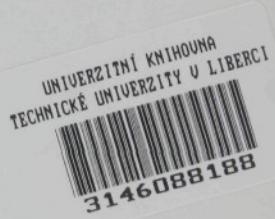


Státní výzkumný ústav textilní, státní podnik
Centrum radiačních technologií
Veverská Bítýška

Fyzikálně mechanické vlastnosti radiačně modifikovaných
polyolefinových vláken

Kandidátská disertační práce



1990

Ing. Peter Stuchlík

Ud51T

PODĚKOVÁNÍ:

Úvodem předkládané disertační práce bych chtěl poděkovat svému školiteli Doc.Ing.L.Hesovi,CSc., za obětavou pomoc při řešení a za odborné vedení.

Současně bych chtěl poděkovat všem kolegům, kteří mi byli nápomocni. Jedná se zejména o RNDr.P.Černého,DrSc., který mi vytvořil podmínky pro řešení v SVÚT-CRT.

Dále: RNDr.D.Provazníkové,CSc., RNDr.P.Veselému, Ing.J.Kotlíkovi (SVÚT-CRT Veverská Bítýška). Ing.J.Marcianovi,CSc. (VÚCHV Svit), Doc.Ing.J.Militkému,CSc. a Ing.R.Charvátovi (VŠST Liberec) p.Mrštinovi (VÚV Brno).

Seznam použitých zkrátek a symbolů

PAD	- polyamid (obecná třída podle ČSN 80 0000)
POP	- polypropylen -"-
POE	- polyetylen -"-
PES	- polyester -"-
PVC	- polyvinylchlorid
HDPE	- vysokohustotní polyetylen
LDPE	- nízkohustotní polyetylen
eV	- elektronvolt
keV	- kiloelektronvolt
MeV	- megaelektronvolt
kGy	- kilogray
Mrad	- megarad (1 Mrad = 10 kGy)
mA	- miliampér
kW	- kilowat
kg	- kilogram
dtex	- hmotnost 10 tis.m vlákna
nm	- nanometr
μm	- mikrometr
yd	- yard
\AA	- angstrém
ppm	- miliótina hmotnostního množství
MPa	- megapascal
S	- rozpustná frakce
X	- nerozpustná frakce
G(x)	- radiačně chemický výtěžek nerozpustné frakce
N_A	- avogadrovo číslo
$M_{w,o}$	- počáteční průměrná molekulová hmotnost
$\bar{\nu}_x$	- sítová hustota chemických příčných vazeb
$\bar{\nu}_n$	- sítová hustota fyzikálních příčných vazeb
Ψ_n	- poměr Mooney-Rivlingovy rovnice
λ_o	- relativní smrštění
λ_s	- relativní protažení
MW	- průměrná relativní molekulová hmotnost
MN	- průměr relativní molekulové hmotnosti
A_{iii}	- absorbance při daném vlnočtu
G	- komplexní modul

G	- reálný modul
iG	- imaginární modul
D	- absorbovaná dávka záření
tg	- bod měknutí
t _m	- bod tání
F	- pevnost
l	- tažnost
K	- krystalinita
MP	- maloúhlová perioda
a	- délka krystalických oblastí
l	- délka nekrystalických oblastí
% Kp	- krystalický podíl
VK	- délka krystalitů
Vk	- šířka krystalitů
Vkp	- velikost krystalitů v podélném směru
Vkk	- velikost krystalitů v příčném směru
UV	- ultrafialové záření
IR	- infračervené záření
ETA	- roztoková vizkozimetrie
GPC	- gelová chromatografie
DMTA	- dynamická mechanotermická analýza
⁶⁰ Co	- izotop kobalt 60
¹³⁷ Cs	- izotop cesium 137
HDDA	- hydroxidietylendiakrylát
TPGD	- tripropylendioldiakrylát
NT	- netkaná textilie
s.p.	- státní podnik
ČSN	- československá státní norma
VÚTCH	- Výzkumný ústav textilnej chémie
VÚCHV	- Výzkumný ústav chemických vláken
VÚMACH	- Výzkumný ústav makromolekulárni chemie
ZSKN	- Závody S.K.Neumanna
VÚV	- Výzkumný ústav vlnařský
SVÚT	- Státní výzkumný ústav textilní
CRT	- Centrum radiačních technologií
VÚSPL	- Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků
OP	- Oděvní průmysl

1.	Úvod	1
2.	Přehled současného stavu problematiky	2
2.1.	Radiační technologie	2
2.2.	Vysokoenergetická záření a jejich působení na materiál	4
2.2.1.	Gama záření	4
2.2.2.	Urychlené elektrony	5
2.2.3.	UV záření	6
2.2.4.	Plazma a korona	6
2.3.	Zdroje záření	6
2.3.1.	Gama záření	6
2.3.2.	Urychlené elektrony	7
2.3.3.	UV záření	9
2.3.4.	Plazma	9
2.3.5.	Korona - bariérový výboj	9
2.3.6.	Závěr kapitoly 2.3.	9
2.4.	Reakce v ozářených polymerech	11
2.5.	Polyolefiny	12
2.5.1.	Polyetylen	14
2.5.2.	Polypropylen	18
2.6.	Vlastnosti ozářených polyolefinů	22
3.	Cíl disertační práce	27
3.1.	Síťování POE NT	28
3.2.	Síťování POE laminované tkaniny	29
3.3.	Síťování fóliových vláken	29
3.4.	Vytvrzování rubních vrstev koberců	30
3.5.	Vytvrzování rubních vrstev potahovek	30
4.	Metody zpracování a použitá zařízení	31
4.1.	Síťování POE NT	32
4.2.	Síťování POE laminované tkaniny	34
4.3.	Síťování fóliových vláken	35
4.4.	Vytvrzování rubních vrstev koberců	36
4.5.	Vytvrzování rubních vrstev potahovek	39
4.6.	Matematická zpracování výsledků	39
5.	Výsledky a nové poznatky	42
5.1.	Síťování POE NT	42
	Závěr kapitoly 5.1.	101

	str.
5.2. Síťování POE laminované tkaniny	102
Závěr kapitoly 5.2.	104
5.3. Síťování fóliových vláken	105
Závěr kapitoly 5.3.	117
5.4. Rubní vrstvy koberců	117
Závěr kapitoly 5.4.	121
5.5. Rubní vrstvy potahových tkanin	122
Závěr kapitoly 5.5.	123
6. Některé poznatky ekonomického charakteru	124
6.1. Síťování NT Petex	124
6.2. Laminovaná tkanina	126
6.3. Fóliová vlákna	126
6.4. Rubovky koberců	127
6.5. Rubovky potahovek	128
7. Poznatky získané prací	130
7.1. Teoretické poznatky	130
7.1.1. Síťování NT Petex	130
7.1.2. POE laminovaná tkanina	131
7.1.3. Fóliová vlákna	132
7.1.4. Rubní vrstvy všívaných koberců	132
7.1.5. Rubní vrstvy potahových tkanin	133
7.2. Poznatky významné pro praxi	133
7.2.1. NT Petex	133
7.2.2. Laminované POE tkaniny	133
7.2.3. Filtry z fóliových vláken	133
7.2.4. Všívané koberce	133
7.2.5. Potahové tkaniny	135
Závěr kapitoly 7.	136
Literatura	
Přílohy	č. 1-118

1. Úvod

Současný rozvoj československého textilního průmyslu lze charakterizovat třemi hlavními směry:

- a) Zdokonalováním známých technologií za účelem nejvyšší efektivnosti výrobních procesů;
- b) Zaváděním nových technologií, umožňujících získání nových pořípadě lepších užitných vlastností konečného výrobku;
- c) Zaváděním nových technologií, které snižují surovinovou a energetickou náročnost technologických procesů /1/.

Jako příklady tohoto rozvoje lze uvést zdokonalování rotorevného předení, tkací techniky, zavádění úprav pomocí reaktivních silikonů, zavádění technologií s pěnovými systémy, horkovzdušného pojení atd.

Perspektivními technologiemi, které pokrývají body odd. b) a c), jsou i radiační technologie. Intenzivní výzkum využití těchto technologií probíhá od konce sedmdesátých let i v SVÚT-CRT, ÚJV Řež, ÚVVVR Praha a Kablo s.p. Vrchlabí. Pracoviště, které se zaměřilo na výzkum pro textilní průmysl, je SVÚT-CRT Veverská Bílá říčka.

Na tomto pracovišti byly od r. 1980 zkoumány a vyvíjeny technologie radiačních úprav plošných textilií /2, 3, 4/. Od r. 1985 do r. 1988 byl na tomto pracovišti řešen státní úkol "Polyrad" z něhož některé výsledky budou uvedeny v této práci /5, 6, 7/.

2. Přehled současného stavu problematiky

2.1. Radiační technologie

Radiační technologie jsou takové technologie, které pro iniciaci chemických reakcí využívají vysokoenergetická záření. Tato záření působí přímo na jádra nebo elektronový obal atomů, kterým předávají svoji energii, čímž vznikají po excitaci volné radikály nebo ionizované molekuly. Tyto elementy jsou potom nositeli reakcí. Probíhající reakce mohou vést k:

- a) tvorbě příčných vazeb
- b) tvorbě intramolekulárních vazeb
- c) destrukci
- d) izomeraci
- e) polymerizačním reakcím
- f) radiačním oxidacím
- g) změnám v krystalinitě atd. /8/.

Technologicky lze využití těchto reakcí rozdělit do tří skupin:

- a) Působením vysokoenergetického záření na textilní materiál dochází k chemickým změnám textilií; změny mají za následek cílenou změnu vlastnosti této textilie.
- b) Pomocí vysokoenergetického záření se iniciují reakce roubované kopolymerace; rouby potom zajišťují textilii požadované vlastnosti.
- c) Zářením se vytvrzují tzv. 100% reaktivní (bezrozpuštědlové) systémy, které slouží jako pojiva, jako rubní a lícní vrstvy, pro tisk atd. /1/.

Ve srovnání s klasickými tepelně-chemickými iniciacemi reakcí, mají radiační procesy řadu výhod jako:

- reakce lze přesně řídit
- je možné okamžité rozjetí a zastavení procesu
- nepoužívají se iniciátory a katalyzátory
- reakce probíhají za pokojové teploty
- mají vysokou produktivitu
- zařízení vyžadují malou zastavěnou plochu
- přímou iniciaci atomů a molekul dochází k úsporám energie atd.

Jako nevýhody ve srovnání s klasickými technologiemi lze uvést:

- vysoké pořizovací náklady zdrojů záření
- vysoká produktivita, vyžadující zhromadnění výroby zvoleného sortimentu
- v některých případech práce se zdraví škodlivými chemikáliemi /9,10/.

Jedním z podstatných faktorů pro zavádění těchto technologií je menší energetická náročnost.

Jako příklad porovnání energetické náročnosti různých způsobů iniciace pro stejnou textilii a stejnou rychlosť průchodu materiálu zařízením (100 yd/min lze uvést tabulku č.1 /11/.

Tab.č.1

Zařízení	spotřeba energie	energet.náklady
urychlovač elektr. § 250 000	8-40 kW	15-70 c/hod
UV záření § 50-100 000	100 kW	§ 170/hod
vytvrzovací pec § 50 000	$2-4 \cdot 10^6$ B.t.u./hod nebo 440 kW	§ 2-4/hod
napínací a sušící rám § 250 000	$10-20 \cdot 10^6$ B.t.u./hod nebo 880-1760 kW	§ 10-20/hod

Využití technologických postupů s použitím radiačních technologií může být celá řada. Počínaje fixací textilií /12/, přes nehořlavé, hydrofilní, hydrofobní úpravy /2-5, 9-11, 13-21/, vytvrzování záterů a pojiv /22-26/ až po zpracování odpadů /27/. Nejkomplexnější práce pro celou textilní oblast však vykonal tým prof. W.K.Walshe ze Severokarolínské státní univerzity, Raleigh, USA /28-44, atd/.

Přesto, že v laboratorním, popřípadě i provozním měřítku je odzkoušeno takové množství aplikací, o kterém referuje uvedená literatura, rozšířily se radiační technologie nejvíce v plastikářském, papírenském a dřevopřezpracujícím průmyslu a při povrchových úpravách plechů.

V textilním průmyslu jsou známy tyto průmyslové aplikace:

- vytvrzování automobilových panelů do kabin a přístrojových dešek na bázi kompozitních textilií. Ford Motor Company, závod

- Saline, USA.
- výroba syntetických semišových usní na svršky a stélky bot. Bixby International, USA.
- pojení NT. Belgie.
- hydrofilizace PAD, antimikrobiální úprava PAD a texturace PAD pomocí akrylových monomerů. VEB Oberlausitzer Textilwerke Grossenhain, NDR a Gluchovský bavlnářský kombinát v Noginsku, SSSR /1,9/.

V sedmdesátých letech prováděla firma Düring Millicken Corp. (USA) radiační vytvrzování permanent - press úpravy, ale z důvodů nevhodných (vodných) chemikalií výrobu zastavila.

V ČSSR byla připravena k realizaci hydrofilizace PAD úpletů v n.p. Jitex Písek, která pro změnu výrobního programu pletáren a pro nedostatek investičních prostředků byla zrušena /3/.

Vývoj radiačních technologií v ČSSR však pokračoval dále a v současné době je rozpracováno několik technologií.

2.2. Vysokoenergetická záření a jejich působení na materiál

2.2.1. Gama záření

Gama záření je elektromagnetickým zářením o vysoké energii. Pochází z jader atomů a je produkováno při jaderných přeměnách celé řady přirozených i umělých radioizotopů /2/. Jeho energie se pohybuje v rozmezí 10^5 - 10^7 eV /3/.

Při průchodu gama záření ozařovaným materiélem je toto záření pohlcováno trojím způsobem:

a) Fotoelektricky

Při tomto jevu interaguje foton v blízkosti jádra s elektronem, který převezme veškerou energii fotonů a uvolní se z atomu. Následnými přeskoky vnitřních elektronů se uvolní ještě další elektrony s menšími energiami. Tím se prakticky celá energie fotonů (mimo malé části potřebné k překonání vazebních sil elektronu k jádru) přemění na kinetickou energii elektronů a vznikne ionizovaný atom nebo molekula.

b) Comptonovým efektem

Tento nastává u fotonů s energií větší než asi 10 keV a to interakcí s individuálními elektrony v atomovém obalu, při níž se část energie fotonu přenáší na elektron v podobě jeho kinetické energie a zbytek zůstává v podobě energie fotonu

pohybujícího se ve změněném směru s menší energií. Vzniklý nový elektron a foton se nazývají Comptonovými. Pravděpodobnost Comptonova rozptylu pro fotony s větší energií než 1 MeV s rostoucím úhlem rozptylu klesá; mezi Comptonovými elektrony jsou tedy hlavně zastoupeny elektrony s energií 10^4 a 10^5 eV.

c) Párové, elektron-pozitron

Při větší energii fotonů, než 1,02 MeV může v poli jádra atomu nastat proměna na elektron-pozitron. Energie převyšující tuto hodnotu se projeví jako kinetická energie vzniklých částic. Následnou anihilací pozitronu vzniknou dvě kvanta gama záření pro 0,51 MeV, která uniknou. Zabrzděním obou částic dojde k jejich absorpci.

Gama záření charakterizujeme jako záření nepřímo ionizující, protože ionizační účinek na látku mají teprve vzniklé elektrony /45/.

Ve všech uvedených případech je střední volná dráha mezi následnými srážkami asi 19 cm /1,5/.

2.2.2. Urychlené elektrony

Urychlené elektrony vznikají jednak jako beta záření při radioaktivním rozpadu, jednak urychlením v energetických zařízeních, v urychlovačích. Zatím co beta záření je polyenergetické, urychlené elektrony jsou téměř monoenergetické s maximem na energetickém, obvykle úzkém, spektru elektronů /45/.

Urychlené elektrony při průchodu látkou ztrácejí postupně svoji energii v závislosti na počtu srážek, ale také mění směr. Současně v látce přibývá množství odražených elektronů. S hloubkou průniku se tedy mění rychlosť ukládání energie v ozařovaném materiálu. Rychlosť ukládání energie nejdříve roste do maxima, potom postupně klesá k 0 /45/. Prakticky každý elektron (při 1 MeV) je po proběhnutí dráhy cca 4,5 mm zcela zpomalen a jako ionizující částice přestává existovat /1/.

Při průchodu urychleného elektronu materiálem dochází ke třem hlavním principům interakcí:

- Ztráta energie zářením při zpomalení elektronů průchodem kolmě jádra. Úbytek energie se vyzáří ve formě elektromagnetické energie jako tzv. "brzdné záření". Toto záření může při

vysokých energiích vést k indukované radioaktivitě.

- b) Nepružné srážky urychlených elektronů s elektrony látky vedou k ionizaci a excitaci molekul.
- c) Pružný rozptyl, kdy je urychlený elektron vychýlen elektrostatickým polem jádra ze směru a ztrácí část své energie /1/.

2.2.3. UV záření

UV záření je druhem elektromagnetického záření s vlnovými délkami od $160 \mu\text{m}$ do $400 \mu\text{m}$. V praxi se obvykle používá záření s vlnovou délkou nad $200 \mu\text{m}$. Energie tohoto záření je nepřímo závislá na vlnové délce. Při větších vlnových délkách roste pronikavost, ale klesá energie.

Záření je absorbováno atomem fotosenzibilizátoru nebo iniciátoru, na kterém přeskokem elektronu na vyšší energetickou hladinu, dochází k tvorbě radikálu.

2.2.4. Plazma a korona

Plazma je silně ionizovaná hmota. Jedná se o směs volných elektronů, iontů, atomů a molekul v různém stupni excitace a s různým stupněm volných radikálů. Celkem je navenek elektricky neutrální.

2.3. Zdroje záření

2.3.1. Gama záření

Gama ozařovny jsou řešeny dvěma způsoby. První variantou je odebírání aktivované pracovní látky s krátkým poločasem rozpadu z aktivní zóny atomového reaktoru. Tato aktivovaná látka se vede okruhem přes "vyzařovač" a vrací se do aktivní zóny. Pracovní látkou může být směs sloučenin obsahujících indium s galliem atd. Vyzáření záření je směsné gama a beta záření.

Častějším řešením ozařoven je použití radioizotopů. Obvykle se využívá ^{60}Co a ^{137}Cs . ^{60}Co má 1,17 a 1,33 MeV na jeden rozpad a ^{137}Cs má 0,662 MeV na jeden rozpad /5/.

Izotop je obvykle izolován do tablet a ty jsou zapouzdřeny v nerezovém nebo hliníkovém obalu. Tato pouzdra mohou mít různý tvar, popř. se z nich zdroje skládají do nosných rámů, nebo věnců /11/.

Z důvodů nutných oprav na elektrických a mechanických instalacích jsou zdroje konstuovány s tzv. "pracovní a nepracovní polohou." Nepracovní poloha je zpravidla řešena tak, že se zdroj zasune do stíněného prostoru. Obvykle do betonové (оловěné) kobky, nebo do bazénu s deionizovanou vodou.

2.3.2. Urychlené elektrony

Zdroje urychlených elektronů se nazývají urychlovače. Každý urychlovač je obecně tvořen třemi částmi:

- a) zdrojem elektronů
- b) urychlovačem a formovacím zařízením
- c) vývodem urychlených elektronů do atmosféry.

Podle způsobu urychlení lze urychlovače dále rozdělit na dva typy:

- urychlovače s mnohonásobným (nepřímým) urychlením a
- urychlovače s jednorázovým (přímým) urychlením /46/.

Další dělení je provedeno podle energie:

- a) nízkoenergetické - do 10^5 eV
- b) středněenergetické - do 10^6 eV
- c) vysokoenergetické - nad 10^7 eV.

Konkrétních konstrukcí urychlovačů existuje celá řada, proto bude uveden pouze přehled nejzákladnějších typů.

Základními typy urychlovačů jsou:

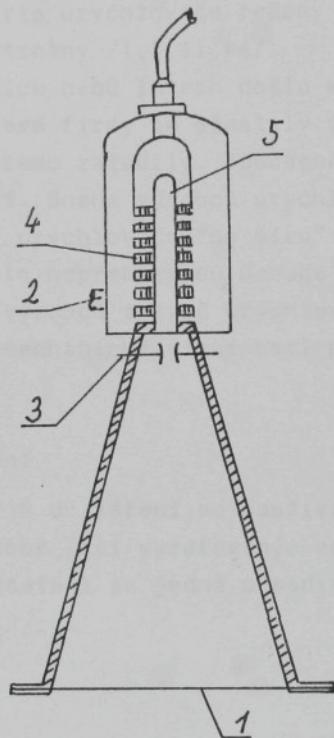
- a) elektrostatické, typu Van de Graaff
- b) kaskádní, typu Dynamitron a Dynacote
- c) transformátory s izolovaným jádrem
- d) rezonanční transformátory
- e) lineární s mnohonásobným urychlením (pulzní)
- f) lineární s přímým urychlením /5, 46/.

V současné době se nejvíce používají urychlovače s přímým urychlením, u kterých rozlišujeme dvě základní konstrukce.

V prvním případě jsou elektrony emitovány bodovou katodou, urychleny potenciálovým rozdílem mezi katodou a anodou, případně je urychlení zesíleno tzv. Wehneltovým válcem, svazek elektronů je rozmítán magnety (skanován) a vystupuje do atmosféry přes výstupní Ti okénko. Tento typ je znázorněn na obr.č.1.

Obr. č. 1

Lineární urychlovač s přímým urychlením



Legenda: 1 - výstupní okénko; 2 - vakuová pumpa;
3 - rozmitání; 4 - Vohneltův válec; 5 - katoda

V druhém případě má katoda tvar rovného drátu, nebo písmene U. Emitované elektrony jsou urychleny potenciálem mezi katodou a anodou a bez rozmitání vystupují přes okénko do atmosféry obr.č.2.

Rozsah energií lineárních urychlovačů s přímým urychlením je veliký a dosahuje hodnot od 0,3 - 5 MeV s proudem až 125 mA.

Jsou-li tyto urychlovače řešeny jako nízkoenergetické, bývají lokálně stíněny /1,5,11,46/.

V posledních dvou letech došlo k řadě změn u výrobců urychlovačů. Některé firmy je přestaly vyrábět a jiné je do svého výrobního programu zařadily. Současně původní typovost urychlovačů se vytrácí. Snaha výrobců urychlovačů je spíše orientována na vyrobení urychlovače "na míru" pro odběratele. Protože se situace stala nepřehlednou, nebude v této práci podán tabulkární přehled výrobců a typů urychlovačů, jako tomu bylo v práci "Fyzikálně mechanické vlastnosti polyolefinových vláken po ozáření /9/".

2.3.3. UV záření

Jako zdrojů UV záření se používá celá řada lamp a výbojek. Zdroje se od sebe liší vyzařovaným spektrem, výkonem, tlakem a náplní. Nejčastěji se jedná o sodíkové, rtuťové a xenonové výbojky.

2.3.4. Plazma

Plazma vzniká v podtlakové komoře účinkem elektrického výboje o vysoké frekvenci. K výboji se používá induktivní nebo kapacitní vazba.

2.3.5. Korona - bariérový výboj

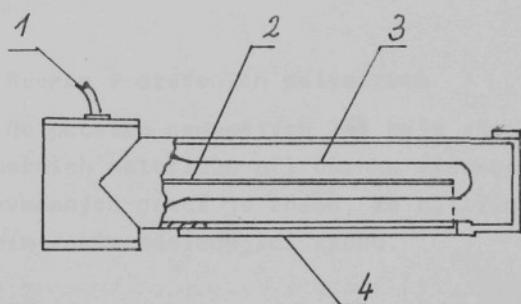
Byriérový výboj vzniká při velké síle elektrického pole, kdy jsou elektrody obklopeny materiálem o vysoké dielektrické pevnosti.

2.3.6. Závěr kapitoly 2.3.

Při úpravách textilií je nutné počítat s tím, že záření musí obvykle působit do hloubky desítek až stovek mikronů, přičemž místo žádoucího působení je ovlivněno prostorovým uspořá-

Obr.č.2

Electrocurtain



Legenda: 1 - přívod vysokého napětí; 2 - lineární katoda;
3 - elektronové dělo; 4 - výstupní okénko

dáním textilie. Vzhledem k tomu, že UV záření i plazma mají menší energie a tedy i pronikavost, nejsou pro úpravy textilií vhodné nebo je jejich použití silně omezeno.

Proto má pro úpravy textilií největší význam gama záření a urychlené elektrony.

Při průmyslových aplikacích se však u gama zdrojů projevuje potřeba stínění betonovou kobkou, což je investičně i technicky náročné /47/. Z těchto důvodů veškeré radiační textilní technologie využívají urychlovače elektronů s lokálním stíněním.

2.4. Reakce v ozářených polymerech

Od počátku padesátých let byla věnována pozornost chování polymerních materiálů při účinku vysokoenergetických záření /48/. Z provedených prací je známo, že citlivost polymerů vůči těmto zářením roste následující řadou.

Tab.č.2

polymer	dávka záření /kGy/	účinek
POP	20	degradace
POE	25	síťování
PVC	25	degradace
PAD	30	degradace
PES	200	síťování

Dávky uvedené v tabulce č.2 je nutné brát pouze orientačně, protože každý polymer, i když je stejného druhu, se chová jinak.

Současně i v tab.č.2 citovaný účinek je zjednodušením, protože v každém polymeru probíhají zároveň síťující i degradační reakce. Které z nich převáží nad druhými, je ovlivněno celou řadou faktorů a jejich působení není zcela objasněno. Mezi nejvýznamnější faktory patří:

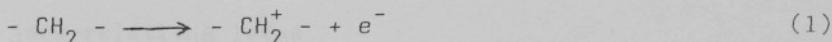
- chemické složení polymeru
- všechny příměsi (antioxydenty, katalyzátory, terminátory, pigmenty atd.)
- konfigurace molekul
- stereoizomerie

- polymerační stupeň, distribuce polymerizačního stupně
- perioda skládání
- stupeň krystalinity, velikost krystalu, velikost amorfních oblastí
- počet průchozích molekul
- nadmolekulární struktura
- celá historie výroby a zpracování polymeru
- podmínky ozařování
- podmínky po ozáření atd.

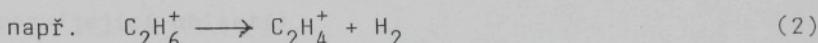
Při působení vysokoenergetického záření na polymer rozlišujeme tři základní chemické mechanismy /48/.

a) Tvorba ionizovaných molekul

Převyšuje-li energie záření ionizační potenciál molekul, dochází k tvorbě ionizovaných molekul.



Ionizované molekuly se potom mohou přímo rozkládat, přičemž jedna část zůstává po rozpadu stabilní,

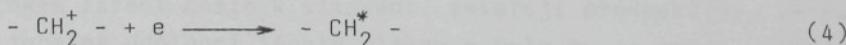


b) Tvorba vzbuzených molekul

Jestliže je energie absorbovaného záření menší než ionizační potenciál molekul, dochází k tvorbě vzbuzených molekul, což vede buď k excitaci molekul do singletového nebo tripletového stavu podle rovnice



nebo k neutralizaci primárního iontu elektronem podle rovnice:



c) Tvorba volných radikálů

K tvorbě volných radikálů dochází rozpadem vzbuzených nebo ionizovaných molekul. Mechanismy těchto procesů budou popsány pro konkrétní polymery.

2.5. Polyolefiny

V současné době tvoří v celosvětovém měřítku podíl chemických vláken v textilním průmyslu více, jak polovinu používané

textilní suroviny. Přesto, že nejvyspělejší země v produkci chemických vláken stagnují nebo produkci omezují, celosvětový podíl těchto vláken mírně stoupá. Je to dánou budováním výrobních kapacit v zemích třetího světa.

Tímto způsobem by bylo možné charakterizovat celá osmdesátá léta. Podstatné změny však proběhly ve struktuře trhu chemických vláken. Přesto, že se neobjevily nové druhu vláken, narostl počet jejich modifikací. Současně se změnila skladba a poměry jejich sortimentu. Vlákna z regenerované celulózy jsou na ústupu a rovněž tak klasická PAD vlákna. Úroveň produkce PAD vláken je dnes především dána kobercářským průmyslem a technickými aplikacemi. Nejvíce je zpracováván PES a na druhém místě polyolefiny, přičemž u polyolefinových vláken byl zaznamenán nejvyšší přírůstek produkce. Tento nárůst je možné vysvetlit ve stručnosti dvěma faktory:

- a) jsou relativně levná
- b) mají řadu jedinečných vlastností, které je předurčují pro technické textilie. (Technické textilie jsou nejrychleji se rozvíjející oblastí).

Proto i v československém průmyslu hrají tato vlákna důležitou roli a jejich rozvoji je věnována zvýšená pozornost.

U POE se předpokládá síťování a tím zlepšení řady mechanicko-fyzikálních vlastností, u POP se obvykle projeví degradace se ztrátou těchto vlastností. Oběma polymerům je však nutné věnovat pozornost. Některé základní důvody budou rozvedeny dále:

Nevýhodou POE vláken je jejich malá tepelná stabilita. Měknou kolem $80-90^{\circ}\text{C}$ a bod tání se pohybuje zhruba v rozmezí $105-135^{\circ}\text{C}$. Tato vlastnost je vyřazuje z řady technických aplikací. Pokud by účinkem záření došlo k síťování, existují předpoklady, že se zvýší tepelná odolnost těchto vláken a bylo by je možné použít namísto dražších PAD a PES vláken.

Pevnost POE vláken závisí především na struktuře. Proto vlákna z HDPE připravěná gelovým zvláčňováním, která mají lamelární strukturu s minimálním počtem defektů, mají měrnou pevnost na úrovni nejpevnějších uhlíkových vláken a předčí aramidová vlákna /49,50/.

Tato vlákna se však doposud v ČSSR nevyrábějí přesto, že jejich vývoj probíhá /51/. Ve světě je vyrábí firmy DSM (Ho-

landsko), Toyobo Co.Ltd.,Mitsui Petrochemical Co. (Japonsko) a Allied Fibres (USA) /49,50,52/.

Vysoko pevná polyolefinová vlákna by však potřeboval i náš průmysl. Radiační síťování POE je jednou z možných cest získání vláken s vysokou pevností.

Perspektivním uplatněním radiačních technologií v textilním průmyslu je vytvrvzování bezrozpuštědlových tzv. 100% reaktivních systémů, které ve formě nánosu mohou sloužit jako pojivo rubové a lícní vrstvy atd.

V mnohých textiliích se však používají POP vlákna a ta by případně mohla být zářením narušena, takže by upravená textilia mohla negativně změnit své vlastnosti.

Tato práce je zaměřena na chování ozářených polyolefinových vláken. Následující popis mechanismu radiačně chemických reakcí se pokusí shrnout základní poznatky, které mají vliv na výsledné vlastnosti radiačně upravených textilií s polyolefinovými vlákny.

2.5.1. Polyetylen

Chování polyolefinových fólií a chemizmus jejich reakcí důkladně prozkoumal V.A.kargin /53/. Pro ozářený POE uvádí následující mechanismy :

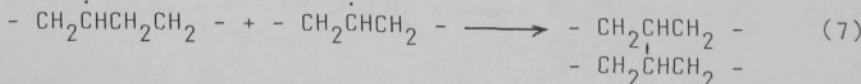
Vzbuzení nebo ionizace molekul účinkem ionizujícího záření vedle ke vzniku radikálů a atomů vodíku.



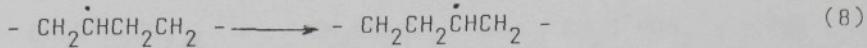
Část atomu H odnáší značkou část kinetické energie a odtrhává ještě jeden atom vodíku v blízkosti. Vznikne molekula vodíku a sekundární radikál.



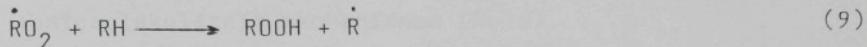
Primární a sekundární uhlík potom mohou rekombinovat za vzniku příčné vazby.



Současně je tato reakce podmíněna přechodem vodíku, migrací volné valence podél řetězce.



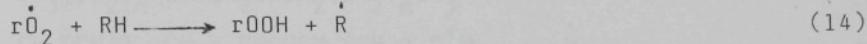
Byl-li polymer vystaven působení kyslíku, potom probíhají i reakce řetězové oxidace.



Volná valence se může podél řetězce pohybovat nejen přeskokem vodíku (rov.5), ale i předáváním přes nízkomolekulární radikály.

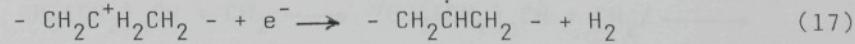
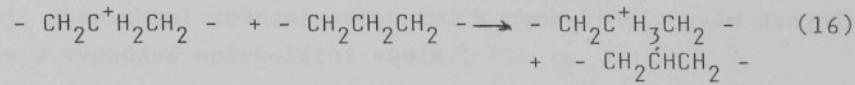
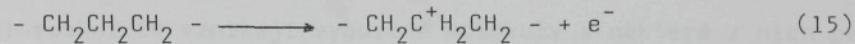


přičemž mezistupni k reakcím 11 a 12 mohou být reakce oxidační.

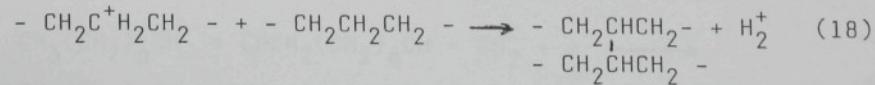


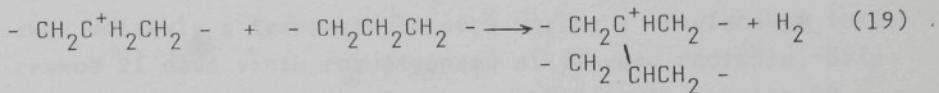
Převládá názor, že předávání valentnosti podle rovnice 14 je nejpravděpodobnější pro lineární polyolefiny bez heteroatomu a kvarterního atomu uhlíku.

Příznivé uživatelské vlastnosti POE jsou spjaty se síťováním, které můžeme popsat následujícími rovnicemi:

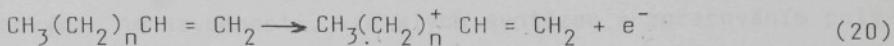


Volné radikály z rovnice 16 a 17 rekombinují za vzniku příčné vazby. Síťování si lze tedy vysvětlit jako výsledek reakcí "po-hyblivé díry", kdy vzniká stabilizovaný radikál $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$ a odštěpuje se iont H^+ . Na základě iontu - molekulárních procesů potom vznikají mezimolekulární vazby.

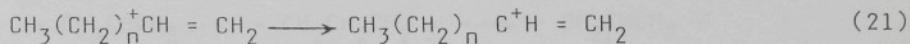




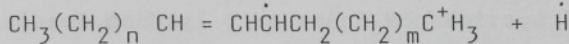
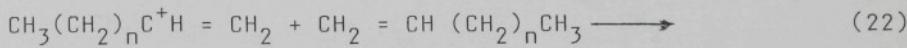
Při vzniku nabité příčné vazby se tato pravděpodobně neutralizuje iontomolekulárním mechanismem (Dole).



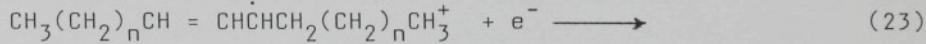
Vzniklý náboj potom migruje po řetězu (jak bylo popsáno v rov. 8) a lokalizuje se na vinylové dvojně vazbě. Tam se bude nacházet ve stabilním energetickém stavu.



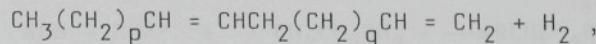
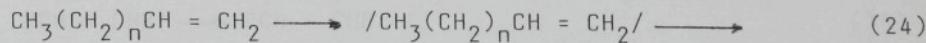
Vinylový ion reaguje s neutrální vinylovou skupinou na ionradikál a atomární vodík podle rovnice:



Náboj ion-radikálu se neutralizuje zachycením termolyzovaného elektronu, čímž vzniká radikál allylového typu.

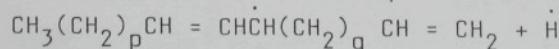
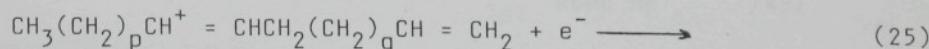


Při reakci 20 vznikají vybuzené molekuly a některé z nich procházejí chemickými změnami vedoucími k trans-vinylenovým dvojným vazbám a vypadává molekulární vodík.



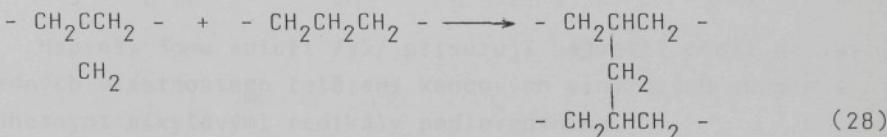
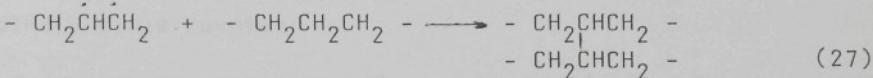
kde $p + q + 3 = n$.

Při ionizaci molekul s trans-vinylenovou vazbou může být kladný náboj zachycen touto vazbou. Neutralizace nábojů je doprovázena vznikem radikálů allylového typu a vznikem atomárního vodíku.

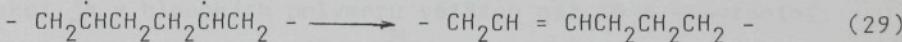


Reakce molekuly s trans-vinylenovou vazbou s vinylenovým iontem z reakce 21 dává vznik rozvětvenému alkylovému radikálu. Síťování probíhá rekombinací volných radikálů podle rovnice 22.

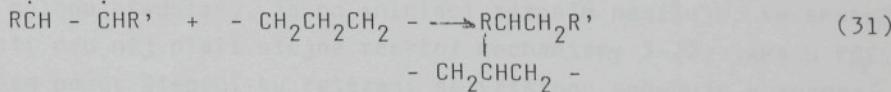
Experimenty bylo zjištěno, že se vzhledem obsahu gelu (tedy síťováním) se snižuje původní koncentrace vinylidenových a vinylenových nenasyceností, vzniklých syntézou a zpracováním polymeru. Mizení vinylenových a vinylidenových nenasyceností lze popsát následujícími rovnicemi.



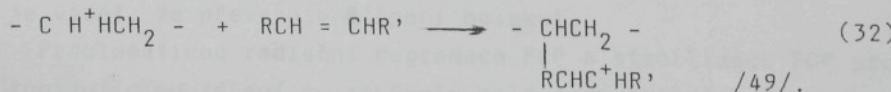
Současně dochází i ke změně koncentrací trans-vinylenových vazeb. Jejich koncentrace při ozařování zpočátku vzhledem k růstu, až po určitou hranici, potom klesá. Nárůst jejich koncentrace si lze vysvětlit migrací volné valence do středu s jinou volnou valencí.



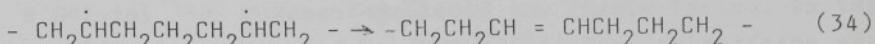
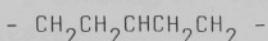
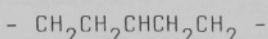
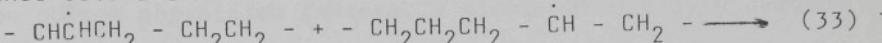
Mechanismus jejich mizení není zcela objasněn a existuje několik teorií, snažících se tento proces objasnit. Jedním z předpokladů mizení je tvorba příčných vazeb.



Dalším možným vysvětlením je následující iontomolekulární reakce.



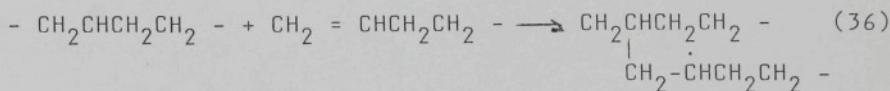
Autoři /54/ dokládají, že podstatný vliv na výsledné vlastnosti ozářeného POE má rozklad alkylových radikálů. Pro tyto reakce odvodili rovnice:



Tyto rovnice vedou k dvojným nebo příčným vazbám. Dalším mechanizmem rozkladu alkylů však může být konverze na alkylové radikály podle rovnice:



Naproti tomu autoři /55/ přisuzují největší podíl na výsledných vlastnostech řetězení koncových vinylových skupin s druhotními alkylovými radikály podle rovnice.



Munzo /56/, který se zabýval reakcemi, které negativně ovlivňují tvorbu sítě (10,13,14) stanovil, že rychlosť těchto reakcí je v hloubkách polymeru větší než 40 A konstantní.

2.5.2. Polypropylen

Reakce v ozářeném polypropylénu

POP bývá často používán jako příklad polymeru degradujícího účinkem ionizujícího záření. To někdy zavádí na zcestí a vytváří mylnou představu, že po iniciaci zářením nesíťuje. Ve skutečnosti pro něj platí stejně reakční mechanismy 5-32, jako u POE. Ovšem poměr štěpení ku řetězení se většinou pohybuje v rozmezí 0,8 - 1,0. V některých případech 1,1 - 1,5 /57/. Z tohoto poměru je vidět, že převažuje štěpení molekul.

Problematikou radiační degradace POP a stabilizace POP proti ionizujícímu záření se zabývala celá řada autorů a i v současnosti probíhá v této oblasti intenzivní výzkum.

Mechanismus degradace není zcela objasněn a pokouší se ho vysvětlit několik teorií, které si i někdy protiřečí.

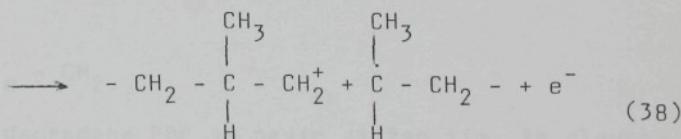
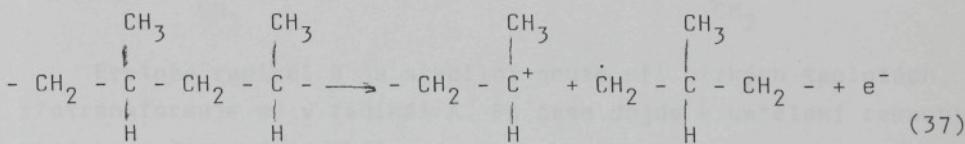
To lze zdůvodnit tím, že každý z autorů pracoval na konkrétním vzorku POP a při zobecňování poznatků nevzal v úvahu celou oblast působících faktorů, z nichž některé byly uvedeny v kapitole 2.4.

J.Chodák /57/ vysvětluje degradaci POP fragmentací makroradikálů.

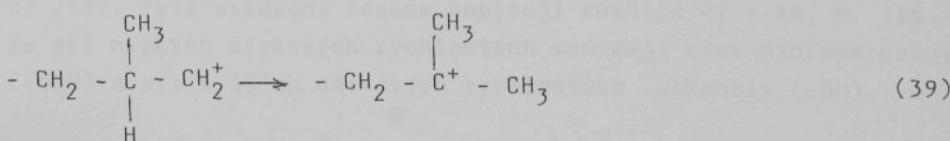
B.Doležel /48/ dokumentuje tento jev známým faktem, že terciální uhlíky jsou náchylné ke štěpení účinkem ionizujícího záření.

V.A.Kargin /49/ se zabývá problémem hlouběji. Vychází z teorie, že po ozáření dojde k rozbití většiny vazeb polymeru, ale mnohé se okamžitě svážou zpět. Dochází tedy i k roztržení vazeb C-C. U POE má tato vazba malou pohyblivost v materici polymeru, proto se rychle opět ustaví. U POP je vazba C-C volnější a pohyblivější, proto má možnost vstoupit do konkurenčních reakcí s jinými radikály, čímž zaniká.

W.Davison odvozuje pro tento mechanismus následující rovnice:

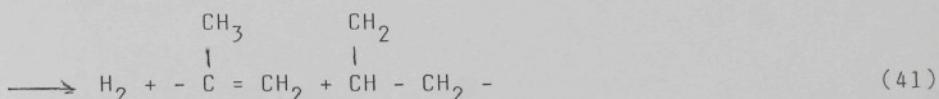
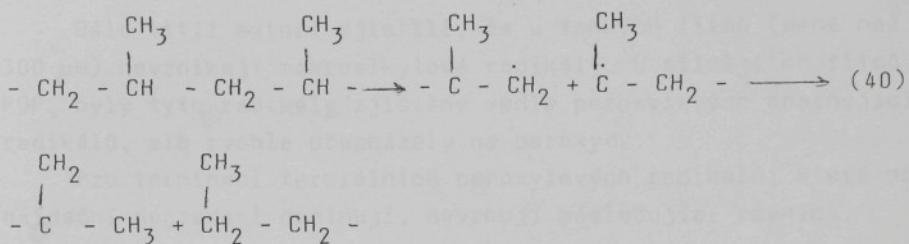


Ion z reakce 38 se pravděpodobně potom přesmykne ve stabilnější tercetylradikál.

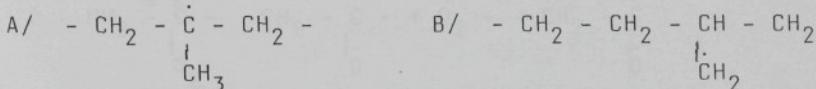


Reakce 38 a 39 jsou méně endotermické než reakce 37 a proto převládají.

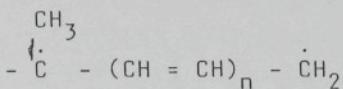
Kargin ještě doplňuje schema destrukce POP o následující rovnice:



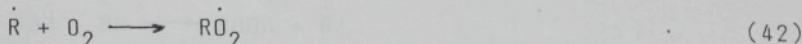
Tento mechanismus G. de Hollain /58/ nazývá disproporcionačním. Dále na ESR spektrech dokládá, že okamžitě po ozáření vznikají dva radikály.

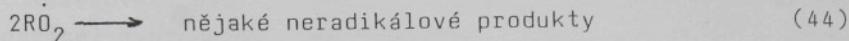


Protože radikál B je stabilní pouze při nízkých teplotách, přetransformuje se v radikál A. Po čase dojde k ustálení rekombinací na polyenový radikál.



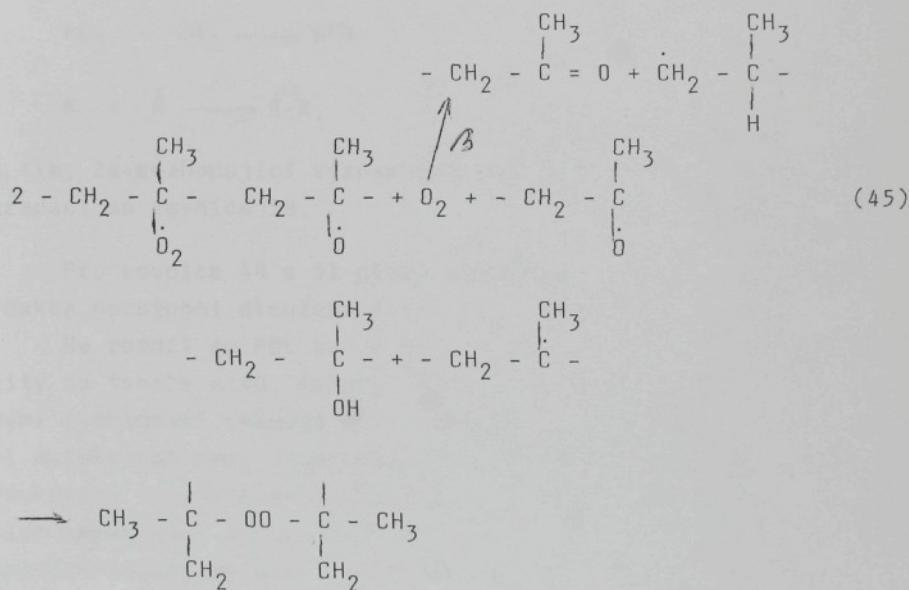
Celý problém degradace POP je navíc ztížen tím, že dlouhoživotné makroradikály migrují časem do amorfních oblastí, kde reagují se vzdušným kyslíkem. Tím začíná řetězová oxidační reakce /59/. Tyto oxidační reakce popisují rovnice 42 - 44, s tím, že při nízkých dávkových rychlostech vznikají více hydroperoxydy (-OOH) a při vyšších dávkových rychlostech alkoholy (-OH).



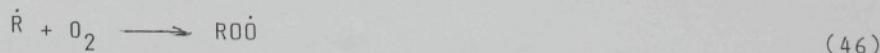


Dále titíž autoři zjistili, že u tenkých filmů (méně než 300 μm) nevznikají makroalkylové radikály. U silnějších filmů POP, byly tyto radikály zjištěny vedle peroxylových dominujících radikálů, ale rychle přecházely na peroxydy.

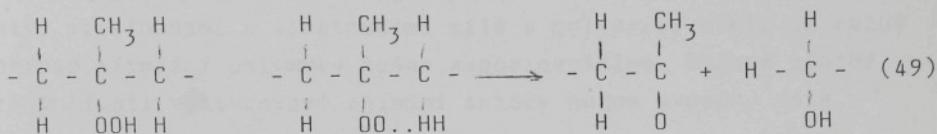
Pro terminaci terciálních peroxylových radikálů, které při oxidační degradaci dominují, navrhují následující rovnici.



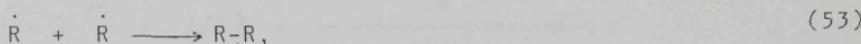
G.de Hollain /58/ doplňuje oxidační reakce o následující rovnice:



Veselovski dále navrhuje možný mechanismus rozkladu (dekompozice) hydroperoxidových skupin.



Williams a Dunn /60/ upřesňují oxidační degradaci POP a další kroky.



s tím, že rozhodující význam pro výsledné poškození polymeru degradací má rovnice 58.

Pro rovnice 48 a 51 platí nepřímá závislost rychlosti reakce na stupni dloužení /61/.

Na rozdíl od POE byl u POP vysledován vliv dávkové intenzity na tvorbu sítě. Autoři /62/ tvrdí, že při ozařování nízkými rychlostmi reagují aktivní produkty především s neutrálními molekulami nebo stabilními molekulami radiolýzy. Při velkých dávkových intenzitách dochází buď ke vzájemnému působení aktivních látek mezi sebou, nebo ke snížení výpadku přímých rekombinačních reakcí na úkor reakcí plynných produktů s polymerem.

