

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Mechanické vlastnosti a chemická stálost Polyamidů PA 6, PA11, PA12, v
závislosti na jejich zpracování

Diplomová práce

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Filip Toman
Osobní číslo:	C20569
Studijní program:	N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Technologie výroby a zpracování polymerů
Téma práce:	Mechanické vlastnosti a chemická stálost Polyamidů PA 6, PA11, PA12, v závislosti na jejich zpracování
Zadávací katedra:	Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma použití uvedených polyamidů. Popište jejich výrobu, možnosti jejich zpracování a jejich aplikační možnosti.
2. Popište technologii ROTOMOULDING a technologii VSTŘIKOVÁNÍ soustředte se na rozdíly v chování tavenin plastů.
3. Z výrobků Polyamidů připravených zmíněnými technologiemi připravte tělesa ke sledování fyzikálně-mechanických, tepelných vlastností a chemické stálosti ve vybraných prostředích.
4. Připravte z Polyamidů tělesa vstřikováním a rotačním tvářením, proměřte fyzikálně-mechanické a tepelné vlastnosti a diskutujte rozdíly vlastností vzorků připravených oběma technologiemi. Uveďte výhody a nevýhody obou technologií zpracování polymerů.
5. Vytvořte metodiku sledování a hodnocení chemické odolnosti vzorků. Jako korozní média použijte: Autobenzin s olejem, brzdovou kapalinu, chladicí kapalinu a mořskou vodu. Chemickou odolnost sledujte v čase.
6. Výsledky diskutujte.
7. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.

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

Datum zadání diplomové práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Mechanické vlastnosti a chemická stálost Polyamidů PA 6, PA11, PA12, v závislosti na jejich zpracování jsem vypracoval(a) samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil(a), jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl(a) jsem seznámen(a) 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 6.5.2022

Bc. Filip Toman

PODĚKOVÁNÍ:

Chtěl bych poděkovat Ing. Miroslavu Večeřovi CSc. za odborné vedení mé práce, konzultace a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Prokúpkovi Dr. a paní Dagmar Pitthardové za pomoc v laboratoři při pracování na experimentální části. Chtěl bych také poděkovat za asistenci Petru Jiráskovi při výrobě vstřikovaných tělísek a firmě SunTechem Solutions s.r.o. za možnost využití jejich vstřikolisu. Dále děkuji firmě CZ Plast s.r.o. za poskytnutí nádržek z polyamidu 12. Dále bych chtěl poděkovat svojí rodině, přítelkyni a všem, kteří mi během celého studia byli oporou a podporovali mě.

ANOTACE

Tato práce se věnuje vlivu různých korozních prostředí na vlastnosti vybraných polyamidů v závislosti na jejich zpracování. V teoretické části jsou rozebrány dvě zpracovatelské metody rotomoulding a vstřikování. Dále také chemická odolnost polyamidů a jejich využití jako nádržek na pohonné hmoty. Experimentální část se věnuje korozní účinnosti čtyř prostředí na nasákavost, mechanické vlastnosti a tvrdost polyamidů 6,11 a 12. Prostředí byla volena s důrazem na automobilový a lodní průmysl. Veškeré výsledky byly zhodnoceny a diskutovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

polyamidy, koroze, nasákavost, rotomoulding, vstřikování, nádrž na pohonné hmoty

TITLE

Mechanical properties and chemical stability of Polyamides PA 6, PA11, PA12, depending on their processing

ANNOTATION

This work deals with the influence of various corrosive environments on the properties of selected polyamides depending on their processing. In the theoretical part, two processing methods rotomoulding and injection molding are discussed. Furthermore, the chemical resistance of polyamides and their use as fuel tanks. The experimental part deals with the corrosion efficiency of four environments on the absorbency, mechanical properties and hardness of polyamides 6,11 and 12. The environment was chosen with emphasis on the automotive and shipbuilding industries. All results were evaluated and discussed.

KEYWORDS

polyamides, corrosion, water absorption, rotomoulding, injection, fuel tank

OBSAH:

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	10
SEZNAM PŘÍLOH	13
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	14
ÚVOD	15
1. TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1. Rotační tváření.....	16
1.1.1. Rotační proces a jeho fáze.....	16
1.1.2. Ohřev a chování taveniny při rotomouldingu	17
1.1.2.1. Nejčastěji využívané způsoby ohřevu	19
1.1.2.2. Tavení polymerního prášku ve vyhřáté formě	21
1.1.2.3. Vzdušné bublinky v tavenině – tvorba, vliv, odstranění	25
1.1.2.4. Degradace polymeru během rotačního tváření.....	26
1.2. Vstřikování	28
1.2.1. Proces vstřikování a jeho jednotlivé fáze	28
1.2.2. Specifický objem jako nástroj kontroly kvality výrobku	30
1.3. Palivové nádrže z polyamidů.....	32
1.4. Chemická odolnost a stálost polyamidů	35
1.5. Výroba vybraných polyamidů	37
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
2.1. Zadání praktické části.....	39
2.2. Úvod k praktické části	39
2.3. Použité chemikálie a materiály	40
2.4. Příprava vzorků	40
2.5. Prováděná měření a zkoušky	41
2.5.1. Měření hmotnosti	41
2.5.2. Pevnost v tahu a ohybu.....	42

2.5.3. Tvrdost podle Vickerse	42
2.5.4. Tepelné vlastnosti – měření T_m a T_g	43
2.5.4.1. TMA	43
2.5.4.2. DMA.....	44
2.5.4.3. DSC	44
2.5.5. Charakterizace povrchu pomocí digitálního mikroskopu	45
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
3.1. Změna hmotnosti v závislosti na čase a prostředí	46
3.1.1. Změna hmotnosti – PA 6V.....	46
3.1.2. Změna hmotnosti – PA 11V.....	49
3.1.3. Změna hmotnosti – PA 12V.....	52
3.1.4. Změna hmotnosti – PA 12R.....	54
3.1.5. Změna hmotnosti – Porovnání všech prostředí a materiálů	57
3.2. Pevnost v tahu a ohybu v závislosti na čase a prostředí	58
3.2.1. Pevnost v ohybu a tahu – PA 6V.....	58
3.2.2. Pevnost v ohybu a tahu – PA 11V.....	61
3.2.3. Pevnost v ohybu a tahu – PA 12V.....	62
3.2.4. Pevnost v ohybu a tahu – PA 12R.....	64
3.2.5. Pevnost v ohybu a tahu – Porovnání všech prostředí a materiálů.....	67
3.3. Tvrdost podle Vickerse – v závislosti na čase a prostředí	72
3.3.1. Tvrdost podle Vickerse – vzorky bez korozního působení	72
3.3.2. Tvrdost podle Vickerse – vzorky po 14 dnech v korozním prostředí	73
3.3.3. Tvrdost podle Vickerse – vzorky po 57 a 90 dnech v korozním prostředí	75
3.4. Tepelné vlastnosti – měření T_m a T_g	78
3.4.1. TMA –zkoumaných polyamidů	78
3.4.2. DMA –zkoumaných polyamidů.....	80
3.4.3. DSC – zkoumaných polyamidů	82

3.5. Charakterizace povrchu pomocí digitálního mikroskopu.....	84
ZÁVĚR.....	86
ZDROJE.....	87
PŘÍLOHY.....	91

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Proces rotačního tváření [4]	17
Obrázek 2: Schéma změny teploty v čase při ohřevu a chlazení [5]	18
Obrázek 3: Různé možnosti pohybu taveniny polymeru v závislosti na rychlosti otáček [4]	21
Obrázek 4: Otáčení formy kolem dvou na sebe kolmých os s různou úhlovou rychlostí [11]	22
Obrázek 5: Změna entalpie v závislosti na teplotě a vrstvení taveniny [12]	23
Obrázek 6: Závislost teploty na čase pro pec, polymer a teoreticky vypočítaná závislost pro polymerní taveninu [12]	24
Obrázek 7: Proces slinování polymerních částic včetně odstranění vzduchových bublinek z taveniny [14]	25
Obrázek 8: Koalescence čtyř zrn PP při zvyšování teploty až na 190 °C (d) [15]	26
Obrázek 9: Mechanismus degradace PA 11 oxidací [18]	27
Obrázek 10: Vstřikovací zařízení [20]	28
Obrázek 11: Změna tlaku na formu v závislosti na čase při vstřikování do formy [20] ..	29
Obrázek 12: Rozdíl hmotností vzorku při výrobě s minutovou pauzou s a bez online kontroly v závislosti na výrobním pořadí [20]	30
Obrázek 13: Rozdíl hmotností vzorku v závislosti na změně teploty s a bez online kontroly v závislosti na výrobním pořadí [20]	31
Obrázek 14: SEM snímky zlomů vzniklých při tahu po 700 h PA 12 v B0 – 0% biosložky (a) a B100 – čistá bionafta(b) [27]	33
Obrázek 15: Schématické znázornění procesu tvoření oligomerních shluků a jejich distribuce do pohonného systému [25]	34
Obrázek 16: Závislost teploty skelného přechodu PA 6 v závislosti na hmotnostním procentu obsažené H ₂ O [32]	36
Obrázek 17: Výroba polyamidu 6 hydrolytickým otevřením kruhu výchozího monomeru ε-kaprolaktamu s malým množstvím kyseliny kaprolaktamové [34]	37
Obrázek 18: 3D zobrazení povrchu PA 6V bez korozního působení	85
Obrázek 19: 3D zobrazení povrchu PA 6V po 90 dnech v prostředí benzínu s olejem ...	85

Rovnice 1: Entalpie do teploty tání [12].....	23
Rovnice 2: Závislost entalpie v rozmezí teplot tání i-té vrstvy a i+1 vrstvy [12]	23
Rovnice 3: Entalpie nad teplotou tání i+1- té vrstvy [12]	24
 Tabulka 1: Závislost změny hmotnosti PA 6V v čase v různých korozivních prostředích	46
Tabulka 2: Závislost změny hmotnosti PA 11V v čase v různých korozivních prostředích	49
Tabulka 3: Závislost změny hmotnosti PA 12V v čase v různých korozivních prostředích	52
Tabulka 4: Závislost změny hmotnosti PA 12R v čase v různých korozivních prostředích	54
Tabulka 5: Změny tahu polyamidu 6V v závislosti na čase a korozním prostředí.....	58
Tabulka 6: Změny ohybových vlastností polyamidu 6V v závislosti na čase a korozním prostředí	59
Tabulka 7: Změny tahu polyamidu 11V v závislosti na čase a korozním prostředí.....	61
Tabulka 8: Změny ohybových vlastností polyamidu 11V v závislosti na čase a korozním prostředí	62
Tabulka 9: Změny tahu polyamidu 12V v závislosti na čase a korozním prostředí.....	63
Tabulka 10: Změny ohybových vlastností polyamidu 12V v závislosti na čase a korozním prostředí.....	64
Tabulka 11: Změny tahu polyamidu 12R v závislosti na čase a korozním prostředí	65
Tabulka 12: Změny ohybových vlastností polyamidu 12R v závislosti na čase a korozním prostředí.....	66
Tabulka 13: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse bez působení korozních prostředí.....	72
Tabulka 14: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse po 14 dnech v korozním prostředí.....	73
Tabulka 15: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse po 90 a 57 dnech v korozním prostředí.....	75
Tabulka 16: Teploty skleného přechodu a tání změřené pomocí TMA u zkoumaných polyamidů	78
Tabulka 17: Teploty T_1 a T_2 změřené pomocí DMA u zkoumaných polyamidů	80

Tabulka 18: Teploty skleného přechodu a tání změřené pomocí DSC u zkoumaných polyamidů.....	82
Tabulka 19: Charakteristické hodnoty povrchu získané pomocí digitálního mikroskopu u testovaných polyamidů.....	84
Graf 1: Změna hmotnosti PA 6V v čase v různých prostředích – kost.....	47
Graf 2: Změna hmotnosti PA 6V v čase v různých prostředích – tyčka.....	48
Graf 3: Změna hmotnosti PA 11V v čase v různých prostředích – kost.....	50
Graf 4: Změna hmotnosti PA 11V v čase v různých prostředích – tyčka.....	51
Graf 5: Změna hmotnosti PA 12V v čase v různých prostředích – kost.....	53
Graf 6: Změna hmotnosti PA 12V v čase v různých prostředích – tyčka.....	54
Graf 7: Změna hmotnosti PA 12R v čase v různých prostředích – velká tyčky.....	55
Graf 8: Změna hmotnosti PA 12R v čase v různých prostředích – krátká tyčka.....	56
Graf 9: Celkové porovnání změny hmotnosti materiálů v čase v závislosti na použitém korozním prostředí.....	57
Graf 10: Změna prodl. při MAX v závislosti na čase a korozních prostředích pro PA 6V	59
Graf 11: Změna mechanických vlastností PA 12R v korozním prostředí po určitém čase	66
Graf 12: Vliv prostředí na maximální protažení vybraných polyamidů po 15 dnech – tah	67
Graf 13: Vliv prostředí na maximální protažení vybraných polyamidů po 90 dnech – tah	68
Graf 14: Vliv prostředí na modul u vybraných polyamidů po 14 dnech – tah.....	69
Graf 15: Vliv prostředí na mez pevnosti vybraných polyamidů po 90 dnech – tah.....	70
Graf 16: Vliv prostředí na modul u vybraných polyamidů po 14 dnech – ohyb	71
Graf 17: Vliv korozního prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 14 dnech	74
Graf 18: Vliv prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 90 dnech.....	76
Graf 19: Vliv prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 57 dnech.....	77
Graf 20: Teplota skelného přechodu PA 12R měřená pomocí metody TMA.....	79
Graf 21: Teplota tání PA 12R měřená pomocí metody TMA.....	79
Graf 22: Teplota T_1 a T_2 PA 12V měřené pomocí metody DMA.....	81
Graf 23: Průběh teplotních funkcí měřených polyamidů pomocí metody DSC obsahující T_g a T_m	83

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Vizuální změna polyamidových tělísek v korozních prostředích (90 a 57 dní)	91
Příloha 2: Průběh křivky DSC pro PA 6V zobrazující T_g a T_m	92
Příloha 3: Průběh křivky DSC pro PA 6V - 2020 zobrazující T_g a T_m	92
Příloha 4: Průběh křivky DSC pro PA 12R zobrazující T_g a T_m	93
Příloha 5: Průběh křivky DSC pro PA 12V zobrazující T_g a T_m	93
Příloha 6: Průběh křivky DSC pro PA 11V zobrazující T_g a T_m	94
Příloha 7: Fotografie povrchu studovaných polyamidů bez korozního působení (měřítko 100 μm).....	95
Příloha 8: Fotografie povrchu studovaných polyamidů po 90 dnech v prostředí B + O (měřítko 100 μm)	96
Příloha 9: 3D zobrazení povrchu PA 11V bez korozního působení a po 90 dnech v prostředí B + O	97
Příloha 10: 3D zobrazení povrchu PA 12V bez korozního působení a po 90 dnech v prostředí B + O	98
Příloha 11: 3D zobrazení povrchu PA 12Ri bez korozního působení	99

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AF	nemrznoucí směs
B + O	směs benzínu s olejem 33:1
$C_{(p, p+1)}$	tepelná kapacita vrstvy p a p + 1
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
$H_{(f, f+1)}$	entalpie vrstvy f a f + 1
L'	fúzní latentní teplo
moře	36‰ roztok mořské vody
nap. při MAX	napětí při maximálním prohnutí
PA 11R	polyamid 11 vyrobený pomocí rotomouldingu
PA 11V	polyamid 11 vyrobený pomocí vstřikování
PA 12R	polyamid 12 vyrobený pomocí rotomouldingu
PA 12V	polyamid 12 vyrobený pomocí vstřikování
PA 6R	polyamid 6 vyrobený pomocí rotomouldingu
PA 6V	polyamid 6 vyrobený pomocí vstřikování
PA 6V – 2020	polyamid 6 vyrobený pomocí vstřikování z roku 2020
ROTi	vnitřní stěna nádržky vyrobená pomocí rotomouldingu
ROTo	vnější stěna nádržky vyrobená pomocí rotomouldingu
S_a	aritmetický průměr výšek nerovností povrchu
SEM	rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop
Stdev	směrodatná odchylka
S_z	součet nejvyššího a nejhlubšího píku na povrchu
T1 (u DMA)	teplota tangentu reálné složky Youngova modulu pružnosti
T2 (u DMA)	teplota maxima imaginární složky Youngova modulu pružnosti
Tg	teplota skelného přechodu
Tm	teplota tání
TMA	termo mechanická analýza
UV	ultrafialové světlo

ÚVOD

Současný svět už si skoro nelze představit bez polymerních materiálů. S plasty se setkáváme každý den v téměř všech aspektech našeho života. V posledních letech mohutně roste jejich využití hlavně v automobilovém průmyslu. Tento nárůst je v poslední době velmi prudký. V devadesátých letech minulého století byl podíl plastů v osobním automobilu přibližně 6 objemových %. V současné době moderní auta obsahují téměř 50 % plastových součástí a doplňků. Nespornou výhodou, kromě jednodušší zpracovatelnosti, je váha, neboť těchto 50 objemových procent představuje pouze 12–15 procent hmotnostních.

Již relativně dlouhou dobu se využívají plastové výrobky jak v interiéru, tak v exteriéru automobilu a současné automobily si již nelze představit bez plastových součástí přímo v okolí motoru, jako součást pohonného systému. Jedná se o hadičky, trubky či nádržky na různé kapaliny. Nejvíce se pro toto vyžívají polyamidy, ať už v čisté podobě, tak s příměsí různých anorganických výztuží. Drtivá většina hadiček rozvádějící brzdovou kapalinu, vodu do ostřikovačů a jiné důležité kapaliny je vyrobena z polyamidu 12. Všechny tyto používané směsi jsou silně korozivní a mají velký vliv na nasákavost a mechanické vlastnosti namáhaných plastů. Navíc jsou tyto materiály často vystaveny zvýšené teplotě a dlouhému časovému intervalu expozice.

Rotomoulding představuje nejvyžívanější zpracovatelskou techniku pro výrobu nádržek a tanků. Jedná se o relativně jednoduchou metodu, která s sebou nese několik úskalí. Kromě automobilového průmyslu lze výrobky zpracované touto technikou najít v řadě dalších průmyslových odvětvích, mimo jiné i v lodním průmyslu. Ať už jako součást motorů vodních člunů, či jako bójka nebo plastové molo. I v tomto případě se široce využívá polyamidů pro jejich skvělé mechanické vlastnosti a chemickou odolnost s přihlédnutím na relativně nízkou cenu a snadnou dostupnost.

Tato diplomová práce se zabývá dvěma zpracovatelskými metodami pro polyamidy 6, 11, 12 - vstřikování a rotomoulding. Jejím cílem je experimentálně zhodnotit tyto materiály co se týče tepelných a mechanických vlastností s přihlédnutím na způsob zpracování a také zjistit jejich chemickou odolnost v prostředích, se kterými přicházejí do kontaktu při jejich vyžití v automobilovém a lodním průmyslu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Rotační tváření

Rotační tváření či rotomoulding představuje jednu z používaných metod na zpracování plastů. Tímto způsobem lze zpracovávat jak reaktoplasty, tak termoplasty.

Nezpochybnitelnou výhodou je relativně nízká cena přístroje a s tím spojená i cena výrobku. Další plusem je nižší hmotnost výrobku vytvořeného pomocí této metody oproti jiným zpracovatelským technikám. Žádnou jinou zpracovatelskou technikou nelze vyrobit takto velké výrobky (složené pouze z jednoho kusu). A díky tomu, že proces probíhá uvnitř uzavřené formy nedochází k zbytečné spotřebě materiálu, což v dnešní době představuje nejen ekonomickou, ale i ekologickou výhodu.

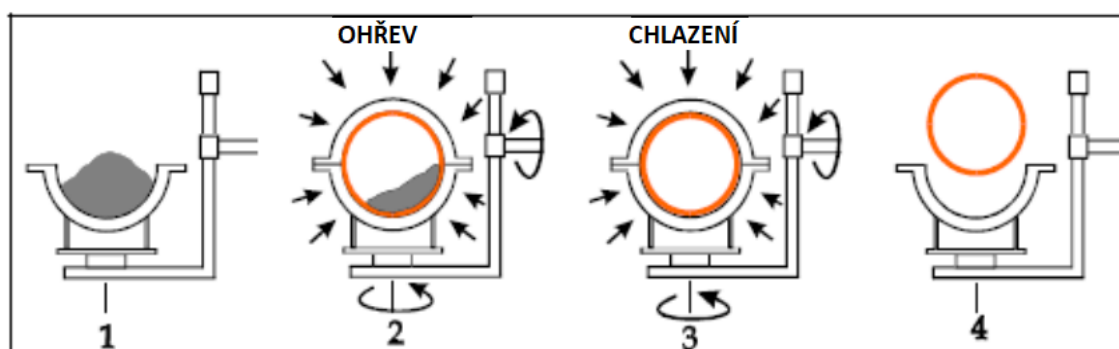
V následujících podkapitolách bude rozebrán nejprve celý proces jako celek a pak bude kladen velký důraz na popis přeměny polymerního prášku v taveninu, chování taveniny během tváření a také možné nežádoucí degradační procesy. Vše zmíněné může negativně (při správném zvládnutí jednotlivých procesů však i pozitivně) ovlivnit mechanické i vzhledové vlastnosti vzniklého produktu. [1]

1.1.1. Rotační proces a jeho fáze

Historie zpracování plastů pomocí rotačního tváření je poměrně krátká. Přestože první plastové výrobky vyráběné touto metodou můžeme datovat do doby před padesáti lety, k masivnímu rozmachu rotačního tváření došlo až na konci minulého století, kdy od první poloviny devadesátých let lze pozorovat meziroční nárůst v tomto segmentu o téměř 15 %. Přestože náklady na výrobu jednoho kusu jsou relativně nízké, nemůže tato metoda konkurovat komerčně využívanějšímu vstřikování, které při výrobě větších sérií vychází při přepočtu na jeden kus výrazně levněji. Nejvíce toto ovlivnil růst trhu s plastovými výrobky v jižní Asii, hlavně v Číně. [2]

Za tu dobu došlo k výraznému zlepšení této technologie, ať už díky použití softwarových programů, využití jiného způsobu chlazení či ohřevu nebo v dokonalém pochopení chování polymerní taveniny během procesu. Díky tomu dochází k dokonalému slinutí za krátký (avšak dostačující) čas. K tomu se využívá co nejvyšší možné teploty, bez toho, aniž by nastala autooxidace či jiným způsobem by došlo k degradaci polymerního řetězce. Tyto jednotlivé znalosti vedly až k schopnosti firem vyrábět produkty velmi rozdílných rozměrů a profilů od injekčních stříkaček, až po zásobní tanky na vodu či jinou kapalinu o objemu bezmála 90 tisíc litrů. [1]

Celkový proces přeměny polymerního prášku v hotový plastový výrobek lze rozdělit na několik fází. Nejčastěji se dělí na čtyři části, které na sebe navazují a každá svým způsobem může ovlivnit kvalitu výsledného produktu. V první fázi dochází k naplnění duté formy práškem či polymerními pelety. Následně dojde k uzavření formy a postupnému ohřevu, přičemž celá forma se otáčí jak v horizontálním, tak vertikálním směru. Otáčky jsou však pomalé a k rozprostření taveniny dochází pouze vlivem gravitace, což je zásadní rozdíl oproti odstředivému lití, kdy otáčky dosahují vysokých hodnot a pohyb taveniny zásadně ovlivňuje působící odstředivá síla. [3]



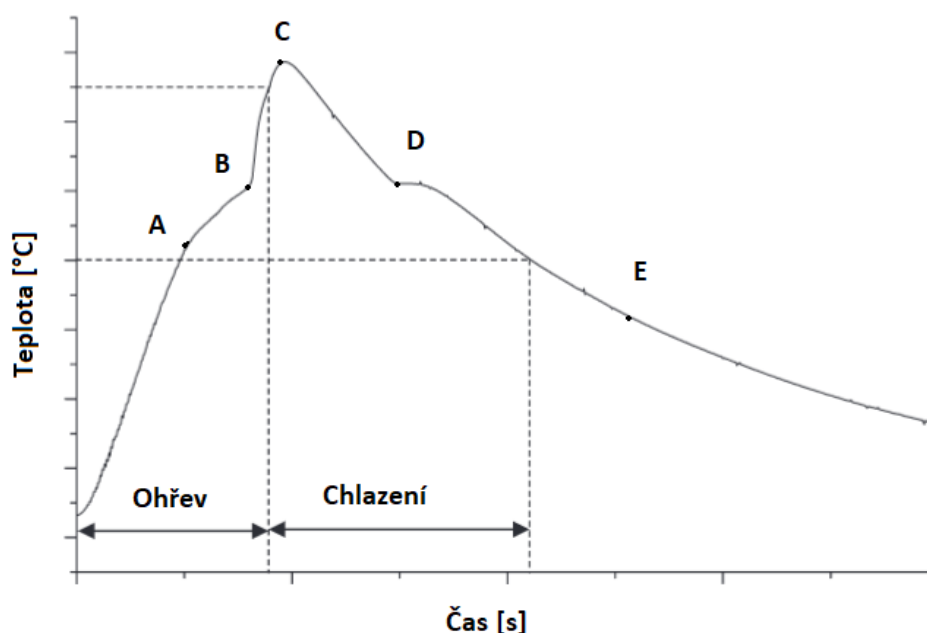
Obrázek 1: Proces rotačního tváření [4]

Po dokonalém rozmístění taveniny dochází k pozvolnému ochlazování a následnému vyjmutí hotového výrobku z formy. Výslednou kvalitu nejvíce ovlivňují prostřední dva procesy – ohřev a chlazení. V následující kapitole bude podrobněji rozebrána část ohřevu, s ní spojený přesun a chování taveniny a také velice důležité odstranění vzduchových bublin v tavenině. [3]

1.1.2. Ohřev a chování taveniny při rotomouldingu

Pro výsledné mechanické vlastnosti je dokonalé slinutí polymerních částic základním kritériem. Vnitřní teplotu taveniny je velmi obtížné určit proto se sleduje teplota vně a uvnitř formy. První fáze (do bodu A v obrázku 2) dochází k pozvolnému ohřevu formy a prášku uvnitř. Ten se převaluje a naráží na stěny formy, aniž by zatím došlo k přilepení. Ve fázi II. (A-B) dochází k pozvolnému tavení polymerního obsahu, prášek se postupně přichycuje na formě a dochází k jeho relativně pravidelnému rozmístění po celém vnitřním povrchu. Ve fázi III. (B-C) dochází k slinutí jednotlivých více či méně roztavených polymerních zrněk a tavenina získává tvar požadovaného produktu. [5]

Dosahuje se přitom takzvané teploty PIAT, která je asi nejvíce důležitou a charakteristickou teplotou při tomto procesu. Její význam bude rozebrán i v kapitole o degradaci. Jedná se o nejvyšší teplotu dosaženou během tvářecího procesu. Dochází k dokonalému slnutí jednotlivých polymerních zrn. Není zcela jednoduché jí dosáhnout, neboť se jedná o relativně vysokou teplotu, která je často malý kousek od maximální možné zpracovatelské teploty daného materiálu. Obecně se dá říct, že s teplotou se snižuje viskozita taveniny, klesá pravděpodobnost výskytu vzduchových bublin ve výsledném produktu, ale zároveň drasticky roste pravděpodobnost degradace polymerního řetězce. Při nedosažení dostatečné teploty PIAT jsou mechanické vlastnosti získaného výrobku zásadně nižší, než by měli být, to samé ale zároveň platí i při dosažení až moc vysoké teploty. [3]



Obrázek 2: Schéma změny teploty v čase při ohřevu a chlazení [5]

V další fázi dochází k postupnému chlazení formy, čímž dochází k vytvrzování. V praxi na sebe opět naráží dvě naprosto protichůdné myšlenky a snahy. Ochladit polymer co nejrychleji a tím snížit čas potřebný pro jeden výrobní cyklus, ale zároveň nevyvolat vnitřní pnutí ve výsledném výrobku moc rychlým ochlazením. Což opět ve výsledku může znatelně ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti. [3]

1.1.2.1. Nejčastěji využívané způsoby ohřevu

A) Konvenční ohřev

Jedná se o model, kdy je biaxiální rameno dopravováno do a ven z pece, kde dochází jak k rotaci, tak k ohřevu. Doplnění a vyjmutí polymeru se provádí mimo pec. Teplo se získává ze zemního plynu a k ohřevu vnitřního prostoru pece se buď využívá přímý plamen, anebo se přivádí horký vzduch, který je v kontaktu s plamenem. Přestože se jedná o relativně rozšířenou metodu, neboť jde o nejjednodušší přenos tepla přes formu do polymeru, přináší s sebou několik zásadních nedostatků. Vzhledem k tomu, že se při výměně hotového materiálu za ještě nezpracovaný prášek musí vyvést formu z pece, dochází k uniku tepla. Mísí se “studený” pokojový vzduch s ohřátým vzduchem v prostoru pece, čímž roste tepelná a finanční náročnost, neboť je třeba stále znovu vyhřívat vnitřní prostor. Navíc se nejčastěji pec otvírá při sníženém vnitřním tlaku, aby nedocházelo k uniku možných nečistot a spalín do okolí, což vede ještě k intenzivnějšímu míšení ohřátého a pokojového vzduchu a s tím spojenou ještě větší ztrátou energie. Studie na toto téma ukazují, že celkově se využije pouze 15 % veškeré tepelné energie na ohřev polymerního obsahu formy, zbytek se ztratí přenosem tepla a míšením studeného vzduchu s již ohřátým.

Všechny uvedené problémy zvyšují potřebnou dobu k zahřátí a s tím spojenou dobu potřebnou k provedení jednoho cyklu. Polymerní materiály jsou špatnými tepelnými vodiči a tím je proces opět ještě protažen. Obvykle jen vyhřátí formy trvá v řádech minut (nejčastěji se uvádí 5-6, což je ale samozřejmě nutné brát jako pouhý odhad). V neposlední řadě je problém se snahou vyhřát polymer až velkým šokovým skokem teploty, což může vést k lokálnímu přehřátí a degradaci řetězce makromolekuly, a to nejen přímo na styku s horkou stěnou formy (což se stává nejčastěji a může zanechat nejen vizuální vady), ale i na vnitřním dutém povrchu. [6]

B) Mikrovlnný ohřev

V poslední letech byla v rotomouldingovém průmyslu snaha aplikovat na ohřev jiné techniky používané v jiných průmyslových odvětvích. Jedním z těchto případů je ohřev pomocí mikrovlnného záření. Prvotní investice je přeci jen větší než u klasického ohřevu, ale ve výsledku dochází k úspoře energií a tím i výdajů. V praxi se vytvořila velká mikrovlnná pec, do které mohlo být zasouváno klasické biaxiální rotomouldingové rameno jako u konvenčního ohřevu. Výhodou tohoto nového systému je kromě úspory energie i snížení potřebného času k ohřevu formy. [7]

C) Indukční – elektromagnetický ohřev

V tomto případě dochází k ohřevu pomocí elektromagnetické indukce. Přestože úspora energie a zrychlení výrobního procesu jsou v tomto případě znatelné, není zatím možné tuto metodu aplikovat v praxi, neboť cena takového zařízení je v porovnání s klasickým systémem velmi vysoká. Jedná se o tak silný zdroj energie, že se musí řešit jiným způsobem i chlazení (pomocí měděných spirál s proudící studenou vodou), neboť klasické způsoby chlazení (vzduch/vodní clona) nejsou schopny chladit dostatečně efektivně a mohlo by dojít nejen k degradaci polymerního obsah formy, ale i k nevratnému poškození kovové formy. [6]

D) Speciální způsoby

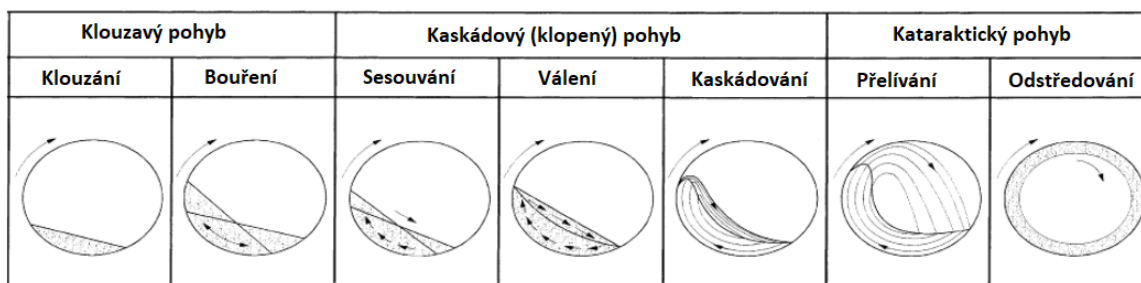
Modely A-C představovali způsob ohřevu, kdy docházelo k přenosu tepelné energie ze zdroje vzduchem až k formě. Další alternativní možnosti, jak vyhřát formu spočívá ve využití olejové lázně, kdy dochází k menší ztrátě energie přenosem, ale zase je potřeba větší počáteční energie k vyhřátí olejové lázně.

Kromě klasické olejové lázně, kterou si lze představit jako vyhřátou vanu plnou oleje, do které se ponoří otáčivá forma, existuje speciální forma tzv. “chobotnice“. V tomto případě se využívá kanálků připojených přímo na formu, které přivádějí horký olej a odvádějí studenější. Dochází ke kontinuálnímu pohybu oleje, což vede k ještě lepšímu ohřevu vnitřního obsahu tvářecí formy. Hlavním benefitem tohoto způsobu ohřevu je zkrácení času potřebného k dosažení teploty PIAT o téměř 55 %, naopak hlavním nedostatkem je potřeba speciální (obvykle mnohem dražší) formy a nelze proto stávající výrobu pouze upravit, ale celkově přestavět a pozměnit. Další problém, který brání masivnějšímu využití tohoto způsobu v běžných provozech, je nestejnoměrnost ohřevu formy, kdy lepších výsledků se stále dosahuje při použití konvenčního ohřevu pomocí horkého vzduchu. [8]

1.1.2.2. Tavení polymerního prášku ve vyhřáté formě

Jak bylo výše uvedeno, celkový proces rotomouldingu se dělí na několik fází, při kterých dochází ke změně teploty. V této kapitole se rozebere pouze samotný ohřev, který lze rozdělit na dvě části. První část představuje ohřev a dosažení teploty PIAT. Druhá fáze je “dohřátí – odstranění bublin“, kdy se teplota drží ještě určitý časový interval, aby došlo k dokonalejšímu slinutí jednotlivých částic a zároveň k odstranění vzduchových bublin.

