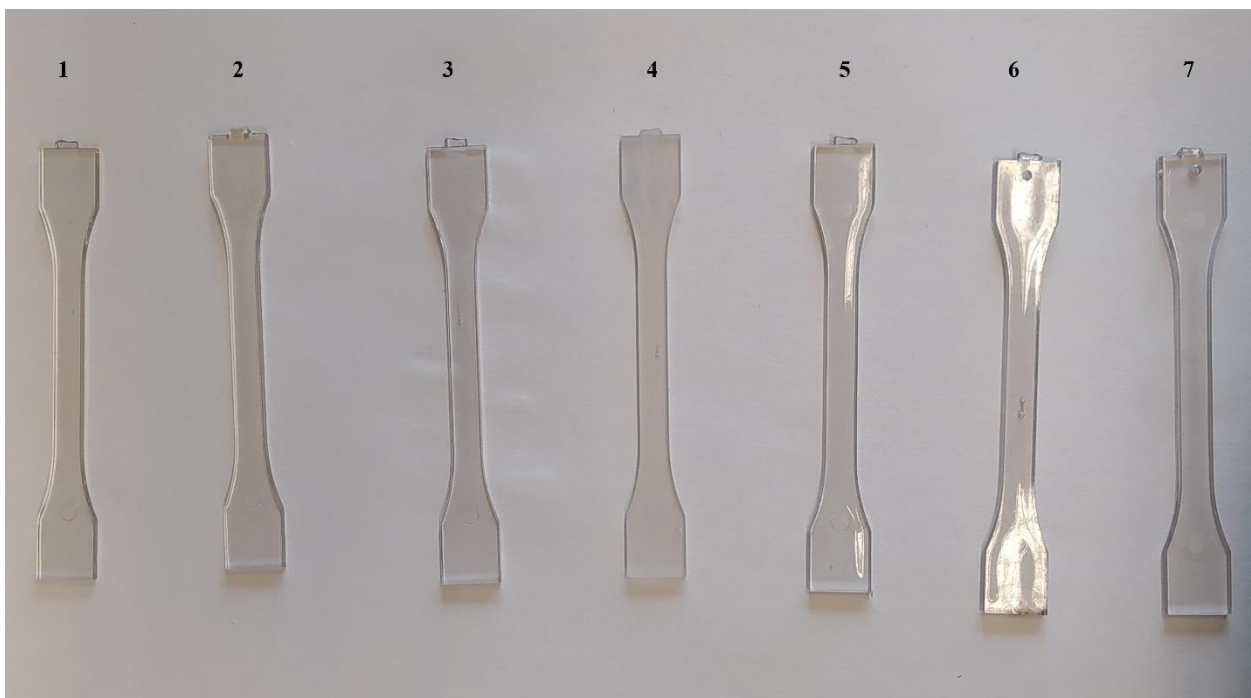
Obrázek 22 Změny vzhledu stabilizovaného PA6 v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H₂SO₄ 4) NaOH 5) CH₃COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



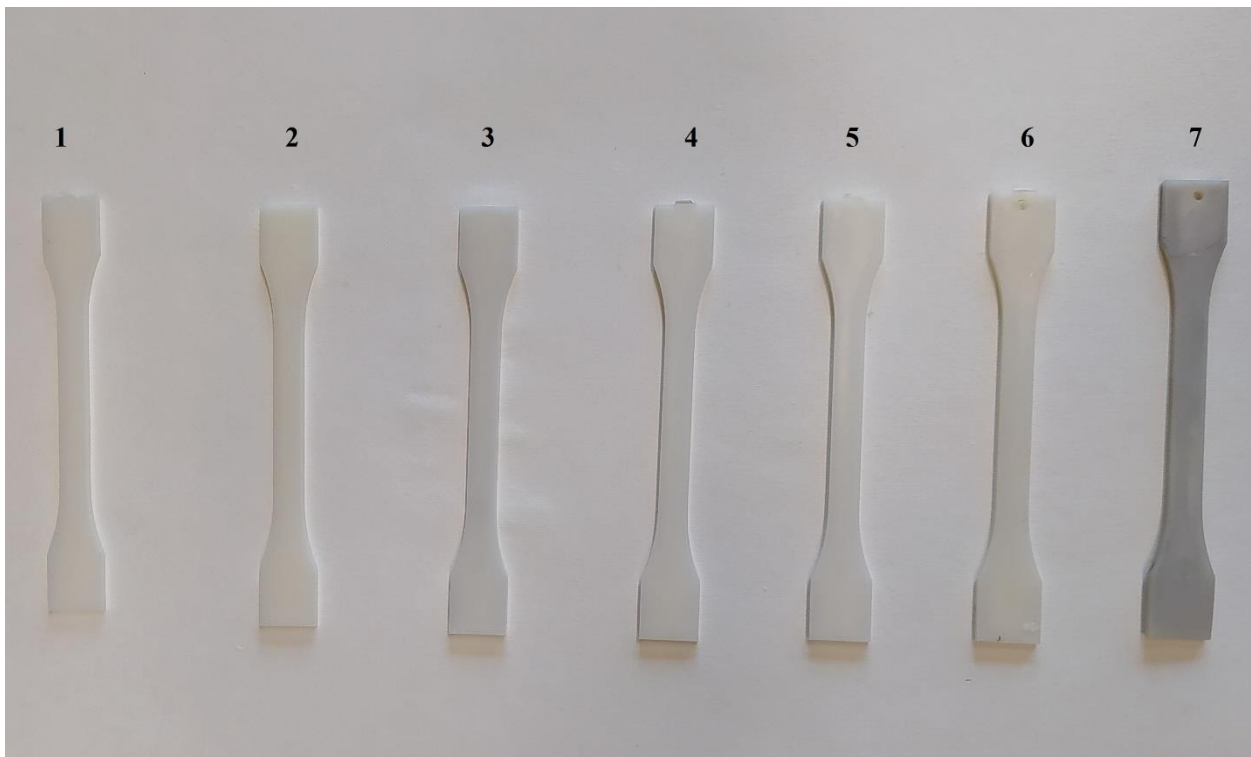
Obrázek 23 Změny vzhledu nestabilizovaného PA6 v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H₂SO₄ 4) NaOH 5) CH₃COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



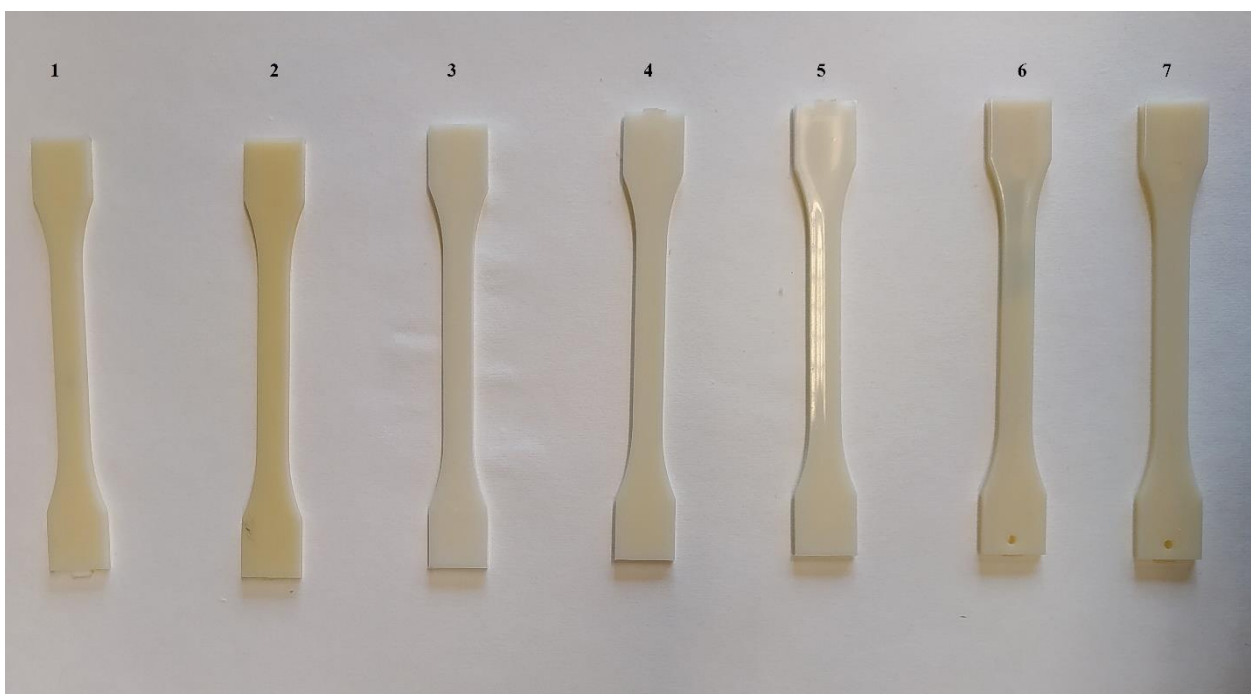
Obrázek 24 Změny vzhledu nestabilizovaného PC v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H_2SO_4 4) NaOH 5) CH_3COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



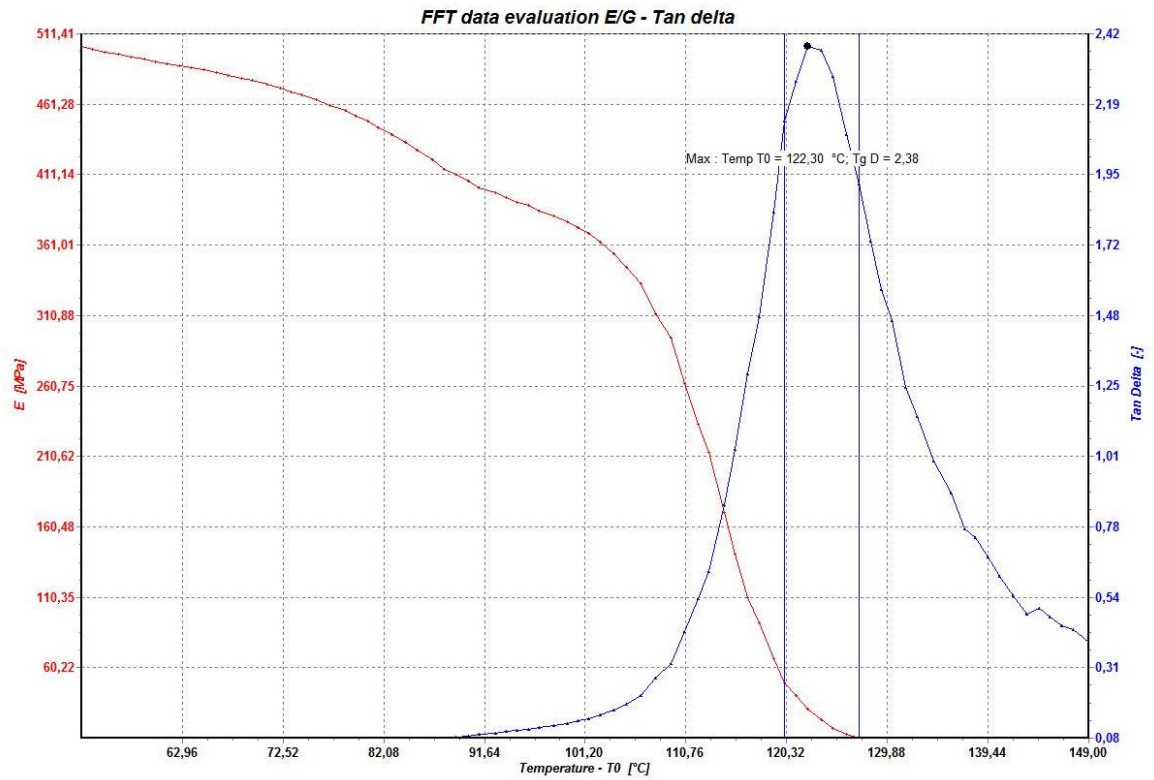
Obrázek 25 Změny vzhledu stabilizovaného PC v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H_2SO_4 4) NaOH 5) CH_3COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



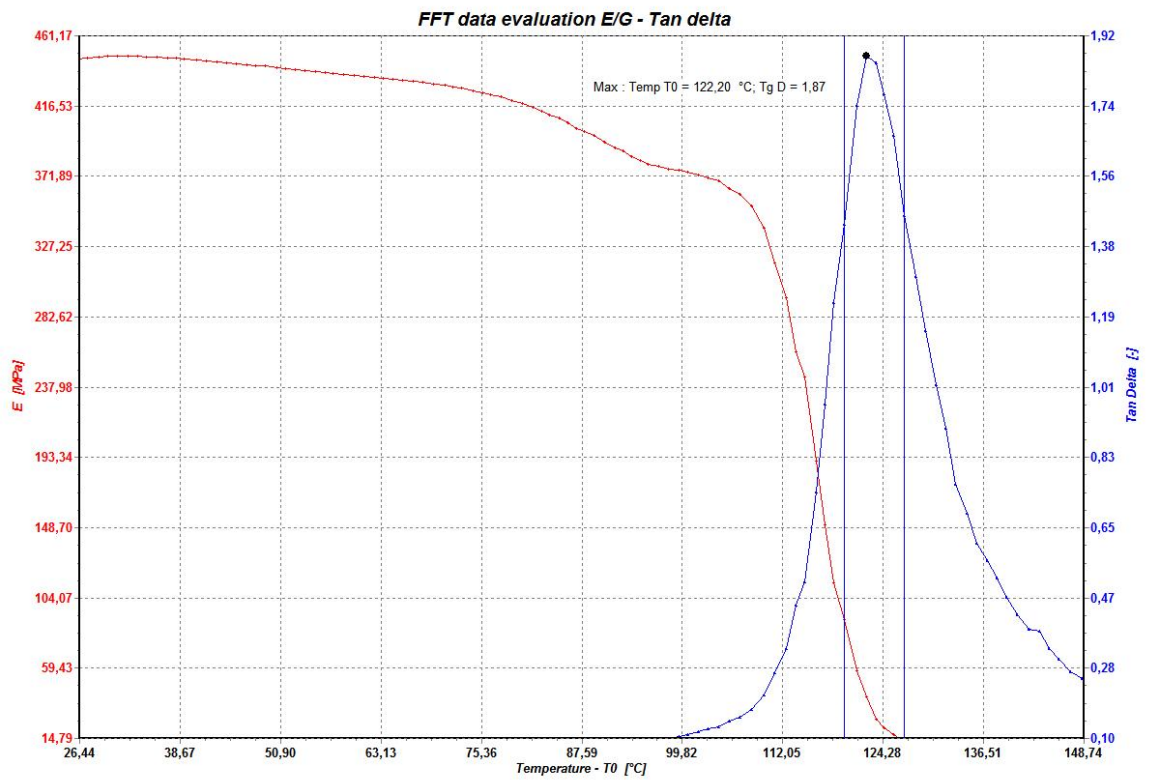
Obrázek 26 Změny vzhledu nestabilizovaného ABS v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H₂SO₄ 4) NaOH 5) CH₃COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