2.6. Vlastnosti ozářených polyolefinů

Výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti ozářených polymerů (POP, POE) ovlivňuje poměr štěpení řetězců a síťování. Přičemž pozitivní ovlivnění (zlepšení) vlastností je svázáno s tvorbou třírozměrné sítě. V praxi se sleduje a využívá zlepšení zejména těchto vlastností:

- a/ zvýšení teplotní stability
- b/ zvýšení pevnosti
- c/ snížení tažnosti

d/ zvýšení rázové odolnosti.

Zatím se nepodařilo najít přesné korelační vztahy mezi těmito vlastnostmi a vlastnostmi síť v polymeru, proto je každý případ síťování polymeru řešen experimentálně. Obecně platné zákonitosti vysledované různými autory budou uvedeny dále.

U zesítěného polymeru lze rozlišit dvě frakce. Rozpustná frakce se nazývá sol (značeno S) a její výtěžek G(S), nerozpustná frakce se nazává gel (značeno X) a její výtěžek G(X). Radačně chemický výtěžek G udává počet molekul (nebo aktivních částic) vzniklých/zaniklých při absorpci dávky 100 eV /32/.

Jako první (v roce 1947) se pokusil stanovit závislost G(S) a G(X) na dávce Charlesby a Pinner.

$$S + S^{1/2} = 1/2 \lambda + \frac{100 N_A}{M_{W,0} G(X)r},$$

kde S je hmotnostní frakce solu po dávce

$$\lambda = \frac{G(S)}{G(X)}$$

N_A je Avogadrovo číslo

$M_{W,0}$ je počáteční průměrná molekulová hmotnost.

Tato rovnice pro POE a POP byla od té doby několikrát přepracována např. Inokutim a Saitem, Dolem, Vokálem apod.

Z rovnic je zřejmé, že G(S) mimo jiného, závisí na polymeřním stupni nebo molekulové hmotnosti a jejích distribučních funkcích, přičemž účinkem záření se tyto parametry mění. Teorií změn a stanovením matematického modelu se důkladně zabýval A.Vokál /62/.

Síťování, které má pro uživatelské vlastnosti největší význam však může probíhat dvojím způsobem. Jednak jako intramolekulární (tzv.cyklizace), které nám fyzikálně mechanické vlastnosti ovlivňuje minimálně a jednak jako intermolekulární, které vytváří prostorovou síť. Ne všechny vazby této sítě jsou však využity při mechanickém namáhání. Proto Vokál /62/ vytváří model

elasticky aktivních elementů, které jsou nositely mechanických vlastností.

Mimo přímého účinku chemických vazeb na mechanické vlastnosti, se uplatňuje také podíl fyzikálních zapletenin řetězce, které se při namáhání "zaklesnou" do příčných vazeb a přispívají k výsledným vlastnostem.

Výpočet obou síťových hustot odvodil Ferry.

$$\frac{v_x}{v_n} = \lambda_o^2 (\lambda_s^3 - 1) / (\lambda_o^3 - \lambda_s^3) \frac{\Psi_n + (1 - \Psi_n) \lambda_s}{\lambda_s},$$

kde v_x je síťová hustota chemických příčných vazeb

Ψ_n je síťová hustota fyzikálních vazeb

Ψ_n je poměr Mooney-Rivlinovy rovnice $C_{2N}/C_{1N} + C_{2N}$

λ_o je relativní smrštění vzorku

λ_s je relativní protažení vzorku

Obecně platí, že dobře vytvářejí prostorovou síť ty polymery, které splňují následující podmínky /63/:

- mají nepatrnou krystalinitu
- mají amorfní nebo rozvětvenou strukturu
- mají nízkou teplotu zeskelnění
- mají relativní střední molekulovou hmotnost $(8-20).10^{14}$.

V rozporu s těmito autory je Kargin /49/, který tvrdí, že u POE síťují amorfní oblasti málo, a to z důvodů defektu hmoty. Síťování údajně hlavně probíhá na povrchu krystalů v místech skladů a záhybů řetězců.

Tentýž autor při sledování závislostí fyzikálně mechanických vlastností POE dospívá k závěru, že při malých absorbovaných dávkách roste pevnost, klesá tažnost a modul pružnosti je konstantní. Při velkých dávkách vlivem destrukce pevnost klesá s modulem pružnosti.

Podle Vokála /62/ se při síťování pod bodem tání do 1000 kGy modul pružnosti nemění (záleží na druhu POE a způsobu jeho přípravy a podmínek ozařování). U nízkotlakého POE při ozařování za nepřístupu vzduchu roste pevnost až o 50 %. Tažnost s absorbovanou dávkou klesá. Houževnatost roste a zvýší se odolnost pro-

ti krípu. Při velkých dávkových rychlostech, nemá dávková rychlosť vliv na síťování. Dô bodu tánia má teplota negatívny vliv na obsah gelu.

Podle Doughertyho a kol. /64/ u zkoumaných POE roste napětí na mezi kluzu s dávkou. Dávková rychlosť nad 0,1 Gy/h nemá na napětí na mezi kluzu vliv. Protažení se snižuje s absorbovanou dávkou a zmenšující se dávkovou rychlosťí. Tuhosť roste s absorbovanou dávkou.

U polypropylenu autoři Busfield a kol. /65/ naměřili po ozáření vzrůst pevnosti na mezi trvalé deformace. U vyšších absorbovaných dávek potom pevnost klesala. Již při nízkých absorbovaných dávkách naměřili pokles meze pevnosti v tahu.

K zajímavému závěru dochází G.de Hollain /58/ porovnáním ozářených POE a POP. Tvrdí, že ozářený POP poskytuje větší pevnost a tuhosť, než vysokohustotní POE. Současně tvrdí, že pevnost POP vzrůstá při absorbovaných dávkách do 50 kGy asi o 20 % a že při vyšších dávkách prudce klesá. Dále pak tvrdí, že u POE ozářováním téměř nedochází ke změně krystalinity, u POP se snižuje a tím roste rázová odolnost.

Autoři /66/ rentgenografickými metodami zjistili u POE, že příčné vazby při malých dávkách vznikají jen v amorfních oblastech. Při vyšších dávkách záření vznikají příčné vazby na povrchu lamel a to způsobuje snížení elasticity. Při vysokých dávkách se příčné vazby rozšíří do hloubky krystalitů, dojde k zamorfnění struktury a tím i ke ztrátě deformačních vlastností.

U vláken vyrobených gelovým zvlákňováním HDPE a ozářených dávkou 86 kGy bylo pozorováno, že vlivem zesítění se snižuje modul protažení, snižuje se smrštění vlivem tepelného namáhání a při teplotách nad bodem tání se vlákna chovají elasticky /67/.

K obdobným závěrům dospěli autoři /68/, když proměřovali radiačně zesítěná vlákna z lineárního POE Alathon 7050. Pro tento materiál uvádějí, že u ozářených vláken nedochází k protažení, Yongův modul je necitlivý na rychlosť deformace a teplotu, vlákna si zachovávají část pevnosti a při 130°C a že se snižuje deformace při trvalém zatížení.

S těmito poznatků se shodují i autoři /69/. V téže práci je dokladováno, že dávková rychlosť má vliv na síťování POE, ale v závislosti na síle vzorku. Od 0,16-0,25 mm výše se již tento vliv neprojevuje. Současně že lze získat nejlepší výtěžek

síťování v oblasti bodu tání. Další tepelné zpracování má už vliv minimální.

Autoři /70/ se zabývali porovnáním radiačně zesítěného LDPE a HDPE a dospěli k závěru, že u HDPE roste viskozita taveniny s dávkou více, než u LDPE.

U radiačně zesítěných HDPE vláken bylo rovněž naměřeno, že netají do 156°C , mají malý kríp a Yongův modul i pevnost s dávkou záření rostou až po určitou mez /71/.

Z provedeného stručného přehledu je zřejmé, že u radiačně síťovaných POE se zlepšují zejména ty mechanické vlastnosti, které jsou závislé na teplotě. Mechanismus vnitřního působení síť ve vztahu k mechanicko-fyzikálním vlastnostem objasňuje množí autoři různě /72,73,74 atd/ a nezbývá než souhlasit s autory /75/ že je nutné se problémy radiačně síťovaného POE zabývat na konkrétním případě.

3. Cíl disertační práce

Cílem práce je na základě shromážděných teoretických poznatků vybrat takové radiační technologie, které se dotýkají použití polyolefinových vláken a současně se jeví jako perspektivní v československém textilním průmyslu.

U těchto vybraných aplikací provést ověření jejich technologické schůdnosti a zjistit podmínky výrobních procesů.

Dále vysledovat a prověřit vlastnosti radiačně upravených plošných textilií s polyolefinovými vlákny.

Na základě takto získaných údajů navrhnout technologii výroby, strojní zařízení a získat ekonomický náhled na problematiku vybraných radiačních výrobních postupů.

Experimentální práce, jejichž výsledky jsou shrnutы do tohoto projednání byly zaměřeny dvěma směry.

- A/ U vytypovaných textilií s POE vlákny vyvinout postup radiační úpravy, který by vedl ke zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností a změny těchto vlastností kvantifikovat.
- B/ U vybraných úprav textilií s obsahem POP vláken vyvinout takové radiační postupy, které by nezpůsobovaly doprovodné zhoršení některých vlastností.

Jednotlivé vyvinuté aplikace byly po určení nejdůležitějších vlastností doplneny o technicko-ekonomický rozbor.

Pro prvotní vyhledávání a výběr aplikací, kde by bylo možné technicky a ekonomicky úspěšně použít radiační technologie byl použit následující klíč:

- a) Při síťování je nutné odpisy z pořizovací ceny urychlovače elektronů rozpustit ve vyšší ceně výrobku. Cena výrobku by byla odvozena od lepších užitných vlastností. Aby se však zachovala prodejnost výrobku, nesmí být zvýšení ceny velké, proto je zapotřebí vyrábět zhruba 20 mil. m^2 výrobků ročně. (Podrobnější rozbor bude proveden v kapitole 6).
- b) Při vytvrzování 100% reaktivních systémů se celkové náklady na A a B materiál musí přibližně rovnat klasickým technologiím, protože výhody radiačních technologií se projeví v zastavené ploše, v energiích, v ekologii, produktivitě, atd.
- c) Radiačně upravený výrobek musí být schopen svými novými vlastnostmi, nahradit některý dražší výrobek.

d) Radiační technologie nesmí do výroby vnášet složitý technologický krok, jakým je například použití vodných roztokových systémů u roubování.

Na základě tohoto klíče bylo vytypováno pět konkrétních aplikací.

3.1. Síťování POE NT

Firma Du pont de Nemours vyvinula technologii tvorby rouna pod tryskou zvláčňováním z taveniny nazvanou spunbonded. Pro zvláčňování používají PES a výrobky se nazývají Reemay, POP s názvem NT Typar a z POE s názvem NT Tyvek /75/. Tyto výrobky mají široké uplatnění. Jedná se např. o geotextilie, rubovky a podkladovky koberců, o ochranné oděvy, o sterilní balení zdravotnických materiálů, o sportovní bundy atd. /76-78/. Výroba tohoto typu NT se ve světě rozšířila a dnes existuje 41 hlavních výrobců NT typu spunbond /79,80/.

V ČSSR se tyto NT vyrábí ve s.p.Juta závod Úpice a ve s.p. Tatraían Kežmarok. V Tatraíanech se na výrobu používá POP a výrobky slouží jako geotextilie, rubní vrstvy podlahových krytin (Pozemní stavby), rubní vrstvy akustických obkladů (VÚTCH, Žilina), výplň do skleněných propleť (Skloplast Trnava) a jako pojivo (Mitap Mimoň).

Ve s.p.Juta závod Úpice se na výrobu NT s názvem Petex používá vysokotlaký POE Bralen SA 200-22 s následujícími vlastnostmi:

- index toku	g/20 min	200
- hustota	g . cm ²	0,916
- pevnost	MPa	6,9
- prodloužení	%	110
- bod měknutí dle Vicata	°C	65

Tyto firemní údaje byly doplněny proměřením relativní molekulové hmotnosti, distribuce molekulové hmotnosti a rozvětvení metodami roztokové viskozimetrie (ETA) a gelové chromatografie (GPC) na VÚMACH Brno. Bralen SA 200-22 je středně větvený s počtem větví LAMBDA = (1,2_±0,1) . 10⁻³ na 1000 uhlíků, s průměrnou relativní molekulovou hmotností $m = (23,6 \pm 3,9) \cdot 10^6$, s hmotnostním průměrem relativní mol. hmotností MW = (1,66_±0,28) . 10⁶ se širokou distribucí MW/MN = 1,6 · 10², kde MN je početní

průměr relativní mol.hmotnosti = $(1,04 \pm 0,18) \cdot 10^6$.

Na rozdíl od technologie firmy Du Pont nejsou u československé technologie vlákna POE nijak dloužena a proto má výráběná NT Petex malé pevnosti. Z těchto důvodů se používá jako nenáročná geotextilie, jako obalový a výplňový materiál i jako tuženka. Zlepšením mechanicko-fyzikálních vlastností by bylo možné uvažovat o použití této NT v náročnějších aplikacích. Předběžné experimenty potvrdily možnost zlepšení vlastností radiačním síťováním /1/.

3.2. Síťování POE laminované tkaniny

S rozšiřováním transportu zboží stoupají nároky na obalové materiály. Pro mnohé aplikace klasické pytle z POE fólie nevyhovují svými vlastnostmi. Proto byla v s.p.Technolenu Lomnice nad Popelkou zahájena výroba tkanin z polyolefinových pásků a tyto tkaniny jsou laminovány POE. Na výrobu pásků se používá nízkotlaký POE Litén VB 33 a pro laminaci Bralen NA 7-25.

Laminát má vyšší pevnosti než POE fólie a menší tažnost. Má však malou pevnost v dotržení.

Zlepšení pevnosti v dotržení a i tepelné odolnosti by bylo teoreticky možné dosáhnout radiačním zesítěním. Proto s tímto laminátem byly provedeny experimenty.

3.3. Síťování fóliových vláken

V SVÚT Liberec byla vyvinuta technologie štěpení POE popř. POE/POP bikomponentních fólií na vlákna. Technologie byla zavedena v s.p.Retex závod Moravský Krumlov. Radiačním zesítěním těchto vláken by bylo možné zlepšit jejich tepelnou odolnost.

Pro horkovzdušnou filtrace plynů se v ČSSR v poloprovoze VÚV Brno vyrábí NT Teofil TV 8/600 (8/400). Způsob výroby NT Teofil TV 8 je následující:

Do tkaniny ze skleněných vláken se přivpichuje PES rouno. Potom se provede tepelná stabilizace (fixace) útvaru a nakonec, pro zlepšení odlučivosti prachových částic, se povrch NT nataví. Pokud by se podstatně zlepšila tepelná odolnost fóliových vláken, bylo by možné provést částečnou nahradu dražších PES vláken.

3.4. Vytvrzování rubních vrstev koberců

Při výrobě všívaných koberců se používá jako nosná textilie tkanin z POP vláken nebo pásků. Nezbytnou úpravou koberce je nanesení rubní vrstvy, která zabrání uvolňování smyček prošitého kabílku a současně vytvoří estetický a hmotnostní dojem koberce.

Linka, která zaručuje vysušení rubní vrstvy všívaných koberců ve s.p. Bytex Vratislavice je dlouhá 42 m, má příkon 400 kW a produktivitu kolem $4 \text{ bm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Radiačním vytvrzením rubní vrstvy na bázi 100% reaktivních systémů by bylo možno nahradit současné disperzní systémy při menší energetické náročnosti a zastavené ploše a současně při zvýšené produktivitě. Přitom vlivem vysokoenergetického záření nesmí dojít k narušení POP tkaniny.

3.5. Vytvrzování rubních vrstev potahovek

Ve s.p. Bytex závod Rumburk provoz Horní Jindřichov se vyrábí potahové tkaniny, které mají v osnově POP kabílek. Tento kabílek způsobuje při namáhání prokluz vazby a její deformaci.

Pro zpevnění vazby je nutné provádět zátěr rubní strany disperzem pojiv. Tato operace je náročná na energie, kdy situace je komplikována použitou kotelnou na topný olej a rozehříváním topného okruhu, linka je stará s malou produktivitou a špatným pracovním prostředím.

Vytvoření rubní úpravy by bylo možné vytvrzením naneseného 100% reaktivního systému. Při použití radiační technologie by odpadly problémy stávající výroby. Současně by mohlo dojít ke zlepšení řady parametrů. Podmínkou však je, že nesmí dojít k narušení pevnosti osnovy.

4. Metody zpracování a použitá zařízení

Pro všechny provedené experimenty bylo jako zdroje záření použito lineárního urychlovače elektronů s přímým jednostupňovým urychlením a s rozmitáním svazku ESH 150-020 firmy Otto Dürr (NSR), který tato firma vyráběla v licenci firmy Polymer Physics Tübingen.

Tento urychlovač je nainstalován v SVÚT-CRT a slouží pro laboratorní experimenty.

Urychlovač má maximální energii 120 keV, šíří rozmitání 20 cm a vzorky jsou transportovány zónou ozařování na vozíku s volitelnou rychlostí transportu $0 - 50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Vozík je možné inertizovat dusíkem, přičemž maximální rozměr ozařovaných vzorků je 20 x 50 cm.

Dalším typem ozářovacího zařízení, který firma Otto Dürr nainstalovala v SVÚT-CRT je urychlovač elektronů ESH 150-060. Konstrukčně je obdobný, jako popsaný typ ESH 150-020, ale pracuje s maximální energií 220 keV a šíří rozmitání svazku elektronů má 60 cm.

Navíc je doplněn univerzální převíjecí a nanášecí papírenskou linkou firmy Bachofen Mayer Bülag (Švýcarsko).

Na této lince je možné kontinuálně ozařovat, nanášet, laminovat zboží o šíři 60 cm, rychlostmi od 6 do $200 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Toto zařízení bylo použito pro ozáření filtrů pro horkovzdušnou filtrace.

Vzhledem k tomu, že urychlovače ESH 150-020 se provádí na jízdění proudu ručně, tj. v nedefinovatelném čase a inertizace prostoru vozíku je indikována asis15 s spožděním, nebylo možné při skládání dávek definovat dávkovou rychlosť, která může být pro radiační reakce důležitým faktorem. Z těchto důvodů byla jako komplexní faktor doby působení záření použita rychlosť transportu vozíku v $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Použité metody měření účinku záření na sledovaný materiál odpovídaly jednak povaze materiálu, jednak předpokládanému použití upraveného materiálu. Budou proto podrobně rozvedeny v následujících podkapitolách pro jednotlivé aplikace.

Tam, kde to povaha a sledované vlastnosti materiálů dovolovaly, byl vytvořen plán experimentu a výsledky byly počítacově zpracovány metodami regresní analýzy.

Na základě provedených experimentů a následného technického

rozboru průmyslového řešení, byl proveden orientační ekonomický rozbor (viz kap.6).

4.1. Síťování POE NT

K experimentům byla použita NT Petex 50 g.m⁻² a POE BraLEN SA 200-22, z kterého je tato NT vyráběna. Z NT byly nastříhaný vzorky o rozměru 20 x 50 cm a z ozářených i neozářených vzorků byly ve VÚMACH Brno za tepla (150°C) vylisovány fólie. Stejným způsobem byly zhotoveny i fólie z neozářeného granulátu Bralenu SA 200-22.

Vzorky NT i fólií byly ozářeny na urychlovači ESH 150-020 za přístupu vzduchu. Plán experimentu ukazuje tabulka č.3.

Tab.č.3

v \ D	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
30	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
40	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
50	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60

v - rychlosť prúchodu v m.min⁻¹

D - absorbovaná dávka záření v kGy

Vzhledem k tomu, že uvažované použití zesítěné NT Petex bylo pro náročnější geotextilie, na tuženky a jeko podkladovka pro všívané NT, byly zkušební metody zvoleny tak, aby postihly potřebné změny vlastností.

Pevnost/tažnosť byla měřena na přístroji Tiratest 2160 (NDR). Upínací délka vzorku byla 100 mm a šíře vzorku 200 mm. Rychlosť posunu čelistí odpovídala ČSN 80 08 12.

Účinek záření na tvorbu radikálů byl sledován IR spektrofotometrií na přístroji Specord 71 IR (NDR). Zpočátku byly vzorky NT nadrceny a v navážce 2 - 4 mg zalisovány do KBr tablet. Měření pomocí tablet však měla malou rozlišitelnost pásů. Proto byly z NT i z granulátu zhotoveny fólie a ty po ozáření byly

proměreny. Tloušťka použitých fólií byly změřena na přístroji LaW typ 222 (Švédsko) a naměřené hodnoty byly použity pro výpočet kvantitativního obsahu skupin.

$$(C=0) / \text{ppm} / = \frac{ / \frac{A_{1715} - A_{1840} (\text{min})}{d(\text{cm})} / }{0,0125 \text{ cm}^{-1}} \quad (54)$$

$$\text{trans-vinylen} / \text{hm.\%} / = \frac{ / A_{965} - A_{830} (\text{min}) / . 0,02819}{d/\text{cm}/} \quad (55)$$

$$\text{vinyl} / \text{hm.\%} / = \frac{ / A_{910} - A_{830} (\text{min}) / . 0,01981}{d/\text{cm}/} \quad (56)$$

$$\text{vinyliden/hm.\%} / = \frac{ / A_{888} - A_{830} (\text{min}) / . 0,02319}{d/\text{cm}/} \quad (57)$$

kde: A je absorbance při daném vlnočtu
min označení pro absorbanci minima
d tloušťka fólie

Při vyhodnocení valenčních vibrací karbonylových iontů, byly u jednotlivých vzorků zjištěny jen nepatrné změny. Aby bylo možné tyto změny postihnout, bylo zapotřebí provést umělé vystárnutí vzorků, které mělo za následek zvýšení obsahu karbonylu.

Toto vystárnutí bylo provedeno účinkem UV záření, kdy zdrojem záření byla trubice Philips TUV 30 W. Fólie byly uloženy ve vzdálenosti 40 cm od zdroje po dobu 96 hod.

Tímto postupem došlo k rovnoměrnému zvýšení obsahu karbonylových iontů, takže poté již bylo možné vyhodnotit jejich množství IR analýzou na Specordu 71 IR.

Vzhledem k tomu, že i v POE probíhají síťující i degradační reakce současně, je důležité znát, jak se s absorbovanou dávkou záření mění podíl sol a gel (zesítěné) frakce. Pro měření gel frakce byl použit Frickeho extraktor. Extrakce probíhala 0-xylenem za varu po dobu 16 hod. Gel frakce byla potom stanovena gravimetricky.

Změna mechanických vlastností v závislosti na teplotě byla proměřována DMT analýzou na zařízení Polymer Laboratories (GB)/Netzsch (NSR). Pro měření se ukázala být nejvhodnější frekvence 90 Hz, rychlosť nárůstu teploty $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Zkušební tělíska mělo průměr 7 mm a namáhalo vzorky na smyk. Výsledky měření jsou ve formě grafů (viz text a přílohy)..

Měření DMTA jsou založeny na teorii, že komplexní modul G je tvořen dvěma složkami podle následujícího vzorce:

$$G = G' + iG'', \quad (58)$$

kde G' je reálný modul (storage) a iG'' je imaginární modul (loss). Z těchto dvou modulů lze pomocí vztahu (42) vypočítat

$$\tan \delta = \frac{iG''}{G'} . \quad \text{Tg delta je tzv.ztrátový úhel.} \quad (59)$$

Pro doplnění názoru na probíhající strukturní změny v ozářeném vlákenném POE byla provedena na VÚCHV Svit p.Tratrami rentgenografická měření.

4.2. Síťování POE laminované tkaniny

Z laminované tkaniny byly nastříhány vzorky o rozměrech 20 x 50 cm a ty byly na urychlovači ESH 150-020 oboustranně ozářeny za přístupu vzduchu. Plán experimentu uvádí tabulka č.4.

Tab.č.4

$v \backslash D$	75	200
30	A	B
50	C	D

kde: v je rychlosť průchodu vzorku ozařovací zónou urychlovače v $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

D je absorbovaná dávka záření v kGy

U těchto vzorků byla na přístroji Tiratest 2160 proměřena pevnost i tažnost podle ČSN 64 06 04.

Na bodotávku HMK (NDR) byl proměřen bod měknutí tg a bod tání tm.

Na přístroji Padostroj 2000/200 byla proměřena rázová odolnost podle normy D 1709-75 (metoda DART).

Na Frickeho extraktoru byla provedena extrakce ve vařícím O-xylenu po dobu 16 hod a potom gravimetricky stanoven obsah gelu.

Ve VÚCHV Svit bylo provedeno měření širokoúhlovou rentgenovou kamerou laminátu neozářeného a ozářeného dávkou 500 kGy při rychlosti průchodu ozařovací zónou $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Výsledkem měření bylo stanovení krystalického podílu a velikosti krystalitů.

4.3. Síťování fóliových vláken

K experimentům byla použita vlákna z polyetylenu Liten VB získaná štěpením fólie na zařízení Fibril v SVÚT Liberec.

Pro vyhledávací experimenty, které měly za úkol stanovit optimální dávku záření k zesítění, byla použita vydloužená fólie odebraná před fibrilátorem. Důvodem použití fólie místo samotných vláken, byla snaha o omezení chyb vznikajících při ozařování a měření neuspořádané soustavy délkových textilií.

Plán vyhledávacích experimentů uvádí tabulka č.5.

Tab.č.5

D v v	50	100	150	200	250.	300	500
10	1	2	3	4	5	6	7
50	8	9	10	11	12	13	14

kde D je absorbovaná dávka záření v kGy, v je rychlosť průchodu materiálu ozařovací zónou urychlovače v $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ a číselné značení je označením vzorku.

Fólie byly jednostranně ozářeny za přístupu vzduchu na urychlovači elektronů ESH 150-020.

Podle ČSN 64 06 04 byla u ozářených vzorků fólií proměřena

pevnost a tažnost na přístroji Tiratest 2160.

Na Frickeho extraktoru byl stanoven obsah gelu tak, jak je popsáno v kapitole 4.1. a 4.2.

Na VÚCHV Svit bylo provedeno rentgenografické měření na maloúhlové kameře neozářených vláken a vláken ozářených dávkou 500 kGy. Z těchto měření lze stanovit strukturu, krystalinitu a délku s šírkou krystalických oblastí.

Těmito metodami byly předběžně určeny podmínky pro ozáření plošné textilie z fóliových vláken.

Jako praktický model takovéto plošné textilie byl vyroben na poloprovoze VÚV Brno filtr pro horkovzdušnou filtrace. Z důvodů zpracovatelnosti vločky na vlnařském mykacím stroji bylo provedeno směsování fóliových vláken s PES vlákny jemnosti 1,7 dtex se staplem 38 mm v poměru 50 % Tesil / 50 % fóliové vlákn. Vyroběné rouno bylo přivpíchnuto do skleněné tkaniny.

U vzorku A tvořilo rouno jednu stranu textilie, u vzorku B bylo rouno přivpíchnuto z obou stran a skleněná tkanina tvořila střed textilie.

Oba vzorky byly na urychlovači elektronů ESH 150-060 ozářeny při energii 220 keV, na dávku 500 kGy, při rychlosti průchodu $12 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, v ochranné atmosféře dusíku.

Vzorek A byl ozářen ze strany přivpíchnutého rouna dvojnásobným průchodem ozařovací zónou urychlovače, takže absorboval dávku $2 \times 250 \text{ kGy}$.

Vzorek B byl ozářen oboustranně také s dvojím průchodem ozařovací zónou.

4.4. Vytvrzování rubních vrstev koberců

Klasické rubní vrstvy všívaných koberců jsou tvořeny zátěrem na bázi směsi disperzních pojiv (Sokratů), které jsou naplněny mikromletým vápencem.

Při náhradě sušení radiačním vytvrzováním vznikají dva problémy:

- a) účinkem záření nesmí dojít k poškození POP tkaniny, do které se provádí všívání PAD (POP) kabítku,
- b) je zapotřebí vytvořit takový systém, který by zcela zářením zpolymeroval, zachoval si pružnost a byl naplnitelný mikromletým vápencem.

Pro 100% reaktivní systémy vytvrzované zářením obecně platí:

- jsou tvořeny reaktivními oligomery, které bývají na bázi polyesterakrylátů, polyuretanakrylátů, epoxiakrylátů, akrylátů případně jejich kopolymerů,
- pokud je zapotřebí upravit viskozitu těchto systémů, přidávájí se k oligomeru reaktivní ředitla, která se během radiačně iniciované reakce zabudují do kopolymeru. Ředitly jsou mono, di a triakryláty,
- výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti vytvrzeného kopolymisu jsou závislé na poměru a druhu oligomeru a ředitla,
- vytvrzené systémy s největší pružností bývají vyrobeny z polyuretanakrylátů nebo polyesterakrylátů,
- flexibilita vytvrzených systémů roste s velikostí molekuly monomeru
- flexibilita vytvrzených systémů klesá se vzrůstajícím obsahem vazeb (s funkčností) /10/.

Na základě těchto znalostí a zkušeností s vytvrzováním náterů na dřevěných a papírových substrátech byly k experimentům vybrány polyesterakrylátové pryskyřice UPE 8 a UPE 9, které byly zkušebně vyráběny v poloprovozu VÚSPL Pardubice. Dalším důvodem pro jejich vybrání byla i cena. 1 kg UPE měl vykalkulovanou VC 70 Kčs/kg, obdobné zahraniční pryskyřice se pohybovaly mezi 70 - 120 devizových Kčs/kg.

Je známo, že akrylátové monomery jsou schopny vyvolávat dermatózy a alergické reakce. Tato schopnost je tím větší, čím méně funkční monomer je. Proto pro experimenty byl zvolen kompromis. Byly vybrány difunkční monomery s velkou molekulou, o kterých bylo známo, že jsou relativně nejméně toxicke a po zahudování do kopolymeru budou tvořit pružné filmy. Jednalo se o tripropylenglykoldiakrylát (TPGDA) firmy Degussa a hydroxidietylendiakrylát (HDDA) od téhož výrobce.

K plnění byl použit mikromletý vápenec, který se běžně používá při výrobě ve s.p. Bytex Vratislavice n. Nisou.

Směsování UPE s monomery a s vápencem bylo prováděno tak, že se pryskyřice UPE v sušárně zahřála na 50°C, tím snížila svoji viskozitu a bylo možné ji nabírat, přelévat a navažovat. Po na-

vážení pryskyřice byla k ní přidána navážená množství monomeru a vápence a skleněné kuličky. Vše bylo i s nádobou uchyceno v mixéru Turbula firmy BMB (Švýcarsko), kdy převalováním došlo k homogenizaci. Po odstranění kuliček byl 100% reaktivní systém připraven k použití.

Pro vytvoření rubní vrstvy na všívaném koberci byl použit přímý zátěr a nepřímý nános.

Přímý zátěr byl prováděn drátkovými vinutými raklemi firmy RK (Velká Británie).

Nepřímý nános byl prováděn na POE fólii Mikroten 0,025 mm týmiž raklemi na zařízení The Versatile K 303 (RK). Po nanesení byla na 100% reaktivní kompozici přiložena všívaná textilie a nános by do ní zamáčknut na foulardu Benz.

K vytvrzení bylo použito urychlovače elektronů ESH 150-020, absorbovaná dávka záření činila 80 kGy, při energii 100 keV a ozařování probíhalo v ochranné atmosféře dusíku 500 ppm.

V případě nepřímého nánosu bylo ozařování prováděno s přenosovou fólií, která byla po vytvrzení oddělena.

K počátečním experimentům byly použity neředěné a nenaplněné pryskyřice UPE 8 a UPE 9. Výsledky těchto experimentů posloužily pro porovnání vlivu monomerů a vápence na fyzikálně-mechanické vlastnosti vytvrzených rubních vrstev.

V další fázi byly obě pryskyřice plněny 100, 200, 150 a 300 % mikromletého vápence.

Při experimentech vytvrzování na netextilních substrátech se ukázalo jako vhodné směsovat UPE 8 a UPE 9 s HDDA nebo TPGDA v poměru 55/45 % hmotnostními. Tento poměr byl použit i pro rubní vrstvy a plnění 100, 200, 150 a 300 % vápencem bylo zachováno.

Vyhodnocování rubních vrstev bylo prováděno měřením úhlu lomu a to tak, že textilie byla položena s přesahem na kolmou hranu, rubní vrstvou nahoru, na ni byl přiložen úhloměr s velkými rameny a byl změřen úhel mezi rovinou a takovým ohnutím textilie, kdy se na rubní vrstvě objevila první prasklina.

Druhým problémem vytvrzování těchto systémů je negativní účinek urychlených elektronů na POP nosnou textilii. Tento problém je řešitelný na základě volby použité energie svazku (keV). Závislost absorbce záření v materiálu o objemové hmotnosti 1 g.cm^{-3} na různých energiích uvádí obr.č.3 /82/. Proto, aby nedošlo k poškození POP, je při vytvrzovací dávce 80 kGy nutné volit energii záření podle hmotnosti zátěru tak, aby absorbce

záření v POP byla menší než 20 kGy. Na obr.č.3 je pracovní oblast vyznačena šrafováně. Současně musí zátěr kopírovat strukturu textilie, aby jeho velikost nad smyčkou i nad podkladovou tkaninou byla stejná.

4.5. Vytvrzování rubních vrstev potahovek

Jedná se o potahové tkaniny, které jsou tkány v s.p.Bytex závod Rumburk provoz Horní Jindřichov. Tkaní je prováděno na stávěch firmě Sulzer a tkaniny mají osnovu z POP kabílku.

Potřebný rubový nános pro zpevnění vazby tkaniny by bylo možné realizovat vytvrzením 100% reaktivního systému..

Pro volbu složení 100% reaktivního systému byl uplatněn postup popsaný v kapitole 4.4. Tyto nánosy však nejsou plněny mikromletým vápencem.

Byly odzkoušeny systémy o složení 100% UPE 8, 100% UPE 9, 55% UPE 8 nebo 9 se 45% HDDA nebo TPGDA.

Protože požadovaná velikost nánosu činí 15 g.m^{-2} byla použita metoda nepřímého nánosu na POE fólie Mikroten 0,025 mm. Nánašení bylo provedeno na zařízení The Versatile K 303 firmy RK (Velká Británie) drátkovými vinutými raklemi. Potom byla fólie s nánosem přiložena na tkaninu Zirius a zamáčknuta na foulardu Benz.

Pro vytvrzování byl použit urychlovač elektronů ESH 150-020. Vytvrzování probíhalo v ochranné dusíkové atmosféře 500 ppm na absorbovanou dávku záření 80 kGy.

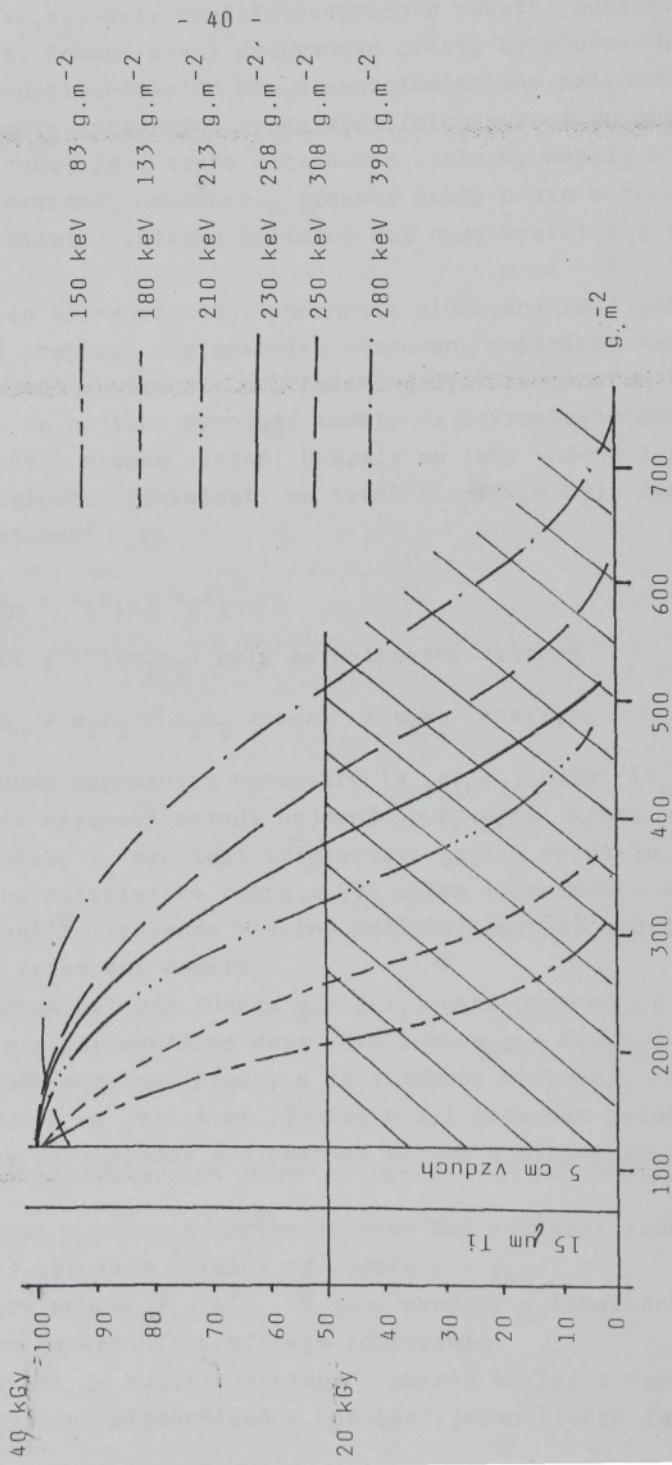
Pro poškozování POP osnovy postradiačními reakcemi platí hranice dávky 20 kGy. Proto je nutné volit energii záření tak, aby došlo k vytvrzení 100% reaktivního systému, ale aby absorce záření v osnově nepřesáhla dávku 20 kGy.

Vyhodnocování účinnosti rubové vrstvy bylo prováděno měřením posunu nití ve švu podle ČSN 80 08 42. Při této zkoušce se vzorek sešíje, paralelně se švem upne do dvoučelistí a jednoosově namáhá.

4.6. Matematické zpracování výsledků

Experimentálně byly sledovány závislosti různých veličin (obecně y) na jedné nezávisle proměnné (absorbované dávce záření x_1) nebo na dvou nezávisle proměnných (dávka záření x_1 a rychlosť průchodu ozařovací zónou x_2).

Obr. č. 3



Ke zpracování experimentálních závislostí typu $y = f(x_1)$ nebo $y = f(x_1, x_2)$ byly použity programové pakety Surfer a Statgraphics. Pomocí první programové pakety bylo provedeno vyhlazení experimentálních dat s využitím spline polynomů a zkreslení takto upravených experimentálních hodnot do grafu. Vzhledem k tomu, že i takto zpracované výsledky nebyly hladké, měly mnoho extrémů, umožňovaly získané grafy pouze posouzení trendů závislostí. (Otázka kolísání dat bude vysvětlena v kapitole 5.1.).

Aby bylo možné přesněji zhodnotit sledování závislosti, byly pomocí programu Statgraphics stanoveny empirické modely.

Na základě zkušeností při řešení jiných radiačních reakcí bylo známo, že nejlépe vyhovují modely ve tvaru Taylorova rozvoje do druhého stupně včetně. Ukázaly se jako vhodné i pro sledované závislosti. Závislosti ve tvaru $y = f(x_1)$ byly tedy approximovány vztahem

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 \quad (60)$$

a závislosti $y = f(x_1 x_2)$ byly approximovány vztahem

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_1^2 + a_4 x_2^2 + a_5 x_1 x_2 \quad (61)$$

Pro odhad regresních parametrů (a_0, a_1, a_2) resp. ($a_0 - a_5$) byla použita klasická metoda nejmenších čtverců. Kromě odhadů \hat{a}_i a statistiky t_i pro test významnosti jejich rozptylu. Jako souhrnná charakteristika regrese byl určen vícenásobný korelační koeficient \hat{R} . Vzhledem k silné multikolinearitě nebylo provedeno další zpřesnění modelů.

Výsledkem byl pro funkce $y = f(x_1)$ graf obsahující modelový průběh a experimentální data. Pro funkce $y = f(x_1 x_2)$ byl znázorněn průběh modelové plochy a to v takové projekci, která nejlépe ukazovala na její tvar. Současně byl proveden průměr modelové plochy do základny s vnesením křivek o stejně absolutní hodnotě.

Vzhledem k počtu experimentálních dat vycházel model jako statistický významně odlišný od modelu $y = a_0$.

Hodnoty odhadů \hat{a}_i , $s^2 s_i$, \hat{R} jsou uvedeny v tabulkách příslušejících konkrétním grafickým zobrazením.

V diskusi je použito výstupů z paketů Surfer a Grapher zejména pro ověření předpokladů v působení jednotlivých faktorů x_1 a x_2 .

5. Výsledky a nové poznatky

5.1. Síťování POE NT

Na základě známé literatury bylo zřejmé, že vlivem tvorby síť v ozářeném POE poroste pevnost NT Petex. Současně však bylo známo, že každý druh POE se vlivem záření chová jinak. Tyto rozdíly jsou dány především polymeračním stupněm, distribucí molekulové hmotnosti, stupněm krystalinity atd. /48,53,54,55, 56/. Mechanické chování ozářeného POE je indikací proběhlých reakcí.

Tabulka č.6 uvádí naměřenou pevnost v závislosti na absorbované dávce záření a rychlosti průchodu NT ozařovací zónou.

Tabulka č.7 uvádí závislost naměřené tažnosti na těchž parametrech.

Po vynesení naměřených hodnot do třírozměrného prostoru a po zpracování metodou vyhlazovacího splinu získáme plochy zobrazené pro pevnost na obrázku č.4 a pro tažnost na obrázku č.5. Na obrázcích je zřetelně vidět rozptyl naměřených hodnot, který by bylo možné zdůvodnit nestejnoměrností použité netkané textilie Petex. Určitá periodičnost kolísání naměřených hodnot je s největší pravděpodobností způsobena skládáním dávek na potřebnou celkovou absorbovanou dávku záření. Během tohoto skládání dochází rozdílnému zahřívání vzorku s rozdílnou dobou působení tepla, takže se mění rychlosť radikálově oxidačních reakcí.

Vzhledem k uvedeným výkyvům naměřených hodnot bylo provedeno proložení reálných ploch rovinami, které umožní interpretaci závislostí.

Na obrázku č.6 je znázorněna rovina popisující závislost pevnosti Petexu na dávce a na rychlosti průchodu. Z obrázku je zřejmé, že pevnost roste s absorbovanou dávkou a s rychlostí. Přímá závislost pevnosti na rychlosti průchodu je dána menším časem, během kterého probíhají reakce se vzdušným kyslíkem v neprospěch síťujících reakcí. Pro snadnější odečítání byl proveden průměr této plochy do roviny - obr.č.7.

Na obrázku č.8 je zobrazena plocha popisující závislost tažnosti na dávce a rychlosti průchodu. Tažnost klesá s rychlostí průchodu a mírně stoupá s absorbovanou dávkou záření. Průměr této plochy je zobrazen na obr.č.9 .