Při ohřevu dochází k postupnému zvyšování teploty polymerní látky až na teplotu lehce nad teplotou tání (záleží na použitém polymeru). Dochází k nanášení polymerního prášku na vnitřní stranu formy. Rotační poměry a rychlost rotace se odvíjí od členitosti vnitřního povrchu a volí se takové, aby došlo k souměrnému (či co nejsouměrnějšímu) rozmístění materiálu po celém povrchu. [9]

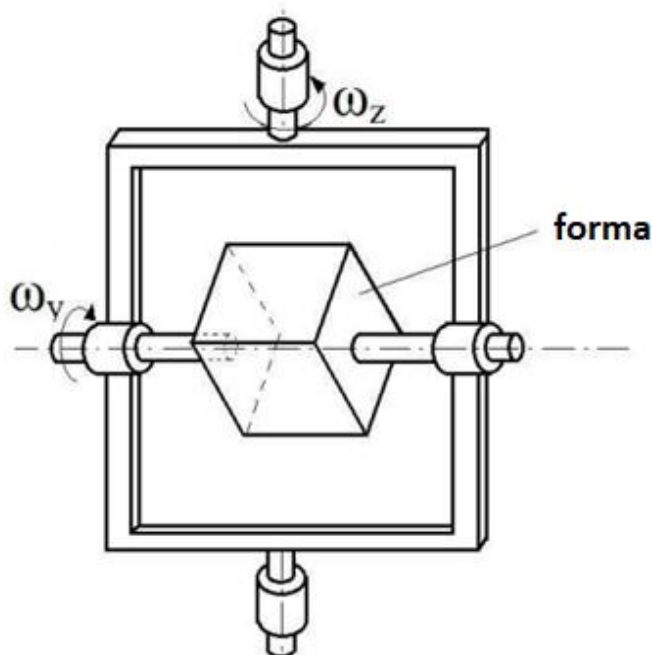


Obrázek 3: Různé možnosti pohybu taveniny polymeru v závislosti na rychlosti otáček [4]

Pro ohřev a rozvrstvení taveniny je velice důležitá rychlost otáček a jejich poměr. Na obrázku 3 je vidět několik možností chování obsahu rotující formy v závislosti na rychlosti a poměru otáček. Vlevo je systém s velmi pomalými otáčkami, kde dochází k pouhému klouzání po spodní části formy, a naopak vpravo je systém reprezentující odstředivé lití, kdy jsou otáčky tak vysoké, že odstředivá síla představuje nejvýraznější složku všech sil působících na taveninu. Při rotačním tváření se využívá nejčastěji rychlost 10 otáček za minutu “hlavní“ horizontální osy, což odpovídá přibližně 1 rad/s. Poměr vertikální a horizontální osy bývá nejčastěji 8:1. Samozřejmě obě tyto hodnoty jsou velmi orientační a záleží na členitosti vnitřního povrchu formy a také na samotném polymeru, který se používá. Hlavní výhodou tohoto takzvaného “válení“ je vynikající promíchání a s tím spojené rovnoměrné vyhřívání celého polymerního obsahu. [4]

Pohyb polymerního obsahu značně ovlivňuje množství náplně ve formě, frikční koeficient materiálu, vnitřní průměr formy a také tvar a distribuce polymerních částic. Velký vliv na chování nejprve netaveného a poté již roztaveného polymeru má také velikost a hustota polymerních částic (nejčastěji granulát připravený pomocí extruze). [10]

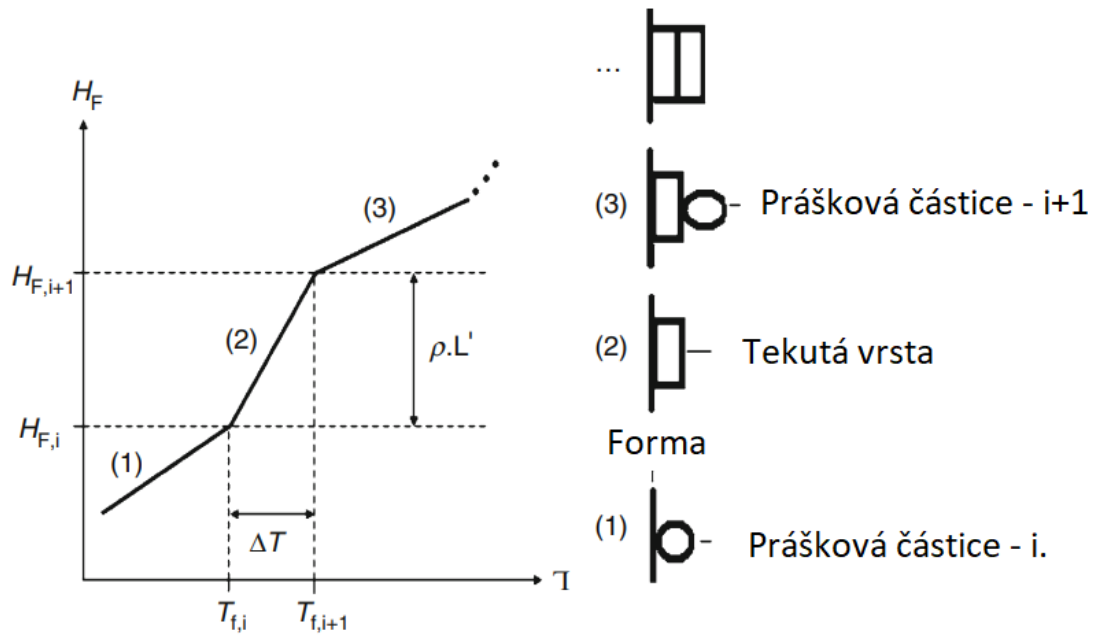
Modely zabývající se přenosem tepla, které se v současné době používají, jsou velmi zjednodušené, což vede k jejich nepřesnosti a nelze díky nim přesně optimalizovat výrobu (musí se vycházet z experimentálně získaných dat a poznatků). Díky využití ve farmaceutickém průmyslu je v dnešní době relativně dobře prozkoumáno chování taveniny a přenos tepla ve válcové nádobě otáčené podél jedné osy. Bohužel pro dvouosou rotaci je výzkum teprve v počátcích a pro systémy využívající otáčení kolem tří os téměř neexistují žádné vědecké podklady a matematicko-fyzikální modely. [4]



Obrázek 4: Otáčení formy kolem dvou na sebe kolmých os s různou úhlovou rychlostí [11]

Existují dvě fyzikální teorie snažící se teoreticky vysvětlit změny entalpie během přeměny pevné látky na taveninu. Jedná se o takzvanou metodu předního sledování (“front tracing model”) a metodu s pevnými doménami (“fixed domain model”). Problém, se kterým se potýkají obě teorie je přesné definování počátečních a krajních podmínek, které mohou ovlivňovat přenos tepla, a to zejména při sledování těchto proměnných při reálných podmínkách a v reálném čase. [3]

Cílem těchto teorií je rozebrat procesy, které se dějí v tavenině, neboť mohou mít velký vliv na výsledné mechanické vlastnosti a chemickou odolnost výrobku. Výměna tepla může mít značný vliv i na odstranění vzduchových bublinek plynu v tavenině a také možnou tepelnou degradaci polymerního řetězce.



Obrázek 5: Změna entalpie v závislosti na teplotě a vrstvení taveniny [12]

Obrázek 5 ukazuje závislost entalpie materiálu na teplotě, přičemž $T_{f,i}$ představuje teplotu tání elementární vrstvy i , $T_{f,i+1}$ teplotu tání vrstvy $i+1$, ρ hustotu materiálu a L znamená fúzní latentní teplo. [12]

V grafu vyznačená část 1 představuje oblast, kdy teplota ještě nedosáhla teploty tání zpracovávaného polymeru. Entalpie materiálu je zde přímo úměrná tepelné kapacitě tuhé fáze a specifické tepelné kapacitě pevné fáze. H_0 představuje referenční entalpii při standardní teplotě 273 K. [13]

Rovnice 1: Entalpie do teploty tání [12]

$$H_F(T) = \rho_{ps} C_{ps} (T - T_0) + H_0$$

V druhé části již i -tá vrstva dosáhla teploty tání, ale $i + 1$ vrstva ještě tuto teplotu nedosáhla. Závislost entalpie na teplotě je stále lineární ale její směrnice má vyšší hodnotu, proto je tato závislost strmější. [13]

Rovnice 2: Závislost entalpie v rozmezí teplot tání i -té vrstvy a $i+1$ vrstvy [12]

$$H_F(T) = \frac{\rho_{ps} L'}{\Delta T} (T - T_{f,i}) + H_{F,i}$$

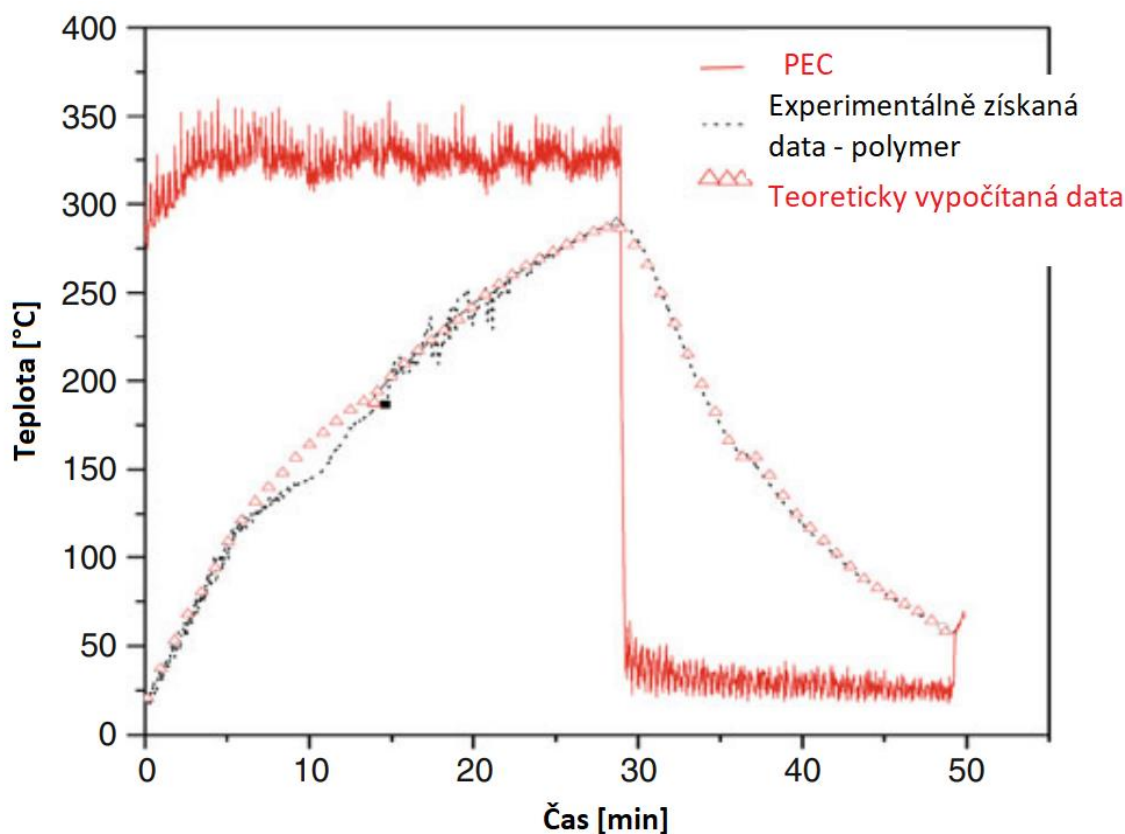
$$\Delta T = T_{f,i+1} - T_{f,i}$$

V třetí část již teplota dosáhla bodu tání i druhé $i+1$ - té vrstvy, rovnice je velmi podobná té definující entalpii v první části grafu pouze se zde využívá hustoty a tepelné kapacity kapalné fáze. Neboť již došlo k roztavení původně pevných částic polymeru. [13]

Rovnice 3: Entalpie nad teplotou tání $i+1$ - té vrstvy [12]

$$H_F(T) = \rho_{pl} C_{pl} (T - T_{f,i+1}) + H_{F,i+1}$$

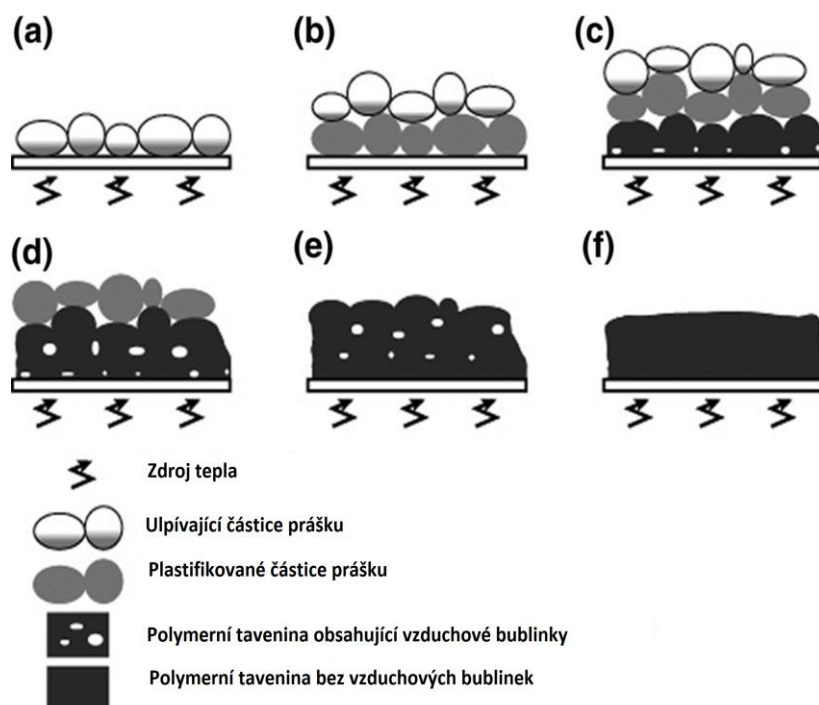
Tuto teorii a rovnici je možné použít k odhadu či přímo k výpočtu teplotní křivky ohřevu polymeru v peci. Využívá se složité diferenciální rovnice, kde hlavní proměnnou je entalpie materiálu. Na obrázku 6 je vidět, že teoretický průběh teploty a experimentálně zjištěná teplota taveniny a polymeru se téměř neliší. Což by v budoucnu mohlo být využito v sofistikovanějších programech, které by byly ještě s větší přesností a spolehlivostí schopny dopředu odhadnou a následně řídit tepelný proces při rotačním tváření. [12]



Obrázek 6: Závislost teploty na čase pro pec, polymer a teoreticky vypočítaná závislost pro polymerní taveninu [12]

1.1.2.3. Vzdušné bublinky v tavenině – tvorba, vliv, odstranění

Vznik bublinek v tavenině a jejich neodstranění je jeden z hlavních problémů při výrobě polymerních produktů. Jejich přítomnost má za následek estetickou nedokonalost i výrazné snížení mechanických vlastností daného výrobku. První pokusy o popsání problematiky vzduchových kapes vycházeli ze studií zabývajících se stejným problémem při výrobě skla či některých kovů. Vzhledem k tomu, že ve vše případech se jedná o slinování určitých částic, nelze se vzduchovým bublinkám vyhnout. Vlivem teplot dochází k postupnému spojování jednotlivých separovaných částic a následně ke snížení celkového povrchu. Během této doby vzduch může migrovat prostorem mezi částicemi. Po úplném slinutí dochází k vytvoření trojrozměrné sítě kolem vzduchových kapes, které nestihli opustit taveninu. Tvar, velikost a pravidelnost částic na počátku má velký vliv na hustotu a rozměr bublinek. [14]



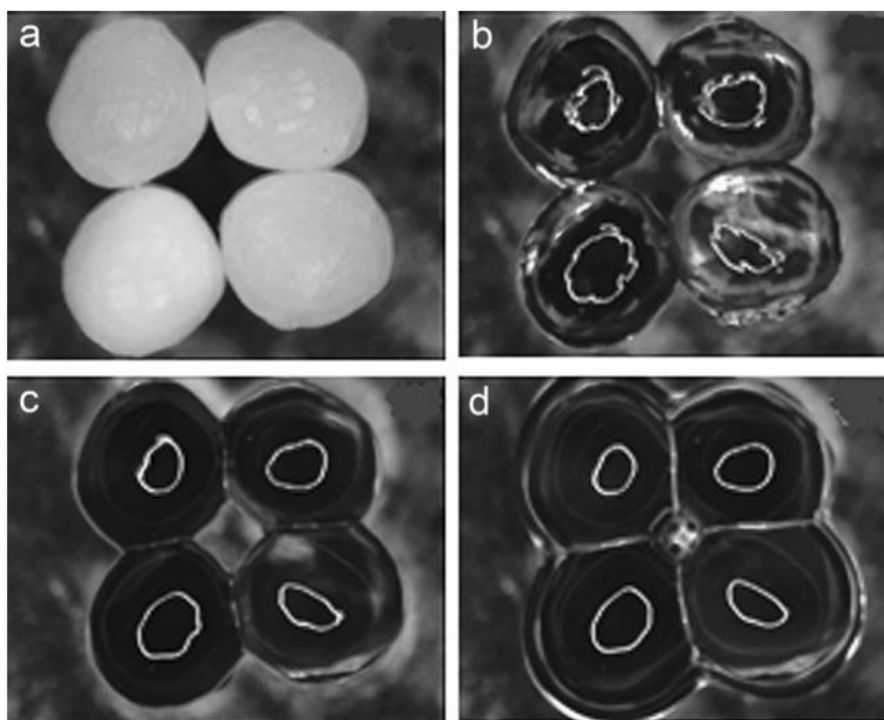
Obrázek 7: Proces slinování polymerních částic včetně odstranění vzduchových bublinek z taveniny [14]

V současné době existuje několik výpočetních teorií, které mají za snahu předpovědět a určit chování bublin za dané teploty v určitém materiálu. Cílem je zjistit nejnižší možnou teplotu a čas, při kterých dojde k dokonalému odstranění bublinek. Jedná se o poměrně složité modely, které bohužel nemají nějak velkou přesnost, a to hlavně kvůli náročnému určení přesných hodnot vstupních proměnných (obdobně jako u ohřevu). [15]

Ve většině postupů se využívá zvýšení teploty či zvětšení časového intervalu (za dostatečné teploty). Teplota zvyšuje vnitřní tlak v bublinkách a dochází ke snížení jejich průměru vlivem povrchových sil na rozhraní bublina/polymerní tavenina. U větších bublin je nicméně potřebný relativně dlouhý časový interval za nebezpečně vysoké teploty, což může vést k nechtěné

oxidaci polymerního řetězce díky kyslíku přítomnému ve vzduchových bublinkách. Sice dochází k odstranění bublinek, ale polymerní řetězec podléhá oxidaci což může ovlivňovat vlastnosti vyrobeného produktu ještě ve větší míře než samotná přítomnost plynu. [16]

Tento problém neumožňuje využití některých polymerů v rotomouldingovém průmyslu. Alternativou k nadměrnému ohřevu je zvýšení tlaku, díky kterému dochází k většímu srážení bublin a jejich lepšímu prostupu taveninou. To snižuje potřebný čas a i teplotu, což může vést k celkovému snížení časové náročnosti jednoho výrobního cyklu. Navíc díky menší tepelné náročnosti tohoto procesu je možné využít polymerní materiály, které jsou jinak pro rotomoulding naprosto nevhodné. [16]



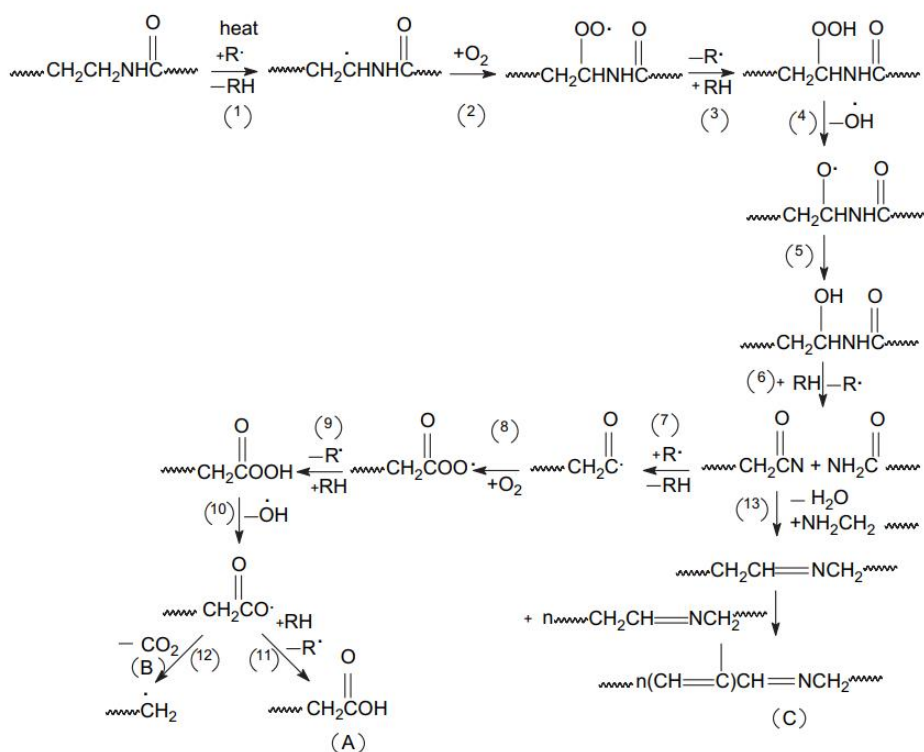
Obrázek 8: Koalescence čtyř zrn PP při zvyšování teploty až na 190 °C (d) [15]

1.1.2.4. Degradace polymeru během rotačního tváření

V předcházejících kapitolách již bylo nastíněno, že při využití moc vysoké teploty může dojít k oxidaci či k jiné degradaci polymerního řetězce. Záleží na typu polymeru, který se používá. Například při zpracování polyolefinů dochází při teplotě PIAT (po určitém čase) k odstranění vzdušných bublinek, ale zároveň dochází i ke znatelné oxidaci. Kyslík nutný k této reakci se získává přímo ze vzduchových bublinek. Proto je třeba využívat antioxidanty a tepelné stabilizátory. Stejné mechanismy a problémy při zpracování se často vyskytují i u některých aromatických polyesterů a polyamidů. [17]

Při vyšším teplotně-časovém namáhání polyamidu 11 může nastat zvláštní situace, kdy množství bublinek s časem neklesá, a naopak se výrazně zvyšuje. To je nejspíše způsobeno vedlejšími produkty tepelné oxidace, kdy dochází k uvolňování těkavých nízkomolekulárních látek. Tento proces je velmi složitý a nejasný, neboť může docházet jak k prodloužení řetězce, tak k jeho štěpení. Většina studií předpokládá, že dochází k reakci kyslíku na N-vicinálním ethylenu.

V případě rotomouldingu je velký rozdíl mezi vnitřní a vnější stranou vyrobeného produktu. Na vnitřní straně, kde je koncentrace kyslíku neporovnatelně vyšší, dochází k degradaci mechanismem tepelné oxidace kolem 230 °C (pro PA 11 je teplota PIAT kousek nad 200 °C). Vedlejší produkty této reakce jsou oxid uhličitý a nižší karboxylové kyseliny. Také zde vznikají látky obsahující UV-aktivní chromofory. Jedná se s největší pravděpodobností o nenasycené konjugované oligomery. Na vnější straně, která je v kontaktu přímo s vyhřívanou formou je koncentrace kyslíku nulová či zanedbatelná. Proto zde nedochází k tepelné oxidaci, ale k degradaci dochází rekombinováním tepelně porušených polymerních řetězců. Tím se zvětšuje délka a narůstá molekulová hmotnost makromolekuly. Zásadní rozdíl je, že zde nedochází k tvorbě chromoforních skupin jako na vnitřní straně. [18]

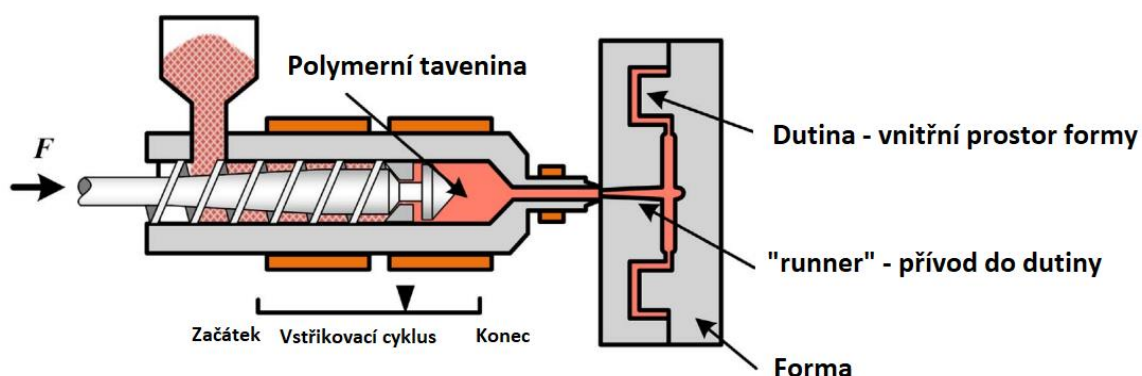


Obrázek 9: Mechanismus degradace PA 11 oxidací [18]

1.2. Vstřikování

Jedná se o nejrozšířenější zpracovatelskou metodu pro polymerní materiály. Uvádí se, že přibližně jedna třetina všech vyrobených plastových produktů byla vyrobena touto metodou. Kromě termoplastů je možné zpracovávat i reaktoplastické polymery takzvanou metodou reakčního vstřikování.

Původně se vstřikováním zpracovávaly jiné materiály. První vstřikovací zařízení patentováno již v sedmdesátých letech 19. století bratry Hyattovými pro zpracování kovů. První využití v polymerním průmyslu přišlo až s koncem první světové války (přesněji v roce 1919), kdy se tímto způsobem začali vyrábět výrobky složitých tvarů z celuloidu. Od třicátých a čtyřicátých let došlo k masivnímu využívání vstřikovací zpracovatelské metody i pro další druhy polymerů. V současnosti je stále větší důraz kladen na optimalizaci a zabudování “inteligentních komponent“. [19]



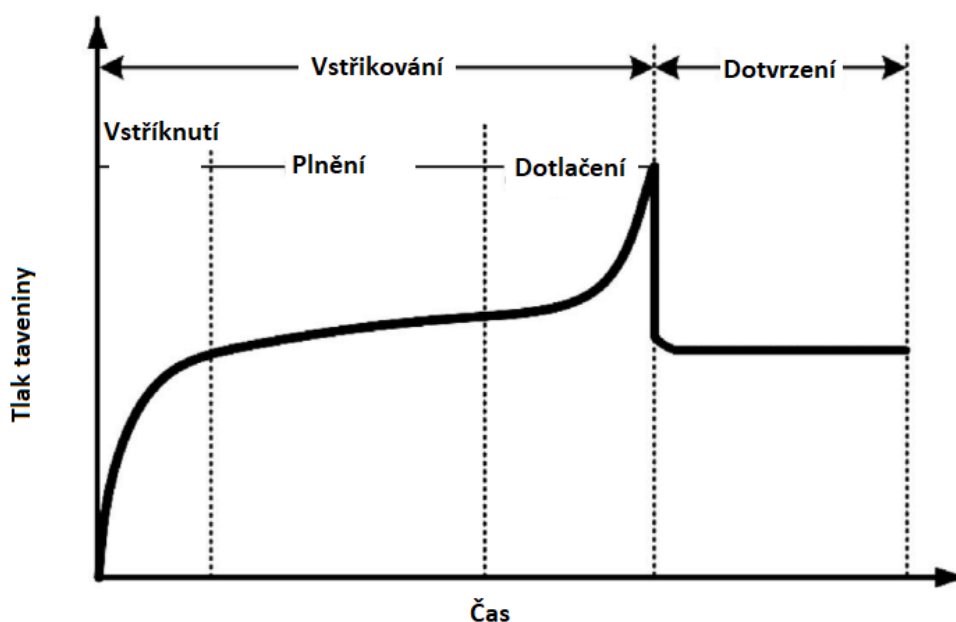
Obrázek 10: Vstřikovací zařízení [20]

1.2.1. Proces vstřikování a jeho jednotlivé fáze

Při procesu vstřikování je do formy vstříknuta pod vysokým tlakem polymerní tavenina. Poté je prudce ochlazena a po dostatečně dlouhé době vyjmuta je z formy. Hlavní proměnná, které ovlivňuje kvalitu výrobku patří teplota. Ta musí být dostatečně vysoká, aby došlo k roztavení. Jako u ostatních zpracovatelských metod však nesmí být moc vysoká, aby nedošlo k degradaci polymerního řetězce. Kromě teploty zásadně ovlivňuje celý proces také tlak. To je hlavní rozdíl oproti zpracování rotačním tvářením. Díky vysokému tlaku dochází k rychlému vstříknutí taveniny do formy a jejímu dokonalému rozmístění do všech částí. Navíc zvýšený tlak pomáhá i s vytvrzováním. Na kvalitu konečného výrobku má ohromný vliv, neboť dochází k velkému vnitřnímu plutí v materiálu vlivem teplotní a mechanické zátěže. [21]

Granule se pomocí násypky nasypou do prostoru šneku, který je posouvá směrem k formě. Dochází k jejich ohřevu až roztavení. Když se na konci, v té době uzavřené, hlavy nahromadí dostatečné množství taveniny přestává se šnek točit. Následující část procesu se nazývá plastifikace a dělí se na čtyři fáze. Nejprve dochází k takzvanému **plnění**. Dochází k otevření hlavy, šnek plní funkci pístu a pod tlakem vstřikuje do prázdné formy taveninu. Následuje fáze **dotlačení** (“packing“) kdy je již forma plná taveniny a šnek buďto zůstává ve vystrčené pozici anebo dokonce s malým množstvím materiálu se ještě pohybuje směrem dopředu, aby se udržel ve formě stále stejný a dostatečně vysoký tlak. Tím se zamezí snížení tlaku, ke kterému dochází při chladnutí a vytvrzování, a které negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledného produktu.

Při **chlazení** dochází k vytvrzení. V té chvíli je tlak na vnitřek formy nulový či velmi nízký. Šnek se začíná pohybovat zpět, zavírá se otvor vstřikovací hlavy a nastává příprava na další fázi plastifikace. V poslední části procesu, když je výrobek již dostatečně ochlazen, dojde k jeho **vyhození** (vypadnutí) z formy a celý proces se může opakovat. Délka jednoho cyklu závisí na použitém materiálu, teplotě a tlaku. Nejčastěji se jedná o desítky sekund. Jedná se o typickou sériovou výrobu, na rozdíl od rotačního tváření, což je výroba kusová. [22]

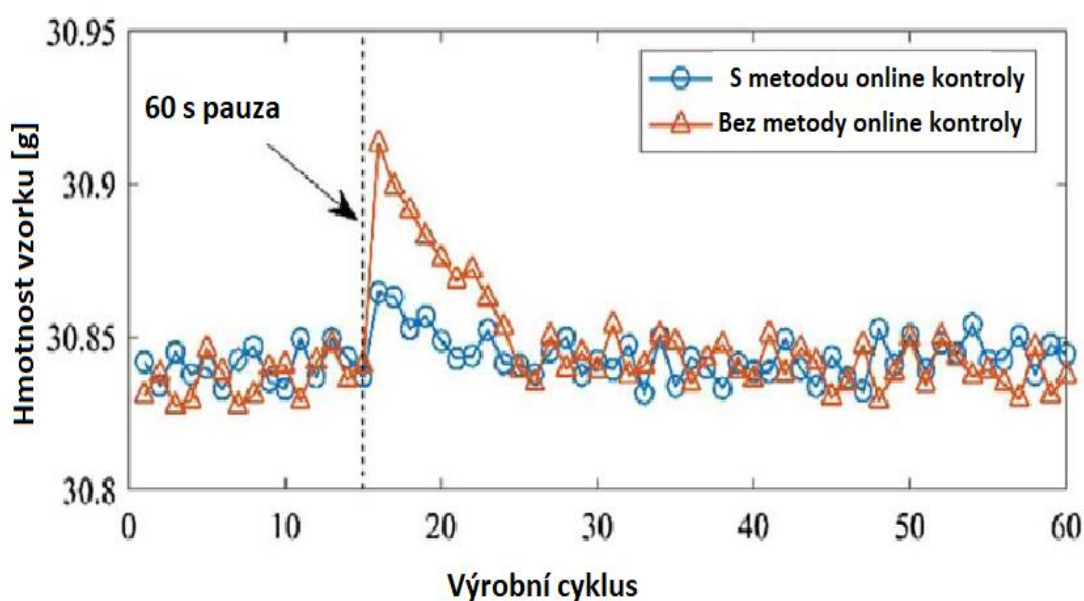


Obrázek 11: Změna tlaku na formu v závislosti na čase při vstřikování do formy [20]

1.2.2. Specifický objem jako nástroj kontroly kvality výrobku

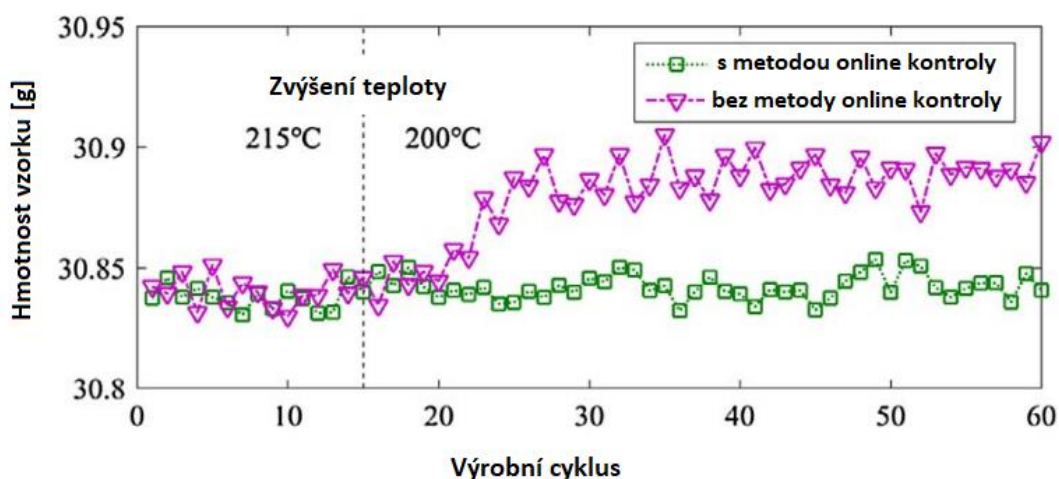
Vlastnosti výsledného produktu lze rozdělit na mechanické, rozměrové, optické a povrchové. Často používanou a ve své podstatě jednoduchou a základní možností, jak sledovat kvalitu procesu, je měření hmotnosti výsledných produktů. Nejenže lze najít souvislost mezi hmotností a určitými mechanickými či dokonce i optickými vlastnostmi, ale její kolísání či změna může jasně a jednoduše ukázat nedokonalost procesu. Jednou z příčin například může být tvorba vzduchových bublinek, či nedostatečné množství taveniny v dutině formy.

