

Fakulta elektrotechnická
Katedra materiálů a technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Teplotní vlastnosti polymerních materiálů

Autor práce: **Ondřej Staněk**
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Prosr Ph.D.**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej STANĚK**
Osobní číslo: **E19B0205P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Téma práce: **Teplotní vlastnosti polymerních materiálů**
Zadávací katedra: **Katedra materiálů a technologií**

Zásady pro vypracování

1. Provedte dělení polymerních materiálů.
2. Vyjmenujte a popište charakteristické tepelné vlastnosti polymerních materiálů a způsoby jejich měření.
3. Změřte a analyzujte vybrané teplotní vlastnosti pro různé druhy polymerů.

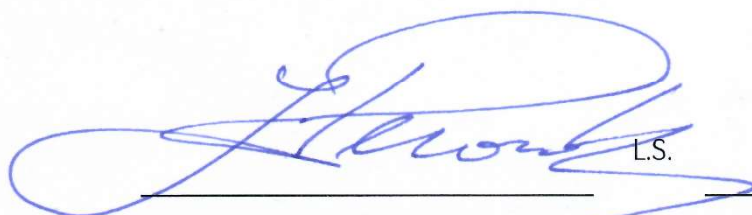
Rozsah bakalářské práce: **30 – 40**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Characterization and failure analysis of plastics. Materials Park, OH: ASM International, 2003. ISBN 978-0-87170-789-5.
2. CROMPTON, T.R. *Physical testing of plastics*. Shawbury: Smithers Rapra, 2012. ISBN 9781847354853.
3. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley 2006, ISBN: 13 978-0-471-70606-9 (EN)
4. KUČEROVÁ, Eva. *Elektrotechnické materiály*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2002. ISBN 80-7082-940-0.
5. Internetové informační zdroje –databáze ScienceDirect, IEEE.

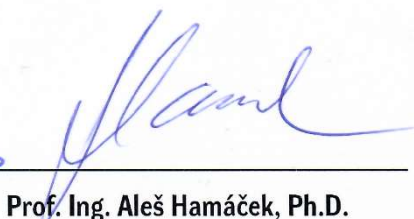
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání bakalářské práce: **7. října 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2023**



Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan

L.S.



Prof. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 7. října 2022

Abstrakt

Tato bakalářská práce se v prvních třech kapitolách, které tvoří teoretickou část práce, postupně zabývá základními vlastnostmi a dělením polymerních materiálů dle několika kritérií, vlastnostmi těchto materiálů a jejich změnami následkem tepelných účinků, a měřicími metodami, pomocí kterých lze tyto změny ve vlastnostech analyzovat. V poslední kapitole pak práce zahrnuje měření teplotních vlastností vybraných polymerních materiálů, jehož cílem bylo na vzorcích ze skupiny termoplastů, reaktoplastů a elastomerů poukázat na rozdíly ve vlastnostech mezi těmito materiály za použití metod diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), simultánní teplotní analýzy (STA), termomechanické a dynamické mechanické analýzy (TMA, DMA), které jsou popsány v teoretické části práce.

Předpokladem bylo, že u vzorku semikrystalického termoplastu měla být patrná výrazná změna tepelného toku a modulu elasticity v oblastech skelného přechodu, krystalizace a tavení. Druhý vzorek, patřící do skupiny reaktoplastů, měl takovou změnu vykazovat pouze v oblasti skelného přechodu, jelikož ke krystalizaci ani k tavení z důvodu amorfního charakteru v tomto případě nedochází. Třetím vzorkem byl termoplastický elastomer, jehož chování mělo být podobné jako tomu mělo být u termoplastu s tím rozdílem, že fázové přechody se v tomto případě měly vyskytovat ve velmi nízkých teplotách.

Výsledky DSC a STA potvrzují stanovené předpoklady vycházející z teoretické části práce s výjimkou vzorku elastomeru, kde se ve zvoleném teplotním rozsahu nepodařilo zachytit skelný přechod. Ten se při měření mechanickými metodami podařilo zachytit metodou DMA, která se ukázala jako nejcitlivější. Kombinací zvolených metod se tak podařilo změřit teploty fázových přechodů všech tří vzorků, poukázat tak na základní rozdíly mezi jednotlivými druhy polymerů a následně vysvětlit jejich příčiny.

Klíčová slova

Polymer, chemická vazba, polymerizace, fázový přechod, termoplast, reaktoplast, elastomer, skelný přechod, tavení, krystalizace, diferenciální skenovací analýza, diferenciální termální analýza, termogravimetrická analýza, termomechanická analýza.

Abstract

In the theoretical part of the work, which consists of first three chapters, this bachelor's thesis deals with the elementary properties and the division of polymer materials according to several criteria, the properties of these materials and their changes due to thermal effects applied to them, and measurement methods that can be used to analyze these changes in properties respectively. In the last chapter, the work includes the measurement of the thermal properties of selected polymer materials, the purpose of which was to point out the differences in properties between these materials on samples from the group of thermoplastics, thermosets and elastomers using the methods of differential scanning calorimetry, simultaneous thermal analysis, and static and dynamic thermomechanical analysis, which are described in the theoretical part of the thesis.

It was assumed that a significant change in the heat flow and modulus of elasticity in the areas of the glass transition, crystallization and melting should be observable for the sample of semi-crystalline thermoplastic. The second sample, being representative of thermosets, should have shown such a change only around the glass transition area, since neither crystallization nor melting occurs due to the amorphous nature in this case. The third sample was a thermoplastic elastomer whose behavior was supposed to be similar to that of a thermoplastic, with the difference that the phase transitions in this case were to occur at very low temperatures.

The DSC and STA results confirm the established assumptions based on the theoretical part of the work, with the exception of the elastomer sample, where the glass transition was not captured due to the selected temperature range. During the measurement by mechanical methods, the latter was captured by the DMA method, which proved to be the most sensitive. By combining the chosen methods, it was possible to measure the phase transition temperatures of all three samples, thus pointing to the basic differences between the individual types of polymers and subsequently explaining their causes.

Key Words

Polymer, chemical bonding, polymerization, phase transition, thermoplastic, thermoset, elastomer, glass transition, melting, crystallization, differential scanning analysis, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, thermomechanical analysis.

Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D. za jeho podnětné rady a čas, který mi věnoval při řešení problematiky teorie i praktického měření.

Obsah

Úvod	- 1 -
1 Dělení polymerních materiálů	- 2 -
1.1 Základní vlastnosti	- 2 -
1.2 Makromolekulární vazby	- 3 -
1.3 Chemické složení	- 3 -
1.4 Polymerizace	- 4 -
1.4.1 Řetězová polymerizace	- 5 -
1.4.2 Stupňovitá polymerizace	- 5 -
1.5 Dělení polymerů	- 6 -
1.5.1 Dělení dle využití	- 6 -
1.5.2 Dělení z hlediska teplotního chování	- 6 -
1.5.3 Dělení dle původu	- 7 -
1.5.4 Dělení dle uspořádání makromolekul na nadmolekulární úrovni	- 7 -
1.5.5 Dělení dle tvaru makromolekul	- 8 -
1.5.6 Dělení dle druhu obsažených aditiv	- 9 -
2 Charakteristické tepelné vlastnosti polymerních materiálů	- 11 -
2.1 Fázové přechody	- 11 -
2.1.1 Teplota skelného přechodu	- 13 -
2.1.2 Teplota tavení	- 14 -
2.1.3 Teplota krystalizace	- 15 -
2.2 Dlouhodobá tepelná odolnost	- 15 -
2.3 Teplotní vodivost	- 15 -
2.4 Teplota tepelné deformace (HDT)	- 16 -
2.5 Měrná tepelná kapacita	- 16 -
2.6 Koeficient teplotní roztažnosti (CTE)	- 17 -
2.7 Hořlavost	- 17 -
2.8 Teplotní vlastnosti vybraných termoplastů	- 17 -
2.8.1 Polyethylen (PE)	- 17 -
2.8.2 Polypropylen (PP)	- 18 -
2.8.3 Polymethylpenten (PMP)	- 18 -
2.8.4 Polystyren (PS)	- 18 -
2.8.5 Polytetrafluorethylen (PTFE)	- 18 -
2.8.6 Polyvinylchlorid (PVC)	- 19 -
2.8.7 Polyamidy (PA)	- 19 -
2.8.8 Polyestery (SP)	- 19 -
2.8.9 Polykarbonáty (PC)	- 20 -
2.9 Teplotní vlastnosti vybraných reaktoplastů	- 20 -
2.9.1 Aminoplasty (UF, MF)	- 20 -
2.9.2 Polyestery (UP)	- 20 -
2.9.3 Epoxidy (EP)	- 20 -
2.9.4 Fenoplasty (CF)	- 21 -
2.9.5 Silikony (SI)	- 21 -
2.9.6 Polyimidy (PI)	- 21 -
2.9.7 Bismaleimidy (BMI)	- 21 -

3	Metody pro měření tepelných vlastností polymerů	- 22 -
3.1	Termální metody analýzy	- 22 -
3.1.1	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	- 22 -
3.1.2	Diferenciální termální analýza (DTA).....	- 23 -
3.1.3	Termogravimetrická analýza (TGA)	- 24 -
3.2	Mechanické termální metody analýzy	- 25 -
3.2.1	Termomechanická analýza (TMA, DMA)	- 25 -
3.3	Dielektrická termální analýza (DETA).....	- 26 -
3.4	Infračervená spektroskopie (FTIR).....	- 26 -
3.5	Nukleární magnetická rezonance (NMR)	- 27 -
4	Měření teplotních vlastností vybraných polymerů	- 28 -
4.1	DSC.....	- 28 -
4.1.1	Polypropylen.....	- 28 -
4.1.2	Epoxid.....	- 30 -
4.1.3	Polydimethylsiloxan	- 32 -
4.2	STA (TGA-DSC).....	- 33 -
4.2.1	Polypropylen.....	- 33 -
4.2.2	Epoxid.....	- 34 -
4.2.3	Polydimethylsiloxan	- 35 -
4.3	TMA.....	- 36 -
4.3.1	Polypropylen.....	- 37 -
4.3.2	Epoxid.....	- 38 -
4.3.3	Polydimethylsiloxan	- 39 -
4.4	DMA	- 40 -
4.4.1	Polypropylen.....	- 40 -
4.4.2	Epoxid.....	- 42 -
4.4.3	Polydimethylsiloxan	- 43 -
4.5	Porovnání průběhů měřených vzorků	- 45 -
4.5.1	DSC	- 45 -
4.5.2	STA.....	- 45 -
4.5.3	TMA	- 46 -
4.5.4	DMA.....	- 47 -
	Zhodnocení a závěr.....	I
	Literatura	III

Seznam symbolů a zkratek

Použité veličiny a jednotky:

P_M	-	stupeň polymerizace
m	$g \cdot mol^{-1}$	molekulová hmotnost
H	J	entalpie
S	$J \cdot K^{-1}$	entropie
V	m^3	objem
P	Pa	tlak
T	°C	teplota
C_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	tepelná kapacita
\dot{Q}	$W \cdot m^{-2}$	tepelný tok
Q	J	teplo
t	s	čas
λ	μm	vlnová délka
ΔH_f	$J \cdot g^{-1}$	měrná entalpie tavení
x	%	krystalinita
CTE	$\mu m / (m \cdot ^\circ C)$	koeficient teplotní roztažnosti

Zkratky:

m_{PM}	hmotnost polymeru
m_{MM}	hmotnost monomeru
T_g	teplota krystalizace
T_m	teplota tavení
T_c	teplota krystalizace
HDT	teplota tepelné deformace
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
DTA	diferenciální teplotní analýza
TGA	termogravimetrická analýza
STA	simultánní termická analýza
TMA	termomechanická analýza
DMA	dynamická termomechanická analýza
DETA	dielektrická termální analýza
NMR	nukleární magnetická rezonance
FTIR	infračervená spektroskopie

Úvod

Polymerní materiály jsou využívány již několik století, ale k prudkému nárůstu jejich spotřeby došlo až v druhé polovině 20. století. [1]. Neustálý nárůst světové spotřeby se promítá do požadavků na vlastnosti materiálů, které využíváme. Požadujeme tak spolehlivé, široce uplatnitelné, odolné, ale zároveň i cenově dostupné, bezpečné a ekologicky nezávadné materiály. Stejným nárokům čelí i polymery, které pro své vlastnosti našly využití v řadě oborů od spotřebitelského a textilního průmyslu přes stavebnictví a dopravu až po elektrotechniku a výpočetní techniku [2].

Důležitými vlastnostmi polymerních materiálů jsou zejména teploty fázových přechodů, při nichž dochází ke změně makroskopických vlastností látky, například viskozity nebo pevnosti v tahu. Mezi tyto fázové přechody patří teplota skelného přechodu, teplota krystalizace a teplota tavení, které hrají významnou roli při použití daného polymeru [3].

Cílem této práce je sjednotit známé poznatky z oblasti tepelných účinků na vlastnosti polymerních materiálů a ověřit tato teoretická zjištění praktickým měřením. První kapitola se zabývá úvodem do problematiky polymerních materiálů, a jejich základními vlastnostmi, podle kterých se dále dělí. Druhá kapitola je přímo zaměřena na vlastnosti a chování polymerů v závislosti na teplotě. Třetí kapitola, která popisuje metody analýzy teplotního chování využitelné pro výzkum polymerních materiálů, uzavírá teoretickou řešeršní část práce. Obsahem čtvrté kapitoly je vyhodnocení měření provedeného na třech vzorcích polymerních materiálů, z kterých vždy jeden spadá do skupiny termoplastů, reaktoplastů či elastomerů a objasňuje tak na naměřených datech zásadní rozdíly mezi jednotlivými druhy polymerů.

V praktické části je využito metod diferenciální skenovací kalorimetrie, simultánní termické analýzy, termomechanické a dynamické mechanické analýzy, pomocí kterých lze zachytit fázové přechody a určit tak teplotu při které k nim dochází.

Předpokladem je, že u vzorku semikrystalického termoplastu by měla být patrná výrazná změna tepelného toku a modulu elasticity v oblastech skelného přechodu, tavení a krystalizace. Druhý vzorek, patřící mezi reaktoplasty by měl takovouto změnu vykazovat pouze v oblasti skelného přechodu, případně potom v oblasti dekompozice, jelikož ke krystalizaci ani tavení následkem amorfního charakteru materiálu nedojde. Třetím vzorkem bude termoplastický elastomer, jehož chování by mělo být podobné tomu v případě vzorku termoplastu.

1 Dělení polymerních materiálů

Z polymerních materiálů se nejdříve začaly využívat přírodní polymery, jakými jsou například bavlna, tvořená převážně celulórou, nebo ovčí vlna tvořená proteinem nazývaným keratin. Později na začátku 20. století došlo k objevu syntetických polymerů, mezi nimiž byla například fenolformaldehydová pryskyřice (bakelit), polystyren, nebo polyamid (nylon) [1].

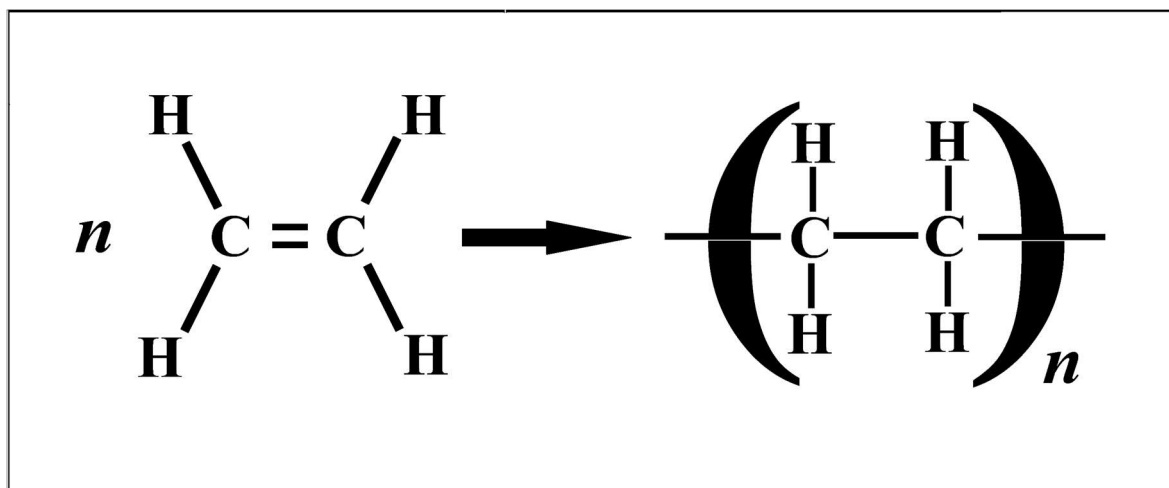
Dnes se polymery využívají ve stavebním, strojním, elektrotechnickém nebo například textilním průmyslu. Celosvětově nejvíce využívanými polymery jsou polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, nebo polyethylentereftalát [1].

1.1 Základní vlastnosti

Polymery jsou materiály, které se skládají z dlouhých opakujících se řetězců molekul o velké molekulové hmotnosti, tzv. makromolekuly, kterým říkáme konstituční jednotky. Tyto řetězce jsou mezi sebou spojeny v takovém počtu, že se po přidání nebo odebrání jedné nebo více konstitučních jednotek znatelně nezmění chemické a fyzikální vlastnosti tohoto materiálu. Polymery vznikají polymerizací malých molekul, které nazýváme monomery (Obr. 1). Z těchto monomerů následně vznikají podle jejich počtu, ve kterém jsou obsažené, dimery, trimery atd [4]. Polymerní materiály skládající se z jednoho druhu monomeru nazýváme homopolymery, zatímco při obsahu dvou nebo více druhů monomerů je označujeme jako kopolymery. Podle počtu monomerů, které se v makromolekule opakují se určuje stupeň polymerizace:

$$P_M = \frac{m_{PM}}{m_{MM}}; \quad (1.1)$$

kde P_M představuje stupeň polymerizace, m_{PM} je molekulová hmotnost makromolekuly (g/mol) a m_{MM} je molekulová hmotnost monomeru (g/mol). Za makromolekuly obecně považujeme molekuly, které jsou složeny z více než tisíce atomů, protože při této velikosti vykazují již jiné vlastnosti než původní monomer [5]. Zásadní roli ve vlastnostech polymerů ale má i minimální molekulová hmotnost, u které se minimální hodnota pro materiály, od které jsou považovány za polymery, často uvádí hodnoty okolo 25,000 g/mol [1]. Tato hodnota není sice pevně určena, ale je často požadována jako minimální molekulová hmotnost pro dosažení dobrých fyzikálních a mechanických vlastností mnoha důležitých polymerů [1].



Obr. 1 Vztah pro polymerizaci ethylenu

1.2 Makromolekulární vazby

Mezi makromolekulami rozlišujeme primární a sekundární vazby. Sekundární vazby, mezi které patří Van der Waalsova vazba nebo vodíková vazba, jsou slabší a nalezneme je zejména u termoplastů. Tyto vazby se relativně snadno rozpadají působením tepla nebo tlaku, aniž by docházelo k přetrhání vazeb v rámci jedné makromolekuly. Z tohoto důvodu jsou termoplasty měkčí, ohebnější a mají nízkou teplotu tavení [3]. Síly působící ve Van der Waalsově sekundární vazbě jsou o jeden až dva řády menší, než je tomu v případě primárních vazeb, ale působí na větší vzdálenost a mají tedy také vliv na vlastnosti materiálu [5]. Vodíková vazba vzniká mezi vodíkem a prvkem s vyšší elektronegativitou, například kyslíkem, dusíkem, chlórem nebo fluorem. Tato vazba je silnějším typem sekundární vazby a její síla dosahuje až desetiny síly primární kovalentní vazby [3].

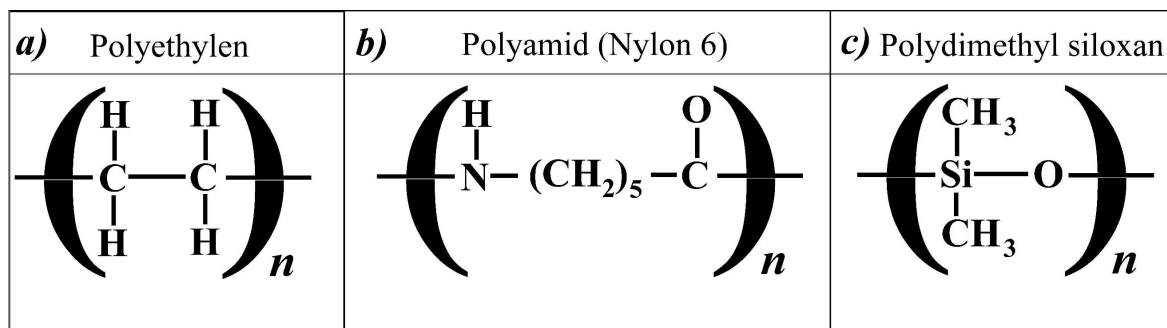
V případě silnějších primárních vazeb, tedy kovalentní vazby, která se vyskytuje mezi jednotlivými atomy každé makromolekuly a kterou lze nalézt mezi makromolekulami velké části reaktoplastů, nedochází působením teploty k tepelnému rozpadu vazby, a tudíž ani k tavení a následné tepelné deformaci materiálu. Namísto toho dochází při vysoké teplotě k dekompozici, tedy chemickému rozpadu kovalentní vazby [3]. Materiály s touto makromolekulární vazbou vykazují větší houževnatost, odolnost v tahu a nižší ohebnost, jako tomu je například u epoxidových nebo fenolických pryskyřic [5].

1.3 Chemické složení

Nejčastěji se dle [3] setkáme s polymery, jejichž složení je na bázi uhlíku, tedy polykarbonáty, a proto jsou označovány za organické polymery. Uhlíku se využívá zejména pro svou unikátní schopnost tvořit až čtyři silné a stabilní kovalentní vazby s dalšími atomy

uhlíku nebo prvky jako kyslík, dusík nebo chlór. Polymery, jejichž páteřní struktura obsahuje více než jeden prvek se nazývají heterocyklické a často mají lepší teplotní odolnost než polykarbonáty. Častým prvkem vyskytujícím se ve struktuře polymerních materiálů je vodík, který ale může vytvářet vazbu vždy jen s jedním prvkem a z toho důvodu není součástí páteřní roviny řetězce makromolekuly. Těmto polymerům říkáme hydrokarbonáty a patří mezi ně například polyethylen nebo polystyren [3].

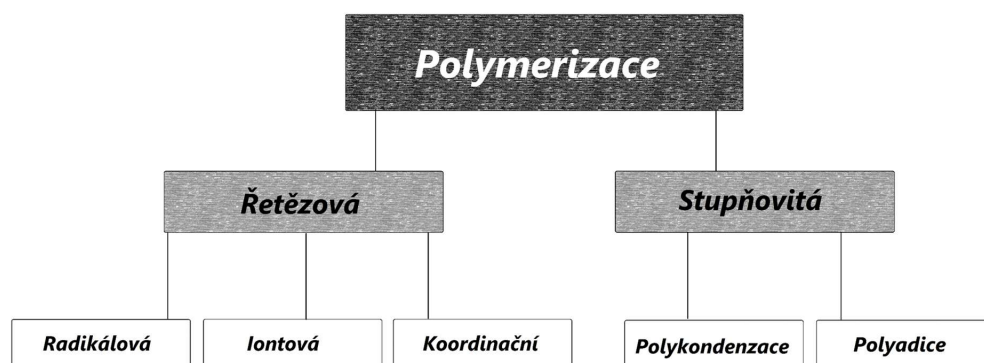
Páteřním prvkem makromolekuly ale nemusí být jen uhlík, a tak se lze setkat i s polymery, jejichž páteřním prvkem je kyslík, dusík, chlór, síra nebo křemík, který je páteřním prvkem makromolekul skupiny anorganických polymerů známé jako silikony. Křemík je také čtyřvazný stejně jako uhlík, ale nedokáže tak snadno vytvářet dlouhé vazby a trojrozměrné sítě molekul [3].



Obr. 2 Chemický vzorec zástupce a) polykarbonátů; b) hydrokarbonátů; c) silikonů

1.4 Polymerizace

Jak už bylo řečeno v úvodu, polymery vznikají spojováním monomerů do dlouhých řetězců. Tento proces se nazývá polymerizace, která se dále dělí na řetězovou a stupňovitou polymerizaci [1].



Obr. 3 Základní druhy polymerizace

1.4.1 Řetězová polymerizace

Nejvyužívanější řetězovou polymerizací je radikálová polymerizace, která spočívá ve sdružování molekul následkem uvolnění dvojných vazeb monomeru. Takto polymerizovat mohou organické látky s dvojnou vazbou, mezi které patří sloučeniny $C=C$, $C=N$ a $C=O$. Radikálová polymerizace, popsaná ve zdrojích [1, 5], probíhá ve třech krocích. V prvním kroku, kterému říkáme iniciace je zahájen růst řetězce dodáním energie ve formě tepla, světla, elektrického výboje nebo pomocí látky zvané iniciátor. Mezi běžně používané iniciátory patří například benzoyl peroxid [1]. Po zahřátí se benzol peroxid rozpadá na dva volné radikály a vzniká reakce, během které se volný radikál sloučí s prvním monomerem, dvojná vazba se přeruší a volný radikál se následně objeví na vzdáleném konci nově připojené molekuly. V druhém kroku, který nazýváme propagace, dojde k rychlému připojení velkého množství monomerů do řetězce. Při terminaci, která je třetím krokem radikálové polymerizace, je proces ukončen vyčerpáním monomeru nebo reakcí terminálních radikálů [1, 5].

Dalšími druhy řetězové polymerizace jsou polymerizace iontová a koordinační. Iontová polymerizace je založená na polarizaci monomerů a můžeme ji dále rozdělit na aniontovou a kationtovou. Tento druh polymerizace probíhá řádově rychleji než polarizace radikálová. Koordinační polymerizace se dosahuje pomocí metalocenů¹ a využívá se například pro výrobu polypropylenu [4].