Tab. č. 6

Pevnost /N/

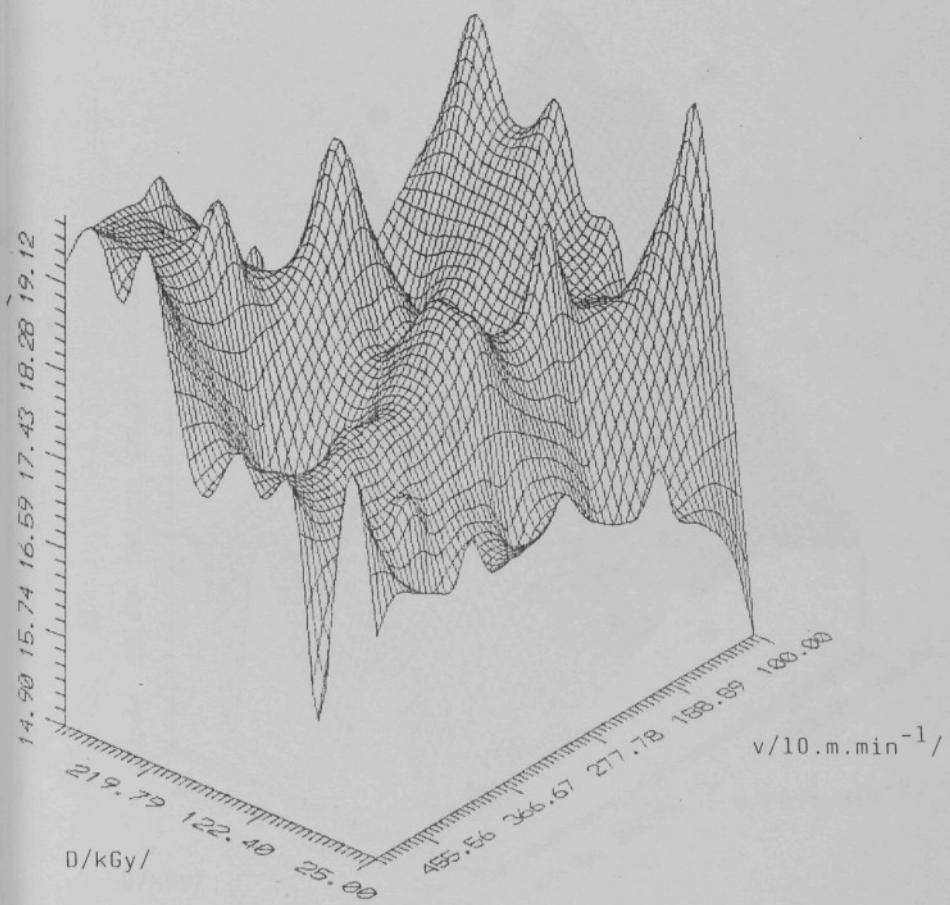
m/min \ kGy	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
10	14,9	17,6	19,8	18,6	17,1	18,3	18,2	19,3	18,7	19,0	20,0	18,2
20	17,0	15,5	16,3	17,2	19,2	16,5	17,4	17,1	17,6	17,2	15,9	18,0
30	17,3	16,6	16,6	18,5	18,6	18,6	17,9	18,4	20,1	18,7	16,5	18,4
40	17,4	15,6	17,4	17,5	17,9	17,8	16,4	16,6	18,3	19,7	18,7	19,6
50	17,0	19,0	15,8	18,3	17,8	18,3	17,5	18,3	20,0	19,1	19,9	19,3

Tab.č.7Tažnosť /%/

m/min \ kGy	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
m/min												
10	23,1	23,9	29,0	26,2	26,0	30,7	28,7	32,1	32,4	32,1	33,5	33,5
20	24,8	23,6	25,5	25,2	29,1	29,3	27,1	30,9	28,9	32,1	28,1	30,0
30	24,9	22,8	24,5	27,5	28,3	26,9	26,6	30,6	29,8	28,9	27,4	33,2
40	22,4	25,2	25,7	28,9	26,8	29,5	28,3	29,6	21,2	25,1	24,2	26,2
50	21,9	21,6	20,3	23,9	24,9	21,7	23,1	24,5	27,3	21,0	25,8	24,3

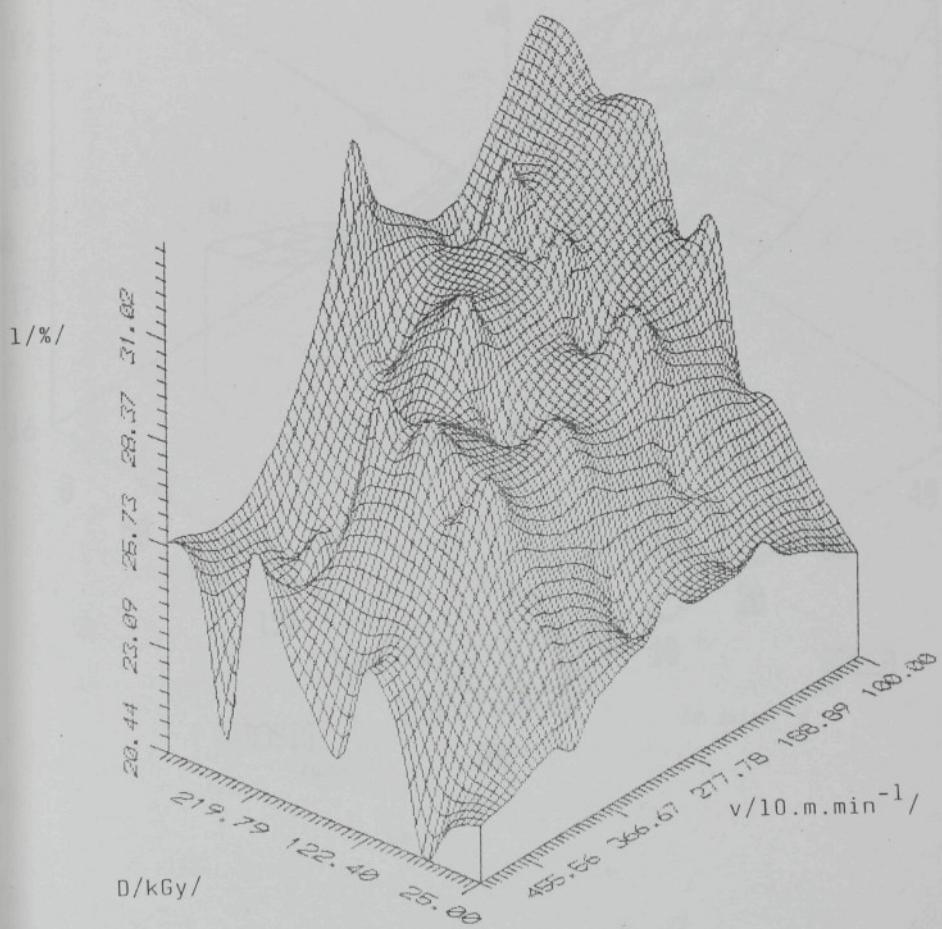
Obr.č.4

Petex - pevnost

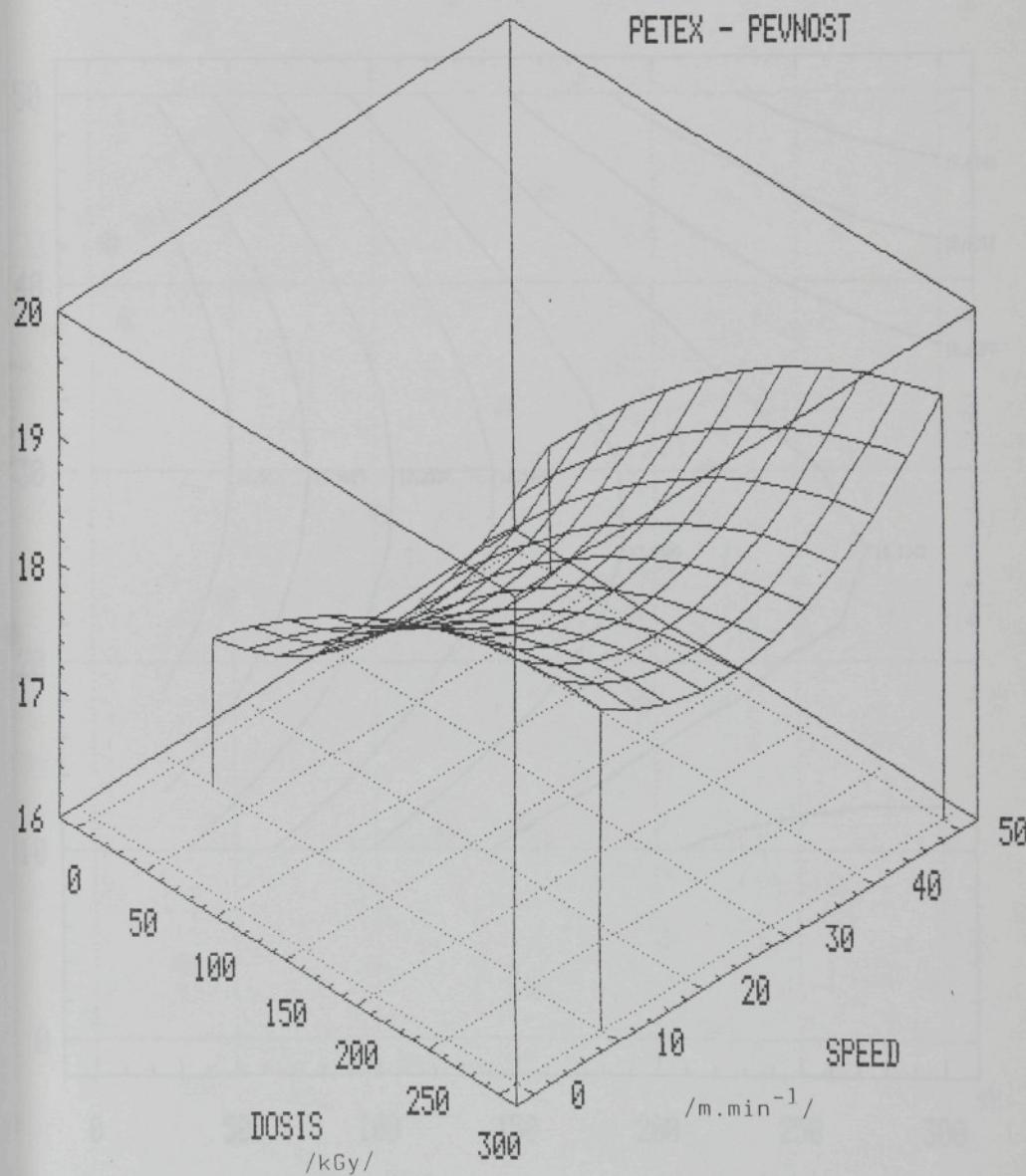


Obr.č.5

Petex - tažnost

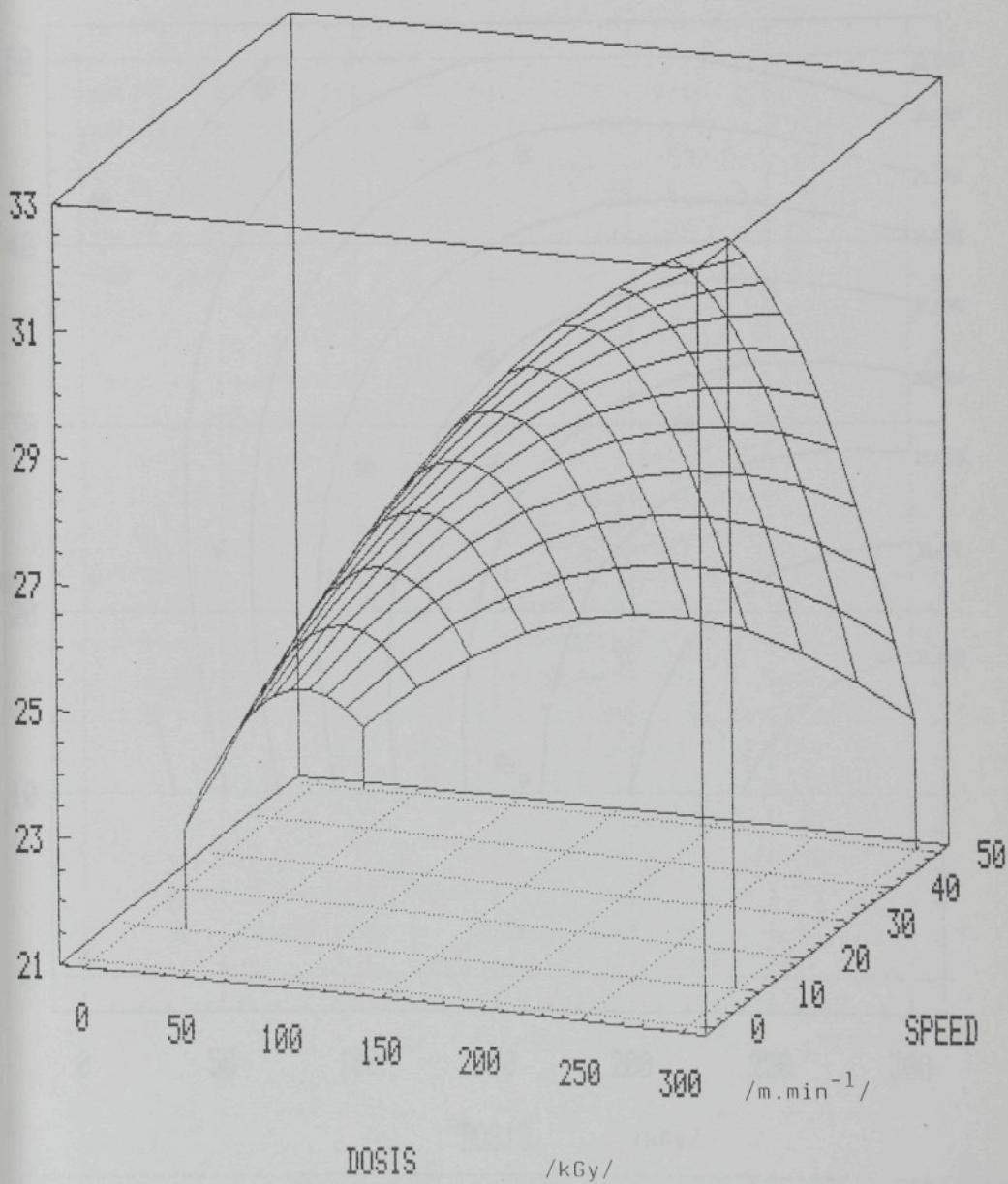


Obr. č. 6

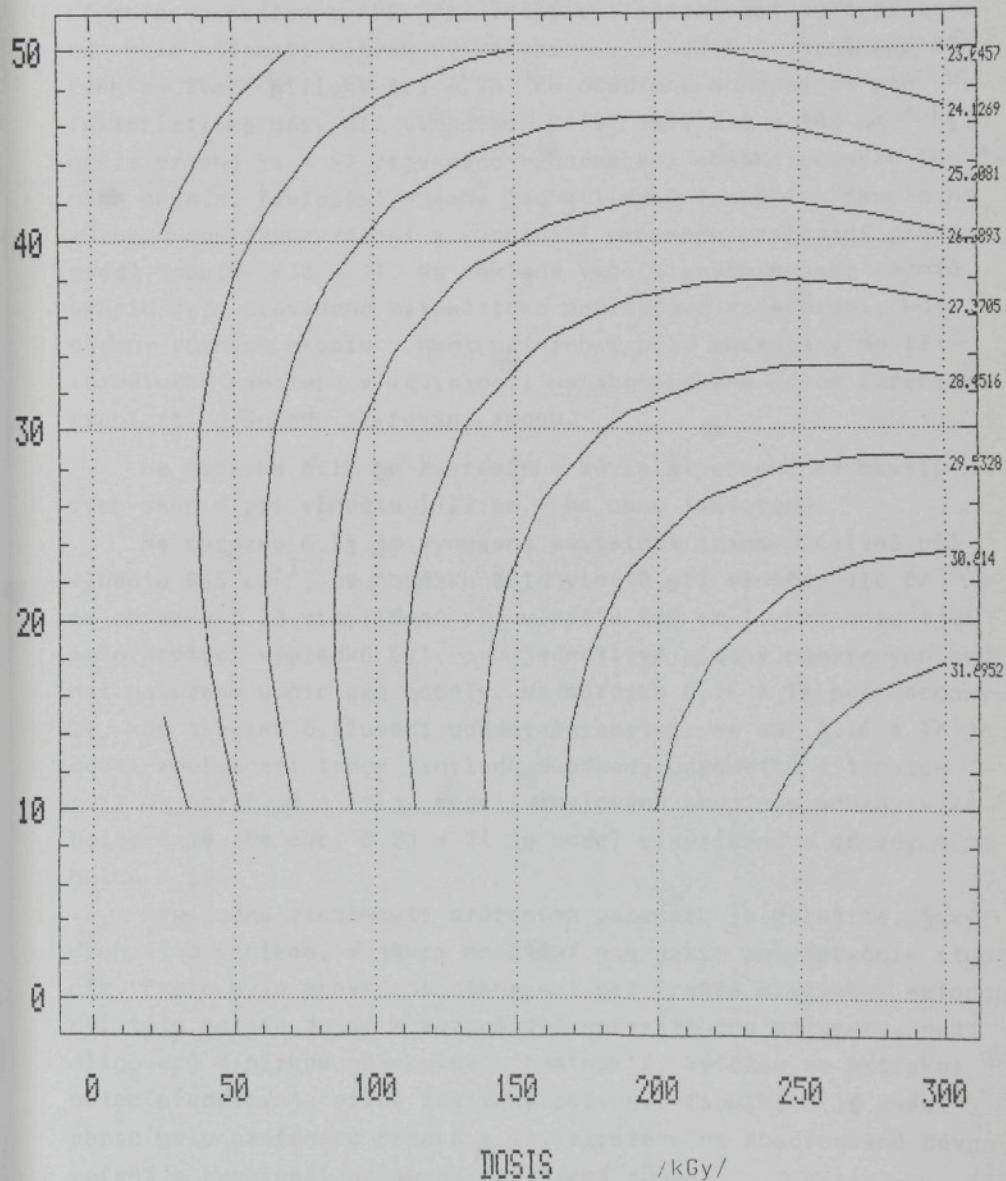


PETEX - TAZNOST

Obr.č.8



Obr. č. 9



Independent variable	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT	19.281364	1.780659	10.8282
STU2.var1	0.075038	0.014069	5.3335
STU2.var2	0.200606	0.097204	2.0638
STU2.var1*STU2.var2	-0.000832	0.000205	-4.0656
STU2.var1*STU2.var1	-0.000091	0.000038	-2.4023
STU2.var2*STU2.var2	-0.00325	0.001493	-2.1762
R-SQ. (ADJ.) = 0.6808	SE= 1.935714	MAE= 1.501096	

Další použitou metodou byla infračervená analýza.

Měření na IR spektrofotometrech poskytuje informace o vzniku radiačně iniciovaných radikálů a ukazuje probíhající chemické změny v ozářeném POE. Pro větší rozlišitelnost bylo provedeno umělé stárnutí vlivem UV záření - viz kap.4.1. Naměřená IR spektra tvoří přílohu č.1 - 75. Po odečtení absorbancí pro charakteristické pásy při vlnočtech 1715; 965; 910 a 888 cm^{-1} bylo podle vztahů 54 - 57 provedeno vyhodnocení obsahu různých funkčních skupin. Závislost obsahu jednotlivých funkčních skupin na absorbované dávce záření a rychlosti průchodu ozařovací zónou uvádí tabulky č.8 - 11. Na základě vypočítaných obsahů těchto skupin bylo provedeno matematické počítačové zpracování, kdy obsahy různých skupin v hmotnostních % byly zkresleny do třírozměrného prostoru v závislosti na absorbované dávce záření a rychlosti průchodu ozařovací zónou.

Na obrázku č.10 je zakreslena závislost obsahu karboxylových skupin při vlnočtu 1715 cm^{-1} na obou faktorech.

Na obrázku č.11 je vynesena závislost trans-vinylenů při vlnočtu 965 cm^{-1} , na obrázku č.12 vinylů při vlnočtu 910 cm^{-1} a na obrázku č.13 vinylidenů při vlnočtu 888 cm^{-1} . Pro snadnější interpretaci výsledků byly pro jednotlivé plochy naměřených hodnot nalezeny empirické modely. Na obrázku č.14 a 15 pro karboxyly, kde tabulka č.12 uvádí odhad parametrů. Na obr.č.16 a 17 je model závislosti trans-vinylenů s odhadem parametrů v tabulce č.13. Na obr.č.18 a 19 je model vinylových skupin s odhadem v tabulce č.14. Na obr. č.20 a 21 je model vinylidenů s odhadem v tabulce č.15.

Pro změnu vlastností ozářených polymerů je důležité, jaký druh sítě vznikne, v jakém množství a s jakým polymeračním stupněm. Proto bylo provedeno stanovení gel frakce extrakční metodou. Při této metodě dojde k rozpuštění nezesítěného polymeru, nebo oligomerů s nízkou molekulovou hmotností. Výtěžek po extrakci potom představuje silně zesítěný polymer. Tabulka č.16 uvádí obsah gelu ozářeného Petexu v závislostech na absorbované dávce záření a rychlosti průchodu ozařovací zónou.

Pro lepší interpretaci naměřených hodnot uvedených v této tabulce bylo provedeno matematické zpracování. Plocha experimentálních dat, vyhlazená spline polynomem je zkreslena na obr. č.22. Pro snadnější interpretaci byl vytvořen model $y=f(x_1, x_2)$

T a b u l k a 8

nočet (cm^{-1}) charakteristických absorpčních pásů a obsah (hmot.%) říšlušných funkčních skupin v IČ spektrech POE fólie (Bralen SA 10 - 22) ozářené na urychlovači elektronů ESH 150 - 020 (Dürr, NSR) i rychlosti posuvu 20 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ různými dávkami a vystavené účinkům UV paprsků.

zorek č.	Dávka (kGy)	UV (h)	Obsah funkčních skupin při vlnočtu (cm^{-1})				Tloušťka fólie (mm)
			1715 karboxyl	965 trans- vinylen	910 vinyl	888 vinyli- den	
(hmot.%)							
7/87 rovnávací	0	0	0,008	0,034	0,029	0,121	0,277
/87/8	50	0	0,012	0,045	0,029	0,119	0,235
/87/8	50	96	0,023	0,074	0,065	0,108	
/87/9	100	0	0,011	0,074	0,034	0,121	0,195
/87/9	100	96	0,033	0,103	0,072	0,104	
/87/10	150	0	0,011	0,070	0,033	0,114	0,298
/87/10	150	96	0,034	0,100	0,068	0,110	
/87/11	200	0	0,010	0,088	0,034	0,094	0,269
/87/11	200	96	0,035	0,124	0,074	0,091	
/87/12	250	0	0,012	0,102	0,034	0,088	0,242
/87/12	250	96	0,041	0,148	0,083	0,097	
/87/13	300	0	0,012	0,095	0,031	0,096	
/87/13	300	96	0,042	0,134	0,077	0,102	0,290

T a b u l k a [9]

Vlnočet (cm^{-1}) charakteristických absorpčních pásů a obsah (hmot.%) příslušných funkčních skupin v IČ spektrech PGE fólie (Bralen SA 200 - 22) ozářené na urychlovači elektronů ESH 150 - 020 (Dürr, NSR) při rychlosti posuvu 30 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ různými dávkami a vystavené účinkům UV paprsků.

Vzorek č.	Dávka (kGy)	UV (h)	Obsah funkčních skupin při vlnočtu cm^{-1}					Tloušťka fólie (mm)
			1715 karboxyl	965 trans- vinylen	910 vinyl	888 vinyli- den	(hmot.%)	
7/87 srovnávací	0	0	0,009	0,033	0,029	0,139		0,230
7/87	0	96	0,021	0,058	0,052	0,127		
7/87/14	50	0	0,010	0,039	0,031	0,108	0,185	
7/87/14	50	96	0,026	0,077	0,062	0,105		
7/87/15	100	0	0,014	0,059	0,032	0,112	0,236	
7/87/15	100	96	0,032	0,099	0,069	0,111		
7/87/16	150	0	0,010	0,074	0,034	0,091	0,242	
7/87/16	150	96	0,038	0,118	0,072	0,097		
7/87/17	200	0	0,013	0,083	0,036	0,092	0,235	
7/87/17	200	96	0,041	0,129	0,080	0,101		
7/87/18	250	0	0,014	0,127	0,037	0,071	0,163	
7/87/18	250	96	0,048	0,162	0,088	0,068		
7/87/19	300	0	0,014	0,107	0,028	0,072	0,224	
7/87/19	300	96	0,050	0,149	0,077	0,082		

T a b u l k a 10

Vlnočet (cm^{-1}) charakteristických absorpčních pásů a obsah (hmot.%) příslušných funkčních skupin v IČ spektrech POE fólie (Bralen SA 200 - 22) ozářené na urychlovači elektronů ESH 150 - 020 (Dürr, NSR) při rychlosti posuvu 40 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ různými dávkami a vystavené účinkům UV paprsků.

Vzorek č.	Dávka (kGy)	UV (h)	Obsah funkčních skupin při vlnočtu (cm^{-1})				Tloušťka fólie (mm)
			1715 karboxyl	965 trans- vinylen	910 vinyl	888 vinyli- den	
(hmot.%)							
7/87. srovnávací	0	0	0,008	0,054	0,043	0,155	0,278
7/87	0	96	0,020	0,073	0,052	0,132	
7/87/20	50	0	0,012	0,043	0,033	0,121	0,252
7/87/20	50	96	0,030	0,074	0,058	0,111	
7/87/21	100	0	0,013	0,059	0,033	0,116	0,264
7/87/21	100	96	0,029	0,095	0,070	0,118	
7/87/22	150	0	0,014	0,073	0,033	0,101	0,253
7/87/22	150	96	0,033	0,110	0,091	0,086	
7/87/23	200	0	0,013	0,083	0,028	0,072	0,230
7/87/23	200	96	0,040	0,127	0,083	0,096	
7/87/24	250	0	0,015	0,097	0,032	0,094	0,263
7/87/24	250	96	0,042	0,139	0,077	0,114	
7/87/25	300	0	0,015	0,124	0,035	0,184	
7/87/25	300	96	0,051	0,160	0,076	0,108	0,207

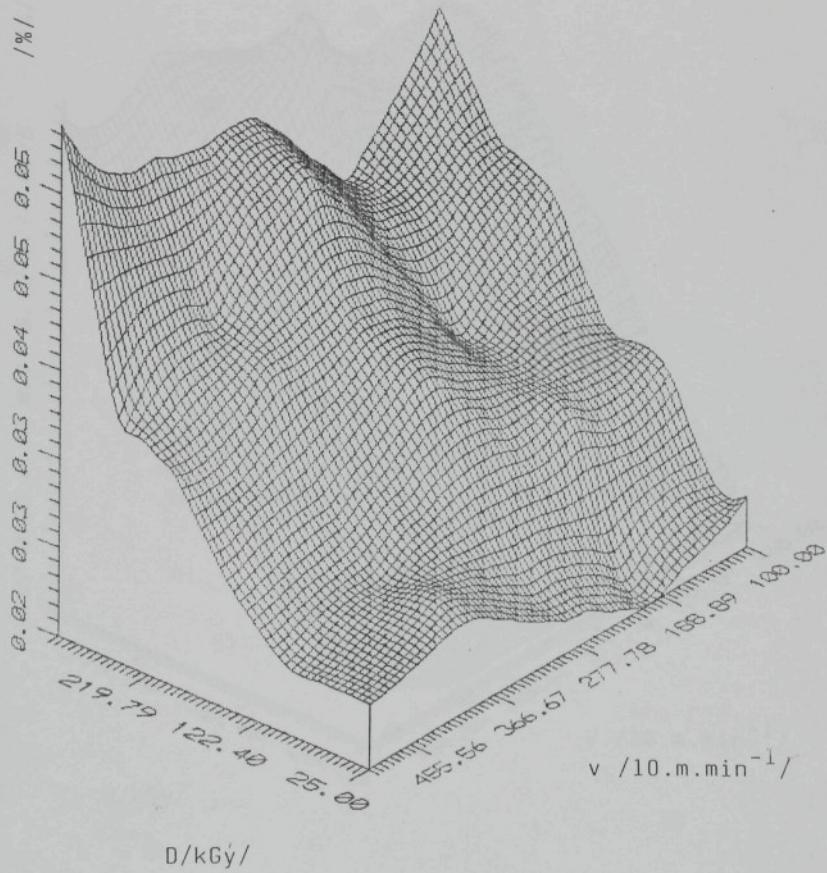
T a b u l k a 11

Vlnočet (cm^{-1}) charakteristických absorpčních pásů a obsah (hmot.%) příslušných funkčních skupin v IČ spektrech PE fólie (Bralen SA 200 - 22) ozářené na urychlovači elektronů ESH 150 - 020 (Dürr, NSR) při rychlosti posuvu 50 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ různými dávkami a vystavené účinkům UV paprsků.

Vzorek č.	Dávka (kGy)	UV (h)	Obsah funkčních skupin při vlnočtu (cm^{-1})				Tloušťka fólie (mm)
			1715 karboxyl	965 trans- vinylén	910 vinyl	888 vinyliden	
			(hmot.%)				
7/87 srovnávací	0	0	0,009	0,032	0,030	0,140	0,157
7/87	0	96	0,020	0,054	0,057	0,128	
7/87/26	50	0	0,013	0,048	0,034	0,135	0,271
7/87/26	50	96	0,027	0,082	0,066	0,128	
7/87/27	100	0	0,011	0,053	0,025	0,096	0,235
7/87/27	100	96	0,027	0,087	0,065	0,099	
7/87/28	150	0	0,013	0,066	0,032	0,102	0,262
7/87/28	150	96	0,031	0,099	0,066	0,104	
7/87/29	200	0	0,015	0,075	0,030	0,095	0,264
7/87/29	200	96	0,037	0,104	0,064	0,090	
7/87/30	250	0	0,015	0,097	0,036	0,098	0,269
7/87/30	250	96	0,039	0,113	0,063	0,089	
7/87/31	300	0	0,017	0,108	0,027	0,069	0,223
7/87/31	300	96	0,057	0,158	0,081	0,082	

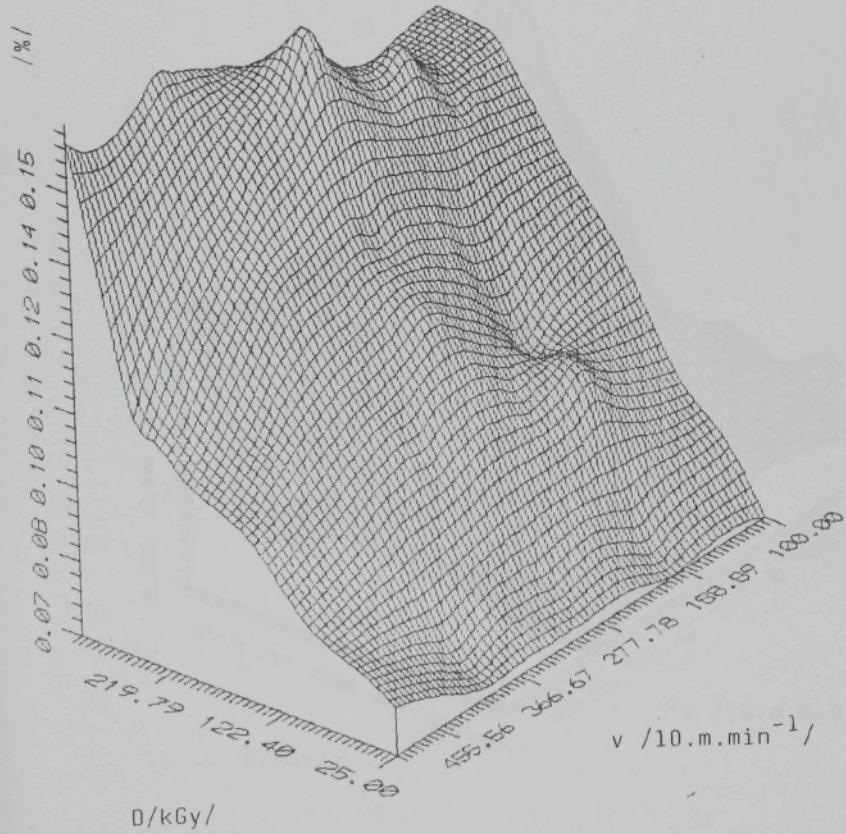
Obr.č.10

Petex - karboxyly



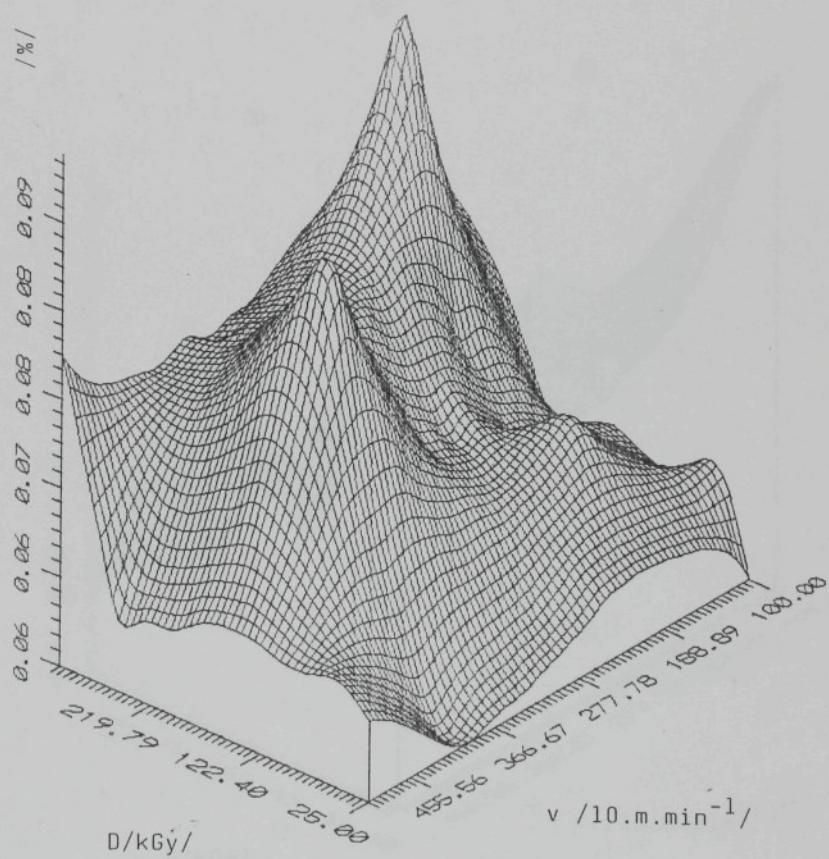
Obr.č.11

Petex - transvinyleny



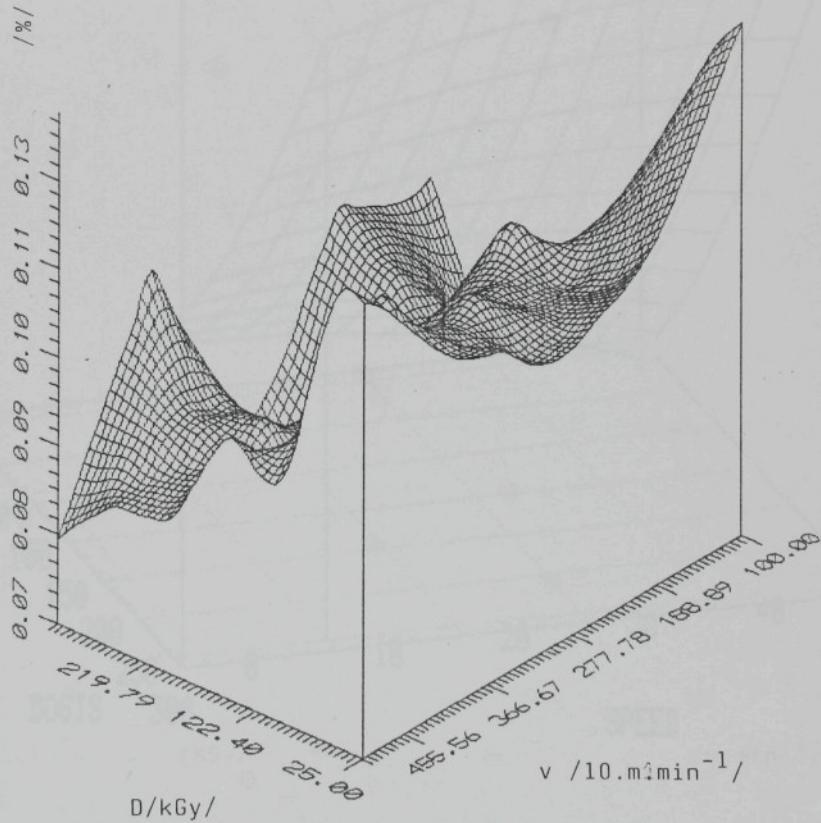
Obr. č. 12

Petex - vinyly



Obr. č. 13

Petex - transvinylene



Obr.č.14

Petex - karboxyly

(X 1E-3)

PETEX -

53
48
43

38
33
28

23
0

50

100

150

200

250

DOSIS 300

/kGy/

0 10 20

50

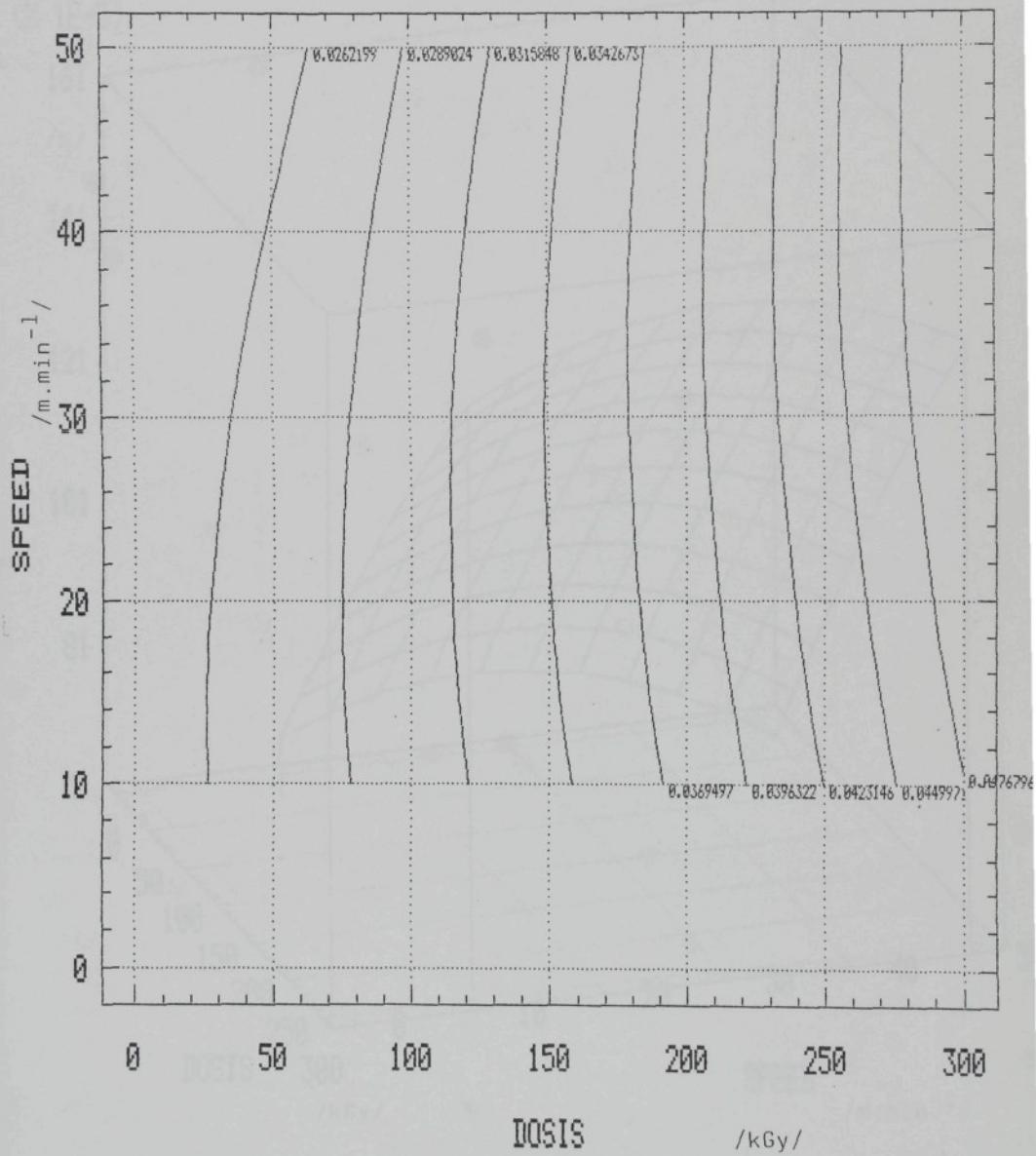
40

SPEED

/m.min⁻¹/

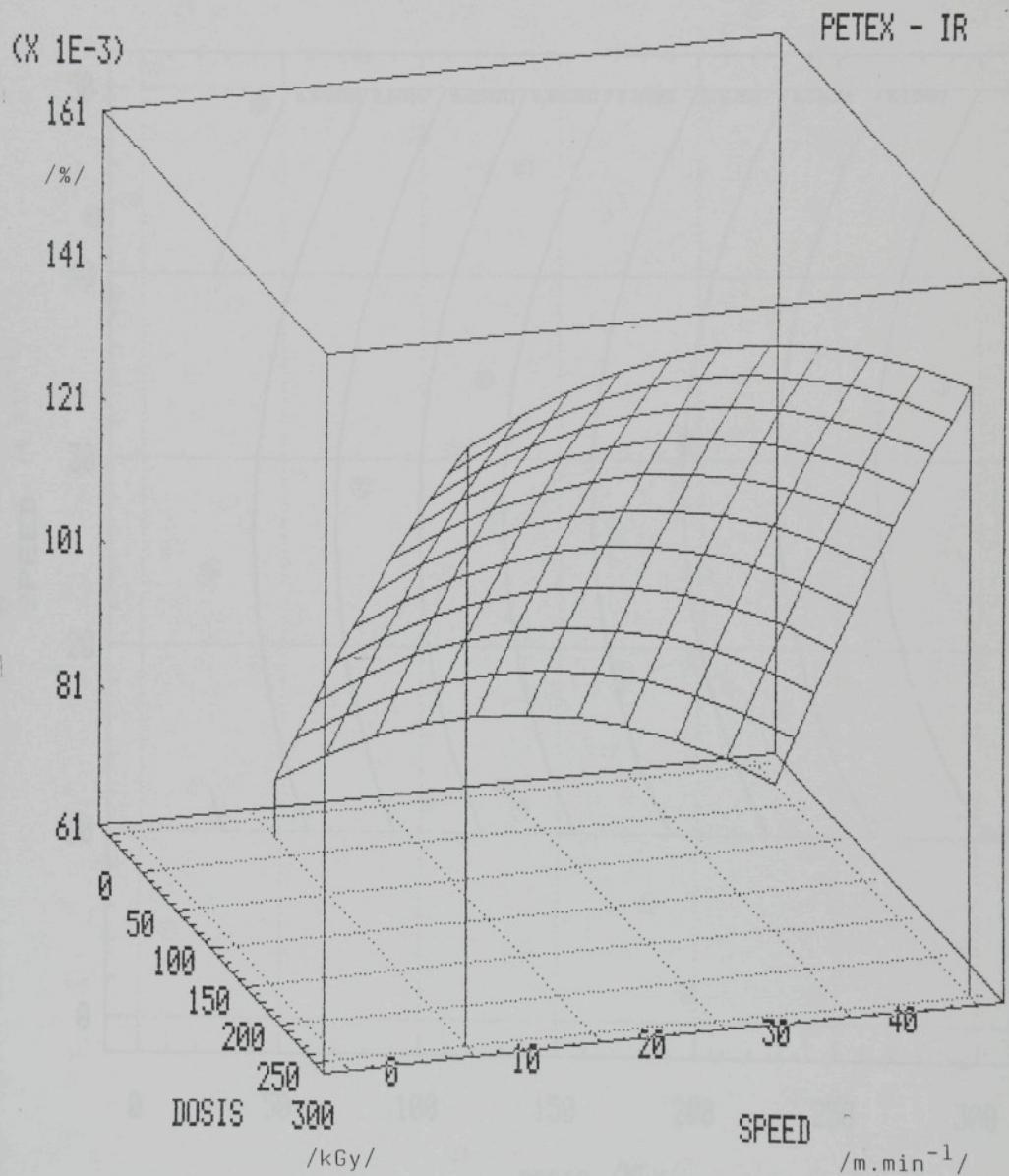
Obr. č. 15

Petex - IR karboxyly



Obr.č.16

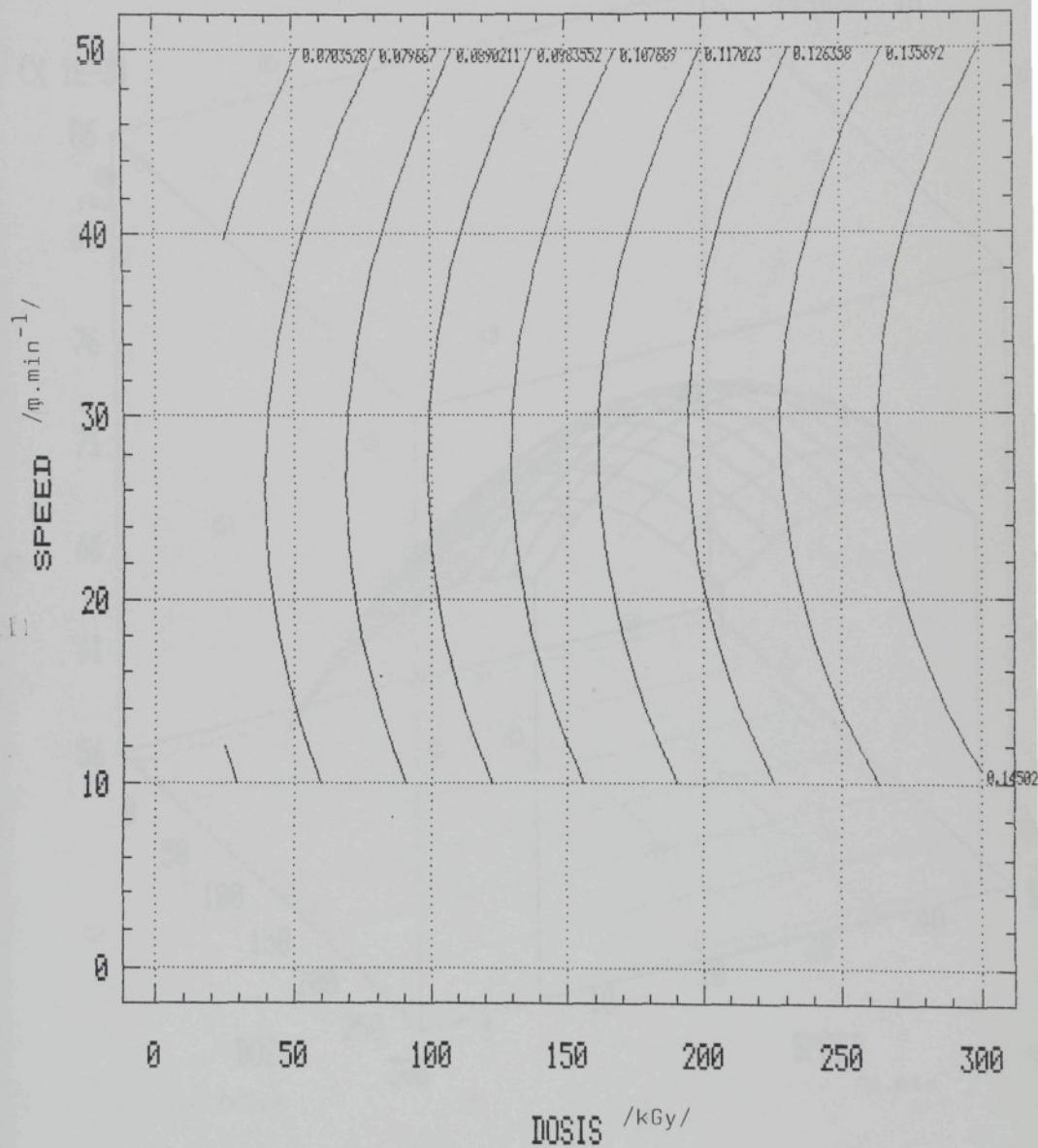
Petex - transvinylen



Obr.č.17

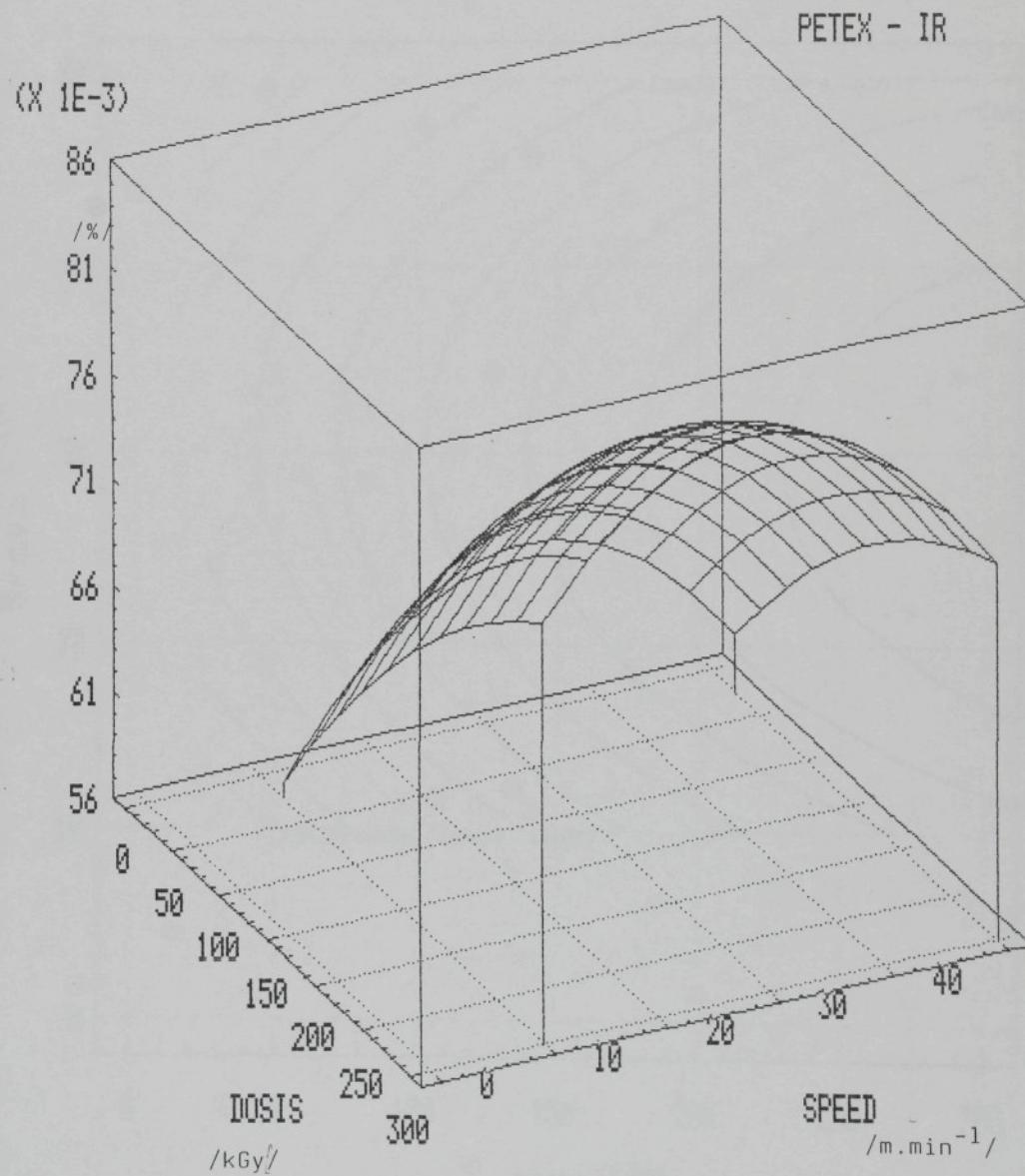
PETEX - IR

Petex - transvinylen



Obr.č.18

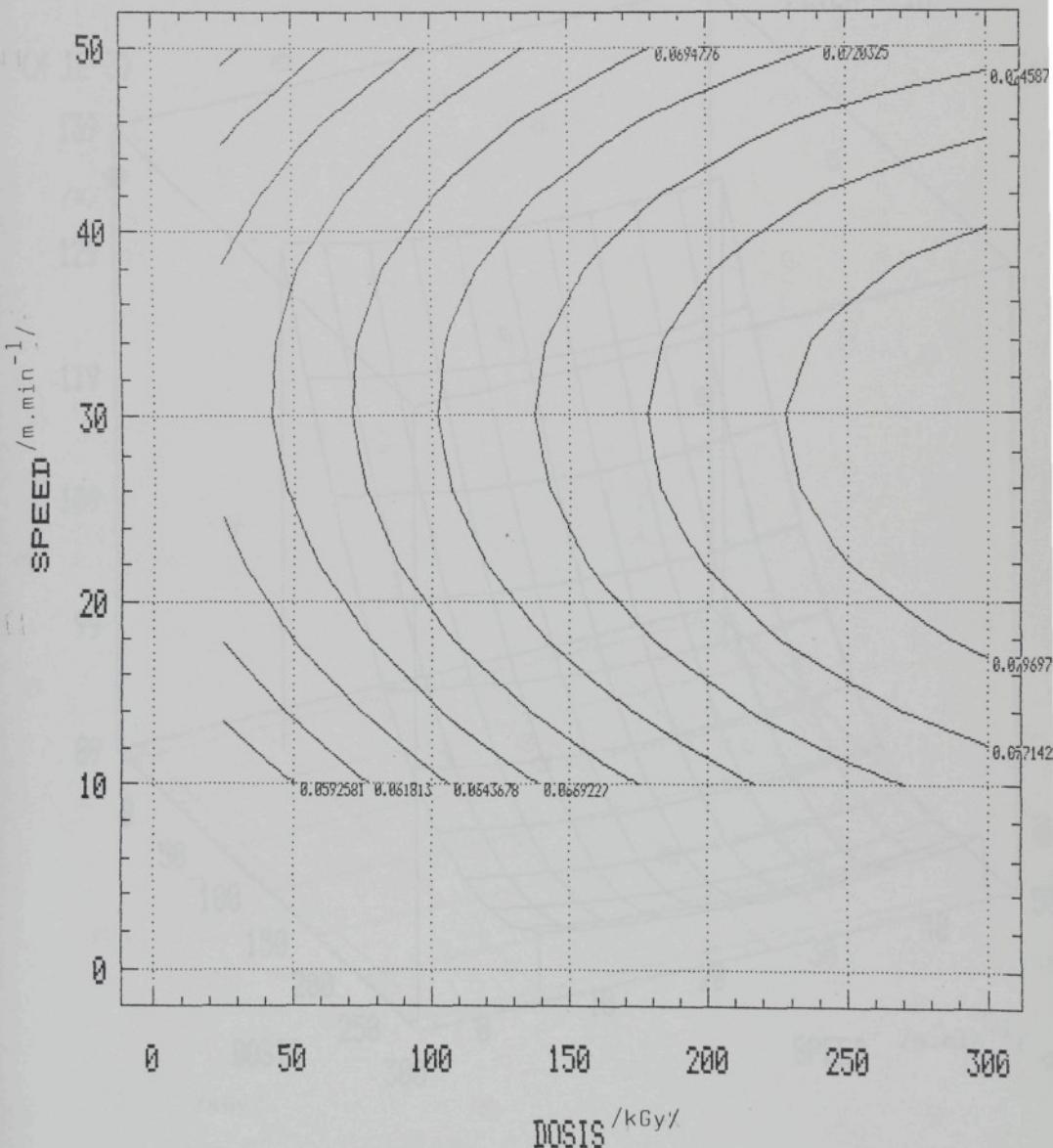
Petex - vinyl



Obr. č. 19

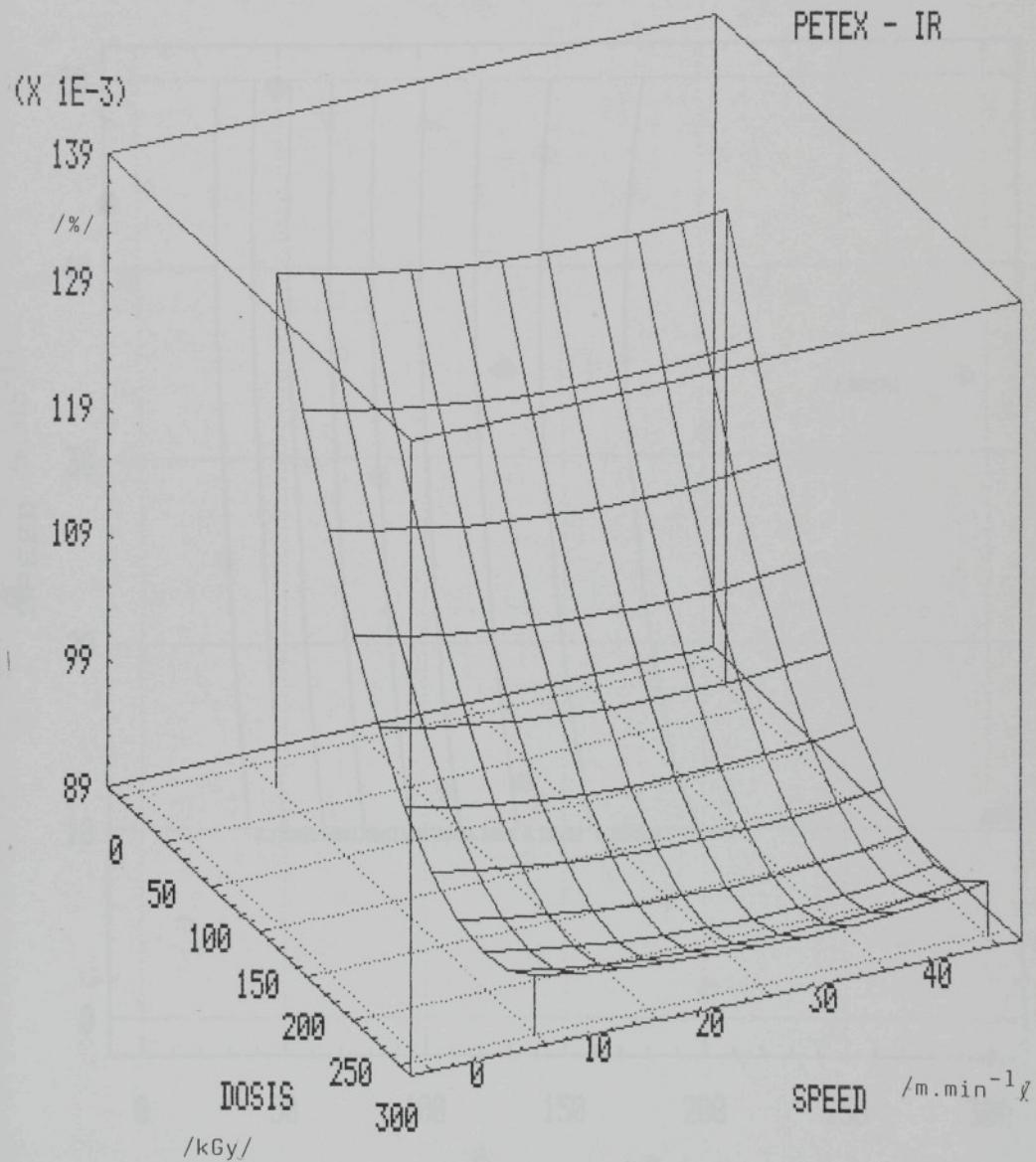
PETEX - IR

Petex - vinyl



Obr. č. 20

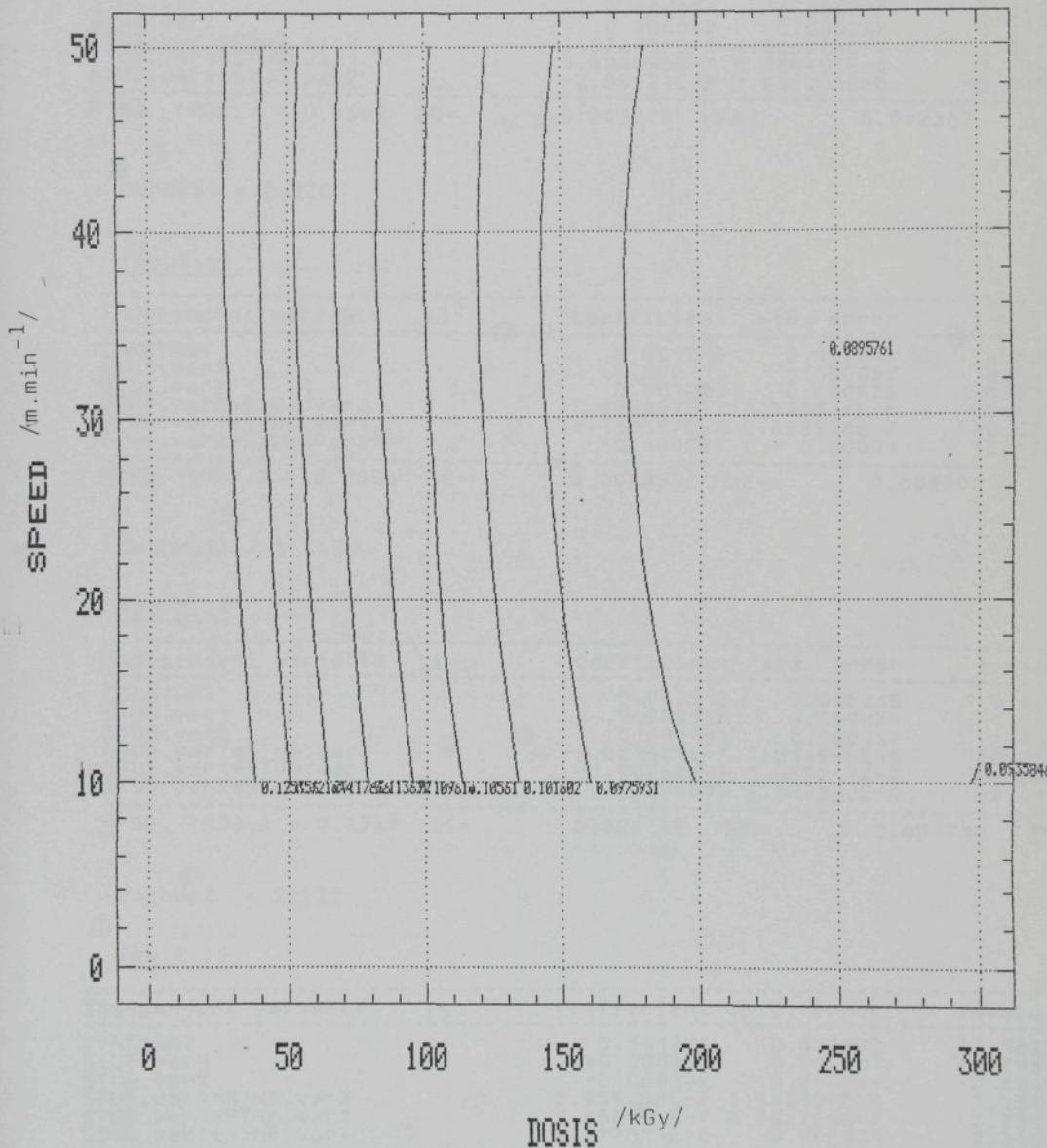
Petex - Vinylidén



PETEX - IR

Obr.č.21

Petex - vinyliden



Tab.č.12

Independent variable	12	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT		0.024893	0.000372	6.691
STU3.var1		0.000034	0.000032	1.049
STU3.var2		0.000042	0.000222	0.189
STU3.var1*STU3.var2		4.978002E-7	4.628698E-7	1.075
STU3.var1*STU3.var1		1.208095E-7	8.986492E-8	1.344
STU3.var2*STU3.var2		-2.06121E-6	3.518025E-6	-0.585
R-SQ. (ADJ.)	0.8562	SE=	0.003272	MAE= 0.002383