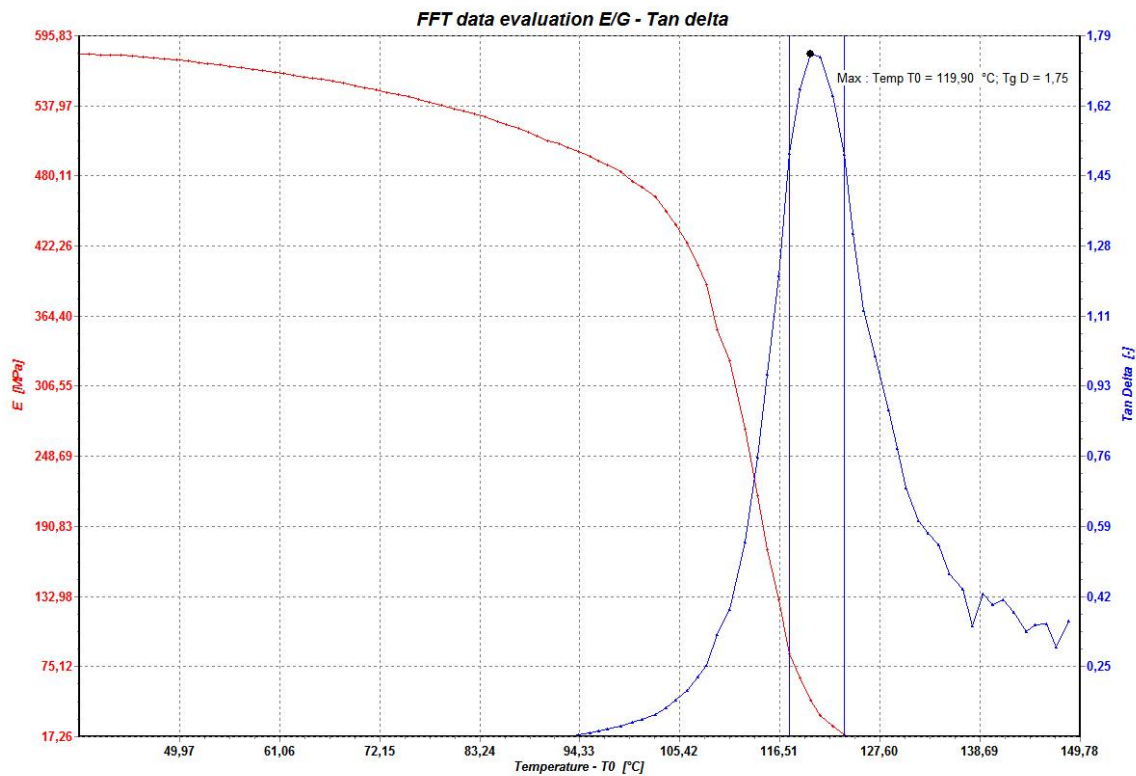
Obrázek 27 Změny vzhledu stabilizovaného ABS v korozních prostředích: 1) původní vzorek 2) EtOH 3) H₂SO₄ 4) NaOH 5) CH₃COOH 6) kondenzační komora 7) solná komora



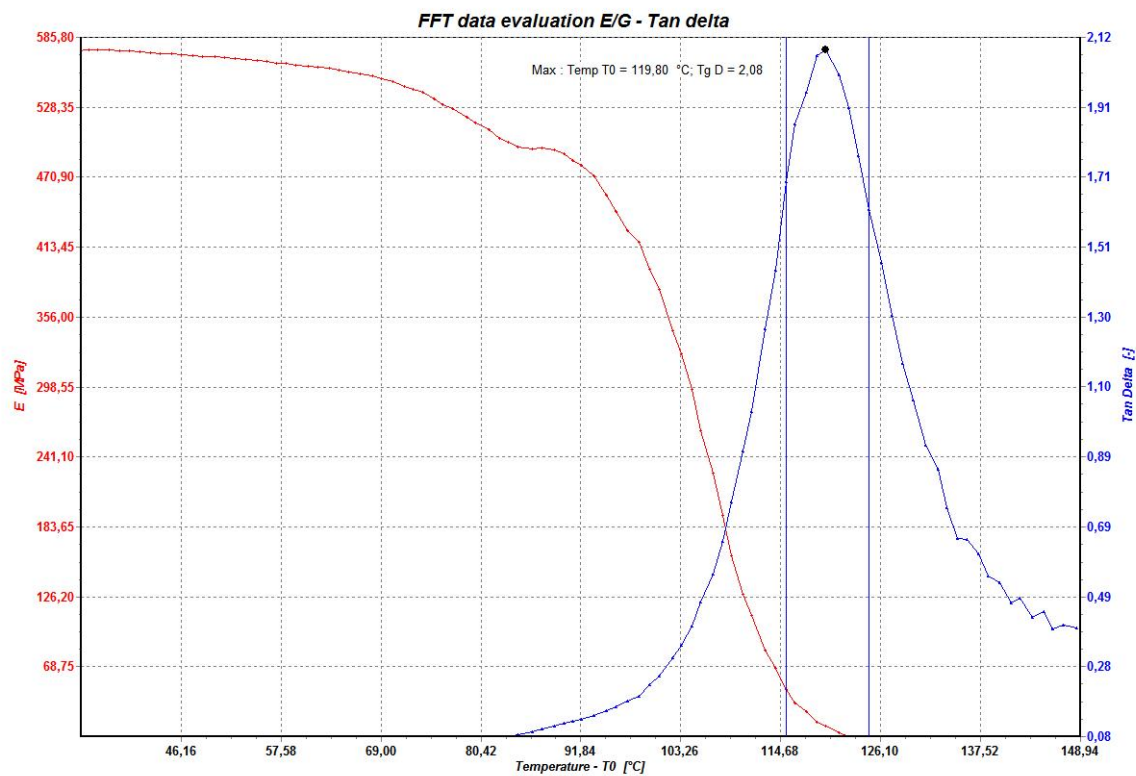
Obrázek 28 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS



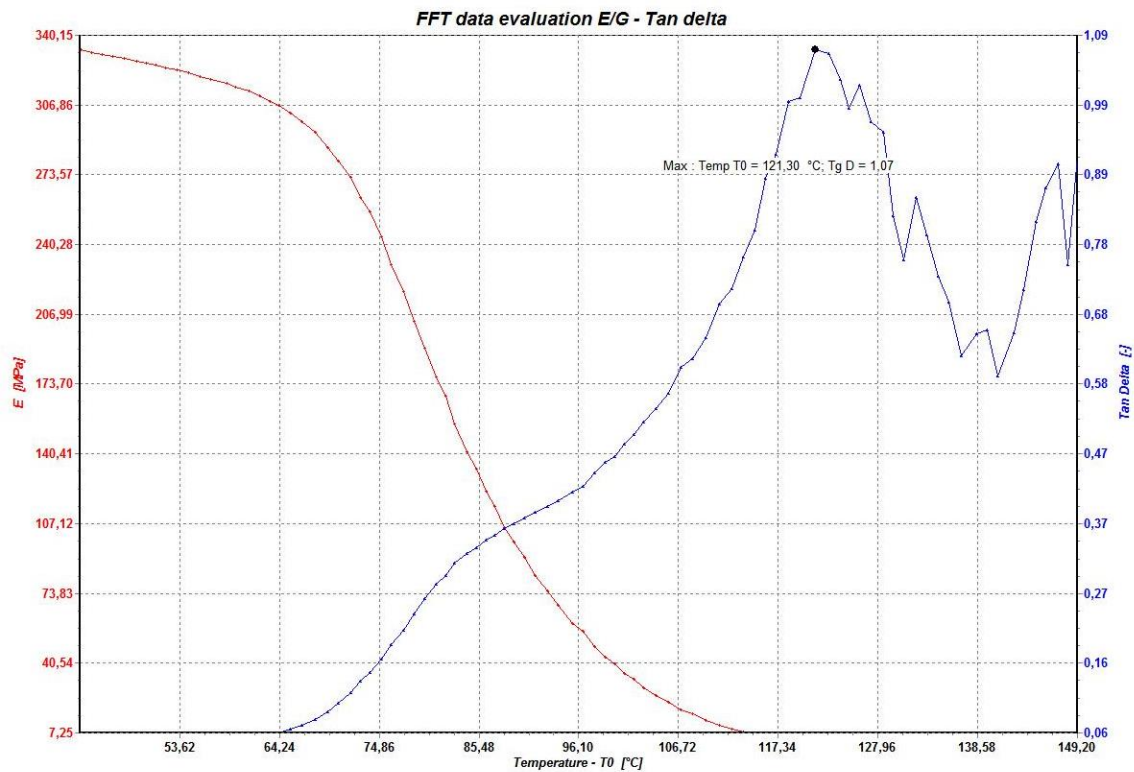
Obrázek 29 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS



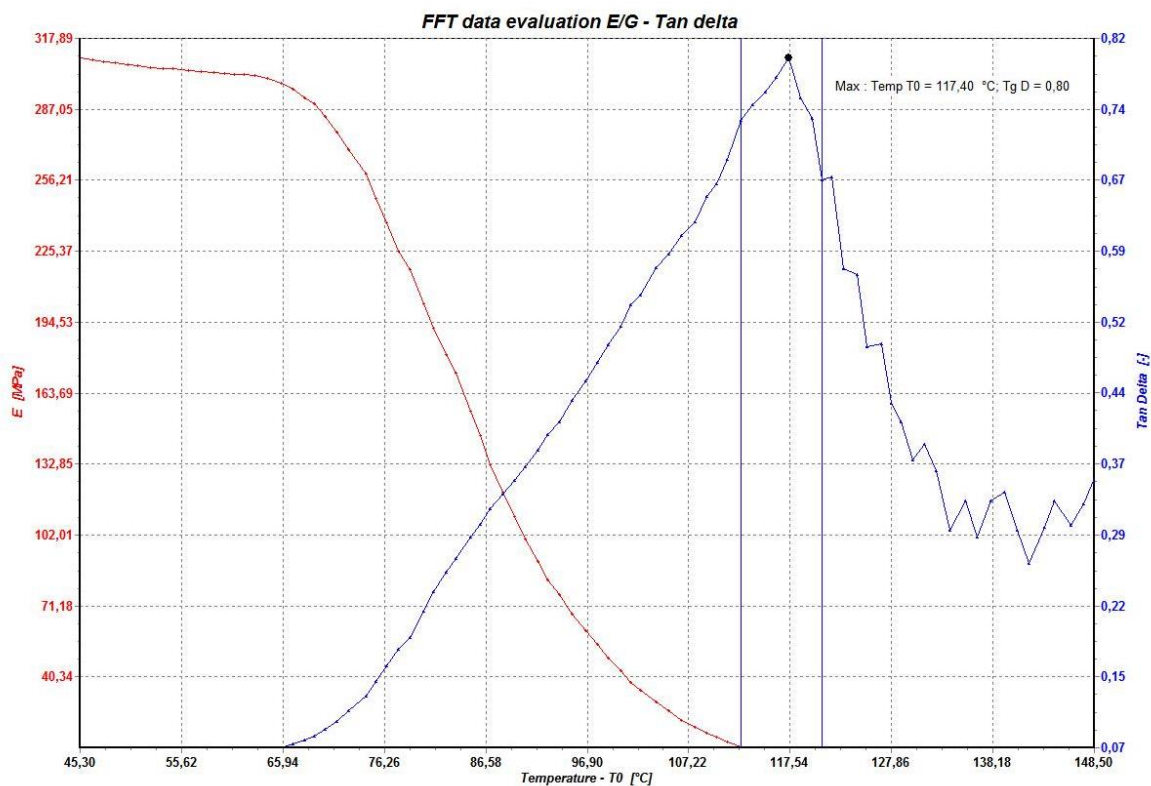
Obrázek 30 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v CH₃COOH



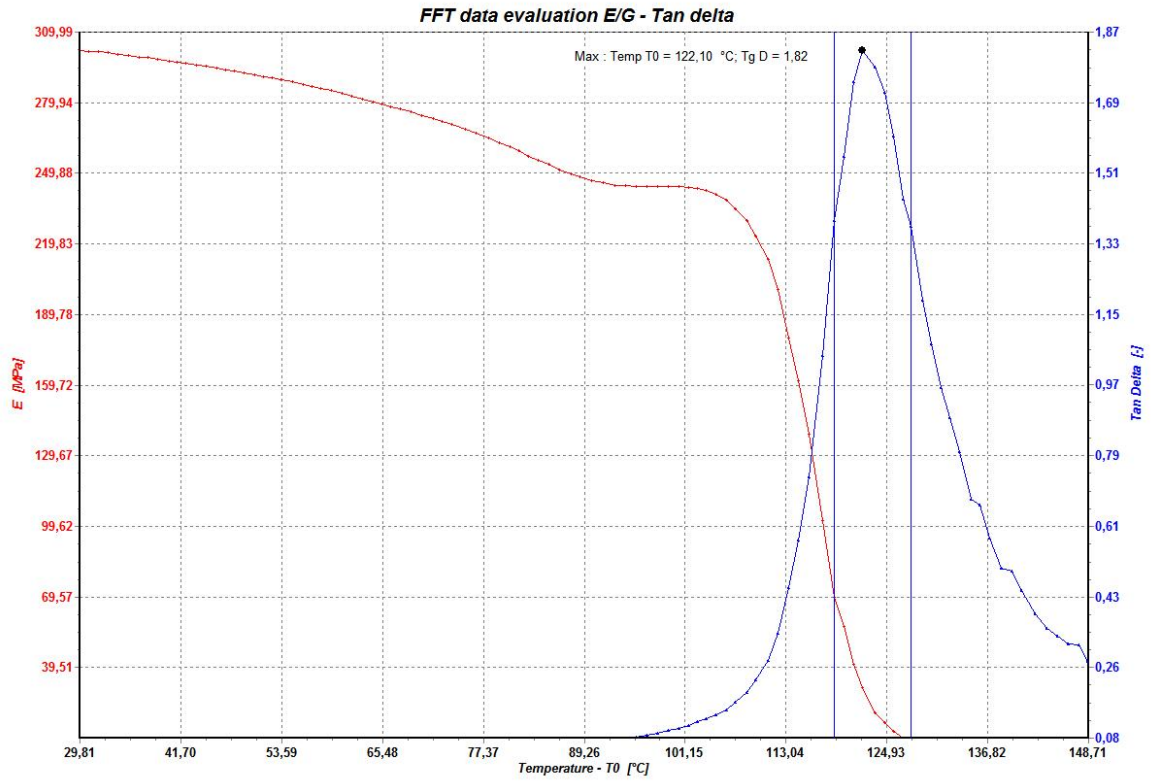
Obrázek 31 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v CH₃COOH



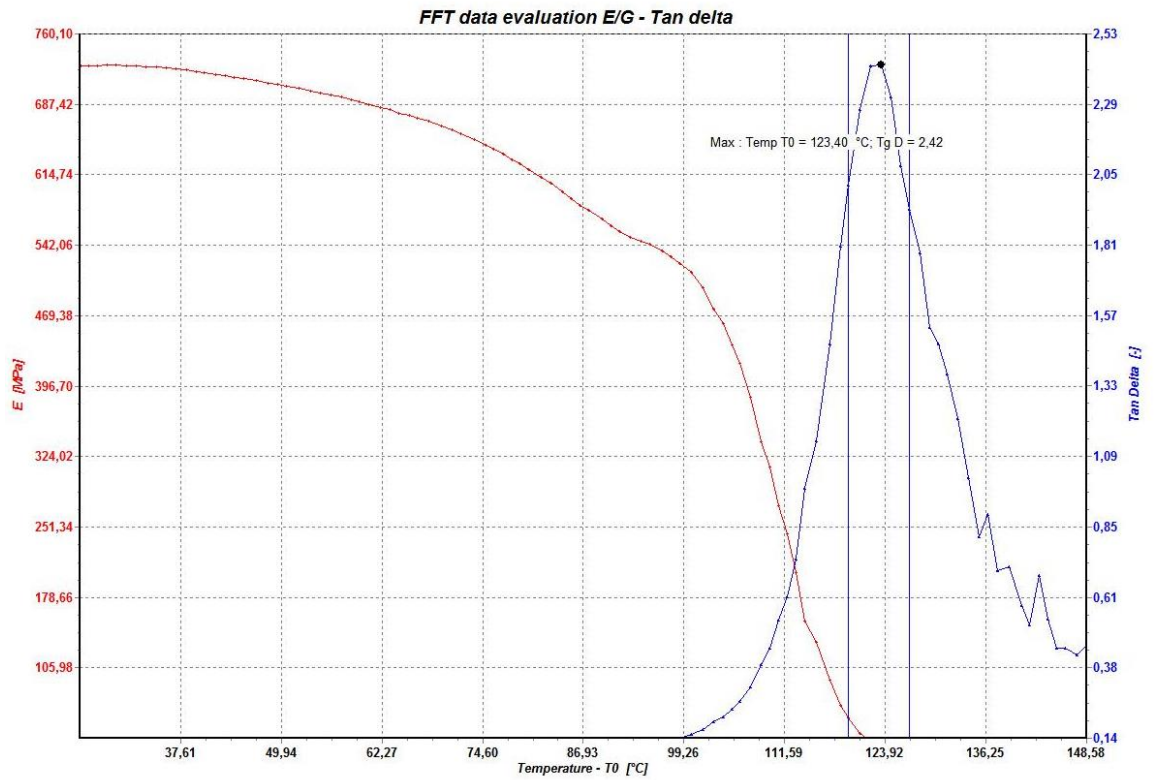
Obrázek 32 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v EtOH



