

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Pavel Huljak



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ŽIVOTNOST POLYETYLENOVÝCH PÁSKŮ ZE SÍŤOVINY
PRO SVINOVACÍ LISY**

DURABILITY OF POLYEHTYLENE RIBBONS FROM NETWRAP

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Huljak

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1087/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Pavel Huljak**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Životnost polyetylenových pásků ze síťoviny pro svinovací lisy

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je stanovit/zmapovat vliv napětí a teploty popřípadě času, při kterých dojde k přetržení polyetylenových (PE) pásků, ze kterých se vyrábí síť pro balení slámy. Pásky budou testovány v tahu, zatěžovány různým napětím a podrobeny morfologické/strukturní analýze. Práce má přispět k poznání míry závažnosti jednotlivých i kombinačně působících vlivů, které vedou k destrukci sítě při používání.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Pavel Huljak
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená diplomová práce se zabývá měřením mechanických vlastností a akcelerovaným stárnutím monoaxiálně dlužených polyetylenových pásků ze tří typů polymerních síťovin, ve kterých se ve svinovacích lisech balí seno, sláma a sušené pícniny. Pevnost pásků je posuzovaná ze dvou hledisek. První hledisko určuje pevnost pásku měřenou na tahové zkoušce před a po akcelerovaném stárnutí za teplot 23 °C a 40 °C. Druhé hledisko určuje pevnost jako střední hmotnost závaží, která způsobí přetržení pásku na jednoduchém stroji za teplot 23, 40, 60 a 80 °C. Z výsledků jasně plyne, že nejmenší statickou pevnost má nejméně stabilizovaný pásek, který ovšem při měření dynamické pevnosti vykázal nejvyšší pevnost do přetržení. Změna nadmolekulární struktury je posuzována z hlediska kalorimetrického měření. Toto zaznamenalo pouze malou změnu, která je průměrnou odezvou krystalické části materiálu (distribuce velikosti krystalických oblastí) a není citlivá na změnu orientace lamel a řetězců v nich.

KLÍČOVÁ SLOVA

polyetylén, monoaxiálně dlužený pásek, tkaná síťovina, pevnost, akcelerované stárnutí

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the measurement of mechanical properties and accelerated aging of monoaxially stretched polyethylene strips coming from three types of polymeric mesh, which serves to pack hay on baling machines. The strength of the strips is evaluated from two points of view. The first one is static tensile strength measured before and after accelerated aging at 23 °C and 40 °C, the second one determines the strength as the weight that causes the strip failure on a simple machine at 23, 40, 60 and 80 °C. The results show that the smallest static strength has the least stabilized strip, which, on the other hand, revealed the highest strength in a dynamic loading. The change of supermolecular structure was evaluated by calorimetric measurements. The data shown only very little change of inner structure due to the average response of the whole crystalline phase comprising relatively wide distribution of crystallites. It is more than probable that supermolecular structure had been changed but the method is not sensitive to see the change of orientation of lamellae and macromolecular chains in them.

KEYWORDS

polyethylene, monoaxially stretched strips, round bale netwrap, strength, accelerated aging

CITACE

HULJAK, P. *Životnost polyetylénových pásků ze síťoviny pro svinovací lisy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 86 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

Děkuji své vedoucí diplomové práce Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za velmi odborné vedení, ochotu při řešení vyvstalých problémů a také za cenné rady v oblasti chování polymerních materiálů a jejich struktury. Při psaní diplomové práce mně byla velkou oporou. Děkuji panu RNDr. Jaroslavu Kučerovi, CSc., který mně byl po celou dobu velmi důležitým odborným konzultantem v oblasti mechaniky, namáhání a porušování materiálů a vedl mnohá z mých měření. Oběma nadále děkuji za příležitost propojit diplomovou práci se stáží v odborném institutu a získání tak praxe a nadhledu v oboru. Dále děkuji panu doc. RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za důležité poznatky v oblasti stárnutí polymerních materiálů, jejich stabilizace, aditivace a aktivní spolupráci při měření jejich životnosti. A konečně za vše ostatní děkuji své rodině a zejména mým rodičům Pavlovi a Žanetě. Velmi si cením Vaší podpory v průběhu celého studia.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Polyetylén	8
2.1.1	Metody výroby polyetylénu	8
2.2	Typy PE	9
2.2.1	Polyetylén s velmi nízkou hustotou	9
2.2.2	Polyetylén s nízkou hustotou	10
2.2.3	Lineární polyetylén s nízkou hustotou	10
2.2.4	Síťovaný polyetylén	11
2.2.5	Polyetylén se střední hustotou	12
2.2.6	Polyetylén s vysokou hustotou	12
2.2.7	Polyetylén s ultravysokou molekulovou hmotností	13
2.3	Zpracování PE	13
2.3.1	Polyetylén na českém trhu	13
2.3.2	Nejčastější technologie zpracování PE	14
2.4	Výroba PE fólií	16
2.4.1	Extrudované fólie	16
2.4.2	Vyfukované fólie	17
2.4.3	Orientované dloužené fólie	18
2.5	Výroba PE pásků a vláken	19
2.5.1	Vysokopevnostní PE vlákna	20
2.6	Nadmolekulární struktura PE	21
2.6.1	Morfologie orientovaných PE filmů a její změna při testování v tahu	24
2.7	Stárnutí a životnost polymerů	30
2.7.1	Oxidativní degradace	30
2.8	Metody charakterizace polymerů	32
2.8.1	Tahová zkouška	32
2.8.2	Namáhání orientovaných pásků na jednoduchém mechanickém stroji	33
2.8.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie	38
2.8.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie	39
2.8.5	Elektronová mikroskopie	40
2.8.6	Termogravimetrická analýza	41
2.8.7	Zkoušky zrychleného stárnutí	42

3	Experimentální část	43
3.1	Materiál	43
3.2	Mikroskopie povrchu pásků	44
3.2.1	Tloušťka a šířka pásku	45
3.3	Tahová zkouška	45
3.4	Diferenční kompenzační kalorimetrie	46
3.5	Termogravimetrická analýza	47
3.6	Akcelerované stárnutí pásků v sušárně a xenonové komoře	48
3.7	Střední hmotnost závaží vedoucí k porušení snopců na jednoduchém stroji	49
3.7.1	Střední hmotnost závaží v závislosti na směru namáhání	52
3.7.2	Čas do přetržení snopců za konstantního zatížení	53
3.7.3	Analýza poruchovosti snopců statistickými metodami	54
3.8	Délkové smrštění pásků	56
4	Výsledky a diskuze	57
4.1	Charakterizace referenčního materiálu JUTA-role	57
4.1.1	Kalorimetrické měření pásků a snopců	57
4.1.2	Termogravimetrická analýza pásků	57
4.1.3	Pevnost v tahu pásků a snopců	58
4.1.4	Morfologie pásků	60
4.2	Střední hmotnost závaží vedoucí k porušení snopců na jednoduchém stroji	61
4.2.1	Čas do porušení snopců za konstantního zatížení	63
4.3	Délkové smrštění pásků	64
4.4	Akcelerované stárnutí materiálu JUTA-role	68
4.4.1	Stárnutí v sušárně a vliv napětového stavu pásku	68
4.4.2	Stárnutí v xenonové komoře a vliv napětového stavu pásku	70
5	Závěr	74
6	Seznam použité literatury	75
7	Seznam použitých symbolů a zkratk	81
8	Seznam obrázků	83
9	Seznam tabulek	85
10	Seznam rovnic	86

1 ÚVOD

Polymerní textilie a síťoviny představují nedílnou součást zemědělského průmyslu a stavitelství. Netkané textilie se využívají zejména pro filtrace nebo jako geotextilie při výstavbě dálnic a budov jako paropropustné ovšem voděodolné funkční součásti krytin. Agroprůmysl využívá ve velké míře tkané polymerní síťoviny, jež se uplatňují např. při balení sena, slámy a sušených pícnin do balíků na svinovacích lisech [1]. Na výrobu tkaných a pletených síťovin se využívá polymerních pásků vyrobených z monoaxiálně dloužených fólií, které se řezou na speciálních strojích. Pásky se posléze splétají na tkacích stavech. Aktuálně nejpoužívanější syntetické polymery používané na výrobu fólií, pásků či vláken jsou polyetylén (PE) a polypropylén (PP).

Polymerní síťoviny z HDPE se v jistém oblastním regionu prokázaly jako nedostatečně pevné. Kombinační vliv mechanického namáhání (těsné obepnutí slámy) a zvýšené teploty měl za následek porušování pásků a dezintegraci celé síťoviny, byť tato byla používání v exteriéru navržena a vyrobena. Snaha o vysvětlení byla inspirací pro tuto diplomovou práci, jejímž předmětem zájmu je testování polyetylénových pásků ze tří typů síťovin určených pro balení slámy. Pásky jsou testované především z hlediska pevnosti do porušení po zatížení konstantní silou a konstantní rychlostí jak za laboratorní tak zvýšené teploty a po vlivu UV záření.

První část teoretické části obsahuje informace o vlastnostech a typech PE, jejich syntéze a struktuře. Část druhá pojednává o vlivu nadmolekulární struktury na zpracovatelnost PE, o technologiích zpracování PE se zaměřením na výrobu dloužených fólií, pásků a síťovin, včetně informací o výrobě a zpracování PE v České republice. Třetí část zmiňuje metody charakterizace mechanických a fyzikálních vlastností PE, které byly použité pro analýzu a testování PE pásků.

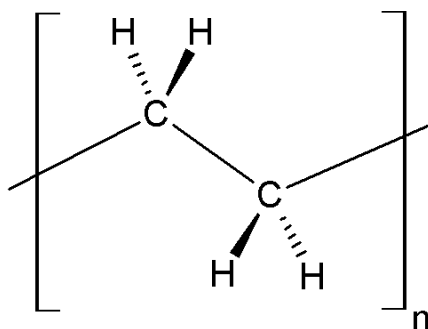
Experimentální popisuje podmínky analýz a testování PE pásků, tedy složení, tepelné stability, smrštění a měření pevnosti jak staticky v tahu, tak dynamicky na jednoduchém mechanickém stroji, kde jsou pásky zatíženy různě hmotným závažím. U pevnosti je testován vliv teploty (23–120 °C) a doby, po kterou jsou jí pásky vystavené jak v sušárně, tak xenonové komoře, kde se přidává ještě vliv UV záření.

Velká část práce byla provedena ve spolupráci s UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpným závodem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyetylén

Polyetylén patří mezi světově nejvíce vyráběné a využívané syntetické polymery řadící se do skupiny polyolefinů. Jeho roční produkce je odhadována na více než 60 milionů tun. Základní monomerní jednotkou PE je etylén, který ve výsledné struktuře nemá substituovaný žádný atom vodíku (obr. 1). Ze strukturního hlediska se jedná o semikrystalický termoplast s vysokou krystalinitou (45–90 %) a teplotou tání (T_m) v rozmezí 105–136 °C. Teplota skelného přechodu (T_g) se pohybuje okolo –120 °C, proto je značně mrazuvzdorný a zpravidla začíná křehnout až pod touto teplotou. Za běžné pokojové teploty je naopak houževnatý, tažný a dosahuje také výborné rázové houževnatosti. Výrobky z PE je možné, bez mechanického namáhání, trvale používat do teploty 70 °C. Jeho nevýhodou je ovšem sklon ke studenému toku díky nízké T_g a k tvorbě prasklin pod napětím [2, 3].



Obr. 1: Molekulový vzorec PE

Polyetylén je nepolární a tedy nenavlhavý plast, který má výborné elektroizolační a dielektrické vlastnosti. Odolává za běžných podmínek polárním rozpouštědlům, vodě, kyselinám, zásadám a solím. Za zvýšené teploty se však rozpouští v některých polárních rozpouštědlech např. ve vrocím tetrachlormethanu, toluenu a benzenu. Polyetylén absorbuje nepolární látky, jako jsou tuky, uhlovodíky, aminy, ethery, ketony i jiné organické sloučeniny, které jím zlehka difundují [4].

Mezi další výhodné vlastnosti PE patří nízká cena společně se snadnou zpracovatelností, tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách, transparentnost tenkých mikrotenových fólií, nízká permeabilita vodních par a zdravotní nezávadnost. Mezi nevýhody je možné zařadit především nízký bod měknutí, sklon k oxidaci, mléčný zákal materiálu při silnějších vrstvách, sklon k poškrábání a tvorbě vrypů, nízká pevnost v tahu, citlivost na UV záření a vysoká hořlavost [4, 5].

2.1.1 Metody výroby polyetylénu

Základní surovinou pro výrobu PE je etylén, který se získává především z ropy, zemního plynu a odpadu ze zpracování uhlí. Etylén je bezbarvý nasládlý plyn s mírným narkotickým účinkem. Je dosti reaktivní a jeho bod varu je –104 °C. Polymerace etylénu vyžaduje buď mimořádné podmínky, nebo účinné katalyzátory. Dříve byl PE vyráběn homopolymerací

etylénu. První syntéza PE byla provedena Hansem von Peckmannem zahříváním diazomethanu. Dnes se vyrábí výhradně kopolymerací etylénu s α -olefiny. Molekula etylénu je ovšem poměrně stabilní a reakce probíhá pouze za přítomnosti katalyzátorů [5, 6].

Nejrozšířenější technologií výroby PE je nízkotlaká koordinační polymerace využívající Ziegler-Nattových katalyzátorů na bázi titanu. Skládají se ze dvou složek a to z chloridu titanitého či titaničitého a trialkylaluminiových sloučenin. Tímto způsobem vznikají přednostně lineární molekuly. Další možností je středotlaká polymerace etylénu využívající Phillipsovy katalyzátory na bázi chromu. Nalézají uplatnění pro syntézu PE se širokou distribucí molekulových hmotností. Oproti Ziegler-Nattovým katalyzátorům mají výhodu ve snadném způsobu výroby a v regenerovatelnosti. Pro syntézu PE s úzkou distribucí molekulových hmotností se využívá metallocenových katalyzátorů založených na dvou složkách. První je metallocenový komplex zirkonia či titanu, druhou složkou je speciální organická sloučenina hliníku nebo methylalumoxan nazývaná kokatalyzátor. Polyetylén lze vyrábět také radikálovou polymerací za vysokých tlaků v autoklávech. Důležitým parametrem je zde účinný odvod vznikajícího tepla v polymeračním zařízení [6, 7, 8].

Výroba PE s vysokou hustotou (HDPE) spočívá ve třech technologických postupech – roztokový, suspenzní a v plynné fázi. Nejstarším, ovšem stále využívaným postupem je suspenzní proces, který spočívá ve srážecí polymeraci etylénu v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla za teploty, při níž je polymer v rozpouštědle nerozpustný. Výběrem katalyzátoru a vhodným korigováním reakčních podmínek lze docílit řízeného větvení PE. Za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů dochází ke tvorbě volných radikálů přednostně na koncích rostoucího PE řetězce. Další volné monomery se tak přednostně připojují ke konci rostoucí molekuly, než podél jejího středu, což způsobuje růst lineárního řetězce a tím menší míru větvení [9, 10].

2.2 Typy PE

Polyetylén vykazuje velkou rozmanitost vlastností závislých na jeho molekulové struktuře (konformací molekul, jejich délce, prostorovém uspořádání merů v řetězci a stupni krystalinity). Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou, která je společně s konformací řetězce základem pro třídění různých typů PE (tab. 1). Rozmanitost molekulových struktur PE je zapříčiněna jejich odlišnými způsoby výroby [2, 11].

2.2.1 Polyetylén s velmi nízkou hustotou

Jedná se v podstatě o lineární polymer PE s velmi vysokou úrovní větvení. Vyrábí se kopolymerací etylénu s α -olefiny obsahující krátký uhlíkatý řetězec (např. 1-buten, 1-hexen, 1-okten). ULDPE je nejčastěji vyráběn za použití metallocenového katalyzátoru. Využití nalézá pro výrobu hadic, hadiček, izolačních tašek na mražené zboží a obalového materiálu pro potraviny. Ve směsi s jinými polymery je využíván zejména jako modifikátor rázové houževnatosti [12, 13].

Tab. 1: Třídění PE dle hustoty [3, 14]

Zkratka	Typ PE	Hustota [g/cm ³]
ULDPE (Ultra-Low Density PE)	PE s velmi nízkou hustotou	0,888–0,915
LDPE (Low Density PE)	PE s nízkou hustotou	0,910–0,955
LLDPE (Linear Low Density PE)	lineární PE s nízkou hustotou	0,918–0,955
XLPE, XPE (Cross-Linked PE)	síťovaný PE	0,922–0,938
MDPE (Medium Density PE)	PE se střední hustotou	0,925–0,940
HDPE (High Density PE)	PE s vysokou hustotou	0,941–0,954
HMW-HDPE (High Molecular Weigh-HDPE)	PE s vysokou molekulovou hmotností	0,944–0,954 MW = 200 000–500 000 g/mol
UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weigh HDPE)	PE s ultravysokou molekulovou hmotností	0,955–0,957 MW = 3 300 000–6 000 000 g/mol

2.2.2 Polyetylén s nízkou hustotou

Jedná se o nejstarší typ PE vyráběný za vysokých tlaků, čímž je dosaženo většího rozvětvení na základním řetězci (obr. 2). Tento jev je způsoben tím, že zvýšení tlaku snižuje schopnost krystalizace a v celé struktuře látky začne převládat amorfni fáze [6].

Pro výrobu LDPE se využívá radikálového mechanismu za teploty 200–300 °C v trubkových reaktorech (200–350 MPa) nebo autoklávech (100–210 MPa) za přítomnosti iniciátorů (kyslík, organické peroxidy). Charakteristickým znakem vysokotlaké radikálové polymerace etylénu je přenos radikálu na polymer, což vede k tvorbě dvojího typu polymerního řetězce. Intermolekulárním přenosem dochází k dlouhému větvení, které především v autoklávech probíhá ve větším rozsahu i na již vzniklých postranních větvích. Pro kontrolu rozložení MW vyráběných polymerů jsou přidávány do nástřiku monomeru polární modifikátory (aldehydy, ketony nebo alkoholy) nebo alifatické uhlovodíky [5, 9, 15].

LDPE je měkký, pevný ovšem stále ohebný. Oproti jiným typům PE nabízí vyšší tažnost na úkor nižší pevnosti v tahu. Dříve byl dlouho využíván jako izolační materiál. Dnes nalézá uplatnění při výrobě krytů, vík, dopravních pytlů, balících materiálů, tenkých zemědělských přikrývek a vyfukovaných fólií [5, 9].

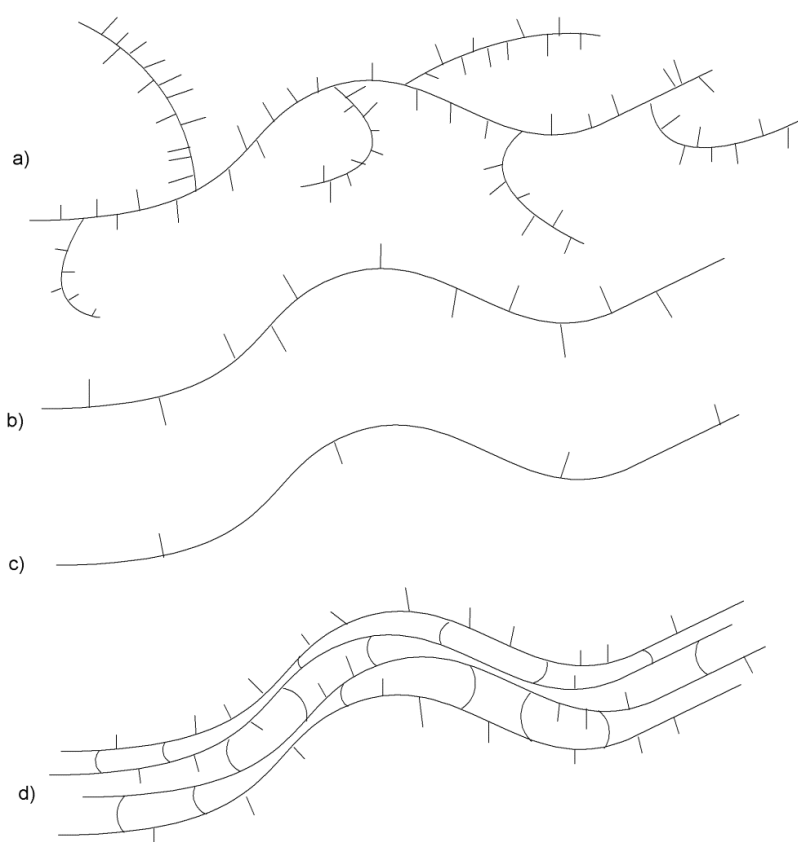
2.2.3 Lineární polyetylén s nízkou hustotou

V podstatě se jedná o lineární LDPE s významným množstvím krátkých nerozvětvených postranních větví (obr. 2). Vykazuje vyšší pevnost v tahu, vyšší tažnost, lepší odolnost proti protržení, dobrou odolnost vůči chemikáliím a dobré dielektrické vlastnosti. Nevýhodou

LLDPE je složitější proces výroby. Výsledný produkt má navíc horší tepelně izolační vlastnosti a horší lesk [9].

Obvykle se LLDPE vyrábí kopolymerací etylénu s α -olefiny obsahující krátký uhlíkatý řetězec a to dvojím způsobem. Roztoková polymerace je založena na komonomeru oktenu a polymerace v plynné fázi na komonomerech butenu a hexenu. LLDPE z butenu nalézá uplatnění, z důvodu nižší ceny, především na výrobu sáčků nebo jako plnivo. LLDPE vyrobený z hexenu a oktenu vykazuje lepší přilnavost a odolnost proti protržení [9, 15].

Obecně nalézá LLDPE největšího uplatnění jako obalový materiál a na výrobu fólií. Při použití Phillipsových katalyzátorů má tavenina nejlepší vlastnosti na zpracování a lze ji velmi rychle odtahovat. Nevýhodou takto vyrobených fólií je matnost a horší odolnost proti protržení. Při použití metalocenových katalyzátorů dosahují fólie větší transparentnosti, houževnatosti a pevnosti proti přetržení. Zde je nevýhodou nutnost pomalého odtahu při zpracování a celkově nižší rozsah zpracovatelnosti [9, 11, 13].



Obr. 2: Schéma konformace řetězců PE a) LDPE b) LLDPE c) HDPE d) XLPE

2.2.4 Síťovaný polyetylén

Jedná se o částečně zesíťovaný střední až vysokohustotní PE, který obsahuje ve své struktuře charakteristické body sítě vytvářející prostorové propojení (obr. 2). Základním vstupním materiálem pro výrobu XPE je LDPE. Síťovaný PE tak ztrácí svůj termoplastický charakter a stává se v podstatě elastomerem. Se vzrůstající teplotou začíná měknout, v žádném případě však nepřechází do plastického stavu nebo do stavu taveniny [4, 12].

Mezi hlavní výhody XPE patří nižší studený tok, schopnost odolávat vyšším teplotám, vyšší chemická odolnost a odolnost proti popraskání. Dochází také ke vzniku tzv. paměťového efektu, který je v přímé spojitosti s vyšším modulem pružnosti, a také s lepší pevností v tahu i při vyšších teplotách. Do určitého velmi malého stupně síťování si XLPE zachovává tepelnou tvarovatelnost, která však prudce klesá při zvýšení úrovně síťování, tedy zvýšení počtu příčných vazeb. Síťovat lze pomocí UV, vysokoenergetického záření, svazkem elektronů, radiačním zářením a peroxidovými či azo sloučeninami. XPE nalézá uplatnění jako izolant v kabelových systémech a ve vodohospodářství jako trubky pro vodovodní systémy, které tvoří stálé vodotěsné spojení [9, 12].

2.2.5 Polyetylén se střední hustotou

MDPE se získává pomocí Ziegler-Nattových nebo metallocenových katalyzátorů. Mezi výhody patří snížená citlivost na vkládané napětí a tím lepší odolnost proti vzniku trhliny pod napětím. MDPE nachází uplatnění v oblasti výroby plynových trubek, tvarovek, pytlů, smršťovacích fólií, obalových fólií, tašek a šroubových uzávěrů [9, 14].

2.2.6 Polyetylén s vysokou hustotou

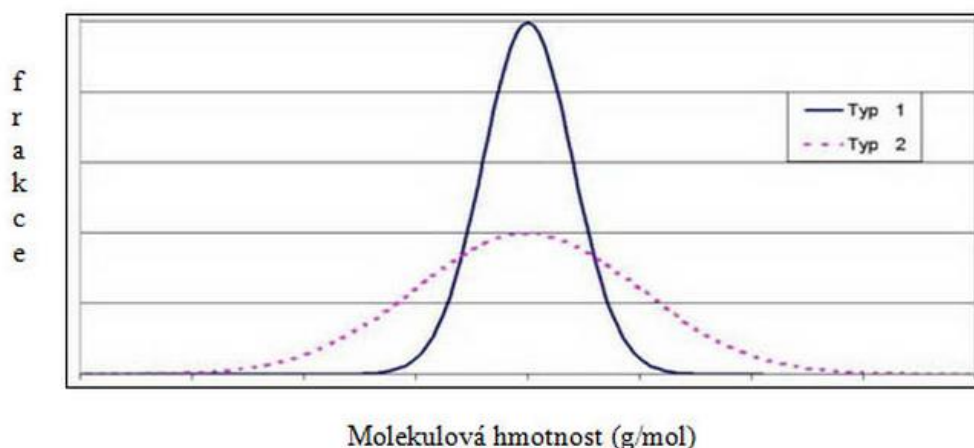
Polyetylén s vysokou hustotou je lineární a nízkotlaký typ PE. Oproti LDPE vykazuje větší míru krystalinity a velmi nízký stupeň větvení (obr. 2), takže mezimolekulární síly v řetězci jsou mnohem silnější než u vysoce rozvětvených PE. Další materiálové odlišnosti HDPE oproti LDPE jsou uvedeny v tab. 2 [2, 5].

Tab. 2: Základní fyzikální a mechanické vlastnosti HDPE a LDPE [4]

Typ PE	stupeň krystalinity [%]	Teplota tání [°C]	Modul pružnosti [MPa]	Mez pevnosti [MPa]
HDPE	65–90	130–135	700–1 400	18–35
LDPE	50–70	105–115	200–500	8–23

V souladu s distribucí MW jsou rozlišovány dva hlavní typy HDPE (obr. 3). První typ má úzký pás distribuce MW, a je používán k výrobě přepravek pro ovoce, zeleninu nebo nápoje. Druhý typ má širší pás distribuce MW a využití nalézá pro výrobu netransparentních lahví, kontejnerů a potrubí [10].

HDPE je především vhodný na extruzi a vstřikování, jelikož dosahuje větší pevnosti a je proto možné zhotovovat předměty s tenčími stěnami, což je spojeno s levnější výrobou. HDPE fólie nalézá širokého uplatnění pro výrobu izolačních lepenek, varných sáčků a polotovarů svařovaných produktů. Fólie z HDPE se oproti fóliím z LDPE vyznačují charakteristickou šustivostí, matnější strukturou, vyšší pevností, lepší chemickou odolností, nepatrnou smršťovostí, otěruvzdorností, ale horší transparentností (mléčný zákal). HDPE nalézá využití také při výrobě hraček, trubek, ložisek, lahví a plynových rozvodů [9, 10].



Obr. 3: Distribuce molární hmotnosti HDPE [10]

2.2.7 Polyetylén s ultravysokou molekulovou hmotností

Tento typ PE disponuje vysokou molekulovou hmotností a to až v řádech miliónů, obvykle mezi 4 a 8 miliony. Jedná se tedy o velmi tvrdý, pevný a chemicky odolný materiál, který si ovšem stále zachovává jistou míru houževnatosti. Množství krystalického podílu zde stoupá až nad 90 %, tudíž se jedná o nejvíce-hustotní PE (tab. 1). Nejčastějším procesem výroby je koordinační polymerace s využitím Ziegler-Nattových katalyzátorů. UHMW-HDPE nalézá uplatnění ve výrobě pohyblivých dílů tkacích strojů, ložisek, ozubených kol a kloubních částí implantátů používaných pro kyčelní a kolenní náhrady. Vlákna z UHMW-HDPE se používají pro výrobu neprůstřelných vest díky své vysoké pevnosti a relativně malé hmotnosti hotového výrobku [9, 16].

2.3 Zpracování PE

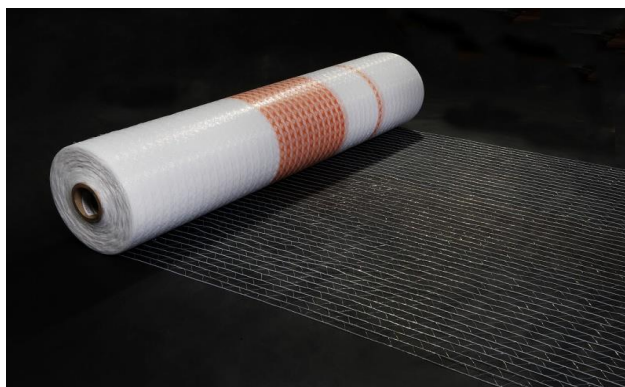
2.3.1 Polyetylén na českém trhu

V České republice se vyrábí pouze HDPE. Výroba LDPE není v ČR zatím instalována [4]. Největším producentem PE granulátu je v ČR firma Unipetrol RPA s. r. o. se sídlem v Lítvínově. Jedná se o předního českého producenta v oblasti rafinérských, petrochemických a agrochemických surovin, což se odráží i ve zkratce RPA. Firemní Jednotka Polyolefiny podniká v oblasti plastických hmot a zajišťuje výrobu společně s prodejem hotových produktů HDPE a PP. Výrobní kapacita HDPE zde představuje pět procent z celkové evropské výroby. Ve spolupráci s výzkumnou a vývojovou základnou v Polymer Institutu Brno pak Jednotka Polyolefiny zajišťuje a podílí se i na modifikaci stávajících a vývoji nových polyolefinických produktů. Firemní značení HDPE je vedeno pod obchodním názvem LITEN[®], který se vyrábí ve 27 variantách odlišných v hlavní aplikaci granulátu, způsobu stabilizace a indexem toku taveniny [17].

Ze zpracovatelského hlediska se v ČR setkáme se všemi typy PE a to zejména s HDPE, LDPE a LLDPE. Aktivní export plastových PE výrobků probíhá především na území západní, střední, východní Evropy a Asie, v menší míře pak do jižní a severní Ameriky. Mezi nejvýznamnější zpracovatele PE v rámci ČR patří firma Fatra a. s. se sídlem

v Napajedlech a Chropyni. PE je zde převážně zpracováván jako obalový materiál, fólie, desky a pro výrobu hraček [18, 19].

Firma Juta a. s. (Dvůr Králové nad Labem) je v oblasti zpracování PE zaměřená na tkané PE sítě a rohože vyráběné převážně z HDPE, LDPE a LLDPE hojně využívané v oblasti zemědělství a agroprůmyslu. Pod jejich obchodním názvem JUTA NET[®] je vyráběna HDPE síťovina určená pro svinovací lisy na balení sena, slámy a sušených pícnin do balíků (obr. 4). Další významní čeští zpracovatelé PE s evropským až celosvětovým exportem jsou se svými výrobními produkty uvedeni v tab. 3 [1, 17–27].



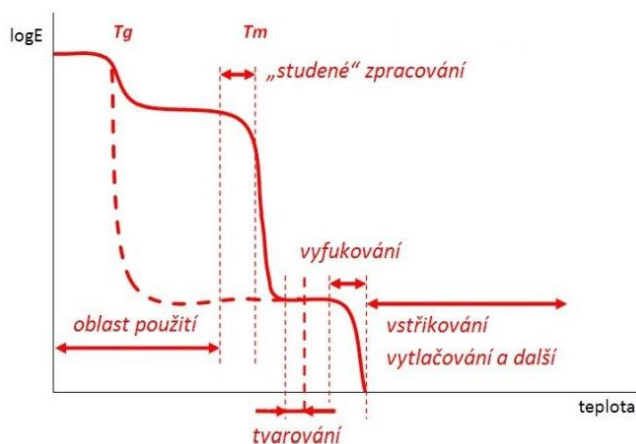
Obr. 4: Snímek tkané HDPE síťoviny určené pro svinovací lisy [1]

2.3.2 Nejčastější technologie zpracování PE

Polyetylén lze z hlediska jeho semikrystalického a termoplastického charakteru zpracovávat různými technologiemi, které probíhají za daného rozsahu teplot (obr. 5). Mezi nejpoužívanější technologie patří injekční vstřikování, vyfukování, extruze, kalandrování, rotační odlévání, přetlačování a lisování. Spojování PE se provádí lepením a svařováním vyhotovených dílců [28].

Při rotačním odlévání je tavenina PE odlévána do kovových forem, které posléze vykonávají rotační pohyb v temperovaných komorách kolem dvou na sebe kolmých os.

Lisování PE probíhá ve dvoudílné vytápěné formě umístěné vertikálně nad sebou v lisovacím stroji, kde se PE granulát vlivem tepla plastifikuje, a vyplní tvarovou dutinu, přičemž je přitlačen pohyblivou částí formy [28].