DurbWat = 2.026

Tab.č.13

Independent variable	13	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT		0.051246	0.010614	4.828
STU4.var1		0.000315	0.000092	3.409
STU4.var2		0.001223	0.000635	1.927
STU4.var1*STU4.var2		7.865987E-7	1.320614E-6	0.595
STU4.var1*STU4.var1		-1.459107E-7	2.563936E-7	-0.569
STU4.var2*STU4.var2		-0.000024	0.00001	-2.420
R-SQ. (ADJ.)	0.8858	SE=	0.009335	MAE= 0.006208

DurbWat = 1.645

Tab.č.14

Independent variable	14	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT		0.043912	0.008249	5.32
STU5.var1		0.000115	0.000071	1.61
STU5.var2		0.001199	0.000497	2.41
STU5.var1*STU5.var2		-3.671621E-7	1.014249E-6	-0.36
STU5.var1*STU5.var1		-1.30735E-7	1.969212E-7	-0.66
STU5.var2*STU5.var2		-0.000019	7.892899E-6	-2.41
R-SQ. (ADJ.)	0.3927	SE=	0.007166	MAE= 0.004712

DurbWat = 2.112

Tab.č.15

Independent variable	15	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT		0.141347	0.011602	12.182
STU6.var1		-0.000383	0.000101	-3.798
STU6.var2		-0.000302	0.000694	-0.434
STU6.var1*STU6.var2		2.236259E-7	1.443607E-6	0.154
STU6.var1*STU6.var1		7.666342E-7	2.802724E-7	2.735
STU6.var2*STU6.var2		3.772511E-6	0.000011	0.343
R-SQ. (ADJ.)	0.5379	SE=	0.010204	MAE= 0.007971

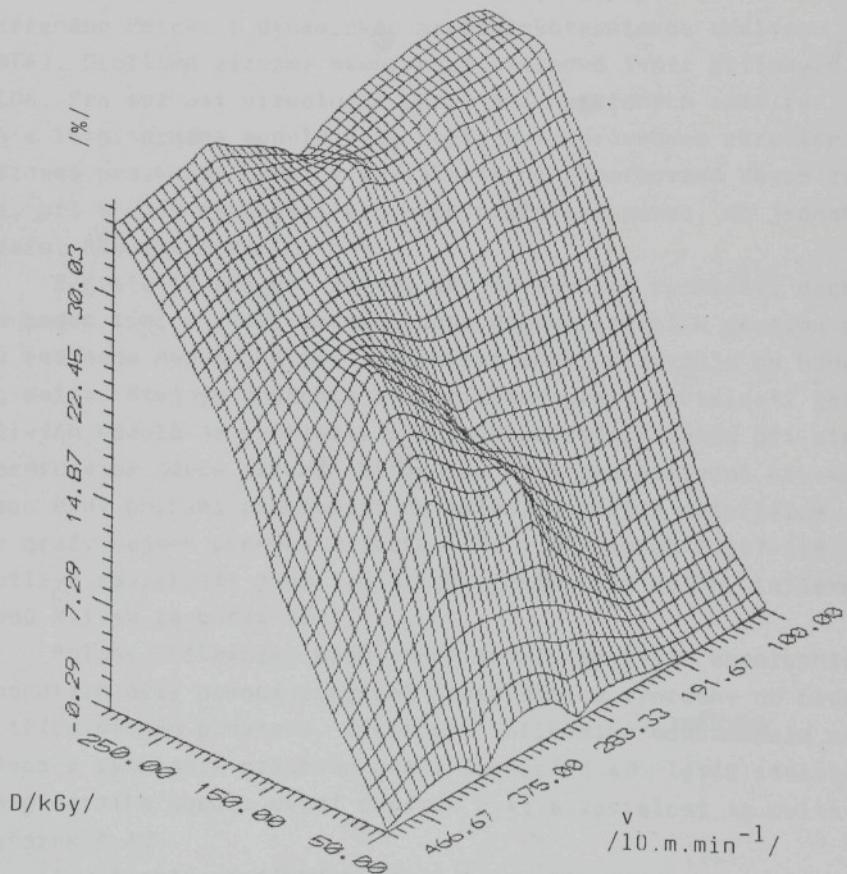
DurbWat = 2.449

Tab. č. 16

m/min	/kGy/	50	100	150	200	250	300
10	0	5,57	16,14	25,87	33,95	34,9	
20	0	4,72	15,41	26,27	33,3	35,0	
30	0	14,94	17,18	25,28	33,32	32,29	
40	0	18,08	25,70	26,75	31,79	37,22	
50	0	6,49	13,99	23,69	29,94	35,29	

Obr. č. 22

Petex - gel



ve tvaru polynomu II.stupně. Jednotlivé koeficienty této funkce jsou uvedeny v tabulce č.17. Nalezený model je zobrazen na obrázku č.23 a průměr na obr.č.24. Z modelu je vidět, že obsah gelu ve sledovaném rozmezí dávek téměř lineárně rostě. Nárůst obsahu gelu v závislosti na rychlosti je nepatrný.

Z toho vyplývá, že ačkoli je tvorba gelu závislá především na absorbované dávce záření, pevnost a další mechanické vlastnosti jsou mimo tohoto faktoru podstatně ovlivněny dalšími probíhajícími reakcemi.

Vzhledem k tomu, že extrakční metoda vede ke stanovení množství silně zesítěného polymeru a nepodává obraz o fyzikální síti, popř. o nízkomolekulární síti, bylo provedeno měření ozářeného Petexu i dynamickou mechanickotermickou analýzou (DMTA). Grafické záznamy naměřených výsledků tvoří přílohy č.76-106. Pro možnost vizuálního porovnání naměřených změn reálného a imaginárního modulu a tg delta bylo provedeno zkreslení záznamů pro každý modul v závislosti na absorbované dávce záření, při stejné rychlosti průchodu ozařovací zónou, do jednoho grafu. Obrázky č.25-39.

Z grafů je zřejmé, že při stejné dávkové rychlosti dochází za bodem tání s vyšší absorbovanou dávkou záření k menšímu poklesu reálného modulu, klesá imaginární modul a zvyšuje se hodnota tg delta. Stejným způsobem byly získány grafy závislostí jednotlivých modulů na rychlosti průchodu ozařovací zónou při stejné absorbované dávce záření. Diférence mezi jednotlivými křivkami jsou dány chybami zanesenými do měření použitým materiélem. Proto grafy nejsou uvedeny v textu, ale v přílohách č.107-118. Jednotlivé závislosti jsou zřejmé po vyhodnocení polohy inflexních bodů křivek za bodem tání.

Polohy inflexních bodů všech modulů ve svých absolutních hodnotách byly pomocí programů Statgraphics vyneseny do ploch v třírozměrném prostoru. Závislost inflexního bodu ^{reálného} modulu na dávce a rychlosti průchodu uvádí obrázek č.40. Tотéž závislost imaginárního modulu uvádí obrázek č.41 a závislost tg delta obrázek č.42.

I u těchto grafických záznamů se objevil periodický výkyv naměřených hodnot. Problematice těchto výkyvů a jejich interpretaci bude věnována pozornost v závěru této kapitoly. S ohledem na interpretaci výsledků byly pro modelové plochy nalezeny po-

Tab.č.17

Independent variable	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT	-18.3576	4.462149	-4.114
STU7.var1	0.256606	0.035965	7.134
STU7.var2	0.43417	0.226293	1.916
STU7.var1*STU7.var2	-0.000395	0.000477	-0.826
STU7.var1*STU7.var1	-0.000291	0.000092	-3.153
STU7.var2*STU7.var2	-0.005786	0.00344	-1.682
R-SQ. (ADJ.) = 0.9405	SE= 3.152590	MAE= 2.089063	

DurbWat = 2.234

pisují funkce ve tvaru $y = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4y^2 + a_5xy$. Koeficienty těchto funkcí pro reálný modul uvádí tabulka č.18 a grafický záznam funkce je na obrázku č.43 a průmětové zobrazení na obr.č.44. Koeficienty pro imaginární modul jsou v tabulce č.19 a grafický záznam je na obrázku č.45 s průmětem na obr.č.46.

Tab.č.18

Independent variable	18	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT	86.913333	6.751868	12.872	
STU18.x	0.039757	0.05442	0.730	
STU18.y	-0.02	0.342414	-0.058	
STU18.x*STU18.x	0.000119	0.00014	0.849	
STU18.y*STU18.y	0.003333	0.005205	0.640	
STU18.x*STU18.y	-0.000457	0.000721	-0.633	
R-SQ. (ADJ.) = 0.5974	SE= 4.770318	MAE= 3.512857		

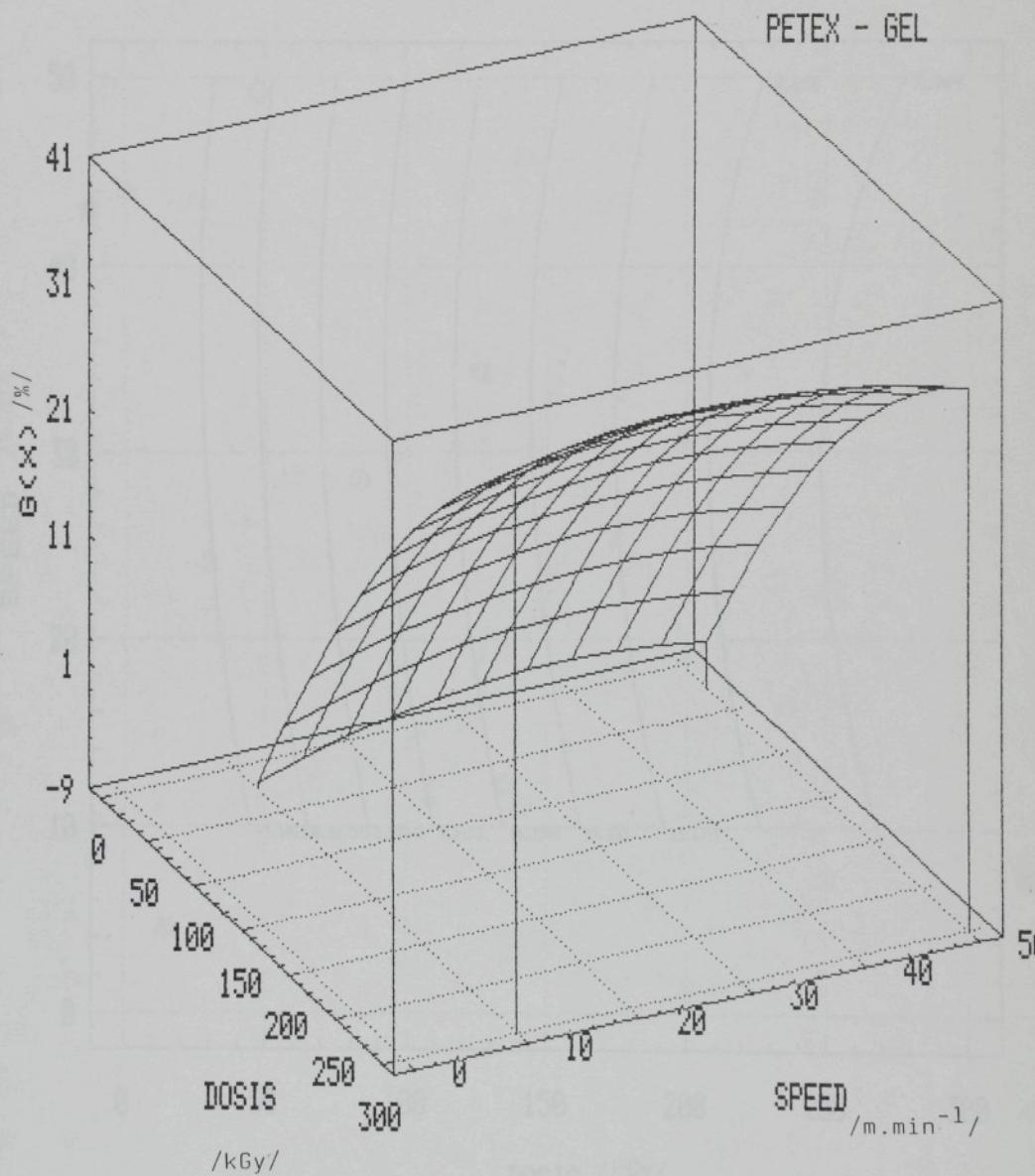
DurbWat = 2.733

Tab.č.19

Independent variable	19	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT	-149.4	221.681657	-0.673	
STU19.x	1.8125	1.786748	1.014	
STU19.y	11.78819	11.242351	1.048	
STU19.x*STU19.x	-0.004767	0.004585	-1.039	
STU19.y*STU19.y	-0.190714	0.170889	-1.116	
STU19.x*STU19.y	-0.001497	0.023679	-0.063	
R-SQ. (ADJ.) = 0.0000	SE= 156.622139	MAE= 63.073333		