1.4.2 Stupňovitá polymerizace

U stupňovité polymerizace nesou monomery, které spolu reagují, nejméně dvě funkční skupiny. Po zahřátí a nejčastěji po přidání katalyzátorů dochází k vzájemné reakci mezi monomery a následně dimery, trimery atd. V případě polykondenzační stupňovité polymerizace dochází k vyloučení vedlejšího produktu, kterým může být například voda, amoniak nebo methanol [1]. Pokud má látka dvě funkční skupiny, vznikne lineární produkt, zatímco v případě třech a více funkčních skupin se již vytváří prostorové makromolekuly. Tato reakce je řádově pomalejší než u řetězové polymerizace. Při polyadici, na rozdíl od polykondenzace, nevzniká žádný vedlejší produkt. Makromolekuly zde vznikají spojováním monomerů v určitých funkčních skupinách na základě přeskupování atomů. K tomuto procesu dochází například při vytvrzování epoxidových pryskyřic [5].

¹ Metaloceny jsou sloučeniny tvořené dvěma cyklopentadienylovými anionty vázanými k atomu kovu. [6]

1.5 Dělení polymerů

Polymer lze rozdělit podle mnoha kritérií, mezi které patří jejich původ, využití, typ polymerizace, teplotní chování, chemická příbuznost, druh aditiv, molekulární struktura nebo uspořádání makromolekul na nadmolekulární úrovni [7].

1.5.1 Dělení dle využití

Polymer mají širokou škálu využití. Z tohoto hlediska je dle [8] dělíme na komoditní, inženýrské a high-tech polymer. Mezi komoditní polymer patří zejména levné plasty, jakými jsou například polyethylen, polypropylen nebo měkčený polyvinylchlorid. Využívají se zejména v obalovém nebo stavebním průmyslu. Inženýrské polymer nalezly využití například v elektrotechnickém nebo automobilovém průmyslu, kde se používají jako náhrada za sklo nebo kov z důvodu snížení hmotnosti konstrukcí, nebo pro své izolační vlastnosti a vyšší teplotní odolnost. Do skupiny inženýrských polymerů řadíme například polyethylentereftalát, polykarbonát nebo polyamid. High-tech polymer jsou určeny pro špičkové aplikace například v automobilovém nebo leteckém průmyslu. Patří sem polysulfony, polyfenylensulfidy, nebo polytetrafluorethylen [8]. Široce používanými v této oblasti jsou polymer s dlouhovláknovou výztuží, tedy polymerní kompozity. Nejčastěji se jedná o epoxidovou pryskyřici vyztuženou uhlíkovými vlákny, ale lze se setkat i s použitím polyesterové nebo vinylesterové pryskyřice v kombinaci se skleněnými vlákny [9].

1.5.2 Dělení z hlediska teplotního chování

Teplotní chování polymerů je jedním z nejdůležitějších atributů těchto materiálů z hlediska zpracování a použití.

Polymer se dělí na dvě podskupiny: plasty a elastomery. Zatímco plasty jsou při pokojové teplotě do značné míry tvrdé, křehké a z velké části nevratně deformovatelné, elastomery se vyznačují větší flexibilitou a lze je obvykle vratně deformovat. Plasty dále rozdělujeme podle jejich chování při zvýšené teplotě na termoplasty, které lze opakovaně tavit, a reaktoplasty (termosety), u kterých je po vytvrzení změna nevratná [10]. Mezi elastomery rozlišujeme termoplastické elastomery a kaučuky. Z hlediska působení tepla mají termoplastické elastomery podobné vlastnosti jako termoplasty, a jdou tedy opakovaně převést do stavu taveniny, zatímco kaučuky mají v tomto směru podobné vlastnosti jako reaktoplasty a změna je tak u nich nevratná [7]. Problematikou chování různých skupin polymerů se dále podrobněji zabývá druhá část této práce.

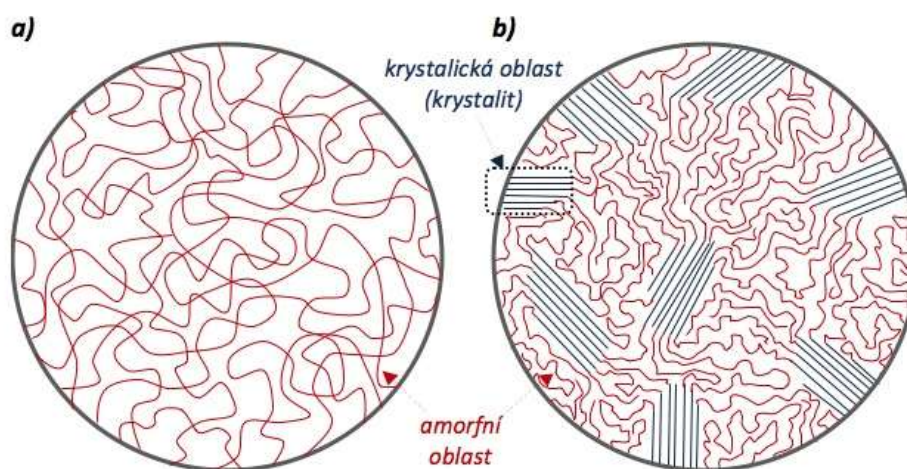
1.5.3 Dělení dle původu

Polymery lze rozdělit dle původu na syntetické a přírodní. Mezi přírodní polymery (biopolymery) patří celulóza a další polysacharidy, nukleové kyseliny nebo například proteiny. Do skupiny umělých polymerních materiálů patří polymery syntetizované řetězovou nebo stupňovitou polymerizací, mezi které patří například polyetylen nebo polyvinylchlorid [11]. Zvláštní skupinou jsou chemicky modifikované polymery biologického původu, například vulkanizovaný kaučuk nebo nitrocelulóza [4].

1.5.4 Dělení dle uspořádání makromolekul na nadmolekulární úrovni

V tavenině jsou makromolekuly v amorfním stavu a jsou tedy z hlediska uspořádání nepravidelné. Při procesu, který nazýváme krystalizace, dochází podle [12] při snižování teploty u některých polymerů k uspořádání makromolekul do krystalitů (tzv. lamel), a polymery s takovou strukturou označujeme jako semikrystalické, protože mimo laboratorní podmínky nelze docílit úplné krystalizace, a tudíž tyto materiály obsahují i amorfni složku. Amorfni polymery takovou strukturu při chladnutí netvoří a jejich makromolekuly tak i po vytvrzení zůstávají neuspořádané [12].

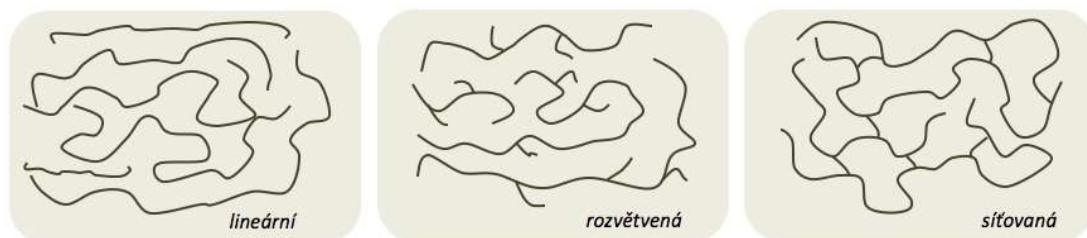
Podíl krystalické složky obsažené v polymeru nazýváme stupeň krystalinity. Krystalinita polymeru má vlivem těsnějšího a pravidelnějšího uspořádání makromolekul v krystalitech oproti amorfni polymerům za následek zejména zvýšení jeho hustoty, modulu pružnosti, pevnosti a tvrdosti, snížení tažnosti, a ztrátu průhlednosti. K té dochází vlivem vyššího indexu lomu krystalitů, který má za následek rozptyl světla na rozhraní krystalické a amorfni složky. Amorfni polymery bez přidaných barviv jsou oproti tomu průhledné [7, 13].



Obr. 4 Rozdíl ve struktuře u polymeru a) amorfniho; b) semikrystalického (převzato z [14])

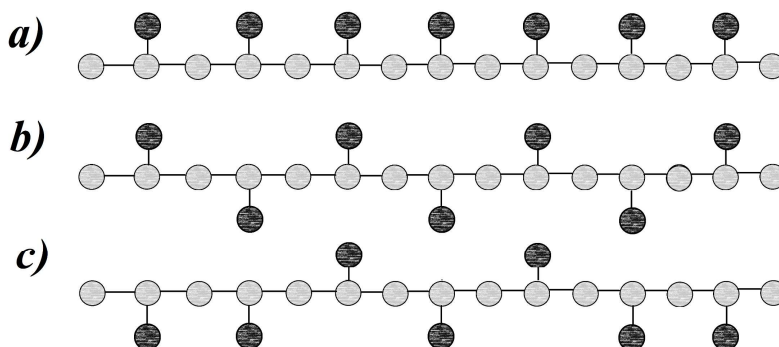
1.5.5 Dělení dle tvaru makromolekul

Tvar makromolekul má zásadní vliv na mechanické vlastnosti polymerních materiálů. Podle [7] rozlišujeme makromolekuly lineární, rozvětvené a sesíťované. Lineární makromolekuly vznikají spojováním monomerů s dvěma funkčními skupinami a takto vzniklé polymery se vyznačují vyšší hustotou materiálu, pevností, teplotní odolností a tekutostí taveniny. Zároveň snadno krystalizují a mají nižší tažnost. Polymery s rozvětvenými molekulami vznikají spojováním vícefunkčních monomerů, a v jejich případě jsou vlastnosti výsledného materiálu opačné. Vlastnosti polymerů se sesíťovanými molekulami jsou závislé na hustotě zesíťení, s níž roste pevnost, tvrdost a teplotní odolnost a zároveň klesá tavitelnost a tažnost materiálu [7, 15].



Obr. 5 Tvar molekulární struktury polymerů (převzato z [14])

Významný vliv na výsledné vlastnosti má také prostorové rozložení substituentů vzhledem k rovině řetězce makromolekuly (tzv. takticita). V tomto ohledu rozlišujeme izotaktické, syndiotaktické a ataktické uspořádání [7, 16]. V případě izotaktického uspořádání jsou substituenty rozloženy pravidelně na jedné straně roviny řetězce, zatímco u syndiotaktického rozmístění jsou střídavě uspořádány na obou stranách této roviny. Pro vyjádření podílu izotaktické složky se používá index izotakticity. Pokud jsou substituenty v řetězci rozloženy nahodile na obou stranách, jedná se o uspořádání ataktické. Polymery s vysokým indexem izotakticity mají vyšší hustotu, a tudíž i pevnost a tuhost [7].



Obr. 6 Uspořádání substituentů a) izotaktické; b) syndiotaktické; c) ataktické

1.5.6 Dělení dle druhu obsažených aditiv

Podle druhu přísad se polymery dají rozdělit na plněné a neplněné. Vlastnosti neplněných polymerů nejsou závislé na množství příměsí, zatímco v případě plněných polymerů jsou těmito příměsí ovlivňovány fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu. Tyto příměsí nazýváme plniva, která potom rozlišujeme podle toho, které vlastnosti materiálu jsou jimi ovlivněny [17].

- **Stabilizátory**

U polymerů dochází následkem vnějších vlivů k jejich degradaci. Těmito vlivy mohou být například vysoká teplota, sluneční záření, přítomnost vlhkosti nebo kyslíku. Tepelná, fotoindukovaná nebo chemická degradace, jakou je například oxidace, způsobují nežádoucí změny v mechanických vlastnostech polymerů. Z tohoto důvodu se jako jedna z přísad polymerních materiálů používají stabilizátory, které zpomalují jejich degradaci při jejich zpracování, nebo následně po vytvrzení po dobu jejich používání [18].

- **Změkčovadla**

„Změkčovadla jsou málo těkavé organické látky, které poskytují polymerním řetězcům ohebnost, tvárnost, vláčnost, snižují díky nárůstu volného objemu teplotu skelného přechodu a viskozitu taveniny [10].“

- **Maziva**

Maziva se používají pro usnadnění zpracování polymerů při jejich tavení a dále mají pozitivní vliv na tepelnou a světelnou stabilitu. Maziva s vnitřním účinkem zvyšují viskozitu taveniny, zatímco maziva s vnějším účinkem vytváří na polymeru vnější vrstvu, která usnadňuje oddělení výrobku od formy. K tomuto účelu se používají i separační činidla, jakými jsou například silikonové oleje nebo separační fólie z celofánu. [7, 10].

- **Sítovací prostředky**

Sítovací prostředky jsou aditiva podporující vytváření příčných vazeb mezi makromolekulami. V případě sítování kaučuku se jedná o tzv. vulkanizaci a tato aditiva tak nazýváme vulkanizační činidla, zatímco u reaktoplastů mluvíme o vytvrzování a jedná se tedy o vytvrzovadla nebo tvrdidla [10].

- **Pigmenty, retardéry hoření, antistatické prostředky**

Dalšími aditivy můžou být antistatické prostředky, které snižují povrchový odpor polymeru, retardéry hoření, nebo pigmenty, které polymerům dodávají požadovaný barevný odstín. Nejpoužívanějšími pigmenty jsou oxid titaničitý nebo saze, které vynikají zejména svou výbornou chemickou stabilitou a odolností vůči extrémním teplotám nebo světlu [7, 10].

Nejvýznamnějšími retardéry hoření z hlediska podílu na světové výrobě jsou bromované retardéry hoření (BFR), organické fosfáty, kysličník antimonitý, a hydroxidy hliníku (ATH) nebo hořčíku (MDH). Výhodou použití hydroxidů je jejich nízká cena a menší dopady na životní prostředí [19, 20].

Protože se polymery až na výjimky vyznačují velmi dobrými izolačními vlastnostmi, přidávají se do nich při výrobě antistatická činidla, která snižují povrchový odpor a eliminují tak elektrostatické výboje vznikající akumulací elektrického náboje na povrchu materiálu. Sloučeniny s antistatickými vlastnostmi dělíme na iontová antistatická činidla a neiontová antistatická činidla. Mezi iontové přísady patří kvartérní amoniové soli, fosforečnany a sulfáty, zatímco do skupiny neiontových přísad řadíme zejména amidové nebo aminové deriváty [21].

2 Charakteristické tepelné vlastnosti polymerních materiálů

Pochopení tepelných vlastností je klíčové pro dosažení požadovaných mechanických vlastností polymerních materiálů při jejich využití. Teplota okolního prostředí a rychlost její změny má vliv na strukturu polymerního materiálu již při jeho výrobě a musí se s ní počítat i dále při jeho využití v praktických aplikacích. Teplota má také zásadní vliv na degradaci polymerů, tedy na jejich stárnutí a životnost. Tato kapitola se zabývá těmito teplotními vlivy.

2.1 Fázové přechody

Při přechodu materiálu z jednoho skupenství do druhého se výrazně mění řada fyzikálních vlastností látky. K výrazným změnám vlastností látek ale dochází i v rámci jednoho skupenství a jedná se tudíž taktéž o fázové přechody. Obecně uznávané je dělení fázových přechodů podle Ehrenfesta², který tyto jevy rozděluje na základě rovnosti derivací volné entalpie³ obou fází materiálu [24].

Obecnou podmínkou, kterou splňují všechny fázové přechody je, že entalpie obou fází jsou v rovnováze při stejném tlaku a teplotě, tedy:

$$H_1(p, T) = H_2(p, T); \quad (2.1)$$

kde H_1 a H_2 představují entalpie první a druhé fáze (J) jako funkce tlaku p (Pa) a teploty T (K). Derivace volné entalpie ale může být při přechodech z jedné fáze do druhé za stejného tlaku a teploty odlišná [22, 24]. V rovnicích:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -S; \quad (2.2)$$

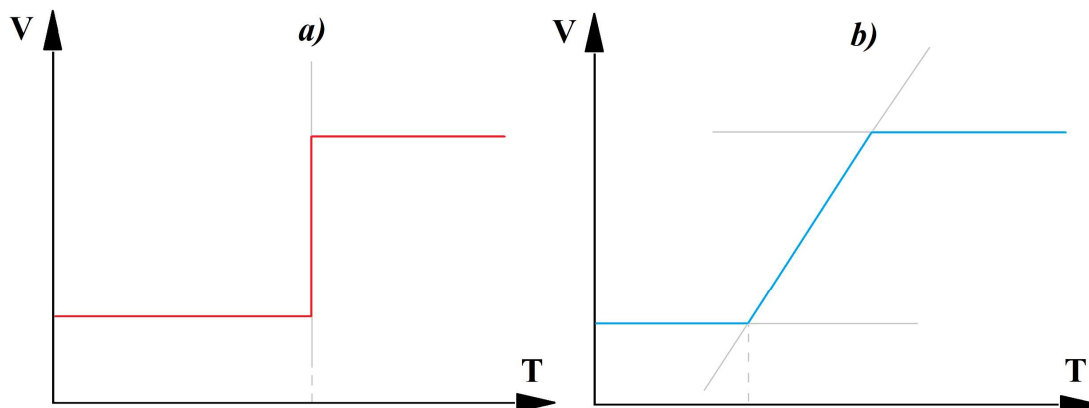
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V; \quad (2.3)$$

je volná entalpie H (J), teplota T (K), tlak p (Pa), entropie S ($J \cdot K^{-1}$) a objem V (m^3). Zůstávají-li derivace entalpie obou fází rovny, jedná se podle tohoto dělení o fázový přechod druhého typu. Výsledkem těchto derivací je záporná hodnota entropie S a objem V [22, 24]. Při nerovnosti těchto dvou derivací, tedy nespojitosti závislosti objemu na teplotě (obr. 6), mezi první a druhou fází soustavy pak mluvíme o fázovém přechodu prvního typu, mezi něž

² Paul Ehrenfest byl rakouský teoretický fyzik, který významně přispěl v oblasti statistické mechaniky a zejména kvantové mechaniky, včetně teorie fázových přechodů a Ehrenfestovy věty. [22]

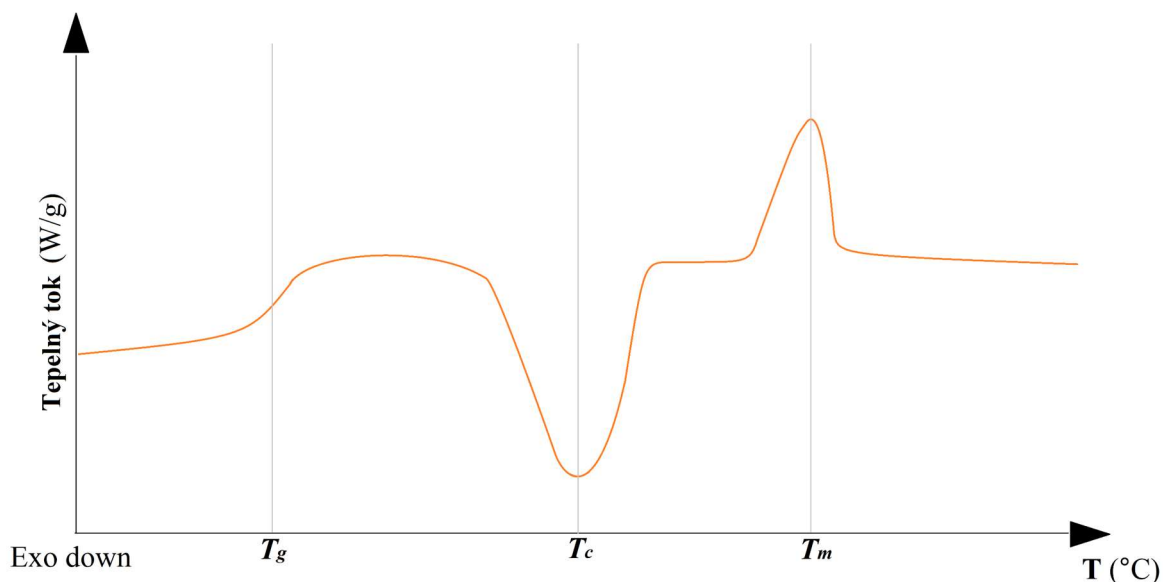
³ Volná entalpie, též známá jako Gibbsova energie, je pojem označující teplotní energii soustavy (materiálu), kterou lze využít k přeměně na jinou formu energie [23]

patří přechody mezi látkovými skupenstvími. Při tomto jevu se mění objem, entropie a řada dalších veličin skokem [24].



Obr. 7 Fázový přechod a) I. typu; b) II. typu

Fázové přechody se mezi jednotlivými polymery výrazně liší teplotou, při které k nim dochází. U některých druhů polymerů navíc k některým z nich z důvodu jejich molekulární struktury ani nedochází. Mezi přechody, které mají největší vliv na vlastnosti, zpracování a použití polymerních materiálů patří skelný přechod, krystalizace a tavení [3]. U skelného přechodu se jedná o fázový přechod druhého typu, zatímco v případě krystalizace a tavení se mění skupenství krystalické složky materiálu, a jde tak o fázový přechod prvního typu [7].



Obr. 8 Znáznornění křivky charakteristických přechodových teplot získané pomocí DSC (překresleno z [25])

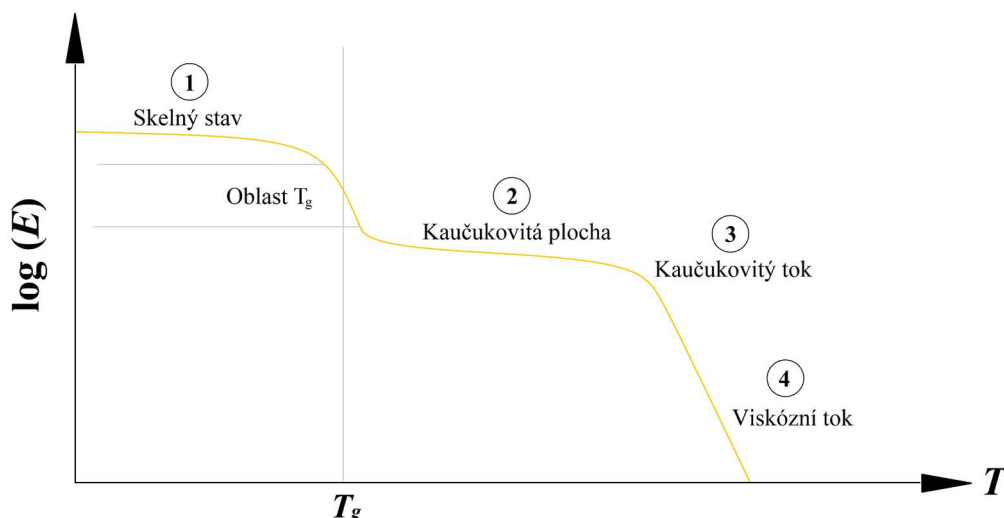
2.1.1 Teplota skelného přechodu

Při skelném přechodu dochází ke ztrátě tvrdosti a tuhosti materiálu, jehož vlastnosti připomínají sklo. Materiál tak při překročení této teploty získá více kaučukovité vlastnosti a je pružnější [26]. Změna vlastností se při skelném přechodu neprojeví při určité teplotě, ale spíše v rozmezí teplot. Teplotou skelného přechodu se tak myslí přibližná střední hodnota takového rozmezí [3]. Skelným přechodem prochází při odpovídající teplotě všechny druhy polymerů, tedy jak semikrystalické, tak i amorfni [26].

Pro většinu polymerů s vysokou krystalinitou je teplota skelného přechodu T_g horním limitem při jejich použití a neměla by tak být překročena. V některých případech jsou ale výjimkou semikrystalické polymery s vysokou krystalinitou (nad 50 %). Takovýto polymer se při T_g neprojeví ztrátou pevnosti, protože krystalická složka na teplotu skelného přechodu nereaguje a omezuje tak deformaci amorfni složky. Čím vyšší má polymer krystalinitu, tím více se při svém použití může přiblížit teplotě tavení. Při snižování teploty pod T_g jsou polymery s vysokou krystalinitou křehké [3]. Další výjimkou jsou elastomery, u kterých se právě v oblasti teplot vyšších než T_g využívá jejich pružnosti a pevnosti v tahu [26]. V případě amorfni polymerů oproti tomu dochází při teplotě nad T_g k samovolné deformaci a pracovní teplota takového materiálu by se k T_g neměla přiblížit [7].

Kopolymery mají obvykle teplotu skelného přechodu mezi T_g obou obsažených merů, zatímco teplota tavení T_m výrazně poklesne, a to někdy i natolik, že je kompletně ztracena krystalinita materiálu [3]. Teplota skelného přechodu závisí na velikosti mezimolekulárních sil polymeru, molekulové hmotnosti a molekulární struktury jako takové. Například sesíťováním vzroste T_g právě z důvodu nárůstu molekulové hmotnosti. Teplotu skelného přechodu je proto také možné ovlivnit přidáním změkčovadel nebo rychlostí s jakou je tavenina při výrobě chlazená [3, 27].

V okolí skelného přechodu lze popsat tři oblasti z hlediska závislosti modulu elasticity právě na teplotě (obr. 3). Při teplotách nižších, než teplota skelného přechodu je polymer ve skelném stavu (1) a má vyšší modul elasticity, který se se zvyšující se teplotou pomalu snižuje, dokud se nepřiblíží T_g v okolí viskoelastické oblasti. Zde dochází k postupnému, ale rychlému poklesu modulu elasticity, přičemž se materiál dostává do stavu, který nazýváme gumovitou (nebo někdy také kaučukovitou) plochou (2). V této oblasti charakteristiky má polymer kaučukovité vlastnosti, tedy je měkký a pružný [3]. Modul elasticity nadále s teplotou pomalu klesá až do teploty tavení, kde se nachází v oblastech kaučukovitého (3) a dále viskózního toku, kde rychlost poklesu narůstá (4) [1].



Obr. 9 Závislost modulu elasticity na teplotě amorfního polymeru (překresleno z [1])

Významný vliv na T_g má pro polymer i kontaminace vodou, tedy absorbovaná vlhkost. Ta působí jako změkčovadlo, a tak T_g s narůstající vlhkostí klesá. Vlastnosti nepolárních polymerů jsou vlhkostí ovlivněny méně, protože polární molekuly jsou obvykle lépe rozpustné ve vodě. Nežádoucím vlivům vlhkosti na vlastnosti polymeru se dá předejít například přidáním vhodných aditiv [3].

