



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**  
**Fakulta technologická**

## **DISERTAČNÍ PRÁCE**

### **Vliv záření na vlastnosti polymerů**

**„Změna vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbované dávce záření“**

### **The influence of irradiation on polymers properties**

**„The influence of absorbed dose of radiation on the change of selected mechanical properties“**

Autor: Ing. Zdeněk Holík

Program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Obor: Technologie makromolekulárních látek

Školitel: Doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.

Zlín 2013

## **Poděkování:**

Rád bych na tomto místě poděkoval svému vedoucímu disertační práce doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, CSc. za odbornou pomoc a cenné rady při zpracování disertační práce a vyhodnocování výsledků, dále pak firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG za odbornou konzultaci, technickou a finanční podporu v zastoupení panem Ing. Michalem Daňkem. V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Martině Hříbové Ph.D. a doc. Ing. Vladimíru Patovi CSc. za pomoc při zpracování a vyhodnocení naměřených dat.

Na závěr chci také poděkovat svým rodičům a přítelkyni Veronice za bezmeznou podporu.

## ABSTRAKT

Radiační síťování polymerních materiálů je pojem známý více než půl století a řadí se mezi moderní a přesné modifikace polymerů se silným potenciálem zejména v technické praxi. Interakce ionizujícího záření s polymery může vést ke změně mechanických, tepelných, ale i chemických vlastností.

Nicméně se ukazuje, že i přes značné úsilí věnované tomuto tématu v posledních 50. letech, provedené experimenty často nezohledňují celou řadu faktorů, které mohou významně ovlivnit výsledek modifikace. Často také chybí ucelený pohled z hlediska velikosti dávky záření, ekonomiky procesu ozařování a návaznosti na využitelnost těchto poznatků v praxi průmyslového ozařování.

Tato disertační práce se zabývá studiem vlivu různých dávek ionizačního beta záření na vybrané mechanické vlastnosti komerčně dostupných polyolefinů. Dávky záření byly zvoleny s ohledem na co nejpodrobnější popis změn sledovaných mechanických vlastností, a to v rozsahu dávek záření 15 až 198 kGy.

Změny mechanických vlastností jsou reprezentovány zkouškami v tahu a rázové houževnatosti, dále pak zkouškou tvrdosti a sledováním tepelných vlastností při zkoušce DSC a TMA. Poslední část práce se věnuje popisem strukturálních změn zkoumaných materiálů HDPE a LDPE pomocí RTG difrakce.

Zkouška vlastností v tahu byla provedená při pokojové a zvýšené teplotě a sledovanými veličinami byly mez pevnosti v tahu, modul pružnosti v tahu a poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu. Výsledkem studie je zjištění, že modifikace polyetylenů ionizačním zářením má jednoznačný vliv na zkoumané vlastnosti, a to zejména při měření za zvýšené teploty. Nejvýrazněji se modifikace projevila při měření meze pevnosti LDPE při zvýšené teplotě, kdy hodnota meze pevnosti rostla se zvyšující se dávkou záření téměř lineárně.

Hodnoty rázové houževnatosti rostly se zvyšující se dávkou záření. Jediný materiál LDPE měřený při snížené teplotě vykázal vyšší hodnoty při nižších dávkách záření, kde při dávkách vyšších než 99 kGy byla hodnota rázové houževnatosti nižší než u neozářeného referenčního materiálu.

Termomechanická analýza byla měřená za účelem stanovení tepelné odolnosti neozářených a ozářených materiálů. Bylo zjištěno, že se stoupající se dávkou záření, roste tepelná odolnost obou zkoumaných polymerů, a to vysoko nad teplotu tání základního polymeru.

Sledováním tepelných vlivů před a po ozáření zkoumaných materiálů pomocí DSC analýzy bylo zjištěno, že se stoupající dávkou záření klesá trend hodnoty teploty tání a krystalizace.

Výsledky rentgenové difrakce jednoznačně potvrdily fakt, že síťování probíhá zejména v amorfních oblastech polymeru.

Klíčová slova: radiační síťování, ozařování polymerů, mechanické vlastnosti

## ABSTRACT

Radiation cross-linking of polymeric materials is a concept well known more than half a century and it is one of modern and precise modification of polymers with strong potential in engineering practice. The interaction of ionizing radiation with a polymer may cause changes in the mechanical, thermal, as well as chemical properties.

However, despite considerable effort devoted to this topic in recent years, a view on the available literature shows that performed experiments often do not reflect a number of factors that may significantly affect the outcome of modifications. Also often is missing a comprehensive view in terms of size the radiation dose, the economy of the irradiation process and linkage to a utilization of this knowledge in the practice of industrial irradiation.

This dissertation studies the effect of different doses of ionizing beta radiation on the mechanical properties of commercially available polyolefins. Radiation doses were chosen with the most detailed description of the changes observed mechanical properties and it were the doses from 15 kGy to 198 kGy.

Changes in mechanical properties is represented by the tensile test and impact hammer test as well as hardness testing and monitoring thermal properties of the test DSC and TMA. The last part is devoted to the description of structural changes in the studied materials HDPE and LDPE by X-ray diffraction.

Tensile test was carried out at room and elevated temperature and monitored variables were tensile strength, tensile modulus and elongation at tensile strength. The result of the study is the finding that the modification of polyethylenes by ionizing radiation has a clear impact on the studied properties particularly in case of measurement at elevated temperature. The most significant modifications are reflected in the measurement of tensile strength of LDPE at elevated temperature, the value of tensile strength increased with increasing dose of radiation almost linearly.

The values of impact strength increased with increasing radiation dose. Only the LDPE material measured at a reduced temperature showed a higher value of impact strength at lower doses of radiation, where, at doses higher than 99 kGy, the value of impact resistance is lower than the impact resistance of non-irradiated reference material.

Thermo-mechanical analysis was measured in order to determine thermal resistance of non-irradiated and irradiated materials. It was found that with a rising of the dose of radiation the heat resistance of both investigated poly-

mers increases as well and this resistance was moreover well above the melting temperature of the basic polymer.

Monitoring thermal effects of the materials before and after irradiation investigated by DSC analysis found that with increasing dose of radiation the trend of the melting temperature and crystallization temperature decreases.

Results of X-ray diffraction was clearly confirmed the fact that cross-linking occurs primarily in the amorphous regions of polymer.

Keywords: radiation cross-linking, irradiation of polymers, mechanical properties

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYETYLÉN.....	12
1.1.1 Nízkohustotní polyetylén (LDPE).....	13
1.1.2 Vysokohustotní polyetylén (HDPE).....	13
<b>2 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ</b> .....	<b>14</b>
2.1 ZDROJE IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ.....	14
2.2 ZÁŘENÍ BETA.....	14
2.3 INTERAKCE ZÁŘENÍM BETA (B <sup>-</sup> ).....	14
2.4 MĚRNÉ JEDNOTKY CHARAKTERIZUJÍCÍ IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ.....	16
<b>3 PRIMÁRNÍ RADIAČNĚ-CHEMICKÉ PROCESY</b> .....	<b>17</b>
3.1 PŘÍMÁ INTERAKCE ZÁŘENÍ S HMOTOU.....	18
3.1.1 Ionizace.....	18
3.1.2 Zachycení elektronů.....	18
3.1.3 Excitace.....	19
3.1.4 Reakce excitovaných molekul.....	19
<b>4 VLIV ZÁŘENÍ NA POLYMERNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>21</b>
4.1 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ.....	22
4.1.1 Hlavní přednosti radiačního síťování:.....	23
4.2 RADIAČNĚ SÍŤOVATELNÉ POLYMERY.....	24
4.3 VLIV RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ NA VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	24
4.4 TECHNOLOGIE BETA ZÁŘENÍ.....	25
4.5 PRINCIP METODY – SÍŤOVÁNÍ POLYETYLÉNU.....	27
4.5.1 Princip metody síťování polyetylénu zahrnuje následující fáze:.....	27
4.5.2 Další reakce v ozářeném polyetylénu.....	28
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>30</b>
<b>5 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>31</b>
<b>6 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>32</b>
6.1 POSTUP PŘI ŘEŠENÍ DISERTAČNÍ PRÁCE.....	32
<b>7 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ</b> .....	<b>33</b>
7.1 VÝBĚR POLYMERNÍHO MATERIÁLU.....	33
7.2 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	34
7.3 OZAŘOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	35
7.4 PROVEDENÉ ZKOUŠKY.....	35
7.5 ZPRACOVÁNÍ A VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	36
7.5.1 Vyhodnocované veličiny a interpretace.....	36
7.6 ZKOUŠKA TAHEM.....	37
7.6.1 Modul pružnosti v tahu HDPE – pokojová teplota.....	37
7.6.2 Stanovení statistické významnosti naměřených dat HDPE.....	38
7.6.3 Mez pevnosti v tahu HDPE – pokojová teplota.....	42

7.6.4	Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE – pokojová teplota .....	43
7.6.5	Modul pružnosti v tahu HDPE při 100°C .....	44
7.6.6	Mez pevnosti v tahu HDPE při 100°C .....	46
7.6.7	Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE při 100°C .....	47
7.6.8	Modul pružnosti v tahu LDPE – pokojová teplota .....	48
7.6.9	Stanovení statistické významnosti naměřených dat LDPE .....	49
7.6.10	Mez pevnosti v tahu LDPE – pokojová teplota .....	52
7.6.11	Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE – pokojová teplota .....	53
7.6.12	Modul pružnosti v tahu LDPE při 100°C .....	54
7.6.13	Mez pevnosti v tahu LDPE při 100°C .....	55
7.6.14	Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE při 100°C .....	56
7.7	VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST .....	57
7.7.1	Vrubová houževnatost HDPE – pokojová teplota .....	57
7.7.2	Vrubová houževnatost HDPE – snížená teplota -20°C .....	59
7.7.3	Vrubová houževnatost LDPE – pokojová teplota .....	60
7.7.4	Vrubová houževnatost LDPE – snížená teplota -20°C .....	61
7.8	ZKOUŠKA TVRDOSTI – SHORE D .....	62
7.8.1	Tvrdość ShoreD HDPE .....	62
7.8.2	Tvrdość ShoreD LDPE .....	64
7.9	GELOVÁ ZKOUŠKA – STANOVENÍ OBSAHU ZESÍŤOVANÉHO PODÍLU .....	65
7.10	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA – TMA HDPE .....	66
7.11	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA – TMA LDPE .....	67
7.12	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE – DSC HDPE .....	68
7.12.1	Vyhodnocení měření DSC HDPE .....	70
7.13	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE – DSC LDPE .....	70
7.13.1	Vyhodnocení měření DSC LDPE .....	72
7.14	RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....	72
<b>8</b>	<b>DIZKUZE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>74</b>
8.1	ZMĚNA MEZE PEVNOSTI A MODULU PRUŽNOSTI PRO HDPE A LDPE PŘI POKOJOVÉ A ZVÝŠENÉ TEPLITĚ V ZÁVISLOSTI NA DÁVCE ZÁŘENÍ .....	74
8.1.1	Ekonomika procesu ozařování – finanční analýza .....	75
8.2	ZMĚNA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI PRO HDPE A LDPE PŘI POKOJOVÉ A SNÍŽENÉ TEPLITĚ V ZÁVISLOSTI NA DÁVCE ZÁŘENÍ .....	76
8.3	ZMĚNA TVRDOSTI HDPE A LDPE PŘI POKOJOVÉ TEPLITĚ V ZÁVISLOSTI NA DÁVCE ZÁŘENÍ .....	76
8.4	STANOVENÍ OBSAHU GELU .....	77
8.5	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA HDPE A LDPE .....	77
8.6	DSC ANALÝZA .....	77
8.7	RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....	77
<b>9</b>	<b>PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI .....</b>	<b>78</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>86</b>



<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>88</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>91</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>93</b>
<b>SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA .....</b>	<b>94</b>
<b>CV AUTORA .....</b>	<b>97</b>

## ÚVOD

Průzkumníkem radiačního sítování polymerních materiálů je považován profesor Dr. Arthur Charlesby. Jeho významný příspěvek v této oblasti spočívá v objevu, že houževnatý polymer jako polyetylén může být působením vysokoenergetického záření zesítován. Je známo, že když pracoval v 50. letech v Harwellu na oddělení kovů, používal při práci s reaktorem plastové nádoby. Po nějaké době, když se Charlesby znovu podíval na tyto nádoby, zjistil, že prošly podstatnou změnou, a to byl ten rozhodující impuls, kdy se rozhodl pracovat s polymery.

Od té doby byla vyvinuta celá řada komerčních aplikací, které vedly k velkému množství patentů po celém světě. Od sterilizace zdravotnických pomůcek a zařízení, sterilizování potravin v hermeticky uzavřených obalech, až po radiační sítování polymerních materiálů za účelem zlepšení jejich mechanických, tepelných a chemických vlastností. Mezi další aplikace radiačního sítování můžeme zařadit výrobu tepelně smršťovacích folií pro balení potravin, popřípadě smršťovacích trubek pro zapouzdrování vodičů, sítování kabelů pro zvýšení jejich otěruvzdornosti a tepelné odolnosti anebo ozařování polymerních materiálů za účelem změny jejich reologických vlastností.

V České republice se tyto způsoby modifikace polymerů dostávají do povědomí jen velmi zvolna a působí zde zatím jen málo společností, které tyto technologie s úspěchem využívají. Oblast průmyslu zabývající se zpracováním polymerních materiálů je velmi široká a i samotní výrobci polymerních materiálů přicházejí na trh se stále novými materiály. Materiály, které byly před lety jen s obtížemi sítovatelné, se tak dnes díky novým způsobům modifikací výrobců s úspěchem pro radiační sítování běžně využívají.

Oblast radiačního sítování je relativně mladá vědní oblast, je tu stále plno otázek, na které je potřeba nalézt odpovědi. Disertační práce si klade za cíl, pokusit se na některé z nich odpovědět.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

# 1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

## 1.1 Polyetylén

Mezi polyetylény řadíme homopolymery etylénu a jeho kopolymery. Jejich vlastnosti jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity. Strukturální vzorec je  $[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n$ . [1]

Existují dva základní typy polyetylénu. Pro jejich rozlišení jsou různá kritéria. Původním označením byly postupy použité k jejich výrobě – nízkotlaký a vysokotlaký polyetylén. Později se však ukázalo toto dělení za nedostačující, jelikož se podařilo připravit polymery s vlastnostmi původních nízkotlakých i za vysokého tlaku a naopak. Proto se začala používat klasifikace dle hustoty, která je mírou linearitity řetězců makromolekul a z tohoto důvodu i krystalinity polymeru. Hranice mezi základními typy polyetylénu však nelze stanovit zcela přesně, jelikož hodnoty hustoty, tak jako jiných vlastností, se zpravidla mění postupně, nikoliv skokem. Protože všechny vlastnosti lze odvodit od struktury polymeru, zdálo se jako nejrozumnější považovat za základní kritérium rozvětvení makromolekul. Na jeho základě pak například rozlišujeme lineární (HDPE) a rozvětvený (LDPE). Kromě nich se ještě můžeme setkat s polyetylenem o střední hustotě MDPE, lineární polyetylenem o nízké hustotě LLDPE a polyetylenem o velmi vysoké molekulové hmotnosti UHMWPE.[1]

Tab. 1. Charakteristické vlastnosti polyetylénu [1]

Vlastnost	Polyetylén	
	Lineární	Rozvětvený
Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	do 960	do 930
Krystalinita [%]	do 93	do 64
Pevnost v tahu [MPa]	do 25	do 10
Tažnost [%]	do 1000	do 1000

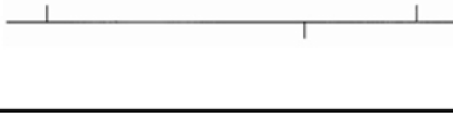
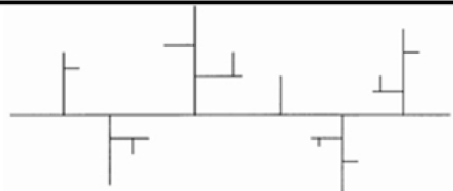
Polyetylény mají výbornou odolnost vůči nízkým teplotám, křehnou až při  $-120^\circ\text{C}$ . Za zvýšené teploty jsou výrobky z rozvětveného polyetylénu trvale stálé asi do  $90^\circ\text{C}$ , výrobky z lineárního polyetylénu do více než  $100^\circ\text{C}$ . [1]

### 1.1.1 Nízkohustotní polyetylén (LDPE)

Nízkohustotní polyetylén je nejstarší typ polyetylénu. Je vyráběn za použití vysokého tlaku. Vzhledem k jeho vysoce rozvětvené struktuře se jedná o měkký, pevný a ohebný druh polyetylénu. Typická hustota LDPE je mezi 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>. Je používán pro pevné, poddajné předměty jako jsou např. víka a podobné výrobky. Byl dlouho používán jako izolační materiál. Mezi současné aplikace patří výroba folií, dopravních pytlů, balicího materiálu a tenkých zemědělských příkrývek. [39]

### 1.1.2 Vysokohustotní polyetylén (HDPE)

HDPE byl poprvé syntetizován v padesátých letech pomocí organokovových katalyzátorů. Materiál HDPE je proti nízko-hustotnímu typu o něco tvrdší a pevnější. Používá se převážně na plastová potrubí, sportovní a domácí potřeby a také na fólie známé pod obchodním názvem mikroten. Stejně jako LDPE je lehčí než voda a velmi hořlavý. [31]

Typ polyetylénu a jeho vlastnosti	Schéma větvení makromolekul
<b>HDPE – lineární, vysokohustotní polyetylén</b>	
je tvrdší, tužší a nepatrně křehčí hustota $\rho = 940 \div 970 \text{ kg/m}^3$ má vyšší teplotu tání $T_m = 130 \text{ }^\circ\text{C} \div 135 \text{ }^\circ\text{C}$ má vyšší pevnost $\sigma_M = 20 \text{ MPa} \div 30 \text{ MPa}$ má vyšší modul pružnosti $E_t = 700 \text{ MPa} \div 1000 \text{ MPa}$	
<b>LDPE – rozvětvený, nízkohustotní polyetylén</b>	
je měkčí a ohebnější má lepší rázovou i vrubovou houževnatost při nízkých teplotách hustota $\rho = 915 \div 930 \text{ kg/m}^3$ má nižší teplotu tání $T_m = 105 \text{ }^\circ\text{C} \div 110 \text{ }^\circ\text{C}$ má nižší pevnost $\sigma_M = 8 \text{ MPa} \div 10 \text{ MPa}$ má nižší modul pružnosti $E_t = 100 \text{ MPa} \div 200 \text{ MPa}$	

Obr. 1. Porovnání základních vlastností HDPE a LDPE [12]

## 2 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Pod pojmem záření (radiace) obecně rozumíme procesy, při nichž dochází k přenosu energie prostorem. Ionizující záření je schopné při průchodu prostředím způsobit jeho ionizaci, tj. vytvořit z původně elektricky neutrálních atomů kladné a záporné ionty (iontové páry). [1, 21]

### 2.1 Zdroje ionizačního záření

S ohledem na charakter ionizačního procesu lze ionizující záření rozdělit na přímo ionizující a nepřímo ionizující.

Přímo ionizující záření je tvořeno nabitými částicemi (elektrony, pozitrony, protony, částice alfa ap.), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci. Nepřímo ionizující záření zahrnuje nenabitě částice (fotony, neutrony ap.), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární, přímo ionizující nabitě částice. Ionizace prostředí je pak způsobena těmito sekundárními částicemi.

Zdroje ionizujícího záření mohou být radionuklidy (přírodní nebo umělé) nebo generátory (RTG lampa, urychlovače apod.). Radionuklidy mají nestabilní atomová jádra, rozpadají se a emitují ionizující záření. [21]

### 2.2 Záření beta

Experimenty i teorie ukazují, že existují dva druhy tohoto záření:

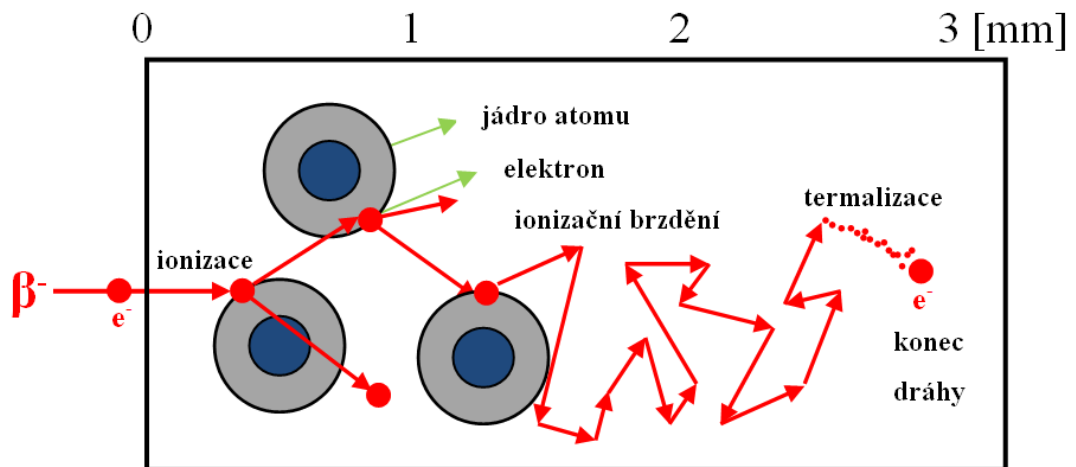
- 1) Záření  $\beta^-$ , které je tvořeno elektrony vznikajícími v jádru rozpadem neutronu.
- 2) Záření  $\beta^+$ , které je tvořeno kladně nabitými pozitrony vznikajícími v jádru rozpadem protonu. Toto záření je v praxi velmi vzácné.

### 2.3 Interakce zářením beta ( $\beta^-$ )

Vnikne-li do látky částice  $\beta^-$ , což je záporně nabitý elektron  $e^-$ , pak při svém průletu kolem atomů působí elektrickými odpudivými silami na elektrony, které vyráží z atomového obalu a tím atomy ionizuje viz. kap. 3.1.1. Jelikož jsou elektrony velmi lehké částice, při každé takové ionizaci atomu elektron prudce změni směr svého pohybu - odpudivými elektrickými silami se odrazí od atomu. A hned pak od dalšího a dalšího atomu - elektron se bude "cik-cak" pohybovat a odrážet mezi atomy, které ionizuje a přitom ztrácí energii – viz. Obr.2. Zabrzdí se, v závislosti na své energii, v hloubce do 1 - 4mm v látce hustoty vody, v těžkých kovech pak nedoletí hlouběji než do cca 0,1mm. Střední dolet (dosah) závisí na energii záření a na hustotě a protonovém čísle látky. Pro energie v rozmezí cca 0,6 – 3 MeV závisí dolet na energii přibližně lineárně, pro nižší energie se závislost poněkud „zplošťuje“. Dolet 3mm, uvedený jako příklad v měřítku na obr. 2., odpovídá přibližně záření

o energii kolem 1,5 MeV. Vlivem srážek a rozptylu je stopa částice v látce velmi křivolaká, takže i dva elektrony o stejné počáteční energii, emitované z téhož místa a ve stejném směru, se mohou zabrzdit ve značně rozdílných hloubkách. Ty elektrony, které se pohybovaly v přímějším směru a prodělaly menší počet kolizí s menšími ztrátami energie, proniknou dále, zatímco elektrony, které mnohokrát změnily svůj směr a ztratily při srážkách více energie, se zabrzdí blízko. [23]

Ke konci dráhy, kdy již energie elektronu nestačí na ionizaci, bude elektron ztrácet energii excitací elektronů v atomech. Pokud není tento elektron zachycen v některém atomu, posléze se jeho kinetická energie sníží na termální hodnotu  $\approx 3/2 k.T$  ( $k$  je Boltzmanova konstanta), která při pokojové teplotě činí jen cca 0,04 eV. [23]



Obr. 2. Schematické znázornění průchodu částic  $\beta^-$  látkou a mechanismu ionizace

**Pozn.:** Na tomto grafu se nejedná o částice z radioaktivity, ale o částice urychlené na vyšší energii (například pomocí elektronového urychlovače)[23]

## 2.4 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření

- **Kinetická energie elektronu** – protože kinetická energie elektronu vyjádřená v joulech je velmi malé číslo, používá se z praktických důvodů jednotka *elektronvolt* (*eV*). Jeden elektronvolt odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu. [47]

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1)$$

- **Dávka** – je definovaná jako poměr střední energie předané ionizujícím zářením látce o dané hmotnosti. Základní jednotkou absorbované dávky je *Gray* (*Gy*). Je to energie jednoho joulu absorbovaná v kilogramu látky. Dříve užívaná jednotka byla *rad*. [47]

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 100 \text{ rad} \quad (2)$$

- **Dávková intenzita** – je definována jako přírůstek dávky za časový interval. Dříve se používal pojem dávková rychlost. Jednotkou je  $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  nebo  $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ . [47]

$$1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3)$$

- **Aktivita** – charakterizuje množství radioaktivní látky. Je to počet radioaktivních přeměn v látce vztažený na jednotku času. Jednotkou aktivity je Becquerel (*Bq*). [47]

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ rozpad/s} \quad (4)$$



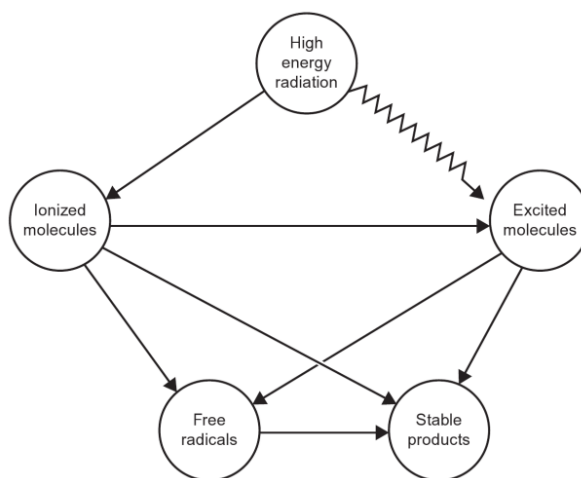
### 3 PRIMÁRNÍ RADIAČNĚ-CHEMICKÉ PROCESY

Za běžných podmínek je hmota (látka) složena z atomů, které jsou případně vázané v molekuly a mohou tvořit krystalické či amorfnní struktury pevného, kapalného nebo plynného skupenství (neuvažujeme zde "exotické" formy látky, jako je ionizovaná plazma). Interakce záření s látkou tedy probíhá primárně na atomární úrovni, příp. při vyšších energiích na jaderné a částicové úrovni. [23]

Když ionizující záření prochází hmotou, je jeho energie přenesena na molekuly absorbuujícího média podle různých fyzikálních mechanismů. Jednou z nejvíce zřejmých změn produkovaných ionizujícím zářením je tvorba iontů. Nicméně, značné množství energie záření je použito také k excitaci molekul bez nutnosti extrakce elektronů z mateřského atomu viz. 3.1.3. [27]

Dalším specifíkem primárních radiačně-chemických procesů je, že primární reakce nejsou distribuovány náhodně skrz ozářenou hmotu, ale lokalizují se v regionech, které leží v blízkosti dráhy ionizujících částic. Z toho vyplývá, že různé počáteční chemické změny v materiálu, vyvolané interakcí záření s hmotou, mají prostorovou distribuci. Proces chemické reakce do značné míry závisí na typu použitého záření. [27]

Všechny tyto interakce a procesy vedou k tomu, že při průletu kvant ionizujícího záření látkou dochází ke ztrátám energie těchto částic, k jejich brzdění a nakonec i k zastavení (je-li látkové prostředí dostatečně velké - záření má v látce omezený dolet či dosah). Podél dráhy svého průletu zanechávají kvanta záření ionizační stopu z volných záporných elektronů a kladných iontů. Část těchto iontů a elektronů opět vzájemně rekombinuje, avšak část jich může vyvolat nové chemické vazby a reakce v okolní látce (pokud tato látka není prvkem složených ze stejného druhu atomů). [23]



Obr. 3. Produkty záření o vysoké energii [29]

### 3.1 Přímá interakce záření s hmotou

#### 3.1.1 Ionizace

Když urychlený elektron nebo nabitá částice proletí v blízkosti molekuly absorbujícího média, Coulombovo pole částice silně polarizuje elektrony v jejich orbitalech. Pokud je energie této interakce větší než vazební energie elektronu, je takový elektron vyloučen z jeho oběžné dráhy (viz. Obr. 4) a vzniká pozitivní iont dle vztahu (5):



kde symbol  $\rightsquigarrow$  označuje radiačně-chemický proces,  $AB^+$  značí vzniklý pozitivní iont a  $e^-$  značí elektron. [27]

Je třeba poznamenat, že kladné ionty produkované v reakcích viz. (5), mohou, ale i nemusí nést přebytek energie. Navíc jsou takové ionty často nestabilní a z toho vyplývá, že proces (5) může vést k disociaci molekul dle vztahu (6):



kde **A** a **B** mohou být buď fragmenty volných radikálů, nebo stabilní molekuly. [27]

Interakce urychlených elektronů s molekulou může také vést k disociativně ionizačnímu procesu, při kterém k procesu (5) a (6) dochází téměř současně dle vztahu (7):



kde **B** je obvykle volný radikál. [27]

