

# **Vliv dávek ionizačního záření na index hořlavosti a zapalitelnosti konstrukčních polymerů**

Bc. Miroslav Šimčík

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2014/2015

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Miroslav Šimčík**

Osobní číslo: **T12451**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv dávek ionizačního záření na index hořlavosti  
a zapalitelnosti konstrukčních polymerů**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši na dané téma**
- 2. Provedte přípravu zkušebních tělísek vstřikováním**
- 3. Provedte měření zkoušky žhavou smyčkou**
- 4. Vyhodnoťte naměřené výsledky**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Dle doporučení vedoucího DP**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Ladislav Fojtl**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**30. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2015**

Ve Zlíně dne 30. ledna 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: ŠIMČÍK MIROSLAV

Obor: KTZ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12. 5. 2015



<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Hlavním cílem této diplomové práce je prokázat vliv radiačního síťování na hořlavost a zapalitelnost vybraných konstrukčních polymerů.

Interakce ionizačního záření s polymerními materiály se projevuje v podobě radiačního síťování, což je výsledek rekombinace migrujících polymerních radikálů v amorfních oblastech. Tento moderní způsob modifikace konečných vlastností síťovatelných polymerů nabízí mnohé výhody a může vést ke zlepšení jejich mechanických, tepelných i chemických vlastností. Popisem tohoto tématu, včetně problematiky hoření polymerních materiálů a zkoušky hořlavosti prováděnou pomocí žhavé smyčky, je věnována teoretická část.

Praktická část se zabývá měřením indexu hořlavosti (GWFI) a teploty zapálení žhavou smyčkou (GWIT) u vybraných typů polymerních materiálů, které jsou ozářeny dávkami v rozmezí 33 až 198 kGy. Tyto výsledky zkoušek jsou vyhodnoceny, porovnány s výsledky u neozářených materiálů a v závěru vybrány a prodiskutovány nejvhodnější dávky k ozáření jednotlivých polymerů.

Klíčová slova: polymer, ionizační záření, radiační síťování, hořlavost, žhavá smyčka.

## **ABSTRACT**

The main aim of this thesis is to prove the effect of radiation cross-linking on the flammability and ignitability of selected engineering plastics.

The interaction of ionizing radiation with polymeric materials manifests as radiation cross-linking, which is a result of recombination of migrating polymer radicals into the amorphous region. This modern method for modifying of cross-linkable polymers final properties offers many advantages and may improve their mechanical, thermal and chemical properties. Theoretical part is devoted to the description of this problematic, including the issues of polymer materials burning and flammability test conducted by using a glow wire.

The practical part deals with measuring of Glow-Wire Flammability Index (GWFI) and Glow-Wire Ignition Temperature (GWIT) for selected types of polymer materials which are irradiated by the doses from 33 to 198 kGy. Results of the tests are analyzed, compared with a data of non-irradiated materials and the most suitable option (dose) for irradiation is selected and discussed.

Keywords: polymer, ionizing radiation, radiation cross-linking, flammability, glow wire.

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce panu Ing. Ladislavu Fojtlovi za odborné vedení mé práce, pomoc při získávání potřebných informací a příjemnou spolupráci.

Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Michalu Daňkovi, Ph.D. za odbornou konzultaci k dané problematice a provedení ozařování zkušebních tělísek ve firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG.

Můj dík patří také Ing. Zdeňku Holíkovi, Ph.D. za zajištění této diplomové práce a Ing. Vladimíru Šumberovi za asistenci při vstřikování zkušebních tělísek.

Na závěr bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu při studiu.

Tato diplomová práce byla podpořena z financí interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně s číslem IGA/FT/2015/001.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 POLYMERNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>13</b>
1.1 KLASIFIKACE POLYMERŮ .....	14
1.1.1 Obecné rozdělení.....	14
1.1.2 Podle chování za zvýšené teploty .....	14
1.1.3 Podle molekulární struktury .....	15
1.1.4 Podle stupně uspořádanosti makromolekul.....	16
1.1.5 Podle aplikace .....	18
1.1.6 Podle druhu přísad.....	19
1.1.7 Podle původu.....	19
1.2 POUŽITÉ TYPY POLYMERŮ V DIPLOMOVÉ PRÁCI .....	20
1.2.1 Polyamidy .....	20
1.2.2 Polypropylen .....	21
1.2.3 Termoplastické elastomery .....	21
<b>2 METODY MODIFIKACE POLYMERŮ</b> .....	<b>22</b>
2.1 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE .....	22
2.2 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKACE.....	22
2.3 CHEMICKÁ MODIFIKACE .....	22
2.3.1 Síťování polymerů.....	23
<b>3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ</b> .....	<b>25</b>
3.1 MĚRNÉ JEDNOTKY POUŽÍVANÉ V TECHNOLOGII OZAŘOVÁNÍ.....	26
<b>4 TECHNOLOGIE RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ</b> .....	<b>27</b>
4.1 PRINCIP SÍŤOVÁNÍ BETA ZÁŘENÍM .....	28
4.2 POROVNÁNÍ BETA A GAMA ZÁŘENÍ.....	29
4.3 METODY PRO ZVÝŠENÍ EFEKTIVITY RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ .....	30
<b>5 VLIV RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ NA POLYMERY</b> .....	<b>31</b>
5.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ.....	31
5.1.1 Teplota skelného přechodu .....	31
5.1.2 Krystalinita.....	31
5.2 ZLEPŠENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ .....	32
5.2.1 Tepelné vlastnosti.....	32
5.2.2 Mechanické vlastnosti .....	33
5.2.3 Chemické vlastnosti .....	33
5.2.4 Elektrické vlastnosti .....	33
5.3 SÍŤOVATELNÉ POLYMERY A JEJICH APLIKACE .....	33
5.3.1 Vliv radiačního síťování na polyamidy.....	35
5.3.2 Vliv radiačního síťování na polypropylen .....	36
5.3.3 Vliv radiačního síťování na termoplastické elastomery.....	36
<b>6 HOŘLAVOST POLYMERŮ</b> .....	<b>37</b>
6.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ODOLNOST POLYMERŮ VŮČI HOŘENÍ .....	38
6.1.1 Vliv zesíťované struktury na hořlavost polymerů.....	38



6.2	STANOVENÍ LIMITNÍHO KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA .....	38
6.3	PODMÍNKY A PRŮBĚH HOŘENÍ .....	39
6.4	FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ PODSTATA HOŘENÍ.....	40
6.4.1	Plynná fáze .....	41
6.4.2	Mezofáze .....	42
6.4.3	Kondenzovaná fáze .....	42
6.5	TEORIE JEVU HOŘENÍ POLYMERŮ.....	43
<b>7</b>	<b>POŽÁRNĚ-TECHNICKÉ ZKOUŠKY PLASTŮ .....</b>	<b>44</b>
7.1	METODY ZKOUŠENÍ ŽHAVOU SMYČKOU - VŠEOBECNĚ.....	44
7.1.1	Průběh zkoušky .....	45
7.1.2	Hodnocení zkoušky .....	45
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE .....</b>	<b>47</b>
<b>9</b>	<b>VÝROBA A POPIS ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK.....</b>	<b>48</b>
9.1	VÝBĚR MATERIÁLŮ A JEJICH PODMÍNKY PŘI VSTRÍKOVÁNÍ .....	49
9.2	ROZMĚRY ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK A JEJICH ÚPRAVA .....	50
9.3	RADIČNÍ SÍTOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK.....	51
9.4	TESTOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK NA OBSAH GELOVÉ FÁZE .....	52
9.4.1	Popis gelové analýzy.....	52
9.4.2	Naměřená data obsahu gelové fáze u jednotlivých polymerů.....	53
<b>10</b>	<b>METODY ZKOUŠENÍ ŽHAVOU SMYČKOU .....</b>	<b>54</b>
10.1	POPIS ZKUŠEBNÍHO ZAŘÍZENÍ .....	54
10.1.1	Žhavá smyčka.....	54
10.1.2	Systém měření teploty.....	55
10.1.3	Specifikovaná podložka .....	55
10.1.4	Zkušební komora.....	56
10.2	OVĚŘENÍ ZKUŠEBNÍHO ZAŘÍZENÍ A TĚLÍSEK PŘED ZKOUŠKOU .....	56
10.2.1	Ověření hrotu žhavé smyčky.....	56
10.2.2	Ověření teploty žhavé smyčky .....	56
10.2.3	Aklimatizace před zkouškou .....	56
10.3	ZKUŠEBNÍ POSTUP ZKOUŠKY .....	57
10.3.1	Pozorování a měření při průběhu zkoušky.....	57
10.3.2	Celkový pracovní postup při zkoušce žhavou smyčkou .....	58
10.4	VYHODNOCENÍ ZKOUŠEK HOŘLAVOSTI A ZAPALITELNOSTI.....	59
10.4.1	Zkouška hořlavosti žhavou smyčkou ČSN EN 60695-2-12 .....	59
10.4.2	Zkouška zapalitelnosti žhavou smyčkou ČSN EN 60695-2-13.....	60
<b>11</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE ZKOUŠEK.....</b>	<b>61</b>
11.1	POLYMER Č. 1 – PA 6.6 – 30% GF .....	61
11.2	POLYMER Č. 2 – PA 7T – 56% GF.....	63
11.3	POLYMER Č. 3 – PA 6.6 – 25% GF .....	65
11.3.1	Tloušťka 2,5 mm .....	66
11.3.2	Tloušťka 1 mm.....	66
11.4	POLYMER Č. 4 – PA 6.6 – 25% GF – SAMOZHÁŠIVÝ .....	67
11.4.1	Tloušťka 2,5 mm.....	68

11.4.2	Tloušťka 1 mm.....	69
11.5	POLYMER Č. 5 – PP KOPOLYMER – 30% GF .....	70
11.6	POLYMER Č. 6 – TPE.....	71
11.7	PŘÍKLAD ZKUŠEBNÍHO PROTOKOLU.....	73
11.8	CELKOVÉ ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ .....	75
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>77</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>78</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>81</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>82</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>84</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>85</b>

## ÚVOD

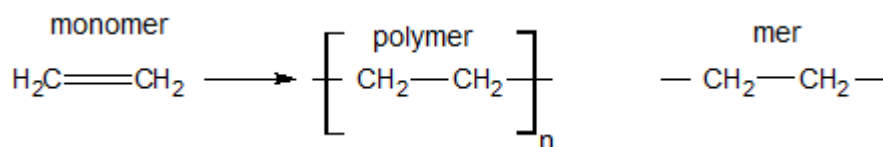
K průmyslovému využití polymerů začalo pozvolna docházet až začátkem 20. století, kdy britská firma Dunlop Rubber Company zahájila výrobu pneumatik pro automobily a celuloid našel upotřebení ve fotografickém a filmařském průmyslu. I přes tyto pokroky ve vývoji byl rozvoj nových polymerních materiálů vlekly. Změna přišla až ve 30. letech, kdy byl vyvinut vinyl, neopren, polystyren, a nylon. Uvedením těchto revolučních materiálů na trh nastala exploze ve výzkumu polymerů, která přetrvává až dodnes. V současné době avšak nedochází k tak častým objevům nových typů polymerů, ale vývoj jde spíše směrem modifikace již známých materiálů s požadavky na lepší mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti.

Polymery mají velmi specifické vlastnosti, a proto nachází uplatnění téměř ve všech průmyslových odvětvích. Z hlediska chemické podstaty jsou však plasty a elastomery hořlavé látky, a mnohdy také přispívají ke vzniku požáru, vzhledem k jejich teplotě vznícení, která se u běžných plastů pohybuje okolo 400°C. Mimo to mohou podporovat jeho rozšíření vlivem odtavování, neboť teplota vzniklých kapek je značně vysoká – kolem 200°C. Je tedy nezbytné se systematicky zabývat požární bezpečností polymerů, což vyžaduje znalost jejich chování při vzniku a průběhu hoření a také vhodnost použití těchto materiálů. K posouzení požární bezpečnosti nám slouží požárně-technické zkoušky polymerů, které mohou být různého charakteru. Tato diplomová práce se zabývá zkouškou hořlavosti a zapalitelnosti modifikovaných konstrukčních polymerů pomocí žhavé smyčky.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

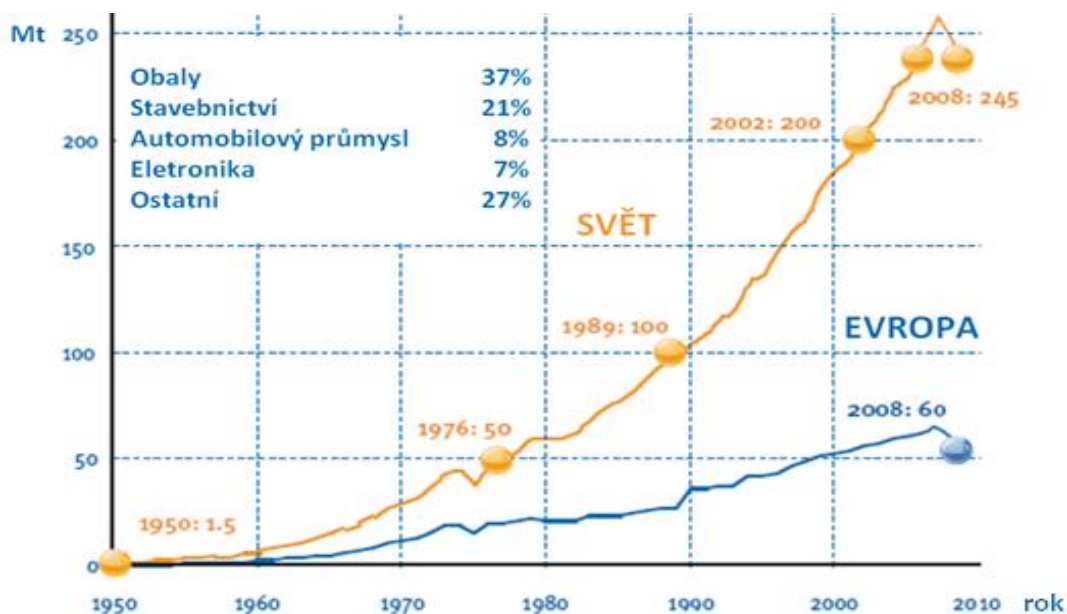
## 1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Polymery jsou organické makromolekulární sloučeniny přírodního nebo syntetického původu, které vznikají polyreakcí (polymerace, polykondenzace, polyadice) výchozí látky – monomeru. Makromolekulární látky jsou tvořeny dlouhými řetězci pravidelně se opakujícími stavebními jednotkami – merů, které jsou mezi sebou navzájem vázány chemickými vazbami. Počet těchto stavebních jednotek se uvádí pomocí polymeračního stupně  $n$  a u polymerů dosahuje hodnot v rozpětí mezi 10 až  $10^6$ . Polymer, jehož řetězec je sestaven pouze z merů jednoho druhu, se nazývá homopolymer. Pokud je složen z více druhů merů, nazývá se kopolymer. Uspořádání a počet stavebních jednotek určuje celkovou strukturu makromolekuly a má vliv na vlastnosti polymeru. [1, 2]



Obr. 1. Struktura makromolekulární látky. [1]

Od 50. let minulého století došlo k rapidnímu nárůstu objemu produkce plastů (Obr. 2) a směr vývoje těchto materiálů se orientuje dvěma směry. Jednou cestou je vývoj stále nových druhů polymerů a druhou modifikace dosavadních známých polymerů. Díky tomuto navyšování rozmanitosti a zlepšování jejich vlastností dochází k postupnému nahrazování tradičních nepolymerních materiálů, materiály polymerními. [3]



Obr. 2. Objem produkce plastů a jejich zastoupení ve vybraných průmyslových odvětvích v roce 2008. [5]

Pro jejich výhodné vlastnosti, jakými jsou například výborná zpracovatelnost, nízká měrná hmotnost, dobré izolační vlastnosti, účinné tlumení rázů a chvění, vysoká stálost a odolnost vůči okolnímu prostředí a také výhodný poměr mezi užitnými vlastnostmi a cenou, našly využití téměř ve všech průmyslových odvětvích, zejména pak ve stavebnictví, v elektrotechnice, v automobilovém a textilním průmyslu. Dále se používají k výrobě předmětů běžné spotřeby, obalů, lepidel, laků a nátěrových hmot. [3, 4]

Mezi hlavní nevýhody polymerních materiálů patří omezená teplotní použitelnost, hořlavost, relativně nízká tuhost výrobků, tvorba elektrostatického náboje, změna mechanických vlastností v závislosti na teplotě, čase a namáhání (creep), a rovněž jejich negativní dopad na životní prostředí. [3, 4]

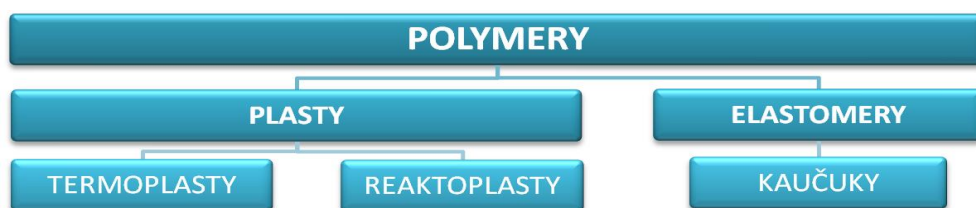
## 1.1 Klasifikace polymerů

Polymery vykazují širokou škálu rozmanitostí, proto je můžeme dělit z několika hledisek.

### 1.1.1 Obecné rozdělení

Obecně se polymerní materiály rozdělují do dvou základních skupin:

- **Plasty** jsou za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké a při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. [6]
- **Elastomery** jsou vysoce elastické polymery, které můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Podskupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž vulkanizací vznikají pryže. [6]



Obr. 3. Základní rozdělení polymerů.

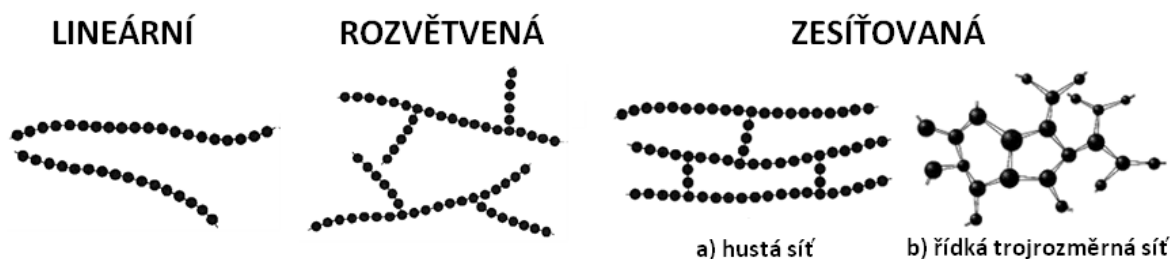
### 1.1.2 Podle chování za zvýšené teploty

**Termoplasty** – jsou polymerní materiály, které se při zahřívání z pevného stavu stávají elastickými, a posléze plastickými. V tomto stavu je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením a tento proces je opakovatelný, jelikož se jedná pouze o proces fyzikální, nedochází k chemickým změnám ve struktuře. Molekuly termoplastů jsou lineární, nebo slabě rozvětvené. [3, 4]

**Reaktoplasty** – jsou polymerní materiály, které se při zpracovatelském procesu stávají plastickými jen na krátkou dobu. Procházejí chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově zesíťované struktury. Tento proces se nazývá vytvrzování a je nevratný, protože dalším zahříváním dochází k degradaci tohoto materiálu. Recyklace je tak obtížnější a vyžaduje speciální postupy. [3, 4]

### 1.1.3 Podle molekulární struktury

Použitím různých výchozích materiálů a zpracovatelských postupů jsme schopni produkovat polymery, které mají různou molekulární strukturu. Tato struktura má významný vliv na výsledné mechanické a tepelné vlastnosti polymeru (Obr. 6.).



Obr. 4. Molekulární struktura polymerů. [10]

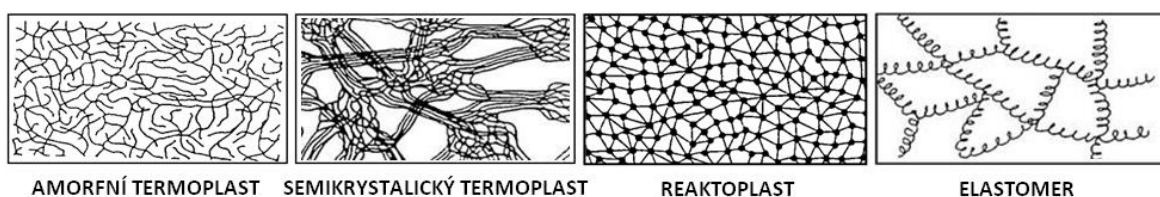
**Lineární struktura polymerů** – je typická pro termoplasty a vyznačuje se tím, že jednotlivé monomery jsou řazeny za sebou, a vytváří tak jednoduchý dlouhý řetězec, který může být vzájemně propletený. Díky tomu makromolekuly lépe zaplňují prostor, a proto mají lineární polymery vyšší hustotu (např. HDPE). Stejně tak snáze vytvářejí prostorově pravidelné shluky krystalických struktur, takže tyto polymery mají vyšší obsah krystalických podílů. Plasty s lineárními makromolekulami jsou obvykle dobře rozpustné a tavitelné (dobrá pohyblivost makromolekul), v tuhém stavu se vyznačují houževnatostí a ve formě tavenin dobrou zpracovatelností. [3, 10]

**Rozvětvená struktura polymerů** – je rovněž typická pro termoplasty a vyznačuje se tím, že ze základního makromolekulárního řetězce vystupují boční větve. Kvůli těmto bočním větvím se makromolekuly nemohou k sobě dostatečně přiblížit, a proto mají rozvětvené polymery nižší hustotu (např. LDPE). Uspořádanost shluků řetězců je nízká a tudíž hůře krystalizují a mají nižší stupeň krystalinity. Rozvětvení zhoršuje i pohyblivost makromolekul, a tedy i tekutost v roztaveném stavu. Boční řetězce, které způsobují oddálení sousedních makromolekul, mají za následek pokles mezimolekulárních sil a tím zhoršení většiny mechanických vlastností. [3, 10]

**Zesíťovaná struktura polymerů** – je typická pro reaktoplasty, které mají hustou síť nebo pro elastomery, které mají řídkou trojrozměrnou síť. Zesíťovaná struktura je vytvořena chemickou vazbou mezi sousedními polymerními řetězci a vede ke ztrátě tavitelnosti a rozpustnosti polymerů. Díky husté síti vykazují reaktoplasty vysokou tvrdost, tuhost a odolnost proti zvýšené teplotě, avšak nízkou odolnost proti rázovému namáhání, na rozdíl od řídké sítě elastomerů, která zapříčiňuje vratnou deformaci bez porušení. [3, 10]

#### 1.1.4 Podle stupně uspořádanosti makromolekul

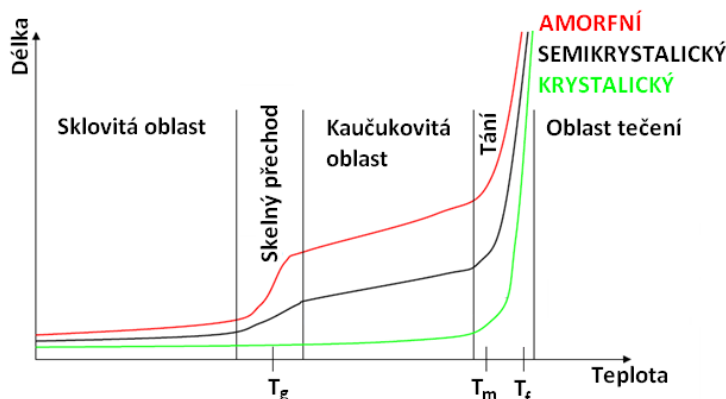
Stupeň uspořádanosti makromolekul neboli nadmolekulární struktura může být buď amorfní, nebo krystalická. Lineární makromolekuly vytváří na rozdíl od rozvětvených makromolekul, uspořádanější nadmolekulární strukturu a zesíťované makromolekuly strukturu neuspořádanou. Termoplasty tak mohou mít amorfní nebo semikrystalickou nadmolekulární strukturu, zatímco reaktoplasty pouze strukturu amorfní.