Teplota skelného přechodu je měřena a určována pomocí metod, mezi které patří DSC, TMA, DMA, STA nebo například dielektrická termální analýza (DETA) či nukleární magnetická rezonance (NMR) [26]. Protože se případě skelného přechodu nejedná o termodynamický děj, ale spíše o projev viskoelastivity materiálu, může se změřená teplota navíc mírně lišit právě v závislosti na použité metodě měření a dále pak také na rychlosti, jakou je zvyšována teplota během tohoto měření [3].

2.1.2 Teplota tavení

Při teplotě tavení dochází k tepelnému rozpadu krystalové mřížky, a tedy krystalitů jako takových. Amorfni i krystalická složka polymeru se tak stává taveninou. Jedná se o přeměnu z pevného skupenství na kapalné, a tedy o fázový přechod prvního typu [26, 27]. V případě reaktoplastů a kaučuků, tedy amorfni polymerů se sesíťovanou strukturou, není již možné po vytvrzení polymer znovu roztavit. Místo o teplotě tavení tak mluvíme až o teplotě dekompozice, tedy rozpadu polymerních řetězců [7].

2.1.3 Teplota krystalizace

Opačným procesem k tavení je krystalizace, při které u semikrystalických polymerů dochází k formování krystalitů do krystalové mřížky. Podíl krystalické složky, tedy krystalinita, je závislý na rychlosti teplotního poklesu při výrobě. Čím je zchlazování taveniny pomalejší, tím roste podíl krystalické složky [27]. Ke krystalizaci dochází jen u semikrystalických polymerů, tedy některých termoplastů a termoplastických elastomerů [26].

2.2 Dlouhodobá tepelná odolnost

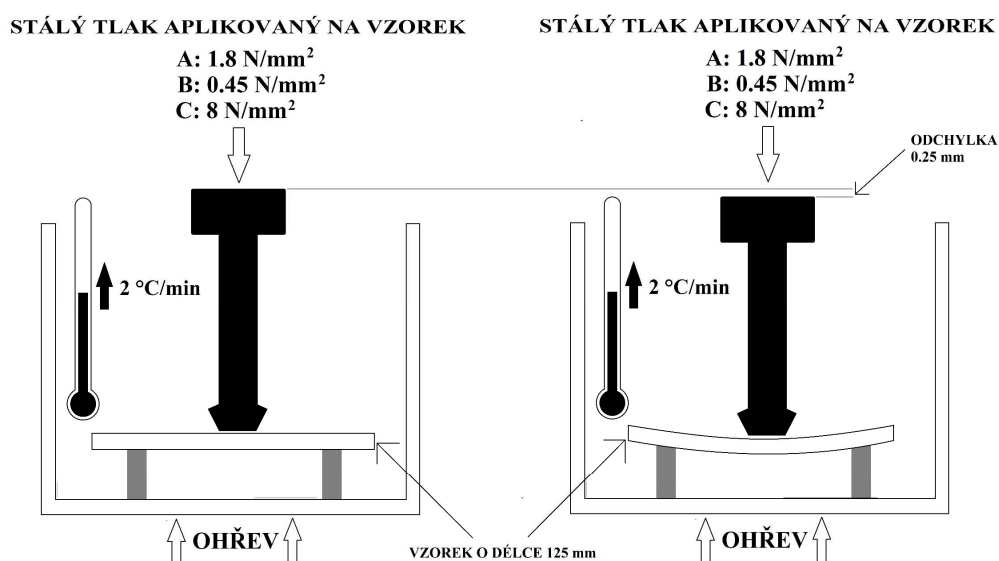
Dlouhodobá tepelná odolnost udává teplotu, které může být materiál dlouhodobě vystaven po dobu jeho používání při zachování dobrých fyzikálních vlastností. Uvádí se maximální pokles v mechanických vlastnostech o 10 % za minimální dobu 200 hodin [5]. Největší vliv na polymerní materiál má při zvýšené teplotě oxidace, která způsobuje úbytek molekulové hmotnosti, následkem jehož polymer křehne a lze tak u něj často pozorovat pokles v rázové odolnosti a pevnosti. Při dalším působení oxidace lze taktéž pozorovat zhoršení elektrických (např. elektroizolačních) vlastností. Z důvodu různých požadavků ať už na mechanické nebo elektrické vlastnosti je hodnota dlouhodobé tepelné odolnosti udávána s ohledem na aplikaci, v jaké má být materiál použit [3, 5].

2.3 Teplotní vodivost

Znalost teplotní vodivosti je zásadní při zpracování polymerů a jejich následném využití v konkrétní aplikaci. Při tavení polymerů ovlivňuje rychlost ohřevu a následného ochlazení výsledné vlastnosti materiálu, zejména pak v případě semikrystalických polymerů, kde má výrazný vliv na proces krystalizace [3, 28]. U semikrystalických polymerů se teplotní vodivost počítá jako suma teplotní vodivosti krystalické a amorfní složky. Krystalická složka má zpravidla vyšší teplotní vodivost a vyšší stupeň krystalizace má tedy obvykle za následek vyšší teplotní vodivost následkem uspořádání a vyšší hustoty makromolekulárních řetězců v krystalitech. Tvar řetězce makromolekuly má taktéž vliv na teplotní vodivost. Čím více jsou makromolekuly rozvětvené, tím nižší teplotní vodivost bude materiál mít, zatímco sesíťování má za následek její nárůst z důvodu výrazného navýšení molekulové hmotnosti. Organické polymery jsou již dlouho využívány jako velmi dobré tepelné izolanty a jejich teplotní vodivost lze ještě navýšit přidáním některých aditiv [3].

2.4 Teplota tepelné deformace (HDT)

HDT je teplota při které se vzorek o délce 125 mm při tlaku aplikovaném na jeho střed prohne o výchylku 0,25 mm. Tato délka, tlak i výchylka jsou stanoveny normou ASTM D 648 v USA, jejíž evropským ekvivalentem je norma ISO 75-1 [29, 30, 31]. Nejčastěji používanými hodnotami tlaku aplikovaného na vzorek jsou 0,45 a 1,80 MPa a rychlost zvyšování teploty je udávána na 2 °C/min. HDT je ovlivněna aditivy, stupněm krystalinity a často je zvyšována přidáním skleněných vláken, obzvláště pak v případě semikrystalických polymerů [3].



Obr. 10 Schématické znázornění měření HDT (překresleno z [29])

2.5 Měrná tepelná kapacita

Tepelná kapacita vyjadřuje množství tepla, které ohřeje 1 kg látky o 1 °C [32]. Přesnou teoretickou hodnotu tepelné kapacity je velice obtížné určit, protože je ovlivněna jak molekulární strukturou polymeru, tak i velkým množstvím procesů na atomární úrovni [3]. Z měření je však jasné, že se s navyšující se teplotou postupně zvětšuje a v oblasti skelného přechodu dojde k jejímu náhlému výraznému nárůstu, čehož využíváme při měření T_g [32]. Hodnota tepelné kapacity je v případě polymerů obvykle o jeden řád vyšší, než tomu je u kovů a klesá s rostoucím stupněm krystalizace a s rostoucí molekulovou hmotností. Měrná tepelná kapacita se běžně u polymerů při pokojové teplotě pohybuje od 1250 do 2510 J/kg · K [3].

2.6 Koeficient teplotní roztažnosti (CTE)

Teplotní roztažnost se mezi různými druhy polymerů může výrazně lišit a je tak důležitou hodnotou pro návrh jakékoli jeho praktické aplikace. CTE lze ovlivnit množstvím a druhem přidaných aditiv [3]. Teplotní roztažnost má v rozmezí teplot pod skelným přechodem anizotropní charakter, ale po překročení T_g lze u polymerních materiálů pozorovat izotropní chování CTE. Koeficienty roztažnosti jsou nad teplotou skelného přechodu obvykle několikanásobně vyšší než pod T_g . CTE některých inženýrských a high-tech polymerů se blíží hodnotám teplotní roztažnosti kovů, ale většina běžných polymerů má CTE výrazně vyšší [3, 33]. Velmi důležitou je tato veličina při přeměně taveniny do pevného stavu. Největší smrštění pozorujeme při krystalizaci u měkkých ohebných semikrystalických polymerů z důvodu rozdílu hustoty, a tudíž i objemu mezi krystalickou a amorfní složkou. Oproti tomu amorfní polymery, u kterých se s krystalizací nesetkáme, vykazují menší změny v objemu při zchlazení taveniny [3].

2.7 Hořlavost

Většina polymerů jsou organické látky a jsou tedy hořlavé. Míra hořlavosti je u nich dána chemickým složením a obsaženými aditivami. Polymerní materiály s obsahem nehořlavých prvků a s nízkým obsahem kyslíku a vodíku jsou hořlavé méně. U některých polymerů tak lze díky jejich složení dosáhnout vlastností, díky nimž po vzplanutí přestávají samy hořet. Takové polymery, mezi něž patří například PVC, nazýváme samozhášivé. K účelu snížení hořlavosti se do polymerů přidávají retardéry hoření, které vzplanutí materiálu znesnadňují [7].

2.8 Teplotní vlastnosti vybraných termoplastů

2.8.1 Polyethylen (PE)

Vlastnosti polyethylenu se liší v závislosti na tom, o jakou třídu polyethylenu se jedná. Rozlišujeme tak mezi polyethylenem s nízkou hustotou (LDPE), lineárním s nízkou hustotou (LLDPE), vysokou hustotou (HDPE), a ultra vysokou molekulární váhou (UHMWPE). Tyto třídy se liší svou molekulární strukturou a molekulovou hmotností a stupněm krystalizace. Vyšší míra rozvětvení řetězců makromolekul má za následek pokles teploty tavení [3, 34]. Z tohoto důvodu vykazuje UHMWPE nejvyšší T_m (150 °C) a krystalinita se u něj pohybuje nad 70 %, zatímco v případě LDPE se T_m pohybuje okolo 100 °C a obsah krystalické složky nepřesahuje 50 %. Krystalinita LLDPE a HDPE se

pohybuje mezi 50÷70 % a vykazují T_m v rozmezí 100÷150 °C v závislosti na molekulové hmotnosti a míře rozvětvení makromolekul [3]. T_g polyethylenu je přibližně -120 °C. PE má výborné elektroizolační vlastnosti, ale v porovnání s ostatními polymery nedisponuje příliš vysokou oxidační stabilitou. Využívá se k výrobě technických součástí, jakými jsou například izolační kryty, pouzdra nebo jako součást kabelových plášťů [3, 5].

2.8.2 Polypropylen (PP)

Polypropylen je polymer tvořený primárně izotaktickými řetězci, jehož teplota skelného přechodu se pohybuje okolo -10 °C a taví se při teplotách nad 130 °C. Polypropylen je považován za jeden z nejhořlavějších plastů, a proto se obvykle nevyužívá v prostředí nad 100 °C. Podobné teplotní vlastnosti vykazuje polybutylen (PB), který je ale mechanicky odolnější při nízkých teplotách. PP se pro své výborné elektroizolační vlastnosti, pružnost a houževnatost používá pro technické výlisky nebo v obalové technice [3, 5].

2.8.3 Polymethylpenten (PMP)

Polymethylpenten je převážně tvořen izotaktickými řetězci makromolekul, uspořádanými často do trojrozměrné struktury. Stupeň krystalizace se v případě PMP pohybuje mezi 40÷65 % a je využíván pro vyšší teploty skelného přechodu (35 °C) a tavení (245 °C) [3].

2.8.4 Polystyren (PS)

Polystyren se vyrábí za použití radikálové polymerizace a tvoří amorfní strukturu s ataktickými řetězci. Využívá se zejména ve stavebnictví pod teplotou skelného přechodu, která se udává na 100 °C, ale i jako levný elektroizolační materiál pod názvem Krasten [5]. Vlastnosti PS jsou vysoce závislé na molekulové hmotnosti. V této oblasti polystyren vykazuje nízkou hodnotu CTE (2÷6 $\mu\text{m}/\text{mm}$), nízký koeficient teplotní roztažnosti a nízkou měrnou tepelnou kapacitu (1170 J/kg · K). Nevýhodou polystyrenu je ale jeho křehkost, a tudíž nízká mechanická odolnost. Teplota tavení se pro PS udává okolo 180 °C [3, 5].

2.8.5 Polytetrafluorethylen (PTFE)

Polytetrafluorethylen, vyráběný pod známým obchodním názvem Teflon, vyniká svou chemickou a mechanickou odolností, nízkou přilnavostí a širokým rozmezím pracovních teplot od -260÷260 °C [5]. PTFE má vysoký podíl krystalické složky (až 90 %) a typická naměřená teplota skelného přechodu se tedy u tohoto polymeru pohybuje mezi

120÷130 °C. Využívá se ve vf technice a jako izolace pro kondenzátory a transformátory nebo jako konstrukční vrstvené materiály [5].

2.8.6 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je jedním z nejrozšířenějších levných plastů. Vyrábí se s různým obsahem změkčovadel v neměkčené (Novodur) i měkčené (Novoplast) variantě a pro své velmi dobré elektroizolační vlastnosti, chemickou odolnost a velmi nízkou hořlavost díky samozhášivému charakteru se používá například jako elektroizolační materiál nebo pro kryty a profily. Teplota skelného přechodu se u PVC udává na 70 °C a T_m na 100 °C. HDT se pro PVC udává okolo 90 °C, a proto se využívá v teplotních rozmezích pod T_g , nad kterou materiál výrazně ztrácí svou pevnost [3, 5].

2.8.7 Polyamidy (PA)

Mezi nejvyužívanější polyamidy patří nylon 6 a nylon 6/6. V důsledku vysoké krystalinity a dobré teplotní stability se T_m polyamidů udává na 200÷250 °C. Jedná se o velice pevné a pružné materiály s dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Vlastnosti polyamidů se mezi jednotlivými druhy mohou výrazně lišit a jsou závislé na znečištění a vlhkosti okolního prostředí. Tyto vlivy mají za následek snížení T_g (50 °C) a tudíž nárůst tvrdosti a pokles ohebnosti a dalších mechanických vlastností. Nylony jsou obecně dobře hořlavé [3, 5].

2.8.8 Polyester (SP)

Nejrozšířenějšími zástupci skupiny polyesterů jsou polybutyltereftalát (PBT), polyethyltereftalát (PET) a polykaprolakton (PCL). Vyznačují se vysokou krystalinitou a mají hydrofobní povahu, tudíž jsou méně citlivé na vlhkost. S výjimkou PCL mají polyesteru dobrou teplotní stabilitu. Protože jsou polyesteru dobře hořlavé, přidávají se do nich aditiva na bázi fosforu, která hořlavost podstatně snižují [3].

Tabulka 1 Teploty fázových přechodů zástupců skupiny polyesterů

	PBT	PET	PCL
T_g (°C)	65	80	40
T_m (°C)	230	260	70

2.8.9 Polykarbonáty (PC)

Polykarbonáty se vyznačují svými výbornými elektroizolačními vlastnostmi, dobrou teplotní stabilitou a odolností proti UV záření. Teplota skelného přechodu se u PC pohybuje okolo 150 °C a teplota tavení se udává na 220 °C [3]. Z důvodu poměrně malého rozdílu mezi T_g a T_m PC v porovnání s jinými termoplasty v běžných podmínkách méně krystalizují. Polykarbonáty vykazují velmi nízkou míru absorpce vlhkosti, a stejně jako polyestery jsou tak na ni méně citlivé. Polykarbonáty zůstávají pevné při velkých teplotních rozdílech, a tak se obvykle používají od -50÷130 °C. Další výhodou PC je malá hodnota CTE, která dovoluje jejich využití i v prostředí s velkým rozsahem měnících se teplot [3].

2.9 Teplotní vlastnosti vybraných reaktoplastů

2.9.1 Aminoplasty (UF, MF)

Aminové pryskyřice vznikají reakcí roztoku formaldehydů a látek obsahujících aminoskupinu ($-NH_2$), mezi které patří například močovina nebo melamin. Teplota skelného přechodu se u těchto pryskyřic pohybuje mezi 75÷110 °C v závislosti na použitých aditivech. Aminoplasty se využívají například pro výrobu spotřebních předmětů a krytů elektrických spotřebičů [3, 5].

2.9.2 Polyestery (UP)

Polyestery jsou vyráběny reakcí organického alkoholu a nasycených i nenasycených organických kyselin. Vzniklý polyester je následně rozpuštěn v roztaveném monomeru, jakým může být například styren. Polyesterové pryskyřice se často kombinují se skleněnými vlákny pro lepší mechanické i tepelné vlastnosti. Díky jejich nízké ceně se jedná o nejvyužívanější typ reaktoplastů. Teplota skelného přechodu se u polyesterových pryskyřic udává na 80÷110 °C [3].

2.9.3 Epoxidy (EP)

Epoxidové pryskyřice vznikají nejběžněji polykondenzací epichlorhydrinu a bisfenolu A. Používají se pro své velmi dobré teplotní a mechanické vlastnosti, často jako kompozity vyztužené skleněnými nebo polyesterovými vlákny. Teplota skelného přechodu u epoxidových pryskyřic se pohybuje mezi 60÷170 °C. Epoxidy se využívají zejména v elektrotechnice a strojírenství jako pojiva nebo jako tmelící a nátěrové hmoty [3, 5].

2.9.4 Fenoplasty (CF)

Fenoplasty jsou založené na reakci fenolu s formaldehydem. Snesou vysoké provozní teploty, vynikají velmi nízkou teplotní roztažností a relativně vysokou odolností proti znečištění a vlhkosti. Teplota skelného přechodu se u fenoplastů udává na $130\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota dekompozice na $260\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na přidaných aditivech [3]. Fenoplasty byly prvními plně syntetickými plasty známými pod názvem Bakelit. Část skupiny fenoplastů se řadí mezi termoplasty. Druhou skupinou, do které spadají zbylé fenoplasty, jsou ty, které svými vlastnostmi a způsobem zpracování patří do skupiny reaktoplastů. Pomocí těchto materiálů, nazývaných též jako rezit, se vyrábí vrstvené tvrzené materiály, jakými jsou například Kartit nebo Textit [3, 5].

2.9.5 Silikony (SI)

Silikony tvoří trojrozměrnou síť siloxanu s organickými skupinami hydrokarbonových radikálů, jakými jsou methyl, fenyl a vinyl. Vykazují značnou teplotní a oxidační stabilitu při vysokých teplotách, a to v provozních teplotách až do $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dále mají výborné elektroizolační vlastnosti, chemickou odolnost a nízkou absorpci vlhkosti. Silikony jsou špatně hořlavé a samozhášivé. Teplota skelného přechodu silikonů se udává na $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3].

2.9.6 Polyimidy (PI)

Polyimidy se vyznačují vysokou pevností při pokojové teplotě a pouhým 35% poklesem těchto vlastností při teplotě $290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota skelného přechodu u těchto polymerů dosahuje až $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jejich HDT je udávána v rozmezí $305\div 360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polyimidové pryskyřice mají dobrou chemickou odolnost, odolnost proti UV záření, velmi špatnou hořlavost a jsou samozhášivé i bez přidání retardérů hoření. Polyimidy jsou využívány v elektrotechnickém, strojním, nebo například leteckém průmyslu jako elektroizolační materiál, součásti kabelových plášťů nebo impregnační látky [3, 5].

2.9.7 Bismaleimidy (BMI)

Bismaleimidy jsou svými vlastnostmi podobné polyamidům. Vykazují tak velkou pevnost, tvrdost, teplotní a oxidační stabilitu, elektroizolační vlastnosti, chemickou odolnost a špatnou hořlavost. BMI se používají v kombinaci s polyesterovými vlákny jako kompozity pro automobilový nebo letecký průmysl. Teplota skelného přechodu BMI je $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jejich provozní teplota se udává až na $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stejně jako v případě polyimidů se tedy využívá vlastností BMI pod T_g [3].

3 Metody pro měření tepelných vlastností polymerů

3.1 Termální metody analýzy

3.1.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

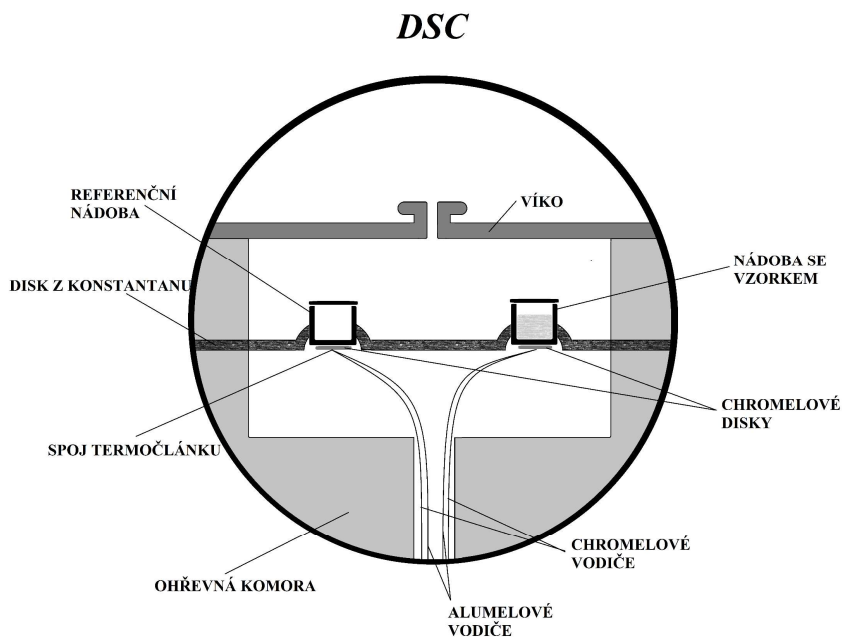
Diferenciální skenovací kalorimetrie se používá k přesnému a poměrně rychlému měření teplotních vlastností, tedy i k určování teplot skelného přechodu, krystalizace, tavení nebo dekompozice a spočívá v měření rozdílu tepelného toku ve dvou nádobách, z nichž jedna je prázdná a slouží tak jako referenční. Do druhé nádoby je vložen měřený vzorek například ve formě prášku, vláken nebo peletu, přičemž pro měření stačí jen několik miligramů materiálu. Obě nádoby se postupně a konstantní rychlostí zahřívají společně se vzorkem, ve kterém dochází k fázovým změnám. Právě tyto změny mají za následek rozdíly v tepelném toku mezi nádobami a obvykle se vynášejí právě v závislosti na teplotě [26, 35].

Změna tepelného toku je důsledkem změny teplotní kapacity, která je definována podílem tepelného toku a rychlosti ohřevu:

$$C_p = \frac{\dot{Q}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{\frac{Q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{Q}{\Delta T}; \quad (3.1)$$

kde C_p je teplotní kapacita ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), \dot{Q} je tepelný tok ($W \cdot m^{-2}$), Q je teplo (J), T je teplota ($^{\circ}C$) a t je čas (s). Nebude-li tedy teplotní kapacita materiálu závislá na teplotních změnách, křivka získaná metodou DSC vyjde konstantní [36].

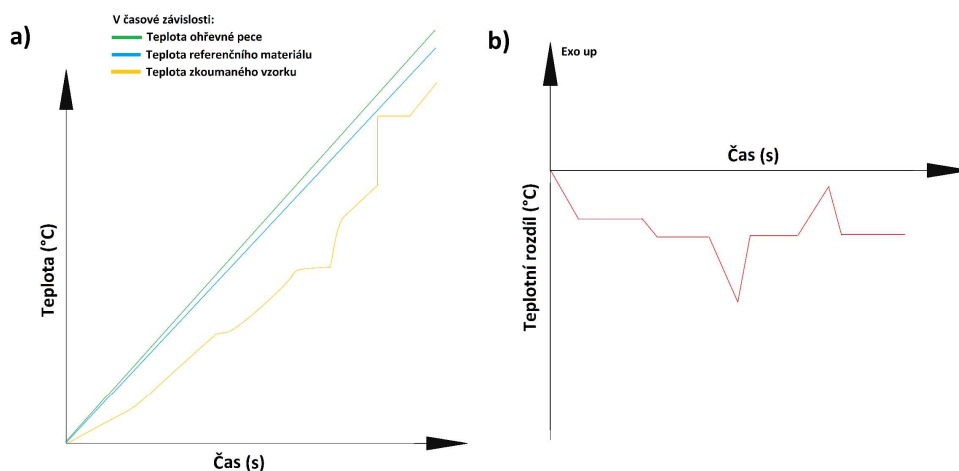
Při dosažení teploty skelného přechodu, kdy dochází k razantnímu nárůstu pohybu v atomární struktuře makromolekul polymerního materiálu, lze na křivce (obr. 8) sledovat nárůst tepelného toku, zapříčiněný zvýšenou teplotní kapacitou [26]. Jedná se tedy o endotermický proces. Při krystalizaci, která je naopak procesem exotermickým, můžeme na křivce pozorovat opačný trend. Dojde tedy k poklesu tepelného toku až na hodnotu teploty krystalizace, která je na křivce umístěna v jejím lokálním minimu. Tavení materiálu je endotermický proces, při kterém materiál absorbuje tepelnou energii a mění tak při konstantní teplotě své fyzikální vlastnosti. Na křivce je při tavení patrná stejná, ale opačně orientovaná změna tepelného toku jako při krystalizaci. Teplota krystalizace je určena jako lokální maximum křivky [36]. Ačkoli je určena vždy jedna hodnota teplotních přechodů, vlastnosti materiálů se na křivce získané DSC mění postupně na rozmezí teplot v okolí těchto hodnot a nikoli skokově [3].