#### 3.1.2 Zachycení elektronů

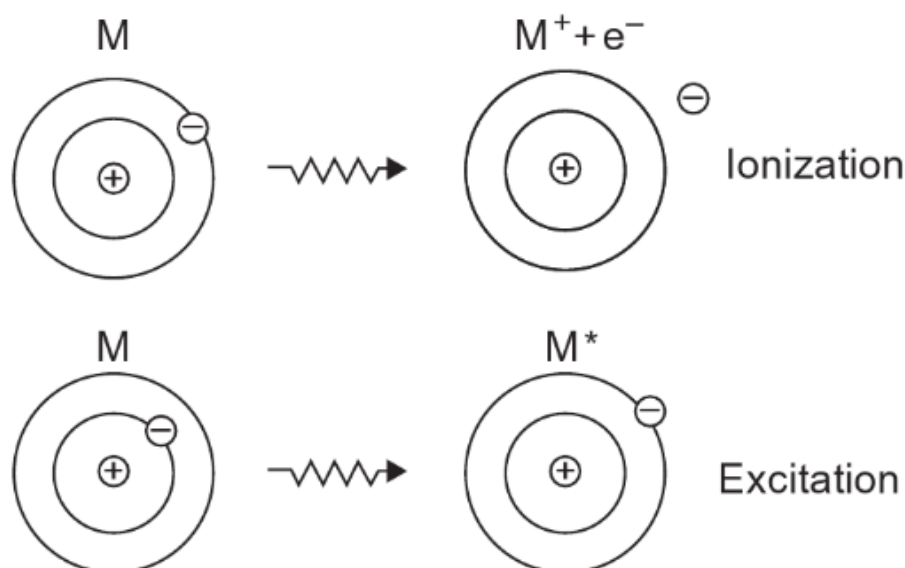
Tento proces je také ionizace. Elektrony s již nižší energií mohou být zachyceny molekulami dle vztahu (8). Výsledný iont může disociovat do volného radikálu a radikálového iontu dle vztahu (9):



Některé elektrony vyražené při ionizaci mají tolik energie, že mohou samy dále po své dráze ionizovat - jedná se o sekundární ionizaci. [27]

### 3.1.3 Excitace

Je-li energie předaná elektronu v atomovém obalu relativně malá a stačí jen k "vyzdvižení" elektronu na vyšší energetickou hladinu, jedná se o proces excitace atomů viz. Obr. 4. Excitovaný (vybuzený) stav atomu není stálý - elektron vzápětí přeskočí zpět na původní hladinu - nastane **dexcitace**, přičemž rozdíl energií se vyžáří ve formě fotonu elektromagnetického záření. Při excitaci elektronů na vnějších slupkách je emitováno viditelné světlo, na středních slupkách UV záření a při excitaci na vnitřních slupkách pak fotony charakteristického rentgenového záření. [23] Excitovaná molekula vzniká při radiačně-chemické reakci dle vztahu (10) : [27]



Obr. 4. Ionizace a excitace [29]

### 3.1.4 Reakce excitovaných molekul

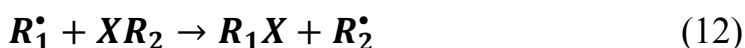
Jedna z nejdůležitějších reakcí excitovaných molekul, vyvolávajících chemické změny, je **disociace na volné radikály** dle vztahu (11):



Tuto reakci lze považovat za nejvýznamnější zdroj vzniku volných radikálů při radiačně-chemických procesech. [27]

Důležitost excitovaného stavu a volných radikálů byla poprvé publikována Eyringem, Hirschfelderem a Taylorem (1936). Vzhledem k tomuto faktu a pro pochopení následujících kapitol, jsou v této kapitole krátce pojednány některé z nejdůležitějších základních reakcí volných radikálů: [27]

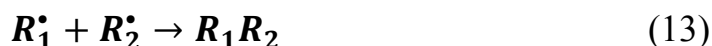
1. *Výměnná (přenosová) reakce.* Tento druh reakce může být zapsán následovně:



kde **X** je atom jako **H**, **Cl**, **Br**, **Na**, atd. a **R<sub>1</sub><sup>•</sup>**, **R<sub>2</sub><sup>•</sup>** jsou buď volné radikály, nebo atomy. Tato reakce probíhá přes tzv. „přechodový stav“, kdy atom **X** sdílí svůj vazebný elektron mezi oběma radikály **R<sub>1</sub>** a **R<sub>2</sub>**, celý systém je tak orientovaný kolem stejné osy. [27]

2. *Destrukční reakce.* Volný radikál může být zničen v daném systému interakcí s jiným volným radikálem. Taková radikál-radikál interakce může vést ke dvěma různým procesům, a to:

a) *Rekombinace:*



kde oba radikály sdílejí nepárové elektrony k vytvoření chemické vazby. [27]

b) *Disproporcionace:*



zde je atom vodíku převeden z jednoho radikálu na druhý při vytvoření dvojné vazby. [27]

## 4 VLIV ZÁŘENÍ NA POLYMERNÍ MATERIÁLY

Při působení záření na polymerní materiály se v polymerech vyskytují paralelně dva procesy: **síťování** a **degradace**. To, který z procesů převažuje, závisí na chemické struktuře polymeru.

Na základě této skutečnosti lze polymery rozdělit podle jejich chování při ozařování do dvou skupin. Polymery první skupiny převážně síťují, jejich řetězce jsou spojeny do rozvětvené trojrozměrné struktury s vysokou molekulární hmotností. Polymery patřící do druhé skupiny naopak degradují, snižuje se jejich molekulární hmotnost, doprovázená náhodným štěpením polymerních řetězců viz. Tab. 2. [27]

Tab. 2. Klasifikace polymerních materiálů na základě chování při vystavení ionizujícímu záření

Polymery převážně síťující	Polymery převážně degradující
Polyetylén	Polypropylén
Polystyrén	Polychlorotrifluoroetylén
Polyvinylchlorid	Polyakrylonitril
Polybutadien	Polyvinylbutyral
Polyamid	Polymethylmetakrylát
Polyester	Polyoxymetylén
Polyuretan	Celulosa
Polysulfon	Polyetylénsulfid
Polyakrylát	Polytetrafluoretylén

Četné studie se zabývaly hledáním korelace mezi strukturou polymerů a jejich reakcemi na ionizující záření.

Teorie podle Millera (28) předpokládá, že polymer převážně síťující obsahuje  $\alpha$ -vodík (vodík na  $\alpha$ -uhlíku) v monomerní jednotce polymeru. V jiném případě polymer spíše degraduje. [11]

Teorie podle Makhlise (20) předpokládá, že vodíkově-uhlíkové polymery se strukturou  $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{H}-$  nebo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  převážně síťují a polymery se strukturou  $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-$  (vinylové polymery se dvěma postranními řetězci připojenými ke stejnému páteřnímu uhlíku) degradují během ozařování. Kde  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  představují radikály, které nejsou ani vodíkové ani halogenové atomy. [20]

V současné době je všeobecně přijímaný mechanismus zahrnující štěpení C-H vazby na jednom z řetězců polymeru. Vytvořený vodíkový atom se spojí

s druhým vodíkovým atomem ze sousedního řetězce. Dva vodíkové atomy se zformují do molekuly  $H_2$ . Následně dva sousední polymerní radikály rekombinují za současného vytvoření příčné vazby, což vede k rozvětvenému řetězci. V konečné fázi vzniká trojrozměrná polymerní síť, kde jsou polymerní řetězce navzájem propojeny. V kontrastu se síťováním, štěpení (degradace) řetězců zahrnuje rozpad vazby C-C. [11]

Nicméně při ozařování v normální atmosféře probíhá mechanismus štěpení nepřímo, některé polymerní radikály, jejichž reakce by jinak vedly k zesílení, reagují s kyslíkem za vzniku peroxidické struktury, která se nakonec rozkládá a způsobuje oxidativní degradaci hlavního řetězce, viz. kap. 4.5.2. [27]

Lze dospět k závěru, že je velmi obtížné předvídat výsledek interakce záření z makrostruktury polymerů. Je ale poměrně snadné změřit sekundární efekty generované ozářením, za pomoci známých analytických metod, jako jsou měření botnání, tahové zkoušky, analýzy pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR), atd. Výsledek je pak vyjádřen hodnotou  $G$ , která představuje počet příčných vazeb, popřípadě počet štěpení, dvojných vazeb, atd. vzniklých v materiálu na každých 100 eV ( $1.6 \times 10^{-17} J$ ). Například,  $G$  (příčných vazeb – spojení), zkráceně  $G(X)=3.5$  znamená, že 3.5 příčných vazeb se zformovalo v polymeru na 100 eV při daných podmínkách ozařování. Analogicky se hodnota označuje pro štěpení řetězců –  $G(S)$ . Za účelem zjištění hodnoty  $G(X)$ , popřípadě  $G(S)$ , atd. je nutné znát hodnotu dávky záření popřípadě dávkový příkon a dobu expozice pro dané podmínky ozařování. [11]

#### 4.1 Radiační síťování polymerů

Kvantitativním popisem tvorby sítě se zabývá teorie síťování. Její postup je založený na statistických úvahách. Základy teorie položil Flory a Stockmayer. Novější je Gordonova teorie větvicích procesů a tvorby síťovaných polymerů. Je založena na grafovém (či stromovém) modelu chemických struktur a na generaci těchto struktur pomocí kaskádové teorie. Umožňuje vypočítat všechny důležité charakteristiky síťovaného systému, jako velikost molekul v rozpustné části systému, kritické podmínky pro vznik gelu, obsah gelu, koncentraci elasticky aktivních řetězců atd., ze znalosti počátečního složení systému, typu mechanismu a stupně síťovací reakce. [18]

Pod pojmem zesíťované polymery si můžeme představit řetězce makromolekulárních látek, jejichž makromolekuly jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Vznikají buď zesíťováním lineárního nebo rozvětveného polymeru, nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů o formální funkčnosti (tj. schopnosti vytvořit chemickou vazbu) větší než 2. [1]

Pro zesíťované polymerní materiály se změny v hustotě vytvořené sítě projeví při měření botnání, kdy je polymerní materiál ponořený v rozpouštědle. (Pro polyetylén je to například xylol, pro polyamidy kyselina mravenčí).

Pro polymerní materiály, které při ozařování ionizačním zářením převážně síťují, vykazuje zkouška extrakce rozpouštědlem, že při určité absorbované dávce záření (kritické dávce), je již jisté procento materiálu převedeno na nerozpustný gel. Z toho vyplývá, že procento gelu se zvyšuje v závislosti na dávce záření. Obecně platí, že jak stupeň zesíťování, tak množství štěpení se určuje z rozpustné frakce za použití Charlesby-Pinnerovy rovnice:

$$s + s^{1/2} = p_0/q_0 + 10/q_0 D u_1 \quad (15)$$

kde  $s$  představuje obsah rozpustné části – solu,  $p_0$  hustotu štěpení na jednotku dávky záření,  $q_0$  hustotu příčných vazeb na jednotku dávky záření,  $D$  absorbovanou dávku záření v kGy a  $u_1$  hodnotu průměrné molekulární hmotnosti. Vztah  $p_0/q_0$  reprezentuje poměr mezi štěpnými a síťovacími reakcemi, ze kterých může být následně vyjádřen  $G(S)$  a  $G(X)$ . [11]

#### 4.1.1 Hlavní přednosti radiačního síťování:

- Ionizační záření zušlechťuje levnější standardní nebo konstrukční plasty a propůjčuje jim mechanické, tepelné a chemické vlastnosti velmi drahých „High-tech“ polymerů.
  - K síťování dochází až po zpracovatelském procesu (např. vytlačování, vyfukování, vstřikování atd.) na hotových výrobcích často bez nutnosti použití dalších přísad.
  - Síťování probíhá za pokojové teploty a atmosférického tlaku bez zbytečného namáhání výrobků.
  - Variace ozařovacích parametrů, kterými lze v ozařovaném dílu měnit stupeň zesíťování a dále tak ovlivňovat vlastnosti materiálu podle požadovaných nároků.
  - Ozáření je možné i pro kombinace materiálů, např. polymery s kovy.
- [19]

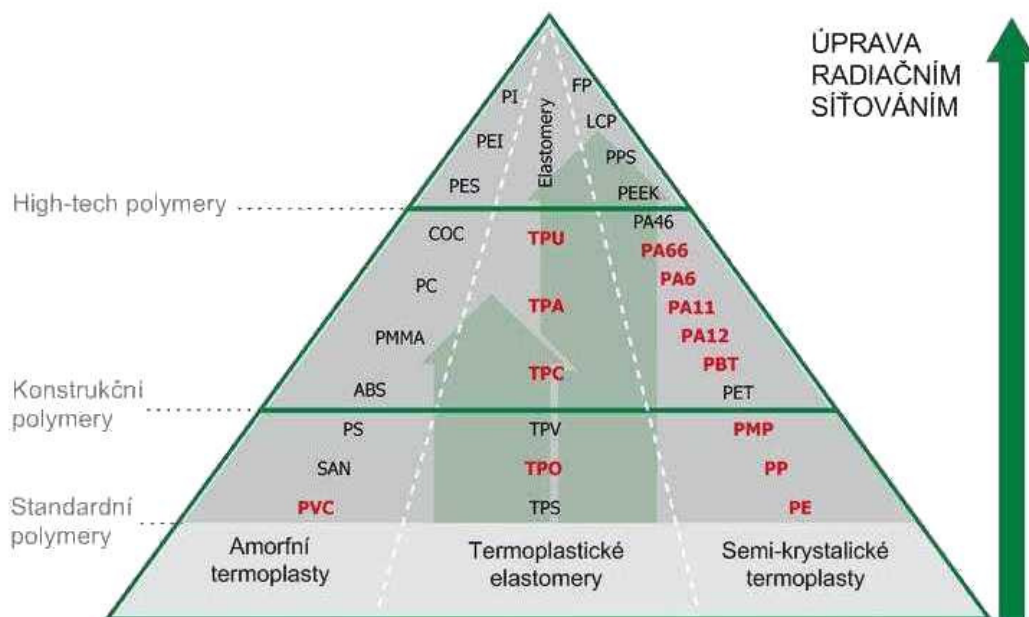
Přitom pokud bude záření o energii menší než 10 MeV, nemůže při těchto procesech nezávisle od délky ozařování v používaných průmyslových zařízeních ani v ozářených produktech vzniknout žádná radioaktivita. [11]

Radiačního síťování lze využít především pro izolace kabelů, trubkové profily a hadice, systémy podlahových topení, tvarované a vstřikované díly,

kompozity a také polymerní granuláty, kde se cíleně mění jejich reologické vlastnosti. [12]

## 4.2 Radiálně síťovatelné polymery

Při výběru vhodného materiálu jsou rozhodující užité vlastnosti výrobku. Radiálním síťováním se snažíme polymerům standardním a konstrukčním propůjčit vlastnosti „dražších“ high-tech polymerních materiálů a tak tyto materiály v mnoha aplikacích nahradit. Z hlediska objemu výroby jsou hlavními zástupci radiálně síťovaných polymerů polyetylen (PE), polyamidy (PA), polyvinylchlorid (PVC) a polybutyltereftalát (PBT). Zejména u polyetylenu se s výhodou využívá fakt, že je dobře síťovatelný i bez nutnosti použití síťovacího činidla. Další velkou skupinu tvoří termoplastické elastomery (TPE-O, TPE-C a TPE-A). I síťování polypropylenu (PP) je možné, i když u tohoto materiálu převládají spíše degradační reakce, proto je nutné do struktury polymerní matrice přimíchávat polyfunkční monomery (síťovací činidlo).



Obr. 5. Radiálně síťovatelné polymery [19]

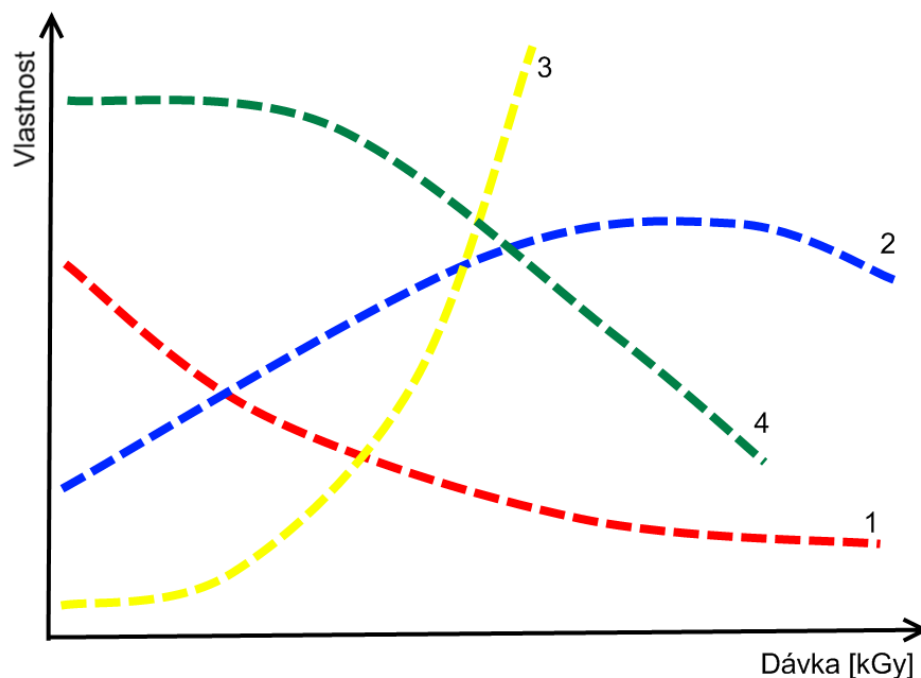
## 4.3 Vliv radiálního síťování na vlastnosti polymerů

Vlivem ozařování dochází v polymerním materiálu nejčastěji ke změně mechanických, teplotních a chemických vlastností. Velikost změny je dána chemickým složením ozařovaného materiálu a dávkou záření. Díky radiálnímu síťování získávají také některé termoplasty v poměrně širokých teplotních



oblastech vlastnosti elastomerů. Ty se projevují především nad teplotou tání krystalů, resp. teplotou skelného přechodu neupraveného polymeru.

Pomocí záření beta nebo gama se mimo jiné dosahuje pro různé materiály tzv. navázání struktury matrice k výztuži, což vede ke zvýšení pevnosti. Výsledné vlastnosti kompozitu plněného částicovým plnivem závisí na fyzikálních vlastnostech složek (matrice, plnivo). Soudržnost matrice s plnivem má velký vliv pro výsledný přenos napětí na výztuž, a tedy výsledné mechanické vlastnosti. [19]



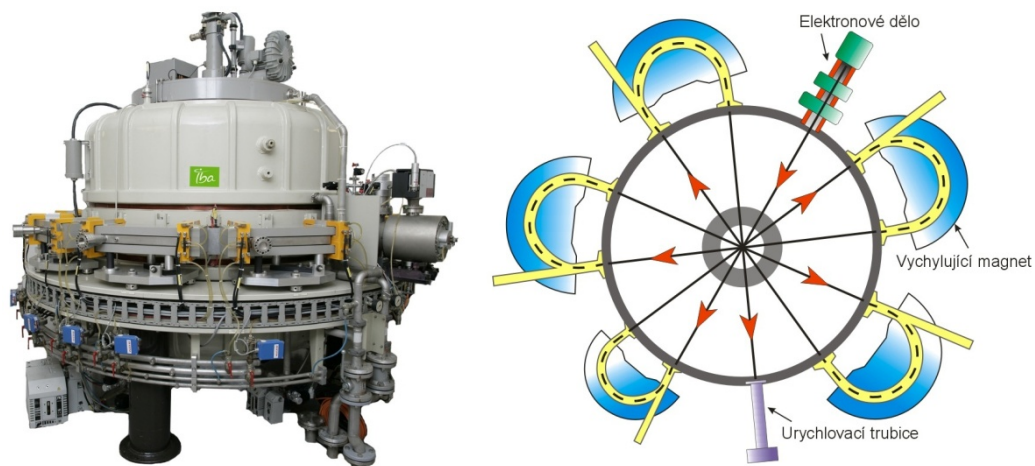
Obr. 6. Obecný graf změn některých vlastností plastů v závislosti na dávce ozáření

1 – tažnost, 2 – pevnost v tahu, 3 – tvarová stálost za tepla, 4 – botnání [19]

#### 4.4 Technologie beta záření

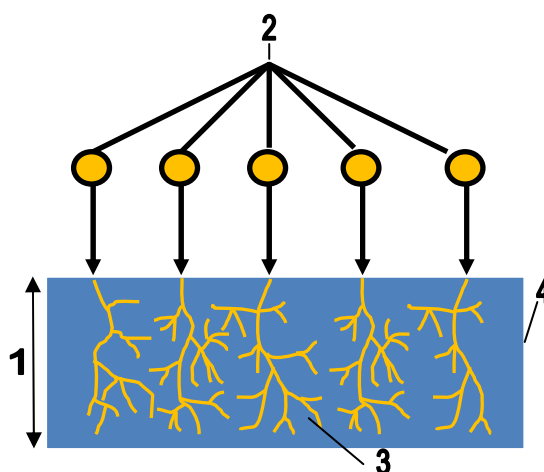
Síťování polymerních materiálů pomocí beta záření se provádí za pomoci urychlovače elektronů. Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s Braunovou elektronkou nebo rentgenkou. Žhavicí katoda (zdroj vysokého napětí) emituje elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost, resp. energie elektronů, je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou (potencionální spád). Žhavicí katoda je napojena na svislou urychlovací trubici, jejíž prostor je evakuován. Z katody vystupující elektrony jsou usměřovány elektromagnetickým polem do svazků a urychlo-

vány. Části urychlovače elektronů jsou za účelem zabránění elektrickému výboji uloženy v tlakové nádobě, která je naplněna izolujícím plynem. [19]



Obr. 7. Elektronový urychlovač typu Rhodotron [16]

V zařízeních s urychlovači elektronů se pracuje s vysokými dávkami záření, ale s omezenou hloubkou vniknutí závislou na energii. Jelikož jsou pro síťování polymerních materiálů potřebné relativně vysoké dávky záření, používá se pro většinu plastových dílů elektronové beta záření. Na základě vysokého výkonu používaných elektronových urychlovačů se dosahuje vysokých výrobních rychlostí produkce ozařování a ozářením ze dvou stran se zlepšuje hospodárnost procesu. [19]



Obr. 8. Síťování pomocí záření beta [16]  
 1 – hloubka vniknutí, 2 – primární elektrony,  
 3 – sekundární elektrony, 4 – ozářený materiál

#### 4.5 Princip metody – síťování polyetylénu

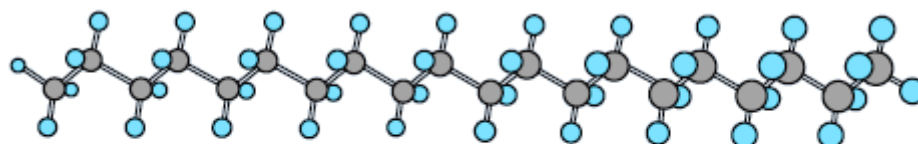
Síťování polymerních materiálů bylo poprvé detailně studováno v případě polyetylénu, který vykazuje při vystavení ionizačnímu záření primárně síťovací reakci. Je to dáno tím, že polyetylén má relativně volný hlavní řetězec. [6]

První popisy chemických změn u polyetylénu, produkovaných zářením, byly reportovány Dolem (30). Práce popisovala změnu hmotnosti u polyetylenových folií ozařovaných ve vakuu, vzhledem k uvolňování vodíku a nízkomolekulárních uhlovodíků. Detailní studii vlivu záření na polyetylén provedl pak Charlesby v roce 1952. Autor přesvědčivě prokázal, že polyetylén po vystavení ionizujícímu záření síťuje. [27]

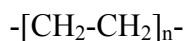
Formování příčných vazeb probíhá zejména v amorfních oblastech polyetylénu, poměr mezi síťováním v amorfních oblastech a v krystalických oblastech dosahuje hodnoty 3.6 [6]. Makromolekuly v amorfních oblastech polymeru jsou propletené, což je předurčuje pro síťování. V krystalických oblastech polymeru se vzniklé volné radikály lokalizují v blízkosti povrchu krystalitů a tak se vzniklé příčné vazby formují na jejich okrajích. V případě polyetylénu se tedy výsledné příčné vazby formují převážně v amorfní oblasti, ale s lokalizací k povrchu krystalitů viz. obr. 12. [6]

##### 4.5.1 Princip metody síťování polyetylénu zahrnuje následující fáze:

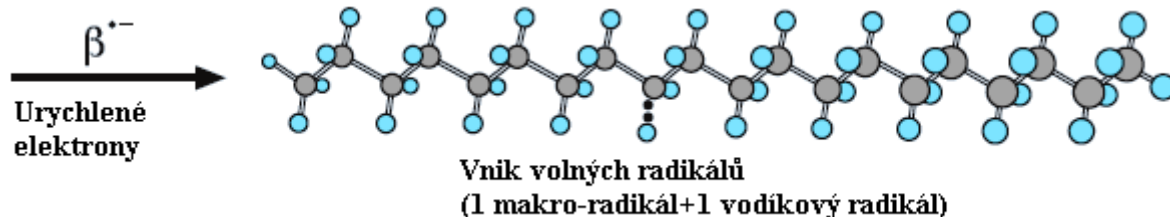
1. Při vystavení polyetylénu ionizačnímu záření dochází k uvolnění vodíkového atomu - tedy rozpad vazby C-H za současného vzniku volných radikálů – viz. obr. 10.



● Atom vodíku  
● Atom uhlíku

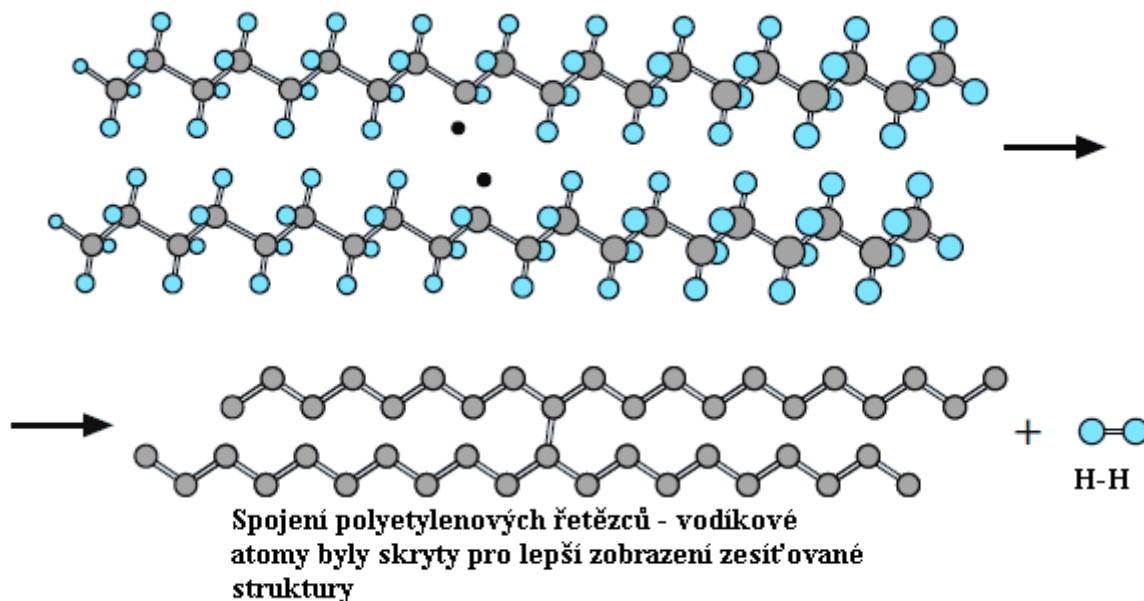


Obr. 9. Strukturální vzorec polyetylénu [26]



Obr. 10. Vznik volných radikálů [26]

2. Po následné rekombinaci volných radikálu dochází k vytvoření chemické vazby mezi dvěma uhlíkovými atomy sousedních řetězců viz. obr. 11.



Obr. 11. Struktura radiačně zesíťovaného polyetylenu – vytvoření kovalentní vazby C-C [26]

Reakce volných radikálů by se tedy zapsala dle následujícího vztahu:



#### 4.5.2 Další reakce v ozářeném polyetylenu

Při vystavení polyetylenu ionizujícímu záření probíhají v materiálu kromě rekombinace volných radikálů i další reakce.