Obr. 5: Schéma teplotních oblastí zpracování PE [29]

Tab. 3: Rejstřík některých českých zpracovatelů PE [1, 17–27]

Výrobce	Sídlo	Typ PE	Obchodní značení produktu	Využití
Celanese	Praha	UHMW-HDPE	GUR®	kloubní implantáty, vlákna, filtrační membrány
Svitap J.H.J. spol. s r. o.	Svitavy	HDPE/LDPE	SVITAPFOL®	HDPE mřížka utěsněná LDPE fólií – kaširované, paropropustné a hydroizolační fólie
Hunapro spol. s r. o.	Brno	LDPE	GRANOTEN®	smrštitelné fólie, obalový materiál
Resinex s. r. o.	Uhřetivěves	HDPE	RAVALENE®	obaly, izolace, plachty, potrubní systémy
		ULDPE	ATTANE®	fólie na přepravní pytle, průtažné fólie, spotřební sáčky
Silon s. r. o.	Planá nad Lužnicí	XLPE	TABOREX®	silonem roubovaný PE – el. izolace, potrubí s paměťovým systémem, klimatizace, sprchové hadice, automobilová kabeláž
Lithoplast s. r. o.	Ždár nad Sázavou	XLPE	VYLEN®	vysokolehčený PE – plovací desky, pěnové puzzle, sedačky, těsnění, izolace
Ekomat spol. s r. o.	Dobrá	XLPE	EKOFLEX®	termoizolační obalový materiál, termoizolační trubice, těsnící šňůry, sáčky
Juta a. s.	Dvůr Králové nad Labem	HDPE	PETEXDREN®	drenážní rohože laminované filtrační netkanou geotextilií – podzemní a dopravní stavitelství
		HDPE/LLDPE	JUNIFOE®	izolační fólie
		LDPE	PETEX®	netkaná textilie s přímým zvlákněním pod tryskou – obalový materiál, laminační vložky, střešní izolace, pod-podlahové krytiny
		HDPE	JUTA NET®	sítovina pro svinovací lisy na balení sena, slámy a sušených pícnin
Invos spol. s r. o.	Svárov	LDPE/HDPE	–	fólie, obalový materiál, tašky, pytle

Při přetlačování se PE granulát nekládá přímo do tvarové dutiny, ale do pomocné přetlačovací komory, kde se teplem plastifikuje a posléze je přetlačen pístem vtokovými kanály do dutiny formy.

Při extruzi se PE ve formě granulátu dostává do šneku, který jej třením a přenosem tepla od topných těles plastifikuje, přičemž tavenina se tlačí přes profilovaný otvor trysky a je kontinuálně odtahována válcovým tažným zařízením.

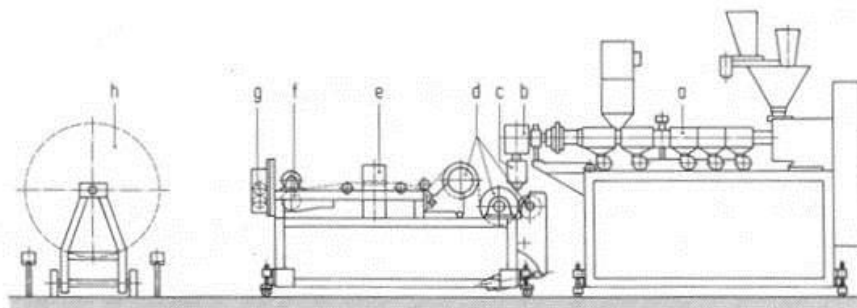
Při injekčním vstřikováním se granulát plastifikuje a homogenizuje otáčením šneku ve vyhřívané komoře. V dalším kroku je PE tavenina vstříknuta vhodnou rychlostí za vysokého tlaku do dutiny kovové formy, dotlačena a následně ochlazena [28, 29].

2.4 Výroba PE fólií

Fólie jsou plošné útvary s tloušťkou menší než jeden milimetr. Pro výrobu fólií se používá podobného uspořádání extruzní linky jako v případě výroby PE desek. Pro tenké fólie se k vytlačování používají širokoštěrbinové hlavy, pro výrobu fólií vyfukováním se používají tzv. příčné vyfukovací hlavy a pro výrobu koextrudovaných vícevrstvých fólií se používají hlavy šikmé [28].

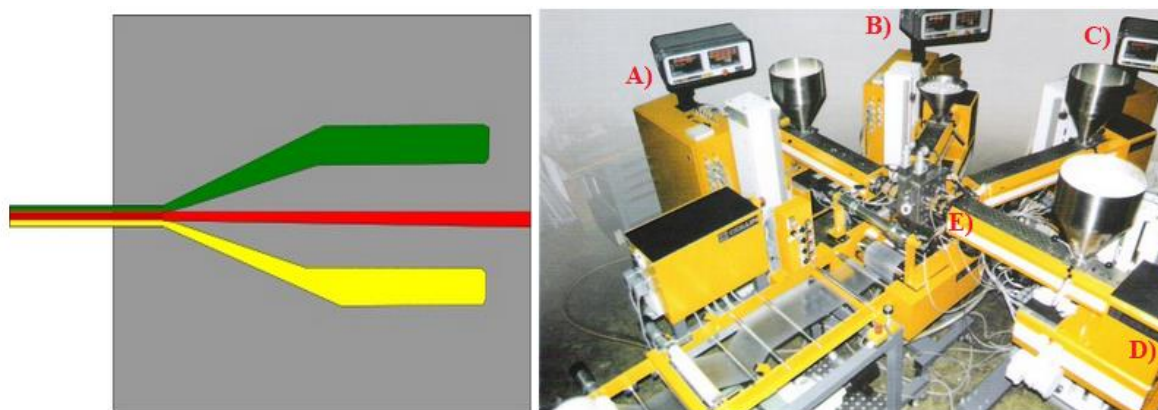
2.4.1 Extrudované fólie

Extruzní linka, jejíž schéma je na obr. 6, se skládá z vytlačovacího stroje (extrudéru), který zaručuje dokonalou plastifikaci PE granulátu. Extrudér je zakončen širokoštěrbinovou profilovanou vytlačovací hlavou, která tavenině propůjčuje konečný tvar. Vytlačovaný pás taveniny je dále odtahován tříválcovým chladicím strojem. Fólie je kontinuálně vytlačována na chladicí válce, jejichž povrch je leštěn nebo chromován. Na kvalitu fólie tj. lesk, optické vlastnosti a zejména její mechanické vlastnosti má vliv rychlost ochlazování. Z toho důvodu je nutné zajistit dobrý kontakt mezi plastem a válcem pomocí přitlačných válců, vzduchovými noži, odsáváním vzduchu nebo elektrostaticky. U tenkých fólií (do tloušťky 0,2 mm) stačí kontakt s chladicím válcem. U tlustších fólií (nad 0,2 mm) je chlazení oboustranné. Fólie je dále dochlazována na válečkovém dopravníku a ochlazená prochází měřicím zařízením. Okraje fólie se ořezávají kotoučovými ořezávacími noži a dále se navíjejí, nebo sekají. Oříznuté okraje se vracejí zpět ke zpracování. Měření tloušťky fólie je mechanické nebo bezkontaktní [28, 29].



Obr. 6: Schéma extruzní linky pro výrobu tenkých fólií a – vyfukovací stroj, b – adaptér, c – vyfukovací hlava, d – chladicí válce s odtahem, e – měření tloušťky, f – úprava povrchu, g – řezací zařízení, h – navíjení [28]

Technologie extruze umožňuje vyrábět fólie složené z více vrstev. Při vícevrstvé výrobě do jedné vytlačovací hlavy vstupuje tavenina z více extruderů najednou, tomuto procesu se říká koextruze (obr. 7). Koextruze přináší ekonomický profit tím, že jako povrchová vrstva se použije tenký film drahého odolného nebo dekorativního materiálu a středové vrstvy mohou obsahovat levnější variantu plastů. Podmínka v kombinaci vrstev materiálu je ve vzájemné svařitelnosti. Koextruze je často využívána při zpracování odpadu po tvarování, kdy vzniká velké množství recyklátu [4, 28].

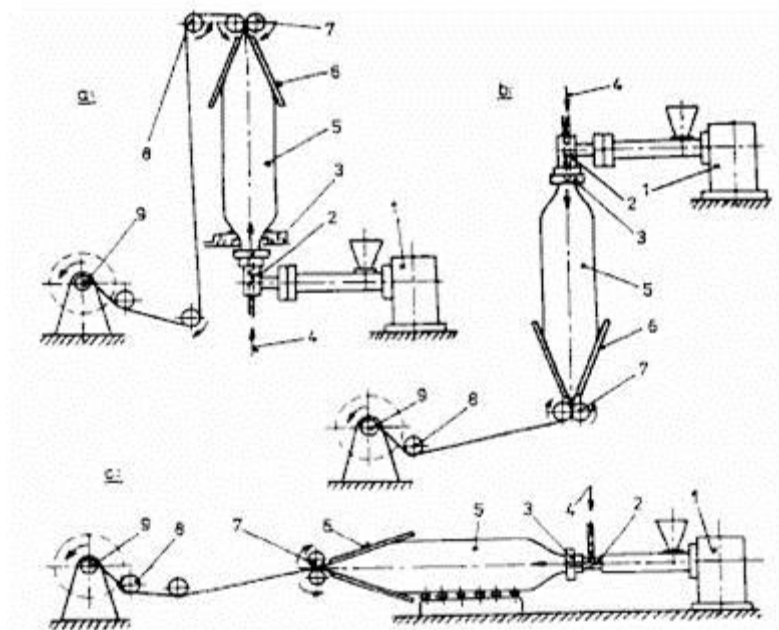


Obr. 7: Vlevo schéma hlavy na extruzi třívrstvé fólie, vpravo uspořádání extruderů pro výrobu čtyřvrstvé fólie A–D – extrudéry, E – středová vytlačovací hlava [4]

2.4.2 Vyfukované fólie

Technologie výroby fólií vyfukováním je založena na tom, že trubka s tloušťkou stěny 0,5–2 mm je ještě v plastickém stavu nafouknuta stlačeným vzduchem a zároveň protažena odtahovacím zařízením, které zprostředkuje až pětinasobné podélné protažení. Vyfouknutá fólie o běžné tloušťce stěny 0,015–0,3 mm je ochlazená a navinutá. Pro vyfukované fólie se používají extrudéry s vyfukovací hlavou, která umožňuje vyfouknout fólii s určeným přetlakem (0,15–1 kPa). Chlazení probíhá vzduchem, který se přivádí chladicím prstencem a rovnoměrně ofukuje fólii po celém obvodu. Právě získání rovnoměrné tloušťky je podmíněné bezproblémovým chlazením. Vzduch do rukávu se přivádí přes vytlačovací hlavu. Na vodícím válci se může fólie jednostranně nebo oboustranně ořezávat. Na konci linky se umísťuje navíjecí zařízení [4, 28].

Vyfukováním je možné vyrábět fólie z HDPE i LDPE a vícevrstvé fólie o různé materiálové skladbě. Běžně je dnes možné vyrábět až sedmivrstvé fólie. Linka na výrobu fólií vyfukováním může mít v podstatě tři varianty dle způsobu odtahu rukávu fólie (obr. 8). Nejčastěji se používá varianta s horním odtahem fólie [5, 28].

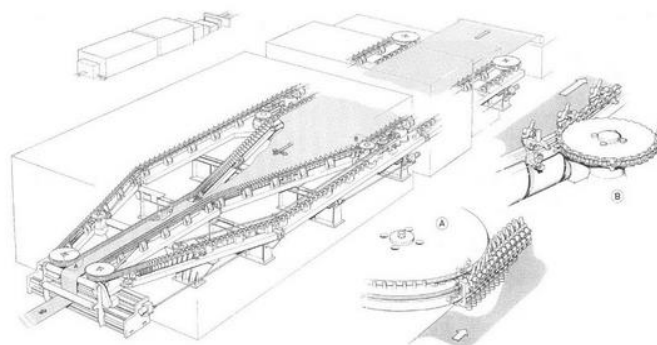


Obr. 8: Schéma výroby fólií vyfukováním: a – horní odtah, b – spodní odtah, c – horizontální odtah, 1 – vytlačovací stroj, 2 – hlava, 3 – chladicí prstenec, 4 – vstup přetlakového vzduchu, 5 – fólie, 6 – skládací desky, 7 – odtahovací válce, 8 – vodící válečky, 9 – navíjení [28]

2.4.3 Orientované dloužené fólie

Fólie po zhotovení vytlačovací linkou má vnitřní neuspořádanou strukturu makromolekul (MM) a vykazuje standardní pevnostní vlastnosti. Pro zlepšení pevnosti v jednom nebo ve dvou směrech se používá dloužení. Fólie je při tvarovací teplotě tažena jedním nebo dvěma směry. Tažením vzniká molekulárně naorientovaná vnitřní struktura, která je následně ve výrobku zachlazená. Ve směru orientovaných molekul má fólie vyšší pevnost a zároveň je ve výrobku vnitřní tahové napětí. V případě ohřátí se natažené molekuly smotávají, pnutí se uvolňuje a fólie se smršťuje – tzv. samosmršťovací fólie. Zařízení pro výrobu monoaxiálně (podélný směr) nebo biaxiálně (podélný i příčný směr) dloužených fólií se zařazuje buď za chladicí válce extruzní linky nebo se jedná o samostatnou operaci [28, 30].

Při monoaxiálním dloužení se znovu nahřátá fólie dluží různou obvodovou rychlostí válců, což způsobuje nárůst pevnosti ve směru dloužení. Při biaxiálním dloužení (obr. 9) se fólie po stranách zachycuje do svěrek, jež jsou symetricky uchyceny na řetězech, které fólii dopravují. Zvětšováním vzdálenosti mezi řetězy se fólie dluží v příčném směru a díky vyšší rychlosti posuvu i ve směru podélném [28].

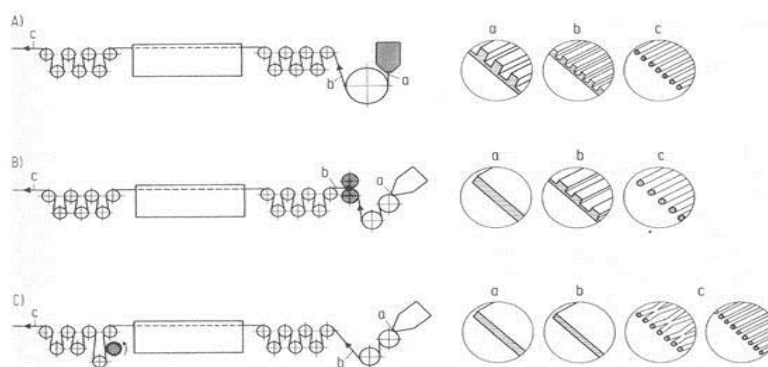


Obr. 9: Schéma dloužení biaxiálních fólií [28]

2.5 Výroba PE pásků a vláken

Pro výrobu pásků a vláken se používají především monoaxiálně orientované fólie z HDPE. Z vyfouknuté fólie nebo z fólie vytlačované širokoštěrbinovou hlavou jsou na řezacím stroji nařezány pásy, které se temperují a orientují v dlužicím zařízení na vysoce pevné pásy o tloušťce v rozmezí 10–30 mm a šířce v rozmezí 2–10 mm (obr. 10). Takto orientované pásy se dále mohou mechanicky štěpit na vlákna. Rozvláknování je snazší pro profilované pásy, pro hladké pásy je vhodné použít válec s jehlami [28].

Vlákna a pásy z HDPE je nadále možné vyrábět extruzí. Extrudér je v tomto případě osazen vytlačovací hlavou na vlákna, ze které se vlákna vytlačují do chladicí lázně. Dále vlákna procházejí odtahovým zařízením, temperační jednotkou, kde dochází k jejich orientaci a stabilizují se ve speciální lázni druhého odtahovacího zařízení [28, 29].



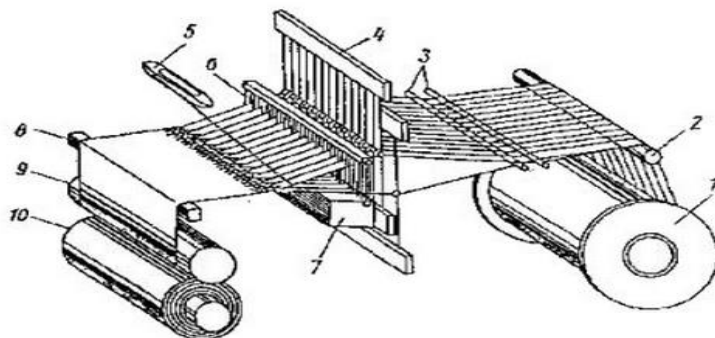
Obr. 10: Schéma technologie výroby vláken rozvláknováním: A – vytlačená profilovaná fólie, B – profilování dezénovacími válci, C – rozvláknění ostrými jehlami [28]

technologie splétání PE pásků do síťoviny

Síťoviny patří mezi tkaniny, což jsou plošné textilie ze dvou soustav nití vzájemně provázaných v kolmém směru. Podélná soustava se nazývá osnova a příčná soustava útek. Vazba tkaniny, tedy způsob vzájemného provázání osnovních a útkových soustav, má vliv na užitečné a vzhledové vlastnosti tkaniny. Ovlivňuje zejména pevnost, pružnost, tvarovou stálost,

prodyšnost a povrchovou strukturu tkaniny. Vytváří na tkanině efekty, které se využívají při vzorování.

Výroba tkanin probíhá na tkacích stavech (obr. 11). V první fázi je navinuta osnova na osnovním válu. Z válu se poté vede přes osnovní svůrku do tkací roviny. Pořadí osnovních nití zajišťují pomocí nitového kříže křížové činky. Ve tkací rovině jsou jednotlivé nitě navedeny do oček nitěnek, které jsou součástí listů. K výrobě tkaniny s nejjednodušším provázáním (plátňovým) a s malým počtem osnovních nití je zapotřebí dvou listů, se složitějším provázáním více listů. Pohybem listů ve svislém směru se z osnovních nití vytváří prostor klínovitého tvaru, tzv. prošlup. Do prošlupu se zanáší útek pomocí člunku. Za brdem procházejí nitě paprskem upevněným v bidle. Paprsek udržuje osnovu v požadované šířce a zajišťuje stejnou hustotu osnovních nití. Jakmile člunek opustí prošlup, pohybuje se bidlo směrem k čelu tkaniny a paprsek přirazí útek ke tkanině. Po přirazí útku se bidlo vrací do zadní polohy, prošlupní zařízení změní vzájemnou polohu listů a celý cyklus se opakuje. Tkanina se odvádí kolem prsníku, odtahuje se tažným válcem a navíjí na zbožový vál [31].



Obr. 11: Schéma tkalcovského stavu: 1 – osnovní vál, 2 – osnovní svůrka, 3 – křížové činky, 4 – očkanitěnek, 5 – člunek, 6 – paprsek, 7 – bidlo, 8 – prsník, 9 – tažný válec, 10 – zbožový vál [32]

2.5.1 Vysokopevnostní PE vlákna

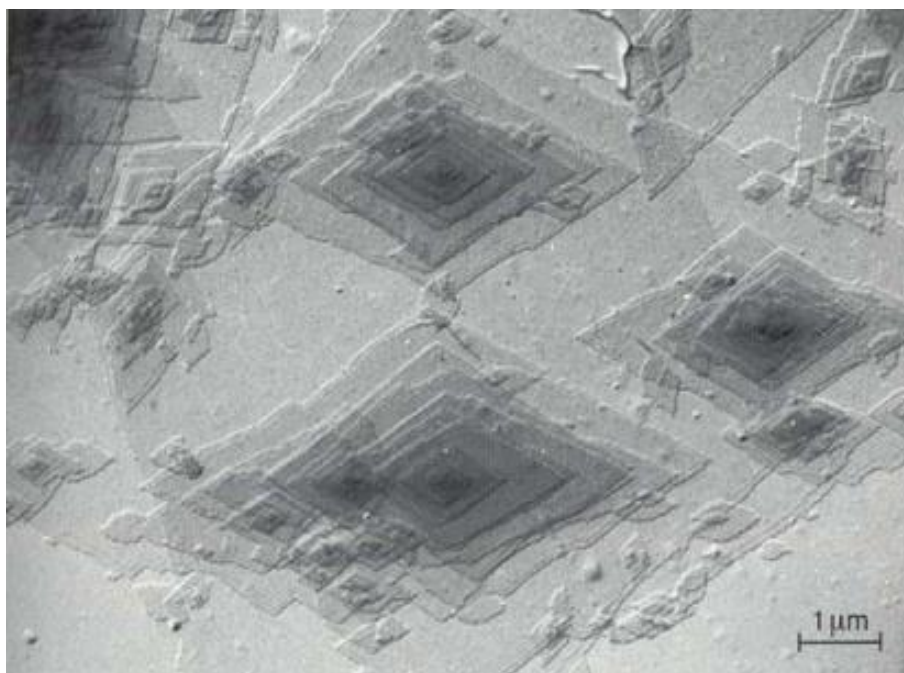
Vysokopevnostní PE vlákna je možné znát pod obchodním označením DYNEEMA[®] (evropské označení – firma DMS v Nizozemí), nebo SPECTRA[®] (americké označení – firma Honeywell v USA) se specifickou pevností v tahu 2,65 GPa a Youngovým modulem 87 GPa. Vznikají zvlákněním gelu PE s extrémně vysokou molekulovou hmotností ($MW > 2\,000\,000\text{ g/mol}$). Takový PE by vzhledem k vysoké viskozitě taveniny nebylo možno zvláknit běžným postupem. Zvláknuje se proto gel PE v dekalinu do vodní lázně. Po zvláknění vzniká ve srážecí lázni síť řetězců s rosolovitým charakterem, která se dá v několika stupních až tisícinásobně dloužit. Díky vysoké molekulové hmotnosti vzniká dokonalá vysoce orientovaná struktura, která dává vláknům vysokou pevnost. Vlákna mají zpravidla tím vyšší pevnost, čím nižší je orientace řetězců v roztoku. Vlákna se používají jako výztuž kompozitu, na lodní plachty, rybářské sítě, horolezecké vybavení a námořní lana. Speciální využití se týká výroby neprůstřelných vest. Využívá se zde dobrá odolnost vůči únavě opakovaným zatěžováním a největší odolnosti proti nárazu ze všech současných termoplastů [28, 32].

2.6 Nadmolekulární struktura PE

Pod termínem nadmolekulární struktura polymeru se rozumí studium morfologie, tedy prostorového uspořádání MM. Popisuje strukturální prvky v polymerech řádově větší než molekulární nebo atomární [33].

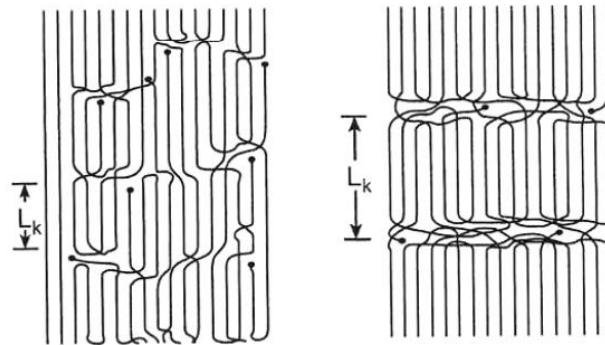
Struktura PE je silně závislá na jeho schopnosti krystalizovat a skládat se do krystalických lamelárních útvarů uspořádaných na dlouhou vzdálenost. Ve struktuře PE jsou ovšem vždy přítomné neuspořádané amorfní části, jejichž základním útvarem je polymerní klubko. Energeticky nejvýhodnější struktura polymerního klubka se nejčastěji uplatňuje v zapleteninách a koncích řetězců, které jsou uspořádané pouze na krátkou vzdálenost [33].

Řetězce semikrystalického PE se uspořádávají do útvaru lamely, vlákna nebo do skládaných útvarů, mezi které patří sférolit a shish-kebab. Lamela PE vzniká, při paralelním uspořádání dlouhých řetězců, které se vždy po určité délce ohýbají (skládají). Jedná se o trojrozměrný destičkovitý útvar s tloušťkou 10–15 nm a šířkou kolem 1 nm. Lamely PE o vysokém stupni krystalinity lze připravit pomalou krystalizací z roztoku (obr. 12) [33].



Obr. 12: Snímek lamely PE vzniklé krystalizací z roztoku, SEM [34]

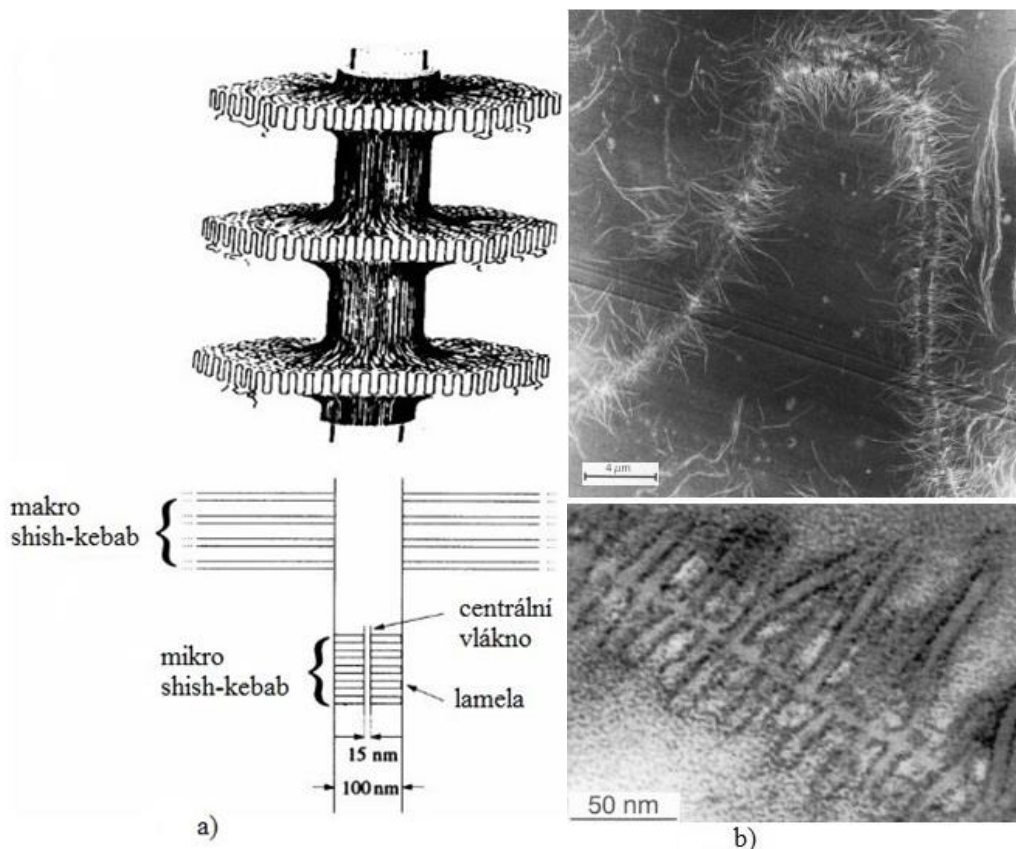
Lineární makromolekuly PE lze v oblasti měknutí, ale i při nižších teplotách, napřímit a paralelně orientovat. Děje se tak při procesu zvláknování (dloužení) z taveniny. Paralelní uspořádání řetězců není dokonalé a je nutné ho tepelně stabilizovat. Deformované molekuly (entropicko-elastická deformace) poté mají tendenci obnovovat své původní smotání, což se projeví smrštěním vlákna. Stabilizované vlákno tak dosahuje větší délky krystalitů (obr. 13) [33].



Obr. 13: Schéma struktury vlákna dloženého za studena a téhož vlákna po tepelné stabilizaci (zleva doprava) [35]

Při běžném chlazení polymerní taveniny, kde se řetězce vyskytují ve formě klubek, nejsou vhodné podmínky pro vznik destičkovitých lamel. Řetězce PE se tak přednostně skládají do lamelárních útvarů, jakými jsou radiální sférolit a shish-kebab. Při velmi prudkém a rychlém ochlazení pod T_g se nemají řetězce čas uspořádat a vzniká podchlazená tavenina v amorfním stavu [33, 35].

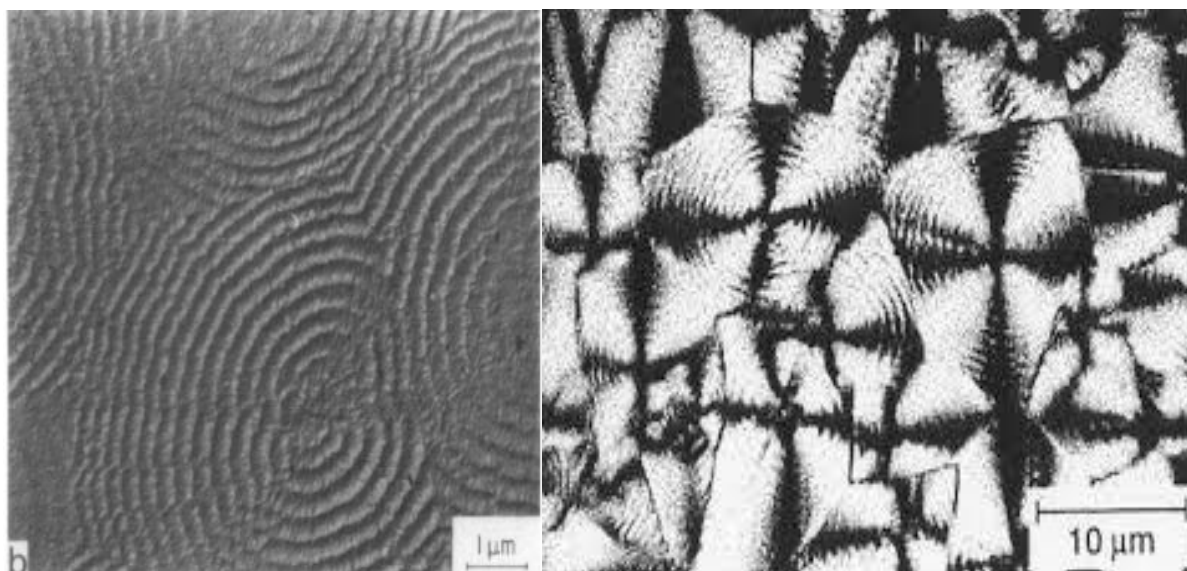
Shish-kebab je specifický svou „samovyztužovací“ schopností. Jedná se o strukturní krystalický útvar, který obsahuje vždy centrální vlákno (jádro) vyztužené epitaxiálně rostlými lamelami. V případě PE vzniká při krystalizaci z taveniny se současným působením smykového pole (obr. 14) [35].



Obr. 14: Schéma struktury shish-kebab (a) a shish-kebab vzniklý z roztoku zachycený pomocí elektronové mikroskopie (b) [36]

Polyetylén skládající se do sférolitické struktury vykazuje centrální symetrii lamelárních komplexů s kulovité symetrickou superstrukturou. Jednotlivé lamely PE rostou ze středu, tedy zárodku sférolitu. Sférolity PE vykazují v polarizovaném světle tzv. Maltézský kříž (obr. 15), který je důsledkem optické anizotropie sférolitů a dokazují tak, že se jedná o dvojlomný materiál. Sférolity jsou útvary prostorové, nechá-li se však polymer krystalizovat v tenké vrstvě, vznikající útvary jsou prakticky dvojrozměrné a vykazují kruhovou symetrii. Obraz dvourozměrného sférolitu v polarizačním světelném mikroskopu je specifický tím, že Maltézský kříž je zřetelný u každého sférolitu [33, 36].

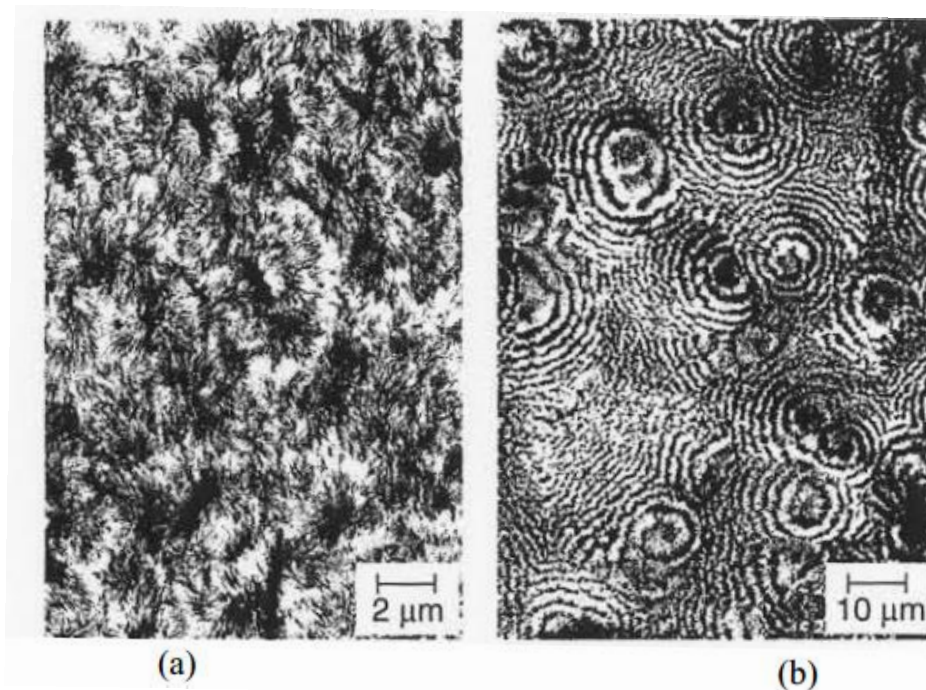
Sférolitickou nadmolekulární strukturu PE je možné rozlišit obecně na dva typy dle způsobu jeho výroby. Pro HDPE je typická nadmolekulární prstencovitá sférolitická struktura, díky vyššímu krystalickému podílu uspořádaných lineárních lamel PE. Tato struktura je charakteristická soustředěnými prstenci (obr. 15). Prstencové sférolity nejsou typickým projevem nadmolekulární struktury pouze HDPE, ale vykazují ji také další typy semikrystalických polymerů jako polyamidy, polyetylén glykol, polykaprolakton nebo polyether ether keton [33, 35, 37].



Obr. 15: Snímek prstencové sférolitické struktury PE zachycený pomocí TEM (vlevo) a POM (vpravo) [33, 38]

Vysokotlaký rozvětvený LDPE již zmíněnou sférolitickou prstencovou strukturu netvoří pro odlišnou délku a tloušťku lamel a celkově menšímu množství krystalického podílu. Pomocí přímých zobrazovacích mikroskopických metod je tedy možné velmi efektivně rozlišit lineární HDPE od rozvětveného LDPE (obr. 16) [33, 38].