Obr. 11 Schématické znázornění DSC systému (překresleno z [37])

3.1.2 Diferenciální termální analýza (DTA)

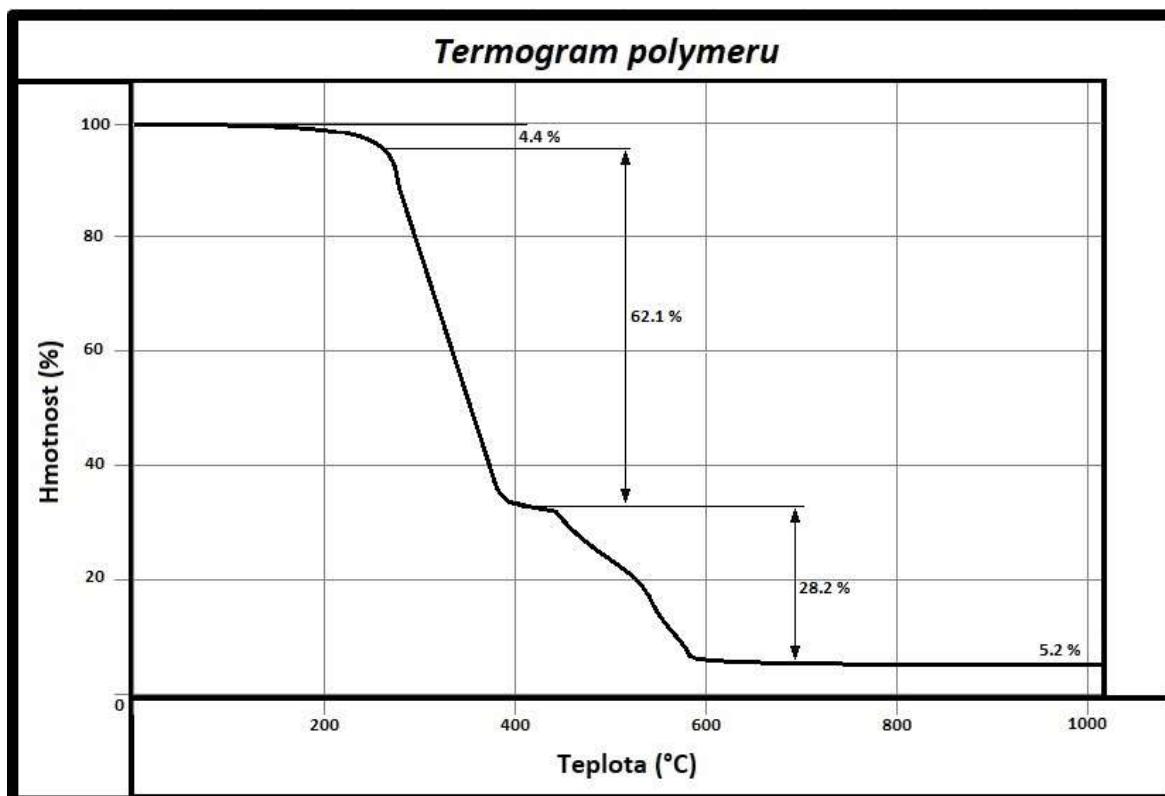
Diferenciální termální analýza je předchůdcem DSC. Tato metoda využívá diferenciální termočlánek k měření teplotních rozdílů mezi nádobou se vzorkem a nádobou s referenčním vzorkem při stejné dodávané tepelné energii. Referenčním vzorkem bývá zpravidla materiál, jehož vlastnosti se v měřeném teplotním rozmezí nemění. Výstupem je pak (a) průběh teploty nebo (b) průběh teplotního rozdílu v závislosti na čase, kde jsou v oblastech fázových přechodů patrné změny rychlosti ohřevu vzorku vůči rychlosti ohřevu referenčního materiálu [38].



Obr. 12 Ukázka možných průběhů DTA (překresleno z [38])

3.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza, používaná ke sledování teplotních vlastností polymerních materiálů a teplotní stability, je založena na měření teplotně závislé změny hmotnosti materiálu, ke které dochází vlivem odpařování, dekompozice, oxidace, tavení a dalších tepelných účinků [3, 39]. Vzorek, jehož hmotnost se většinou pohybuje od 1 do 100 mg je umístěn do měřicí komory vyplněné buďto vzduchem nebo umělou atmosférou dusíku, kde je zahříván ve zkoumaném rozmezí teplot. Ve spojení s infračervenou spektrografií se tato metoda využívá i k určení aditiv obsažených ve vzorku a jejich vlivu na vlastnosti materiálu [3]. Příklad zobrazení termogravimetrické křivky pro kopolymer polypropylenu a polyfosforečnanu amonného (PP/APP) je zobrazen na následujícím obrázku č.13.



Obr. 13 Ukázka grafu získaného termogravimetrickou analýzou (překresleno z [40])

Z grafu je patrné, že při zahřívání dochází nejprve k mírnému poklesu hmotnosti vlivem rozpadu změkčovadel (-4,4 %). Následně se projeví výrazný úbytek hmotnosti způsobený degradací samotného polymeru (-62,1 %). Po rozpadu polymerních řetězců jsou spalovány sloučeniny, jakými jsou typicky zbytkový uhlík nebo sazová plniva (-28,2 %). Zbytková hodnota hmotnosti (5,2 %) představuje popel, který je produktem hoření anorganických materiálů obsažených ve vzorku [40].

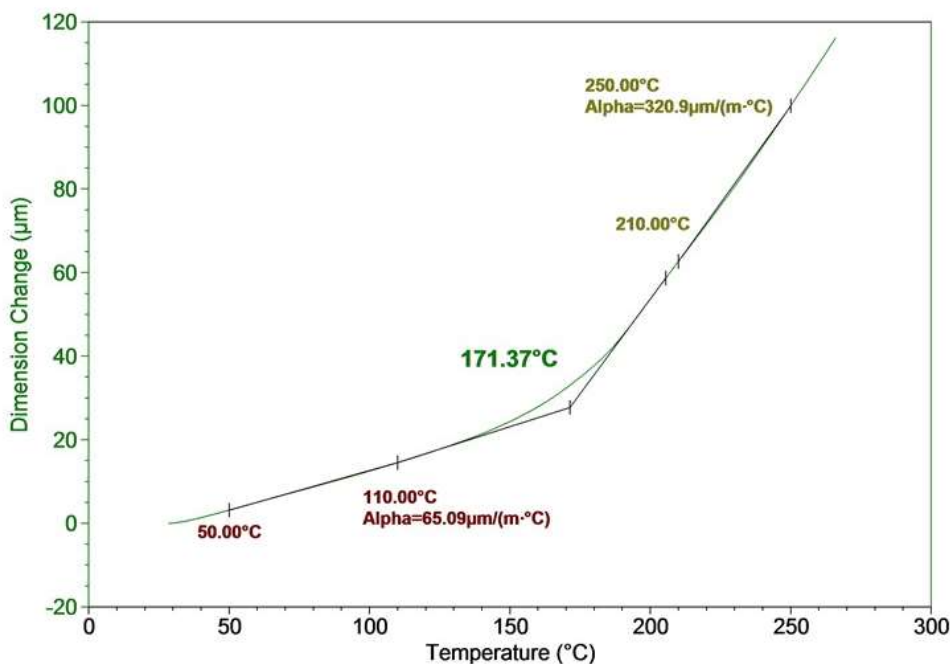
3.2 Mechanické termální metody analýzy

3.2.1 Termomechanická analýza (TMA, DMA)

Termomechanická analýza spočívá v měření teplotní roztažnosti materiálů (dilatometrie) obvykle v rozmezí -180 až 800 °C, a to při zahřívání nebo ochlazování jako funkci teploty, nebo při konstantní teplotě jako funkci času. Z tohoto důvodu se používá k určování teplot fázových přechodů, zejména pak teploty skelného přechodu, který se projeví náhlou změnou v rozměrech v krátkém čase. Dále také tato metoda měří změny v rozměrech materiálu pro určení koeficientů roztažnosti, ohebnosti, mechanického napětí, prodloužení (např. u vláken) nebo síly potřebné k penetraci jako funkci času a síly. K určení rozměrových změn slouží sonda, která je většinou na bázi křemenného krystalu, a je umístěna přímo na vzorku [26]. Síla aplikovaná na vzorek může být buďto statická, nebo dynamická (DMA). Při statickém působení je velikost síly konstantní, zatímco při dynamickém působení se mění, a to buďto periodicky nebo aperiodicky [41].

DMA je na materiálové změny citlivější než DSC nebo TGA, protože modul elasticity, který se pomocí této metody měří, se při skelném přechodu řádově mění, zatímco v případě tepelné kapacity a koeficientu roztažnosti, tedy veličin měřených DSC a TGA, takto výrazné změny nenastávají. DMA je proto jedinou metodou používanou pro měření méně výrazných sekundárních přechodů v polymerních materiálech, mezi které patří přechody alfa, beta a gama a jsou zapříčiněny pohyby molekulárních řetězců v rozmezích teplot závislých na chemickém složení polymeru [26].

K přechodu alfa dochází v blízkosti T_g a projevuje se zvýšeným pohybem dlouhých struktur v páteřním řetězci makromolekuly, což má za následek pokles modulu elasticity. Přechod beta se vyznačuje zvýšeným pohybem řetězců kratších než těch v případě alfa (např. amidy nebo estery) přechodu a dochází k němu při teplotě nižší než T_g . Intenzita beta přechodu je dána mírou rozvětvení makromolekuly polymeru. K přechodu gama dochází při teplotě nižší, než je tomu u přechodu alfa a beta následkem pohybu krátkých molekulárních řetězců (např. metylen). [26].



Obr. 14 Teplota skelného přechodu ($T_g=210\text{ }^{\circ}\text{C}$) získaná pomocí TMA (převzato z [42])

3.3 Dielektrická termální analýza (DETA)

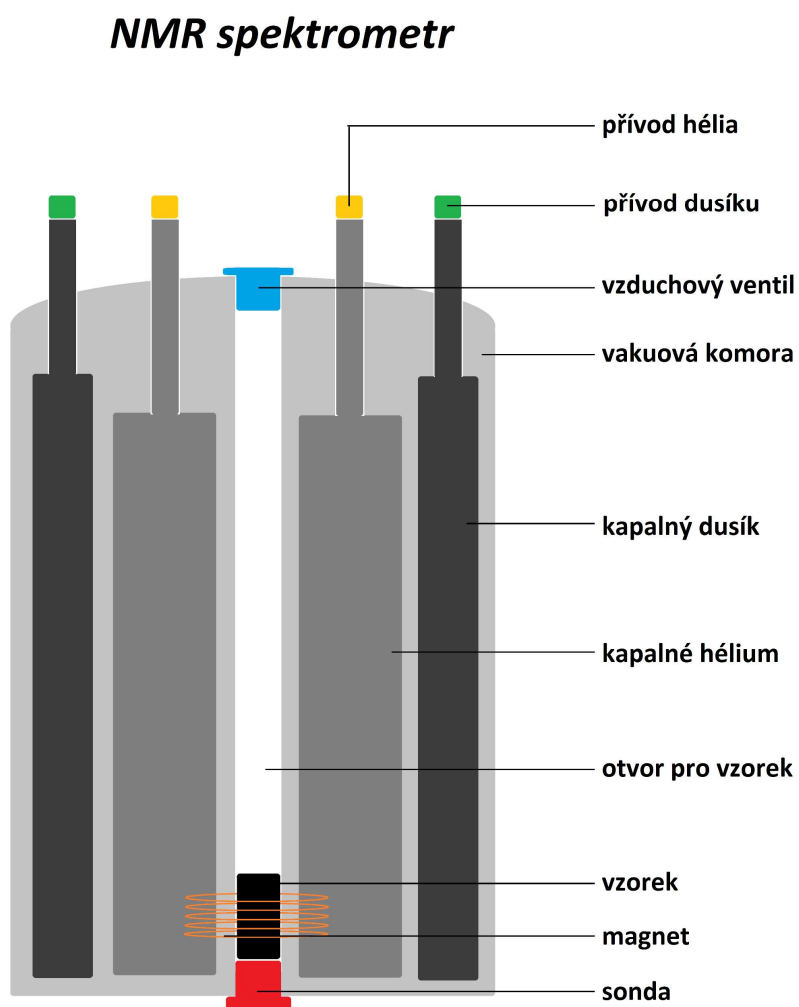
Tato metoda spočívá v měření dielektrických ztrát a permitivity materiálu umístěného do elektrického pole mezi paralelní deskové kondenzátory v závislosti na měnící se teplotě. Polární uskupení v řetězci makromolekuly na tyto změny reagují zvýšeným pohybem molekul, a kapacita dosahuje maxima ve chvíli, kdy se střední hodnota frekvence kmitů molekul rovná frekvenci elektrického pole [1]. Hodnoty teplot fázových přechodů získané dielektrickou termální analýzou jsou přibližně shodné s hodnotami získanými metodou DMA s periodicky se měnící velikostí aplikované síly, jsou-li obě měření provedena na stejné frekvenci. DETA je pro svou velmi vysokou citlivost, stejně jako DMA, využívána k měření malých změn ve vlastnostech polymerů, ke kterým dochází například při přechodech alfa, beta a gama [1, 26].

3.4 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Další metodou, která se dá využít pro určování složení, je IR spektroskopie, při které se měří absorpce IR záření zkoumaným materiálem v závislosti na jeho teplotě. Tato metoda se taktéž využívá i k určování míry degradace polymerních materiálů. Podle vlnové délky λ rozlišujeme mezi blízkým ($0,75\div 5\text{ }\mu\text{m}$), středním ($5\div 30\text{ }\mu\text{m}$) a vzdáleným spektrem ($30\div 1000\text{ }\mu\text{m}$) IR záření, přičemž nejčastěji používanou pro účely spektrografického zkoumání vlastností polymerů je MIR oblast záření [26].

3.5 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Vodík obsahuje jeden obíhající proton, který tak jako každý magnetický dipól pohybující se po uzavřené trajektorii, vytváří magnetický moment definovaný plochou smyčky dipólu a proudem, který touto plochou prochází. Atomová jádra se sudým nukleonovým číslem, tedy počtem protonů a neutronů, vůči svému okolí magneticky nepůsobí, protože se jejich magnetické momenty vzájemně vruší [43]. NMR při měření vlastností polymerů využívá prvků a s lichým neutronovým číslem (nejčastěji vodíku) obsažených v polymerním materiálu. Při teplotách nižších než T_g jsou vzájemné interakce mezi magnetickými dipóly silnější a rychlost absorpce magnetického pole je nižší, zatímco v při teplotách nad T_g následkem zvýšení hybnosti molekulových řetězců tyto interakce slábnou a rychlost absorpce magnetického pole vzrůstá [1].



Obr. 15 Schématické znázornění NMR spektrometru (překresleno z [44])

4 Měření teplotních vlastností vybraných polymerů

Účelem tohoto měření bylo ověřit předpokládané chování jednotlivých zástupců polymerních skupin s ohledem na jejich termické vlastnosti. Při první sérii měření byly využity metody DSC a STA (tj. simultánní teplotní analýza kombinující TGA s DSC). Při dalších měřeních byly využity metody TMA a DMA.

Pro porovnání byly využity zástupci jednotlivých skupin polymerů. Ze skupiny termoplastů byl analyzován polypropylen, jako zástupce reaktoplastů byla použita epoxidová pryskyřice a ze skupiny termoplastických elastomerů byl vybrán polydimethylsiloxan.

4.1 DSC

Měření DSC bylo provedeno v ochranné atmosféře dusíku pomocí diferenčního skenovacího kalorimetru TA Instruments DSC Q2000 s možností nastavení rozsahu teplot od -90 do 550 °C a za použití hliníkových kelímků. Rychlost ohřevu byla stanovena na 10 °C/min ve třech cyklech (1. ohřev, chlazení, 2. ohřev). Tento tzv. reheating je prováděn za účelem vymazání teplotní historie vzorku z výroby nebo jeho využívání a při druhém ohřevu tak lze získat typičtější termogramy. Flow rate dusíku byl 50 ml/min.

4.1.1 Polypropylen

Z DSC křivky vzorku polypropylenu o hmotnosti $7,81$ g, měřené v rozmezí od -20 do 250 °C (obr. 16, 17), je patrná teplota tavení, která mezi prvním a druhým cyklem ohřevu klesla ze $166,48$ °C na $164,55$ °C. Integrací křivky v oblasti tavení lze získat entalpii, tedy tepelnou energii spotřebovanou při fázovém přechodu. Poměrem získané hodnoty entalpie a teoretické entalpie stoprocentně krystalického materiálu lze vypočítat podíl krystalické složky v materiálu, tedy stupeň krystalinity:

$$x (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f(100\%)}} \cdot 100 \%; \quad (4.1)$$

kde x představuje krystalinitu (v %), ΔH_f je hodnota entalpie tavení vzorku ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$), $\Delta H_{f(100\%)}$ je teoretická hodnota entalpie stoprocentně krystalického materiálu ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$) [45]. Po dosazení tedy získáme hodnotu krystalinity měřeného vzorku polypropylenu:

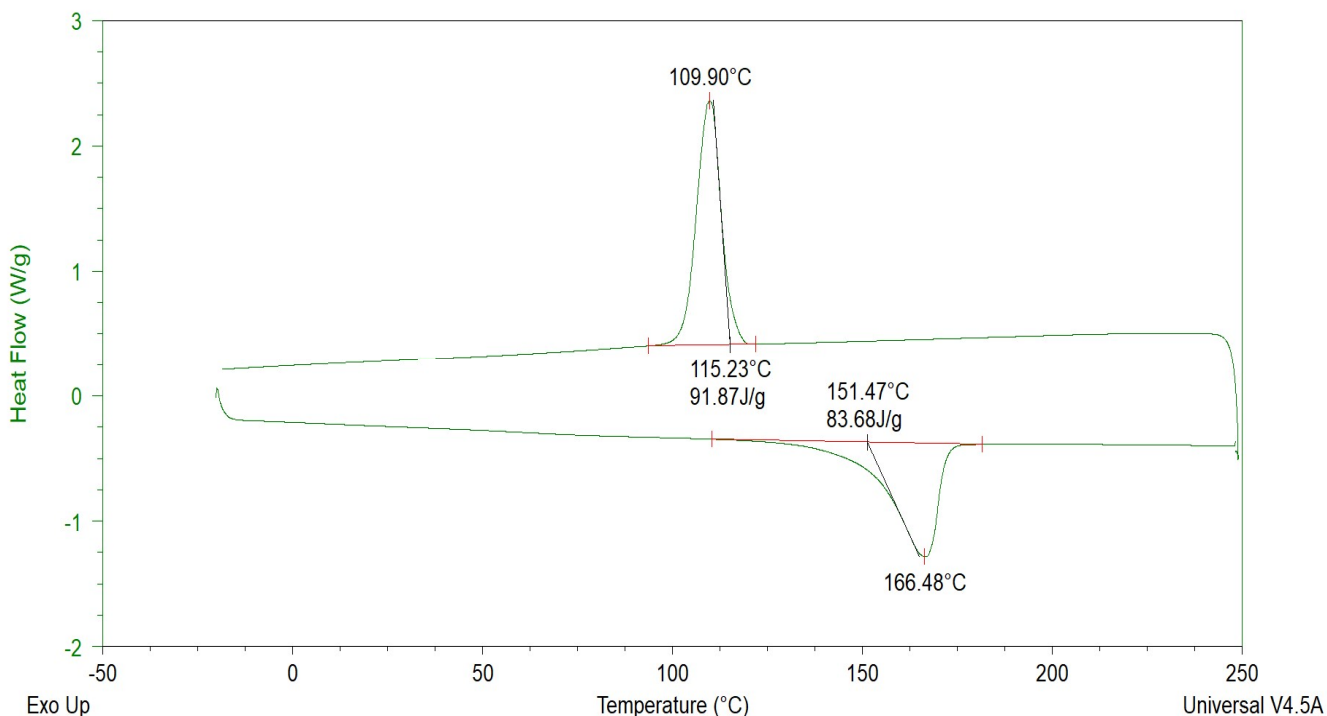
$$x (\%) = \frac{84,26}{207} \cdot 100 \% = 40,71 \%; \quad (4.2)$$

kde hodnota $\Delta H_{f(100\%)} = 207 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ je hodnota entalpie udávaná zdrojem [46].

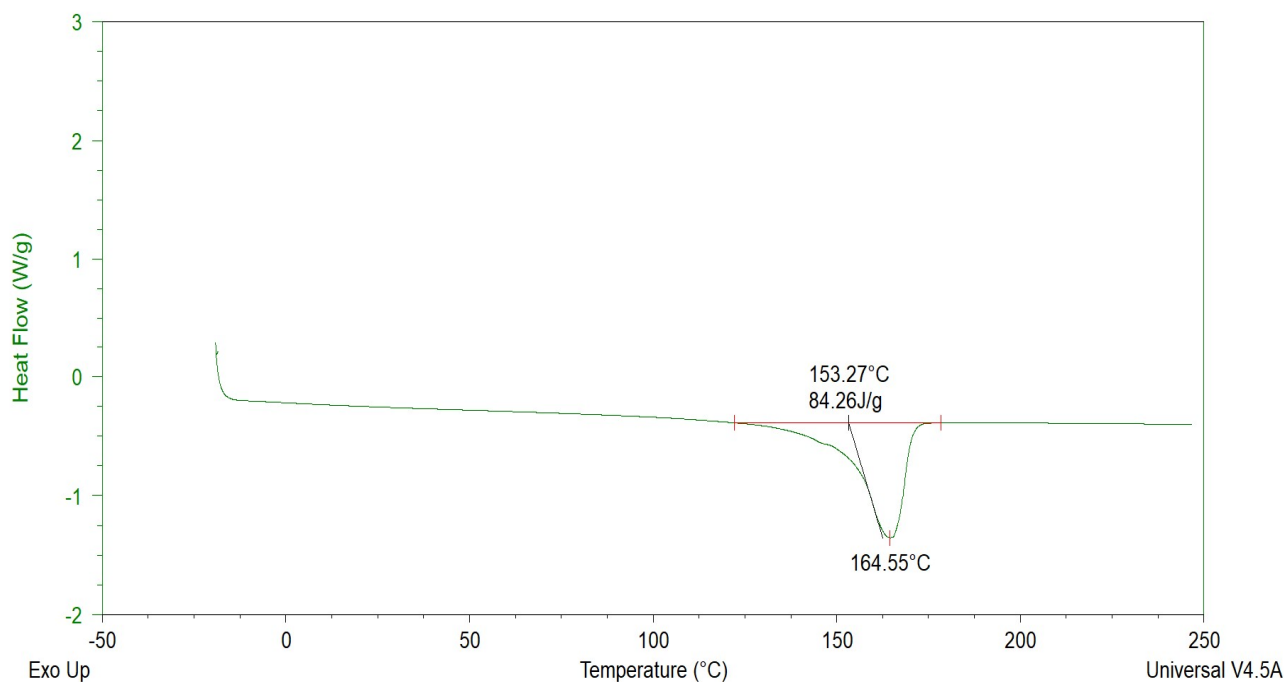
Krystalinita představuje důležitou vlastnost polymeru, protože existuje přímá souvislost mezi tímto parametrem a mechanickými vlastnostmi. Stupeň krystalinity semikrystalických polymerů totiž ovlivňuje typy a pevnost chemických vazeb, a tudíž i mechanickou a chemickou odolnost materiálu [47, 48]. Modul pružnosti, pevnosti a tvrdosti, stejně tak jako tažnost, průhlednost a řada dalších vlastností jsou tedy významně ovlivněny právě stupněm krystalinity [7].

Při ochlazování vzorku mezi prvním a druhým cyklem ohřevu lze pozorovat výrazný exotermní nárůst DSC křivky způsobený krystalizací, ke které dochází při teplotě 109,9 °C. V okolí teploty 59,9 °C lze při ohřevu pozorovat nepatrný pokles v tepelném toku, který by mohl odpovídat skelné transformaci. To, že není z tvaru DSC křivky na první pohled zcela patrný může být zapříčiněno přítomností vysokého podílu krystalické složky ve vzorku, jelikož skelný přechod je tepelnou reakcí amorfni složky polymerních materiálů.

Naměřené hodnoty fázových přechodů, entalpie a krystalinity odpovídají hodnotám pro izotaktický polypropylen z dalších zdrojů, podle kterých je teplota tavení 160 až 166 °C, krystalinita dosahuje mezi 30÷60 % a hodnota entalpie se v závislosti na takticitě polypropylenů a jeho krystalinitě může pohybovat od 65 do 100 J · g⁻¹ [49, 50, 51].