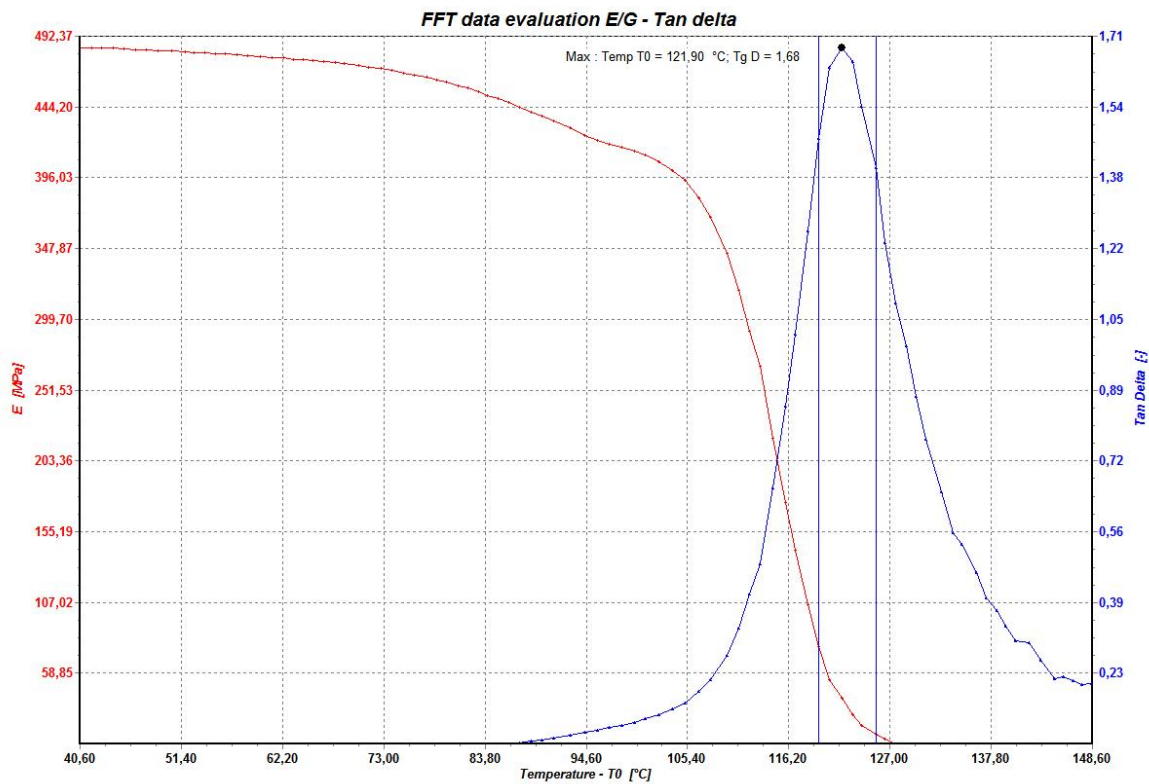
Obrázek 33 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v EtOH



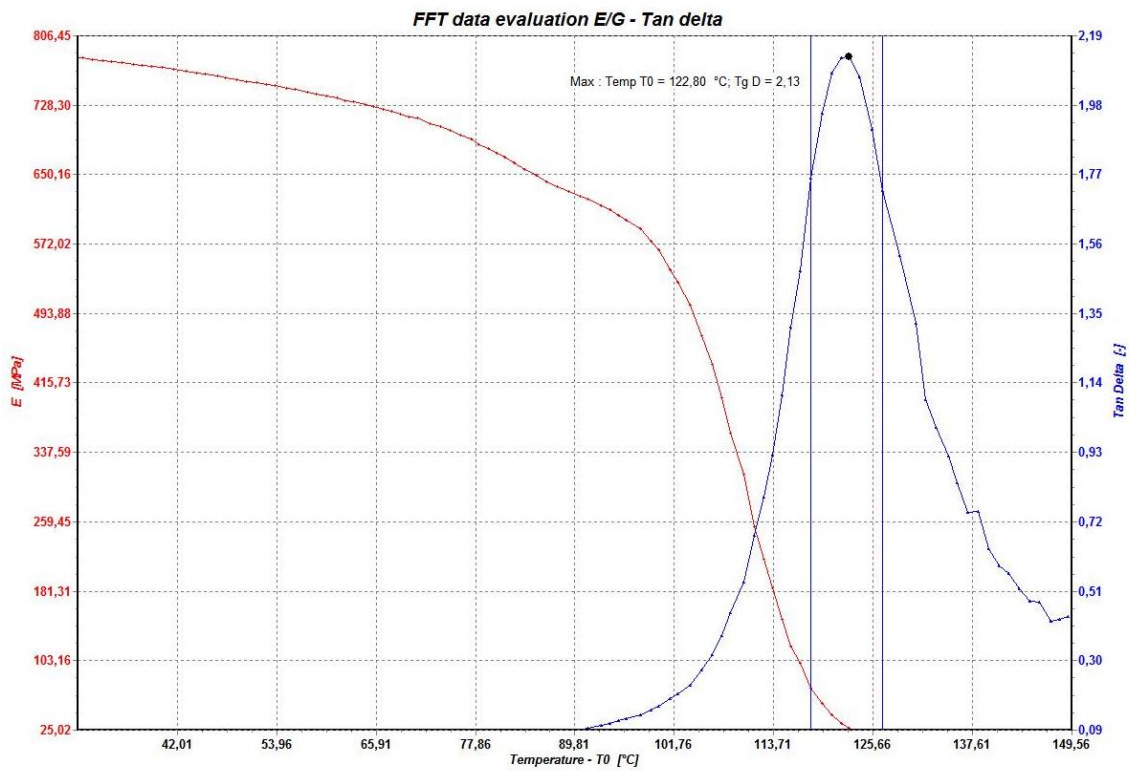
Obrázek 34 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v NaOH



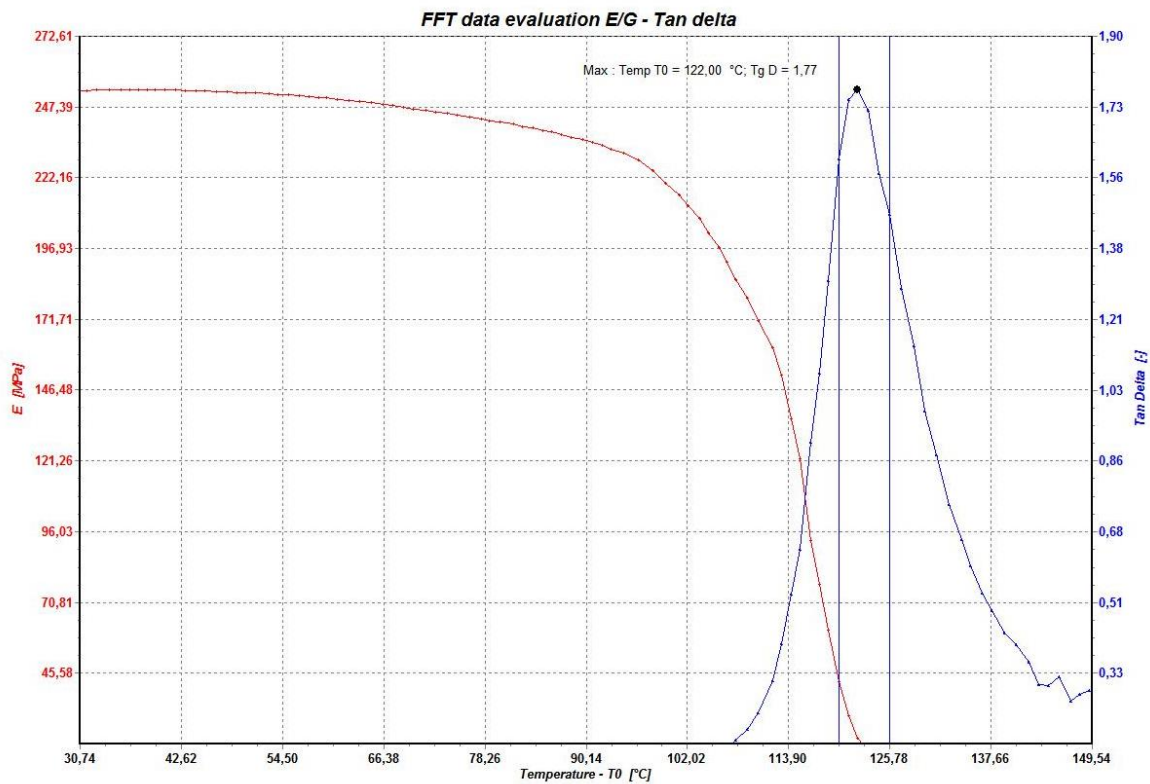
Obrázek 35 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v NaOH



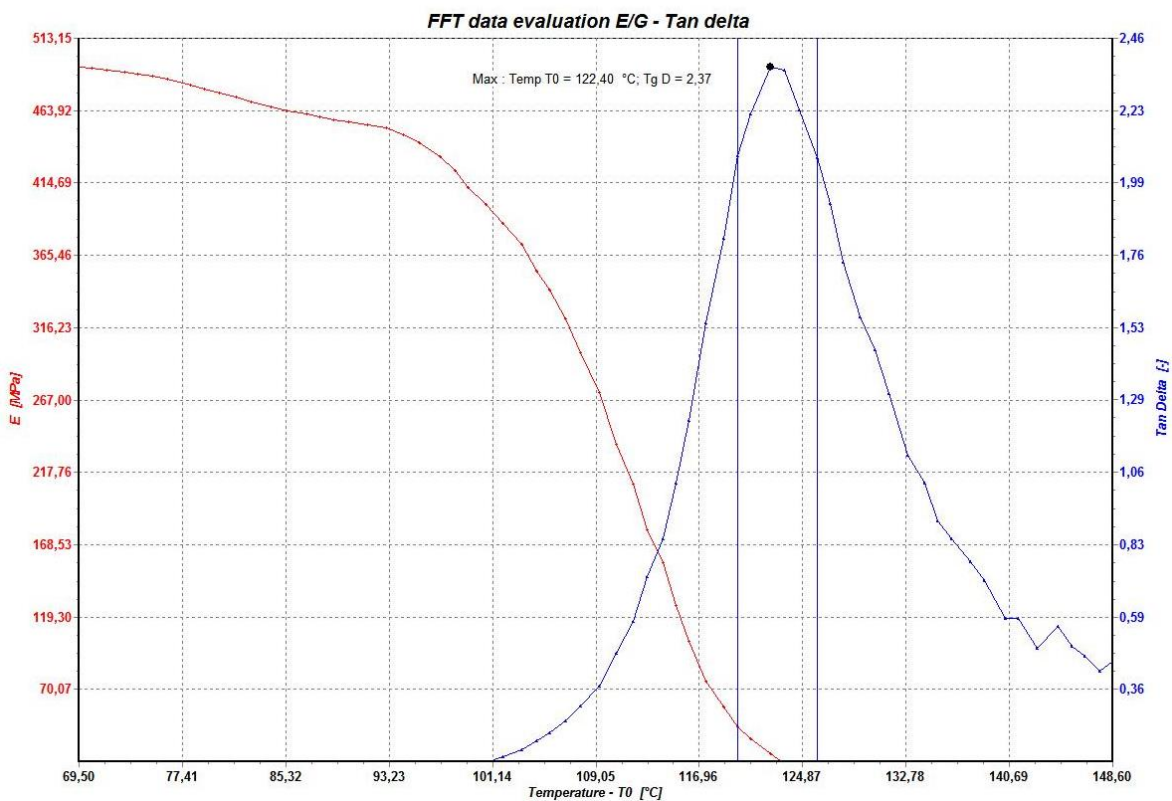
Obrázek 36 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v H₂SO₄



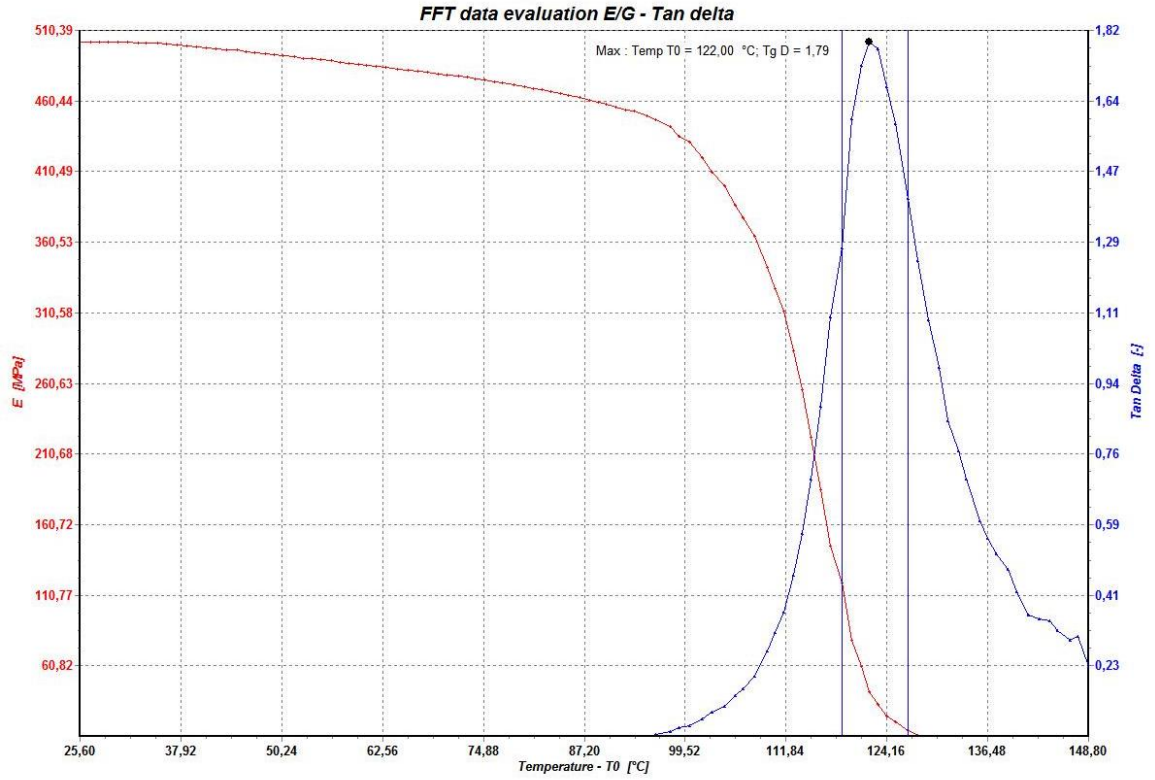
Obrázek 37 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v H₂SO₄