Pozorováním pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) bylo prokázáno pravidelné stáčení lamel podél směru růstu. Tato pravidelnost se zvětšuje s rostoucí teplotou krystalizace. Již malé podchlazení, při procesu krystalizace, může mít za následek úplné vymizení této pravidelnosti [35].

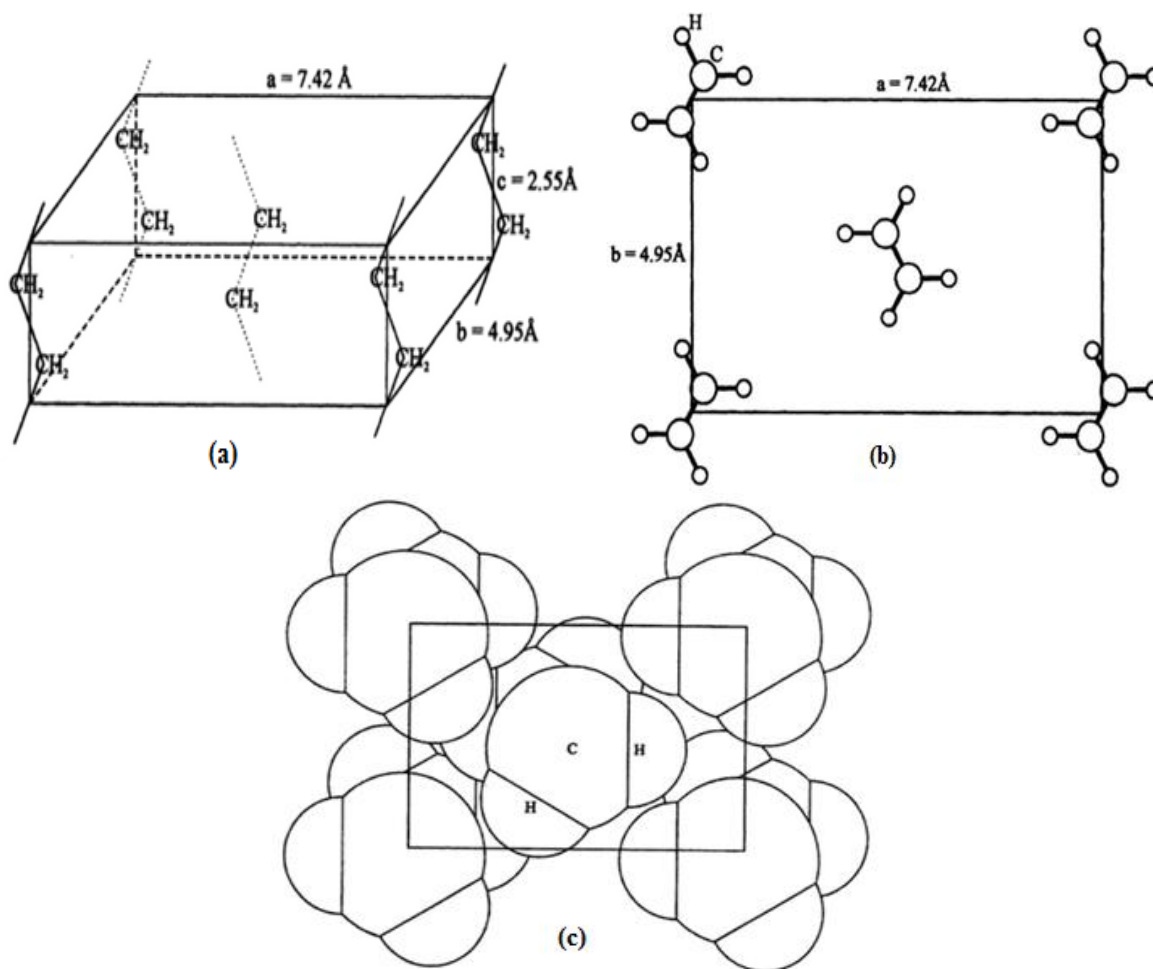


Obr. 16: Snímky nadmolekulární struktury rozvětveného LDPE (a) a lineárního HDPE (b), POM [33]

Mezi hlavní metody pomáhající objasňovat morfologii PE patří přímé zobrazovací metody, a to zejména optická polarizační mikroskopie (POM) a konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM). Výsledky mikroskopických metod musí být ovšem v souladu s dalšími relevantními metodami studující morfologii polymeru a to především difrakcí rentgenového záření (XRD) a diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC) [33].

2.6.1 Morfologie orientovaných PE filmů a její změna při testování v tahu

Pevnost a deformace orientovaného PE závisí na směru namáhání. Toto je dáno uspořádáním krystalických oblastí a množstvím amorfni fáze jakožto důsledek podmínek výroby orientovaných filmů a samozřejmě typu PE (molekulární struktura), molekulové hmotnosti a její distribuce. Z krystalografického hlediska byly u PE detekované tři typy elementárních buněk: ortorombická (kosočtverečná), monoklinická a hexagonální. Ortorombická struktura je stálá a běžně se vyskytující. Schématické znázornění elementární buňky HDPE s rozměry je uvedena na obr. 17. Rozměry elementární buňky se pro různé typy PE liší. Monoklinická struktura vzniká během dloužení v metastabilní fázi, při teplotě 60–70 °C se přeměňuje na ortorombickou. Hexagonální struktura byla detekovaná po krystalizaci za extrémně vysokých tlaků v laboratorních podmínkách [6].

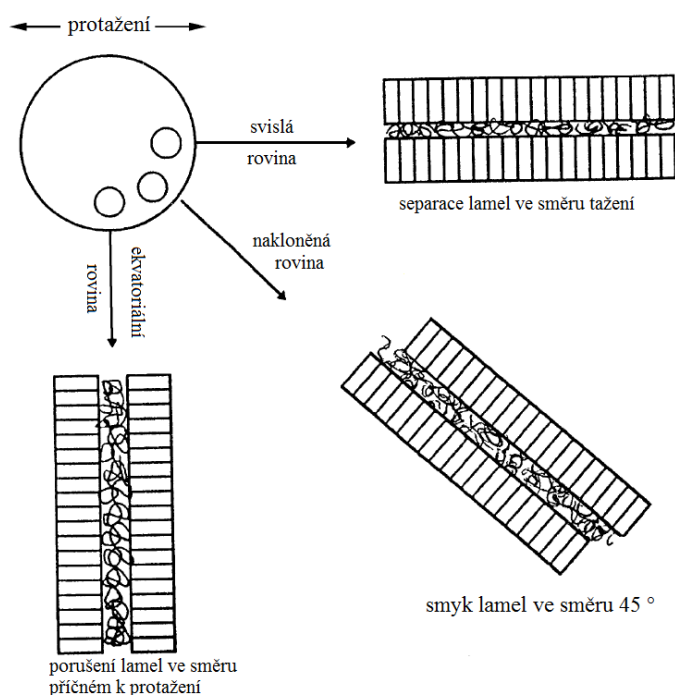


Obr. 17: Schéma ortorombické elementární buňky HDPE (a) ortogonální pohled, (b) pohled v c-ose, (c) prostorové uspořádání elementárních buněk v c-ose [6]

Při chlazení taveniny za běžných rychlostí se řetězce PE uspořádávají přednostně do sférolitické struktury, při orientaci však vznikají lamely stohované na sebe a orientované v různém směru dle působících sil. Jednosměrně orientovaný HDPE vykazuje dobře definovanou morfologii stohovaných lamel, při vyfukování dochází ke krystalizačním a orientačním procesům v různé míře. Při silovém namáhání jsou, s ohledem na nadmolekulární strukturu semikrystalických polymerů, tedy krystalických lamel držících pohromadě díky spojovacím molekulám a oddělené amorfní fázi, rozlišovány tyto deformační modely: (i) oddělení lamel, smyk a rotace lamel, (ii) na úrovni krystalografické pak nejčastěji pokluz řetězců, mechanické zdvojování, martenzitická fázová transformace, dlužení za studena a rekrystalizace [39]. Schématické znázornění tří typů porušení lamel ve struktuře sférolitů je uvedena na obr. 18.

Pokud jsou lamely filmu orientované v jednom směru, např. kolmo na MD, lze deformační chování u takové struktury připodobnit kompozitu, kde tvrdou/tuhou fází tvoří krystaly a měkkou amorfní část. Při namáhání v tahu je převažujícím počátečním deformačním mechanismem během plastické deformace (i) separace lamel při testování ve směru tažení/extruze (MD), kterou omezují spojovací molekuly, a tahový modul je určen amorfní fází, následovaná deformací/porušením krystalických lamel díky pokluzu řetězců (mez kluzu),

(ii) smyk lamel ve směru 45° následovaný pokluzem řetězců až porušením lamel a (iii) porušení lamel ve směru příčném na MD (TD; 90°) po vytažení/vytržení řetězců (dloužení za studena) a příčnému pokluzu [39]. Modul je zde daný krystalickou fází (deformace amorfní fáze je omezená). Jemná mikrofibrilární morfologie orientovaná ve směru namáhání je pak výsledkem deformace ve směru 45° a 90° . Počáteční přítomnost v řadě orientované a fibrilárně nukleované struktury vede při namáhání ve směru MD ke ztužení materiálu, značně však omezuje schopnost vytahování řetězců (dloužení) za studena při namáhání ve směru TD.

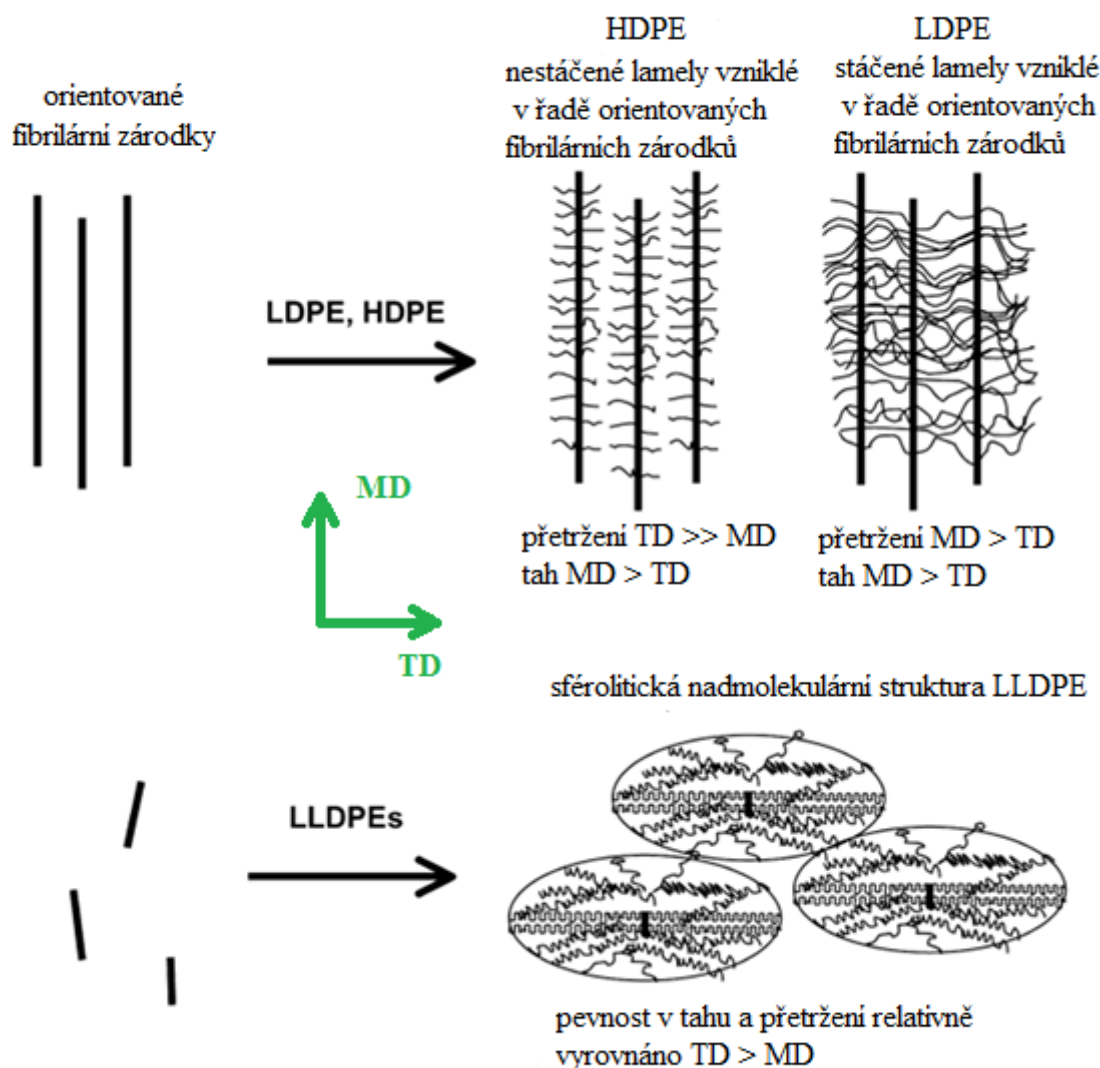


Obr. 18: Schéma tří typů porušení lamel ve struktuře sférolitu v závislosti na směru namáhání [39]

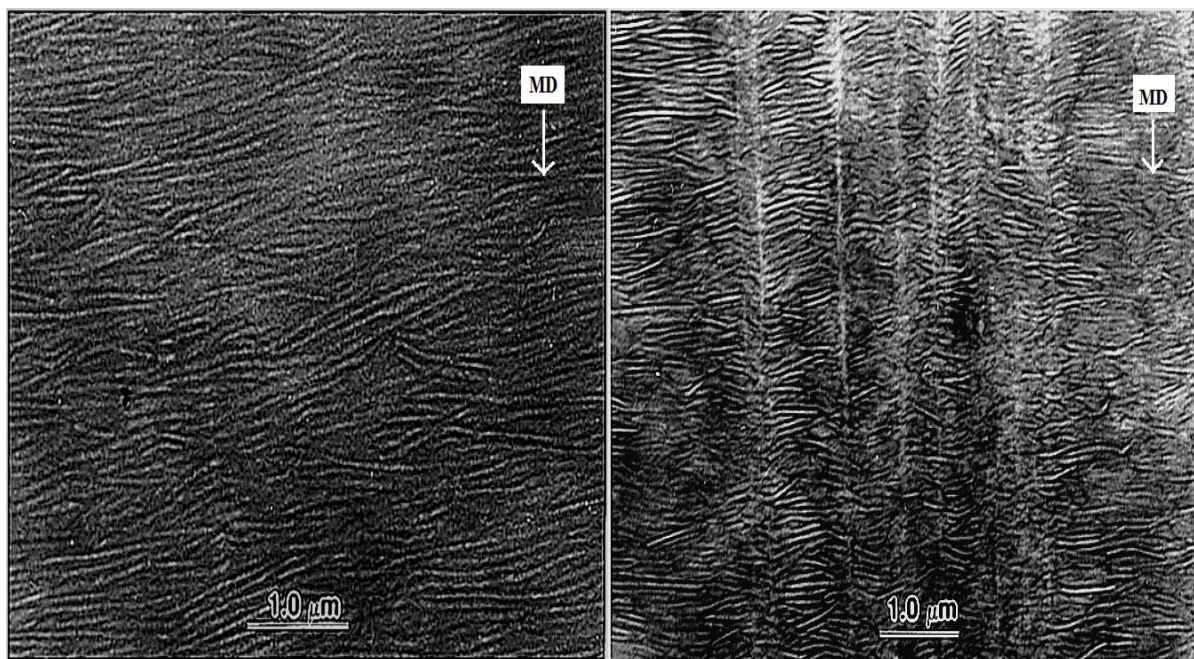
Deformovatelnost amorfní fáze, přesněji řečeno spojovacích molekul, udává kríkové chování jednosměrně orientovaného HDPE (extruze) s lamelami stohovanými ve směru MD za různých teplot ($30\text{--}60^\circ\text{C}$) i vkládaného napětí ($10\text{--}80\text{ g}$) [40]. Lamely rostly na fibrilárních zárodcích, přičemž u HDPE vznikly lamely nekroucené, tedy ve struktuře tyčinek (obr. 19 a 20). Nejmenší schopnost krípu vykazují HDPE filmy ve směru TD (další testovaný byl směr MD a 45°) díky omezené deformovatelnosti spojovacích molekul. Ve směru 45° , kdy je kríp nejsnazší, se má za to, že deformované jsou i napnuté spojovací molekuly a to díky interlaminárnímu smykovému pohybu. Napnutost spojovacích molekul ovlivňuje entalpii a entropii, jejich hustota je ovlivněna molekulovou hmotností a její distribucí, množstvím krátkých větví a jejich distribucí a podmínkami krystalizace. U filmu HDPE se širší molekulovou hmotností se ale předpokládá existence/nebo vyšší hustota spojovacích molekul a tím menší aktivační objem. Delší relaxační čas při extruzi pak může vést k orientaci řetězců, která vede ke krystalizaci za vzniku stočených lamel a tím k jejich bočnímu propletení (obr. 19 a 20). U lamel, které vznikly v řadě orientovaných fibrilárních zárodků, je

omezena separace lamel pod působícím napětím. Efekt zábrany, tedy snadného oddělení krystalických lamel je klíčový při zlepšení odolnosti krípu u izotropních materiálů (zde ve formě lisovaných HDPE filmů).

Stejný vliv molekulové hmotnosti byl pozorován u téměř jednosměrně orientovaných HDPE vyfukovaných fólií. Ve srovnání s distribucí molekulových hmotností byl pak vznik fibrilárně nukleované struktury ovlivněn značně teplotou taveniny a výškou mezi chladícím prstencem a vyfukovací hubicí [41].



Obr. 19: Schéma vzniku lamel na fibrilárních zárodcích u vyfukovaných filmů HDPE, LDPE a LLDPE spolu s vyjádřením odolnosti vůči dalšímu trhání a pevnosti v tahu v závislosti na směru namáhání těchto filmů [40]



Obr. 20: Snímky TEM zobrazující strukturu lamel vzniklou na fibrilárních zárodcích u jednosměrně orientovaného filmu HDPE s vyznačením směru MD; vlevo lamely se stáčenou strukturou, vpravo lamely bez stočení (válcovitá struktura stohovaných lamel) [39]

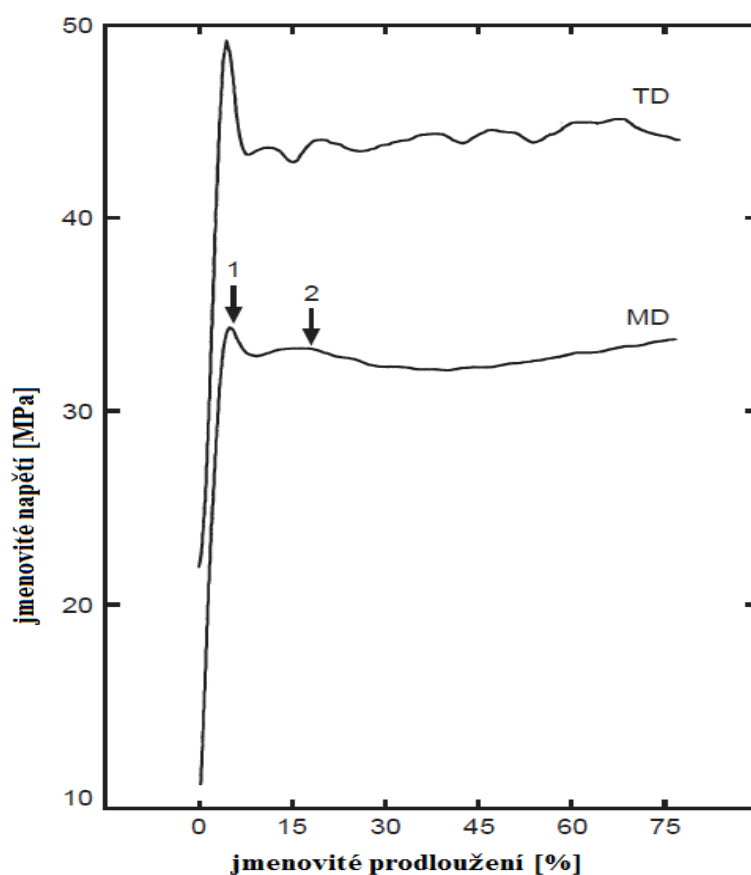
U vyfukovaných fólií bylo zjištěno, že a-osa elementární buňky PE leží ve směru extruze (MD) [42, 43]. Další práce uvedly preferenční orientaci b-osy kolmo na směr extruze s pozdějším upřesněním procesu krystalizace v tavenině pod napětím [42]. Při nízkém napětí rostou lamely radiálně za současného stáčení (b-osa je rovnoběžná s osou růstu a a-osa podélně s MD; struktura se nazývá a-textura), při vysokém napětí nedochází ke kroucení a ve směru MD je přednostně orientovaná c-osa (c-textura). Tato struktura vzniká pouze u HDPE. Střední napětí vedou k nekompletnímu stáčení lamel. Filmy HDPE vyfukované při třech různých délkách rukávů vykázaly přítomnost obou textur v různém zastoupení, což se odrazilo v mechanických vlastnostech (pevnost a odpor vůči průrazu) [42]. Všechny filmy vykázaly preferenční orientaci c-osy ve směru MD, ovšem film vyrobený při nejkratší délce rukávu vykázal minimum lamel stohovaných ve směru TD. U tohoto procesu nezbyvá čas na relaxaci MD-orientovaných řetězců a nukleaci po natažení ve směru TD.

Orientace a-osy ve směru MD ale u vyfukovaných filmů nevede nutně k v řadě orientované fibrilárně nukleované struktury se stáčenými lamelami (obr. 19) jak je tomu u LDPE, protože na stejném typu zárodku může vzniknout i sférolitická struktura (LLDPE) a dokonce nestáčené lamely, jak je tomu u HDPE [44]. Výsledná struktura závisí na orientaci b-osy a lokaci c-osy, což je spojeno také s napětím v MD při orientaci taveniny (u LDPE vznikla u filmů vyfukovaných při středním poměru tažení fibrilárně-nukleovaná struktura zatímco za vysokého poměru fibrilárně-nukleovaná struktura se stáčenými lamelami; ta vzniká pouze při preferenční orientaci a-osy a c-osy ve směru MD). Důsledkem odlišné morfologie lamel je výrazně jiná pevnost v tahu a odolnost proti trhání filmů jak mezi různými typy PE, tak ve směru MD a TD, což je uvedeno na obr. 19. Struktura s natočenými lamelami vykazuje pevné spojení sousedních lamel stohované ve tvaru válce (LDPE). Ve struktuře s pouze stohovanými lamelami jsou válce lamel oddělené se slabým rozhraním (HDPE). U LLDPE

je pevnost i odolnost vůči dalšímu trhání směrově vyvážená, protože krystalická struktura je mnohem méně orientovaná. Anizotropie pevnosti v tahu je indikátorem přítomnosti fibrilární struktury.

Změna orientace a-osy na c-osu byla ve směru vyfukování detekovaná infračervenou spektroskopií v polarizovaném světle u vzorků HDPE testovaných v tahu. Tahová křivka vykázala dvě meze kluzu (obr. 21) jakožto důsledek změny orientace řetězců v krystalických oblastech [43]. První mez je připisována reorientaci lamel a druhá plné smykové deformaci (rotační pohyb krystalů). Při namáhání ve směru TD byla detekována jen jedna mez kluzu, protože řetězce byly ve fólii přednostně orientované v c-ose. Dvě meze kluzu jsou typické pro LDPE a LLDPE vyfukované fólie jak ve směru MD tak TD, ale tvorba krčku probíhá i u vysoce orientovaných filmů.

U dvou-směrně orientovaných HDPE filmů (dloužení pásku s následným válcováním a kondicionací při 131,1 °C) testovaných v tahu za lab. teploty, při 4 °C a za pomalé rychlosti namáhání byl v úhlovém rozsahu 0–90° (úhel definuje směr namáhání a c-osu vzorku) pozorovaný při určitých úhlech houževnatý lom (pokluz ve směru c-osy v krystalických oblastech) a při jiných lom křehký (šířil se na rovinách rovnoběžných s c-osou) [45]. U jednosměrně orientovaných pásků nedošlo ke křehkému lomu za žádných podmínek. Rozdíl ve způsobu namáhání mezi vzorky kondicionovanými a bez ní nebyl připsán změnám v krystalické struktuře. Jedním z důvodů může být fakt, že při namáhání nebyla brána v potaz deformace amorfní fáze.



Obr. 21: Tahové křivky HDPE vyfukovaných filmů se dvěma mezemi kluzu v MD [42]

2.7 Stárnutí a životnost polymerů

Stárnutím polymerního materiálu se rozumí samovolné změny v jeho mikrostruktuře vyvolané vnějšími chemickými a fyzikálními vlivy v čase. Nevratná změna mikrostruktury je v přímé spojitosti se změnou užitných vlastností polymeru. Užším vymezením stárnutí polymerů jsou pojmy koroze, degradace, odbourávání, znehodnocování a porušování. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá a je chybně považován za jednotný. Pro správnou interpretaci ovšem není možné tyto pojmy zaměňovat [45].

- stárnutí změnu vlastností polymeru v čase
- koroze změna vlastností polymeru za napětového stavu
- degradace změna vlastností polymeru způsobená chemickým štěpením vazeb
- odbourávání eliminace nízkomolekulárních látek z polymeru
- znehodnocování zhoršování užitných vlastností působením agresivních chemikálií
- porušování změna soudržnosti polymeru v důsledku silového zatěžování

K prvnímu stárnutí polymeru dochází již ve zpracovatelském stroji vlivem tepelného namáhání. Následným ochlazením dochází k fixaci většího či menšího napětového stavu. Během skladování a užívání polymeru poté dochází k jeho pozvolné relaxaci v řádu měsíců. Projevuje se tak polymerační dosmrštění, dokrystalizace a zmenšování objemu amorfní fáze, jako důsledek pozvolného přeuspořádání některých úseků MM, snižování koncentrace defektů a zdokonalování stávajících krystalitů. U semikrystalického polymeru stoupá stupeň krystalinity a jeho teplota tání [46, 47].

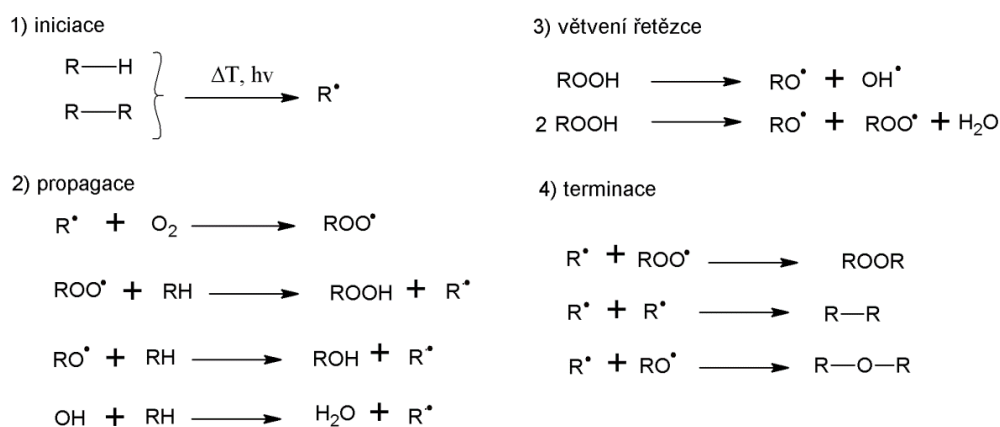
Další etapa stárnutí polymeru se projevuje v pevném stavu a je spojena s jeho užíváním, kdy je v průběhu času vystaven řadě vnějších a vnitřních vlivů. Patří sem vliv teploty, světelného záření, ionizujícího záření, prašného spadu, kyslíku, ozonu, vody, chemických látek, biologických činitelů a mechanického namáhání. Převážnou podstatou všech stárnoucích procesů jsou rozkladné chemické reakce. Vlivy vnějšího prostředí působí na materiál vždy z povrchu a tudíž velmi často z jedné strany. Při působení prostředí tak vznikají teplotní a koncentrační gradienty. U semikrystalických polymerů s dvoufázovou strukturou, kterým je i PE, zasahují degradační vlivy zpočátku jen amorfní fázi, zatímco makromolekuly v krystalických oblastech jsou před degradací chráněny [46].

Současné požadavky na životnost PE se liší dle aplikací v různých odvětvích. Pro obalový materiál je požadavek minimální životnosti 1 rok, v automobilovém průmyslu 10–15 let, ve stavebnictví 50 let a inženýrských sítí (trubky a rozvody) kolem 200 let [46].

2.7.1 Oxidativní degradace

Prakticky všechny polymerní materiály podléhají na vzduchu oxidačním reakcím, které patří k nejškodlivějším vlivům. Pokud reakce probíhají samovolně, jedná se o autooxidaci, působením oxidačního činidla (O_2 a peroxidy). Její podstatou je vznik makroradikálu ($R\cdot$) v iniciační fázi, který řetězově reaguje s O_2 a posléze i s nezasazenými MM (obr. 22). Jediný iniciační krok zprostředkuje nespočetné opakování znehodnocovacího procesu zrychlujícího se exponenciálně s časem. Při autooxidaci dochází ke štěpení MM, síťování, vzniku nových

funkčních skupin a depolymeraci, při níž se polymer rozkládá na základní monomerní jednotky. Všechny uvedené procesy jsou v přímé spojitosti se změnou mikrostruktury a vlastností polymeru [4, 47, 48].



Obr. 22: Schéma autooxidace polyolefinů [47]

Oxidace způsobuje velmi výrazné snížení životnosti polymeru. Životnost nestabilizovaného PE v externím prostředí dosahuje kolem 1 roku. Z tohoto důvodu se polymery stabilizují přidávkem antioxidantů. Stabilizací lze potlačit, nebo alespoň oddálit nežádoucí projevy oxidativní degradace polymerů při jejich zpracování a následném atmosférickém stárnutí. Životnost PE také ovlivňuje způsob výroby, který má vliv na výslednou strukturu. Obecně, HDPE vykazuje daleko lepší odolnost a menší riziko rychlé degradace než LDPE, díky jeho vyšší krystalinitě [45, 49].

Mezi vnější projevy postupné oxidace polymerních výrobků patří změny vzhledu jako žloutnutí až hnědnutí polymeru, vznik povrchových trhlin, ztráta lesku a průhlednosti, křídovatění a změnou mechanických vlastností jako pevnost, houževnatost, tažnost, atd. Rychlost oxidace je za normálních podmínek nízká. Zvyšuje se vlivem UV záření (fotooxidace), vyšších teplot (termooxidace) a mechanickým namáháním. Atmosférické stárnutí zahrnuje degradaci polymeru kombinovaným působením slunečního záření, O₂, teploty a vzdušné vlhkosti [46].

Termooxidace

Termooxidace je složitý autooxidační a autoakcelerující řetězový proces, který probíhá i bez přítomnosti světla nebo obecně záření. Nutná je ovšem přítomnost kyslíku a zvýšené teploty, která působí jako katalyzátor oxidačních reakcí (obr. 22). V iniciační fázi vznikají tepelným homolytickým štěpením C-H vazby volné radikály, které posléze reagují s kyslíkem. Vzniklý peroxidický radikál v propagační fázi odtrhává další vodík z polymerního řetězce. Rostoucí teplota způsobuje nejdříve změny tvarové stálosti a fázové struktury. Až posléze dochází k nevratným chemickým reakcím v MM. Mezi procesy termooxidace patří destrukce, depolymerizace, cyklizace a síťování. Polyolefiny se za normální teploty oxidují jen velmi pomalu, ale zvýšená teplota a záření reakci urychlují [4, 45, 46].

Extrémním případem termooxidace je hoření, které způsobuje rozklad polymeru na těkavé produkty (CO, CO₂, CH₃COOH, atd.). Hořlavost závisí na struktuře polymeru, molekulové

hmotnosti a fyzikálních činitelích (spalné teplo, tepelná vodivost polymeru). Hořlavost polymerů je charakterizována tzv. kyslíkovým číslem (KČ) dle rov. 1. Jedná se o limitní koncentraci kyslíku v obj. % ve směsi s dusíkem, při které ještě dochází k zapálení vzorku za standardních podmínek. Silně hořlavé plasty mají KČ < 21, pomalu hořící plasty KČ 21–28 a samozhášivé plasty KČ > 28. Polyetylén (KČ = 17) společně s dalšími polyolefiny patří k nejhořlavějším polymerním materiálům [46].

$$K\check{C} = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100, \quad (1)$$

Fotooxidace

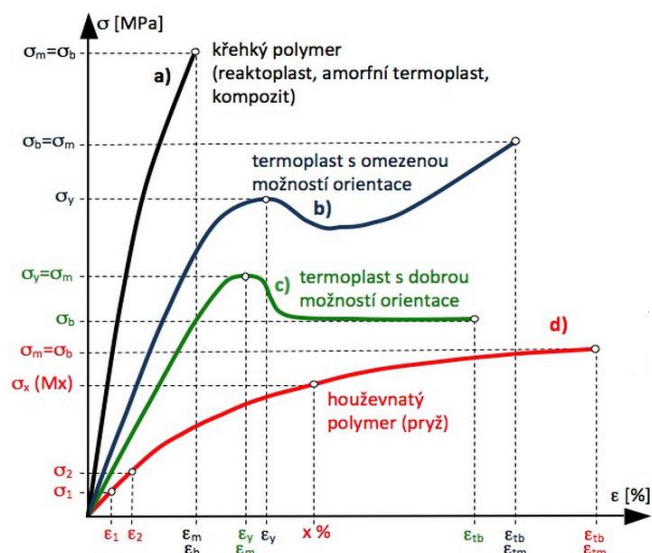
Fotooxidace patří k autooxidačním procesům, jejichž průběh je stejný jako v případě termooxidace. Hlavní rozdíl je v iniciačním kroku, kdy primární radikály vznikají absorpcí záření za přítomnosti kyslíku, který proces urychluje. Světelná stabilita polymeru závisí na vlnové délce dopadajícího záření, která se liší od druhu polymeru. Polyolefiny neabsorbují záření ve viditelné (VIS), ale v UV a infračervené (IR) části spektra. Složka IR způsobuje zvýšení teploty, čímž podporuje tepelnou degradaci materiálu. Složka UV způsobuje fotolýzu, která za přítomnosti kyslíku pozvolna pokračuje ve fotooxidaci. Při fotolýze absorbovaná část UV záření poruší vazbu mezi dvěma atomy v řetězci a MM se rozpadá na menší celky. V případě PE způsobují absorpci záření karbonylové skupiny, vzniklé tepelným zpracováním polymeru, nebo jako pozůstatek katalyzátorů při výrobě. Zdrojem UV záření může být dopadající sluneční záření, ale také interiérové zářivkové zdroje. Řada polymerů, které jsou uloženy v temnu, za běžných podmínek své vlastnosti nemění po dlouhou dobu. Pokud jsou však vystaveny účinkům UV záření, dochází k poměrně rychlým změnám jejich vlastností. Např. PE uložený v temnu ani po deseti letech své vlastnosti nezmění, ale působením UV záření velmi rychle mění své vlastnosti během několika měsíců [45, 48, 49].