Vzhledem k tomu, že velikost dutiny formy se nemění pak hlavní proměnná, která ovlivňuje hmotnost výsledného produktu, je specifický objem taveniny. Se zvyšující se teplotou roste specifický objem. Naopak zvyšující se tlak tento objem snižuje, a to v některých případech i velmi výrazně. Specifický objem může být ovlivněn jednak počátečním tlakem taveniny, počáteční teplotou taveniny a také teplotou formy, což může způsobovat různé stlačení a plnění formy. Při zjednodušené představě lze považovat proces za izotermní, navíc čas plnění je velmi krátký (2 s) a tepelná kapacita polymeru je velmi nízká. Díky těmto předpokladům je specifický objem ve své podstatě ovlivněn zcela výlučně pouze tlakem během plnění fáze. Na základě toho lze sledovat specifický objem taveniny prostřednictvím profilu tlaku během vstřiku. [23]



Obrázek 12: Rozdíl hmotností vzorku při výrobě s minutovou pauzou s a bez online kontroly v závislosti na výrobním pořadí [20]

Velký význam a využití v praxi představuje takzvaný “tlakový integrál” (PI), na základě, kterého lze s vysokou přesností spočítat hmotnost výsledného produktu. Vykazuje míru korelace téměř 97 % ($R^2 = 0,97$) s ohledem na změny parametrů procesu jako jsou například rychlost otáčení šneku či teplota formy. PI představuje přesnější vyjádření tlaku během procesu. Moderní přístroje zvládají kontrolovat tento tlak a správně reagovat na rostoucí teplotu v řádu sekund. Díky tomu, si přístroj automaticky online mění parametry, aby výsledné množství taveniny, vtlačené do formy, bylo stále stejné. Díky tomu je udržována stále stejná kvalita. [20]



Obrázek 13: Rozdíl hmotností vzorku v závislosti na změně teploty s a bez online kontroly v závislosti na výrobním pořadí [20]

Existuje několik rovnic pracujících s proměnnou teplotou i tlakem. Některé jednodušší byly představeny v pracích starých bezmála 70 let, avšak přesnější popsání (teoretické výsledky které více odpovídají experimentálně získaným datům) je záležitostí posledního desetiletí. Soustavu diferenciálních rovnic řeší sofistikované a finančně velmi nákladné počítačové programy. [24]

1.3. Palivové nádrže z polyamidů

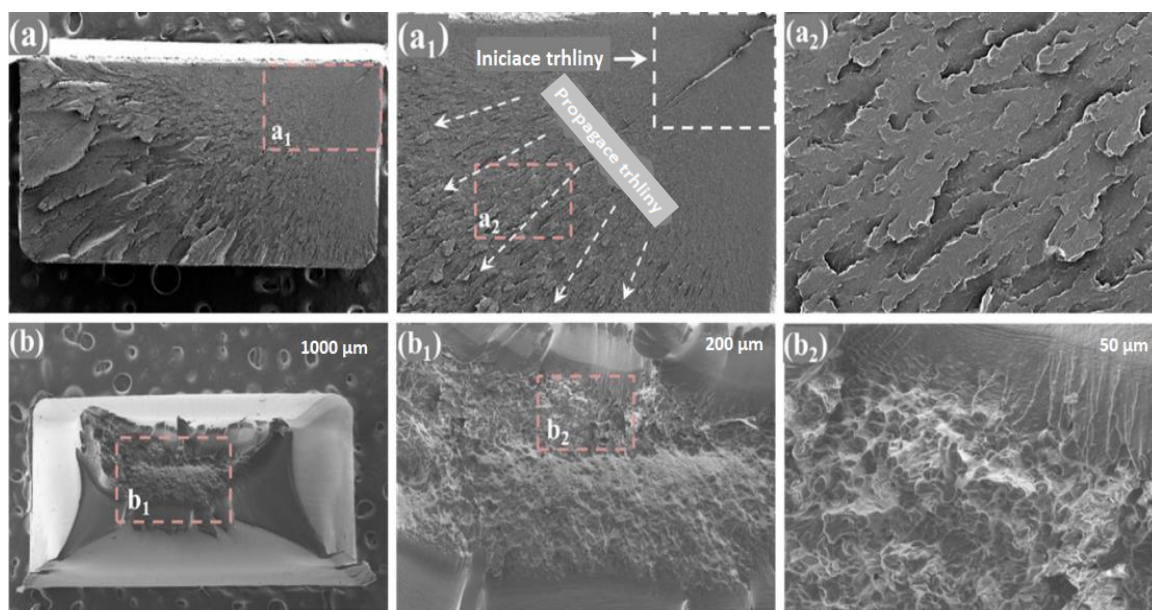
Metodou rotomoulding, která byla podrobněji rozebrána v první kapitole, se vyrábějí mimo jiné palivové nádrže. V současnosti se téměř výhradně využívají v automobilovém průmyslu plastové nádrže, které vystřídali starší kovové. Jejich hlavní výhodou je nižší hmotnost, jednodušší výroba, a i celkově nižší cena. Snazší zpracování umožňuje větší volnost při navrhování tvaru čímž dochází k lepšímu využití prostoru a také přináší vyšší odolnost proti nárazu. Nejlevnější možností je vyrobení jednovrstvých nádrží z polyethylenu. Ty sice představují nejlevnější variantu, ale dochází u nich k velkému uniku nižší uhlovodíků. Jednou z možností, jak tomuto uniku zabránit je chlorací polyethylenu čímž se dramaticky sníží permeabilita pro nižší uhlovodíky. Tato možnost je však vzhledem ke své finanční a ekologické náročnosti výroby v podstatě nepoužitelná.

Další možností, je použití takzvaných více vrstevných nádrží, kdy vnitřní vrstva je z neprodyšného materiálu. V dřívější době se využívala kombinace vnějšího polyethylenu a vnitřního kopolymeru ethylen-vinyl alkoholu, která fungovala velmi dobře i při použití velmi tenké vnitřní (nepropustné vrstvy). Hlavní nevýhodou je složitější výroba a finanční náročnost výroby. Proto se stále více využívá polyamidů, které po mechanické, chemické a finanční stránce představují nejvýhodnější možnost materiálu k výrobě palivových nádrží. Dokonce se dají využít jako vnitřní nepropustná vrstva pro levné polyethylenové nádrže a v určitých případech se může jednat o nejlevnější možnost. [25]

Nejvyužívanějším plastovým materiálem využívaným v palivovém systému dnešních moderních aut je polyamid 12. Téměř všechny hadičky se vyrábějí z tohoto materiálu. Důvodem je velmi dobrá mechanická a chemická odolnost, a to nejen proti klasickému benzínu a naftě, ale i například proti brzdové kapalině, nemrznoucí směsi a směsi do oštrikovačů. Navíc má velmi dobrou odolnost proti bionaftě, která je agresivnější a reaguje s některými polymery trochu jinak než klasická nafta při stejných podmínkách. [26]

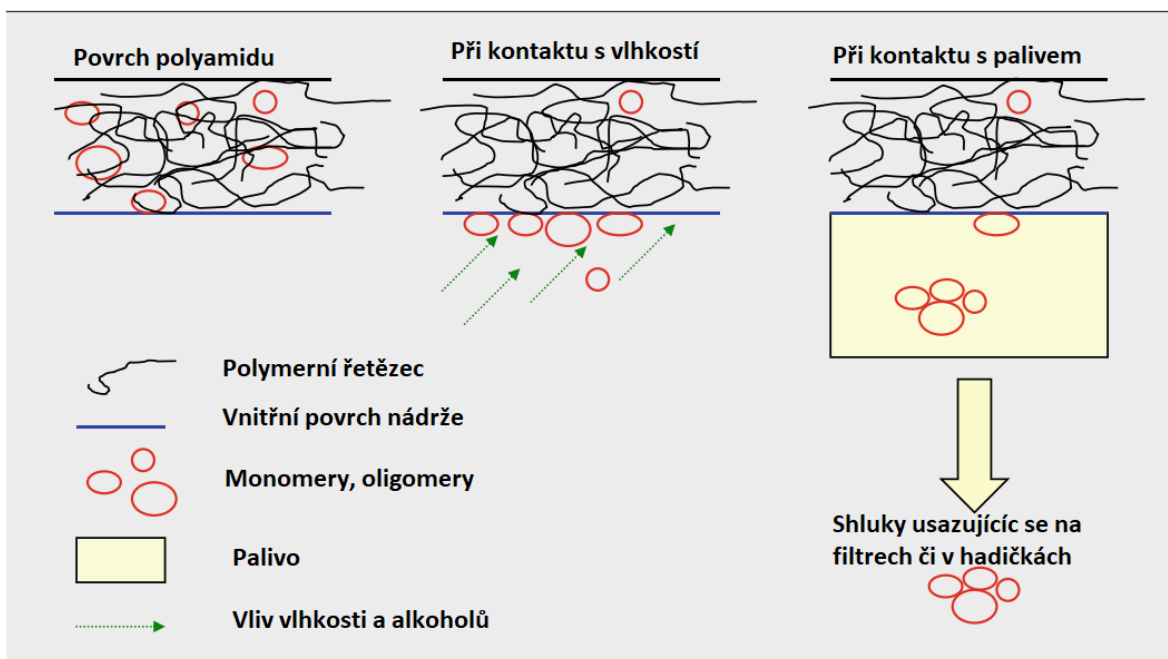
Bionafta ať už samotná či jako doplněk klasické nafty je složená z esterů (nejčastěji metyl) vyšší mastných kyselin, které se získávají z řepkového (MEŘO) či palmového oleje. Jedná se nejčastěji o kyseliny obsahující kolem 18 uhlíků, zatímco nafta se skládá z uhlovodíků s průměrným počtem uhlíků kolem 12. To vede k rozdílné rozpustnosti a difuznímu chování v polymeru. Ještě větší problém představuje přítomnost nenasycených kyselin, přesněji metylesterů těchto kyselin, které jsou velmi náchylné k oxidaci za zvýšené teploty. Tím se tvoří agresivní hydroperoxidy a nižší karboxylové kyseliny. Ty mohou reagovat jak s naftou, tak hlavně s polymerní nádrží, ve které se nachází.

Proto roste využívání polyamidů 12 a 11, které jsou relativně odolné vůči těmto problematickým molekulám, i když i u nich dochází k ovlivnění mechanických a chemických vlastností. Hlavně při vyšší teplotě a delším časovém působení. [27]



Obrázek 14: SEM snímky zlomů vzniklých při tahu po 700 h PA 12 v B0 – 0% biosložky (a) a B100 – čistá bionafta(b) [27]

Využití polyamidů samozřejmě sebou přináší určité úskalí. Jednou z hlavních nevýhod je velká navlhavost materiálu díky přítomnosti peptidové vazby, kde dochází k navázání vody pomocí vodíkových můstků. O této vlastnosti polyamidů se mluví v souvislosti s každou jejich aplikací, kde mohou přijít do kontaktu s vodou. Hlavní nevýhodou a problémem při použití polyamidů je malá, avšak nezanedbatelná koncentrace cyklických oligomerů, které zde zůstávají po výrobě. Jedná se o různě velké oligomery obsahující kaprolaktamové kruhy. Kaprolaktam se využívá jako výchozí surovina pro výrobu polyamidu 6, v jeho případě může být koncentrace těchto “nečistot” až 4 %. Paliva obsahují určité množství alkoholů a vlhkosti, které jsou přítomny u poloplné nádrže jak v plynné, tak kapalně fázi. Jejich vlivem dochází k migraci oligomerů na vnitřní povrch polyamidové nádržky a zde k jejich krystalizaci. Tento proces je vzhledem k nižšímu či běžnému tlaku v nádržce velmi pomalý. Při mechanickém namáhání stěny, ať už pohybem paliva, či otřesy během jízdy, může dojít k uvolnění těchto částic do paliva. Tam se mohou shlukovat a být unášeny dále do pohonného systému. Zde mohou snižovat průtok různými filtry a hadičky, či dokonce je až ucpat. K procesu vymývání a tvorby oligomerních shluků nemusí docházet pouze v nádrži ale i v různých trubkách, které jsou nejčastěji z PA 12. [27]



Obrázek 15: Schématické znázornění procesu tvoření oligomerních shluků a jejich distribuce do pohonného systému [25]

Existuje několik možností, jak zabránit vzniku těchto usazenin. Jednak lze uvažovat o snížení obsahu oligomeru ve vyrobeném polymeru, avšak výroba stoprocentního čistého polymeru bez obsahu kaprolaktamových oligomerů je téměř nemožná. Minimálně finančně a časově mnohem náročnější na kontrolu a provedení než v dnešní době používané způsoby. Druhou možností je snížení obsahu alkoholů a vlhkosti v používaných pohonných hmotách. V tomto případě opět narážíme na problém dodatečného přečišťování benzínu či nafty, což by se finančně nevyplatilo už vůbec. Proto se využívá možnosti použití aditiv do polyamidového materiálu. Jako plnivo se využívají nejčastěji cyklodextrin nebo SiO_2 , či lze využít i jiné modifikátory, které značně snižují migraci oligomerních zbytků z polyamidového materiálu. [25]

1.4. Chemická odolnost a stálost polyamidů

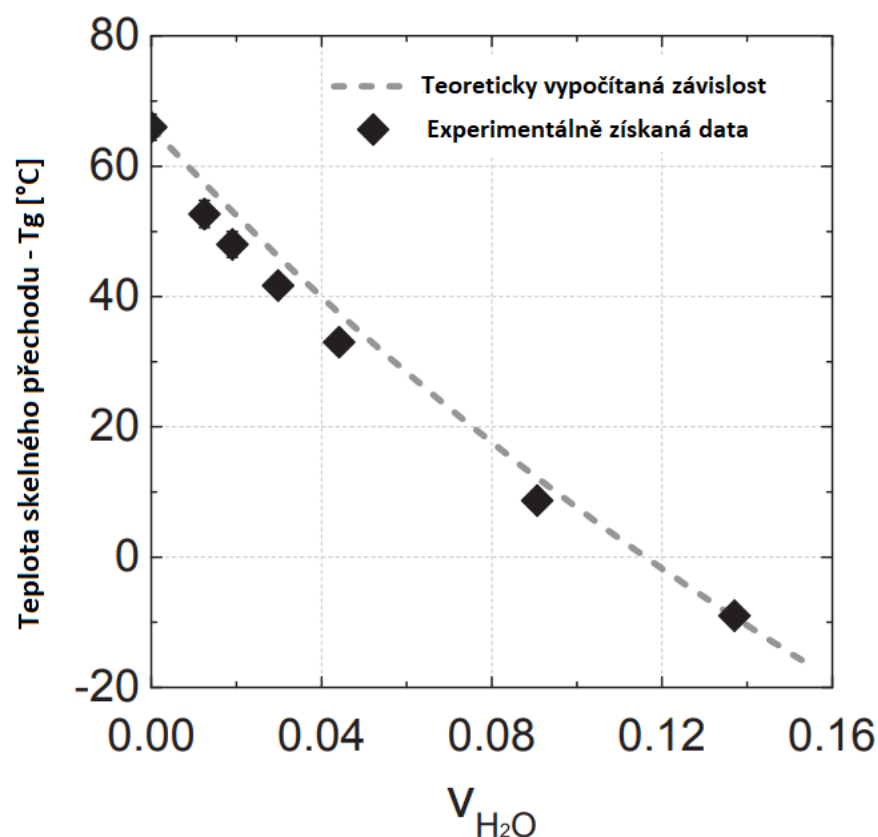
Polyamidy patří mezi jedny z nejrozšířenějších plastů, a to i díky jejich velmi dobré chemické odolnosti. Jsou velmi odolné proti velkému množství organických produktů. Vykazují velmi dobrou chemickou stabilitu proti aldehydům, ketonům, olejům či ropným výrobkům, což je jeden z důvodů jejich širokého využití v automobilovém průmyslu. Rozpouštědla pro polyamidy musí mít silný polární charakter, díky kterému jsou schopné narušit amidovou skupinu v makromolekule. Jedná se například o fenol, kresol, koncentrovanou kyselinu sírovou či chlorid hořečnatý nebo vápenatý. Za běžné či nižší teploty jsou polyamidy stálé jak v zředěných kyselinách, tak bázích. S teplotou tato stabilita velmi rychle klesá a za vysoké teploty již dochází velmi snadno k hydrolyze makromolekulárního řetězce. [28]

Velmi významnou a samostatnou kapitolou ohledně chemické stálosti je vztah polyamidů a vody. Vliv vody na polyamidy je naprosto zásadní. Přítomnost peptidové vazby ($-\text{CO}-\text{NH}-$) v polymerním řetězci představuje místo, kde mohou vznikat takzvané vodíkové můstky. Jedná se o sekundární vazebné interakce mezi elektronegativním prvkem a jádrem vodíku (v tomto případě z molekuly H_2O). Díky tomu dochází k zadržování a navazování vody v polyamidech, a to ovlivňuje velmi významně jejich mechanické i chemické vlastnosti. S rostoucí koncentrací peptidových vazeb se zvyšuje množství vody, které se může na makromolekulu navázat. Proto největší vliv lze pozorovat u PA 6 (při porovnávání PA 6/ 11/ 12). Tento polymer může absorbovat velké množství vody i za běžné teploty. Některé zdroje hovoří až o 10 %. [29]

Voda funguje jako vnější změkčovaadlo polymerního řetězce. Její přítomnost zvyšuje pohyblivost makromolekulárních řetězců čímž dochází ke snížení bodu skelného přechodu až o 10 °C. Také velmi významně snižuje veškeré mechanické vlastnosti jako například Youngův modul pružnosti. V určitých aplikacích by se toto dalo brát jako vesměs pozitivní či minimálně zanedbatelné, avšak přítomnost vody s sebou nese jednu velkou nevýhodu. Při vyšších teplotách anebo velmi dlouhém časovém působení můžou molekuly vody hydrolyzovat amidovou skupinu, čímž dochází ke křehnutí polymeru. Tato změna představuje nevratnou degradaci polymeru a způsobuje velký pokles mechanických vlastností. [30]

Je velmi důležité, co vše je obsaženo ve vodě, se kterou výrobek z polyamidu přichází do kontaktu. Přítomnost iontů v mořské vodě velmi významně ovlivňuje její difuzní koeficient. Difuzní koeficient ovlivňuje významně i teplota. Nedochází sice ke změně maximálního možného množství navázané vody, ale snižuje se čas za jak dlouho dojde k tomuto “nasycení”.

Mořská voda významněji ovlivňuje vlastnosti polyamidů, a proto značně limituje využití těchto materiálů v mořském prostředí. Může dojít ke změně T_g až o 70 °C z původních 60 °C za běžné teploty a ve vysušeném stavu až na -12 °C při plném nasycení mořskou vodou. Jednou z možností, jak snížit vliv vody obecně je využití výztuže. Nejčastěji se v tomto případě používá uhlíkových vláken. [31]

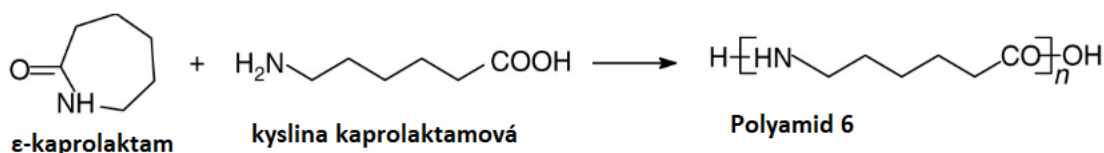


Obrázek 16: Závislost teploty skelného přechodu PA 6 v závislosti na hmotnostním procentu obsažené H_2O [32]

1.5. Výroba vybraných polyamidů

V této závěrečné kapitole teoretické části budou uvedeny základní možnosti výroby vybraných polyamidů. PA 6, PA 11 a PA 12 patří mezi jedny z nejrozšířenějších polyamidů, v poslední době již dokonce polyamid 6 dohnal a nejspíše již překonal v množství vyrobených tun dříve nejrozšířenější polyamid 6,6 – Nylon.

Polyamid 6 “Silon“ patří mezi nejrozšířenější polymery vůbec. Vyrábí se otevřením kaprolaktamového cyklu (kruhu). Toho lze dosáhnout dvěma v průmyslu hojně užívanými způsoby. Buďto dojde k otevření kruhu pomocí hydrolytického štěpení za využití kyseliny kaprolaktamové. Jedná se o starší způsob, který se využívá hlavně díky lepší kontrole a lze jej lépe provádět ve větším objemu výroby. Druhý způsob je anionické otevření kruhu. Hlavní výhodou je kratší polymerační čas, nižší teplota, při které tato reakce běží a také vyšší stupeň krystalinity. Využívá se hlavně v obalovém a vláknářském průmyslu. [33]



Obrázek 17: Výroba polyamidu 6 hydrolytickým otevřením kruhu výchozího monomeru ϵ -kaprolaktamu s malým množstvím kyseliny kaprolaktamové [34]

Polyamid 11 “Rilsan“ patří mezi jeden z mála syntetických polymerů vyráběných čistě “zelenou cestou“ z ricinového oleje. Ten se získává z fazolí. Díky tomu jeho poptávka stále roste a vzhledem k omezenému množství ropy se jedná o jeden z polymerů “budoucnosti“. Vyrábí se polykondenzací kyseliny 11-aminoundekanové. Ta se získává několika krokovou výrobou, kdy nejprve dochází k transesterifikaci přírodního ricinového oleje metanolem. Vzniklý metylester ricinoolejové kyseliny je nejprve katalyticky zkracován (jeho řetězec je zkrácen na požadovaných 11 uhlíků) a následně pomocí vody převeden na kyselinu. Nakonec dochází přes mezikrok (navázání bromu) k reakci s amoniakem a vzniká potřebná aminoundekanová kyselina. Hlavní výhodou polyamidu 11 je nižší navlhavost a vysoká chemická odolnost. Zatím však nedošlo k jeho masivnějšímu využití vzhledem ke stále relativně vysoké ceně v porovnání s běžnějšími polyamidy 6 a 6,6. [35]

Polyamid 12 se výrobou velmi podobá polyamidu 6. Nejčastěji se vyrábí otevřením laurilaktamového kruhu v přítomnosti kyseliny fosforečné jako iniciátoru a jeho následnou polymerací (zřetelná podobnost s výrobou PA 6). V menším měřítku se využívá také polykondenzace již předpřipravené ω -aminolaurinové kyseliny. Díky svým skvělým chemickým a mechanickým vlastnostem, a to i za zvýšené teploty, se jedná o nejvíce rozšířený polyamid v pohonném systému aut (hadičky). Má nejnižší bod tání mezi běžnými polyamidy. Velmi časté je v průmyslu využití kopolymerace PA 6 a PA 12. [36]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Zadání praktické části

Připravte z polyamidů tělesa vstřikováním a rotačním tvářením, proměřte fyzikálně-mechanické a tepelné vlastnosti a diskutujte rozdíly vlastností vzorků připravených oběma technologiemi. Uveďte výhody a nevýhody obou technologií zpracování polymerů.

Vytvořte metodiku sledování a hodnocení chemické odolnosti vzorků. Jako korozní média použijte autobenzín s olejem, brzdovou kapalinu, chladicí kapalinu a mořskou vodu. Chemickou odolnost sledujte v čase. Výsledky diskutujte.

2.2. Úvod k praktické části

Pro tuto práci byly vytvořeny tělíska ze tří druhů polyamidů metodou vstřikování čtvrtý zkoumaný materiál PA 12 byl zpracován pomocí metody rotomoulding a dodán firmou CZ Plast. Byly vyrobeny dva druhy tělísek ve vstřikolisu takzvané “psí kosti“ s rozměry 150x10x4mm, které se využívají k tahovým zkouškám. Jako druhé byli vystříknuty “tyčky“ o rozměrech 120x10x4mm, které se využívají například na zkoušku ohybu. Navíc byly vytvořeny také tyčky z nádržky vyrobené metodou rotomoulding. V tomto případě se jednalo o kratší a delší tyčky. Tyto vzorky byly připraveny externě.

Čtyři rozdílná tělíska PA 6V, PA 11V, PA 12V a PA 12R byly naloženy do čtyř různých korozních prostředí na určitou dobu. Jednalo se o nemrznoucí směs, brzdovou kapalinu, směs benzínu s vodou a také 36‰ roztok mořské vody. Tato prostředí byla zvolena s přihlédnutím na široké využití polyamidů v automobilovém a lodním průmyslu. Bohužel vzhledem k následkům COVIDU-19 na chemický průmysl trvalo mnohem déle doručení těchto materiálů. Proto je čas, po který byla tělíska v korozním prostředí naložena kratší, než bylo původně zamýšleno. Navíc maximální doba, po jakou byla naložena vstřikovaná a rotomouldingová tělíska se liší, neboť byl velký problém s dodáním vzorků z rotomouldingu.

Průběžně se zaznamenávala změna hmotnosti, zároveň po 14 dnech a na konci experimentu se změřily mechanické vlastnosti jako tah, ohyb a tvrdost. Cílem tohoto experimentu bylo určit vliv zpracovatelských metod na mechanické vlastnosti a chemickou odolnost u vybraných polyamidů.

2.3. Použité chemikálie a materiály

- Polyamid 6V – tělíska zpracována metodou vstřikování
- Polyamid 11V – tělíska zpracována metodou vstřikování
- Polyamid 12V – tělíska zpracována metodou vstřikování
- Polyamid 12R – tělíska zpracována metodou vstřikování
- 36 ‰ roztok mořské vody – vyroben z kohoutkové vody a mořské soli
- Antifreeze G12 – koncentrovaná chladicí kapalina na bázi etylenglykolu od firmy XT
- Brzdová kapalina DOT 4 – směs různých glykolů od firmy Atol automotiv
- Benzín/ olej – směs benzínu (Efecta 95) s olejem (Castrol 2T) do motorky v poměru 33:1

2.4. Příprava vzorků

Jak již bylo zmíněno v úvodu praktické části, k měření byly využity vzorky polyamidů zpracované dvěma metodami.

Z firmy CZ Plast s.r.o. byly dodány tři nádržky z polyamidu 12, ze kterých byly externím pracovníkem vyřezány větší a menší tyčky. Tyto tyčky neměly úplně přesné rozměry a každá musela být před daným měřením upravena na požadovanou velikost. Dále byly přes firmu CZ Plast objednány polyamidy 6, 11 a 12 v čisté práškové podobě.

Práškové polyamidy byly pomocí extrudéru ve firmě Gabriel-chemie Bohemia s.r.o. zpracovány na peletky k následnému vstřikování. Vstřikování proběhlo ve firmě SunTechem Solutions s.r.o. za asistence místního pracovníka. Veškeré peletky byly před samotným vstřikováním sušeny 24 hodin při teplotě kolem 80 °C, aby došlo k odstranění vlhkosti. Využilo se formy na zkušební tělíska, kdy při jednom vstřiku vznikne jedna kost (150x10x4 mm), jedna destička (50x50 mm) s různou tloušťkou a jedna tyčka (120x10x4mm). Po krátkém zaškolení a vysvětlení ovládání vstřikolisu jsem si tělíska vyráběl sám. Teplota byla nastavena podle doporučené hodnoty výrobce, avšak ve všech případech se s ní v průběhu procesu muselo hýbat. Proto bylo třeba několik “slepých pokusů“ kdy se zkoušely různé kombinace času, teploty formy, teploty šneku a rychlosti chladnutí.

Všechny teoretické podklady (teplota, čas, tlak) je třeba brát pouze jako počáteční nástřel. Například PA 11 se zpracovával při teplotě vstřikovací hlavy 280 °C, 30 barech a stačilo pouhých 10 vteřin ve formě na vytvrzení a dostatečné zchladnutí. Oproti tomu u PA 6 bylo třeba nižšího tlaku 25 barů, vyšší teploty 290 °C a mnohem delšího časového intervalu 35–40 s.

Při zpracování PA 12 se používalo stejného tlaku i teploty jako u PA 11 avšak byla třeba dvakrát delší doba na vytvrzení (20 s).

U polyamidu 6 a 11 trvalo pouze pár “slepých pokusů” pro nastavení ideální kombinace proměnných a celá série poté šla sama bez nutného zasahování. U PA 12 z neznámého důvodu toto nenastalo. Bylo třeba neustále sledovat vypadnuté výlisky a při nekvalitě měnit dobu chlazení. Jednalo se defacto o poloautomatický provoz, kdy se vždy po přibližně deseti tělíscích musel časový interval pro vytvrzení prodloužit. Po určitém množství výrobků se šlo vrátit opět na původních 20 s. Je možné, že při nastavení delšího intervalu chlazení by se nemuselo do výrobního procesu nijak zasahovat. Tyto změny neměly vliv na výslednou kvalitu jednotlivých zkušebních tělísek.

2.5. Prováděná měření a zkoušky

Byla provedena série několika mechanických zkoušek, a to nejprve na vzorcích bez předchozího působení korozního prostředí a poté po určitém čase v korozním prostředí. Díky tomu je patrný vliv prostředí, a navíc byly získány “počáteční hodnoty” testovaných materiálů. Také byly proměřeny tepelné vlastnosti jako T_g , T_m a teploty T_1 a T_2 z DMA. Tyto vlastnosti byly proměřeny pouze u nenaložených materiálů a sloužily k porovnání zpracovatelských metod. Dále byly externě získány fotky pořízené pomocí digitálního mikroskopu. V neposlední řadě byla zjišťována nasákavost jednotlivých materiálů ve zkoumaných prostředích po určitém čase.

2.5.1. Měření hmotnosti

Vliv korozních prostředí lze pozorovat na zkušebních vzorcích několika způsoby. Jednou z nejjednodušších a nejvíce vypovídajících metod charakterizace chemické odolnosti je měření změny hmotnosti v čase. Nasákavost polymerů má vliv nejen na hmotnost daného vzorku, ale i na jeho mechanické a optické vlastnosti. Proto byly měřeny čtyři materiály (PA 6V, PA 11V, PA 12V a PA 12R) ve čtyřech rozličných prostředích a po určité době váženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Vybraná prostředí byla brzdová kapalina, nemrznoucí směs, mořská voda (36‰) a směs benzin-olej v poměru 33:1. Ze začátku se měřilo po kratší časové prodlevě, neboť v prvních dnech byl očekáván strmý nárůst hmotnosti. Před naložením do korozního prostředí byly všechny materiály sušeny v sušárně při 50 °C po dobu 24 hodin. U polyamidů je toto předsušení obzvlášť důležité, neboť jsou velmi náchylné na vzdušnou vlhkost. Následné měření by z tohoto důvodu bylo velmi zkreslené.

2.5.2. Pevnost v tahu a ohybu

Další prováděné zkoušky, tentokrát na mechanickou pevnost, byly ohyb a tah. Měřily se jednak korozním prostředím neovlivněné vzorky, tak i vzorky vyndané z korozního prostředí po určitém čase. Vzhledem k technickým problémům byl tah u části vzorků změřen externě v SYNPO a.s. místním pracovníkem. Sledované veličiny byly u tahu mez pevnosti (N, MPa), maximální protažení (%) a modul (MPa). U ohybu se sledovala maximální síla (N), napětí při maximálním průhybu (MPa), průhyb při max (%) a modul v ohybu (MPa).

Tahové zkoušky byly prováděné podle normy ČSN EN ISO 527. K měření se využili kosti ze vstřikolisu o rozměrech 150x10x4 mm a delší tyčky rotomouldingových nádržek o rozměrech 150x10x2 mm. Tělíska byla upnuta do čelistí 100 mm vzdálených od sebe a taženy rychlostí 50 mm/min do přetržení. Toto měření se provádělo třikrát, a to před působením korozního prostředí, poté po 14 dnech v korozním prostředí a na konci pokusu. Pro rotomoulding to znamenalo po 57 dnech v korozním prostředí, pro vstřikovaná tělíska po 90 dnech.

Ohybové zkoušky byly prováděny podle normy ČSN EN ISO 178 s tělísky o rozměrech 80x10x4 mm. K měření se v tomto případě využily tyčky ze vstřikolisu, které se vždy zkrátily na požadovanou délku, neboť originálně měly rozměry 120x10x4 mm. U tělísek připravených rotomouldingem byla situace složitější a musely se využít jak kratší, tak některé delší tyčky, tak aby byl dostatek zkušebních tělísek upravitelných na požadované rozměry. Tělíska se měřila takzvaným tříbodým ohybem. Umístily se na dvě stacionární podpěry vzdálené od sebe 64 mm a na střed měřeného vzorku působila třetí tyč. Třetí bod byl sesouván konstantní rychlostí 2 mm/min dokud nedošlo k přetržení, propadu vzorku či prudkému poklesu na ohybové křivce. Vzhledem k problému s měřicím zařízením byly změřena pouze tělíska bez korozního působení a pak po 14 dnech v korozním prostředí. Zkoumaná tělíska z rotomouldingového procesu byla měřena externě, stejně jako čisté vstřikované polyamidy 11 a 12. Ostatní vzorky se stihlo proměřit ve školní laboratoři.

2.5.3. Tvrdost podle Vickerse

Zkouška tvrdosti podle Vickerse spočívá ve vtlačení jehlanu do zkušebního vzorku určitým zatížením po určitou dobu. Vtlačované tělísko je diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136°. Tato zkouška je značně univerzální a lze jí použít jak pro tvrdé, tak měkké materiály. Měřítkem tvrdosti materiálu jsou délky dvou úhlopříček vtisknutého jehlanu. To je hlavní výhodou oproti Brinellově zkoušce tvrdosti, kde vtlačovaným tělískem je kulička a hůře se určuje přesný rozměr vzniklé otláčeniny. [37]

Měření bylo provedeno podle normy ČSN ISO 6507 na všech čtyřech materiálech. Měřená tělíska neměla nějak specifikovaný rozměr, pouze bylo nutné, aby měla co možná nejrovnější horní a dolní stěnu. Měřily se čisté vzorky, vzorky po 14 dnech v korozním prostředí a na konci měření.

2.5.4. Tepelné vlastnosti – měření T_m a T_g

Teplota skelného přechodu a teplota tání jsou velice důležité mezní teploty pro polymery. Jsou rozhodující pro využití a zpracování jednotlivých materiálů. Velký vliv na obě tyto charakteristické materiálové hodnoty má i způsob zpracování daného polymerního materiálu. Z toho důvodu byly proměřeny všechny tyto materiály a porovnány rozdílné teploty. Některé materiály byly proměřeny v rámci bakalářské práce, neboť výrobky z PA 6 a 11 zpracované pomocí rotačního tváření nebyly vůbec dodány k diplomové práci. Jak bylo uvedeno v úvodu z důvodu finančních a logistických problémů spojených s nemocí COVID 19.

2.5.4.1. TMA

“Termická mechanická analýza“ představuje jednu ze základních technik termické analýzy. Měří se změna výšky vzorku v závislosti na teplotě při určitém konstantním zatížení. Pomocí této metody lze měřit jak teplota skelného přechodu, tak teplota tání. Při teplotě skelného přechodu dochází k zvětšení vzorku spojenou se zvýšením pohyblivosti makromolekul (roste volný objem). Touto metodou také byla zjištěna teplota tání jednotlivých materiálů. V tomto případě dochází k prudkému snižování velikosti vzorku, které je spojené s táním krystalů v semikrystalickém polymeru. U tohoto měření je třeba sledovat změnu výšky měřeného vzorku a zastavit program dříve, než by došlo k úplnému roztavení polymeru a zatečení do “střev“ měřicího přístroje. [38]

Nejprve byly proměřeny teploty skelného přechodu zkoumaných polyamidů. Byla připravena tělíska o rozměrech přibližně 5x5x2 mm. Vzoreček byl umístěn mezi dvě silikátová sklíčka. Nastavený program nejprve ochladil materiál na -20 °C a poté ho ohřál na teplotu 100 °C tento postup se celkem třikrát opakoval. Rychlost ohřevu i chlazení byla 3 °C/min. Síla přitlaku byla nastavena na hodnotu 50 mN. Při tomto měření bylo nutné připojit k měřicí komoře nádobu s tekutým dusíkem. Výsledný graf se vyhodnotil pomocí funkce tangens. Zlom na křivce představuje teplotu skelného přechodu.

Poté se změřily teploty tání jednotlivých materiálů. Rozměry vzorků byly stejné jako při měření T_g . Program byl v tomto případě nastaven pouze na ohřev a to rychlostí 3 °C/min do 280°C. Bylo třeba sledovat průběh křivky a ve chvíli kdy došlo k prudkému poklesu výšky

měřeného vzorku zastavit ohřev. Přítlačná síla byla opět 50 mN a v tomto případě nebylo třeba připojit chladicí aparaturu.