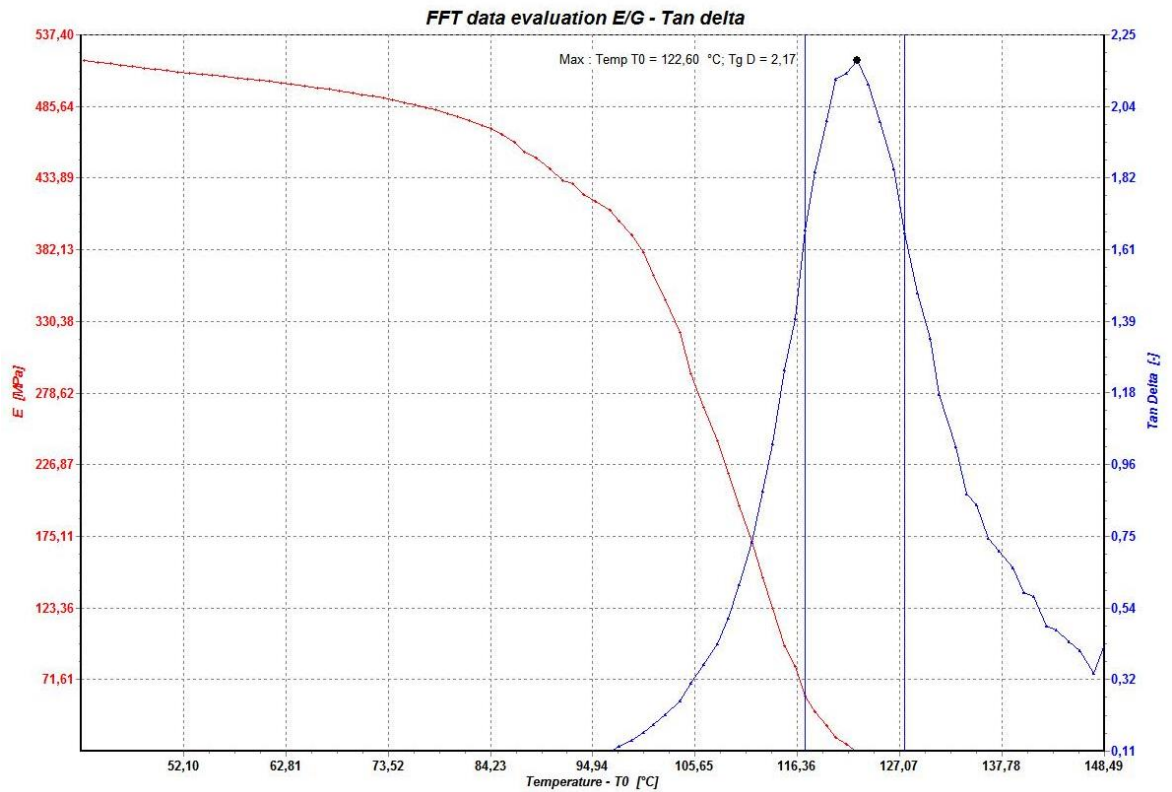
Obrázek 38 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v solné komoře



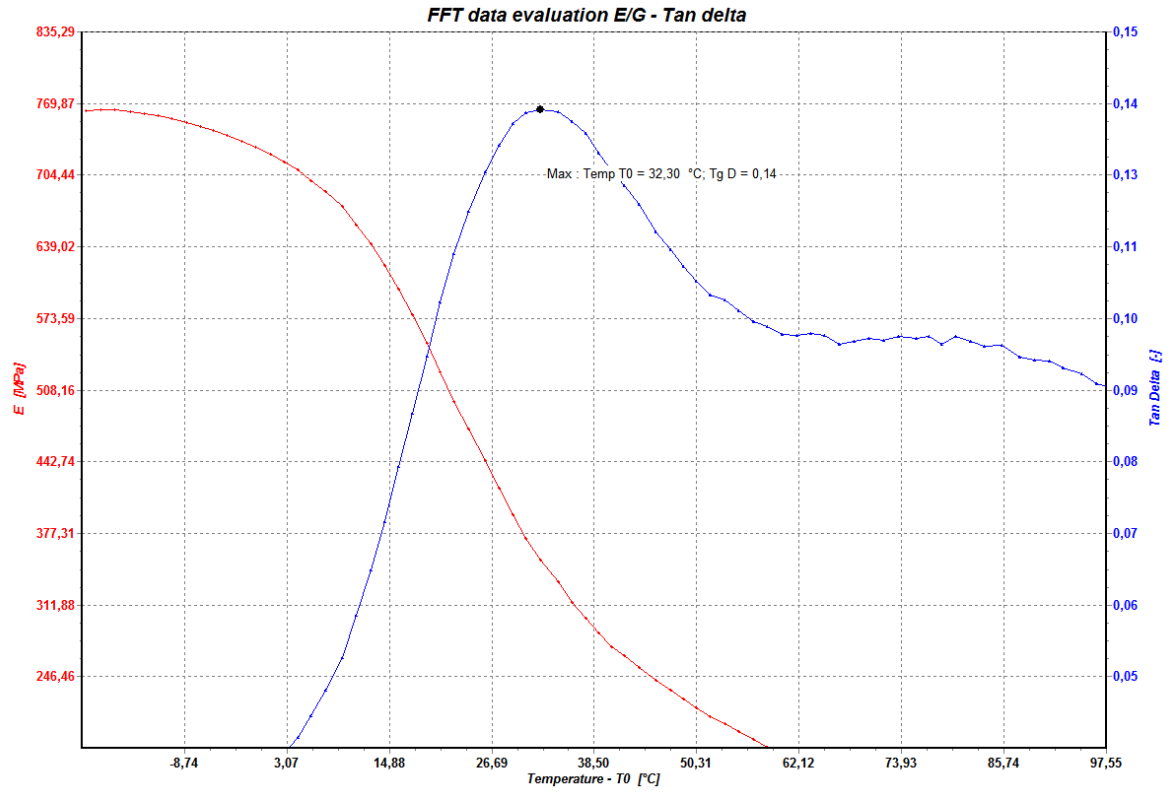
Obrázek 39 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v solné komoře



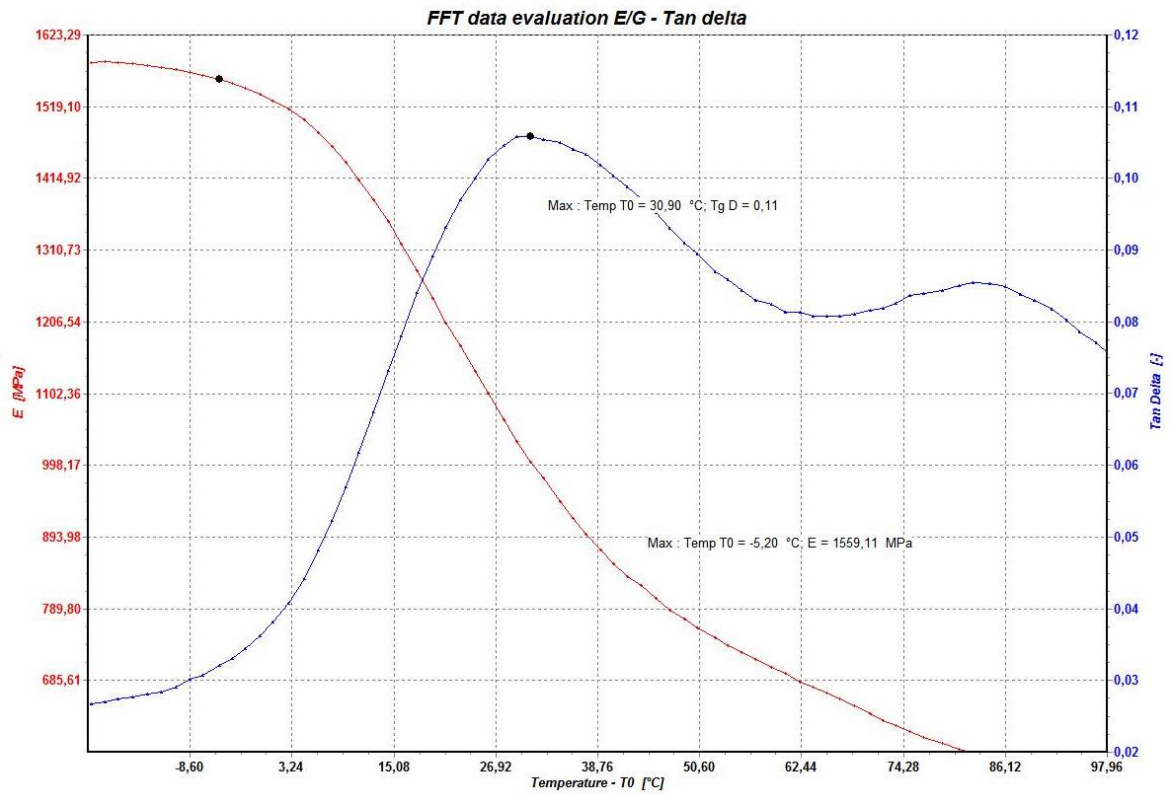
Obrázek 40 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného ABS v kondenzační komoře



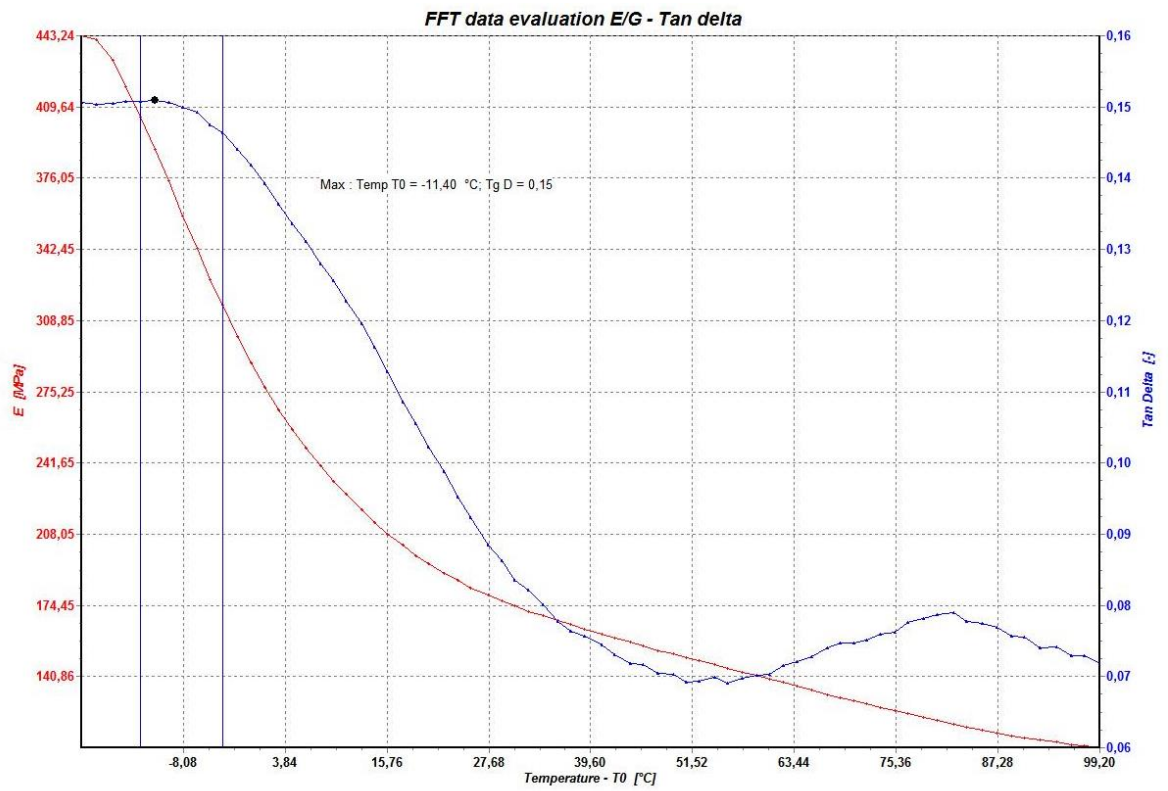
Obrázek 41 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného ABS v kondenzační komoře



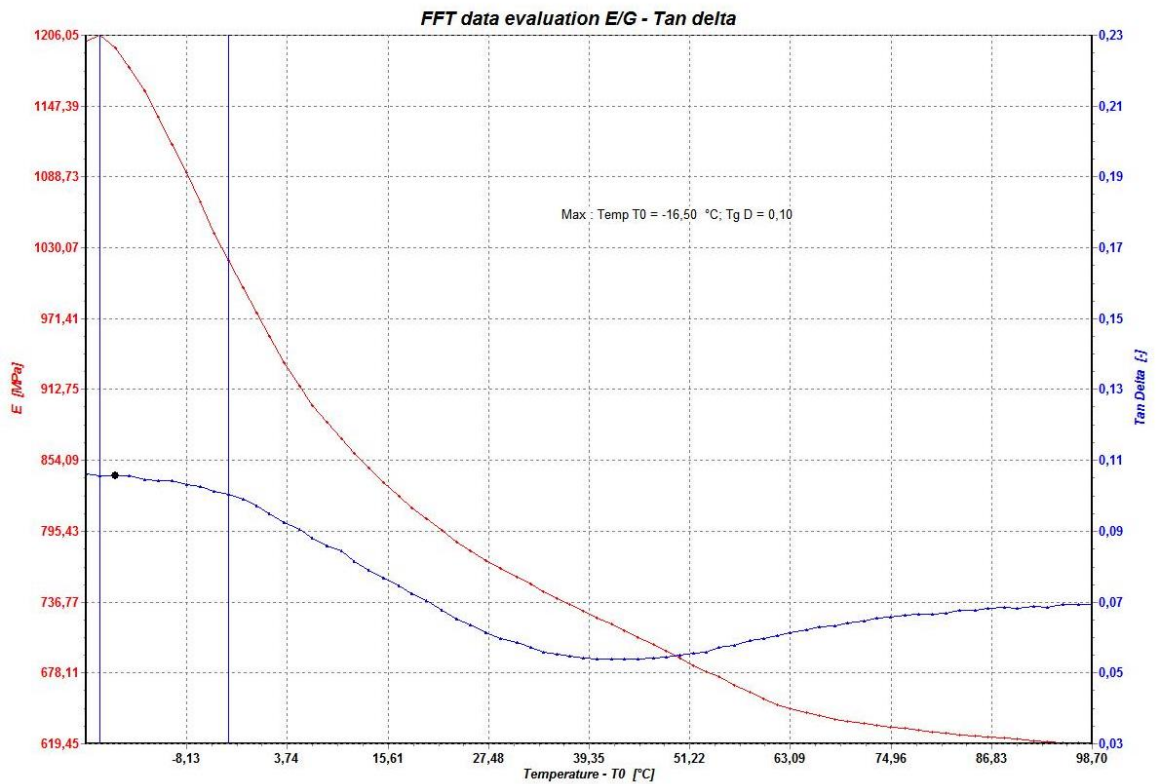
Obrázek 42 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6