Obr. 16 DSC křivka vzorku polypropylenů (první ohřev a ochlazování)

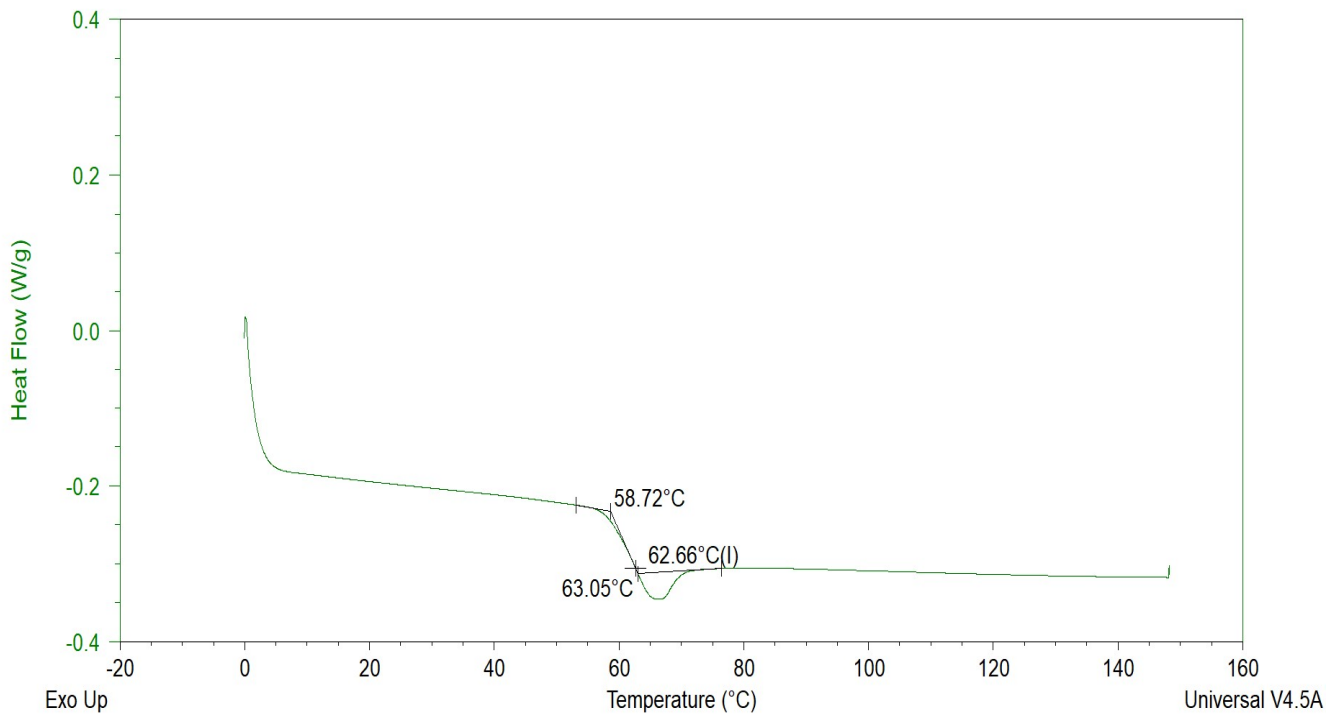


Obr. 17 DSC křivka vzorku polypropylenu (druhý ohřev)

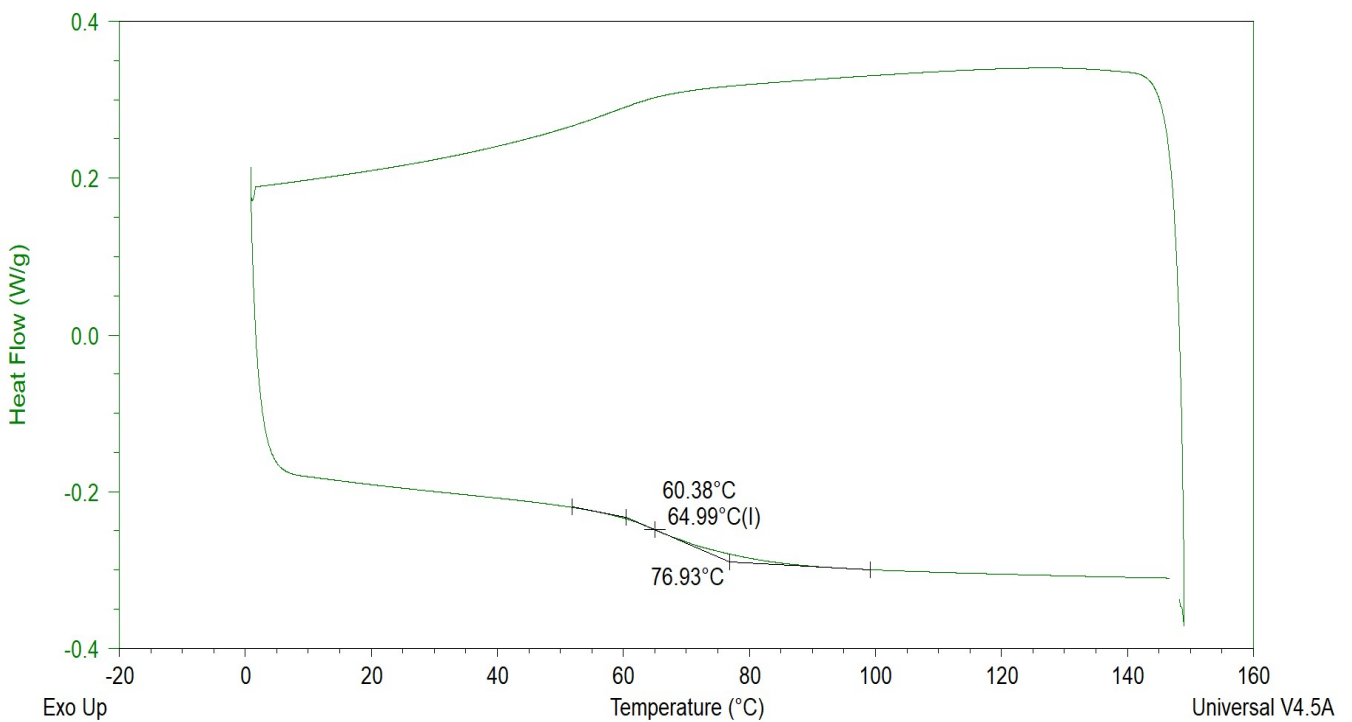
4.1.2 Epoxid

Protože tavení a krystalizace jsou fázové přechody, které podstupuje krystalická složka polymerů a reaktoplasty jsou amorfními polymery, které netvoří krystalickou strukturu, lze u nich z fázových přechodů pozorovat jen skelný přechod. Zvyšováním teploty tak nedojde k tavení, ale namísto toho dochází rovnou k dekompozici, tedy rozpadu polymerních řetězců. Pro měření vzorku epoxidu o hmotnosti 9,72 g bylo zvoleno rozmezí teplot od 0 do 150 °C.

Změřená teplota skelného přechodu se při druhém cyklu zahřívání zvýšila o 2,33 °C z 62,66 na 64,99 °C (obr. 18, 19). Při prvním ohřevu byl v oblasti skelného přechodu patrný endotermní pokles pod inflexní bod způsobený entalpickou relaxací, zatímco při druhém ohřevu k tomuto poklesu nedošlo, protože zahřátím vzorku na alespoň 25 °C nad T_g a následným ochlazením se uvolní vnitřní pnutí materiálu [52, 53]. V důsledku příliš rychlého nebo krátko trvajícího vytvrzování z výroby bývá nedokonale nebo i nedostatečně vytvrzený materiál, a tak k nárůstu T_g při druhém ohřevu došlo pravděpodobně právě následkem dovytvrzení epoxidu. Změřená teplota T_g odpovídá například zdroji [54], ale u mnohých se výsledky dramaticky liší v závislosti na typu epoxidu a použitých plnivech. Proto se lze setkat i s epoxidovými pryskyřicemi s T_g několikanásobně vyšší.



Obr. 18 DSC křivka vzorku epoxidu (první ohřev)



Obr. 19 DSC křivka vzorku epoxidu (ochlazování a druhý ohřev)

4.1.3 Polydimethylsiloxan

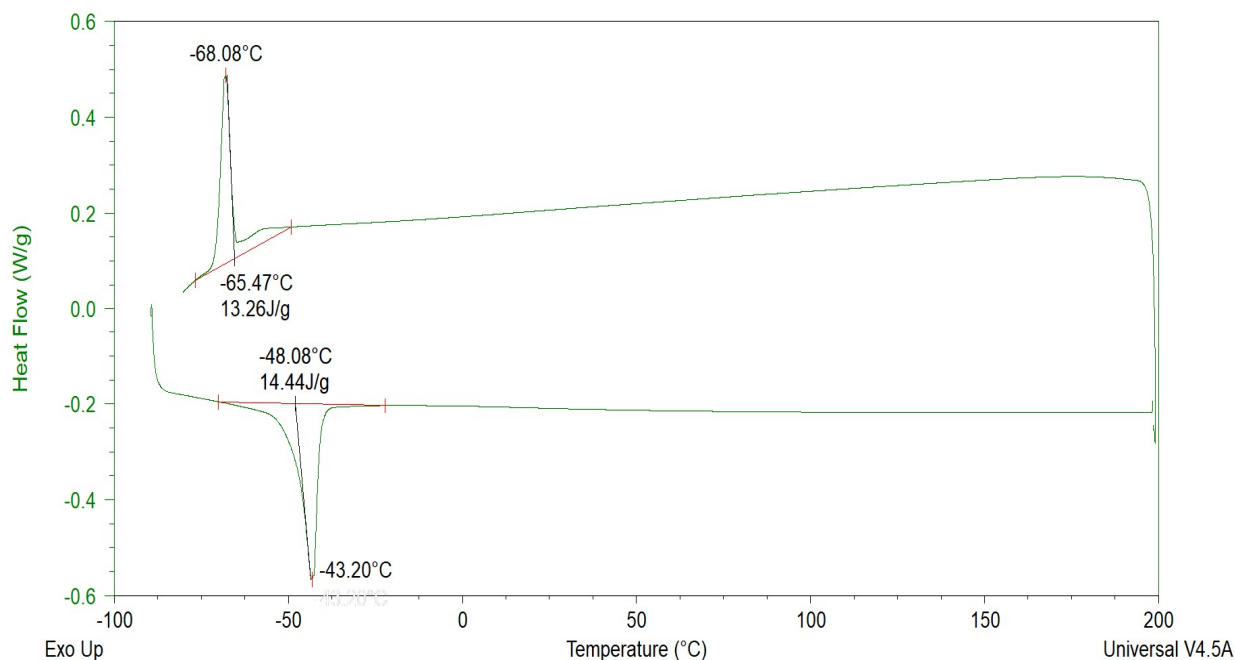
Elastomery se provozují nad teplotou skelného přechodu a v některých případech, jako je tomu například právě u polydimethylsiloxanu, se využívá jejich vlastností nad teplotou tavení. Z tohoto důvodu byla pro vzorek o hmotnosti 7,64 mg zvolena nízká spodní hranice teplotního rozsahu měření $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. V rozmezí měřených teplot mezi -10 do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, při kterých jsou elastomery zejména pro své mechanické vlastnosti běžně využívány [55, 56] (často například při pokojové teplotě), jsou patrné jen minimální změny v tepelném toku, protože dekompozice u PDMS nastává až při teplotách blížících se $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak je patrné z dat naměřených pomocí STA (viz 4.2).

Teplota tavení $-43,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, získaná při prvním ohřevu, klesla při druhém ohřevu jen mírně, a to na hodnotu $-43,33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (obr. 20, 21). Tyto hodnoty tedy odpovídají T_m udávané zdrojem [57, 58]. Výpočet krystalinity ze získané hodnoty entalpie $14,86\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ byl proveden stejně jako v případě polypropylenu podle vztahu (4.1):

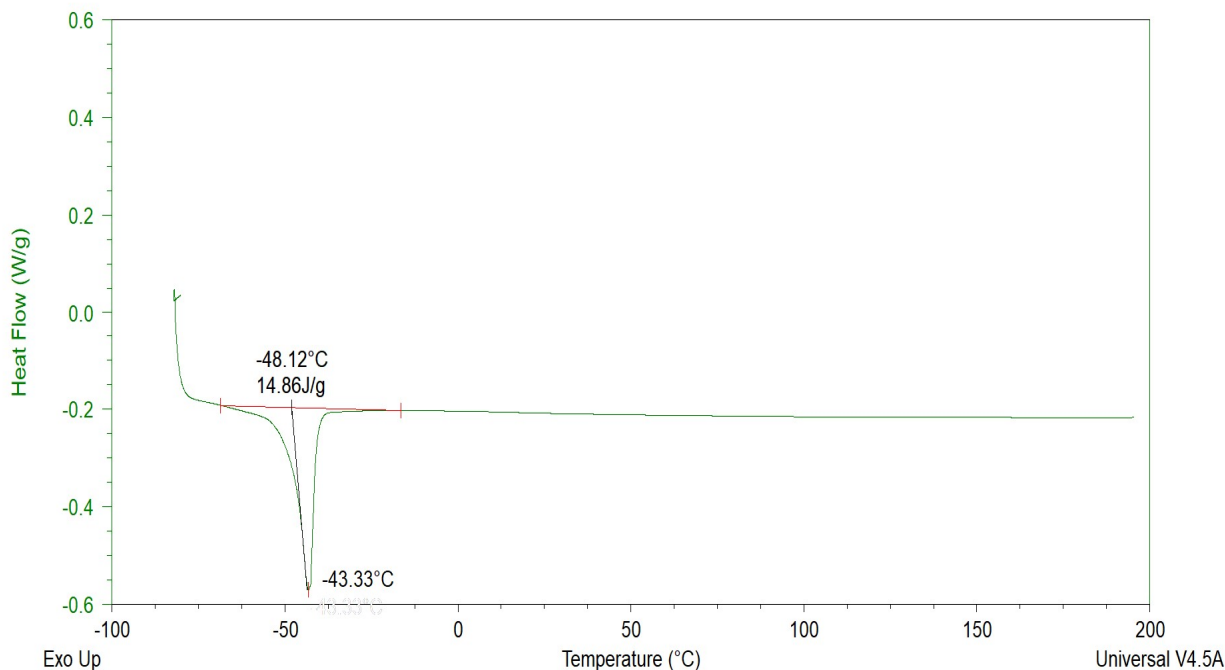
$$x (\%) = \frac{14,86}{61,19} \cdot 100 \% = 24,29 \% \quad (4.3)$$

kde $\Delta H_{f(100\%)} = 61,19\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ je hodnota udávaná zdrojem [45].

Při ochlazování byla naměřena teplota krystalizace $-68,08\text{ }^{\circ}\text{C}$. Skelný přechod, který je podle [59] pro PDMS udáván na $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$, se v měřeném rozsahu teplot touto metodou



Obr. 20 DSC křivka vzorku polydimethylsiloxanu (první ohřev a ochlazování)



Obr. 21 DSC křivka vzorku polydimethylsiloxanu (druhý ohřev)

4.2 STA (TGA-DSC)

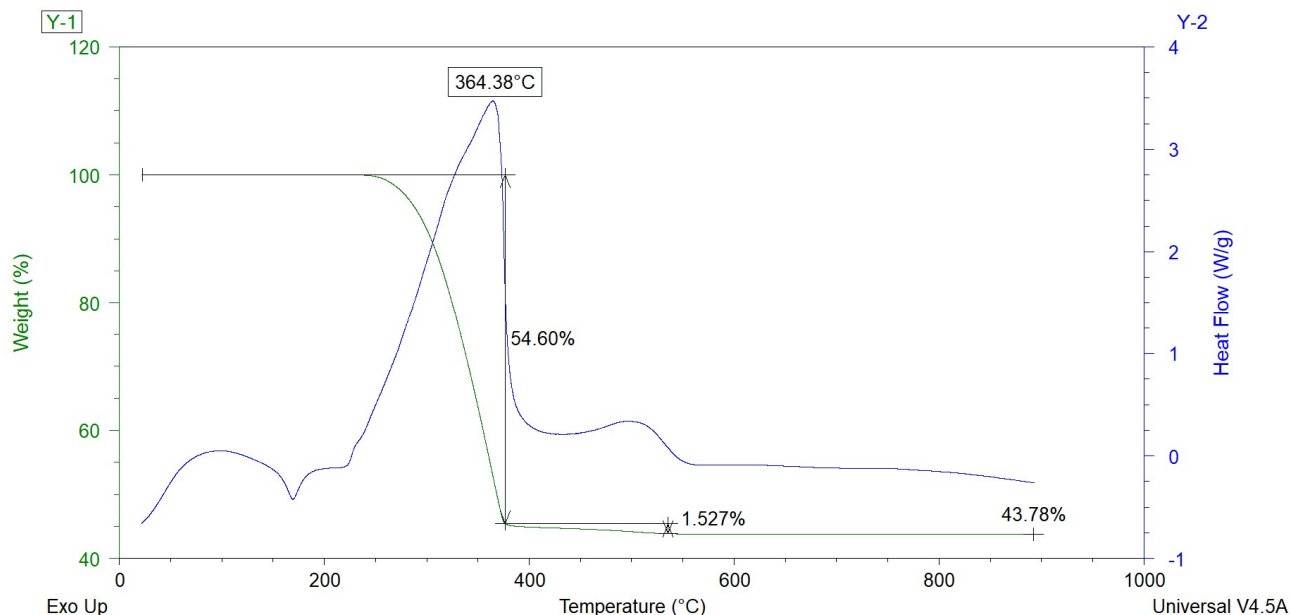
Pro měření STA byl využit simultánní technický analyzátor TA Instruments SDT Q600 s maximální teplotou okolí až do 1500 °C s jednorázovými keramickými kelímky. Měření probíhalo ve vzduchové atmosféře. Flow rate vzduchu je u Q600 100ml/min a rychlost ohřevu byla opět nastavena na 10 °C/min.

4.2.1 Polypropylen

Z naměřených dat je patrný začátek dekompozičního procesu u vzorku 21,16 mg polypropylenu již při hodnotě 238 °C (obr. 22). Zároveň lze v této oblasti pozorovat exotermní nárůst tepelného toku, který dosáhne svého maxima při teplotě 364,38 °C. Po dosažení teploty 377 °C dojde vlivem dekompozice polymerních řetězců ke ztrátě hmotnosti o 54,6 % při maximální hodnotě tepelného toku až 3,4 W/g, načež její pokles zpomaluje a pokračuje při spalování zbytkových organických sloučenin až do teploty 535 °C. Na DSC křivce je možné pozorovat i endotermní pokles vlivem tavení s maximem při teplotě 170 °C.

Naměřený průběh odpovídá průběhům podle zdroje [60], kde je z měření na polypropylenu ve vzduchové atmosféře pomocí TGA při rychlosti ohřevu 5 °C/min a 20 °C/min, přičemž při měření s rychlostí ohřevu 10 °C/min v našem případě se projeví pozdější nástup ztráty hmotnosti než při pomalejším ohřevu a oproti rychlejšímu ohřevu lze pozorovat konec této reakce při nižší teplotě.

Reziduální hmotnost 43,78 % je pravděpodobně dána obsahem anorganické složky ve vzorku, jakou může být například oxid křemičitý nebo řada dalších přísad. Průběh měření takového materiálu podle zdroje [61] se nápadně podobá křivce získané v tomto měření.

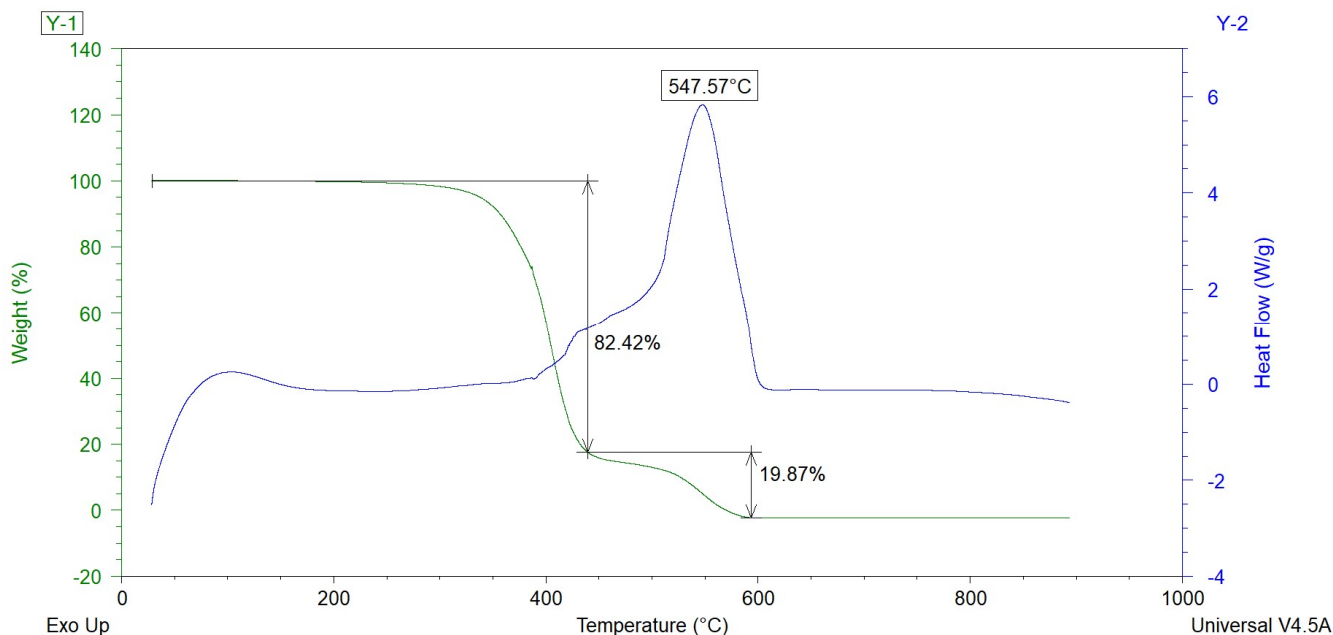


Obr. 22 Graf STA vzorku polypropylenu

4.2.2 Epoxid

V případě vzorku epoxidu o hmotnosti 7,76 mg začalo k dekompozici docházet při teplotě 188 °C (obr. 23). K největšímu úbytku hmotnosti o 82,42 % potom došlo mezi 350 a 450 °C následkem rozpadu těkavých složek ve vzorku. V této oblasti je též patrný pozvolný exotermní nárůst na DSC křivce. Následně až do teploty 594 °C dochází k dekompozici polymerních řetězců a tím i k úplnému rozpadu zbylého materiálu. Na DSC křivce zde lze pozorovat výrazný exotermní nárůst tepelného toku na maximální hodnotu 5,8 W/g při teplotě 547,57 °C.

Tvar křivky i rozmezí teplot, na němž se výše popsané změny projeví, potvrzují výsledky ze zdrojů [62, 63, 64], s podobnými průběhy TGA při stejné rychlosti ohřevu, tedy 10 °C/min, a to jak ve vzduchové atmosféře, tak i v atmosféře dusíku.

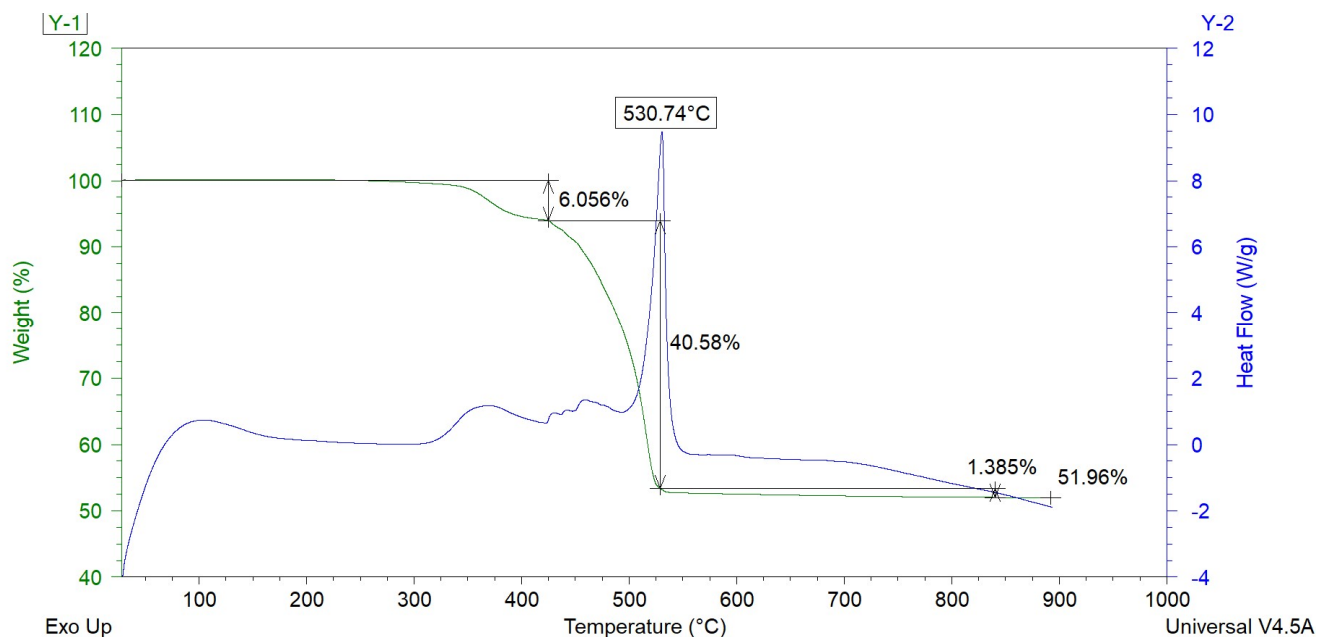


Obr. 23 Graf STA vzorku epoxidu

4.2.3 Polydimethylsiloxan

V případě vzorku 4,64 mg polydimethylsiloxanu (obr. 24) začíná při 277 °C docházet k dekompozici těkavých látek obsažených ve vzorku, jakými jsou například změkčovadla, a do teploty 425 °C tak dochází k úbytku hmotnosti o 6,056 %. Následně se mezi 425 a 534 °C snižuje hmotnost o 40,58 % následkem rozpadu polymerních řetězců, který se na DSC křivce projeví exotermním nárůstem tepelného toku na 9 W/g s maximem při 530,74 °C. Mezi 534 a 840 °C hmotnost klesá ještě o 1,385 % v důsledku spalování zbylých organických sloučenin, načež zbylých 51,96 % hmotnosti původního vzorku tvoří popel z anorganické složky materiálu.

Rozmezí teplot, na němž dochází k těmto změnám odpovídá naměřeným průběhům TGA ve zdrojích [65, 66, 67]. V tomto případě ale nedochází ke ztrátě veškeré nebo téměř veškeré hmotnosti, jako je tomu ve zmíněných zdrojích, a na rozdíl od nich zde tedy nedochází k celkovému rozpadu materiálu. Zbylých 51,96 % hmotnosti tak s největší pravděpodobností poukazuje na přítomnost jiné látky. Zdroj [68] tak například popisuje průběh TGA kopolymeru poly(dimethyl siloxanu) a poly(methyl hydro siloxanu), tedy zkráceně PDMS/PMHS, s uhlíkovými nanotrubicemi, s jejichž obsahem ve vzorku stoupá i reziduální hmotnost po dekompozici materiálu. Podobný průběh vykazuje i samouzdravující polymer PDMS-COO-E, získaný sesítováním lineárních řetězců PDMS-COOH do trojrozměrné sítě pomocí poly(ethylen glykol) diglycidil etheru (PEGDGE) popsany zdrojem [69].