Obr. 5. Nadmolekulární struktura polymerů. [9]

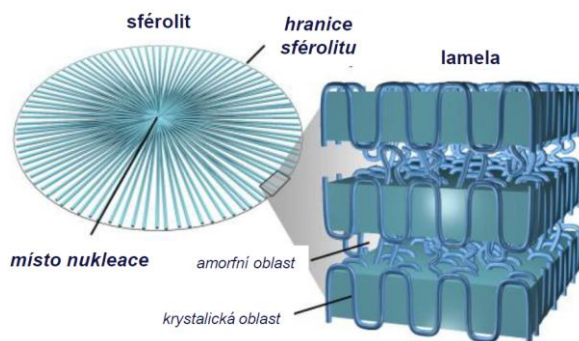
**Amorfní struktura** – je bez jakéhokoliv uspořádání. Základním morfologickým útvarům této struktury jsou tzv. globuly o velikosti 10 až 30 nm, které jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul. Během zahřívání od dostatečně nízké teploty procházejí amorfní polymery třemi oblastmi. Nejprve sklovitou oblastí (pod  $T_g$ ), kdy dochází pouze k vratné deformaci, následuje kaučukovitá oblast (mezi  $T_g$  a  $T_f$ ), pro kterou je charakteristická převážně vratná deformace a nakonec oblastí tečení (nad  $T_f$ ), při níž dochází k viskóznímu toku a k nevratným změnám. Amorfní polymery jsou většinou průhledné, mají nízký sklon k tečení, velkou citlivost k praskání pod napětím, dobrou rozměrovou stabilitu, nízkou chemickou odolnost a jsou křehké. Příkladem amorfních plastů je PS, ABS, PC, PVC, PMMA atd. [3, 9, 11]





Obr. 6. Graf průběhu deformace amorfního a semikrystalického polymeru v závislosti na teplotě. [11]

**Semikrystalická struktura** – se vyznačuje určitým stupněm uspořádanosti. Základním morfologickým útvarem této struktury jsou tzv. lamely o tloušťce 10 nm. Při tuhnutí polymerů se z tavenin vytvářejí útvary, které nazýváme sférolity. Jedná se o shluky lamel, které vychází ze společného centra a rozrůstají se na všechny strany. Krystalizující polymery nemají v reálných podmínkách technologického zpracování možnost dokonalé krystalizace, proto je část takového polymeru krystalická a zbylá část zůstává v amorfním stavu. U semikrystalických polymerů dochází k nejrychlejším změnám vlastností v oblasti teplot, kterou charakterizuje teplota tání ( $T_m$ ). Při teplotě tání dochází k rozpadu a tání krystalitů, což je provázáno změnou fáze hmoty, která přechází ze stavu tuhého do stavu kapalného. Protože i semikrystalické polymery obsahují určité množství amorfních podílů, lze u nich stanovit teplotu zesklenní ( $T_g$ ), která charakterizuje výrazné změny vlastností polymeru. Tyto plasty jsou zpravidla neprůhledné, protože krystalické oblasti rozptylují světlo a odolávají mechanickému namáhání i nad teplotou skelného přechodu. Mají také lepší chemickou odolnost, výborné kluzné vlastnosti a dobrou odolnost proti opotřebení. Příkladem semikrystalických plastů je PE, PP, POM, PET atd. [3, 9, 11]



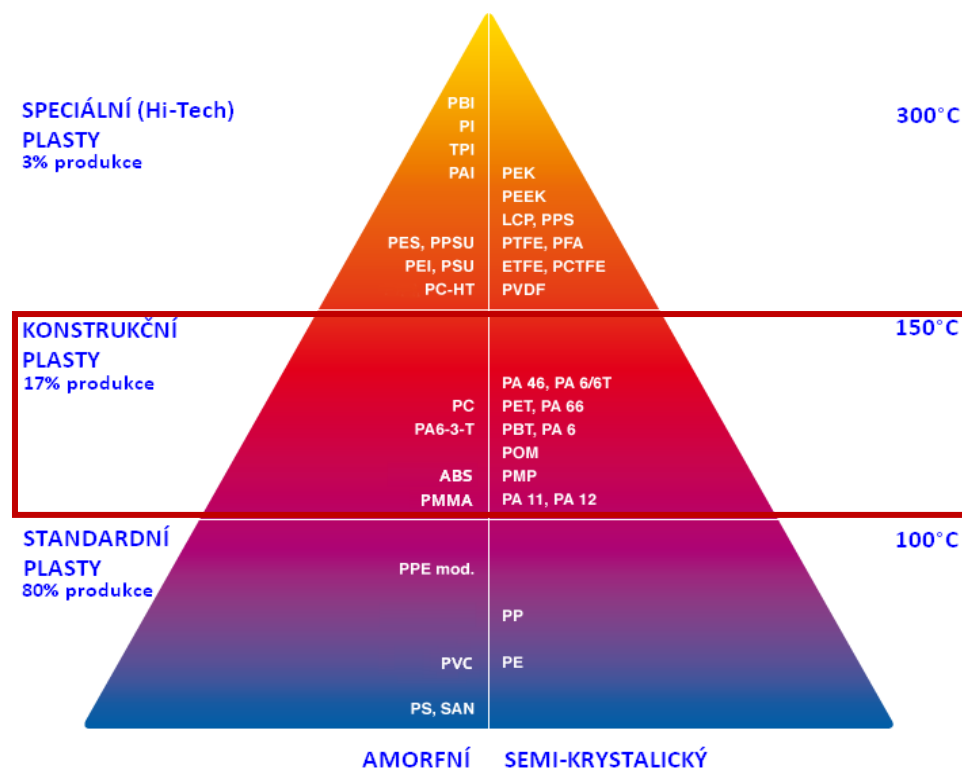
Obr. 7. Schéma sférolitu tvořící semikrystalickou nadmolekulární strukturu. [11]

### 1.1.5 Podle aplikace

**Standardní plasty** – se vyrábějí v největším množství (cca 80% celkové produkce plastů) a jsou určené pro jednoduché aplikace při maximálním teplotním použití v rozmezí 70 až 100°C. Modifikací těchto levných materiálů však můžeme dosáhnout vlastností vysoce odolných konstrukčních plastů. Mezi nejvíce využívané standardní plasty patří polyetyleny (PE, HDPE, LDPE), polystyren (PS), polypropylen (PP) a polyvinylchlorid (PVC). [9]

**Konstrukční plasty** – nacházejí široké uplatnění v mnoha oblastech strojírenství, elektrotechnice, potravinářství, zdravotnictví, zemědělství a často jsou vhodné jako náhrada tradičních materiálů. Vykazují výborné mechanické vlastnosti, vysokou rozměrovou stabilitu, dobrou chemickou odolnost, odolnost proti opotřebení a mohou být trvale vystavovány teplotám v rozmezí 100 až 150°C. Tato skupina zahrnuje především polyamidy (PA), polykarbonáty (PC), styrenové kopolymery (ABS) a polymethylmetakrylát (PMMA). [9]

**Speciální (Hi-Tech) plasty** – mohou překračovat stálou provozní teplotu vyšší než 150°C, při níž si zachovávají speciální vlastnosti, jakými je vysoká chemická odolnost, nízká hmotnost, minimální teplotní roztažnost, výborná mechanická pevnost, samozhášivost, odolnost proti UV záření a vynikající tribologické vlastnosti. Tyto teplotně odolné plasty jsou velmi drahé a nacházejí využití zejména v elektrotechnickém strojírenském a chemickém průmyslu. [9]



Obr. 8. Rozdělení plastů podle aplikace a nadmolekulární struktury. [9]

### 1.1.6 Podle druhu přísad

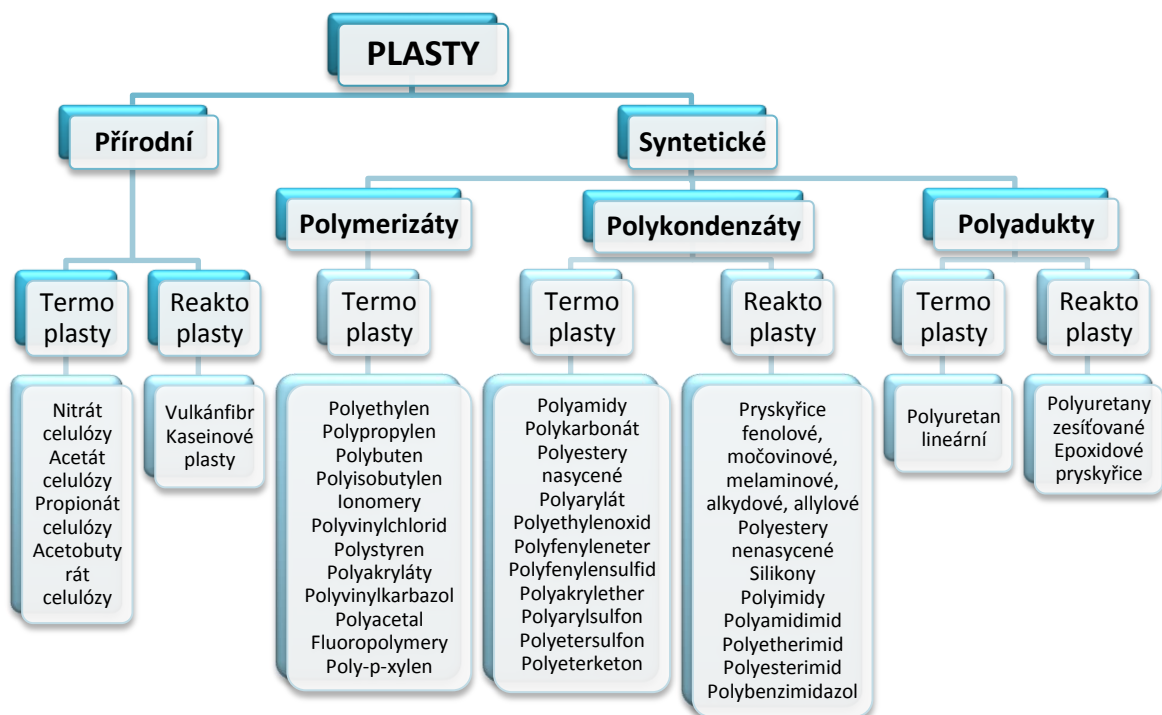
**Neplněné plasty** – jsou takové, u nichž množství přísad neovlivňuje vlastnosti polymerní matrice. [3]

**Plněné plasty** – jsou takové, jejichž plnivo ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti. Plniva mohou být buď vyztužující, mezi která patří skelná, uhlíková a aramidová vlákna, jenž se podílí na zvýšení mechanické vlastnosti plastů nebo nevyztužující, kterými jsou plniva zlevňující materiál, změkčovadla, tepelné a světelné stabilizátory, antioxidanty, nadozvadla, antistatika, retardéry hoření, barviva apod. [3]

### 1.1.7 Podle původu

**Přírodní polymery** – jsou označovány jako biopolymery a jsou založeny na přírodních makromolekulárních látkách na bázi celulózy, latexu, kaseinu atd. [3]

**Syntetické polymery** – jsou takové, které jsou vyráběny chemickou cestou. Na základě chemismu jejich přípravy je rozlišujeme na polymerizáty, polykondenzáty a polyadukty. [3]



Obr. 9. Schéma rozdělení plastů podle původu. [8]

## 1.2 Použité typy polymerů v diplomové práci

### 1.2.1 Polyamidy

Mezi polyamidy je řazena široká skupina polymerů, v jejichž makromolekulárních řetězcích jsou uhlovodíkové bloky spojené vazbami  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Podle struktury makromolekul dělíme polyamidy na alifatické (PA6, PA66, PA11 atd.) a aromatické (Nomex, Kevlar).

Vyrábějí se převážně na základě technické realizace tří polyreakcí:

- polykondenzace  $\omega$ -aminokarboxylových kyselin,
- polymerace jejich cyklických aminů,
- polykondenzace diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo jejich dichloridy.

Polyamidy patří mezi konstrukční plasty s lineární strukturou makromolekul. Tyto semikrystalické termoplasty matného vzhledu a bílé až nažloutlé barvy jsou velmi tvrdé, pevné, houževnaté a odolné proti oděru. Vyznačují se hustotou v rozmezí 1040 – 1130  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , vysokou a ostrou teplotou tání v rozpětí 185 – 269°C. Dlouhodobě odolávají teplotám 80 – 120°C a krátkodobě teplotám 140 – 200°C, přičemž nejvyšších hodnot dosahuje PA66. Čísla za označením polyamidů charakterizují výchozí monomery podle počtu atomů uhlíku v jejich molekulách. [6, 31]

Obecně jsou polyamidy odolné vůči zásadám, uhlovodíkům, většině organických látek a olejům. Rozpouštějí se kyselinách a některých aromatických rozpouštědlech. Jsou poměrně dosti nasákové, což ještě zhoršuje jejich nepříznivé elektroizolační vlastnosti. [31]

Lze je výhodně modifikovat pomocí různých plniv, z nichž nejpoužívanější jsou skelná vlákna. [31]

Polyamidy jsou výbornými konstrukčními materiály, které nachází uplatnění ve strojírenství jako ozubená kola, ložiska, pouzdra, části převodových skříní, rotory vývěv, těsnění, míchadla. V automobilovém průmyslu se z nich vyrábí ventilátory, různá těsnění, filtry, držadla, a v práškové formě mohou posloužit dokonce jako antikorozi povrchová ochrana kovů. Velké využití našli i v elektronice, kde se z polyamidů vyrábí skřínky přístrojů, tělesa cívek, izolační desky, opláštění kabelů, součástky spínačů a různá držadla. Značné uplatnění je také polyamidových vláken v textilním průmyslu, která se používají na výrobu technických tkanin, nemačkových tkanin, punčoch a prádla. V neposlední řadě jsou i dobrým obalovým materiálem. [31]

### 1.2.2 Polypropylen

Polypropylen (PP) patří do skupiny polyolefinů a vyznačuje se methylovou skupinou ( $\text{CH}_3$ ). V závislosti na prostorovém uspořádání makromolekulárního řetězce rozlišujeme ataktický, syndiotaktický a izotaktický PP. Tato vzrůstající pravidelnost uspořádání vede ke vzrůstu stupně krystalinity, teploty tavení, pevnosti v napětí, pevnosti a tvrdosti. [31]

Polypropylen dosahuje stupně krystalinity kolem 60 až 70%, proto je neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického polypropylenu je  $176\text{ }^\circ\text{C}$  a dlouhodobá tepelná odolnost dosahuje  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Je také jedním z nejlehčích známých polymerů – hustota je  $900 - 920\text{ kg/m}^3$ . [6]

Výborně odolává kyselinám a mnoha dalším rozpouštědlům s výjimkou aromatických a halogenovaných uhlovodíků. Nižší odolnost vykazuje vůči UV záření, oxidaci a povětrnostním podmínkám, proto musí být stabilizován. Má také výborné elektrické vlastnosti.

Polypropylen má široké uplatnění, které nachází v automobilovém, elektrotechnickém, obalovém, textilním a spotřebním průmyslu. [6, 31]

### 1.2.3 Termoplastické elastomery

Termoplastický elastomer (TPE) je polymerní materiál charakteristický užitnými vlastnostmi elastomerů a zpracovatelskými vlastnostmi termoplastů, tudíž odpadá proces vulkanizace. V podstatě jde o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény, charakterizované různými teplotami zeskelnění  $T_g$  nebo tání  $T_m$ . [2]

Ve výrobě TPE můžeme nalézt značné ekonomické výhody. Mezi ně patří vyloučení přípravy směsí kaučuků s dalšími přísadami, vyhnutí se drahému procesu vulkanizace, která je poměrně pomalá, ireverzibilní a probíhá prakticky vždy za vyšších teplot. Přeměna TPE z kapaliny ke kaučukovitému výrobku je rychlá, reverzibilní a probíhá za chlazení. Tato schopnost TPE dává výrobě možnost produkovat výrobky podobné pryži užitím rychlých postupů výroby vyvinutých pro plastikářský průmysl, např. vstřikováním, vytlačováním apod. Výhodou je také, že odpad může být většinou recyklován. Na druhou stranu mají měkké TPE malou odolnost k rozpouštědlům a olejům, proto mohou být použity jen v oblastech, kde nejsou tyto vlastnosti tak důležité. [2]

Termoplastické elastomery se využívají tam, kde si nevystačíme s vlastnostmi běžných elastomerů. Uplatnění nachází zejména v automobilovém průmyslu, v sektoru domácích spotřebičů, v obuvnictví a jako izolace vodičů. [2]

## 2 METODY MODIFIKACE POLYMERŮ

Modifikaci polymerů provádíme za účelem získání nových polymerních materiálů s odlišnými vlastnostmi. Jelikož požadavky na užité vlastnosti polymerů stále narůstají, roste i význam jejich modifikace. Podle způsobu přeměny polymerů rozlišujeme modifikaci na fyzikální, mechanochemickou a chemickou. [6]

### 2.1 Fyzikální modifikace

Tímto nejjednodušším způsobem přeměny polymerů se modifikující látky do polymerních řetězců nezabudovávají, ale zůstávají dispergovány ve hmotě polymerů. Mezi fyzikální způsoby modifikace patří zejména:

- **Smíšení dvou nebo více polymerů**, které mnohdy vede k vynikajícím mechanickým vlastnostem vzniklé polymerní směsi. [6]
- **Použití přísad**, které ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní fyzikální a mechanické vlastnosti hmoty. Mezi přísady patří plniva, stabilizátory, maziva, barviva, změkčovadla, iniciátory, nadouvadla, tvrdidla, retardéry hoření apod. [6]

### 2.2 Mechanochemická modifikace

K mechanochemické modifikaci polymerů dochází reakcí aktivních částic, které vznikají při mechanické destrukci makromolekulárních řetězců. Používají se dvě základní metody:

- **Mechanická degradace směsi polymerů**, při níž polymery vznikají rekombinací makroradikálů, eventuálně reakcí s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci.
- **Mechanická degradace polymerů v přítomnosti monomeru**, při níž vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru. [6]

V obou případech probíhá současně řada dalších reakcí, které vedou mimo jiné ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů lišících se strukturou a délkou bloků. [6]

### 2.3 Chemická modifikace

Chemickou modifikací rozumíme úmyslnou proměnu chemické struktury polymerů působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců lze chemické reakce polymerů rozdělit na reakce, při kterých zůstává polymerační stupeň zachován, nebo se mění. [6, 12]

### 2.3.1 Sít'ování polymerů

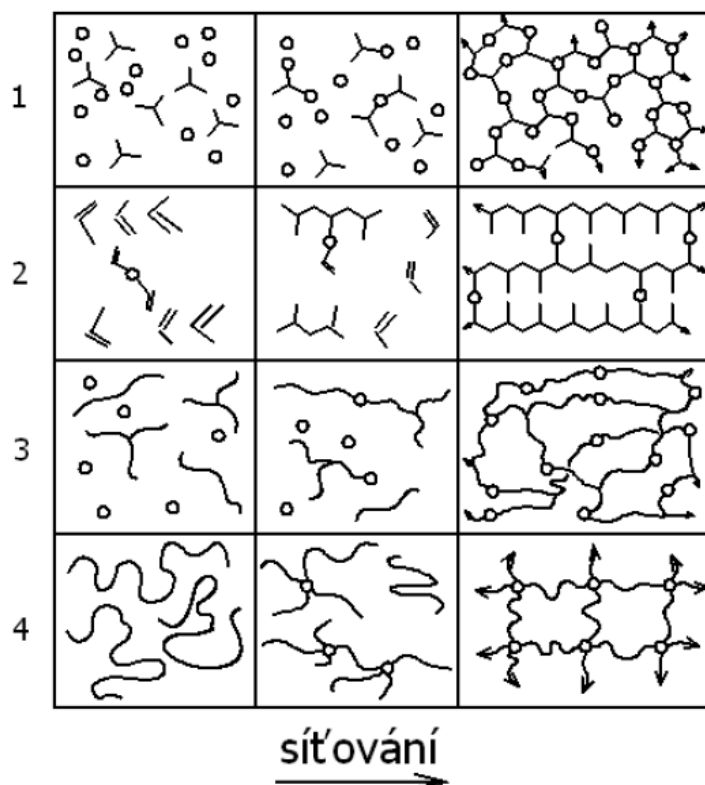
Sít'ování je chemický proces, při němž dochází k vzájemnému propojování polymerních řetězců, nejčastěji pomocí kovalentních vazeb za vzniku prostorové sítě. [15]

Zesít'ováním se snižuje rozpustnost (polymery v rozpouštědlech botnají), tavitelnost, navlhavost i termoplasticita polymerů, a naopak se zvyšuje jejich tvrdost a odolnost vůči chemikáliím i vyšším teplotám. Ve většině případů je tento proces tvorby trojrozměrné struktury polymerů nevratný a je využíván zejména u kaučuků, polyolefinů, polyamidů, termoplastických elastomerů, superabsorbčních polymerů a polyesterových, epoxidových či fenolformaldehydových pryskyřic. [6, 12, 13]

Chemickým spojováním dvoufunkčních jednotek vznikají lineární polymery. Je-li některá ze složek více jak dvoufunkční, dochází v první fázi k narůstání a prodlužování řetězců a současně k jejich větvení, což později vede ke vzniku nekonečné trojrozměrné struktury, prostorové sítě - gelu. [15]

K zesít'ování polymerů může dojít těmito způsoby (viz Obr. 11):

1. **Postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek** – polykondenzací nebo polyadicí tří a vícefunkčních monomerů mohou vznikat vytvrzené epoxidové a fenolové pryskyřice. [6, 15]
2. **Polymerační řetězovou reakcí** – kopolymerací monomeru, z nichž je alespoň má vyšší funkčnost než dva, mohou vznikat hydrofilní gely nebo hmoty používané pro měniče iontů. [6, 15]
3. **Spojováním reaktivních konců** – z nízkomolekulárních polymerů o molární hmotnosti řádu  $10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  mohou vznikat kaučukovité nebo tvrdé polyuretanové materiály. [6, 15]
4. **Nahodilým sít'ováním lineárních polymerů** – tj. zavedení příčných vazeb do vysokomolekulárních polymerů. Takto vzniká vulkanizací z kaučuku pryž, nebo pomocí ozařování získáme zesít'ované termoplasty. Proto je z hlediska radiačního sít'ování tento způsob tvorby sítě nejzajímavější. [6, 15]



Obr. 10. Schéma vzniku sítě. [15]

1 – Postupné reakce nízkomolekulárních látek; 2 – polymerační řetězové reakce; 3 – spojování reaktivních konců; 4 – nahodilé síťování lineárních polymerů.

Ve všech uvedených případech probíhají při síťování postupně tyto děje:

1. **Fáze** – roste velikost makromolekul a polydisperzita systému. [15]
2. **Fáze** – systém dosáhne bodu gelace, ve kterém vzroste molární hmotnost nad všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury - gelu. [15]
3. **Fáze** – po překročení bodu gelace je struktura systému složena z nekonečné struktury – gelu a z molekul konečné velikosti – solu. [15]
4. **Fáze** – dochází k poklesu obsahu solu i ke zmenšení polydisperzity a molární hmotnosti. [15]
5. **Fáze** – v gelu vznikají tzv. elasticky aktivní řetězce sítě, které při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti gelu i jeho stupeň nabobtnání. [15]



### 3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Ionizační záření je tok hmotných částic nebo fotonů elektromagnetického záření, které mají schopnost ionizovat atomy prostředí nebo excitovat jejich jádra. Vzniká jako průvodní jev jaderných procesů, při nichž se jádro nebo obal atomu dostává do excitovaného stavu a stává se tak energeticky nestabilní. Stabilní stav získá právě vyzářením energie ve formě částic nebo fotonů elektromagnetického záření. Pro běžné druhy záření fotonového ( $\gamma$ ), elektronového ( $\alpha$ ) a ( $\beta^-$ ) se za energetickou hranici ionizujícího záření bere energie 5 keV.

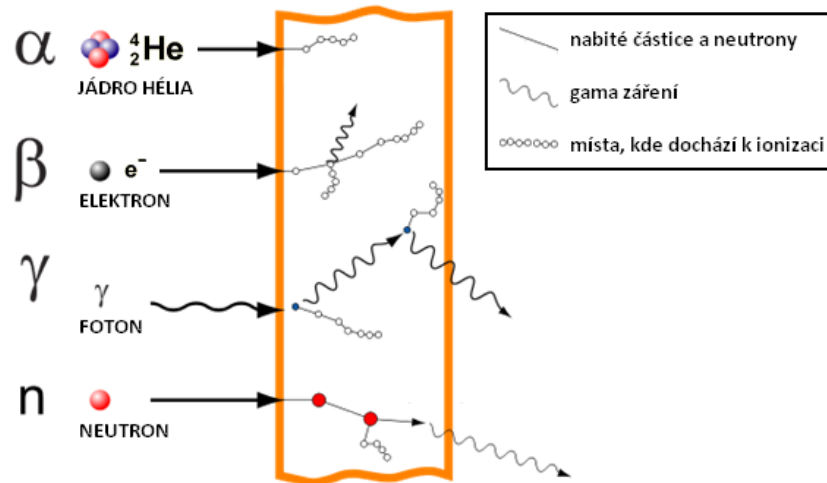
Zdroje ionizačního záření mohou být:

- **Přirozené**, ke kterým patří kosmické záření a přírodní radioaktivní prvky.
- **Umělé**, které zahrnují urychlovače částic, uměle vytvořené radioaktivní prvky, jaderné reaktory, zbraně aj. [16, 17]

Z hlediska technologie radiačního sít'ování je v průmyslové praxi na polymery aplikováno ionizační záření nejčastěji ve formě elektronového beta záření nebo záření gama.

**Záření beta ( $\beta$ )** – je tvořeno rychlými elektrony ( $\beta^-$ ) nebo pozitrony ( $\beta^+$ ) s velkým rozsahem energií. U elektronového beta záření jsou elektrony z jádra emitovány při samovolné přeměně jaderného neutronu na proton, elektron a antineutrino. Pozitronové záření je velmi vzácné, proto se s ním v praxi téměř nesetkáme. Beta záření obsahuje částice s energiemi od nuly až po určitou maximální energii, která je pro daný radionuklid charakteristická. Hodnoty maximální energie u běžně používaných beta zářičů činí desítky keV a jednotky MeV. Největší energetické ztráty elektronu při jeho průchodu absorbující hmotou připadají na ionizaci a excitaci. Při průchodu prostředím jsou velmi často rozptylovány jenom s malými ztrátami energie, a proto může být jejich dráha značně klikatá. Pro představu lze uvést, že beta záření s maximální energií 2 MeV má dolet ve vzduchu přibližně 8 m, ve vodě 1 cm a v hliníku 4 mm. [16]

**Záření gama ( $\gamma$ )** – je elektromagnetické záření s vlnovými délkami kratšími než 300 pm, vznikající při jaderných reakcích nebo radioaktivní přeměně  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  a  $\text{Ir}^{192}$ . Protože fotony nemají elektrický náboj, záření gama se neodchyluje v elektrickém ani magnetickém poli od svého původního směru, ale látkou se volně šíří a rozptyluje. Gama záření je obvykle doprovázeno i alfa nebo beta zářením, je nejpronikavější a není jej možné zcela pohltnout. U prakticky používaných beta zářičů se jeho energie pohybuje od desítek keV až jednotek MeV. [16, 18]



Obr. 11. Interakce ionizujícího záření s hmotou. [19]

### 3.1 Měrné jednotky používané v technologii ozařování

U všech ozařovacích technologií (sítování, degradace a sterilizace polymerů) je nejdůležitějším faktorem pro dosažení požadovaných vlastností dávka ozáření. [20]

- **Dávka (dosis)** – je definována poměrem střední energie předané ionizujícím zářením látce o dané hmotnosti. V soustavě SI se nyní pro intenzitu záření používá podle britského fyziologa a zakladatele radiobiologie Louise Graye jednotka gray (Gy). Dříve užívanou jednotkou byl radián (rad). [20]

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

- **Dávková intenzita záření (dose rate)** – je energie záření absorbovaná výrobkem za časovou jednotku vztažená ke hmotnosti. [20]

$$1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

- **Penetrace** – je hloubka pronikání ionizačního záření závislá na jeho energii. [20]

$$1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J} \quad (3)$$

- **Aktivita** – charakterizuje výkon zdroje radioaktivního záření. Jednotkou aktivity, při níž dojde k jednomu rozpadu atomového jádra za 1s, je Becquerel (Bq). [20]

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

## 4 TECHNOLOGIE RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ

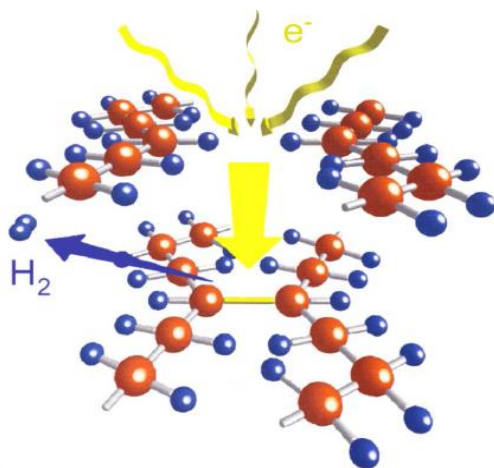
Technologie radiačního síťování je velmi progresivní metoda, která je založena na principu působení vysoce-energetického beta nebo gama záření na polymery. V procesu zesíťování absorbuje materiál předem stanovenou energii ze záření, přičemž dojde ke vzniku polymerních radikálů (rozpad vazeb C-H), které pomocí rekombinace v řetězci vytvoří síť, a to spojením dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci, za vzniku vazby C-C. [20, 23]

Radiační síťování je tedy výsledkem rekombinace polymerních radikálů v amorfních oblastech v kaučukovitém stavu. V oblastech krystalických a amorfních ve sklovitém stavu k němu v podstatě nedochází. [25]