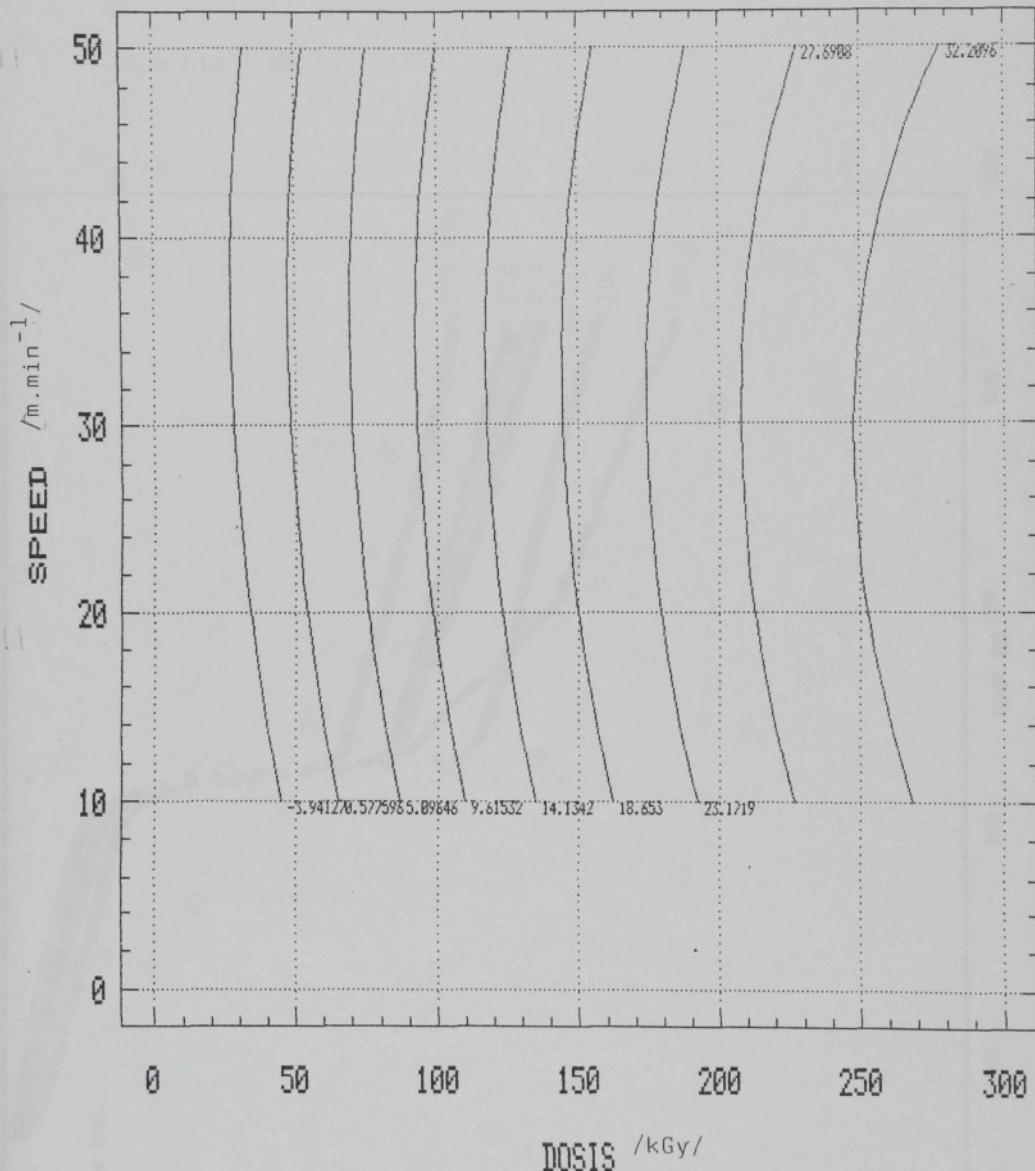
DurbWat = 2.223

Obr. č. 23



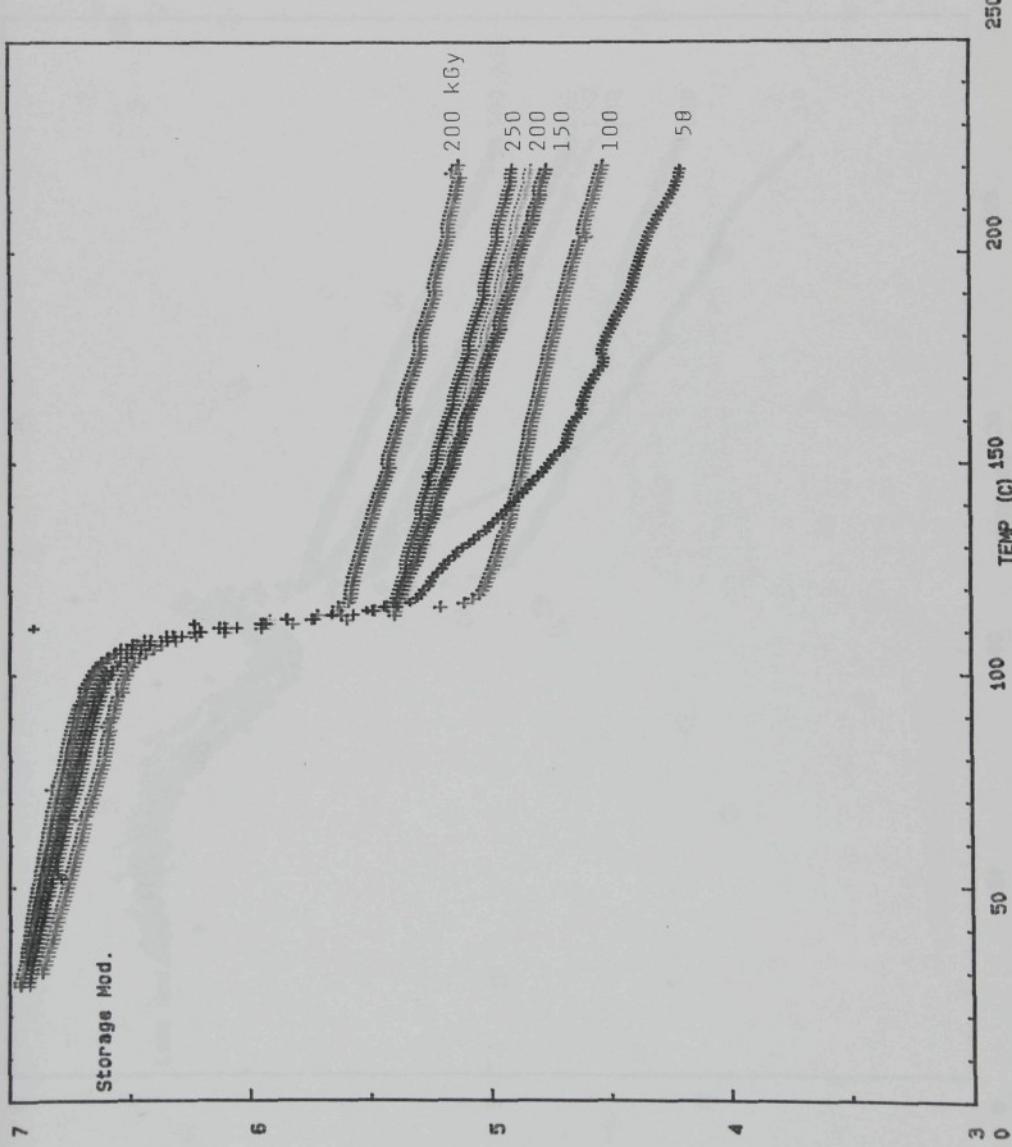
PETEX - GEL

Obr. č. 24



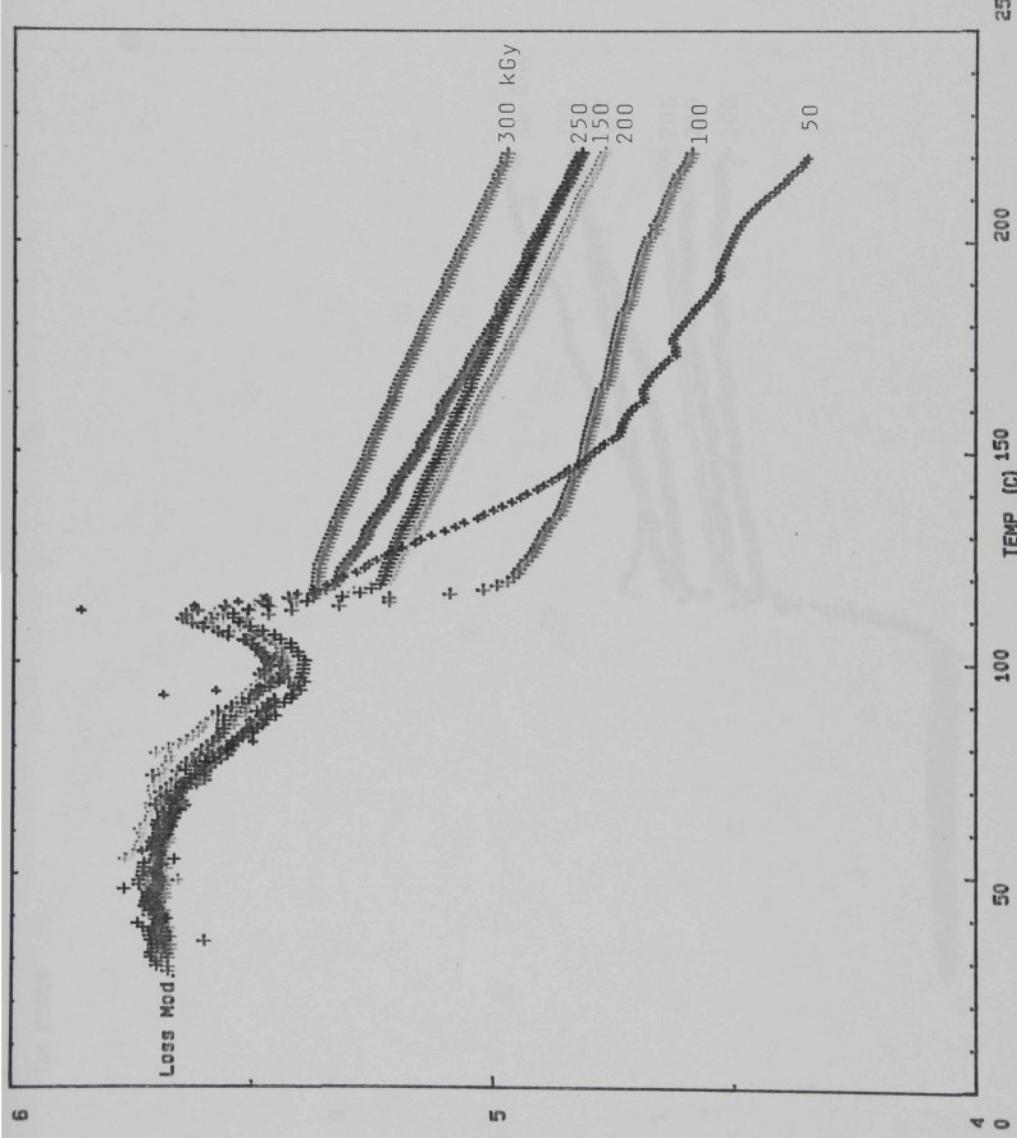
Obr. č. 25

$10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$



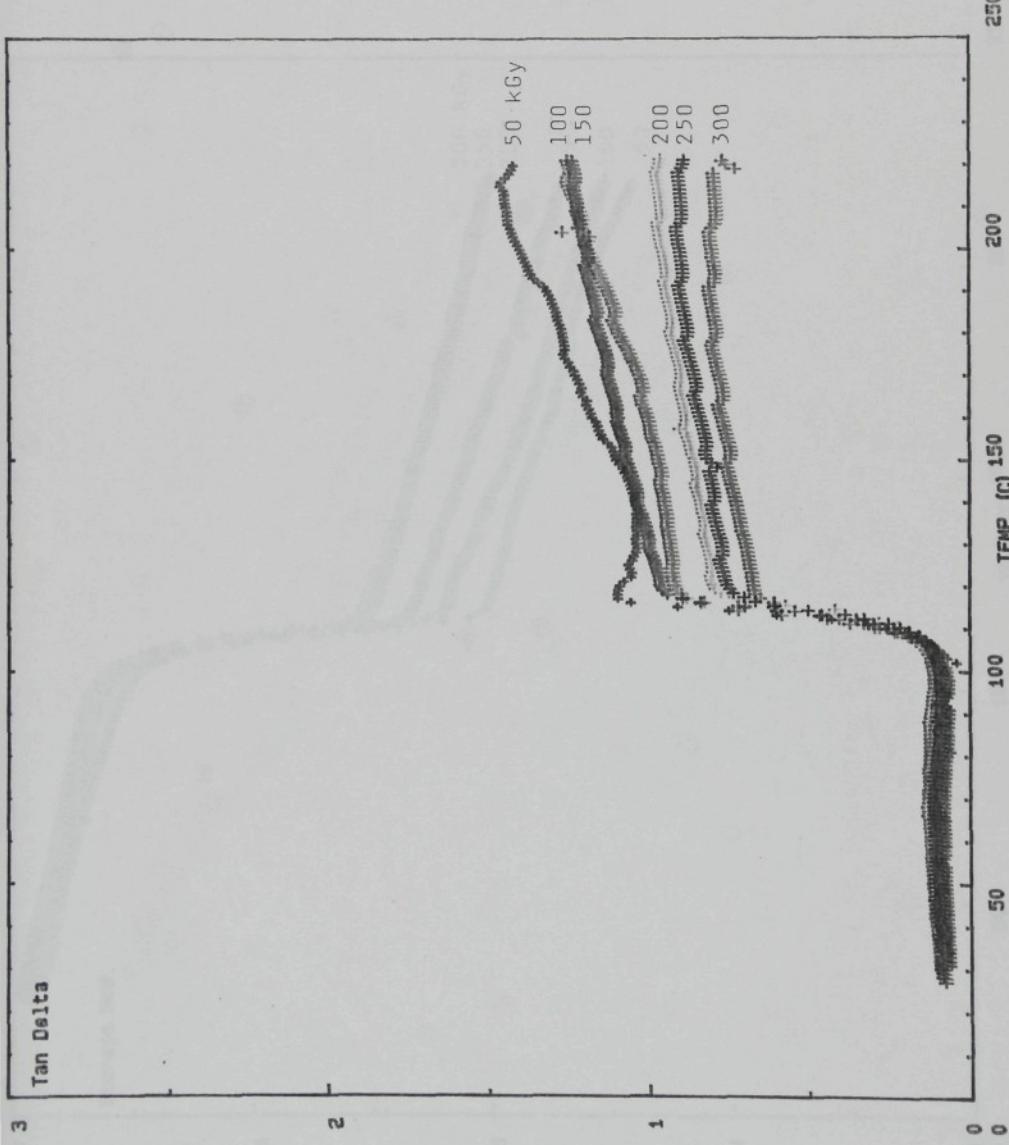
Obr. č. 26

$10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$



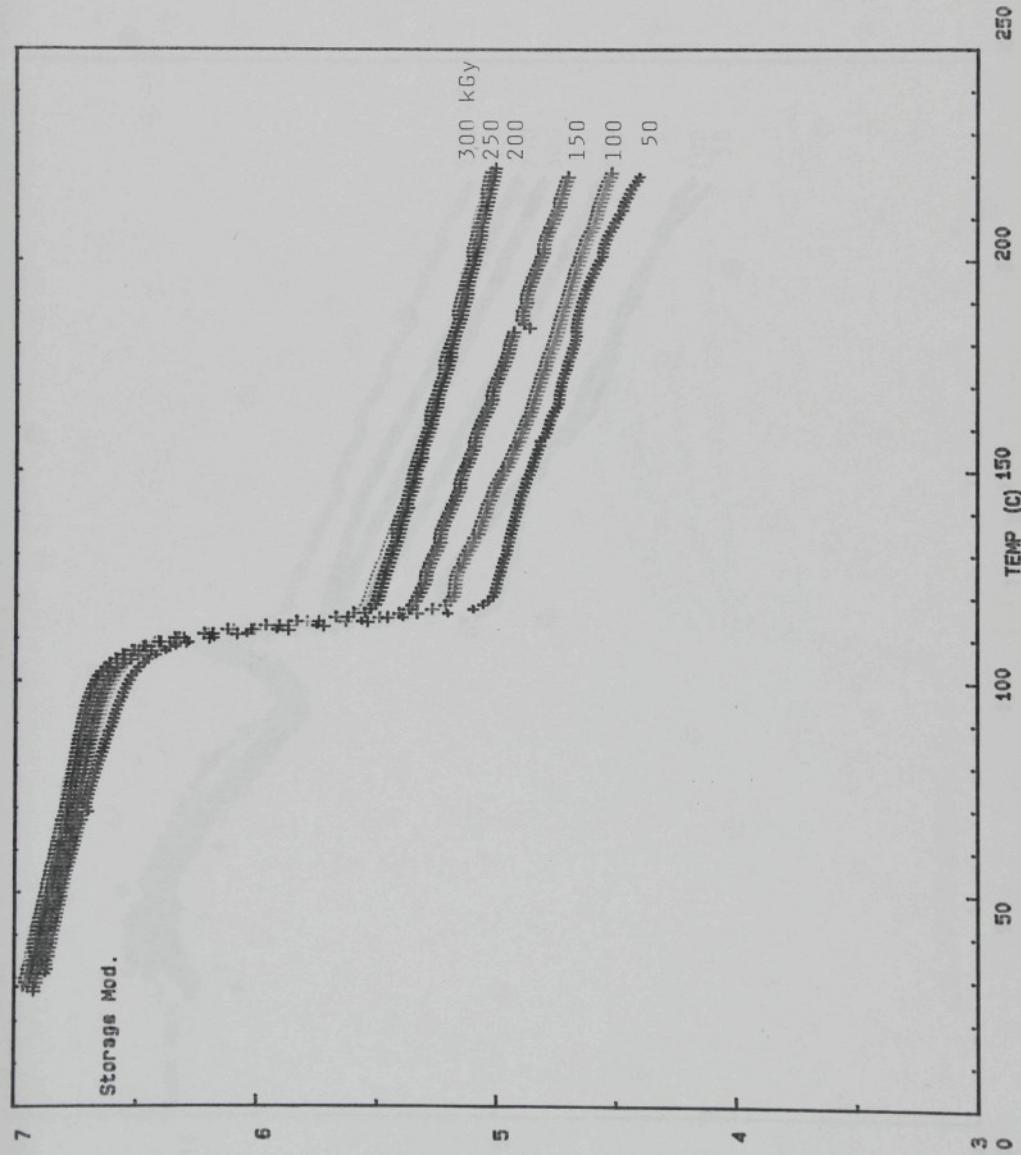
Obr. č. 27

$10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$



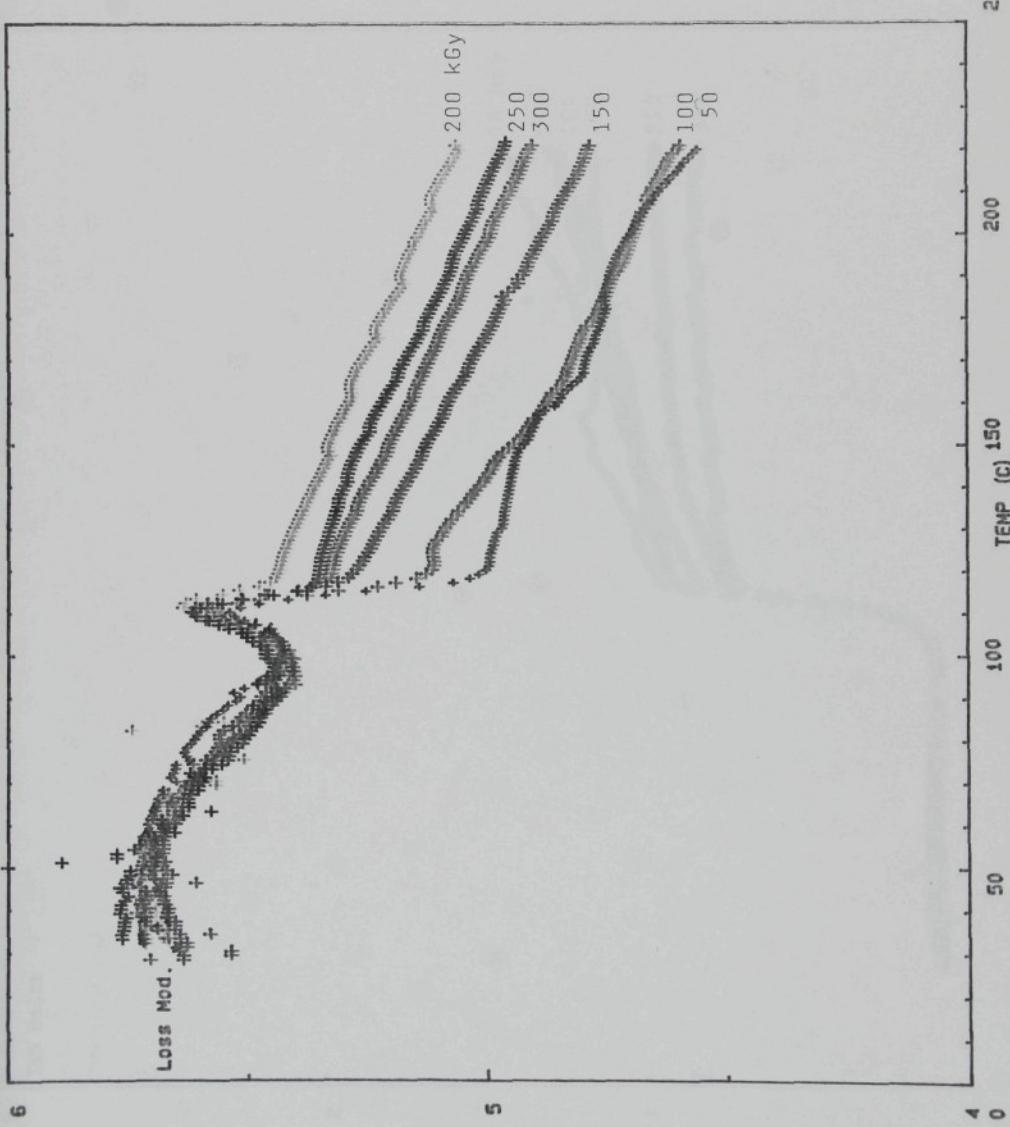
Obr. č. 28

20 m.min⁻¹



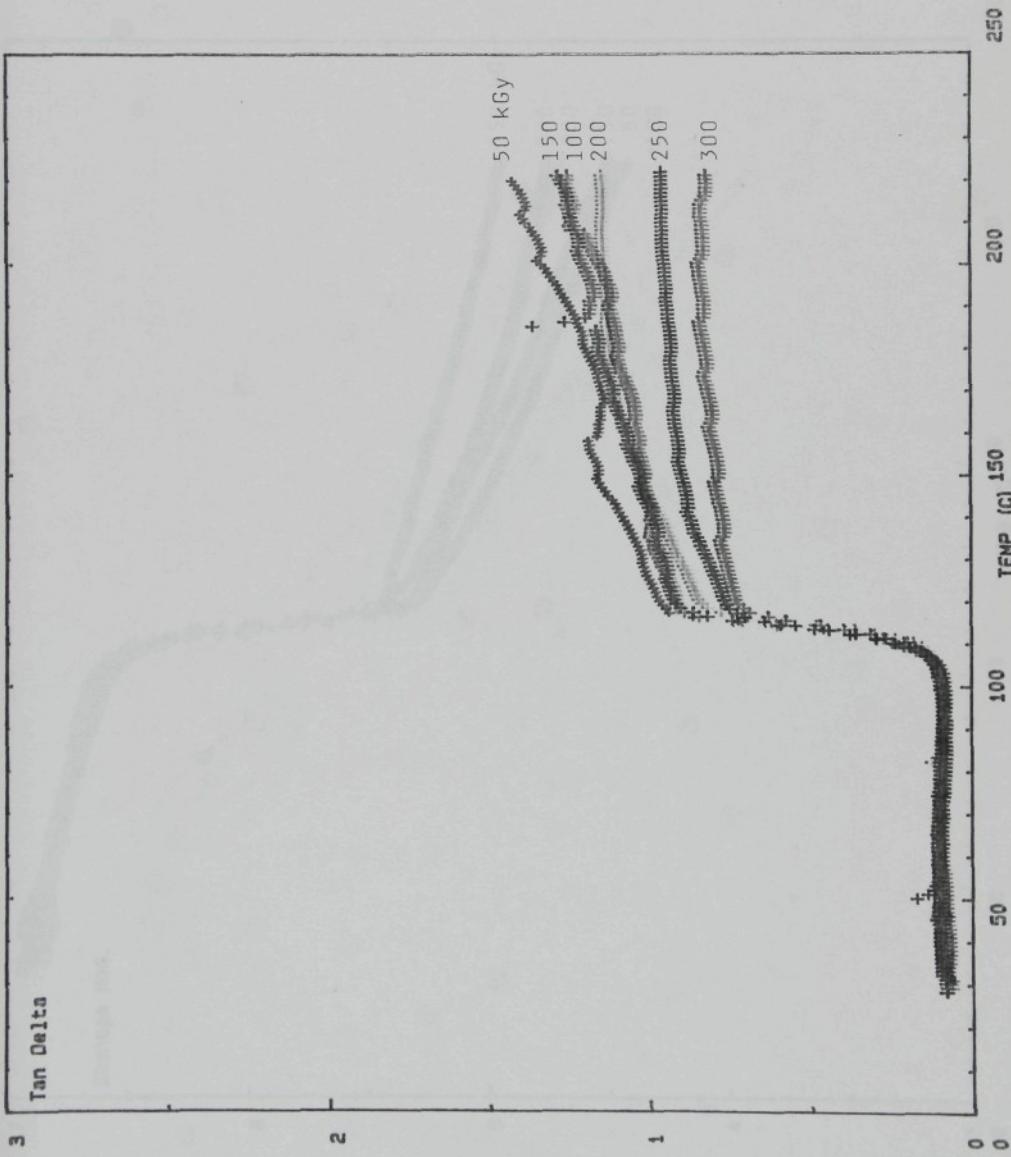
Obr. č. 29

$20 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$



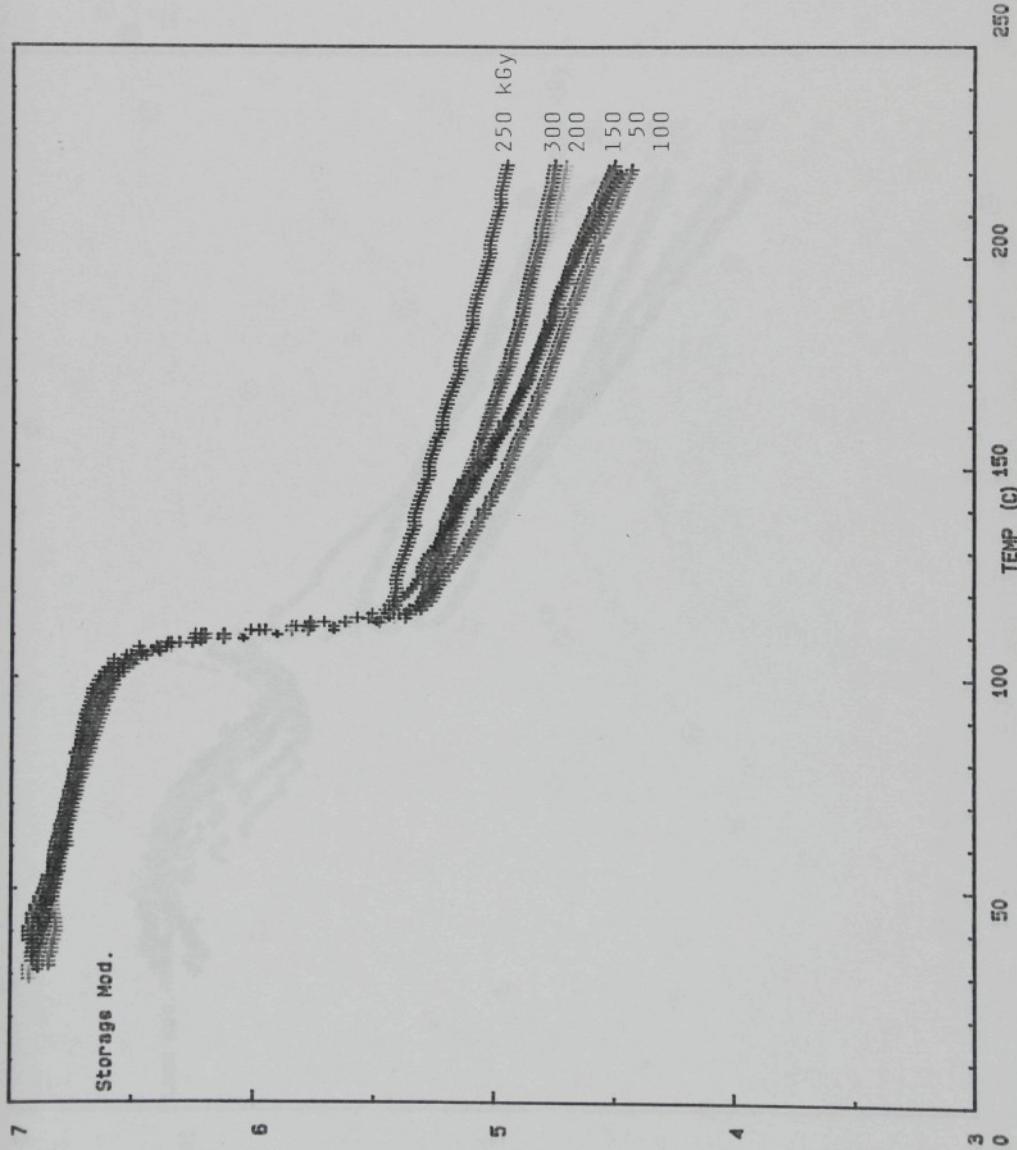
Obr. č. 30

20 m.min⁻¹



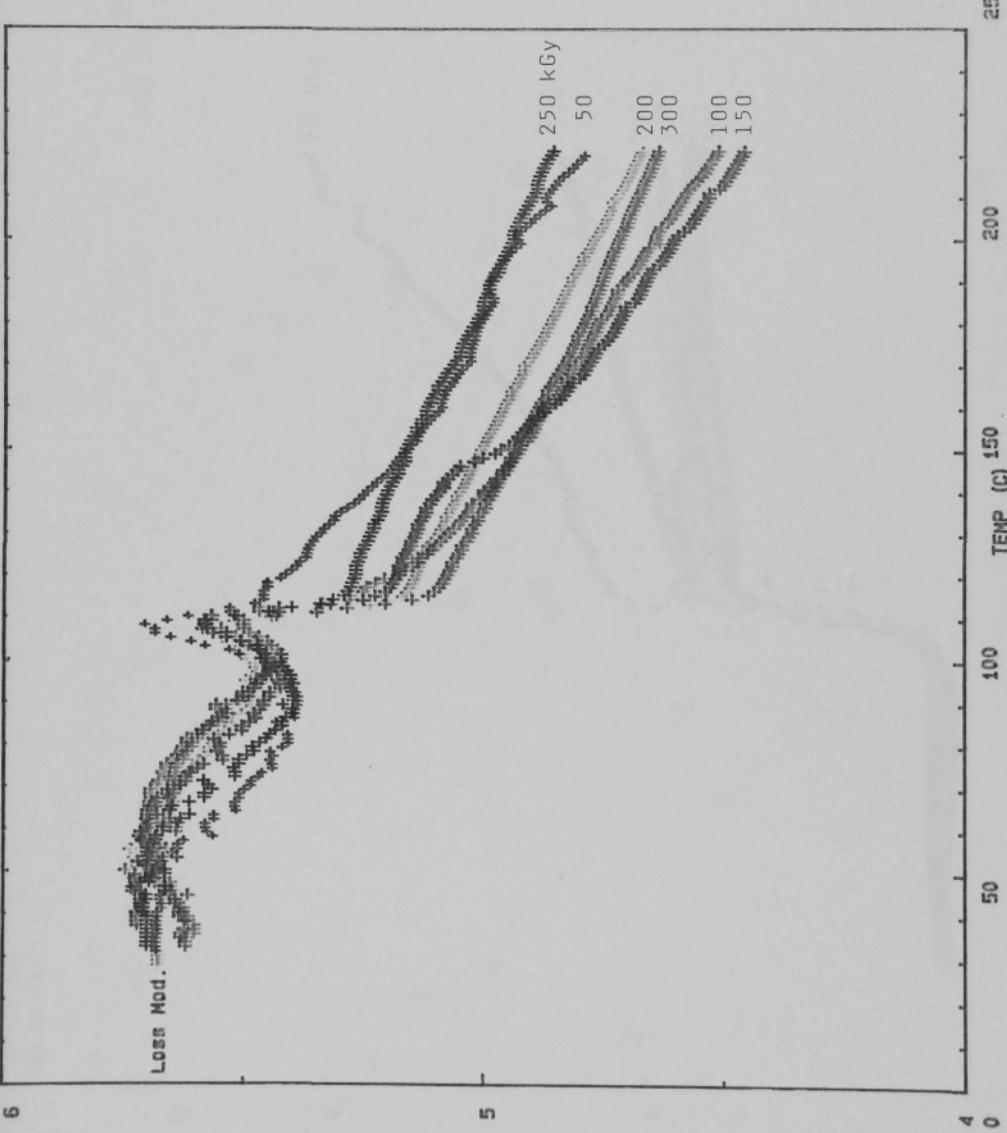
Obr. č. 31

$30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$

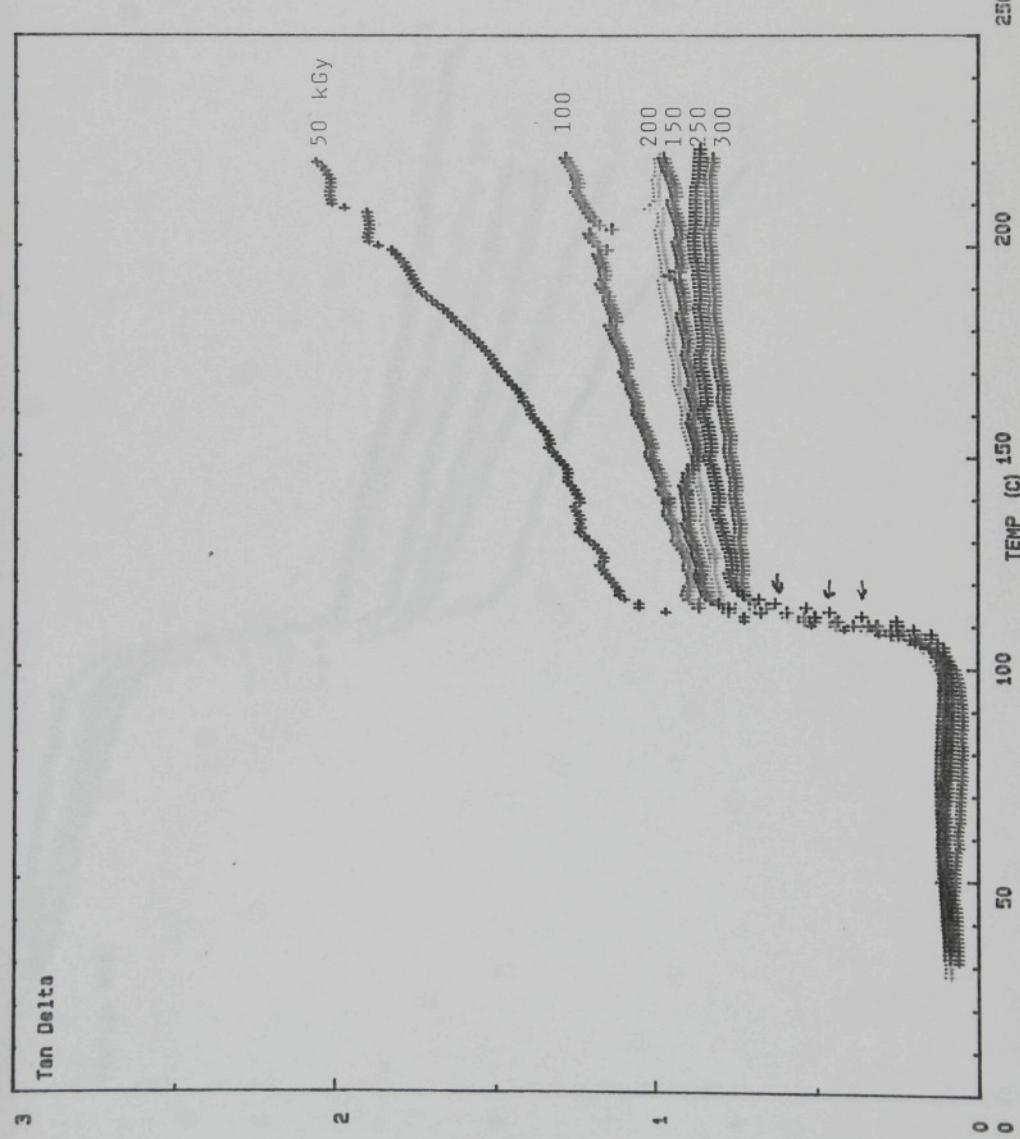


Obr. č. 32

30 m.min⁻¹

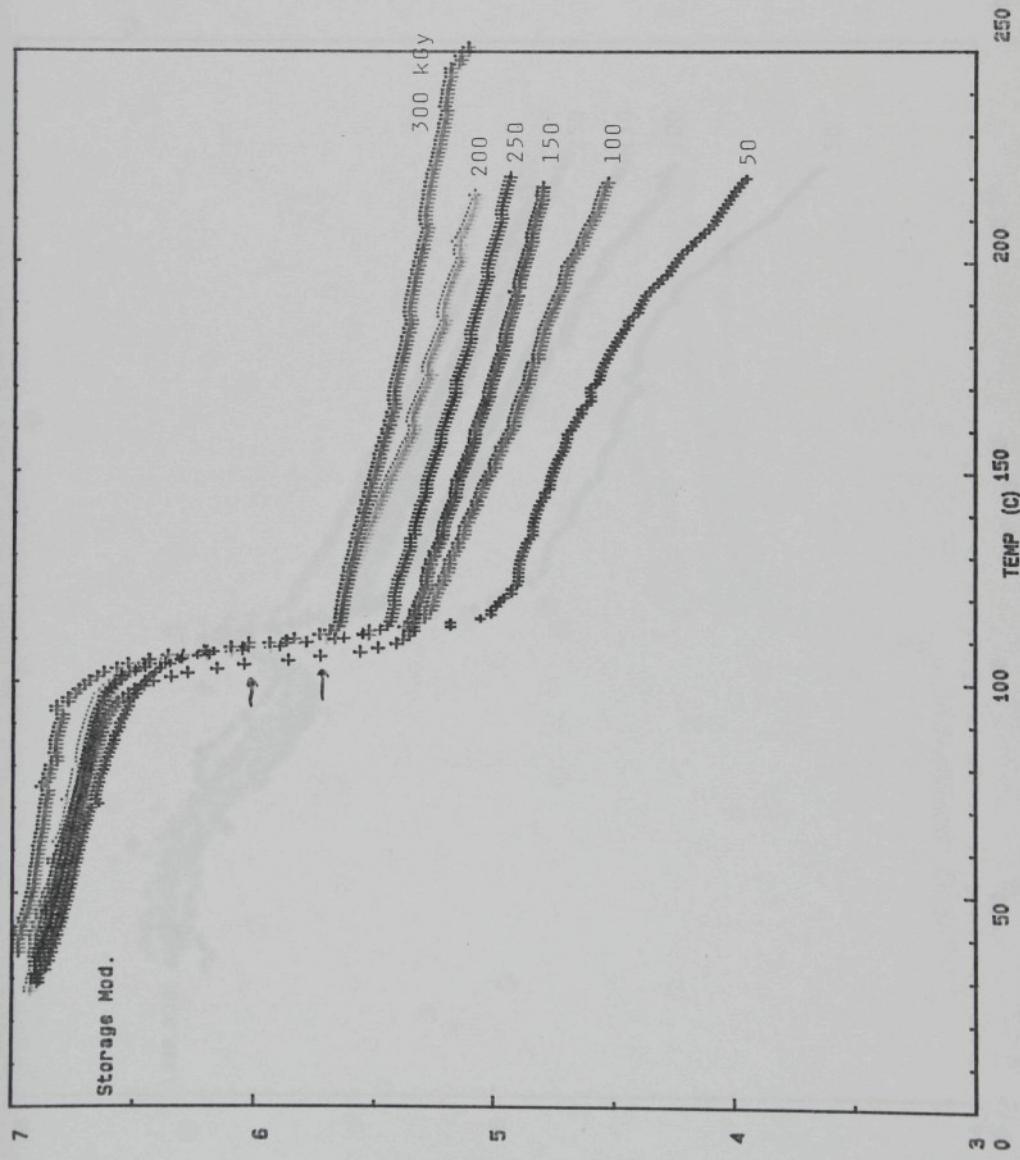


Obr. č. 33
30 m.min⁻¹



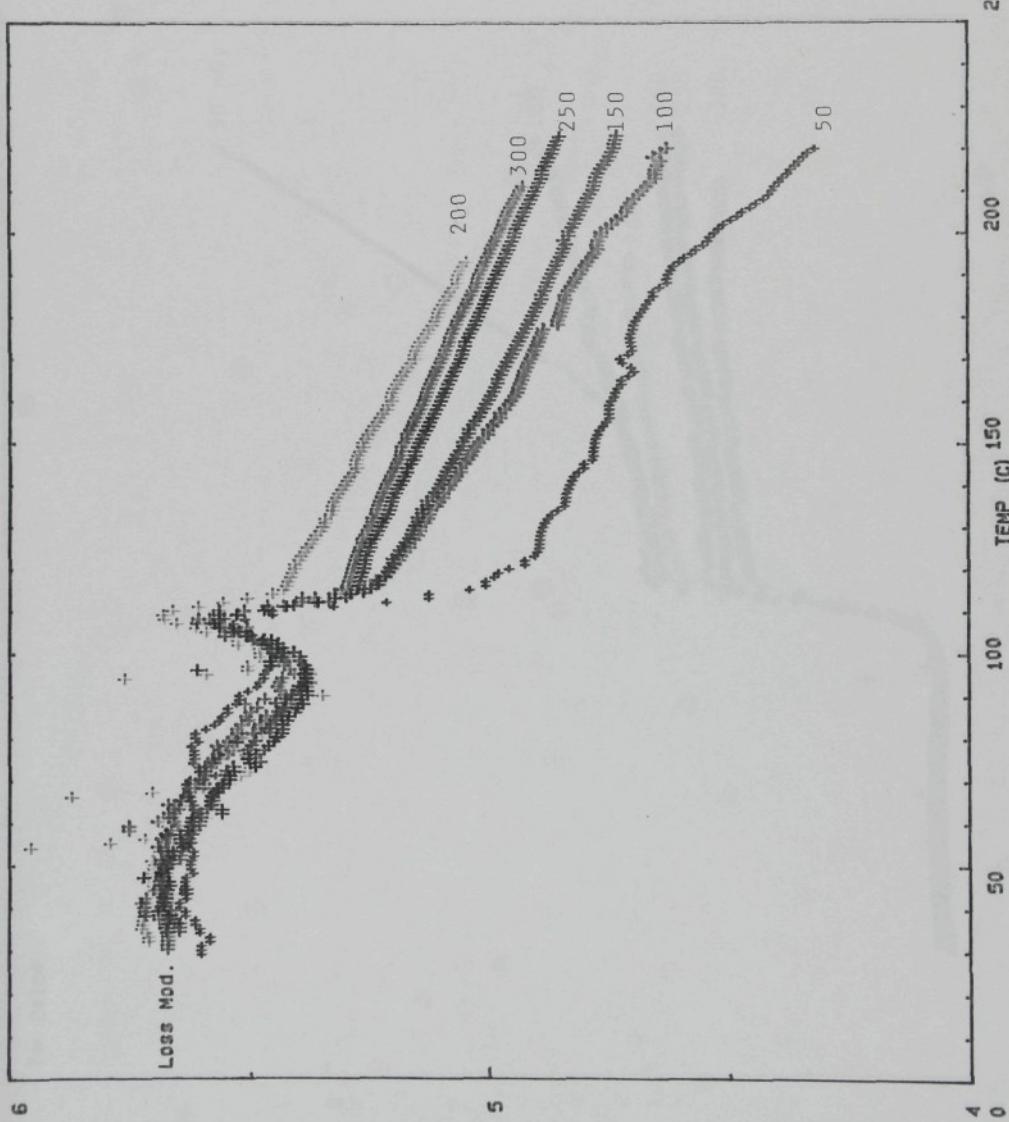
Obr. č. 34

40 m.min⁻¹



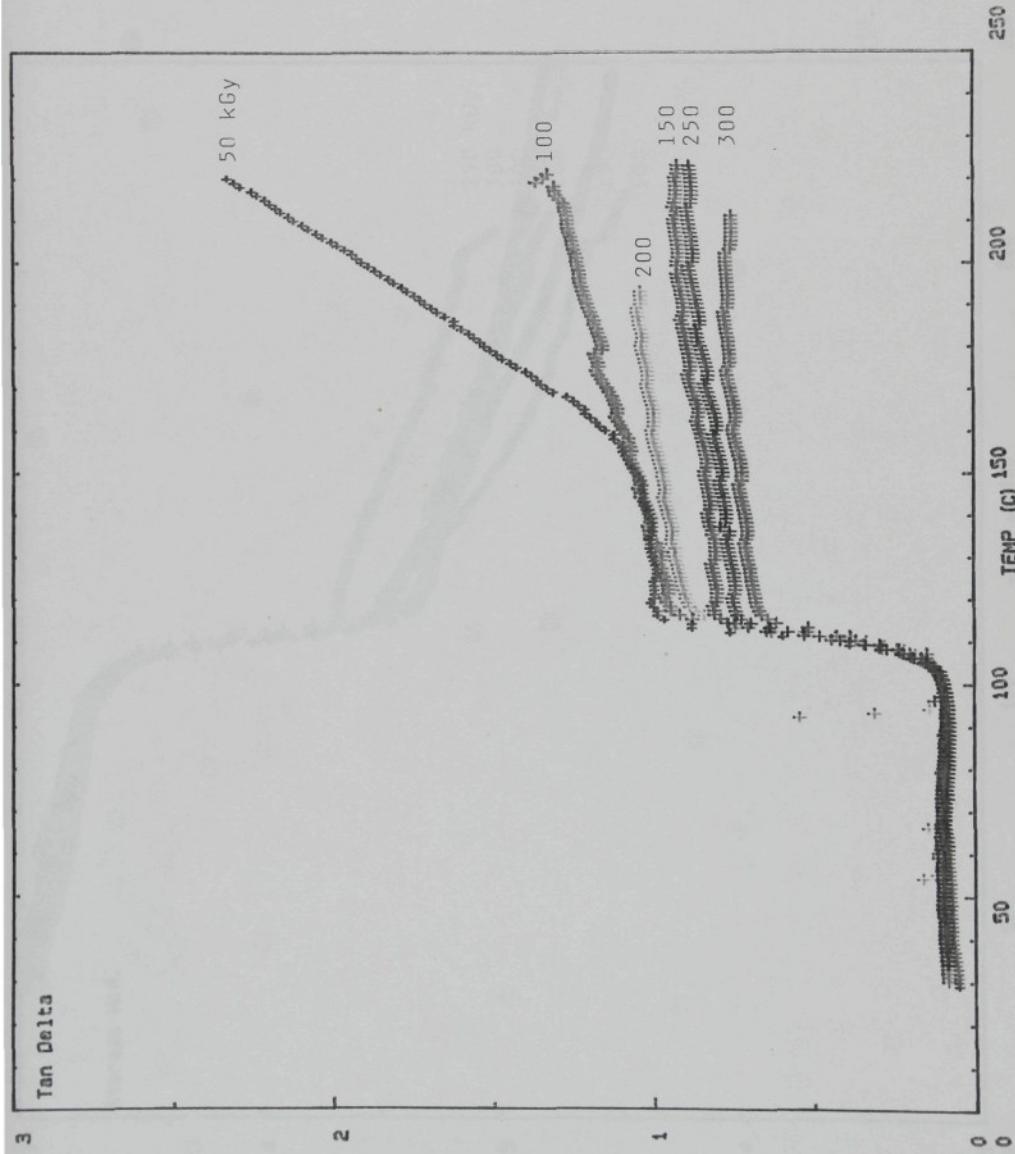
Obr. č. 35

40 m.min⁻¹



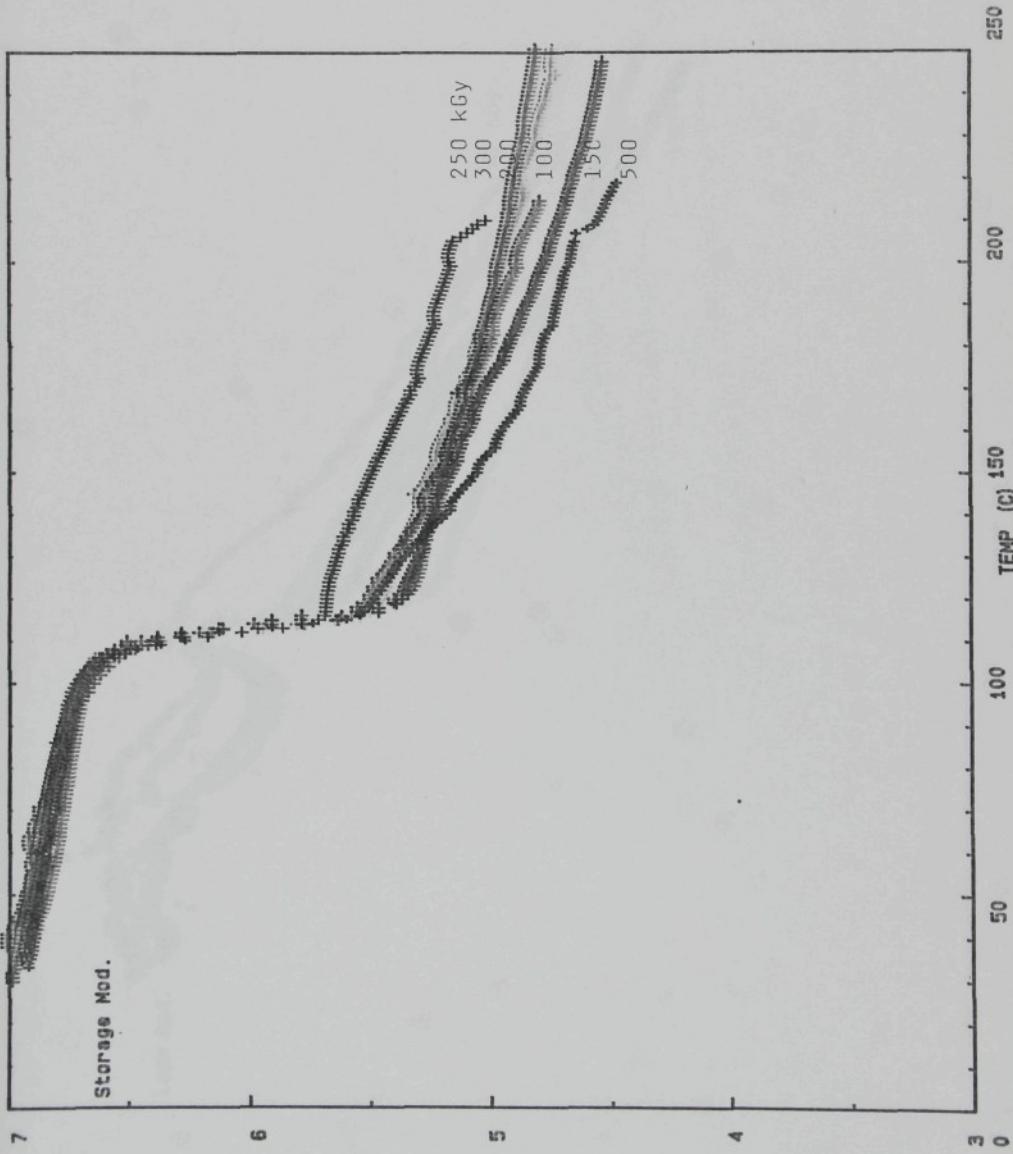
Obr. č. 36

40 m.min⁻¹



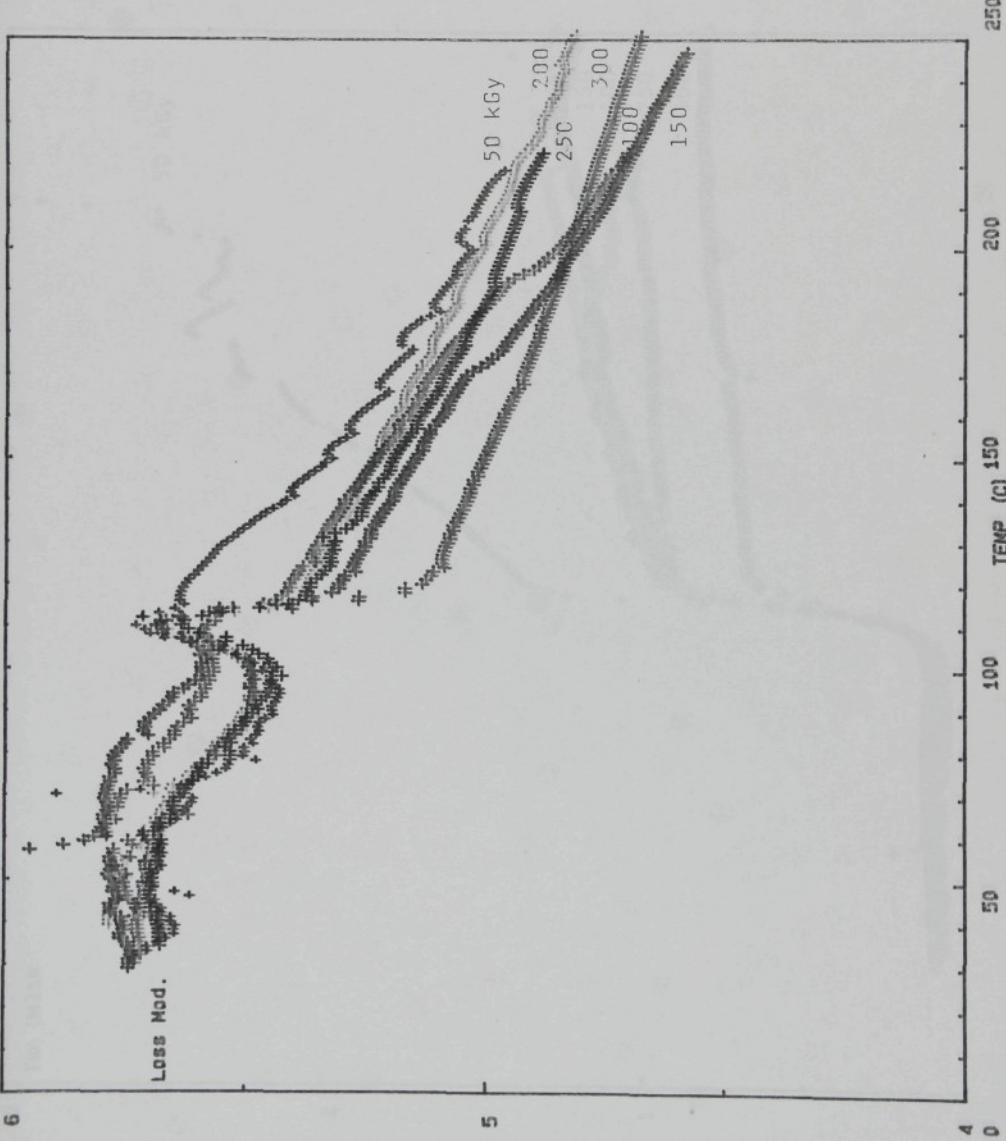
Obr. č. 37

50 m.min⁻¹



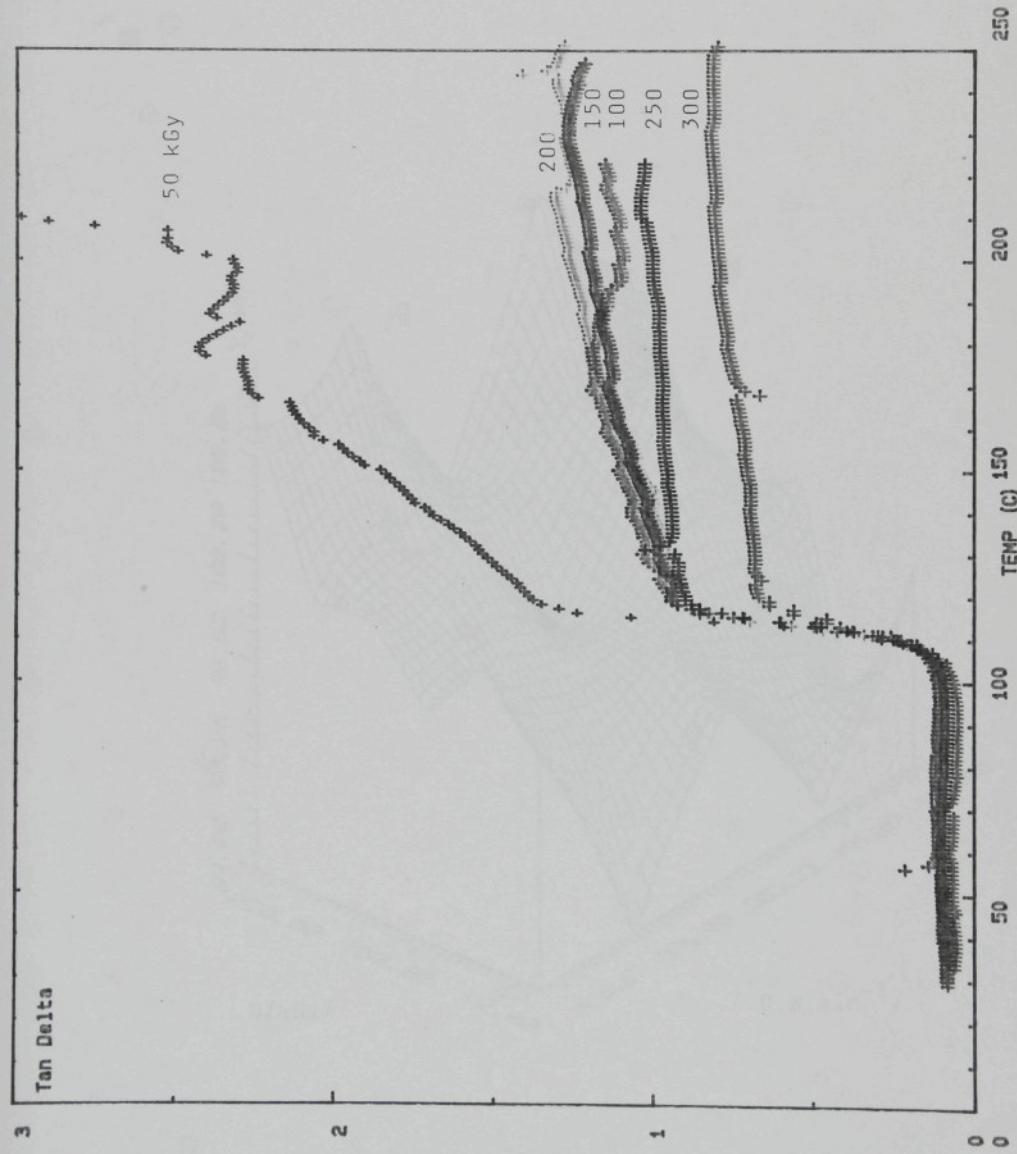
Obr. č. 38

50 m.min⁻¹



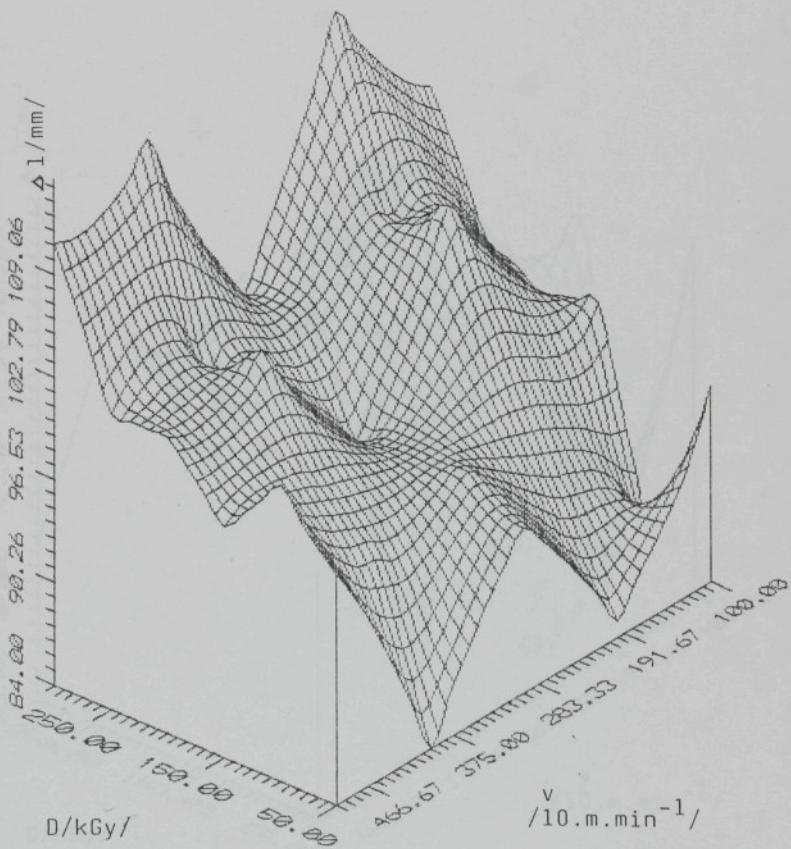
Obr. č. 39

50 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$



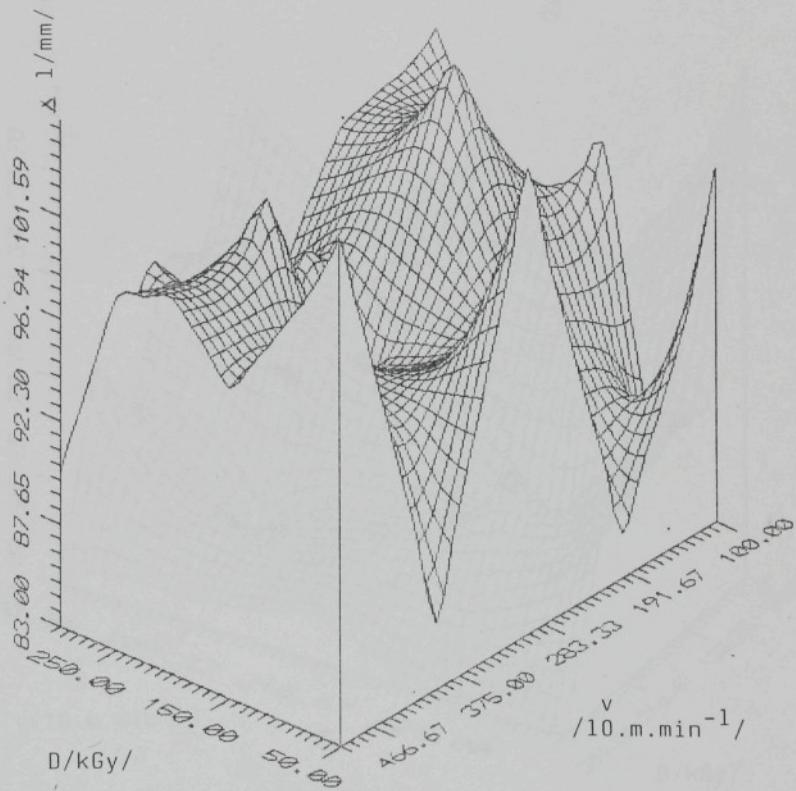
Obr. č. 40

Petex -inflex G'



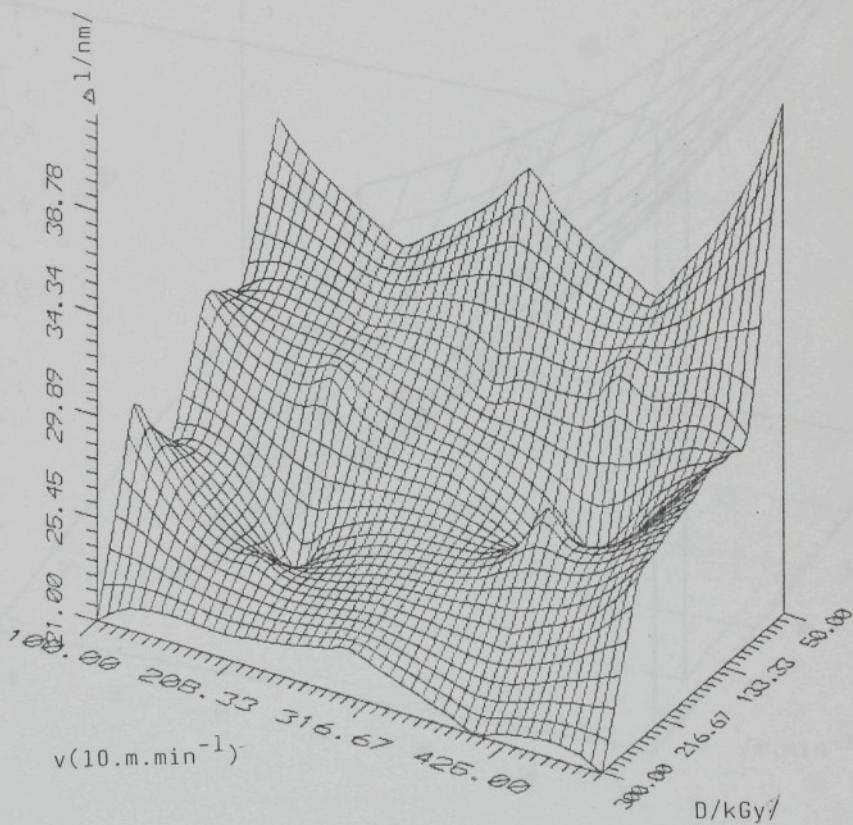
Obr. č. 41

Petex - inflex iG



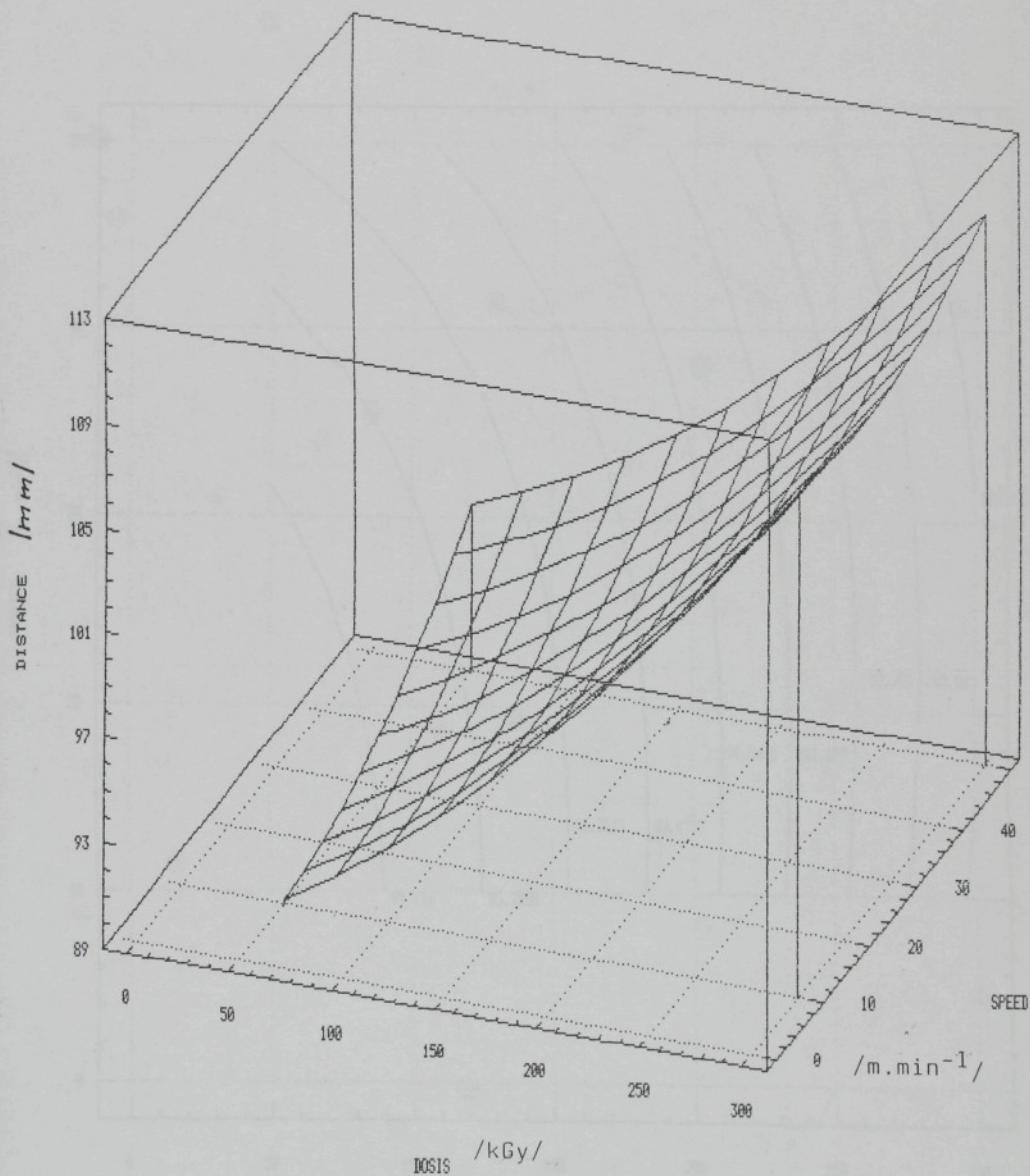
Obr. č. 42

Petex - inflex tg delta



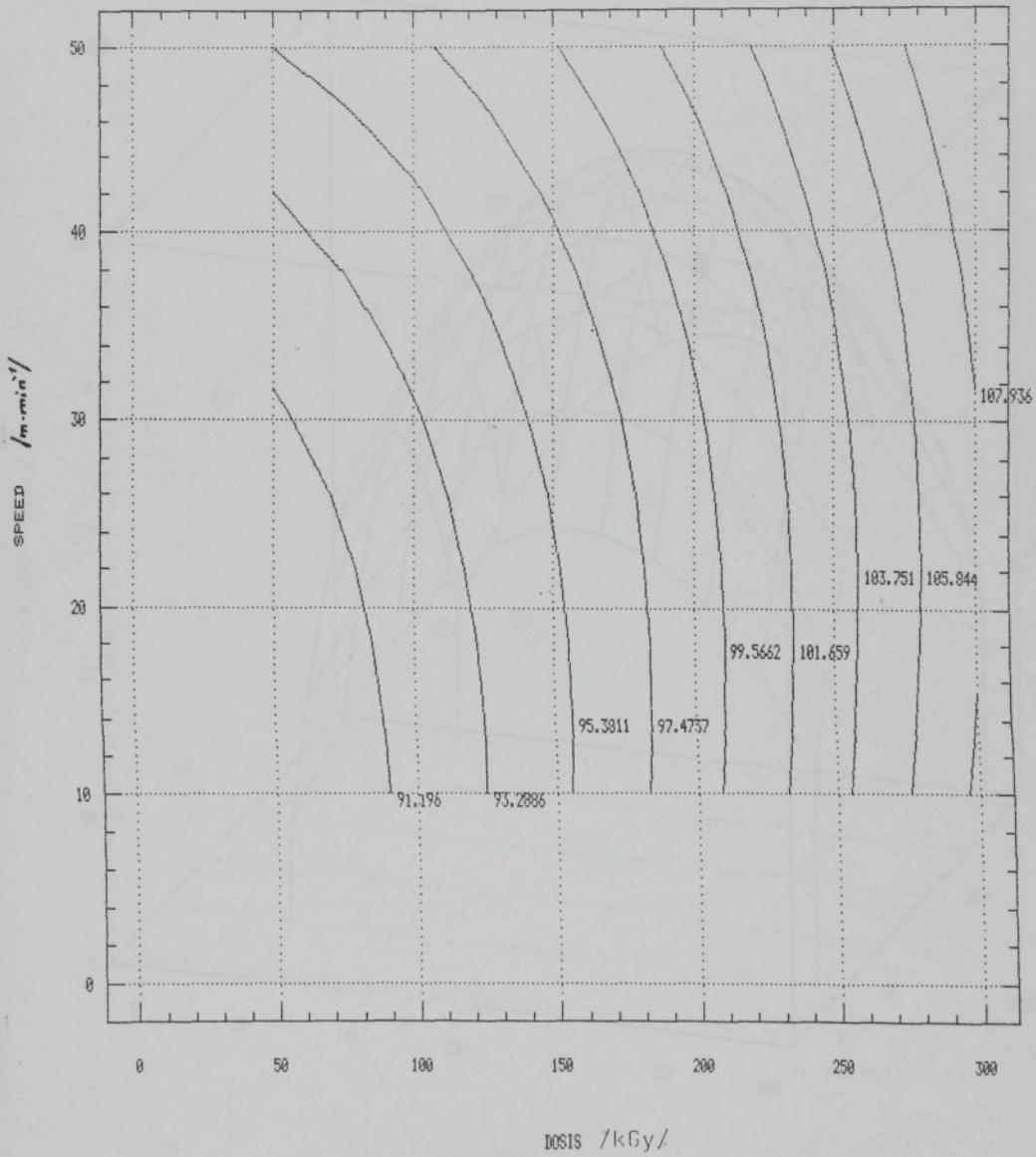
Obr. č. 43

PETEX - Storage modul



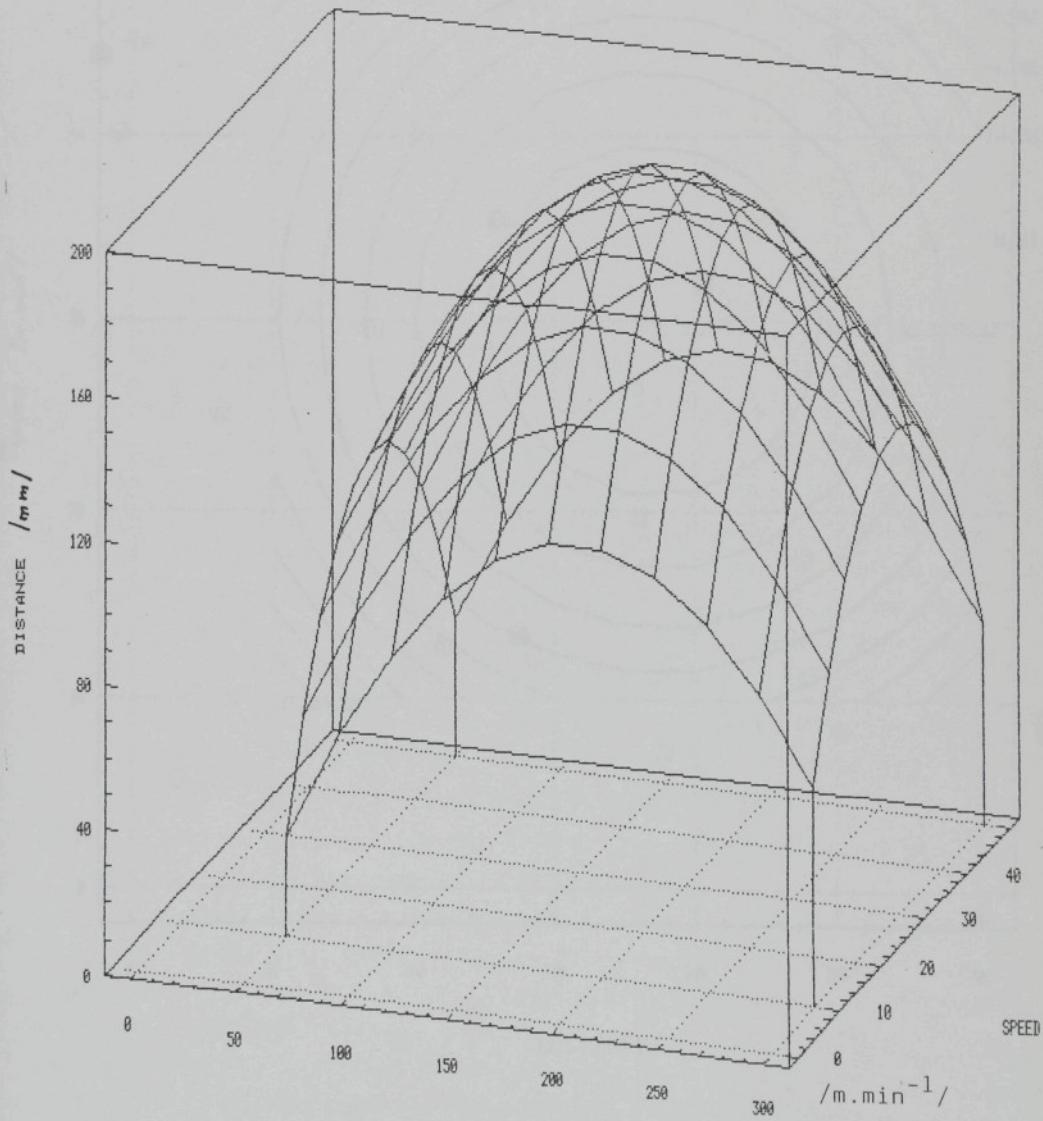
Obr. č. 44

PETEX - Storage modul



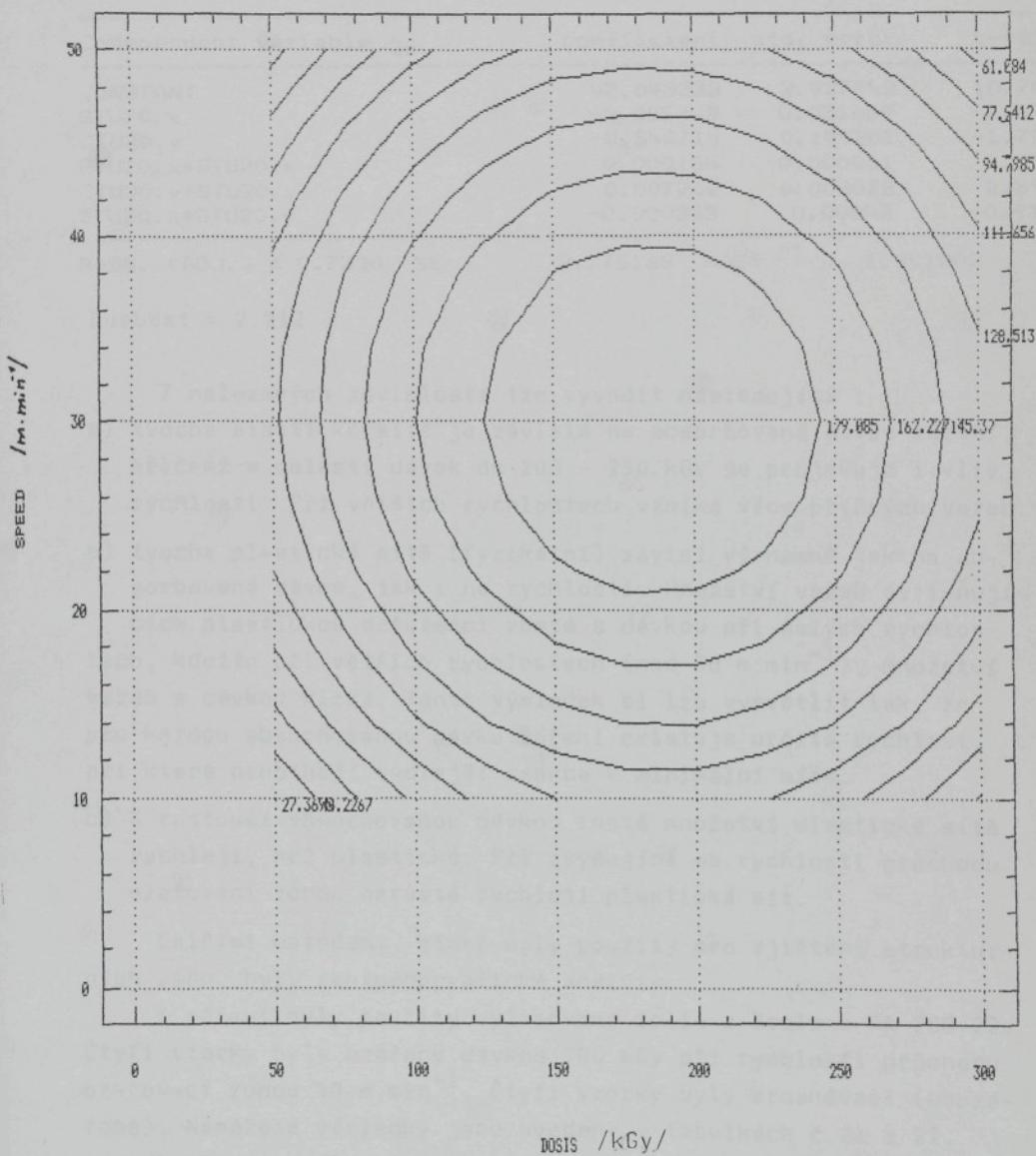
Obr. č. 45

PETEX - Loss modul



Obr. č. 46

PETEX - Loss modul



Koefficienty pro tg delta jsou v tabulce č.20 a grafický záznam je na obrázku č.47 s průmětem na obrázku č.48.