1. *Vznik peroxidového radikálu.* Při ozařování polyetylenu nízkými dávkami ionizačního záření za přítomnosti vzduchu převažuje formování peroxidových radikálů nad rekombinační reakcí dle následujícího vztahu:

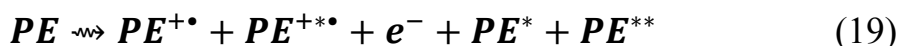


Nicméně při zvyšující se dávce záření bude vrůstat „soupeření“ mezi těmito dvěma reakcemi a reakce  $PE^{\bullet}$  s peroxidovým radikálem bude dle vztahu 18:

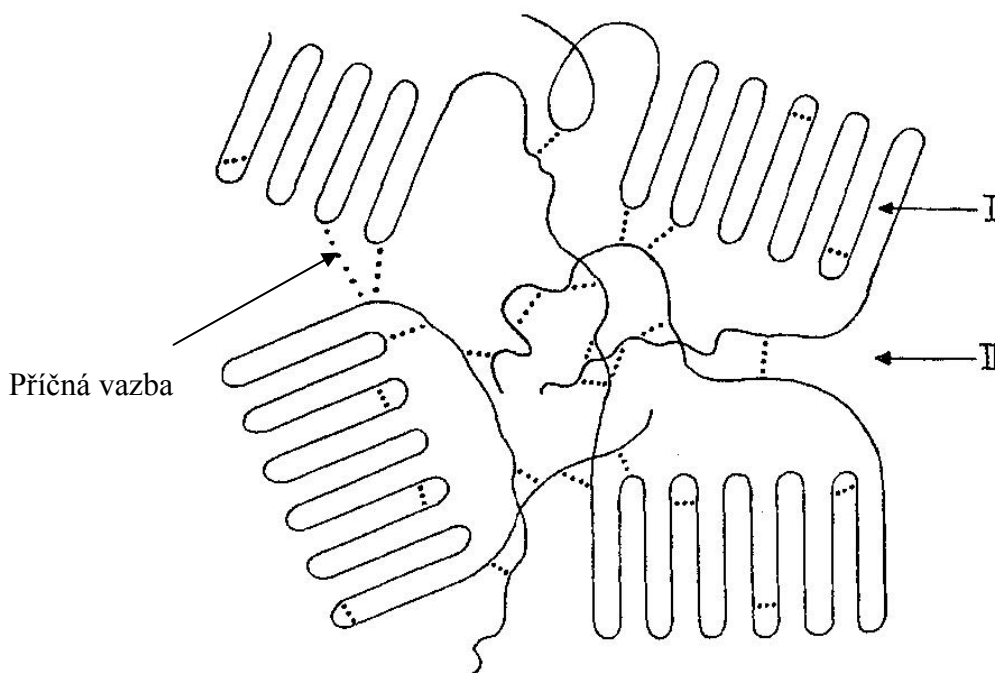


Při vysokých dávkách záření bude rekombinační reakce (reakce (16)) dominovat v soutěži mezi těmito reakcemi, a to především proto, že se kyslík dostatečně rychle spotřebovává a formování peroxidových radikálů tak závisí na rychlosti difuze kyslíku do vzorků PE (Dole, 1972, 1973; Seguchi a Yamamoto, 1986). [36]

2. *Vznik iontů a excitovaného stavu.* Při ozařování polyetylénu se mohou také formovat ionty dle následujícího vztahu:



kde  $PE^{+\bullet}$  reprezentuje polyetylenový kation,  $PE^{+*}$  je excitovaný kation,  $PE^{*}$  reprezentuje elektricky excitovaný polyetylén,  $PE^{**}$  je super-excitovaný polyetylén. [36]



Obr. 12. Formování příčných vazeb v polyetylénu ozářeného beta zářením  
I. krystalické regiony, II. amorfni regiony[6]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Ionizující záření nachází uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti. Mimo průmyslových aplikací se jedná zejména o aplikace v lékařství (jak v diagnostických metodách, tak při terapii). Radionuklidy se používají v podobě uzavřených nebo otevřených zářičů. Uzavřené zářiče slouží jako zdroje záření (alfa, beta, gama, RTG, neutrony), kde je využito jevů vyvolaných při průchodu záření látkou, neboť absorpce a rozptyl záření závisí vedle energie záření na vzdálenosti zdroje a detektoru, hustotě a středním atomovém čísle prostředí. Z výsledků uvedených dějů (tj. z rozdílů vlastností záření dopadajícího a prošlého) lze pak stanovit některé parametry nebo chemické a fyzikální veličiny, které tuto látku charakterizují.

Pojmem radiační technologie jsou označovány procesy výroby materiálů nebo jejich modifikace, založené na fyzikálních, chemických či biologických změnách vlastností látek nebo objektů v důsledku ozáření ionizujícím zářením. Jako příklad lze uvést radiační syntézu látek, radiační terapii v medicíně, radiační ošetřování potravin, sterilizaci farmaceutických přípravků a medicínského nářadí, iontovou implantaci, elektronovou a iontovou litografii, radioaktivní zdroje světla a elektřiny a v neposlední řadě radiační síťování polymerních materiálů.

Na poli radiačního síťování polyetylenů byla zpracována celá řada studií zejména zahraničních autorů [e.g. 28, 30, 36, 38, 41, 42, 43]. Uvedené studie se zabývají zkoumáním vlivu ionizačního záření na vlastnosti polyolefinů, ozařovaných zejména v laboratorních podmínkách za použití specifických zařízení. Často se jedná polyetylény s nejrůznějšími modifikacemi ozařovanými dávkami s velkým rozptylem. Práce tak mnohdy postrádají ucelený pohled na vliv širokého spektra dávek záření na změnu zkoumané vlastnosti a stanovení doporučené dávky záření s ohledem na ekonomiku procesu ozařování a přímou využitelnost v průmyslové praxi.

## 6 CÍL PRÁCE

Tato práce si bere za cíl popsat vliv širokého spektra dávek ionizujícího beta záření na změny mechanických vlastností zkoumaných komerčně dostupných polyetylenů. Zvolené materiály jsou ozářeny pomocí zařízení, které se v praxi přímo využívá. Výsledky práce tak mohou mít přímou využitelnost pro výrobce a zpracovatele polymerních materiálů, při rozhodování nad volbou dávky záření, aby výsledná přidaná hodnota modifikace konečného produktu byla co nejlepší.

### 6.1 Postup při řešení disertační práce

- Volba vhodných typů polymerních materiálů  
Polymerní materiály zvolit na základě vhodnosti pro radiační síťování po konzultacích s výrobcem radiačně síťovatelných materiálů
- Příprava zkušebních těles  
Vyrobit zkušební tělesa vstřikováním za dodržení procesních podmínek předepsaných výrobcem.
- Ozařování zkušebních těles  
Zhotovená zkušební tělesa ozářit pomocí ionizačním beta zářením (urychlenými elektrony) při širokém rozsahu dávek záření.
- Provedení mechanických zkoušek a zkoušek tepelných vlastností  
Na zkušebních tělískách provést mechanické zkoušky v tahu a rázové houževnatosti při různých zkušebních teplotách. Dále pak zkoušku tvrdosti a zkoušky tepelných vlastností DSC a TMA.
- Provedení strukturálních zkoušek  
Na zkušebních tělískách provést RTG difrakci za účelem popsání změn ve struktuře materiálu vlivem ozáření.
- Vyhodnocení výsledků z experimentů  
Všechny výsledky měření testovat na vychýlené hodnoty, testem normality a teorií hypotéz pro stanovení statistické významnosti naměřených dat



## 7 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Oblast modifikace polymerů ionizačním zářením je velmi široká a vlastnosti, které se dají touto metodou optimalizovat je celá řada. Disertační práce se proto zaměřuje na vlastnosti nejzákladnější, a to jsou vlastnosti mechanické.

Pro experiment bylo nejprve nutné vybrat vhodný typ polymerního materiálu a optimalizovat velikost dávky záření.

### 7.1 Výběr polymerního materiálu

Pro účely měření změny vlastností po radiačním síťování byl vybrán jako materiál polyetylén. Polyetylén byl vybrán z důvodů, že pro radiační síťování není potřeba přidávat do struktury (polymerní matrice) polyfunkčních monomerů (síťovacích činidel), které se do polymerních materiálů přidávají zejména za účelem zlepšení efektivity procesu síťování. Pro naše účely byly vybrány tyto materiály:

- LDPE (DOW LDPE 780 E)
- HDPE (DOW HDPE 25055 E)

Tab. 3. Vybrané vlastnosti LDPE

Vlastnosti	LDPE
Hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,923
<b>Mechanické vlastnosti</b>	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	9
Tažnost [%]	700
E-modul pružnosti v tahu [MPa]	164
Tvrдость podle ShoreD [-]	49
<b>Teplotní vlastnosti</b>	
Tepelná vodivost [ $\text{W}/\text{K m}$ ]	0,3
Teplota měknutí dle Vicata [ $^{\circ}\text{C}$ ]	93

Tab. 4. Vybrané vlastnosti HDPE

Vlastnosti	HDPE
Hustota [ $\text{g/cm}^3$ ]	0,953
Mechanické vlastnosti	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	25
Tažnost [%]	200
Ohybový modul [MPa]	870
Tvrdost podle ShoreD [-]	65
Teplotní vlastnosti	
Teplotná vodivost [ $\text{W/K m}$ ]	0,42
Teplota měknutí dle Vicata [ $^{\circ}\text{C}$ ]	124

## 7.2 Příprava zkušebních těles

Příprava zkušebních těles probíhala pomocí vstřikování na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 420 C 1000-350. Tvar zkušebních těles byl dle normy ČSN EN ISO 527-1 (lopatky) a dle normy ČSN EN ISO 179-2 (tyčinky). Vstřikovací parametry byly nastaveny dle doporučení výrobce materiálu.

Tab. 5. Vstřikovací parametry LDPE a HDPE

Parametry	LDPE	HDPE
Vstřikovací tlak [MPa]	60	60
Dráha dávkování [mm]	37,5	38
Doba chlazení [s]	35	35
Teplota formy [ $^{\circ}\text{C}$ ]	40	40
Teploty pásem plastikační jednotky		
T. pod násypkou [ $^{\circ}\text{C}$ ]	40	40
Teplotní pásmo 1 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	140	150
Teplotní pásmo 2 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	150	160
Teplotní pásmo 3 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	160	180
Teplotní pásmo 4 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	180	190
Teplota trysky [ $^{\circ}\text{C}$ ]	190	200

### 7.3 Ozařování zkušebních těles

Ozařování zkušebních tělísek probíhalo v Německu ve spolupráci se společností BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co, KG v závodě v Saalu an der Donau.

Zdrojem elektronového beta záření byl vysokonapěťový urychlovač typu Rhodotron o maximální energii 10 MeV. Dávky záření byly 15, 30, 45, 66, 99, 132, 165, 198 kGy. Na obrázku 13 je zobrazena linka pro ozařování a palety se zkušebními tělesy nachystanými pro ozařování. Jeden průjezd pod skenerem znamenal, že zkušební tělíška byla ozářena dávkou 15 kGy. Ozařování na požadovanou dávku je založeno tedy na postupných průjezdech zkušebních tělísek pod skenerem, a to z důvodu menší tepelné zátěže zkušebních tělísek.



Obr. 13. Linka pro radiační síťování [19]

### 7.4 Provedené zkoušky

Na ozářených zkušebních tělíškách byly provedeny následující zkoušky:

- **Tahová zkouška**
- **Vrubová houževnatost**
- **Tvrдость ShoreD**
- **Termomechanická analýza**
- **Gelová zkouška**
- **Diferenční skenovací kalorimetrie (DCS)**
- **RTG difrakce**

## 7.5 Zpracování a vyhodnocení naměřených dat

Pro zpracování a vyhodnocení naměřených dat byly použity softwary MS Excel 2007 a Minitab 16. Cílem vyhodnocení naměřených výsledků je stanovit vliv dávek záření na měřené veličiny.

### 7.5.1 Vyhodnocované veličiny a interpretace

Níže uvedené veličiny byly použity pro vyhodnocení naměřených výsledků. Pro grafickou prezentaci výsledků byly použity sloupcové grafy aritmetického průměru s vyznačenou příslušnou chybou měření prezentovanou nejistotou měření typu A.

Všechny výsledky měření byly testovány na vychýlené hodnoty, dále Anderson – Lingovým testem normality a teorii hypotéz pro stanovení statistické významnosti naměřených dat ANOVA, popřípadě neparametrickou metodou Kruskal-Wallis.

#### **m – odhad mediánu**

(udává 50% kvantil výběrového statistického souboru dat)

#### **$\bar{X}$ – odhad aritmetického průměru**

(udává odhad střední hodnoty výběrového statistického souboru dat)

#### **$\mu$ – aritmetický průměr základního souboru**

#### **s – odhad směrodatné odchylky**

(udává o kolik se naměřené hodnoty průměrně odchyľují od aritmetického průměru)

#### **$\sigma$ – směrodatná odchylka pro základní soubor**

#### **$V_x$ – odhad variačního koeficientu**

(vyjadřuje relativní míru variability výběrového souboru)

#### **$U_a$ – odhad nejistoty měření typu A**

(vyjadřuje interval, ve kterém se nachází skutečná hodnota měřené veličiny s určitou pravděpodobností)

#### **V – variační rozpětí**

(definuje rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou ze statistického souboru dat)

## 7.6 Zkouška tahem

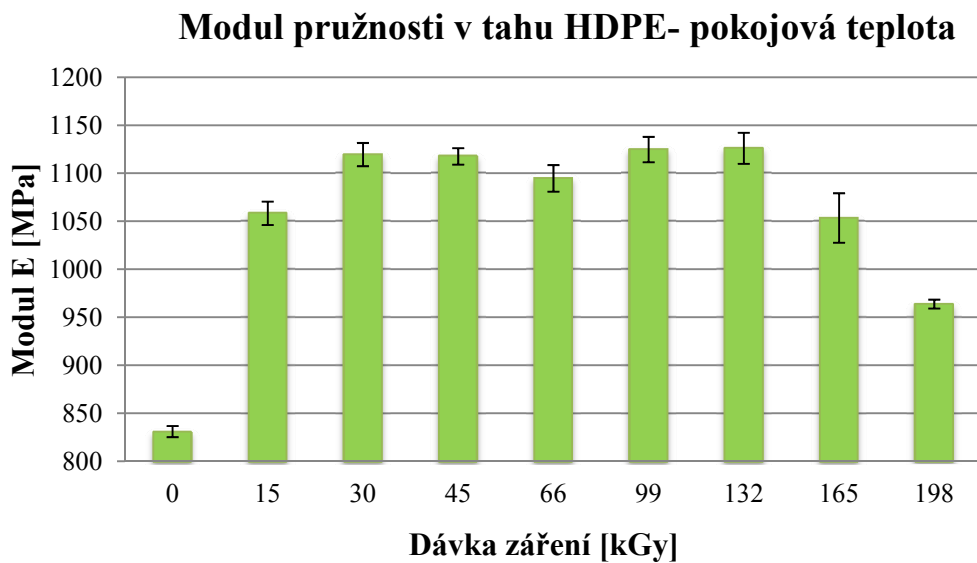
Zkouška byla prováděna dle normy ČSN EN ISO 527-1, 527-2 na zkušebním stroji ZWICK 1456. Použité rychlosti: LDPE – 50mm/min; HDPE – 50mm/min. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Test Xpert a byly zjišťovány hodnoty modulu pružnosti v tahu ( $E$  [MPa]), meze pevnosti v tahu ( $\sigma_M$  [MPa]) a poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu ( $\epsilon_{\sigma M}$  [%]). Pro každý materiál, teplotu a dávku záření bylo provedeno minimálně 10 měření, které byly následně statisticky vyhodnoceny. Měření probíhalo při teplotě 23°C (dále jen pokojová teplota) a zvýšené teplotě 100°C.

### 7.6.1 Modul pružnosti v tahu HDPE – pokojová teplota

Tab. 6. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro HDPE při pokojové teplotě

Materiál	HDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
Dávka záření [kGy]									
$\bar{X}$ [MPa]	830,8	1058,2	1119,4	1117,5	1094,6	1124,6	1125,9	1053,3	963,6
$s$ [MPa]	18,3	38,7	38,1	27,1	43,8	41,7	51,2	81,7	14,6
$m$ [MPa]	836,3	1059,1	1116,3	1116,9	1093,7	1118,5	1124,2	1061,1	960,6
$V_x$ [%]	2,2	3,7	3,4	2,4	4,0	3,7	4,6	7,8	1,5
$U_a$ [MPa]	5,8	12,2	12,1	8,6	13,9	13,2	16,2	25,8	4,61
$V$ [MPa]	54,1	391,8	124,7	88,7	160,5	218	173,2	248,9	50,2

Jak je patrné z obrázku 14, dochází u materiálu HDPE po radiačním sítování ke značnému nárůstu modulu pružnosti, a to už při nízkých dávkách záření. Nejvyšší hodnoty je dosaženo při ozáření materiálu dávkou 132 kGy, kde je nárůst modulu pružnosti vůči neozářeným zkušebním tělesům až 34 %. Nutno podotknout, že už při relativně nízké dávce záření (30 kGy) dochází k nárůstu modulu pružnosti o 33 %. Při dalším zvyšování dávky záření dochází jen k nepatrným změnám a od dávky záření 165 kGy mají hodnoty modulu pružnosti klesající trend. S ohledem na náklady spojené s radiačním sítováním, nemá při posuzování změn modulu pružnosti ozařování dávkami vyššími než 30 kGy praktický význam.



Obr. 14. Srovnání modulů pružnosti HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

### 7.6.2 Stanovení statistické významnosti naměřených dat HDPE

#### Stanovení nulové a alternativní hypotézy

1. počet vzorků výběrového souboru  $n=10$ .
2. Modul pružnosti v tahu HDPE při pokojové teplotě =  $E_0$  - pro dávku záření 0 kGy,  $E_{15}$  - pro dávku záření 15 kGy,  $E_{30}$  - pro dávku záření 30 kGy →  $E_{198}$  - pro dávku záření 198 kGy.
3. **Nulová hypotéza** – moduly pružnosti v tahu při různých dávkách záření se rovnají:

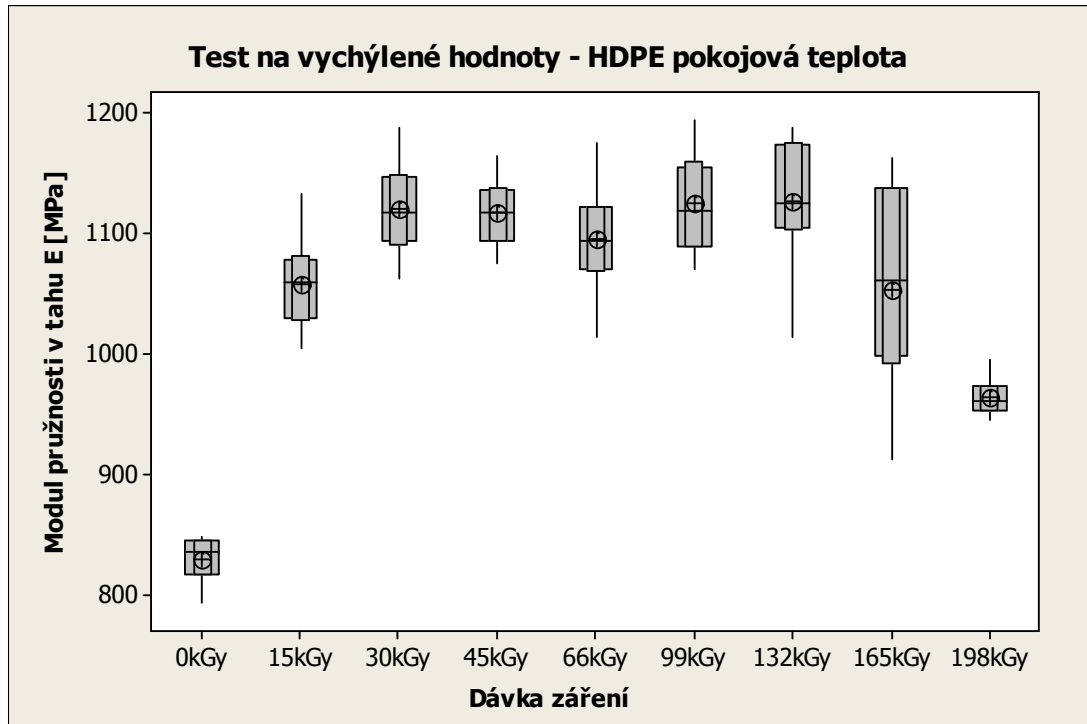
$$H_0: \mu_{E0} = \mu_{E15} = \mu_{E30} = \mu_{E45} = \mu_{E66} = \mu_{E99} = \mu_{E132} = \mu_{E165} = \mu_{E198}$$

#### 4. Alternativní hypotéza:

$$H_A: \text{non}$$

### Test na vychýlené hodnoty

Test na vychýlené hodnoty interpretovaný box-plotovým diagramem se 1,5 násobkem interkvartilového rozptylu. Jak je patrné z Obr.15, měření neobsahuje vychýlené hodnoty.



Obr. 15. Test na vychýlené hodnoty HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě

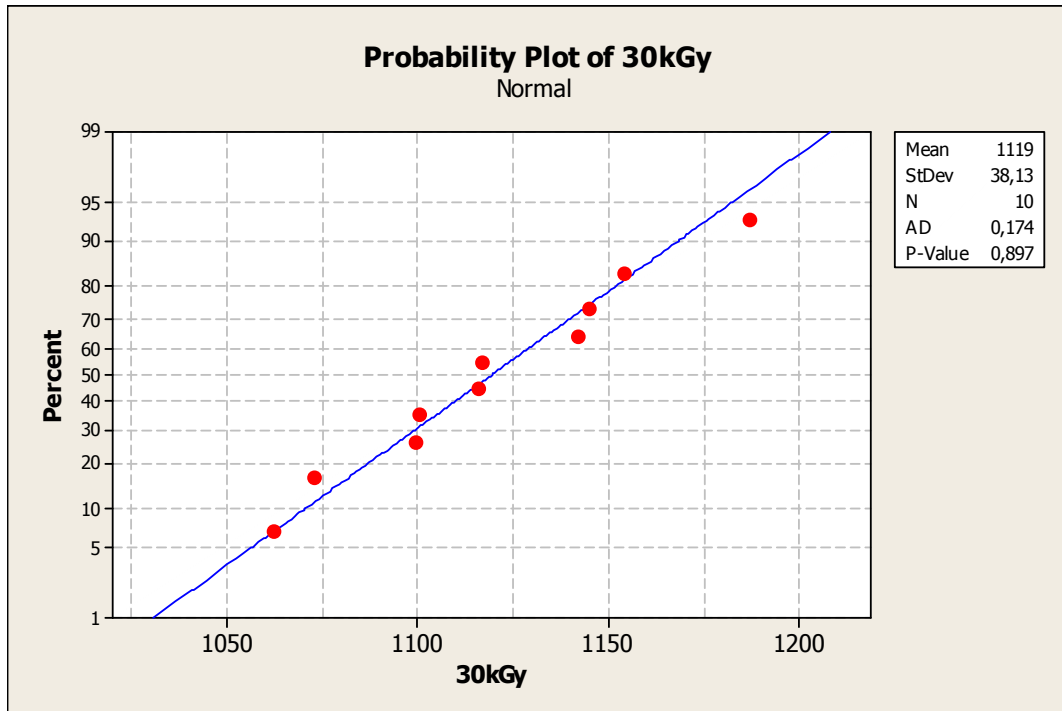
### Test normality

Použitá metoda **Anderson-Darling**:

$H_0$ : Data pochází ze základního souboru s normálním rozdělením

$H_A$ : Výběrová data pochází z jiného souboru s jiným rozdělením s možností omylu  $1-\alpha=0,05$

Na základě testování 10 hodnot modulu pružnosti v tahu při nulové dávce záření Anderson-Darlingovým testem s výsledkem pravděpodobnosti  $P=0,104$ , nezamítám, že soubor nemá normální rozdělení s možností omylu  $\alpha=0,05$  (5 %).



Obr. 16. Test normality Anderson-Darlingovou metodou pro HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě a dávce 30 kGy

Pravděpodobností p pro ostatní dávky znázorňuje tabulka 7.

Tab. 7. Tabulka pravděpodobností p pro HDPE- E-modul pokojová teplota

Dávka záření [kGy]	Hodnota pravděpodobnosti p	Stanovisko k $H_0$
0	0,104	Nezamítám
15	0,591	Nezamítám
30	0,897	Nezamítám
45	0,697	Nezamítám
66	0,882	Nezamítám
99	0,523	Nezamítám
132	0,368	Nezamítám
165	0,791	Nezamítám
198	0,317	Nezamítám



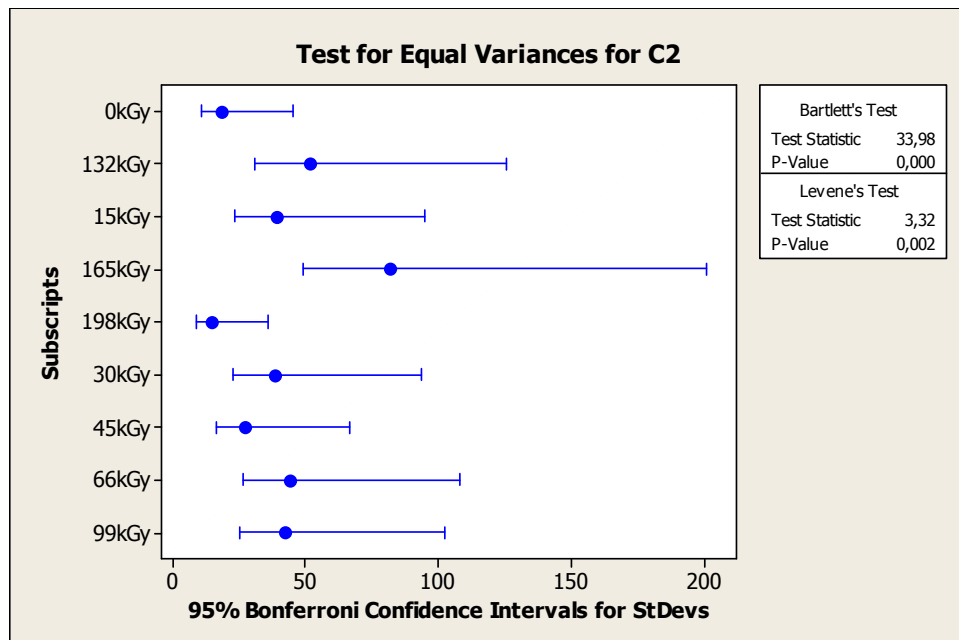
## Testování hypotéz – jednocestná ANOVA

Podmínky hypotézy:

1. Výběrová data musí pocházet z normálního rozdělení
2. Hypotéza o rovnosti rozptylů:

$$H_0: \sigma^2_{0\text{kGy}} = \sigma^2_{15\text{kGy}} = \sigma^2_{30\text{kGy}} = \sigma^2_{45\text{kGy}} = \sigma^2_{66\text{kGy}} = \sigma^2_{99\text{kGy}} = \sigma^2_{132\text{kGy}} = \sigma^2_{165\text{kGy}} = \sigma^2_{198\text{kGy}}$$

$H_A$ : non



Obr. 17. Test pro rovnost rozptylů pro HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě

Jelikož p-hodnota je nižší než 0,05 → zamítám rovnost rozptylů hypotézu  $H_0$  ve prospěch alternativní hypotézy  $H_A$  s možností omylu  $\alpha=5\%$ . Nelze tedy postupovat metodami parametrickými.

Na základě zjištění byl další postup zvolen metodou neparametrickou → Kruskal-Wallis.

## Testování hypotéz – neparametrická metoda Kruskal-Wallis

Podmínky hypotézy:

1. Data pocházejí ze spojitého rozdělení
2. Hypotéza o rovnosti mediánů:

$$H_0: \hat{\mu}_{0\text{kGy}} = \hat{\mu}_{15\text{kGy}} = \hat{\mu}_{30\text{kGy}} = \hat{\mu}_{45\text{kGy}} = \hat{\mu}_{66\text{kGy}} = \hat{\mu}_{99\text{kGy}} = \hat{\mu}_{132\text{kGy}} = \hat{\mu}_{165\text{kGy}} = \hat{\mu}_{198\text{kGy}}$$

$H_A$ : non

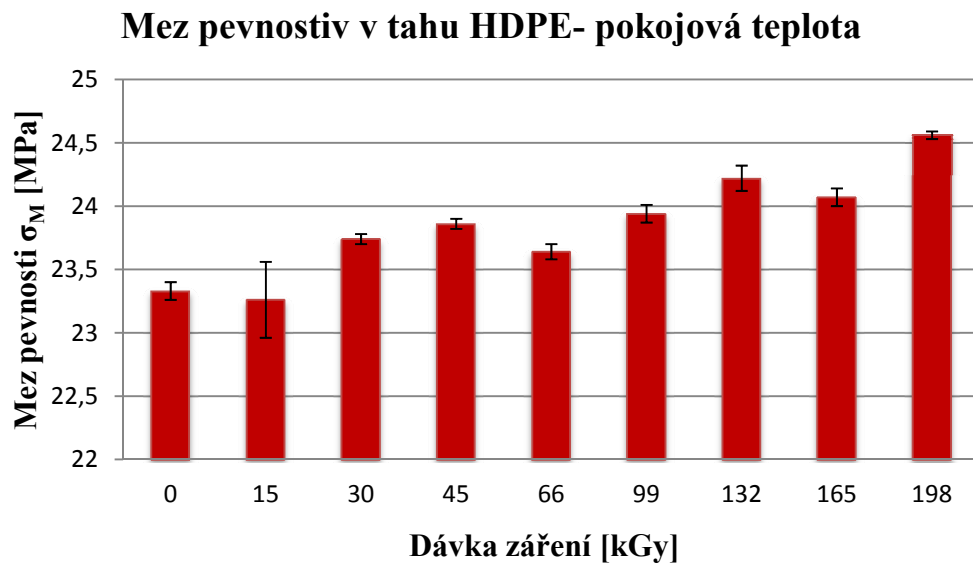
Na základě zjištění metodou Kruskal-Wallis, že  $P = 0,000 \rightarrow$  s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %).

S pravděpodobností 95% tedy konstatujeme, že vliv dávek záření na odhad mediánů modulů pružností je ze statistického hlediska **významný** (mediány se neliší pouze dílem náhody).

### 7.6.3 Mez pevnosti v tahu HDPE – pokojová teplota

Tab. 8. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro HDPE při pokojové teplotě

Materiál	HDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [MPa]	23,33	23,26	23,74	23,86	23,64	23,94	24,22	24,07	24,56
s [MPa]	0,23	0,94	0,11	0,12	0,20	0,23	0,33	0,22	0,10
m [MPa]	23,36	23,13	23,70	23,87	23,67	23,99	24,16	24,04	24,53
$V_x$ [%]	1,00	4,04	0,48	0,49	0,85	0,98	1,35	0,90	0,41
$U_a$ [MPa]	0,07	0,30	0,04	0,04	0,06	0,07	0,10	0,07	0,03
V [MPa]	0,76	3,12	0,31	0,41	0,55	0,76	1,03	0,72	0,29



Obr. 18. Srovnání meze pevnosti HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

Rovněž statistická významnost dat mezi pevností pro HDPE za pokojové teploty byla porovnávána stejnými metodami jako v případě modulu pružnosti. Data neprošla hypotézou o rovnosti rozptylů s možností omylu 5 %, tudíž pro porovnání byla zvolena metoda neparametrická - Kruskal-Wallis, kde vyšlo  $P = 0,000 \rightarrow$  s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  tedy zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %). Vliv dávek záření na odhad mediánů mezí pevností je ze statistického hlediska významný.