Díky této technologii můžeme optimalizovat mechanické, chemické a tepelné vlastnosti levných standardních nebo technických polymerů bez vlivu na výrobní proces, protože radiační síťování probíhá až v posledním kroku (po vstřikování, vytlačování nebo vyfukování). Další z výhod je rychlost a přesnost procesu tvorby sítě, jelikož změnou dávky záření snadno změníme obsah gelové fáze polymeru. Síťování za běžné teploty a tlaku, bez použití chemikálií je rovněž výhodou. Nezávisle od délky ozařování nemůže v průmyslových zařízeních, ani v ozářených produktech vzniknout žádná radioaktivita. [21, 22, 26]

Limitujícím faktorem radiačního síťování je cena zařízení a provozní náklady, které jsou značně závislé na objemu produkce, včetně přijetí technologie ze strany veřejnosti. [25, 26]

Základním předpokladem pro radiační síťování je, že materiál při působení ionizačního záření převážně síťuje a nedegraduje, proto některé polymery vyžadují senzibilizátory nebo polyfunkční monomery ke zlepšení výsledných vlastností materiálu, k redukci dávek záření, ke snížení hořlavosti atd. [14]

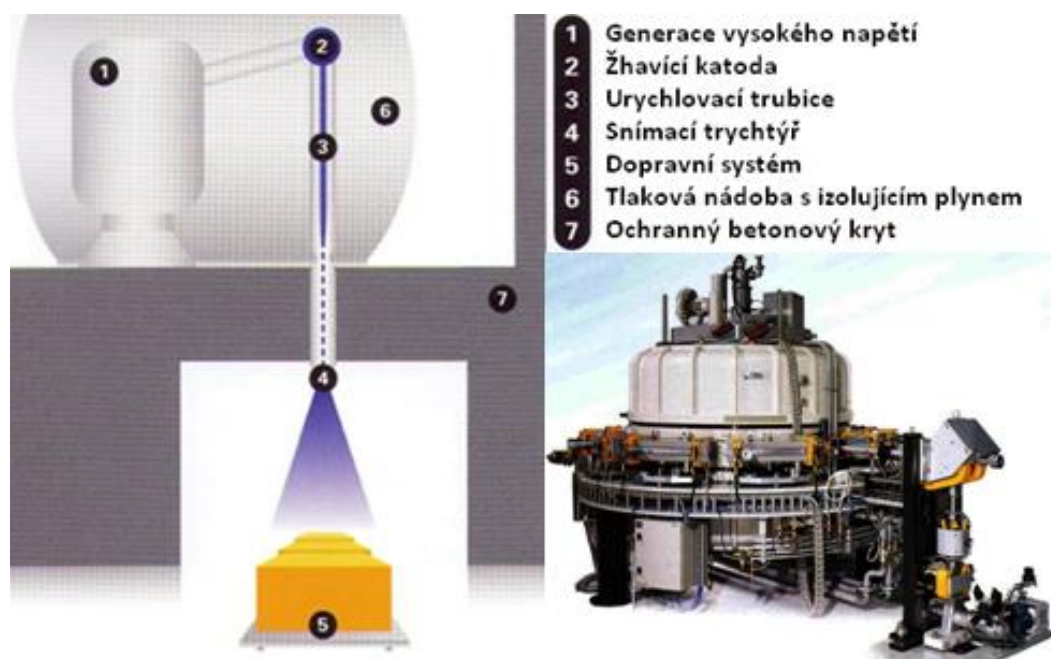


Obr. 12. Princip radiačního síťování. [21]

#### 4.1 Princip sítování beta zářením

Sítování pomocí beta záření probíhá v urychlovači elektronů. Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s Braunovou elektronkou nebo rentgenkou. Žhavicí katoda emituje elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli na přibližně 99% rychlosti světla. Jejich rychlost je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou. Ze žhavicí katody, která je napojena na svislou urychlovací trubici s vakuem, vystupují elektrony, jenž jsou usměrňovány elektromagnetickým polem do svazků a urychlovány. Magnetické střídavé pole rozptyluje proud elektronů do vějířovitého paprsku tak, aby docházelo k plošnému ozáření výrobků. [20, 21]

Součásti urychlovače jsou uloženy v tlakové nádobě naplněné izolujícím plynem, aby nedošlo k elektrickému výboji. K ozařování výrobků a jejich následné manipulaci dochází v prostoru obklopeném betonovými zdmi, aby bylo zajištěno absorbování přebytečného proudu elektronů a zamezení vznikajícího rentgenového záření. [21]



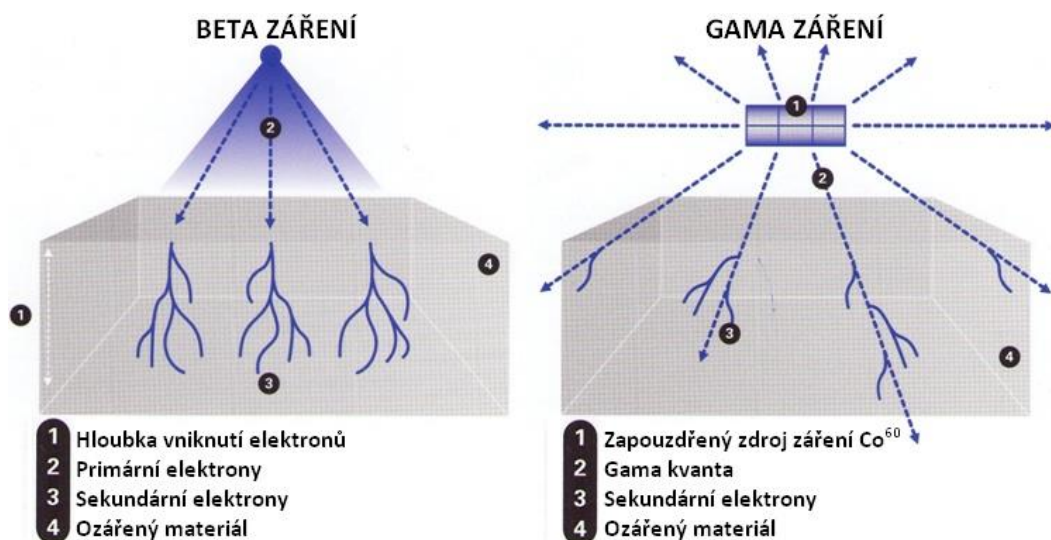
Obr. 13. Schéma elektronového urychlovače typu Rhodotron – 10 MeV. [20]

Hloubka pronikání beta záření závisí na energii elektronů, hustotě ozářeného materiálu a geometrii produktu. Jelikož má elektron velmi malou hmotnost, dochází k poměrně rychlé ztrátě energie při interakci s ozářenou hmotou, což vede k nízké penetraci produktu. Proto se u více objemných tvarových dílů využívá ozařování z obou stran, které má za následek zlepšení hospodárnosti procesu. [21, 25]

## 4.2 Porovnání beta a gama záření

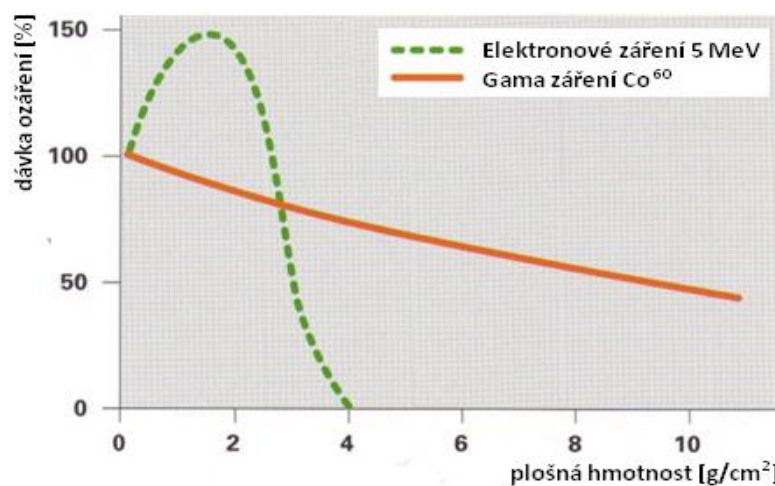
Beta záření je záření elektronových svazků, zatímco záření gama je záření elektromagnetických vln z radioizotopů  $\text{Co}^{60}$ , případně  $\text{Cs}^{137}$ . [22]

Pronikáním elektronů do materiálu dochází u beta záření k následné aktivaci a ionizaci molekul v ozářeném materiálu. Na rozdíl tomu při pronikání gama kvant do materiálu jsou v důsledku různých interaktivních procesů produkovány sekundární elektrony, které opět aktivují a ionizují molekuly ozářeného materiálu. [21]



Obr. 14. Rozdíly mezi šířením pomocí beta a gama záření. [20]

Hlavní rozdíl mezi těmito dvěma typy záření spočívá ve schopnosti pronikání materiálem a intenzitě dávky ozáření. V zařízeních s urychlovači elektronů se pracuje s vysokými intenzitami dávek ozáření, ale s omezenou hloubkou vniknutí závislou na energii. Naproti tomu záření gama má vysokou schopnost penetrace i při relativně nízké intenzitě dávky ozáření.



Obr. 15. Schopnost pronikání elektronů a gama kvant záření. [20]

Z technického hlediska to znamená, že v urychlovačích elektronů je dodána potřebná dávka pro ozáření v průběhu několika sekund, zatímco zařízení s gama zářením potřebuje pro dodání dávky několik hodin. [21]

Jelikož jsou pro síťování polymerních materiálů potřebné relativně vysoké dávky záření, používá se v současnosti pro většinu plastových dílů převážně elektronové beta záření. Hlavní oblastí použití gama záření je radiační sterilizace zdravotnických produktů a potravin. Stále více se však využívá i pro síťování plastů, které mají složité a objemné tvarové části, neboť poskytuje oproti beta záření výhody z hlediska větší hloubky proniknutí. [21]

Tab. 1. Srovnání ozařování pomocí beta a gama záření. [25]

Charakteristika	Elektronové beta záření	Gama záření
Penetrace	Omezená	Silná, exponenciální útlum
Výkon	Vysoký	Nízký
Provozní náklady	Nižší	Vyšší
Dávková intenzita	Vysoká	Nízká
Zdroj energie	Elektrická energie	Radioaktivní izotop
Zařízení	Složité provoz a údržba	Snadná obsluha a údržba
Ochrana, stínění	Lze zapnout a vypnout, méně náročné na stínění	Nepřetržité záření vyžaduje větší stínění
Zdroj tlumení	Bez tlumení	Nepřetržité tlumení vyžaduje pravidelné přidávání zdroje

### 4.3 Metody pro zvýšení efektivity radiačního síťování

Radiační síťování je výsledkem rekombinace polymerních radikálů v amorfních oblastech. Avšak polymerní radikály, vzniklé působením záření, nepřispívají vždy k zesíťování. Některé zaniknou při oxidaci, jiné nemohou najít ve své blízkosti vhodný radikál a další nemohou rekombinovat z důvodu nedostatku pohybu polymerních řetězců. [25]

Abychom zabránili oxidativní degradaci ozařovaného polymeru a zvýšili efektivitu radiačního síťování, byly k tomuto účelu vyvinuty metody, které je možné rozdělit podle:

- **Zvýšení počtu polymerních radikálů v amorfních oblastech**
  - Přidáním senzibilizátorů
  - Dodatečným zahřátím polymerů po ozáření
- **Zvýšení pravděpodobnosti rekombinace polymerních radikálů**
  - Přidáním polyfunkčních monomerů nebo plastifikátorů
  - Ozařováním zahřátých dílů, nebo stlačením polymerních dílů před ozářením
- **Přidání plniv**

## 5 VLIV RADIČNÍHO SÍŤOVÁNÍ NA POLYMERY

Síťováním dochází k transformaci lineární struktury polymeru do trojrozměrné sítě, což vede k výraznému zvýšení molekulové hmotnosti, nižší rozpustnosti v organických rozpouštědlech a ke zlepšení zejména mechanických vlastností materiálu. Degradace vede ke snížení molekulové hmotnosti, a má opačný vliv na fyzikální vlastnosti polymeru. Zpravidla probíhá síťování i degradace polymeru současně. [23]

### 5.1 Faktory ovlivňující radiční síťování polymerů

Reakce polymeru na záření závisí na jeho povaze, proto výslednou degradaci či zesíťování materiálu ovlivňuje řada faktorů. Mezi materiálové aspekty patří zejména fyzikální povaha polymerů (teplota skelného přechodu a krystalinita), chemická struktura polymerů (vazebné energie, nenasycené vazby, molekulární struktura, kopolymery a metylové, halogenové a fenylové skupiny), konfigurace polymeru a molekulová hmotnost a její distribuce. K procesním aspektům patří parametry ozařování, okolní prostředí a geometrie výrobku. [25]

#### 5.1.1 Teplota skelného přechodu

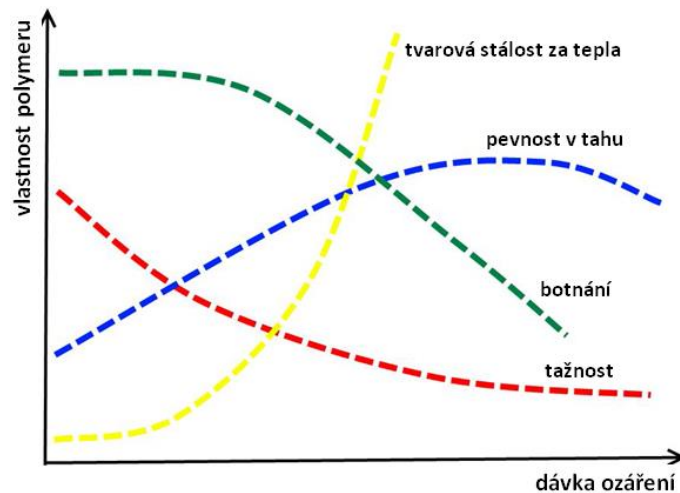
Rozsah rotace uhlíkových atomů, jenž je možný v hlavním řetězci, udává molekulární pohyblivost, která odráží výslednou ohebnost polymeru. Ohebnější řetězce jsou jednodušěji síťovatelné než řetězce neohebné. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) polymeru je používána jako měřítko ohebnosti polymerů. Pod teplotou skelného přechodu je molekulární pohyb v amorfních oblastech omezen zejména na molekulární vibrace a polymerní řetězce nemohou rotovat, nebo se otáčet v prostoru. Při zahřátí polymeru nad  $T_g$ , amorfni oblasti přecházejí do kaučukovitého stavu, kde se segmenty propletených řetězců o délce (20-50 atomů) mohou volně pohybovat. Výzkum ukázal, že síťování u některých polymerů (PS, PVA, PVC) probíhá i za teplot nižších, než je jejich teplota skelného přechodu, proto kritická teplota k síťování nemusí být vždy nutně za touto hranicí. [25]

#### 5.1.2 Krystalinita

Jelikož k síťování dochází převážně v amorfních oblastech polymerů, tak efektivita síťování se vzrůstající krystalinitou daného polymeru klesá. Krystalinita je závislá na: struktuře lineárního řetězce, polárních a vedlejších skupinách a na stupni polymerace. Fyzikální podmínky zpracování, jako je rychlost ochlazování a orientace vláken polymeru, mají na výslednou krystalinitu rovněž podstatný vliv. [25]

## 5.2 Zlepšení vlastností polymerů

V důsledku ozařování dochází v materiálu především ke změně tepelných, mechanických a chemických vlastností. Jak moc se tato změna projeví, záleží zejména na ozařovaném materiálu a dávce ozáření. [21]



Obr. 16. Charakteristika vlastností polymeru v závislosti na dávce ozáření. [21]

### 5.2.1 Tepelné vlastnosti

Lepší teplotní odolnost a výrazně zlepšené mechanické vlastnosti při vysokých teplotách jsou charakteristickými rysy radiačního síťování. Zesíťovací reakce vytváří síť, která zpomaluje tendenci k toku a termoplast se tak při vyšších teplotách chová jako elastomer. [24]

V praxi je toho využito zejména k ozařování kabelů a izolací vodičů, které po zesíťování vykazují vynikající vlastnosti. Zamezí se tavení a tečení polymeru při zvýšených teplotách způsobených zkratem elektrického obvodu, nebo během operace pájení. Zesíťované kabely jsou v blízkosti motoru stabilní a odolávají otěru i praskání pod napětím, proto našly využití zejména v automobilovém průmyslu a elektronice. [25]

U tepelných vlastností dochází v důsledku síťování k:

- zlepšení tvarové stálosti za tepla (v případě termoplastů),
- zvýšení tepelné odolnosti a odolnosti proti působení žhavým drátem,
- zlepšení odolnosti proti hoření,
- zlepšení trvalé deformace při zatížení tahem/tlakem,
- zvýšení odolnosti proti stárnutí. [24, 25]



### 5.2.2 Mechanické vlastnosti

Radiační síťování zlepšuje mechanickou pevnost, a to zejména u plněných plastů. Důvodem je lepší spojení vláken s polymerní matricí, v důsledku aktivace rozhraní. [24]

Radiačním síťováním dochází ke změně následujících mechanických vlastností:

- nárůstu Youngova modulu pružnosti,
- nárůstu tvrdosti,
- zvýšení pevnosti v ohybu
- zvýšení pevnosti studených spojů,
- redukci studeného toku (creep),
- zlepšení odolnosti vůči otěru a nárazům,
- zlepšení meze únavy při střídavém namáhání,
- zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem,
- pokles poměrného prodloužení při přetržení. [21, 24]

### 5.2.3 Chemické vlastnosti

Ke zlepšeným chemickým vlastnostem v důsledku radiačního síťování patří:

- snížení rozpustnosti a zlepšení odolnosti vůči botnání,
- zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin způsobených pnutím,
- zlepšení odolnosti vůči hydrolyze a zvýšení olejivzdornosti. [21]

### 5.2.4 Elektrické vlastnosti

Ozařování polymerů vyvolává změny v elektrických vlastnostech, jakými jsou vodivost a dielektrická konstanta. Zesíťování polymerů obecně zvyšuje jejich elektrickou vodivost. Zesíťovaný polymer si zachovává svůj vysoký měrný odpor i při vysokých teplotách, což je jeden z důvodů, proč široce využívá takto modifikovaný polyetylen jako izolátor. Ozařování polymerů, které jsou dielektrika, vede k nerovnoměrné akumulaci náboje, což je nežádoucím účinkem při produkci izolačních kabelů touto technologií. [23]

## 5.3 Síťovatelné polymery a jejich aplikace

Obecně platí, že radiačně zesíťované polymery představují technický a ekonomický kompromis mezi konstrukčními plasty, které nesplnily své předpoklady a speciálními plasty, které jsou příliš drahé. [26]

Chování jednotlivých materiálů se po ozáření liší, proto nemůžeme očekávat, že dojde ke zlepšení tepelných, mechanických i chemických vlastností. Značné množství polymerů není vůbec vhodné pro ozařování, protože jejich degradace způsobuje zhoršení vlastností. I přes tohle negativum je radiační síťování aplikováno na mnoho druhů termoplastů, elastomerů i termoplastických elastomerů. [22]

Tab. 2. Klasifikace polymerů podle jejich reakce na ionizující záření. [24, 27]

POLYMERY PŘEVÁŽNĚ SÍŤUJÍCÍ	POLYMERY PŘEVÁŽNĚ DEGRADUJÍCÍ
PE – polyetylen (LDPE, LLDPE, HDPE,	PTFE – polytetrafluoretylen
PP – polypropylen (homopolymery, kopolymery)*	PCTFE – polychlortrifluorethylen
PA – polyamid (PA6, PA6.6, PA11, PA12)*	PAMS – poly- $\alpha$ -methyl styren
PBT – polybutylentereftalát*	PVDC – polyvinylidenchlorid
PVDF – polyvinylidenfluorid*	PVF – polyvinilfluorid
ETFE – ethylen-tetrafluorethylen*	PAN – polyakrylonitril
PVC – polyvinylchlorid (pouze měkčený)*	PVB – polyvinylbutyral
PVAL – polyvinylalkohol	PMMA – polymethylmetakrylát
PVAC – polyvinylacetát	PMAN – polymethacrylonitril
EVA – ethylvinylacetát	POM – polyoxometylen
CPE – chlorsulfonovaný polyetylen	PPS – polypropylensulfid
TPE-E – polyesterový termoplastický elastomer	PES – polyethylensulfid
TPE-U – polyuretanový termoplastický elastomer*	CEL – celulóza
SBR – butadien styrenový kaučuk*	Pala – polyalanin
NR – přírodní kaučuk	PL – polylysin
SI - silikon	PIB – polyisobutylen

\* je zapotřebí přidání polyfunkčních monomerů nebo senzibilizátorů.

Radiační síťování polymerů si našlo cestu především v těchto průmyslových aplikacích:

- izolace pro kabely a dráty,
- trubky pro podlahové vytápění a zásobování teplou vodou,
- trubky, fólie, profily a vstřikované díly pro výrobu smršťovacích produktů,
- vstřikované a tvarované díly pro automobilový, elektrotechnický, stavební a zdravotnický průmysl,
- kompozitní materiály pro automobilový průmysl, letectví a sport,
- granuláty polymerů, u kterých cíleně měníme jejich reologické vlastnosti,
- vytvrzování nátěrových hmot a lepidel. [14, 27]

Různé průmyslové aplikace využívající radiačního síťování vyžadují rozdílný rozsah dávek záření. Minimální dávka je taková, při níž začíná docházet k požadovanému efektu. Pokud dojde k překročení maximální dávky, tak může mít negativní dopad na materiál nebo se ozařování stane neekonomické. [25]

Tab. 3. Přibližné rozsahy požadovaných dávek ozáření pro různé aplikace. [25]

APLIKACE	Požadovaná dávka [kGy]
Dezinfekce	0,25-1
Prevulkanizace pneumatik	15-50
Lékařská sterilizace	20-30
Sítování polymerních pěn	20-50
Sítování kabelů a drátů	30-200
Vytvrzování nátěrových hmot, kompozitů a lepidel	30-200
Výroba tepelně smrštitelných materiálů	50-100
Příprava hydrogelů	50-100
Roubování polymerů	50-200
Sítování polymerů	100-300
Depolymerizace PTFE	800-2000
Zabarvení diamantů	>>2000

### 5.3.1 Vliv radiačního sítování na polyamidy

Obecně platí, že kopolymery zesítují snadněji, než PA66. Dále se u polyamidů ukázalo, že výsledné zesítování není závislé na absorbované dávce záření, ale závisí na počtu atomů vodíku nebo methylenové skupině ve zbytku aminu. Prostřednictvím radiačního sítování dochází u polyamidů zejména ke zvýšení tepelné odolnosti (až do 350 °C) a tvarové stálosti za tepla. V zásadě jsou zesítovatelné všechny typy polyamidů, včetně těch, které obsahují vlákna nebo retardéry hoření. U plněného PA dochází za pomoci radiačního sítování ke zlepšení mechanické pevnosti. Na rozdíl tomu u neplněného PA může dojít ke snížení pevnosti v tahu až o 50%, pokud ozařování probíhá v prostředí vzduchu. [14, 27]



Obr. 17. Nezesítovaný a zesítovaný PA6-GF30. [36]

Největší využití nachází ozáření polyamidy v elektrotechnickém (vypínače) a automobilovém (komponenty motorového prostoru) průmyslu. Mohou často nahradit reaktoplasty nebo speciální plasty jakými jsou: PPS, PEI, LCP atd. [14, 27]

### 5.3.2 Vliv radiačního síťování na polypropylen

Konfigurace polymerních řetězců polypropylenu má značný vliv na účinnost radiačního síťování. Izotaktické uspořádání je takové, ve kterém jsou všechny substituenty na stejné straně polymerního řetězce. Syndiotaktický polymerní řetězec je složen ze střídajících se skupin, a ataktický je nahodilou kombinací skupin. Většinou je komerční PP izotaktický (*i*-PP) a jeho krystalinita je větší než syndiotaktického (*s*-PP). Ataktický PP (*a*-PP) je amorfní kvůli nedostatku uspořádání. Významným účinkem záření na *i*-PP je štěpení hlavního řetězce, proto je síťování *i*-PP i *a*-PP bez použití polyfunkčních monomerů velmi složité. Na rozdíl od *s*-PP, který je snadno zesítovatelný. [25]

Pokud je *i*-PP vystaven ionizujícímu záření, dochází ke vzniku volných radikálů, které způsobují chemické změny. Vzhledem k tomu, že *i*-PP je vysoce krystalický, jsou tyto radikály relativně nehybné, a proto nemusí být pro průběh reakce k dispozici dlouhodobě. V případě, že je radikál vytvořen na methylové skupině, je výslednou reakcí zesíťování. Avšak pokud radikál vznikne v hlavním řetězci, může koncový řetězec reagovat s vodíkem a zapříčinit tak nezvratné štěpení, jehož celkovým efektem je ztráta mechanické pevnosti a degradace materiálu. Při optimalizaci PP pomocí radiačního síťování dochází především ke zvýšení tepelné odolnosti a zlepšení přilnavosti nátěrových hmot aplikovaných po ozáření. [14, 27]

### 5.3.3 Vliv radiačního síťování na termoplastické elastomery

Za normálních okolností nejsou termoplastické elastomery zesítovány, protože termoplastická povaha je ve většině případů jejich žádoucí vlastnost. Radiační síťování u termoplastických elastomerů aktivuje chemické vazby mezi makromolekulami a vytváří tak trvalé zesítování bodů, díky čemuž se termoplastický elastomer stává elastomerem. Tak jsou výhody termoplastického elastomeru při zpracování spojeny s výhodnými mechanickými vlastnostmi elastomerů při jejich použití. [14, 27]

Za pomoci radiačního síťování dochází u termoplastických elastomerů k lepší tepelné odolnosti, snížení hořlavosti a ke zvýšení pevnosti v tahu až o 50%. S narůstající dávkou záření se také stávají odolnější vůči chemikáliím a dlouhodoběji odolávají dynamickému zatížení. Účinnost radiačního zesítování může být zlepšena přidáním senzibilizátorů. Takto zesítované materiály nachází uplatnění zejména jako izolace vodičů (s cílem zlepšit odolnost proti oděru a snížit riziko hořlavosti), termoplastické pěny (s cílem zvýšit pevnost), teplem smrštitelné fólie a trubky. [14, 27]

## 6 HOŘLAVOST POLYMERŮ

Převážná část polymerních materiálů je založena na bázi uhlíku, se schopností hořet a uvolňovat plyny a kouř při vystavení ohni. Plasty patří mezi vynikající paliva, které jsou však obecně klasifikovány jako běžné hořlaviny a spadající do stejné kategorie jako například dřevo, kůže a mnoho jiných běžných materiálů. Všechny tyto materiály se při vysokých teplotách rozkládají do těkavých a plynných produktů spalování. [28]

Hořlavost je schopnost materiálů zapálit se při zahřívání za zvýšených teplot. Je vyjádřena teplotou vzplanutí a teplotou vznícení. [29]

- **Teplota vzplanutí** – Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem tělesa, při které dojde působením vnějšího zápalného zdroje k zapálení směsi plynných produktů rozkladu. [29]
- **Teplota vznícení** – Nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem tělesa, při které dojde k samovolnému zapálení tělesa nebo produktů rozkladu bez přítomnosti vnějšího zápalného zdroje. [29]