Tab.č. 20

Independent variable 20	coefficient	std. error	t-value
CONSTANT	42.043333	3.927942	10.703
STU20.x	-0.085343	0.031659	-2.695
STU20.y	-0.343714	0.199201	-1.725
STU20.x*STU20.x	0.000134	0.000081	1.652
STU20.y*STU20.y	0.007262	0.003028	2.398
STU20.x*STU20.y	-0.000383	0.00042	-0.912
R-SQ. (ADJ.) = 0.7220	SE=	2.775163	MAE=
DurbWat = 2.212			1.951302

Z nalezených závislostí lze vyvodit následující :

- tvorba elastické sítě je závislá na absorbované dávce záření, přičemž v oblasti dávek do 200 - 250 kGy se projevuje i vliv rychlosti. Při větších rychlostech vzniká více příčných vazeb.
- tvorba plastické sítě (fyzikální) závisí významně jak na absorbované dávce, tak i na rychlosti. Množství vazeb ovlivňujících plastickou deformaci roste s dávkou při malých rychlostech, kdežto při větších rychlostech (nad $30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$), množství vazeb s dávkou klesá. Tento výsledek si lze vysvětlit tak, že pro každou absorbovanou dávku záření existuje určitá rychlosť, při které probíhají vedlejší reakce v minimální míře.
- S rostoucí absorbovanou dávkou rostě množství elastické sítě rychleji, než plastické. Při zvyšující se rychlosti průchodu ozařovací zónou narůstá rychleji plastická síť.

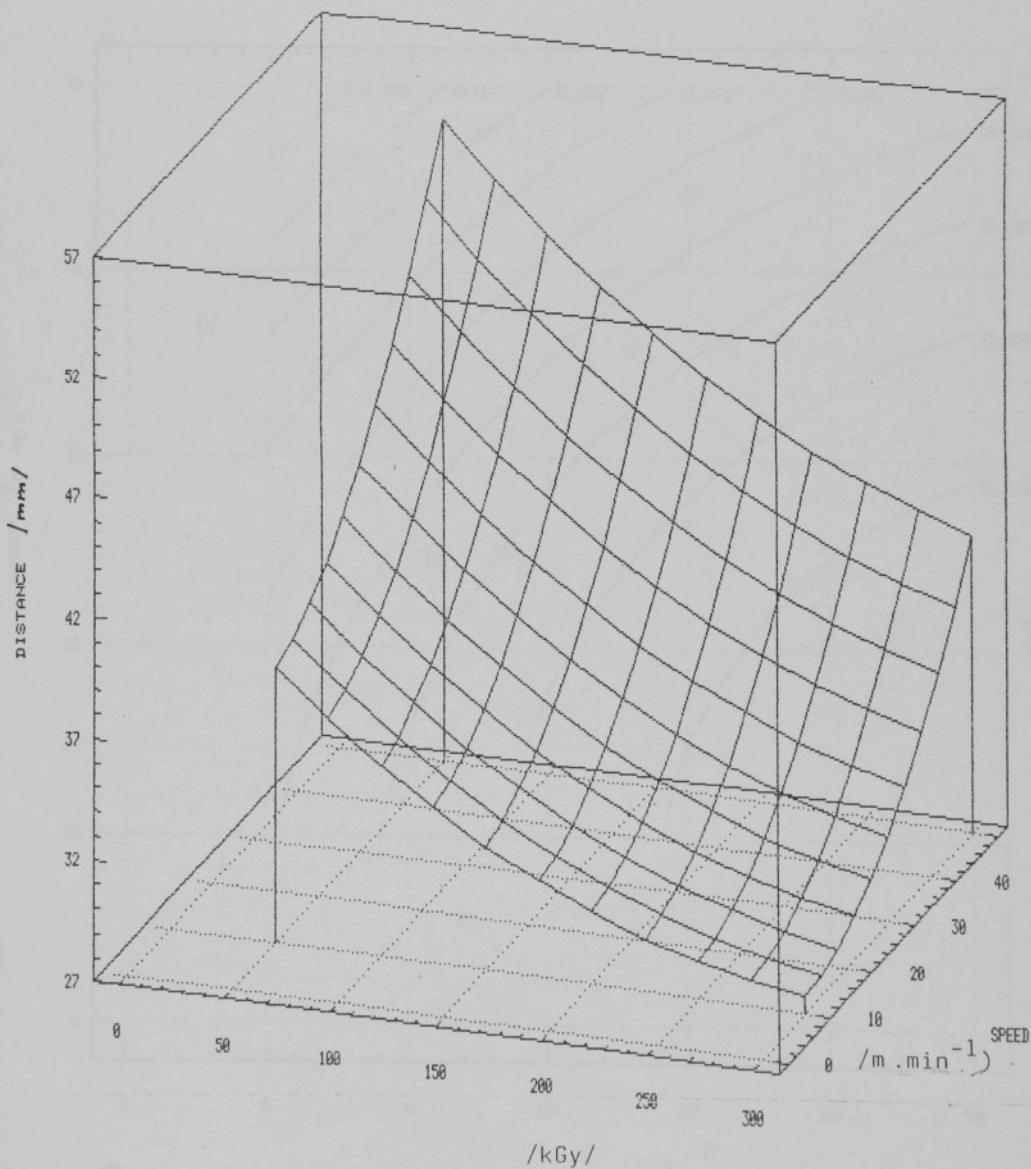
Dalšími metodami, které byly použity pro zjištění strukturálních změn, byly rentgenografické analýzy.

K měření byly použity vylisované fólie z Bralenu SA 200-22. Čtyři vzorky byly ozářeny dávkou 200 kGy při rychlosti průchodu ozařovací zónou $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Čtyři vzorky byly srovnávací (neozářené). Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulkách č.21 a 22.

Z těchto výsledků je zřejmé, že ozařování má nepatrný vliv na nárůst délky krystalitů a současně na jejich mírné zúžení. U ostatních faktorů byly rozdíly hodnot v mezích chyb měření.

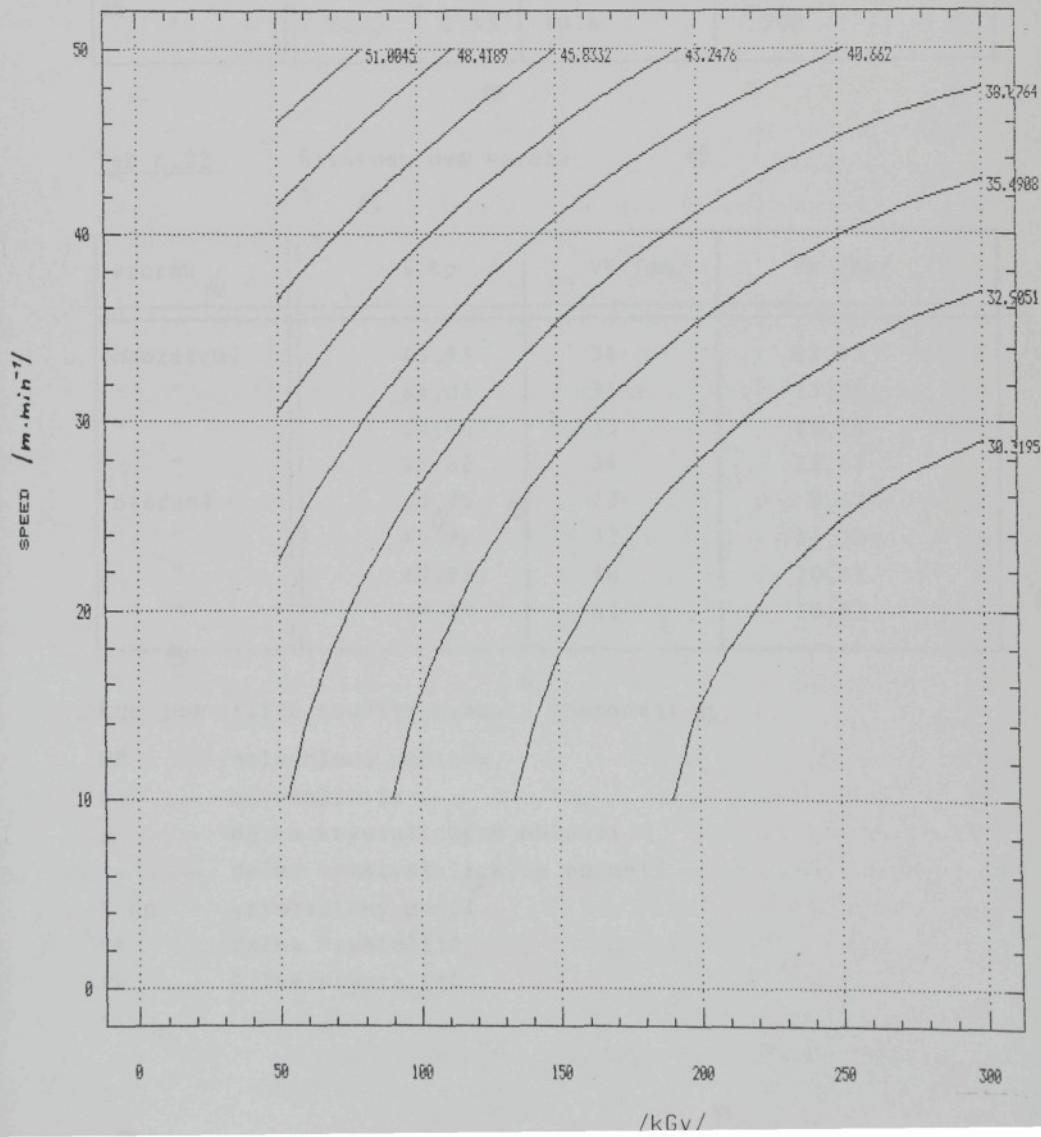
Obr. č. 47

PETEX - tg Delta



Obr. č. 48

PETEK - tg Delta



Tab.č.21 Malouhlová kamera

vzorek	MP /nm/	k	a/nm/	l/nm/
neozářený	14,0	0,58	9,3	9,1
"	13,9	0,71	10,4	11,0
"	14,4	0,63	11,0	6,8
"	14,9	0,61	10,0	5,8
ozářený	15,4	0,69	11,1	5,3
"	16,2	0,53	10,4	9,0

Tab.č.22 Širokoúhlová kamera

vzorek	% Kp	VK /mm/	Vk /nm/
neozářený	63,33	34	12,43
"	64,05	31	13,81
"	64,06	33	12,86
"	66,82	34	12,43
ozářený	65,75	43	9,62
"	64,92	37	11,32
"	67,82	40	10,41
"	60,08	41	10,13

Kde jednotlivé použité symboly znamenají :

- MP - malouhlová perioda
- k - krystalinita
- a - délka krystalických oblastí
- l - délka nekrystalických oblastí
- % Kp - krystalický podíl
- VK - délka krystalitů
- Vk - šířka krystalitů

Závěr kapitoly 5.1.

Z naměřených výsledků pevnosti, tažnosti, IR analýz a DMT analýz je vidět periodické kolísání hodnot. Vzhledem k tomu, že výkyvy výsledků se u jednotlivých metod kryjí, lze usoudit, že byly způsobeny stejným faktorem. S největší pravděpodobností se jedná o vliv teploty během ozařování. Protože ozařování na zvolenou dávku, při zvolené rychlosti, bylo prováděno skládáním dávek, bylo dosaženo u každého vzorku jiného zahřátí. Přitom doba působení tepla byla ovlivněna nejen rychlostí průchodu ozařovací zónou, ale i vratným pohybem transportního zařízení pod urychlovačem ESH 150-020. Tam, kde byl vzorek ozařován pouze při průchodu jedním směrem, došlo ke krátkodobějšímu a menšímu zahřátí.

Model a výpočet tepelného působení však nebylo možné stanovit, protože najízdění a sjízdění žhavicího proudu katody se provádí ručně s korekturami procesoru transformátoru, takže časy potřebné pro výpočet nešly změřit.

Vzhledem k tomu, že průmyslové použití urychlovače elektro-nu je založeno na kontinuálním průchodu zboží konstantně chlazenou ozařovací zónou, problémy s vlivem teploty pro průmyslovou praxi nemají význam. Jedná se spíše o zajímavý teoretický poznatek, který by si možná zasloužil pozornost v rámci základního výzkumu radiochemických reakcí.

Z provedených měření a analýt vyplývá, že pokud si má ozářený Petex zachovat svoje mechanickofyzikální vlastnosti a nemá časem podlehnout fotooxidačním degradačním reakcím, je vhodné ho ozářit na dávku kolem 200 kGy, při co největší rychlosti průchodu ozařovací zónou. Pro konkrétní případ provedených experimentů by se jednalo o $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Při těchto parametrech by pevnost měla činit přibližně 20,1 N, což je o 51 % více, než u neozářeného. Současně by tažnost vzrostla o 2 %, tedy na 24 %. Přesto, že tento obsah gelu představuje 2/3 maximálního naměřeného množství a 1/3 množství, které se bere za zesítěný polymer, podle DMT analýz postačí na to, aby se dosažené mechanické vlastnosti ocitly v oblasti asymptotického přiblížení k mezní hodnotě.

Ze zjištěných změn vyvolaných radiační iniciací se jeví jako nejdůležitější schopnost tohoto polymeru nepodléhat plas-

tické deformaci při zahřátí nad bod tání. Přitom široká distribuční křivka molekulové hmotnosti ukazuje, že existence nízko-molekulárních frakcí umožňuje termoplastické pojení. Díky těmto vlastnostem by se ozářený a zesítěný Petex mohl používat jako tuženka. Oproti neozářenému by měl tu výhodu, že při působení tepla i při teplotách nad bodem tání by netekl, ale pouze lepil. Současně by měl vyšší pevnost.

5.2. Síťování PETE laminované tkaniny

Výsledky měření pevnosti/tažnosti uvádí tabulka č.23, kde vzorek označený N představuje neozářený materiál.

Tab.č.23

vz. \ vlast.	pevnost /N/		tažnost /%/	
	podél	příč	podél	příč
A	78	130	25	22
B	67	105	25	21
C	75	101	24	17
D	70	103	23	21
N	80	124	28	27

Z těchto výsledků je zřejmé, že vlivem záření dochází ke snížení pevnosti a tažnosti. Přičemž při větší rychlosti průchodu ozařovací zónou je tento pokles zřetelnější.

Tabulka č.24 uvádí výsledky měření bodu měknutí (tg) a bodu tání (tm), jak tkaniny (Liten), tak lamační fóliové vrstvy (Bralen).

Tab.č.24

°C \ vz.	A	B	C	D	N
Liten tg	128	125	128	127	126
Bralen	tm	110	132	122	131
	tg	107	106	109	108
					90

Zatímco u Litenu se účinek ozáření téměř neprojevil, u Bralenu mělo ozáření za následek vzrůst tepelné odolnosti. Zejména došlo k posunu bodu tání v přímé závislosti na absorbováné dávce záření. Toto měření nasvědčuje tomu, že v Bralenu došlo k vytvoření sítě, zatímco v Litenu ne. Současně se tepelná odolnost zvýšila s dávkou rychlostí.

Stanovené množství gel-frakce uvádí tabulka č.25.

Tab.č.25

vz.	A	B	C	D
/%	21	47	17	47

Tato tabulka objasňuje závislost tepelné odolnosti na dávce. S nárůstem zesítěné gel-frakce dochází ke snížení kinetického pohybu makromolekul.

Měření vlastností této laminované tkaniny bylo doplněno o zkoušku rázové odolnosti, která je pro obalové materiály jednou z nejpodstatnějších laboratorních metod. Výsledky měření na padostroji uvádí tabulka č.26.

Tab.č.26

vz.	A	B	C	D	D
E_{50} /J/	7,18	6,35	7,4	6,01	8,22
E_{50} /J.mm ⁻¹ /	45,42	39,47	44,05	38,04	51,4

Z této tabulky je vidět pokles rázové odolnosti s absorbovanou dávkou záření, což je ve shodě s naměřenými výsledky pevnosti.

Na první pohled se jeví, že výsledky zkoušek mechanických vlastností jsou v rozporu se zjištěnými hodnotami tepelné odolnosti a s naměřeným obsahem gelu. Se zvýšeným obsahem gelu by se měly zlepšovat i mechanické vlastnosti.

Naměřenou nesrovnnalost lze vysvětlit následujícím způsobem.

Čím je polymer orientovanější, tím méně podléhá sítujícím reakcím. Ve vysoko orientovaných páscích Litenu proto vzniklo zanedbatelné množství gel-frakce. To potrvzují i tepelné zkoušky na bodotávku. Hlavní podíl zesítění se uskutečnil v Bralenu.

Vzhledem k tomu, že v laminátu převažuje Liten ve formě tkaniny, je tato tkanina určující pro mechanické vlastnosti. Proto se účinek zesítění tenké fólie Bralenu nemohl podstatněji projevit. Navíc během laminování je Bralen zahříván na cca 180°C , což vede k odstartování oxidačně degradačních reakcí. Protože se jedná o tenkou fólii, prostupnou pro vzdušný kyslík, je degradace urychlena radiačně iniciovanými oxidačními reakcemi. Tyto degradační reakce s největší pravděpodobností převázily nad sítujícími, což se projevilo zhoršením mechanických vlastností.

Tuto teorii podporuje i fakt, že u ozářených vzorků došlo ke zezloutnutí, což je příznačné pro degradační reakce.

Rentgenografická měření širokoúhlovou kamerou uvádí tabulka č. 27, kde K_p je krystalický podíl v % a V_{kp} je velikost krystalitů v podélném směru v mm a V_{Kk} velikost krystalitů v příčném směru v nm.

Tab.č.27

	K_p	V_{kp}	V_{Kk}
neozářený	70	65	6,25
ozářený 500 kGy	78,53	32	13,31

Z měření je vidět, že vlivem záření dochází v materiálu k malému zvýšení krystalického podílu, k růstu délky amorfních oblastí a k nárůstu šířky krystalitů.

I tato měření potvrzuje probíhající degradační reakce, kdy vlivem přetrhání řetězců se ustanovuje nová struktura.

Závěr kapitoly 5.2.

Laminované tkaniny z POE pásků jsou tvořeny dvěma rozdílnými druhy POE. U lamační vrstvy z vysokotlakého Bralenu docház-

zí účinkem záření k zesítění, ale také k silným degradačním reakcím. Na druhé straně pásky z Litenu nejsou zářením podstatně ovlivněny.

Výsledným efektem radiační úpravy je zhoršení mechanických vlastností.

5.3. Síťování fóliových vláken

Výsledky měření pevnosti fólie z Litenu VB ozářené různými dávkami urychlených elektronů uvádí tabulka č.28.

Tab.č.28

$v \backslash D$	50	100	150	200	250	300	500
10	21,3	24,8	23,3	33,0	33,8	34,9	32,3
50	26,8	26,3	28,2	27,6	30,8	32,9	36,2

kde pevnost je uvedena v N, D je dávka v kGy a v je rychlosť prúdu vzorku ozařovací zónou v $m \cdot min^{-1}$.

Naměřené hodnoty pevnosti byly počítačově zpracovány. Závislost pevnosti na absorbované dávce záření byla modelována kvadratickou funkcí ve tvaru polynomu $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$.

Grafický záznam funkce závislosti pevnosti na dávce při rychlosti 10 $m \cdot min^{-1}$ uvádí obr.č.49, kde jednotlivé koeficienty a parametry příslušné funkce jsou uvedeny v tabulce č.29.

Grafický záznam též závislosti při rychlosti 50 $m \cdot min^{-1}$ uvádí obr.č.50 a analýza funkce je v tabulce č.30.

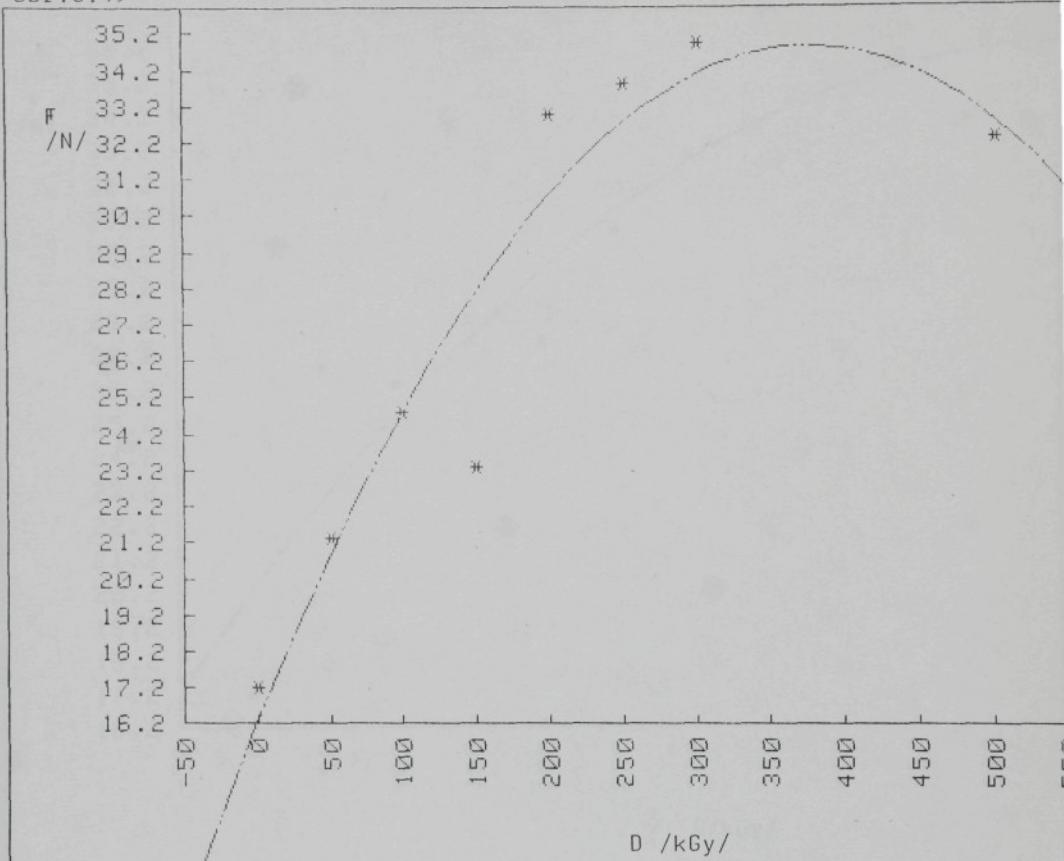
Výsledky měření tažnosti v závislosti na absorbované dávce záření (D/kGy) a rychlosti průchodu ozařovací zónou ($v/m \cdot min^{-1}$) jsou uvedeny v tabulce č.31.

Tyto výsledky byly opět počítačově zpracovány a příslušná funkce byla modelována polynomem druhého stupně.

Závislost tažnosti na absorbované dávce záření při rychlosti 10 $m \cdot min^{-1}$ je zobrazena na obrázku č.51 a koeficienty příslušné funkce jsou uvedeny v tabulce č.32.

Závislost tažnosti na dávce při rychlosti 50 $m \cdot min^{-1}$ je vynešena na obrázku č.52 a koeficienty příslušné funkce jsou v tabulce č.33.

Obr.č.49



Tab.č.29

DATA: 16

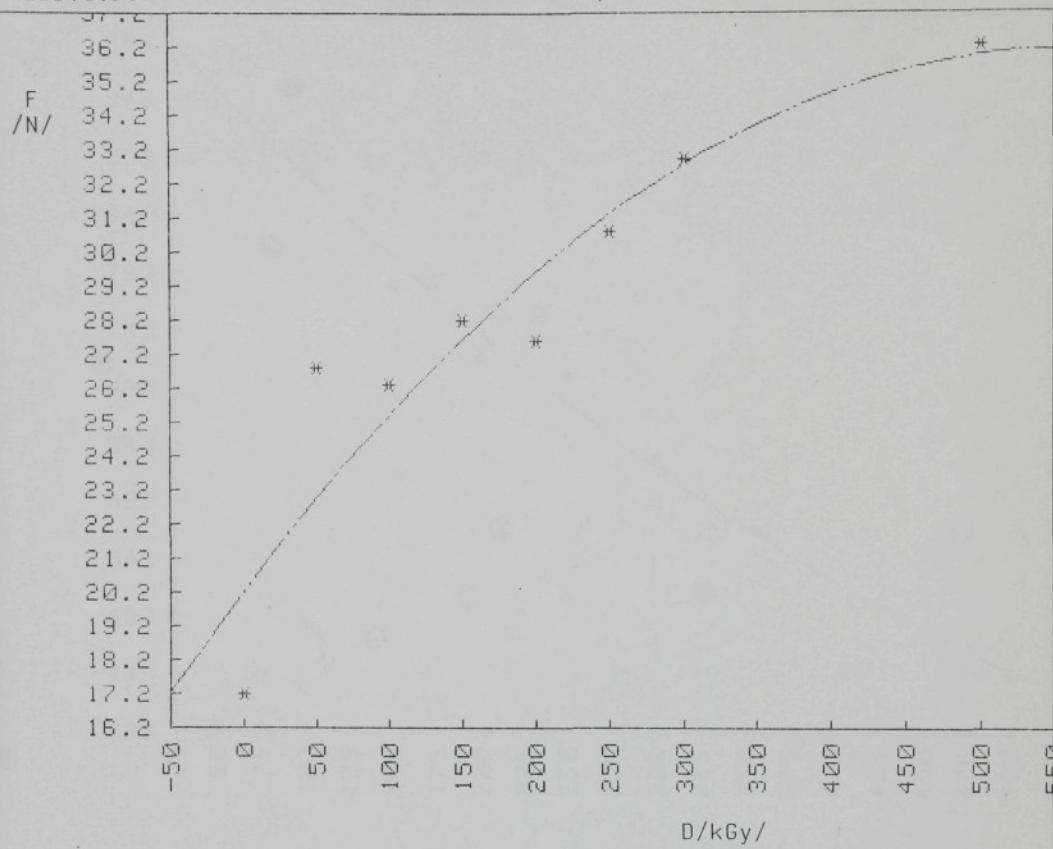
POLYNOMIAL MODEL $Y = a(M)*X^M + a(M-1)*X^{(M-1)} + \dots + a(1)*X + a(0)$ DEGREE 2

Coefficients: Correlation index: 0.9492

 $a(0) = 16.300245652$ $a(1) = .09869822373$ $a(2) = -1.31485260790E-04$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	2.8578 E+02	1.4289 E+02	22.769	0.95740
Residual	5	3.1378 E+01	6.2757 E+00		
Total	7	3.1716 E+02			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Dif.	Rel.dif.	%
1	0.00000 E+00	1.72000 E+01	1.63002 E+01	-8.99754 E-01	-5.2	
2	5.00000 E+01	2.13000 E+01	2.09064 E+01	-3.93556 E-01	-1.8	
3	1.00000 E+02	2.48000 E+01	2.48552 E+01	+5.52154 E-02	+0.2	
4	1.50000 E+02	2.33000 E+01	2.81466 E+01	+4.84656 E+00	+20.8	
5	2.00000 E+02	3.30000 E+01	3.07805 E+01	-2.21952 E+00	-6.7	
6	2.50000 E+02	3.38000 E+01	3.27570 E+01	-1.04303 E+00	-3.1	
7	3.00000 E+02	3.49000 E+01	3.40760 E+01	-8.23961 E-01	-2.4	
8	5.00000 E+02	3.23000 E+01	3.27780 E+01	+4.78042 E-01	+1.5	

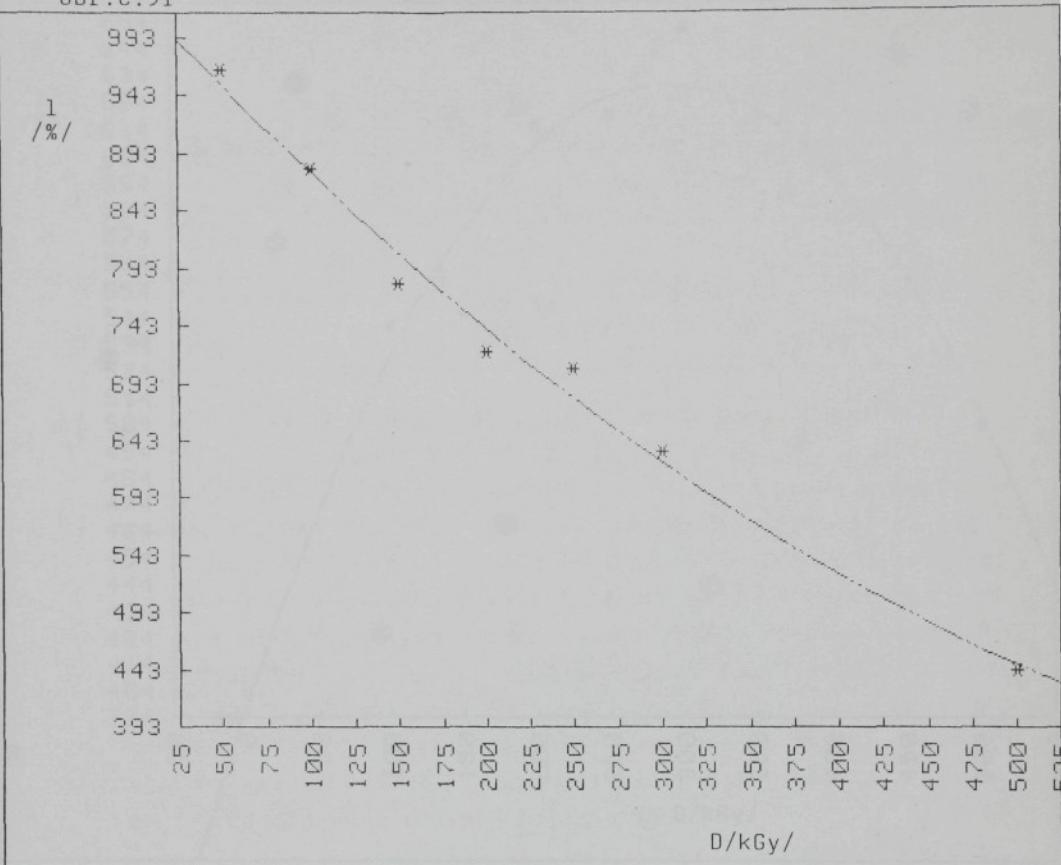


Tab.č.30

DATA: 18
 POLYNOMIAL MODEL $Y = A(M)*X^M + A(M-1)*X^{M-1} + \dots + A(1)*X + A(0)$ DEGREE 2
 Coefficients: Correlation index: 0.9308
 $A(0)=20.244557823$
 $A(1)=.05735034014$
 $A(2)=-5.20408163400E-05$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	1.9942 E+02	9.5208 E+01	16.223	0.94092
Residual	5	2.9344 E+01	5.8688 E+00		
Total	7	2.1976 E+02			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Dif.	Rel.dif.	%
1	0.00000 E+00	1.72000 E+01	2.02446 E+01	+3.04456 E+00	+17.7	
2	5.00000 E+01	2.68000 E+01	2.29820 E+01	-3.81803 E+00	-14.2	
3	1.00000 E+02	2.63000 E+01	2.54592 E+01	-8.40816 E-01	-3.2	
4	1.50000 E+02	2.82000 E+01	2.76762 E+01	-5.23810 E-01	-1.9	
5	2.00000 E+02	2.76000 E+01	2.96330 E+01	+2.03299 E+00	+7.4	
6	2.50000 E+02	3.08000 E+01	3.13296 E+01	+5.29592 E-01	+1.7	
7	3.00000 E+02	3.29000 E+01	3.27660 E+01	-1.34014 E-01	-0.4	
8	5.00000 E+02	3.62000 E+01	3.59095 E+01	-2.90476 E-01	-0.8	



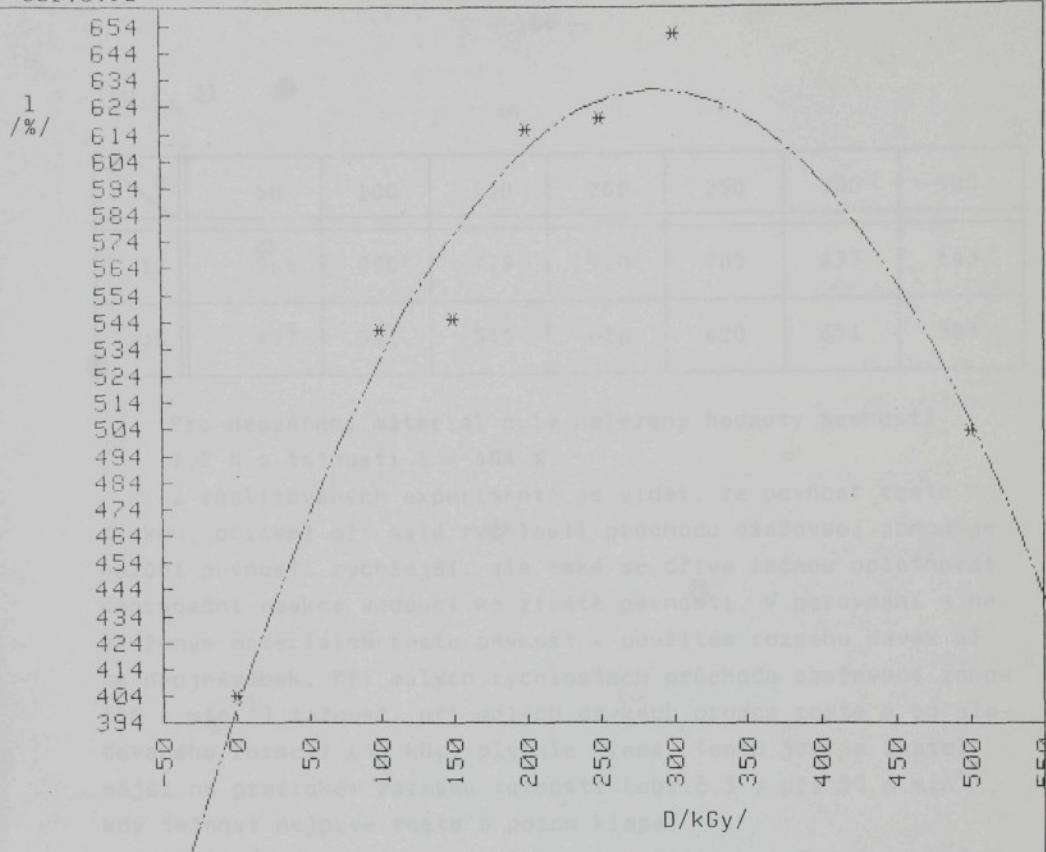
Tab.č.32

DATA: 17
 POLYNOMIAL MODEL $Y = A(M)*X^M + A(M-1)*X^{(M-1)} + \dots + A(1)*X + A(0)$ DEGREE 2
 Coefficients: Correlation index: 0.9940
 $A(0)=1031.76344601$
 $A(1)=-1.6512735441$
 $A(2)=9.65717006300E-04$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	1.70007 E+05	8.50033 E+04	164.612	0.99395
Residual	4	2.0663 E+03	5.1656 E+02		
Total	6	1.7213 E+05			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Dif.	Rel.dif.	%
1	5.00000 E+01	9.64000 E+02	9.51614 E+02	-1.23859 E+01	-1.3	
2	1.00000 E+02	8.80000 E+02	8.76293 E+02	-3.70674 E+00	-0.4	
3	1.50000 E+02	7.79000 E+02	8.05801 E+02	+2.68010 E+01	+3.4	
4	2.00000 E+02	7.20000 E+02	7.40137 E+02	+2.01374 E+01	+2.8	
5	2.50000 E+02	7.05000 E+02	6.79302 E+02	-2.56976 E+01	-3.6	
6	3.00000 E+02	6.33000 E+02	6.23296 E+02	-9.70409 E+00	-1.5	
7	5.00000 E+02	4.43000 E+02	4.47556 E+02	+4.55593 E+00	+1.0	

Obr. č. 52



Tab. č. 33

DATA: 19
 POLYNOMIAL MODEL $Y = A(0) + A(1)X + A(2)X^2 + \dots + A(M-1)X^{M-1} + A(M)X^M$ DEGREE 2
 Coefficients: Correlation index: 0.9802
 $A(0)=398.89668983$
 $A(1)=1.6022605591$
 $A(2)=-2.76982666940E-03$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	4.1278 E+04	2.0639 E+04	49.089	0.97994
Residual	4	1.6818 E+03	4.2044 E+02		
Total	6	4.2959 E+04			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Dif.	Rel.dif. %
1	0.00000 E+00	4.04000 E+02	3.98897 E+02	-5.10331 E+00	-1.3
2	1.00000 E+02	5.41000 E+02	5.31424 E+02	-9.57552 E+00	-1.8
3	1.50000 E+02	5.45000 E+02	5.76915 E+02	+3.19147 E+01	+5.9
4	2.00000 E+02	6.16000 E+02	6.08556 E+02	-7.44427 E+00	-1.2
5	2.50000 E+02	6.20000 E+02	6.26348 E+02	+6.34766 E+00	+1.0
6	3.00000 E+02	6.51000 E+02	6.30290 E+02	-2.07095 E+01	-3.2
7	5.00000 E+02	5.03000 E+02	5.07570 E+02	+4.57030 E+00	+0.9

Tab.č. 31

D v \ D	50	100	150	200	250	300	500
10	964	880	779	720	705	633	443
50	477	541	545	616	620	651	503

Pro neozářený materiál byly nalezeny hodnoty pevnosti $F = 17,2 \text{ N}$ a tažnosti $l = 404 \%$.

Z realizovaných experimentů je vidět, že pevnost roste s dávkou, přičemž při malé rychlosti průchodu ozařovací zónou je nárůst pevnosti rychlejší, ale také se dříve začnou uplatňovat degradační reakce vedoucí ke ztrátě pevnosti. V porovnání s neozářeným materiélem roste pevnost v použitém rozsahu dávek až na dvojnásobek. Při malých rychlostech průchodu ozařovací zónou ($10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) tažnost, při malých dávkách, prudce roste a od sledovaného rozmezí (50 kGy) plynule klesá. Tento jev je znatelnější na grafickém záznamu tažnosti (obr.č.5) při $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, kdy tažnost nejprve roste a potom klesá.

Toto rozdílné chování si lze vysvětlit existencí souběžně probíhajících síťujících a degradačních reakcí. Degredační reakce jsou oxidačního charakteru, takže při malých rychlostech průchodu ozařovací zónou vstupuje vzdušný kyslík do interakce s vytvořenými volnými radikály v polymeru delší dobu. Tyto reakce probíhají v oblasti dávek způsobujících nárůst příčných vazeb, takže pevnost roste do toho okamžiku, dokud degradační reakce kvantitativně nepřeváží.

Pro ozřejmění této teorie bylo provedeno měření obsahu gel-frakce (zesítěného polymeru) v závislosti na dávce záření a rychlosti průchodu. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce č.34

Tab.č. 34

D V	50	100	150	200	250	300	500
10	4,46	25,44	37,98	48,0	49,19	52,12	66,62
50	0,69	24,70	32,58	41,67	46,16	50,35	60,82

kde obsah gelu je uveden v hmotnostních %.

Tyto výsledky byly počítačově zpracovány, modelováný polynomem 2.stupně a závislost obsahu gelu na dávce při rychlosti $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ uvádí obrázek č.53, koeficienty příslušné funkce jsou v tabulce 35 a závislost při rychlosti $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je na obrázku č.54, koeficienty funkce v tabulce č.36.

Z uvedených grafických závislostí je jasně vidět rychlejší nárůst obsahu gelu při menší rychlosti průchodu zónou, ale také začínající pokles (počátek převažování degradačních reakcí) v oblasti kolem 430 kGy . Tato oblast se téměř shoduje s počátkem poklesu pevnosti (380 kGy).

Při obou použitých rychlostech byl naměřen obsah gelu větší než 60 %, takže polymer lze považovat za zesítěný.

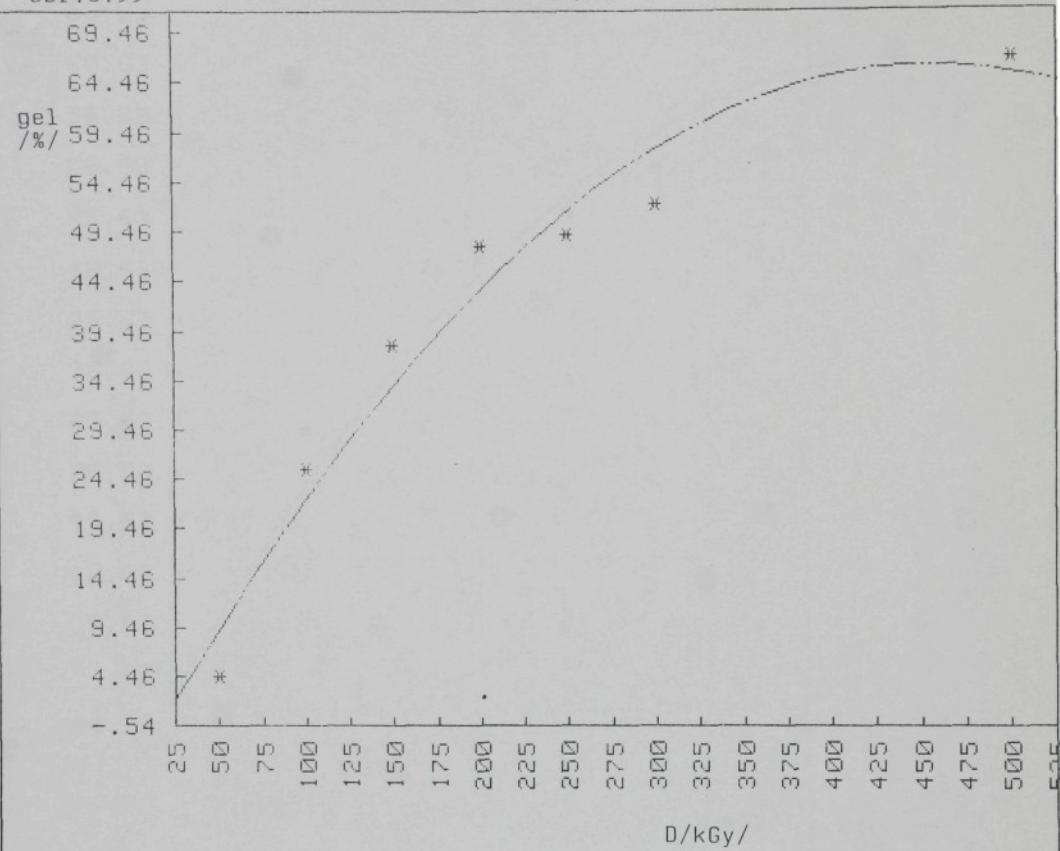
Při maloúhlové rentgenografické analýze bylo provedeno měření neozářené fólie Litenu VB a fólie ozářené dávkou 500 kGy při rychlosti průchodu $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č.37, kde MP je maloúhlová perioda v nm, a je délka krystalické oblasti v nm, l je délka nekrystalické oblasti v nm a k je stupeň krystalinity.

Tab.č. 37

	MP	k	a	l
neozářený	24,3	0,65	17,1	9,1
ozářený	29,2	0,65	20,6	11,0

Pro použitý polymer byla nalezena lamelární struktura, takže lze říci, že radiační procesy vedou v použitém polymeru k nárůstu rozměrů lamel tím, že se zmenšují přechodové oblasti, přičemž stupeň krystalinity zůstává zachován.

Na základě laboratorních výsledků byly ozářeny na 500 kGy dvě filtrační textilie popsané v kapitole 4.3. Obě filtrační NT byly podrobeny řadě zkoušek ve Výzkumném ústavu vzduchotechniky Praha. Tyto výsledky jsou uvedeny v tabulkách 38 - 40.



Tab. č. 35

DATA: 30

POLYNOMIAL MODEL $Y = a(M)*X^M + a(M-1)*X^{(M-1)} + \dots + a(1)*X + a(0)$ DEGREE 2

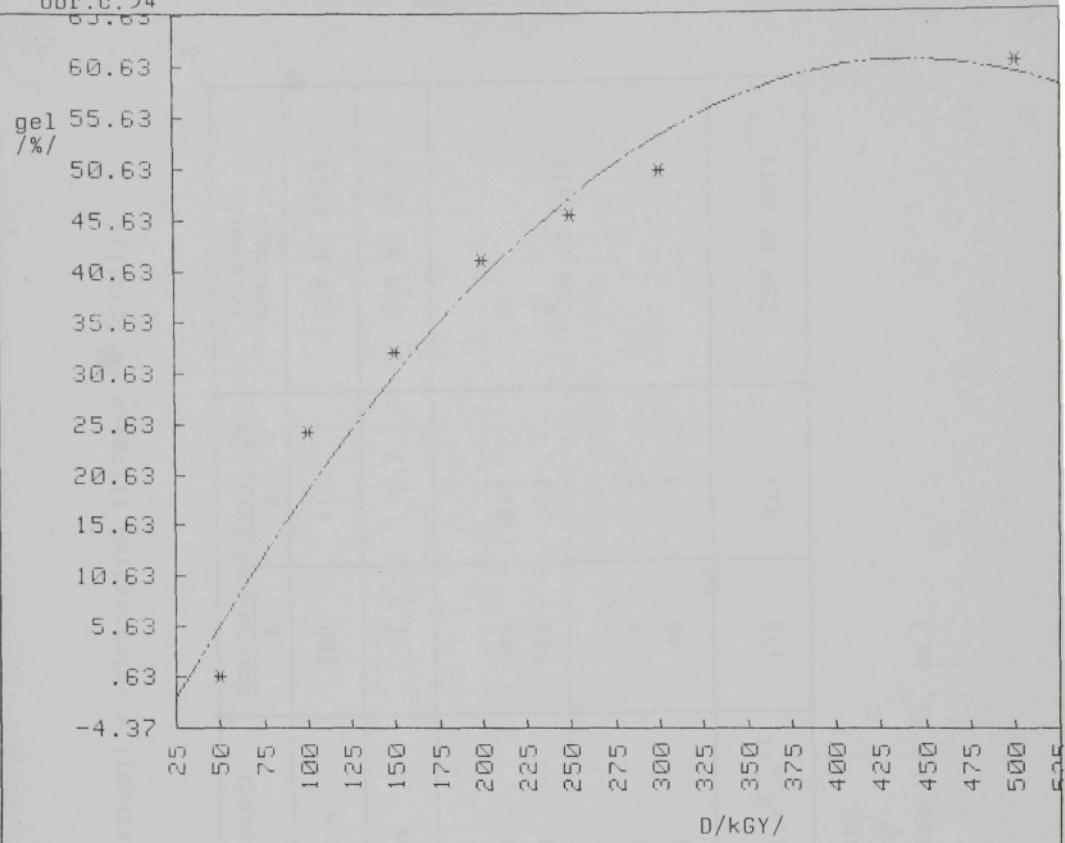
Coefficients:

Correlation index: 0.9781

 $a(0) = -5.545259406$ $a(1) = .31530429961$ $a(2) = -3.47842614700E-04$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	2.3735 E+03	1.1867 E+03	44.117	0.97771
Residual	4	1.0760 E+02	2.6900 E+01		
Total	6	2.4811 E+03			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Bif.	Rel.bif. %
1	5.00000 E+02	6.66200 E+01	6.51462 E+01	-1.47376 E+00	-2.2
2	3.00000 E+02	5.21200 E+01	5.77402 E+01	+5.62020 E+00	+10.8
3	2.50000 E+02	4.91900 E+01	5.15407 E+01	+2.35065 E+00	+4.8
4	2.00000 E+02	4.80000 E+01	4.36019 E+01	-4.39810 E+00	-9.2
5	1.50000 E+02	3.79800 E+01	3.39239 E+01	-4.05607 E+00	-10.7
6	1.00000 E+02	2.54400 E+01	2.25067 E+01	-2.93326 E+00	-11.5
7	5.00000 E+01	4.46000 E+00	9.35835 E+00	+4.89035 E+00	+109.6



Tab. č. 36

DATA: 29

POLYNOMIAL MODEL $Y = A(0) + A(1)X + A(2)X^2 + \dots + A(M)X^M$ DEGREE 2

Coefficients:

Correlation index: 0.9821

 $A(0) = -9.110233228$ $A(1) = .31798298323$ $A(2) = -3.60485845810E-04$

Source	Df	SS	MS	F	p
Regression	2	2.2598 E+03	1.1299 E+03	54.421	0.98188
Residual	4	8.3049 E+01	2.0762 E+01		
Total	6	2.3429 E+03			

n	Xexp.	Yexp.	Ycalc.	Bif.	Rel.bif. %
1	5.00000 E+02	6.08200 E+01	5.97598 E+01	-1.06020 E+00	-1.7
2	3.00000 E+02	5.03500 E+01	5.38409 E+01	+3.49094 E+00	+6.9
3	2.50000 E+02	4.61600 E+01	4.78551 E+01	+1.69515 E+00	+3.7
4	2.00000 E+02	4.16700 E+01	4.00669 E+01	-1.60307 E+00	-3.8
5	1.50000 E+02	3.25800 E+01	3.04763 E+01	-2.10372 E+00	-6.5
6	1.00000 E+02	2.47600 E+01	1.90832 E+01	-5.67679 E+00	-22.9
7	5.00000 E+01	6.30000 E-01	5.88770 E+00	+5.25770 E+00	+834.6

Tab. č. 38

Fyzikálně mechanické vlastnosti u vpichovaných filtračních textilií
 TV B a TV A.