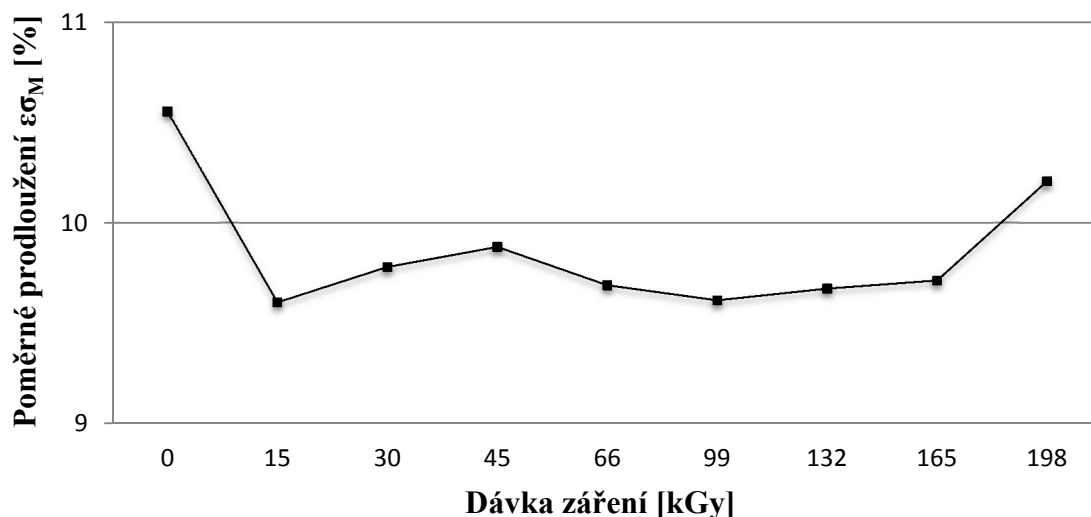
Jak je patrné z obrázku 18, nedochází u materiálu HDPE po radiačním sítování k výraznému nárůstu meze pevnosti při zvyšující se dávce záření. Nejvýraznějšího nárůstu meze pevnosti je dosaženo až po ozáření dávkou 198 kGy, zjištěné hodnoty představují navýšení meze pevnosti o pouhých 5 %.

#### 7.6.4 Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE – pokojová teplota

Trendová křivka na obrázku 19 ukazuje srovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE při pokojové teplotě v závislosti na dávce záření. Jak je z grafu patrné, HDPE vykazuje po ozáření snížení poměrného prodloužení. Ovšem hodnota snížení je nepatrná a se zvyšující se dávkou záření se významně nemění. Rovněž u hodnot poměrných prodloužení byly testovány hypotézy na stanovení statistické významnosti naměřených dat, které ukázaly, že data jsou statisticky významná a jejich hodnoty nejsou pouze dílem náhody. Hypotézy byly testovány v případě poměrného prodloužení jak

při pokojové teplotě, tak při teplotě 100°C, a to v případě HDPE i LDPE. Ve všech případech vyšlo, že data jsou statisticky významná.

### Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE - pokojová teplota

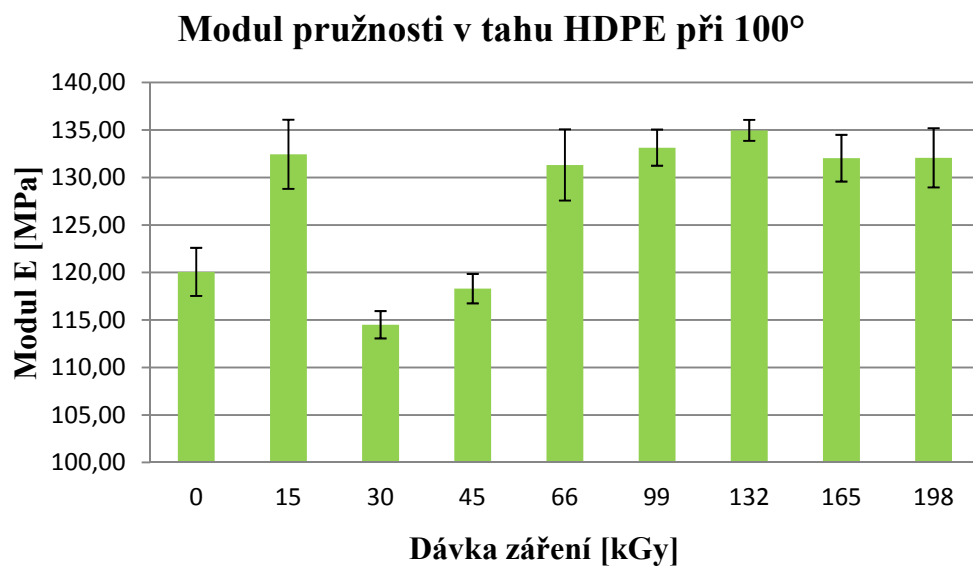


Obr. 19. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

#### 7.6.5 Modul pružnosti v tahu HDPE při 100°C

Tab. 9. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro HDPE při 100°C

Materiál	HDPE								
Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{X}$ [MPa]	120,1	132,4	114,5	118,3	131,3	133,1	134,9	132,0	132,1
$s$ [MPa]	8,00	11,50	4,54	4,90	11,85	6,00	3,47	7,76	9,88
$m$ [MPa]	120,5	132,1	115,3	116,3	128,4	132,9	134,8	131,1	130,8
$V_x$ [%]	6,66	8,69	3,97	4,14	9,02	4,50	2,57	5,88	7,48
$U_a$ [MPa]	2,53	3,64	1,44	1,55	3,75	1,90	1,10	2,46	3,12
$V$ [MPa]	27,04	32,74	14,41	12,45	33,85	17,06	11,21	21,40	29,73



*Obr. 20. Srovnání modulů pružnosti HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C*

Rovněž statistická významnost naměřených dat modulů pružnosti byla podrobená testování hypotéz. Na základě zjištění metodou Kruskal-Wallis s  $P = 0,000 \rightarrow$  s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %)  $\rightarrow$  Vliv dávek záření na odhad mediánů modulů pružností při zvýšené teplotě 100°C je ze statistického hlediska **významný**.

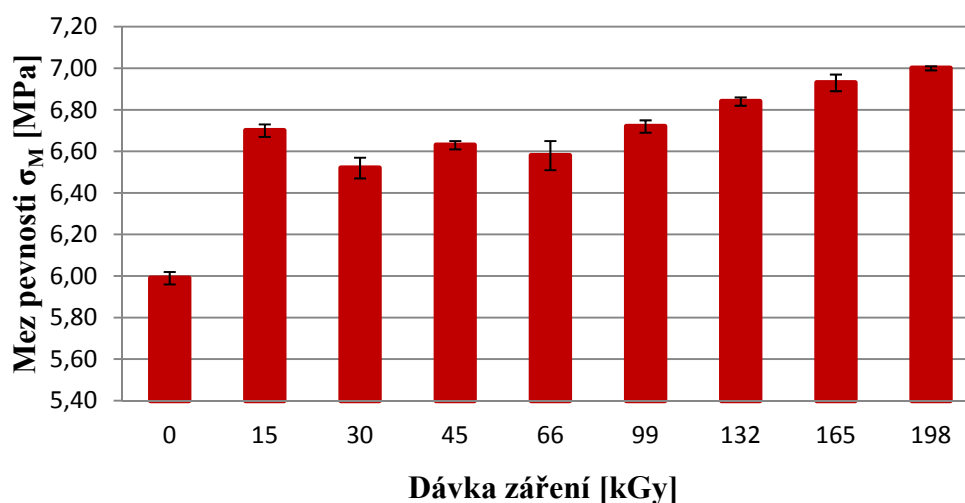
Modul pružnosti v tahu se vlivem záření mění i v případě měření za zvýšené teploty. Jak je patrné z obrázku 20, dochází v některých případech k jeho zvýšení. Nejvyšší dosažené zlepšení modulu pružnosti je 12 % v případě zkušebních tělísek ozářených dávkou 132 kGy. Modul pružnosti naopak mírně poklesl, oproti referenčnímu materiálu, u zkušebních tělísek ozářených 30 kGy a 45 kGy. Tento pokles je ovšem z hlediska nejistoty měření v porovnání s neozářenými tělesy zanedbatelný. Od dávky záření 66 kGy se hodnoty modulu pružnosti se zvyšující se dávkou záření již příliš nemění a navýšení modulu pružnosti oproti neozářeným zkušebním tělesům je zde zhruba o 12 %.

### 7.6.6 Mez pevnosti v tahu HDPE při 100°C

Tab. 10. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro HDPE při 100°C

Materiál	HDPE								
	Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165
$\bar{x}$ [MPa]	5,99	6,70	6,52	6,63	6,58	6,72	6,84	6,93	7,00
s [MPa]	0,10	0,09	0,17	0,05	0,23	0,09	0,08	0,12	0,05
m [MPa]	6,00	6,70	6,57	6,65	6,64	6,69	6,87	6,89	6,99
V <sub>x</sub> [%]	1,75	1,36	2,57	0,79	3,44	1,38	1,10	1,71	0,65
U <sub>a</sub> [MPa]	0,03	0,03	0,05	0,02	0,07	0,03	0,02	0,04	0,01
V [MPa]	0,29	0,30	0,58	0,15	0,72	0,30	0,21	0,36	0,15

Mez pevnosti v tahu HDPE při 100°

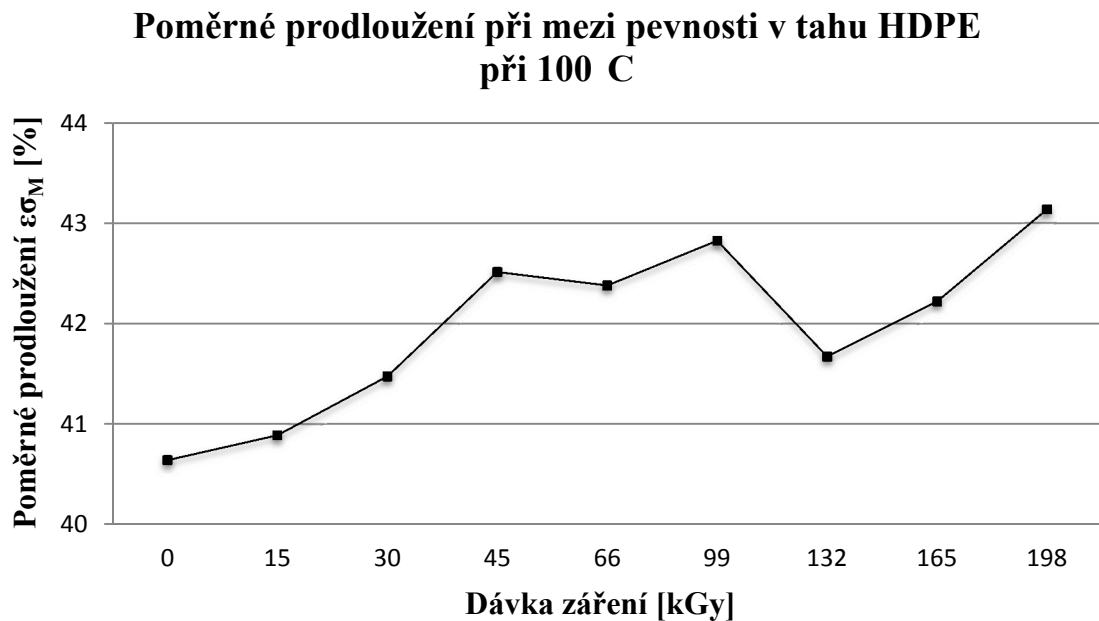


Obr. 21. Srovnání meze pevnosti HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C

Působení ionizační záření má pozitivní vliv na vlastnosti HDPE i při zvýšené teplotě. Jak je patrné z obrázku 21, dochází i zde k nárůstu meze pevnosti, a to při dávce 198 kGy, kde je zlepšení oproti neozářeným zkušebním tělesům až 17 %.

### 7.6.7 Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE při 100°C

Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu u HDPE při zvýšené teplotě je prezentováno na obrázku 22. Jak je patrné z grafu, poměrné prodloužení nejprve vrostlo v řádu několika procent. Poměrné prodloužení pak dále alternovalo kolem hodnoty 42 % respektive 43 % i při zvyšující se dávce záření. Můžeme tedy říci, že se poměrné prodloužení vlivem ozařování a rostoucí dávce záření významně nemění (oproti referenčním tělesům  $\pm 2\%$ ).



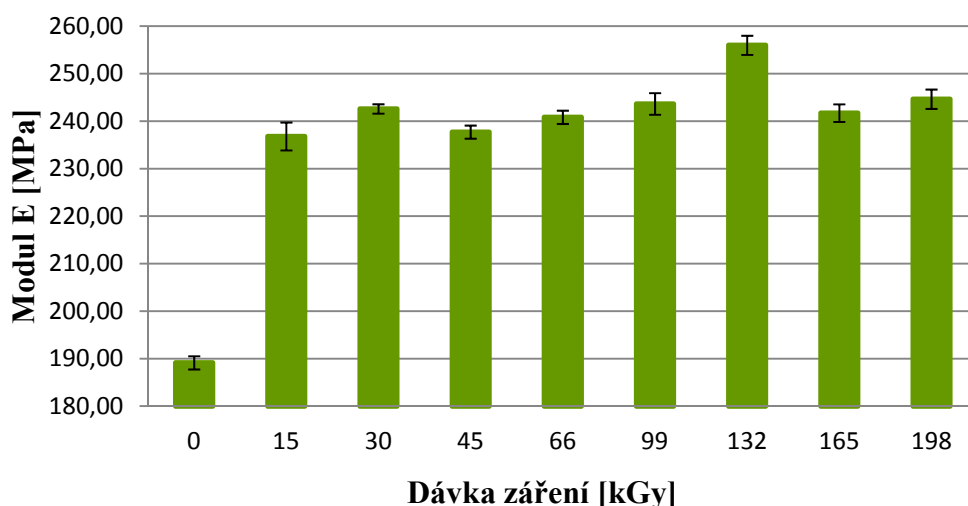
Obr. 22. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C

### 7.6.8 Modul pružnosti v tahu LDPE – pokojová teplota

Tab. 11. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro LDPE při pokojové teplotě

Materiál	HDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{X}$ [MPa]	189,1	236,8	242,6	237,7	240,8	243,6	255,9	241,7	244,6
s [MPa]	4,39	9,30	3,12	4,73	4,42	7,17	6,35	5,86	6,45
m [MPa]	190,2	236,8	241,7	239,1	241,3	245,7	257,4	241,9	246,5
V <sub>x</sub> [%]	2,32	3,93	1,28	1,99	1,84	2,94	2,48	2,42	2,64
U <sub>a</sub> [MPa]	1,39	2,94	0,99	1,49	1,40	2,27	2,01	1,85	2,04
V [MPa]	13,86	27,29	10,65	11,86	13,68	22,71	20,79	19,04	17,74

#### Modul pružnosti v tahu LDPE- pokojová teplota



Obr. 23. Srovnání modulů pružnosti LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

Jak je patrné na obrázku 23 již při nízkých dávkách záření roste modul pružnosti v tahu (po ozáření dávkou 15 kGy pozorujeme navýšení až o 25 % oproti neozářenému). Modul se následně příliš nemění a pohybuje se kolem hodnoty 240 MPa, lze tedy konstatovat, že zvyšující se dávky záření mají na zkoumaný modul pružnosti v tahu pouze nepatrný vliv. Nejvyšší hodnota modulu pružnosti byla zaznamenána při dávce záření 132 kGy, kde došlo ke zvýšení o 35 % v porovnání s neozářeným materiálem. Modul se nad dávkou záření 132 kGy již dále nezvyšoval, naopak mírně poklesl na hodnotu kolem 245 MPa.



### 7.6.9 Stanovení statistické významnosti naměřených dat LDPE

#### Stanovení nulové a alternativní hypotézy

1. počet vzorků výběrového souboru  $n=10$ .
2. Modul pružnosti v tahu LDPE při pokojové teplotě =  $E_0$  - pro dávku záření 0 kGy,  $E_{15}$  - pro dávku záření 15 kGy,  $E_{30}$  - pro dávku záření 30 kGy →  $E_{198}$  - pro dávku záření 198 kGy.

3. Nulová hypotéza – moduly pružnosti v tahu při různých dávkách záření se rovnají:

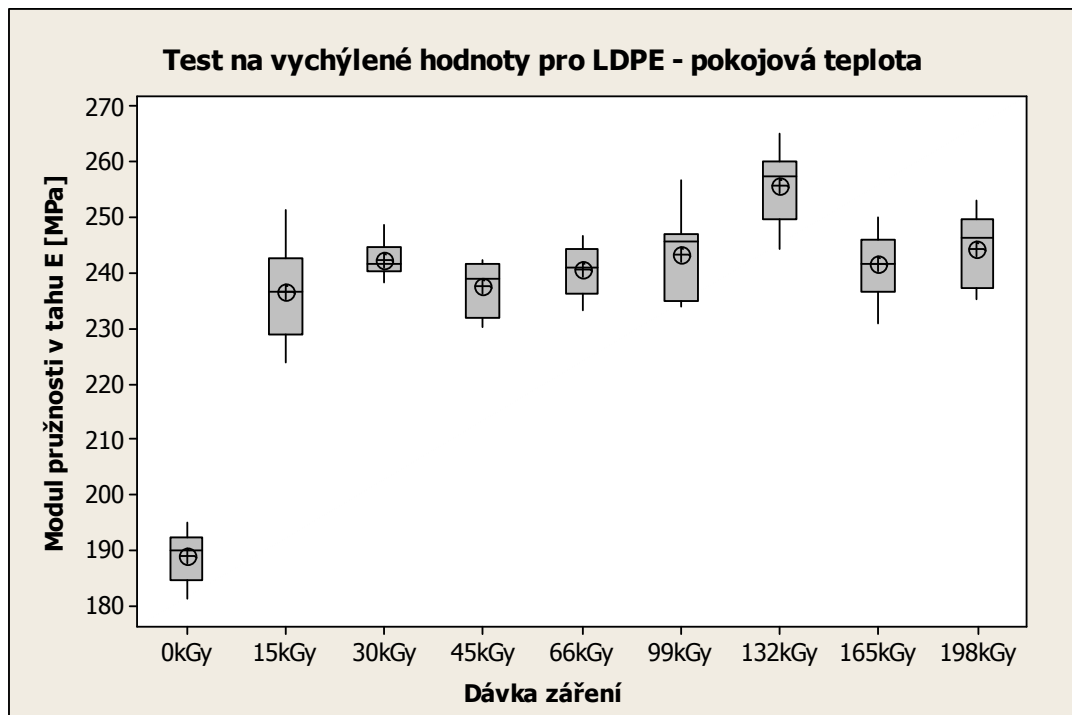
$$H_0: \mu_{E0} = \mu_{E15} = \mu_{E30} = \mu_{E45} = \mu_{E66} = \mu_{E99} = \mu_{E132} = \mu_{E165} = \mu_{E198}$$

4. Alternativní hypotéza:

$$H_A: \text{non}$$

#### Test na vychýlené hodnoty

Test na vychýlené hodnoty interpretovaný box-plotovým diagramem se 1,5 násobkem interkvartilového rozptylu. Jak je patrné z obrázku 24, měření neobsahuje vychýlené hodnoty.



Obr. 24. Test na vychýlené hodnoty LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě

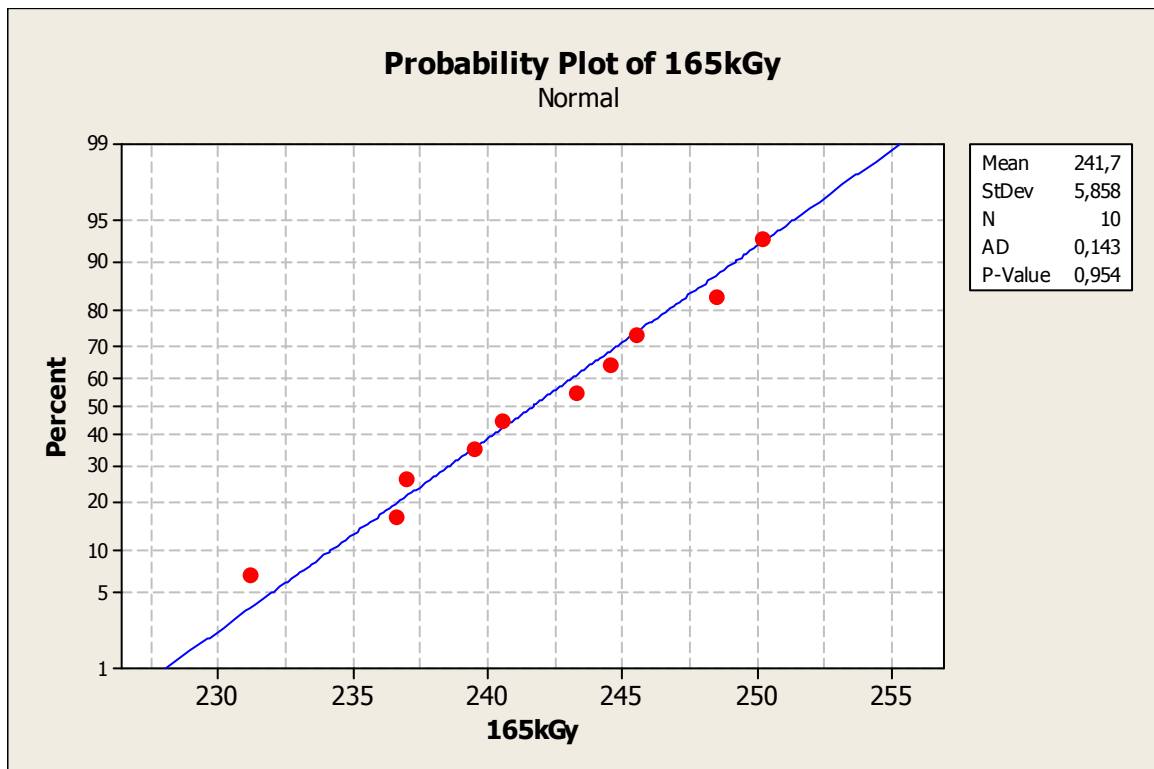
## Test normality

Použitá metoda Anderson-Darling:

$H_0$ : Data pochází ze základního souboru s normálním rozdělením

$H_A$ : Výběrová data pochází z jiného souboru s jiným rozdělením s možností omylu  $1-\alpha=0,05$

Na základě testování 10 hodnot modulu pružnosti v tahu při nulové dávce záření Anderson-Darlingovým testem s výsledkem pravděpodobnosti  $P=0,104$ , nezamítám, že soubor nemá normální rozdělení s možností omylu  $\alpha=0,05$  (5 %).



Obr. 25. Test normality Anderson-Darlingovou metodou pro LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě a dávce 165 kGy

Hodnoty pravděpodobností p pro ostatní dávky záření zobrazuje tabulka 12.

Tab. 12. Tabulka pravděpodobností  $p$  pro LDPE- E-modul pokojová teplota

Dávka záření [kGy]	Hodnota pravděpodobnosti $p$	Stanovisko k $H_0$
0	0,475	Nezamítám
15	0,534	Nezamítám
30	0,417	Nezamítám
45	0,076	Nezamítám
66	0,659	Nezamítám
99	0,140	Nezamítám
132	0,655	Nezamítám
165	0,954	Nezamítám
198	0,384	Nezamítám

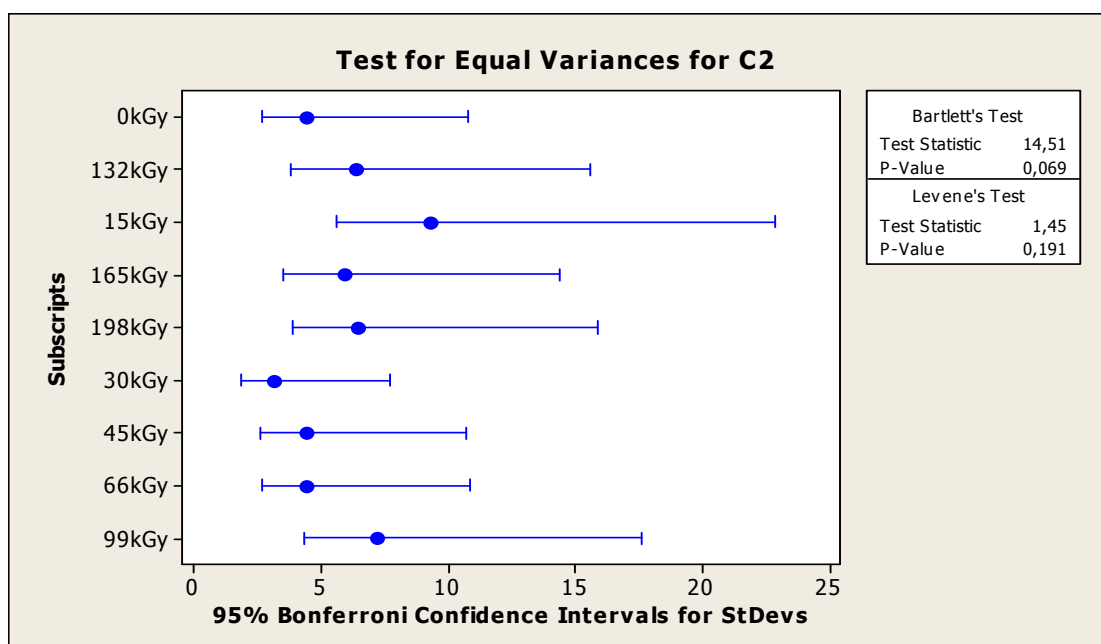
### Testování hypotéz – jednocestná ANOVA

Podmínky hypotézy:

1. Výběrová data musí pocházet z normálního rozdělení
2. Hypotéza o rovnosti rozptylů:

$$H_0: \sigma^2_{0\text{kGy}} = \sigma^2_{15\text{kGy}} = \sigma^2_{30\text{kGy}} = \sigma^2_{45\text{kGy}} = \sigma^2_{66\text{kGy}} = \sigma^2_{99\text{kGy}} = \sigma^2_{132\text{kGy}} = \sigma^2_{165\text{kGy}} = \sigma^2_{198\text{kGy}}$$

$H_A$ : non



Obr. 26. Test pro rovnost rozptylů pro LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě

Jelikož p-hodnota je vyšší než 0,05 → zamítám alternativní hypotézu  $H_A$  ve prospěch hypotézy  $H_0$  o rovnost rozptylů s možností omylu  $\alpha=5\%$ .

Na základě provedené jednocestné hypotézy ANOVA s výsledkem p-hodnoty=0 s pravděpodobností 95 % a s možností omylu 5% zamítáme nulovou hypotézu  $H_0: \mu_{E0}=\mu_{E15}=\mu_{E30}=\mu_{E45}=\mu_{E66}=\mu_{E99}=\mu_{E132}=\mu_{E165}=\mu_{E198}$ , ve prospěch hypotézy alternativní.

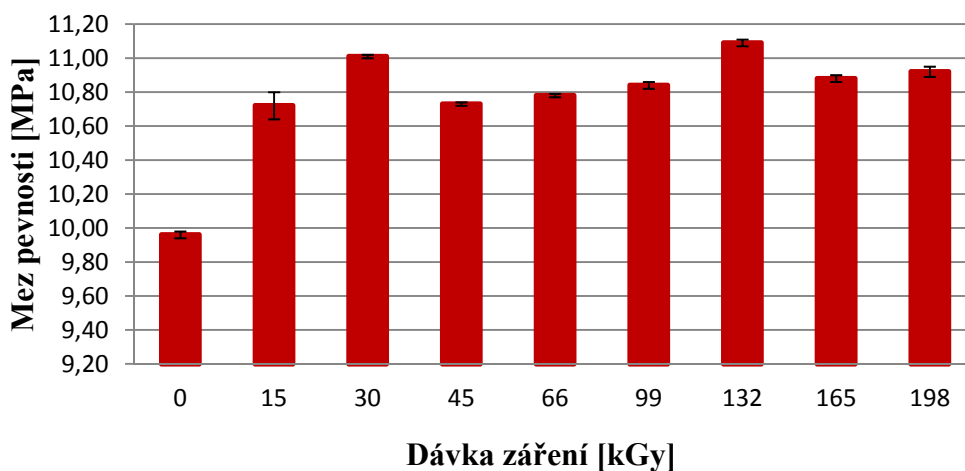
Z hypotézy lze tedy konstatovat, že vliv záření na odhad aritmetických průměrů modulů pružností je ze statistického hlediska významný (průměry se neliší pouze dílem náhody).