Požárně nebezpečné vlastnosti polymerů jsou charakterizovány: hořlavostí, intenzitou hoření, vznícením a vzplanutím, teplotou zápalnosti, výhřevností, dýmotvornou schopností a náchylností k tepelnému rozkladu toxickými produkty. [37]

K zapálení běžně užívaných plastů dochází při teplotách v rozmezí 400 – 500 °C a při hoření se vlivem tepelného rozkladu makromolekul uvolňuje kromě CO<sub>2</sub> také řada toxických látek (CO, HCl, NH<sub>3</sub>). Z požárního hlediska je u plastů nebezpečná i jejich malá tepelná odolnost. Konstrukce a výrobky většiny plastů se teplem deformují již kolem 200 až 250 °C. U některých plastů pak dochází odtavování hořících kusů materiálu, které umožňují rozšíření požáru na další plochy. [37]

K samozhášivým polymerům patří především polyvinylchlorid, jenž hoří malou intenzivitou a po odstranění ze zdroje vznícení hoření ustává a polytetrafluorethylen, který lze přivést k hoření pouze za extrémních podmínek (např. v atmosféře obohacené kyslíkem). Polyamidy a polykarbonát se poměrně obtížně vznítí a vyznačují se tendencí ke zhasnutí plamene po odstranění ze zdroje vznícení. Po hoření zanechávají zuhelnatělý zbytek. Polyolefiny, polystyreny, polyethyltereftalát a polymethylmethakrylát se snadno vznítí a hoří velmi intenzivně, protože depolymerizují na hořlavý monomer nebo se rozkládají na hořlavé zplodiny. Tyto plasty nezanechávají po hoření prakticky žádný zbytek. [31]

## 6.1 Faktory ovlivňující odolnost polymerů vůči hoření

Hoření polymerů je složitý několikastupňový proces, jemuž nejlépe odolávají polymery, které spotřebují na vznik plynných rozkladných produktů nejvíce tepla a při jejich hoření se naopak uvolní tepla nejméně. Proto také odolnost polymerů vůči ohni vzrůstá se vzrůstajícím poměrem obsahu uhlíku k vodíku, se vzrůstajícím obsahem prvků vykazujících na hoření inhibiční účinek, jakými jsou zejména halogeny a fosfor. Také přítomností nehořlavých prvků v makromolekulárním řetězci, kterými jsou např. dusík a křemík, dochází zvýšení odolnosti vůči ohni. Polymery obsahující dostatečnou koncentraci retardujících prvků v makromolekule po oddálení z plamene přestávají hořet, neboli jsou samozhášivé. [6]

Důležitým faktorem ovlivňujícím rychlost rozkladů a hoření plastů je jejich součinitel tepelné vodivosti ( $\lambda$ ). Čím je menší, tím více se koncentruje přiváděná tepelná energie v jednom místě. Plast je pak v tomto místě shromážděnou energií silně zahříván a vytváří se zde značné množství hořlavých plynů, které rychle dosáhnou spodní koncentrační hranice zapálení, a dochází k hoření. [37]

Plniva a změkčovadla mají rovněž velký vliv na hořlavost polymerů. Anorganická plniva hořlavost snižují (skelná vlákna, křemičitý prášek), zatímco plniva organického původu ji naopak zvyšují (textil, papír). [37]

### 6.1.1 Vliv zesíťované struktury na hořlavost polymerů

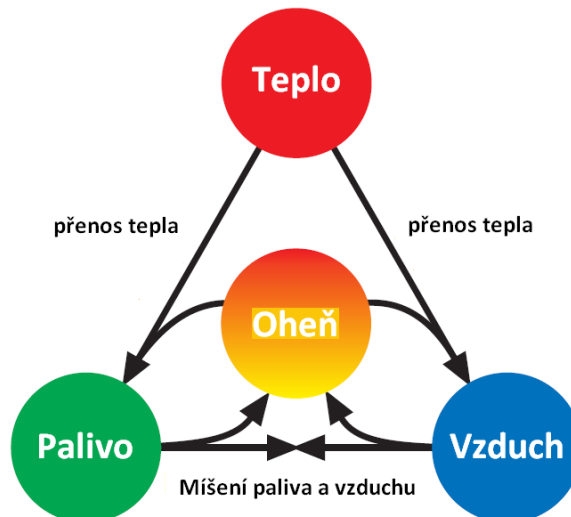
Požárně-technické i fyzikálně-chemické vlastnosti polymeru jsou ovlivňovány strukturou makromolekulárního řetězce, kde rozhodujícího významu nabývá vznik a zánik meziproduktů s nepárovým elektronem. Na základě tohoto polymery s lineárním řetězcem mají nižší hodnoty kyslíkového čísla a nižší teploty vznícení ve srovnání s polymery sférickými a zesíťovanými. [37]

## 6.2 Stanovení limitního kyslíkového čísla

Kyslíkové číslo (LOI) je nejběžnějším kritériem pro posuzování hořlavosti polymerů a udává nejnižší koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem (v objemových procentech), při které zkoumaná látka ještě hoří. Podle velikosti kyslíkového čísla se hořlavé látky považují za nehořlavé ( $LOI > 0,50$ ), samozhášivé ( $LOI 0,27 - 0,50$ ), lehce hořlavé ( $LOI 0,20 - 0,27$ ) a hořlavé ( $LOI < 0,20$ ). [37]

### 6.3 Podmínky a průběh hoření

Pro hoření je zapotřebí tři složek: palivo, zdroj zapálení a vzduch. Pokud některá z těchto složek bude chybět, nedojde vůbec ke vzniku plamene. Jestliže zanikne až v průběhu hoření, dojde k uhašení ohně. [28]



Obr. 18. Ohnivý trojúhelník. [28]

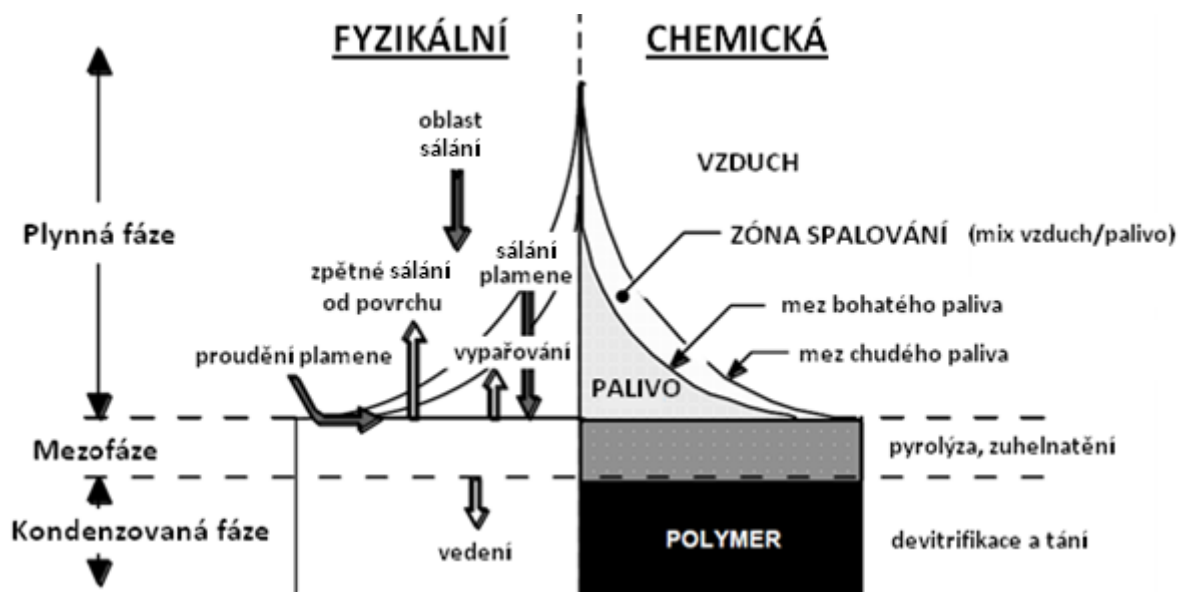
Samotný proces spalování polymerů je velmi složitý děj, ale v zásadě dodržuje 6 samostatných energetických fází:

- **Primární tepelná fáze** – zdroj zapálení zahřívá polymer a dochází k nárůstu teploty, která závisí na typu polymeru a energetického výkonu zdroje zapálení. [28]
- **Primární chemická fáze** – vyhřívaný plast začíná degradovat prostřednictvím tvorby volných radikálů, pod vlivem zdroje zapálení. [28]
- **Rozklad polymeru** – polymer se začíná velkou rychlostí rozkládat do řady s nižší molekulovou hmotností produktů rozkladu. Typickým produktem v této fázi je u hořlavých plynů, kapalin a pevných látek kouř. [28]
- **Zapalování** – hořlavé plyny, v přítomnosti dostatečného množství kyslíku a zdroje zapálení spouštějí proces spalování. [28]
- **Spalování** – hořící plyny se spalují nad povrchem polymeru a tento proces se může stát soběstačný, pokud produkuje dostatečné množství energie. [28]
- **Šíření plamene** – v závislosti na typu polymeru a stupni spalování, dochází k produkci plamenů, které se mohou šířit ohořelou povrchovou vrstvou. Velmi často je doprovázeno emisí kouře a toxických plynů. [28]

## 6.4 Fyzikální a chemická podstata hoření

Plyny a těkavé kapaliny jsou malé molekuly, které drží pohromadě slabé, sekundární chemické vazby ( $<1 \text{ kJ / kg}$ ). Tyto těkavé sloučeniny samovolně tvoří hořlavé směsi, které se při přítomnosti vzduchu snadno vznítí a spalují vysokou rychlostí. Polymery jsou velké makromolekuly se stejnými mezimolekulárními a intramolekulárními silami jako nízkomolekulární sloučeniny, avšak jejich teplota varu je vzhledem k jejich vysoké molekulové hmotnosti v podstatě nekonečná. V důsledku toho musí být mezimolekulární i intramolekulární chemické vazby polymerů rozděleny k vytvoření těkavého paliva. Tento proces vyžaduje velké (cca  $2 \text{ MJ/kg}$ ) a nepřetržité dodávky tepelné energie pro vzplanutí a trvalé hoření. [30]

Proces hoření lze rozdělit na fyzikální a chemickou podstatu, které společně probíhají v každé ze tří samostatně oddělených fází: plynné, mezofázi a kondenzované fázi (kapalina/pevná látka). Mezofáze je rozhraní mezi plynem a kondenzovanou fází, během hoření. [30]



Obr. 19. Fyzikální a chemický proces při hoření polymerů. [30]

Na obrázku 19. je znázorněn schematický diagram vodorovné polymerní desky, která je spalována difúzním plamenem. Fyzikální procesy, které jsou zobrazeny na levé straně obrázku, zahrnují přenos energie sáláním a prouděním mezi plynnou fází (plamen), mezofází a energetickými ztráty z mezofáze prostřednictvím přenosu hmoty (odpařování z pyrolýzy plynů), a vedením do materiálu. Při typické rychlosti hoření ustupuje povrch polymeru (mezofáze) rychlostí asi  $10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zachování hybnosti na rozhraní plynné fáze a mezofáze

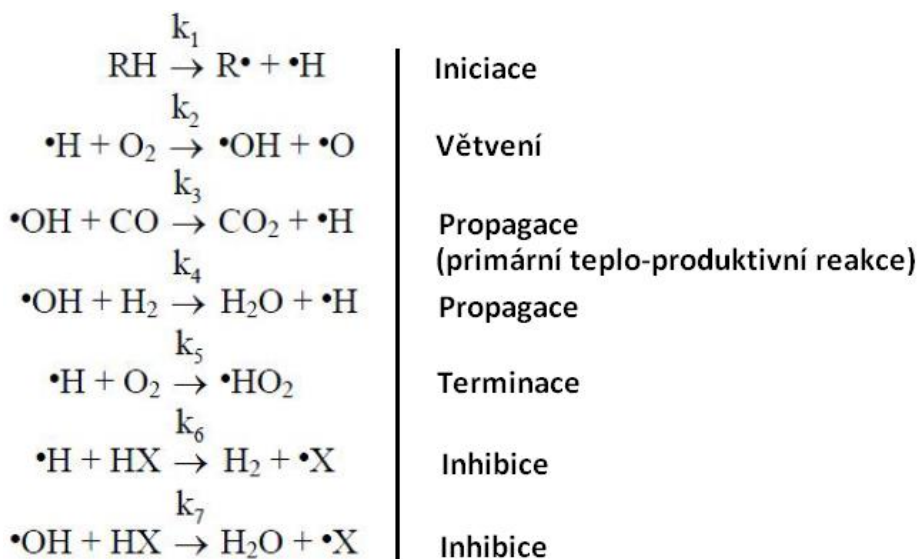


ukazuje, že palivové plyny se vyvíjejí s relativně nízkou rychlostí (cca  $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) v porovnání s rychlostí hoření těchto plynů ve směsi se vzduchem (cca  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). [30]

Mezi významné chemické procesy, které jsou uvedeny na pravé straně obrázku, patří tepelná degradace polymeru v tenké povrchové vrstvě (mezofázi) v důsledku přepravy energie, míšení těkavých produktů pyrolýzy se vzduchem pomocí difúze a hoření směsi paliva a vzduchu ve spalovací zóně, která produkuje energii záření přes spektrum vlnových délek. Zvýšení koncentrace kyslíku v prostředí způsobuje zvětšení tepelného toku, což se projevuje vyšší teplotou plamene, nárůstu objemu spalovací zóny, nebo zvýšením světelné koncentrace plamene. [30]

#### 6.4.1 Plynná fáze

Kondenzované fáze (pevné látky a kapaliny) hořlavých sloučenin budou hořet pouze tehdy, pokud dochází k neustálému generování směsi těkavého paliva a vzduchu. Proto jevy, které vedou ke vznícení a uvolňování tepla se týkají plynné fáze. Ačkoli dochází v plameni ke stovek až tisícům chemických reakcí, které přeměňují kyslík a palivo na stabilní produkty hoření, kinetické modelování a experimentální údaje ukázaly, že rychlost hoření je nejvíce citlivá na reakce zahrnující aktivní radikály (označeny  $\bullet$ ) paliva (R), hydroxyl (OH), vodík (H), kyslík (O), a halogen nebo fosfor (x). [30]

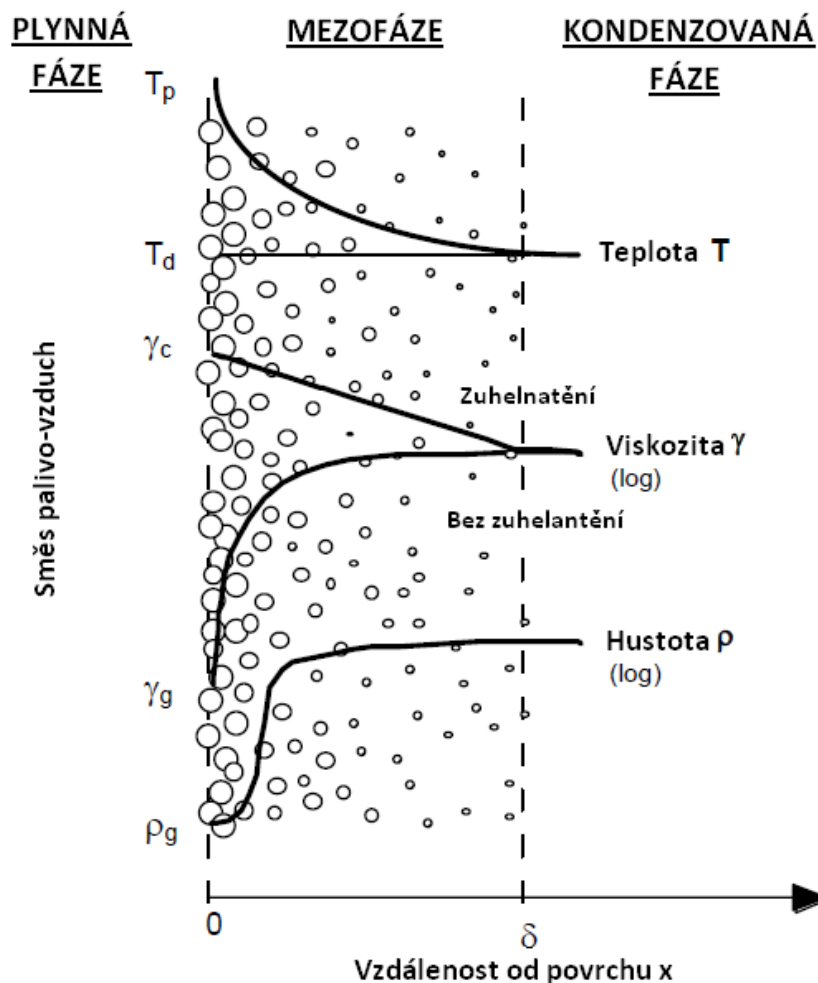


Obr. 20. Radikální reakce při procesu hoření. [30]

Soubor sedmi radikálových reakcí (Obr. 20.), které jsou klíčové pro uhlovodíková paliva od zahájení hoření, přes větvení, propagaci a terminaci, stejně jako inhibici, která je významná pro polymery obsahující halogeny nebo fosfor v nízkém oxidačním stupni. [30]

### 6.4.2 Mezofáze

Mezofáze se při hoření nachází mezi plynnou a kondenzovanou fází. Všechny tepelně degradující látky, které mají za následek generování těkavých paliv, se vyskytují v mezofázi (také známá jako zóna pyrolýzy). Rozložení teplot na povrchu hořícího materiálu je především důsledkem převažující energetické rovnováhy, ale viskozita, hustota a velikost mezofáze je určena teplotním polem a tepelnou degradací. U reaktoplastů, které při tepelné degradaci tvrdnou je viskozita mezofáze vyšší než u termoplastů, které se taví a je složena z tepelného rozkladu produktů v různých fázích, včetně plynné, kapalně, a pevné fáze. [30]



Obr. 21. Teplota, viskozita a hustota mezofáze při hoření. [30]

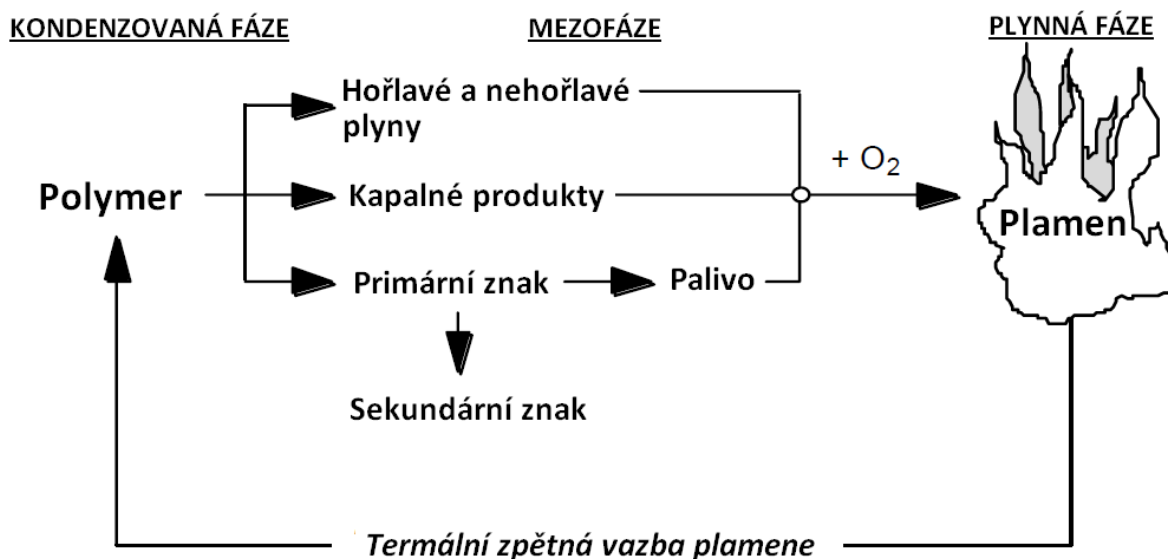
### 6.4.3 Kondenzovaná fáze

Rychlost, při které je teplo přepravováno a skladováno v kondenzované fázi má zásadní význam, protože tyto procesy určují čas potřebný k zapálení a rychlost hoření polymerů. [30]

## 6.5 Teorie jevu hoření polymerů

Teorie jevu hoření vychází z propojené podstaty spalování kondenzovaných fází. Posloupnost událostí pro soběstačný proces hoření zahrnuje použití dostatečného tepla k tepelné degradaci (pyrolýze) tuhého polymeru a přítomnost těkavých látek. (Obr. 22). [30]

Směšování těkavých látek tepelného rozkladu s atmosférickým kyslíkem a zapálení této směsi paliva a vzduchu vede ke spalování polymeru. Hořením vzniká tepelná energie úměrná k rozkladu těkavých látek při spalování, která je řízena rychlostí generování paliva. Většina spalovací energie z plamene je ztracena do prostředí a jen zlomek energie je vráceno do povrchu polymeru díky konvekci a záření. Pokud je zpětná vazba tepelné energie z plamene na povrch polymeru dostatečně velká k vytvoření palivových výparů, bude spalování pokračovat i po odstranění zdroje vznícení, díky čemuž bude proces hoření soběstačný a nedojde k samovolnému zániku plamene. [30]



Obr. 22. Schéma jevu hoření polymerů. [30]

## 7 POŽÁRNĚ-TECHNICKÉ ZKOUŠKY PLASTŮ

Vzhledem k tomu, že vznícení a průběh hoření závisí na mnoha faktorech, je nutné stanovení požárně technických charakteristik plastů provádět za dohodnutých podmínek. K tomu slouží standardní zkušební metody využívající určité technické zařízení, jednoznačně definované podmínky a postup pro provedení zkoušky. V principu existují tři druhy zkušebních metod, které závisí na rozměru zkušebního tělíska – zkoušky v malém měřítku (do 1 m), ve středním měřítku (1 – 3 m) a ve velkém měřítku (od 3 m). [31]

Nejvíce jsou zastoupeny normy ISO, které jsou výsledkem subkomise SC 4 Plasty, jejíž činnost je rozdělena do pracovních skupin WG s následujícím zaměřením:

- WG 1 – vznětlivost a šíření plamene,
- WG 2 – kouř a korozivita,
- WG 3 – vývin tepla,
- WG 4 – metodika požárního zkušebnictví. [31]

### 7.1 Metody zkoušení žhavou smyčkou - všeobecně

Zkouška žhavou smyčkou - norma ČSN EN 60695-2-1/0 uvádí popis zkušebního zařízení a obecný postup pro hodnocení hořlavosti a zapalitelnosti izolačních materiálů a částí výrobků v elektrotechnice, v níž se pro tyto účely plasty velmi často používají. Zdrojem zapálení plastu je odporový drát ve tvaru smyčky žhavený elektrickým proudem na dané teploty v rozmezí od 550 °C do 960 °C. Upevněná zkušební destička je za pomoci závaží uvedena do kontaktu se žhavou smyčkou silou 1 N po dobu 30 s a imituje vliv tepelného namáhání způsobeného elektrickými vlivy (proudové přetížení, vadné spoje), které může vést ke vzniku a šíření plamene nebo žhnutí. Po oddálení žhavé smyčky od zkoušeného materiálu se sleduje doba hoření nebo žhnutí, zaznamenává se výška plamene během zkoušky a zároveň se hodnotí, zda kousky nebo kapky případně odpadávající ze zkoušeného tělíska zapálí podložku z hořlavého materiálu. [31]

Zkušební tělísko ob stojí ve zkoušce, pokud splní tyto podmínky:

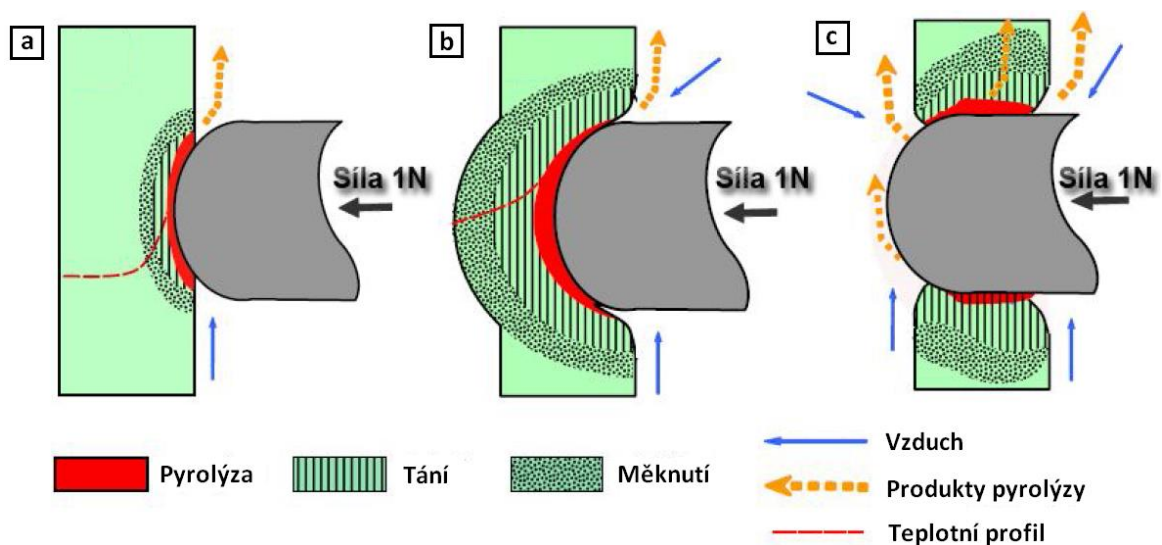
- Tělísko nehoří nebo nežhne.
- Plameny se na zkušebním tělísku uhasí do 30 s po oddálení žhavé smyčky. [7]

Další normy ČSN EN 60695-2-1 označené jako list 1, 2 a 3 užívají stejné zkušební zařízení popsané v listu 0, liší se však podmínkami zkoušky a způsobem vyhodnocení. [31]

### 7.1.1 Průběh zkoušky

Průběh chování zkušebního tělíska při zkoušce žhavou smyčkou je znázorněn na Obr. 22. V části materiálu, ve kterém dochází ke styku s drátem, mohou nastat 3 specifické oblasti:

- **První oblast**, která se nachází při teplotě nad teplotou rozkladu (a - zóna pyrolýzy).
- **Druhá oblast**, při níž se materiál taví a degradace je pomalejší (b - zóna tání).
- **Třetí oblast**, kde je teplota dostatečně vysoká, aby roztavila polymer, ale i přes to může být materiál deformovaný, jelikož se nachází v oblasti nad teplotou tepelné deformace (c - zóna měknutí). [7]



Obr. 23. Průběh zkoušky žhavou smyčkou. [7]

### 7.1.2 Hodnocení zkoušky

Velkou předností metody je relativně dobrá schopnost imitovat podmínky zahřívání izolačních materiálů v elektrotechnice žhnoucím vodičem nebo žhnoucím prvkem v případě proudového přetížení, přechodového odporu nebo vadných spojů. Výsledky zkoušky tak umožňují relativně porovnávat materiály z hlediska odolnosti proti zapálení a tendence přenosu šíření plamene. [7]

Příprava zkušebních tělísek, provedení zkoušky i vyhodnocení není příliš časově náročné. Z tohoto důvodu je metoda zkoušení žhavou smyčkou všeobecně velmi používanou a hodnoty indexu hořlavosti pro materiály v elektrotechnice jsou jedním z nejdůležitějších parametrů pro posuzování jejich použitelnosti z hlediska požární bezpečnosti. [7]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 8 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je zjištění indexu hořlavosti (GWFI) a teploty zapálení žhavou smyčkou (GWIT) u vybraných typů polymerních materiálů, které jsou modifikovány radiačním síťováním. Tento test popisují normy ČSN EN 60695-2-10, ČSN EN 60695-2-11, ČSN EN 60695-2-12 a ČSN EN 60695-2-13. Ozáření zkušebních tělísek elektronovým beta zářením o energii 10 MeV a dávkách 33 kGy, 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy, 165 kGy a 198 kGy je provedeno firmou BGS Beta-Gamma Service GmbH & Co. KG, Deutschland.