2.5.4.2. DMA

“Dynamicko-mechanická analýza“ zkoumá reakci materiálu na obvykle sinusoidově měnící se zatížení. Existuje několik měřících módů, přičemž pro polymery (a v tomto případě) se nejčastěji používá ohybového módu. Z měření lze získat hodnotu modulu či teplotu skelného přechodu. Při měření T_g se zaznamenává změna Youngova modulu pružnosti v závislosti na teplotě. Tato veličina se rozděluje na reálnou a imaginární složku, přičemž imaginární část představuje ztrátu energie. Reálná složka se vyhodnocuje pomocí funkce tangens a představuje takzvanou teplotu T_1 . Imaginární složka se zobrazuje jako pík, jehož maximum představuje teplotu T_2 . Reálná hodnota teploty skelného přechodu by měla ležet mezi teplotami T_1 a T_2 . [39]

Při tomto měření byly uchyceny vzorky o rozměrech přibližně 2x2x20 mm mezi stacionární a pohyblivé rameno. Měřící program byl stejný jako při měření teploty skelného přechodu metodou TMA. Tudíž nejprve došlo k ochlazení na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté k ohřevu na teplotu 100°C opět rychlostí $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Výsledkem byla závislost reálné a imaginární složky Youngova modulu pružnosti na teplotě.

2.5.4.3. DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie je nejpoužívanější termická metoda pro polymerní materiály. Využívá se ke stanovení teplot tání, krystalizace, teploty skelného přechodu a dalších dějů, které ukazují buď změnu tepelné kapacity nebo latentního tepla. Spočívá v ohřívání (či chlazení) dvou nádob, jedné referenční a druhé obsahující vzorek, stejnou konstantní rychlostí. Ve sledovaném vzorku vznikají různé exotermní či endotermní děje. Aby byla udržována stále stejná teplota ohřevu referenční i studované nádoby, mění se v závislosti na probíhajících dějích tepelný tok. Měří se tedy rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob. Tato závislost se nejčastěji vyjadřuje na teplotě. Exotermní procesy (například krystalizace) se v grafu projeví záporným píkem a teplota se určuje jako lokální minimum. Naopak endotermní procesy (teplota tání, teplota skelného přechodu) se v grafu ukáží jako kladné píky a teplota těchto procesů se určí naopak jako lokální maximum, pokud není v grafu uvedeno jinak. [40]

Vzorky zkoumaných polyamidů byly poslány na externí změření. Výsledné DSC křivky ukazují teploty skelného přechodu a teplotu tání. Jejich cílem je přesně definovat fázové změny měřených polymerů v závislosti na teplotě, a ještě lépe porovnat jednotlivé druhy polyamidů. Kromě toho je cílem tohoto měření i ukázat, opět trošku z jiného úhlu a pomocí jiné metody, vliv různých zpracovatelských metod na tepelné vlastnosti stejných polymerů.

2.5.5. Charakterizace povrchu pomocí digitálního mikroskopu

Několik vzorků polyamidů bylo odesláno na externí nafocení povrchu. K tomuto zobrazení se využil digitální mikroskop Keyence VHX 6000 (Keyence, USA). Tento mikroskop místo klasických optických čoček využívá digitální kameru. Během měření dochází k zobrazení povrchu v reálném čase a v 3D prostoru. Vzhledem k velké členitosti nešlo využít klasického mikroskopu, a proto se vzorky testovaných polyamidů odeslali na externí nafocení na tento digitální mikroskop. Výsledné snímky ukazují rozdílnost povrchu jednotlivých polyamidových tělísek. U vstřikovaných tělísek byl nasnímán povrch čistých vzorků a poté po 90 dnech ve směsi benzínu s olejem. U tělíska získaného z výrobku rotačního tváření byl změřen vnitřní povrch v čisté formě.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Změna hmotnosti v závislosti na čase a prostředí

3.1.1. Změna hmotnosti – PA 6V

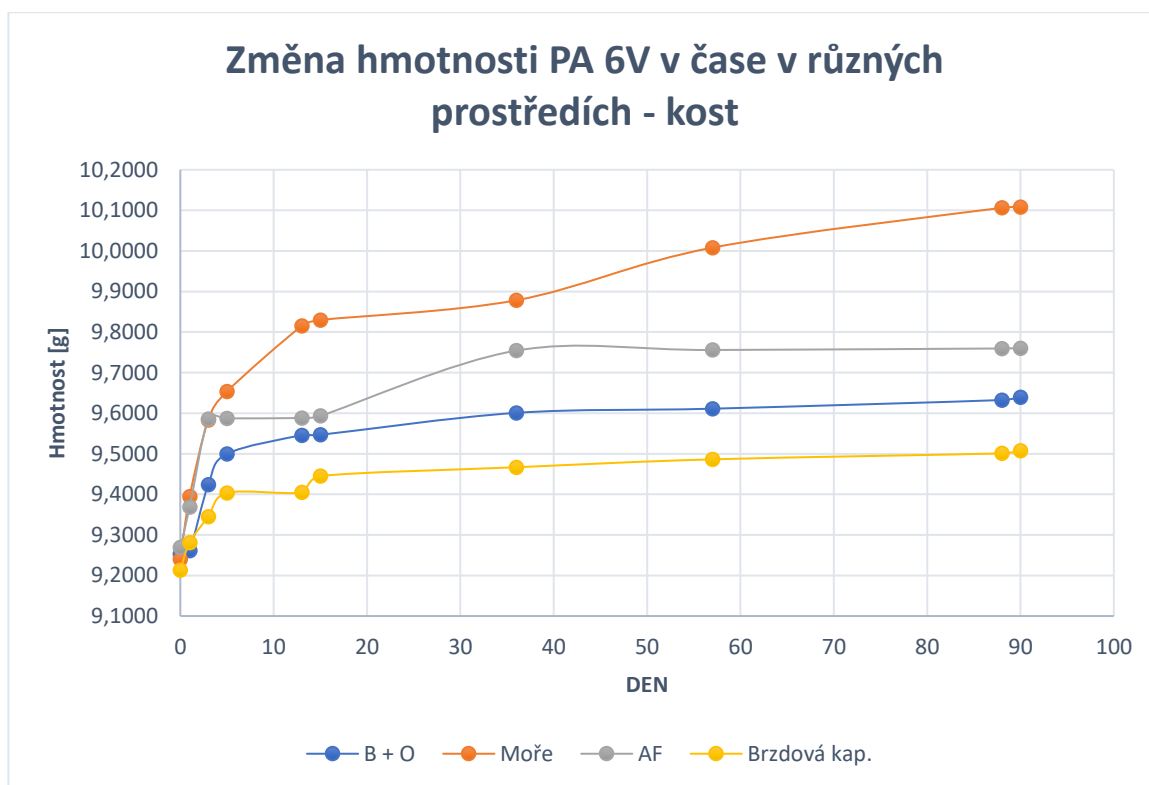
Prvním sledovaným materiálem byl PA 6 zpracovaný pomocí metody vstřikování. Jedná se o jeden ze dvou nejrozšířenějších polyamidů společně s PA 6,6. Jeho cena se na internetu pohybuje kolem \$3 za kilogram.

Tabulka 1: Závislost změny hmotnosti PA 6V v čase v různých korozivních prostředích

PA 6V – Vstřikování								
ČAS	PROSTŘEDÍ							
	B + O		Moře		AF		Brzdová kap.	
	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka
[DEN]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0	9,2529	5,3293	9,2402	5,3042	9,2691	5,3055	9,2132	5,2840
1	9,2611	5,3682	9,3944	5,4419	9,3684	5,3841	9,2810	5,3493
3	9,4241	5,4147	9,5836	5,4928	9,5859	5,4266	9,3452	5,3600
5	9,4997	5,4560	9,6534	5,5856	9,5872	5,5124	9,4037	5,4364
13	9,5457	5,4806	9,8149	5,6398	9,5881	5,5422	9,4047	5,4408
15	9,5468	5,5362	9,8296	5,6430	9,5934	5,5683	9,4449	5,4460
36	9,6008	5,5419	9,8784	5,7384	9,7543	5,5728	9,4667	5,4518
57	9,6111	5,5577	10,0081	5,7509	9,7558	5,5767	9,4862	5,4564
88	9,6324	5,5669	10,1063	5,8093	9,7595	5,5913	9,5010	5,4881
90	9,6395	5,5725	10,1084	5,8123	9,7604	5,6046	9,5073	5,4982
	---	---	---	---	---	---	---	---
% změna	4,18 %	4,56 %	9,40 %	9,58 %	1,73 %	2,63 %	3,19 %	4,05 %

Polyamid 6 zpracovaný metodou vstřikování byl naložen 90 dní v různých korozivních prostředích. Jak bylo předpokládáno největší nasákavost prokazuje v prostředí mořské vody. V tomto prostředí dochází k navázání molekuly vody na peptidovou vazbu v řetězci pomocí vodíkových můstků. Tato nasákavost je ještě více umocněna přítomností různých iontů. Nejlepší odolnost PA 6V projevuje proti nemrznoucí směsi. To je nejspíše způsobeno relativně vyšší polaritou polymerního řetězce v porovnání s ostatními zkoumanými polyamidy. Stejně jako u nasákavosti v mořském prostředí je celková odolnost značně ovlivněna koncentrací “kritických míst” – peptidové vazby. V prostředí benzínu s olejem a brzdové kapaliny došlo k velmi podobnému celkovému nárůstu hmotnosti pozorovaných tělísek.

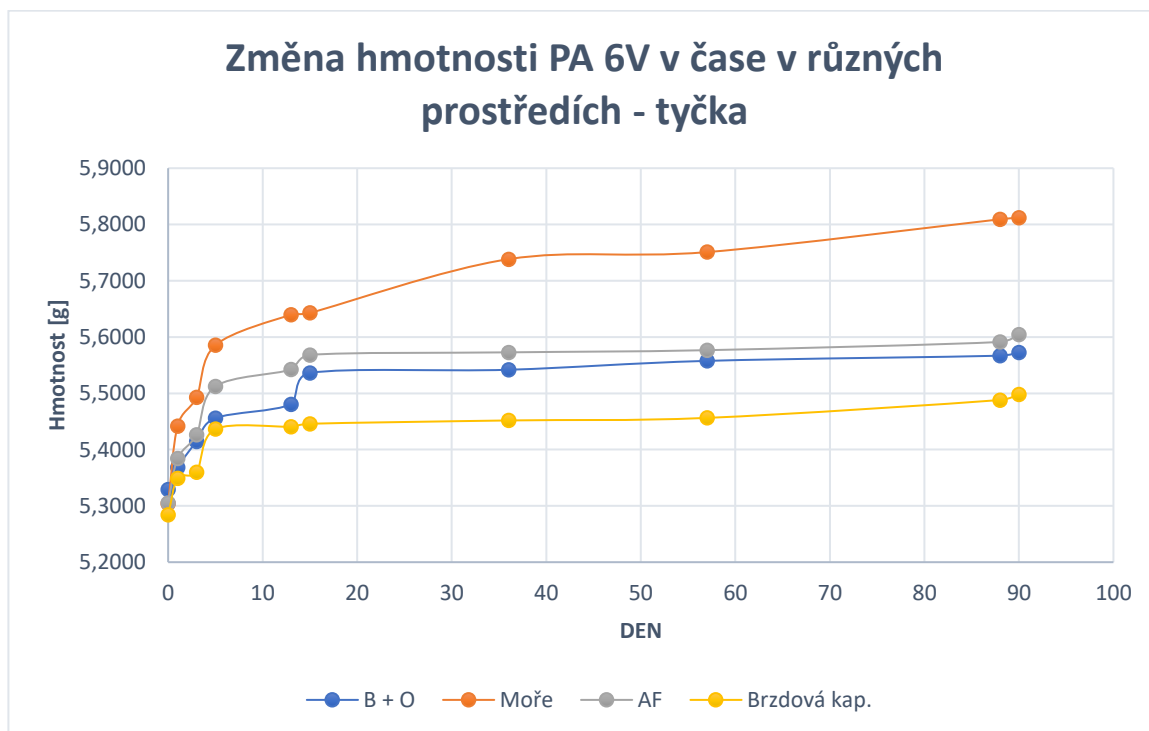
Ve všech prostředích je vidět nepatrný rozdíl mezi tyčkou a kostí. Rozdílný povrch může vést k jiné nasákavosti, či tato změna mohla být způsobena chybou měření. Ve všech případech se však jedná o malý rozdíl. Hodnoty uvedené v tabulce představují průměr vždy 3 zvážených tělísek od jednoho druhu.



Graf 1: Změna hmotnosti PA 6V v čase v různých prostředích – kost

Na grafech 1 a 2 (následující strana) lze pozorovat průběh nárůstu hmotnosti měřených tělísek v závislosti na čase a korozních prostředích. Ve všech zkoumaných prostředích dochází k největšímu nárůstu v prvních několika dnech. V prostředí mořské vody tento nárůst hmotnosti s časem stále pokračuje. Po prvních několika dnech dojde sice k “zploštění křivky“, ale přesto je stále výrazný a znatelně větší než v ostatních prostředích.

U ostatních prostředí po určitém čase dojde k určitému stupni nasycenosti, a s rostoucím časem se hmotnost zvětšuje již jen málo. Brzdová kapalina a nemrznoucí směs v některých místech vykazují zvláštní “schodovitý nárůst” to může být způsobeno neobvyklým chováním těchto kapalin na polyamidech. Není zcela jednoduché dokonale je zbavit povrchové vlhkosti pouhým otřením ať už papírovou, či látkovou utěrkou. To může vést k menšímu zkreslení výsledků, avšak na celkové měření by to mít vliv nemělo.



Graf 2: Změna hmotnosti PA 6V v čase v různých prostředích – tyčka

Na křivce zobrazující změnu hmotnosti u tyček je ještě více patrný schodovitý průběh měření. Nejspíše je to způsobeno menší hmotností tyček a tím větším projevem “povlaku” na váženém tělísku. Křivky nasákavosti u tohoto materiálu mají očekávaný průběh a potvrdila se počáteční premisa, že největší vliv na tento materiál bude mít mořské (vodné) prostředí.

3.1.2. Změna hmotnosti – PA 11V

Druhým měřeným materiálem byl polyamid 11 ze vstřikolisu. Cena tohoto materiálu je k nalezení na internetu téměř čtyřikrát vyšší než u polyamidu 6 (\$12-13/ kilogram).

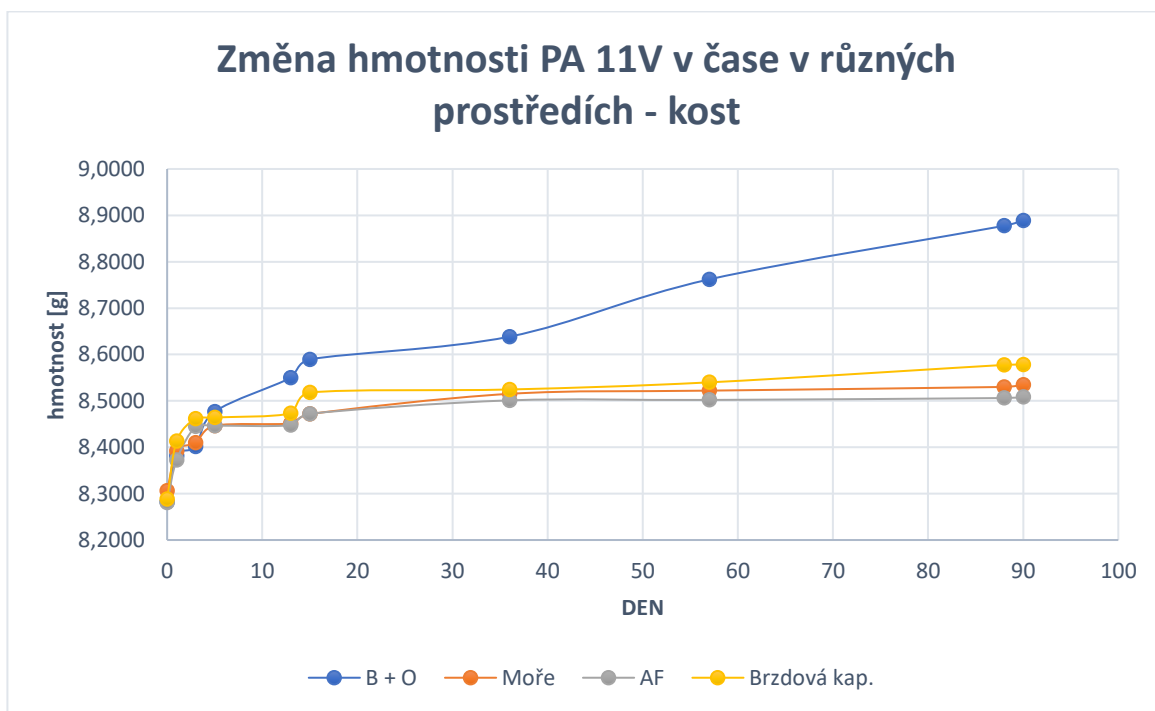
Tabulka 2: Závislost změny hmotnosti PA 11V v čase v různých korozivních prostředích

PA 11V – Vstřikování								
ČAS	PROSTŘEDÍ							
	B + O		Moře		AF		Brzdová kap.	
	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka
[DEN]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0	8,2822	4,7437	8,3061	4,7356	8,2807	4,7493	8,2880	4,7522
1	8,3813	4,8149	8,3919	4,7579	8,3728	4,7871	8,4129	4,8191
3	8,4018	4,8326	8,4097	4,7762	8,4447	4,8111	8,4615	4,8195
5	8,4769	4,8665	8,4465	4,7963	8,4465	4,8481	8,4642	4,8609
13	8,5499	4,9056	8,4514	4,7983	8,4477	4,8730	8,4732	4,8671
15	8,5893	4,9141	8,4716	4,8027	8,4722	4,8874	8,5178	4,9017
36	8,6385	4,9922	8,5152	4,8407	8,5011	4,9015	8,5246	4,9018
57	8,7620	5,0773	8,5221	4,8436	8,5020	4,9058	8,5399	4,9215
88	8,8775	5,1328	8,5300	4,8474	8,5061	4,9096	8,5776	4,9643
90	8,8891	5,1426	8,5348	4,8481	8,5082	4,9108	8,5782	4,9699
	---	---	---	---	---	---	---	---
% změna	7,33 %	8,41 %	2,75 %	2,38 %	2,75 %	3,40 %	3,50 %	4,58 %

Tělíška z polyamidu 11 zpracovaného metodou vstřikování byla naložena na 90 dní v různých korozních prostředích. Oproti PA 6V u polyamidu 11V došlo k největšímu nárůstu hmotnosti v prostředí směsi benzínu s olejem, může docházet k fyzikálnímu či chemickému navázání nižších uhlovodíků obsažených v tomto prostředí. Polyamid 11 naopak vykazuje velkou odolnost proti nasákavosti mořské vody. To je dáno, jak již bylo uvedeno výše, nižší koncentrací peptidových vazeb v řetězci. V prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi došlo k mírně vyšší nasákavosti než u PA 6V. Je vidět že tento polyamid je více nepolární, a proto více interaguje s nepolárními korozními prostředími.

Nárůst hmotnosti v prostředí benzínu je vyšší, než byly původní odhady a hmotnostní změna kolem 8 % je již celkem výrazná. Vzhledem k omezenému času se ještě neprojevila migrace na povrch a následné odplavení oligomerních příměsí ve výrobcích, k čemuž by podle teoretických podkladů mělo docházet. Možné je ovšem také, že tyto molekuly nebyly v polymeru vůbec přítomné a došlo k jejich odstranění během vstřikovacího procesu či v jiné fázi zpracování.

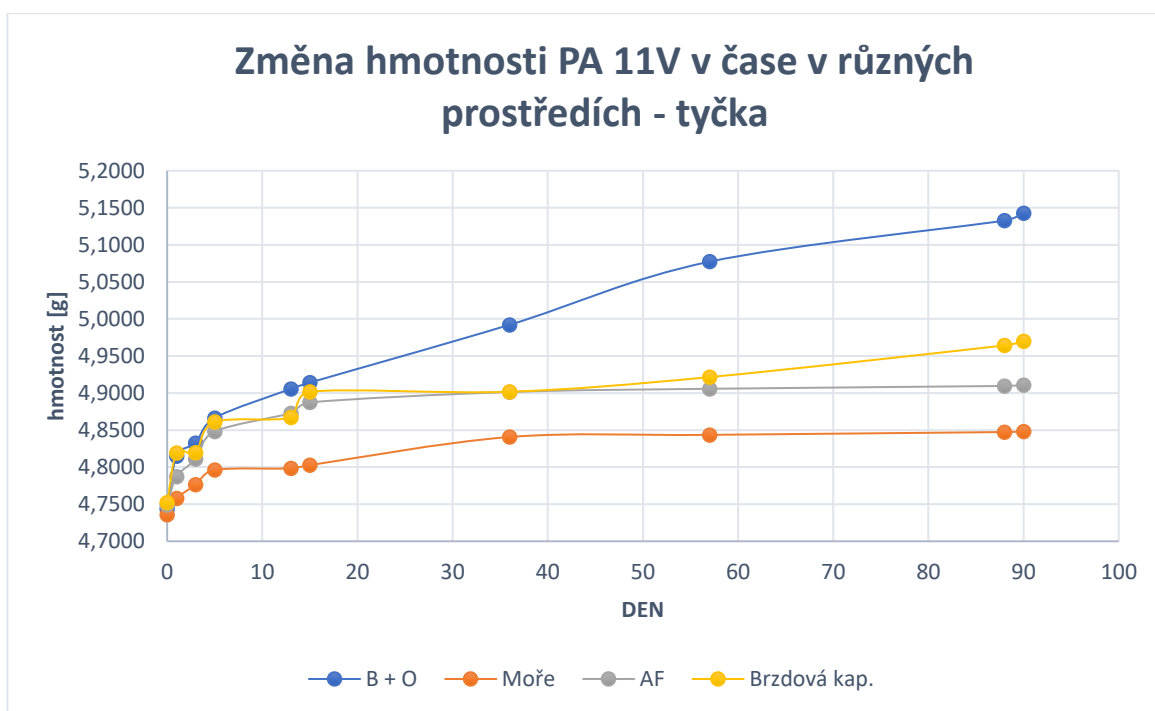
U toho materiálu došlo k třetinovému nárůstu hmotnosti v mořské vodě v porovnání s polyamidem 6. To by do budoucna mohlo vést k masivnějšímu využívání polyamidu 11 jako alternativy k polyamidu 6 obzvláště ve vodním prostředí. Celkově je z naměřených dat pozorovatelná větší chemická stálost tohoto materiálu v korozních prostředích.



Graf 3: Změna hmotnosti PA 11V v čase v různých prostředích – kost

Na grafech 3 a 4 lze pozorovat graficky znázorněnou změnu hmotnosti v různých korozních prostředích v závislosti na čase. Jedná se o velmi podobný průběh závislosti jako v případě polyamidu 6, avšak nedosahuje se zde tak vysokých hodnot. Změna hmotnosti studovaných tělísek v brzdové kapalině, nemrznoucí směsi a mořském prostředí se po počátečním velmi strmém nárůstu znatelně zarovнала a ke konci měření již nedocházelo k téměř žádným změnám.

V případě nasákavosti mořskou vodou dochází k interakci s volným elektronovým párem dusíku v molekule polyamidu. A postupem času dochází k nasycení těchto vazeb což vede ke snížené difúze molekul H_2O do polymerního tělíska. V případě nasákavosti v prostředí benzínu a oleje, nejspíše dochází k nárůstu hmotnosti tělíska difúzí kratších uhlovodíkových řetězců a jiných kratších molekul obsažených jak v kapalně, tak plynné fázi tohoto prostředí. Jejich difúze je možná díky volnému objemu v makromolekule. Již vniklé molekuly fungují jako vnější změkčovadlo čímž vzniká větší volný objem a dochází k další difúzi. Toto je nejpravděpodobnější vysvětlení této závislosti.



Graf 4: Změna hmotnosti PA 11V v čase v různých prostředích – tyčka

3.1.3. Změna hmotnosti – PA 12V

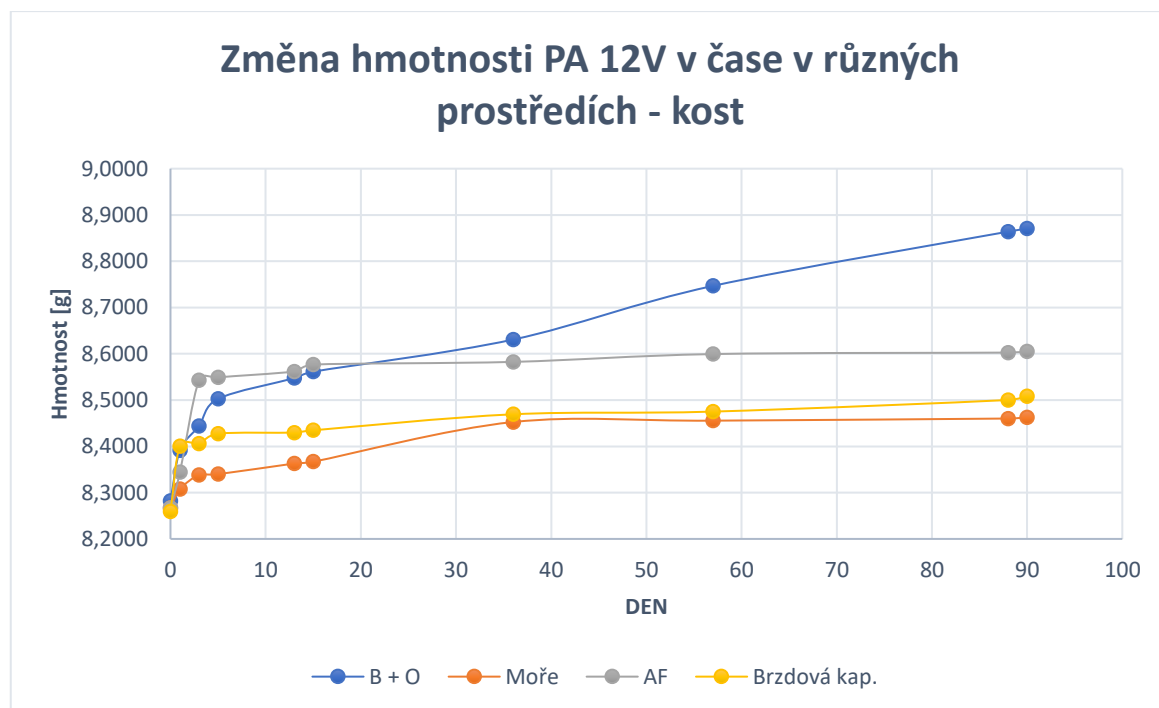
Třetí sledovaný materiál byl polyamid 12 opět zpracovaný pomocí vstřikolisu. Jedná se o velmi používaný polymerní materiál v automobilovém průmyslu. Jeho cena je přibližně stejná jako u PA 11 (tedy \$10–11/kg). Jako v předcházejících případech zdrojem byl internet a ceny jsou velmi orientační.

Tabulka 3: Závislost změny hmotnosti PA 12V v čase v různých korozivních prostředích

PA 12V – Vstřikování								
ČAS	PROSTŘEDÍ							
	B + O		Moře		AF		Brzdová kap.	
	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka	kost	tyčka
[DEN]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0	8,2820	4,7411	8,2671	4,7513	8,2667	4,7506	8,2593	4,7529
1	8,3913	4,8203	8,3075	4,7774	8,3445	4,8133	8,4004	4,8690
3	8,4440	4,8596	8,3381	4,7933	8,5426	4,8430	8,4062	4,8697
5	8,5027	4,9100	8,3399	4,7934	8,5491	4,8676	8,4274	4,9211
13	8,5474	4,9243	8,3629	4,8041	8,5618	4,9218	8,4297	4,9244
15	8,5614	4,9371	8,3669	4,8096	8,5767	4,9353	8,4347	4,9353
36	8,6308	4,9894	8,4526	4,8499	8,5825	4,9474	8,4693	4,9392
57	8,7467	5,0630	8,4555	4,8508	8,5994	4,9512	8,4751	4,9536
88	8,8639	5,0984	8,4601	4,8549	8,6026	4,9601	8,5002	4,9604
90	8,8705	5,1024	8,4627	4,8579	8,6050	4,9602	8,5084	4,9613
	---	---	---	---	---	---	---	---
% změna	7,11 %	7,62 %	2,37 %	2,24 %	4,09 %	4,41 %	3,02 %	4,39 %

Tělíška z PA 12 byla naložena ve čtyřech korozních prostředích po dobu 90 dní. Největší nasákavost opět můžeme pozorovat v prostředí benzínu. K nejmenší nasákavosti došlo naopak v prostředí mořské vody. Výsledný procentuální nárůst je velmi podobný jako u předcházejícího polyamidu 11. Vzhledem k tomu, že rozdíl mezi těmito polymery je pouze jeden uhlík v stavební jednotce byl tento průběh očekáván. Můžeme pozorovat o něco menší nasákavost v prostředí benzínu s olejem. To je nejspíše způsobeno větší krystalinitou polyamidu 12, díky sudému počtu uhlíků. Ze všech vstřikovaných materiálů můžeme u polyamidu 12 sledovat největší nasákavost v prostředí nemrznoucí směsi.

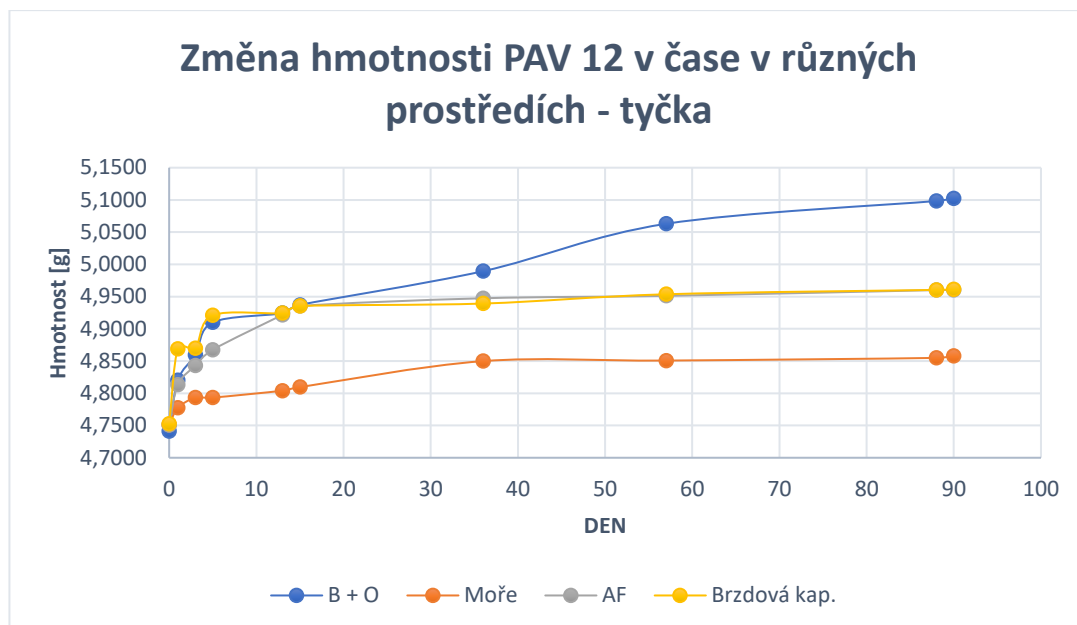
Opět zde nedochází k snižování hmotnosti, které by mohlo být způsobeno vymýváním oligomerních molekul z polymerního tělíska. U polyamidu 12 k tomuto jevu sice může docházet stejně jako u PA 11, ale je třeba ještě delší čas či zvýšená teplota.



Graf 5: Změna hmotnosti PA 12V v čase v různých prostředích – kost

Na grafech 5 a 6 je znázorněn průběh nárůstu hmotnosti v závislosti na čase a korozním prostředí. Polyamid 12V vykazuje největší nasákavost ze všech studovaných polyamidů v prostředí nemrznoucí směsi. Zvláštností oproti ostatním polyamidům je větší rozdíl v nasákavosti kostí a tyček. To může být způsobeno opět velkou smáčivostí povrchu a s tím spojeným problémem s dokonalým otřením materiálu.

Křivky závislosti změny hmotnosti jsou u tohoto materiálu poněkud méně pravidelné než u ostatních materiálů. Přestože celková závislost vychází podle předpokladů a je velmi podobná polyamidu 11, což odpovídá teoretickým podkladům, jednotlivé body jsou občas více rozházené a nejedná se o tak “hladký průběh” jak u předcházejících tělísek. Mohlo to být způsobeno jednak specifickou reakcí korozního prostředí s tímto polymery, či chybou měření.



Graf 6: Změna hmotnosti PA 12V v čase v různých prostředích – tyčka

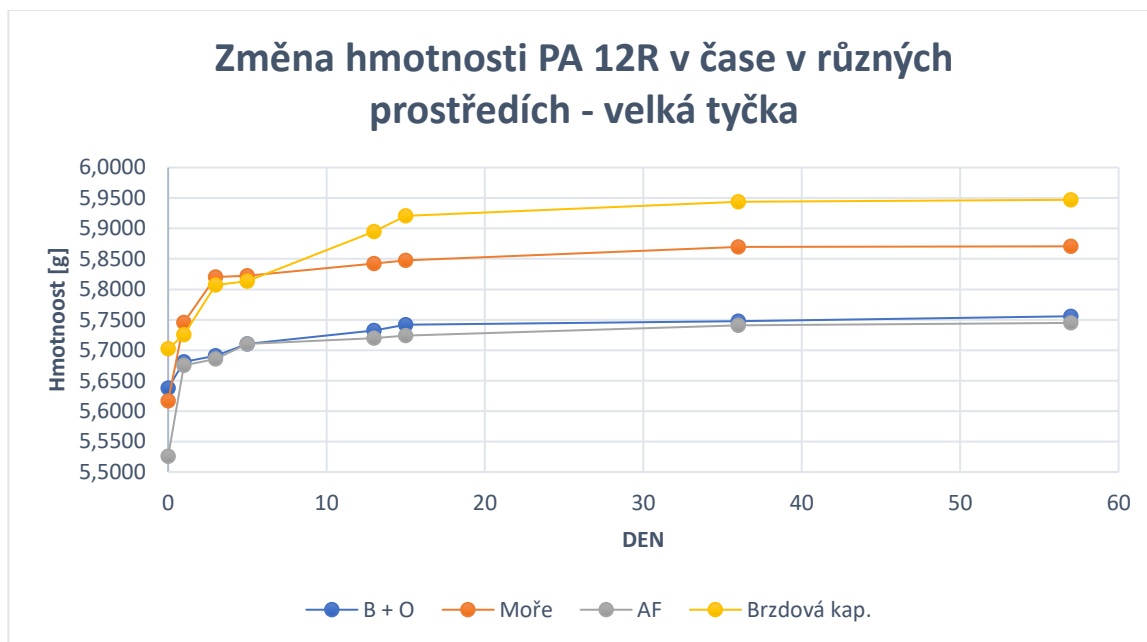
3.1.4. Změna hmotnosti – PA 12R

Posledním měřeným materiálem byl opět polyamid 12, tentokrát však zpracovaný metodou rotomoulding. Jednalo se o tělíska vyřezaná přímo z nádržek na pohonné hmoty, proto jejich tloušťka, délka a v některých případech i hmotnost byla více různorodá než u vstřikovaných vzorků. Počáteční hmotnost byla u jednotlivých tělísek rozdílná, z toho důvodu nezačínají všechny závislosti ze stejného bodu jako v případě vstřikovaných materiálů.