Mezi světelné stabilizátory, omezující přístup UV záření, patří různé pigmenty a absorbéry UV záření (TiO₂, ZnO₂, CaCO₃, BaSO₄, oxidy Fe, Cr, Pb a saze) [46].

2.8 Metody charakterizace polymerů

2.8.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška se provádí na trhačím stroji, který je zařízením umožňujícím provádět deformaci vzorku různými deformačními mechanismy. Při tahové zkoušce je vzorek uchycen do čelistí zkušebního zařízení a je na něj kontinuálně vyvíjeno napětí v tahu. Snímačem síly je kontinuálně zaznamenáván průběh působící síly na předem definovaný průřez vzorku. Výsledkem tahové zkoušky je tahová křivka, znázorňující závislost tahového napětí na relativním prodloužení, tedy deformaci. Pro řadu materiálů lze tuto závislost schematicky vystihnout křivkami znázorněnými na obr. 23 [50].



Obrázek 23: Záznamy tahových křivek různých typů polymerů [4]

Z tahové křivky se určuje především mez pevnosti (max. tahové napětí), maximální prodloužení, mez kluzu, tažnost, houževnatost a Youngův modul pružnosti v tahu. Mechanické vlastnosti nejsou absolutní konstantou, ale jsou to veličiny, které do velké míry závisí na přípravě i tvaru zkušebních těles a především na podmínkách zkoušení [4, 50, 51].

Důležité jsou podmínky testování, zejména teplota, čas a rychlost deformace. S narůstající rychlostí stoupá pevnost, křehkost, mez kluzu a mez pevnosti, ovšem klesá tažnost, houževnatost a plasticita. To lze vysvětlit tím, že při velmi rychlé deformaci mají MM méně času reagovat na působící napětí. Doporučené rychlosti pro testování tahových vlastností polymerů jsou dle normy ČSN ISO 527-3 mezi 1–500 mm/min, přičemž standard představuje 50 mm/min. [50, 51].

Vliv teploty vykazuje naprosto opačný trend. S narůstající teplotou je materiál více houževnatý, plastický s větší tažností, klesá u něj ovšem pevnost a mez kluzu. Toto chování je způsobeno zvýšenou pohyblivostí segmentů makromolekul, které konají rotační nebo kývavý pohyb, přičemž dochází k poklesu mezimolekulárních sil [50, 51].

2.8.2 Namáhání orientovaných pásků na jednoduchém mechanickém stroji

Jednoduché stroje jsou zařízení, která přenáší sílu a mechanický pohyb z jednoho tělesa na druhé. Mohou měnit směr i velikost působící síly a tím usnadňovat konání mechanické práce. Poměrně malými silami je možné pomocí jednoduchých strojů dosáhnout velkých účinků. Přitom však účinek malé síly je nutné nahradit působením po větší dráze, takže mechanická práce, kterou vykonáme s použitím jednoduchého stroje, je stejná jako bez něho. Z toho důvodu jednoduché stroje pouze zmenšují fyzickou námahu vyvinutou při konání mechanické práce, nikoli práci samotnou. Z fyzikálního hlediska je možné tyto stroje dělit do dvou skupin. První skupinou jsou stroje založené na rovnováze momentů sil, mezi které patří páka, kladka a kolo na hřídeli. Druhou skupinou jsou stroje založené na rovnováze sil, kde patří nakloněná rovina, klín a šroub [52].

K měření pevnosti pásků a jejich životnosti za konstantního zatížení, bylo v experimentální části využito jednoduchého mechanického zařízení tzv. kola na hřídeli (obr. 24), jehož základem jsou dvě pevně spojené části. Principiálně jde o spojitě pracující dvojzvratnou páku, jejíž ramena tvoří poloměr menšího kola (hřídele), a_1 , a poloměr většího kola, a_2 . Oproti dvojzvratné páce tedy umožňuje kolo na hřídeli působit po kruhové dráze 360° . Obě kola se otáčejí kolem jedné středové osy. Hlavním principem je snížení síly potřebné ke zdvižení břemene, či otočení hřídele. Síla potřebná k otočení hřídele je nezbytně větší než k otočení kola, jelikož má menší rameno síly, a v konečném důsledku se momenty sil kola i hřídele musí rovnat. Základní postulát proto vychází z momentové věty, na jejímž základě lze psát (rov. 2):

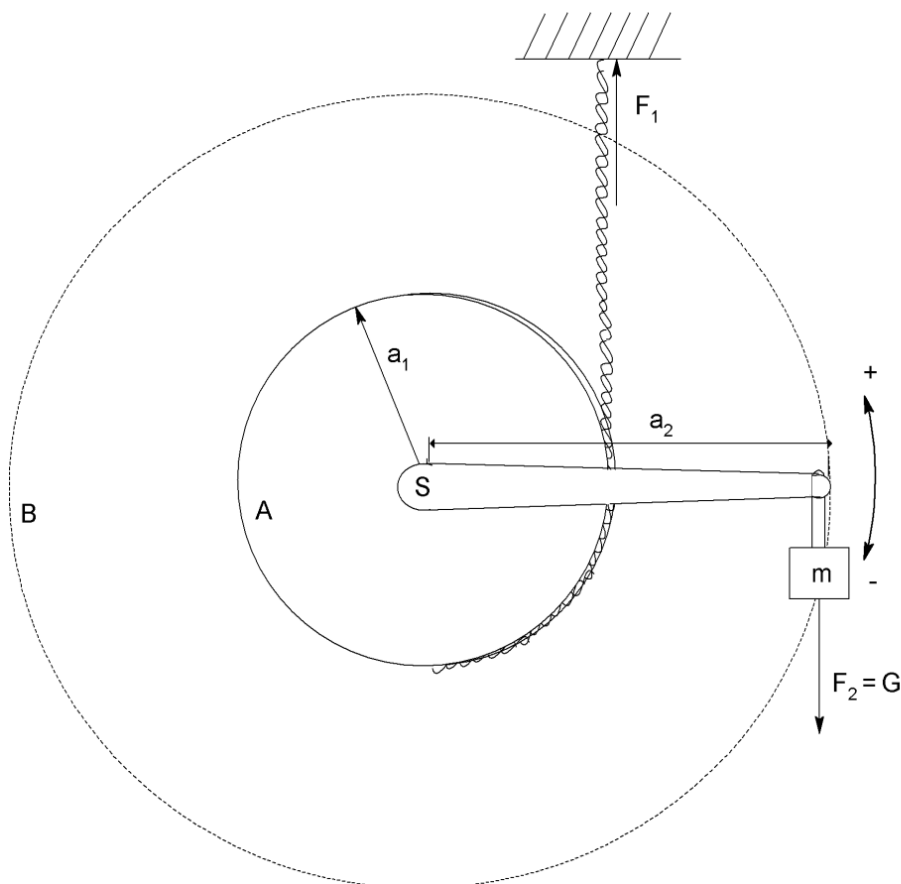
$$M_1 = M_2, \quad (2)$$

kde M_1 je moment síly hřídele [Nm], M_2 moment síly kola [Nm] [52, 53].

Po dosazení za jednotlivé momenty sil dostáváme (rov. 3):

$$F_1 \cdot a_1 = F_2 \cdot a_2, \text{ a tedy } F_1 = F_2 \cdot \frac{a_2}{a_1}, \quad (3)$$

kde F_1 je skutečná síla hřídele nutná ke zdvižení břemene [N], F_2 síla vyvinutá člověkem na kolo [N], a_1 poloměr hřídele [m], a_2 poloměr kola [m] [53].



Obr. 24: Schéma rozvržení sil na jednoduchém mechanickém zařízení: F_1 – síla upnutého vlákna (hřídele), a_1 – poloměr hřídele, F_2 – síla působícího závaží (kola), a_2 – poloměr kola, A – hřídel, B – kolo, S – středová osa, m – hmotnost závaží

Z toho plyne, že čím je větší poměr v délce ramene síly kola a hřídele, tím je zapotřebí menší síly k otočení kola a hřídel proto působí na břemeno větší silou. Výhodou je, že se zvětšujícím se poloměrem kola oproti hřídeli je síla vyvinutá člověkem, či strojem, ke zdvižení břemene daleko menší, díky delšímu ramenu síly ve prospěch kola [52, 53].

V případě upnutí a následného natažení pásku přes hřídel, je síla nutná k jeho porušení závislá na úhlu pootočení kola. S tím je spojeno následné prodloužení pásku. Základní vyjádření vychází opět z momentové věty (rov. 2). V tomto případě moment síly hřídele (M_1) nezávisí na úhlu pootočení. Moment síly kola (M_2) je naopak na tomto úhlu závislý (rov. 4).

$$\begin{aligned} M_1 &= F_1 \cdot a_1 \\ M_2 &= F_2 \cdot a_2 \cdot \cos \alpha, \quad \text{kde: } F_2 = G = m \cdot g, \end{aligned} \quad (4)$$

G je gravitační síla působící na zavěšené závaží [N], m hmotnost závaží [kg], g gravitační zrychlení [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$] [53].

Při uvažování rovnosti momentů sil je výsledná síla, potřebná k přetržení pásku, rovna (rov. 5) [53]:

$$F_1 = \frac{m \cdot g \cdot a_2 \cdot \cos \alpha}{a_1}, \quad (5)$$

Z toho plyne, že v horizontální poloze ramene síly kola je jeho moment síly maximální, přičemž ve svislé poloze je minimální. Se zmenšujícím se úhlem proto dochází ke snižování skutečné účinné délky ramene síly (obr. 25). Jelikož se momenty síly kola i hřídele musejí rovnat, tak k přetržení pásku je zapotřebí o to větší síly. Z toho důvodu je se snižujícím se úhlem potřeba k přetržení pásku větší hmotnosti závaží. Samotné závaží působí na napnutý pásek pouze velikostí gravitační síly, kterou je přitahováno k zemskému povrchu. Ta je závislá pouze na působící hmotnosti a gravitačním zrychlením [53].

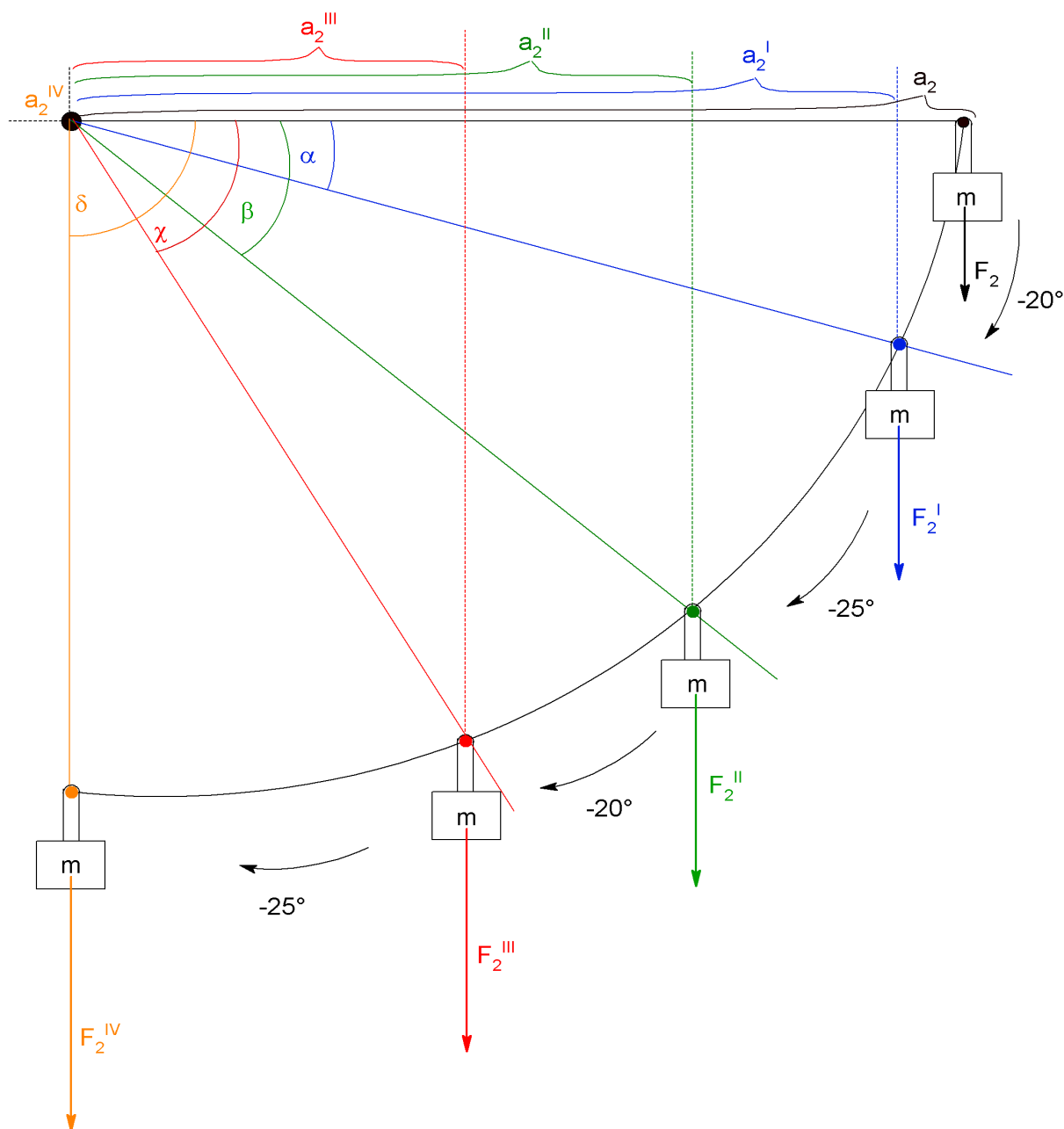
Prodloužení pásku při jedné neměnné teplotě je odlišné od prodloužení pásku, který je lokálně tepelně namáhán (obr. 26). Obecně lze změnu délky pásku vyjádřit rovnicí (rov. 6):

$$\Delta L = a_1 \cdot \alpha, \quad (6)$$

Tato rovnice vyjadřuje změnu délky pásku jako délku kruhového oblouku, který vznikl otočením hřídele a jejím vychýlením od horizontální výchozí polohy. Skutečná délka pásku při jeho přetržení je tedy rovna (rov. 7):

$$L = L_0 + a_1 \cdot \alpha, \quad (7)$$

kde L_0 je upínací délka pásku [m], a_1 poloměr hřídele [m], α úhel pootočení hřídele v radiánech [53, 54].

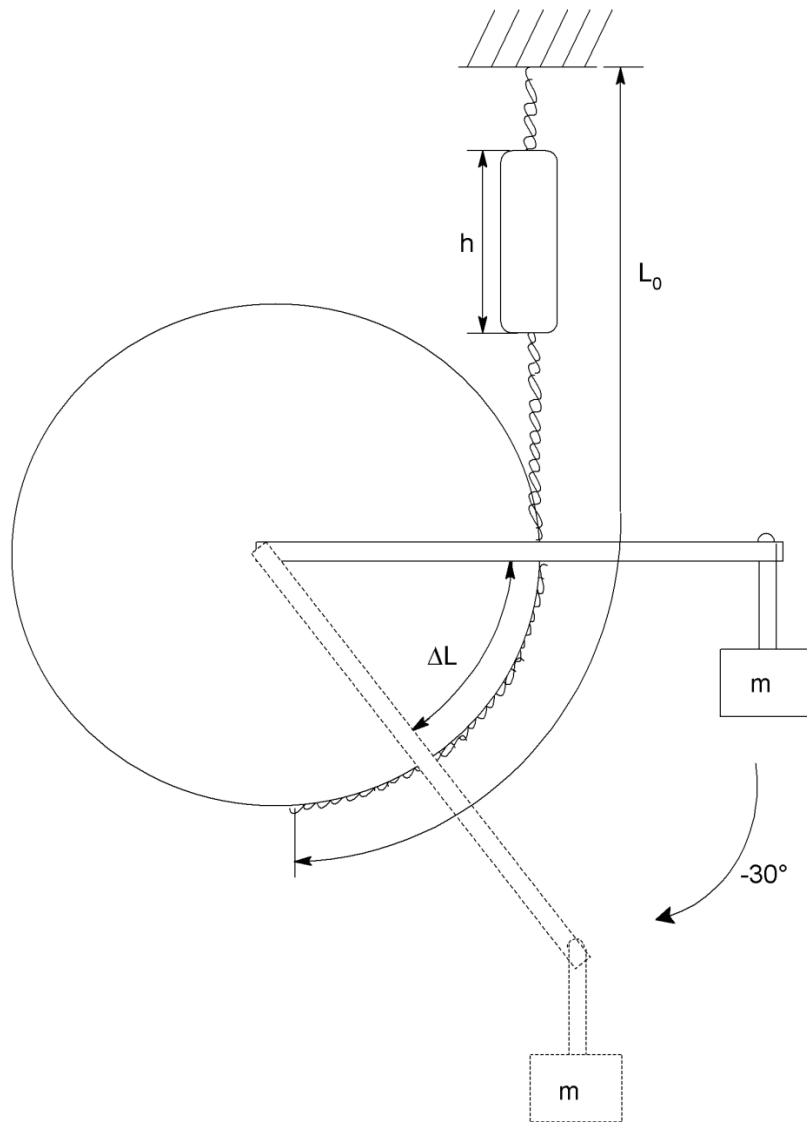


Obr. 25: Schéma rozvržení sil a délký ramen kola v závislosti na úhlu pootočení: a_2 – délka ramene síly v horizontální poloze (nulový úhel), a_2^I – délka ramene síly při pootočení kola o 20° (úhel α), a_2^{II} – délka ramene síly při pootočení kola o 45° (úhel β), a_2^{III} – délka ramene síly při pootočení kola o 65° (úhel γ), a_2^{IV} – délka ramene síly ve svislé poloze 90° (úhel δ)

Po převodu úhlu pootočení hřídele z radiánů na stupně je možné získat kombinovaný vztah pro výpočet změny délky namáhaného pásku (rov. 8):

$$\Delta L = \frac{2\pi \cdot a_1}{360} \cdot \alpha, \quad (8)$$

kde α je úhel pootočení hřídele ve stupních [53, 54].



Obr. 26: Schéma prodloužení pásku na mechanickém zařízení: ΔL – délka kruhového oblouku hřídele (prodloužení pásku) při vychýlení o úhel α , L_0 – upínací délka pásku, h – výška připojeného tepelného zdroje

Prodloužení pásku, za jedné teploty bez lokálního teplotního gradientu, probíhá po jeho celé upínací délce (obr. 26). Z tohoto důvodu je prodloužení možné následovně vyjádřit (rov. 9):

$$\varepsilon = \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} \cdot 100 \% , \text{ nebo } \bar{\varepsilon} = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100 \% , \quad (9)$$

kde ε je jmenovité poměrné prodloužení [%], $\bar{\varepsilon}$ poměrné relativní prodloužení [%], ΔL změna délky pásku [m], L zvětšení upínací délky pásku, ve které dochází k prodloužení [m] [54, 55].

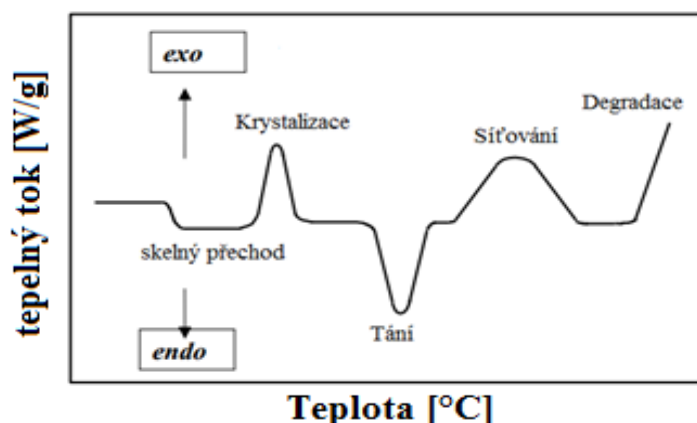
Pokud je ovšem pásek lokálně tepelně namáhán, dochází k jeho prodlužování nejvíce v délce zmíněného teplotního působení (obr. 26). Z toho důvodu, není možné počítat s celou upínací délkou pásku, ale pouze s jeho účinnou délkou, ve které je největší pravděpodobnost prodloužení. Ta je dána výškou zmíněného teplotního zdroje (rov. 10):

$$\varepsilon_h = \frac{h + \Delta L}{h} \cdot 100 \% , \text{ nebo } \overline{\varepsilon_h} = \frac{\Delta L}{h} \cdot 100 \% , \quad (10)$$

kde ε_h je jmenovité poměrné prodloužení v tepelném gradientu [%], $\overline{\varepsilon_h}$ poměrné relativní prodloužení v tepelném gradientu, ΔL změna délky pásku [m], h výška připojeného tepelného zdroje [m] [54, 55].

2.8.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je metoda termické analýzy, při které se měří fyzikální a chemické vlastnosti látek jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu. Metoda DSC dovoluje měřit tepelně zabarvené děje, za konstantního tlaku se jedná o entalpické změny (obr. 27) [33, 56].



Obr. 27: Tvar základních entalpických projevů při řízeném ohřevu a chlazení [56]

Měření je založeno na dorovnávání (kompenzaci) množství tepla (tepelného toku Q) mezi samotným vzorkem a referencí za řízeného ohřevu. Rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Zkušební vzorek i referenční materiál jsou podrobeny stejnému řízenému teplotnímu režimu a rozdíl rychlostí tepelných toků obou materiálů se následně derivuje jako funkce teploty nebo času [33, 56].

Vzorek je umístěn do měrné cely v nosiči vzorku, který je vyráběn z různých materiálů. Nejčastěji používaným materiálem je hliník, který je ovšem možné použít do teplotního režimu 600 °C. Možné je také zalisování vzorku do nosiče pomocí víčka, což způsobuje efektivnější kompenzaci tepelného toku. Měření se provádí v inertní dusíkové atmosféře [56].

Výstupem měření je křivka (obr. 27), která znázorňuje závislost tepelného toku na čase nebo teplotě. Pokud nedochází k žádné přeměně, snímá se základní čára. Každá fázová přeměna je poté zaznamenána odchýlením od základní čáry. Z těchto záznamů je možné

vyhodnotit teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu tání (T_m), teplotu krystalizace (T_c), stupeň krystalizace (w_c) semikrystalických polymerů dle rov. 11, fyzikální či chemickou degradaci, podmínky tvrzení a stupeň vytvrzení termosetů [33, 56].

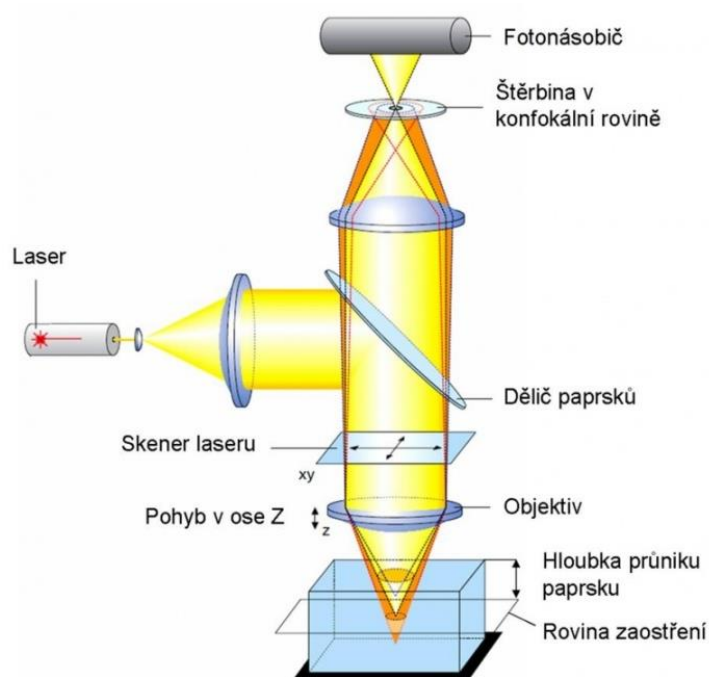
$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100\% , \quad (11)$$

Kde ΔH_m je entalpie tání polymeru a ΔH_m^0 je entalpie tání 100% krystalického polymeru.

Měření se provádí na kalorimetru s tepelným tokem, kde se přímo měří tepelný tok a kalorimetru kompenzační výkon. Zde se měří odděleně teplota vzorku a referenčního materiálu a tepelný tok se posléze počítá. DSC kalorimetr T-zero dovoluje měřit za velmi nízkých teplot. Modulovaná teplotní DSC (TMDSC) dokáže díky měření se sinusovým průběhem, oddělit vratné a nevratné děje, jako je například studená krystalizace či vypařování [33, 57].

2.8.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) se řadí mezi optické kombinované zobrazovací techniky. Hlavní odlišností CLSM oproti klasické světelné mikroskopii (OM) je vyšší rozlišení mikroskopu a to 120 nm. Další odlišností je využívání konfokálního principu (obr. 28) bodového rastrového laseru 408 ± 5 nm. Tento spočívá ve štěrbině s clonou, která se nachází na místě opticky sdruženém s polohou zaostření. Clona odstraňuje veškeré světlo přicházející z míst mimo zaostření. Díky pohybu laseru v ose Z může být struktura vzorku rozdělena na optické řezy. Díky těmto principům je možné pomocí CLSM získat jak 2D, tak 3D snímky, které napomáhají například při rekonstrukci povrchu pevných materiálů [35, 58].



Obr. 28: Schéma konfokálního principu [59]

Materiálové vědy využívají reflexního zobrazovacího módu s využitím jednoho laseru, kde je kontrast tvořen světlem odraženým od vzorku případně světlem rozptýleným. Vzorek se dle jeho povahy může řezat na tenké až ultratenké řezy, vybrušovat, lámat v kapalném dusíku a vystavovat chemikáliím s cílem strukturu odleptat [35, 59].

2.8.5 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie se řadí mezi přímé zobrazovací techniky umožňující pozorování mikrosvětla. Místo světelného paprsku, který využívá klasická optická mikroskopie, se používá proud (svazek) elektronů, které jsou usměrněné pomocí elektromagnetických čoček. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM). Rozdíl mezi těmito metodami je hlavně ve způsobu interakce elektronů se vzorkem. U TEM jsou elektrony urychleny na takovou míru, aby dokázaly vzorkem projít. Proto se používá daleko tenčích vzorků, které je elektronový svazek schopen prosvítit. Takové vzorky je možné připravit pomocí zařízení zvané ultramikrotomy. Rastrovací mikroskop využívá menšího zrychlení elektronů, které se pouze odrážejí od povrchu vzorku. Dostáváme tak informaci o povrchové vrstvě materiálu [60].

U SEM je možná detekce sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE), charakteristického rentgenova záření (RTG) a Augerových elektronů, jejichž emise převládá u lehčích prvků. Sekundární elektrony vznikají vyražením primárními elektrony, přičemž tento děj se odehrává těsně pod povrchem vzorku. U BSE je pohyb usměrněn lokálním elektrickým polem v atomu či molekule, a proto poskytují informaci z hlubších míst pod povrchem vzorku. Charakteristické rentgenovo záření vzniká v důsledku vyzáření energie při přechodu elektronu z vyšší valenční sféry a zaplnění tak vzniklé vakance v orbitalu po vyražení primárním elektronem. Tento druh záření je možné využít pro prvkovou analýzu materiálu [60].

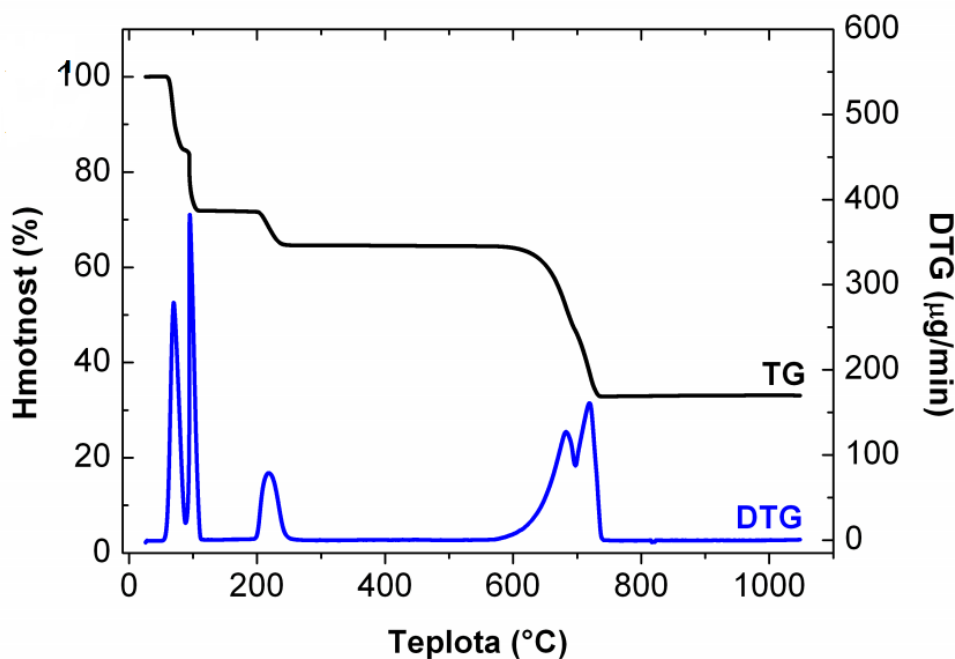
Hlavní výhodou elektronové mikroskopie je větší rozlišení mikroskopu díky malé vlnové délce použitého elektronového záření, která je menší než 10 nm. Vynikají skvělou hloubkou ostrosti a velkým rozsahem zvětšení (až 100 000×). Pro snímání vzorek je ovšem díky přítomnosti elektronů důležitá vodivost. Pro prvky nekovové se používá nanesení tenké povrchové vrstvy kovu. Pro správnou funkci mikroskopu je nutné vytvořit mezní vakuum (nejméně 10^{-3} Pa) turbomolekulární vývěvou. Z důvodu vytvoření vakua je nutné vzorek co nejlépe zbavit přítomné vody [60, 61].

2.8.6 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda založená na sledování úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu v závislosti na teplotě nebo čase. Slouží pro určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých podílů pro pevné látky, gely a kapaliny. Hmotnost vzorku se v průběhu ohřevu může zmenšovat (častější případ), což je způsobeno rozkladnými ději, sublimací, vypařováním, magnetickou a elektrickou transformací, nebo zvyšovat (oxidace, absorpce). Měření se provádí v inertní atmosféře (N₂, Ar, He) a oxidační atmosféře (vzduch, O₂). Vzorek je umístěn do nosiče vzorku vyráběného zejména z hliníku (do 600 °C), korundu a platiny (do 1000 °C). Lze měřit od laboratorní teploty do 1000 až 1600 °C [62, 63].

Výsledkem TGA měření je TG křivka (obr. 29), která znázorňuje závislost hmotnostního úbytku na teplotě. U většiny materiálů dochází k vícestupňové dekompozici materiálu, přičemž na sebe mohou jednotlivé rozkladné kroky navazovat. K odlišení těchto stupňů slouží derivovaná křivka (DTG), kde inflexní bod rozkladného kroku odpovídá největší rozkladné rychlosti [63].

Metoda TGA se v oblasti polymerů využívá zejména pro studium rozkladných procesů, stanovení obsahu plniva, studium stárnutí, stanovení vody a nízkomolekulárních látek. Nejedná se o absolutní metodu a nelze ji použít k identifikaci struktury materiálu a rozkladných produktů. V tomto případě je možná kombinace TGA s metodami infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), plynovou chromatografií (GC) a hmotnostní spektrometrií (MS). Vzniká tak kombinační technika analýzy rozkladných plynů (EGA – Evolved Gas Analysis). Těkavé produkty, vzniklé postupnou dekompozicí vzorku v termogravimetru, jsou převedeny hadicí do analyzačního přístroje, kde je zjištěno jejich složení [64].



Obr. 29: Termogravimetrická křivka s její derivovanou podobou [63]

2.8.7 Zkoušky zrychleného stárnutí

Cílem těchto zkoušek je zkrácení časově náročných zkoušek přirozeného stárnutí a atmosférické koroze. Patří sem testování termooxidační stability v sušárně s nuceným oběhem vzduchu či teplotní komoře, světelné stability v xenonové komoře, koroziodolnosti a chemické stability [65].