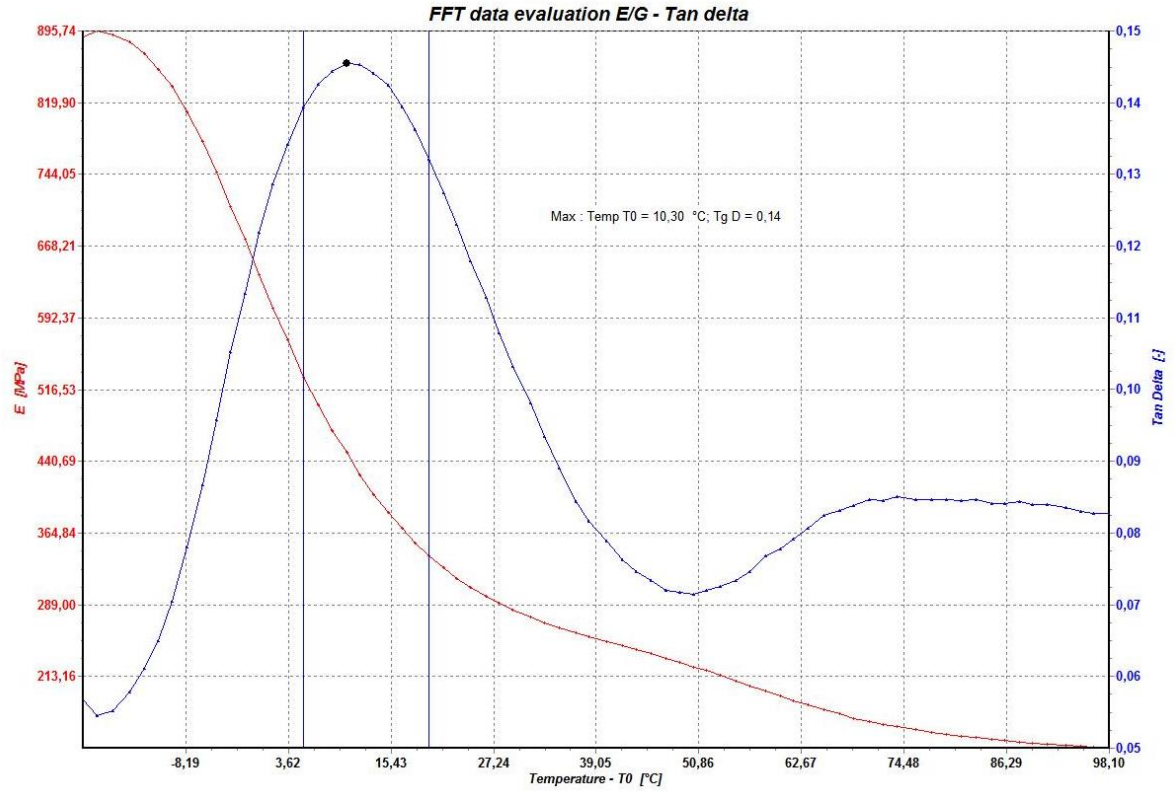
Obrázek 43 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6



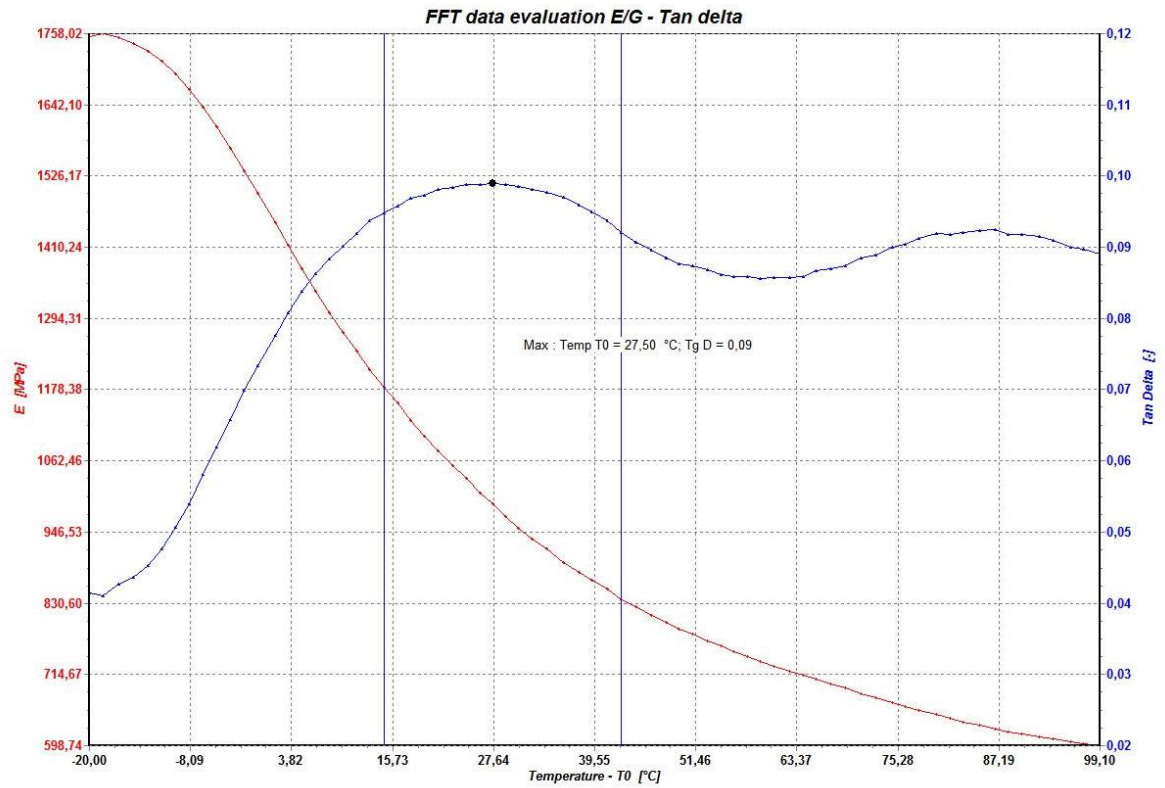
Obrázek 44 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v CH₃COOH



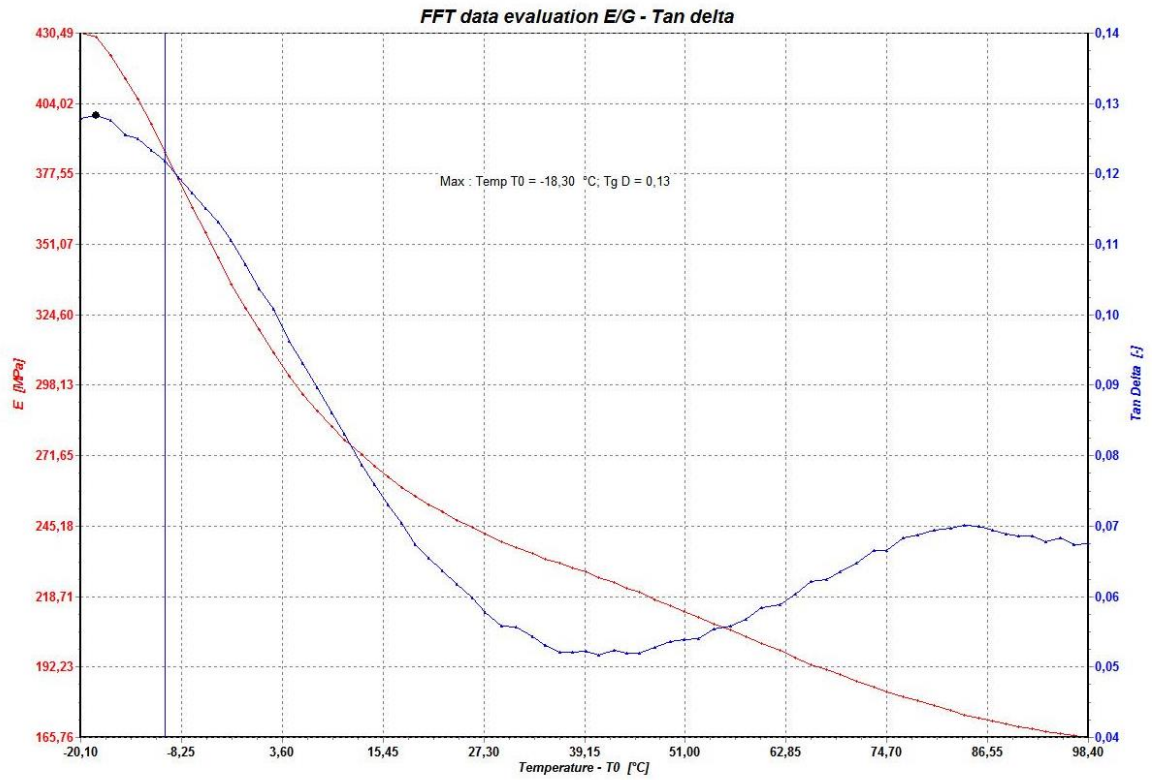
Obrázek 45 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v CH₃COOH



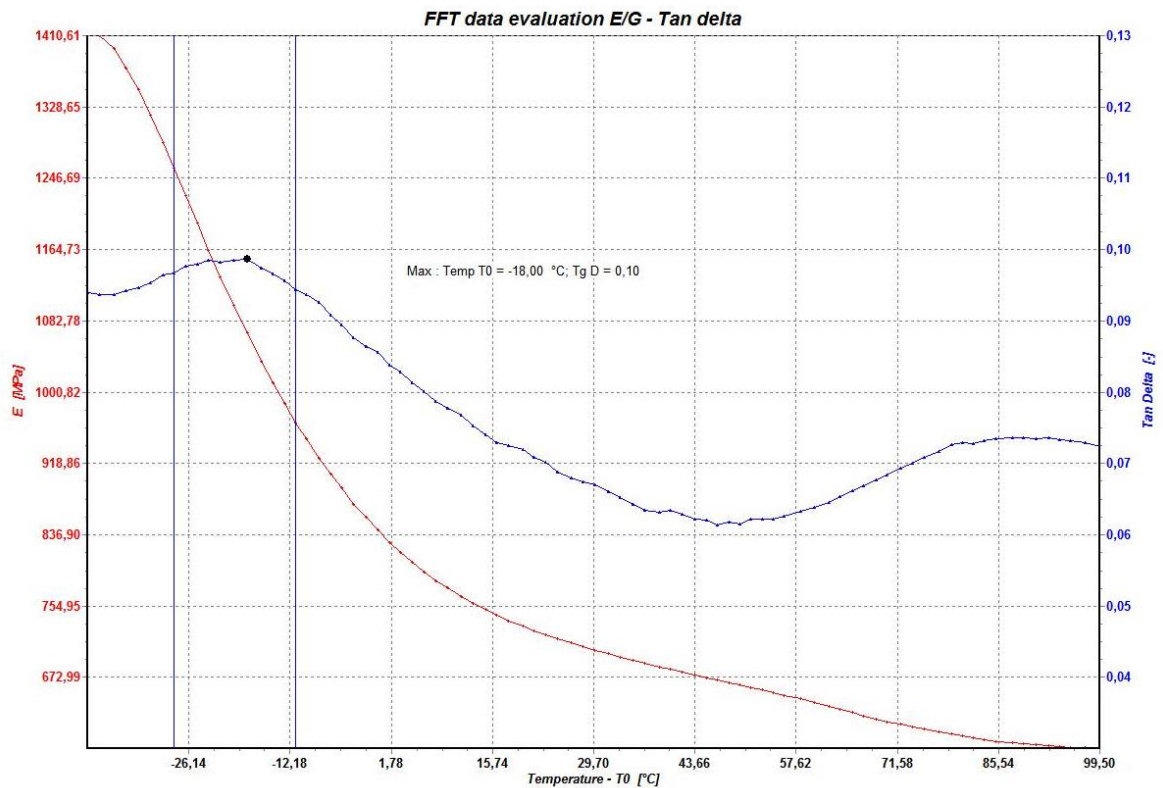
Obrázek 46 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v NaOH



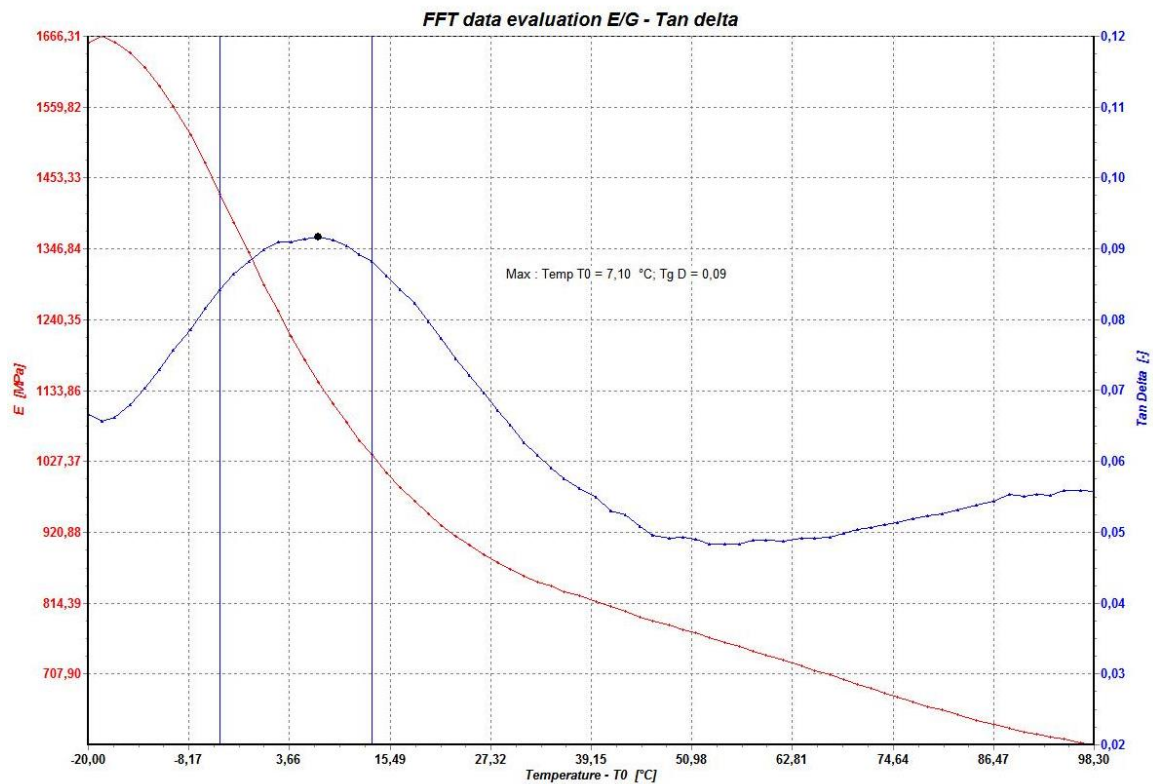
Obrázek 47 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v NaOH



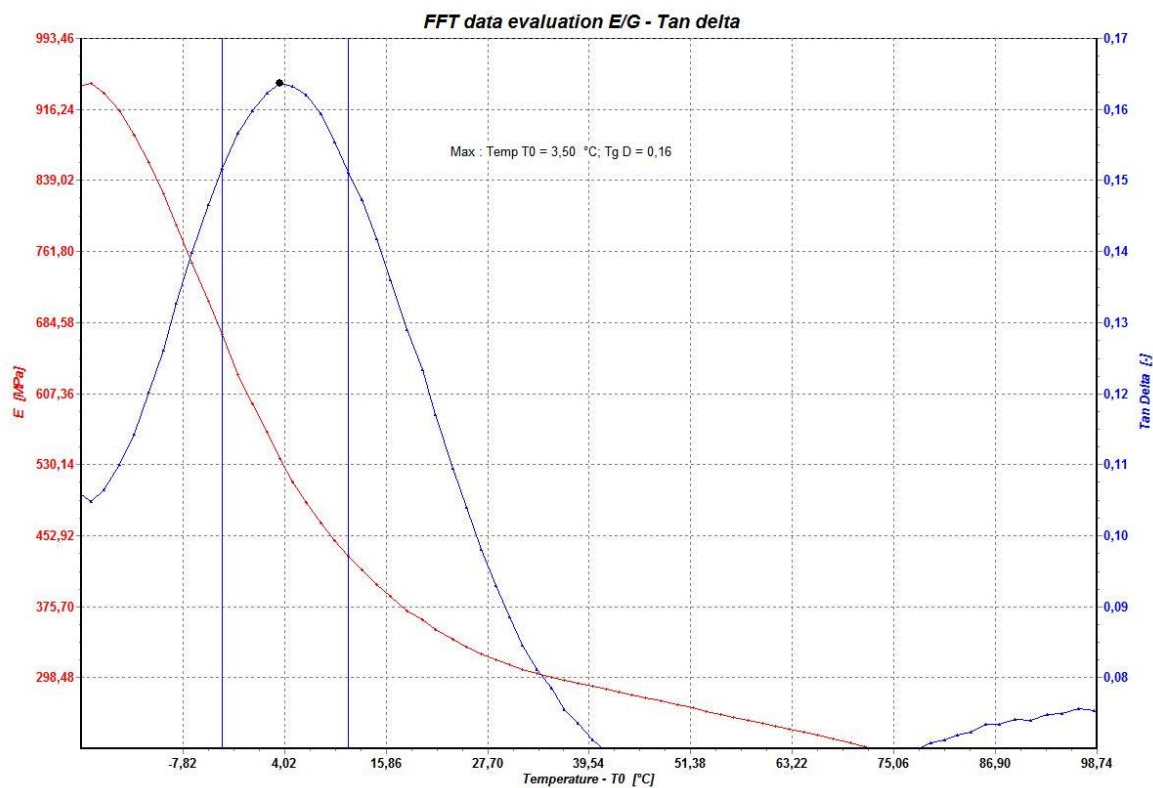
Obrázek 48 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v EtOH