Tabulka 4: Závislost změny hmotnosti PA 12R v čase v různých korozivních prostředích

PA 12R – ROTOMOULDING								
ČAS	PROSTŘEDÍ							
	B + O		Moře		AF		Brzdová kap.	
	Velká tyčka	Malá tyčka	Velká tyčka	Malá tyčka	Velká tyčka	Malá tyčka	Velká tyčka	Malá tyčka
[DEN]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
0	5,6379	2,7224	5,6167	2,9152	5,5259	2,9262	5,7023	2,7157
1	5,6810	2,7442	5,7457	2,9300	5,6749	2,9505	5,7258	2,7286
3	5,6907	2,7855	5,8204	2,9746	5,6855	2,9883	5,8073	2,7763
5	5,7104	2,7901	5,8223	2,9813	5,7102	2,9912	5,8134	2,8167
13	5,7326	2,8060	5,8425	3,0325	5,7197	3,0048	5,8948	2,8589
15	5,7420	2,8140	5,8474	3,0449	5,7240	3,0160	5,9207	2,8745
36	5,7476	2,8204	5,8697	3,0610	5,7408	3,0466	5,9436	2,8770
57	5,7558	2,8309	5,8706	3,0656	5,7449	3,0556	5,9471	2,8785
---	---	---	---	---	---	---	---	---
% změna	2,0918%	3,9867%	4,5198%	5,1603%	5,8786%	4,4233%	4,2930%	5,9973%

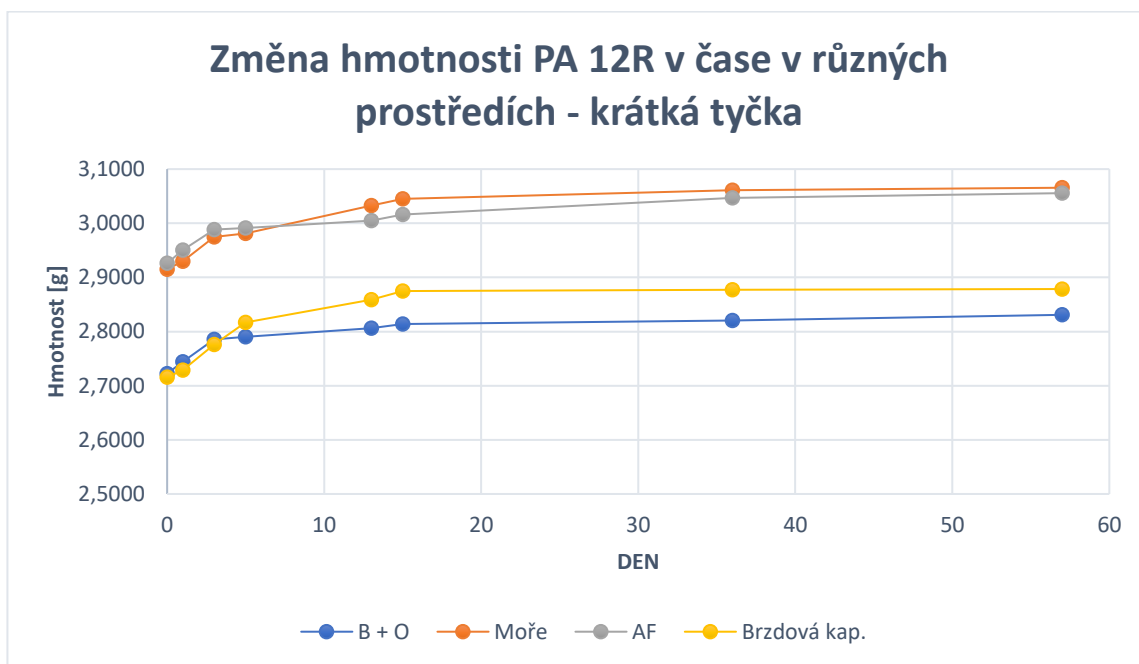
Vzorky z polyamidu 12 zpracované pomocí rotomouldingu byly naloženy v korozních prostředích po dobu 57 dní. Na rozdíl od předchozích materiálů u tělísek z rotomouldingu došlo k velmi podobným změnám hmotnosti v různých prostředích. U PA 12V došlo k největší nasákavosti v prostředí benzínu s olejem, kdežto u PA 12R došlo v tomto prostředí naopak k nejmenší změně hmotnosti. Tyčky byly získané z různých částí nádržky což mohlo mít vliv na nasákavost. Neboť ne vždy měly zcela hladký vnitřní povrch. Navíc v ohybech mohlo chemickou odolnost ovlivnit vnitřní pnutí. To je zapříčiněno způsobem zpracování.



Graf 7: Změna hmotnosti PA 12R v čase v různých prostředí – velká tyčka

Na grafech 7 a 8 je vidět závislost změny hmotnosti v čase v různých korozních prostředích. Je vidět prudký nárůst hmotnosti měřeného tělíska v nemrznoucí směsi hned na počátku měření. Poté již v tomto prostředí nedochází k nijak výrazné změně hmotnosti. Ostatní křivky představují téměř ideální průběh funkce nasákavosti, kdy nejprve dochází k prudkému nárůstu a postupem času se tato závislost zplošťuje. Z tohoto měření je vidět, že způsob zpracování rotomouldingem nijak významně neovlivnil chemickou odolnost zpracovaného polyamidu (na rozdíl od mechanických vlastností – viz další kapitoly). Naopak se snížila nasákavost v benzíno-olejovém prostředí, což je významný plus pro aplikace v automobilovém průmyslu.

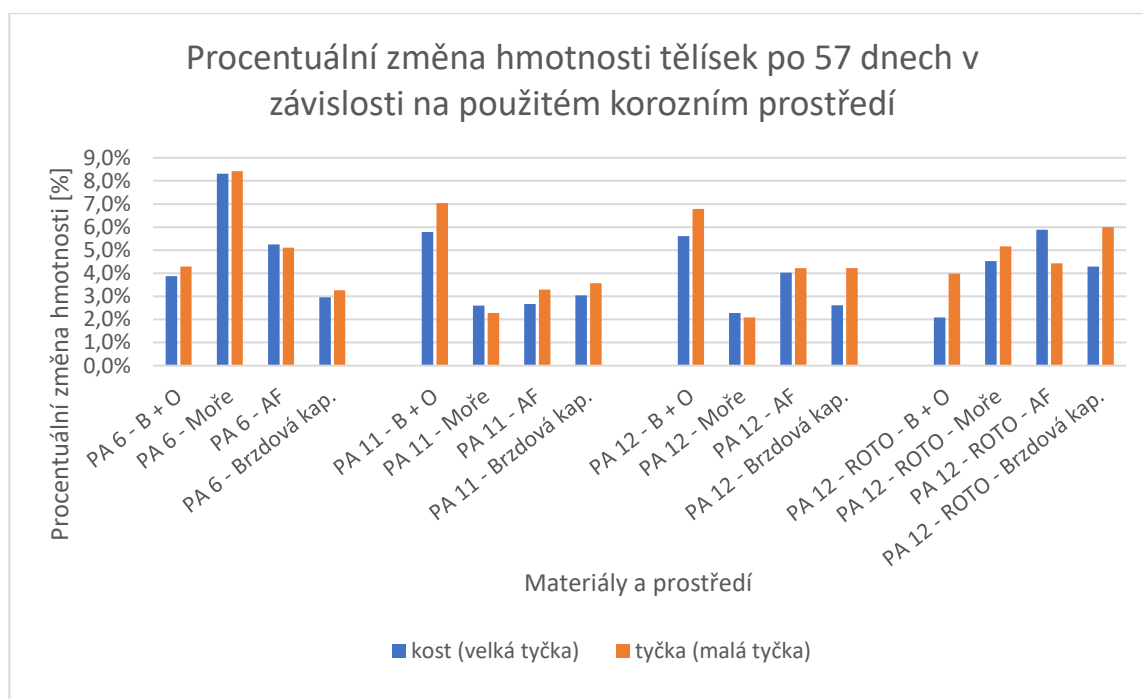
Významná změna nastala v mořském prostředí, kdy došlo k větší nasákavosti než u stejného materiálu připraveného jinou zpracovatelskou metodou. Jedním možným vysvětlením může být nedokonale hladký povrch, kde jsou přítomny menší či větší prohlubně, kde se můžou jednodušeji usazovat a zadržovat malé kapičky vody. Tento jev na rovném povrchu vstřikovaného tělíska nemůže nastat.



Graf 8: Změna hmotnosti PA 12R v čase v různých prostředích – krátká tyčka

3.1.5. Změna hmotnosti – Porovnání všech prostředí a materiálů

Jak bylo patrné v předchozích podkapitolách, každý druh zkoumaného vzorku se choval v korozním prostředí trochu jinak. Veškeré výsledky však vyšly relativně podobně, a kromě nasákavosti polyamidu 6 v mořské vodě (8,5 %) se většinou procentuální změna hmotnosti tělísek pohybovala v intervalu 2,5 až 6 procent. Z toho lze vyzorovat různou odolnost proti nasákavosti, ale rozdíl to není nikterak výrazný. Nicméně, i malá změna hmotnosti, či přesněji i malé množství cizích molekul v polymerním tělísku může mít významný vliv na mechanické vlastnosti. Kromě PA 12R byla nejmenší nasákavost vždy pozorovaná v prostředí brzdové kapaliny, potažmo nemrznoucí směsi. Tento úkaz si lze poměrně jednoduše vysvětlit tím, že tyto kapaliny jsou složené z největších molekul, což znesnadňuje jejich difúzi do tělísek.



Graf 9: Celkové porovnání změny hmotnosti materiálů v čase v závislosti na použitém korozním prostředí

Vliv mořské vody je větší než sladkovodní, a proto byla zvolena v tomto experimentu. V grafu je jasně vidět, že u vstříkovaných tělísek vždy nastal nárůst hmotnosti v jednom prostředí výrazně více než v ostatních, kdežto u vzorků z rotomouldingem vyrobených nádržek vidíme téměř stejnou odolnost proti nasákavosti. Pouze u velkých tyček v prostředí benzínu došlo k zatelně menší změně hmotnosti.

3.2. Pevnost v tahu a ohybu v závislosti na čase a prostředí

3.2.1. Pevnost v ohybu a tahu – PA 6V

Byla změřena pevnost v tahu a ohybu pro polyamid 6 zpracovaný pomocí vstřikování. Nejprve byl změřen čistý bez korozního působení a poté po určitém čase v korozním prostředí. Jak je vidět v tabulce 5, došlo k ovlivnění všech vlastností ve všech korozních prostředí.

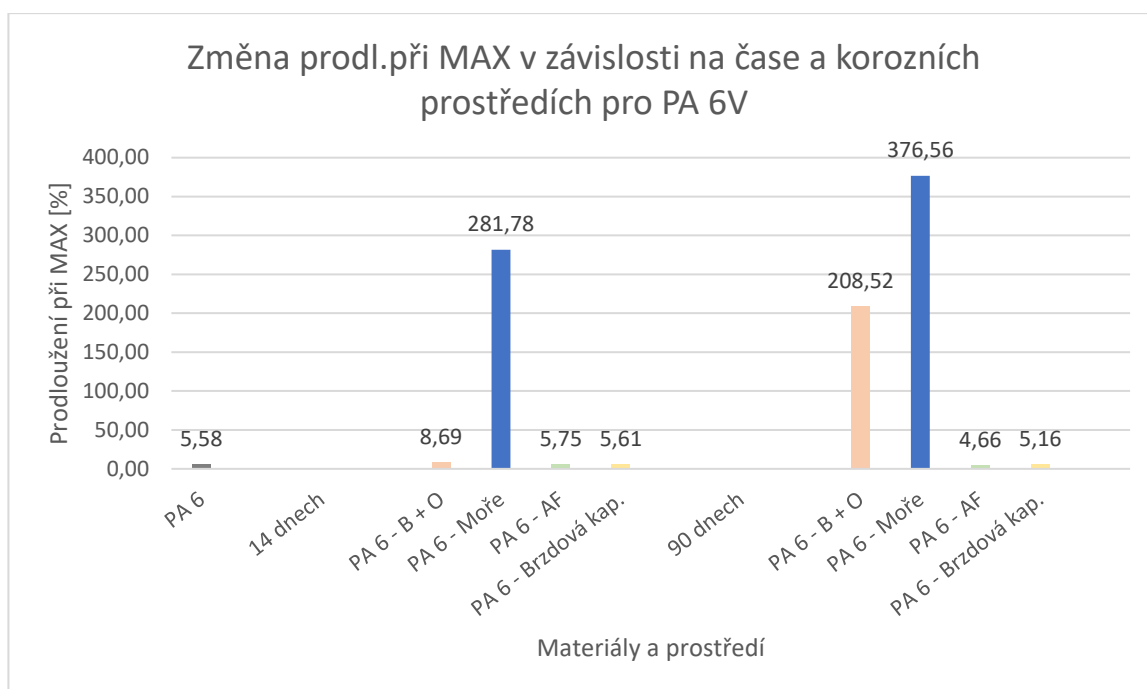
Tabulka 5: Změny tahu polyamidu 6V v závislosti na čase a korozním prostředí

		mez pevnosti	mez pevnosti	prodl. při max	modul
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>	Průměr	3016,35	73,87	5,58	2216,77
	Stdev	137,88	3,08	0,59	87,78

<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	2252,63	56,32	8,69	1293,51
		Stdev	257,30	6,43	5,09	164,56
	moře	Průměr	2842,37	69,69	281,78	1135,44
		Stdev	113,93	3,39	10,90	75,84
	AF	Průměr	2638,08	65,99	5,75	1993,09
		Stdev	40,90	1,60	0,19	196,91
	Brzdová kap.	Průměr	2625,65	65,22	5,61	2054,22
		Stdev	268,50	7,19	0,56	163,38

<i>po 90 dnech</i>	B + O	Průměr	2237,92	53,24	208,52	1307,29
		Stdev	276,09	6,93	37,53	15,54
	moře	Průměr	2481,37	58,73	376,56	301,95
		Stdev	28,73	1,64	11,61	22,09
	AF	Průměr	2251,08	54,88	4,66	2072,19
		Stdev	297,52	7,39	0,40	114,82
	Brzdová kap.	Průměr	3248,97	80,84	5,16	1653,47
		Stdev	124,63	3,77	0,24	97,62

Největší vliv lze pozorovat v prostředí mořské vody. Působení tohoto prostředí se projevilo již po prvních dvou týdnech naprostou změnou maximálního protažení (nárůst o téměř 280 %) a tento vliv s rostoucím časem ještě narostl. U benzínu s olejem se působení korozního prostředí více promítlo na tahové vlastnosti zkoumaného polymeru až při měření po 90 dnech. Při tomto měření se začaly projevovat i ostatní kapaliny. Obecně lze říci, že ve všech případech došlo k změkčení a snížení veškerých vlastností, potažmo zvětšení maximální možné míry protažení.



Graf 10: Změna prodl. při MAX v závislosti na čase a korozních prostředích pro PA 6V

Jak již bylo uvedeno výše vzhledem k problémům s porouchaným měřicím přístrojem, ohyb byl měřen pouze na počátku a po prvních 14 dnech. V Tabulce 6 lze vidět vliv korozních prostředích na ohybové vlastnosti. Z výsledků měření vyplývá, že tato prostředí měla na ohyb zcela opačný vliv než na tah. Došlo ke zkřehnutí a ztvrdnutí materiálu a narostly všechny zkoumané veličiny. Samozřejmě až na maximální procentuální prohnutí, u kterého naopak došlo ke snížení hodnoty.

Tabulka 6: Změny ohybových vlastností polyamidu 6V v závislosti na čase a korozním prostředí

		síla max	nap. při max	průhyb při max	modul v ohybu
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
bez korozního prostředí	Průměr	45,20	26,51	8,32	548,65
	Stdev	1,90	0,75	0,37	25,06

po 14 dnů	B + O	Průměr	171,30	98,00	5,36	3220,42
		Stdev	0,50	0,13	0,28	37,63
	moře	Průměr	96,70	55,40	6,46	1427,02
		Stdev	2,50	1,11	0,01	27,27
	AF	Průměr	228,40	135,82	4,93	5425,18
		Stdev	1,56	1,76	0,06	68,79
	Brzdová kap.	Průměr	279,20	169,44	4,32	6935,09
		Stdev	8,21	5,60	0,23	271,31

Největší vliv na ohybové vlastnosti polyamidu 6 můžeme pozorovat u brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. V těchto prostředí vzrostla síla potřebná k prohnutí zkoumaného vzorečku přibližně 6x–7x. U mořské vody, lze i v tomto případě, pozorovat částečně změkčující účinky. Sice v tomto prostředí také došlo ke zkřehnutí materiálu, avšak jedná se o nejmenší změnu. Je zajímavé, že na tahové vlastnosti má toto prostředí největší vliv na ohybové naopak nej menší.

Z měření jasně vyplývá, že korozní prostředí mořské vody a směsi benzínu s olejem zlepšují tažnost polyamidu, ale zhoršují ohybové vlastnosti. Materiál se stává křehčím a jednodušeji dochází k jeho zlomení. Prostředí nemrznoucí směsi a brzdové kapaliny nejméně ovlivnilo tahové vlastnosti ale ohybové naopak zase nejvíce.

3.2.2. Pevnost v ohybu a tahu – PA 11V

Byly proměřeny mechanické vlastnosti polyamidu 11 zpracovaného pomocí vstřikování po dvou týdnech v korozním prostředí. Zvláštní chování nastalo v nemrznoucí směsi, kdy po 14 dnech došlo ke změkčení materiálu a zvětšení maximálního protažení. Po 90 dnech však tato hodnota začala klesat. Po určité době již nedochází ke změkčení tohoto materiálu, ale naopak delší expozice vede ke zkřehnutí a snížení tažných vlastností. U brzdové kapaliny můžeme pozorovat nejprve mírné snížení těchto vlastností a po delším čase naopak nárůst. Tyto změny jsou však relativně malé a daly by se považovat za přípustnou odchylku měření.

Tabulka 7: Změny tahu polyamidu 11V v závislosti na čase a korozním prostředí

		mez pevnosti	mez pevnosti	prodl. při max	modul
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>	Průměr	1746,91	44,51	234,22	515,09
	Stdev	61,70	1,85	7,51	29,73

<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	1926,67	48,50	298,31	306,66
		Stdev	52,43	0,97	10,24	18,07
	moře	Průměr	1855,08	46,92	248,03	422,22
		Stdev	144,91	3,72	37,97	16,44
	AF	Průměr	1889,88	47,82	275,16	434,33
		Stdev	85,07	1,95	26,65	29,54
	Brzdová kap.	Průměr	1692,05	43,21	230,91	459,66
		Stdev	133,38	3,81	25,05	27,17

<i>po 90 dnech</i>	B + O	Průměr	1559,92	36,99	353,51	246,36
		Stdev	75,89	1,61	20,18	1,94
	moře	Průměr	2036,81	50,65	317,63	258,47
		Stdev	96,44	2,51	10,47	8,97
	AF	Průměr	1791,23	45,26	252,32	443,80
		Stdev	58,57	1,40	12,32	13,78
	Brzdová kap.	Průměr	1840,81	46,70	249,43	561,31
		Stdev	161,21	4,86	23,22	10,99

Polyamid 11 je nejměkčí ze zkoumaných polyamidů a tomu i odpovídají získané hodnoty. Ani v jednom prostředí nenastala tak výrazná změna tahových vlastností jako u polyamidu 6

naloženém v mořské vodě (potažmo v benzínu s olejem po 90 dnech). Stejně jako u polyamidu 6 i u PA 11V došlo v těchto korozních prostředích k ztvrdnutí a zkřehnutí naloženého materiálu. Největší vliv na ohybové vlastnosti jsou pozorovatelné v prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. V těchto prostředích došlo k extrémnímu nárůstu modulu v ohybu a napětí při maximálním prohnutí.

Tabulka 8: Změny ohybových vlastností polyamidu 11V v závislosti na čase a korozním prostředí

		síla max	nap. při max	průhyb při max	modul v ohybu
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>	Průměr	41,00	26,00	8,20	537,00
	Stdev	0,04	0,02	1,00	0,30

<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	52,20	31,77	6,13	898,43
		Stdev	0,40	0,03	0,17	3,34
	moře	Průměr	63,20	38,78	6,93	930,34
		Stdev	0,00	0,00	0,23	8,08
	AF	Průměr	81,50	50,11	6,18	1348,56
		Stdev	0,30	0,04	0,13	8,74
	Brzdová kap.	Průměr	90,87	55,49	6,34	1562,06
		Stdev	0,34	0,37	0,10	26,90

3.2.3. Pevnost v ohybu a tahu – PA 12V

Posledním materiálem, který byl zpracován vstřikováním byl polyamid 12. Chemická odolnost u tohoto polymeru byla velmi podobná jako u polyamidu 11. Maximální možné protažení tohoto polymeru je největší mezi sledovanými polyamidy, a to jak v čisté, tak korozním prostředím ovlivněné formě. Výborná tažnost by mohla být nejspíše ovlivněna souměrností stavební jednotky, díky čemuž snadněji dochází ke krystalizaci v tahu. Změna tahových vlastností u polyamidu 12 nebyla tak výrazný jako u předchozích materiálů. Po 90 dnech v roztoku benzínu s olejem některé vzorky byly na hraně měřitelnosti, neboť protažení bylo téměř stejné jako maximální rozpětí používaného přístroje. Nejmenší změna vlastností nastala v prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. Protažení se po prvních 14 dnech dokonce snížilo a na původní hodnotu se dostalo, až na konci měření.

Tabulka 9: Změny tahu polyamidu 12V v závislosti na čase a korozním prostředí

		mez pevnosti	mez pevnosti	prodl. při max	modul
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>	Průměr	2137,70	53,29	324,40	1152,75
	Stdev	74,96	1,41	6,08	36,48

<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	2292,07	57,23	367,68	678,56
		Stdev	167,49	4,72	29,76	133,81
	moře	Průměr	2325,25	58,15	358,10	938,70
		Stdev	206,66	4,74	27,99	47,17
	AF	Průměr	2211,04	55,13	333,83	1035,65
		Stdev	53,61	0,94	19,21	32,17
	Brzdová kap.	Průměr	2063,29	51,28	299,67	1083,12
		Stdev	23,53	0,83	13,79	11,61

<i>po 90 dnech</i>	B + O	Průměr	1958,63	47,96	405,15	372,20
		Stdev	19,83	0,94	0,06	6,14
	moře	Průměr	2284,86	55,97	387,68	691,59
		Stdev	116,30	2,57	0,47	8,46
	AF	Průměr	2230,84	56,20	327,20	1118,62
		Stdev	194,20	3,76	37,31	5,90
	Brzdová kap.	Průměr	2207,83	54,90	318,75	1161,56
		Stdev	27,80	1,35	4,08	17,18

V tabulce 9 můžeme vidět vliv korozních prostředí na polyamid 12 po 14 dnech působení. Nejmenší vliv na maximální protažení měly prostředí nemrznoucí směsi a brzdové kapaliny. V prostředí brzdové kapaliny dokonce došlo k mírnému snížení maximální míry protažení. Největší vliv korozních prostředí lze pozorovat u hodnot modulu. Ten v prostředí benzínu s olejem klesnul téměř na čtvrtinu původní naměřené hodnoty.

V tabulce 10 jsou uvedené změny ohybových vlastností měřených tělísek. Oproti tahu na toto měření měla největší vliv prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. Ve všech prostředích došlo ke zkřehnutí a snížení maximálního průhybu. Naopak modul vzrostl v každém prostředí. Prostředí, která nejméně ovlivnili tahové vlastnosti (AF, Brzdová kap.) naopak nejvíce ovlivnili ohybové vlastnosti.

Tabulka 10: Změny ohybových vlastností polyamidu 12V v závislosti na čase a korozním prostředí

			síla max	nap. při max	průhyb při max	modul v ohybu
			[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>		Průměr	76,00	46,40	7,60	1034,00
		Stdev	1,00	0,90	0,10	39,00
<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	73,05	43,86	5,94	1202,65
		Stdev	0,05	2,03	0,02	43,70
	moře	Průměr	99,70	59,86	5,55	1860,96
		Stdev	0,50	0,15	0,03	9,57
	AF	Průměr	134,00	80,28	4,94	2855,07
		Stdev	1,07	0,13	0,13	4,03
	Brzdová kap.	Průměr	146,60	88,70	4,55	3334,90
		Stdev	0,00	0,98	0,08	0,07

3.2.4. Pevnost v ohybu a tahu – PA 12R

Tělíška z polyamidu 12 zpracovaného pomocí rotačního tváření byla vystavena čtyřem korozním prostředím po dobu 57 dnů. Opět byly měřeny tahové a ohybové vlastnosti tohoto materiálu nejprve před naložením a poté po 14 dnech. U tahu došlo k měření i na konci experimentu to je po 57 dnech.

Čistý (nenaložený) polyamid 12 zpracovaný pomocí rotačního tváření vykazuje nejnižší hodnoty mechanických vlastností. V prvních 14 dnech nedošlo k jinak výrazným změnám hodnot mezi pevností a maximálního protažení, a to bez rozdílu prostředí. Největšímu ovlivnění mechanických vlastností opět došlo v prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. V těchto prostředích s časem modul dokonce vzrostl. Chování polyamidu 12 vstřikovaného a připraveného pomocí rotačního tváření se ve své podstatě až tolik neliší. Pouze u PA 12R všechny měřené veličiny dosahují nižších hodnot a jejich změna vlivem korozního prostředí není tak výrazná.

Tabulka 11: Změny tahu polyamidu 12R v závislosti na čase a korozním prostředí

		mez pevnosti	mez pevnosti	prodl. při max	modul
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
<i>bez korozního prostředí</i>	Průměr	1329,33	36,99	34,64	406,00
	Stdev	134,11	2,29	3,13	29,24

<i>po 14 dnech</i>	B + O	Průměr	1149,26	32,63	31,35	375,31
		Stdev	20,19	1,39	2,55	6,32
	moře	Průměr	1226,11	37,24	31,04	431,31
		Stdev	116,47	1,82	3,39	4,16
	AF	Průměr	1246,76	38,84	28,33	534,39
		Stdev	35,89	2,94	1,12	70,86
	Brzdová kap.	Průměr	1384,21	40,89	30,97	536,05
		Stdev	39,53	0,40	0,57	25,76

<i>po 57 dnech</i>	B + O	Průměr	941,34	26,26	38,86	210,00
		Stdev	11,24	1,00	3,56	22,88
	moře	Průměr	1072,51	30,67	30,83	316,12
		Stdev	55,97	2,52	2,26	46,29
	AF	Průměr	1275,60	36,40	29,39	474,63
		Stdev	143,59	3,37	0,84	77,80
	Brzdová kap.	Průměr	1213,63	33,67	24,53	551,06
		Stdev	24,07	2,64	1,10	25,05

Na konci experimentu (to je po 57) došlo již k znatelnějším změnám tahových vlastností. Nejvíce opět v prostředí brzdové kapaliny, kdy se opět snížila hodnota maximálního prodloužení, a naopak vzrostl modul. U směsi benzínu s olejem naopak nastala změna naprosto opačná, kdy došlo k “změkčení” materiálu a zlepšení jeho tažných vlastností. Došlo k poklesu hodnoty meze pevnosti i modulu, a naopak hodnota maximálního protažení vzrostla. Sejné chování, avšak v menší míře, lze pozorovat i u mořského prostředí.

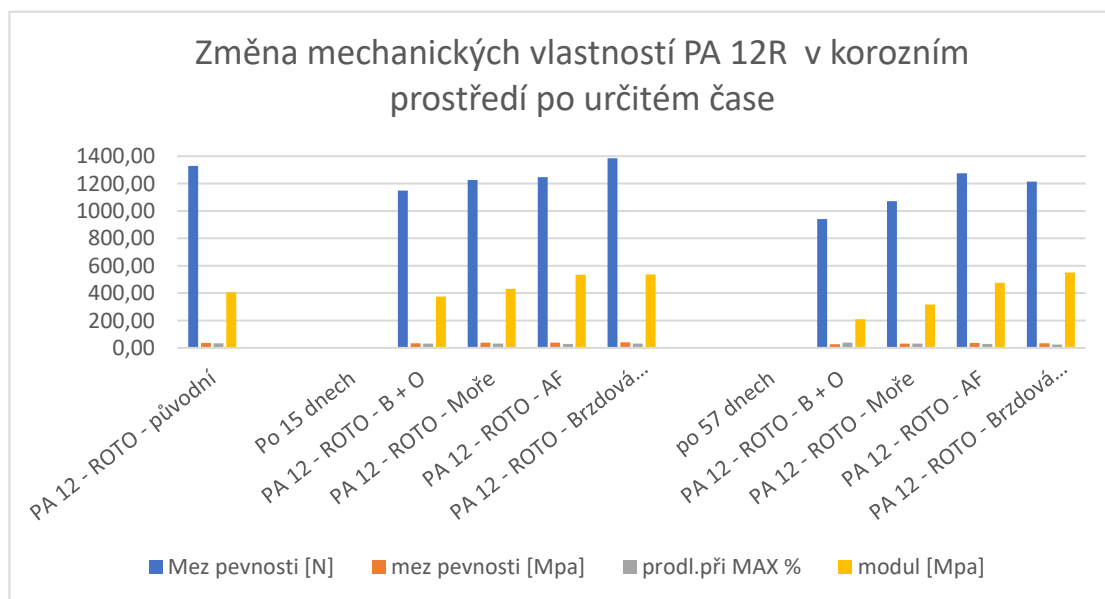
Při ohybových zkouškách se opět ukázalo, že takto zpracovaný polyamid 12 je měkčí (ohebnější) než ten zpracovaný vstřikovací technikou. Znovu se potvrdil menší vliv korozního prostředí na tyto tělíska. V prostředí benzínu s olejem došlo k mírnému snížení všech měřených veličin, a naopak v prostředí brzdové kapaliny došlo k jejich nárůstu.

Tabulka 12: Změny ohybových vlastností polyamidu 12R v závislosti na čase a korozním prostředí

		síla max	nap. při max	průhyb při max	modul v ohybu
		[N]	[MPa]	[%]	[MPa]
bez korozního prostředí	Průměr	47,00	34,03	8,13	796,00
	Stdev	6,93	1,55	0,59	91,26

po 14 dnech	B + O	Průměr	40,50	25,55	8,10	511,50
		Stdev	2,12	1,63	0,28	30,41
	moře	Průměr	48,00	31,10	8,80	533,00
		Stdev	7,07	0,42	0,57	72,12
	AF	Průměr	47,00	33,55	8,15	718,00
		Stdev	7,07	0,49	0,07	79,20
	Brzdová kap.	Průměr	53,50	36,40	8,45	726,50
		Stdev	2,12	2,55	0,07	20,51

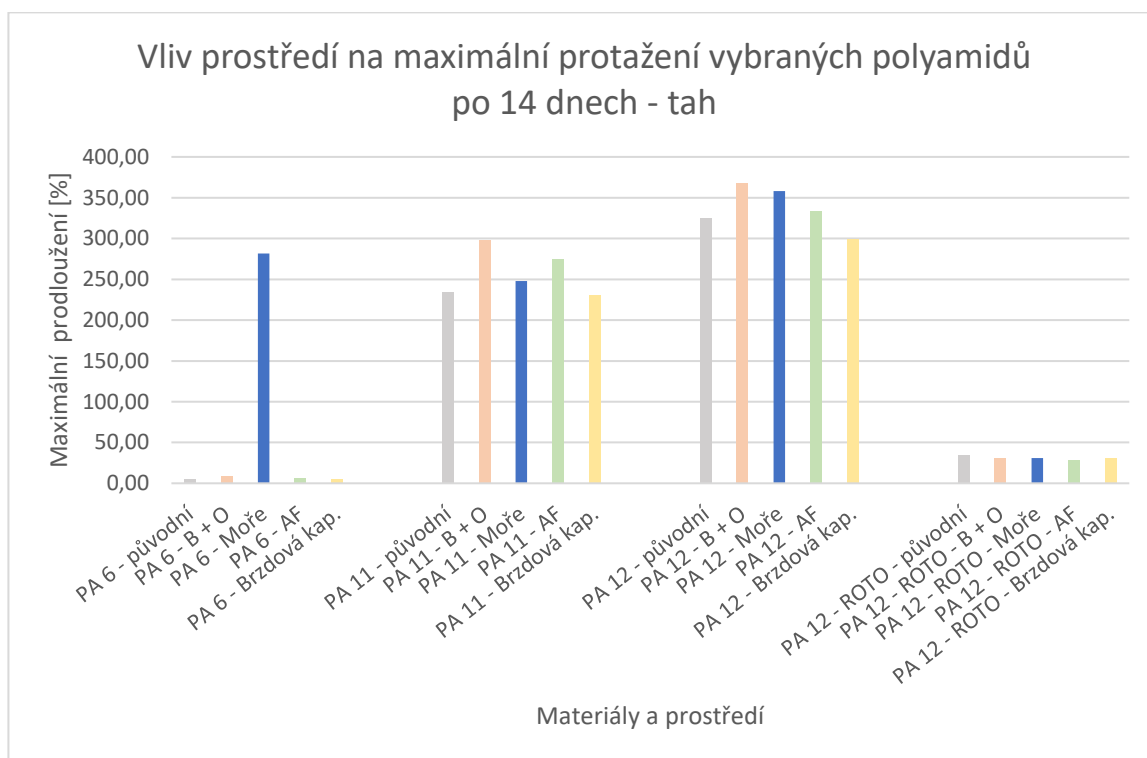
Oproti ostatním měřením vycházely hodnoty jednotlivých tělísek ze stejného prostředí značně rozdílně. To může být dáno jednak samotnou zpracovatelskou metodou, která nepracuje pod tlakem a výsledný výrobek nemá zcela homogenní vlastnosti v celém objemu. Měření možná ovlivnily samotné tyčky, které byly zhotovené přímo z nádržky a jejich strany nebyly vždy dokonale rovné a pravoúhlé jako originální zkušební tělíska ze vstřikolisu.