Ke studiu atmosférické koroze slouží veterometr, který obsahuje umělé zdroje povětrnostních vlivů. Mezi variabilní parametry testu patří intenzita osvitů, teplota, vlhkost, periody ostříku a časy jednotlivých cyklů. Relativní vlhkost je zajišťována periodickým rozstříkáváním demineralizované vody. Zařízení je konstruováno tak, že se zkušební tělesa otáčejí v určité vzdálenosti od zdroje světla uchycené na stěně bubnu nebo disku. Zdrojem záření mohou být například xenonové a rtuťové výbojky, fluorescenční zářivky nebo uhlíková oblouková lampa, jejíž spektrum je doplňováno ultrafialovým (UV) a infračerveným (IR) zářením [65].

Xenotest používá jako světelného zdroje vysokotlakého hořáku plněného xenonem, jehož světelné spektrum je nejbližší pravému slunečnímu záření. Maximální hodnota intenzity osvitů je $0,68 \text{ W/m}^2$ a přibližně odpovídá intenzitě skutečného denního svitu měřeného v létě v poledne [65, 66].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

Testovaným materiálem byly komerčně dostupné polymerní síťoviny navinuté do role s označením JUTA-role, JUTA-F3 a JUTA-RT (obr. 30). Výrobce síťovin byla firma JUTA a. s. se sídlem ve Dvoře Králové nad Labem. Uplatnění nalézaly jako obalový a stahovací materiál pro svinovací lisy na balení sena, slámy a sušených pícnin do balíků [1]. Síťoviny byly tvořeny z HDPE monoaxiálně dlužených pásků (dále jen pásků) šířky 1 mm a tloušťky 26 μm . Pásek se háčkoval na tkacím stroji do osnovního snopce (dále jen snopce), který byl s dalšími snopci příčně propleten útkovými páskami (obr. 31). Tkaná síťovina byla tvořena padesáti řadami vzájemně propletených snopců. Většina pásků byla mléčně zakalená až průhledná. Pouze krajní snopce měly zelenou barvu. Prostředních 14 řad snopců bylo spojeno propletením dvojnásobného množství útkových pásků zelené barvy.

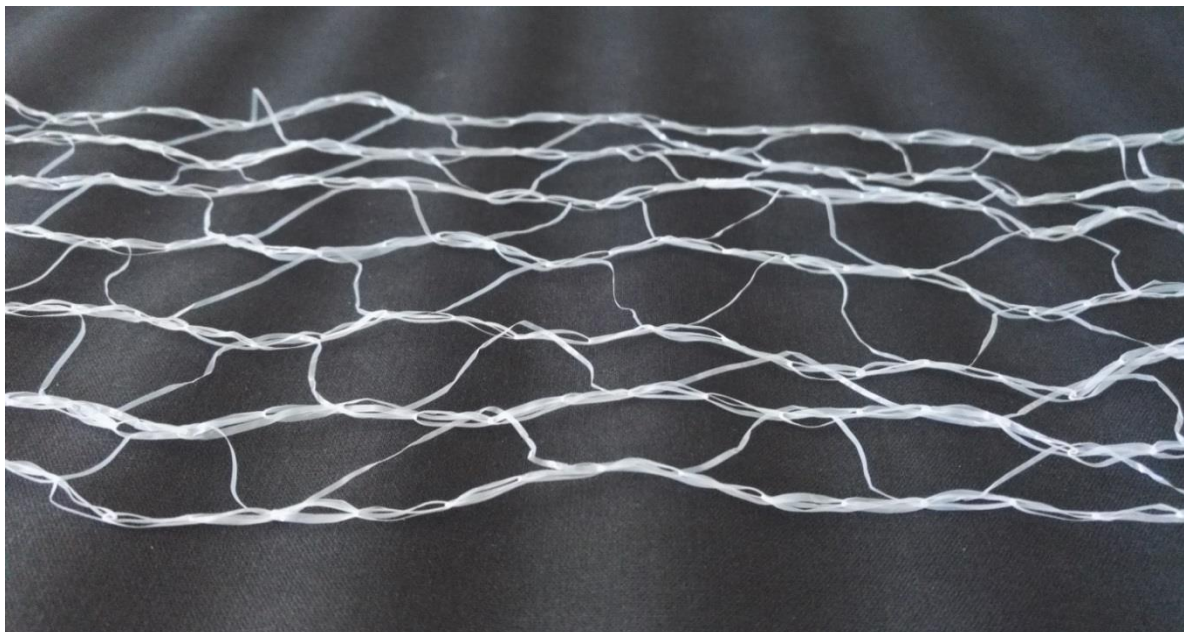


Obr. 30: Snímek testovaných síťovin A) JUTA-role, B) JUTA-F3, C) JUTA-RT

Tři typy síťovin se vzájemně lišily způsobem zpracování a výroby HDPE, což mělo vliv na pevnost a životnost materiálu. Přesnější materiálové, stabilizační a 43ateriály složení bylo neznámé. Síťovina JUTA-role byla stanovena jako referenční materiál, u něhož vyvstal problém s nedostačující pevností pásků za současného působení napětí pomalu rozpínající se slámy a zvýšené teploty. Posléze docházelo k porušování pásků a dezintegraci celé síťoviny, která přestala plnit funkci obalového a stahovacího materiálu.

Síťoviny JUTA-F3 a JUTA-RT byly stanoveny výrobcem jako pevnostně odolnější a za stejných aplikačních podmínek (přirozené povětrnostní stárnutí) pevnostně vyhověly. Proto byly při měření pevnosti a životnosti pásků paralelně testovány s JUTA-rolí.

Sítovina JUTA-role byla nadále samostatně charakterizována z hlediska morfologie, mechanických vlastností a tepelné analýzy.



Obr. 31: Snímek snopců proplétaných útkovými pásky

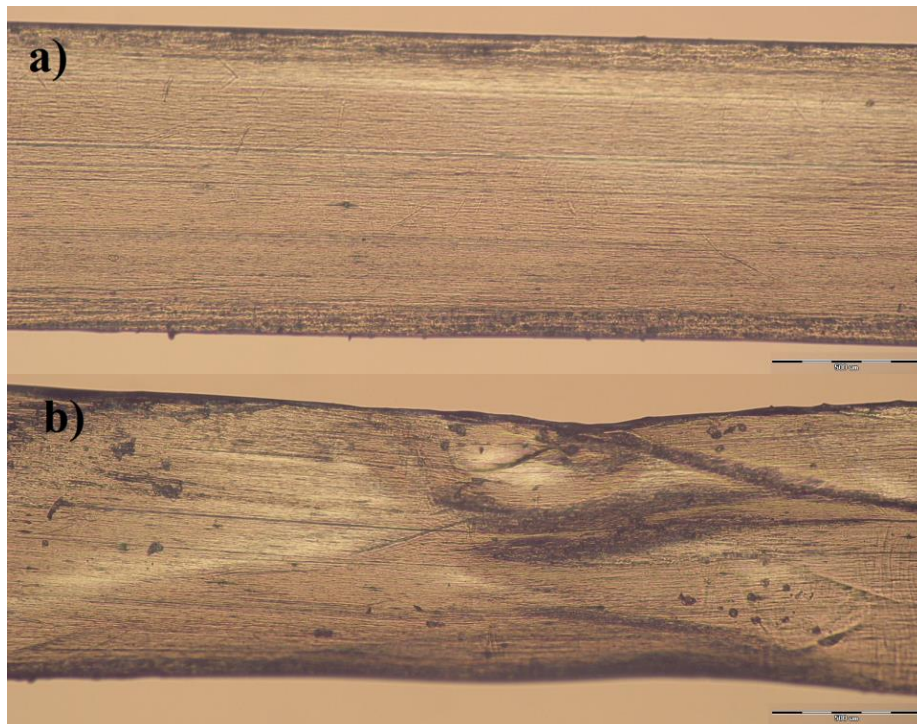
3.2 Mikroskopie povrchu pásků

Nadmolekulární struktura byla pozorována na páscích materiálu JUTA-role. Pozorování proběhlo jednak na páscích přímo z výroby, tak na páscích podrobených tahové zkoušce při rychlosti 1 mm/min za laboratorní teploty. Polyetylénové pásky byly nastříhány na kousky o délce cca 5 cm a byly ponořeny do kyselé leptací směsi vytvořené z H_2SO_4 a H_3PO_4 v poměru 2 : 3 s 0,5 hm. % $KmnO_4$. Doba leptání vzorku byla 2, 3 a 4 hod. Po uplynutí příslušné doby byl vzorek vždy promyt v 10% H_2SO_4 , H_2O_2 a destilované vodě. Vzorky byly usušeny volně na vzduchu. Pozorování probíhalo na konfokálním laserovém rastrovacím mikroskopu řady LEXT OLS 3000 od společnosti Olympus. Světelným zdrojem byl polovodičový laser a osvětlovacím zdrojem halogenová lampa. Pro rastrování byl použit objektiv 100× při celkovém zvětšení 2 400× a pracovní vzdálenosti 3,4 mm. Při měření byl použit reflexní zobrazovací mód.

Z důvodu nedostatečného zvětšení struktury konfokálním mikroskopem bylo pozorování morfologie doplněno o rastrovací elektronovou mikroskopii. K tomuto měření byly použity stejné leptané pásky pozorované pomocí CLSM. Vzorky byly pozorovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS210 s energiově disperzním detektorem OXFORDINSTRUMENTS X-Max 80 mm². Vzorky byly pozorovány při zvětšení 15 000× a 10 000×. Pracovní vzdálenost vzorku od elektronového děla byla nastavena na 12 mm, napětí na 10 kV a proud na 100 pA. Pro zvýšení povrchové vodivosti, byly vzorky pokoveny ultratenkou vodivou vrstvou směsi Pd/Pt formou vakuového napařování. Pro fixaci vzorku na nosiči a snížení elektronové hustoty nad povrchem vzorku bylo využito oboustranné uhlíkové lepící pásky. Snímky byly pořízeny detekcí SE.

3.2.1 Tloušťka a šířka pásku

Šířka pásků byla zjištěna pomocí optického polarizačního mikroskopu Olympus BX50 vybaveném objektivem s pracovní vzdáleností dlouhou 15 mm. Z nedeformovaných 70 míst (obr. 32a) byla v softwaru vyhodnocena průměrná šířka pásku na $1014 \pm 8 \mu\text{m}$.

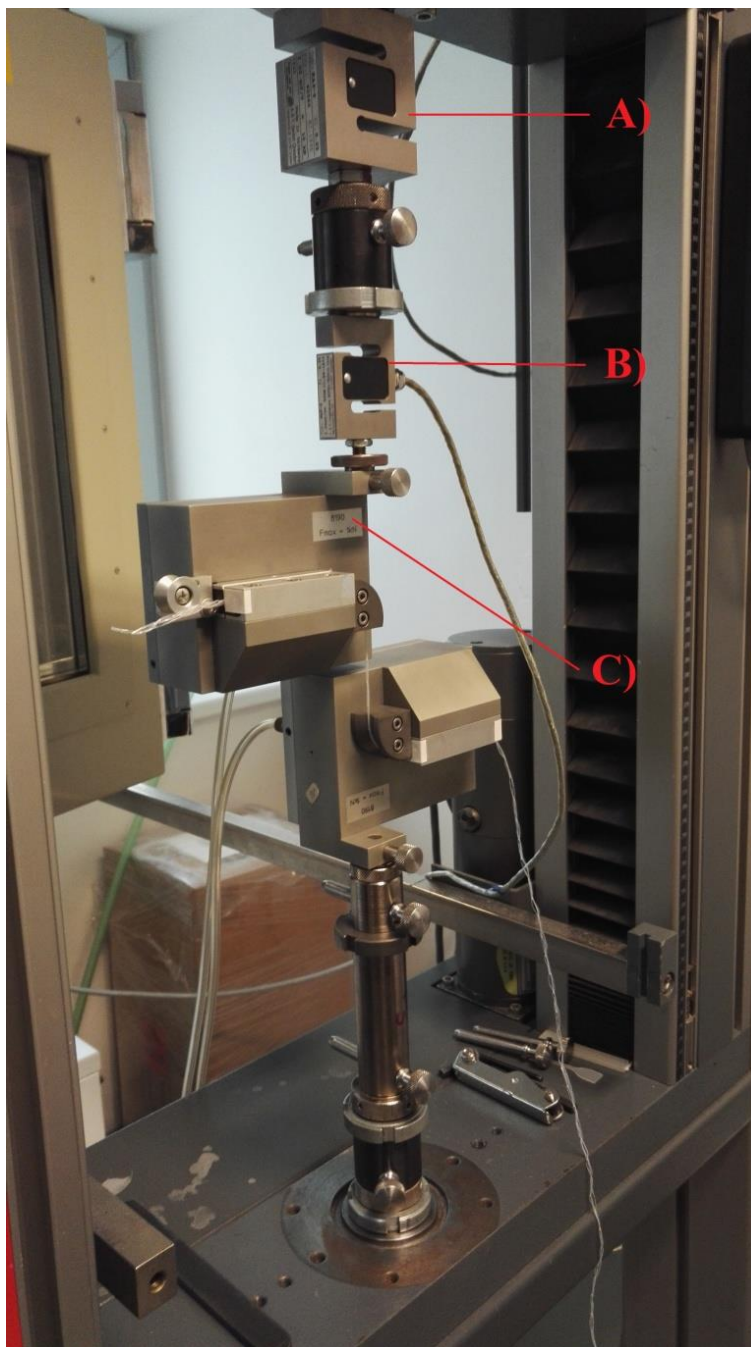


Obr. 32: Snímek nedeformované části pásku (a), deformované části pásku dříve tvořící očko (b), POM, měřítko 500 μm

Měření tloušťky bylo provedeno mikrošroubem MITUTOYO s rozsahem 0–25 mm a citlivostí 0,001 mm. Průměrná tloušťka PE pásku byla stanovena ze 45 míst na $26 \pm 2 \mu\text{m}$. Pomocí optického polarizačního mikroskopu Olympus BX50 byla získána stejná hodnota tloušťky. Pásky tedy nebyly při měření mikrošroubem nijak deformovány.

3.3 Tahová zkouška

Tahové zkoušce byly podrobeny pásky, útkové pásky a snopce materiálu JUTA-role, JUTA-F3 a JUTA-RT. Měření bylo provedeno na univerzálním zkušebním zařízení pro mechanické zkoušky ZWICK Z 010 s využitím snímače síly o citlivosti 500 N a pneumatických čelistí pro tahovou zkoušku svazků vláken (obr. 33). Upínací délka vzorků mezi čelistmi byla zvolena na 50 mm. Rychlost deformace byla zvolena na 1, 5, 10, 50, 100 a 200 mm/min. Youngův modul pružnosti, v tahu E , v sekantním módu byl vyhodnocený z počáteční lineární oblasti tahové křivky 0,8–1,8 N pro snopce, 0,6–1,2 N pro pásky a 0,2–0,6 N pro pásky útkové. Měření probíhalo za laboratorní teploty 23 °C a zvýšené teploty 40 °C s využitím teplotní komory.



Obr. 33: Snímek použité geometrie přístroje ZWICK Z010 při tahové zkoušce: A) snímač síly 10 kN, B) snímač síly 500 N, C) pneumatické čelisti

3.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetrickému měření byly podrobeny snopce, základní a útkové pásy materiálu JUTA-role. Byly využity hliníkové pánvičky s víčkem od společnosti Perkin Elmer, které byly při DSC měření vždy zalisovány.

Měření probíhalo na DSC kalorimetru PYRIS 1 s kompenzací výkonu od společnosti Perkin Elmer (obr. 34) s chladicí jednotkou umožňující měřit od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Inertní prostředí představoval dusík s průtokem 20 ml/min . U vzorků byly změřeny dva teplotní cykly ohřevu a chlazení z důvodu odstranění předchozí tepelné historie a vratných dějů v materiálu

pro získání jednoznačné materiálové identifikace a posouzení případné degradace. Z DSC záznamů byly vyhodnoceny teploty a tepla tání, teploty krystalizace a krystalické podíly vzorků.

Nejprve byla proměřena základní čára ohřevem dvou prázdných pánviček s víčkem se stejným teplotním profilem jako pro vzorky. Metoda ohřevu vzorků byla následující:

- 1) izotermická výdrž po dobu 1 min na 25 °C
- 2) chlazení z 25 °C na 0 °C rychlostí 3 °C/min
- 3) izotermická výdrž po dobu 3 min na 0°C
- 4) ohřev z 0 °C na 180 °C rychlostí 10 °C/min
- 5) izotermická výdrž po dobu 10 min na 180 °C
- 6) chlazení ze 180 °C na 0 °C rychlostí 10 °C/min
- 7) izotermická výdrž po dobu 1 min na 0 °C
- 8) ohřev z 0 °C na 180 °C rychlostí 10 °C/min
- 9) izotermická výdrž po dobu 10 min na 180 °C
- 10) chlazení ze 180 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min



Obr. 34: Snímek DSC měřících cel pro vzorek a referenci přístroje PYRIS 1, Perkin Elmer

3.5 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrické analýze byly podrobeny pásky JUTA-role. Měření probíhalo na termogravimetru Q-500 od společnosti TA Instruments s vertikálně uloženým váhovým ramenem. Pro měření byla použita platinová pánvička se vzorkem o hmotnosti cca 3 mg. Měřicí atmosféru představoval dusík o průtoku 60 ml/min. Metoda ohřevu byla zvolena z 25 °C na 650 °C rychlostí 10 °C/min.

3.6 Akcelerované stárnutí pásků v sušárně a xenonové komoře

Testování tepelné stability při 60 °C byly podrobeny pásky a snopce materiálu JUTA-role. Pásky a snopce byly temperovány v sušárně bez nucené cirkulace vzduchu. Bylo zvoleno volné zavěšení v sušárně a zatížení kancelářskou sponkou po dobu hodiny, dne, týdne a měsíce. Po temperaci byly pásky ponechány čtyři dny relaxovat. Následně byly pásky podrobeny tahové zkoušce na univerzálním zkušebním zařízení ZWICK Z010 s využitím pneumatických čelistí pro tahovou zkoušku svazků vláken. Testování probíhalo za laboratorní teploty, rychlostí pohybu příčnicku 50 mm/min s upínací délkou pásku 50 mm.

Dalším experimentem bylo testování tepelné stability snopců za současného působení napětí. Snopce byly temperovány v sušárně po dobu 24 hod při 80 °C. První část byla volně zavěšená bez zatížení pro projev délkového smrštění. Druhá část byla při temperaci napnutá na držáku pod napětím (obr. 35). Důvodem bylo zjištění chování snopců za kombinačního působení zvýšené teploty a mechanického namáhání jako simulace reálných podmínek, kterým jsou snopce vystaveny. Po temperaci byly snopce ponechány čtyři dny relaxovat. Následně byly podrobeny tahové zkoušce za stejných podmínek a kalorimetrickému měření za podmínek viz kap. 3.4.

Kalorimetrickému měření byly pro srovnání podrobeny snopce vystavé 80 °C po dobu 24 hod ve volném a napnutém stavu; pásky na nichž bylo měřeno smrštění vlivem zvýšené teploty v sušárně při 60, 80, 100 a 120 °C po dobu 4 hod a snopce vystavené měsíc 60 °C v sušárně.



Obr. 35: Snímek uchycení pásků do sušárny

Testování světelné stability byly podrobeny snopce materiálu JUTA-role s využitím fotooxidační komory Xe-1 s xenonovým zdrojem záření od firmy Q-sun. Intenzita osvitu světelného zdroje byla $0,68 \text{ W/m}^2$ s vlnovou délkou 340 nm. Teplota komory v průběhu ozařování dosahovala $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Snopce byly uchyceny volně v držáku a namotané na PP trubce za napětí (obr. 36). Volně uchycené snopce byly vystaveny UV záření po dobu 1, 3, 5 a 6 týdnů. Po dané době byly ponechány vždy čtyři dny relaxovat. Následně byly podrobeny tahové zkoušce za stejných podmínek.

Snopce namotané na PP trubce za napětí (kombinační působení zvýšené teploty a UV záření na snopce v napětovém stavu) byly vystaveny osvitu po dobu jednoho týdne za zvýšené teploty $65 \text{ }^\circ\text{C}$ v komoře (intenzita osvitu a vlnová délka záření byla stejná). Následně byly podrobeny kalorimetrickému měření (strana v přímém osvitu xenonového zdroje) za podmínek viz kap. 3.4, společně se snopci vystavených osvitu 1, 3, 5 a 6 týdnů bez napětového stavu.



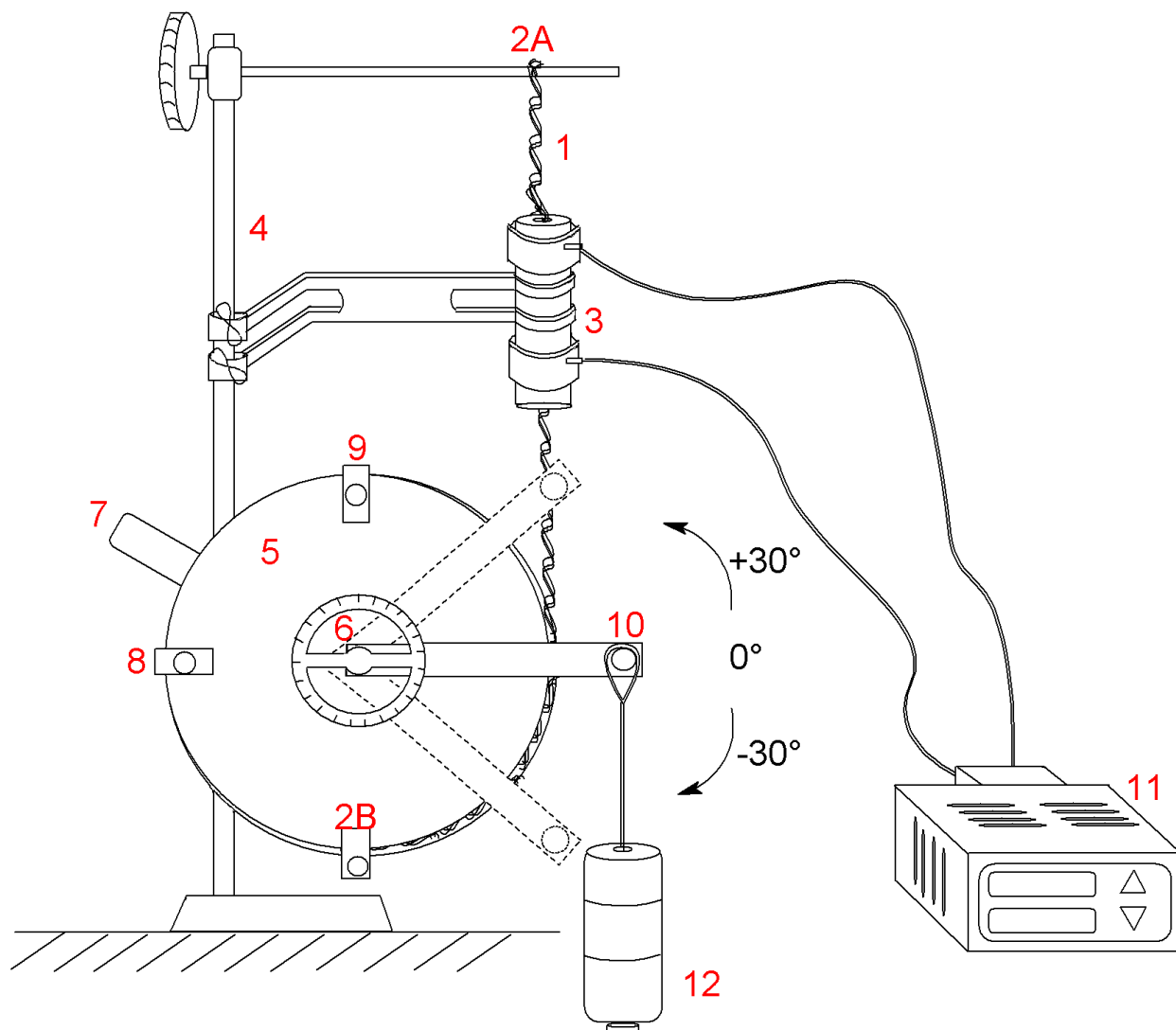
Obr. 36: Snímek uchycení vzorků do xenonové komory Q-sun pod napětím

3.7 Střední hmotnost závaží vedoucí k porušení snopců na jednoduchém stroji

Testování proběhlo na mechanickém zkušebním zařízení (obr. 37), umožňujícím testovat pevnost snopce jako střední hmotnost závaží, způsobující jeho porušení (dále jen střední hmotnost). Základní údaje mechanického zařízení jsou uvedeny v tab. 4. Mezi součásti zařízení patřil volně otáčivý kotouč s vysoustruženým žlabem po svém obvodu pro navádění snopce, upevněný na centrální hřídeli. Ke kotouči bylo připevněno rameno, na jehož konec se uchycovalo závaží. K hřídeli byl fixně upevněn radiální úhломěr pro odečet směru namáhání do kladných i záporných hodnot. Nulovou pozici představovalo horizontálně vyrovnané rameno (obr. 37). Teplotní komora sloužila k vytváření lokálního teplotního gradientu a jako simulace teplotního namáhání snopců vystavených povětrnostnímu stárnutí.

Tab. 4: Rozměry součástí mechanického zkušebního zařízení

	rozměr [mm]
vnitřní průměr teplotní komory	9,7
vnější průměr teplotní komory	39,7
výška teplotní komory	150
průměr kotouče	300
průměr hřídele	23
délka ramena od středu kotouče	225
hloubka žlabu kotouče	1,5
upínací délka snopce (LE)	510



Obr. 37: Schéma mechanického zkušebního zařízení 1) testovaný snopce, 2A, 2B) body upnutí snopce, 3) teplotní komora, 4) stojan, 5) volně otočný kotouč na hřídeli, 6) radiální úhломěr, 7) centrální hřídel upnutá ve svěráku, 8, 9) protizávaží zachovávající stav hmotnostní nuly na kotouči, 10) rameno, 11) regulátor teploty, 12) závaží

Pro měření byly použity tři typy dodaných sít'ovin navinutých do role s označením JUTA-role, JUTA-F3 a JUTA-RT. Testování probíhalo výhradně na snopcích s upínací délkou 510 mm, při laboratorní teplotě (23 °C) a teplotách zvýšených (40, 60 a 80 °C). Snopce byly namáhány z výchozí horizontální polohy ramene s úhlem 0°. Celkový čas zkoušky byl dopředu stanoven na 20 min. U zkoušek za zvýšené teploty byla k 20 min přičtena doba, za kterou došlo k vyhřátí teplotní komory z temperační teploty 30 °C na vyšší teplotu. Každý test byl samostatně vyhodnocen, dle toho zda došlo k porušení snopce (× pozitivní výsledek) nebo k porušení za čas 20 min nedošlo (○ negativní výsledek). Při (×) bylo od celkové hmotnosti ubráno 50 g (předem zvolený konstantní přídavek/úbytek Δm), v opačném případě bylo 50 g přidáno. Postup testování s navýšeným/sníženým závažím byl identický s předešlým. Testování bylo ukončeno při dosažení celkově pěti přetrhů v jedné sadě měření za jedné teploty.

Postup měření střední hmotnosti za laboratorní teploty 23 °C

- upevnění snopce na mechanické zkušební zařízení s následným vyrovnaním ramene do nulové horizontální pozice 0°
- zavěšení závaží (počátek zkoušky) a zahájení odpočtu 20 min
- při (×) odběr 50 g, při (○) přídavek 50 g k původnímu závaží

Postup měření střední hmotnosti za zvýšené teploty 40, 60 a 80 °C

- vyhřátí teplotní komory na teplotu 30 °C
- upevnění snopce na mechanický zkušební přístroj a následné vyrovnaní ramene do nulové horizontální pozice 0°
- zavěšení závaží a temperace snopce 25 min při 30 °C
- dorovnání ramene do nulové horizontální polohy (při temperaci došlo k vychýlení ramene z této pozice)
- navýšení teploty komory z 30 °C na testovací teplotu 40, 60 nebo 80 °C (počátek zkoušky)
- zahájení odpočtu 20 min včetně času potřebného k vyhřátí komory (40 °C – přičtení 1 min k celkové době zkoušky, 60 °C – přičtení 3 min, 80 °C – přičtení 4 min)
- při (×) odběr 50 g, při (○) přídavek 50 g k původnímu závaží
- chlazení teplotní komory na 30 °C

Střední hmotnost závaží vedoucí k porušení snopce byla vyhodnocena statistickými výpočty (rov. 12 a 13). Záznam zkoušky je patrný v tab. 5.

$$M_{\text{opt.}} = M_0 + \Delta m \cdot \left(\frac{A}{N} - \frac{1}{2} \right), \quad (12)$$

$$S = 1,62 \cdot \Delta m \cdot \left[\frac{(N \cdot B) - A^2}{N^2} + 0,029 \right], \quad (13)$$

$$A = n_i \cdot i, \quad B = n_i \cdot i^2, \quad (14)$$

Tab. 5: Záznam měření střední hmotnosti pro materiál JUTA-role za 40 °C

	stav po zkoušce: (×) přetrženo, (○) nepřetrženo														n_i	i	$n_i \cdot i$	$n_i \cdot i^2$
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.				
300																		
250										×					1	2	2	4
200					×				○		×				2	1	2	2
150				○		×		○				×			2	0	0	0
100			○				○											
50		○																
0	○																	
Δm [g]												Součet:			5		4	6
															N		A	B

M_0 ...nejnižší hmotnost, při které došlo k porušení ($i = 0$)

n_i ...počet porušení snopců při jedné Δm

i ...počet přírůstků hmotnosti od M_0

N ...celkový počet přetrhů

A, B ...statistické členy (rov. 14)

3.7.1 Střední hmotnost závaží v závislosti na směru namáhání

Postup zkoušky a použitý materiál byly identické s měřením střední hmotnosti do porušení snopců ve směru namáhání 0° . Jediným rozdílem bylo počáteční vyrovnání ramene mechanického zařízení pro úhly $+30^\circ$ a -30° . Značení úhlu $+30^\circ$ bylo zvoleno pro směr vzhůru od výchozí polohy 0° , úhel -30° pro směr dolů (obr. 37). Se změnou úhlu byla také spojena změna upínací délky testovaného snopce. Se zvětšováním úhlu docházelo ke zmenšování LE pásku. Pro úhel $+30^\circ$ byla použita $LE = 430$ mm a pro -30° $LE = 590$ mm. Rameno mechanického zařízení bylo vždy dorovnáváno na zmíněné úhly před zavěšením závaží (měření při laboratorní teplotě) a také po teplotě 30°C (měření při zvýšené teplotě). Střední hmotnost byla testována v každém směru namáhání při 23, 40, 60 a 80°C . Čas zkoušky byl stanoven na 20 min, při zvýšené teplotě byla k tomuto času přičtena doba vyhřátí komory z 30°C na vyšší teplotu (viz postup měření za zvýšené teploty v kap. 3.7).

3.7.2 Čas do přetržení snopců za konstantního zatížení

Testování časových sekvencí porušování snopců proběhlo na mechanickém zařízení pro stanovení střední hmotnosti vedoucí k porušení snopců (obr. 37). Testovaným materiálem byly JUTA-role, JUTA-F3 a JUTA-RT. Každé měření bylo provedeno s celkem třiceti snopci za konstantního zatížení při teplotách 23, 40, 60 a 80 °C. Čas zkoušky byl dopředu stanoven na 20 min. U zkoušek za zvýšené teploty byla k 20 min přičtena doba, za kterou došlo k vyhřátí teplotní komory z 30 °C na vyšší teplotu. Hmotnosti použitých závaží vychází z měření střední hmotnosti pro daný materiál za dané teploty a udává je tab. 6.

Postup měření času do porušení snopce při laboratorní teplotě 23 °C

- upevnění snopce na mechanické zkušební zařízení s následným vyrovnáním ramene do nulové horizontální pozice 0°
- zavěšení závaží (počátek zkoušky) a zahájení odpočtu 20 min

Postup měření času do porušení snopce při zvýšené teplotě 40, 60 a 80 °C

- vyhřátí teplotní komory na 30 °C
- upevnění snopce na mechanický zkušební přístroj a následné vyrovnání ramene do nulové horizontální pozice
- zavěšení závaží a temperace snopce 25 min při 30 °C
- dorovnání ramene do nulové horizontální polohy (při temperaci došlo k vychýlení ramene z této pozice)
- navýšení teploty komory z 30 °C na testovací teplotu 40, 60 nebo 80 °C (počátek zkoušky)
- zahájení odpočtu 20 min včetně času potřebného k vyhřátí komory (40 °C – přičtení 1 min k celkové době zkoušky, 60 °C – přičtení 3 min, 80 °C – přičtení 4 min)
- chlazení teplotní komory na 30 °C

Získané hodnoty časů byly převedeny na sekundy a vzestupně seřazeny. Na základě těchto dat byly sestrojeny kumulativní křivky četností porušování pásků, kde osa y znázorňovala procentuální četnost již uskutečněných přetrhů do daného času a osa x samotný čas, při kterém došlo k porušení pásku.