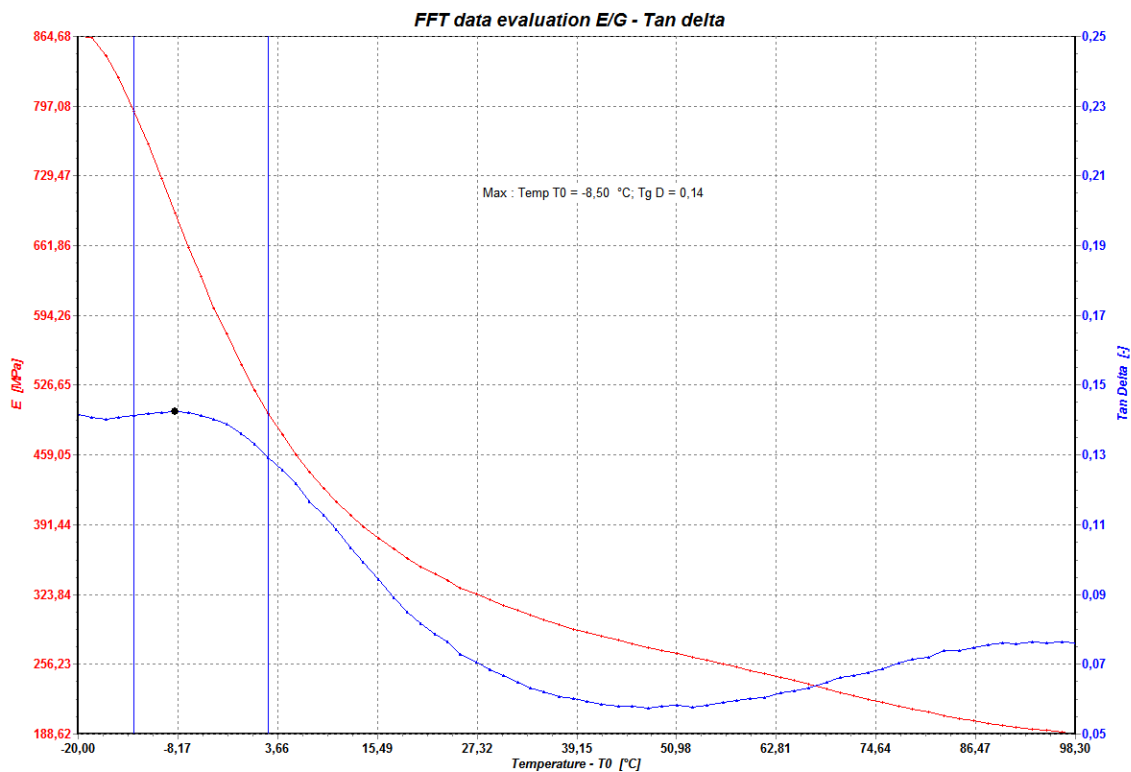
Obrázek 49 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v EtOH



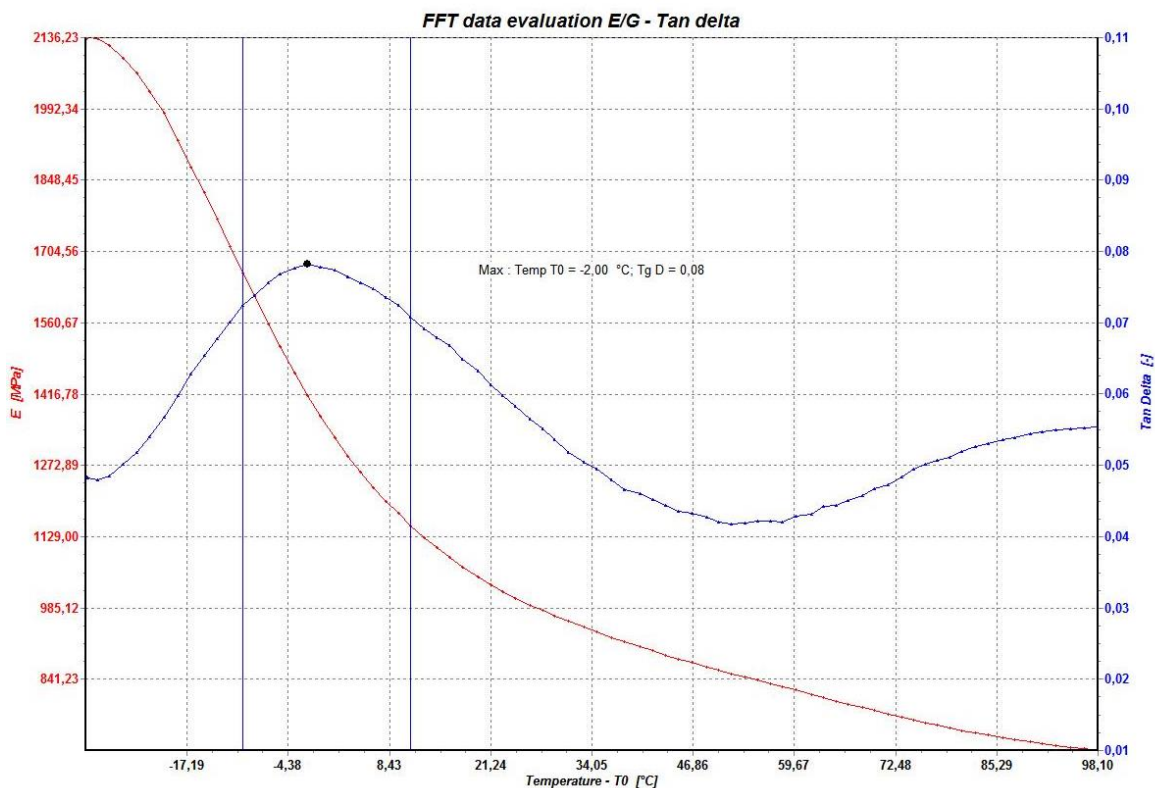
Obrázek 50 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v solné komoře



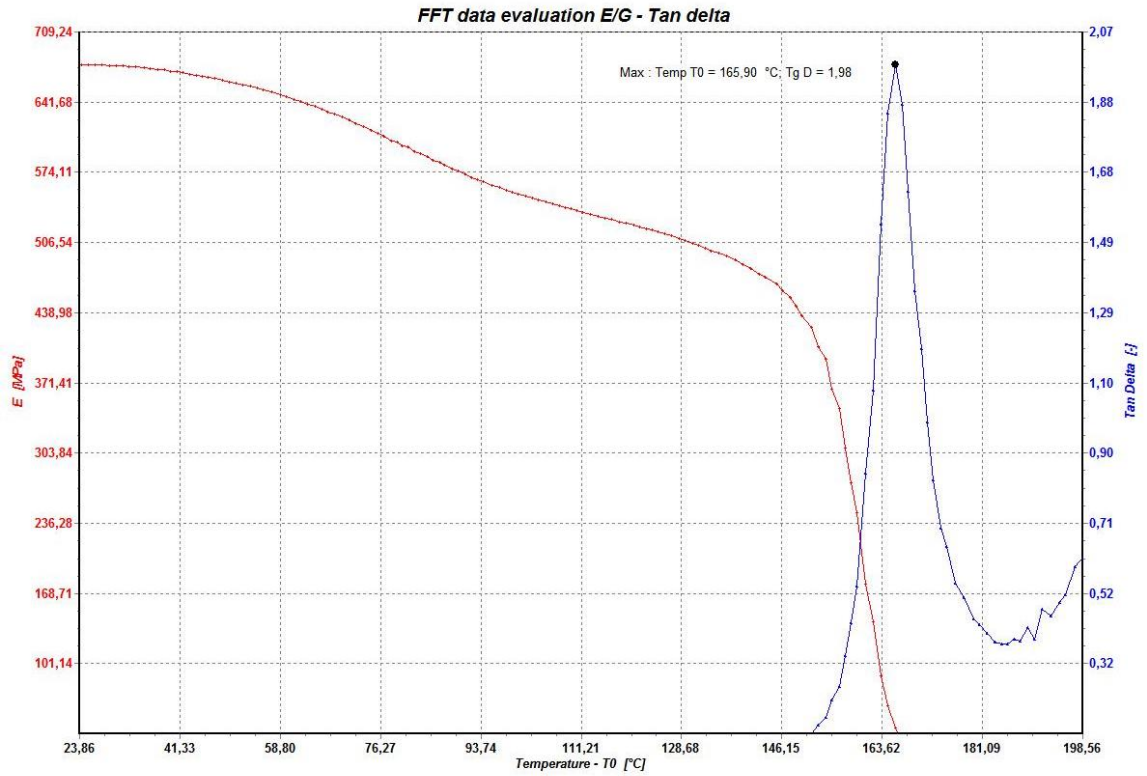
Obrázek 51 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v solné komoře



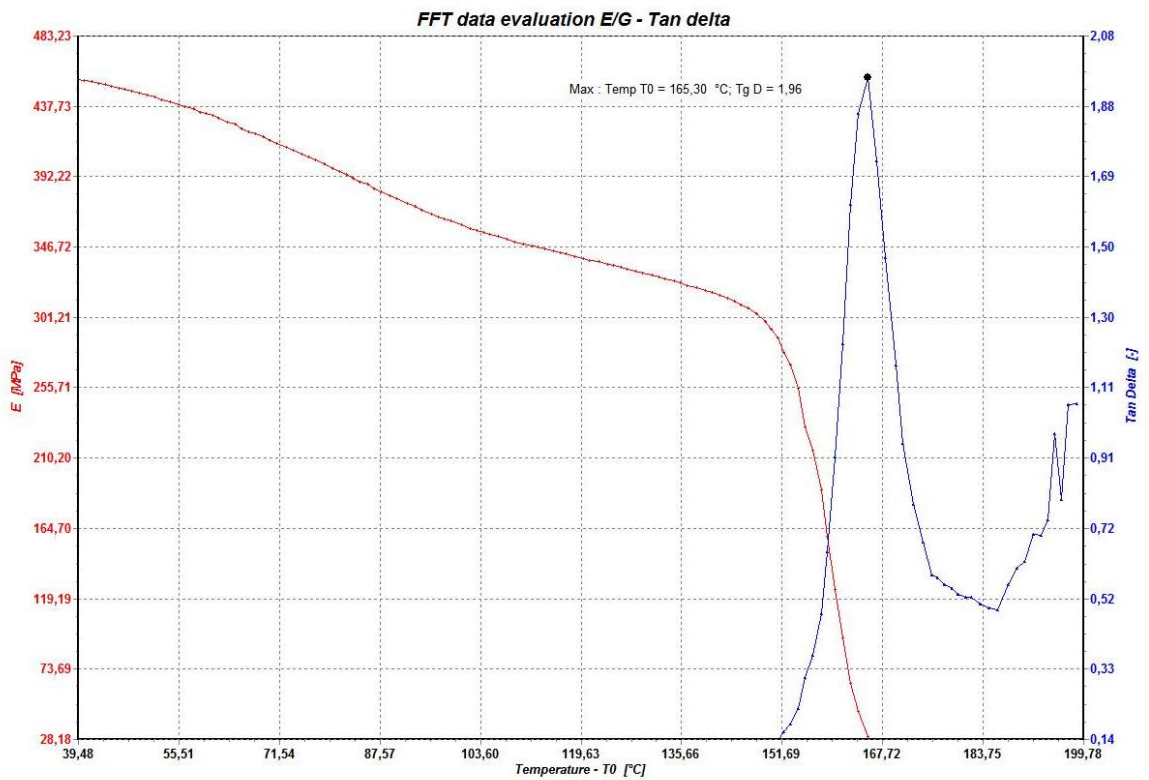
Obrázek 52 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PA6 v kondenzační komoře



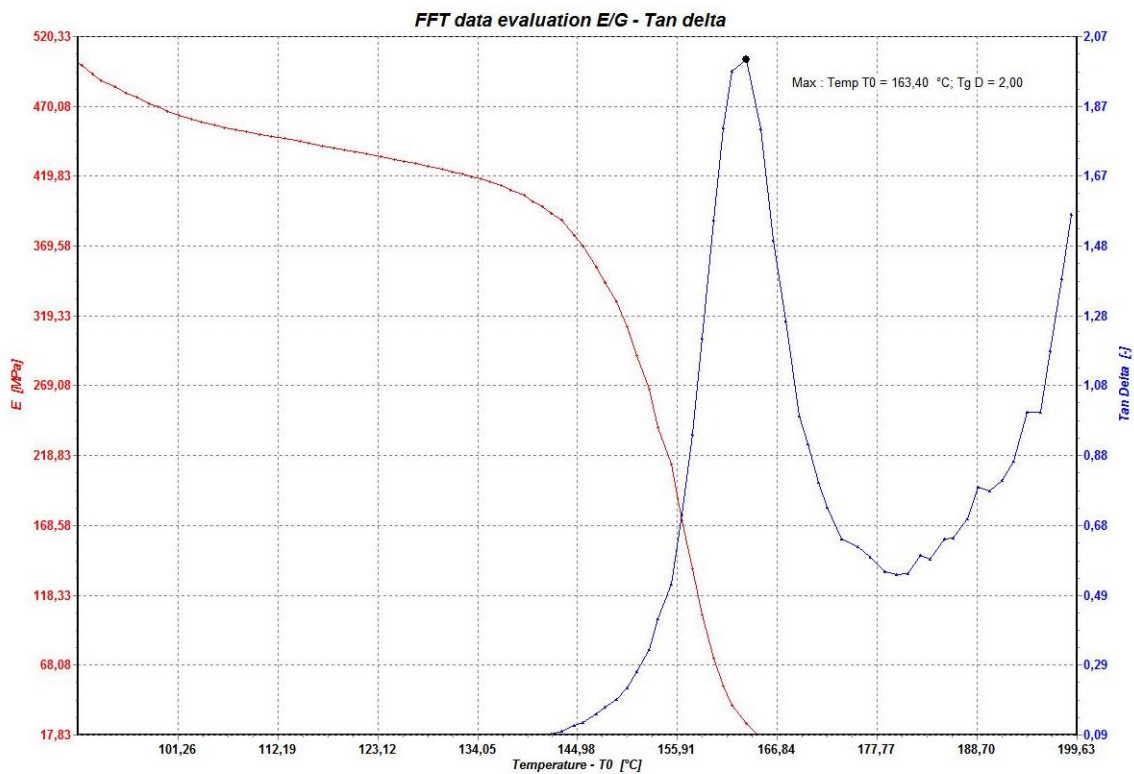
Obrázek 53 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PA6 v kondenzační komoře