### 7.6.10 Mez pevnosti v tahu LDPE – pokojová teplota

Tab. 13. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro LDPE – pokojová teplota

Materiál	LDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [MPa]	9,96	10,72	11,01	10,73	10,78	10,84	11,09	10,88	10,92
s [MPa]	0,08	0,26	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	0,05	0,09
m [MPa]	9,95	10,67	11,01	10,73	10,78	10,83	11,12	10,88	10,90
$V_x$ [%]	0,77	2,39	0,40	0,34	0,32	0,47	0,66	0,45	0,85
$U_a$ [MPa]	0,02	0,08	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
$V$ [MPa]	0,21	0,70	0,15	0,13	0,09	0,14	0,22	0,13	0,25

### Mez pevnosti v tahu LDPE- pokojová teplota



Obr. 27. Srovnání meze pevnosti LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

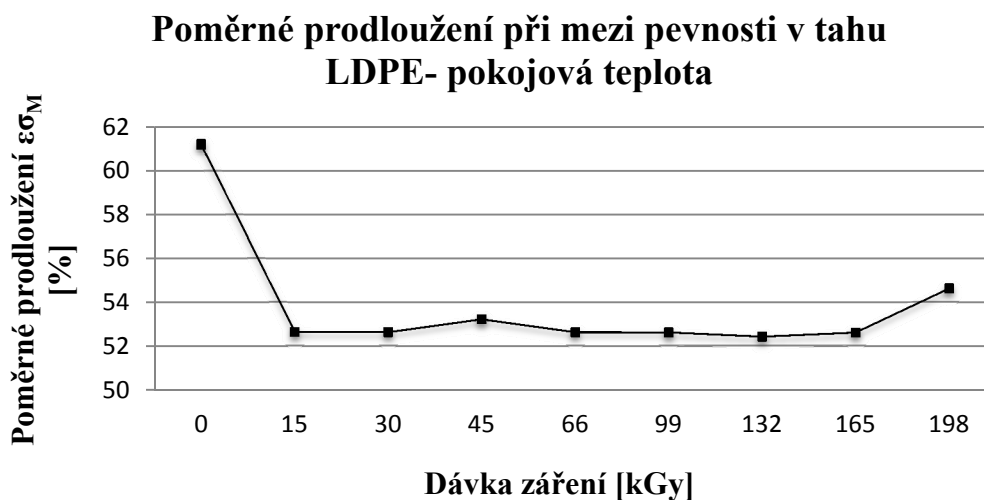
Na rozdíl od HDPE, došlo vlivem záření u LDPE ke zvýšení meze pevnosti. Zlepšení je patrné již od nejnižší dávky záření 15 kGy. Výsledek tak nekorresponduje s naměřenou gelovou křivkou, kde obsah gelu při nejnižší dávce byl 0. Výsledek ale naopak podporuje tvrzení, že i při nejnižší dávce záření v materiálu vznikají „mikro gely“, které se nemusí při gelové zkoušce ukázat, ale na výsledných mechanických vlastnostech se již výrazně projevují. Nejlepší hodnoty meze pevnosti dosahuje LDPE při ozáření dávkou 132 kGy (při této dávce dosáhlo LDPE i nejvyššího zlepšení modulu pružnosti), kdy dojde k nárůstu oproti neozářenému materiálu o 11 %.

Při testování hypotézy ANOVA na rovnost rozptylů vyšla p-hodnota nižší než 0,05 → zamítám rovnost rozptylů hypotézu  $H_0$  ve prospěch alternativní hypotézy  $H_A$  s možností omylu  $\alpha=5\%$ . Nelze tedy postupovat metodami parametrickými.

Na základě zjištění byl další postup zvolen metodou neparametrickou → Kruskal-Wallis. Na základě zjištění metodou Kruskal-Wallis kde hodnota  $P = 0,000$  → s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %). Vliv záření na mez pevnosti při pokojové teplotě je ze statistického hlediska významné.

### 7.6.11 Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE – pokojová teplota

Trendové křivky poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu u LDPE při pokojové teplotě vyjádřené v závislosti na dávce záření vykazují pokles po ozáření. Velikost poklesu je z hodnoty 61% u neozářených zkušebních těles na hodnotu 53% u nejnižší dávky záření, poté je trend poměrného prodloužení v závislosti na dávce záření vyrovnaný a stagnuje kolem hodnoty 53%.



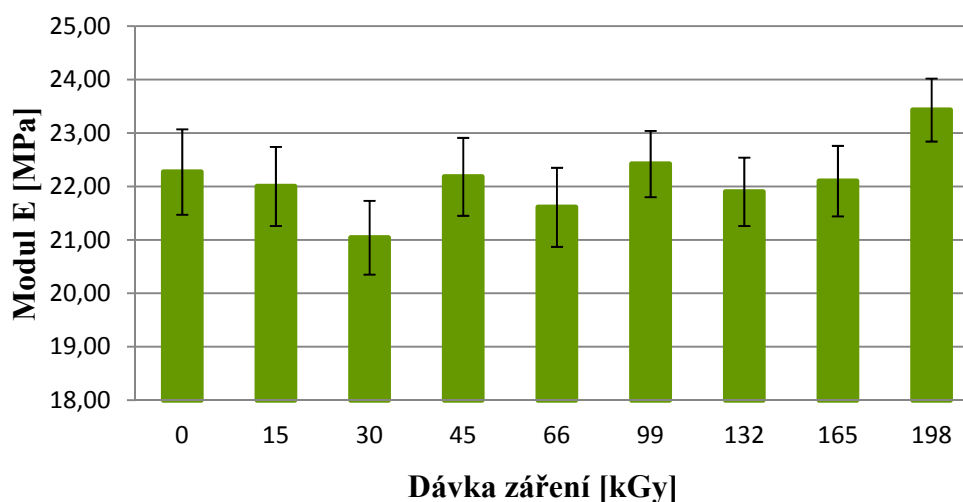
Obr. 28. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě

### 7.6.12 Modul pružnosti v tahu LDPE při 100°C

Tab. 14. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro LDPE při 100°C

Materiál	LDPE								
Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{X}$ [MPa]	22,27	22,00	21,04	22,18	21,61	22,42	21,90	22,10	23,43
s [MPa]	2,54	2,35	2,18	2,30	2,35	1,95	2,02	2,08	1,86
m [MPa]	22,37	21,98	20,88	22,82	21,38	22,51	22,39	21,93	23,79
Vx [%]	11,40	10,66	10,37	10,39	10,89	8,68	9,25	9,42	7,92
Ua [MPa]	0,80	0,74	0,69	0,73	0,74	0,62	0,64	0,66	0,59
V [MPa]	7,68	6,48	6,55	6,09	6,42	7,24	5,95	6,19	6,20

Modul pružnosti v tahu LDPE při 100°



Obr. 29. Srovnání modulů pružnosti LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C

Rovněž statistická významnost dat modulů pružností pro LDPE při teplotě 100°C byly porovnány stejnými metodami jako v případě HDPE. Jelikož p-hodnota je vyšší než 0,05 → zamítám alternativní hypotézu  $H_A$  ve prospěch hypotézy  $H_0$  o rovnost rozptylů s možností omylu  $\alpha=5\%$ .

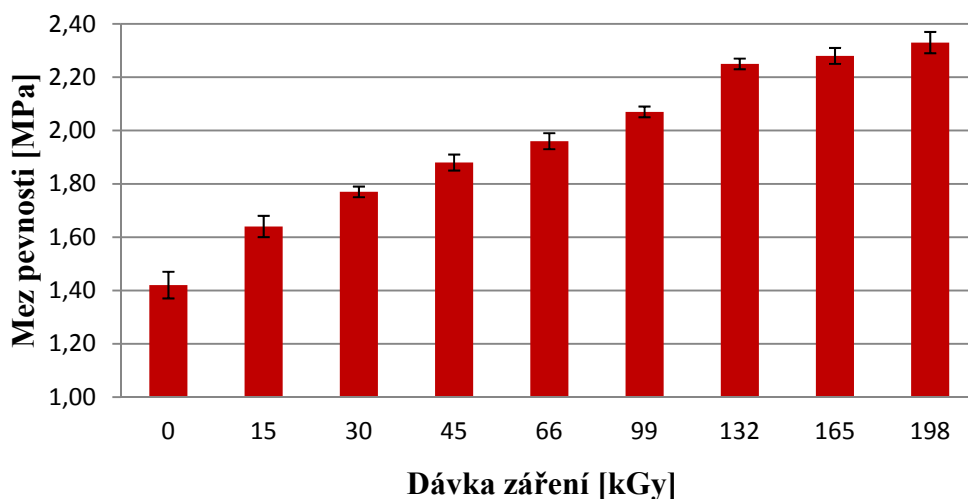
Na základě provedené jednocestné hypotézy ANOVA s výsledkem p-hodnoty=0,552 s pravděpodobností 95 % a s možností omylu 5 % nemůžeme zamítnout nulovou hypotézu  $H_0$ . Z hypotézy lze tedy konstatovat, že vliv záření na odhad aritmetických průměrů modulů pružností je ze statistického hlediska nevýznamný (průměry se liší pouze dílem náhody).

### 7.6.13 Mez pevnosti v tahu LDPE při 100°C

Tab. 15. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro LDPE při 100°C

Materiál	LDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [MPa]	1,42	1,64	1,77	1,88	1,96	2,07	2,25	2,28	2,33
s [MPa]	0,17	0,12	0,08	0,09	0,09	0,06	0,06	0,11	0,11
m [MPa]	1,40	1,60	1,78	1,85	1,93	2,05	2,23	2,24	2,32
V <sub>x</sub> [%]	11,80	7,26	4,35	4,86	4,83	3,12	2,64	4,74	4,89
U <sub>a</sub> [MPa]	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04
V [MPa]	0,45	0,33	0,24	0,25	0,29	0,20	0,15	0,35	0,39

Mez pevnosti v tahu LDPE při 100°C



Obr. 30. Srovnání meze pevnosti LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C

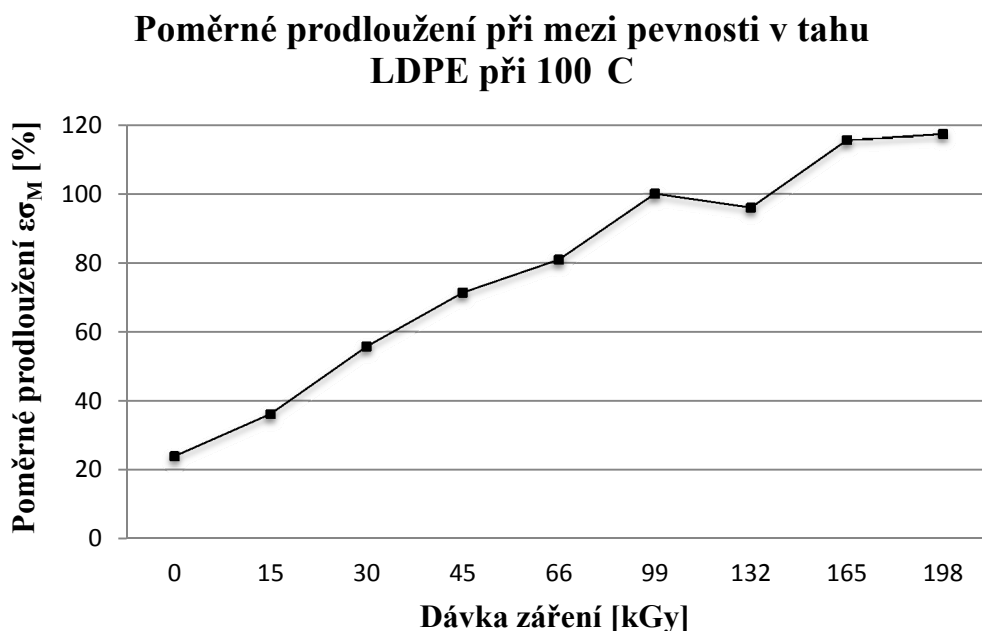
Mez pevnosti v tahu při teplotě 100°C se u LDPE po radiačním síťování plynule zvyšuje s rostoucí dávkou záření. Teplota 100°C je už relativně blízko teplotě tání základního materiálu, a proto se zde výrazně projevují strukturální změny po radiačním síťování. Zesíťovaná struktura (gelová fáze) je netavitelná a tak zvyšování meze pevnosti je přímo úměrné zvyšujícímu se počtu příčných vazeb mezi makromolekulami. Mez pevnosti roste se zvyšující se dávkou záření téměř lineárně (hodnota korelace 97 %). Nejvyšší nárůst je v případě dávky 198 kGy kde hodnota meze pevnosti v porovnání s neozářeným vzrostla o 64 %.

Rovněž statistická významnost dat mezi pevností v tahu pro LDPE při teplotě 100°C byla porovnána stejnými metodami jako v případě modulů pružnosti. Jelikož p-hodnota je vyšší než 0,05 → zamítám alternativní hypotézu  $H_A$  ve prospěch hypotézy  $H_0$  o rovnost rozptylů s možností omylu  $\alpha=5\%$ .

Na základě provedené jednocestné hypotézy ANOVA s výsledkem p-hodnoty=0 s pravděpodobností 95 % a s možností omylu 5% zamítáme nulovou hypotézu  $H_0: \mu_{E0}=\mu_{E15}=\mu_{E30}=\mu_{E45}=\mu_{E66}=\mu_{E99}=\mu_{E132}=\mu_{E165}=\mu_{E198}$ , ve prospěch hypotézy alternativní. Tedy konstatujeme, že vliv záření na odhad aritmetických průměrů mezi pevností je ze statistického hlediska významný (průměry se neliší pouze dílem náhody).

#### 7.6.14 Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE při 100°C

Měření poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu u LDPE při teplotě 100°C vykázalo stoupající trend se zvyšující se dávkou záření. Nejvyšší prodloužení bylo naměřeno v případě dávky 198 kGy, kde nárůst oproti neozařeným tělesům tvoří až 100%. Nutno podotknout, že LDPE za zvýšené teploty vykázalo opačný trend změny poměrného prodloužení v závislosti na velikosti dávky záření než při měření za pokojové teploty. Tento výsledek koreponduje s výsledky prezentovaných v odborné literatuře (například Makuuchi (40)). Přesný mechanismus této změny jsem v dostupné literatuře nenalezl.



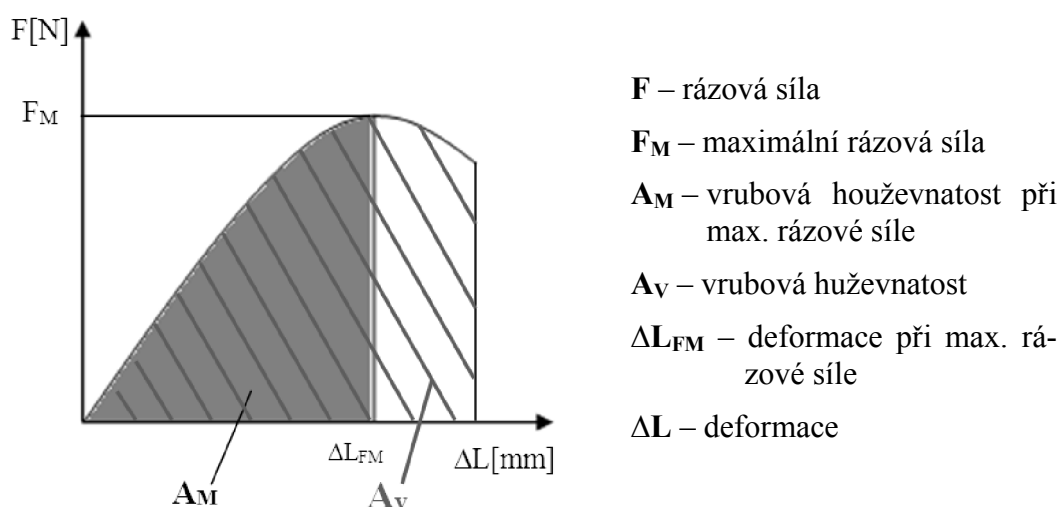
Obr. 31. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C



## 7.7 Vrubová houževnatost

Zkouška byla provedená dle normy ČSN EN ISO 179-2 za pomoci zkušebního stroje RESIL IMPACTOR JUNIOR ZWICK 5113. Použitá zkušební tělesa byla ve tvaru tyčinek připravených dle rozměrů doporučených v normě. Na zkušebních tělískách byl vyhotoven vrub o hloubce 2 mm. Použité rázové kladivo bylo o energii 5J.

Testovací teploty: pokojová (23°C) a snížená (-20°C) za pomoci temperační komory chlazené dusíkem. Pro každý materiál a dávku záření bylo použito minimálně 10 měření. Naměřená data byla statisticky vyhodnocena. Vyhodnocovanou veličinou je vrubová houževnatost  $A_V$  [kJ/m<sup>2</sup>] viz. obrázek 32.

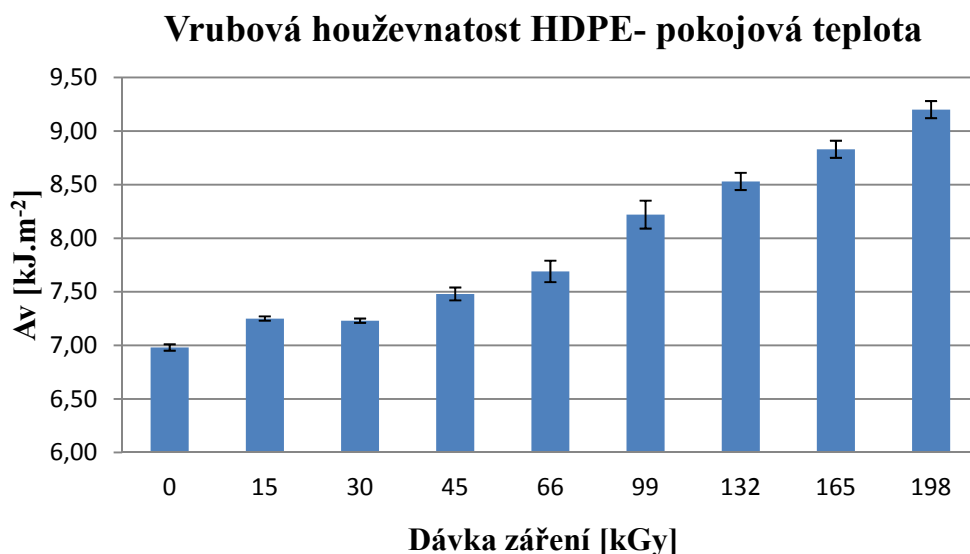


Obr. 32. Znázornění hodnoty vrubové houževnatosti

### 7.7.1 Vrubová houževnatost HDPE – pokojová teplota

Tab. 16. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti HDPE – pokojová teplota

Materiál	HDPE								
Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [Mpa]	6,98	7,25	7,23	7,48	7,69	8,22	8,53	8,83	9,20
s [Mpa]	0,08	0,06	0,06	0,19	0,32	0,40	0,24	0,24	0,25
m [Mpa]	6,97	7,26	7,22	7,41	7,62	8,31	8,55	8,80	9,24
V <sub>x</sub> [%]	1,14	0,86	0,85	2,53	4,13	4,88	2,87	2,73	2,68
U <sub>a</sub> [Mpa]	0,03	0,02	0,02	0,06	0,10	0,13	0,08	0,08	0,08
V [Mpa]	0,25	0,21	0,22	0,53	0,91	1,27	0,89	0,74	0,72



Obr. 33. Srovnání vrubových houževnatostí HDPE v závislosti na dávce záření – pokojová teplota

Jak je patrné z výsledků měření vrubové houževnatosti HDPE při pokojové teplotě, vrubová houževnatost stoupá se zvyšující se dávkou záření. Nárůst probíhá téměř lineárně. Nejvyšší hodnota vrubové houževnatosti byla naměřena při nejvyšší dávce záření 198 kGy a v porovnání s tělesy neozářenými je vyšší až o 32 %. Lze tedy konstatovat, že radiční síťování má na vrubovou houževnatost HDPE, při měření za pokojové teploty, pozitivní vliv.

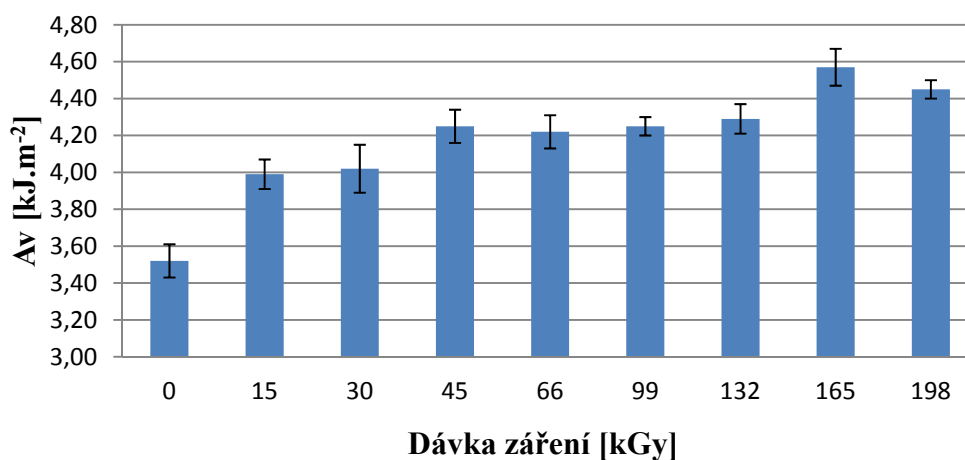
Stejně jako v případě měření vlastností v tahu i data naměřená při zkoušce v rázu byla podrobena statistickým vyhodnocením a testováním hypotéz. U všech naměřených dat vyšlo, že vliv záření na odhad aritmetických průměrů (popřípadě mediánů) vrubové houževnatosti je ze statistického hlediska významný (průměry se neliší pouze dílem náhody).

### 7.7.2 Vrubová houževnatost HDPE – snížená teplota -20°C

Tab. 17. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti HDPE – snížená teplota -20°C

Materiál	HDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [Mpa]	3,52	3,99	4,02	4,25	4,22	4,25	4,29	4,57	4,45
s [Mpa]	0,27	0,25	0,40	0,30	0,28	0,16	0,24	0,31	0,16
m [Mpa]	3,46	3,94	4,02	4,24	4,15	4,26	4,20	4,59	4,45
V <sub>x</sub> [%]	7,65	6,20	9,99	7,00	6,69	3,82	5,63	6,85	3,54
U <sub>a</sub> [Mpa]	0,09	0,08	0,13	0,09	0,09	0,05	0,08	0,10	0,05
V [Mpa]	0,95	0,66	1,32	1,00	0,81	0,58	0,77	0,89	0,51

Vrubová houževnatost HDPE- snížená teplota -20°C



Obr. 34. Srovnání vrubových houževnatostí HDPE v závislosti na dávce záření – snížená teplota -20°C

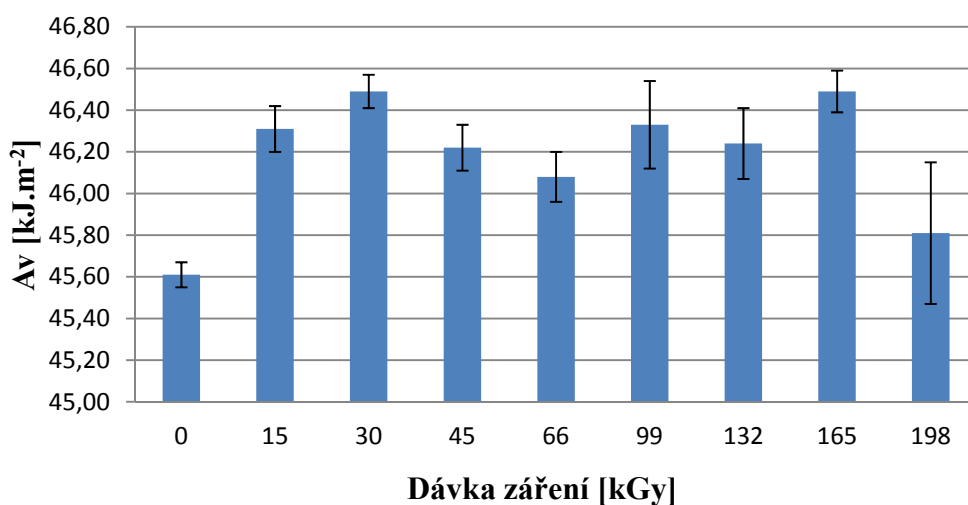
Stejně jako při pokojové teplotě lze i při snížené teplotě pozorovat nárůst vrubové houževnatosti. Nejvyšší hodnota byla naměřena v případě dávky záření 165 kGy, kdy vrubová houževnatost vzrostla oproti neozářeným zkušebním tělesům až o 30 %. Při nižších dávkách záření vykazovaly hodnoty vrubové houževnatosti vyrovnaný trend. Naopak při vyšší dávce záření než 165 kGy hodnota vrubové houževnatosti již dále nerostla.

### 7.7.3 Vrubová houževnatost LDPE – pokojová teplota

Tab. 18. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti LDPE – pokojová teplota

Materiál	LDPE									
	Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [Mpa]		45,61	46,31	46,49	46,22	46,08	46,33	46,24	46,49	45,81
s [Mpa]		0,20	0,34	0,27	0,35	0,38	0,66	0,52	0,33	1,07
m [Mpa]		45,55	46,37	46,58	46,32	46,16	46,42	46,31	46,46	45,39
V <sub>x</sub> [%]		0,43	0,74	0,57	0,76	0,82	1,42	1,13	0,70	2,33
U <sub>a</sub> [Mpa]		0,06	0,11	0,08	0,11	0,12	0,21	0,17	0,10	0,34
V [Mpa]		0,57	0,94	0,77	1,09	1,32	2,05	1,57	1,00	3,35

Vrubová houževnatost LDPE- pokojová teplota



Obr. 35. Srovnání vrubových houževnatostí LDPE v závislosti na dávce záření – pokojová teplota

U LDPE lze za pokojové teploty pozorovat pouze nepatrný nárůst vrubové houževnatosti v řádu několika procent oproti neozářeným tělesům. Nutno podotknout, že při tomto měření nedošlo k úplnému přeražení zkušebních těles, proto jsou výsledky měření pouze orientační.

Při testování hypotézy ANOVA na rovnost rozptylů vyšla p-hodnota nižší než 0,05 → zamítám rovnost rozptylů hypotézu  $H_0$  ve prospěch alternativní hypotézy  $H_A$  s možností omylu  $\alpha=5\%$ . Nelze tedy postupovat metodami parametrickými.

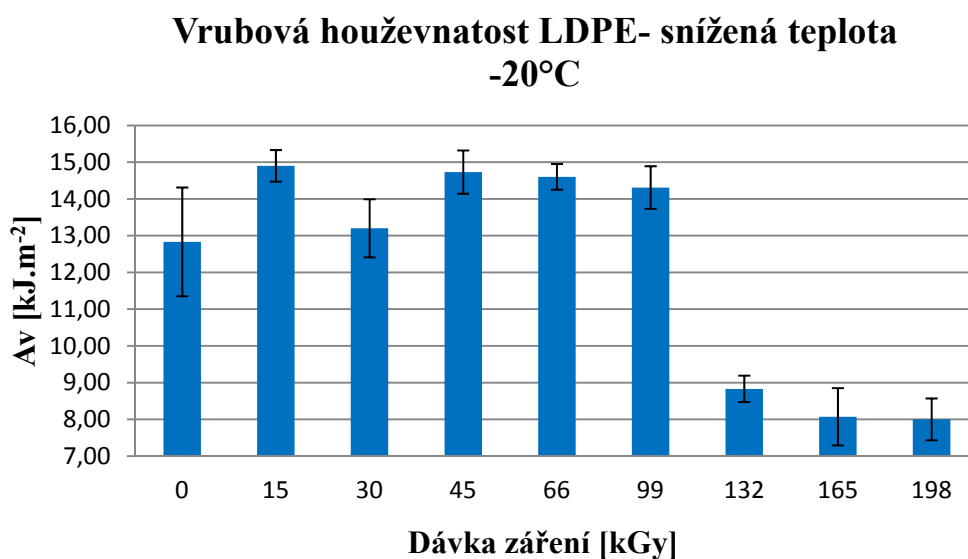
Na základě zjištění byl další postup zvolen metodou neparametrickou → Kruskal-Wallis. Na základě zjištění metodou Kruskal-Wallis kde hodnota  $P = 0,002$  → s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %). Z hypotézy lze konstatovat, že vliv záření na vrubovou houževnatost LDPE při pokojové teplotě je ze statistického hlediska významný. Jinými slovy, hodnoty se od sebe neliší vlivem pouhé náhody.

#### 7.7.4 Vrubová houževnatost LDPE – snížená teplota $-20^\circ\text{C}$

Tab. 19. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti LDPE – snížená teplota  $-20^\circ\text{C}$

Materiál	LDPE								
	0	15	30	45	66	99	132	165	198
Dávka záření [kGy]									
$\bar{x}$ [Mpa]	12,83	14,90	13,20	14,73	14,60	14,31	8,83	8,07	8,00
s [Mpa]	4,68	1,35	2,50	1,87	1,10	1,84	1,12	2,45	1,80
m [Mpa]	12,53	14,46	13,67	14,53	14,98	14,11	8,74	8,54	8,23
$V_x$ [%]	36,47	9,03	18,82	12,71	7,54	12,88	12,72	30,36	22,45
$U_a$ [Mpa]	1,48	0,43	0,79	0,59	0,35	0,58	0,36	0,78	0,57
V [Mpa]	15,36	4,51	7,45	5,61	3,88	5,26	3,20	7,23	6,04

Oproti měření za pokojové teploty je chování vrubové houževnatosti LDPE při snížené teplotě zcela odlišné. Hodnoty nejprve rostly (asi o 16 % u dávky 15 kGy), poté od dávky záření 132 kGy dochází již k poklesu pod úroveň hodnoty vrubové houževnatosti neozářených těles. Lze tedy konstatovat, že z hlediska vrubové houževnatosti LDPE za snížené teploty, mají pozitivní přínos spíše nižší dávky záření. Dávky záření v rozmezí od 15 do 99 kGy vykazují spíše vyrovnaný trend, proto lze s ohledem na ekonomiku procesu doporučit nejnižší dávku záření, tedy 15 kGy.