Tab. 6: Hmotnosti použitých závaží při měření životnosti snopců

	teplota zkoušky			
	23 °C	40 °C	60 °C	80 °C
JUTA-role	3230 g	1700 g	1360 g	1000 g
JUTA-F3	2940 g	1570 g	1300 g	740 g
JUTA-RT	3350 g	2060 g	1580 g	1130 g

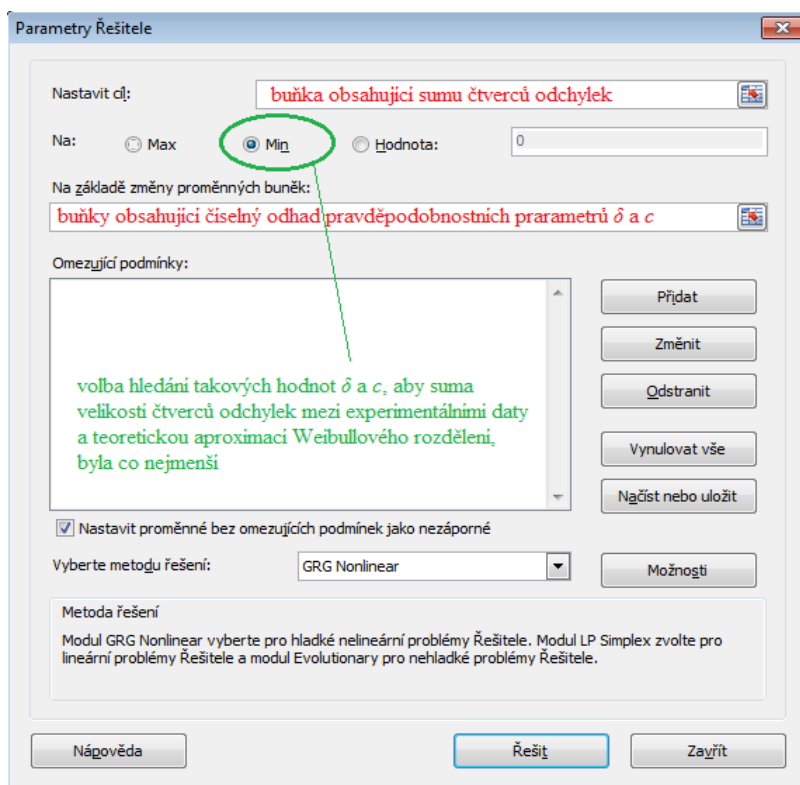
3.7.3 Analýza poruchovosti snopců statistickými metodami

Při hodnocení času do přetržení snopců bylo využito pokročilých statistických metod bodových a intervalových odhadů a pravděpodobnostního rozdělení. Cílem těchto zkoušek bylo zjistit, jakou měl materiál poruchovost. Bylo vycházeno ze statistické podstaty, že doba života snopce je náhodná veličina, X , s distribuční funkcí, $F(x)$. To znamená, že i při dodržení přesného postupu a stejných laboratorních podmínek, budou doby života jednotlivých vzorků různé. Tvar distribuční funkce, $F(x)$, závisí na druhu výrobku a na mechanismu, který vyvolá jeho porušení (tepelné namáhání, mechanické napětí atd.) [67].

Na kumulativních grafech času do přetrhu snopců za konstantní teploty a vkládaného závaží byla aplikována distribuční funkce Weibullova rozdělení (rov. 15), ve které proměnná x představuje čas nebo hmotnost do přetrhu zjištěnou experimentálně, parametr δ představuje čas, kdy došlo k přetržení 50 % snopců a parametr c popisuje sklon kumulativní křivky [67]. Čím byla hodnota parametru c vyšší, tím byla křivka strmější a měla menší časový rozptyl, což svědčí o menší poruchovosti. Oba parametry jsou připsány zpracovatelský a technologickým podmínkám.

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\delta}\right)^c\right], \quad x > 0, \quad (15)$$

Aby bylo možno Weibullova rozdělení korektně použít, bylo zapotřebí provést správný odhad parametrů δ a c a funkci proložit empirickými daty. Toto bylo provedeno pomocí softwaru Excel po vzestupném seřazení časů do přetrhu. Zjištěny byly všechny čtverce odchylek experimentálních dat a pomocí funkce „Řešitel“ byla hledána minimální hodnota čtverců odchylek, která by odpovídala pravděpodobnostnímu rozdělení (obr. 38).



Obr. 38: Postup vyplňování parametrů funkce Řešitel v softwaru Excel

Cílovou buňkou byla konečná suma minimálních velikostí čtverců odchylek experimentálních dat vzhledem k teoretické aproximaci (○). Automatický přepoččet dat na základě proměnných parametrů byl proveden pomocí metody GRG Nonlinear, tedy metody sloužící k řešení hladce nelineárních problémů.

Pro hodnocení změn životnosti materiálu změnou teploty lze použít Žurkovovu rovnici (rov. 16), která přibližuje chování životnosti materiálu v závislosti na teplotě a vkládaném napětí. Využití nalézá při hodnocení životnosti pevných a křehkých těles. Rovnice říká, že s rostoucí teplotou a napětím dochází ke snižování účinné životnosti materiálu. Příčinou narušení pevných těles při teplotách vyšších jak 0 °C je vyšší teplota, napětí pouze zvyšuje pravděpodobnost porušení vazeb a snižuje pravděpodobnost jejich rekombinací. Při stejném napětí v daném stavu polymeru by mělo se zvyšující se teplotou docházet ke snižování jeho životnosti doprovázené vyšší pravděpodobností jeho porušení [68].

Při velmi malých napětích vkládaných na materiál (napětí je rovno, menší nebo není žádné ve srovnání s energií vazby polymeru) je možné vliv napětí na energii aktivace porušování zanedbat. Toto pravidlo se využívá u slabých napětí vazeb polymeru, na které působí rovnoměrně rozložené vnější zatížení, k čemu patří procesy teplotní degradace pod napětím.

V jiných případech je nutné započítat působení velkých napětí, které pozorujeme v místech koncentrace napětí. V tomto případě je napětí působící na vazbu tak veliké, že ovlivňuje energii aktivace porušení vazby a snižuje ji. Čas očekávaných změn se dle rov. 16 zmenšuje; napětí (U) se pak zapisuje ve tvaru $U = U_0 - f(\sigma)$. Dle Žurkova pak můžeme přibližně počítat, že $f(\sigma) = \gamma\sigma$, kde γ představuje strukturní koeficient. Veličina U_0 , na rozdíl od koeficientu, γ nezávisí na fyzikálním stavu polymeru ve smyslu jeho nadmolekulární struktury, typu polymeru a struktury jeho řetězců. Koeficient γ je současně závislým na povaze materiálu i jeho struktuře [68].

Rovnice nenalézá využití při porušování nekystalizujících elastomerů, pro které $f(\sigma) = 0$. Rovnice předložená Žurkovem pro pevná krystalická tělesa má následující formu (rov. 16) [68]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}, \quad (16)$$

kde τ_0 je interval teplotních vibrací atomů (pro polymery $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$), U_0 – energie aktivace samovolného porušení polymerních řetězců při $\sigma = 0$, γ – strukturní koeficient.

3.8 Délkové smrštění pásků

Tomuto měření byly paralelně podrobeny pásy materiálů JUTA-role, JUTA-F3 a JUTA-RT, za zvýšených teplot 60, 80, 100 a 120 °C s využitím sušárny bez nucené cirkulace vzduchu a optického mikroskopu. Na pásek byla nejdříve označena vzdálenost 60 mm. Vyznačená vzdálenost byla upřesněna mikroskopickým měřením. Posléze byly pásy temperovány v sušárně při 60, 80, 100 a 120 °C vždy po dobu 4 hod. Pásy byly ponechány pozvolnému vychladnutí a relaxaci po dobu 4 dnů. Po této době byly opět přeměřeny vzdálenosti dvou vyznačených bodů mikroskopickým měřením. Snížení vzdáleností dvou bodů před a po temperaci pásku bylo vyhodnoceno jako smrštění při zvolené teplotě.

Smrštěné pásy materiálu JUTA-role, při všech teplotách, byly následně podrobeny kalorimetrickému měření, za podmínek viz kap. 3.4, pro posouzení případné změny struktury pásku a zejména jeho krystalických segmentů vlivem zvýšené teploty.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace referenčního materiálu JUTA-role

4.1.1 Kalorimetrické měření pásků a snopců

Kalorimetrickým měřením byla potvrzena identita HDPE na základě zjištěných T_m . Naměřené T_m a T_c byly totožné pro všechny testované vzorky JUTA-role (tab. 7). Při prvním ohřevu bylo vždy dosaženo vyšší T_m o 1 °C, než v případě druhého ohřevu. Důvodem je dokonalejší struktura krystalické fáze díky dloužení. Ochlazováním taveniny do pevné fáze došlo k přeuspořádání MM a velmi pravděpodobně ke vzniku sférolitické struktury.

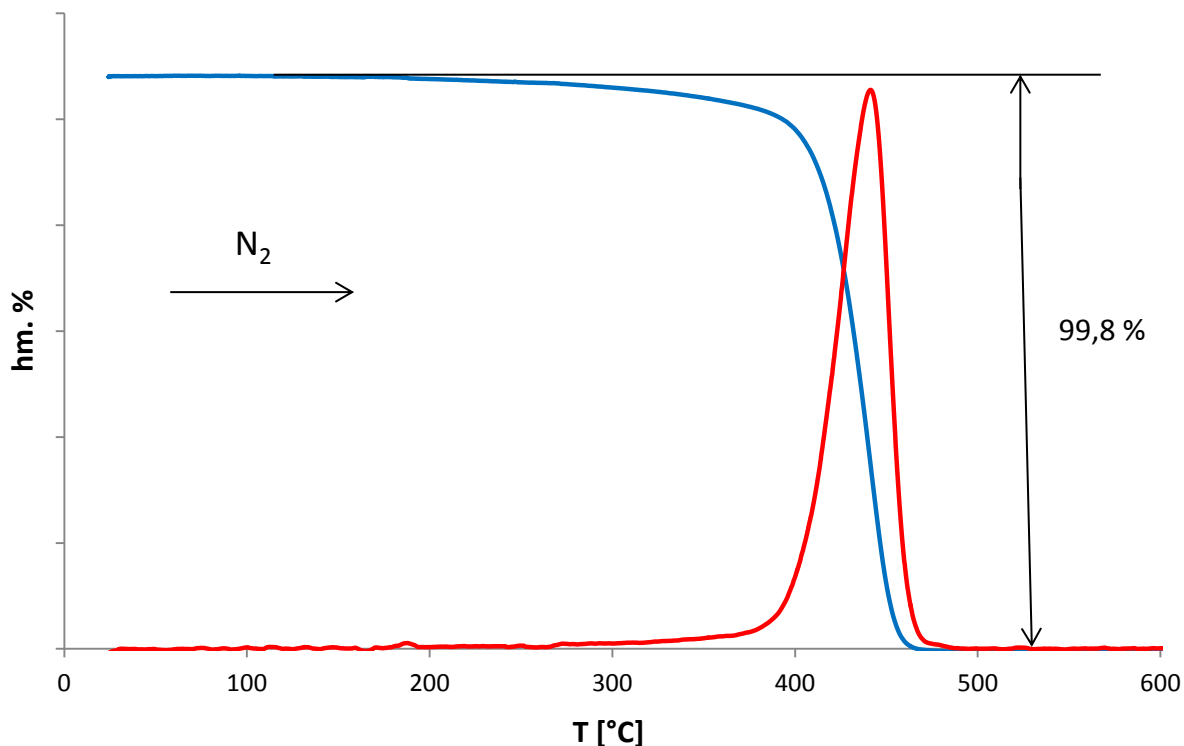
Krystalizace probíhala u všech pásků, útkových pásků a snopců při teplotě 115 °C. U všech vzorků při prvním i druhém chlazení byla nadále zjištěna málo intenzivní krystalizace v rozmezí 70–80 °C. Tento jev reprezentuje dokrystalizaci krátkých nebo rozvětvených řetězců. Dokrystalizace materiálu bývá následně spojena s navýšením krystalického podílu materiálu. Zde k tomu však nedošlo díky tomu, že původní struktura byla co do uspořádání dokonalejší a krystalický podíl malinko větší.

Tab. 7: Výstup DSC měření pásků JUTA-role

	1. ohřev			2. ohřev		
	snopce	pásy	útkové pásy	snopce	pásy	útkové pásy
T_m [°C]		130 ± 1			129 ± 1	
T_c [°C]		115 ± 1			115 ± 1	
w_c [%]	62 ± 2	62 ± 1	61 ± 1	60 ± 1	60 ± 2	59 ± 2

4.1.2 Termogravimetrická analýza pásků

Termogravimetrickým měřením bylo potvrzeno složení materiálu JUTA-role sděleného výrobcem. Materiál při ohřevu prošel jednostupňovou dekompozicí, která představovala 100 % hmotnostní úbytek vzorku (obr. 39). Nejrychlejšího hmotnostního úbytku bylo dosaženo při 430–440 °C. Pásy, ze kterých byla síťovina utkaná, neobsahovaly žádná aditiva. Polymerní matrice byla pouze vhodným způsobem stabilizována fenol/fosfitovým systémem, pro zabránění urychlené degradace.



Obr. 39: Termogravimetrická (modrá) křivka a její derivovaná podoba (červená) PE pásků

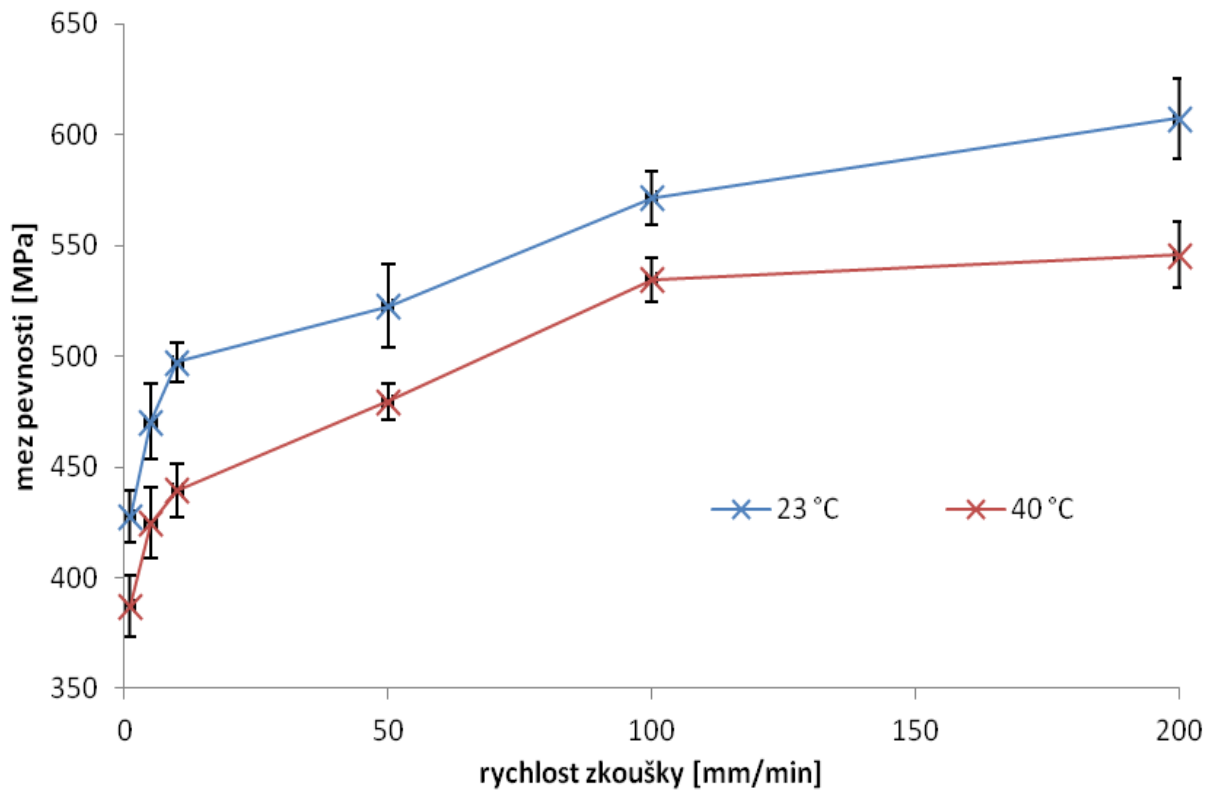
4.1.3 Pevnost v tahu pásků a snopců

Pevnost, tažnost a E -modul se u pásků jednotlivých typů rolí lišil. Nejmenší hodnoty vykazaly pásky JUTA-role ($E = 10,0 \pm 0,3$ Gpa, $R_m = 525 \pm 16$ MPa, $\varepsilon = 29 \pm 2$ %, měřeno při 23 °C), Rozdíl v pevnosti pásků byl s největší pravděpodobností způsoben jiným dloužícím poměrem.

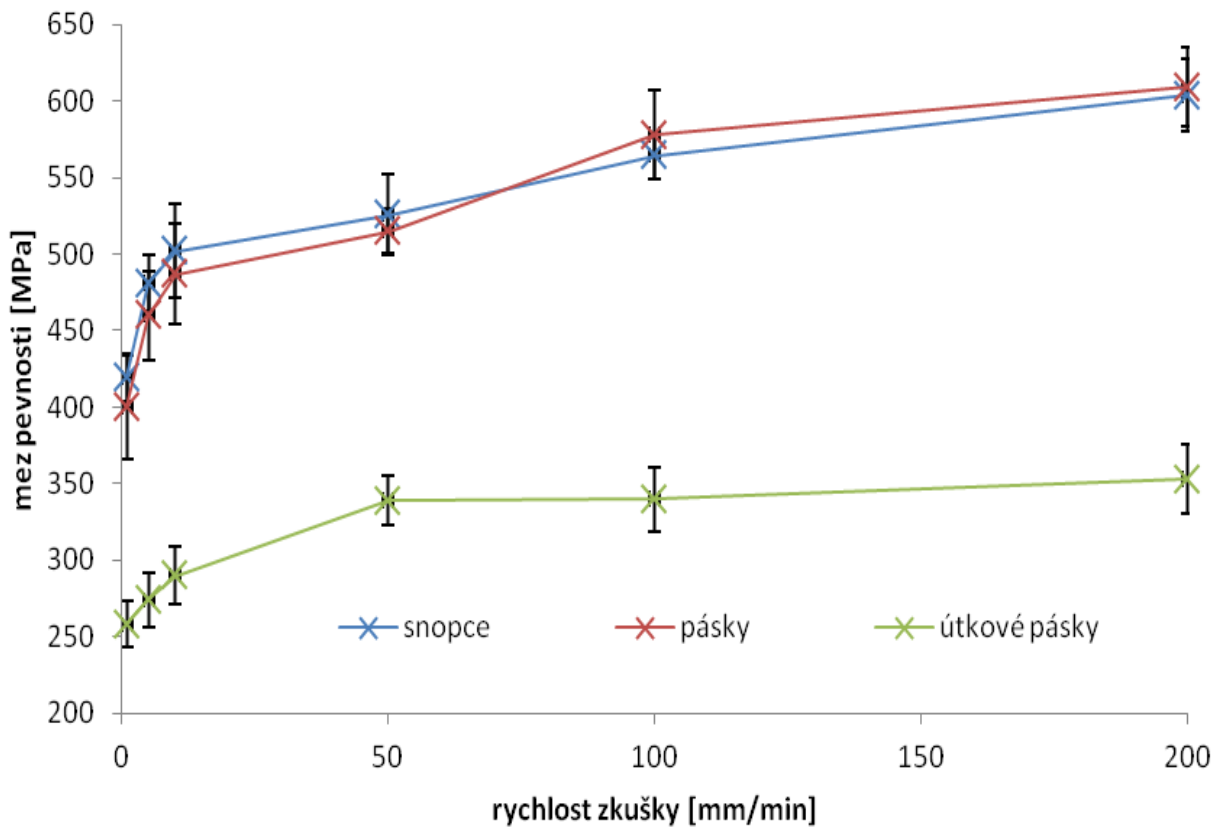
Se zvyšující se rychlostí tahové zkoušky docházelo k lineárnímu nárůstu pevnosti snopců (obr. 40), pásků i útkových pásků. Tažnost a houževnatost materiálu klesala ve všech případech. Důvodem byl nedostatek času makromolekul (MM) k reakci na vkládané mechanické napětí.

Teplota zkoušky měla na mechanické vlastnosti materiálu opačný vliv. Se zvyšující se teplotou docházelo k lineárnímu poklesu pevnosti snopců (obr. 40), pásků i útkových pásků. Tažnost a houževnatost u všech vzorků stoupala. Důvodem bylo dodání většího množství energie systémem prostřednictvím zvýšené teploty, takže MM měly větší možnost pohybu (měření probíhá nad teplotou skelného přechodu). K porušení stejného materiálu bylo proto při vyšší teplotě potřeba menší síly a deformace byla větší.

Pásky a snopce měly v rámci chyby měření stejnou pevnost. Síla potřebná k porušení snopce byla zhruba třikrát větší, pro třikrát větší plochu materiálu díly zapleteným místům. Útkové pásky se projeví jako méně pevné (obr. 41). Důvodem byl zřejmě odlišný způsob zpracování materiálu.



Obr. 40: Pevnost snopců JUTA-role v závislosti na teplotě a rychlosti tahové zkoušky

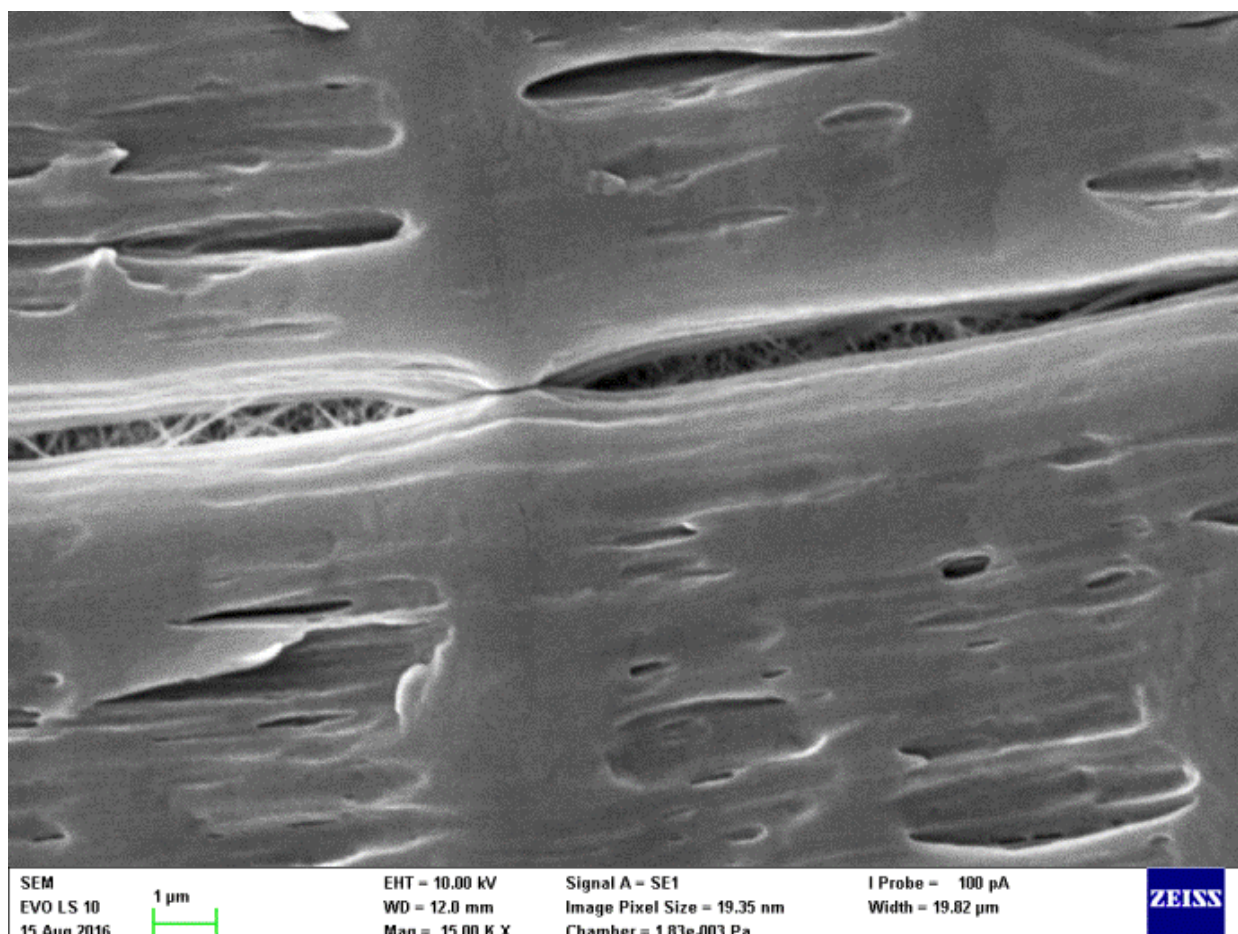


Obr. 41: Pevnosti snopců, pásků a útkových pásků při 23 °C

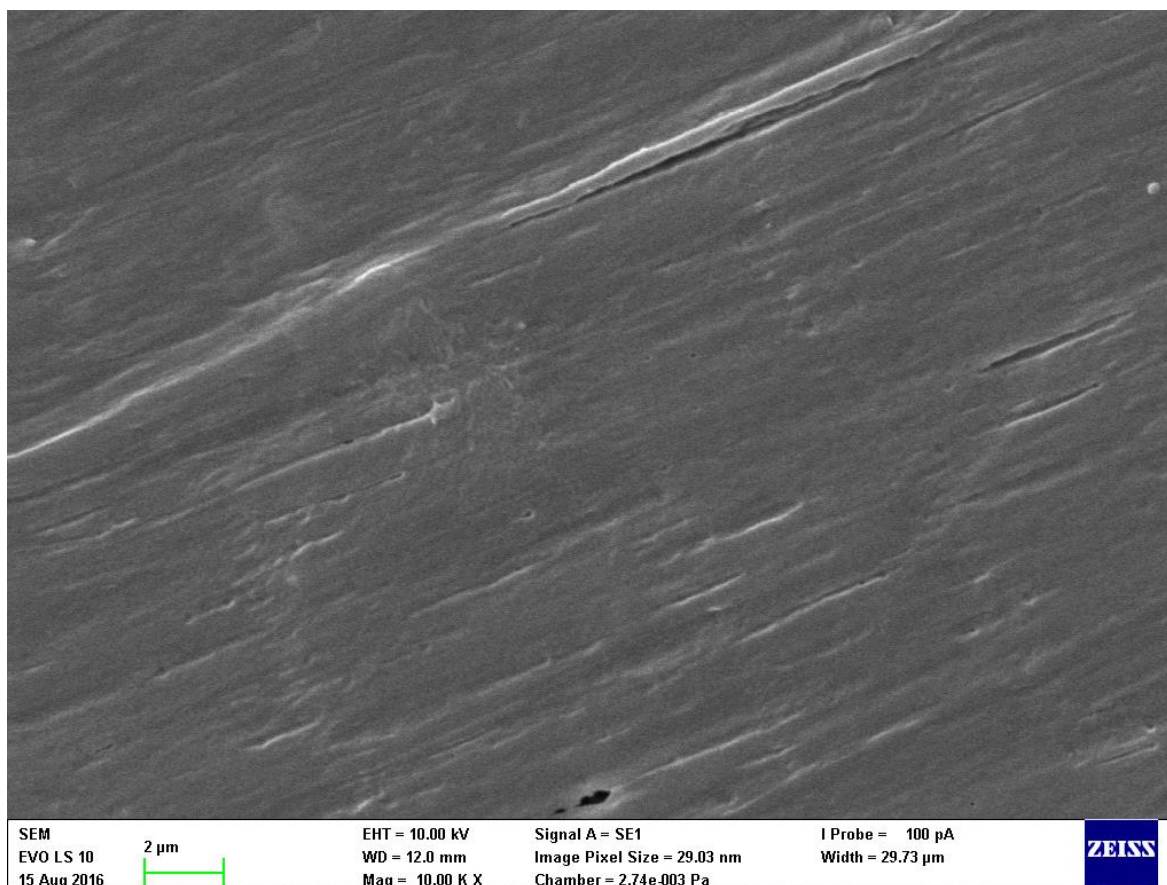
4.1.4 Morfologie pásků

Optickou mikroskopií bylo zjištěno, že pásky byly opticky izotropní materiál (obr. 32). Anizotropně se jevila pouze místa ohybů pásků při splétání ve snopce, díky nerovnosti povrchu. Neobsahovaly tedy žádné povrchové sférolitické útvary, které by jinak lámaly polarizované světlo a způsobovaly jeho fázový posun. Konfokální mikroskopií byla potvrzena nepřítomnost prstencovitých sférolitů HDPE jako důsledek mechanismu dloužení pásků. Krystalickým útvarem byly s největší pravděpodobností pouze lamely. Povrchová struktura leptaných pásků byla hladká s občasnými mechanickými vrypy po výrobě, orientovanými ve směru dloužení. Pásky po tahové zkoušce vykazovaly lokální mechanické narušení materiálu ve směru dloužení. Důvodem byl mechanismus šíření napětí semikrystalickým HDPE.

Elektronovou mikroskopií byla pozorována místa lokálního narušení pásku po tahové zkoušce. Narušená místa pod trhlinami odhalila přibližnou vnitřní fibrilární strukturu orientovanou v nahodilém směru (obr. 42). U původních pásků byla pozorována pouze hladká povrchová struktura bez výskytu orientovaných útvarů (obr. 43).



Obr. 42: Snímek odleptaného a nataženého pásku (SEM)



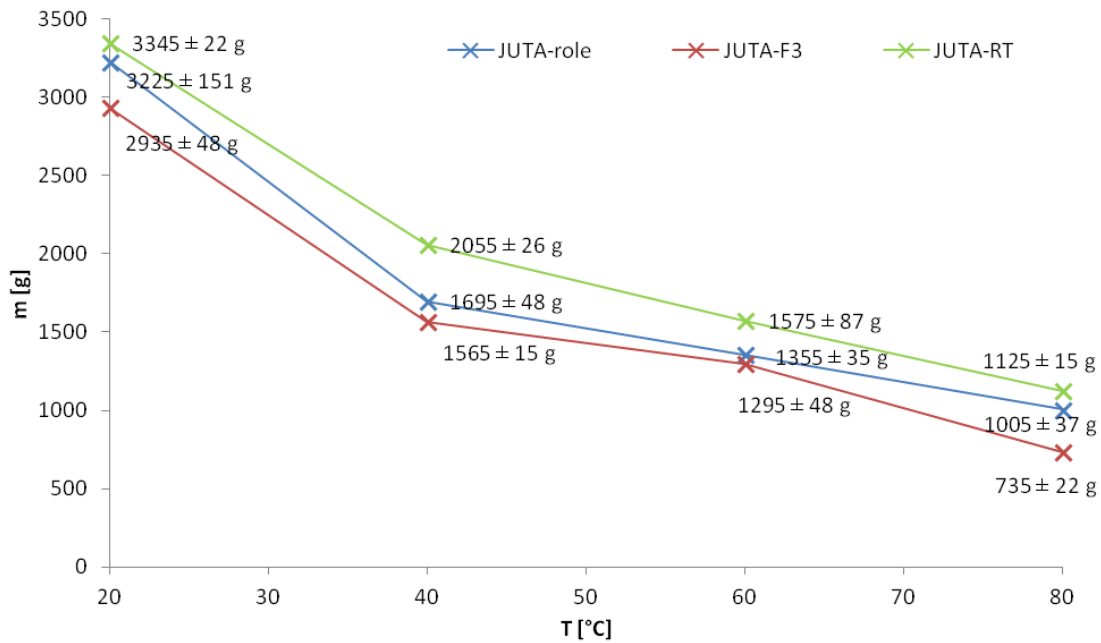
Obr. 43: Snímek povrchové struktury odleptaného původního pásku (SEM)

4.2 Střední hmotnost závaží do porušení snopců na jednoduchém stroji

Největší střední hmotnost závaží vedoucí k porušení vykázaly snopce materiálu JUTA-RT, menší JUTA-role a nejmenší JUTA-F3. Snopce JUTA-F3 vykazovaly o přibližně 400 g nižší hmotnost vedoucí k porušení snopce a to při všech teplotách. Zvýšená teplota měla za následek pokles střední hmotnosti vedoucí k přetržení snopce u všech použitých materiálů. Střední hmotnost a teplotní závislost snopců jsou uvedeny na obr. 44.

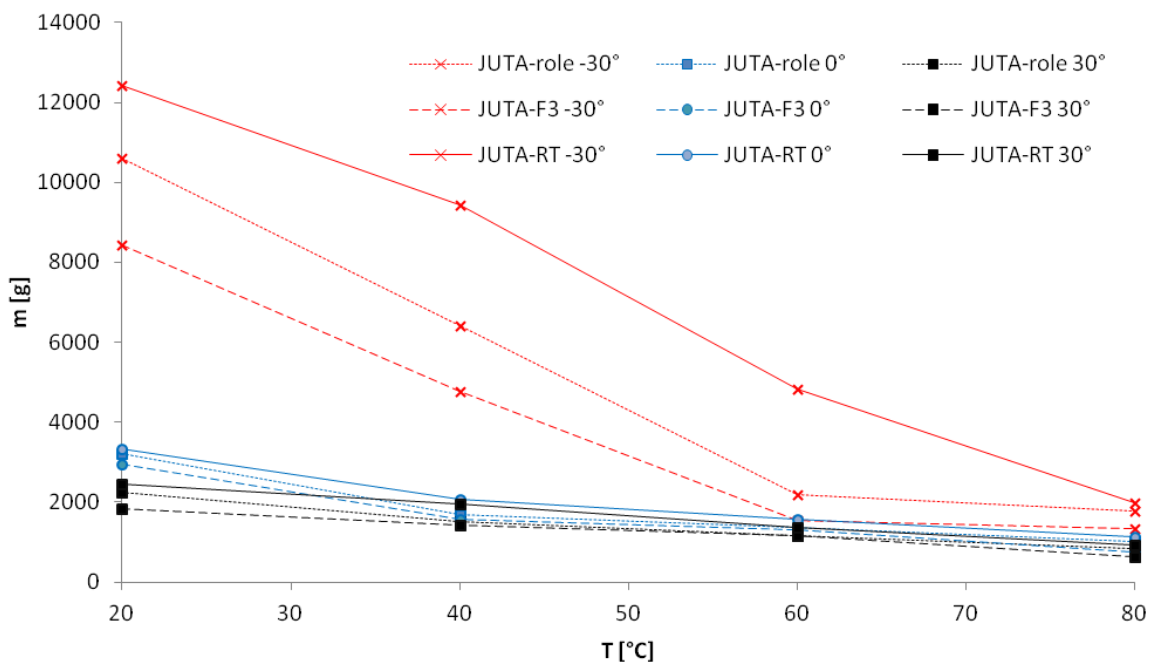
Značná závislost pevnosti snopců na směru namáhání za konstantní teploty je uvedena na obr. 45. Je zřejmé, že se zvětšujícím se úhlem docházelo ke snižování střední hmotnosti závaží vedoucí k porušení snopce, se snižováním úhlu pak docházelo k nelineárnímu vzrůstu pevnosti.