Postup pro vypracování praktické části byl následující:

- Příprava vstříkovaných zkušebních tělísek.
- Ozáření těchto připravených zkušebních tělísek jednotlivými dávkami.
- Testování zkušebních tělísek na obsah gelové fáze.
- Provedení zkoušek GWFI (Glow-Wire Flammability Index) a GWIT (Glow-Wire Ignition Temperature).
- Vyhodnocení výsledků měření a závěrečná doporučení.

Součástí práce jsou také videozáznamy z průběhu jednotlivých zkoušek a kompletní fotodokumentace testovaných tělísek.

## 9 VÝROBA A POPIS ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK

Výroba vstřikovaných zkušebních tělísek ve tvaru destiček byla provedena na vstřikovacím stroji ARBURG ALLROUNDER 470 H 1000 – 400 HIDRIVE dostupném na Ústavu výrobního inženýrství. Před samotným vstřikováním je důležitým krokem odstranění vlhkosti z navlhavých a nasákavých polymerů, proto byly předsušeny dle doporučení výrobce sušicího zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2.

Tab. 4. Technické parametry vstřikovacího stroje. [35]

<b>ARBURG ALLROUNDER 470 H 1000 – 400</b>	
<b>Uzavírací jednotka</b>	
Uzavírací síla	max. 1000kN
Otevírací síla	max. 350kN
Otevření	max. 500mm
Vzdálenost mezi vodícími sloupy	420 x 420mm
Velikost upínací desky (šířka x výška)	570 x 570mm
Vyhazovací síla	max. 40kN
Zdvih vyhazovače	max. 175mm
<b>Vstřikovací jednotka</b>	
Průměr šneku	40mm
Poměr šneku	20L / D
Zdvih šneku	max. 145 mm
Objem dávky	max. 182 cm <sup>3</sup>
Vstřikovací tlak	max. 2120bar
Vstřikovací rychlost (objemová)	max. 168 cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>
Zpětný tlak pozitivní / negativní	max. 350 / 160bar
Krouticí moment šneku	max. 700Nm
Přítlačná síla trysky	max. 70kN



Obr. 24. Vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 470 H 1000 – 400 a sušicí zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2. [35]



## 9.1 Výběr materiálů a jejich podmínky při vstřikování

Pro zkoušku hořlavosti a zapalitelnosti byla zvolena široká paleta materiálů (zejména konstrukčních) vhodných právě k těmto účelům (Tab. 5). Nejčastěji jde o modifikované polyamidy, které jsou plněné různým obsahem skelných vláken, či retardérů hoření apod. Tyto informace obsahují materiálové listy, které jsou přiložené v příloze. Všechny tyto materiály pocházejí z produkce společnosti PTS Plastic Technologie Service, Deutschland.

Tab. 5. Zvolené materiály ke zkoušce žhavou smyčkou.

Číslo	Obchodní název	Typ polymeru	Výrobce
1.	V-PTS-CREAMID-A3H7.2G6*M0129A	PA 6.6 – 30% GF, Hochwärmestab.	PTS
2.	V-DURAMID-TH7G12.0SZB*9207	PA 7T – 56% GF, HI, aest, UV	PTS
3.	V-PTS-CREAMID-A3H2G5*M0311A/13	PA 6.6 – 25% GF, +HS/UL94/E-17399	PTS
4.	V-PTS-CREAMID-AG5FRPH1*M0128A	PA6.6 – 25% GF, V0/0,7mm selbstverl.	PTS
5.	V-PTS-CREALEN-EP8G6H3S/L*M800	PP copolymer – 30% GF, HS+Laugen-Stab.	PTS
6.	PTS - GAMMAFLEX VP/E7000/47,3*M800	TPE, strahlenvernetzbar	PTS

Jelikož vlhkost přispívá k povrchovým vadám výstřiků a zhoršuje řadu jejich vlastností, bylo zapotřebí navlhavé polymery před zpracováním vysušit (Tab. 6). Polyamidy řadíme do skupiny silně navlhavých plastů, proto je u nich sušení nezbytné. Rovněž termoplastické elastomery je vhodné vysušit, poněvadž nevysušené mají tendenci degradovat. Polypropylen patří mezi nenavlhavé plasty, proto se nemusí před zpracováním sušit.

Tab. 6. Podmínky sušení jednotlivých polymerů.

Polymer	Teplota sušení	Doba sušení
PA	80 °C	4 h
TPE	100 °C	1 h
PP	-	-

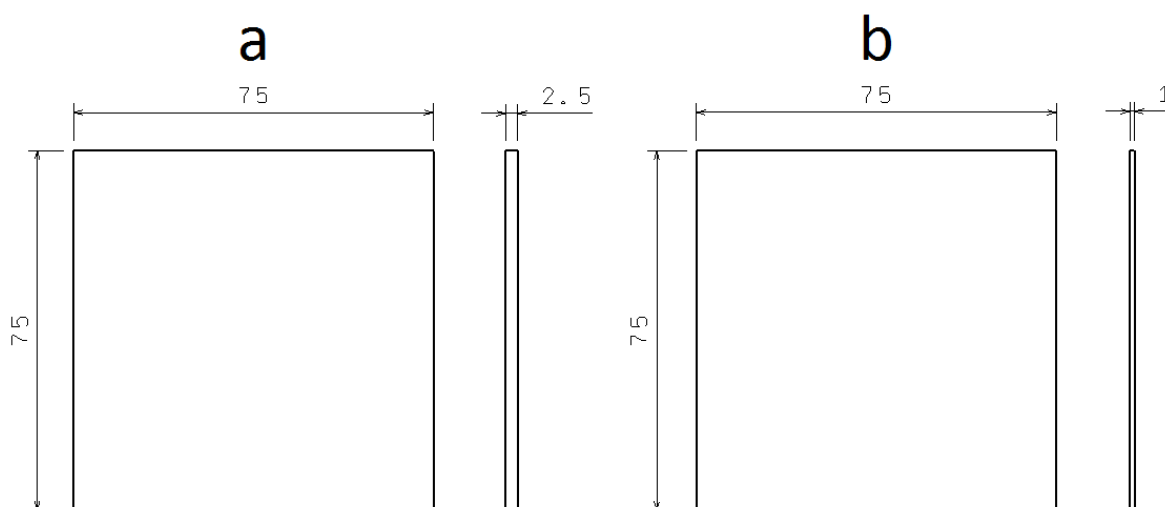
Při vstřikování byly dodržovány následující procesní podmínky (Tab. 7), které byly zvoleny na základě materiálových listů dodaných společností PTS Plastic Technologie Service, Deutschland.

Tab. 7. Procesní podmínky jednotlivých materiálů při vstřikování.

VSTŘIKOVACÍ PARAMETRY	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	PA 6.6 30% GF	PA 7T 56% GF	PA 6.6 25% GF	PA6.6 25% GF	PP 30% GF	TPE
Vstřikovací tlak [MPa]	88	88	80	60	70	50
Vstřikovací rychlost [mm.s <sup>-1</sup> ]	60	60	60	60	45	45
Dotlak [MPa]	70	70	60	50	60	40
Doba dotlaku [s]	25	25	25	25	25	10
Doba chlazení [s]	15	15	20	20	25	30
Dráha dávkování [mm]	41	41	40	40	43	39
Teplota formy [°C]	75	100	90	90	30	30
Teplota taveniny [°C]	290	290	290	290	240	220
<b>Teplotní pásma plastikační jednotky</b>						
Teplota pod násypkou [°C]	40	40	70	70	40	40
Teplotní pásmo 1 [°C]	265	260	245	245	220	200
Teplotní pásmo 2 [°C]	280	260	265	265	225	205
Teplotní pásmo 3 [°C]	285	280	275	275	230	210
Teplotní pásmo 4 [°C]	290	285	285	285	235	215
Teplotní pásmo 5 [°C]	280	290	285	285	240	220
Teplota na trysce [°C]	275	275	290	290	240	220

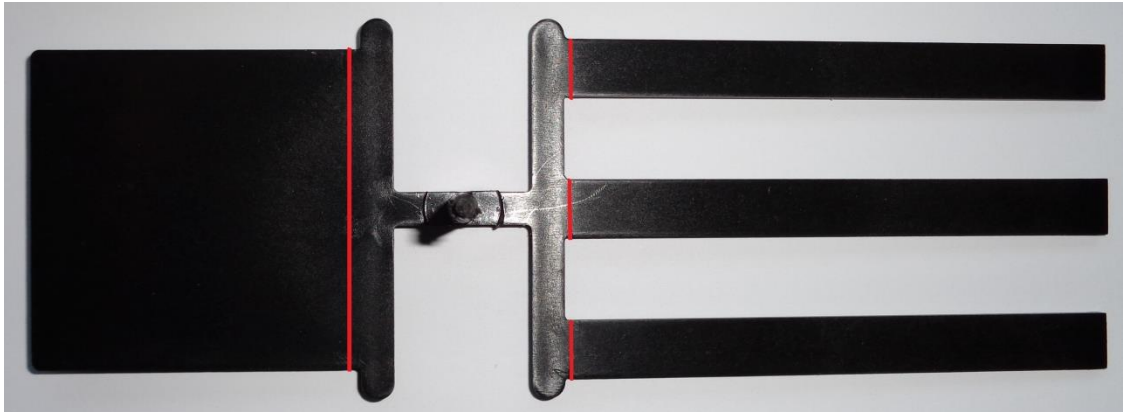
## 9.2 Rozměry zkušebních tělísek a jejich úprava

Zkušební tělíska byla vyrobena o rozměrech 75 x 75 mm a tloušťce 2,5 mm a 1 mm. Dvě varianty tloušťky zkušebního tělíska byly zvoleny z důvodu specifikování jejího vlivu na hořlavost materiálu.



Obr. 25. Rozměry zkušebních tělísek.

Po vstříknutí materiálu a jeho vyhození z formy došlo k odstřížení destičky od vtokového zbytku a také k odstřížení několika obdélníkových tělísek, které byly využity pro zjištění obsahu gelové fáze (Obr. 26).



Obr. 26. Úprava zkušebních tělísek po vstříkovaní.



Obr. 27. Zkušební destičky všech použitých materiálů po vstříknutí.

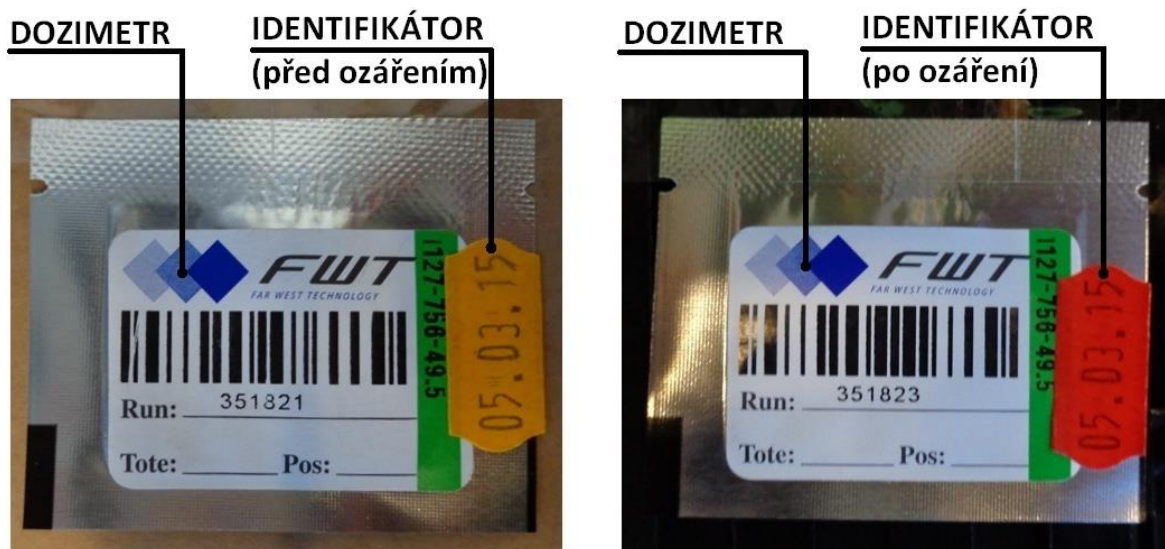
### 9.3 Radiační síťování zkušebních tělísek

Zkušební tělíska byla ozářena beta zářením v normální atmosféře za pokojové teploty v závodě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG v pobočce Saal an der Donau.



Obr. 28. Zkušební tělíska připravená k ozáření ve firmě BGS.

Zdrojem záření byl toroidní elektronový urychlovač Rhodotron – 10 MeV – 200 kW. Rozsah dávek záření byl stanoven na základě zkušeností z praxe ozařování v rozmezí 33 až 198 kGy. Každý průjezd pod scannerem urychlovače se rovnal dávce záření 33 kGy. Absorbovaná dávka záření byla ověřena dozimetrem a následně stanovena fotometricky na zkušebním přístroji Spectronic Genesys 5.



Obr. 29. Identifikátor s dozimetrem.

## 9.4 Testování zkušebních tělísek na obsah gelové fáze

### 9.4.1 Popis gelové analýzy

Zkouška obsahu gelové fáze byla provedena v laboratoři firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG v pobočce Saal an der Donau.

Princip zkoušky popsany v normě ČSN EN 579 je následující:

- Provedení navážky 1 g ozářeného polymeru.
- Rozpuštění nezesíťované části polymeru, zesíťovaná část se nerozpustí.
- Ochlazení zbytku a opětovné zvážení.
- Porovnání s původní hmotností navážky.

Výsledek zkoušky je udáván v procentech jako obsah gelové fáze (Tab. 8). Použitým rozpouštědlem pro polyamidy byla kyselina mravenčí, u polypropylenu poté xylol. Obsah gelové fáze nebyl pro termoplastický elastomer stanoven z důvodu absence vhodného rozpouštědla.

#### 9.4.2 Naměřená data obsahu gelové fáze u jednotlivých polymerů

Tab. 8. Obsah gelové fáze jednotlivých polymerů.

		Dávka ozáření [kGy]					
		33	66	99	132	165	198
Polymer		Obsah gelové fáze [%]					
1.	PA 6.6 - 30% GF	58,5	69,2	71,8	73,1	72,5	75,6
2.	PA 7T - 56% GF	28,9	73,8	71,0	76,2	79,6	80,0
3.	PA 6.6 - 25% GF	21,5	-	55,2	-	-	63,7
4.	PA 6.6 - 25% GF	15,6	-	67,3	-	-	72,8
5.	PP - 30 % GF	70,0	71,6	75,6	78,1	77,8	78,8

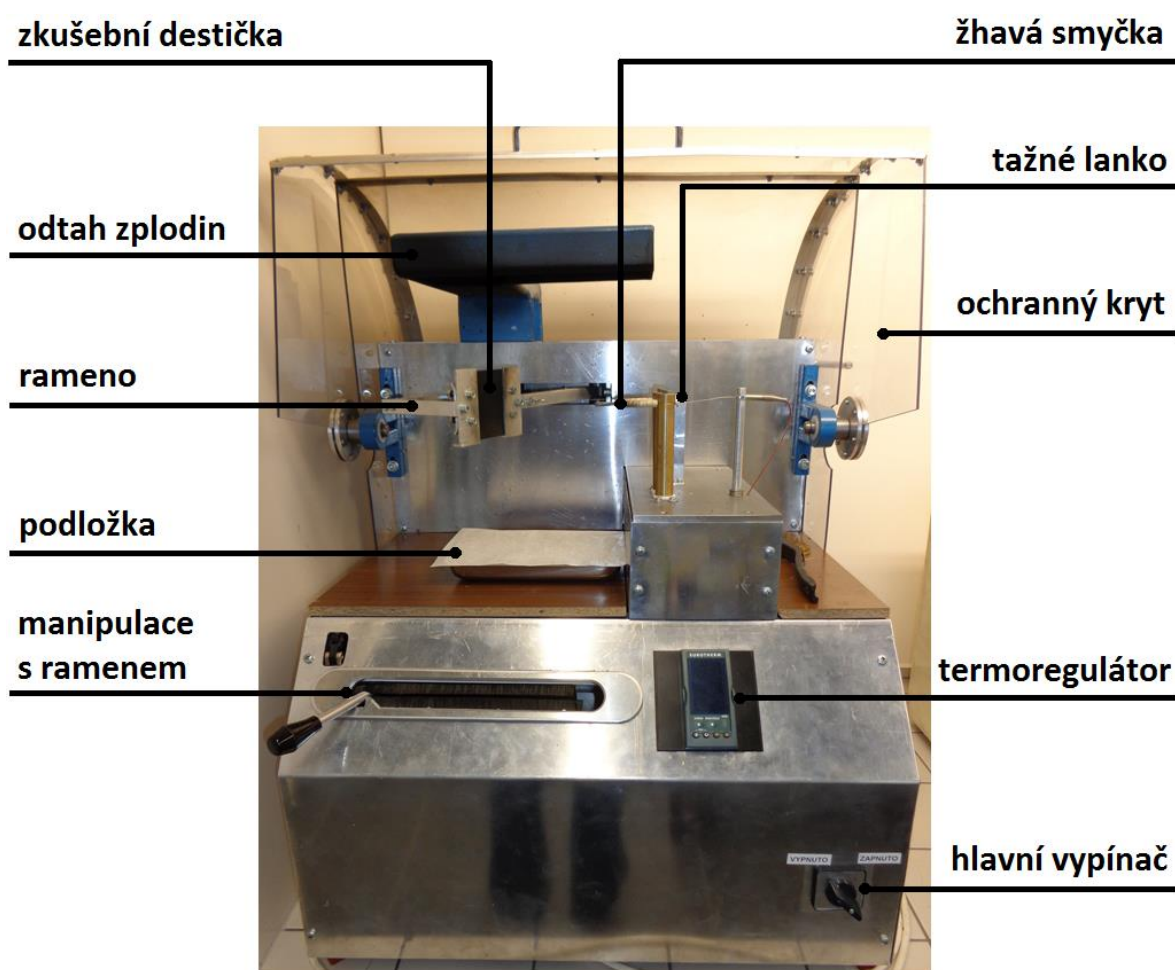
V porovnání obsahu gelové fáze s výsledky zkoušek teploty zapálení žhavou smyčkou je patrná spojitost. Pokud je obsah gelové fáze již při nejnižším ozáření vysoký, dá se předpokládat, že vyšší dávky záření nebudou mít na výsledné vlastnosti značný vliv. To je nejvíce zřetelné na polymeru č. 5 – polypropylenu plněného 30% skelných vláken, který už při ozáření dávkou 33 kGy obsahuje vysoký podíl gelu – 70 %. Proto je i z výsledků zkoušek teploty zapálení u tohoto materiálu patrné, že není vhodné ozařovat jej dávkami vyššími než 33 kGy. Jinak je tomu u polymerů č. 3 a 4, které mají při dávce záření 33 kGy nízký obsah gelové fáze, a proto vyžadují vyšší dávky záření k výraznějšímu zlepšení vlastností, což ukazují i provedené zkoušky GWFI.

## 10 METODY ZKOUŠENÍ ŽHAVOU SMYČKOU

Podstata zkoušky žhavou smyčkou byla obecně popsána v kapitole 7.1. Tato kapitola se věnuje popisem zkušebního zařízení a podrobným postupem při zkouškách hořlavosti a zapalitelnosti, které jsou popsány v normách ČSN EN 60695-2-11 (týká se pouze zkoušení konečných výrobků), ČSN EN 60695-2-12 a ČSN EN 60695-2-13.

### 10.1 Popis zkušebního zařízení

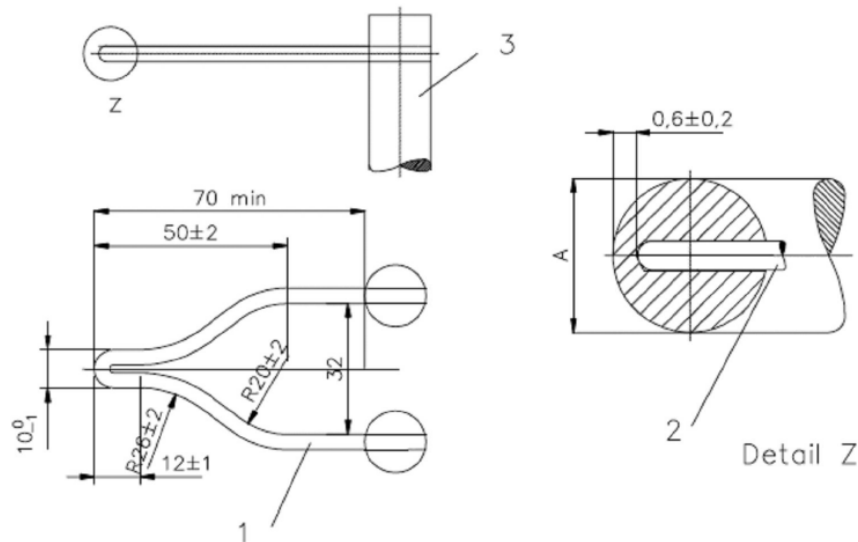
Zařízení je popsáno v normě ČSN EN 60695-2-11.



Obr. 30. Zařízení pro zkoušku žhavou smyčkou.

#### 10.1.1 Žhavá smyčka

Žhavá smyčka se skládá z nikl-chromového drátu v poměru 80:20 o vnějším jmenovitém průměru 4 mm. Z drátu je podle obrázku níže vytvořena smyčka, která se zahřívá pomocí jednoduchého elektrického obvodu. K udržování teploty se nesmí použít žádný zpětnovažební mechanismus ani obvod. [29]



Obr. 31. Schéma žhavé smyčky. [29]

1 – žhavá smyčka; 2 – termočlánek; 3 – držák

Zkušební zařízení musí být navrženo tak, aby byla žhavá smyčka v horizontální poloze a aby během působení na zkušební tělísko na něj vyvíjela sílu  $1,0 \text{ N} \pm 0,2 \text{ N}$ . Proniknutí hrotu žhavé smyčky do tělíska musí být omezeno na  $7 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$  a musí být zajištěno, aby hořící či žhnoucí částičky odkapávající z testované destičky mohly zapálit specifikovanou podložku. [29]

### 10.1.2 Systém měření teploty

Teplota hrotu žhavé smyčky se měří termočlánkem třídy 1 z jemného drátu v kovovém plášti s minerální izolací a s izolovaným spojem. Termočlánek musí mít vnější průměr 1,0 mm nebo 0,5 mm a dráty např. z NiAl a z NiCr, vhodné pro nepřetržitý provoz při teplotách do  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ . Plášť je tvořen kovem, který odolává dlouhodobému působení teploty nejméně  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . Termočlánek je umístěn těsně za koncem žhavé smyčky. Mezi hrotem termočlánu a horkou smyčkou musí udržovat tepelný kontakt. Zařízení na měření termoelektrických napětí může obsahovat libovolný běžný digitální teploměr s vestavěným referenčním spojem. V našem případě jde o regulátor teploty EURO THERM 3508. [29]

### 10.1.3 Specifikovaná podložka

Pro vyhodnocení možného šíření ohně se pod žhavou smyčku se umísťuje specifikovaná podložka. Používá se jedna vrstva hedvábného balicího papíru položená těsně na horní povrch rovné hladké desky ze dřeva o tloušťce nejméně 10 mm. Podložka se umístí do vzdálenosti  $200 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$  pod místo, kde žhavá smyčka působí na zkušební tělísko.

Hedvábný balicí papír je měkký a pevný, lehký balicí papír, jehož hustota je mezi  $12 \text{ g/m}^2$  a  $30 \text{ g/m}^2$ . [29]

#### 10.1.4 Zkušební komora

Zařízení musí být umístěno v prostředí s omezením prouděním vzduchu. Proto objem komory nesmí být menší než  $0,5 \text{ m}^3$ , aby úbytek kyslíku během zkoušky neměl významný vliv na výsledky zkoušky. Zkušební tělísko musí být upevněno nejméně 100 mm od nejbližšího povrchu komory. Pozadí komory musí být tmavé, aby osvětlenost tělíska nepřesáhla 20 lx. [29]

### 10.2 Ověření zkušebního zařízení a tělísek před zkouškou

Před začátkem zkoušky je třeba zkontrolovat žhavou smyčku, její systém měření teploty a dodržet také aklimatizaci zkušebních tělísek a podložky.

#### 10.2.1 Ověření hrotu žhavé smyčky

Hrot žhavé smyčky se musí před zahájením každé řady zkoušek zkontrolovat tak, že se změří jeho průměr. Pokud tento průměr poklesne pod 90 % své původní hodnoty (4 mm), musí se žhavá smyčka vyměnit. Po dokončení každé zkoušky se také musí hrot žhavé smyčky očistit od všech zbytků dřívě zkoušeného materiálu (např. drátěným kartáčem) a pak se musí zkontrolovat, zda v hrotu žhavé smyčky nejsou trhlinky. [29]

#### 10.2.2 Ověření teploty žhavé smyčky

Ověřování teploty žhavé smyčky v jednom bodě lze provést pomocí fólie ze stříbra o čistotě nejméně 99,8 %, o ploše přibližně  $2 \text{ mm}^2$  a tloušťce 0,06 mm umístěné na vrchní část hrotu žhavé smyčky. Žhavá smyčka se vhodnou pomalou rychlostí ohřevu zahřeje a ve chvíli, kdy se fólie začne tavit, musí teploměr ukázat  $960 \text{ }^\circ\text{C} \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po ukončení postupu ověřování se žhavá smyčka (stále za horka) očistí od všech stop stříbra, aby se snížila pravděpodobnost vytvoření slitiny. [29]

#### 10.2.3 Aklimatizace před zkouškou

Dřevěná deska a hedvábný papír se před zkouškou uloží na 24 h do prostředí o teplotě mezi  $15 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkost mezi 45 – 75%. Zkušební tělíska se aklimatizují po dobu 48 h při teplotě  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  a při relativní vlhkosti mezi 45 – 55% a zkouší se v laboratorní atmosféře o teplotě mezi  $15 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti mezi 45 – 75 %. [29, 33]



### 10.3 Zkušební postup zkoušky

Zkušební tělísko se upne tak, aby:

- ztráty tepla způsobené upevněním byly zanedbatelné,
- rovinná část povrchu byla svislá,
- hrot žhavé smyčky působí na střed rovinné části povrchu.