Graf 11: Změna mechanických vlastností PA 12R v korozním prostředí po určitém čase

3.2.5. Pevnost v ohybu a tahu – Porovnání všech prostředí a materiálů

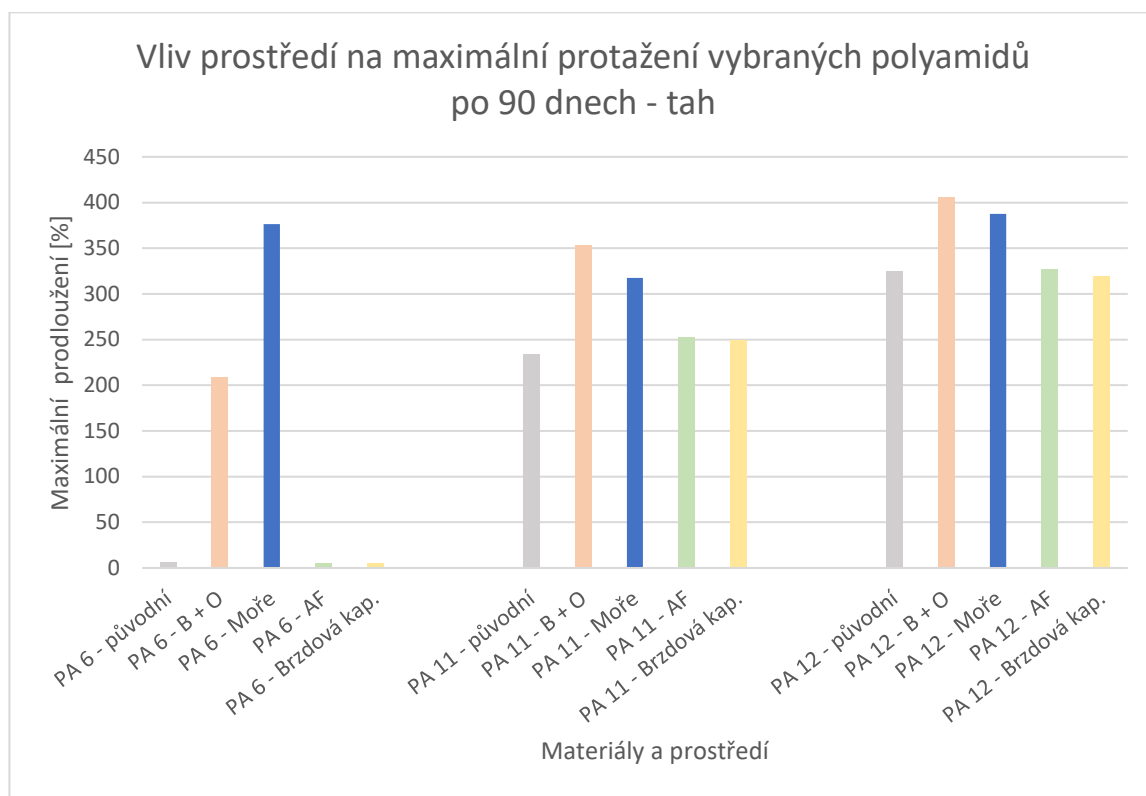
V předcházejících podkapitolách byly uvedené jednotlivé vlivy prostředí na určitý polymer a porovnány po různém čase expozice. Pro lepší porovnání změny jednotlivých vlastností bude v této kapitole uvedeno několik grafů ukazujících změnu vybraných veličin v závislosti na čase a prostředí pro všechny materiály. Nejlépe je tato změna viditelná na maximálním protažení, které si lze i velmi dobře a jednoduše představit.



Graf 12: Vliv prostředí na maximální protažení vybraných polyamidů po 15 dnech – tah

Na grafu 12 jsou graficky znázorněné hodnoty maximálního protažení všech testovaných polyamidů jak čisté formě, tak po vlivu různých korozních prostředí. Jak vyplývá z grafu na tělíska vyrobené pomocí rotomouldingu z polyamidu 12 měla znatelně menší vliv. Největší vliv prostředí je vidět u mořské vody na PA 6V. Původní korozi neovlivněný PA 6V má nejmenší hodnotu maximálního protažení. Kdyžto po čtrnácti dnech v prostředí mořské vody se jeho hodnota maximálního protažení dostala na úroveň polyamidu 11. Úplně největšího protažení se dostáhlo v prostředí benzínu s olejem u polyamidu 12V. Pro všechny materiály měla brzdová kapalina “záporný“ vliv na tažné schopnosti měřených tělísek. Nejvíce je to vidět opět u polyamidu 12.

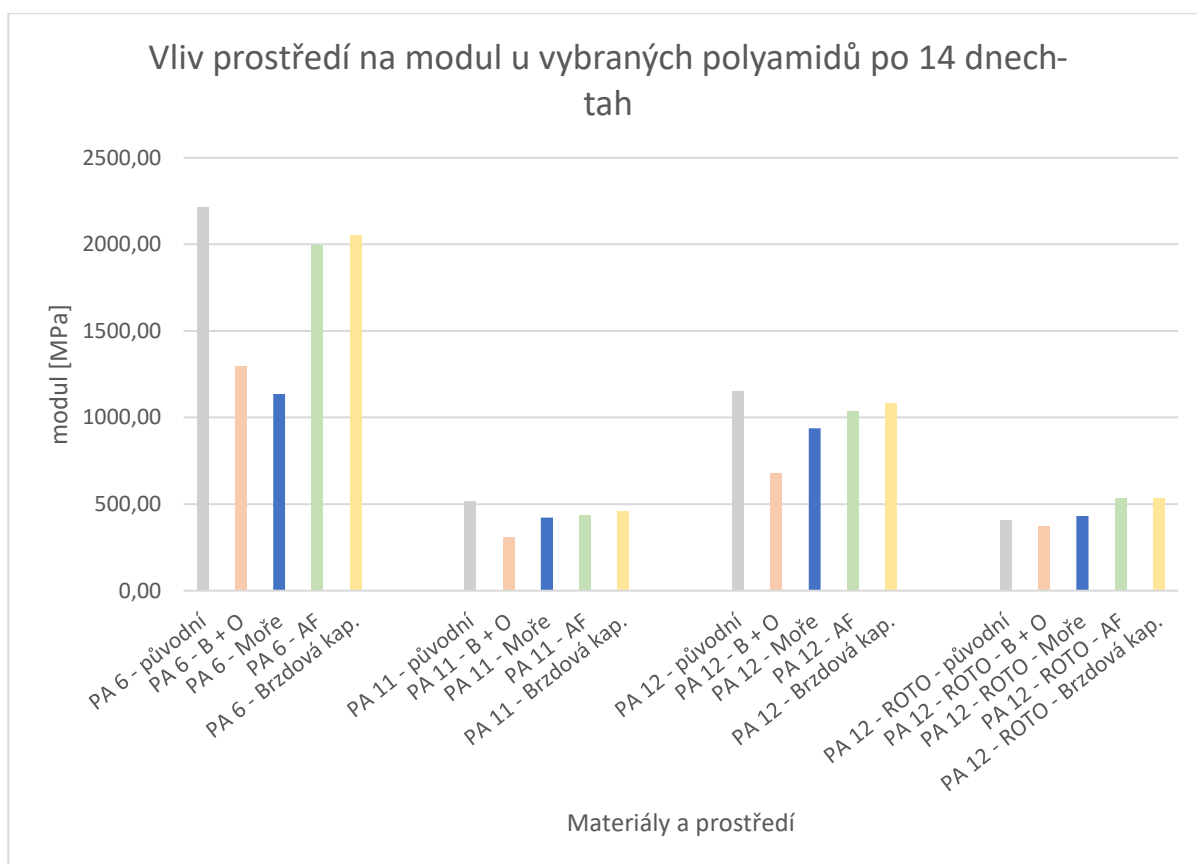
V grafu 13 jsou znázorněny hodnoty maximálního protažení tří polyamidů zpracovaných metodou vstřikování po 90 dnech v korozních prostředích. U všech materiálů došlo k mírnému zvětšení naměřených hodnot. Výjimku představuje polyamid 6 naložený ve směsi benzínu s olejem. V tomto prostředí došlo k výrazné změně maximálního protažení.



Graf 13: Vliv prostředí na maximální protažení vybraných polyamidů po 90 dnech – tah

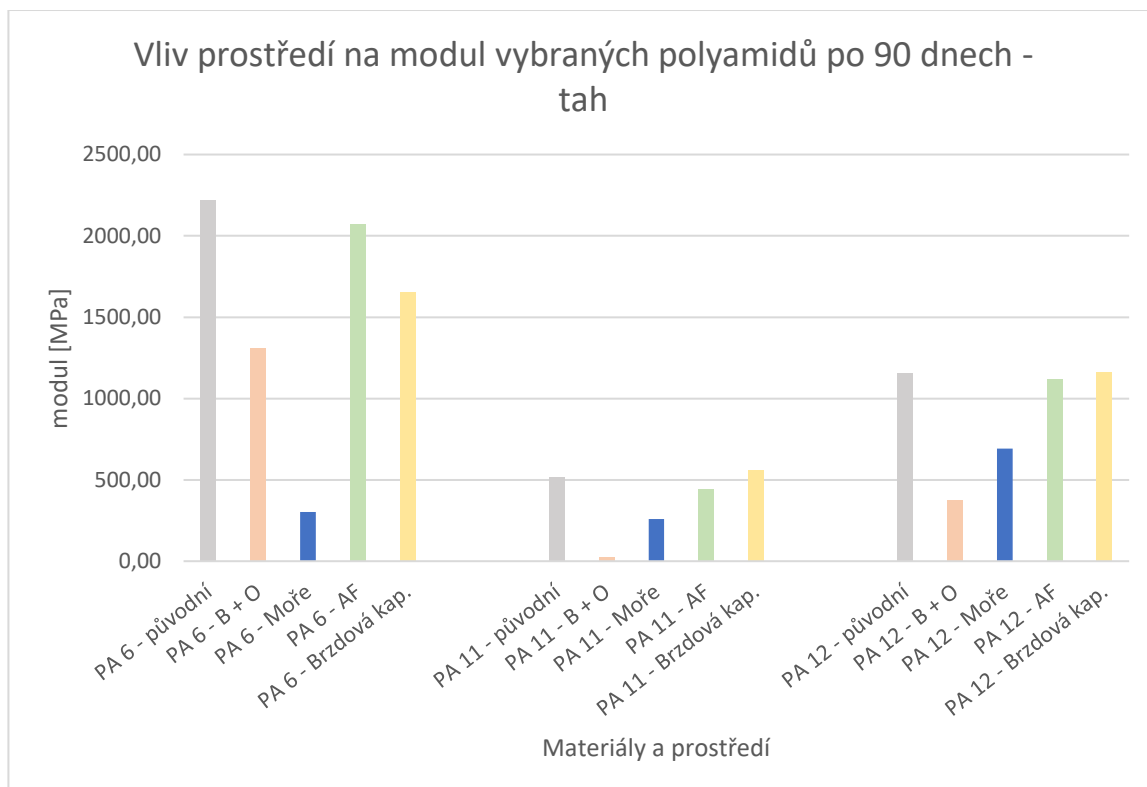
Potvrdilo se, že největší vliv prostředí je pozorovatelný u vstřikovaného polyamidu 6, přičemž u mořské vody došlo k viditelné změně mechanických vlastností již při prvním měření. U směsi benzínu s olejem, byl potřeba delší časový interval, aby se mohly změkčující účinky tohoto korozního prostředí dostatečně projevit. Vzhledem k tomu, že polyamid 6 má větší koncentraci peptidových vazeb v řetězci, nejvíce ovlivňují jeho vlastnosti navázané molekuly vody. U ostatních polyamidů, sice také vzniká sekundární vazba mezi makromolekulárním řetězcem a vodou, avšak množství těchto vazeb není tak velké, aby tato interakce měla větší vliv na mechanické vlastnosti než malé molekuly nečistot ve směsi benzínu s olejem.

V grafu 14 je vidět závislost modulu na rozdílných korozních prostředích po 14 dnech. Tato závislost je přesně opačná než u maximálního protažení. Největší vliv je pozorovatelný u moře a směsi benzínu s olejem. Největší snížení hodnoty modulu lze opět vidět u polyamidu 6 v prostředí moře. Modul nepřímo souvisí s maximální mírou protažení (ve většině případů) a proto u materiálů a prostředích, kde došlo k největšímu nárůstu procentuálního prodloužení došlo i k největší míře snížení modulu. U tělísek vytvořených pomocí rotomouldingu lze pozorovat nárůst modulu v prostředí brzdové kapaliny a nemrznoucí směsi. Pro tělíska ze vstřikolisu naopak modul ve všech prostředích klesl.



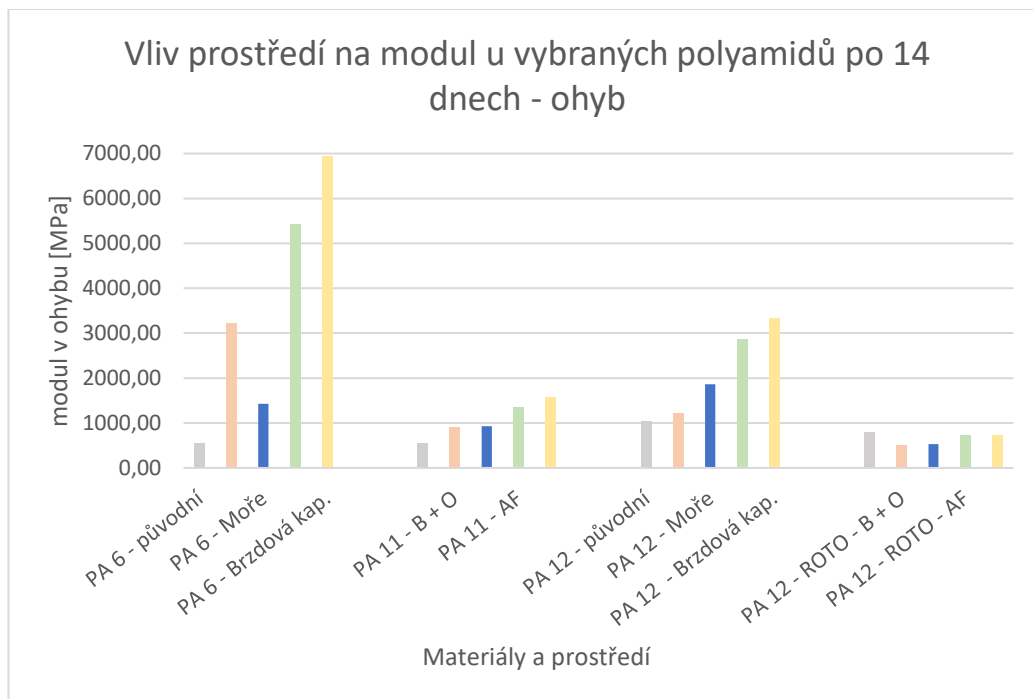
Graf 14: Vliv prostředí na modul u vybraných polyamidů po 14 dnech – tah

Po 90 dnech nedošlo k žádné změně závislostí, pouze opět došlo ke snížení absolutních hodnot. Polyamid 11 byl již na počátku experimentu nejměkčí materiál a působení korozních prostředí tuto skutečnost ještě umocnilo. Zajímavé je, že po 90 dnech mělo na PA 6 větší vliv prostředí brzdové kapaliny než nemrznoucí směsi. Po prvních 14 dnech tomu bylo přesně naopak. Což naznačuje, že vliv nemrznoucí směsi se na tomto materiálu projeví během relativně krátkého času, avšak s rostoucí dobou expozice již nedochází k tak výrazným změnám jako v ostatních prostředích.



Graf 15: Vliv prostředí na mez pevnosti vybraných polyamidů po 90 dnech – tah

Na posledním grafu (16) v této kapitole je vidět změna modulu v ohybu u zkoumaných polyamidů. Na změně modulu je nejvíce pozorovatelný rozdíl mezi materiály a korozními prostředími. Ve všech korozních prostředích došlo k dramatickému zvýšení hodnot.



Graf 16: Vliv prostředí na modul u vybraných polyamidů po 14 dnech – ohyb

Nejvíce byl tento vliv pozorovatelný u PA 6V, naopak nejméně u polyamidu 12R. U každého materiálu došlo k největšímu ovlivnění modulu v prostředí brzdové kapaliny. K nejmenšímu ovlivnění u vstřikovaných tělísek nastalo u polyamidu 6 naloženého v mořské vodě, změkčující účinky vodního prostředí částečně vykompenzovaly zkrěhnutí materiálu, které v každém prostředí jinak nastávalo.

Z měření ohybu a tahu všech čtyř materiálů ve všech čtyřech prostředích je možné vyvodit několik závěrů. Největší ovlivnění veškerých mechanických vlastností nastalo u polyamidu 6V naloženého v mořské vodě. Naopak nejmenší změny mechanických vlastností nastaly u tělísek z PA 12R. Počáteční hodnoty těchto vzorků byly již tak nízké (oproti jinak zpracovanému PA 12V), že v korozních prostředích již nemohlo dojít k nějak výrazným změnám. Nejtvrdší polyamid 6 se v prostředí mořské vody přiblížil vlastnostem měkčích polyamidů 11 a 12.

Lze tedy obecně tvrdit, že zkoumaná korozní prostředí zlepšují tahové vlastnosti, a naopak zhoršují ohebnost. Měřená tělíska se stávají více tažná, avšak křehčí.

3.3. Tvrdost podle Vickerse – v závislosti na čase a prostředí

Povrchová tvrdost jednotlivých polyamidů je velice rozdílná, proto nebylo možné měřit všechny vzorky jedním zatížením. Neboť u některých došlo k moc velkému vtlačení a u jiných naopak nedošlo k žádnému vtlačení. Proto tato kapitola bude rozdělena na měření bez korozního působení, poté po čtrnácti dnech korozního působení, a na měření na konci experimentu. U polyamidu 12R bylo třeba měřit jak vnější, tak vnitřní stranu. Vzhledem k principu této zpracovatelské metody každá strana má trochu jiné povrchové vlastnosti. Tato rozdílnost se ještě více projeví vlivem korozního působení. To je způsobeno členitostí vnitřního povrchu, který díky tomu je snadněji “naleptáván” a je u něj vidět větší vliv použitého korozního prostředí.

3.3.1. Tvrdost podle Vickerse – vzorky bez korozního působení

Vzhledem k problémům s rozdílnou tvrdostí nešlo bohužel čisté vzorky měřit pomocí stejného zatížení. Tvrdší polyamidy 6 a 12 (vstřikované) se měřily zatížením 25 kgf a měkkí polyamid 11 a rotomouldingem připravený PA 12 se musely měřit pouze při zatížení 10 kgf. Při pokusu měřit vše tímto nižším zatížením u PA 6 a PA 12 nebyl vidět žádný vtlačený útvar. Naopak při pokusu měřit všechny materiály větším zatížením u měkkých polyamidů způsobilo neměřitelný “kráter”. Z toho důvodu jsou změřeny tyto materiály pod různým zatížením. V tabulce jsou uvedeny naměřené hodnoty vnější (PA 12Ro) i vnitřní strany (PA 12Ri) polyamidu 12 zpracovaného pomocí rotomouldingu. Tyto povrchy jsou velmi rozdílné proto bylo třeba proměřit každý zvlášť.

Tabulka 13: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse bez působení korozních prostředí

použité zatížení			25 kgf	použité zatížení			10 kgf
materiál	Průměr	Stdev		materiál	Průměr	Stdev	
PA 6V	21,59	0,43		PA 11V	10,63	0,22	
PA 12V	12,3	0,29		PA 12Ri	7,81	0,06	
				PA 12Ro	8,36	0,14	

Jak vyplývá z tabulky 13 nejtvrdší povrch má polyamid 6, naopak nejměkčí je polyamid 12 zpracovaný metodou rotomoulding. To souvisí se způsobem zpracování. Při rotomouldingu se nevyužívá zvýšeného tlaku. Navíc vnitřní stěna není v kontaktu s formou a díky tomu je její povrch mnohem více členitý, což významně ovlivňuje veškeré měřené vlastnosti.

3.3.2. Tvrdost podle Vickerse – vzorky po 14 dnech v korozním prostředí

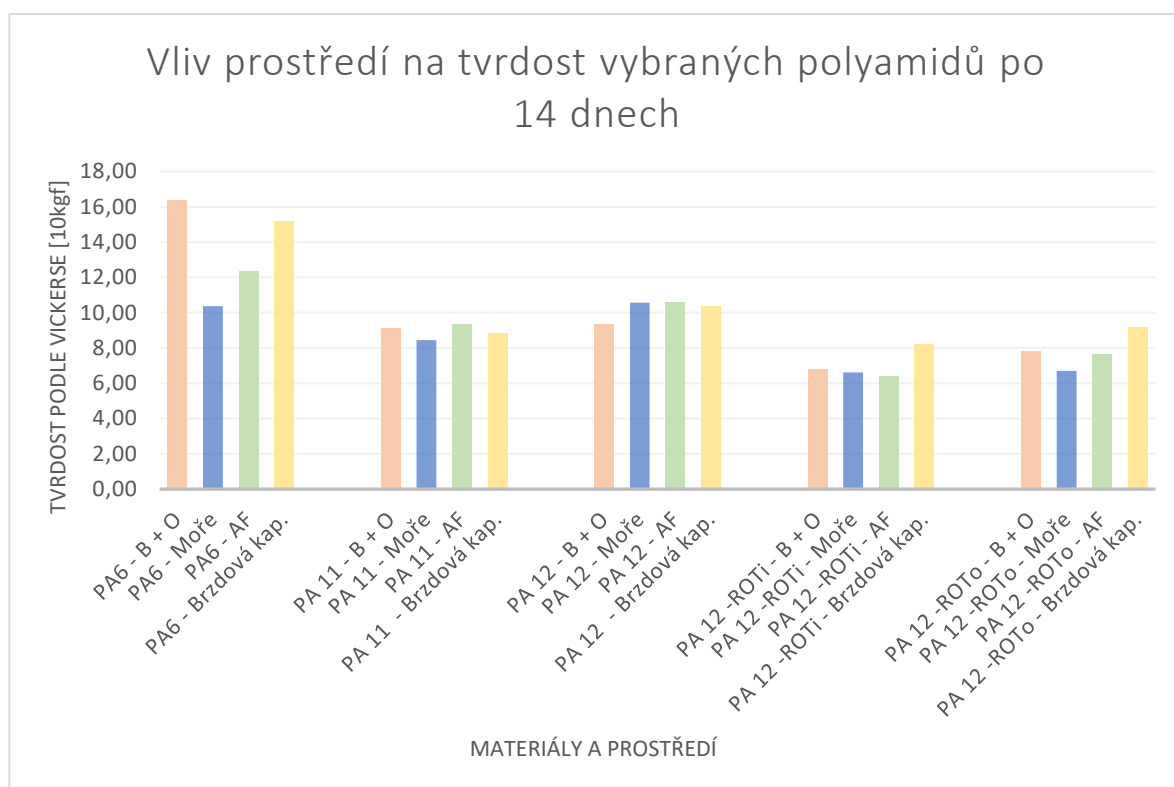
Jako měření mechanických vlastností i měření tvrdosti se provádělo po 14 dnech působení korozního prostředí. Na měření všech vzorků šlo použít zatížení 10 kgf. U PA 6V bylo toto zatížení na hraně měřitelnosti, ale pro lepší přehlednost do grafu bylo použito. Výsledné hodnoty by neměly být ovlivněny, pouze bylo těžší správně odečíst okraje vytlačeného obrazce. Avšak při použití správného jasu to bylo proveditelné.

Tabulka 14: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse po 14 dnech v korozním prostředí

			Použité zatížení 10 kgf		
materiál a prostředí	Průměr	Stdev	materiál a prostředí	Průměr	Stdev
PA6 – B + O	16,36	0,18	PA 12 - ROTo – B + O	7,78	0,27
PA6 – Moře	10,36	0,13	PA 12 - ROTo – Moře	6,70	0,26
PA6 – AF	12,34	0,01	PA 12 - ROTo – AF	7,64	0,04
PA6 – Brzdová kap.	15,20	0,03	PA 12 - ROTo – Brzdová kap.	9,16	0,03
materiál a prostředí	Průměr	Stdev	materiál a prostředí	Průměr	Stdev
PA 11 – B + O	9,09	0,09	PA 12 - ROTi – B + O	6,76	0,29
PA 11 – Moře	8,45	0,22	PA 12 - ROTi – Moře	6,62	0,15
PA 11 – AF	9,35	0,07	PA 12 - ROTi – AF	6,37	0,03
PA 11 – Brzdová kap.	8,85	0,07	PA 12 - ROTi – Brzdová kap.	8,18	0,07
materiál a prostředí	Průměr	Stdev			
PA 12 – B + O	9,35	0,08			
PA 12 – Moře	10,56	0,16			
PA 12 – AF	10,56	0,28			
PA 12 – Brzdová kap.	10,35	0,17			

V tabulce 14 jsou zaznamenány hodnoty tvrdosti měřené metodou podle Vickerse při zatížení 10 kgf. V každém prostředí došlo ke změně povrchové tvrdosti studovaných polyamidů. U každého polyamidu došlo k jiným změnám. U polyamidu 6 je vidět největší vliv mořské vody, naopak nejmenší změna tvrdosti nastala v brzdové kapalině a směsi benzínu s olejem.

PA 11V byl nejvíce ovlivněn mořskou vodou a brzdovou kapalinou, naopak nejméně nemrznoucí směsí. U polyamidu 12V je vidět největší vliv prostředí benzínu naopak k nejmenší změně došlo v prostředí mořské vody a nemrznoucí směsí. U polyamidu zpracovaného rotačním tvářením je dokonce vidět zvýšení povrchové tvrdosti v prostředí brzdové kapaliny. Což u jiného materiálu a v jiném prostředí nenastalo. Tato změna nastala jak na vnitřní, tak na vnější straně. Na vnější straně (PA 12Ro) došlo k největšímu snížení tvrdosti v prostředí mořské vody, kdežto na vnitřní straně (PA 12Ri) nejvíce klesla tvrdost v prostředí nemrznoucí směsí.



Graf 17: Vliv korozního prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 14 dnech

Z naměřených dat vyplývá, že PA 6V byl i po působení korozních prostředí nejtvrdší polyamid. Pouze v prostředí mořské vody se hodnoty jeho tvrdosti přiblížily na úroveň PA 12V.

3.3.3. Tvrdost podle Vickerse – vzorky po 57 a 90 dnech v korozním prostředí

U zkoumaných polyamidů byla změřena tvrdost i na konci experimentu. Opět se povedlo změřit všechny vzorky jedním zatížením. Jednalo se o menší zatížení než v předcházejících případech. Již z toho je jasně vidět změkčující vliv korozních prostředí na povrch tělísek. Při měření na přístroji bylo vidět “naleptání” povrchu zkoumaných tělísek v určitých prostředích. Původně relativně hladký povrch vzorků najednou obsahoval větší či menší nerovnosti.

Tabulka 15: Měření tvrdosti polyamidů metodou podle Vickerse po 90 a 57 dnech v korozním prostředí

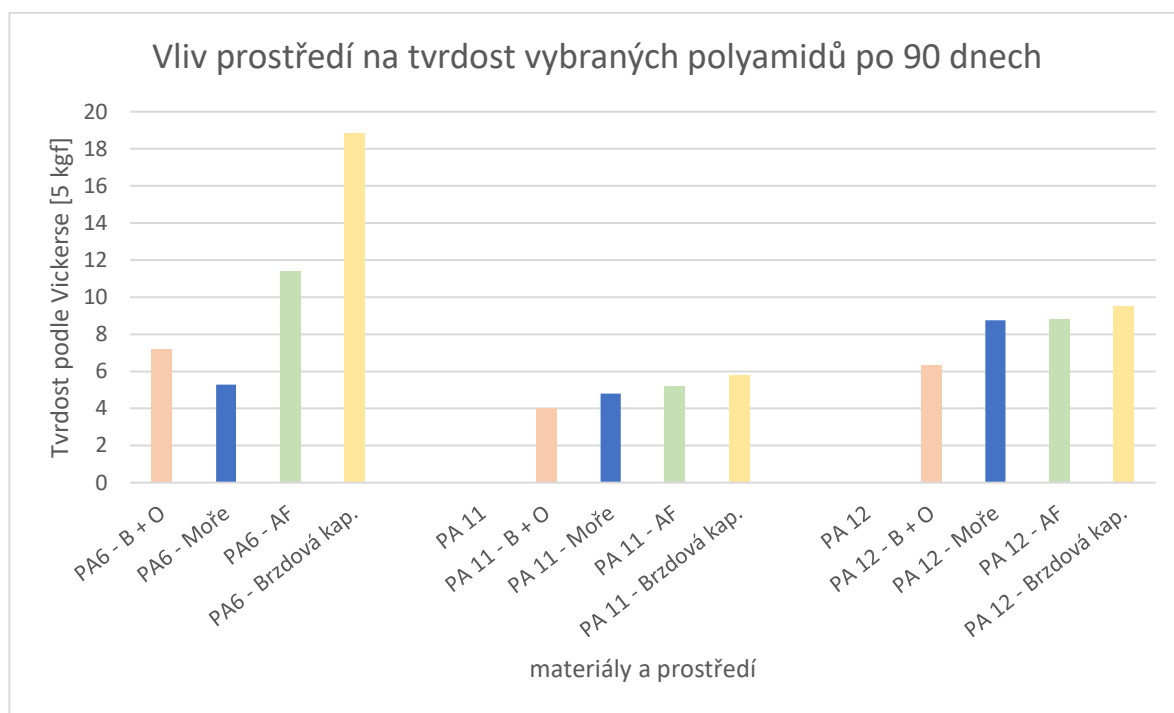
90 dní v korozním prostředí			57 dní v korozním prostředí		
Použité zatížení 5kgf			Použité zatížení 5kgf		
<i>materiál a prostředí</i>	<i>Průměr</i>	<i>Stdev</i>	<i>materiál a prostředí</i>	<i>Průměr</i>	<i>Stdev</i>
PA6 – B + O	7,21	0,17	PA 12 -ROTo – B + O	7,57	0,26
PA6 – Moře	5,28	0,02	PA 12 -ROTo – Moře	6,48	0,12
PA6 – AF	11,39	0,18	PA 12 -ROTo – AF	7,51	0,25
PA6 – Brzdová kap.	18,83	0,28	PA 12 -ROTo – Brzdová kap.	8,24	0,08

<i>materiál a prostředí</i>	<i>Průměr</i>	<i>Stdev</i>	<i>materiál a prostředí</i>	<i>Průměr</i>	<i>Stdev</i>
PA 11 – B + O	4,03	0,24	PA 12 -ROTi – B + O	4,08	0,21
PA 11 - Moře	4,80	0,17	PA 12 -ROTi – Moře	3,49	0,04
PA 11 - AF	5,21	0,26	PA 12 -ROTi – AF	7,54	0,17
PA 11 - Brzdová kap.	5,77	0,02	PA 12 -ROTi – Brzdová kap.	6,88	0,05

<i>materiál a prostředí</i>	<i>Průměr</i>	<i>Stdev</i>
PA 12 – B + O	6,35	0,05
PA 12 - Moře	8,75	0,18
PA 12 - AF	8,84	0,06
PA 12 - Brzdová kap.	9,54	0,18

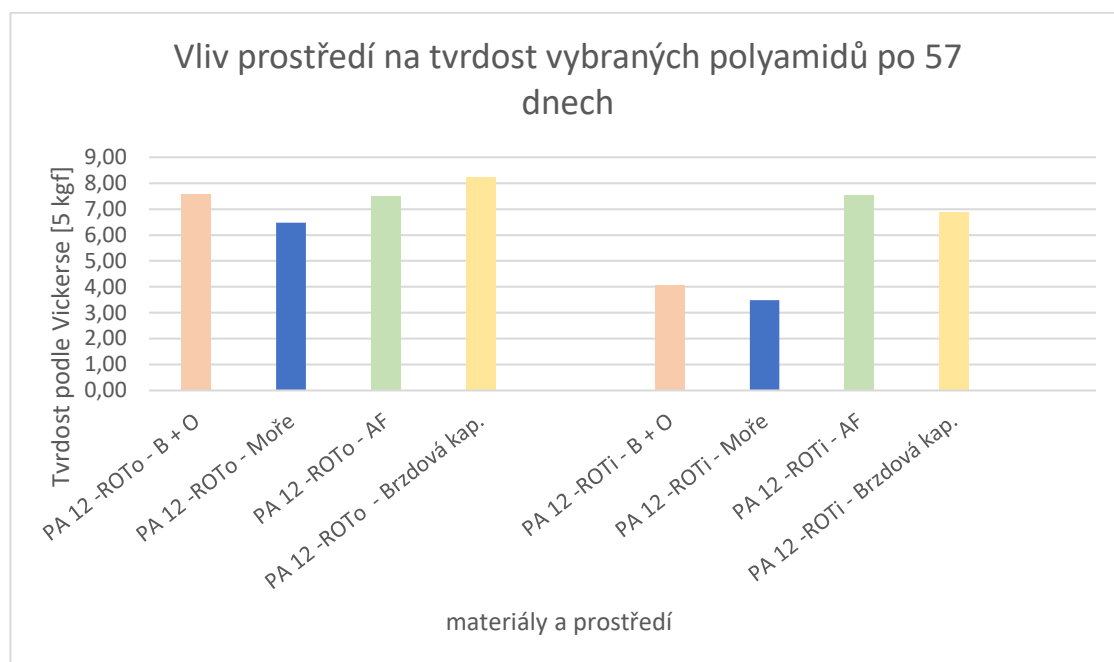
V tabulce 15 jsou uvedeny naměřené hodnoty tvrdosti polyamidů po 90 potažmo 57 dnech v korozních prostředích. Největší změna je opět vidět v mořském prostředí u PA 6. Kromě vnějšího povrchu polyamidu 12R, došlo k nejmenší změně v prostředí brzdové kapaliny. Přesněji řečeno v tomto prostředí všechny měřené polyamidy vykazují největší povrchovou tvrdost. U polyamidů 11 a 12 klesla tvrdost nejvíce v prostředí benzínu s olejem. Pro PA 12V se potvrdil trend z prvního přeměřování tvrdosti (po 14 dnech).

Po 90 dnech největší změna nastala ve směsi benzínu s olejem. Po prvních 14 dnech na různé vstřikované polyamidy působila nemrznoucí směs rozdílně intenzivně, kdežto po 90 dnech již došlo u všech vstřikovaných tělísek v tomto korozním prostředí k druhé nejmenší změně (druhá největší tvrdost povrchu). Z naměřených dat vyplývá, že na každý materiál působí dané korozní prostředí jinak rychle. Při dostatečně dlouhém časovém intervalu expozice dojde k srovnání vlivu.



Graf 18: Vliv prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 90 dnech

Na konci měření (po 57 dnech) se ukázal ještě větší rozdíl mezi vnitřní a vnější stranou polyamidu 12 zpracovaného rotomouldingem. Tento rozdíl se nejvíce projevil v prostředí mořské vody a benzínu s olejem.



Graf 19: Vliv prostředí na tvrdost vybraných polyamidů po 57 dnech

Ke změně tvrdosti došlo ve všech prostředích a tato v závislosti na rostoucím čase. Jako u ostatních mechanických vlastností k největšímu ovlivnění povrchové tvrdosti došlo v prostředí mořské vody a benzínu s olejem. Největší změny nastaly v prostředí mořské vody u PA 6V. V některých prostředích nastala i výrazná vizuální změna povrchu, kdy došlo k jeho “naleptání“. V případě původně hladkého povrchu vstřikovaných tělísek došlo k zvrásnění, kdežto naopak u vnitřní strany rotomouldingem připraveného polyamidu 12 došlo k vyhlazení. Na počátku měření (před naložením do korozních prostředích) byl vidět velký rozdíl v tvrdosti mezi polyamidy zpracovanými rotačním tvářením a vstřikováním. Tento rozdíl se postupem času zmenšoval, neboť vliv chemické koroze na rotomouldingových tělískách nebyl tak viditelný jak u vstřikovaných. S časem a v určitých chemikáliích se nicméně ještě více projevil rozdílný povrch vnitřní a vnější stěny rotomouldingových výrobků.

3.4. Tepelné vlastnosti – měření T_m a T_g

U všech polyamidů byly změřeny teploty skelného přechodu a také teploty tání. Měření probíhalo u polyamidů neovlivněných korozním prostředím a jeho hlavním cílem bylo porovnat rozdílné zpracovatelské metody. Zároveň toto měření sloužilo k porovnání rozdílů mezi jednotlivými metodami termické analýzy. Polyamid 6 a 11 byly proměřeny v rámci bakalářské práce a tyto hodnoty budou uvedeny i zde [41].