Obr. 24 Graf STA vzorku polydimethylsiloxanu

4.3 TMA

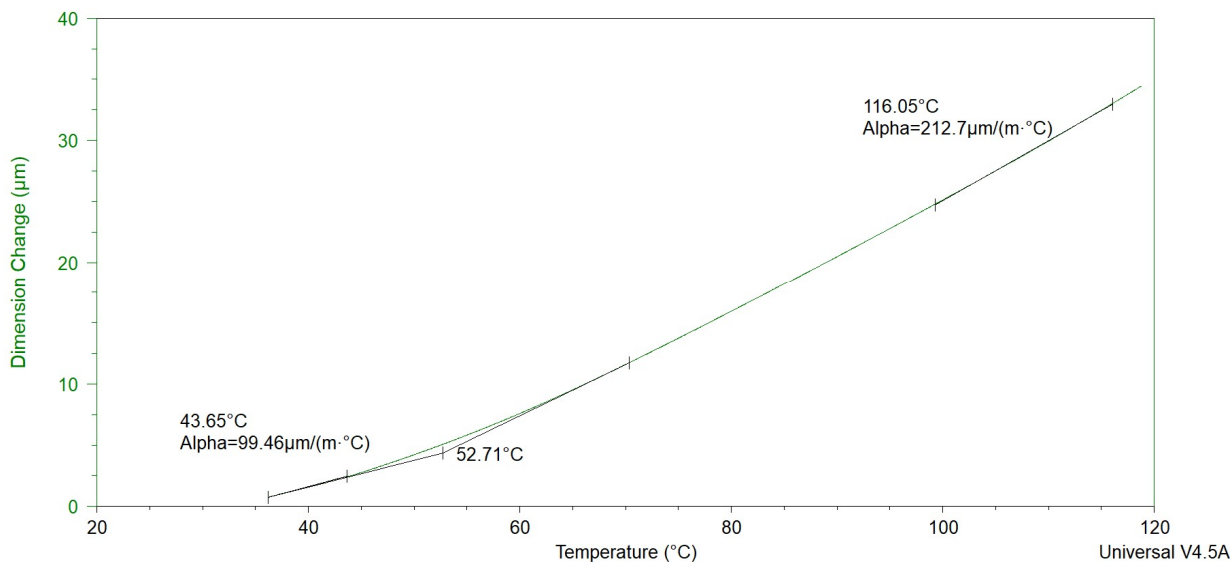
Průběhy TMA byly měřeny za pomoci termomechanického analyzátoru TA Instruments TMA Q400EM s mezním teplotním rozsahem od -150 do 1000 °C. Využita byla expanzní sonda, která na vzorek působila silou 0,01 N v atmosféře dusíku s heat flow 50 ml/min. Rychlost ohřevu byla nastavena na 5 °C/min. Vzorky polypropylenu a epoxidu se ponechávaly zchladit samovolně ve vzduchu, zatímco PDMS byl chlazen tekutým dusíkem.



Obr. 25 Pohled na expanzní sondu při měření TMA epoxidu

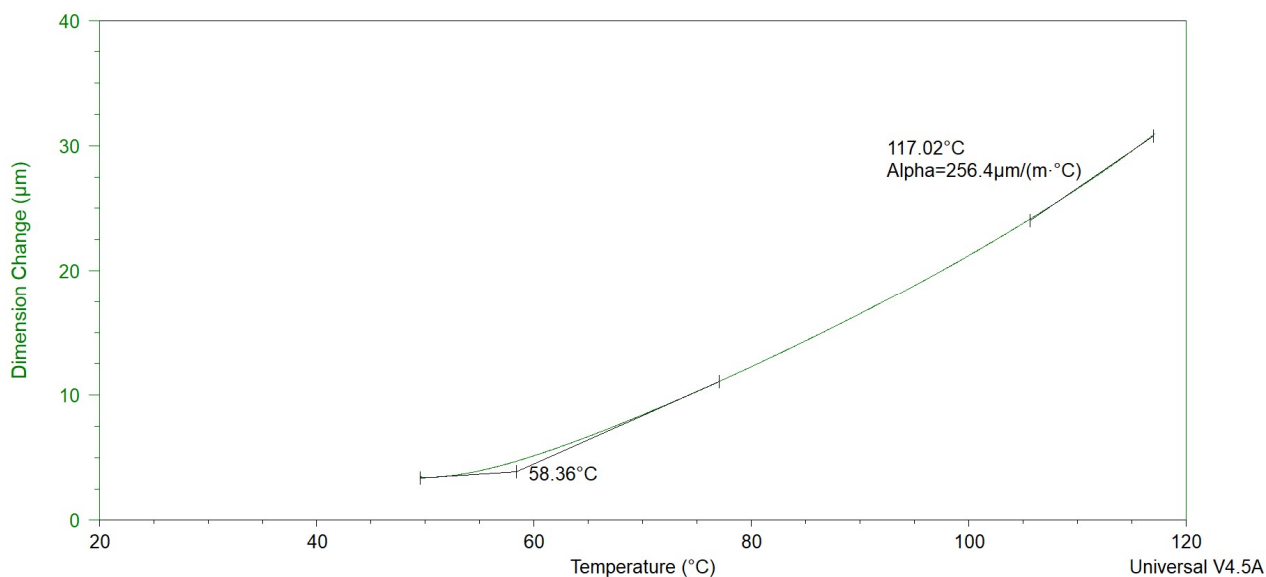
4.3.1 Polypropylen

Z měření vzorku polypropylenu o tloušťce 2,032 mm v rozmezí teplot mezi 50 a 120 °C je po prvním ohřevném cyklu (obr. 26) patrný pozvolný nárůst koeficientu teplotní roztažnosti vzorku z 99,46 na 212,7 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$. Ke skelnému přechodu dochází v okolí teploty 52,71 °C.



Obr. 26 TMA polypropylenu (první ohřev)

Po samovolném zchlazení a následném opětovném ohřevu (obr. 27) stoupla teplota skelného přechodu na 58,36 °C, přičemž počáteční koeficient teplotní roztažnosti bylo z důvodu vysoké spodní hranice teplotního rozmezí obtížné určit. Po skelné transformaci vzrostl CTE na 256,4 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$. Celková změna rozměrů po opětovném zahřátí z 50 na 120 °C byla 30,94 μm .

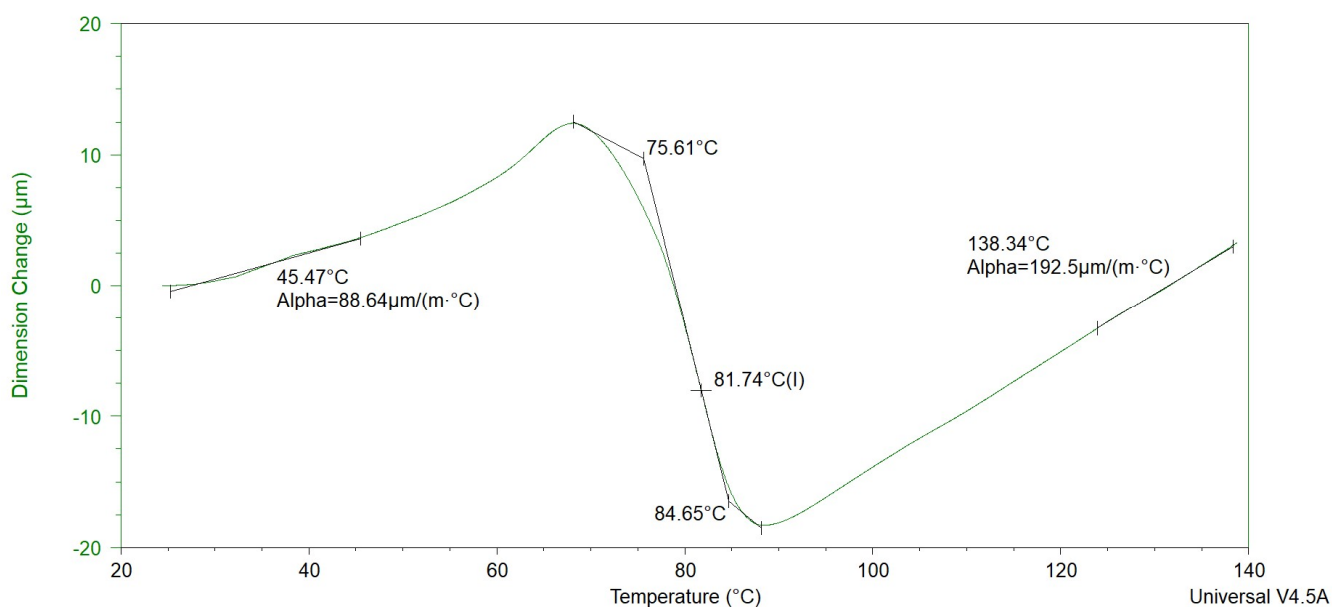


Obr. 27 TMA polypropylenu (druhý ohřev)

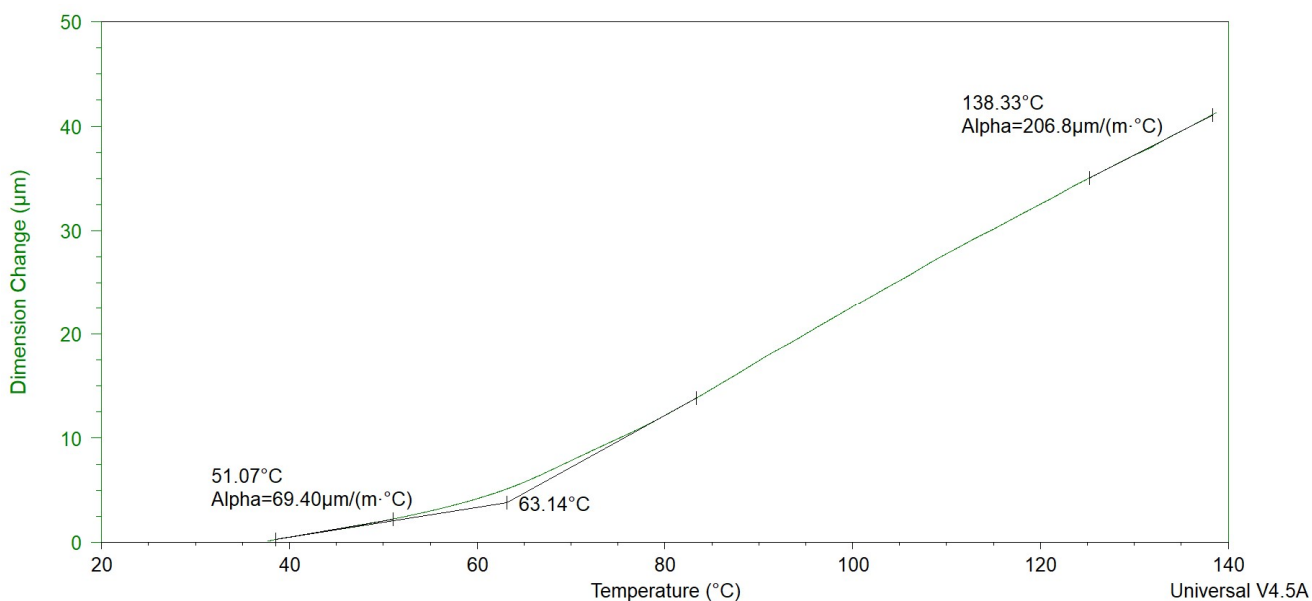
Tvar změřené charakteristiky odpovídá měření zdroje [70], kde byl měřen kopolymer 95 % polypropylenu a 5 % uhličitanu vápenatého v rozmezí od 40 do 152 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min se silou 0,02 N působící na vzorek.

4.3.2 Epoxid

Pro vzorek epoxidu o tloušťce 2,2685 mm byla změřena TMA charakteristika od 25 do 140 °C a po samovolném ochlazení znovu od 40 do 140 °C. Při prvním ohřevu (obr. 28) byl stejně tak jako v případě DSC zachycen pokles způsobený entalpickou relaxací, k němuž již při druhém ohřevu nedošlo následkem uvolnění vnitřního pnutí materiálu zahřátím nad teplotu skelného přechodu [52].



Obr. 28 TMA epoxidu (první ohřev)



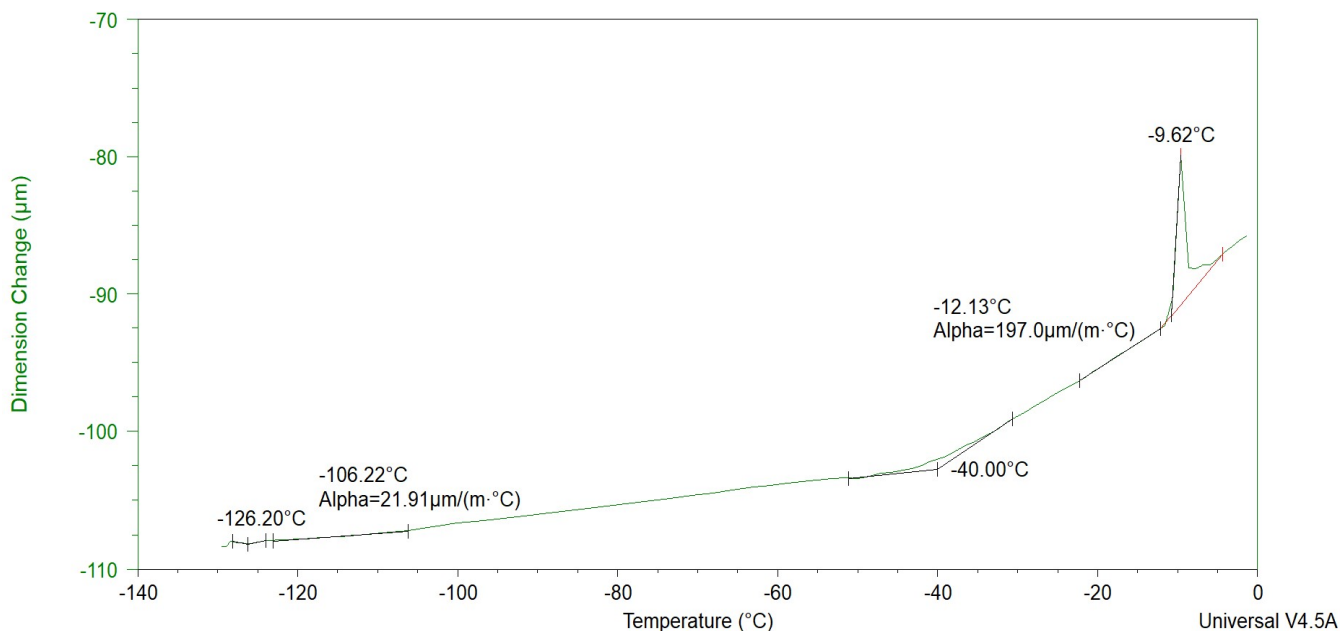
Obr. 29 TMA epoxidu (druhý ohřev)

Při druhém ohřevu (obr. 29) se změřená teplota skelného přechodu snížila z 81,74 na 63,14 °C, tedy rozdíl činil 18,6 °C. Ten mohl být způsoben dovytvrzením epoxidu a výraznou změnou rozměrů následkem entalpické relaxace. Podobné chování epoxidu při prvním ohřevu lze nalézt například u zdroje [71]. Koeficient teplotní roztažnosti se během prvního ohřevu z 88,64 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ v oblasti pod T_g zvýšil na hodnotu 192,5 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$. Při druhém ohřevu byly hodnoty CTE 69,4 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ pod teplotou skelného přechodu a 206,8 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ po dosažení T_g .

4.3.3 Polydimethylsiloxan

U vzorku PDMS o tloušťce 1,887 mm byla metodou TMA po zchlazení tekutým dusíkem na teplotu -130 °C a následném ohřevu stanovena T_m na -40 °C, v jejíž okolí dochází ke změně CTE z 21,91 na 197 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$.

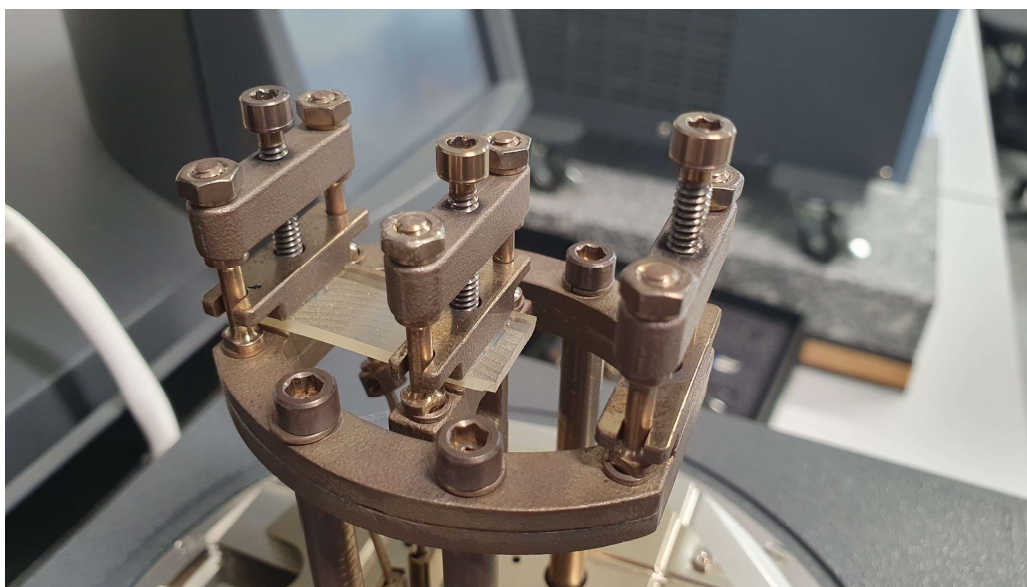
Na počátku měření (obr. 30) dochází v okolí -126,2 °C k mírnému smrštění materiálu. To může být způsobeno skelnou transformací, které by tato hodnota podle [59] mohla odpovídat. Vzhledem ke skutečnosti, že k tomuto poklesu dochází velmi blízko spodní hranice rozmezí měřených teplot ale nelze vyloučit ani to, že se jedná o nepřesnost měření, ke kterým na začátku měření může podle [52] docházet z důvodu rozdílné tepelné kapacity referenční nádoby a nádoby se vzorkem. Z tohoto důvodu je doporučováno začínat měřit při teplotách o 50 °C nižších oproti zkoumanému rozmezí.



Obr. 30 TMA polydimethylsiloxanu

4.4 DMA

Měření DMA proběhlo ve vzduchové atmosféře na dynamickém mechanickém analyzátoru TA Instruments DMA Q800, který má maximální měřicí rozsah -150 až 600 °C. Měření vzorku granule polypropylenu proběhlo za využití nástavce na kompresní měření se statickou silou 0,01 N, zatímco v případě epoxidu bylo využito nástavce na měření v režimu jednoduše vetknutého nosníku. Rychlost ohřevu vzorků byla nastavena na 5 °C/min a amplituda oscilací na 20 μm při frekvenci 1 Hz. Vzorky polypropylenu a epoxidu se ponechávaly zchladit samovolně ve vzduchu, zatímco PDMS byl chlazen tekutým dusíkem.

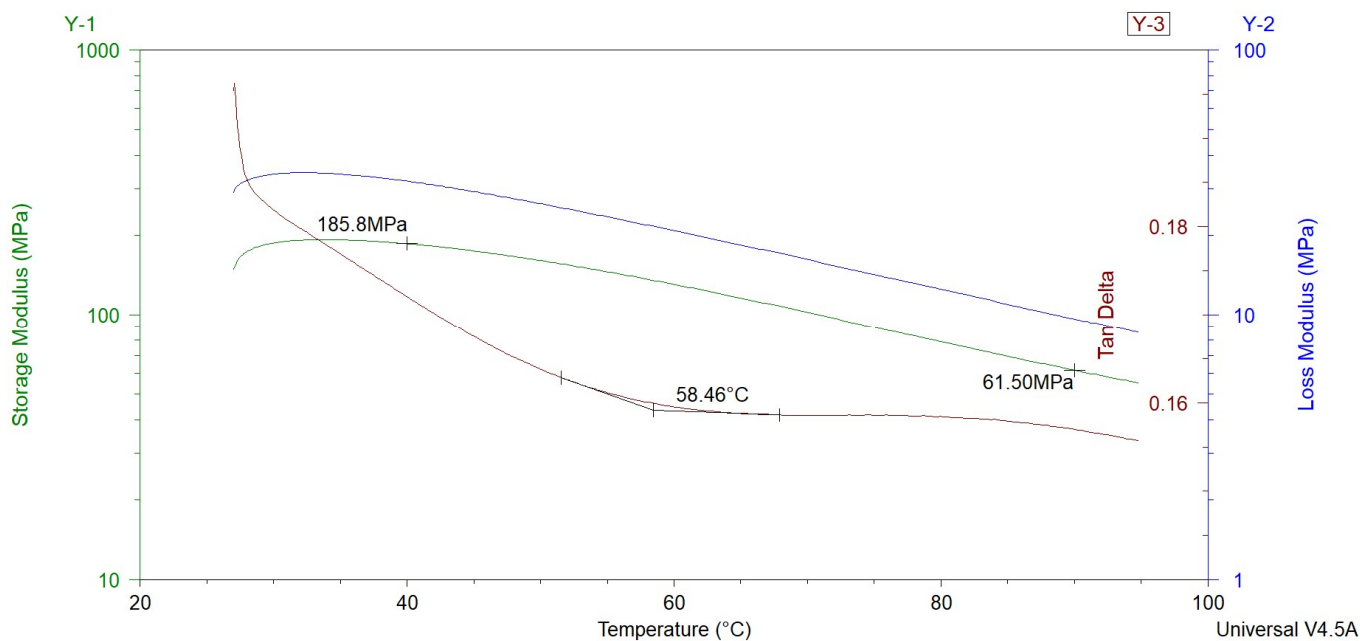


Obr. 31 Pohled na nástavec pro měření DMA v režimu dvojitě jednoduše/dvojitě vetknutého nosníku

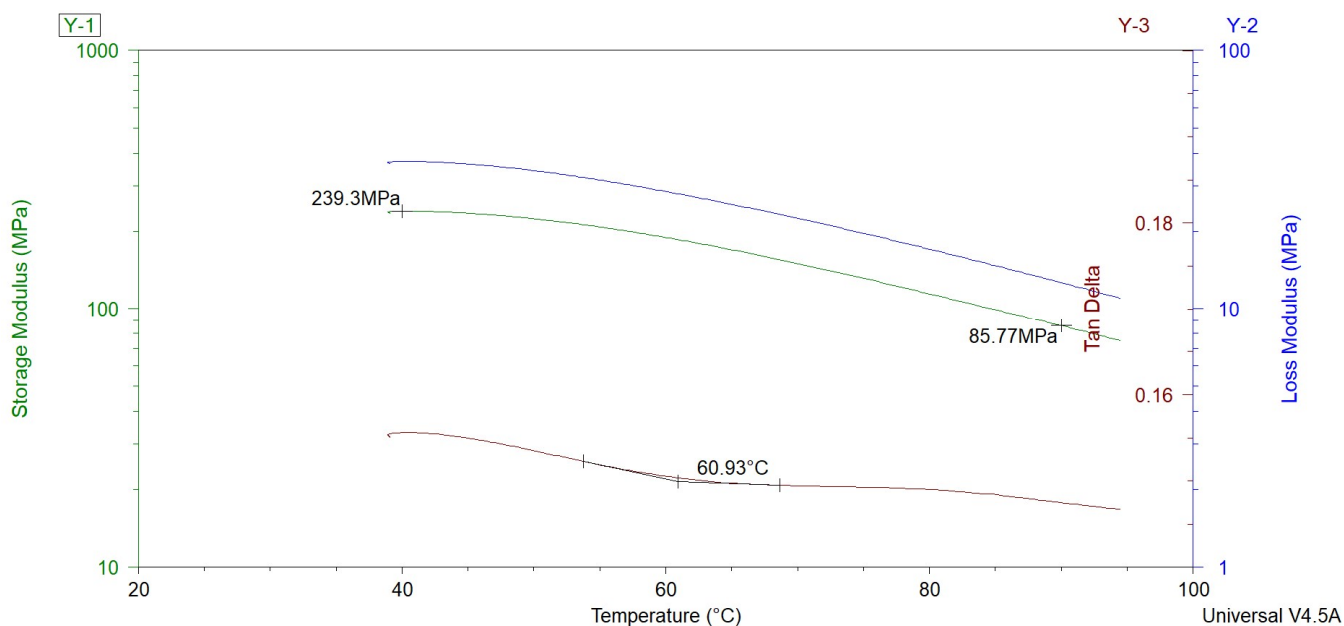
4.4.1 Polypropylen

Měření vzorku granule polypropylenu, o tloušťce 3,1039 mm a průměru 3,25 mm, v rozmezí teplot od 40 do 100 °C. V okolí teploty 60 °C vykazuje ztrátový činitel $\tan \delta$ změnu naznačující přítomnost skelného přechodu, která je nevýrazná v důsledku vysoké krystalinity. DMA se vyznačuje vyšší citlivostí než DSC, a právě proto bylo tentokrát možné tuto změnu zachytit, zatímco na průběhu DSC se to nepodařilo. Teplota skelného přechodu při druhém ohřevu vzrostla o 2,47 °C na 60,93 °C z hodnoty 58,46 °C při prvním ohřevu a vyšla tedy vyšší než u TMA. Skelný přechod se podle různých zdrojů pohybuje v širokém rozmezí teplot. Podle zdroje [72] je teplota skelného přechodu polypropylenu -30 až -20 °C, zatímco zdroj [73] udává T_g izotaktického polypropylenu na 100 °C. V tomto ohledu se zdá být naměřená hodnota 60,93 °C věrohodná a pravděpodobně na ni mají vliv i přísady, na jejichž obsah poukazuje vysoká reziduální hmotnost z měření STA (kapitola 4.2.1).

Z důvodu vysokého podílu krystalické složky v materiálu dojde mezi teplotami 40 a 90 °C k poklesu modulu elasticity jen o 66,9 % z 185,8 na 61,5 MPa při prvním ohřevu. Při druhém ohřevu došlo k poklesu z 239,3 na 85,77 MPa a rozdíl zde tak činí 64,16 %. V následující kapitole (4.4.2) je na výsledcích měření epoxidové pryskyřice patrné, že v případě amorfních materiálů dochází k podstatně větší ztrátě mechanických vlastností a poklesu modulu elasticity.