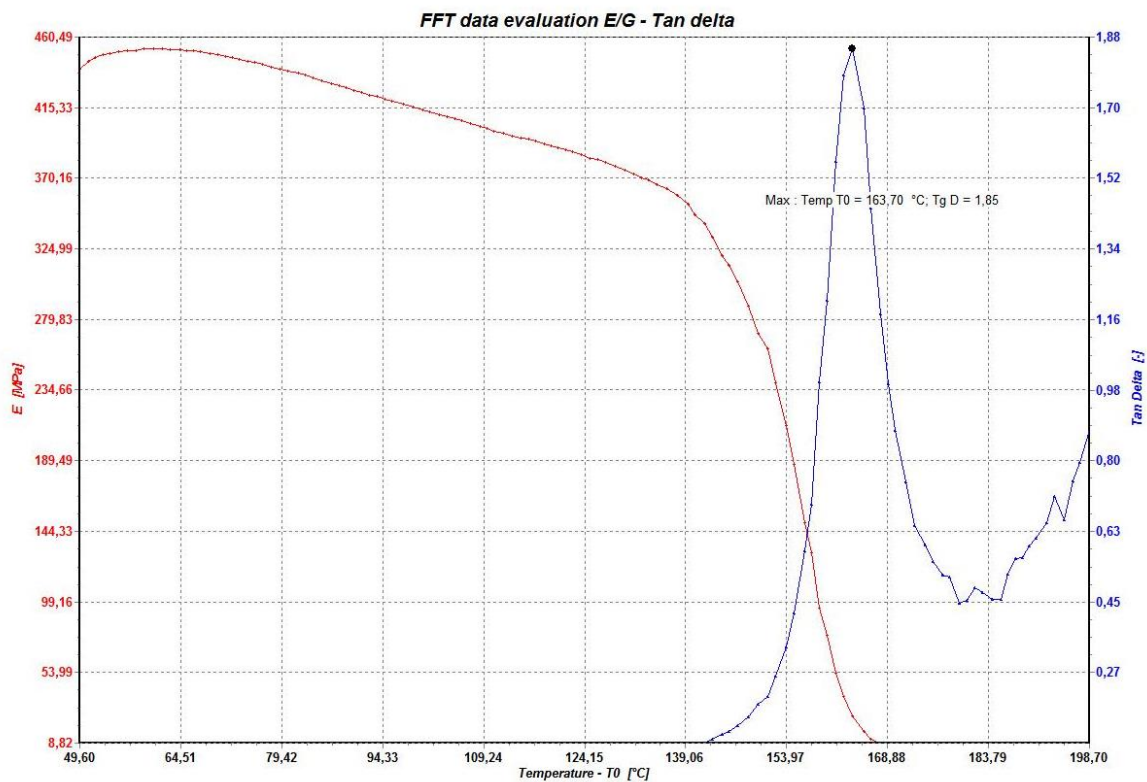
Obrázek 54 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC



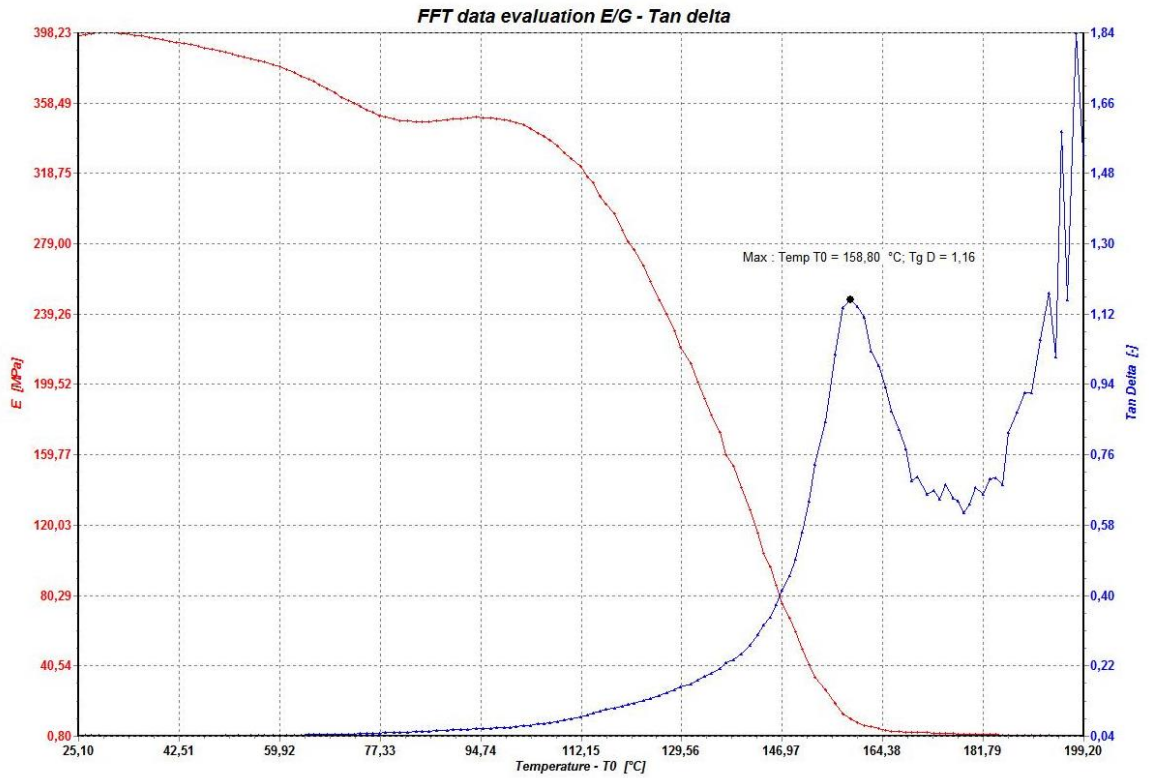
Obrázek 55 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC



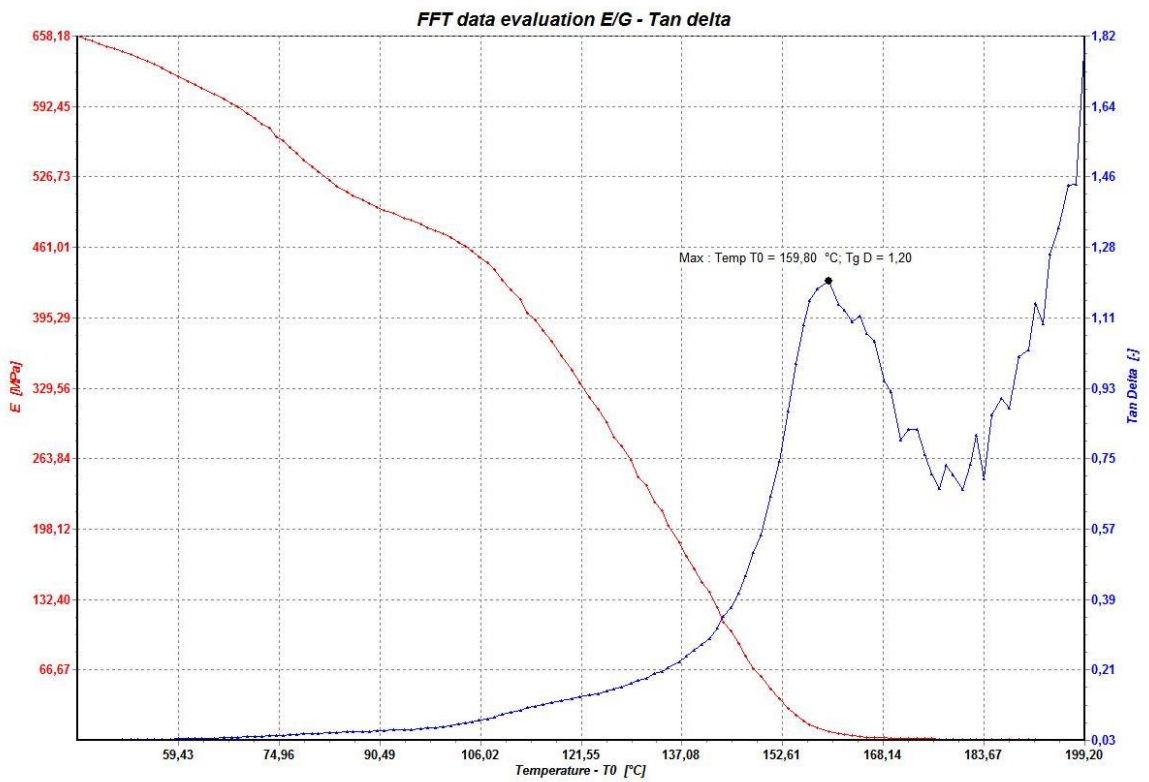
Obrázek 56 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v CH_3COOH



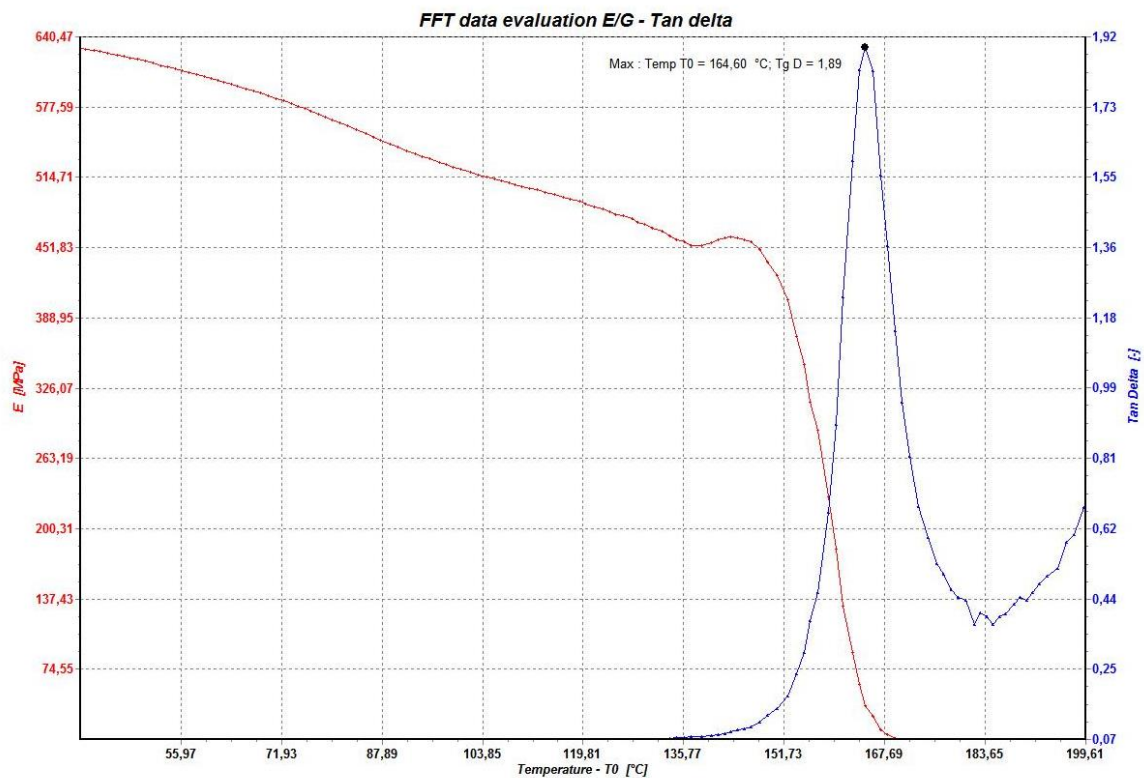
Obrázek 57 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v CH_3COOH



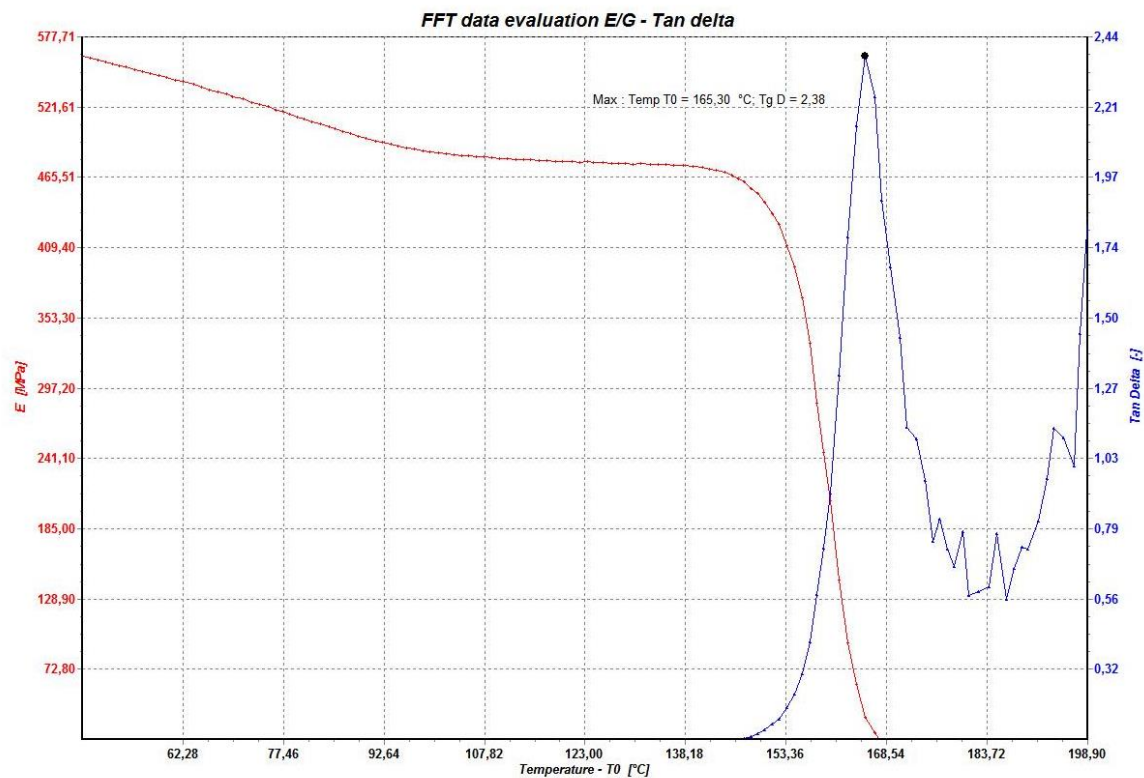
Obrázek 58 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v EtOH



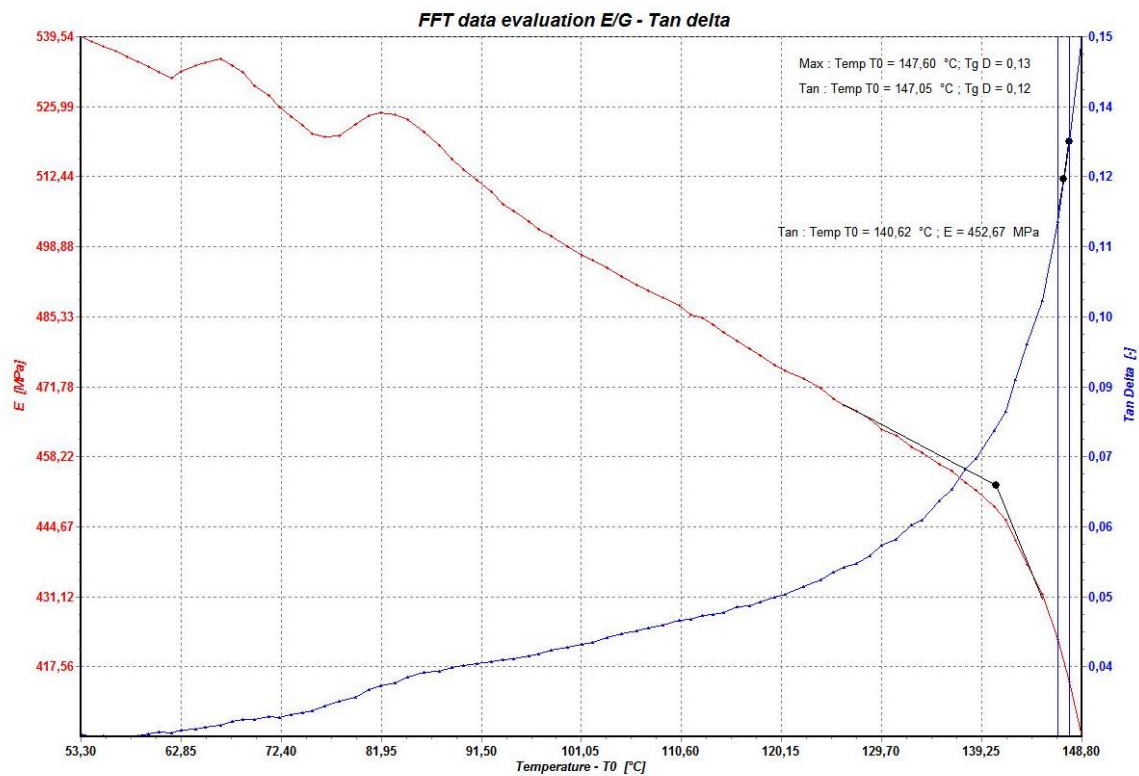
Obrázek 59 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v EtOH