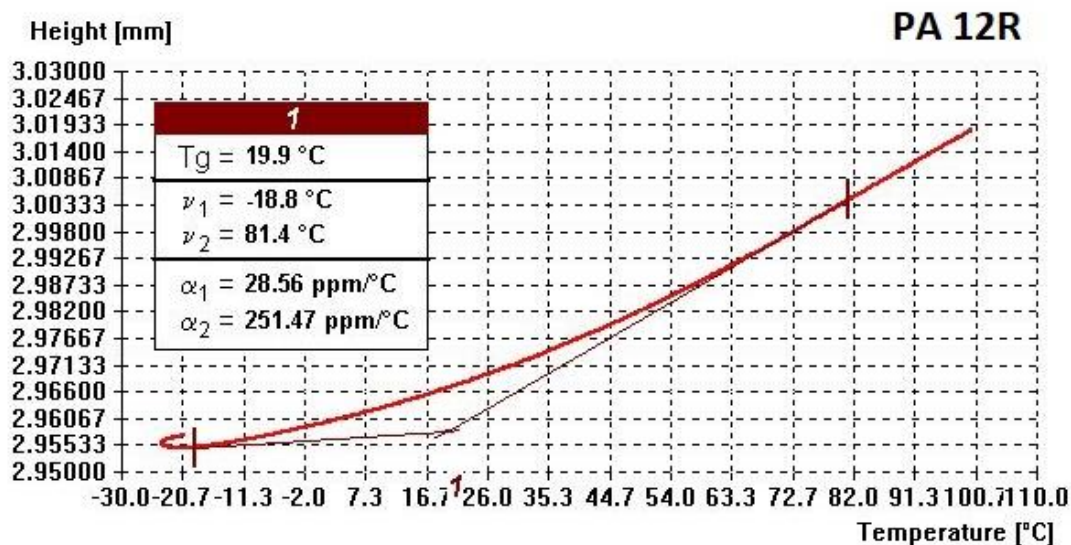
3.4.1. TMA –zkoumaných polyamidů

U tělísek ze všech tří studovaných polyamidů byla změřena teplota skleného přechodu a také teplota tání. U PA 6 a 11 připraveného pomocí rotomouldingu nebyla změřena teplota skelného přechodu. Jak již bylo několikrát uvedeno tyto materiály nebyly dodány k diplomové práci. Naměřené hodnoty i s tabulkovými jsou uvedené v následující tabulce 16.

Tabulka 16: Teploty skleného přechodu a tání změřené pomocí TMA u zkoumaných polyamidů

			Tabulkové hodnoty [42]	
TMA	T_g	T_m	T_g	T_m
materiál	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
PA 6V	19,70	223,60	34–51	210–220
PA 6R	---	183,90		
PA 11V	10,90	185,20	29–41	180–190
PA 11R	---	179,50		
PA 12V	14,80	165,70	23–40	190–210
PA 12R	19,90	191,00		

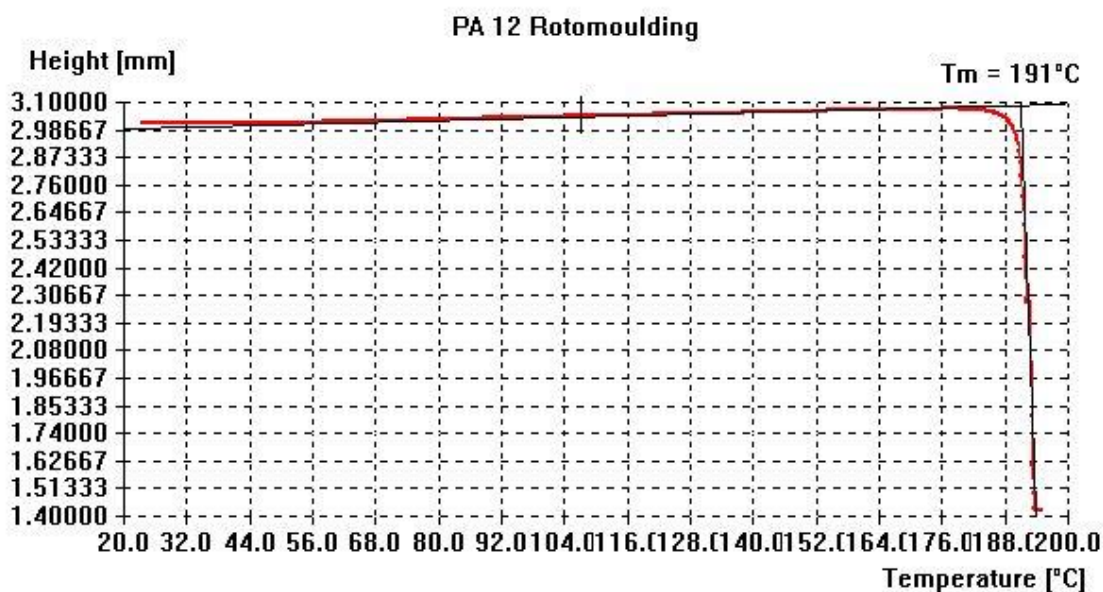
Měřicí program je popsán v předcházející kapitole experimentální části. Jak je vidět z naměřených hodnot zpracovatelská metoda velmi ovlivňuje výsledné tepelné vlastnosti. U všech měřených vzorečků vyšla nižší teplota skelného přechodu, než jaká by odpovídala tabulkové hodnotě. U polyamidu 12V vyšly obě měřené teploty nižší, než udávají tabulky a také, než vyšly u rotomouldingem připravených tělísek. Opačná situace nastala u polyamidu 6, kdy naopak vyšla teplota tání u tělíska z rotomouldingu o téměř 40 °C nižší než u vstřikovaného vzorečku. Toto mohlo být způsobeno nedostatečným vysušením prášku před rotačním tvářením, kdy přítomná voda funguje jako vnější změkčovadlo.



Graf 20: Teplota skelného přechodu PA 12R měřená pomocí metody TMA

Na grafu číslo 20 je vidět průběh měření teploty skelného přechodu u polyamidu 12R. Z křivky se pomocí funkce tangens odečetla naměřená hodnota T_g . Na grafu číslo 21 je zobrazen průběh měření teploty tání. Tato teplota odpovídá průniku přímek proloženými vodorovnou a svislou částí grafu.

Tyto dva grafy slouží jako ukázka, z čeho a jak byly získány hodnoty teplot v tabulce 16. V ostatních případech se postupovalo stejně a jednalo se o stejné závislosti pouze s jinými hodnotami.



Graf 21: Teplota tání PA 12R měřená pomocí metody TMA

3.4.2. DMA –zkoumaných polyamidů

Celkem u 6 tělísek byly pomocí dynamické mechanické analýzy proměřeny teploty T_1 a T_2 . V intervalu jejich hodnot by se měla nacházet teplota skelného přechodu měřeného polymeru. Polyamidy 6 a 11 zpracované pomocí rotačního tváření byly změřeny v rámci bakalářské práce, ostatní polyamidy byly měřeny v rámci diplomové práce.

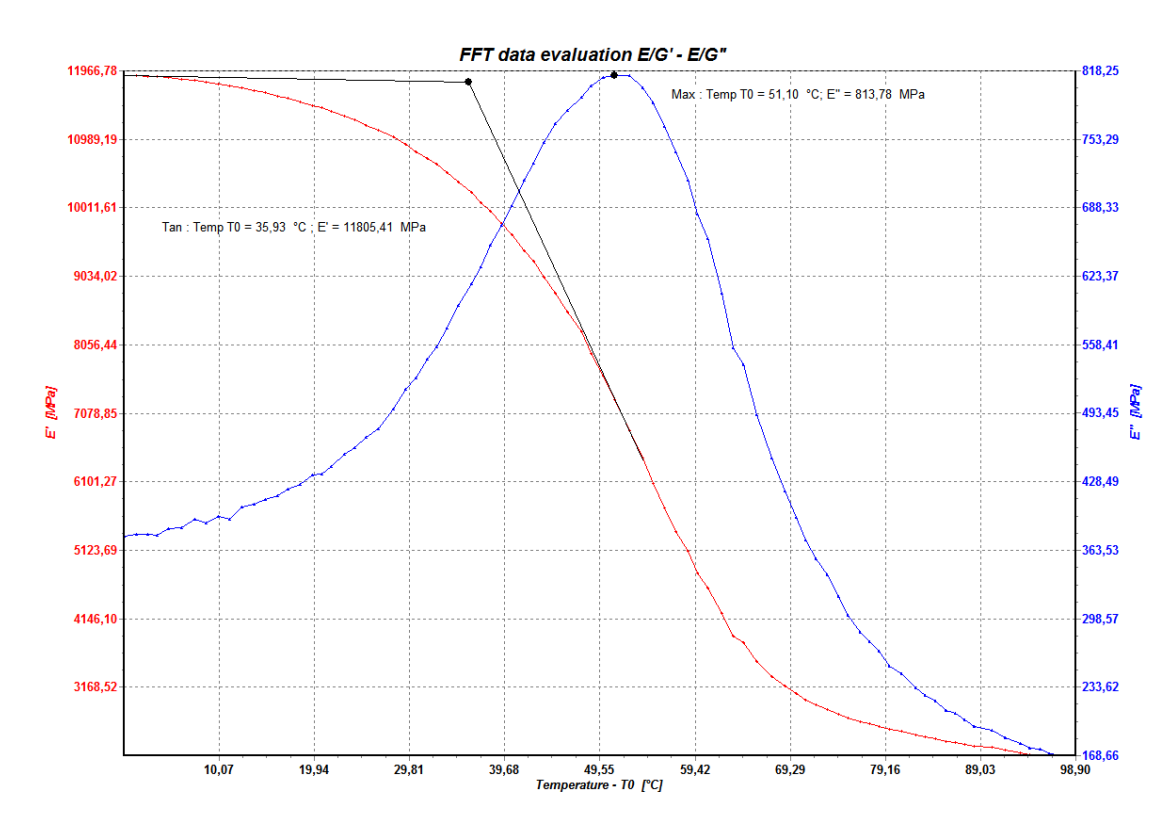
Tabulka 17: Teploty T_1 a T_2 změřené pomocí DMA u zkoumaných polyamidů

			Tabulkové hodnoty [42]
DMA	T_1	T_2	T_g
materiál	[°C]	[°C]	[°C]
PA 6V	32,97	48,30	34–51
PA 6R	20,28	39,10	
PA 11V	13,58	28,40	29–41
PA 11R	21,07	24,00	
PA 12V	35,93	51,10	23–40
PA 12R	12,00	29,70	

V tabulce 17 jsou uvedeny naměřené teploty T_1 a T_2 pomocí metody DMA. U polyamidů 6 a 12 teplota skelného přechodu spadá do intervalu těchto dvou teplot. U obou těchto materiálů byly naměřeny vyšší teploty v případě vstřikovaných tělísek, a to jak u reálné (T_1) tak u imaginární složky (T_2). U polyamidu 11 nespadá teoretická teplota skelného přechodu ani do intervalu teplot naměřených u vstřikovaného tělíska ani u tělíska z rotomouldingu. V obou případech jsou obě teploty nižší než tabulkové T_g . Měření DMA je ovlivněno nejen tepelnými ale i mechanickými vlastnostmi.

Na grafu číslo 22 (následující strana) je na ukázkou uveden jeden průběh měření DMA pro polyamid 12V. Na grafu je vidět reálná (červená) i imaginární (modrá) složka modulu pružnosti a jejich změna v závislosti na teplotě. Reálná složka s teplotou klesá a hodnota T_1 se rovná hodnotě tangens této funkce. Naproti tomu imaginární složka (jak již bylo uvedeno v kapitole 5.4.) má tvar funkce podobný píku a teplota T_2 se získá jako maximum této závislosti. Stejně jako v případě TMA ostatní grafy mají velmi podobný průběh.

Teplota T_2 se stanovuje velmi jednoduše neboť se jedná o jasně danou hodnotu maxima, kterou vygeneruje sám vyhodnocující program. S teplotou T_1 je to poněkud složitější, neboť se jedná o měření celkem subjektivní. Proto se vyhodnocovaly všechny grafy v jeden den, aby došlo k co nejmenšímu ovlivnění výsledných hodnot chybou vlastního vyhodnocování.



Graf 22: Teplota T_1 a T_2 PA 12V měřené pomocí metody DMA

Naměřené teploty metodou DMA odpovídají více tabulkovým hodnotám než v případě TMA. To je nejspíše dáno, tím že se jedná o interval a tím pádem se více ztratí chyba měření. Navíc v případě TMA je veškeré vyhodnocování (lehce) subjektivní, neboť se vždy hledá zlom, který není vždy přesně dán. To může lehce ovlivnit výsledky. Kdežto v případě teploty T_2 (u DMA) k žádnému takovému ovlivnění nedochází a jedná se o jasně danou hodnotu, kterou určuje sám vyhodnocovací program.

U polyamidu 6 se potvrdila původní premisa, že materiály zpracované metodou rotomoulding mají nižší nejen mechanické ale i tepelné vlastnosti. U ostatních materiálů nelze říci takhle jednoznačný závěr, neboť z naměřených teplot nelze jasně určit jaká zpracovatelská metoda více ovlivnila tyto charakteristické materiálové hodnoty.

3.4.3. DSC – zkoumaných polyamidů

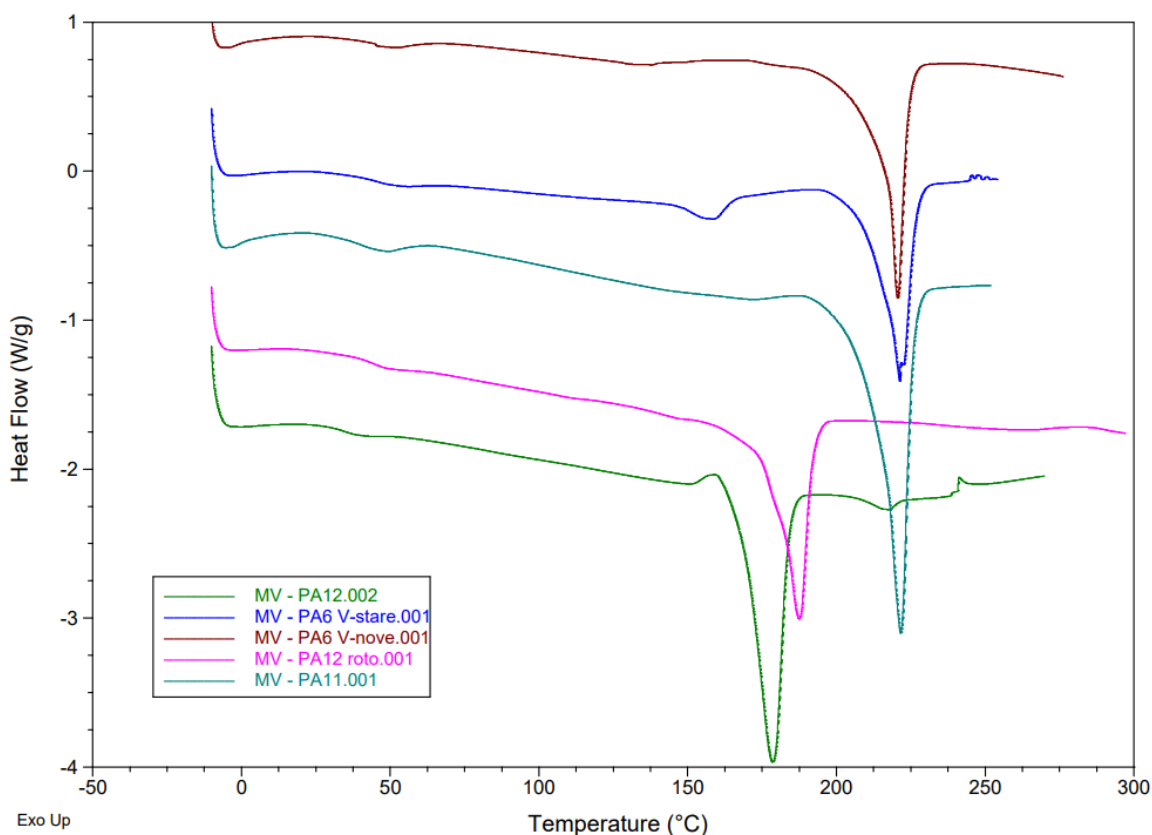
U polyamidu 6, 11 a 12 byly změřeny teploty skelného přechodu a teplota tání pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie. Byly změřeny tři tělíska zpracovaná vstřikováním a jedno tělísko (PA 12R) zpracované pomocí rotačního tváření. Jako poslední byl změřen vzoreček polyamidu 6 zpracovaného vstřikováním před dvěma roky v rámci bakalářské práce. Hmotnost měřených vzorečků byla přibližně 3 mg. Teplotní program byl nastaven pro všechny vzorky stejně. Po ochlazení na teplotu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vzorek ohříval rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ až do konečné teploty $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Grafy ukazující průběh jednotlivých měření jsou uvedeny v přílohách.

Tabulka 18: Teploty skelného přechodu a tání změřené pomocí DSC u zkoumaných polyamidů

			Tabulková data [46]	
DSC	T _g	T _m	T _g	T _m
materiál	[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]
PA 6V	45,10	216,29	34–51	210–220
PA 6V - 2020	42,38	212,47		
PA 11V	37,77	213,44	29–41	180–190
PA 12V	32,89	168,43	23–40	190–210
PA 12R	41,89	179,06		

V tabulce 18 jsou uvedeny teploty skelného přechodu a tání změřené pro zkoumané polyamidy metodou DSC. V porovnání s metodami DMA a TMA naměřené hodnoty více odpovídají tabulovým. U všech materiálů naměřené T_g spadá do intervalu teplot z literárních zdrojů. U polyamidu 6 je vidět rozdíl v T_g a T_m u tělísek zpracovaných tento rok a u tělísek zpracovaných před dvěma lety v rámci bakalářské práce. Tento rozdíl není nijak velký, avšak je na naměřených datech patrný.

Rozdílné naměřené teploty jsou ovlivněny rozdílností použitých termických metod a také mohou značit přítomnost nechtěných příměsí v polymerních materiálech.



Graf 23: Průběh teplotních funkcí měřených polyamidů pomocí metody DSC obsahující T_g a T_m

Na grafu 23 jsou zobrazeny průběhy teplotních funkcí měřených polyamidů. Zaznamenávala se změna teplotního toku v závislosti na zvyšující se teplotě. V legendě grafu je pod zkratkou “PA6 V” – nove uveden polyamid 6 zpracovaný na vstřikolisu v rámci diplomové práce. Pod pojmem “PA6 V – stare” je uveden polyamid 6 vyrobený v roce 2020 v rámci bakalářské práce. Všechna měření byla ukončena před dosažením koncové teploty 350 °C, neboť u všech materiálů nastalo tání mnohem dříve. Teplota T_m se odečítala z grafu v nejnižším bodě záporného píku a teplota T_g se odečítala v místě “schodového” poklesu, ten je lépe viditelný na samostatných grafech v příloze.

3.5. Charakterizace povrchu pomocí digitálního mikroskopu

Na externí nafocení povrchu pomocí digitálního mikroskopu byly odeslány vzorky testovaných polyamidů. Jednalo se o všechny čtyři zkoumaná tělíska (PA 6V, PA 11V, PA 12V, PA 12R). Povrch vstřikovaných tělísek byl snímán jednak v čisté formě a jednak po 90 dnech v korozním prostředí. U polyamidu 12 z rotomouldingu byl měřen povrch na vnitřní straně v čisté formě. Při aplikaci v automobilovém průmyslu tento povrch přichází do kontaktu s benzínem. U jednotlivých vzorků byl nasnímán a také nafocen jejich povrch. V této kapitole je na ukázkou vloženo grafické zobrazení povrchu PA 6V. Ostatní snímky a grafy jsou uvedené v přílohách.

Dále byly měřeny dvě charakteristické hodnoty S_a a S_z .

S_a (v některé literatuře se uvádí R_a) představuje absolutní hodnotu aritmetického průměru odchylky každého bodu od průměrné hodnoty výšky povrchu. Zjednodušeně se jedná o průměrnou hodnotu všech “výstupků” (kladných i záporných) na testovaných tělískách. Tento parametr se využívá k hodnocení povrchu.

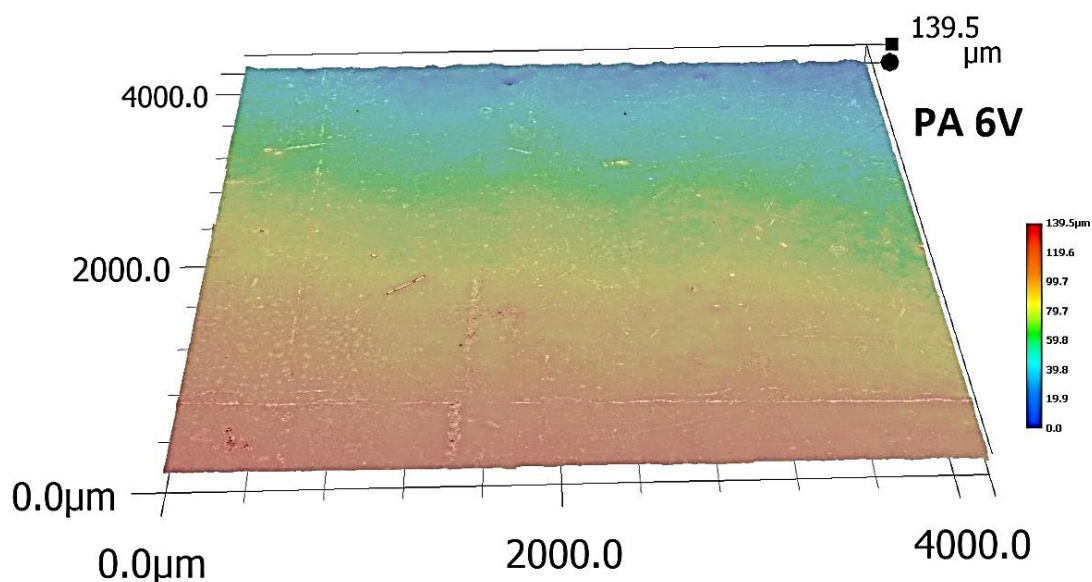
S_z (R_z) představuje naopak maximální rozpětí nerovností na povrchu. Je definován jako součet výšek největšího záporného a největšího kladného píku v určité zobrazené oblasti. [43]

Tabulka 19: Charakteristické hodnoty povrchu získané pomocí digitálního mikroskopu u testovaných polyamidů

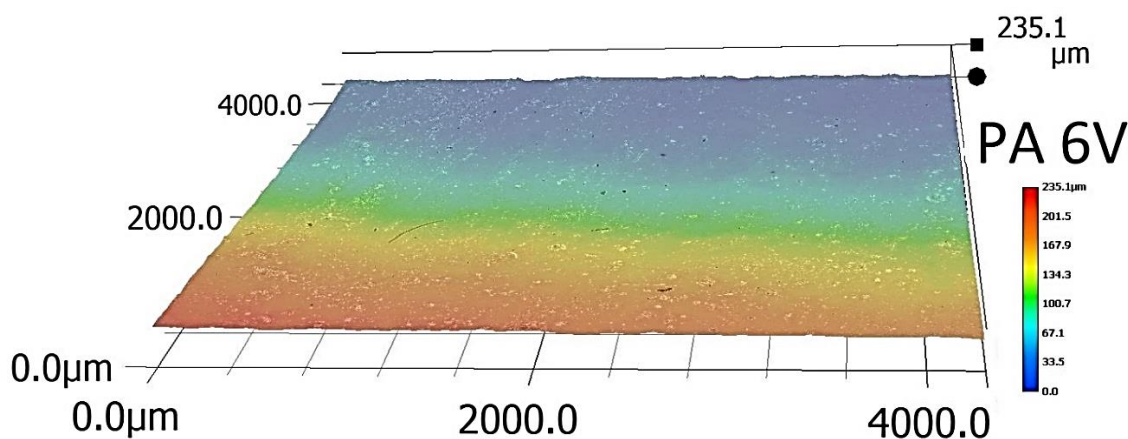
Digitální mikroskop		S_a	S_z
materiál	prostředí	[μm]	[μm]
PA 6V	čisté	1,7	27,2
	B + O	4,2	38,1
PA 11V	čisté	3,2	38,7
	B + O	3,9	43,3
PA 12V	čisté	4,8	30,6
	B + O	1,7	27,8
PA 12Ri	čisté	17	105,4

V tabulce 19 jsou uvedeny hodnoty S_a a S_z pro studované vzorečky. Je vidět velký rozdíl v povrchu mezi vstřikovanými a rotovanými výrobky. Nejvíce hladký a pravidelný povrch mají vzorečky z polyamidu 6. U PA 12 došlo v prostředí benzínu k snížení hodnot S_a i S_z , což naznačuje jako by došlo k “obroušení” povrchu. V ostatních případech dochází k naleptání povrchu a hodnota S_a i S_z narostla.

Na obrázcích 18 a 19 je zobrazen povrch polyamidu 6 před a po vystavení koroznímu prostředí. Jednalo se o prostředí benzínu s olejem a doba působení byla 90 dní. Na obrázcích je vidět zvětšení členitosti povrchu vlivem působení korozního prostředí. Tuto závislost potvrzují údaje v tabulce 19, kdy došlo k zvýšení hodnoty S_a i S_z .



Obrázek 18: 3D zobrazení povrchu PA 6V bez korozního působení



Obrázek 19: 3D zobrazení povrchu PA 6V po 90 dnech v prostředí benzínu s olejem

Ostatní 3D grafické znázornění a fotografie povrchu tělísek polyamidů 6, 11 a 12 jsou uvedeny v přílohách, a to jak vzorky čisté, tak vzorky vystavené koroznímu působení benzínu.

ZÁVĚR

V této diplomové práci byla vypracována rešerše na téma zpracování polyamidů a polymerů obecně metodou rotomoulding a vstřikování. Byly zde rozebrány chemické vlastnosti polyamidů, výroba a jejich využití jako nádržek na pohonné hmoty. Důraz byl kladen na tři polyamidy a to PA 6, PA 11 a PA 12.

Experimentální část se zabývá vlivem různých korozních prostředí na mechanické vlastnosti polyamidů i s přihlédnutím na jejich zpracování. Prostedí byla volena s důrazem na automobilový a lodní průmysl. Vliv zpracování polyamidů na hodnotu jejich charakteristických teplot byl pozorován pomocí termických metod (TMA, DMA, DSC) a rozdílný povrch materiálů ze vstřikolisu a rotomouldingu byl sledován pomocí digitálního mikroskopu.

Výsledky této práce prokázaly dobrou chemickou odolnost sledovaných polyamidů v příslušných prostředích. V průběhu experimentu došlo k zvyšování hmotnosti testovaných tělísek vlivem nasákavosti ve všech prostředích, avšak nejednalo se o nijak drastické změny. Největší změny nastaly v prostředí mořské vody u vstřikovaného polyamidu 6. V tomto korozním prostředí došlo k největšímu nárůstu hmotnosti a také k výrazné změně mechanických vlastností. Maximální protažení u toho materiál po korozním působení vody narostlo o bezmála 280 %. U ostatních polyamidů nenastala v žádném korozním prostředí takto výrazná změna. Z naměřených hodnot vyplývá, že materiály zpracované pomocí rotomouldingu mají znatelně horší mechanické vlastnosti, ale zase vyšší chemickou odolnost. Jejich vlastnosti nebyly korozním působením ovlivněny tolik jako vlastnosti vstřikovaných tělísek. V průběhu času došlo k znatelnému snížení povrchové tvrdosti, a to u všech testovaných materiálů ve všech prostředích. Z měření termických vlastností je patrný velký vliv použité zpracovatelské metody. Tento vliv je velmi dobře pozorovatelný i na přiložených snímcích digitálního mikroskopu.

Naměřená data ukazují dostatečnou odolnost polyamidů 6, 11 i 12 proti kapalinám využívaných v pohonném systému aut. Nejmenší odolnost vůči koroznímu působení byla naměřena u polyamidu 6. Měření navíc ukázalo určitou výhodu výrobků vyrobených pomocí rotačního tváření. Počáteční mechanické vlastnosti mají sice znatelně horší než vstřikovaná tělíska, ale tyto hodnoty se s časem v korozním prostředí již téměř nemění.

ZDROJE

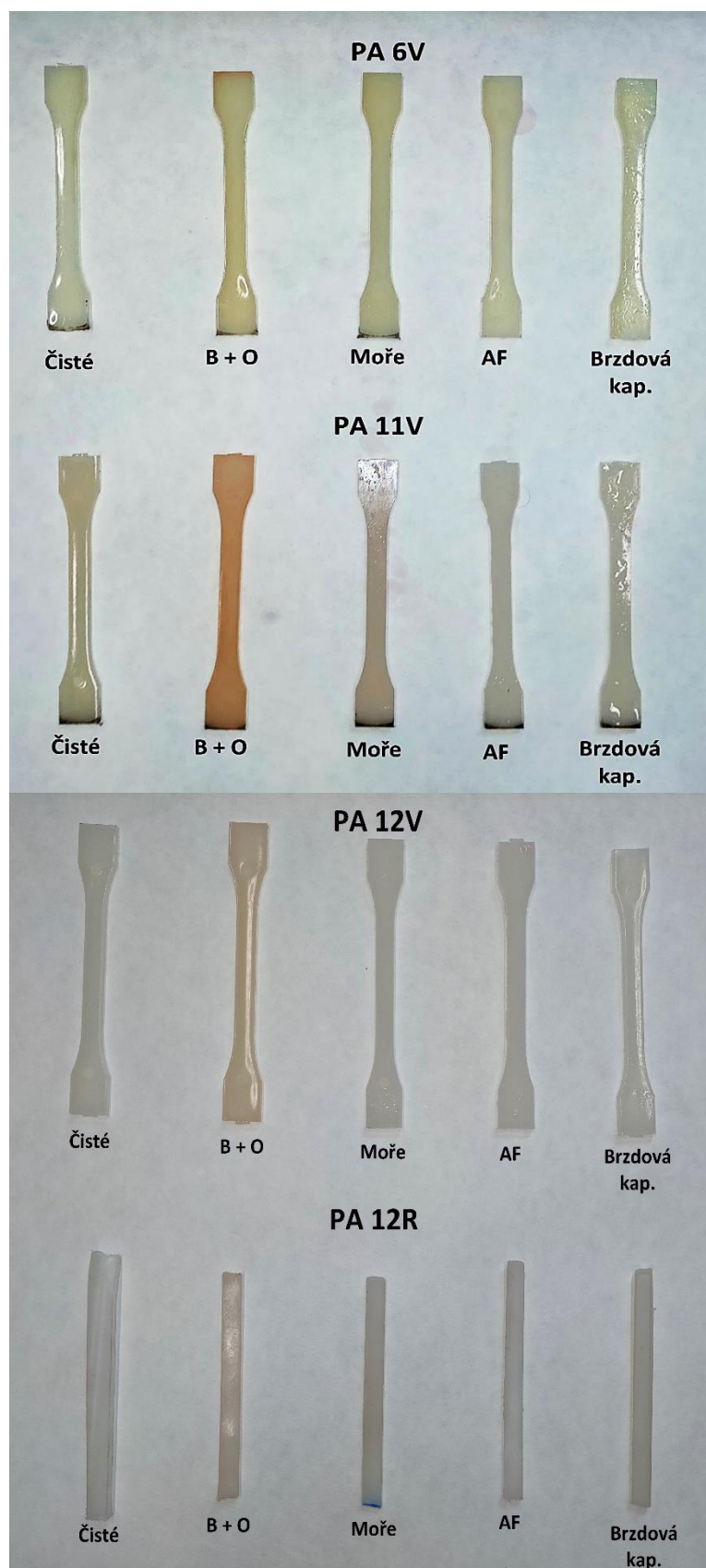
- [1] - POP, Alina Bianca; POP, Gheorghe Ioan; ȚÎȚU, Mihail Aurel. The Design and the Process Technology of a Rotational Mold. In: *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences, 2019. p. 03004.
- [2] - OLINEK, J.; ANAND, C.; BELLEHUMEUR, C. T. Experimental study on the flow and deposition of powder particles in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45.1: 62-73.
- [3] - OGILA, K. O., et al. Rotational molding: A review of the models and materials. *Express Polymer Letters*, 2017, 11.10.
- [4] - ADAMS¹, Jonathan, et al. Simulation Of The Rotational Moulding Process Using Discrete Element Methods.
- [5] - LIU, Shih-Jung; FU, Kwang-Hwa. Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. *Polymer testing*, 2008, 27.2: 209-220.
- [6] - MCCOURT, Mark, et al. A Comparison between Conventional and Robotic Rotational Moulding Machines. In: 34th International Manufacturing Conference. 2017. p. 107-114.
- [7] - MCCOURT, M. P.; KEARNS, M. P.; HANNA, P. R. The adaption of microwave heating to the rotational moulding process. In: *68th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers 2010, ANTEC 2010*. 2010. p. 1274-1278.
- [8] - MONZÓN, Mario D., et al. Global efficiency of innovative rotational mold directly heated by thermal fluid. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52.9: 1998-2005.
- [9] - PETHRICK, R. A.; HUDSON, N. E. Rotational moulding—a simplified theory. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2008, 222.3: 151-158.
- [10] - AISSA, Amara Aït; DUCHESNE, Carl; RODRIGUE, Denis. Transverse mixing of polymer powders in a rotary cylinder part I: Active layer characterization. *Powder technology*, 2012, 219: 193-201.
- [11] - SLĂTINEANU, Laurențiu, et al. Simplified Version of Polymer Rotational Molding Manufacturing Method. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 97-103.

- [12] - HAFSAOUI, Said Lotfi; BENZIANE, Mokhtar; TCHARKHTCHI, Abbas. Thermal transfer simulation regarding the rotational moulding of polyamide 11. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2013, 112.1: 285-292.
- [13] - ZHOU, Y.; FERNANDEZ-PELLO, A. C. An enthalpy-temperature hybrid method for solving phase-change problems and its application to polymer pyrolysis and ignition. *Combustion Theory and Modelling*, 2000, 4.4: 477.
- [14] - VETTER, Lukas, et al. Influence of vacuum on the porosity and mechanical properties in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59.8: 1544-1551.
- [15] – ASGARPOUR, Monir, et al. 3D model for powder compact densification in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52.9: 2033-2040.
- [16] - GOGOS, George. Bubble removal in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44.2: 388-394.
- [17] - SARRABI, Salah; LACRAMPE, Marie-France; KRAWCZAK, Patricia. Phosphorous antioxidants against polypropylene thermal degradation during rotational molding-kinetic modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132.3.
- [18] - OLIVEIRA, Maria Jovita; BOTELHO, Gabriela. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93.1: 139-146.
- [19] - KHOSRAVANI, Mohammad Reza; NASIRI, Sara. Injection molding manufacturing process: Review of case-based reasoning applications. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 2020, 31.4: 847-864.
- [20] - ZHOU, Xundao, et al. Monitoring and dynamic control of quality stability for injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 249: 358-366.
- [21] - XU, Yingjie, et al. Optimization of injection molding process parameters to improve the mechanical performance of polymer product against impact. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 76.9: 2199-2208.
- [22] - ZHENG, Rong; TANNER, Roger I.; FAN, Xi-Jun. *Injection molding: integration of theory and modeling methods*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [23] - YANG, Yi; GAO, Furong. Injection molding product weight: online prediction and control based on a nonlinear principal component regression model. *Polymer Engineering & Science*, 2006, 46.4: 540-548.