Obr. 36. Srovnání vrubových houževnatostí LDPE v závislosti na dávce záření – snížená teplota -20°C

## 7.8 Zkouška tvrdosti – Shore D

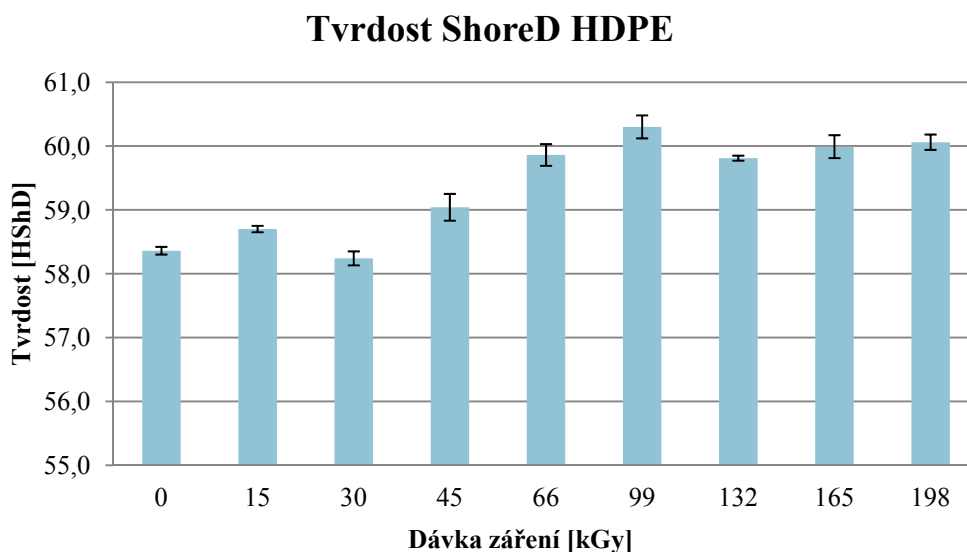
Zkouška provedená dle normy ČSN EN ISO 868 za pomoci ručním digitálním tvrdoměru Shore typu HPE s přesností  $\pm 0,5$  Shore.

Použitá zkušební tělesa byla ve tvaru tyčinek připravená vstřikováním (shodná tělíska pro rázovou zkoušku). Testovací teploty: pokojová (23°C). Pro každý materiál a dávku záření bylo použito 10 měření. Vyhodnocovanou veličinou je tvrdost ShoreD.

### 7.8.1 Tvrdost ShoreD HDPE

Tab. 20. Tabulka naměřených hodnot tvrdosti ShoreD

Materiál	HDPE									
	Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [Mpa]		58,4	58,7	58,2	59,0	59,9	60,3	59,8	60,0	60,1
s [Mpa]		0,2	0,2	0,3	0,7	0,5	0,6	0,1	0,6	0,4
m [Mpa]		58,4	58,8	58,2	59,1	60,0	60,5	59,8	60,0	60,0
V <sub>x</sub> [%]		0,3	0,3	0,6	1,1	0,9	0,9	0,2	0,9	0,6
U <sub>a</sub> [Mpa]		0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,1
V [Mpa]		0,6	0,5	1,1	1,9	1,8	1,7	0,5	1,7	1,1



Obr. 37. Srovnání tvrdostí ShoreD HDPE v závislosti na dávce záření

Jak je patrné z obrázku 37, tvrdost ShoreD HDPE se příliš po ozáření zkušebních těles nemění. Největší nárůst tvrdosti byl zaznamenán v případě dávky 99 kGy, kde tvrdost byla o 3 % vyšší než u neozářených zkušebních těles. Při nižších dávkách záření je hodnota tvrdosti téměř totožná s referenčními vzorky, mírný nárůst lze pozorovat od dávky 45 kGy respektive 66 kGy. Tento fakt může být dán vzájemným poměrem síťovacích a degradačních reakcí zejména v povrchových vrstvách materiálu, kde degradační reakce jsou řízené vznikem peroxidových radikálů viz. kap. 4.5.2. Při vyšších dávkách záření naopak převáží síťovací reakce, což vede ke zvýšení tvrdosti.

Při testování hypotézy ANOVA na rovnost rozptylů vyšla p-hodnota nižší než 0,05 → zamítám rovnost rozptylů hypotézu  $H_0$  ve prospěch alternativní hypotézy  $H_A$  s možností omylu  $\alpha=5\%$ . Nelze tedy postupovat metodami parametrickými.

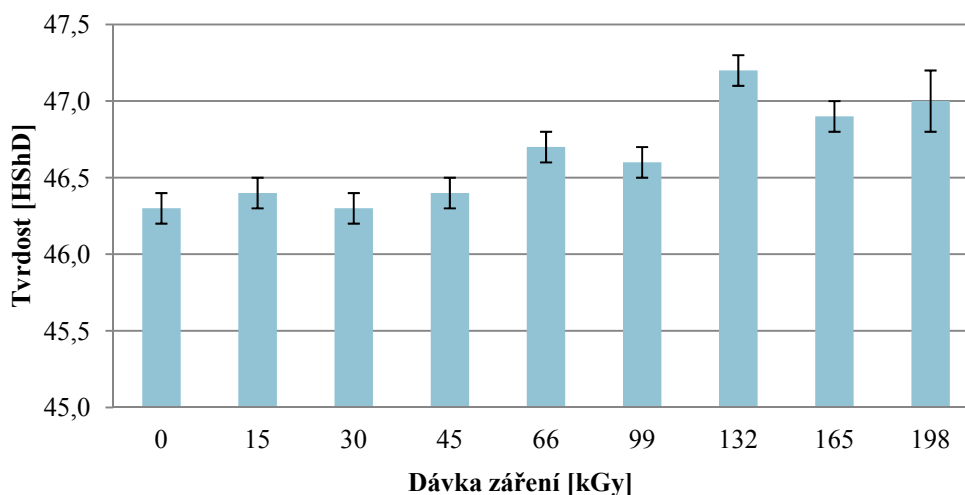
Na základě zjištění byl další postup zvolen metodou neparametrickou → Kruskal-Wallis. Na základě zjištění metodou Kruskal-Wallis kde hodnota  $P = 0,000$  → s pravděpodobností  $1-\alpha=0,95$  zamítám hypotézu  $H_0$  o rovnosti mediánů ve prospěch hypotézy alternativní s možností omylu 0,05 (5 %). Vliv záření na tvrdost ShoreD HDPE při pokojové teplotě je ze statistického hlediska významné. Jinými slovy, hodnoty se od sebe neliší vlivem pouhé náhody.

### 7.8.2 Tvrdość ShoreD LDPE

Tab. 21. Tabulka naměřených hodnot tvrdosti ShoreD

Materiál	LDPE								
Dávka záření [kGy]	0	15	30	45	66	99	132	165	198
$\bar{x}$ [Mpa]	46,3	46,4	46,3	46,4	46,7	46,6	47,2	46,9	47,0
s [Mpa]	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5
m [Mpa]	46,3	46,4	46,4	46,4	46,7	46,7	47,1	47,0	47,1
V <sub>x</sub> [%]	0,4	0,5	0,9	0,6	0,9	0,8	0,6	0,8	1,0
U <sub>a</sub> [Mpa]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
V [Mpa]	0,6	0,7	1,2	0,8	1,2	1,2	0,8	1,2	1,5

#### Tvrdość ShoreD LDPE



Obr. 38. Srovnání tvrdostí ShoreD LDPE v závislosti na dávce záření

Tak jako u HDPE lze i u LDPE pozorovat nárůst tvrdosti se zvyšující se dávkou záření. Nejvyšší nárůst tvrdosti ShoreD je v případě dávky záření 132 kGy, zde je nárůst v porovnání s neozářenými zkušebními tělesy zhruba 2 %. I zde lze pozorovat (stejně jako u HDPE), že při nižších dávkách záření se hodnota tvrdosti do dávky 66 kGy příliš nemění, nad dávkou 66 kGy následuje pak mírný nárůst.

Na základě provedené jednocestné hypotézy ANOVA s výsledkem p-hodnoty=0 s pravděpodobností 95% a s možností omylu 5 % zamítáme nulovou hypotézu  $H_0: \mu_{E0}=\mu_{E15}=\mu_{E30}=\mu_{E45}=\mu_{E66}=\mu_{E99}=\mu_{E132}=\mu_{E165}=\mu_{E198}$ , ve prospěch hypotézy alternativní. Tedy konstatujeme, že vliv záření na odhad arit-



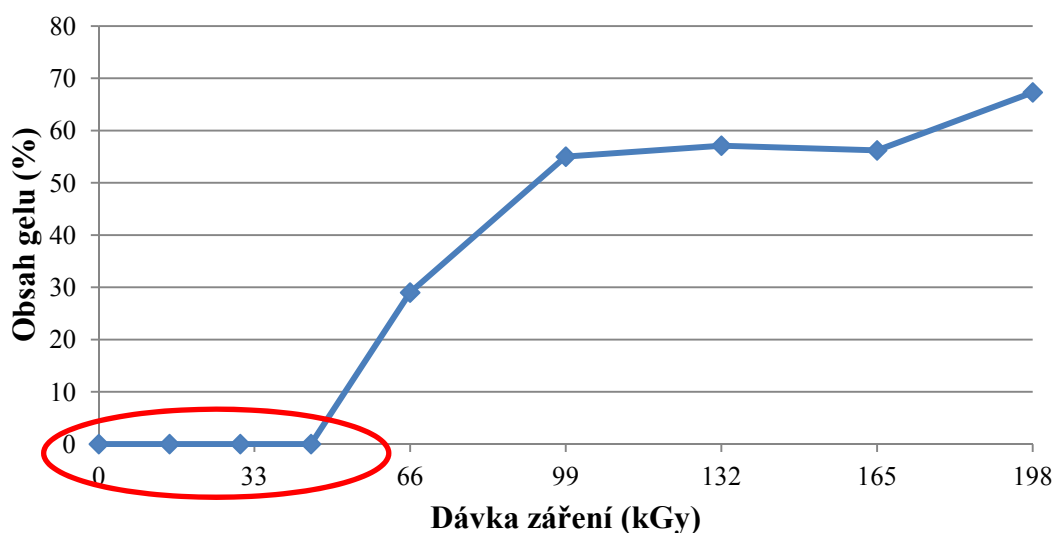
metických průměrů tvrdostí ShoreD je ze statistického hlediska významný (průměry se neliší pouze dílem náhody).

### 7.9 Gelová zkouška – stanovení obsahu zesít'ovaného podílu

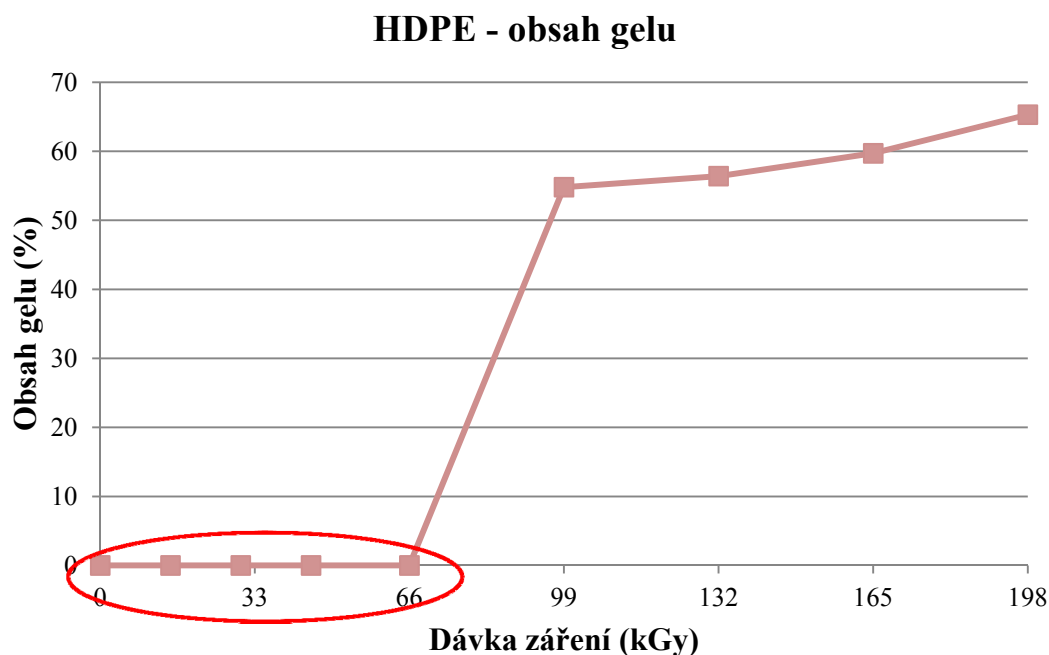
Gelová zkouška se provádí za účelem změření obsahu nefiltrovatelné fáze - gelu daného materiálu dle normy EN ISO 579. Stanovení obsahu gelu u LDPE v závislosti na aplikované dávce záření je zřejmý z obrázku 39, na obrázku 40 je pak vidět obsah gelu u HDPE. Spojovací úsečky mezi jednotlivými měřeními nevyjadřují lineární chování, ale pouze zvýrazňují trend.

Jak je patrné z obrázků 39 a 40, dosáhli nejvyšší hodnotu jak LDPE tak HDPE při nejvyšší dávce záření 198 kGy. LDPE do dávky 66 kGy a HDPE do dávky 99 kGy nevykazovaly žádný měřitelný obsah gelu. Jak bylo patrné z měření mechanických vlastností, materiál ozářený již při nižších dávkách vykazoval změny. Přesnost měření obsahu gelu je do značné míry závislá na robustnosti použitého filtračního síta a tudíž vzniklé „mikro gely“ (vyznačeny v červených elipsách) v materiálu při ozařování nižšími dávkami mohou projít přes filtrační síto – do celkového obsahu gelu nejsou tedy započítány. Ovšem na změřených vlastnostech se již významně podílejí.

#### LDPE - obsah gelu



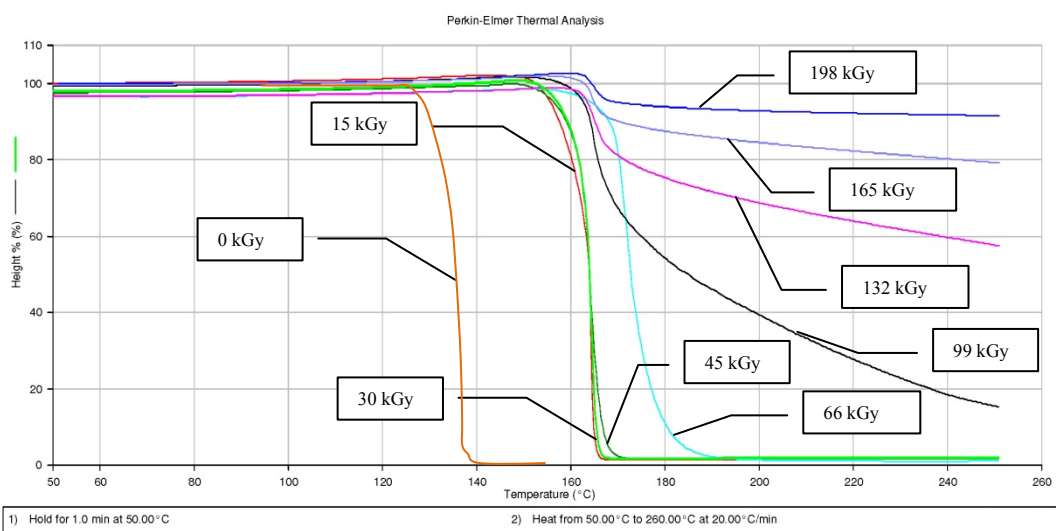
Obr. 39. Obsah gelu u LDPE – trendová křivka



Obr. 40. Obsah gelu u HDPE – trendová křivka

### 7.10 Termomechanická analýza – TMA HDPE

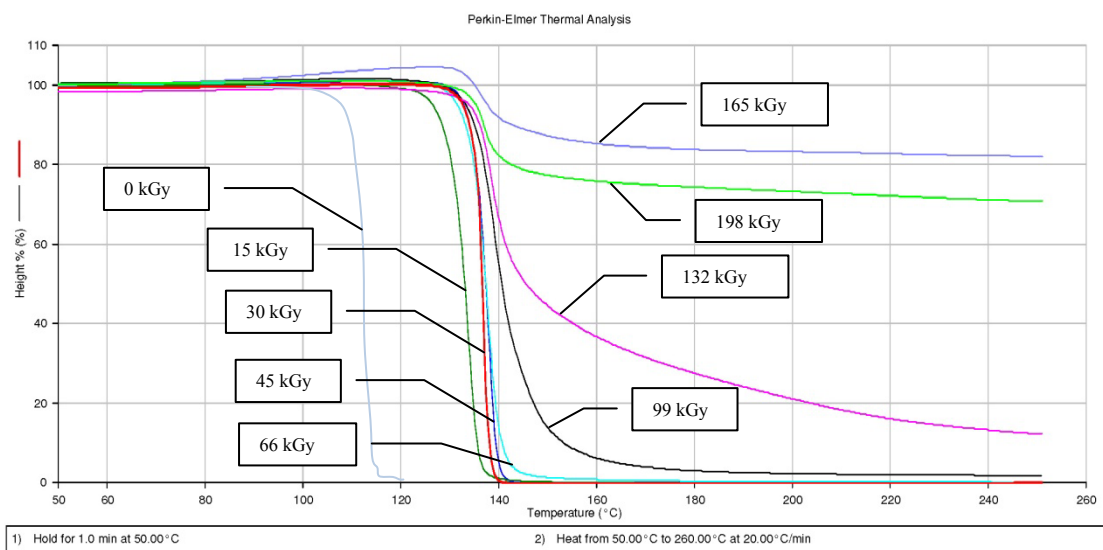
Termomechanická analýza byla provedená dle normy ISO 11359 za pomoci zkušebního zařízení DMA 7e PERKIN ELMER. U zkušebních vzorků byla nejdříve teplota nastavena na 50°C s výdrží 1 minuta, následně probíhalo zahřívání z 50°C na 260 °C při rychlosti 20°C/min za současného působení zkušební sondy o síle 160 mN.



Obr. 41. Srovnání termomechanických křivek HDPE v závislosti na dávce záření

Obrázek 41 prezentuje deformaci vzorku neozářeného a ozářeného materiálu HDPE při působení konstantního napětí v závislosti na teplotě. Odolnost je dána velikostí penetrace zkušební sondy do zkoušeného materiálu při zvyšující se teplotě. Jak je patrné z obrázku, při dosažení teploty tání HDPE, dochází k penetraci zkušební sondy celou tloušťkou neozářeného materiálu. Při zvyšující se dávce záření se velikost penetrace sondy snižuje, a to i při zkušební teplotě nad teplotu tání základního materiálu. Z toho vyplývá, že míra odolnosti zkušebního materiálu proti pronikání zkušební sondy do struktury materiálu se s dávkou záření zvyšuje. Termomechanická analýza HDPE tak ukazuje na změny ve struktuře materiálu po radičním sítování. Nejmenší deformace byla zaznamenána v případě dávky záření 198 kGy.

### 7.11 Termomechanická analýza – TMA LDPE



Obr. 42. Srovnání termomechanických křivek LDPE v závislosti na dávce záření

Obrázek 42 prezentuje výsledky termomechanické analýzy zkoušeného neozářeného a ozářeného materiálu LDPE. Zkoušený materiál vykazuje zvýšení odolnosti vůči pronikání zkušební sondy do materiálu při zvyšující se dávce záření. Do dávky 99 kGy můžeme pozorovat, že zkušební sonda penetruje celou tloušťkou zkušebního materiálu. Nad dávkou záření 99 kGy se schopnost sondy penetrovat zkušební materiál snižuje, a to i nad teplotou tání základního materiálu. Při následném zvyšování dávky záření se velikost penetrace dále snižuje až do dávky 165 kGy, kdy zkoušený materiál vykázal největší odolnost. Při nejvyšší dávce záření 198 kGy materiál naopak vykázal mírné snížení odolnosti vůči pronikání zkušební sondy. Lze tedy konstatovat, že doporučenou dávkou z hlediska teplotní odolnosti materiálu je 165 kGy.

### 7.12 Diferenciální skenovací kalorimetrie – DSC HDPE

Měřením se zjišťuje vliv zvyšující se dávky záření (0, 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy) na teplotu tání  $T_m$  a teplotu krystalizace  $T_k$  testovaných materiálů LDPE a HDPE. Měření probíhalo na měřicím zařízení Perkin Elmer Pyris 1DSC (USA) dle normy ISO 11357. Zkušební vzorky byly zhotovené ze zkušebních tělísek pro tahovou zkoušku v podobě odřezků, ze kterých bylo naváženo  $10 \pm 0,2$  mg navážky. Navážené vzorky se umístily do hliníkových pánviček, do kterých se zalisovaly pomocí ručního lisu Perkin Elmer. Takto připravené vzorky se mohly vkládat do měřicího zařízení spolu s referenčním vzorkem (prázdna hliníková pánvička). Měření probíhalo v inertní atmosféře.

Teplota: počáteční teplota byla  $50^\circ\text{C}$ , konečná teplota byla  $200^\circ\text{C}$ , rychlost ohřevu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

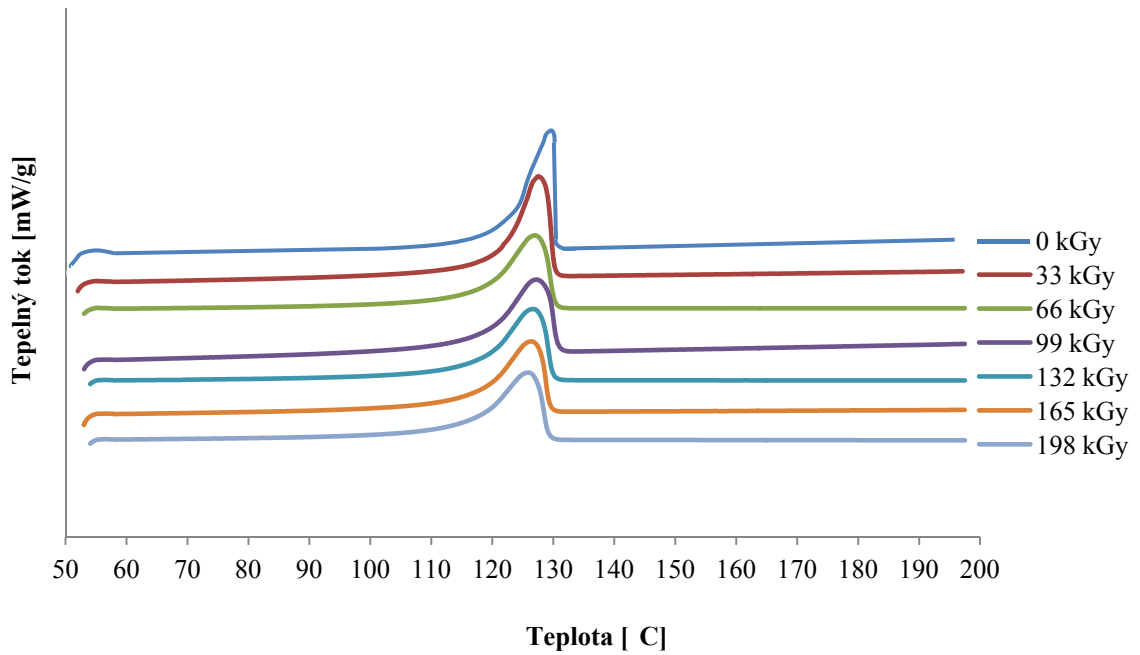
Průběh měření:

1. Ohřev – vzorek byl vyhřát z  $50^\circ\text{C}$  na  $200^\circ\text{C}$  a udržován na této teplotě 1 min. První ohřev sloužil k smazání tepelné historie testovaného vzorku.
2. Chlazení – vzorek byl chlazen zpět na  $50^\circ\text{C}$  a udržován na této teplotě 1 min.
3. Ohřev – vzorek byl opět vyhřát na  $200^\circ\text{C}$

Tab. 22. Tabulka naměřených hodnot DSC HDPE [35]

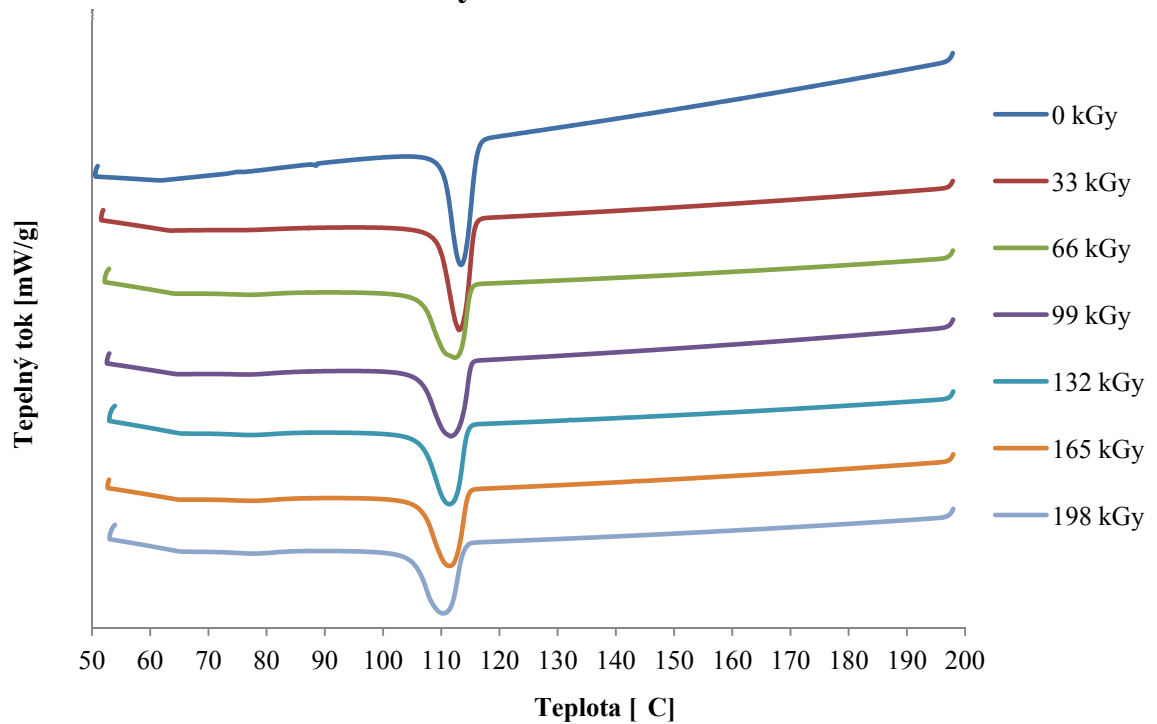
Dávka záření [kGy]	Hmot. vzorku m [mg]	OHŘEV				CHLAZENÍ	
		Ohřev 1.		Ohřev 2.		$\Delta H$ [J/g]	$T_k$ [ $^\circ\text{C}$ ]
		$\Delta H$ [J/g]	$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H$ [J/g]	$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]		
0	9,8	151,6	127,3	178,5	128,3	-159,5	113,4
33	10,1	145,8	126,3	175,9	127,6	-159,6	113,0
66	9,9	150,9	125,1	157,8	127,0	-144,5	115,0
99	10,2	152,0	125,3	153,2	127,2	-151,3	111,7
132	10,2	161,9	124,2	156,8	126,7	-141,1	114,5
165	9,8	160,1	117,6	158,3	126,4	-148,4	114,6
198	10,1	164,3	124,4	161,3	125,9	-143,9	110,4

## 2. Ohřev HDPE



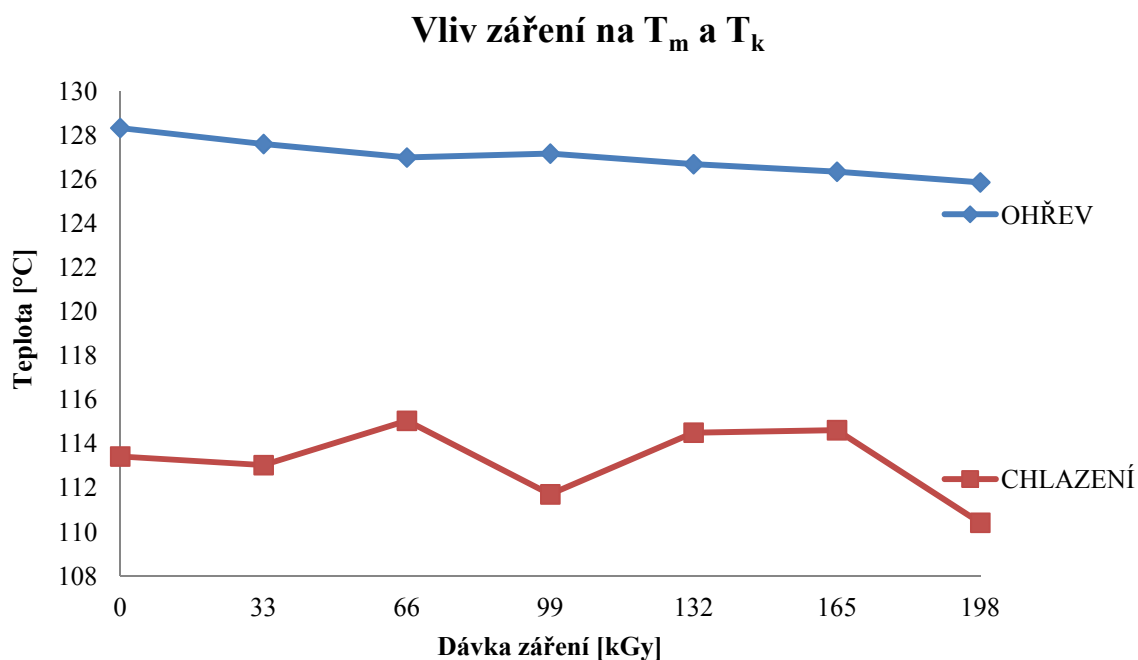
Obr. 43. Průběh 2. tání HDPE [35]

## Krystalizace HDPE



Obr. 44. Průběh krystalizace HDPE [35]

## 7.12.1 Vyhodnocení měření DSC HDPE



Obr. 45. Trendové křivky hodnot teploty tání a teploty krystalizace v závislosti na velikosti dávky záření u 2. tání HDPE [35]

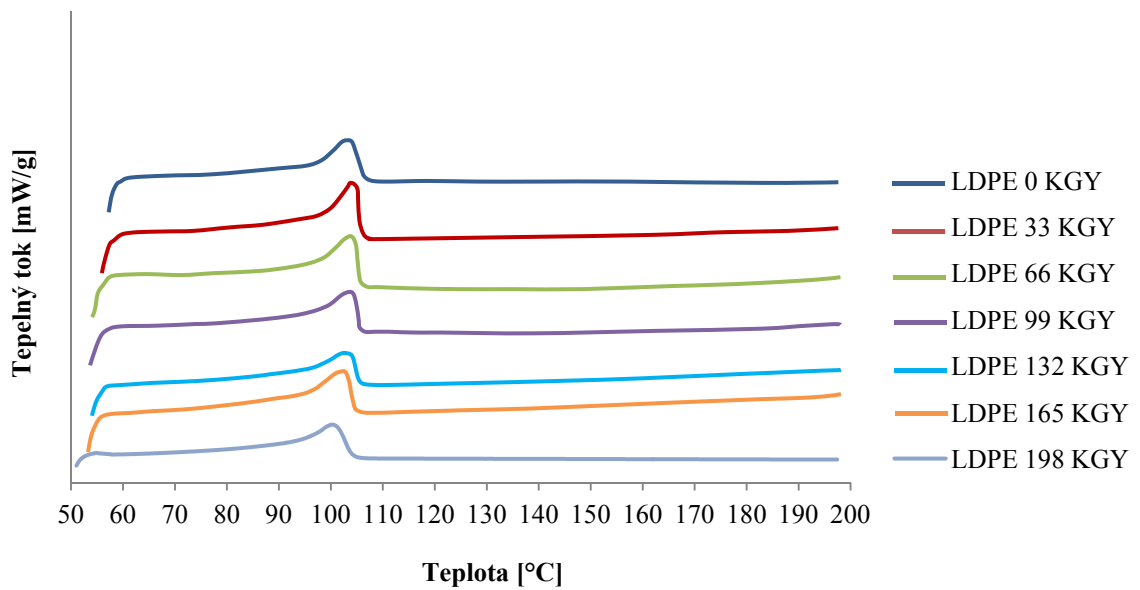
V případě HDPE má hodnota teploty tání a krystalizace klesající trend v závislosti na zvyšující se dávce záření. Teplota tání poklesla zhruba o 3°C, teplota krystalizace zhruba o 3°C. Hodnota entalpie se u tání materiálu i krystalizace snižuje.