Žhavá smyčka se zahřeje na stanovenou teplotu, která je měřena kalibrovaným systémem.

Předtím než se hrot horké smyčky dotkne destičky, se věnuje pozornost tomu, aby:

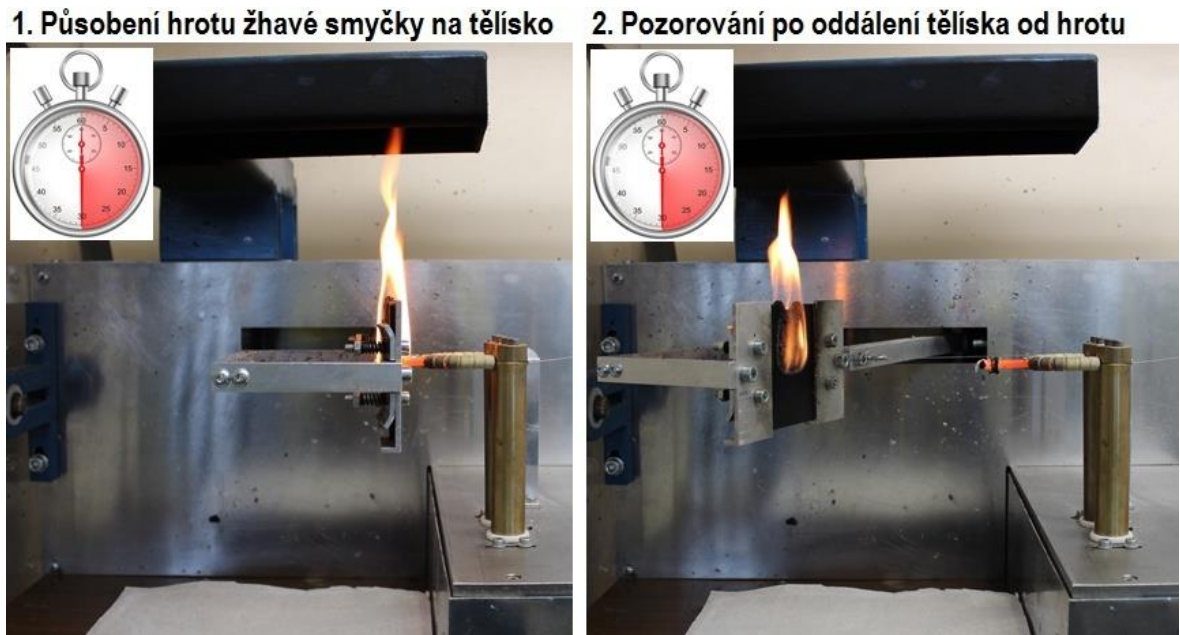
- se tato teplota neměnila po dobu nejméně 60 s o více než 5 K,
- tepelné záření během této doby neovlivňovalo zkušební tělísko,
- se do ukončení zkoušky již žhavicí proud ani napětí znovu nenastavovalo.

Hrot žhavé smyčky se pak pomalu přivede do kontaktu s tělískem na dobu  $30 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ . Vyhovující je rychlost přibližování a oddalování kolem  $10 - 25 \text{ mm/s}$ , ta se však před dotykem musí snížit téměř na nulu, aby síla působící při dotyku nepřekročila  $1,0 \text{ N} \pm 0,2 \text{ N}$ . Jestliže se materiál odtaví od žhavé smyčky, nemusí být již žhavá smyčka udržována v kontaktu s tělískem. Po uplynutí doby působení se tělísko od žhavé smyčky pomalu od sebe oddělí, přičemž se zabráňuje dalšímu zahřívání tělíska a pohybu vzduchu, které by mohly ovlivnit výsledky zkoušky. [29]

#### 10.3.1 Pozorování a měření při průběhu zkoušky

Tělísko, okolní části a specifikovaná podložka se pozorují po dobu působení žhavé smyčky  $t_a$  a poté ještě po dobu 30 s a zaznamená se:

- a) doba  $t_i$ , která uplyne od začátku působení hrotu žhavé smyčky do zapálení tělíska nebo specifikované podložky,
- b) doba  $t_e$ , která uplyne od začátku působení hrotu žhavé smyčky do okamžiku, kdy plameny během doby působení nebo po jejím uplynutí uhasnou,
- c) maximální výška plamenů (zaokrouhlená na nejbližších 5 mm); nebere se však v úvahu počátek zapálení, kdy může na dobu asi 1 s vzniknout vysoký plamen,
- d) jakékoli zapálení specifikované podložky umístěné pod zkušebním tělískem. [32]



*Obr. 32. Pozorování a měření při průběhu zkoušky.*

### 10.3.2 Celkový pracovní postup při zkoušce žhavou smyčkou

1. Vizuální kontrola přístroje odpojeného od přívodu elektrického proudu.
2. Zapojení přívodní šňůry do elektrické zásuvky na 230 V.
3. Přemístění ramene, ve kterém se upevňuje zkušební tělísko, do krajní polohy za „zobáček“.
4. Otevření bezpečnostního krytu a opatrné vložení zkušebního tělíska (destičky) do systému upevnění na rameni.
5. Vložení specifikované podložky pod místo styku hrotu s tělískem ( $200 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$  pod tímto místem).
6. Uzavření krytu. Zapnutí hlavního vypínače. Nastavení požadované teploty smyčky na termoregulátor. Vyčkání než se smyčka nažhaví na požadovanou teplotu.
7. Opatrný příjezd destičky k hrotu smyčky, rychlostí  $10 - 25 \text{ mm/s}$  pohybem ramene. Při doteku jemně pouštíme a necháme působit tíhu závaží, sílu  $1 \text{ N} \pm 0,2 \text{ N}$ .
8. Měření časů a náležitostí dle ČSN EN 60695 a podle typu zkoušky. Výsledky zaznamenáme do protokolu.
9. Po ukončení zkoušky zapnout externí odtah zplodin. Uhasit plamen, pokud vznikl. Umístění ramena do krajní polohy (za zobáček), otevření krytu, vyjmutí destičky (pozor na odtah zplodin, který může být rozžhavený a proto hrozí nebezpečí popálení). Vyměníme specifikovanou podložku, jestliže se vznítila.
10. Postup opakujeme od 4. bodu. [7]

Je nutno přijmout bezpečnostní opatření k ochraně zdraví osob provádějících zkoušky před:

- nebezpečím výbuchu, hoření nebo požáru;
- nebezpečím úrazu elektrickým proudem;
- vdechováním kouře a/nebo toxických zplodin;
- působením toxických zbytků.

#### 10.4 Vyhodnocení zkoušek hořlavosti a zapalitelnosti

Tělísko při zkoušce vyhovělo, pokud se buď nezapálilo, nebo jsou splněny obě podmínky:

- a) plameny nebo žhnutí uhasly do 30 s po oddálení žhavé smyčky
- b) nedošlo k zapálení hedvábného balicího papíru.

Pokud je splněna pouze jedna nebo není splněna žádná z těchto podmínek, zkouška se opakuje s novou destičkou při nižší zkušební teplotě (Tab. 9). Pokud jsou splněny obě tyto podmínky, zkouška se opakuje s novou destičkou při vyšší zkušební teplotě uvedené v tabulce. Při nejvyšší zkušební teplotě, při které vzorek splnil podmínky a) i b), se zkouška ještě dvakrát opakuje. [33]

Tab. 9. Stupně přesnosti zkoušky. [33]

Zkušební teplota [°C]	Tolerance [K]
550	± 10
600	± 10
650	± 10
700	± 10
750	± 10
800	± 15
850	± 15
900	± 15
960	± 15

##### 10.4.1 Zkouška hořlavosti žhavou smyčkou ČSN EN 60695-2-12

Cílem této zkoušky je zjištění indexu hořlavosti žhavou smyčkou – GWFI.

**GWFI – Glow-Wire Flammability Index** je nejvyšší zkušební teplota, při které během tří po sobě následujících zkoušek destiček dané tloušťky je splněna jedna z těchto podmínek:

- a) plameny nebo žhnutí tělíška uhasnou během 30 s po oddálení žhavé smyčky, aniž dojde k zapálení hedvábného balicího papíru umístěného pod tělíškem,
- b) tělíško se nezapálí. [33]

GWFI se stanoví jako nejvyšší zkušební teplota, při které jsou ve třech po sobě jdoucích zkouškách splněny tyto podmínky uvedené výše. Jestliže se zkoušený materiál během stanovení GWIT (viz. ČSN 60695-2-13) při nejvyšší teplotě vybrané z tabulky nezapálí, není zapotřebí provádět zkoušku GWFI. Hodnota GWFI pro tento materiál při jeho dané tloušťce bude 960 °C. Značí se takto: GWFI: 960/3,0 – zkušební tělíško o tloušťce 3 mm a zkušební teplotě 960 °C. [33]

#### **10.4.2 Zkouška zapalitelnosti žhavou smyčkou ČSN EN 60695-2-13**

Cílem této zkoušky je zjištění teploty zapálení žhavou smyčkou – GWIT.

**GWIT – Glow-Wire Ignition Temperature** je teplota o 25 K (mezi 900 – 960 °C o 30 K) vyšší než maximální teplota hrotu žhavé smyčky, která během tří po sobě následujících zkoušek nezpůsobí zapálení tělíška o dané tloušťce. [34]

Zapálení znamená přetrvání plamene po dobu delší než 5 s. Zkouška se zaznamenává takto: GWIT: 875/3,0 – zkušební tělíško o tloušťce 3 mm a zkušební teplotě 850 °C. [34]

## 11 VÝSLEDKY A DISKUZE ZKOUŠEK

Celkem bylo provedeno 415 zkoušek, z nichž byly stanoveny hodnoty GWFI a GWIT pro šest typů komerčně vyráběných síťovatelných polymerů. Hodnoty indexu hořlavosti a teploty zapálení byly zjištěny pro každou dávku ozáření a byly porovnány s hodnotami u neozařených materiálů. U polymerů č. 3 a 4, vyrobených ve dvou variantách tloušťky, byl porovnán jejich vliv na hořlavost a zapalitelnost (Tab. 10).

Tab. 10. Přehled počtu kusů testovaných zkušebních tělísek.

č.	Polymer	Tloušťka	DÁVKA OZÁŘENÍ						
			0 kGy	33 kGy	66 kGy	99 kGy	132 kGy	165 kGy	198 kGy
1.	PA 6.6 – 30% GF	2,5 mm	15 ks	10 ks	9 ks	9 ks	9 ks	9 ks	9 ks
2.	PA 7T – 56% GF	2,5 mm	12 ks	10 ks	9 ks	9 ks	9 ks	9 ks	9 ks
3a.	PA 6.6 – 25% GF	2,5 mm	12 ks	9 ks	-	11 ks	-	-	10 ks
3b.	PA 6.6 – 25% GF	1 mm	11 ks	10 ks	-	10 ks	-	-	10 ks
4a.	PA 6.6 – 25% GF	2,5 mm	11 ks	10 ks	-	9 ks	-	-	9 ks
4b.	PA 6.6 – 25% GF	1 mm	10 ks	9 ks	-	9 ks	-	-	9 ks
5.	PP – 30% GF	2,5 mm	13 ks	11 ks	11 ks	11 ks	11 ks	11 ks	11 ks
6.	TPE	2,5 mm	11 ks	10 ks	11 ks	11 ks	11 ks	11 ks	12 ks

Jednotlivé testy byly provedeny dle metodiky měření popsané v normách ČSN EN 60695-2-12 a ČSN EN 60695-2-13. Pro každý materiál byly zhotoveny dva zkušební protokoly, které jsou uvedeny v příloze. Jelikož zkouška hořlavosti a zapalitelnosti pomocí žhavé smyčky je založena na postřehu a vizuálním pozorování, nejsou samotné protokoly dostačující z hlediska vzniku plamene, charakteristice hoření a stavu zkušebních tělísek po provedení zkoušky. Proto tato diplomová práce obsahuje i videa z průběhů zkoušek a fotky všech otestovaných zkušebních tělísek.

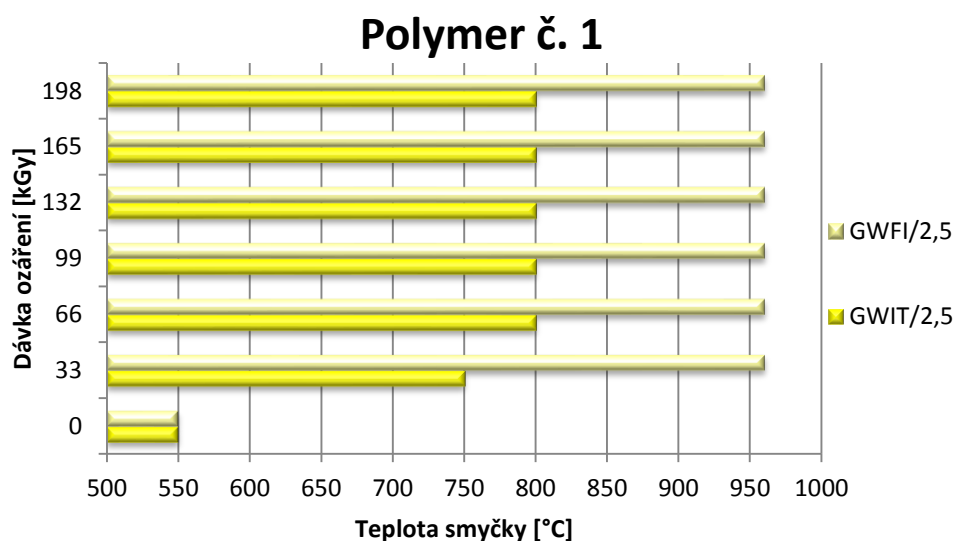
Výsledky zkoušek mohou mít přínos pro zpracovatele polymerních materiálů, při rozhodování nad volbou materiálu z hlediska požární bezpečnosti a volbou dávky záření pro daný materiál, aby výsledná přidaná hodnota modifikace konečného produktu byla co nejvýhodnější.

### 11.1 Polymer č. 1 – PA 6.6 – 30% GF

Neozařený polymer č. 1 – PA 6.6 plněný 30% skelných vláken vykazuje nejnižší možnou hodnotu GWFI i GWIT, pro kterou může zkoušený materiál vyhovět (Obr. 33). Pro nižší teploty než 550 °C se index hořlavosti, ani teplota zapálení nestanovuje. Při teplotě 550 °C dochází ke značnému natavování plastu a vývinu šedého kouře, nikoliv však ke vzplanutí.

Pokud je zkoušen za vyšších zkušebních teplot, dochází u tohoto plastu ke vzniku žluto-oranžového plamene, který u teplot nad 700 °C dosahuje výšky větší než 100 mm. Po oddálení zkušebního tělíska od žhavé smyčky dochází ke snížení intenzity hoření, ne však k úplnému zániku plamene. Proto se hodnoty GWFI a GWIT neliší. Ke vzplanutí podložky vlivem odkapávání materiálu nedochází.

Již při ozáření tohoto materiálu nejnižší dávkou (33 kGy) dojde k prudkému zvýšení odolnosti proti hořlavosti a zapalitelnosti, která se stále s vyššími dávkami záření nepatrně zlepšuje. Nejvyšší možnou hodnotu indexu hořlavosti, tedy 960 °C, má tento polyamid již při ozáření 33 kGy. Při této teplotě žhavé smyčky vzniká plamen o maximální velikosti nepřesahující 40 mm a po oddálení zkušebního tělíska od zdroje zapálení dochází během 2 – 3 s k zániku plamene. Zkušební tělísko ozářené dávkou 66 kGy v kontaktu se žhavou smyčkou o teplotě 800°C odolává vzplanutí. Tato teplota zapříčiňuje pouze vznik slabého kouře a polyamid se částečně taví. Na rozdíl od neozářeného tělíska, u něhož docházelo při těchto vyšších teplotách nejenže ke vzniku velkého plamene, ale také k protavení zkušební destičky žhavou smyčkou (Obr. 33).



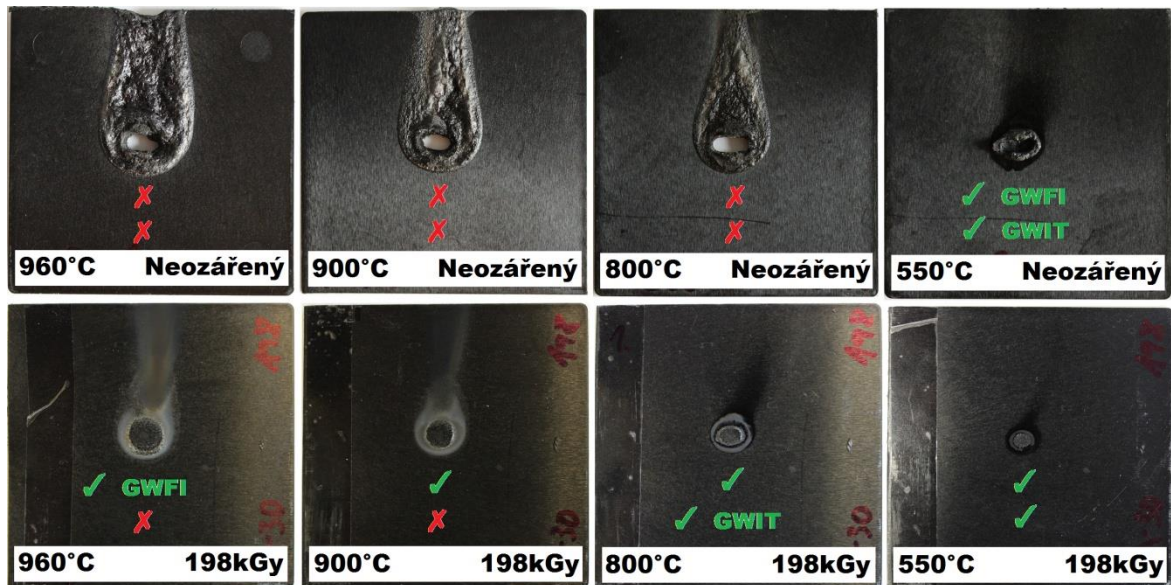
Obr. 33. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 1.

Přestože při vyšších dávkách ozáření dochází u tohoto polymeru k nepatrnému zlepšení protipožární bezpečnosti, která se projevuje zejména snížením velikosti plamene za vyšších teplot, tak z ekonomického hlediska nejsou tyto přidané hodnoty při dávkách ozáření nad 66 kGy dostačující.

Neozářený - GWFI: 550/2,5; GWIT: 550/2,5

Ozářený 66 kGy - GWFI: 960/2,5; GWIT: 825/2,5

Obrázek 34. ukazuje srovnání neozářených testovaných zkušebních destiček a destiček ozářených dávkou 198 kGy při stejných teplotách. Již na první pohled je patrný značný rozdíl. Neozářené se snáze taví a zanechávají po hoření zuhelnatělý povrch na místě plamene, zatímco ozářené destičky jsou pouze okouřené a lehce odtavené.



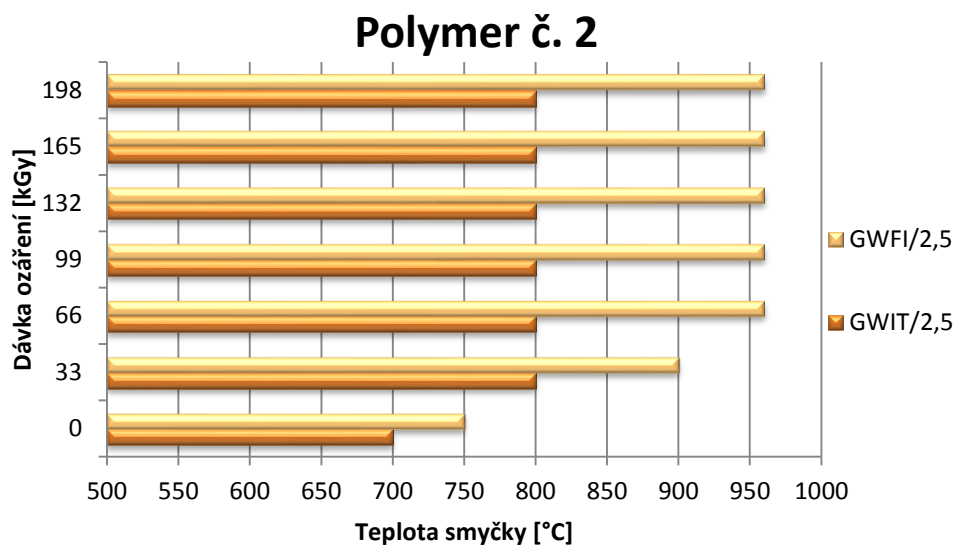
Obr. 34. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 1.

## 11.2 Polymer č. 2 – PA 7T – 56% GF

Neozářený polymer č. 2 – PA 7T, který je plněný 56% skelných vláken, se osvědčil u zkoušek hořlavosti a zapalitelnosti podstatně lépe, než předchozí materiál PA 6.6 s 30% skelných vláken. U zkoušky prováděné za účelem zjištění indexu hořlavosti, obstál tento polyamid při teplotě žhavé smyčky 750 °C. Tato teplota sice způsobuje vzplanutí materiálu přibližně po 20 s, avšak po oddálení tělíska od zdroje zapálení dochází k pozvolnému uhasínání asi 50 mm vysokého plamene. Při vyšších teplotách nedochází buď k uhasínání plamene do 30 s, anebo je po jeho zániku patrné žhnutí materiálu. Teplota 700 °C už není dostatečně vysoká na to, aby při ní došlo ke vzniku plamene (Obr. 35).

Jak dokazují následující zkoušky, radiačním sít'ováním PA 7T rovněž nezanedbatelně zvýšíme jeho odolnost vůči hořlavosti. Jako u předchozího materiálu platí pravidlo, že čím vyšší dávka ozáření, tím lepší vlastnosti z hlediska zkoušek GWFI a GWIT. Nárůst zlepšení vlastností se však nejvíce projevuje při ozáření dávkami 33 a 66 kGy. Pokud polyamid ozáříme dávkou 66 kGy, získáme materiál, který po oddálení od zdroje zapálení o teplotě 960 °C přestane během 1 až 2 s hořet, a tím dojde ke splnění podmínek zkoušky GWFI. Plamen, jenž vzniká při této teplotě souběžně s kontaktem tělíska se žhavou smyčkou, má

velikost pouze asi 20 mm a nezpůsobuje téměř žádné tavení materiálu. Z pohledu zkoušky GWIT odolává polymer teplotě 800 °C, již při ozáření dávkou o hodnotě 33 kGy (Obr. 35).



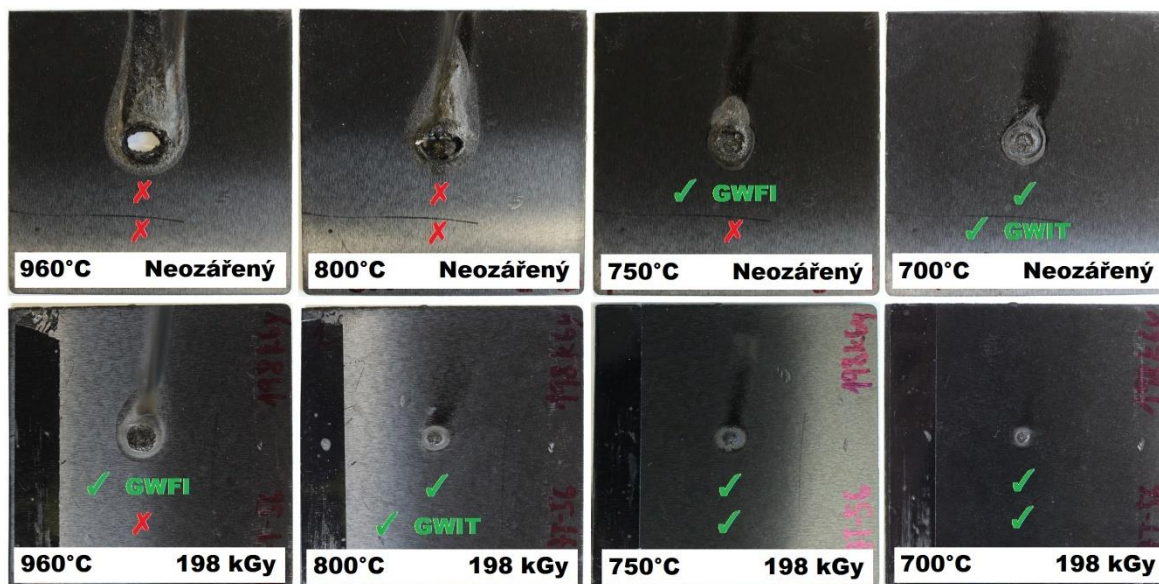
Obr. 35. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 2.

Dávky ozáření do 66 kGy se pro PA 7T osvědčily jako nejvhodnější. Při těchto dávkách dochází k významnému zlepšení odolnosti vůči hořlavosti a zapalitelnosti. Vyšší ozáření se projevuje snížením maximální výšky plamene o cca 10 mm a zvýšením doby potřebné k zapálení v řádech několika sekund, nedochází však ke zlepšení GWFI ani GWIT.

Neozářený - GWFI: 750/2,5; GWIT: 725/2,5

Ozářený 66 kGy - GWFI: 960/2,5; GWIT: 825/2,5

PA 7T obsahuje 56% skelných vláken, proto nedochází k jeho přílišnému tavení (Obr. 36).



Obr. 36. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 2.

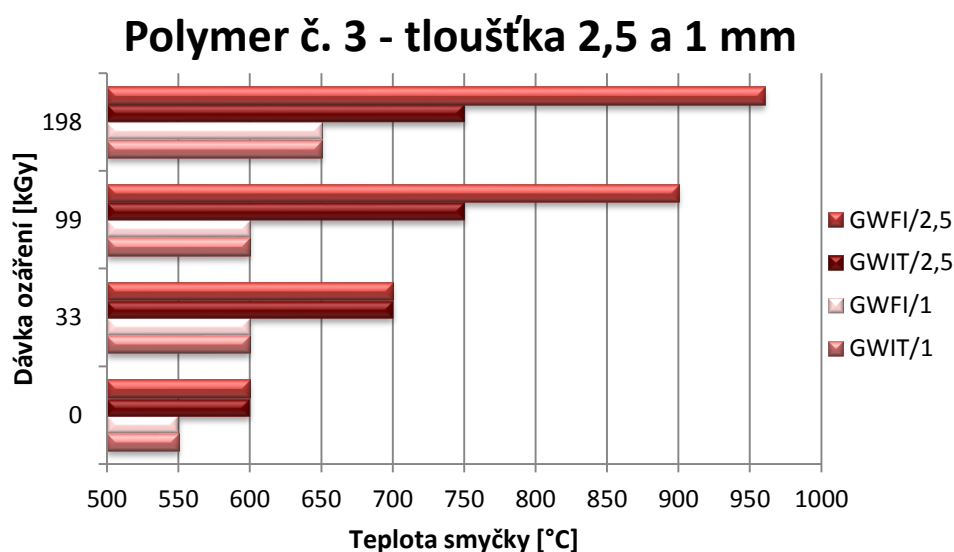


### 11.3 Polymer č. 3 – PA 6.6 – 25% GF

Polymer č. 3 – PA 6.6 s 25% skelných vláken byl z důvodu specifikování vlivu tloušťky na hořlavost a zapalitelnost materiálu testován ve dvou variantách zkušebních tělísek o tloušťkách 2,5 mm a 1 mm. Výsledky ukazují, že tloušťka materiálu má na jeho hořlavost i zapalitelnost značný vliv (Obr. 37).