Rozdílný mechanismus namáhání snopců v režimu statickém a kríčovém je důvodem opačného trendu v porušování snopců JUTA-role a JUTA-F3. Při tahové zkoušce byl snopec tažen konstantní rychlostí posunu příčnicku a neměl čas relaxovat. Při testování pevnosti do přetržení na jednoduchém stroji byl snopec tažen nižší rychlostí, která neměla konstantní průběh a s postupujícím časem zkoušky klesala (kríčovité chování). Materiál měl dostatek času reagovat na vkládané napětí především v místě ohybů (zapletení). V oblastech nižšího dloužení se pak přednostně projevilo kríčovité chování, což vedlo k porušení při vyšším vloženém závaží.



Obr. 44: Závislost pevnosti snopců na teplotě

Další příčinou může být jiný dloužící poměr při výrobě pásků JUTA-role a JUTA-F3 a jejich následná stabilizace. Materiál JUTA-role nemusel být po celé délce návinnu stejně dloužený, což se mohlo odrazit na nerovnoměrné tloušťce pásku. Při pozvolné relaxaci snopce na jednoduchém stroji pak mohlo dojít k většímu dodlužování materiálu, který se pak ve výsledku jevil jako pevnější. K většímu prodloužení snopce na jednoduchém stroji bylo zapotřebí většího závaží, a proto mohl být materiál JUTA-role na tomto zařízení vyhodnocen jako pevnější.



Obr. 45: Závislost hmotnosti závaží na směru namáhání (červená -30°, modrá 0°, černá +30°) pro teplotu 20, 40, 60 a 80 °C

S rozdílnou pevností jsou také spjaty jiné molekulové hmotnosti mezi materiály a větvení hlavního polymerního řetězce. S větším větvením a molekulovou hmotností, stoupá také možnost vzájemného propletení MM. Důsledkem je poté vyšší pevnost materiálu.

4.2.1 Čas do porušení snopců za konstantního zatížení

Kumulativní křivky doby do porušení snopců za konstantního zatížení jsou pro všechny typy síťovin a teplotu 23, 40, 60 a 80 °C uvedené na obr. 46. Plné body v nich odpovídají experimentálním datům a prázdné body datům Weibullova rozdělení pro parametry δ a c odpovídající nejmenší sumě čtverců odchylek (tab. 8). Tvar Weibullovovy funkce je v celém časovém rozsahu testování (0–24 min) znázorněn u JUTA-role poloprůhlednou nepřerušovanou křivkou, u JUTA-F3 přerušovanou a pro JUTA-RT čerchovanou.

Největšího časového rozptylu porušování snopců dosáhla síťovina s označením JUTA-role. Časy, při kterých došlo k porušení, se pohybovaly v rámci doby celkového měření od 1 do 24 min (přičtení 4 min k času zkoušky z důvodu temperace teplotního zdroje z 30 °C na zvýšenou teplotu), o čemž vypovídá nejmenší parametr δ . Velmi nízká hodnota parametru c prezentuje malý náklon/strmost křivek a tím snížení pravděpodobnosti porušení pásku v daném čase (předpoklad, že se JUTA-role poruší v přesně definovaném čase, je malý). Pravděpodobnost porušení 50 % snopců JUTA-role odpovídala času 11 min. V tomto čase došlo k porušení 3 % celkového počtu pásků JUTA-F3 a 10 % pásků JUTA-RT.

Pásky síťoviny JUTA-F3 a JUTA-RT se porušovaly v úzkém časovém intervalu 2–5 min, o čemž svědčí až sedmkrát vyšší parametr c . To poukazuje na vysoký dlouhíci poměr ve srovnání se snopci JUTA-role, které se porušovaly i v časech kratších než jedna minuta. Procentuální zastoupení rychlého porušení je sice nízké, ale představuje nejslabší článek materiálu, který by měl pravděpodobně daleko větší vliv na předčasné porušení síťoviny.

Testy za zvýšené teploty a konstantního zatížení vedly ke snížení časů do porušení snopců JUTA-F3 a JUTA-RT (pokles parametru δ a c). To bylo nejspíše způsobeno snížením vnitřní vazebné energie MM nutné k porušení snopců (vznik a propagace mikrotrhlin). Doba do přetrhu snopců JUTA-role nebyla zvýšenou teplotou příliš ovlivněna pro velký rozptyl v časech porušení, i když změna parametrů δ a c má ve srovnání s dalšími dvěma typy síťovin opačný trend změny (s rostoucí teplotou stoupají; výjimku tvoří hodnoty při 40 °C).

U všech měření, zvláště však u síťoviny JUTA-role je ale třeba mít na paměti, že síla působící na pásy při každé z teplot nebyla stejná díky střední hmotnosti závaží vedoucí k přetržení pásku, která byla také zatížena chybou (rozptyl dat). Postup měření času do přetržení byl také odlišný při laboratorní teplotě (23 °C) a za teplot zvýšených, při kterých bylo na pásek aplikováno předzatížení při konstantní teplotě po dobu 25 min. Z toho důvodu by bylo pro exaktní řešení, které by poskytlo ucelenou informaci o poruchovosti pásků a její distribuci, zapotřebí aplikovat náročnější statistické analýzy, což je nad rámec této práce.

Tab. 8: Hodnoty pravděpodobnostních parametrů Weibullova rozdělení pro měřené síťoviny

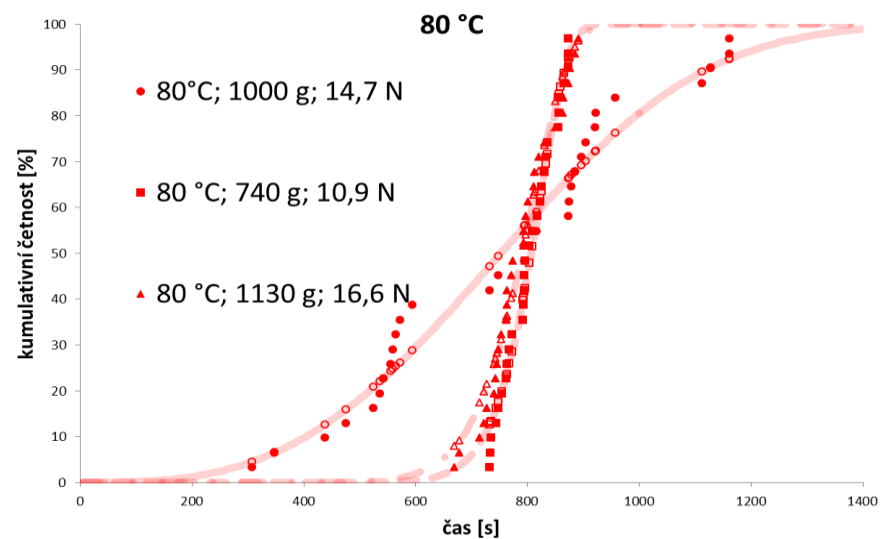
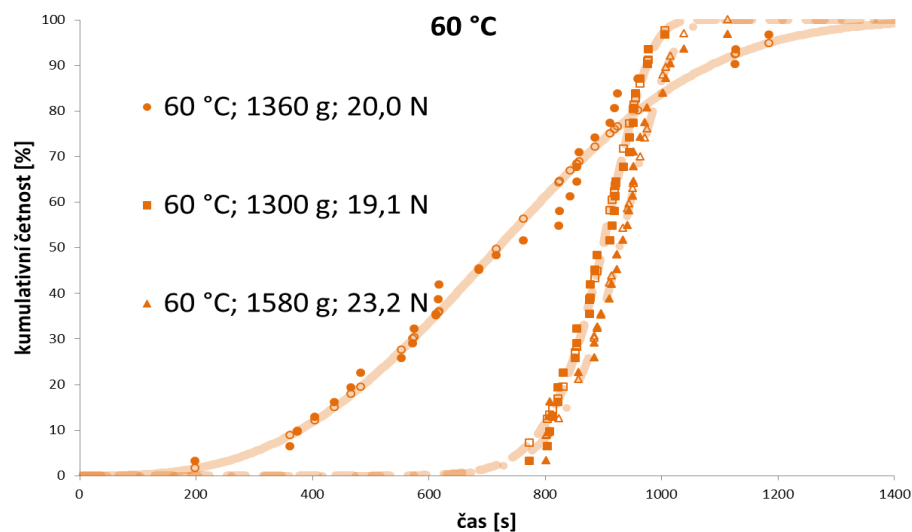
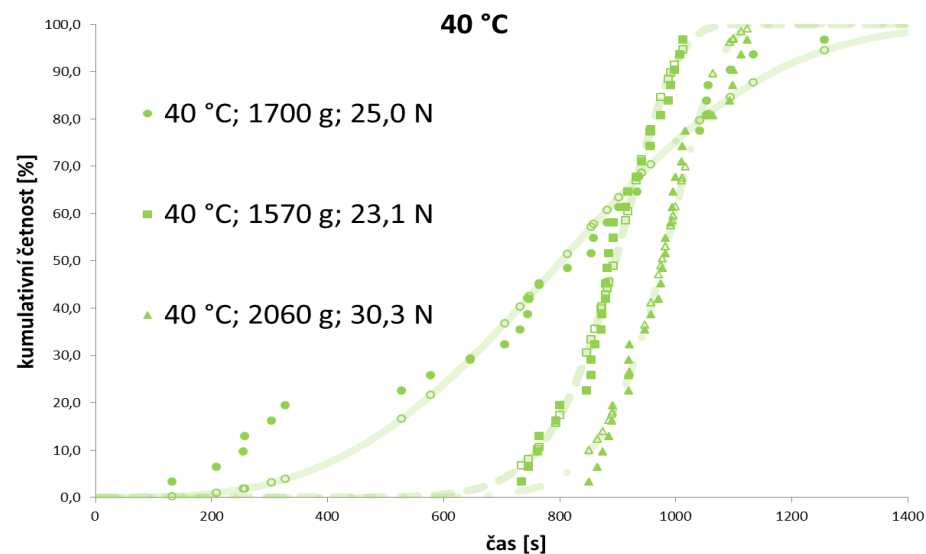
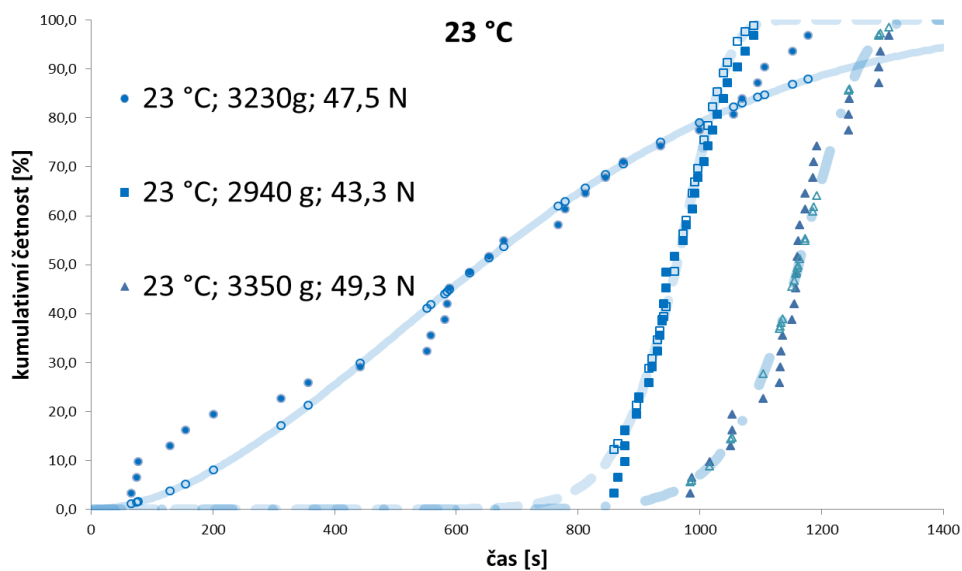
materiál	T [°C]	$\sum a^2$	δ	c
JUTA-role	23 °C	823	783	1,82
	40 °C	959	900	3,19
	60 °C	425	814	2,93
	80 °C	744	849	3,02
JUTA-F3	23 °C	478	986	15,02
	40 °C	460	924	11,63
	60 °C	318	920	14,93
	80 °C	382	825	16,87
JUTA-RT	23 °C	1064	1191	14,96
	40 °C	818	1004	13,72
	60 °C	371	952	14,14
	80 °C	586	814	12,91

S narůstající teplotou docházelo ke snižování časového rozptylu porušování materiálu JUTA-F3 a JUTA-RT (obr. 47), což potvrdilo Žurkovovo tvrzení (rov. 16). Napěťový stav na pásku, vyvolaný závěsným závažím, měl za vyšších teplot větší účinek vedoucí k jeho porušení. To bylo způsobeno snížením energetické bariéry nutné k samovolné iniciaci mikrotrhlin vedoucí k jejich propagaci a porušení pásku v důsledku vyšší teploty.

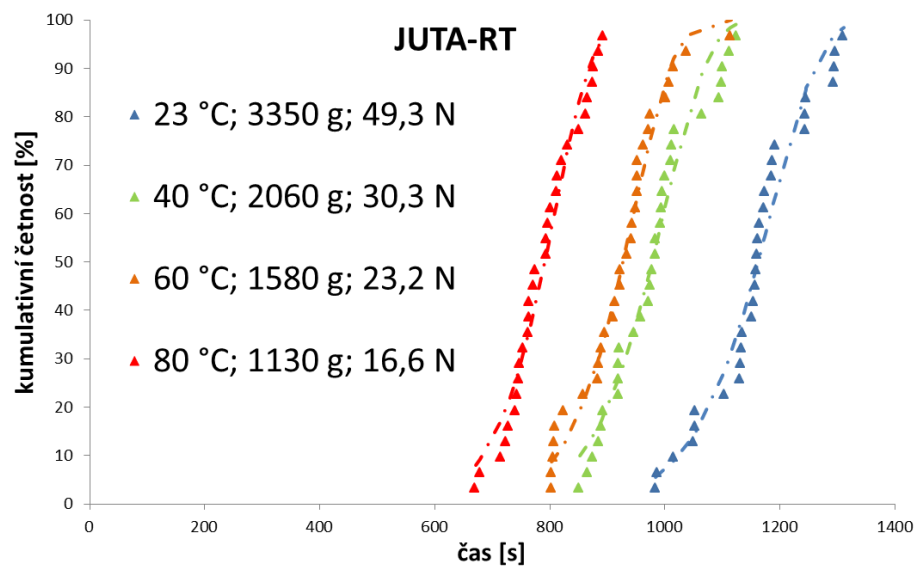
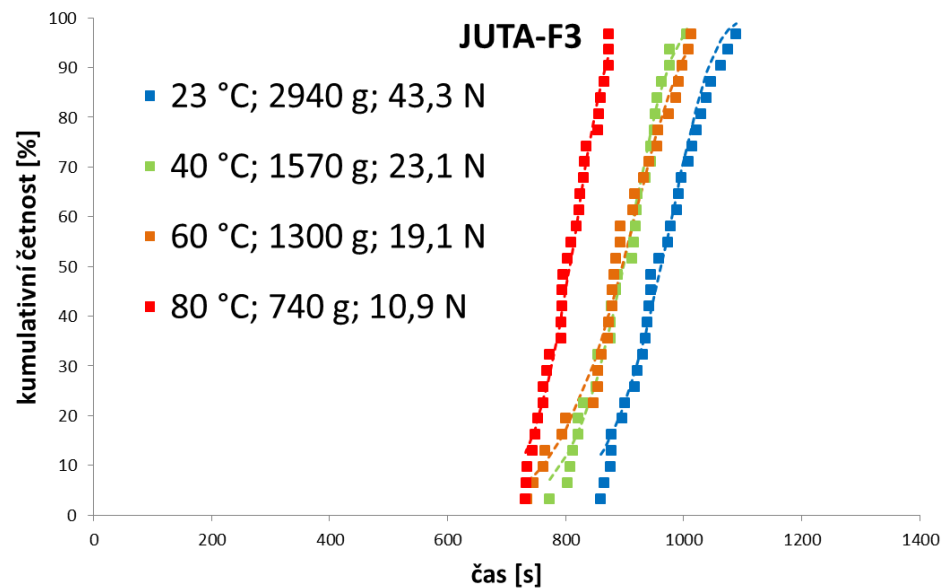
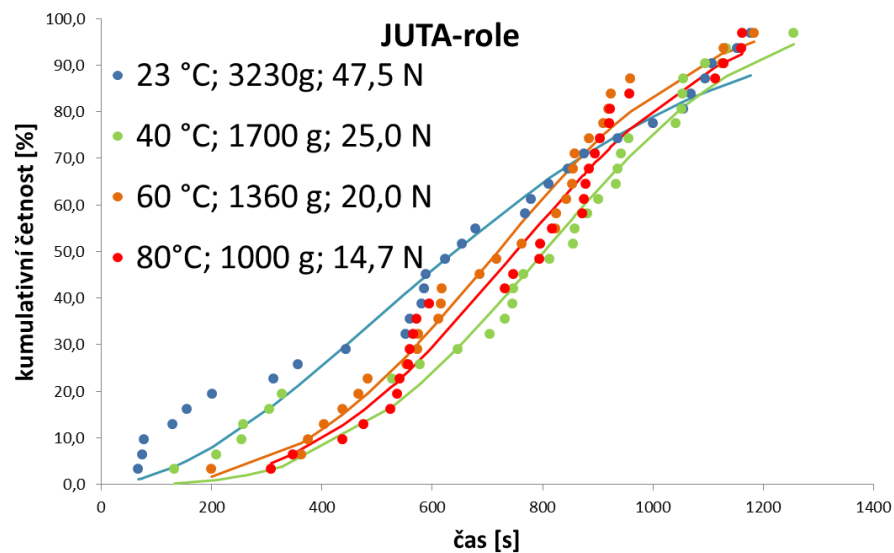
U síťoviny JUTA-role nebyla vlivem zvýšené teploty zaznamenána změna v časovém intervalu poruchovosti materiálů (obr. 47). Tyto připomínky ovlivnily očekávané chování materiálu dle Žurkova.

4.3 Délkové smrštění pásků

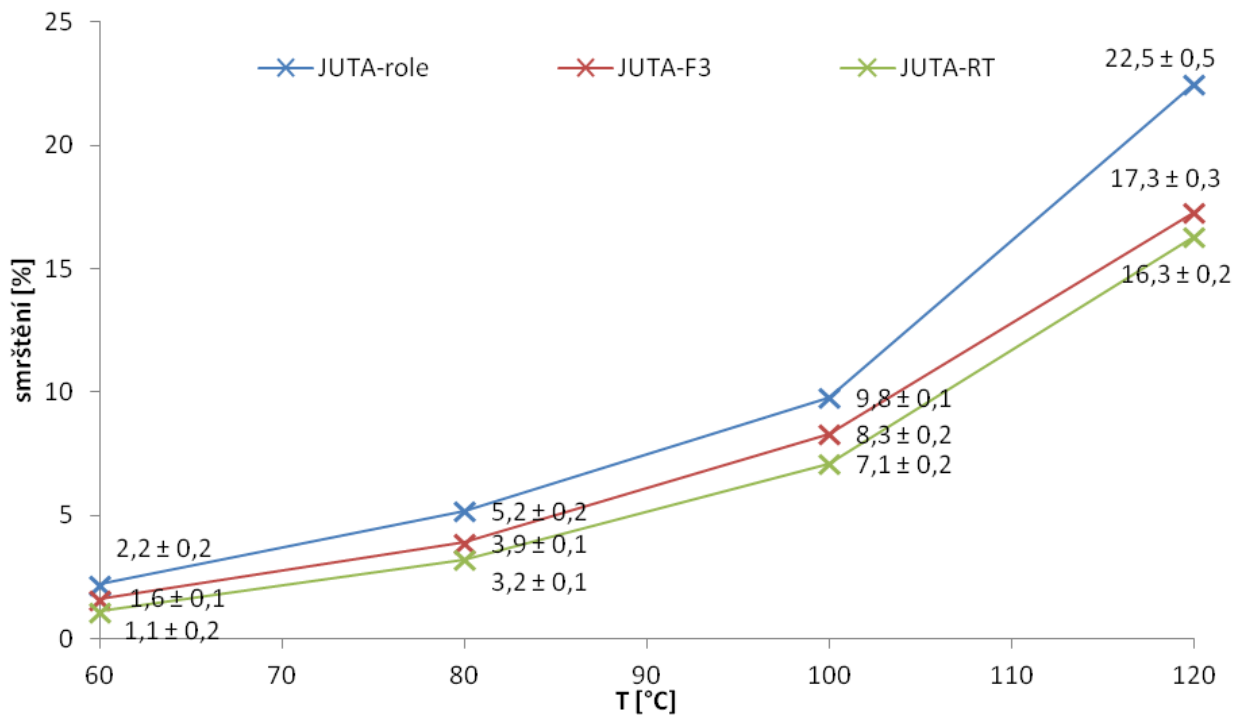
Za zvýšené teploty došlo k délkovému smrštění u všech pásků. Největší délkové smrštění pásku bylo zjištěno u materiálu JUTA-role. Jako méně teplotně stabilní byla vyhodnocena JUTA-F3 a nejmenší procentuální délkové smrštění vykazovala JUTA-RT. Závislost procentuálního délkového smrštění pásků na teplotě temperace pro všechny materiály je uvedena na obr. 48. S rostoucí teplotou temperace docházelo k většímu smrštění pásku u všech materiálů. To bylo velmi pravděpodobně spojeno s jeho částečnou dokrystalizací a zánikem původní dloužené struktury pásku.



Obr. 46: Kumulativní křivky porušování materiálů v čase; plné body – experimentální data; prázdné body – hodnoty dle Weibullova rozdělení; síla nutná k porušení snopce byla počítána dle rov. 5



Obr. 47: Kumulativní křivky porušování materiálů v závislosti na teplotě; síla nutná k porušení snopce byla počítána dle rov. 5



Obr. 48: Délkové smrštění pásků na teplotě

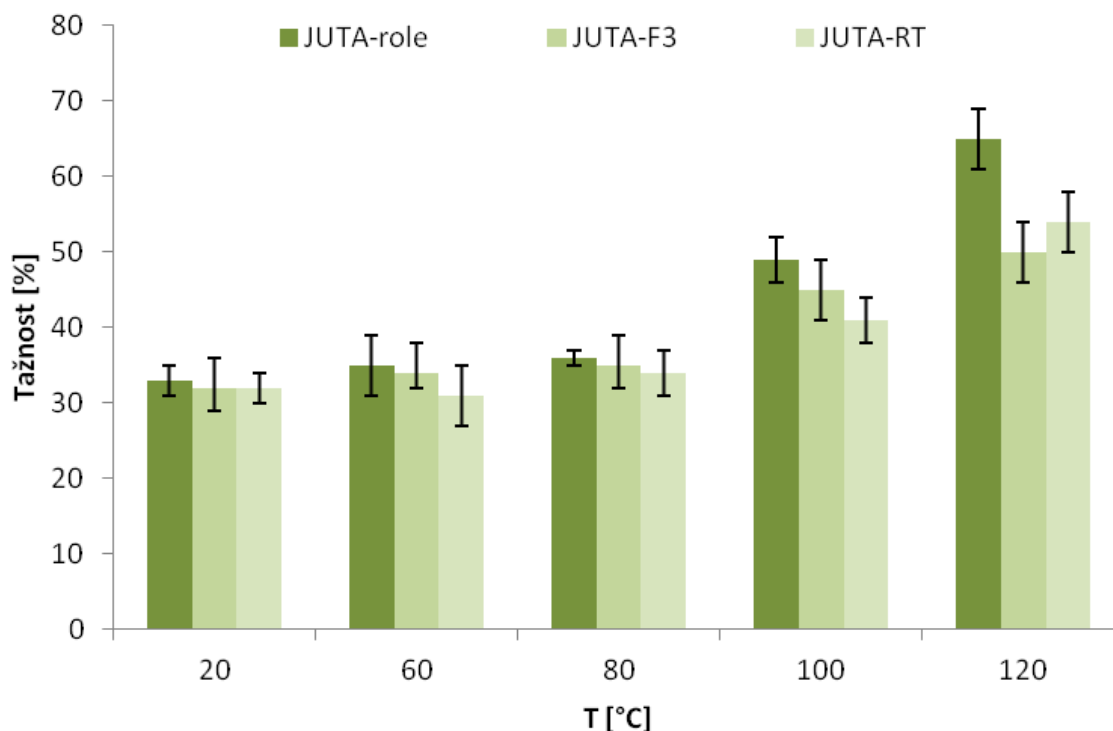
V důsledku většího procentuálního délkového smrštění pásků, vlivem vyšší teploty, obecně došlo k nárůstu tažnosti a houževnatosti pásků, snížila se ale jejich pevnost (tab. 9) a tuhost.

JUTA-RT byla nejpevnějším materiálem s nejnižší tažností. JUTA-role byla nejméně pevným materiálem s nejvyšší tažností. Tento trend byl stejný pro všechny teploty temperace pásků. Rozdíly v tažnostech mezi materiály se postupně zvyšovaly s narůstající teplotou temperace, kdy tažnost všech materiálů se zvyšující se teplotou nelineárně rostla (obr. 49). Rozptyl hodnot v tažnosti mezi jednotlivými materiály pro teplotu 60 °C byl 6 %, zatímco pro teplotu 120 °C dosahoval hodnoty 11 %.

Tab. 9: Pevnost v MPa smrštěných pásků (tahová zkouška při 23 °C a rychlosti 50 mm/min)

teplota temperace pásků v sušárně	JUTA-role	JUTA-F3	JUTA-RT
23 °C	684 ± 18	723 ± 12	843 ± 21
60 °C	672 ± 29	712 ± 20	880 ± 33
80 °C	632 ± 31	697 ± 37	784 ± 22
100 °C	620 ± 26	688 ± 34	777 ± 17
120 °C	605 ± 28	657 ± 25	754 ± 32

S teplotou temperance docházelo k postupnému uvolnění mechanického napětí a jiné orientaci MM polymeru, což bylo spjato se zánikem původní dloužené struktury. Smrštěné pásky se již nepohybovaly v oblasti deformačního zpevnění a důsledkem byl pokles jejich pevnosti.



Obr. 49: Tažnost smrštěných pásků

4.4 Akcelerované stárnutí materiálu JUTA-role

4.4.1 Stárnutí v sušárně a vliv napěťového stavu pásku

Vliv zvýšené teploty na snopce JUTA-role měl za následek jejich zpevnění a nárůst tuhosti. U snopců temperovaných 24 hod při 80 °C v napěťovém stavu nedošlo k délkovému smrštění, čímž bylo dosaženo větší pevnosti a téměř třikrát větší tuhosti materiálu než v případě volně temperovaných snopců s projevem délkového smrštění (tab. 10). Větší tažnosti dosahovaly snopce volně temperované. Příčinou byla patrně krystalizace pod napětím. Kalorimetrické měření nevykázalo sice změnu T_m a krystalického podílu (tab. 12), došlo ale k mírnému zúžení píku tání (obr. 52), což poukazuje na užší distribuci krystalických domén.

Dlouhodobé testy volně temperovaných pásků při 60 °C měly na změnu mechanických vlastností malý vliv (obr. 50). Pásy a snopce JUTA-role se chovaly velmi podobně. Po měsíci vykazovaly pokles pevnosti o 3 % vůči referenčním vzorkům. Rozdíly v pevnosti mezi pásy a snopci se pohybovaly v mezích chyby měření. Tažnost snopců a pásků zůstala zachována. Při krátkodobém působení teploty (1 hod) se ale pevnost snopců i pásků JUTA-role mírně zvýšila, pravděpodobně jako důsledek homogenizace vnitřního pnutí materiálu.

Z výsledků plyne, že pouze zvýšená teplota vede k relativně malým změnám mechanických vlastností materiálu, ale v kombinaci s byť malým napětím se výrazně mění nadmolekulární

struktura, která se velmi podílí na dodloužení materiálu. Při dlouhodobém působení teploty (týden, měsíc) bez napětí dochází k relaxaci a zániku dloužené struktury (došlo ke smrštění pásků), což mělo za následek pokles pevnosti i tuhosti.

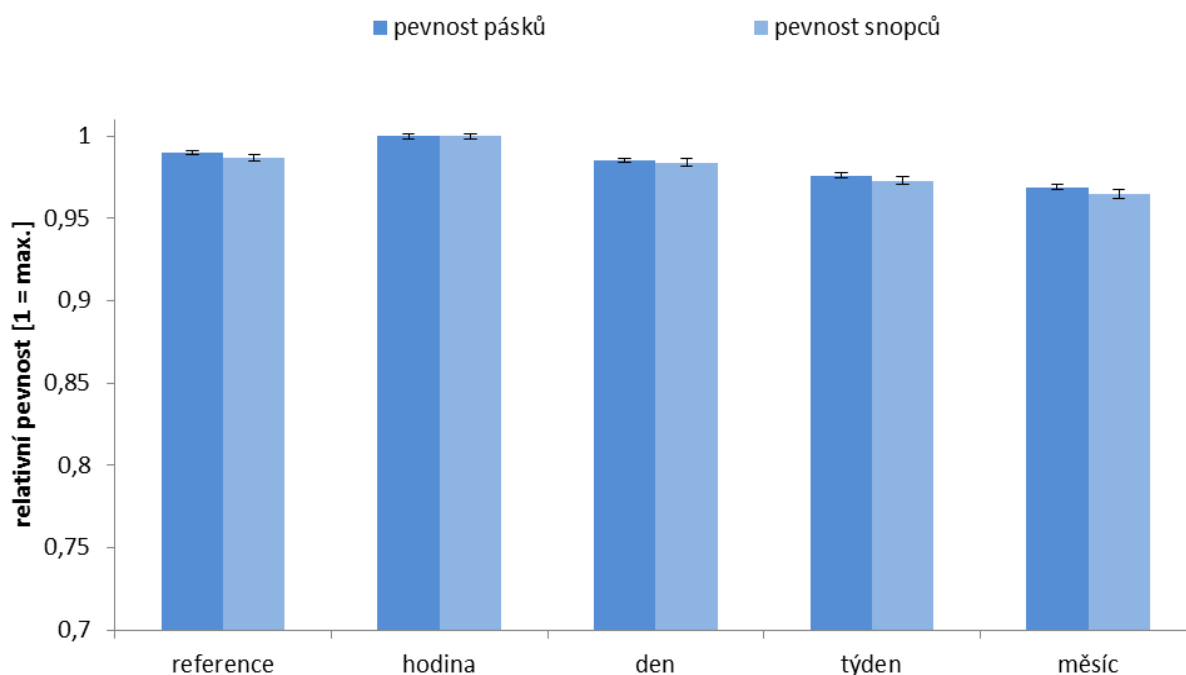
Změna vnitřního uspořádání řetězců ať už vlivem krystalizace pod napětím či relaxací se projevila změnou tvaru kalorimetrických křivek (obr. 52), kdy T_m i krystalický podíl zůstal stejný.

Tab. 10: Tahové vlastnosti pásků (JUTA-role) referenčních a temperovaných v sušárně při 80 °C po dobu 24 h

	netemperované	temperované volně	temperované pod napětím
E [Gpa]	$4,6 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,7$	$16,1 \pm 0,9$
R_m [MPa]	624 ± 24	635 ± 19	742 ± 31
ε [%]	33 ± 3	31 ± 3	19 ± 2

Kde E je modul pružnosti v tahu, R_m mez pevnosti v tahu a ε tažnost.

Teploty tání temperovaných pásků byly vyšší o 1–2 °C při prvním tání (tab. 12) jakož i krystalický podíl (2–3 %), než v případě druhého ohřevu (důsledek dloužené struktury pásku). Po odstranění tepelné a mechanické historie pásků, docházelo po hlavní krystalizaci, při 115 °C, k dokrystalizaci a přeuspořádání krystalických segmentů v teplotním rozmezí 70–80 °C. Teplotní rozdíly byly velmi malé a po měsíci temperování při 60 °C v sušárně se pohybovaly v rámci chyby měření. Trend mírně klesající T_m u druhého ohřevu byl pravděpodobně spojený pouze se zánikem dloužené struktury pásku.



Obr. 50: Relativní pevnost pásků a snopců vystavených sušárně při 60 °C

4.4.2 Stárnutí v xenonové komoře a vliv napět'ového stavu pásku

S dobou expozice volně uchycených snopců v komoře docházelo k nelineárnímu poklesu pevnosti, tuhosti a tažnosti. Po 1000 hod ozařování poklesla pevnost snopců o 25 % (obr. 51) a tažnost o 7 % ve srovnání s neozařovanými snopci. Důvodem je ztráta orientované struktury za současného smrštění.