## 7.13 Diferenční skenovací kalorimetrie – DSC LDPE

Tab. 23. Tabulka naměřených hodnot DSC LDPE [35]

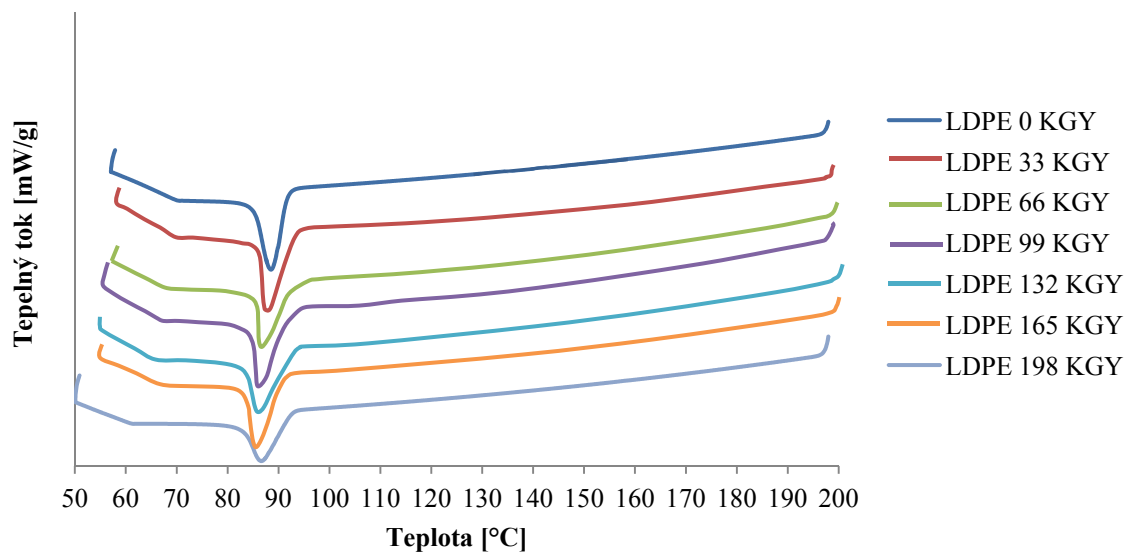
Dávka záření [kGy]	Hmot. vzorku m [mg]	OHŘEV				CHLAZENÍ	
		Ohřev 1.		Ohřev 2.		$\Delta H$ [J/g]	$T_k$ [°C]
		$\Delta H$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$\Delta H$ [J/g]	$T_m$ [°C]		
LDPE 0	9,8	70,7	103,0	64,3	103,0	-56,7	88,5
LDPE 33	10,1	59,0	101,8	54,6	101,7	-49,8	88,4
LDPE 66	9,9	47,8	100,5	37,7	101,7	-42,0	87,9
LDPE 99	10,2	54,1	100,2	61,4	101,2	-48,7	87,5
LDPE 132	10,2	50,7	99,6	48,1	101,0	-44,7	87,9
LDPE 165	9,8	48,6	100,0	49,3	100,6	-47,4	86,7
LDPE 198	10,1	59,5	99,1	70,0	100,3	-50,2	86,6

## 2. Ohřev LDPE



Obr. 46. Průběh 2. tání LDPE [35]

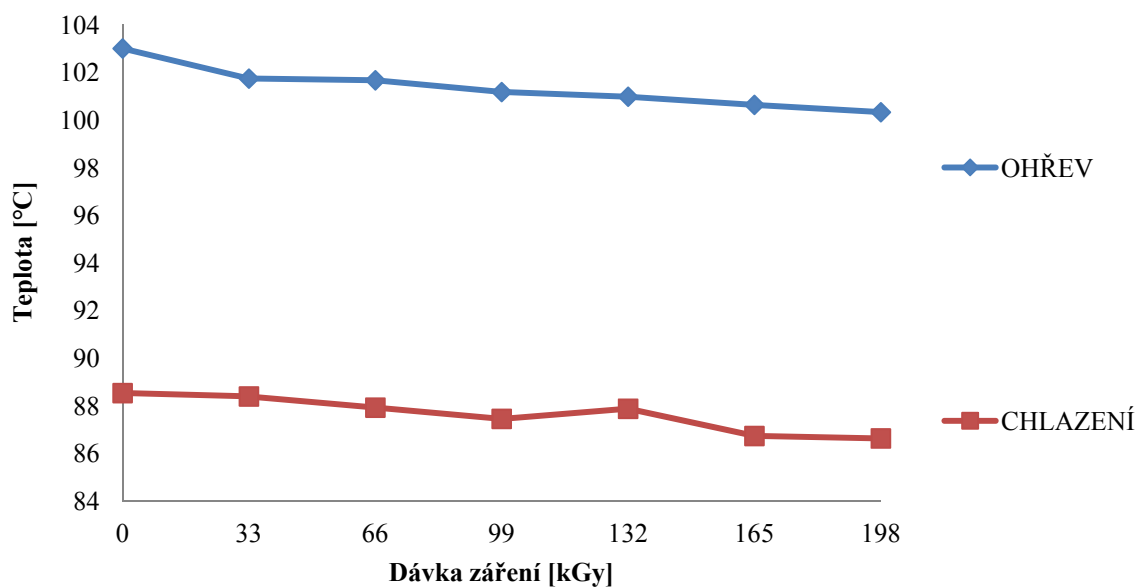
## Krystalizace LDPE



Obr. 47. Průběh krystalizace LDPE [35]

### 7.13.1 Vyhodnocení měření DSC LDPE

#### Vliv záření na $T_m$ a $T_k$



Obr. 48. Trendové křivky hodnot teploty tání a teploty krystalizace v závislosti na velikosti dávky záření u 2. tání LDPE [35]

Při měření vlivu dávek záření na teplotu tání a teplotu krystalizace LDPE, vykazují naměřené hodnoty klesající trend v závislosti na zvyšující se dávce záření. Hodnota tohoto poklesu je malá (teplota tání poklesla zhruba o 3°C, teplota krystalizace zhruba o 2°C), z toho se dá předpokládat, že síťování probíhá zejména v amorfních částech polymeru a narušování krystalické struktury je při radiačním síťování spíše minoritní proces, jehož význam roste se zvyšující se dávkou záření.

## 7.14 Rentgenová difrakce

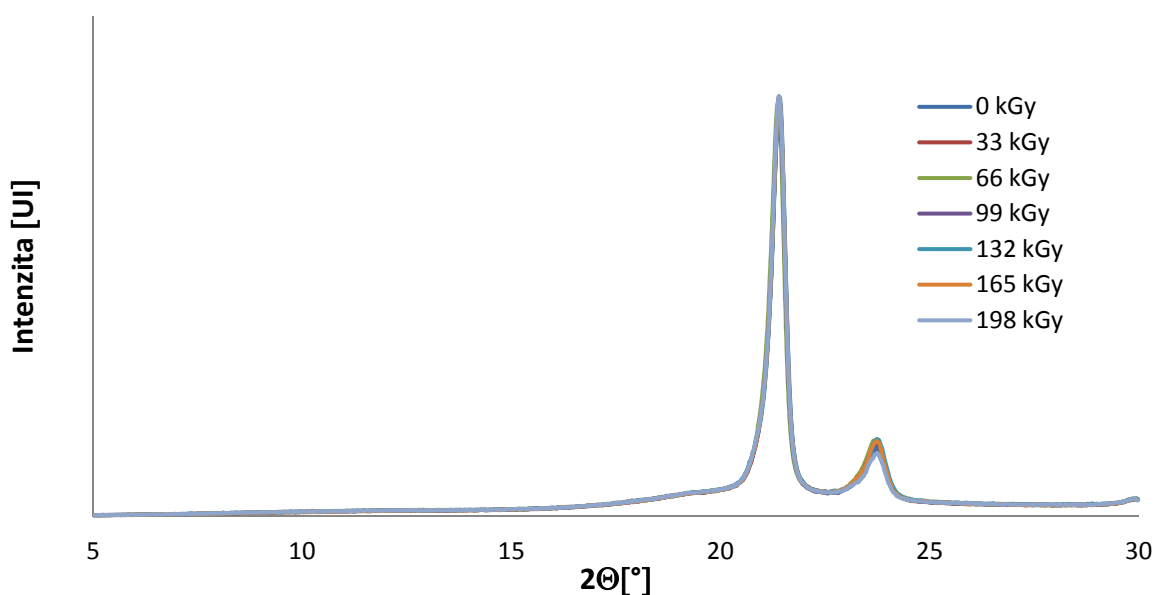
Měření rentgenové difrakce bylo provedeno na RTG difraktometru X'Pert firmy PANalytical (Nizozemí). Přístroj má charakteristické záření CU  $K_{\alpha}$ , které je  $N_i$  filtrováno. Použité napětí bylo 40 kV a proud 30 mA v laboratorních podmínkách. Pro záznam naměřených dat byl použit software X'Pert Data Collector (PANalytical, Nizozemí). Data byla následně analyzována pomocí softwaru X'Pert HighScore Software (PANalytical, Nizozemí).

Při analýze vzorků byla použita Bragg-Bretanova geometrie difraktometru a měřicí metoda – difrakce velkých úhlů – WAXS (Wide-angle X-ray scattering). Rychlost měření byla 4.5 ° 2 $\Theta$ /min v reflexním módu v úhlovém rozmezí 5° - 30° 2 $\Theta$  při teplotě místnosti 23°C.

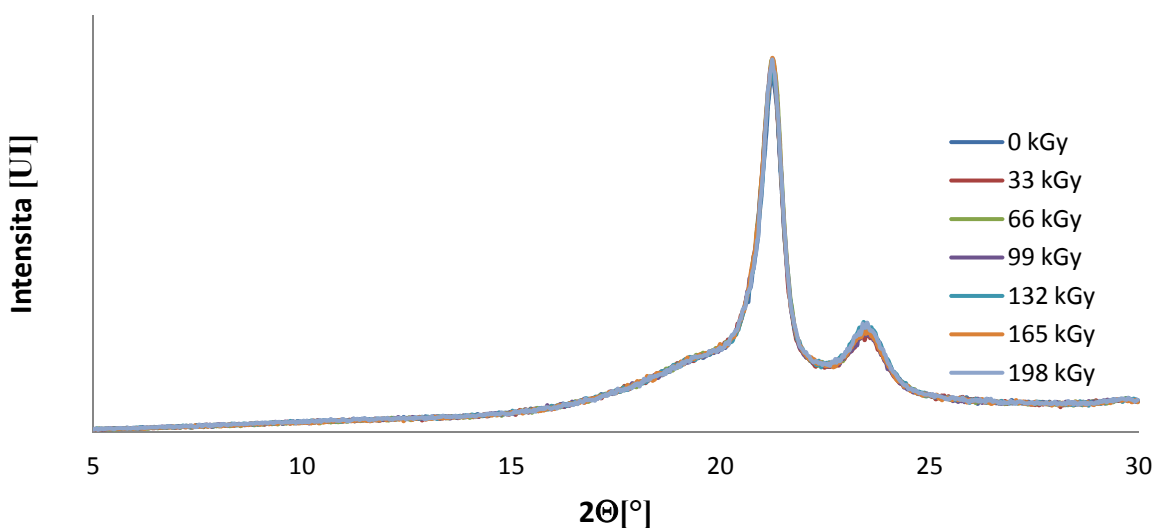


Rentgenová difrakce byla provedená za účelem stanovení vlivu radiačního sítování na krystalickou strukturu a stupeň krystalinity ozářeného materiálu HDPE a LDPE. Krystalinita [X, %] se stanovuje měřením ploch amorfního a krystalického podílu studovaného vzorku. Velikost krystalitů se poté stanovuje pomocí Sherrerovy rovnice z poloviční šířky reflexu 110. Vzorky byly charakterizovány hlavními píky polyetylénu  $2\Theta$   $21,5^\circ$  (110) a  $24,3^\circ$  (200) a difúzním halo v oblasti  $2\Theta$  přibližně  $19^\circ$ .

Z naměřených výsledků je patrné, že poloha ani intenzita píků se nemění s rostoucí dávkou záření. Šířka píků pak prezentuje velikost krystalů, která se také nemění.



Obr. 49. RTG difrakční záznamy ozářeného HDPE



Obr. 50. RTG difrakční záznamy ozářeného LDPE

## 8 DIZKUZE VÝSLEDKŮ

### 8.1 Změna meze pevnosti a modulu pružnosti pro HDPE a LDPE při pokojové a zvýšené teplotě v závislosti na dávce záření

Tabulka 24 prezentuje procentuální změnu měřených vlastností po radičním sítování. Jak je patrné z výsledků měření, nejvyšších zlepšení dosáhl LDPE i HDPE při dávkách záření nad 132 kGy. Z výsledků lze dále vypočítat, že nejvyšší dávka záření 198 kGy nepřináší nejvyšší zlepšení zkoumané vlastnosti. Pro každou měřenou vlastnost je proto nutné individuálně stanovit nejvýhodnější dávku záření i s ohledem na ekonomiku procesu.

Z hlediska meze pevnosti zkoumaných materiálů se největší pozitivní změny po radičním sítování projeví při měření za zvýšené teploty (100°C). Materiály vykázaly zlepšení řádově v desítkách % oproti neozářeným zkušebním tělesům.

Z hlediska modulu pružnosti dosáhly zkoumané materiály nejlepšího zlepšení po radičním sítování při pokojové teplotě.

Tab. 24. Tabulka změn meze pevnosti a modulu pružnosti pro HDPE a LDPE

ZMĚNA MEZE PEVNOSTI $\sigma_p$ [%] PŘI 23°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 23,4 Mpa	-1 %	+1,5 %	+2,2 %	+1,3 %	+2,7 %	+3,4 %	+2,9 %	+5,0 %
LDPE	Ref. 9,9 Mpa	+7,2 %	+10,7 %	+7,8 %	+8,3 %	+8,8 %	+11,8 %	+9,3 %	+9,5 %
ZMĚNA MODULU PRUŽNOSTI E [%] PŘI 23°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 836,3 Mpa	+26,6 %	+33,5 %	+33,6 %	+30,8 %	+33,7 %	+34,4 %	+26,9 %	+14,9 %
LDPE	Ref. 190,2 Mpa	+24,5 %	+27,1 %	+25,7 %	+26,9 %	+29,2 %	+35,4 %	+27,2 %	+29,6 %
ZMĚNA MEZE PEVNOSTI $\sigma_p$ [%] PŘI 100°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 6,0 Mpa	+11,7 %	+9,5 %	+10,8 %	+10,7 %	+1,5 %	+14,5 %	+14,8 %	+16,5 %
LDPE	Ref. 1,4 Mpa	+14,3 %	+27,1 %	+32,1 %	+37,9 %	+46,4 %	+59,3 %	+60,0 %	+65,7 %
ZMĚNA MODULU PRUŽNOSTI E [%] PŘI 100°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 120,5 Mpa	+9,7 %	-4,3 %	-3,4 %	+6,6 %	+10,3 %	+11,9 %	+8,8 %	+8,6 %
LDPE*	Ref. 22,4 Mpa	-1,7 %	-6,7 %	+2,0 %	-4,4 %	+0,6 %	+0,1 %	-2,0 %	+6,3 %

\* odhad aritmetických průměrů modulů pružnosti je ze statistického hlediska nevýznamný  
Nejvyšší dosažené hodnoty jsou v tabulce zvýrazněny

Naměřené změny tahových vlastností LDPE i HDPE tak korespondují s měřením obsahu gelové fáze polymerů, kdy největšího zlepšení dosáhly materiály s vyšším obsahem gelu.

### 8.1.1 *Ekonomika procesu ozářování – finanční analýza*

S ohledem na ekonomiku procesu je potřeba zvážit dosažené vlastnosti vzhledem k ceně ozářování. Úspory při použití radiačně síťovatelných materiálů lze nalézt ve třech oblastech:

**1) Oblast materiálové úspory** – modifikace standardních polymerů pomocí radiačního síťování může v řadě aplikací nahradit drahé, vysoce odolné polymery, popřípadě jiné materiály. Typickým příkladem využití radiačního síťování v praxi jsou tzv. PEX trubky (ozářené HDPE trubky) pro systémy podlahového vytápění. V tomto případě tak můžeme nahradit dražší měděné trubky.

Tab. 25. Příklad úspory nákladů [62], [63]

Úspora nákladů	
Materiál, náklady	Cena
Cu trubka $\varnothing 18 \times 1$ mm	4,20 €/m
HDPE trubka $\varnothing 18 \times 2$ mm	1,20 €/m
Náklady na síťování	0,21 – 0,42 €/m
Náklady na dopravu	Cca 0,2 €/m
Celková úspora nákladů	
HDPE s náklady na ozáření a dopravu	1,61 €/m
Cu trubka	4,20 €/m
<b>Úspora při použití HDPE oproti Cu 2,59 €/m</b>	

**2) Oblast výrobní úspory** – výrobní úspory vycházejí z nižších zpracovatelských teplot při použití radiačně síťovatelných polymerů a s tím přímo spojená nižší spotřeba elektrického proudu. Tyto úspory jsou často přehlíženy, jelikož nejsou přímo vidět. Na výsledné úspoře nákladů se však významně podílejí.

**3) Oblast kvality** – z důvodů vyšší životnosti radiačně modifikovaných výrobků lze snížit potenciální náklady na případné reklamace. [62], [63]

## 8.2 Změna vrubové houževnatosti pro HDPE a LDPE při pokojové a snížené teplotě v závislosti na dávce záření

Tabulka 26 interpretuje procentuální změnu vrubové houževnatosti HDPE a LDPE po radiačním síťování.

U HDPE lze oproti LDPE vyzorovat vyšší hodnoty změny vrubové houževnatosti po radiačním síťování. Zlepšení se opět nejvíce projevilo při vyšších dávkách záření. LDPE vykazuje nejvyšší hodnotu změny při nižších dávkách záření. Od dávky 99 kGy pak dochází k poklesu hodnot změn vrubové houževnatosti pod hodnoty referenčního materiálu.

Tab. 26. Tabulka změn vrubové houževnatosti pro HDPE a LDPE

ZMĚNA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI $A_v$ [%] PŘI 23°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 7,0 kJ.m <sup>-2</sup>	+ 4,2 %	+ 3,6 %	+ 6,3 %	+ 9,3 %	+ 19,2 %	+ 22,7 %	+ 26,3 %	+ 32,6 %
LDPE*	Ref. 45,6 kJ.m <sup>-2</sup>	+ 1,8 %	+ 2,3 %	+ 1,7 %	+ 1,3 %	+ 1,9 %	+ 1,7 %	+ 2,0 %	- 0,4 %
ZMĚNA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI $A_v$ [%] PŘI - 20°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 3,46 kJ.m <sup>-2</sup>	+ 13,9 %	+ 16,2 %	+ 22,5 %	+ 19,9 %	+ 23,1 %	+ 21,4 %	+ 32,7 %	+ 28,6 %
LDPE	Ref. 12,53 kJ.m <sup>-2</sup>	+ 15,4 %	+ 9,1 %	+ 16,0 %	+ 19,6 %	+ 12,6 %	- 30,2 %	- 31,8 %	- 34,3 %

\* z důvodu nepřeražení zkušebních těles jsou hodnoty pouze informační

## 8.3 Změna tvrdosti HDPE a LDPE při pokojové teplotě v závislosti na dávce záření

Změna tvrdosti u HDPE i LDPE vykazuje po radiačním síťování spíše nepatrné změny v jednotkách procent. Jak u HDPE tak u LDPE však došlo k nárůstu této hodnoty viz. Tab. 27.

Tvrdość povrchových vrstev může v případě polyetylenu ozářeného za přítomnosti vzduchu ovlivňovat více faktorů. Při ozařování polyetylenu nízkými dávkami ionizačního záření v normální atmosféře převážně dominuje formování peroxidových radikálů nad rekombinační síťovací reakcí, nicméně se zvyšující se dávkou záření vzrůstá počet rekombinačních reakcí viz. kap. 4.5.2. Poměr mezi těmito reakcemi ovlivňuje výslednou tvrdost ozářeného polymeru. Toto zjištění potvrzují četné studie v dané oblasti, viz. například Tretinnikov (43).

Tab. 27. Tabulka změn tvrdosti ShoreD pro HDPE a LDPE

ZMĚNA TVRDOSTI SHORED HShD [%] PŘI 23°C									
Typ	Dávka záření [kGy]								
	0	15	33	45	66	99	132	165	198
HDPE	Ref. 58,4 HShD	+ 0,7 %	- 0,3 %	+ 1,2 %	+ 2,7 %	+ 3,6 %	+ 2,4 %	+ 2,7 %	+ 2,7 %
LDPE	Ref. 46,3 HShD	+ 0,2 %	+ 0,2 %	+ 0,2 %	+ 0,9 %	+ 0,9 %	+ 1,7 %	+ 1,5 %	+ 1,7 %

#### 8.4 Stanovení obsahu gelu

Naměřené výsledky hodnot obsahu zesíťované fáze zkoumaných vzorků, při dané robustnosti měření, ukázaly rozdílnost vlivu dávek záření na LDPE a HDPE, kdy u zesíťovaných vzorků LDPE bylo možno stanovit obsah gelu již od dávky 45 kGy a daný materiál vykázal jeho vyšší obsah při stejné dávce záření než materiál HDPE, což může být způsobeno přítomností vyššího větvení LDPE a tedy vyšší mobilitou postranních řetězců. K vyššímu obsahu gelové fáze u LDPE oproti HDPE přispívá také obsah nenasyčených dvojných vazeb ve struktuře LDPE a vyšší obsah amorfnní fáze, jak mimo jiné referují autoři Smedberg (41) nebo Khonakdar (42).

#### 8.5 Termomechanická analýza HDPE a LDPE

Termomechanická analýza potvrdila vliv dávek záření na strukturu zkoumaných polymerů. Se zvyšující se dávkou záření úměrně rostla tepelná odolnost zkoumaných polymerů, a to až nad hodnoty teploty tání základního polymeru, což potvrdilo poznatky získané z literatury. Polymery tak po radiačním síťování mění své chování z termo-plastického na termo-elastické. Z provedených měření lze konstatovat, že nejvyšších změn dosáhly oba zkoumané materiály při vyšších dávkách záření.

#### 8.6 DSC analýza

Z výsledků DSC analýzy jak u HDPE tak LDPE je patrné, že trend hodnot teploty tání i krystalizace klesá v závislosti na zvyšující se dávce záření, což může být způsobeno klesající velikostí krystalitů a tedy i klesající krystalinitou. Hodnota entalpie se u tání materiálu i krystalizace snižuje, což dále potvrzuje pokles krystalinity.

#### 8.7 Rentgenová difrakce

Na základě výsledků RTG difrakce lze konstatovat, že při ozáření je jen malá změna jak v procentech krystalinity tak ve velikosti krystalitů. To je důkazem, že záření beta způsobuje především zesíťování amorfnních oblastí materiálu. Při porovnání výsledků RTG difrakce s jinými výzkumnými pracemi Murray (38), je zřejmé, že jsou naměřené výsledky podobné.

## 9 PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Hlavní přínosy práce shledávám v následujících bodech:

**Přínos pro vědu** shledávám v ucelených poznatcích o vlivu ionizačního beta záření na mechanické a tepelné vlastnosti HDPE a LDPE. Tyto poznatky dávají podrobný popis chování daných polymerů při různých dávkách záření a mohou být využity v dalším výzkumu.

**Přínos pro technickou praxi** shledávám ve vytvoření přehledné matice změn vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbovaných dávkách záření. Tento přehled usnadní výběr vhodné modifikace daného polymeru pro konkrétní aplikace.

V technické praxi je i významný ekonomický přínos pro danou aplikaci, kde náhrada konstrukčních nebo high-tech polymerů za radiačně sít'ovatelný polymer v oblastech, kde jsou konstrukční plasty využívány nejvíce, pomůže nejen snížit náklady na pořízení polymeru, ale sníží se i výsledné výrobní náklady.

## ZÁVĚR

Z výsledků všech provedených měření je patrné, že ionizační beta záření má vliv na mechanické vlastnosti zkoumaných materiálů HDPE a LDPE. Tyto vlastnosti se mění nejen se zvyšující se dávkou záření, ale také při změně teploty měření.

Všechny naměřené výsledky byly testovány na vychýlené hodnoty, dále Anderson – Lingovým testem normality a teorií hypotéz pro stanovení statistické významnosti naměřených dat. Naměřená data byla v závěru seřazena přehledně do tabulek změn (matice vlastností), které prezentují nárůst/pokles sledovaných veličin po vystavení zkoušených materiálů vybraným dávkám ionizujícího beta záření.

Z měření vlastností v tahu vyplynulo, že jak mez pevnosti v tahu, tak modul pružnosti v tahu rostou se zvyšující se dávkou záření, naopak poměrné prodloužení pokleslo po ozáření pod hodnotu neozářených materiálů. Jedinou výjimkou bylo LDPE měřené za zvýšené teploty, kde poměrné prodloužení v tahu rostlo se zvyšující se dávkou záření. V případě HDPE za zvýšené teploty se poměrné prodloužení příliš neměnilo. Největších změn sledovaných vlastností, s porovnáním s materiály neozářenými, dosáhly jak HDPE tak LDPE při dávkách záření nad 132 kGy. Nicméně je nutné však konstatovat, že výslednou dávkou záření je nutno vždy pečlivě zvážit i s ohledem na efektivitu procesu ozařování. V některých případech lze volit i nižší dávku záření s porovnatelným dosaženým výsledkem modifikace.

Z měření rázových vlastností HDPE a LDPE vyplynulo, že se zvyšující se dávkou záření roste vrubová houževnatost sledovaných materiálů. HDPE vykázalo nejvyšší nárůst vrubové houževnatosti u dávky 198 kGy při měření za pokojové teploty a u dávky 165 kGy při měření za snížené teploty. U LDPE nedošlo při měření vrubové houževnatosti za pokojové teploty k přeražení zkušebních tělísek, tudíž pro porovnání uvažujeme pouze měření za snížené teploty, kde došlo k přeražení všech zkušebních tělísek. Nejvyšší nárůst vrubové houževnatosti zde byl zaznamenán při dávce 66 kGy, při vyšších dávkách hodnoty klesaly až pod úroveň neozářených zkušebních těles.

Z měření tvrdosti metodou ShoreD vyplynulo, že ionizační záření ovlivňuje výslednou tvrdost se zvyšující se dávkou záření jen v řádu jednotek procent. Nejvyšší nárůst tvrdosti byl v případě HDPE naměřen u dávky záření 99 kGy, v případě LDPE u dávky záření 132 kGy.

Provedené zkoušky tepelné odolnosti a strukturálních změn celkově dokreslují vliv ionizačního záření v podobě radiačního sítování na strukturu ozářených polymerů a její dopad na výsledné mechanické vlastnosti. Jak u HDPE tak i LDPE došlo k poklesu teploty tání a teploty krystalizace se zvyšující se dávkou záření. U obou materiálů došlo vlivem modifikace ozařová-

ním k nárůstu tepelné odolnosti, jak dokazují výsledky termomechanické analýzy.