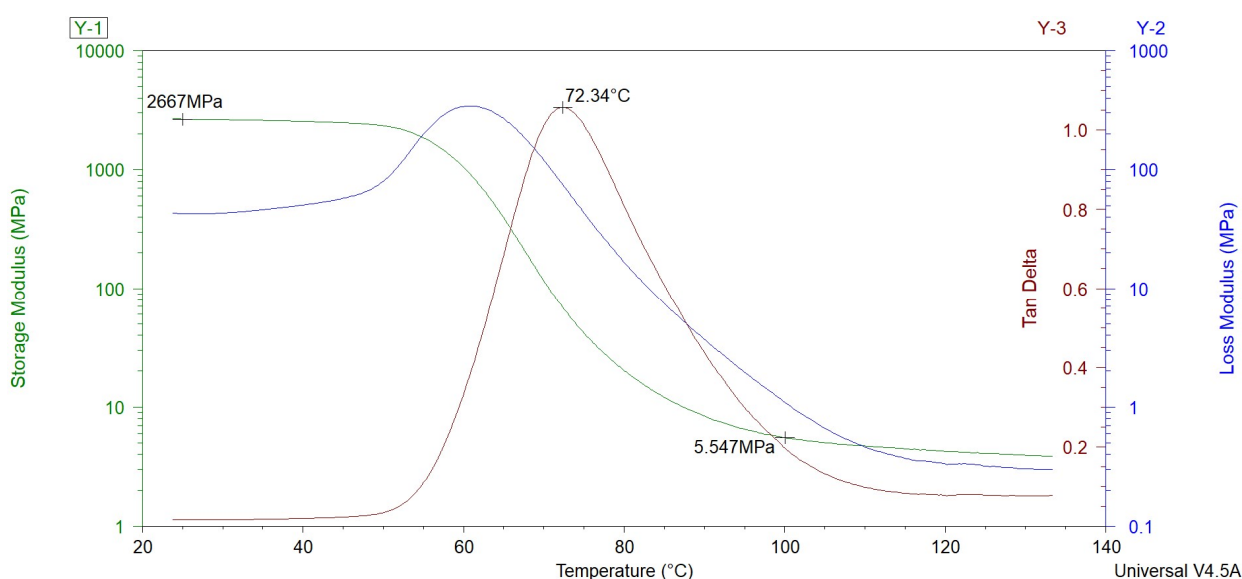
Obr. 32 DMA polypropylenu (první ohřev)



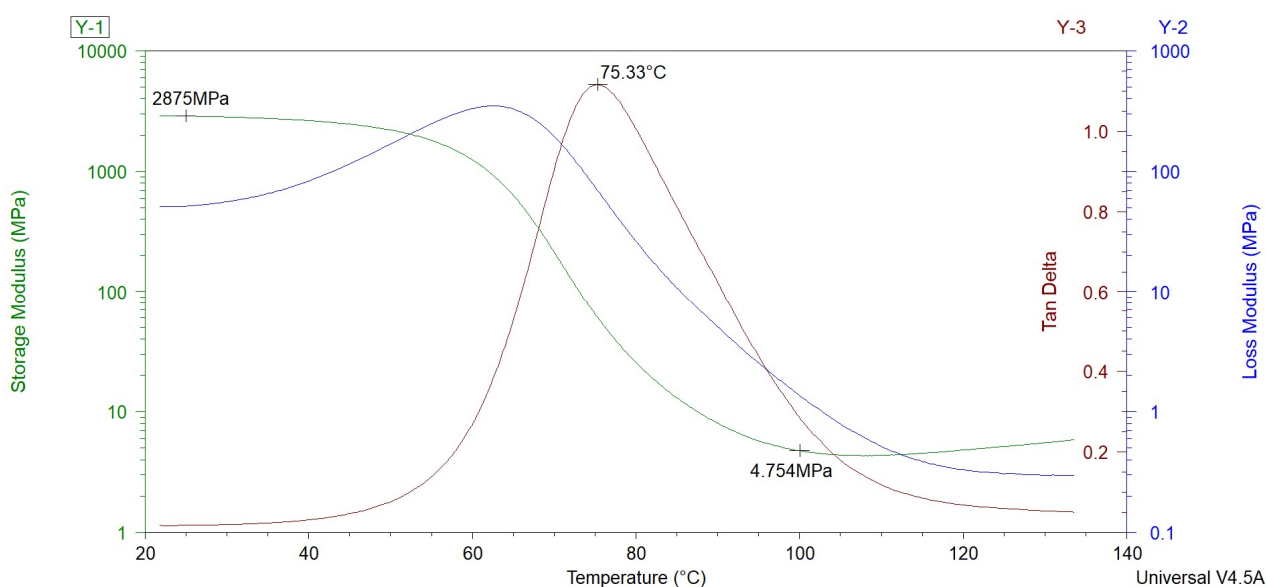
Obr. 33 DMA polypropylenu (druhý ohřev)

4.4.2 Epoxid

Z měření epoxidu, o rozměrech 17,5 x 13,87 x 2,01 mm opakovaně zahřátého na teplotu 140 °C, lze stanovit teplotu skelného přechodu na 75,33 °C, přičemž se oproti prvnímu ohřevu zvýšila o 2,99 °C z hodnoty 72,34 °C (obr. 34, 35). Příčinou bylo pravděpodobně opět dovytvrzení epoxidu při prvním ohřevu a vliv na tento rozdíl mohlo mít opět i uvolnění vnitřního pnutí po prvním ohřevu na dostatečnou teplotu nad T_g , jak to bylo podrobněji popsáno i u ostatních metod měření teploty skelného přechodu stejného materiálu v této práci (viz kapitoly 4.1.2 a 4.3.2) [52]. Oproti DSC a TMA je zjištěná T_g o něco vyšší, stejně jako tomu bylo u vzorku polypropylenu (kapitola 4.4.1). Hodnota teploty skelného přechodu je v souladu s hodnotami a grafy publikovanými zdroji [74, 75, 76].



Obr. 34 DMA epoxidu (první ohřev)



Obr. 35 DMA epoxidu (druhý ohřev)

Modul elasticity vzrostl z 2667 MPa, a to o 208 MPa na hodnotu 2875 MPa při druhém ohřevu. V grafech je též vyznačena hodnota pro teplotu 100 °C, u které došlo naopak k poklesu. Mezi modulem elasticity při 20 a 100 °C u prvního ohřevu dochází k poklesu o 99,79 % a u druhého ohřevu o 99,83 %.

Zatímco u polypropylenu se modul elasticity zmenšil třikrát, u epoxidu se tato hodnota snížila 480krát při prvním ohřevu a 600krát při druhém ohřevu. To poukazuje na omezení při použití těchto materiálů nad teplotou skelné transformace, která z výsledků jednoznačně plynou a potvrzují tak závěry rešeršní části práce (kapitoly 1.5.4 a 2.1.1) týkající se vlivu struktury uspořádání makromolekul polymerů na jejich teplotní vlastnosti.

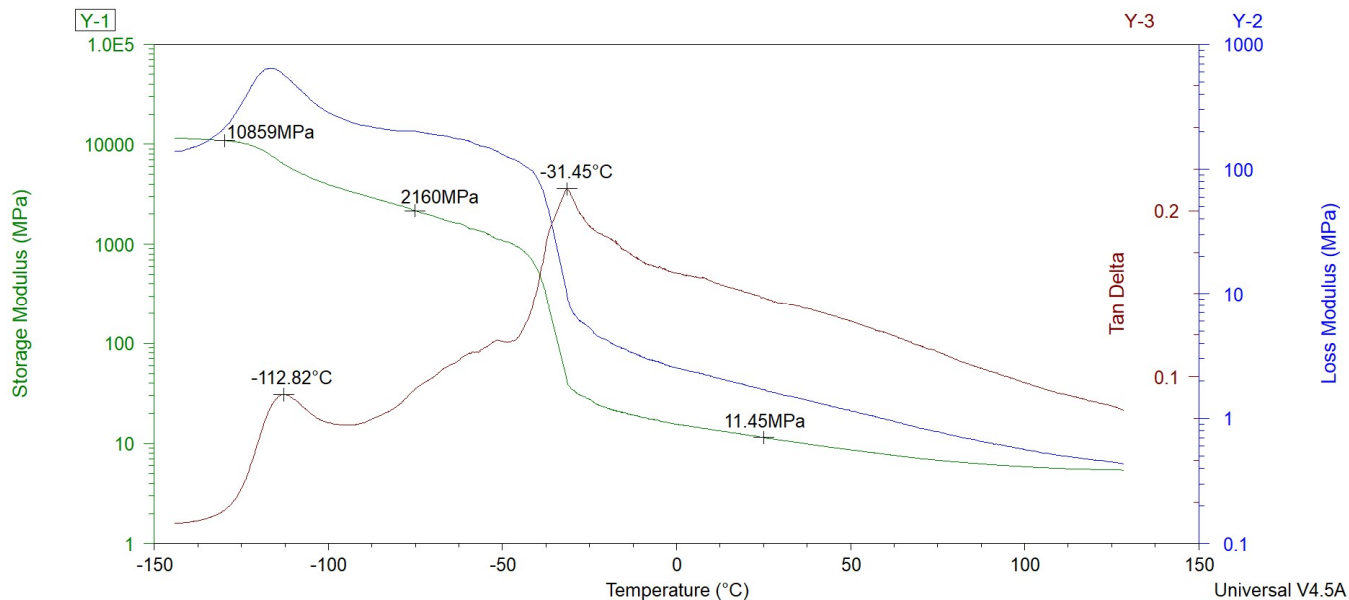
4.4.3 Polydimethylsiloxan

Vzorek PDMS o rozměrech 19,66 x 3,89 x 0,67 mm byl nejprve zchlazen na teplotu -140 °C a tato teplota byla udržována po dobu 3 minut. Následně byly změřeny hodnoty při dvou cyklech ohřevu.

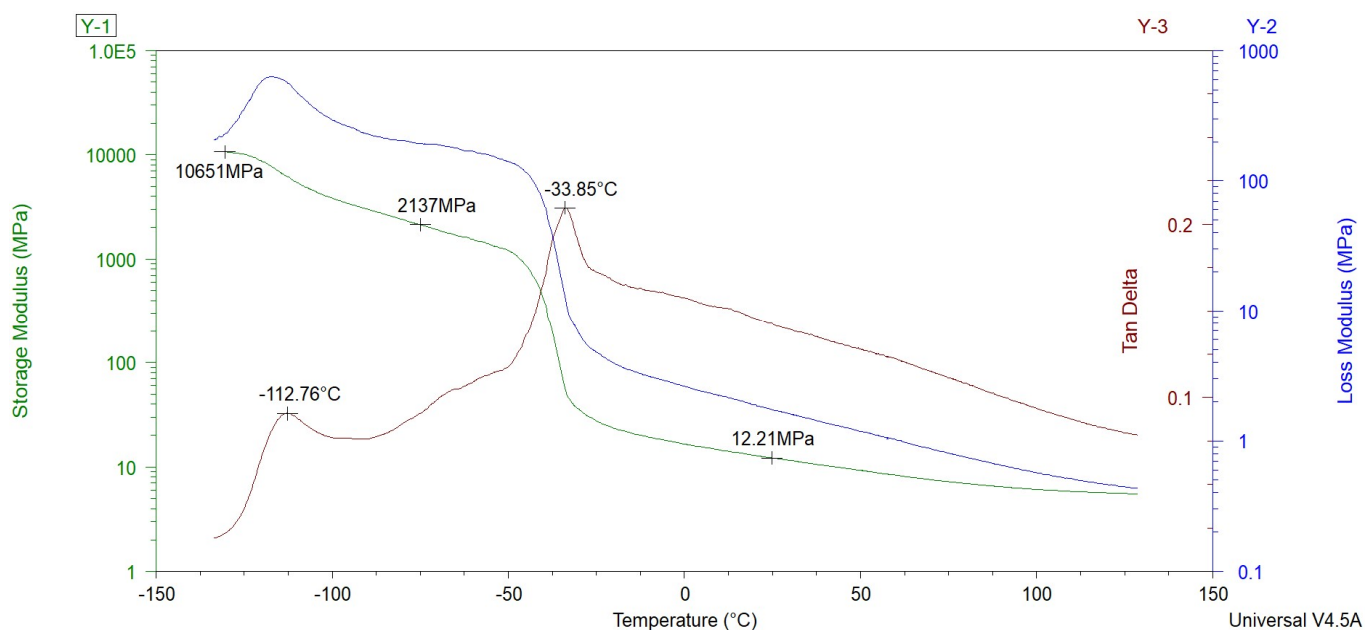
Z průběhu (obr. 36, 37) ztrátového činitele jsou zřetelně patrné změny v okolí teplot -112,82 °C a -112,76 °C při prvním, respektive druhém ohřevu. Tyto změny jsou projevem skelné transformace, kterou se nepodařilo zachytit metodou DSC. Zjištěná hodnota je opět o něco vyšší než hodnota z měření TMA. V průběhu dále následuje růst ztrátového činitele až do teploty -31,45 °C při prvním ohřevu a -33,85 °C při druhém ohřevu. Tyto teploty představují teplotu tavení, která byla u předchozích metod stanovena na -43,33 °C pomocí DSC, a na -40 °C pomocí TMA. Vyšší zjištěné hodnoty fázových přechodů jsou pravděpodobně způsobeny rozdílným způsobem vyhodnocování, kdy u DMA se nejčastěji za hodnoty T_g nebo právě T_m považují teploty maxima ztrátového činitele, a tyto hodnoty bývají obvykle vyšší než hodnoty zjištěné ostatními metodami [77]. S ohledem na tuto skutečnost naměřená hodnota skelného přechodu odpovídá hodnotě ze zdroje [59] a teplota tavení potom hodnotě zdroje [78].

Modul elasticity mezi prvním a druhým ohřevem klesl o 208 MPa z hodnoty 10859 MPa na 10651 MPa. Po skelné transformaci při teplotě -75 °C již došlo k poklesu na hodnoty 2160 a 2137 MPa při prvním, respektive druhém ohřevu. Nad T_m hodnota modulu elasticity při teplotě 25 °C klesla na 11,45 MPa při prvním ohřevu a 12,21 MPa při druhém ohřevu.

Při teplotě 25 °C vykazuje PDMS vysokou pružnost a odolnost v tahu, a právě při teplotách nad T_m se využívá těchto předností při použití v například v prostředí s teplotou od 0 do 250 °C, s ohledem na teplotu, při níž u PDMS začíná proces dekompozice, stanovenou metodou STA (kapitola 4.2.3) na 277 °C.



Obr. 36 DMA polydimethylsiloxanu (první ohřev)



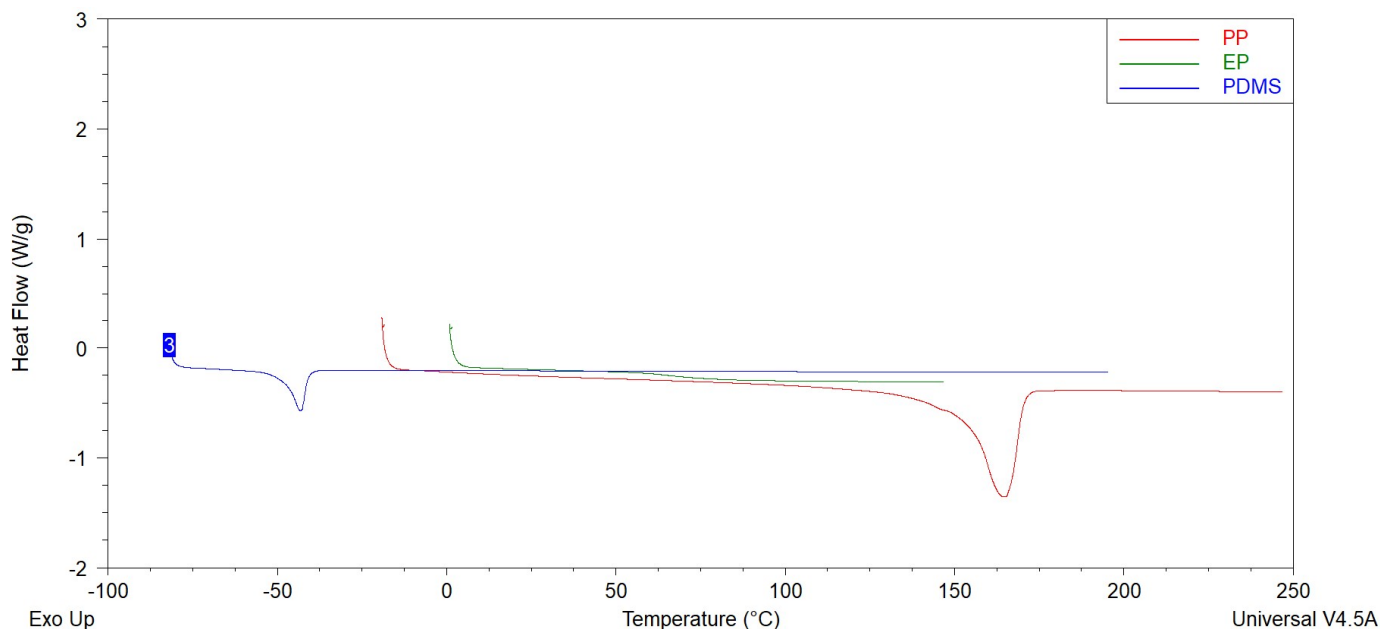
Obr. 37 DMA polydimethylsiloxanu (druhý ohřev)

4.5 Porovnání průběhů měřených vzorků

V této kapitole je rychlé shrnutí provedených měření, porovnání jejich výsledků mezi jednotlivými druhy polymerů, a jsou zde pro názornost vloženy termogramy všech tří měřených vzorků do jednoho grafu vždy pro danou metodu.

4.5.1 DSC

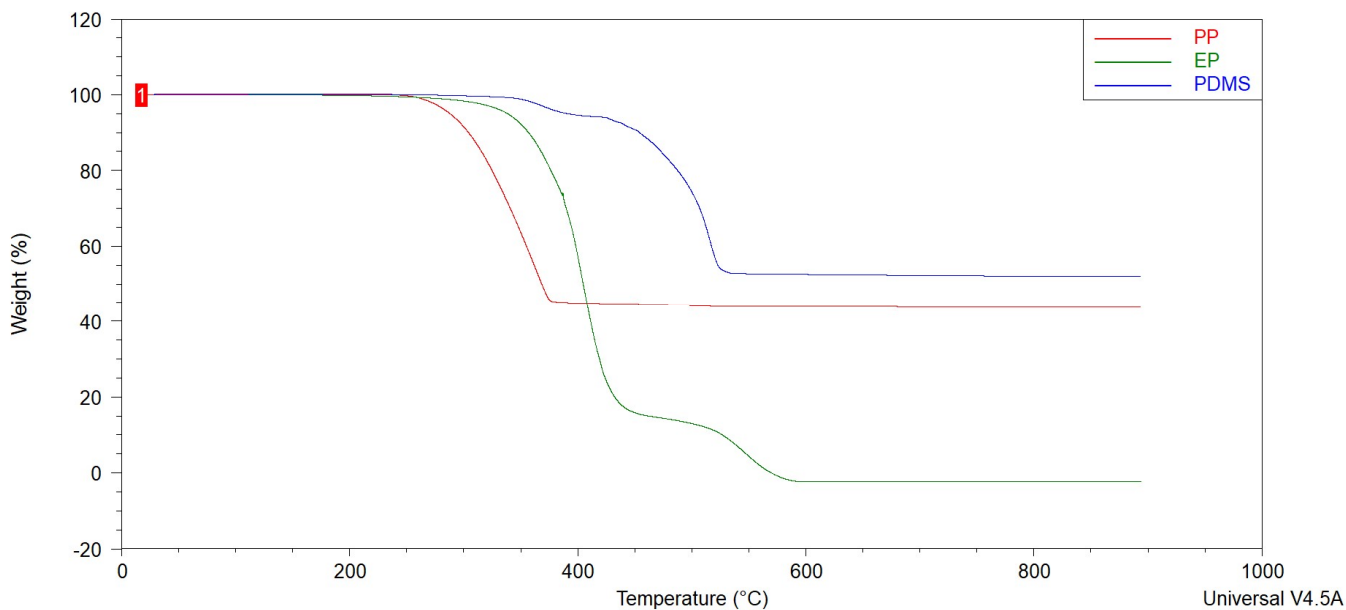
Z porovnání průběhů DSC (obr. 38) je patrný rozdíl zejména v teplotách tavení, kdy lze u vzorku polypropylenu, jako zástupce skupiny termoplastů, pozorovat T_m o 201,39 °C vyšší, než je tomu v případě PDMS jako zástupce elastomerů, zatímco u epoxidu k tavení vzhledem k jeho amorfní povaze nedochází. Zároveň je patrné, že s rostoucím obsahem krystalické složky v materiálu dochází k výraznějším změnám tepelného toku při tavení.



Obr. 38 Porovnání průběhů DSC vzorků polypropylenu, epoxidu a PDMS (druhý ohřev)

4.5.2 STA

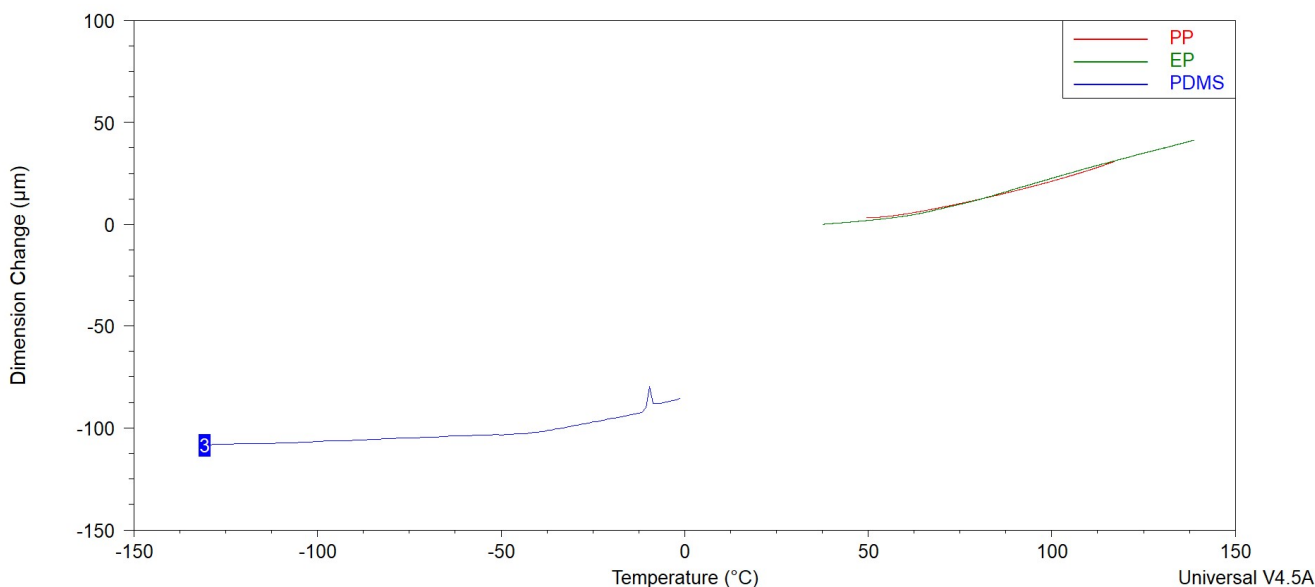
Při porovnání křivek TGA získaných pomocí metody STA (obr. 39), jsou patrné rozdíly v počátku dekompozičního procesu, a v rozmezí teplot ve kterých k němu dochází. Zatímco u polydimethylsiloxanu, který vykazuje nejvyšší teplotní odolnost, dojde k největšímu poklesu hmotnosti v rozmezí 425 až 534 °C, k dekompozici vzorku polypropylenu oproti tomu dochází mezi 238 a 377 °C, tedy při teplotách pohybujících se o 150 až 190 °C níže a nehodí se tak pro použití v prostředí extrémních teplot. Dále lze z reziduální hmotnosti vyvodit, že u epoxidu se jedná o materiál s minimálním obsahem anorganických příměsí, zatímco v případě polypropylenu a polydimethylsiloxanu ukazuje toto měření pravděpodobně na vysoký obsah anorganických přísad.



Obr. 39 Porovnání průběhů STA vzorků polypropylenu, epoxidu a PDMS (průběhy TGA)

4.5.3 TMA

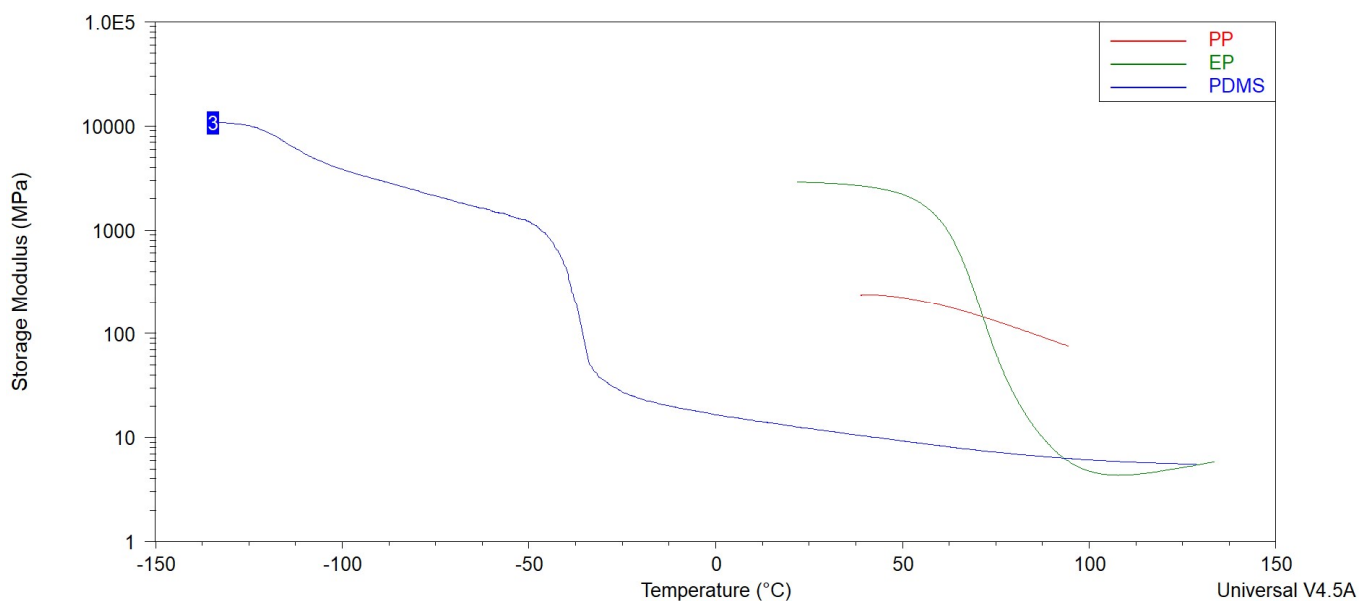
Pomocí metody TMA se podařilo určit teplotu skelného přechodu pro všechny vzorky a teplotu tavení pro vzorek PDMS (obr. 40). Vzhledem ke škále zvolené tak, aby se do grafu vešly všechny 3 křivky včetně průběhu PDMS, který byl měřen na nižším rozsahu teplot, jsou tyto změny více patrné v části práce věnující se každému materiálu zvlášť (kapitola 4.3 - obr. 27, 29, 30). I na společném grafu lze ale pozorovat změny v teplotní roztažnosti vzorku PDMS při teplotě tavení, a u vzorků polypropylenu a epoxidu při teplotě skelného přechodu. Změny při skelné transformaci jsou podle očekávání výraznější u amorfního epoxidu než u zbylých dvou vzorků s výrazným podílem krystalické složky v materiálu.