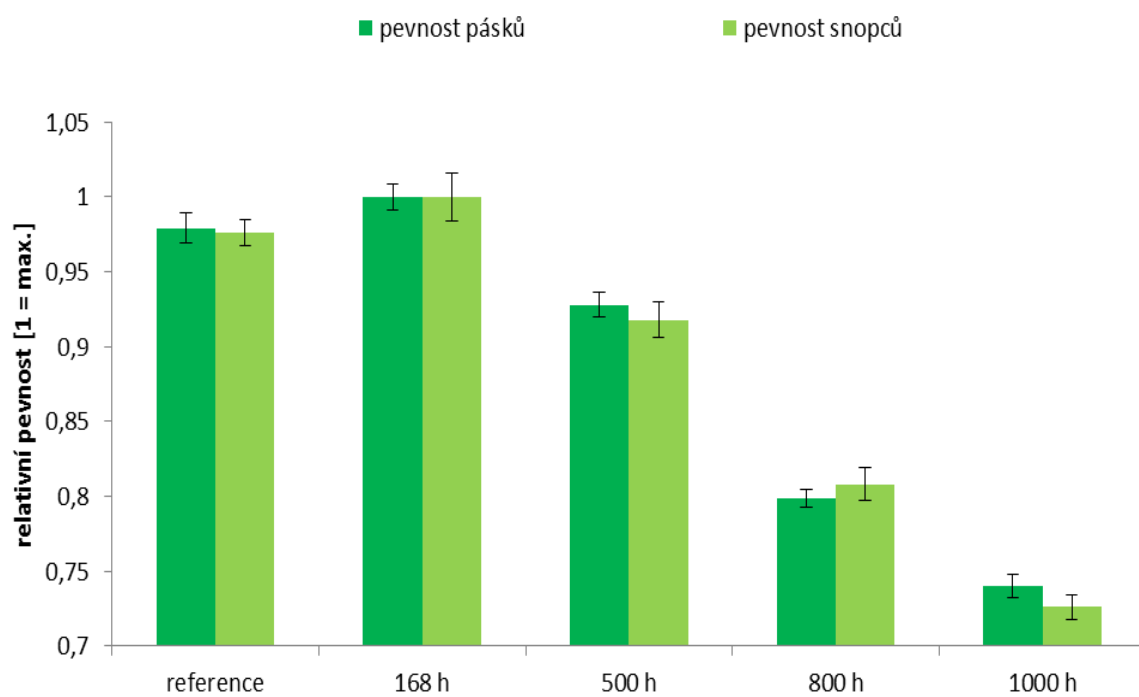
Pásky exponované v Q-sun po dobu 168 hod v napnutém stavu vykázaly po jednom týdnu větší pevnost a tuhost (tab. 11), ale menší tažnost než pásky exponované ve volném stavu. Stejný trend ve změně tahových vlastností napnutých a volně temperovaných pásků, byl zaznamenán po expozici snopců 24 h v sušárně při 80 °C (tab. 10).

Je tedy zřejmé, že vzájemné působení zvýšené teploty a UV záření zhoršuje mechanické vlastnosti JUTA-role více, než samotná zvýšená teplota, tuhost a pevnost je však zvýšena po působení napětí i za zvýšené teploty a ozařování z důvodu krystalizace pod napětím. U dlouhodobého působení teploty, záření a zatěžování lze ovšem předpokládat postupné snížení mechanických vlastností poté, co už k další orientaci struktury nedojde.

Tab. 11: Tahové vlastnosti exponovaných snopců JUTA-role v Q-sun při 55 °C po dobu 1 týdne

	neexponované	exponované volně	exponované pod napětím
E [GPa]	$4,8 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,8$	$13,9 \pm 0,8$
R_m [MPa]	619 ± 28	629 ± 24	754 ± 26
ε [%]	33 ± 3	23 ± 2	20 ± 2

Kalorimetrická měření neprokázala změnu T_m a krystalického podílu, o změně vnitřní struktury však svědčí změna tvaru píků tání. Teplota tání prvního ohřevu byla o 1–2 °C vyšší než v případě druhého ohřevu (tab. 12). Teplota krystalizace byla v obou cyklech chlazení stejná 115 °C. Krystalický podíl vzorků při druhém ohřevu poklesl o 2–3 % oproti prvnímu, což bylo způsobeno zánikem dlužené struktury materiálu.

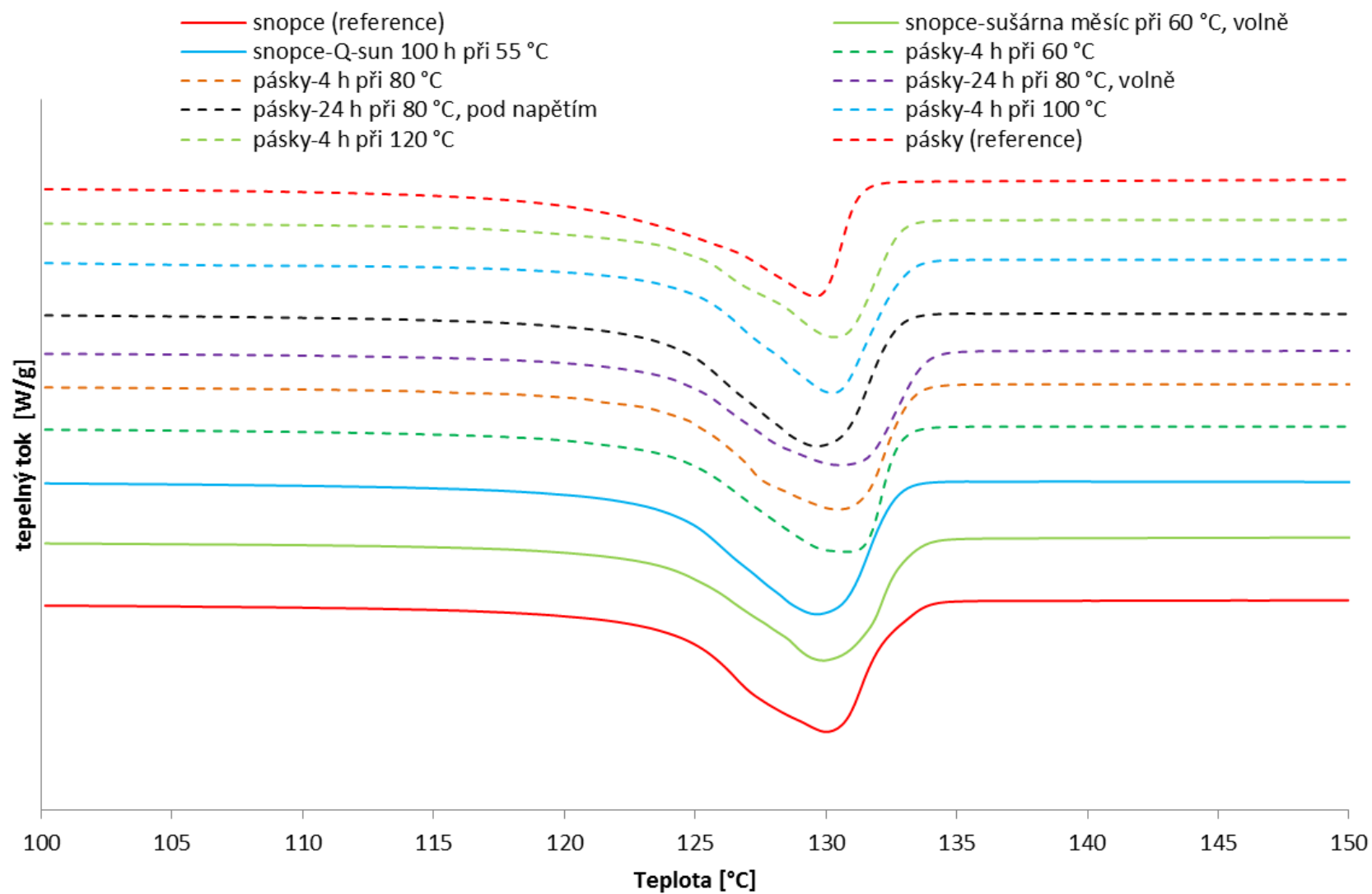


Obr. 51: Relativní pevnost pásků a snopců vystavených Q-sun při 55 °C a intenzitě osvitu 0,68 W/m²

Tab. 12: Teploty tání, krystalizace a krystalického podílu exponovaných pásků v sušárně a xenonové komoře Q-sun

podmínky 72ateriály72 pásků a snopců	T_m [°C]		T_c [°C]	w_c [%]	
	1. ohřev	2. ohřev	1. a 2. Chlazení	1. ohřev	2. ohřev
snopce (reference)	130 ± 1	129 ± 1	115 ± 1	62 ± 2	60 ± 1
snopce – Q-sun 168 hod při 55 °C, volně	130	129	115	62	61
snopce – Q-sun 168 hod při 65 °C, pod napětím	130	129	116	62	60
snopce – Q-sun 800 hod při 55 °C, volně	131	130	115	63	60
snopce – Q-sun 1000 hod při 55 °C, volně	130	130	115	63	60
snopce – sušárna měsíc při 60 °C, volně	131	129	115	62	60
pásy (reference)	130 ± 1	129 ± 1	115 ± 1	62 ± 2	60 ± 2
pásy – 4 h při 60 °C	131	129	115	63	61
pásy – 4 h při 80 °C	130	130	115	63	61
pásy – 4 h při 100 °C	130	129	116	64	61
pásy – 4 h při 120 °C	130	130	116	63	62
pásy – 24 h při 80 °C, volně	130	129	115	63	61
pásy – 24 h při 80 °C, pod napětím	131	129	115	64	61

Kde T_m je teplota tání, T_c teplota krystalizace a w_c krystalický podíl pásků



Obr. 52: DSC křivky prvního ohřevu vybraných vzorků

5 ZÁVĚR

Jednosměrně dložené pásy síťoviny JUTA-role byly vyrobené z HDPE. Jejich pevnost, modul i tažnost byly menší oproti dalším dvěma typům síťoviny, se kterými byly srovnávány. Modul byl nižší u JUTA-role o 8 %, pevnost o 10 % a tažnost o 6 %. Pásy JUTA-role se při dynamickém namáhání porušovaly v průběhu celého časového intervalu měření (24 min), zatímco pásy JUTA-RT a JUTA-F3 se porušovaly ve velmi úzkém intervalu 2–5 min. Tyto pásy, které vykázaly podobné mechanické vlastnosti, se při vystavení teplotám 60–120 °C bez zatížení smrskly méně než pásy JUTA-role. To svědčí o nižším stupni dložení, popřípadě nedostatečné stabilizaci dložené struktury pásků JUTA-role. Široký časový interval do porušení u JUTA-role snížil pravděpodobnost porušení v daném čase, je ale zřejmé, že pásy vykazují určité procento velmi slabých míst, která by se vyskytující ojediněle (do 1 min se porušily 2 % pásků), mohou vést k rychlé destrukci síťoviny.

Zvyšující se teplota vedla k postupnému snižování mechanických vlastností pásků všech typů síťovin a u pásků JUTA-RT a JUTA-F3 vedla ke zkrácení doby do porušení dynamicky jakožto důsledek snížení vnitřní vazebné energie makromolekul nutné k porušení snopců (vznik a propagace mikrotrhlin). U pásků JUTA-role nebyla doba do přetrhu zvýšenou teplotou příliš ovlivněna pro velký rozptyl v časech porušení, U všech měření, zvláště však u síťoviny JUTA-role je ale třeba mít na paměti, že síla působící na pásy při každé z teplot (23, 40, 60 a 80 °C) nebyla stejná díky střední hmotnosti závaží vedoucí k přetržení pásku. Pásy zatěžované při teplotě vyšší jak 23 °C byly navíc před testem vystavené po dobu 25 min z důvodu temperace.

Zvýšená teplota (80 °C) u pásků JUTA-role pod napětím ale vedla ke zvýšení pevnosti a tuhosti (tažnost se snížila) – k délkovému smrštění nedošlo – což je připsáno krystalizaci pod napětím. Stejného efektu bylo dosaženo při expozici pásků JUTA-role UV-záření a teplotě 55 °C po dobu jednoho týdnu. Když však byly pásy vystavené UV-záření a 55 °C po dobu 1000 hod volně, vykázaly pevnost nižší o 25 % a tažnost o 7 % ve srovnání s neozářovanými vzorky. Důvodem je smrštění a ztráta orientované struktury.

Z výsledků je tedy zřejmé, že vzájemné působení zvýšené teploty a UV záření zhoršuje mechanické vlastnosti JUTA-role více, než samotná zvýšená teplota, vede k relativně malým změnám mechanických vlastností. Tuhost a pevnost je však zpočátku zvýšena po působení napětí z důvodu krystalizace pod napětím. Dlouhodobým působením teploty, záření a zatěžování lze ovšem předpokládat postupné zhoršení mechanických vlastností síťoviny JUTA-role, jejíž struktura není stabilizovaná a u které se bude změnou vnějších podmínek měnit nadmolekulární struktura. Tato nebyla v práci detailněji testována. Její změna se projevila pouze změnou tvaru píků tání při ohřevu testovaných pásků (teplota tání a krystalický podíl se v rámci chyby měření neměnil).

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Juta a. s.: Zemědělství a obalové materiály [online]. [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.juta.cz/vyrobni-programy/zemedelstvi-a-obalove-materialy.html>
- [2] MLEZIVA, J. aj. ŠŇUPÁREK. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 525 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] WAGNER, J. Multilayer flexible packaging: 2-Polyethylene [online]. 2. William Andrew, 75ater science publishers, 2016 [cit. 2016-07-06]. ISBN 978-032-3371-001. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/B9780323371001000028>
- [4] BĚHÁLEK, L. Polymery: *Temoplasty-základní rozdělení, Polyolefiny: Polyethylen* [online]. 1. Liberec: Svitavy, 2014 [cit. 2016-07-06]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: publi.cz/books/180/Uvod.html
- [5] DUCHÁČEK, V. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2016-07-06]. ISBN 80-708-0617-6. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/
- [6] PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: *structures, properties, and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000, 535 p. ISBN 0-8247-9546-6.
- [7] SUKHADIA, A. M. Trade-offs in Blown Film Processing-Structure-Property Behavior of LLDPE Type Resins from Chromium, Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts. 1999.
- [8] LOKENSGARD, E. *Industrial Plastics: Theory and Applications*. 5th Edition. Cengage Learning, 2008. ISBN 1428360700.
- [9] WYPYCH, G. Handbook of Polymers [online]. Elsevier, 2012, , 677 [cit. 2016-07-06]. DOI: 10.1016/B978-1-895198-47-8.50199-5. ISBN 9781895198478. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781895198478501995>
- [10] Česká národní rada světové rady pro ropu (WPC): Výrobky na bázi ropy. *Petroleum.cz* [online]. Praha-Dejvice: VŠCHT, 2007 [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/>
- [11] THOMAS, S., K. SANDEEP, N. KALARIKKAL, S. ALAVI, J. VARGHESE a S. YARAGALLA. *Polymers for packaging applications*. Xviii, 467 pages. ISBN 1926895770.
- [12] Polyethylene. Chemical Resistance of Specialty Thermoplastics [online]. Elsevier, 2012, , 510 [cit. 2016-07-06]. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3110-7.00009-9. ISBN

- [13] TODO, A., M. TAKAHASHI, T. TSUTSUI a N. KASHIWA. Feature of metallocene based LLDPE – molecular structure, morphological structure and properties of new 76materiály76nem –. *Advanced Materials*, 93 [online]. Elsevier, 1994, , 171. DOI: 10.1016/B978-1-4832-8380-7.50046-8. ISBN 9781483283807. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781483283807500468>
- [14] NICHOLAS, A., J.I. APSE, W.A. HOFFMAN a W.M. SONG. *MDPE/VLDPE Materials Development. Landfill Closures* [online]. Elsevier, 1991, , 231 [cit. 2016-07-06]. DOI: 10.1016/B978-1-85166-644-7.50026-4. ISBN 9781851666447. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781851666447500264>
- [15] BAYLEY, J. Nova chemicals corporation. *SPE Polyolefins Conference 2005: Low Density and Linear Low Density Polyethylene Presentation*. Painesville, Ohio, 2005.
- [16] SPIEGELBERG, S., A. KOZAK, G. BRAITHWAITE. Characterization of Physical, Chemical, and Mechanical Properties of UHMWPE. *UHMWPE Biomaterials Handbook* [online]. Elsevier, 2016, , 531 [cit. 2016-07-06]. DOI: 10.1016/B978-0-323-35401-1.00029-6. ISBN 9780323354011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323354011000296>
- [17] Unipetrol: Orlen group. Petrochemické produkty: *Polyethylen LITEN* [online]. Litvínov, 2016 [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.unipetrol.cz>
- [18] Cz.Kompass: firemní rejstřík, zpracování polyethylenu [online]. Praha [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: [http://cz.kompass.com/searchCompanies/facet?value=CZ&label=%20%20C4%20Cesk%C3%A1%20republika%20\(22\)%20%20&filterType=country&searchType=SUPPLIER&checked=true](http://cz.kompass.com/searchCompanies/facet?value=CZ&label=%20%20C4%20Cesk%C3%A1%20republika%20(22)%20%20&filterType=country&searchType=SUPPLIER&checked=true)
- [19] Fatra a. s.: Zpracování plastů [online]. Napajedla [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.fatra.cz/o-nas/profil-spolecnosti/>
- [20] Celanese: material innovation [online]. [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.celanese.com/engineered-materials/products/GUR-UHMW-PE.aspx>
- [21] Svitap J.H.J: tkaniny, folie, plachty [online]. Svitavy [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.svitap.cz/parotesne-podstresni-folie/>
- [22] Hunapro spol.: PE fólie a baly [online]. Brno [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.hunapro.com/>
- [23] Resinex: plastics and elastomers [online]. Uhřetřeben [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/produkty/>

- [24] Silon s. r. o. [online]. Planá nad Lužnicí [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.silon.eu/cz/produkty/taborex/>
- [25] Lithoplast [online]. Ždár nad Sázavou [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.lithoplast.cz/produkty/vylen/>
- [26] Ekomat spol. [online]. Dobrá [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.ekomat.cz/>
- [27] Invos: *plastové sáčky a pytle* [online]. Svárov [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.invos.cz/cz/>
- [28] Technická univerzita Liberec: Fakulta strojní, oddělení tváření kovů a plastů. *Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. Liberec, 2010 [cit. 2016-07-08]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [29] *Technologie zpracování plastů, příprava polymerních směsí* [online]. Liberec: FS Liberec [cit. 2016-07-08]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/2874349/>
- [30] Fyzika polymerů: *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2016-07-08]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [31] *Technologie tkaní: princip výroby tkaniny na stavu* [online]. *Textilní zkušební ústav*: Brno, 2010 [cit. 2016-07-10]. Dostupné z: <http://www.skolatextilu.cz/clanek/19/web/e-LTex/Kontakty.html>
- [32] JIRSÁK, O., K. KALINOVÁ. Termické a chemické technologie výroby netkaných textilií: Přípravy vlákněných vrstev [online]. 1. Liberec: Fakulta textilní [cit. 2016-07-08]. Dostupné z: http://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/938/mod_resource/77/ateriá/1/Oldrich%20Jirsak%20a%20Klara%20Kalinov%C3%A11.pdf
- [33] EHRENSTEIN, G. W. *Polymeric Materials: Structure – Properties – Application*. Munich: Hanser, 2001. 277 s. ISBN 3-446-21461-5.
- [34] WOODWARD, A. E. *Atlas of polymer materials*. Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1989. 531 s. ISBN 3-446-15175-3.
- [35] LEDNICKÝ, F. *Mikroskopie a morfologie polymerů. Díl 1. Mikroskopie polymerů a preparační techniky*. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. 71 s. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [36] Mardre: *Electron Spectroscopic Imaging of Polyethylene Shish Kebabs in Situ* [online]. 1992 [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.mardre.com/homepage/mic/tem/samples/polymers/pe5.htm>

- [37] ZOK, F.; SHINOZAKI, D. M. Environmental fatigue crack growth in spherulitic polyethylene. *Journal of Material Science*. 1994, 13, s. 940-943.
- [38] OLLEY, R. H.; BASSETT, D. C. An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer*. 1982, 23, s. 1707-1710.
- [39] ZHOU, H., G. L. WILKES. Orientation-dependent mechanical properties and deformation morphologies for uniaxially melt-extruded high-density polyethylene films having an initial stacked lamellar texture. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1998, (33), 287-303.
- [40] ZHOU, H. a G. L. WILKES. Creep behaviour of high density polyethylene films having well-defined morphologies of stacked lamellae with and without an 78ateriály row-nucleated fibril structure. Elsevier Science Ltd. 1998, (16), 3597–3609.
- [41] LU, J., H.J. SUE aj. RIEKER. Dual crystalline texture in HDPE blown films and its implication on mechanical properties. Elsevier. 2001, (42), 4635-4646.
- [42] FEIJOO, J. L., J. J. SÁNCHEZ a A. J. MULLER. The phenomenon of double yielding in oriented high density polyethylene films. *Journal of materials science letters*. 1997, (16), 1721-1724.
- [43] ZHANG, X.M., A. AJJI, M.A. HUNEAULT a S. ELKOUN. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. Elsevier. 2004, (45), 217–229.
- [44] KELLER, A. aj. G. RIDER. On the Tensile Behaviour of Oriented Polyethylene. *Journal of materials science*. 1966, (1), 389-398.
- [45] Odolnost plastů vůči degradaci a stárnutí [online]. Liberec: fakulta strojní Liberec, 2010 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt
- [46] Degradace stavebních materiálů: *degradace polymerů* [online]. Praha: fakulta stavební ČVUT Praha, 2010 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/DSM/DSM8.pdf>
- [47] Koroze materiálů pro restaurátory: *mechanismy koroze polymerů* [online]. Praha: VŠCHT, 2010 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/DSM/DSM8.pdf>
- [48] PODEŠVA, J., J. KOVÁŘOVÁ. Možnosti přípravy makromolekulárních antidegradantů pro polymery. *Chemické listy: Ústav makromolekulární chemie AV ČR* [online]. 2010, (104), 1034-1039 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1034-1039.pdf

- [49] HOURSTON, D.J. Degradation of Plastics and Polymers. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2016-08-10]. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.01658-1. ISBN 9780128035818. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818016581>
- [50] BĚHÁLEK, L. KATEDRA STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE. Stanovení tahových vlastností polymerů [online]. 2005 [cit. 2016-31-07]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/laboratore/N/4bb.pdf
- [51] Instron, Worldwide testing industry: *tensile testing* [online]. University Ave, Norwood, MA, 2010 [cit. 2016-07-31]. Dostupné z: <http://www.instron.us/en-us/our-company/library/test-types/tensile-test>
- [52] Jednoduché stroje. Techmania science centrum: *Eduportál* [online]. Plzeň, 2016 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/sila/jednoduche-stroje>
- [53] KUČERA, J. – ústní sdělení (pracovník vědeckého ústavu UNIPETROL RPA, s.r.o. – POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod, Tkalcovská 36/2, Brno) dne 14. Března 2017
- [54] Jednoduché stroje: *páky, kladky, kola na hřídeli* [online]. Ostrava: VŠB-TUO, 2015 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://if.vsb.cz/bf/24.html>
- [55] Mechanické namáhání polymerů: *statické namáhání*. [online]. Svitavy, 2016 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: 79ate://publi.cz/books/180/09.html
- [56] VANÍČEK, J. KATEDRA TEXTILNÍCH MATERIÁLŮ. Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. TF Liberec, 2014 [cit. 2016-31-07]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [57] GRELLMANN, W. Polymer testing. Germany: Hanser Gardner Pubns, 2007. 700 s. ISBN 978-1-56990-410-7.
- [58] CHEMPOINT: konfokální laserová rastrovací mikroskopie [online]. Brno: VUT v Brně, fakulta chemická, 2016 [cit. 2016-07-31]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/konfokalni-laserova-rastrovaci-mikroskopie-clsm>
- [59] CLARKE, A. R., EBERHARDT, C. N. Microscopy Techniques for Materials Science. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002. 424 s. ISBN 1 85573 5873.
- [60] ŠAFÁŘOVÁ, K. Mikroskopické techniky SEM a TEM: rastrovací elektronová mikroskopie. *Centrum pro výzkum nanomateriálů* [online]. Olomouc, 2016, (1), 40 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf
- [61] DELONG, A., L. ECKERTOVÁ, L. FRANK, ed. Metody analýzy povrchů: *elektronová mikroskopie a difrakce*. Praha: Academia, 1996. ISBN 80-200-0329-0.

- [62] CHEMPOINT: Termogravimetrická analýza [online]. Brno: VUT v Brně, fakulta chemická, 2016 [cit. 2016-07-31]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [63] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z. Termická analýza. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [64] WUNDERLICH, B. Thermogravimetry. Thermal Analysis [online]. Elsevier, 1990, , 371 [cit. 2016-07-31]. DOI: 10.1016/B978-0-12-765605-2.50011-X. ISBN 9780127656052.
- [65] Zkoušky stárnutí: *Zkoušky stárnutí ve veterometru* [online]. Zlín: UTB, 2016 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_14.pdf
- [66] Přístroje pro stanovení odolnosti polymerních materiálů vůči stárnutí: *Xenonová testovací komora Q-Sun Xe-3-HS* [online]. Praha: VŠCHT, 2016 [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: <http://pol.vscht.cz/vyzkum/vybaveni/degradace>
- [67] LIKEŠ, J. aj. MACHEK. *Matematická statistika: metody odhadu parametrů a jejich funkcí: bodové a intervalové odhady*. 1. Praha: SNTL, 1983.
- [68] BARTENEV, G. M. *Pevnost a lomové mechanismy polymerů: Žurkovova rovnice životnosti*. 1. Moskva: nakladatelství Ruské sovětské federativní socialistické republiky, 1984.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyethylen
PP	polypropylen
ULDPE	polyethylen s velmi nízkou hustotou
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	lineární polyethylen s nízkou hustotou
XLPE, XPE	síťovaný polyethylen
MDPE	polyethylen se střední hustotou
HDPE	polyethylen s vysokou hustotou
HMW-HDPE	polyethylen s vysokou molekulovou hmotností
UHMW-HDPE	polyethylen s ultra-vysokou molekulovou hmotností
UV	ultrafialové záření
Q	tepelný tok
IR	infračervené záření
T	teplota
ΔT	změna teploty
T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
T_c	teplota krystalizace
RPA	rafinérský, petrochemický a agrochemický producent (týká se Unipetrolu)
s. r. o.	společnost s ručením omezeným
a. s.	akciová společnost
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
POM	polarizační světelná mikroskopie
CLSM	konfokální laserová rastrovací mikroskopie
XRD	difrakce rentgenových paprsků
RTG	charakteristické rentgenovo záření
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
WDS	vlnově disperzní detektor

EDS	energiově disperzní detektor
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
TMDSC	modulovaná teplotní DSC
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
TGA	termogravimetrická analýza
DTG	derivovaná termogravimetická křivka
MS	hmotnostní spektrometrie
GC	plynová chromatografie
ΔH_m	entalpie tání polymeru
ΔH_m^0	entalpie tání 100 % krystalického polymeru
w_c	stupeň krystalinity
MM	makromolekula
KČ	kyslíkové číslo
E	Youngův modul pružnosti v tahu
R_m	mez pevnosti materiálu v tahu
ε	tažnost
$hm. \%$	hmotnostní procenta
×	záznam porušení snopce (pozitivní výsledek)
○	záznam neporušeného snopce (negativní výsledek)
M_0	nejnižší hmotnost, při které došlo k porušení snopce
n_i	počet porušení snopců při jednom hmotnostním přídávku/úbytku
i	počet přírůstků hmotnosti od M_0
N	celkový počet porušení snopců v jedné sadě měření
A, B	statistické členy
Δm	konstantní hmotnostní přídavek/úbytek
$M_{opt.}$	optimální hmotnost závaží způsobující jeho porušení
MD	orientace filmu ve směru vytlačování/dloužení (machine direction)
TD	orientace filmu kolmo na vytlačování/dloužení (machine direction)
δ, c	pravděpodobnostní statistické členy Weibullova rozdělení

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1:	Molekulový vzorec PE	8
Obr. 2:	Schéma konformace řetězců PE a) LDPE b) LLDPE c) HDPE d) XLPE	11
Obr. 3:	Distribuce molární hmotnosti HDPE	13
Obr. 4:	Snímek tkané HDPE síťoviny určené pro svinovací lisy	14
Obr. 5:	Schéma teplotních oblastí zpracování PE	14
Obr. 6:	Schéma extruzní linky pro výrobu tenkých fólií	16
Obr. 7:	Schéma hlavy na extruzi třívrstvé fólie a uspořádání extrudérů	17
Obr. 8:	Schéma výroby fólií vyfukováním	18
Obr. 9:	Schéma dloužení biaxiálních fólií	19
Obr. 10:	Schéma technologie výroby vláken rozvlákňováním	19
Obr. 11:	Schéma tkalcovského stavu	20
Obr. 12:	Snímek lamely PE vzniklé krystalizací z roztoku	21
Obr. 13:	Schéma struktury dlouženého vlákna	22
Obr. 14:	Schéma struktury shish-kebab	22
Obr. 15:	Snímek prstencové sférolitické struktury PE	23
Obr. 16:	Snímky nadmolekulární struktury rozvětveného LDPE a lineárního HDPE	24
Obr. 17:	Schéma ortorombické elementární buňky HDPE	25
Obr. 18:	Schéma tří typů porušení lamel ve struktuře sférolitu	26
Obr. 19:	Schéma vzniku lamel na fibrilárních zárodcích u vyfukovaných filmů HDPE	27
Obr. 20:	Snímky TEM zobrazující strukturu lamel vzniklou na fibrilárních zárodcích	28
Obr. 21:	Tahové křivky HDPE vyfukovaných filmů se dvěma mezemi kluzu v MD	29
Obr. 22:	Schéma autooxidace polyolefinů	31
Obr. 23:	Záznamy tahových křivek různých typů polymerů	33
Obr. 24:	Schéma rozvržení sil na jednoduchém mechanickém zařízení	34
Obr. 25:	Schéma rozvržení sil a délky ramen kola v závislosti na úhlu pootočení	36
Obr. 26:	Schéma prodloužení pásku na mechanickém zařízení	37
Obr. 27:	Tvar základních entalpických projevů při řízeném ohřevu a chlazení	38
Obr. 28:	Schéma konfokálního principu	39
Obr. 29:	Temogravimetrická křivka s její derivovanou podobou	41
Obr. 30:	Snímek testovaných síťovin	43

Obr. 31:	Snímek snopců proplétaných útkovými pásky	44
Obr. 32:	Snímek nedeformované části pásku a deformované části pásku	45
Obr. 33:	Snímek použité geometrie přístroje ZWICK Z010 při tahové zkoušce	46
Obr. 34:	Snímek DSC měřících cel pro vzorek a referenci přístroje PYRIS 1, Perkin Elmer	47
Obr. 35:	Snímek uchycení pásků do sušárny	48
Obr. 36:	Snímek uchycení vzorků do xenonové komory Q-sun pod napětím	49
Obr. 37:	Schéma mechanického zkušebního zařízení	50
Obr. 38:	Postup vyplňování parametrů funkce Řešitel v softwaru Excel	54
Obr. 39:	Termogravimetrická (modrá) křivka a její derivovaná podoba (červená) PE pásků	58
Obr. 40:	Pevnost snopců JUTA-role v závislosti na teplotě a rychlosti tahové zkoušky	59
Obr. 41:	Pevnosti snopců, pásků a útkových pásků při 23 °C	59
Obr. 42:	Snímek odleptaného a nataženého pásku (SEM)	60
Obr. 43:	Snímek povrchové struktury odleptaného původního pásku (SEM)	61
Obr. 44:	Závislost pevnosti snopců na teplotě	62
Obr. 45:	Závislost pevnosti na směru namáhání (červená -30°, modrá 0°, černá +30°)	62
Obr. 46:	Kumulativní křivky porušování materiálů v čase	65
Obr. 47:	Kumulativní křivky porušování materiálů v závislosti na teplotě	66
Obr. 48:	Délkové smrštění pásků na teplotě	67
Obr. 49:	Tažnost smrštěných pásků	68
Obr. 50:	Relativní pevnost pásků a snopců vystavených sušárně při 60 °C	69
Obr. 51:	Relativní pevnost pásků a snopců vystavených Q-sun	71
Obr. 52:	DSC křivky prvního ohřevu vybraných vzorků	72

9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1:	Třídění PE dle hustoty	10
Tab. 2:	Základní fyzikální a mechanické vlastnosti HDPE a LDPE	12
Tab. 3:	Rejstřík některých českých zpracovatelů PE	15
Tab. 4:	Rozměry součástí mechanického zkušebního zařízení	50
Tab. 5:	Záznam měření pevnosti snopců JUTA-role při $\Delta T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	52
Tab. 6:	Hmotnosti použitých závaží při měření životnosti snopců	53
Tab. 7:	Výstup DSC měření pásků JUTA-role	57
Tab. 8:	Hodnoty pravděpodobnostních parametrů Weibullova rozdělení pro síťoviny	64
Tab. 9:	Pevnost v MPa smrštěných pásků	67
Tab. 10:	Tahové vlastnosti pásků JUTA-role temperovaných v sušárně při $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 h	69
Tab. 11:	Tahové vlastnosti exponovaných snopců v Q-sun při $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 týdne	70
Tab. 12:	Teploty tání, krystalizace a krystalické podílu exponovaných pásků v sušárně a xenonové komoře Q-sun	72

10 SEZNAM ROVNIC

Rov. 1:	Výpočet kyslíkové čísla pro posouzení hořlavosti polymeru	32
Rov. 2:	Momentová věta	33
Rov. 3:	Dosazení síly a délky ramene za momenty sil	33
Rov. 4:	Výpočet momentu síly kola přes úhlovou závislost	35
Rov. 5:	Výpočet výsledné síly nutné k přetržení pásku	35
Rov. 6:	Výpočet změny délky pásku	35
Rov. 7:	Výpočet skutečné délky pásku při jeho přetržení	35
Rov. 8:	Kombinovaný vztah pro výpočet změny délky namáhaného pásku	36
Rov. 9:	Výpočet prodloužení pásku bez tepelného působení	37
Rov. 10:	Výpočet prodloužení lokálně tepelně namáhaného pásku	38
Rov. 11:	Výpočet krystalického podílu polymeru	39
Rov. 12:	Výpočet střední hmotnosti závaží způsobující přetržení pásku	51
Rov. 13:	Výpočet odchylky měření ke střední hmotnosti závaží	51
Rov. 14:	Výpočet statistických členů při měření střední hmotnosti závaží	51
Rov. 15:	Výpočet distribuční funkce Weibullova pravděpodobnostního rozdělení	54
Rov. 16:	Žurkovova rovnice vysvětlující změnu v porušování materiálu za změny teploty	55