Jestliže porovnáme index hořlavosti a teplotu zapálení u neozařeného polyamidu s tloušťkou 2,5 mm a 1 mm, zjistíme, že polyamid s větší tloušťkou má o 50 °C vyšší odolnost proti zapálení. Při vyšších teplotách však vzniklý plamen, který vždy přesahuje výšku 100 mm, samovolně nezaniká do požadovaných 30 s, naopak dochází k jeho rozšiřování. Proto jsou naměřené hodnoty GWFI i GWIT pro jednotlivé tloušťky stejné.

Jiný případ u tohoto materiálu nastává, pokud je ozařený dávkou 198 kGy. Nejenom, že ozařením se celkově zvýší odolnost vůči hořlavosti a zapalitelnosti, ale pokud porovnáme vliv tloušťky, tak u zkušebního tělíska s větší tloušťkou je hodnota teploty zapálení o 100 °C vyšší. Zajímavějším faktem je hodnota indexu hořlavosti v porovnání s oběma tloušťkami destiček. U polyamidu o tloušťce 2,5 mm, totiž i při nejvyšší zkušební teplotě (960 °C) dochází po oddálení od zdroje zapálení k uhasinání plamene, který do několika sekund zanikne. Zatímco u polyamidu tloušťky 1 mm dochází po oddálení od zdroje zapálení (již při teplotě smyčky 700 °C) k rozšiřování plamene, v důsledku rychlejšího zahřívání a tavení tenké destičky, která je navíc propálena žhavou smyčkou naskrz, což má za následek snadnějšího přístupu kyslíku podporujícího hoření (Obr. 37).



Obr. 37. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 3.

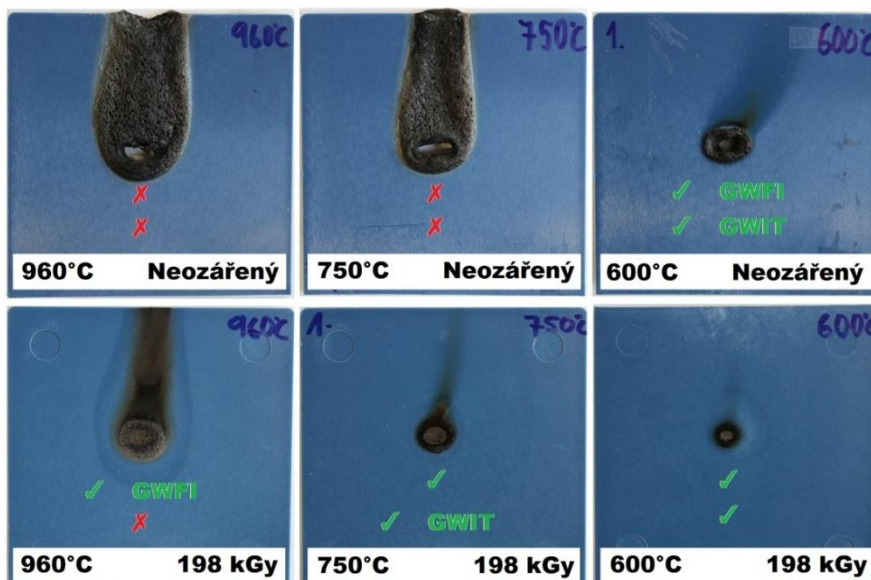
U polyamidu 6.6, který je plněný 25% skelných vláken, dochází ke značnému zlepšení vlastností až do dávky ozáření 198 kGy. Z ekonomického hlediska je však otázkou, do jakého množství jsou tyto zlepšené protipožární vlastnosti materiálu přijatelné.

### 11.3.1 Tloušťka 2,5 mm

Neozářený - GWFI: 600/2,5; GWIT: 625/2,5

Ozářený 198 kGy - GWFI: 960/2,5; GWIT: 775/2,5

U ozářených zkušebních tělísek PA 6.6 s 25% skelných vláken o tloušťce 2,5 mm nedochází k protavení žhavé smyčky skrz materiál ani při teplotách 960 °C, na rozdíl od neozářených destiček, které mají mnohem větší sklon k tavení. Patrný je také rozdíl v rozšíření plamene a ve vzniklém zuhelnatělém zbytku u neozářeného polyamidu (Obr. 38).



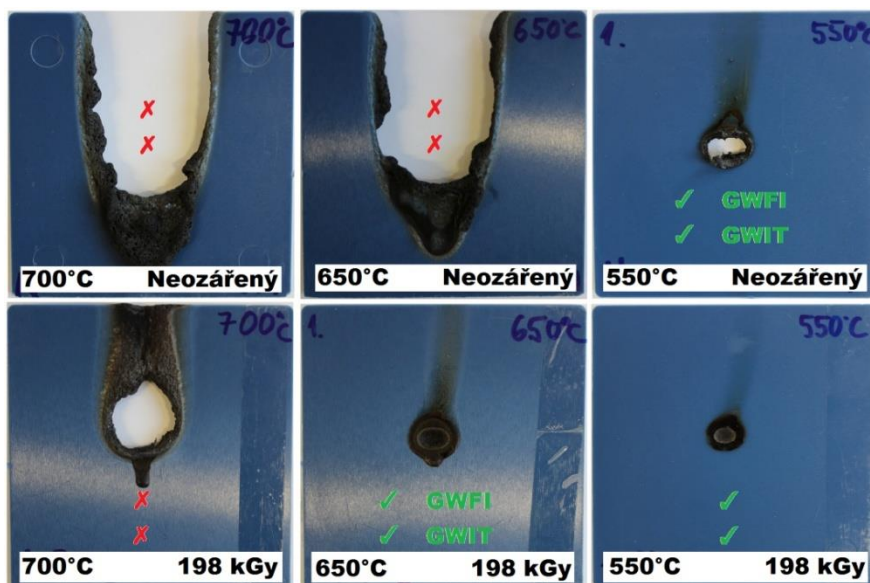
Obr. 38. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 3, tloušťky 2,5 mm.

### 11.3.2 Tloušťka 1 mm

Neozářený - GWFI: 550/1; GWIT: 575/1

Ozářený 198 kGy - GWFI: 650/1; GWIT: 675/1

U zkušebních destiček PA 6.6 s 25% skelných vláken o tloušťce 1 mm lze pozorovat ještě větší rozdíl v porušení materiálu při působení žhavé smyčky. Nejenom, že dochází u neozářeného polyamidu k velmi rychlému rozšíření plamene, ale také při hoření odkapává a způsobuje rozšíření ohně na normou specifikovanou podložku, což je velmi nežádoucí faktor při řešení požárního bezpečí. Po ozáření již tento materiál tyto vlastnosti nevykazuje.



Obr. 39. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 3, tloušťky 1 mm.

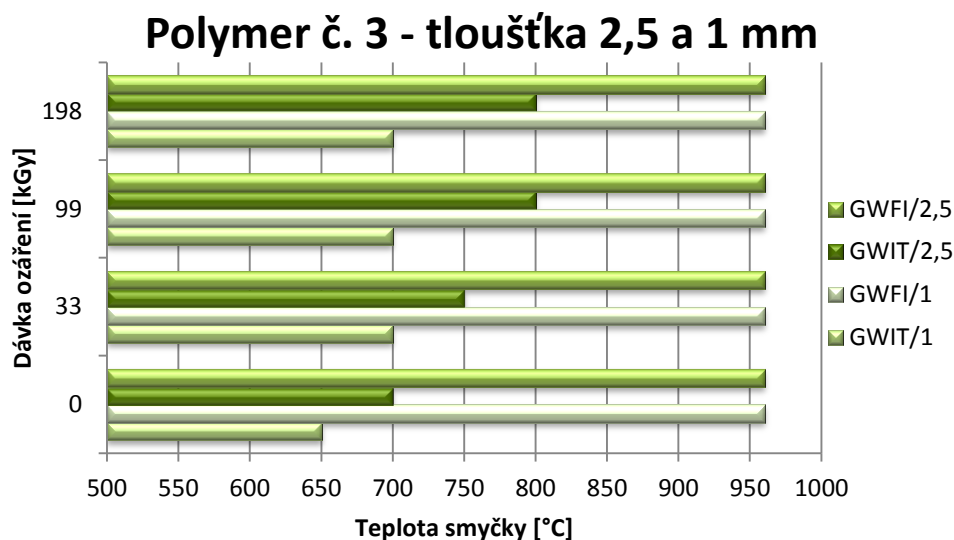
#### 11.4 Polymer č. 4 – PA 6.6 – 25% GF – samozhášivý

Polymer č. 4 – PA 6.6 s 25% skelných vláken byl rovněž testován ve dvou variantách tloušťek. Výsledky zkoušek GWFI potvrdily, že je tento materiál samozhášivý, jak je uvedeno v materiálových listech.

Již neozářený polyamid má nejvyšší možnou hodnotu indexu hořlavosti. Při teplotě žhavé smyčky 960 °C dochází k okamžitému zapálení zkušebního tělíska a vzniklý plamen dosahuje výšky přes 100 mm. Po 30 s, kdy dojde k oddálení tělíska od smyčky, nenastává výrazné zmenšení velikosti plamene, ale po uplynutí dalších 10 až 20 s dochází k jeho náhlému uhašení. Pro tloušťku zkušebního tělíska 1 mm se tato doba prodlužuje na cca 25 s. Teplota 700 °C je pro neozářený polyamid o tloušťce 2,5 mm horní hranicí, při níž dojde ke splnění podmínek zkoušky zapalitelnosti žhavou smyčkou. Tato teplota může způsobovat i zapálení zkušebního tělíska, ale doba hoření není nikdy delší než 5 s. U polyamidu tloušťky 1 mm je tato hranice o 50 °C nižší (Obr. 40).

Ozářený materiál má rovněž nejvyšší možnou hodnotu indexu hořlavosti. Rozdíl oproti neozářenému materiálu je však patrný jen při jeho tloušťce 2,5 mm. Již při ozáření 33 kGy nastává při teplotě 960 °C podstatné snížení velikosti plamene na 50 mm a po oddálení tělíska od žhavé smyčky k jeho okamžitému uhašení. Se zvyšující se dávkou ozáření klesá jeho maximální výška až na 25 mm a plamen má blikající povahu. Naproti tomu ozáření zkušebního tělíska tloušťky 1 mm nemá téměř žádný vliv na zkoušku GWFI a její průběh je tedy podobný jako u neozářeného materiálu totéž tloušťky. Změny v nárůstu teploty

zapálení jsou patrné u ozářeného materiálu tloušťky 2,5 mm do dávky ozáření 99 kGy a u tloušťky 1 mm pouze při nejnižším ozáření 33 kGy. Tímto zvýšíme teplotu GWIT až na 800 °C pro tlustší tělísko a na 700 °C pro tenčí tělísko (Obr. 40).



Obr. 40. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 4.

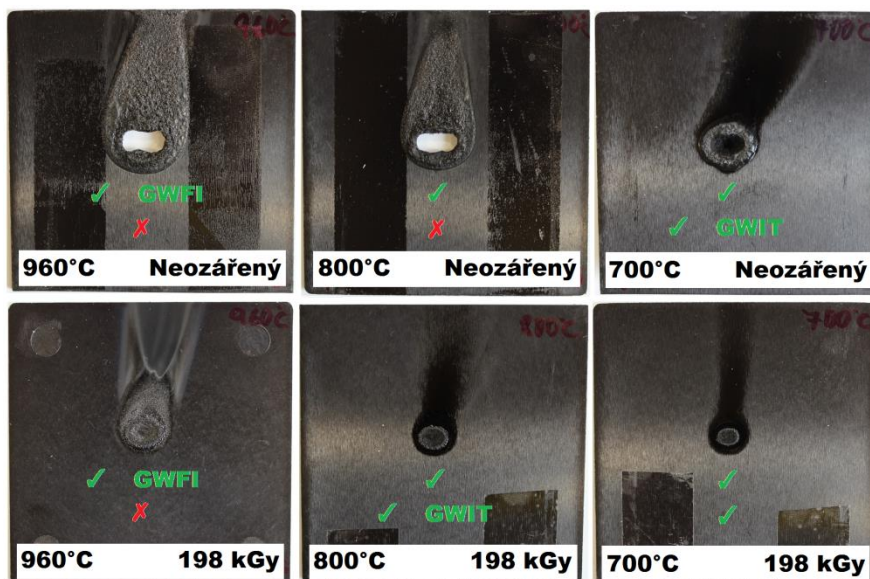
Polyamid 6.6, který je plněný 25% skelných vláken, je již před modifikací radiačním síťováním samozhášivý, proto u něj již nedosáhneme vyšších hodnot GWFI, ale přesto snížíme čas potřebný k uhašení a velikost vzniklých plamenů. Změny v hodnotách GWIT můžeme pozorovat do dávky ozáření 99 kGy (pro dávku 66 kGy nebyly zkušební tělíska testovány).

#### 11.4.1 Tloušťka 2,5 mm

Neozářený - GWFI: 960/2,5; GWIT: 725/2,5

Ozářený 99 kGy - GWFI: 960/2,5; GWIT: 825/2,5

Jako u všech plněných polyamidů jsou rozdíly ve srovnání charakteristických znaků na testovaných zkušebních tělískách obdobné. Neozářený materiál má větší tendenci tavit se, plamen se rychleji rozšiřuje a zůstává po něm zuhelnatělý povrch. Zatímco u ozářených nikdy nedochází k protavení zkušebních tělísek a vzniku plamene vyššího než 60 mm (Obr. 41).



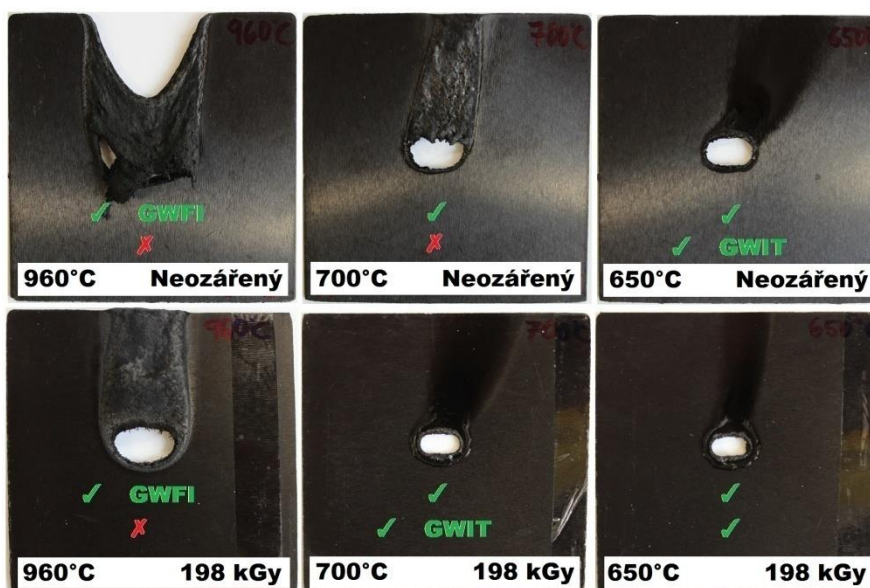
Obr. 41. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 4, tloušťky 2,5 mm.

#### 11.4.2 Tloušťka 1 mm

Neozářený - GWFI: 960/1; GWIT: 675/1

Ozářený 33 kGy - GWFI: 960/1; GWIT: 725/1

U zkušebních destiček PA 6.6 s 25% skelných vláken o tloušťce 1 mm lze pozorovat jejich značné poškození (Obr. 42). Vždy dochází k protavení materiálu, nikoliv však k jeho odkapávání a zapálení specifikované podložky. Při teplotách nad 800 °C je i u ozářených tělísek výška plamene vždy vyšší než 100 mm.



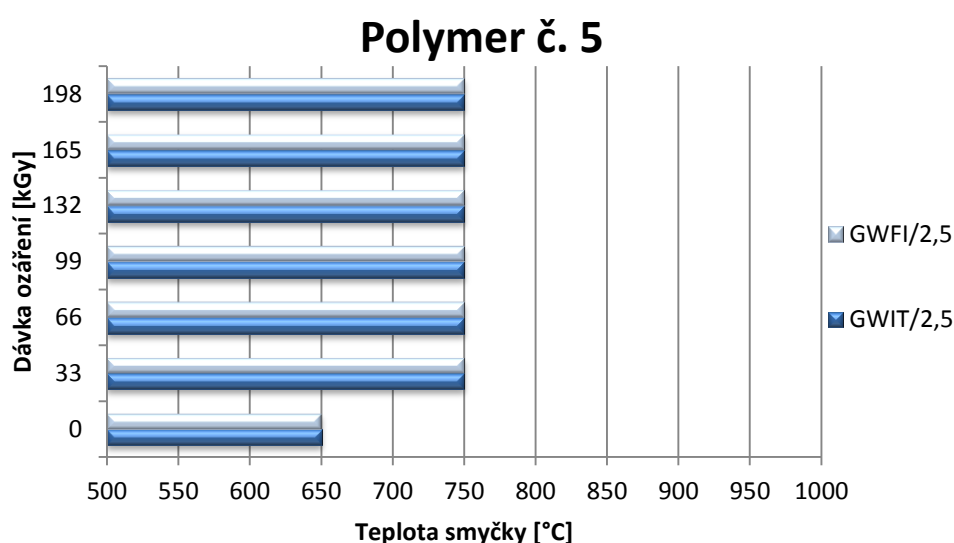
Obr. 42. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 4, tloušťky 1 mm.

### 11.5 Polymer č. 5 – PP kopolymer – 30% GF

Tento polypropylen můžeme zařadit rovněž do skupiny konstrukčních plastů, jelikož jsou jeho vlastnosti zlepšeny přidáním 30% skelných vláken.

U neozářeného polypropylenu dochází ke vzplanutí zkušebního tělíska při teplotě žhavé smyčky 700 °C, po cca 20 s. Vzniklý plamen má velmi rychlou tendenci růstu (během několika sekund dosahuje výšky větší než 100 mm) a je téměř bez přítomnosti kouře. Po oddálení tělíska od zdroje zapálení nastává snížení intenzity hoření, ale s postupem času dochází opět k jeho rozhoření. Index hořlavosti je proto pro tento neozářený polypropylen stejný jako teplota zapálení. Při teplotě 650 °C totiž dochází jen k protavení destičky žhavou smyčkou za přítomnosti bílého kouře, a je tedy splněna podmínka zkoušky GWIT (Obr. 43).

Ani ozáření tohoto plastu nezajistí, aby za předpokladu vzniku plamene došlo ke splnění podmínek zkoušky GWFI. Z pohledu této zkoušky vede ozáření pouze ke snížení intenzity hoření a velikosti plamene při kontaktu se zdrojem zapálení. Po oddálení tělíska od žhavé smyčky dochází k rychlému snížení intenzity hoření a převládajícím jevem je žnutí materiálu. Zesíťováním však zajistíme zvýšení odolnosti vůči teplotě zapálení, což má konečný dopad i na zvýšení indexu hořlavosti. Tento nárůst hodnoty GWIT je patrný už s dávkou ozáření 33 kGy, při níž docílíme toho, že žhavá smyčka o teplotě 750 °C nezpůsobí zapálení zkušebního tělíska (Obr. 43).



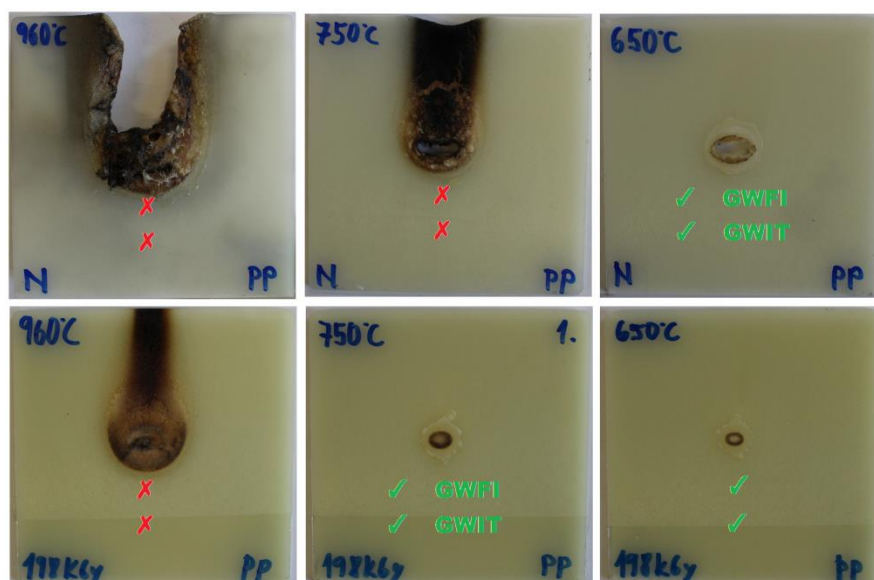
Obr. 43. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 5.

Ozáření tohoto polypropylenu s 30% skelných vláken dávkou vyšší než 33 kGy nemá příliš velký význam. Při vyšším ozáření nedosáhneme zvýšení hodnot indexu hořlavosti ani teploty zapálení, docílíme jen prodloužení času zapálení o jednotky vteřin a snížení maximální výšky plamene o jednotky milimetrů.

Neozářený - GWFI: 650/2,5; GWIT: 675/2,5

Ozářený 33 kGy - GWFI: 750/2,5; GWIT: 775/2,5

U testovaných destiček PP lze pozorovat spálená místa v oblasti hoření a otavení materiálu okolo působení žhavé smyčky. Neozářený PP má při nejvyšších zkušebních teplotách tendenci ztrácet stabilitu a odtavovat se, což může způsobit rozšíření ohně (Obr. 44).



Obr. 44. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 5.

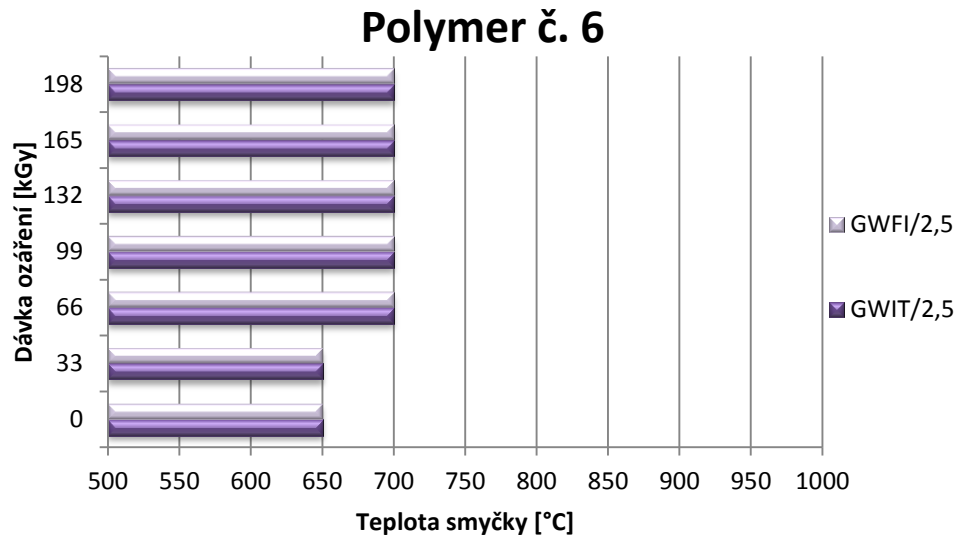
## 11.6 Polymer č. 6 – TPE

Zkoušky termoplastického elastomeru probíhaly od nejnižších teplot, jelikož při vzplanutí lze hoření uhasit pouze vložení zkušebního tělíska do nádoby s vodou.

U neozářeného TPE dochází k zapálení tělíska při teplotě žhavé smyčky rovné 700 °C. Plamen vzniká náhle cca po 15 s o výšce větší než 100 mm. Velká intenzita hoření je zachována i po oddálení tělíska od zdroje zapálení. Teplota žhavé smyčky 650 °C je hranicí ke splnění obou zkoušek GWFI i GWIT. Dochází při ní jen k protavení zkušební destičky.

Zesíťováním TPE příliš nezlepšíme jeho požární bezpečnost. S dávkou ozáření 66 kGy dojde ke zvýšení hodnot GWFI a GWIT jen o 50 °C a s vyššími dávkami již nedochází k pa-

trnému vylepšení těchto vlastností. Při teplotě žhavé smyčky 750 °C nastává po 15 s intenzivní plamen, který má navíc tendenci prskat a zapálit bavlněnou podložku (Obr. 45).



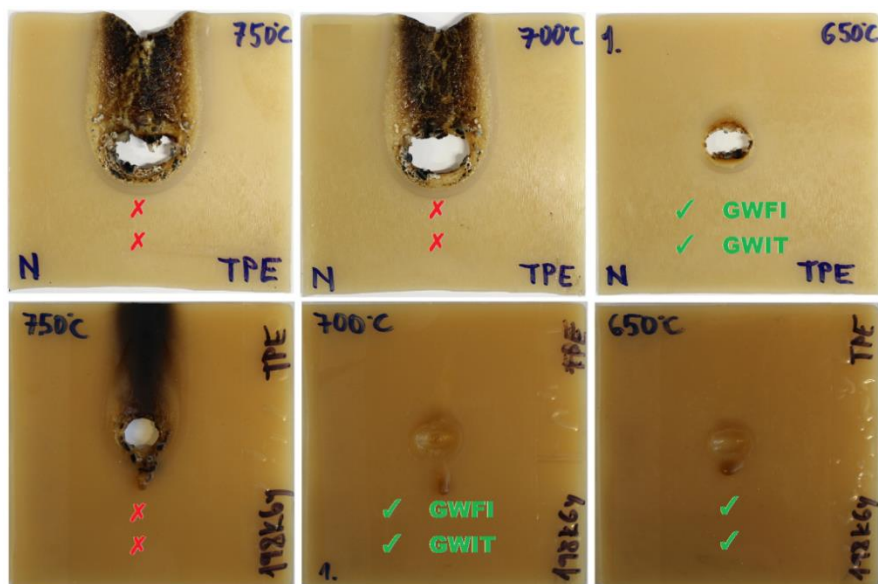
Obr. 45. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 6.

U neplněného TPE dochází zesíťováním především ke snížení tavení a tečení materiálu při zvýšených teplotách. Vhodná dávka k ozáření vyplývající z měření je 66 kGy.

Neozářený - GWFI: 650/2,5; GWIT: 675/2,5

Ozářený 66 kGy - GWFI: 700/2,5; GWIT: 725/2,5

Největší rozdíl u ozářených zkušebních tělísek z TPE lze pozorovat ve snížení tavení materiálu a jeho degradace v oblasti hoření.



Obr. 46. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 6.



## 11.7 Příklad zkušebního protokolu

Tab. 11. Protokol ke zkoušce GWFI pro materiál č. 1.