Obr. 40 Porovnání průběhů TMA vzorků polypropylenu, epoxidu a PDMS (druhý ohřev)

4.5.4 DMA

Z měření metodou DMA je patrný rozdíl ve skelné transformaci mezi vzorky. Stejně jako u předchozí metody je patrné, že skelný přechod je nejvýraznější u epoxidu, zatímco v případě PDMS je změna v průběhu modulu elasticity v oblasti T_g menší a u polypropylenu s ještě větší krystalinitou je sotva patrná. Měření mechanickými metodami, tedy metodami TMA i DMA ukazují, že s rostoucím obsahem krystalické složky v materiálu klesá vliv skelné transformace na jeho mechanické vlastnosti.



Obr. 41 Porovnání průběhů DMA vzorků polypropylenu, epoxidu a PDMS (druhý ohřev)

Zhodnocení a závěr

V první kapitole této bakalářské práce byly nejdříve stanoveny základní vlastnosti a důležité pojmy týkající se problematiky polymerních materiálů a jejich dělení. V dalších dvou kapitolách rešeršní části práce byly popsány teplotně závislé změny vlastností polymerních materiálů a metody, pomocí kterých lze tyto teplotní vlivy měřit a díky tomu dále zkoumat. Poslední kapitola byla věnována vyhodnocení měření teplotního chování zástupců tří různých druhů polymerních materiálů, tedy termoplastů, reaktoplastů a elastomerů. K tomuto účelu byly využity laboratorní přístroje umožňující využití měřicích metod DSC, STA, TMA, a DMA, již popsaných ve třetí kapitole.

Metodou DSC bylo možné zachytit fázové přechody měřených vzorků s výjimkou skelného přechodu vzorku polypropylenu a PDMS. V případě vzorku polypropylenu byl příčinou vysoký obsah krystalické složky materiálu, zatímco u PDMS se skelný přechod touto metodou nepodařilo zachytit z důvodu ochlazení vzorku na nedostatečně nízkou teplotu. Zároveň bylo možné z hodnoty entalpie určit krystalinitu semikrystalických vzorků polypropylenu a PDMS. Při měření mechanickými metodami se skelné přechody podařilo zachytit metodou DMA, která se ukázala jako nejcitlivější a s její pomocí bylo za využití tekutého dusíku možné zchladit vzorek na dostatečně nízkou teplotu. Kombinací zvolených metod se podařilo změřit teploty fázových přechodů všech tří vzorků, poukázat tak na základní rozdíly mezi jednotlivými druhy polymerů a následně se pokusit vysvětlit jejich příčiny. Využitím čtyř metod analýzy bylo navíc možné si ověřit věrohodnost naměřených hodnot porovnáním výsledků jednotlivých metod mezi sebou.

Z výsledků vyhodnocení praktické části bakalářské práce tedy plyne, že s obsahem krystalické složky v materiálu klesá vliv skelné transformace na vlastnosti materiálu, a naopak k výraznějším změnám dochází vlivem tavení. Tyto rozdíly jsou nejlépe patrné na průbězích DSC, kde v případě amorfního epoxidu nedochází k tavení a skelný přechod je v tomto případě nejvýraznější. Z tohoto důvodu je pro amorfní plasty mezní teplotou při jejich využití, jak už bylo stanoveno v rešeršní části práce. Polypropylen s krystalinitou 40,71 % oproti tomu vykazuje velký endotermní pokles v tepelném toku v oblasti teploty tavení a skelný přechod z tohoto průběhu není patrný. To opět potvrzuje poznatky z teoretické části práce, podle kterých je mezní teplotou pro použití semikrystalických termoplastů právě teplota tavení. V případě vzorku PDMS s krystalinitou 24,29 % je na průběhu jasně patrná změna v tepelném toku značící tavení, která ale nedosahuje takové

amplitudy jako tomu je u polypropylenu. Zároveň je patrné, že u vzorku PDMS se fázové přechody vyskytují ve velmi nízkých teplotách, díky čemuž může být v prostředí běžných teplot využíváno jejich výhodných vlastností nad teplotou tavení. Z měření STA je patrný rozdíl mezi materiály z hlediska jejich teplotní odolnosti. Z tohoto hlediska měl při ohřevu nejvyšší teplotu dekompozice vzorek PDMS, zatímco u vzorku polypropylenu došlo k rozpadu nejdříve. Reziduální hmotnost v případě polypropylenu a PDMS byla vysvětlena anorganickými aditivy obsaženými ve vzorcích. Následná měření metodami TMA a DMA potvrdila závěry získané metodou DSC a doplnila je o chybějící teplotu skelného přechodu polypropylenu a PDMS. Teploty fázových přechodů se často mírně liší při jejich stanovení různými metodami, a to z důvodu jejich závislosti na rychlosti ohřevu nebo prostředí ve kterém byly měřeny. Tyto skutečnosti je také nutné zohlednit při jejich porovnávání s hodnotami získanými jinou metodou, nebo hodnoty udávané například odbornou literaturou a jinými zdroji.

Další možnou problematikou, jejímž zpracováním by bylo možné na tuto práci navázat, je vliv stárnutí polymerních materiálů na jejich tepelné vlastnosti a analýza jejich složení například metodou FTIR, která sice nepatří mezi termické metody analýzy, ale může být užitečná právě k určování vlivu nejrůznějších aditiv obsažených ve vzorku na teplotní chování polymerních materiálů. Popřípadě by bylo možné se zaměřit i na měřicí metody jako takové, a zhodnotit tak individuálně vhodnost jejich použití při zkoumání specifických materiálů a jejich vlastností.

Literatura

- [1] SPERLING, Leslie Howard. *Introduction to physical polymer science*. 4th. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2006. ISBN 13 978-0-471-70606-9.
- [2] Rozdělení a charakteristika plastů: Rozdělení plastů podle vlastností a účelu. <https://www.multiplast.cz> [online]. Smržovka: TITAN – MULTIPLAST, 2021, 11. 8. 2021 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: <https://www.multiplast.cz/poradna/rozdeleni-a-charakteristika-plastu-26>
- [3] *Characterization and Failure Analysis of Plastics: Thermal Analysis and Thermal Properties*. 2. Materials Park, OH 44073-0002, USA: ASM International, 2003. ISBN 978-0-87170-789-5.
- [4] Polymer. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 3. 4. 2022 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/>
- [5] KUČEROVÁ, CSC., Doc. Ing. Eva. *Elektrotechnické Materiály*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2002. ISBN 80-7082-940-0.
- [6] Metaloceny. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 24. 11. 2022 [cit. 2022-12-05]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Metaloceny>
- [7] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery. In: BĚHÁLEK, Luboš. Polymery [online]. 1. Střední odborné učiliště Svitavy: Code Creator, s.r.o, 2016, s. 4 [cit. 2022-10-20]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Uvod.html>
- [8] Rozdělení a charakteristika plastů: Rozdělení plastů podle vlastností a účelu. <https://www.multiplast.cz> [online]. Smržovka: TITAN – MULTIPLAST, 2021, 11. 8. 2021 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: <https://www.multiplast.cz/poradna/rozdeleni-a-charakteristika-plastu-26>
- [9] Co je to kompozit?. *Prefa-kompozity.cz* [online]. Brno: PREFA KOMPOZITY, 2018 [cit. 2023-01-19]. Dostupné z: <https://www.prefa-kompozity.cz/technologie-vyroby/co-je-to-kompozit/>
- [10] ŠVORČÍK, V. Struktura a vlastnosti polymerů: Základní rozdělení polymerů a jejich spotřeba [online]. Praha [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: https://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf.
- [11] BŘÍŽĎALA, RNDr. Jan. Syntetické makromolekulární látky. *E-chembook.eu* [online]. DocPlayer.cz, 2023 [cit. 2023-01-19]. Dostupné z: <https://e-chembook.eu/synteticke-makromolekularni-latky>
- [12] Krystalizace poly-erů - Crystallization of polymers. *Wikijii.com* [online]. wikijii.com, 2021 [cit. 2023-01-19]. Dostupné z: https://wikijii.com/wiki/Crystallization_of_polymers
- [13] Star Guide: Amorphous vs Semi-Crystalline Polymers. *Star Plastics* [online]. Ravenswood, WV: Star Plastics [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.starplastics.com/amorphous-vs-semi-crystalline-polymers/>

- [14] BĚHÁLEK, Luboš. Schéma nadmolekulární struktury polymerů. In: <https://publi.cz>: Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti [online]. Střední odborné učiliště Svitavy: Code Creator, 2016, 2016 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [15] REDWING, Dr. Ronald. Basic Polymer Structure. *Materials in today's world* [online]. Pennsylvania, USA: The Pennsylvania State University, 2020 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>
- [16] Steric Arrangement in Polymers (Tacticity). *Polymerdatabase.com* [online]. Crow, 2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Tacticity.html>
- [17] Encyklopedie plastů: Plasty a plastové obaly a jejich využití: Druhy plastů. Samosebou.cz [online]. Praha 4, Na Pankráci: samosebou.cz, 2021, 2. 7. 2021 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: <https://www.samosebou.cz/2021/07/02/plastiveda-plasty-a-plastove-obaly-a-jejich-vyuziti/>
- [18] Polymer degradation. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 21. 9. 2022 [cit. 2022-10-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation
- [19] VÖRÖS, Ing. František. Snižování hořlavosti plastů: 4. Retardéry hoření pro plasty. *TZB-info.cz* [online]. Praha 6: Topinfo, 2015, 29.7.2015 [cit. 2023-01-17]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/tepelne-izolace/13035-snizovani-horlavosti-plastu>
- [20] Flame Retardants / Smoke Suppressants: Aluminum Trihydroxides (ATH). *SpecialChem.com: polymer additives* [online]. Paris, France: SpecialChem, 2023 [cit. 2023-01-17]. Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/product-categories/additives-flame-retardants-smoke-suppressants-aluminum-trihydroxides-ath>
- [21] Antistatická činidla – přísady do plastů, které snižují účinky statické elektřiny. *PCC Group* [online]. Sienkiewiczza 4, Poland: Skupina PCC, 2021, 30. 10. 2021 [cit. 2023-01-18]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/blog/antistaticka-cinidla-prisady-do-plastu-keré-snizuji-ucinky-staticke-elektřiny/>
- [22] JAEGER, GREGG. The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution [online]. 1998-05-01. DOI 10.1007/s004070050021. S2CID 121525126
- [23] Gibbsova energie. Wikiskripta.eu [online]. Praha: Univerzita Karlova, 2022, 1. 1. 2022 [cit. 2022-11-09]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Gibbsova_energie
- [24] Fázové přechody: Fázové přechody prvního a druhého druhu. <https://physics.mff.cuni.cz> [online]. Praha: Univerzita Karlova, Katedra fyziky povrchů a plazmatu [cit. 2022-11-09]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/8_5
- [25] Z., ERNEST. Differential scanning calorimetry plot. In: <https://socratic.org/> [online]. Socratic Q&A, 2014, Mar 31, 2014 [cit. 2023-04-18].

- Dostupné z: <https://socratic.org/questions/how-do-you-read-differential-scanning-in-calorimetry>
- [26] CROMPTON, T.R. *Physical testing of plastics: Thermal properties of polymers*. 1. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Smithers Rapra Technology, 2012. ISBN 978-1-84735-485-3.
- [27] Melting point, crystallization, and glass transition in polymers: Melting and crystallization. Linseis.com [online]. Robbinsville, NJ 08691: linseis, 2022 [cit. 2022-11-10]. Dostupné z: <https://www.linseis.com/en/wiki-en/melting-point-crystallization-and-glass-transition-in-polymers/>
- [28] Measuring the Thermal Conductivity of Polymers. *C-Therm* [online]. New Brunswick, Canada: C-Therm Technologies, 2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://ctherm.com/applications/polymers/>
- [29] Understanding Heat Deflection Temperature (HDT) of Plastics. In: *Aiprecision.com* [online]. 724 Fentress Boulevard Daytona Beach, FL 32114: AIP Precision Machining, 2021, 8. 6. 2021 [cit. 2022-11-23]. Dostupné z: <https://aiprecision.com/understanding-heat-deflection-temperature-plastics/>
- [30] ASTM D648, 2018 Edition, April 1, –018 - Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position, Dostupné z: https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=ASTM%20D648&item_s_key=00019102
- [31] ISO 75-1, 4th Edition, February –020 - Plastics — Determination of temperature of deflection under load — Part 1: General test method, Dostupné z: https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?&item_s_key=00158736&item_key_date=791031&input_doc_number=ISO%2075%2D1&input_doc_title=
- [32] Heat Capacity of Polymers. *Polymerdatabase.com* [online]. Crow, 2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/HeatCapacity.html>
- [33] Coefficient of Thermal Expansion. *Polymerdatabase.com* [online]. Crow, 2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Expansion.html>
- [34] Properties and uses of polyethylene in industry and in households. *PCC Group* [online]. Brzeg Dolny, Poland: PCC Group, 2022, 11. 5. 2022 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/en/blog/properties-and-uses-of-polyethylene-in-industry-and-in-households/>
- [35] Differential Scanning Calorimeters. *TAInstruments* [online]. New Castle, DE: TAINstruments, 2023 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/products/thermal-analysis/differential-scanning-calorimeters/>
- [36] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. Praha [cit. 2022-11-17]. Návod. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [37] Experimental Determination of Mechanical Properties of Chopped Fiber Composite Materials – Scientific Figure on ResearchGate. [cit. 2022-11-17]

- Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Heat-Flux-DSC-Schematic_fig4_298215101
- [38] Principles of Thermal Analysis (DSC, TG/DTA, TMA & DMA): Principle of Differential Thermal Analysis (DTA). In: *Hitachi-hightech.com* [online]. Čijoda, Prefektura Tokio, Japonsko: Hitachi High-Tech Corporation, 2022 [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html>
- [39] GOTRO, Jeffrey. Introduction to Thermogravimetric Analysis (TGA). *Polymer Innovation Blog* [online]. Rancho Santa Margarita, CA: Innocentrix, 2014, 30. 6. 2014 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/>
- [40] TGA Plots Mass Loss Interpretation and ODT: TGA Thermogram Interpretation. *LPD Lab Services* [online]. Lancashire, United Kingdom: LPD Lab Services, 2022, 2022 [cit. 2023-01-17]. Dostupné z: https://www.lpdlabservices.co.uk/analytical_techniques/chemical_analysis/tga_interpret.php
- [41] Termické analýzy. In: *Ufmi.ft.utb.cz* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav fyziky a materiálového inženýrství [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [42] Thermomechanical Analyzer (TMA). In: *Www.istgroup.com/en* [online]. Zhubei City, Hsinchu County 302082, Taiwan: INTEGRATED SERVICE TECHNOLOGY, 2019 [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: <https://www.istgroup.com/en/service/tma/>
- [43] Nukleární magnetická rezonance: Magnetický dipólový moment. In: <https://www.wikiskripta.eu> [online]. Praha: WikiSkripta, projekt 1. lékařské fakulty a Univerzity Karlovy, 2021, 16. 10. 2021. [cit. 2022-11-22]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Nukle%C3%A1rn%C3%AD_magnetick%C3%A1_rezonance
- [44] ZAMORA CARRERAS, PHD, Héctor. Internal components of an NMR spectrometer. In: <https://www.technologynetworks.com> [online]. Acton, UK: Technology Networks Limited, 2021, 23. 11. 2021 [cit. 2023-04-13]. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/nmr-spectroscopy-principles-interpreting-an-nmr-spectrum-and-common-problems-355891>
- [45] GUPTA, Nevin Stephen, Kwan-Soo LEE a Andrea LABOURIAU. Tuning Thermal and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane with Carbon Fibers. *Polymers: Differential Scanning Calorimetry (DSC)* [online]. Basel, Switzerland: MDPI, 2021, 2. 4. 2021, 13 (7)(1141), 4 [cit. 2023-03-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.3390/polym13071141>
- [46] BLAINE, Roger L. THERMAL APPLICATIONS NOTE. *TA Instruments* [online]. 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA: TA Instruments [cit. 2023-03-22]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>
- [47] REITER, Günter a Gert R. STROBL. Progress in Understanding of Polymer Crystallization. In: *Lecture Notes in Physics* [online]. Berlin: Springer Berlin,

- Heidelberg, 2007, 15. 4. 2007, s. 506 [cit. 2023-05-04]. ISBN 978-3-540-47307-7. ISSN 0075-8450. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/3-540-47307-6>
- [48] KOŁBUK, Dorota, Paweł SAJKIEWICZ, Oliwia JEZNACHA a Marzena CIECHOMSKAB. Effect of crystallinity and related surface properties on gene expression of primary fibroblasts. *The Royal Society of Chemistry* [online]. Londýn, Velká Británie: The Royal Society of Chemistry, 2022, 1. 2. 2022, 1 [cit. 2023-05-04]. ISSN 1473-7604. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ra/d1ra07237d> doi: 10.1039/D1RA07237D (Paper) RSC Adv., 2022, 12, 4016-4028
- [49] MAIER, Clive; CALAFUT, Teresa (1998). [Polypropylene: the definitive 'user's guide and databook](#). William Andrew. p. 14. [cit. 2023-03-22] ISBN 978-1-884207-58-7
- [50] SAMUELS, Robert J (19,,5). "Quantitative structural characterization of the melting behavior of isotactic polypropylene". *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 13 (7): 1417–46. Bibcode:1975JPolS..13.1417S. doi:10.1002/pol.1975.180130713
- [51] HANS., Dominghaus (2011). *Kunststoffe : Eigenschaften und Anwendungen* (8., bearb. Aufl ed.). Berlin: Springer Berlin. ISBN 9783642161728. OCLC 706947259
- [52] Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results: TA039. In: <https://www.tainstruments.com> [online]. New Castle, USA: TA Instruments, 2023 [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA039.pdf>
- [53] Abiad, Mohamad & Campanella, Osvaldo & Carvajal, M Teresa. (2014). Effect of Spray Drying Conditions on the Physicochemical Properties and Enthalpy Relaxation of α -Lactose. *International Journal of Food Properties*. 17. 10.1080/10942912.2012.710287.
- [54] Liu, Changdeng & Qin, Haihu & Mather, Patrick. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*. 17. 10.1039/b615954k.
- [55] Schneider F., Fellner T., Wilde J., Wallrabe U. Mechanical properties of silicones for MEMS. *J. Micromech. Microeng.* 2008;18:065008. doi: 10.1088/0960-1317/18/6/065008.
- [56] Johnston I.D., McCluskey D.K., Tan C.K.L., Tracey M.C. Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *J. Micromech. Microeng.* 2014;24:035017. doi: 10.1088/0960-1317/24/3/035017.
- [57] Material Property Database: Material: PDMS (polydimethylsiloxane). Massachusetts Institute of Technology [online]. Cambridge, MA USA: Massachusetts Institute of Technology [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://www.mit.edu/~6.777/matprops/pdms.htm>
- [58] HAMURCU, E. Elif a Bahattin M. BAYSAL. Interpenetrating polymer networks of poly(dimethylsiloxane):: Preparation and characterization. *Polymer* [online]. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1993, 34(24), 1 [cit. 2023-05-19]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://cpsm.kpi.ua/polymer/1993/24/5163-5167.pdf>

- [59] DVORNIC P.R. Thermal Properties of Polysiloxanes. In: Jones R.G., Ando W., Chojnowski J., editors. *Silicon-Containing Polymers*. Springer; Dordrecht, The Netherlands: 2000.
- [60] MEKONNEN, Tizazu H., Costas TZOGANAKIS a Elnaz ESMIZADEH. Degradation Behavior of Polypropylene. In: *Polymers (Basel)* [online]. 12(8): 1627. Basel, Switzerland: MDPI, 2020, 22. 7. 2020, s. 1 [cit. 2023-05-05]. ISSN 2073-4360. PMID: PMC7464851, PMID: 32707872. Dostupné z: doi:10.3390/polym12081627
- [61] SALMAN, M. , Nisar, S. , Hussain, Z. , Salman, H. and Kazimi, M. (2015) TGA-DSC: A Screening Tool for the Evaluation of Hydrocracking Catalyst Performance. *American Journal of Analytical Chemistry*, **6**, 364-375. doi: [10.4236/ajac.2015.64035](https://doi.org/10.4236/ajac.2015.64035).
- [62] Liu J, Zhou Z, Wu L, Ma L, Pan S. Shear response of carbon fiber composite pyramidal truss structures after high-temperature exposure. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012;31(18):1216-1225. doi: [10.1177/0731684412456249](https://doi.org/10.1177/0731684412456249)
- [63] Mansour, H., Soliman, E.A., El-Bab, A.M.F. *et al.* Development of epoxy resin-based microfluidic devices using CO₂ laser ablation for DNA amplification point-of-care (POC) applications. *Int J Adv Manuf Technol* **120**, 4355–4372 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08992-w>
- [64] Lionetto, F.; Timo, A.; Frigione, M. Cold-Cured Epoxy-Based Organic–Inorganic Hybrid Resins Containing Deep Eutectic Solvents. *Polymers* **2019**, *11*, 14. <https://doi.org/10.3390/polym11010014>
- [65] Hossain, Iqbal & Kim, Dongyoung & Husna, Asmaul & Kim, Tae-Hyun. (2021). Development of CO₂ -Selective Polyimide-Based Gas Separation Membranes Using Crown Ether and Polydimethylsiloxane. *Polymers*. 13.1927.10.3390/polym13121927
- [66] LAZZARI, M, S.M LOMAKIN a G CAMINO. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1: Kinetic aspects. *Polymer* [online]. Elsevier Science, 2001, 2001, **6**(42), 2395-2402 [cit. 2023-05-05]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00652-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2)
- [67] KRAJNC, M a U ŠEBENIK. Kinetic Study of Thermal Degradation of Polydimethylsiloxane. *Polymer Sciences* [online]. London UK: PrimeScholars, 2017, 29. 7. 2017, **3**(2:9), 1 [cit. 2023-05-05]. ISSN 2471-9935. Dostupné z: <https://www.primescholars.com/articles/kinetic-study-of-thermal-degradation-of-polydimethylsiloxane-the-effect-of-molecular-weight-on-thermal-stability-in-inert-a-99620.html>
- [68] Javanmardi, Mohsen & Ameri, Elham. (2020). Pervaporation characteristics of PDMS/PMHS nanocomposite membrVIIIInklusiveusive multi-walled carbon nanotubes for improvement of acetic acid–methanol esterification reaction. *Polymer Bulletin*. 77. 10.1007/s00289-019-02875-z.
- [69] Lai, Hui-Ying, Hong-Qin Wang, Jian-Cheng Lai, and Cheng-Hui Li. 2,,19. "A Self-Healing and Shape Memory Polymer that Functions at Body Temper“ture" *Molecules* **24**, no. 18: 3224. <https://doi.org/10.3390/molecules24183224>

- [70] Thermo Mechanical Analysis of Polypropylene/Calcium Carbonate Nano Composite using Thermo Mechanical Analyzer. *IOSR Journal of Engineering* [online]. International organization of Scientific Research (IOSR), 2012, 2(12), 34-36 [cit. 2023-05-07]. ISSN 2250-3021. Dostupné z: https://iosrjen.org/Papers/vol2_issue12%28part-4%29/E021243237.pdf
- [71] Salam, M. & Hosur, Mahesh & Zainuddin, Shaik & Jeelani, Shaik. (2013). Improvement in Mechanical and Thermo-Mechanical Properties of Epoxy Composite Using Two Different Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Open Journal of Composite Materials*. 03. 1-9. 10.4236/ojcm.2013.32A001.
- [72] Grigorescu, Ramona & David, Mădălina Elena & Iancu, & Ghioca, P. & Ion, Rodica-Mariana. (2019). Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. *Recycling*. 4. 32. 10.3390/recycling4030032.
- [73] Fred-Ahmadu, Omowunmi & Bhagwat, Geetika & Idowu, Oluyoye & Benson, Nsikak & Olusegun, Ayejuyo & Palanisami, Thavamani. (2019). Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *Science of The Total Environment*. 706. 135978. 10.1016/j.scitotenv.2019.135978.
- [74] Chee, Siew Sand & Jawaid, Mohammad & Hameed Sultan, Mohamed Thariq. (2017). Thermal Stability and Dynamic Mechanical Properties of Kenaf/Bamboo Fibre Reinforced Epoxy Composites. *Bioresources*. 12. 10.15376/biores.12.4.7118-7132.
- [75] Yu, Zhengwei, Zhenqing Wang, Hao Li, Jianxin Teng, and Lidan Xu. 2.,19. "Shape Memory Epoxy Polymer (SMEP) Composite Mechanical Properties Enhanced by Introducing Graphene Oxide (GO) into the Matrix" *Materials* 12, no. 7: 1107. <https://doi.org/10.3390/ma12071107>
- [76] Hugh, Jarlath Mc. "Ultrasound Technique for the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymers." (2007) Dostupné z: <https://doi.org/10.14279/depositonce-1706>.
- [77] GOTRO, Jeffrey. Practical Tips for Curing Thermosets Part Eight: The Glass Transition Temperature Measured Using DMA. *Polymer Innovation Blog* [online]. USA, California: Innocentrix, 2016, 31. 10. 2016 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://polymerinnovationblog.com/practical-tips-curing-thermosets-part-eight-glass-transition-temperature-measured-using-dma/>
- [78] Xie, Yang & Wang, Li & Zhang, Yan & Li, Houbin & Huang, Ronghua. (2018). An in situ silicone–silicone interpenetrating polymer network (IPN) with higher mechanical property, higher hydrophilicity, and lower protein adsorption. *Journal of Materials Science*. 53. 10.1007/s10853-018-2146-2.