Z naměřených dat lze tedy vyzorovat, že největších změn zkoumaných vlastností dosáhly ozařované polyetylény při vyšších dávkách záření. Je nutné však konstatovat, že konečná aplikovaná dávka záření by měla být vždy kompromisem mezi požadovanými vlastnostmi a náklady nutnými na realizaci modifikace tak aby výsledná přidaná hodnota modifikace konečného produktu byla co nejlepší.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ducháček V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. VŠCHT v Praze, 2006. 280 s, ISBN 80-7080-617-6.
- [2] Vishu Shah, editor: Plastics testing and failure analysis, USA, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2007, ISBN: 978-0-471-67189-3.
- [3] Myer Kutz, editor: Handbook of materials selection, USA, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2001.
- [4] Dr. Gi-Dae Choi: Engineering plastics handbook, Daejeon, Korea, 2006
- [5] Mleziva, J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, Praha, Sobotáles, 1993.
- [6] Woods, R. J.: Applied radiation chemistry: radiation processing, 1994, ISBN 0-471-54452-3.
- [7] Manas, D., Manas, M., Stanek, M.: Properties of Irradiated Polypropylene, Chapter 37 in DAAAM International Scientific Book 2008, p. 433-448, Published by DAAAM International, ISBN 978-3-901509-69-0, ISSN 1726-9687, Vienna, Austria DOI: 10.2507/daaam.scibook.2008.37.
- [8] Mañas, D., Mañas, M., Staněk, M., Drga, T.: Irradiation of Polymers Materials. In: Chemické listy. Volume 101, 2007, s.27-28, ISSN 0009-2770.
- [9] Manas, D., Stanek, M., Manas, M., Drga, T.: Influence of Radiation on Polymer Properties . In: International Science Conference of Materials Science and Manufacturing Technology, 26. - 27.6.2007, Czech University of Life Science Prague, p.200-205, ISBN 978-80-213-1650-8.
- [10] Zyball, A.: Strahlungsenergie zur Modification von Kunststoffen – Industrielle Anwendungen der Bestrahlungstechnik, In: Strahlenvernetzte Kunststoffe , Springer VDI verlag, Dusseldorf, 2006, ISBN 3-935065-30-2.
- [11] Drobný, J.G.: Radiation Technology for Polymers, Boca Raton: CRC Press, 2010, ISBN 978-1-4200-9404-6.
- [12] Lenfeld, P.: Technologie II : Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti [online]. [cit. 2009-12-13]. Dostupný z WWW: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm).
- [13] Turjap, V.: Fyzika atomového jádra [online]. [cit. 2009-12-22]. Dostupný z WWW: <http://atomejadro.wz.cz/stranky/infoWeb.html>.

- [14] Rybníkář, F., et al.: Analýza a zkoušení plastických hmot. Praha, SNTL, MÍR, 1965. 420 s. ISBN 04-628-65.
- [15] Jarušek, J.: Metody zkoumání polymerů. 2.vyd. Pardubice: VŠCHT, 1989. 105 s. ISBN 80-85113-01-5.
- [16] Hrbáč, R.: Vliv radiačního síťování na creepové chování polymerů. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2010.
- [17] Jandík, L. Creepové zkoušky radiačně síťovaných polymerů. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2010.
- [18] Meissner, B., Zilvar, V.: Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1. Vyd. Praha: SNTL, 1987. 308s.
- [19] Radiační síťování plastů. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 40 s.
- [20] Makhlis, F.A.: Radiation Physics and Chemistry of Polymers, Halsted Press Book, New York, Jerusalem, 1975, ISBN 0-470-56537-3.
- [21] Švec, J.: Radioaktivita a ionizující záření, [online]. 2005 [cit. 2011-09-05]. Dostupný z WWW: <http://www.fbi.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/fbi/050/cs/sys/resource/PDF/studijni-materialy/zareni.pdf>.
- [22] Radioaktivita a ionizující záření, [online]. [cit. 2011-01-18]. Dostupný z WWW: <http://www.surao.cz/cze/Informacni-koutek/Dokumenty-ke-stazeni/Brozury>.
- [23] Ullmann V.: Jaderná fyzika a fyzika ionizujícího záření. Ostrava 2002., [online]. [cit. 2011-09-07]. Dostupný z WWW: <http://astronuklfyzika.sweb.cz/JadRadFyzika6.htm>.
- [24] Reichl, J., Všetická M.: Encyklopedie fyziky, [online]. 2011 [cit. 2011-09-07]. Dostupný z WWW: <http://fyzika.jreichl.com/index.php>
- [25] Valašek, J.: Detekce ionizujícího záření, [online]. [cit. 2011-09-07]. Dostupný z WWW: <http://www.radioaktivita.cz/>.
- [26] Basell Polyolefins Company N.V.: Technical manual – Materials used in pipe extrusion , 2005.
- [27] Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience, Publishers. John Wiley & Sons, New York (1962). 712s.
- [28] Miller, A. A.; Lawton, E. J.; Balwit, J. S. Effect of chemical structure of vinyl polymers on crosslinking and degradation by ionizing radiation. Journal of Polymer Science, 14,(1954) 503s.
- [29] Drobný, J. G.: Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications. William Andrew is an imprint of Elsevier, Oxford, 2013, ISBN 978-1-4557-7881-2, 320s.

- [30] Dole, M.; Matsuo, H.: Analysis of molecular weight changes and gel data of some irradiated vinyl polymers. *Journal of Chemical Physics*, Volume 38, Issue 12 (1963), 4s.
- [31] Kotek, J. a Raab, M.: Quo vaditis, polymery?: materiály z velkých molekul. *Časopis Vesmír* [online]. 13. 03. 2009, č. 3, s. 5 [cit. 2013-04-30]. ISSN 1214-4029. Dostupné z WWW: <http://www.vesmir.cz/clanek/quo-vaditis-polymery>.
- [32] Stránský, P.: Chemie - Gymnázium: organická chemie. Gymnázium, Střední odborná škola a Vyšší odborná škola Ledec nad Sázavou [online]. 1.1.2007 [cit. 2013-06-28]. Dostupné z: <http://www.gvi.cz/index.php?o=1000279>
- [33] Lenfeld, P.: Zpracování plastů: plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. Katedra strojírenské technologie, FS, TU v Liberci [online]. [2004] [cit. 2013-06-28]. Dostupné z WWW: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm).
- [34] Achillesová, J.: Vlastnosti radiačně síťovatelných materiálů v aplikacích pro světlomety. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2013.
- [35] Žák, M.: Tepelné vlastnosti polyolefinů modifikovaných ionizačním žiářením. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2013.
- [36] Singh, A.: Irradiation of polyethylene: Some aspects of crosslinking and oxidative degradation. *Radiation Physics and Chemistry* 56 (1999), 5s.
- [37] Macourek, J.: Vliv ozáření na mechanické a termomechanické vlastnosti LDPE a HDPE Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2009.
- [38] Murray, K.A., Kennedy, J. E., McEvoy, B., Vrain, O. Ryan, D., Cowman, R., Higginbotham, C. L.: Characterisation of the Surface and Structural Properties of Gamma Ray and Electron Beam Irradiated Low Density Polyethylene. *International Journal of Material Science (IJMSCI)* Volume 3 Issue 1, March 2013
- [39] Nízkohustotní polyethylen (LDPE), [online]. [cit. 2013-01-18]. Dostupný z WWW: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/ldpe.aspx>
- [40] Makuuchi, K., Cheng, S.: Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. John Wiley & Sons, New Jersey (2012), ISBN 978-0-470-58769-0, 415s.
- [41] Smedberg, A., Hjertberg, T., Gustafsson, B.: Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene. *Polymer*, Volume 44, Issue 11, May 2003, 10s.

- [42] Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Jehnichen, D.: Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 75, Issue 1, January 2006, 8s.
- [43] Tretinnikov, O., N., Ogata, S., Ikada, Y.: Surface crosslinking of polyethylene by electron beam irradiation in air. *Polymer*, Volume 39, Issue 24, November 1998, 5s.
- [44] ČSN EN 579. Plastové potrubní systémy - trubky ze síťovaného polyethylénu (PE-X) - stanovení stupně zesíťování extrakční metodou. Zlín: Institut pro testování a certifikaci a.s., Únor 1996.
- [45] ČSN EN ISO 179. Plasty - stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Litvínov: Zpracovatel Chemopetrol a.s., Červen 1998.
- [46] ČSN EN ISO 527-1. Plasty - stanovení tahových vlastností: část 1 - základní principy. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, a.s., Srpen 1997.
- [47] ČSN EN ISO 31-10. Část 10: Jaderné reakce a ionizující záření. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [48] ČSN EN ISO 11357. Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Leden 2010.
- [49] ISO 11359-1-3:1999. Plastics -- Thermomechanical analysis (TMA). Part 1: General principles, Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature, Part 3: Determination of penetration temperature, 15 November 1999.
- [50] Zakaria, A., YEHIA, B., WAIEL, E.: Spectroscopic Studies of Structural Changes in LDPE and Its Blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. Volume 45, Issue 7, 1 April 2007, 9s.
- [51] Wiedmer, S., Gellner, D., Friedrich, K.: Investigation of the Effect of Electron Beam Radiation on Carbon Fiber / Polyamide-6,6 and Carbon Fiber / Polyamide-6 Composites. *Archive Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology* - Issue 2006/03, 14s.
- [52] Abs, M., Capdevila, J. M., Delvigne, T., Genin, F., Jongen, Y., Nguyen, A.: RHODOTRON Accelerators for Industrial Electron-Beam Processing : A Progress Report. 5th European Particle Accelerator Conference, Sitges, Barcelona, Spain, 10 - 14 Jun 1996, pp.e-proc. 2687.
- [53] Krause, B., Voigt, D., Häußler, L., Auhl, D., Münstedt, H.: Characterization of electron beam irradiated polypropylene: Influence of irradiation temperature on molecular and rheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 100, Issue 4, 15 May 2006, 10s.

- [54] Gheysaria, Dj., Behjata, A., Haji-Saeidb, M.: The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *European Polymer Journal*, Volume 37, Issue 2, February 2001, 7s.
- [55] Al-Maadeed, M. A.: Change in Structure of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Due to Irradiation in Air and in Nitrogen. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 11, 2006, ISSN: 1023-666X, 13s.
- [56] Maziyar, S., Hassan, A., Ratnam, Ch. T.: Mechanical, electrical, and thermal properties of irradiated low-density polyethylene by electron beam. *Polymer Bulletin*, Volume 68 (9), Springer Journals – May 1, 2012, 17s.
- [57] Suljovrujic, E.: Post-irradiation effects in polyethylenes irradiated under various atmospheres. *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 89, 08/2013, 7s.
- [58] Chmielewski, A. G., Haji-Saeid, M., Shamshad A.: Progress in radiation processing of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Volume 236, Issue 1-4, 07/2005, 10s.
- [59] Dadbin, S., Frounchi, M., Saeid, M. H., Gangi, F.: Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 86, Issue 8, 21 November 2002, 10s.
- [60] Tamboli, S., M., Mhaske, S. T., Kale, D. D.: Crosslinked Polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 11, November 2004, 11s.
- [61] Slichter, W. P., Mandell, E. R.: Molecular Structure and Motion in Irradiated Polyethylene. *J. Phys. Chem.*, 62 (3), 1958, 6s.
- [62] DANĚK, Michal. „Radiční síťování - recept na zlepšení tribologických vlastností vstříkovaných polymerních dílů“. *TRIBOLÓGIA* [online]. © 2008 - 2013 [cit. 2013-05-02]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-32010/radiacni-sitovani-recept-na-zlepseni-tribologickych-vlastnosti-vstrikovanych-polymernich-dilu.html>
- [63] Herzlich willkommen bei BGS Beta-Gamma-Service. BGS - Beta Gamma Service [online]. [2013] [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://www.bgs.eu>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

C	Uhlík
H	Vodík
O	Kyslík
Cl	Chlor
Br	Brom
Na	Sodík
PS	Polystyren
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PA	Polyamid
PVC	Polyvinylchlorid
PBT	Polybutylentereftalát
T <sub>m</sub>	Teplota tání [°C]
T <sub>f</sub>	Teplota vizkozního toku [°C]
V	Volt, variační rozpětí (použito v tabulkách)
eV	Elektronvolt
MeV	Megaelektronvolt
e-	Elektron
Gy	Gray
J	Joule
Bq	Becquerel
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
TMA	Termomechanická analýza
g	Gram
kg	Kilogram
mm	Milimetr
cm	Centimetr
m	medián
s	odhad směrodatné odchyly
L	Délka [mm]

---

W	Watt
°C	Stupeň Celsiův
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
$\sigma_M$	Mez pevnosti v tahu [MPa]
$\varepsilon_{\sigma M}$	Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu [%]
$F_M$	Maximální rázová síla [N]
$A_M$	Vrubová houževnatost při max. rázové síle [KJ/m <sup>2</sup> ]
$A_V$	Vrubová houževnatost [KJ/m <sup>2</sup> ]
$\Delta L_{FM}$	Deformace při maximální rázové síle [mm]
$\Delta L$	Deformace [mm]
$\bar{x}$	Odhad aritmetického průměru
$\mu$	Aritmetický průměr základního souboru
$\sigma$	Směrodatná odchylka základního souboru
$V_x$	Odhad variačního koeficientu
Ua	Odhad nejistoty měření typu A
V	Variační rozpětí

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1. Porovnání základních vlastností HDPE a LDPE [12]</i> .....	13
<i>Obr. 2. Schematické znázornění průchodu částic <math>\beta</math> látkou</i> .....	15
<i>Obr. 3. Produkty záření o vysoké energii [29]</i> .....	17
<i>Obr. 4. Ionizace a excitace [29]</i> .....	19
<i>Obr. 5. Radiačně síťovatelné polymery [19]</i> .....	24
<i>Obr. 6. Obecný graf změn některých vlastností plastů v závislosti na dávce ozáření</i> .....	25
<i>Obr. 7. Elektronový urychlovač typu Rhodotron[16]</i> .....	26
<i>Obr. 8. Síťování pomocí záření beta [16]</i> .....	26
<i>Obr. 9. Strukturní vzorec polyetylénu [26]</i> .....	27
<i>Obr. 10. Vznik volných radikálů [26]</i> .....	27
<i>Obr. 11. Struktura radiačně zesíťovaného polyetylénu – vytvoření kovalentní vazby C-C [26]</i> .....	28
<i>Obr. 12. Formování příčných vazeb v polyetylénu ozářeného beta zářením I. krystalické regiony, II. amorfnní regiony[6]</i> .....	29
<i>Obr. 13. Linka pro radiační síťování [19]</i> .....	35
<i>Obr. 14. Srovnání modulů pružnosti HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	38
<i>Obr. 15. Test na vychýlené hodnoty HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě</i> .....	39
<i>Obr. 16. Test normality Anderson-Darlingovou metodou pro HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě a dávce 30 kGy</i> .....	40
<i>Obr. 17. Test pro rovnost rozptylů pro HDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě</i> .....	41
<i>Obr. 18. Srovnání meze pevnosti HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	43
<i>Obr. 19. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	44
<i>Obr. 20. Srovnání modulů pružnosti HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	45
<i>Obr. 21. Srovnání meze pevnosti HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	46
<i>Obr. 22. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu HDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	47



<i>Obr. 23. Srovnání modulů pružnosti LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	48
<i>Obr. 24. Test na vychýlené hodnoty LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě</i> .....	49
<i>Obr. 25. Test normality Anderson-Darlingovou metodou pro LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě a dávce 165 kGy</i> .....	50
<i>Obr. 26. Test pro rovnost rozptylů pro LDPE – modul pružnosti v tahu při pokojové teplotě</i> .....	51
<i>Obr. 27. Srovnání meze pevnosti LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	52
<i>Obr. 28. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE v závislosti na dávce záření při pokojové teplotě</i> .....	53
<i>Obr. 29. Srovnání modulů pružnosti LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	54
<i>Obr. 30. Srovnání meze pevnosti LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	55
<i>Obr. 31. Trendová křivka poměrných prodloužení při mezi pevnosti v tahu LDPE v závislosti na dávce záření při 100°C</i> .....	56
<i>Obr. 32. Znárodnění hodnoty vrubové houževnatosti</i> .....	57
<i>Obr. 33. Srovnání vrubových houževnatostí HDPE v závislosti na dávce záření – pokojová teplota</i> .....	58
<i>Obr. 34. Srovnání vrubových houževnatostí HDPE v závislosti na dávce záření – snížená teplota -20°C</i> .....	59
<i>Obr. 35. Srovnání vrubových houževnatostí LDPE v závislosti na dávce záření – pokojová teplota</i> .....	60
<i>Obr. 36. Srovnání vrubových houževnatostí LDPE v závislosti na dávce záření – snížená teplota -20°C</i> .....	62
<i>Obr. 37. Srovnání tvrdostí ShoreD HDPE v závislosti na dávce záření</i> .....	63
<i>Obr. 38. Srovnání tvrdostí ShoreD LDPE v závislosti na dávce záření</i> .....	64
<i>Obr. 39. Obsah gelu u LDPE – trendová křivka</i> .....	65
<i>Obr. 40. Obsah gelu u HDPE – trendová křivka</i> .....	66
<i>Obr. 41. Srovnání termomechanických křivek HDPE v závislosti na dávce záření</i> .....	66
<i>Obr. 42. Srovnání termomechanických křivek LDPE v závislosti na dávce záření</i> .....	67
<i>Obr. 43. Průběh 2. tání HDPE [35]</i> .....	69
<i>Obr. 44. Průběh krystalizace HDPE [35]</i> .....	69

---

<i>Obr. 45. Trendové křivky hodnot teploty tání a teploty krystalizace v závislosti na velikosti dávky záření u 2. tání HDPE [35] .....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 46. Průběh 2. tání LDPE [35] .....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 47. Průběh krystalizace LDPE [35] .....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 48. Trendové křivky hodnot teploty tání a teploty krystalizace v závislosti na velikosti dávky záření u 2. tání LDPE [35] .....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 49. RTG difrakční záznamy ozářeného HDPE .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 50. RTG difrakční záznamy ozářeného LDPE .....</i>	<i>73</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Charakteristické vlastnosti polyetylénu [1].....</i>	12
<i>Tab. 2. Klasifikace polymerních materiálů na základě chování při vystavení ionizujícímu záření .....</i>	21
<i>Tab. 3. Vybrané vlastnosti LDPE .....</i>	33
<i>Tab. 4. Vybrané vlastnosti HDPE.....</i>	34
<i>Tab. 5. Vstřikovací parametry LDPE a HDPE.....</i>	34
<i>Tab. 6. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro HDPE při pokojové teplotě.....</i>	37
<i>Tab. 7. Tabulka pravděpodobností p pro HDPE- E-modul pokojová teplota .....</i>	40
<i>Tab. 8. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro HDPE při pokojové teplotě.....</i>	42
<i>Tab. 9. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro HDPE při 100°C.....</i>	44
<i>Tab. 10. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro HDPE při 100°C .....</i>	46
<i>Tab. 11. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro LDPE při pokojové teplotě.....</i>	48
<i>Tab. 12. Tabulka pravděpodobností p pro LDPE- E-modul pokojová teplota.....</i>	51
<i>Tab. 13. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro LDPE – pokojová teplota.....</i>	52
<i>Tab. 14. Tabulka naměřených hodnot modulů pružnosti v tahu pro LDPE při 100°C .....</i>	54
<i>Tab. 15. Tabulka naměřených hodnot meze pevnosti pro LDPE při 100°C.....</i>	55
<i>Tab. 16. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti HDPE – pokojová teplota.....</i>	57
<i>Tab. 17. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti HDPE – snížená teplota -20°C .....</i>	59
<i>Tab. 18. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti LDPE – pokojová teplota.....</i>	60
<i>Tab. 19. Tabulka naměřených hodnot vrubové houževnatosti LDPE – snížená teplota-20°C .....</i>	61
<i>Tab. 20. Tabulka naměřených hodnot tvrdosti ShoreD.....</i>	62
<i>Tab. 21. Tabulka naměřených hodnot tvrdosti ShoreD .....</i>	64
<i>Tab. 22. Tabulka naměřených hodnot DSC HDPE [35] .....</i>	68
<i>Tab. 23. Tabulka naměřených hodnot DSC LDPE [35].....</i>	70
<i>Tab. 24. Tabulka změn meze pevnosti a modulu pružnosti pro HDPE a LDPE .....</i>	74
<i>Tab. 25. Příklad úspory nákladů[62],[ 63] .....</i>	75

---

<i>Tab. 26. Tabulka změn vrubové houževnatosti pro HDPE a LDPE.....</i>	<i>76</i>
<i>Tab. 27. Tabulka změn tvrdosti ShoreD pro HDPE a LDPE .....</i>	<i>77</i>

## **SEZNAM PŘÍLOH**

1) Materiálový list HDPE a LDPE (cd)

## SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

**Z. Holik**, M. Danek, M. Manas, J. Cerny, M. Malachova, Chemical Resistance of Polymers Modified by Beta Radiation. In: 13th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING&SIMULATION (ACMOS'11), Lanzarote, Canary Island, Spain, ISBN: 978-1-61804-004-6, 2011, pp.217-221, Published by WSEAS Press.

**Z. Holik**, M. Danek, M. Manas, J. Cerny, The Influence of Cross-linking Agent on Mechanical Properties of Polyamide Modified by Irradiation Cross-linking. In: 13th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING&SIMULATION (ACMOS'11), Lanzarote, Canary Island, Spain, ISBN: 978-1-61804-004-6, 2011, pp.222-225, Published by WSEAS Press.

**Holik, Z.**, Danek, M., Manas, M., Cerny, J., Malachova M. The Influence of Ionizing Radiation on Chemical Resistance of Polymers. International journal of mechanics [online]. Issue 1, Volume 5, 2011, pp.210-217, ISSN: 1998-4448.

**Holik, Z.**, Danek, M., Manas, M., Cerny, J. Influence of the Amount of Cross-linking Agent on Properties of Irradiated Polyamide 6. International journal of mechanics [online]. Issue 1, Volume 5, 2011, pp.218-225, ISSN: 1998-4448.

**Holik, Z.**, Danek, M., Abraham, J. In Vliv množství síťovacího činidla na vlastnosti ozářeného polyamidu: PLASTKO 2010, 13-14. April 2010. Zlín, Czech Republic, 2010, ISBN 978-80-7318-909-9.

**Holik, Z.**; Kyas, K.; Krumal, M.; Cerny, J. & Danek, M. (2010). Improvement of Polypropylene Properties, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, 20-23rd October 2010, Zadar, Croatia, ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901509-73-5, Katalinic, B. (Ed.), pp. 1191-1192, Published by DAAAM International Vienna, Vienna.

**Holik, Z.**, Danek, M., Abraham, J. In Effect of the Cross-linking Agent on Properties of Polyamide Irradiated by Beta Radiation: 1th International Students Conference Young Technologists Day 2010. 17th – 19th June 2010 Prešov, Slovakia, Technical University of Košice, 2010, p. 161–166. ISBN 978-80-553-0439-7.

**Holik, Z.**, Manas, M., Danek M., Macourek J., Modification of Mechanical and Termomechanical Properties of Polyethylen by Irradiation Crosslinking: „MITECH 2009“, 25 – 26 June 2009, Prague, Czech Republic.

**Holik, Z.**, Manas, M., Danek, M., Macourek, J., Improvement of mechanical and thermomechanical properties of polyethylene by irradiation crosslinking. Chem. Listy 103, s1-s148 (2009), ISSN 0009-2770.

**Holik, Z.**, Manas, M., Danek, M., Lamborova, R., Cerny, J., Kyas, K., Krumal, M., Malachova, M., Effect of irradiation cross-linking on mechanical properties of selected types of polymer. Chem. Listy 105, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

**Holik, Z.**, Manas, M., Danek, M., Cerny, J. Hot wire – equipment and method for setting of thermal resistance of polymers. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011\_15.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

**Holík, Z.**; Černý, J. Zařízení pro zkoušku hořlavosti žhavou smyčkou. 2012. Užitečný vzor ČR 24599. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 19. 11. 2012

Danek, M., **Holik, Z.**, Manas, M., Cerny, J., Malachova, M. Chemical resistance of polymers modified by beta radiation. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011\_08.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Danek, M., **Holik, Z.**, Manas, M., Adamek, R.: Modifikace vlastností polyamidů ozařováním „Vliv dávky ozáření (Dosis) na mechanické vlastnosti“, PLASTKO 2009, 3-4. February 2009. Zlín, Czech Republic, 2009.

Lamborová, R., Manas, M., Danek, M., **Holik, Z.**, Cerny, J. Possible method of recycling of selected types of crosslinked polymers. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín : FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011\_24.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Mizera, A., Manas, M., **Holik, Z.**, Danek, M. Teplotní odolnost radiačně síťovatelných polymerů. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín : FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011\_31.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Lamborova, R., Danek, M., **Holik, Z.**, Possible method of recycling of selected types of crosslinked polymers. Chem. Listy 105, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

Cerny, J., Kyas, K., Krumal, M., Lamborova, R., **Holik, Z.** In Realizace vstřikovacích forem pro studijní účely: PLASTKO 2010, 13-14. April 2010. Zlín, Czech Republic, 2010, ISBN 978-80-7318-909-9.

Manas, M.; Stanek, M.; Manas, D.; Danek, M.; Sanda, S.; **Holík, Z.** Modification of polyamides properties by irradiation. Chem. Listy 103, s1-s148 (2009), ISSN 0009-2770.

Manas, M.; Stanek, M.; Manas, D.; Danek, M.; **Holík, Z.** Temperature stability of irradiated polymers. Chem. Listy 105, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

Černý, J.; **Holík, Z.**; Kyas, K.; Navrátil, J. Modern methods of design of ergonomics parts. Plasty a kaučuk, 2012, roč. XLIX, č. 49-Speciál, s. 6-8. ISSN 0322-7340.

Kyas, K.; **Holík, Z.**; Černý, J. Zařízení k dělení měkčených a elastických materiálů. 2012. Užiténý vzor ČR 24691. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 10. 12. 2012.

Kyas, K.; **Holík, Z.**; Černý, J. Prizmatický svěrák. 2013. Užiténý vzor ČR 24968. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 26. 02. 2013.

Kyas, K., Staněk, M., Mañas, M., Mañas, D., Křůmal, M. a **Holík, Z.** Simulation of rubber injection molding process. Chemické listy. 2011, vol. 105, iss. 15 SPEC. ISSUE, s. 354-356. ISSN 0009-2787.

Mizera, A.; Mañas, M.; **Holík, Z.**; Mañas, D.; Staněk, M.; Černý, J.; Bednařík, M.; Ovsík, M. Properties of Selected Polymers after Radiation Cross-Linking. International Journal of Mathematics and Computers in Simulations, 2012, roč. 6, č. 6, s. 592-599. ISSN 1998-0159.

Mizera, A.; Mañas, M.; **Holík, Z.**; Mañas, D.; Staněk, M.; Černý, J.; Bednařík, M.; Ovsík, M. Properties of HDPE after Radiation Cross-Linking. International Journal of Mathematics and Computers in Simulations, 2012, roč. 6, č. 6, s. 584-591. ISSN 1998-0159.

Černý, J., Mañas, D., **Holík, Z.**, Ovsík, M., Bednařík, M., Mizera, A., Mañas, M. a Staněk, M. Methods of design of ergonomics parts. International Journal of Mathematics and Computers in Simulation [online]. 2013, vol. 7, iss. 1, s. 17-24. [cit. 2013-08-20]. ISSN 1998-0159.

Černý, J., Mañas, D., **Holík, Z.**, Ovsík, M., Bednařík, M., Mizera, A., Staněk, M. a Mañas, M. Wear of heavy industry tires. International Journal of Mathematics and Computers in Simulation [online]. 2013, vol. 7, iss. 1, s. 9-16. [cit. 2013-08-20]. ISSN 1998-0159.

Svoboda, P., Trivedi, K., Mokrejs, P., Svobodová, D., Holík, Z., Danek, M., Jantanasakulwong, K., Ougizawa, T: Investigation of the crystallization behavior of electron beam irradiated polypropylene and high-density polyethylene. Polymer Testing. Submitted 31/7/2013, Manuscript Number POTE-D-13-00496.



## **CV AUTORA**

### **Osobní údaje**

Jméno a příjmení, tituly: Zdeněk Holík, Ing.

Datum a místo narození: 20. ledna 1983, Zlín

Bydliště: Kašava 287, 763 19

Telefon: +420 777 850 668

E-mail: holik@ft.utb.cz

Státní příslušnost: ČR

Rodinný stav: svobodný

### **Školní vzdělání**

9/2007 – dosud UTB ve Zlíně, Fakulta technologická

studijní program: Chemie a technologie materiálů

studijní obor: Technologie makromolekulárních látek (doktorské studium – momentálně studuji)

9/2005 – 6/2007 UTB ve Zlíně, Fakulta technologická

magisterský studijní program: Procesní inženýrství

studijní obor: Konstrukce technologických zařízení

9/2002 – 6/2005 UTB ve Zlíně, Fakulta technologická

bakalářský studijní program: Procesní inženýrství

studijní obor: Technologická zařízení

9/1998 – 6/2002 Střední průmyslová škola, Zlín

obor: Strojírenství

zaměření: počítačové CAD/CAM

### **Pedagogická činnost**

Navrhování prvků a uzlů, Výrobní stroje a zařízení

### **Znalosti a dovednosti**

Anglicky – aktivně, Software (CATIA, Inventor, Autocad, Moldflow plastic inside, Cosmos DesignStar)