<b>Norma:</b>	ČSN EN 60695-2-12		<b>Datum zkoušky:</b>		9. - 11. 3. 2015				
<b>Obchodní název:</b>	V-PTS-CREAMID-A3H7.2G6*M0129A		<b>Typ:</b>	PA 6.6	<b>Příprava:</b>	<b>Výrobce:</b>			
			Hochwärmestab.		Vstřík.	PTS			
<b>Aklimatizace před zkouškou:</b>	<b>Dřevěná podložka:</b>		<b>Balicí papír:</b>		<b>Zkušební tělíska:</b>				
	ANO		ANO		ANO				
<b>Kalibrace systému měření teploty:</b>	<b>Datum provedení kalibrace:</b>				VYHOVUJE				
	2. 3. 2015								
<b>Rozeř hrotu A:</b>	4 mm		>90 %		VYHOVUJE				
<b>Zkušební tělíska:</b>	<b>Rozeřy:</b>				<b>Tloušťka tělísek:</b>				
	75 x75 mm				2,5 mm				
<b>Materiál:</b>	<b>Číslo:</b>	<b>Barva:</b>	<b>Plněný:</b>		<b>Polyfunkční mon.:</b>				
	1.	Černá	ANO - 30% GF		Betalink				
<b>VYHODNOCENÍ</b>									
Ozáření [kGy]	Teplota [°C]	Tělísko [ks]	Časy [s]		Uhasnutí do 30 s	Zapálení		Výška plamene	GWFI
			t <sub>i</sub>	t <sub>e</sub>		Tělísko	Podložka		
0	600	1	29	>60	NE	ANO	NE	35 mm	NE
0	550	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
0	550	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
0	550	3	-	-	-	NE	NE	-	550/2,5
33	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	40 mm	ANO
33	960	2	0,1	33	ANO	ANO	NE	40 mm	ANO
33	960	3	0,1	33	ANO	ANO	NE	40 mm	960/2,5
66	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	35 mm	ANO
66	960	2	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
66	960	3	0,1	32	ANO	ANO	NE	35 mm	960/2,5
99	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
99	960	2	0,1	32	ANO	ANO	NE	35 mm	ANO
99	960	3	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	960/2,5
132	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
132	960	2	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
132	960	3	0,1	31	ANO	ANO	NE	30 mm	960/2,5
165	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
165	960	2	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
165	960	3	0,1	31	ANO	ANO	NE	30 mm	960/2,5
198	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
198	960	2	0,1	31	ANO	ANO	NE	30 mm	ANO
198	960	3	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	960/2,5

Tab. 12. Protokol ke zkoušce GWIT pro materiál č. 1.

<b>Norma:</b>	ČSN EN 60695-2-13		<b>Datum zkoušky:</b>		9. - 11. 3. 2015	
<b>Obchodní název:</b>	V-PTS-CREAMID-A3H7.2G6*M0129A		<b>Typ:</b>	PA 6.6	<b>Příprava:</b>	<b>Výrobce:</b>
			Hochwärmestab.		Vstřík.	PTS
<b>Aklimatizace před zkouškou:</b>	<b>Dřevěná podložka:</b>		<b>Balicí papír:</b>		<b>Zkušební tělíska:</b>	
	ANO		ANO		ANO	
<b>Kalibrace systému měření teploty:</b>	<b>Datum provedení kalibrace:</b>				VYHOVUJE	
	2. 3. 2015					
<b>Rozeř hrotu A:</b>	4 mm		>90 %		VYHOVUJE	
<b>Zkušební tělíska:</b>	<b>Rozeřy:</b>				<b>Tloušťka tělísek:</b>	
	75 x75 mm				2,5 mm	
<b>Materiál:</b>	<b>Číslo:</b>	<b>Barva:</b>	<b>Plněný:</b>		<b>Polyfunkční mon.:</b>	
	1.	Černá	ANO - 30% GF		Betalink	

VYHODNOCENÍ									
Ozáření [kGy]	Teplota [°C]	Tělísko [ks]	Časy [s]		Plamen > 5 s	Zapálení		Výška plamene	GWIT
			t <sub>i</sub>	t <sub>e</sub>		Tělísko	Podložka		
0	960	1	0,1	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	900	1	0,1	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	850	1	0,1	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	800	1	1	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	750	1	3	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	700	1	7	>60	ANO	ANO	NE	>100 mm	NE
0	650	1	23	>60	ANO	ANO	NE	75 mm	NE
0	600	1	28	>60	ANO	ANO	NE	65 mm	NE
0	550	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
0	550	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
0	550	3	-	-	-	NE	NE	-	875/2,5
33	960	1	0,1	33	ANO	ANO	NE	40 mm	NE
33	900	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	25 mm	NE
33	850	1	1	31	ANO	ANO	NE	15 mm	NE
33	800	1	14	30	ANO	ANO	NE	10 mm	NE
33	750	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
33	750	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
33	750	3	-	-	-	NE	NE	-	875/2,5
66	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	35 mm	NE
66	900	1	1	32	ANO	ANO	NE	20 mm	NE
66	850	1	3	31	ANO	ANO	NE	10 mm	NE
66	800	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
66	800	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
66	800	3	-	-	-	NE	NE	-	825/2,5
99	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	NE
99	900	1	2	31	ANO	ANO	NE	20 mm	NE
99	850	1	4	31	ANO	ANO	NE	10 mm	NE
99	800	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
99	800	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
99	800	3	-	-	-	NE	NE	-	825/2,5
132	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	NE
132	900	1	2	31	ANO	ANO	NE	15 mm	NE
132	850	1	9	30	ANO	ANO	NE	5 mm	NE
132	800	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
132	800	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
132	800	3	-	-	-	NE	NE	-	825/2,5
165	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	NE
165	900	1	1	31	ANO	ANO	NE	15 mm	NE
165	850	1	5	30	ANO	ANO	NE	5 mm	NE
165	800	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
165	800	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
165	800	3	-	-	-	NE	NE	-	825/2,5
198	960	1	0,1	32	ANO	ANO	NE	30 mm	NE
198	900	1	1	31	ANO	ANO	NE	15 mm	NE
198	850	1	6	30	ANO	ANO	NE	5 mm	NE
198	800	1	-	-	-	NE	NE	-	ANO
198	800	2	-	-	-	NE	NE	-	ANO
198	800	3	-	-	-	NE	NE	-	825/2,5

## 11.8 Celkové zhodnocení výsledků

Polymer č. 1 PA 6.6 s 30% skelných vláken obstál nejlépe ze všech testovaných polymerů. Nejenom, že vykazuje nejvyšší hodnoty GWFI a GWIT, ale také u něj došlo k největšímu nárůstu těchto hodnot při porovnání mezi neozářeným a ozářeným materiálem. U zkoušky indexu hořlavosti činí nárůst 410 °C (neozářený GWFI: 550/2,5 a ozářený 33 kGy GWFI: 960/2,5). U zkoušky teploty zapálení je nárůst o 250 °C (neozářený GWIT: 575/2,5 a ozářený 66 kGy GWIT: 825/2,5).

Polymer č. 2 PA 7T s 56% skelných vláken vykazuje jedny z nejvyšších hodnot GWFI a GWIT ze všech testovaných materiálů již před ozářením. Přesto za pomoci radiačního síťování dosáhneme nezanedbatelného zlepšení vlastností. U zkoušky indexu hořlavosti činí nárůst 210 °C (neozářený GWFI: 750/2,5 a ozářený 66 kGy GWFI: 960/2,5). U zkoušky teploty zapálení je nárůst o 100 °C (neozářený GWIT: 725/2,5 a ozářený 33 kGy GWIT: 825/2,5). Ze všech testovaných polymerů dochází u tohoto materiálu k nejmenšímu natavování, z důvodu vysokého množství skelných vláken, a u ozářených tělísek vzniká nejmenší plamen, který má poté nejrychlejší tendenci k uhašení.

Polymer č. 3 PA 6.6 s 25% skelných vláken vykazuje postupné zlepšení hodnot GWFI a GWIT se zvyšující se dávkou ozáření. Při tloušťce zkušebního tělíska 2,5 mm je rozdíl mezi neozářeným a ozářeným materiálem dávkou 198 kGy v nárůstu indexu hořlavosti o 360 °C (neozářený GWFI: 600/2,5 a ozářený 198 kGy GWFI: 960/2,5) a v nárůstu teploty zapálení o 150 °C (neozářený GWIT: 625/2,5 a ozářený 198 kGy GWIT: 755/2,5). U totožného materiálu tloušťky 1 mm jsou hodnoty GWFI i GWIT podstatně nižší. Při jejich bližšímu srovnání dochází u obou zkoušek k nárůstu o 100 °C (neozářený GWFI: 550/1 a ozářený 198 kGy GWFI: 650/1, neozářený GWIT: 575/1 a ozářený 198 kGy GWIT: 675/1). Z výsledků je patrné, že chování totožného materiálu s rozdílnou tloušťkou je z hlediska hořlavosti a zapalitelnosti velmi odlišné. U tenčího materiálu dochází k rychlejšímu zapálení, snadnějšímu tavení a rozšíření plamene, zborcení stěn a odkapávání hořícího plastu, který může snadno rozšířit ohnisko požáru.

Polymer č. 4 PA 6.6 s 25% skelných vláken je jediný ze všech testovaných materiálů samozhášivý, proto jeho ozářením již nezlepšíme hodnotu GWFI, ale i přesto dosáhneme snížení času potřebného k uhašení a zmenšení intenzity hoření (neozářený GWFI: 960/2,5 a ozářený GWFI: 960/2,5). To platí i pro tloušťku 1 mm (neozářený GWFI: 960/1 a ozářený GWFI: 960/1). Ozářením zvýšíme odolnost vůči zapálení pro materiál tloušťky 2,5 mm

o 100 °C (neozářený GWIT: 725/2,5 a ozářený 99 kGy GWIT: 825/2,5) a pro materiál tloušťky 1 mm o 50 °C (neozářený GWIT: 675/1 a ozářený 33 kGy GWIT: 725/2,5). Na rozdíl od materiálu č. 3b u tohoto nedochází k odkapávání hořícího plastu a nabízí se tak jako vhodnější k použití, i vzhledem k lepším výsledkům GWFI a GWIT.

Polymer č. 5 PP kopolymer s 30% skelných vláken vykazuje zlepšení hodnot GWFI a GWIT oproti neozářenému polypropylenu již s dávkou ozáření 33 kGy. Vyšší dávky ozáření postrádají z ekonomického i funkčního hlediska význam. Radiačním síťováním rovněž nezajistíme samozhášivost materiálu, proto zůstávají výsledky zkoušek GWFI i GWIT stejné. Oproti neozářenému materiálu dojde k navýšení odolnosti o 100 °C (neozářený GWFI: 650/2,5 a ozářený 33 kGy GWFI: 750/2,5, neozářený GWIT: 675/2,5 a ozářený 33 kGy GWIT: 775/2,5).

U polymeru č. 6 TPE dochází zesíťováním především ke snížení tavení a tečení materiálu za vyšších teplot. Na hodnotách GWFI a GWIT je patrná změna až s dávkou ozáření 66 kGy, při níž dosáhneme zvýšení indexu hořlavosti a teploty zapálení o 50 °C oproti neozářenému (neozářený GWFI: 650/2,5 a ozářený 66 kGy GWFI: 700/2,5, neozářený GWIT: 675/2,5 a ozářený 66 kGy GWIT: 725/2,5). Vyšší dávka ozáření nezpůsobuje téměř žádné patrné změny. Negativním jevem hořícího zesíťovaného TPE je prskání plamene, který se pak může snadno rozšířit na jiný předmět.

## ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prokázat vliv radiačního sít'ování na index hořlavosti a teplotu zapálení žhavou smyčkou pro vybrané typy konstrukčních polymerů. Abychom získaly tyto významné údaje o vlastnostech materiálů z hlediska protipožární bezpečnosti, bylo zapotřebí řídit se stanoveným pracovním postupem zkoušek GWFI a GWIT dle normy ČSN EN 60695-2-12 a ČSN EN 60695-2-13.

Normou specifikovaná zkušební tělíska byla vyrobena technologií vstřikování a materiály zvoleny z hlediska vhodnosti použití v elektrotechnice a automobilovém průmyslu, jelikož nebezpečí vzniku požáru je především v těchto odvětvích zvýšené. Hoření a tečení polymeru může být zapříčiněno vlivem zkratu elektrického obvodu nebo působením vysokých teplot v blízkosti motoru, proto je zde volba materiálu zásadní. V našem případě se jednalo o různé typy polyamidů plněné rozdílným obsahem skelných vláken, či s přídavkem retardérů hoření, dále o plněný polypropylen a termoplastický elastomer. Zkušební tělíska z těchto materiálů byla následně ozářena beta zářením v rozsahu dávek 33 až 198 kGy.

Celkem bylo provedeno 415 zkoušek, z nichž bylo zjištěno, že radiačním sít'ováním dosáhneme u zkoumaných polyamidů vlastnosti samozhášivých materiálů a teplotu zapálení navýšíme až o 250 °C oproti původnímu neozářenému plastu. Rovněž navýšíme odolnost vůči tavení a odkapávání materiálu při hoření i zvýšeným teplotám. Intenzita hoření a velikost výšky plamene je zesít'ováním také redukována. Vhodné dávky k ozáření dle měření jsou především 33 a 66 kGy. Vyšší dávky ozáření se projevují zejména snížením velikosti plamene za vyšších teplot, nikoliv velkým navýšením teploty zapálení, proto nejsou z ekonomického hlediska tyto přidané hodnoty dostačující. Tloušťka polymeru má na hoření taktéž značný vliv. U tenčího materiálu dochází k rychlejšímu zapálení, snadnějšímu tavení a rozšíření plamene, zborcení stěn a odkapávání hořícího plastu, který může snadno rozšířit ohnisko požáru. Testovaný polypropylen nevykazuje takových zlepšení vlastností po ozáření z hlediska protipožární ochrany jako polyamidy, nicméně i tak s dávkou 33 kGy zvýšíme jeho teplotu zapálení o 100 °C. U termoplastického elastomeru dochází zesít'ováním především ke snížení tavení a tečení materiálu za vyšších teplot.

Součástí práce jsou také videa z průběhů zkoušek a fotky všech otestovaných zkušebních tělísek, aby byly zajištěny přesnější stanoviska vzniku, rozšiřování i charakteru plamene a stavu zkušebních tělísek po provedení zkoušky, které z protokolů nevyčteme.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Organická Chemie: Makromolekulární látky. *Moje Chemie* [online]. 2012 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: [http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1\\_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD\\_1%C3%A1tky](http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:Makromolekul%C3%A1rn%C3%AD_1%C3%A1tky)
- [2] DUCHÁČEK, V. *Termoplastické elastomery – moderní polymerní materiály*. Chemické listy 91, 2010. s. 23-29.
- [3] LENFELD, P. Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti [online]. 2005 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: [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)
- [4] KAMENÍČEK J. a KLEČKOVÁ M.: Vybraná témata pro výuku chemie 1. Olomouc, UP 2012, ISBN 978-80-244-3353-0. Dostupné z: [http://www.ucitelchemie.upol.cz/materialy/vtvch1/vybrana\\_temata\\_pro\\_vyuku\\_chemie\\_1.pdf](http://www.ucitelchemie.upol.cz/materialy/vtvch1/vybrana_temata_pro_vyuku_chemie_1.pdf)
- [5] Aoustin, E. *Plastic Waste Management and Environmental Sustainability: Results from a Life Cycle Perspective*. Montreal, 2010.
- [6] DUCHÁČEK, V. *POLYMERY: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [7] HAVRAN, L. *Vliv radiačního síťování na hořlavost vybraných typů polymerů*. Zlín, 2011. Diplomová Práce. UTB ve Zlíně.
- [8] MIZERA, A. *Teplotní odolnost vybraných polymerů*. Zlín, 2011. Diplomová Práce. UTB ve Zlíně.
- [9] Materials. *Ensinger* [online]. 2014 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://www.ensinger-online.com/en/materials/>
- [10] Materials in Engineering. *Department of Materials Science and Engineering* [online]. 2008 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: [http://www.neon.memscmu.edu/cramb/27-100/lab/S00\\_lab2/lab2.html](http://www.neon.memscmu.edu/cramb/27-100/lab/S00_lab2/lab2.html)
- [11] ČERMÁK, R. *Konstrukční polymery*. Přednáška. UTB ve Zlíně, 2011.

- [12] MARTINOVÁ, L. *Chemické reakce polymerů*. Technická Univerzita Liberec, 2012. Dostupné z: [https://www.nanoed.tul.cz/pluginfile.php/2096/mod\\_resource/content/0/PPO\\_4\\_2\\_012\\_Reakce.pdf](https://www.nanoed.tul.cz/pluginfile.php/2096/mod_resource/content/0/PPO_4_2_012_Reakce.pdf)
- [13] POONGA VALAPPIL, S. *Cross-linking and degradation studies of polyolefin elastomers*. Zlín, 2012. Disertační Práce. UTB ve Zlíně.
- [14] BGS – Beta gama service [online]. 2014 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://www.bgs.eu/>
- [15] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. Praha: SNTL, 1987 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [16] *Radiobiologie* [online]. 2014 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://www.fbmi.sirdik.org/>
- [17] ŠVEC, J. *Radioaktivita a ionizující záření* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská, 2005 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://www.fbi.vsb.cz/export/sites/fbi/050/.content/sys-cs/resource/PDF/studijni-materialy/zareni.pdf>
- [18] REICHL, J. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2011 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: <http://www.fyzika.jreichl.com/>
- [19] Ionizing radiation. *Wikipedia* [online]. 2014 [cit. 2014-10-28]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing\\_radiation](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing_radiation)
- [20] *Process technology: Product Enhancement by Irradiation*. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 15 s.
- [21] *Radiační síťování plastů*. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 40 s.
- [22] Influence of the Amount of Cross-linking Agent on Properties of Irradiated Polyamide 6. *International Journal of Mechanics*. 2011, Issue 3, Volume 5.
- [23] WOODS, R. J., PIKAEV A. K.: *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, A Wiley-Interscience publication, New York, 1994, ISBN 0-471-54452-3.
- [24] *Radiation crosslinking: Enhancing Plastics Properties by Irradiation*. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 25 s.

- [25] MAKUUCHI, K. a SONG Ch. *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012, 415 s. ISBN 978-0-470-58769-0.
- [26] ROUIF, S. Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2005, s. 62-75.
- [27] DROBNY, J. *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*. William Andrew; 2012, 320 s. ISBN: 978-1-4557-7881-2
- [28] *ZEUS: Flammability of Polymers*. Zeus Industrial Products, Inc., 2005, 6 s.
- [29] ČSN EN 60695-2-10. *Zkoušky Žhavou/horkou smyčkou: Zařízení pro zkoušky Žhavou smyčkou a společný zkušební postup*. [s.l.] : [s.n.], Listopad 2001. 16 s.
- [30] LYON, R a JANSSENS, L. *Polymers Flammability: Final report*. In . Office of Aviation Research Washington, D.C., 2005, 82 s.
- [31] MASÁŘÍK, I. *Plasty a jejich požární nebezpečí*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN 80-86634-16-7.
- [32] ČSN EN 60695-2-11. *Zkoušky Žhavou/horkou smyčkou: Zkouška hořlavosti konečných výrobků žhavou smyčkou*. [s.l.] : [s.n.], Listopad 2001. 11 s.
- [33] ČSN EN 60695-2-12. *Zkoušky Žhavou/horkou smyčkou: Zkouška hořlavosti materiálů žhavou smyčkou*. [s.l.] : [s.n.], Listopad 2001. 9 s.
- [34] ČSN EN 60695-2-13. *Zkoušky Žhavou/horkou smyčkou: Zkouška zapalitelnosti materiálů žhavou smyčkou*. [s.l.] : [s.n.], Listopad 2001. 9 s.
- [35] ARBURG - *ALLROUNDER 470 H* [online].[cit. 2015-01-18]. Dostupné z [http://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/Mediathek/Technische\\_Daten/ARBURG\\_ALLROUNDER\\_470H\\_TD\\_680311\\_en\\_GB.pdf](http://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/Mediathek/Technische_Daten/ARBURG_ALLROUNDER_470H_TD_680311_en_GB.pdf)
- [36] BROCKA, Z.: *Werkstoff- und Einsatzpotential strahlenvernetzter Thermoplaste, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT), Nürnberg, 2008*.
- [37] KUPILÍK, V. *Stavební konstrukce z požárního hlediska*. Praha: Grada, 2006. ISBN 80-247-1329-2.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

<i>i</i> -PP	Izotaktický polypropylen
<i>s</i> -PP	Syndiotaktický polypropylen
<i>a</i> -PP	Ataktický polypropylen
PA	Polyamid
TPE	Termoplastický elastomer
LOI	Limitní kyslíkové číslo (Limiting Oxygen Index)
GWFI	Index hořlavosti (Glow-Wire Flammability Index)
GWIT	Teplota zapálení žhavou smyčkou (Glow-Wire Ignition Temperature)
GF	Skelné vlákno - plnivo
ČSN	Česká státní norma
EN	Evropská norma
<i>n</i>	Polymerační stupeň.
$T_f$	Teplota viskózního toku [°C]
$T_g$	Teplota skelného přechodu [°C]
$T_m$	Teplota tání [°C]
$\lambda$	Součinitel tepelné vodivosti [W/m·K]
Gy	Gray – jednotka dávky intenzity záření
rad	Radián – dříve používaná jednotka dávky intenzity záření
Bq	Becquerel – jednotka aktivity
eV	Elektronvolt – jednotka energie
°C	Stupeň Celsiův – jednotka teploty
K	Kelvin – jednotka termodynamické teploty
s	Sekunda – jednotka času
mm	Milimetr – jednotka délky

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1. Struktura makromolekulární látky. [1]</i> .....	13
<i>Obr. 2. Objem produkce plastů a jejich zastoupení ve vybraných průmyslových odvětví v roce 2008. [5]</i> .....	13
<i>Obr. 3. Základní rozdělení polymerů.</i> .....	14
<i>Obr. 4. Molekulární struktura polymerů. [10]</i> .....	15
<i>Obr. 5. Nadmolekulární struktura polymerů. [9]</i> .....	16
<i>Obr. 6. Graf průběhu deformace amorfního a semikrystalického polymeru v závislosti na teplotě. [11]</i> .....	17
<i>Obr. 7. Schéma sférolitu tvořící semikrystalickou nadmolekulární strukturu. [11]</i> .....	17
<i>Obr. 8. Rozdělení plastů podle aplikace a nadmolekulární struktury. [9]</i> .....	18
<i>Obr. 9. Schéma rozdělení plastů podle původu. [8]</i> .....	19
<i>Obr. 10. Schéma vzniku sítě. [15]</i> .....	24
<i>Obr. 11. Interakce ionizujícího záření s hmotou. [19]</i> .....	26
<i>Obr. 12. Princip radiačního síťování. [21]</i> .....	27
<i>Obr. 13. Schéma elektronového urychlovače typu Rhodotron – 10 MeV. [20]</i> .....	28
<i>Obr. 14. Rozdíly mezi síťováním pomocí beta a gama záření. [20]</i> .....	29
<i>Obr. 15. Schopnost pronikání elektronů a gama kvant záření. [20]</i> .....	29
<i>Obr. 16. Charakteristika vlastností polymeru v závislosti na dávce ozáření. [21]</i> .....	32
<i>Obr. 17. Nezesíťovaný a zesíťovaný PA6-GF30. [36]</i> .....	35
<i>Obr. 18. Ohnivý trojúhelník. [28]</i> .....	39
<i>Obr. 19. Fyzikální a chemický proces při hoření polymerů. [30]</i> .....	40
<i>Obr. 20. Radikální reakce při procesu hoření. [30]</i> .....	41
<i>Obr. 21. Teplota, viskozita a hustota mezofáze při hoření. [30]</i> .....	42
<i>Obr. 22. Schéma jevu hoření polymerů. [30]</i> .....	43
<i>Obr. 23. Průběh zkoušky žhavou smyčkou. [7]</i> .....	45
<i>Obr. 24. Vstřikovací stroj ARBURG ALLROUNDER 470 H 1000 – 400 a sušicí zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2. [35]</i> .....	48
<i>Obr. 25. Rozměry zkušebních tělísek.</i> .....	50
<i>Obr. 26. Úprava zkušebních tělísek po vstřikování.</i> .....	51
<i>Obr. 27. Zkušební destičky všech použitých materiálů po vystříknutí.</i> .....	51
<i>Obr. 28. Zkušební tělíska připravená k ozáření ve firmě BGS.</i> .....	51
<i>Obr. 29. Identifikátor s dozimetrem.</i> .....	52

<i>Obr. 30. Zařízení pro zkoušku žhavou smyčkou. ....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 31. Schéma žhavé smyčky. [29] .....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 32. Pozorování a měření při průběhu zkoušky. ....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 33. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 1. ....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 34. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 1. ....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 35. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 2. ....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 36. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 2. ....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 37. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 3. ....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 38. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 3, tloušťky 2,5 mm. ....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 39. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 3, tloušťky 1 mm. ....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 40. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 4. ....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 41. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 4, tloušťky 2,5 mm. ....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 42. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 4, tloušťky 1 mm. ....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 43. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 5. ....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 44. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 5. ....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 45. Vliv dávek beta záření na GWFI a GWIT pro polymer č. 6. ....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 46. Srovnání testovaných destiček polymeru č. 6. ....</i>	<i>72</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Srovnání ozařování pomocí beta a gama záření. [25]</i> .....	30
<i>Tab. 2. Klasifikace polymerů podle jejich reakce na ionizující záření. [24, 27]</i> .....	34
<i>Tab. 3. Přibližné rozsahy požadovaných dávek ozáření pro různé aplikace. [25]</i> .....	35
<i>Tab. 4. Technické parametry vstřikovacího stroje. [35]</i> .....	48
<i>Tab. 5. Zvolené materiály ke zkoušce žhavou smyčkou.</i> .....	49
<i>Tab. 6. Podmínky sušení jednotlivých polymerů.</i> .....	49
<i>Tab. 7. Procesní podmínky jednotlivých materiálů při vstřikování.</i> .....	50
<i>Tab. 8. Obsah gelové fáze jednotlivých polymerů.</i> .....	53
<i>Tab. 9. Stupně přesnosti zkoušky. [33]</i> .....	59
<i>Tab. 10. Přehled počtu kusů testovaných zkušebních tělísek.</i> .....	61
<i>Tab. 11. Protokol ke zkoušce GWFI pro materiál č. 1.</i> .....	73
<i>Tab. 12. Protokol ke zkoušce GWIT pro materiál č. 1.</i> .....	73

**SEZNAM PŘÍLOH**

PŘÍLOHA I	ZKUŠEBNÍ PROTOKOLY (přiloženo pouze na DVD)
PŘÍLOHA II	SNÍMKY ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK (přiloženo pouze na DVD)
PŘÍLOHA III	VIDEA Z PRŮBĚHU ZKOUŠEK (přiloženo pouze na DVD)
PŘÍLOHA IV	MATERIÁLOVÉ LISTY PTS (přiloženo pouze na DVD)