Sledované vlastnosti	Rozměr	Vpichované textilie	Zkušební metoda
	B	A	
Plošná hmotnost	g.m ⁻²	580	410
Tloušťka	mm	1,7	0,9
Pevnost v tahu:			
- směr A	N	1 085	1 285
- směr B	N	506	522
Tažnost:			
- směr A	%	3	3
- směr B	%	40	3
Prodyšnost při 200 Pa	1.m ² .s ⁻¹	132	166
			ČSN 80 0817

Poznámka: směr A - podélný
 směr B - příčný
 (platí i pro tabulky 39, 40)

Tab. č. 39

Filtráční vlastnosti textilií TV 'B' a TV A

- 115 -

Sledované vlastnosti	Rozměr	Vpichovaná textilia		Zkušební metodika
		B	A	
Metoda olejové mlhy:				
- odlučivost	%	24	14	ON 12 5014
- tlaková ztráta	Pa	33	23	
Prach Spongelist:				
- pronik	$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0,00073	0,05041	
- odlučivost	%	99,999993	99,999496	
- střední tlaková ztráta	Pa	1 485	1 500	ČSN 12 5016
- zůstatek prachu v hadici	$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	985	1 005	

Tab. č. 40

Rozměrové stálosti vpichovaných filtračních textilií TVB
 a TV A při thermodynamickém namáhání

Tepelné namáhání po dobu 2 hodin při teplotě °C	Změna rozměrů (%)			
	B		A	
	Směr A	Směr B	Směr A	Směr B
150	+0,28	-0,75	0,00	-0,50
170	+0,28	-1,25	0,00	-0,75
190	+0,57	-1,50	+0,28	-0,50
210	+0,57	-1,50	+0,28	-1,00
230	+0,57	-3,00	+0,28	-1,00
250	+0,28%	-2,75	+0,28	-0,75

Z těchto výsledků lze vyvodit následující závěry:

- a) geometrický profil fóliových vláken způsobuje poměrně vysokou tlakovou ztrátu při měření na prach Spongelit.
- b) Typ filtru A patří mezi málo odlučivé filtry.
- c) Typ filtru B patří mezi středně odlučivé.
- d) Typ filtru A by byl použitelný do 230°C.
- e) Typ filtru B by byl použitelný do 210°C.

Srovnávací filtry Teofil TV 8/600 (8/400) z PES vláken jsou použitelné do 180°C.

Zkoušky tedy prokázaly předpoklad zvýšení tepelné odolnosti filtrů, pokud se do nich použijí síťovaná POE vlákna.

Závěr kapitoly 5.3.

Působením urychlených elektronů na fóliová vlákna z POE Litten zvyšují svoji pevnost a roste i obsah gelu. Při absorbování dávkách záření kolem 350 kGy se získá $\epsilon(x)$ kolem 60 %, takže lze polymer považovat za zcela zesítěný. V souvislosti s tím, roste i tepelná odolnost. Tažnost je závislá jak na dávce záření, tak i na rychlosti průchodu ozářovací zónou.

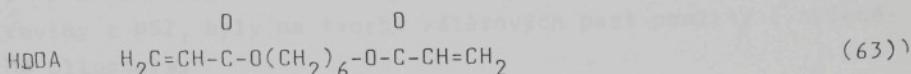
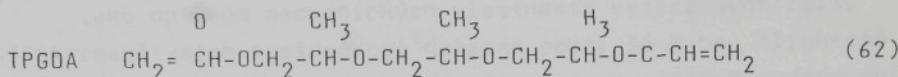
Filtry zhotovené z ozářených vláken mají vysoké tlakové ztráty na prach a malou odlučivost. Jejich tepelná odolnost je však větší, než u filtrů z PES vláken.

5.4. Rubní vrstvy koberců

Tvorba rubních vrstev na všívaných kobercích plní několikerou funkci. Především upevňuje kličku všítého kabílku, ale také zajišťuje rozměrovou stálost, vytváří estetický vjem, zatěžuje výrobek, využtuje a způsobuje tzv. "lehavost".

Vzhledem k tomu, že na vyráběné všívané koberce v ČSSR se nanáší až 1000 g/m² rubní vrstvy, byly k experimentům vybrány a použity tuzemské polyesterakryláty UPE 8 a UPE 9.

Pro úpravu viskozity 100% reaktivního (bezrozpuštědlového) systému byly vybrány akrylátové monomery tripropylenglykoldiakrylát (TPGDA) a hydroxidietylendiakrylát (HDDA), které jsou schopny tvořit flexibilní filmy a současně jsou minimálně toxiccké a alergenní.



Pro klasické zátěry na základě akrylátových disperzních systémů se jako plnivo používá mikromletý vápenec. I pro experimenty se 100% reaktivními systémy bylo použito stejné plnivo.

Počáteční experimenty byly zaměřeny na vysledování potřebné iniciační dávky záření (urychlených elektronů), vliv inertizační atmosféry (dusíku) a na interakci mezi oligomerem a monomerem.

Postup byl takový, že se 100% reaktivní systém nanesl krabičkovou raklí 50 nm a 100 nm na sklo a vytvořený film se vytvrtil. V různém časovém odstupu byla potom kyvadlem a tužkou měřena tvrdost filmu. Pružnost filmu byla měřena po nánosu 100% reaktivního systému na hladkotáhný plech a vytvrzení na protlačovacím přístroji Erichsen model 202 (NSR).

Tyto práce a získané výsledky by při podrobném popisu představovaly rozsah samostatné výzkumné práce, proto pro potřeby předkládané práce budou uvedeny pouze získané poznatky.

Ozařování v inertní atmosféře je nezbytné. Za přístupu vzduchu a možnosti difuze vzdušného kyslíku do 100% reaktivního systému by nedošlo k dostatečnému vytvrzení ani u 100 nm filmů. Bezpečná hranice O_2 v ozařovací zóně je do 4000 pp.m. Ekonomicky a technicky optimální je koncentrace 500 - 1000 ppm O_2 .

Pro vytvrzení použitých 100% reaktivních systémů postačuje dávka 45 - 55 kGy, ale provozně spolehlivá je dávka 80 kGy.

Vlivem propagační konstanty akrylátových sloučenin, má rychlosť průchodu ozařovací zónou podstatný účinek na sledované vlastnosti. V praxi je však rychlosť dána parametry (výkonem) urychlovače a spotřebou dusíku. Vzniklé rozdíly v rychlosti konverze reakce jsou vyrovnaný zvýšením dávky na 80 kGy. Pro zrealizované experimenty byla použita maximální rychlosť transportního zařízení urychlovače elektronů Dürr ESH 150-020 tj. $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Jako optimum mechanických vlastností vytvrzených filmů 100% reaktivních systémů byl nalezen poměr 55 % hm. oligomeru a 45 % monomeru. S ohledem na to, že monomery jsou dovozové suroviny z NSZ, byly na tvorbu zátěrových past použity i neředěné oligomery.

Zátěr byl tvořen přímo drátovou vinutou raklí. Odzkoušeny byly různé velikosti nánosu od 200 do 1300 g.m⁻². Pro ukotvení smyček kabílku, podle viskozity použitého 100% reaktivního systému, postačoval rubní zátěr o plošné hmotnosti 300 - 500 g.m⁻². Pro experimenty, které měly za úkol porovnat kvalitu různých zátěrů byl použit jednotný nános kolem 1000 g.m⁻². Tato velikost nánosu současně odpovídá používaným disperzním systémům ve s.p. Bytex závod Vratislavice.

Kvalita vytvrzeného zátěru na textilii byla vyhodnocena měřením úhlu, při kterém při ohybu přes hrana se objevila první prasklina.

V tabulce č.41 je uveden přehled provedených experimentů a dosažených výsledků úhlu lomu. Vyšší hodnota úhlu odpovídá kvalitnějšímu zátěru.

Tab. č.41

Č.vz.	složení pasty	dávka/kGy	O ₂ /ppm	v/m.min ⁻¹	/°/
1	100% CaCO ₃ 100% UPE 9	80	500	50	105
2	100% UPE 9 200% CaCO ₃	80	500	50	75
3	100% UPE 9 200% CaCO ₃	80	3700	50	58,3
4	100% UPE 9 200% CaCO ₃	80	3800	50	50,3
5	100% UPE 9 200% CaCO ₃	80	3900	50	44,7
6	100% UPE 8 200% CaCO ₃	80	3900	50	120
7	55% UPE 9 45% TPGDA 200% CaCO ₃	80	500	50	81,7
8	55% UPE 8 45% HODA 240% CaCO ₃	80	500	50	65
9	55% UPE 9 45% TPGDA 250% CaCO ₃	80	500	50	66,7
10	55% UPE 8 45% HODA 300% CaCO ₃	80	500	50	55
11	55% UPE 9 45% HODA 300% CaCO ₃	80	500	50	51,7

Z provedených experimentů vyplynulo několik závěrů:

- a) použití 100% reaktivní systémy je možné plnit mikromletým vápencem přibližně do 250 %. Plnění na 300 % sice bylo odzkoušeno, ale vytvrzený film již postrádal vhodné mechanické vlastnosti - byl lámavý. Podstatné zhoršení mechanických vlastností vytvrzeného filmu se projevuje při plnění na více než 200 %;
- b) pokles kvality inertizační atmosféry se projevuje na kvalitě vytvrzeného filmu. Nejen, že povrch může zůstat lepkavý (vlivem reakce povrchových vrstev s kyslíkem), ale zhorší se i mechanické vlastnosti;
- c) použitá reaktivní monomerní ředidla zhoršují vlastnosti vytvrzeného 100% reaktivního systému, obsahují-li plnivo;
- d) tripropylenglycoldiakrylát v naplněném 100% reaktivním systému vytváří po vytvrzení pružnější film, než stejně množství hydroxidietyldiakrylátu;
- e) nejlepších vlastností rubní vrstvy je dosaženo při použití naplněného oligomeru UPE 8 bez monomerních ředidel.

S použitím polyesterakrylátové pryskyřice UPE 8 jsou však spojeny některé technologické problémy. Tato pryskyřice je při 20°C vysoce viskozní a téměř neteče. Směsování s plnivem je nutné provádět při zahřátí na 40-50°C, kdy se podstatně sníží její viskozita. Rovněž, pokud by se provádělo zatírání studené pasty na koberec, nedošlo by k dostatečnému zatečení 100% reaktivního systému mezi fibrily kabílky. To by mělo za důsledek nedostatečné ukotvení smyčky kabílky. Z tohoto důvodu je nutné pastu dávkovat před rakli zahřátou na 50°C.

Dalším závažným faktorem vytvrzování 100% reaktivních rubních vrstev na všívaných kobercích je účinek vysokoenergetického záření na polypropylenovou podkladovou tkaninu. Polypropylen je polymer, u kterého jednoznačně převažují degradační reakce a to už v oblasti nízkých dávek záření (kolem 20 kGy).

Theoreticky je možné použít takovou energii záření, která by vytvrdila film 100% reaktivního systému a po výstupu z filmu by došlo k prudkému poklesu ukládané energie, takže by zářením byly zasaženy jen povrchové vrstvy (několik mikronů) polypropylenu. To však v této konkrétní aplikaci není realizovatelné. Důvod je ten, že všíváním kabílku vzniká prostorová struktura textilie,

kdy smyčky kabílku vystupují o 1 - 2 mm nad povrch podkladové textilie. Tyto smyčky se nasytí 100% reaktivním systémem a musí být v celém objemu vytvrzeny. Takže, ačkoliv by vytvrzení 300 g.m^{-2} zářeru stačila energie urychlovače 340 keV, je pro tento nános nutné použít energie kolem 500 keV. Proto v místech, kde není podkladová tkanina kryta kabílkem, dojde k jejímu prozáření v celém objemu. Přitom dávka potřebná na vytvrzení 100% reaktivního systému (50-80 kGy) by postačovala k takové oxidační degradaci POP, že by zhruba za rok došlo ke ztrátě pevnosti přibližně na 1/3 původní hodnoty.

Přesto u zhotovených vzorků se tento jev neprojevil ani po dvouletém skladování. Pro tento jev bylo nalezeno následující vysvětlení:

- a) Ozářování probíhá v inertní atmosféře, takže reakce volných radikálů s kyslíkem jsou omezeny na minimum.
- b) Post - radiační oxidační reakce jsou omezeny, protože POP je krýt silnou vrstvou vytvrzeného filmu 100% reaktivního systému, kterým vzdušný kyslík difunduje pomalu.
- c) V současných POP vláknech se používají stabilizátory typu HALS III.generace, které fungují jako účinné lapače volných radikálů.
- d) Mechanické vlastnosti textilie z části přebírá vytvrzená rubní vrstva.

Závěr kapitoly 5.4.

Z provedených experimentů je vidět, že vytvrzování rubních vrstev všívaných koberců urychlenými elektronami je zvládnutelné. Pro tvorbu rubní vrstvy na bázi 100% reaktivního systému existuje v ČSSR vhodná pryskyřice polyesterakrylátového typu UPE 8, kterou zatím poloprovozně vyrábí VÚSPL Pardubice. Pokud bude zajištěno odbyt na tuto pryskyřici, bude postavena výrobní jednotka. Tento oligomer je možné plnit mikromletým vápencem na 200 - 250 %. Při směsování s vápencem a potom při zatírání pasty je však nutné, kvůli snížení viskozity, zahřát 100% reaktivní systém na 50°C. Pro vytvrzení tohoto systému je zapotřebí inertní atmosféra s obsahem 500 - 1000 ppm O_2 a absorbovaná dávka záření (urychlených elektronů) 50 - 80 kGy. Použitá energie urychlených elektronů musí být vyšší, než jsou vypočítané hod-

noty podle absorpce v závislosti na plošné hmotnosti. Pro vytvření rubní vrstvy odpovídající plošnou hmotností současným disperzním zátěrům (1000 g.m^{-2}) by bylo zapotřebí použít urychlovač elektronů s energií minimálně 1,5 MeV. Pro zakotvení smyček kabílku, při splnění dalších funkcí požadovaných u této rubní úpravy, však postačuje zátěr $300-500 \text{ g.m}^{-2}$, na jehož vytvření je zapotřebí použít urychlovače s minimální energií 570 keV. Očekávané problémy s degradací polypropylenové podkladové textilie účinkem záření, se neprojevily.

5.5. Rubní vrstvy potahových tkanin

Některé typy potahových tkanin na nábytek, které vyrábí s.p. Bytec, mají v osnově POP kabílek. Pokud by se neprovědla rubní úprava, docházelo by při napínání tkaniny ke klouzání útku po osnově a k deformacím vazby. Proto se provádí nanášení brodicím válcem disperzního pojiva na bázi polyvinylacetátu na rubní stranu potahovek. Po vysušení a kondenzaci má nános velikost 20 g.m^{-2} .

Při tvorbě rubní vrstvy na potahových tkaninách byly uplatněny zkušenosti získané na všívaných kobercích. K experimentům byly vybrány polyesterakrylátové pryskyřice UPE 8 a UPE 9. Od úpravy viskozity monomerními "ředidly" bylo upuštěno.

V první fázi experimentů byl volen nános 25 g.m^{-2} , protože nebyla k dispozici 20 g krabičková rakle. Přímým nánosem docházelo, díky struktuře tkaniny, k tvorbě vyšších nánosů. Proto byl v dalších pokusech použit nepřímý nános na POE fólii. Ta byla přenesena na tkaninu tak, aby se 100% reaktivní systém dostal do styku s rubní stranou potahovky. Zakalandrováním mezi gumovými válci, došlo k proniknutí pryskyřice do textilní vazby. Ozářování bylo prováděno na urychlovači elektronů Otto Dürr ESH 150-020, přes přenosovou POE fólii. Rychlosť průchodu ozařovací zónou byla 50 m.min^{-1} , inertizační dusíková atmosféra měla obsah $500 - 900 \text{ ppm O}_2$, absorbovaná dávka činila 80 kGy . Po vytvření byla POE fólie odseparována.

Vzhledem k úspěšnosti prvních pokusů byl u druhé série snížen nános na 15 g/m^2 . Postup zůstal stejný.

Pro hodnocení kvality rubní úpravy byla použita zkouška rutinně prováděná ve výrobě - s.p. Bytec z. 08 Rumburk provoz Horní Jindřichov. Jedná se o zkoušku "Posun nití ve švu" podle ČSN 80 08 42.

Všechny zhotovené vzorky vyhověly této zkoušce.

Závěr kapitoly 5.5.

Lze tedy říci, že tvorba rubních vrstev potahovek pomocí 100% reaktivních systémů je realizovatelná. Během experimentů vznikla řada technologických poznatků, z nichž nejdůležitější jsou tyto :

- a) Pryskařice UPE **9** je možné nanášet za studena (20°C), jak přímým, tak nepřímým nánosem. Metoda brodicího válce opatřeného stíracím nožem je rovněž použitelná.
- b) Pryskařici UPE **8** je nutné nanášet za tepla, zahřátou na 50°C . Nejvíce vyhovuje nepřímý nános na přenosovou fólii. Pokud se použije přímý nános vyhřívanými válci, vzhledem k malé tepelné kapacitě nánosu, dojde při jeho přenesení na textilii poměrně rychle k vychladnutí a celkově k menší penetraci mezi elementární vlákna textilie, než u UPE **9**.
- c) Ve zpevnění vazby nebyl u obou oligomerů naměřen významný rozdíl.
- d) Pro zabránění deformací vazby vlivem napětí, postačí nános o plošné hmotnosti 15 g.m^{-2} .
- e) Při použití pryskařice UPE **8** se proces komplikuje, případně prodražuje ohříváním a přenosovou fólií, proto je výhodnější pracovat s UPE **9**.
- f) Na vytvrzení rubního nánosu zatečeného do textilie postačí energii 100 keV.
- g) Tato energie při potřebné absorbované dávce záření (80 kGy) způsobuje degradaci jak POP osnovy, tak bavlněného útku i přes inertizaci ozařovací zóny. Degradační reakce, však nepostihují celý objem textilie, jen povrchové rubní vrstvy, takže si potahovka uchovává pevnost.

6. Některé poznatky ekonomického charakteru

6.1. Síťování NT Petex

S.p.Juta závod Úpice vyrábí ročně 980 t této netkané textilie v plošných hmotnostech od 50 do 600 g.m^{-2} . Největší odběrateli jsou s.p.Vertex závod Hodonice a s.p.Skloplast Trnava, které tuto textilii používají jako podkladovku pro proplétané skleněné rohože. K těmto účelům je používán Petex $50 - 200 \text{ g.m}^{-2}$. Dalším odběratelem je s.p.Mitop Mimoň, který používá Petex 50 g.m^{-2} pro termoplastické pojení. Pozemní stavby používají Petex 400 g.m^{-2} , jako podklad pod PVC podlahové krytiny. Jedním z nejmenších odběratelů jsou s.p.Jitex Písek a s.p. OP Prostějov, které používají Petex 50 g.m^{-2} jako tuženku.

Z provedených experimentů je zřejmé, že zesítěný Petex by se mohl dobře uplatnit při termoplastickém pojení všude tam, kde je nežádoucí roztečení POE vlivem teploty. Tedy při termoplastickém pojení. To se týká použití Petexu jako tuženky a při pojení NT v Mitopu.

Petex se vyrábí v šíři do 300 cm a řeže se během navíjení na šíři požadovanou zákazníkem.

Výrobní rychlosť je dána požadovanou plošnou hmotností a nepřekračuje 2 m.min^{-1} .

Za těchto podmínek by ozařování muselo být prováděno v samostatném kroku na převíjecím zařízení, protože pro uvažovanou dávku záření 200 kGy by výrobní rychlosť činila 10 m.min^{-1} .

Pro ozařování by vyhovoval urychlovač elektronů energií 120 keV , s možností nastavení menší energie. Šíře elektronového svazku by měla činit 180 cm, s proudovou hustotou $0,8 \text{ mA.cm}^{-1}$ pracovní šíře.

Tento urychlovač by umožňoval zpracovávat zboží o šíři 150 cm.

Vzhledem ke kolísání vstupního napětí do transformátoru urychlovače a k regulačním výchylkám automatiky ovládání urychlovače se doporučuje nepracovat při maximálním proudu, ale asi při 90 %. Z těchto údajů lze vypočít produktivitu $13,5 \text{ m}^2.\text{min}^{-1}$ ozářené NT.

Při jednosměnném provozu je roční fond pracovní doby přibližně 2160 hod, při dvousměnném 4320 hodin.

Na základě zkušeností s urychlovači ESH, lze odhadnout využití fondu pracovní doby při ozařování Petexu, na 75 %.

Požadovaným technickým parametry odpovídají urychlovače CB firmy ESI (USA) a TESHCO firmy Taubert GMbH (NSR).

U typu CB byla stanovena cena přibližně 750 tis USD a u typu TESHCO 1,4 mil DM (nabídky roku 1989).

Ve stejném období činil kurz 15 Kčs/1 USD a 8,16 Kčs/ 1 DM.

Cenu převíjecího zařízení pod urychlovačem lze odhadnout na 350 tis.Kčs.

Pro urychlovače elektronů bývá zvykem stanovit odpisy ze zařízení na 10 let.

Na náhradní díly při provozu urychlovače elektronů je nutné počítat 1000 DM ročně.

Příkon odpovídající ozařovací linky lze odhadnout na 18 kW a cena za 1 kWh činí 0,58 Kčs.

Pro obsluhu zařízení je zapotřebí 1 pracovník na směnu. Pro další výpočty bude uvažováno s jeho platem 2 300 Kčs měsíčně.

Propočet nákladovosti ozařování je uveden v tabulce č.42.

Tab.č. 42

Cena urychlovače	11,25-11,42 mil.deviz.Kčs
cena převíjecího zařízení	0,35 mil.Kčs
roční odpisy	1,16-1,177 mil.Kčs
náklady na náhr.díly/rok	0,00816 mil.deviz.Kčs
roční produkce	
jedna směna	1,312 mil. m^2
dvě směny	2,624 mil. m^2
náklady z odpisů a ND na m^2	
jedna směna	0,89-0,90 Kčs
dvě směny	0,45 Kčs
přímé mzdy na 1 m^2	0,03 Kčs
OPN na 1 m^2	0,015 Kčs
energetické náklady na 1 m^2	<u>0,013 Kčs</u>
zpracovací náklady na 1 m^2	
jedna směna	0,945-0,955 Kčs
dvě směny	0,515 Kčs

Správní režie a kompletní kalkulace výrobní režie není známa. Stejně tak i zisk.

Proto není možné vyjádřit celkové náklady na úpravu.

6.2. Laminovaná tkanina

Účinkem radiačního procesu dochází ke zhoršení mechanických vlastností. Aby se mohlo uplatnit síťování, bylo by zapotřebí změnit surovinovou skladbu laminátu a i poměry mezi tkaninou a laminační vrstvou. To se ze strany výrobce jeví jako nevhodné.

S ohledem na tyto skutečnosti nemá smysl provádět ekonomické propočty.

6.3. Fóliová vlákna

Původní úvaha využití síťovaných fóliových vláken vycházel z předpokladu stejné tepelné odolnosti, jako u PES vláken. Náhrada PES vláken podstatně levnějšími fóliovými měla vytvořit ekonomický předpoklad pro aplikaci radiační technologie.

Zkoušky provedené ve Výzkumném ústavu vzduchotechniky však ukázaly, že filtry zhotovené z fóliových vláken mají malou odlučivost a vysokou tlakovou ztrátu na prach. Z těchto důvodů by nemohly konkurovat nebo nahradit filtry z PES vláken.

Avšak tím, že došlo ke zvýšení tepelné odolnosti filtrů na 210 - 230°C, posunul se problém do oblasti tepelně vysoko odolných filtrů.

V současné době se na tyto filtry používá teflonových, benzimidazolových, případně dalších modifikovaných vláken. Cenová úroveň těchto vláken je vysoká.

Na síťování již hotové filtrační NT je zapotřebí urychlovač elektronů s pracovní šíří 140 cm, s energií buď 800 keV, nebo 380 keV. Těmto požadavkům vyhovuje typ "Dynamitron" od firmy Radiation Dynamics Inc. (USA). Vzhledem k tomu, že se jedná o zastaralou konstrukci, je možné ho zakoupit za výprodejní cenu kolem 200 tis.USD.

Náklady na náhradní díly by mohly být ve výši 500 USD za rok.

Příkon urychlovače s převíjecí linkou lze vypočítat ve výši 160 kW.

Na výrobu by byl zapotřebí 1 pracovník s uvažovaným platem 2300 Kčs měsíčně.

Propočet zpracovacích nákladů je uveden v tabulce č. 43.

Tab.č. 43

Cena urychlovače	3 mil.deviz.Kčs
cena převíjecího zařízení	0,35 mil.Kčs
roční odpisy	0,335 mil.Kčs
náklady na háhrad.díly/rok	0,0075 mil.deviz.Kčs
roční produkce	14 tis.m ²
přímé mzdy na 1m ²	1,97 Kčs
náklady z odpisů a ND na 1m ²	24,47 Kčs
OPN na m ²	0,99 Kčs
energetické náklady	0,047 Kčs
zpracovací náklady na 1m²	27,48 KKčs

Takto vysoké zpracovací náklady nedovolují realizovat výrobu filtrů radiačním zesítěním fóliových POE vláken.

Největší náklady jsou způsobeny investiční náročností. Přitom v ČSSR neexistuje urychlovač elektronů, který by bylo možné využít i pro síťování filtrů.

6.4. Rubovky koberců

V současné době je cena všívaných koberců vztažena na 1 kg hmotnosti. Proto je výhodné vytvářet silné (hmotné) rubní vrstvy a prodávat vlastně "balast". Dokud nedojde ke změně tvorby ceny, je nutné počítat s tím, že rubní vrstvy budou mít plošnou hmotnost 1000 - 1200 g.m⁻².

Na vytváření takto vysokého nánosu by bylo zapotřebí urychlovače elektronů o energii 1,5 MeV. Při těchto energiích je však zapotřebí stínit urychlovač betonovou kobkou. Zařazení betonového stínění do výrobní haly na všívané koberce je sice teoreticky možné, ale nereálné.

Současně stejně komerční důvody vedou k tomu, že se nemohou projevit dobré vlastnosti 100% reaktivních systémů. Naopak se stává radiační proces nákladnější na přímý materiál. Klasické používané disperzní pojivové systémy stojí v přepočtu na sušinu 28 - 32 Kčs.kg⁻¹ a plní se na 250 - 300 % vápencem. 100% reaktivní systém UPE 8 je možné plnit na 200 % a stojí 70 Kčs.kg⁻¹.

Ekonomické výhody radiační technologie by se mohly projevit při změně způsobu tvorby ceny. Kdy by velikost rubního nánosu poklesla na postačující množství 300 - 500 g.m⁻². Došlo by k vy-

rovnání materiálových nákladů na rubní zátěr. Současně by po-klesly náklady za energii. Zastavěná plocha by klesla z 260 m^2 na přibližně 15 m^2 . Produktivita vytvrzování by se zvýšila ze $4 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ na max $40 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Tím by odpadla druhá a třetí smě-na.

Porovnání současné technologie a technologie s radiačním vytvrzením je provedeno v tabulce č. 44.

Tab.č.44

Náklady	disperzní systémy (1200 g.m ⁻²)	100% reaktivní systémy (500 g.m ⁻²)
pojivo na 1 m^2	10,28 Kčs	11,67 Kčs
plnivo na 1 m^2	0,10	0,04
energie na 1 m^2	0,38 Kčs	0,017 Kčs
odpisy na 1 m^2	x	odhad 0,38 Kčs
přímé mzdy, odhad na 1 m^2	0,08 Kčs	0,02 Kčs
OPN, odhad na 1 m^2	0,04 Kčs	0,01 Kčs
zpracovací na 1 m^2	10,88 +x Kčs	12,14 Kčs

Pokud však by i nadále byla cena všívaného koberce odvozena od jeho hmotnosti, předložená úvaha by neplatila, protože náklady vyčíslené v tabulce č. 44 jsou vztaženy u 100% reaktivního systému na nános 500 g.m^{-2} .

6.5. Rubovky potahovek

Při současné výrobě je $k_{zasušení}$ a vytvrzení rubní úpravy používáno pece firmy Krantz (NSR). Tato pec je vytápěna svojí vlastní kotelnou na topný olej, která stojí doslova na hranici s NDR. Použití tohoto zdroje představuje náklady na energii $0,16 \text{ Kčs.m}^{-2}$ při 3 mil.m^2 ročně.

Pro zátěr se používají disperzní pojiva v ceně zhruba 24 Kčs.kg^{-1} sušiny a velikost nánosu činí 20 g.m^{-2} . Náklady na rubní úpravu včetně přímých mezd činí $0,693 \text{ Kčs.m}^{-2}$ a z toho přímý materiál představuje přibližně $0,45 \text{ Kčs.m}^{-2}$.

Linka pracuje průměrnou rychlostí $30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzhledem k nutným vyhřívacím časům a k omezené produkci tkalcovny zpracuje 3 mil.m^2 potahových tkanin ročně.

Pro radiační vytvrzování by bylo možné použít urychlovače elektronů s energií do 100 keV a s pracovní šíří 180 cm. Pro

tyto účely by nejvíce vyhovoval urychlovač typu "CB" firmy ESI (USA). Při proudu $0,8 \text{ mA.cm}^{-1}$ šíře by měl stejnou produktivitu, jako současná linka. Příkon zařízení lze odhadnout na 15 kW. To při ceně $0,58 \text{ Kčs.kWh}^{-1}$ představuje náklady za energii $8,7 \text{ Kčs.hod}^{-1}$.

Náklady na přímý materiál při 15 g.m^{-2} 100% reaktivního systému UPE 8 (nebo UPE 9) by činily $1,05 \text{ Kčs.m}^{-2}$.

Cena vhodného urychlovače činí přibližně 550 tis.USD. To v přepočtu představuje přibližně 8,25 mil.deviz.Kčs.

Vzhledem k tomu, že linka Krantz již doslubuje, bude nutné zakoupit nový vytvrzovací systém. Klasická tepelná pec na úrovni starého zařízení stojí přibližně 980 tis.DM. To představuje 7,99 mil.deviz.Kčs.

Porovnání nákladovosti klasické technologie, která je v provozu, klasické technologie s novou pecí a radiační technologií je provedeno v tabulce č.45 .

Tab.č. 45

náklady na 1m^2	stávající výroba	nová klasická technologie	radiační technologie
přímý materiál	0,45 Kčs	0,45 Kčs	1,05 Kčs
odpisy	Ø	2,67 Kčs	2,75 Kčs
energie		0,05 Kčs	0,005 Kčs
přímé mzdy		0,018 Kčs	0,018 Kčs
OPN		0,009 Kčs	0,009 Kčs
Zpracovací	0,693	3,20 Kčs	3,83 Kčs

Z tohoto porovnání je vidět, že jakákoliv nová technologie bude několikanásobně dražší, než stávající výroba. Důvodem jsou odpisy ze zařízení. Radiační technologie vychází jako nejnáročnější. Její přínosy však spočívají v ekologii a ve zlepšení pracovního prostředí. Při zavedení této technologie by bylo možné zrušit zmíněnou kotelnu, která pracuje na topný olej. Současně by odpadlo vypouštění zbytků dispezních pojiv do kanalizace.

7. Poznatky získané prací

Cílem práce bylo seznámit se s úrovní vědomostí ve světě o radiačních technologiích. Na základě provedeného průzkumu vybrat takové radiační úpravy textilií s polyolefinovými vlákny, které by mohly být technologicky a ekonomicky v našem textilním průmyslu realizovatelné. Dále u těchto vybraných technologií provést laboratorní odzkoušení s upřesněním podmínek a vyhodnocení dosažených vlastností úprav. A na základě získaných poznatků se pokusit o ekonomické posouzení technologických postupů.

S ohledem na celkovou šíři záběru zkoumané problematiky, je provedeno rozdělení této kapitoly na dvě části.

V části první jsou shrnutы poznatky teoretického charakteru, které byly získány při experimentech zaměřených na odzkoušení účinku vybraných radiačních postupů na polyolefinové textilie. Protože výzkum v této oblasti byl ve světě veden se zaměřením na fólie, jsou předloženy poznatky o chování textilií většinou zcela nové.

Druhá část této kapitoly shrnuje poznatky, které mají význam pro praxi.

7.1. Teoretické poznatky

7.1.1. Síťování NT Petex

NT Petex je vyráběna z POE Bralen SA 200-22. Tento polymer je středně větvený, vysokomolekulární ($MW=1,66\pm0,28 \cdot 10^6$) a má širokou distribuční křivku relativních molekulových hmotností ($MN=1,04\pm0,18 \cdot 10^4$; $MW/MN=1,6 \cdot 10^2$).

Po ozáření této NT urychlenými elektronami roste pevnost s absorbovanou dávkou záření. V závislosti na rychlosti průchodu ozařovací zónou je nárůst pevnosti nejmenší v intervalu $27-30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Nárůst pevnosti je o 50 % vyšší oproti původní hodnotě.

Tažnost s absorbovanou dávkou záření roste a současně s větší rychlostí průchodu ozařovací zónou klesá.

Obsah gelu (hmotnostní výtěžek síťujících reakcí) strmě roste s absorbovanou dávkou. Závislost na rychlosti průchodu je malá. Maximální výtěžek gelu činil asi 45 %. Toto množství je nedostatečující, aby polymer mohl být považován za zcela zesítěný. Z toho lze odvodit, že pro radiační síťování, není Bralen SA 200-22 nevhodnějším polymerem.

Pro získání představy o negativním (degradačním) chování ozářeného polymeru bylo provedeno stanovení množství vzniklých radikálů, jako výsledek rekombinačních radikálových reakcí.

Obsah karboxylových skupin (COOH) začně strmě narůstat od absorbované dávky záření 150-180 kGy. Závislost na rychlosti průchodu je malá.

Obsah trans-vinylenových skupin ($\text{CH}=\text{CH}$) roste téměř lineárně s dávkou a je nejvyšší při rychlosti $28-30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Obsah vinylenových skupin ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) rovněž s absorbovanou dávkou roste a maximum je při rychlosti kolem $30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Obsah vinylidenových skupin ($=\text{C}=\text{CH}_2$) prudce s dávkou klesá a od cca 230 kGy opět narůstá. Minimum v závislosti na rychlosti je kolem $30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dalšími novými poznatky je mechanické chování ozářeného Petexu při působení tepla. Vyhodnocení těchto vlastností bylo provedeno DMT analýzou.

Reálný (storage) modul G' roste téměř lineárně s absorbovanou dávkou záření a se zvyšující se rychlostí průchodu ozařovací zónou. Inflexní bod imaginárního (loss) modulu i G'' má maximum při dávce 180 kGy a při rychlosti $30 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Při analýzách DMT vlivem vibrací vzorku dochází často k chybám k měření, které se nejvíce projevují na výsledných hodnotách imaginárního modulu ($i G''$). Proto i přesto, že matematická analýza nalezené modelové funkce potvrdila korelací s naměřenými daty, vykazuje tento model vlastnosti, které nejsou ve shodě s teorií.

Tangens delta roste strmě s absorbovanou dávkou záření a s rychlostí průchodu.

Rentgenografická měření nasvědčují tomu, že zářením jsou nejvíce ovlivněny amorfni oblasti polymeru.

7.1.2. POE laminovaná tkanina

Absorpce urychlených elektronů vyvolává rozdílné reakce v obou polymerech, z kterých je laminovaná tkanina vyrobena.

Při stejně absorbované dávce záření, dochází v Bralenu NA 7-25 (laminační vrstva) k siťování a tím i zvýšení tepelné odolnosti. Vzhledem k tomu, že tato laminační vrstva je tenká, snadno do ní difunduje vzdušný kyslík, takže v ní proběhnou radiačně oxidační degradační reakce. Ty potom způsobují snížení mechanické pevnosti, rázové odolnosti, zažloutnutí a změny ve struktuře.

Účinek záření na Liten VB 33 i při dávce záření 200 kGy má minimální vliv na změnu jeho vlastností. Tento jev se dá zysvitit menší citlivostí vysoce orientovaných lineárních polyetylenu vůči záření.

7.1.3. Fóliová vlákna

Při ozáření fóliových vláken z rozštěpené fólie Liten VB dochází v závislosti na dávce k nárůstu pevnosti. Tento nárůst lze modelovat kvadratickou funkcí. Projevuje se i závislost na rychlosti průchodu ozařovací zónou, kdy při větší rychlosti ($50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) je nárůst pevnosti vyšší.

Tažnost při malých rychlostech průchodu ($10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) s absorbovanou dávkou klesá. Při větších rychlostech ($50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) roste do dávky 330 kGy a potom klesá.

Obsah gelu s absorbovanou dávkou roste a při rychlosti $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ má maximum při dávce 440 kGy. Při rychlosti $50 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ve sledovaném rozmezí dávek, obsah gelu rostl. Pokud budeme uvažovat polymer za zesítěný při překročení obsahu gelu 60 %, potom je v závislosti na rychlosti zapotřebí ozářit fóliová vlákna z Litenu VB dávkou 320-420 kGy.

Všechny naměřené výsledky prokázaly možnost účinného zásahu do vlastností použitého polymeru, ale při poměrně vysokých dávkách záření.

7.1.4. Rubní vrstvy všívaných koberců

Pro experimenty použité 100% reaktivní systémy UPE 8 a UPE 9 bylo možné plnit přibližně na 200 % mikromletým vápencem. Při překročení této hranice docházelo ke zhoršení mechanických vlastností vytvrzené rubní vrstvy.

Polyesterakrylát UPE 8 tvoří pružnější naplněný film, než UPE 9.

Odzkoušená reaktivní "ředidla" TPGDA A HDDA zhoršovala mechanické vlastnosti vytvrzené rubní vrstvy.

Pro vytvrzení těchto 100% reaktivních systémů postačovala absorbovaná dávka záření 45 - 55 kGy, ale provozně bezpečná se projevila dávka 80 kGy.

Na vytvrzení vytvořené rubní úpravy urychlenými elektronami, je zapotřebí inertovat ozařovací zónu dusíkem. Maximálně přípustný obsah kyslíku v ozařovací zóně činil 4000 ppm, ale nej-

vhodnější se ukázal obsah kyslíku do 1000 ppm.

7.1.5. Rubní vrstvy potahových tkanin

Oba použité 100% reaktivní systémy UPE 8 a UPE 9 pro zpevnění vazby potahových tkanin vyhověly.

Dostatečného zpevnění bylo dosaženo již při nánosu 15 g.m^{-2} .

7.2. Poznatky významné pro praxi

7.2.1. NT Petex

Síťováním této NT se dosáhne významného zvýšení tepelné odolnosti a i zlepšení pevnosti. Těchto nových vlastností lze s úspěchem využít tam, kde se Petex používá při termoplastickém pojení. Tj. v s.p.Mitop Mimoň na pojení dvou vrstev NT na sebe a zejména v konfekčních závodech jako tuženky. Zesítěný Petex by totiž bylo možné termoplasticky pojít bez rizika roztečení při překročení teploty intervalu tání. Pro obě aplikace by vyhovovala NT Petex při plošné hmotnosti 50 g.m^{-2} .

V současné době však v ČSSR neexistuje vhodný zdroj záření pro úpravu této NT. Zároveň výrobce Petexu s.p.Juta závod Úpice neuvažuje o žádném rozšíření výroby a svoji plnou kapacitu má bez problémů vyprodánu, takže nemá motiv pro zlepšení užitných vlastností existující výroby.

7.2.2. Laminované POE tkaniny

U současné konstrukce této tkaniny dochází účinkem záření ke zhoršení mechanických vlastností. Pokud by se měl projevit pozitivní účinek radiačního síťování, muselo by dojít k překons-truování laminátu. To by znamenalo takový zásah do výroby, který je pro s.p.Technolen Lomnice n.Polelkou nepřijatelný.

7.2.3. Filtry z fóliových vláken

Filtry zhotovené ze síťovaných POE fóliových vláken mají poměrně vysokou tlakovou ztrátu na prach Spongelist. Odlučivost je malá nebo střední.

Proto původně uvažovaná náhrada PES filtrů s použitím do 180°C není reálná. Vyrobené filtry i když mají tepelnou stabilitu, nemohou svými vlastnostmi PES filtrum konkurovat.

Avšak s ohledem na to, že tyto filtry mají tepelnou odolnost do $210 - 230^{\circ}\text{C}$, lze je uvažovat jako konkurenci filtrů zhotovených z aramidových nebo teflonových vláken. Současná poptávka na takovéto druhyfiltrů činí v ČSSR 1000 bm.r^{-1} v šíři 140 cm. Pro toto množství je neekonomické stavět zvláštní linku na síťování fóliových vláken. Investiční náročnost by byla neúměrná - viz tabulka č. 43.

Vzhledem k tomu, že v ČSSR neexistuje vhodný zdroj záření pro úpravu těchto filtračních textilií, nelze očekávat jejich uplatnění. Do budoucnosti by jedinou schůdnou cestou bylo využití volné kapacity urychlovače elektronů a linky na výrobu sklolaminátů v ZSKN Krnov závod Tišnov. O výstavbě linky na lamináty však doposud nebylo rozhodnuto.

7.2.4. Všívané koberce

Pro vytvrzování rubních vrstev všívaných koberců, by na vytvrzení zpracovávané šíře 4 - 5 m byly zapotřebí dva urychlovače elektronů vedle sebe, které by mohly být napojeny na jeden transformátor.

Při nánosu 1000 g.m^{-2} by bylo zapotřebí použít energii $1,5 \text{ MeV}$. Takto vysoká energie si vynucuje umístění ozařovacího uzlu do betonové stínicí kobky. To by zkomplikovalo výrobní postup.

S touto energií pracují konstrukčně zastaralé urychlovače typu Dynamitron, nebo některé urychlovače sovětské výroby. Sovětské typy však mírají řadu technických i konstrukčních závad a špatně řešené rozmitání, takže se nedosahuje potřebné homogenity svazku urychlencích elektronů.

Produktivita takovéto linky by však mohla činit až 40 m.min^{-1} . Při vyráběním množství všívaných koberců v s.p. Bytex z. Vratislavice $8 \text{ mil.m}^2 \text{ r}^{-1}$, by při nasazení radiační technologie došlo k odbourání 2. a 3. směny.

100% reaktivní systém UPE 8 by bylo možné plnit na 200 %, zatímco disperzní systémy se plní na 200 - 400 %.

Pro úkotvení smyček kabílku by při použití 100% reaktivního systému postačoval nános $350 - 500 \text{ g.m}^{-2}$. U disperzních systémů se používá nános $1000 - 1200 \text{ g.m}^{-2}$.

Z tabulky č. 44 je zřejmé, že i při neznámé odpisové sazبě z klasické tepelné linky Brückner, jsou zpracovací náklady na radiační technologii vyšší. Důvodem je vysoká cena 100% reaktivních systémů. Tato nevýhoda se projeví i tehdy, pokud by došlo ke snížení nánosu z 1200 g.m^{-2} na 500 g.m^{-2} . Přičemž je nutné počítat s tím, že snížení plošné hmotnosti, by se negativně projevilo na ceně a i na zisku.

Přesto, že radiační technologie vytvrzování rubních vrstev na všívaných kobercích má výhody (např. odbourání 2. a 3. směny, menší zastavěná plocha, menší energetická náročnost, zlepšení ekologie a pracovního prostředí), nevýhody převažují (nutnost stínění betonovou kobkou, není na trhu k dispozici moderní typ urychlovače s lokálním stíněním, vyšší zpracovací náklady, prodejní cena odvozená od hmotnosti).

Z těchto důvodů nelze v současnosti pro tuto oblast očekávat zavedení radiační technologie. K aktualizaci problému by však mohlo dojít při změně tvorby cen, při navýšení cen energií a při změně úrovně reálných mezd.

7.2.5. Potahové tkaniny

Na tvorbu zpevňující rubní vrstvy potahových tkanin s POP osnovou jsou 100% reaktivní systémy použitelné. K dispozici by byl tuzemský polyesterakrylát UPE 9. Při nánosu 15 g.m^{-2} by materiálové náklady na radiačně vytvrzenou rubní vrstvu činily $1,05 \text{ Kčs.m}^{-2}$. Při současném systému představují $0,693 \text{ Kčs.m}^{-2}$.

Celkové zpracovací náklady na radiačně vytvrzenou rubní vrstvu by mohly činit $3,83 \text{ Kčs.m}^{-2}$. U používaného systému jsou na úrovni $0,693 \text{ Kčs.m}^{-2}$.

Radiační technologie je sice ekonomicky náročnější, ale představuje řešení několika závažných problémů v s.p. Bytex závod Rumburk provoz Horní Jindřichov. Bylo by možné zbořit kotelnu stojící na státní hranici s NDR. Současně by se vyřešily ekologické problémy s provozem disperzních systémů. Došlo by i k relativní úspoře pracovních sil o dva pracovníky.

Vzhledem k tomu, že pro udržení výroby tohoto sortimentu, bylo zapotřebí zakoupit novou pec, budou vytvořeny ekonomické předpoklady pro konkurenci klasické tepelné a radiační technologie. Přesto, že zpracovací náklady vycházejí o $0,63 \text{ Kčs.m}^{-2}$ vyšší u radiační technologie, představuje tato technologie řešení

řady specifických problémů v provozu Horní Jindřichov.

Do návrhu inovace strojního zařízení v tomto závodě, by měla být zapracována radiační technologie a posuzována jako alternativní řešení.

Závěr kapitoly 7.

Provedené práce přinesly řadu zcela nových teoretických poznatků. Současně prokázaly, že radiační technologie jsou po technické stránce úspěšné.

Mimo síťování laminované tkaniny z POE pásků, se potvrdily očekávané pozitivní efekty u vybraných aplikací. U Petexu vzrostla pevnost a zvýšila se tepelná odolnost, u filtrů z fóliových vláken se zvýšila tepelná odolnost, u vytvřených rubních vrstev všívaných koberců bylo možné snížit jejich plošnou hmotnost a u rubních vrstev potahových tkanin řešit problémy spojené s používáním disperzních pojivových systémů.

Na druhou stranu představuje použití urychlovačů elektronů pro iniciaci reakcí vysoké investiční zatížení procesů.

V případě úpravy Petexu nemá výrobce zájem podnikat další náročnou investiční akci, už s ohledem na to, že dosavadní vyráběné množství má bez problémů vyprodáno.

U filtrů pro horkovzdušnou filtrace je potřeba těchto filtrů v ČSSR tak malá, že výstavba radiační linky by byla zcela neekonomická. Jedinou možností pro realizaci těchto filtrů by bylo využití volné kapacity plánované linky pro vytvrvzování sklolaminátů. Pokud k výstavbě této linky v ZSKN závod Tišnov dojde.

V případě vytvrvzování rubních vrstev všívaných koberců jsou 100% reaktivní systémy tak drahé, že za současných ekonomických podmínek nemůže radiační úprava klasické úpravě konkurovat.

Náklady na úpravu potahových tkanin jsou u radiační technologie několikanásobně vyšší, než u stávající výroby. Důvodem jsou vyšší materiálové náklady a vysoké odpisy z investice. Avšak při výstavbě nové linky na rubní úpravu těchto tkanin by náklady na klasickou a náklady na radiační technologii byly srovnatelné. Radiační technologie navíc řeší několik specifických problémů ve s.p. Bytex závod Rumburk provoz Horní Jindřichov.