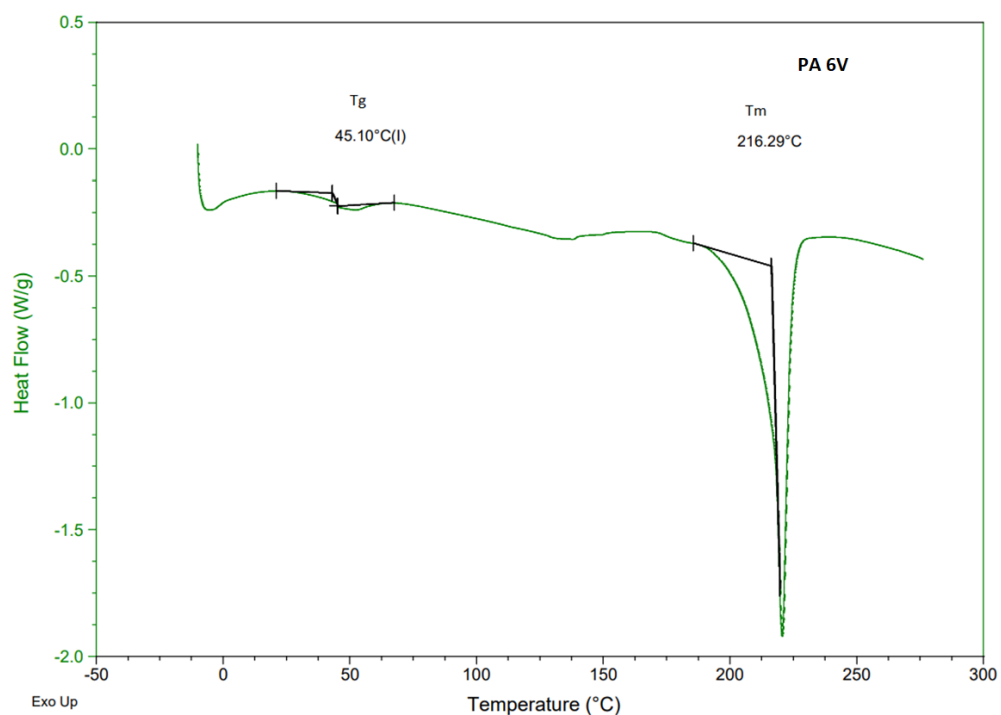
- [24] - TAO, Ran; SIMON, Sindee L. Pressure-volume-temperature and glass transition behavior of silica/polystyrene nanocomposite. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 53.16: 1131-1138.
- [25] - CHERNEV, Boril S.; EDER, Gabriele C. Polyamide in Fuel Tanks. *ATZ worldwide*, 2013, 115.7: 44-47.
- [26] - NASCIMENTO, Roberto A.; DE SOUZA, Adriana M. Catelli. Mechanical properties of polyamide 12 after exposed to biodiesel. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2016. p. 070010.
- [27] - CHERNEV, Boril S.; EDER, Gabriele C. Side effects in the application of polyamide 6 barrier materials for fuel tanks. *Journal of applied polymer science*, 2013, 127.1: 230-236.
- [28] - MĂRIEȘ, Gheorghe Radu Emil. Study on Properties of Polyamides Used in Manufacturing of Components for the automotive industry. *ANNALS of the ORADEA UNIVERSITY, Fascicle of Management and Technological Engineering*, 2011, 10.XX: 4.83-4.91.
- [29] - SILVA, L.; TOGNANA, S.; SALGUEIRO, W. Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. *Polymer testing*, 2013, 32.1: 158-164.
- [30] - VENOOR, Varun, et al. Understanding the effect of water in polyamides: a review. *Polymer Reviews*, 2021, 61.3: 598-645.
- [31] - ARHANT, Mael, et al. Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91: 250-261.
- [32] - ARHANT, Mael, et al. Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 404-412.
- [33] - NAGEL, Kevin; SPANGE, Stefan. Polyamide/silica hybrid materials by anionic melt polymerization of lactam-substituted silane monomers with ϵ -caprolactam. *European Polymer Journal*, 2019, 113: 385-394.
- [34] - YI, Chunwang, et al. Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide-6. *Polymer international*, 2011, 60.12: 1728-1736.
- [35] – BEHLER, Kris; HAVEL, Mickael; GOGOTSI, Yury. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12. *Polymer*, 2007, 48.22: 6617-6621.

- [36] - TOURIS, Athanasios, et al. Effect of molecular weight and hydration on the tensile properties of polyamide 12. *Results in Materials*, 2020, 8: 100149.
- [37] - SHAHDAD, Shakeel A., et al. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dental Materials*, 2007, 23.9: 1079-1085.
- [38] - MENCZEL, Joseph D.; PRIME, R. Bruce (ed.). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2009.
- [39] - MENARD, Kevin P.; MENARD, Noah R. *Dynamic mechanical analysis*. CRC press, 2020.
- [40] - SCHICK, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2009, 395.6: 1589-1611.
- [41] - TOMAN, Filip. Rozdíly v mechanických vlastnostech Polyamidů PA 6, PA 11, PA 12, v závislosti na jejich zpracování. 2020.
- [42] - MARK, James E., et al. (ed.). *Physical properties of polymers handbook*. New York: Springer, 2007.
- [43] - DELTOMBE, Raphael; KUBIAK, K. J.; BIGERELLE, Maxence. How to select the most relevant 3D roughness parameters of a surface. *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*, 2014, 36.1: 150-160.

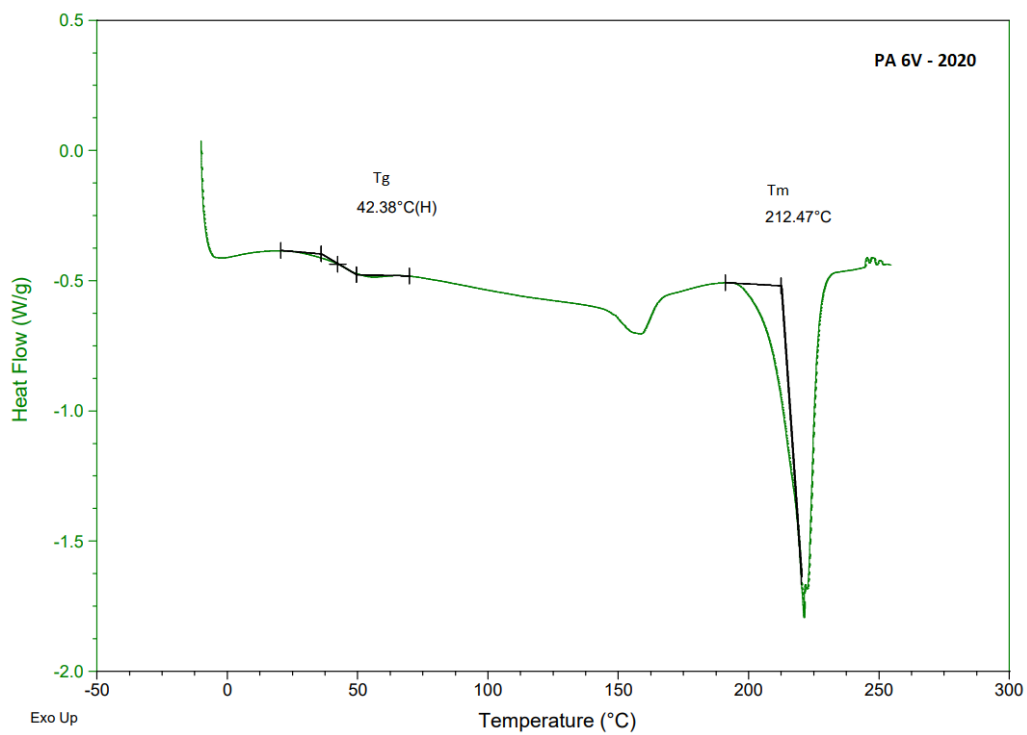
PŘÍLOHY



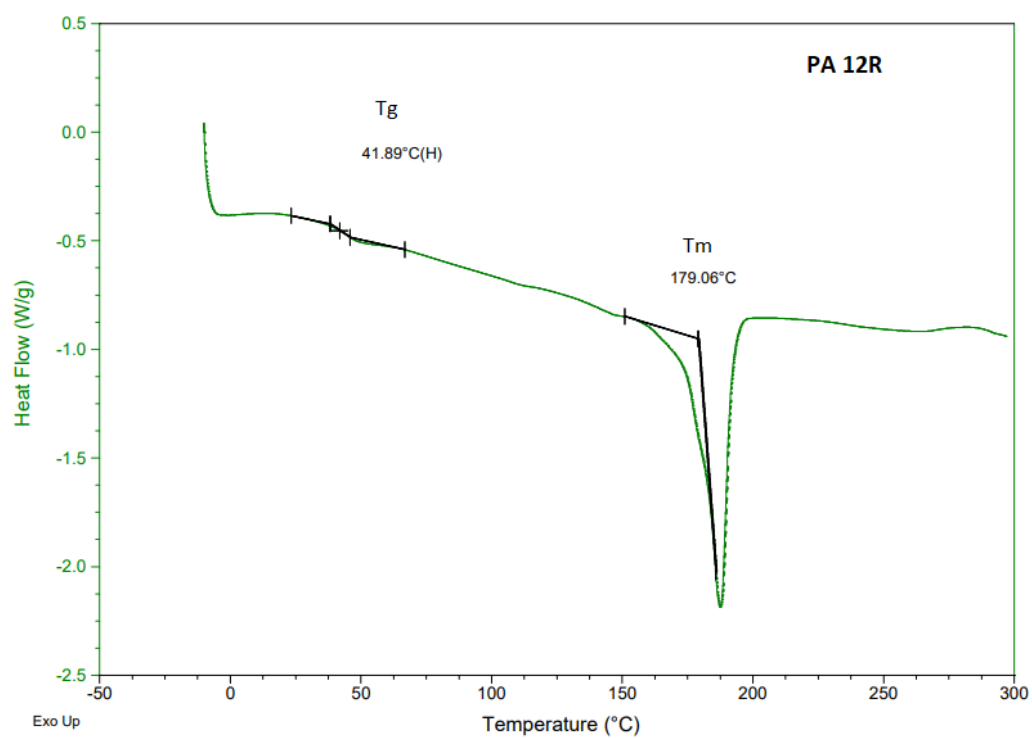
Příloha 1: Vizuální změna polyamidových tělísek v korozních prostředích (90 a 57 dní)



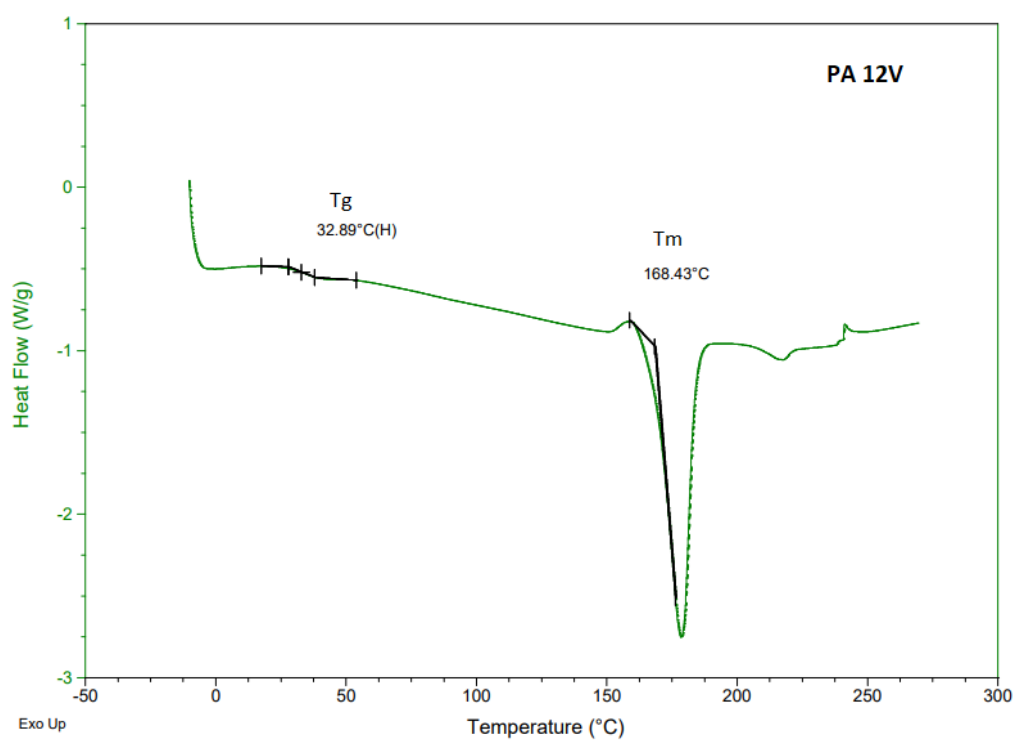
Příloha 2: Průběh křivky DSC pro PA 6V zobrazující T_g a T_m



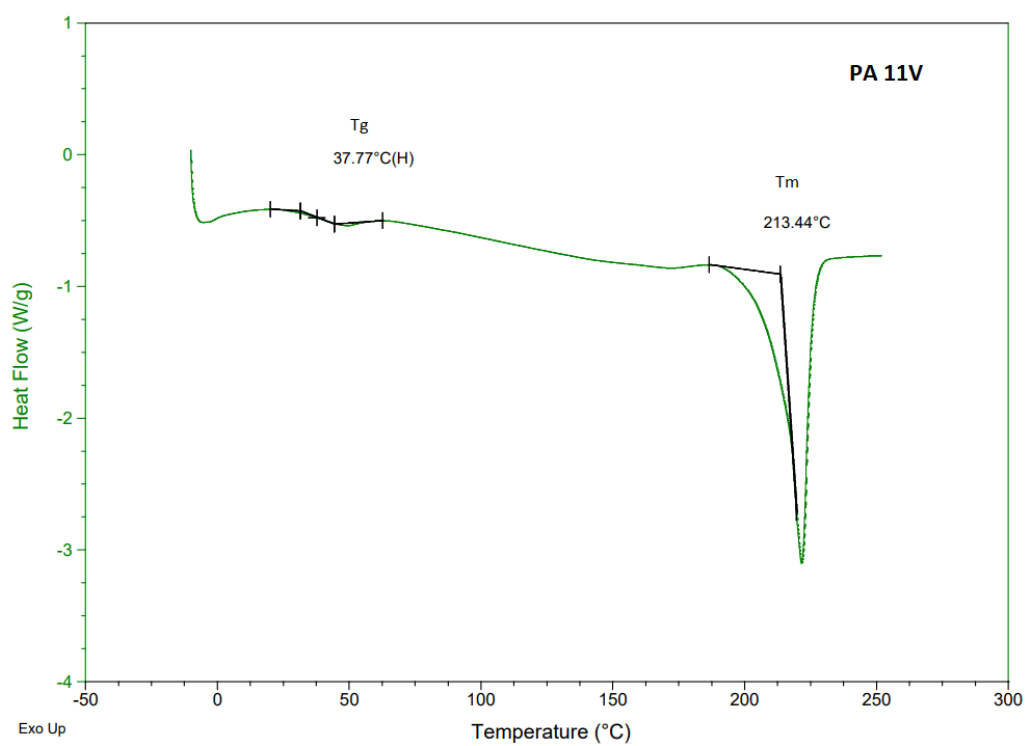
Příloha 3: Průběh křivky DSC pro PA 6V - 2020 zobrazující T_g a T_m



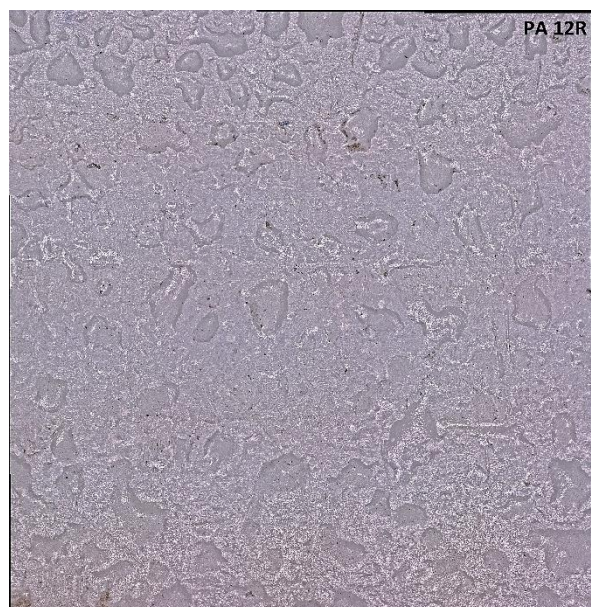
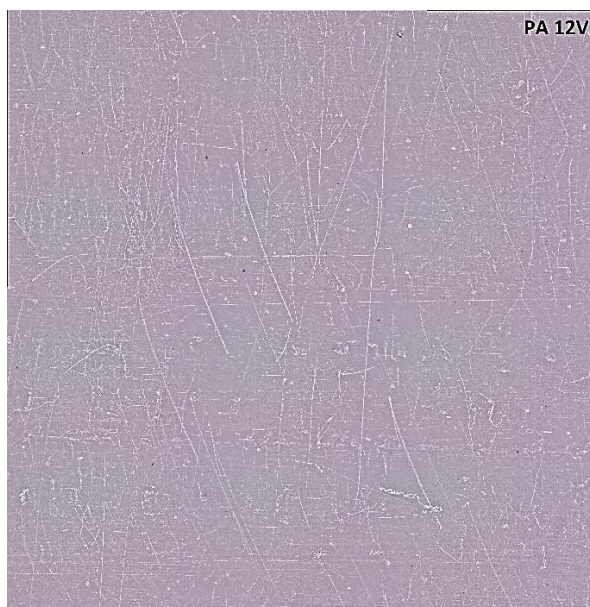
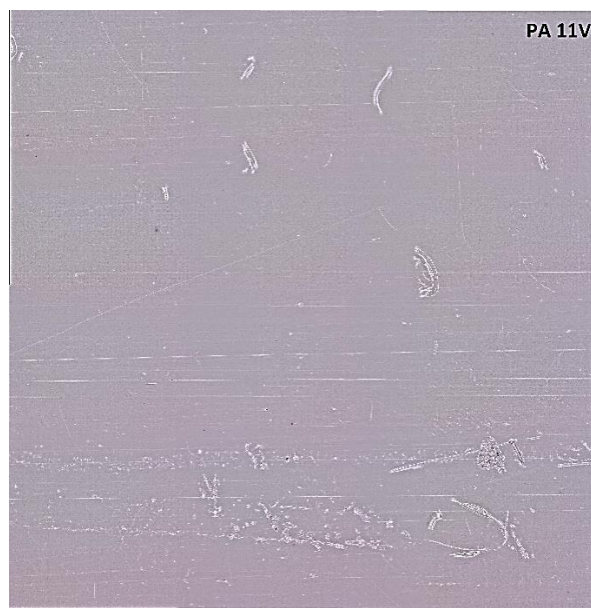
Příloha 4: Průběh křivky DSC pro PA 12R zobrazující T_g a T_m



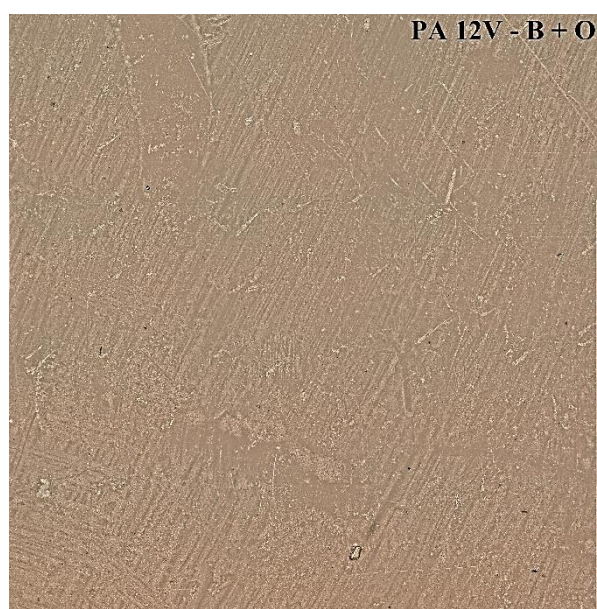
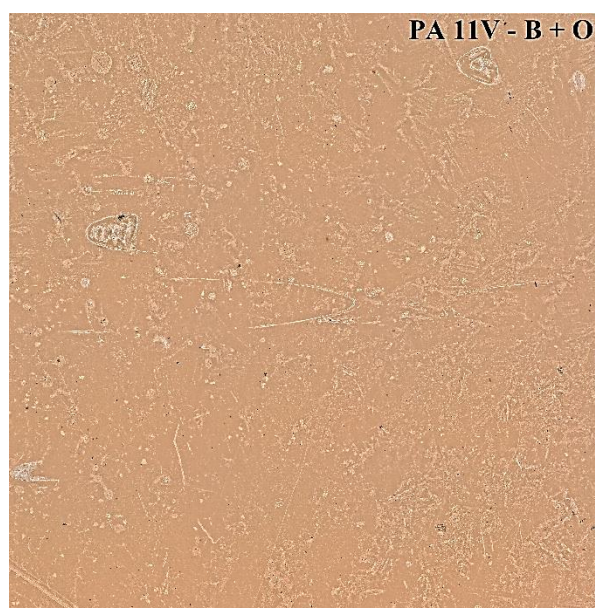
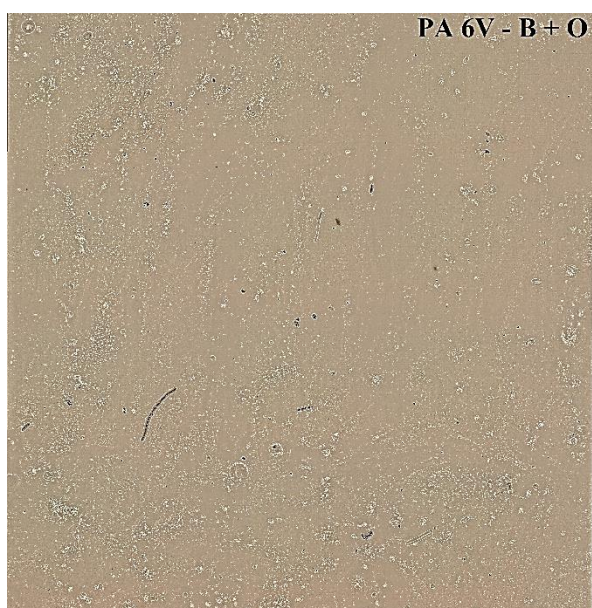
Příloha 5: Průběh křivky DSC pro PA 12V zobrazující T_g a T_m



Příloha 6: Průběh křivky DSC pro PA 11V zobrazující T_g a T_m

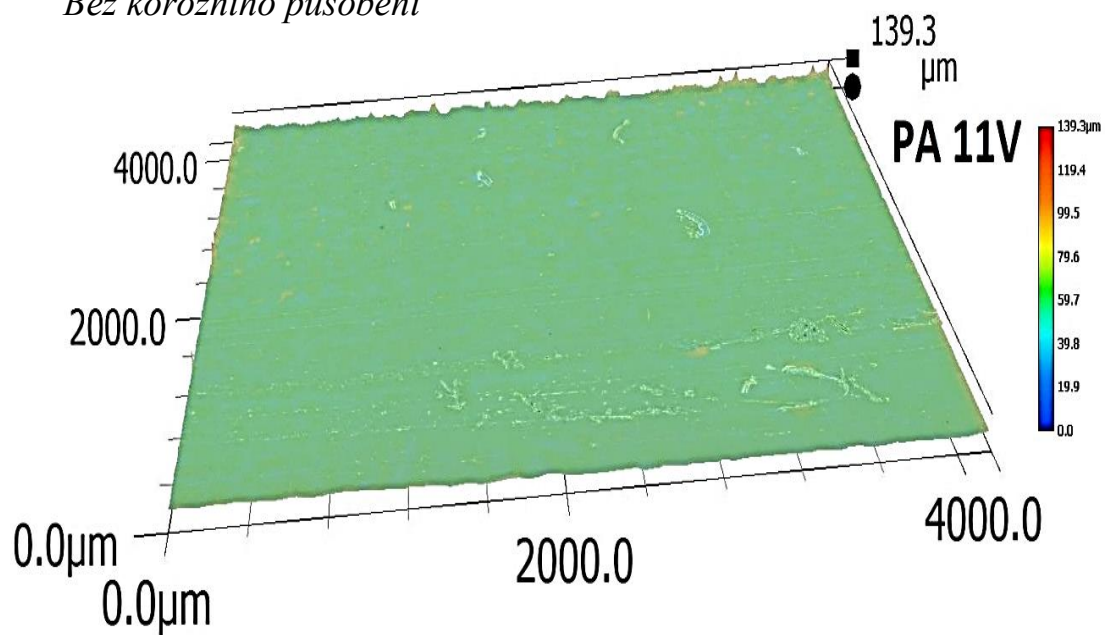


Příloha 7: Fotografie povrchu studovaných polyamidů bez korozního působení (měřítko 100 μm)

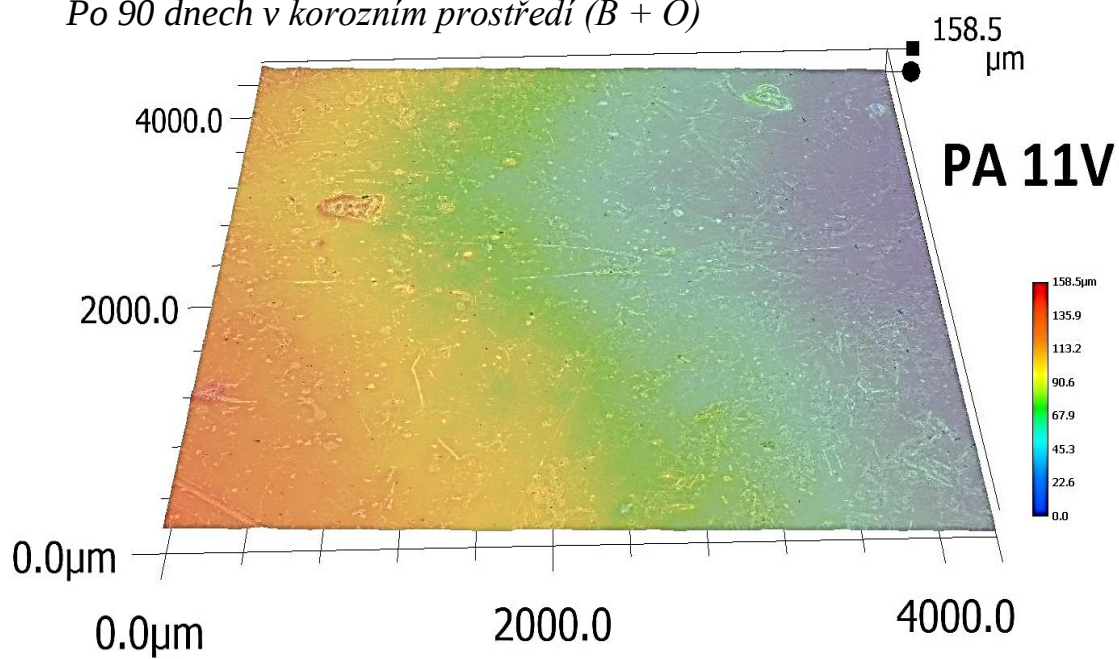


Příloha 8: Fotografie povrchu studovaných polyamidů po 90 dnech v prostředí B + O (měřítko 100 μm)

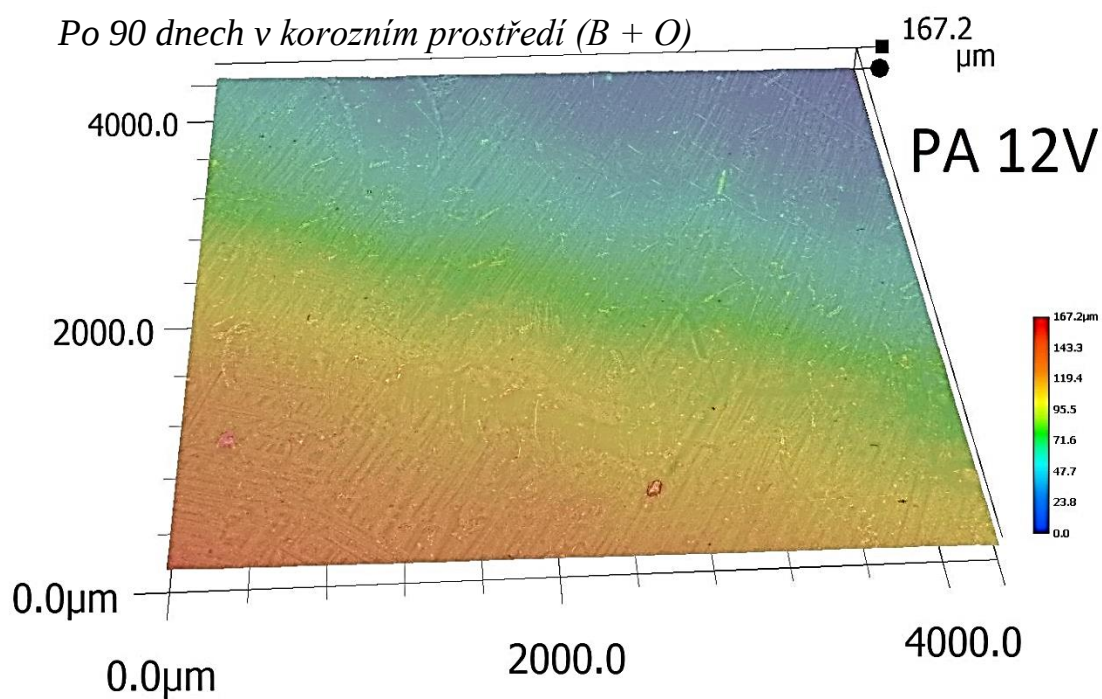
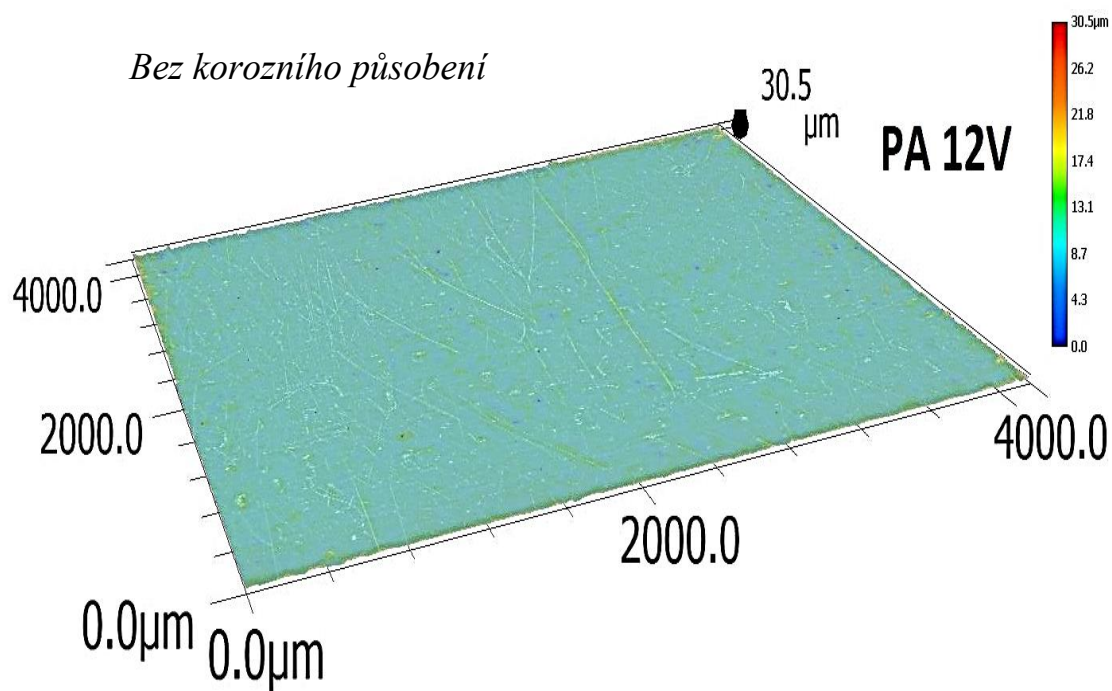
Bez korozního působení



Po 90 dnech v korozním prostředí (B + O)

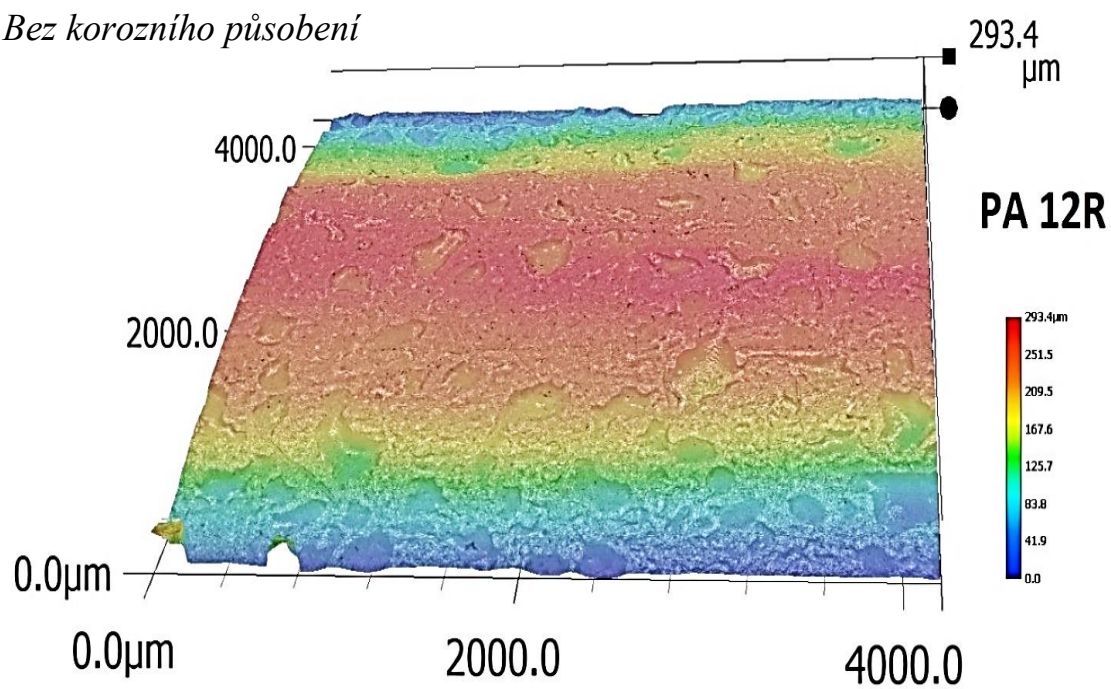


Příloha 9: 3D zobrazení povrchu PA 11V bez korozního působení a po 90 dnech v prostředí B + O



Příloha 10: 3D zobrazení povrchu PA 12V bez korozního působení a po 90 dnech v prostředí B + O

Bez korozního působení



Příloha 11: 3D zobrazení povrchu PA 12Ri bez korozního působení