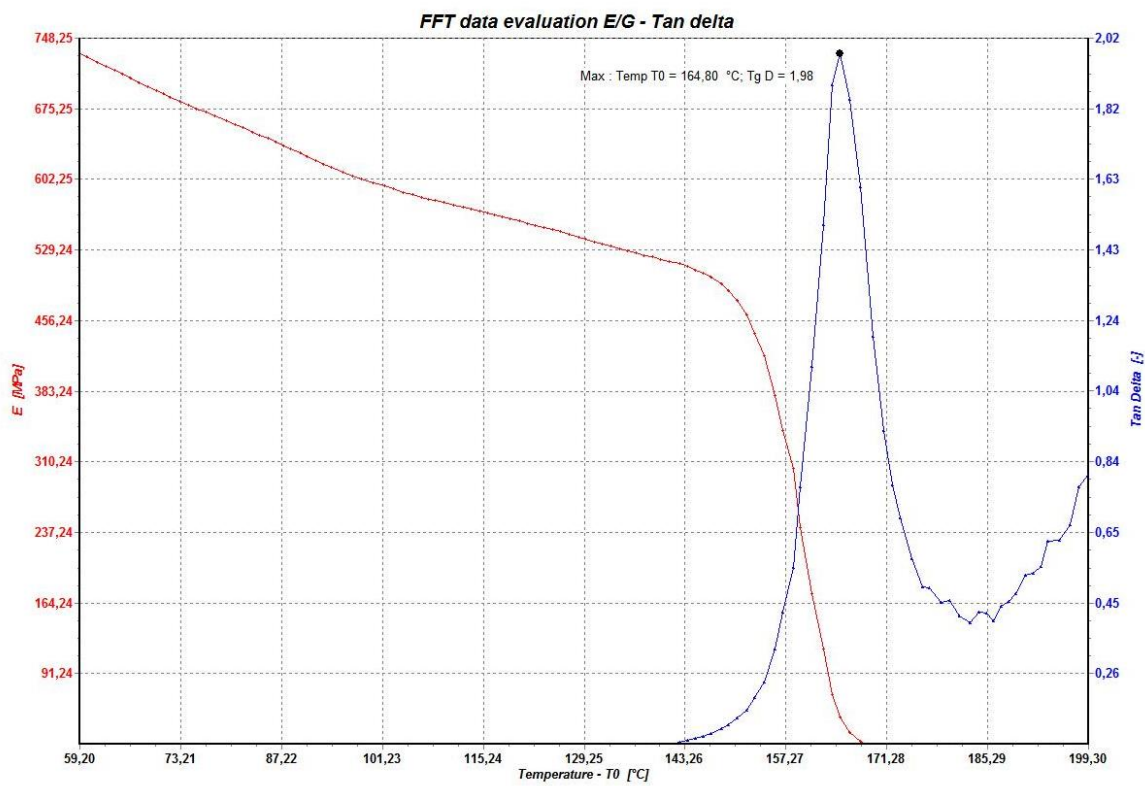
Obrázek 60 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v NaOH



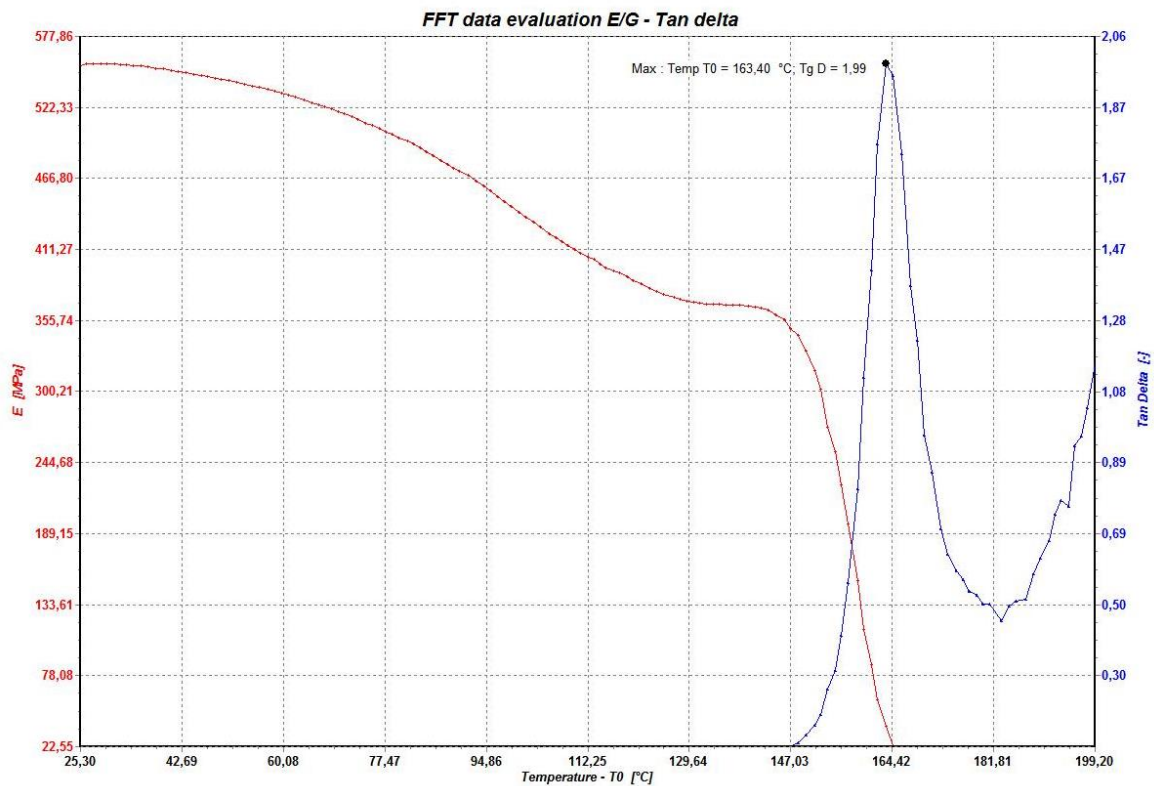
Obrázek 61 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v NaOH



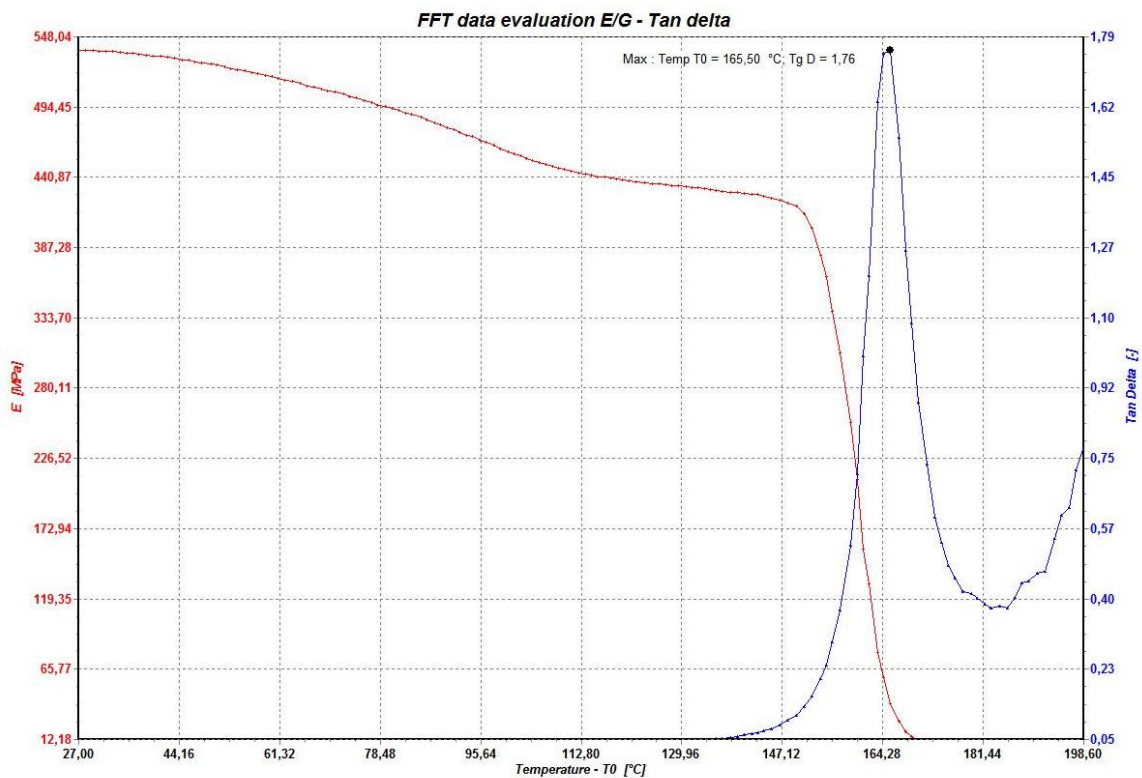
Obrázek 62 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v H₂SO₄



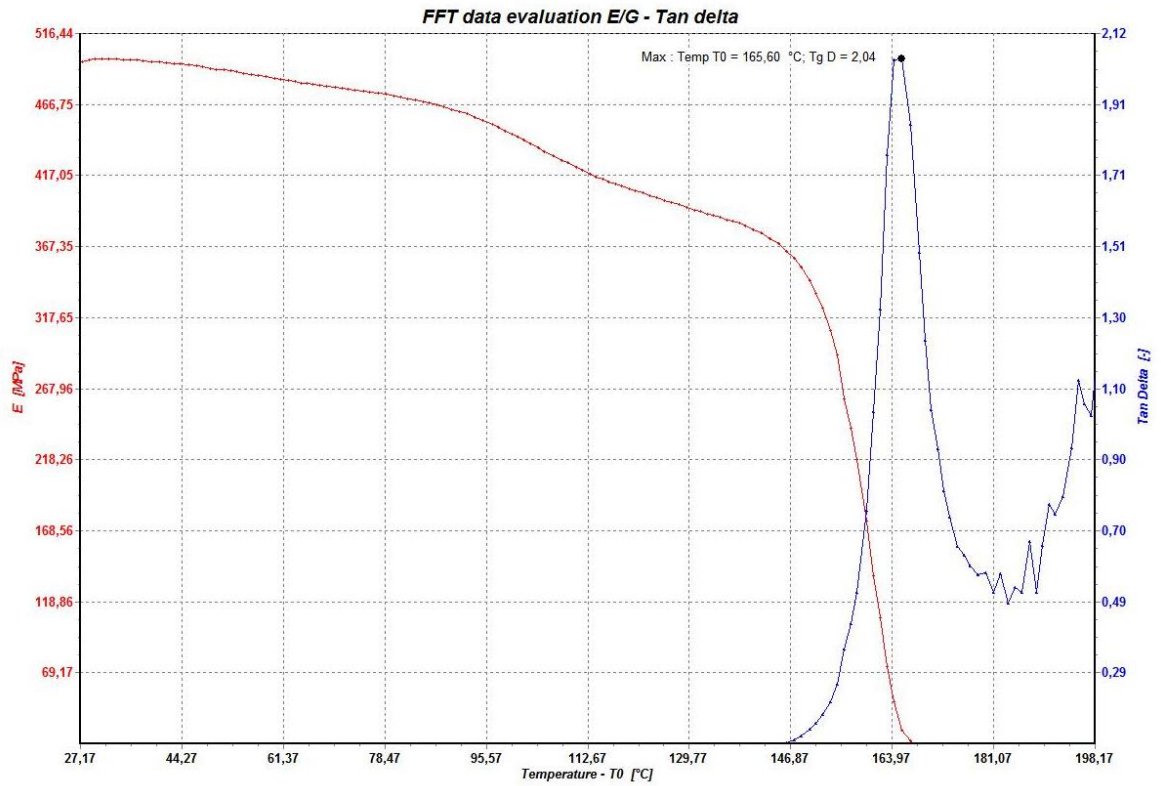
Obrázek 63 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v H₂SO₄



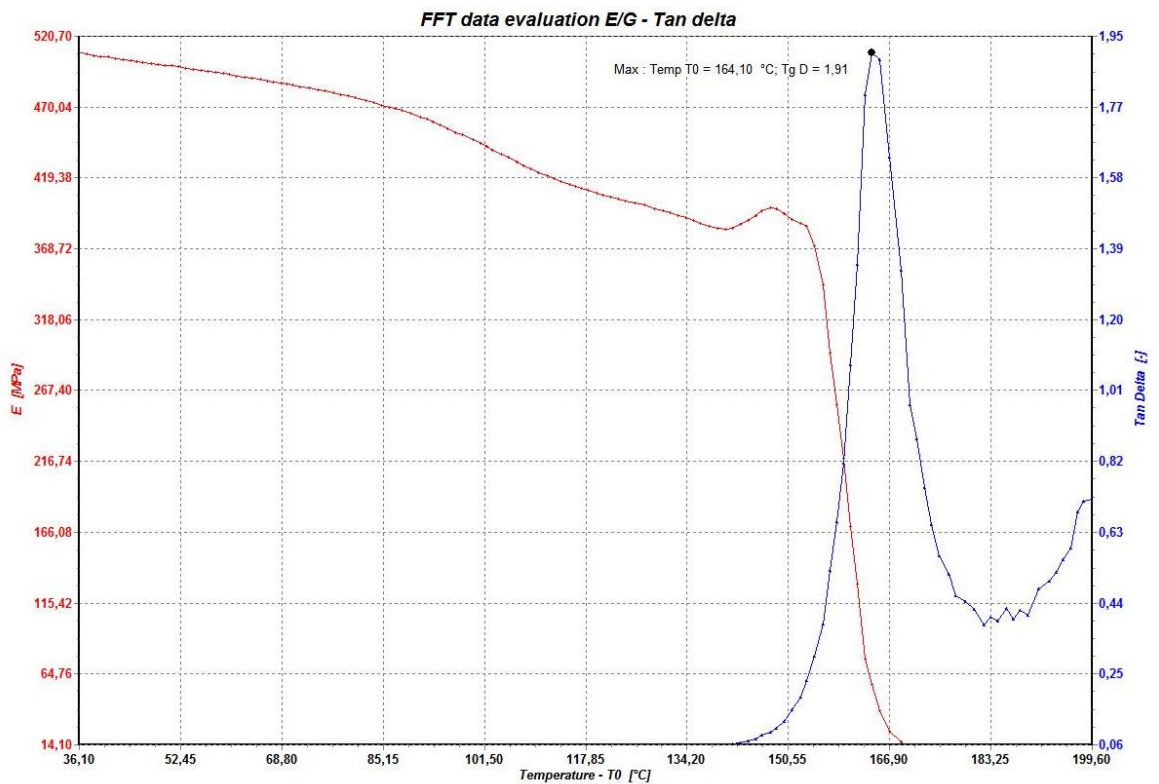
Obrázek 64 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v solné komoře



Obrázek 65 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v solné komoře



Obrázek 66 DMA křivka ztrátového úhlu nestabilizovaného PC v kondenzační komoře



Obrázek 67 DMA křivka ztrátového úhlu stabilizovaného PC v kondenzační komoře