LITERATURA

- 1/ P.Stuchlík: Fyzikálně mechanické vlastnosti polyolefinových vláken po ozáření, odb.práce, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, prosinec 1986
- 2/ D.Provazníková, M.Coufal, P.Stuchlík: Zpráva radiační modifikace textilních úpletů ze syntetických vláken, SVÚT-CRT Vev. Bítýška, 1983
- 3/ D.Provazníková, M.Coufal, P.Stuchlík: Zpráva Vyhodnocení polo-provozních zkoušek a dílčí technologické podklady pro realizaci, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, 1983
- 4/ D.Provazníková a kol.: Výzkumná zpráva DSÚ Modifikace pro vnitřní oponenturu, SVÚT-CRT, 1981
- 5/ I.Santar: Technické a ekonomické aspekty radiačních technologií, V-40-J, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, 1983
- 6/ I.Santar, J.Mazura, J.Kotlík, P.Stuchlík: Zpráva pro POŘ úkolu Polyrad, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, 1986
- 7/ I.Santar, J.Mazura, J.Kotlík, M.Možíšek, P.Stuchlík: Závěrečná zpráva úkolu Polyrad, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, 1988
- 8/ D.Imrišová a kol.: 322 002 V Steriplast, SVÚT-CRT Vev.Bítýška, 1975
- 9/ I.Santar, P.Stuchlík: Radiační technologie v textilní výrobě, přednáška pro VŠSt Liberec, 1985
- 10/ P.Stuchlík: Použití urychlovačů elektronů v oblasti NT přednáška pro VŠST Liberec, 1987
- 11/ R.Liepinx, V.Stannett, W.K.Walsh: Radiation Processing for Flammability Resistance, Prog. Polym. Sci; vol 6, 1-29, 1978
- 12/ L.Hes, Z.Hora: Vliv ozáření textilií urychlenými elektrony na rozměrovou stabilitu za tepla, Textil 36, 7-8, 274-277, 1981
- 13/ J.A.Harris, J.C.Arthur, W.R.Goynes: Flame resistant Cotton by Photoinitiated Graft Copolymerization, J. of Applied Pol.Sci, vol 24, 201-210, 1979
- 14/ A.K.Muhherjel, B.D.Gupta: Radiation-Induced Graft Copolymerization of Methacrylic Acid onto Polypropylene Fibres, J.of Applied Pol.Sci, vol 30, 3479-3491, 1985

- 15/ B.Ihme, E.Malder, A.Mally: Problems in the Development of High-Energy Radiation Processing of Woven and Knitted Fabrics, Radioisotope Application and Radiation Processing in Industry, Second Work Meeting at Leipzig, 1969
- 16/ B.L.Cetlin, I.Ju.Bablin, V.Ja.Kabanov, A.N.Ponomarev: Radiacionnaja privivočnaja polimerizacija, Chimija vysokich enérgij, 19, 4, 303-311, 1985
- 17/ R.M.Reinhardt, J.C.Arthur: Reactivity of N-Methylolacrylamide in Treatment of Cotton Under UV Light, J. of Applied Pol.Sci., vol 24, 147-151, 1979
- 18/ S.Trbojević-Gobac: Gamma Radiation-Induced Graft Copolymerization of N.Vinylpyrrolidone onto PES Fabric, TRJ, May, 320-322, 1985
- 19/ M.H.Rao, K.N.Rao: Radiation Induced Grafting onto Synthetic Fibres, Radiat Phys. Chem., vol 26, 6, 669-672, 1985
- 20/ R.Liepins: Radiation Fixation of Flame Retardants on Polyester/Cotton Blend Fabrics, Society Plastics Engineers, TPS-FC 76-522, 1976
- 21/ H.L.Needles: Novel Approches to Flame Retardant Finishing, J. of Consumer Product Flammability, vol 4, 1978
- 22/ W.Bobeth, A.Heger, H.Pässier, H.Roloff, E.Paritz, A.E.Schwind, E.Zilinski: Radiation Treatment of High-Polymer Textile Materials, USP 4 190 623
- 23/ J.E.Hendrix, S.C.Spartanburg, J.Y.Daniels, T.M.White: Silicon Durable Press Textile Treatment Process with Radiation Curing and Resulting Product, USP 4 549 880
- 24/ T.W.G.Frodsham, N.Scott: Method of Following the Cure of Light or UV Curable Unsaturated Polyester Resin Composition and a Composition for Use in the Method, GBP 1 502 597
- 25/ K.Sato: The Hardness of Coating Films, Progress in Organic Coatings, 8, 1-18, 1980
- 26/ M.Zue-Teh, D.Liang-Chang: Studies on Radiation Curing of Acrylate Coating, Rad.Phys.Chem., vol 22, 6, 1001-1006, 1983
- 27/ J.Perkowski, L.Kos, J.Rouba: Irradiation in Industrial Waste Treatment, Effluent and Water Treatment Journal, Sept, 335-340, 1984

- 18/ Hough Chu, E.Bittencourt, J.Ennis, W.K.Walsh: Radiation-curable 100 % binders for nonwoven fabrics, TAPPI, vol.59, 10, 98-100, 1986
- 29/ L.H.Wadhwa, W.K.Walsh: Radiation-Curable 100 % Reactive Pigment Prints: The Effect of Paste Rheology and Print Quality, ACHS, 15, 187-199, 1979
- 30/ W.Oraby, W.K.Walsh: Elastomeric Electron Beam Cured Coatings, Structure-Property Relationships. Oligomeric Structure, J. of Applied Polym. Sci, 1979
- 31/ W.K.Walsh, A.Makati, E.Bittencourt: Radiation Curable, 100 % Reactive Pigment Prints, Proc. AATCC Printing Symposium, NYC, Jan., 1978
- 32/ W.K.Walsh, W.Oraby, J.Rucker, T.Guion, A.Hildebrando, A.Makati: Radiation Processes for Textiles: Curing of Fabrics Printed with Pigment Roams and Emulsions, Rad.Phys.Chem., vol 18, 1-2, 253-265, 1981
- 33/ W.K.Walsh, A.C.Makati, A.H.Zahran: Frothed Radiation Curable Composition for Printing and Coating Applications. Part I, Radiation Curing, May, 7-19, 1980
- 34/ W.K.Walsh et all: Water Free, Low Energy Coloration Processes for Textiles, 3 rd Semi-Annual Report to NSF Grant, March, 1979
- 35/ W.Stannett, W.K.Walsh, E.Bittencourt, R.Liepins, J.R.Surles: Chemical Modification of Fibres and Fabrics with High Energy Radiation, J.of Applied Pol.Symp., 31, 201-227, 1977
- 36/ W.K.Walsh, E.Bittencourt: Radiation Processes for Textilex, Int.J.Rad.Phys.Chem., 9 (1), 289-305, 1977
- 37/ W.K.Walsh, C.R.Jin, A.A.Armstrong: The Cross-Linking of Cotton with Vinyl Monomers Using Radiation and Chemical Catalysts, TRJ, 35 (7), 648-654, 1965
- 38/ W.K.Walsh, H.A.Rutherford: Delayed Cure with Ionizing Radiation, TRJ, 37 (2), 89-93, 1967
- 39/ W.K.Walsh: Textile Fabric Treatment, USP 3 434 161

- ~40/ E.Bittencourt, J.Ennis, W.K.Walsh: Electron Beam Fixation of a Flame Retardant Applied without Water by Coating Techniques, TRJ, 48 (11), 657-661, 1978
- 41/ H.Chu, W.Oraby, E.Bittencourt, W.K.Walsh: Radiation-Curable Binders for Non-wovens; Structure-Property Relationships, Formed Fabrics Industry, April, 1977
- 42/ W.K.Walsh, B.S.Gupta: Solventless Fabric Coating by Radiation Curing, J.Coated Fabrics, 7 (4), 4, 1977
- 43/ W.K.Walsh: Radiation Curing for Textile Printing: A Progress Report, Radiation Curing, 6 (3), 20-23, 1979
- 44/ W.K.Walsh, A.C.Makati, A.H.Zahran, W.Oraby: Frothed Radiation Curable Compositions in Printing and Coating Applications, Radiation Curing, 7 (2), 7-17, 1980
- 45/ J.Teply: Interakce ionizujicího záření s látkou a základy radiační chemie, Základy radiačních technologií, ÚJV Řež, 1985
- 46/ P.Kouřím, K.Vacek: Technické a ekonomické principy konstrukce a použití urychlovačů elektronů, Základy radiačních technologií, ÚJV Řež, 1985
- 47/ A.K.Bréger: Present Status and Problems of the Gamma-source Use in Radiation Technology, Rad.Phys.Chem., Vol.22, 1/2, 59-75, 1983
- 48/ B.Doležel: Odolnost plastů a pryží, SNTL, Praha, 1981
- 49/ Nové polyetylenové vlákno Spectra 1000, Textil, 41, 36, 1986
- 50/ Super Strong Polyethylene Fiber, JTN, June, 1986
- 51/ Nová vlákna s vysokými užitnými vlastnostmi, Textil, 40, 454, 1985
- 53/ V.A.Kargin: Radiacionnaja Chimija polimerov, 187-239, Izdatelstvo "Nauka", Moskva, 1973
- 54/ P.Wuensche, J.Limburg, H.K.Roth: Nový způsob interpretace radikálů u gama ozářeného POE, J.Macromol.Sci.-Phys., B 22 (2), 169-183, 1983
- 55/ J.Silverman, F.J.Zoepfl, J.C.Randall, W.Markovič: Mechanismus radiačně iniciovaného řetězení POE, Rad.Phys.Chem., vol 22, 3-5, 583-585, 1983

- 56/ H.S.Munro: ESCA Photooxidation and Gamma-oxidation Study of LDPE, Polym.Degradation and Stability, 12, 249-259, 1985
- 57/ J.Chodák: Perspektivy a problémy sítování POP, Spracovanie a aplikácie plastov, 11, 2, 1985
- 58/ G. de Hollain: Radiation Degradation of Polypropylene, Atomic Energy Board, 4, 1-13, 1977
- 59/ D.J.Carlsson, C.J.B.Doblin, J.P.T.Jensen, D.M.Wikc: Polypropylene Degradation by Gamma-irradiation in Air, American, Chemical Society, Symp.ser., 280, 359-371, 1985
- 60/ J.L.Williams, T.S.Dunn: Advances in the Radiation Stabilization of POP, Rad.Phys.Chem. vol 22, 1/2, 209-214, 1983
- 61/ B.A.Gorelik, A.G.Grizerjev, M.Ja.Rapoport, L.G.Privalova, Ju.M.Ivanov, E.I.Semjeněnko: Osoběnnosti radiacijonovo i těrmičeskovo okislenija orientirovannovo polipropylena Vysoko mol. Sved., 26 (11), 857-860, 1984
- 62/ A.Vokál: Kandidátská disertační práce, VŠCHT Praha, 1983
- 63/ H.D.Fischer, K.Peter, W.Broy: Některé aspekty a ovlivňování vlastností POE hadiček radiačním zesítěním, Wissenschaftliche Zeitschrift der Tech.Hochschule Karl-Marx-Stadt, 25, 4, 483-490, 1983
- 64/ D.R.Dougherty, J.W.Adams, R.E.Barletta: An Evaluation of the Effects Gamma-irradiation on the Mechanical Properties of HDPE, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, 1983
- 65/ W.K.Busfield, J.H.O'Donnell: Effect of Gamma Radiation on the Mechanical Properties and Crystallinity of Polypropylene Films, European Polymer Journal, vol 15, 379-387, 1979
- 66/ I.M.Abramova, L.G.Kazarjan, V.A.Vatagina, V.C. Tichomirov, V.I.Serenkov. Issledovaniye strukturo-děformacionnykh svojstv oblučennovo polietilena, Vysokomol.Sojediněnja, 3, 707-712, 1980
- 67/ J.de Boer, P.F.Van Hutton, A.J.Pennings: Lamellar Crystallization of Pendant Chains in Radiation crosse-linked Polyethylene Fibres, J. of Materials Sci., 19, 428-438, 1984

- 68/ D.W.Wood, W.K.Busfield, J.M.Ward: Improving Mechanical Properties of Polyethylene with Ultra-High modulus throw the Controled Crosslinking, Celanese Research Corp., Summit, 1984
- 69/ A.Vokál, P.Kouřim: Vliv podmínek ozařování na vlastnosti radiačně síťovaného PE, ÚJV Řež, XII, 1980
- 70/ V.Markovič, D.Babič, J.Silverman: Radiation Effects in Polyolefins Below the gel Point as Measured by Rorque Rheometry, Rad.Phys.Chem., vol 18, 3-4, 707-721, 1981
- 71/ R.Hiknut, P.J.Lemstra, A.Keller: X-linked Ultra High Strength Polyethylene Fibres, Colloie and Pol.Sci., 265, 185-193, 1987
- 72/ H.Mitsui, Y.Shimisu: Effects of Electron Beam Preirradiation on the Gamma Radiolysis of Polyethylene, J.of Pol.Sci, vol 18, 1115-1122, 1980
- 73/ H.Mitsui, F.Hosoi, M.Ushirokawa: Effect of Double Bonds on the Gamma-Radiation-Induced Crosslinking of Polyethylene, J.of Applied Pol.Sci., vol 19, 361-369, 1975
- 74/ G.N.Patel, A.J.Keller: Macromol.Sci.Phys., B 11 (3), 301, 1975
- 75/ I.M.Abramova, L.G.Kazarjan, V.A-Batagina, V.A.Vasiljev, N.I.Kuzina, V.C.Tichomurov, V.I.Lepenkov: Vlijanije Gamma-ablučenija na strukturu PE, Radiacionnaja chimija polimerov, 45-47, 1980
- 76/ Tyvek Protecs in Overalls, Textile Horizons, vol.5, 1, 17 1985
- 77/ Typar II: Update of a Spunbond, Textile Horizons, vol.3, 8, 44-45, 1983
- 78/ Sterile Verpackung mit Vliesstoffen, Technische Textilien, vol.28, 4, 107, 1985
- 79/ Polypropylen-Spinnvlies "Typar" mit neuen Herstellungsverfahren, Textil Praxis International, März, 1987
- 80/ Spinnvlies - Produzenten Weltweit Chemiefasern/Textilindustrie, 3, 160, 1984
- 81/

81/ Mehr Interesse für MB-Produkte, Chemiefasern/Textilindustrie,
37/89 Jahrgang, März 1987

82/ ESH 150-060, Bedieneinleitung, O.Dürr, Stuttgart, 1986

PŘÍLOHY

$\times 100 \text{ cm}^{-1}$

10

10

15

15

20

20

30

30

40

40

40

40

40

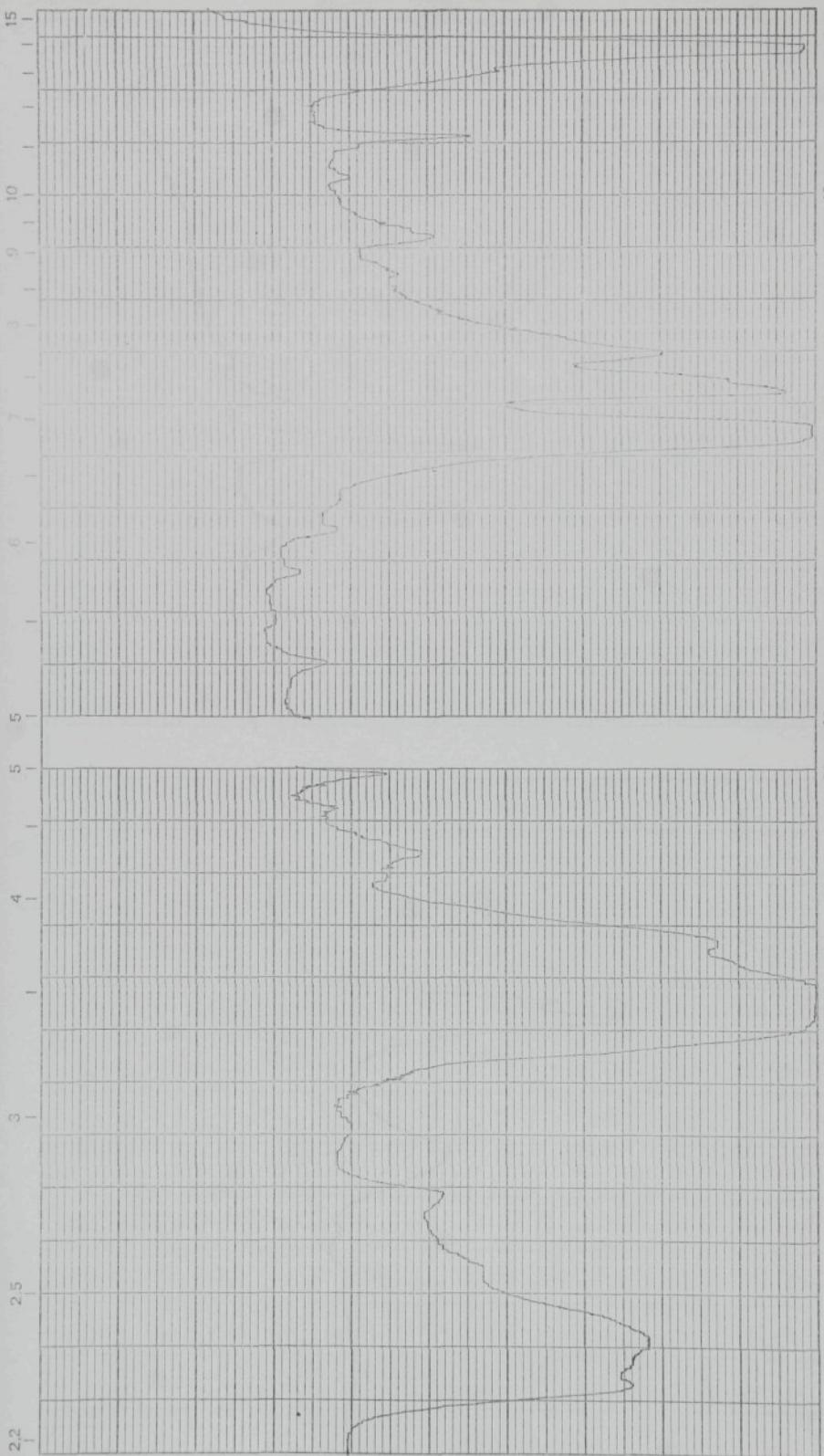
40

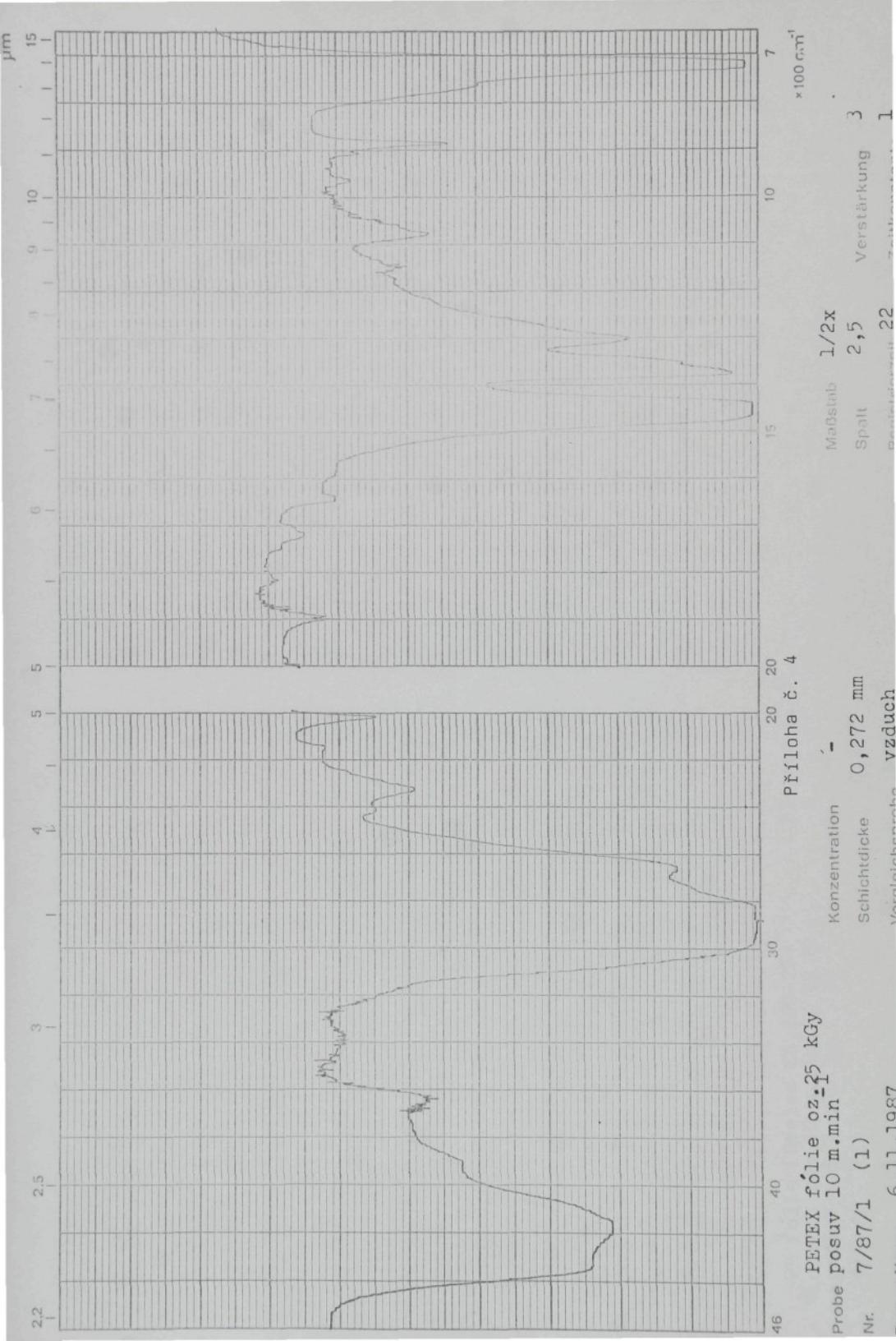
40

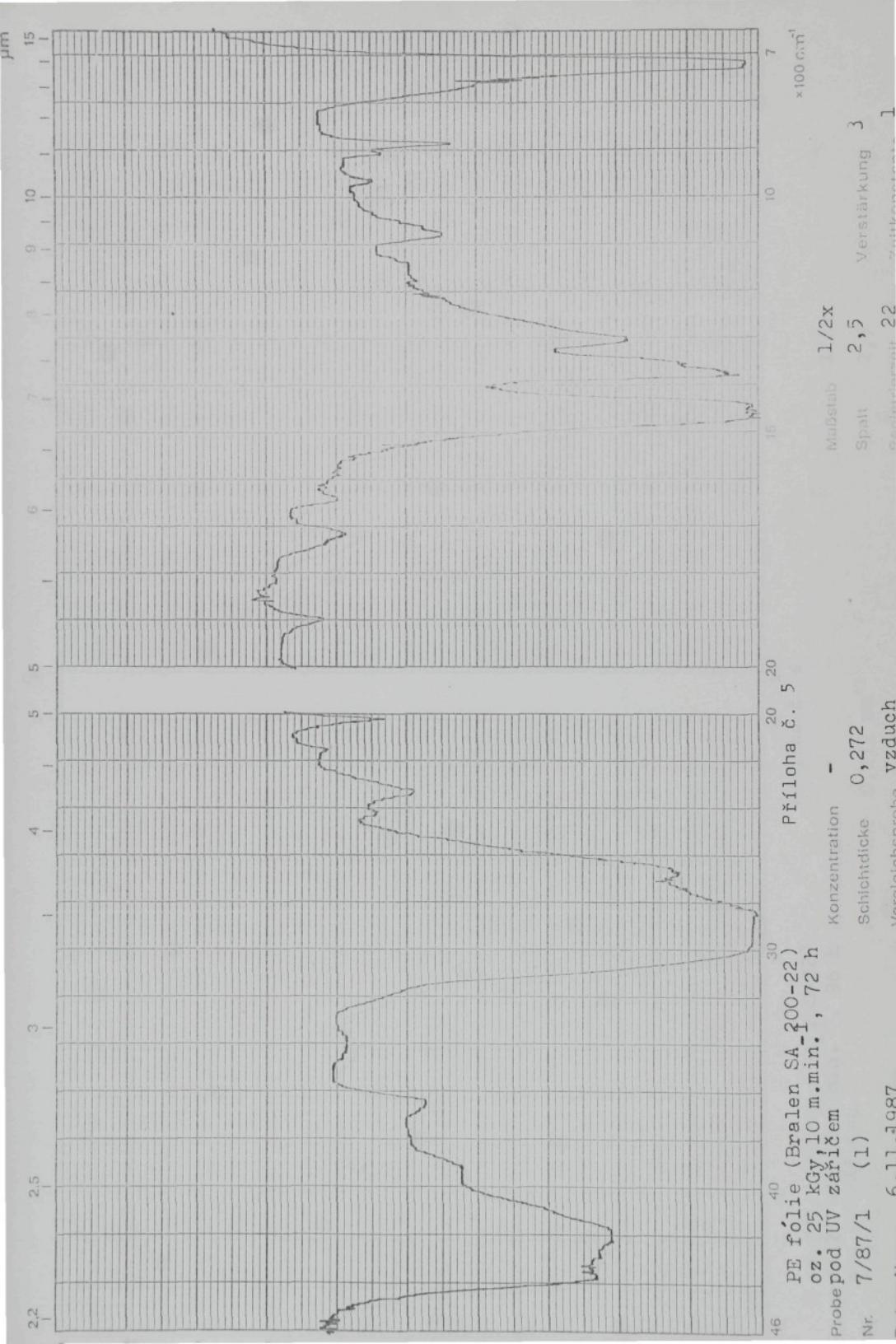
40

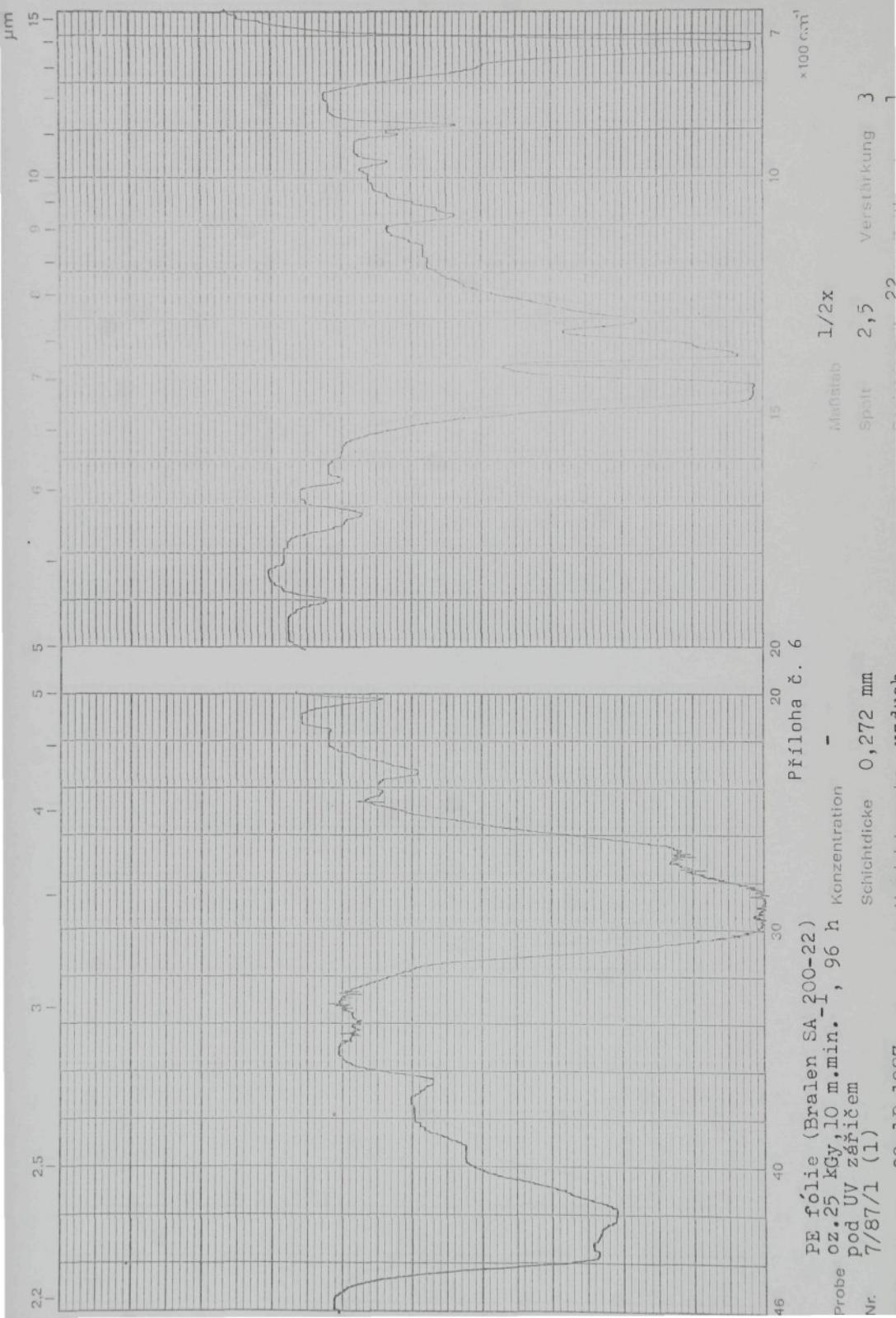
40

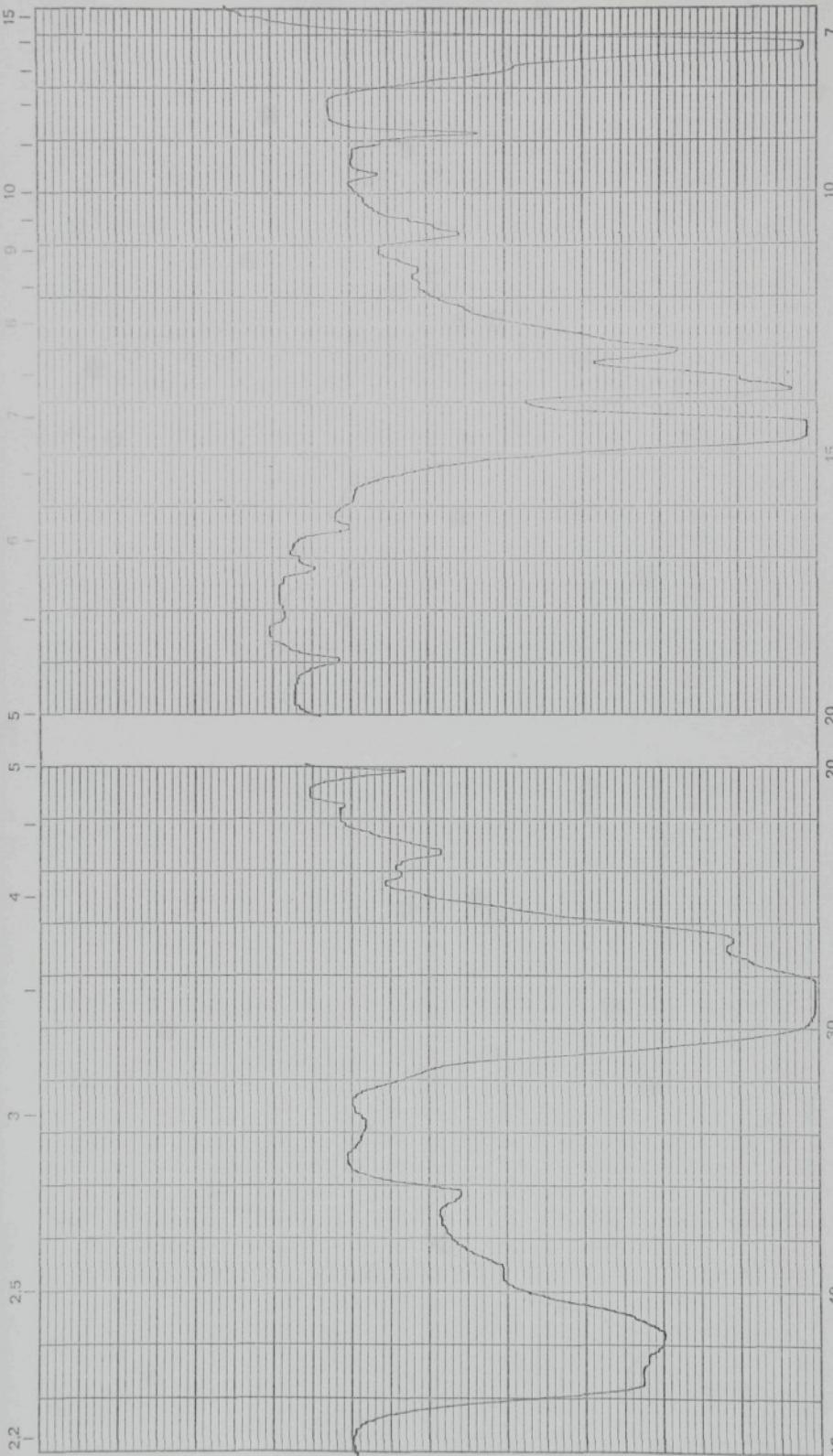
Příloha č. 1
PE fólie (Bralen SA 200-22)
neozář. srovnávací pro
Prob.vz.č.7/87/1 až 7/87/7
Konzentrácia
Schichtdicke 0,252 mm
Vergleichssprobe
Vzduch
Maßstab 1/2x
Spalt 2,5
Verstärkung 3
Registrierzeit 22
Zeitkonstante 3











PE fólie (Bralen SA₁ 200-22)
Probe 0,50 kGy, 10 m.min.

7/87/2 (2)

6.11.1987
Daten-Nr.

Příloha č. 7

Konzentration

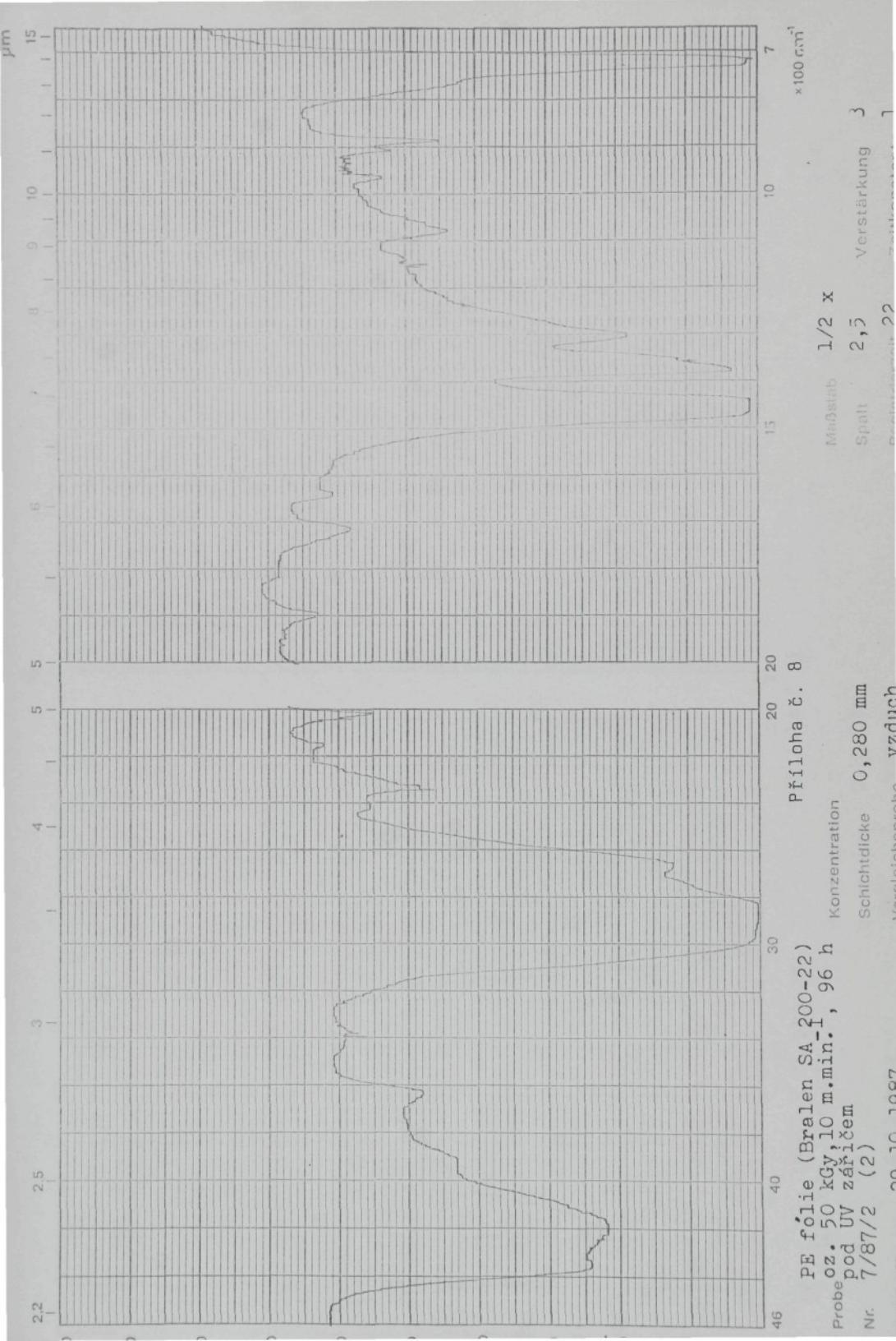
0,280 mm

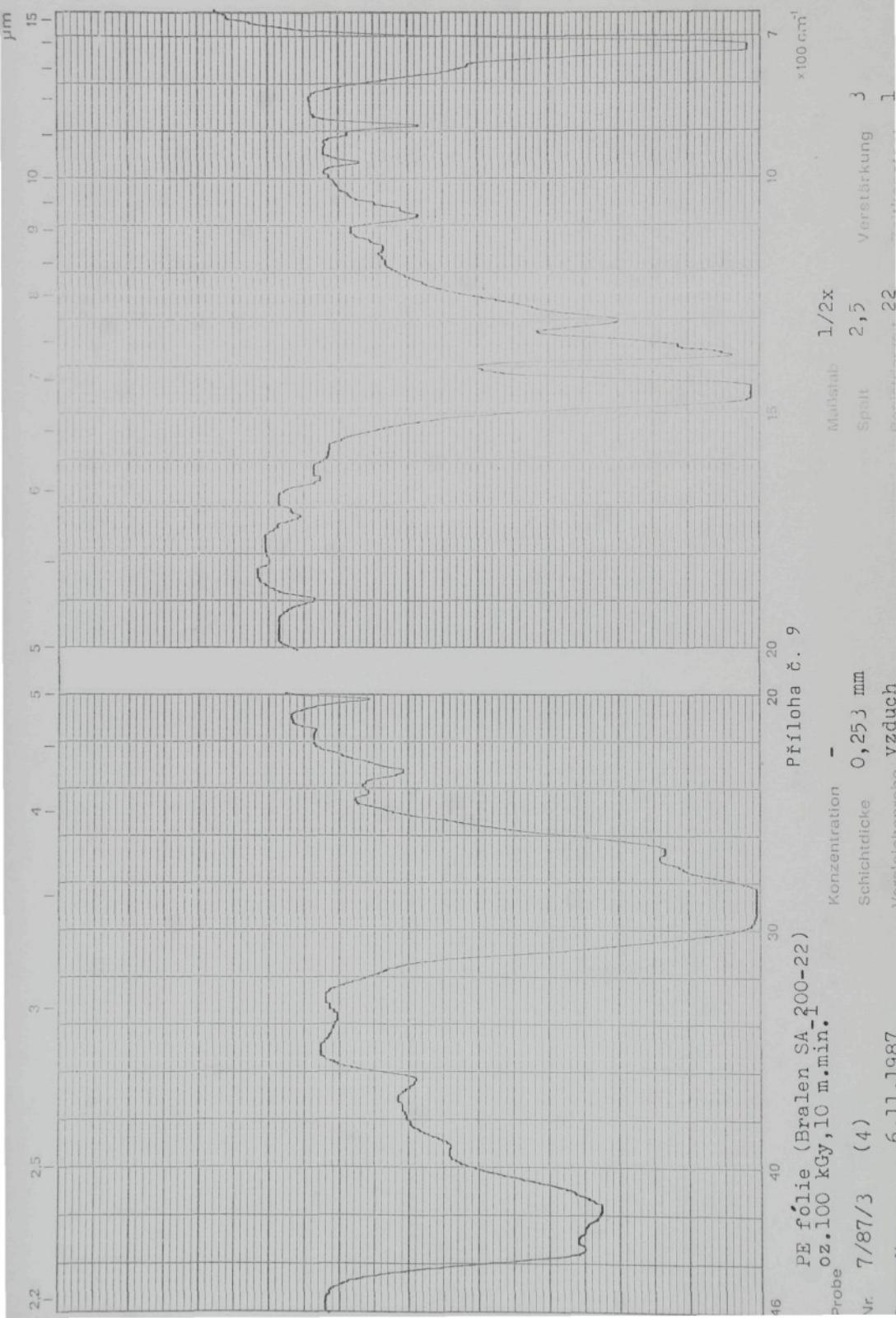
Vereinfachene vzdúch
Schichtdicke

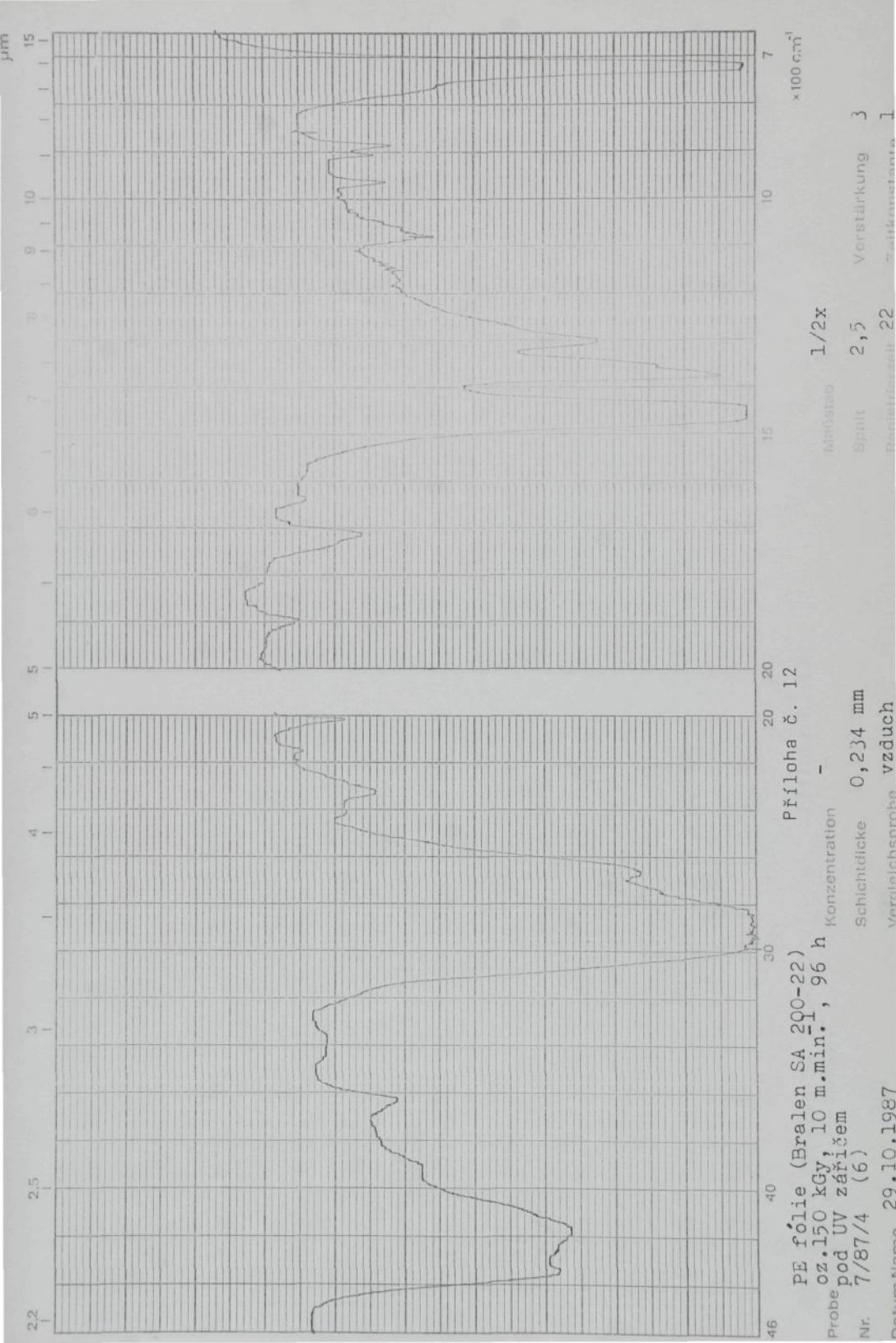
*100 cm⁻¹

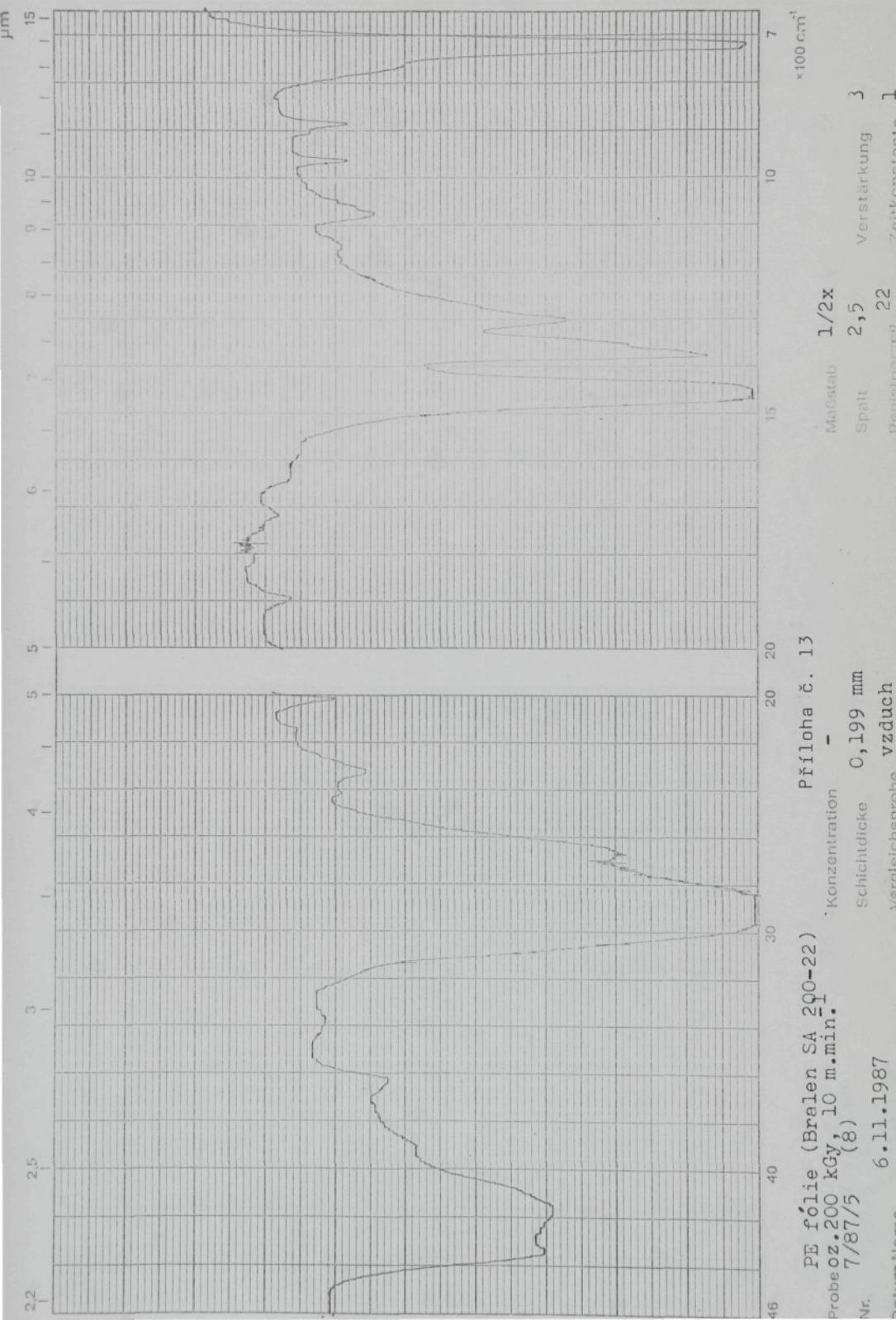
Maßstab 1/2x
Spalt 2,5 Verstärkung 3

Brennzeit 22 s elektronische









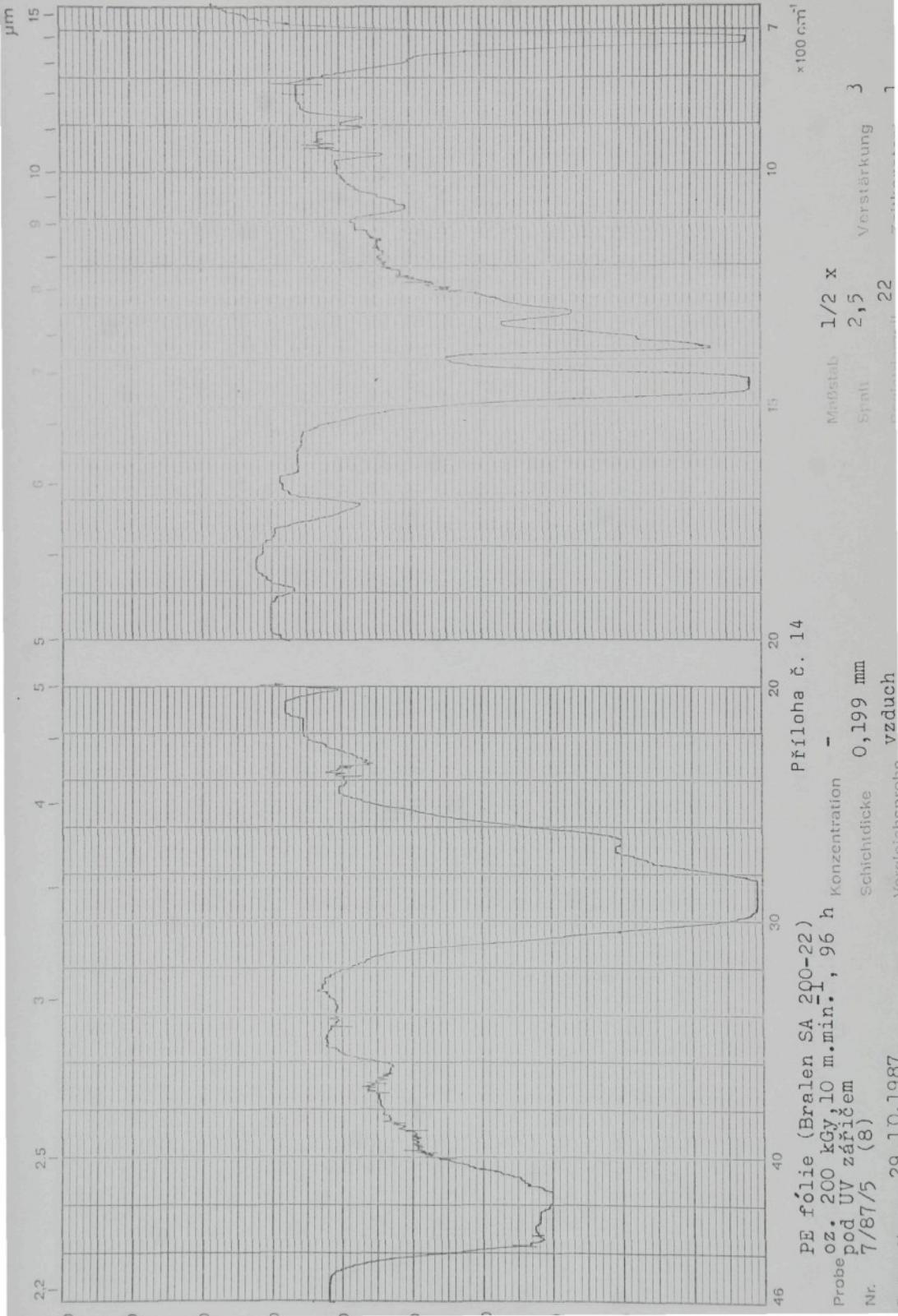
PE fólie (Bralen SA 200-22)
Probe o.z. 200 kGy, 10 m.min.
7/87/5

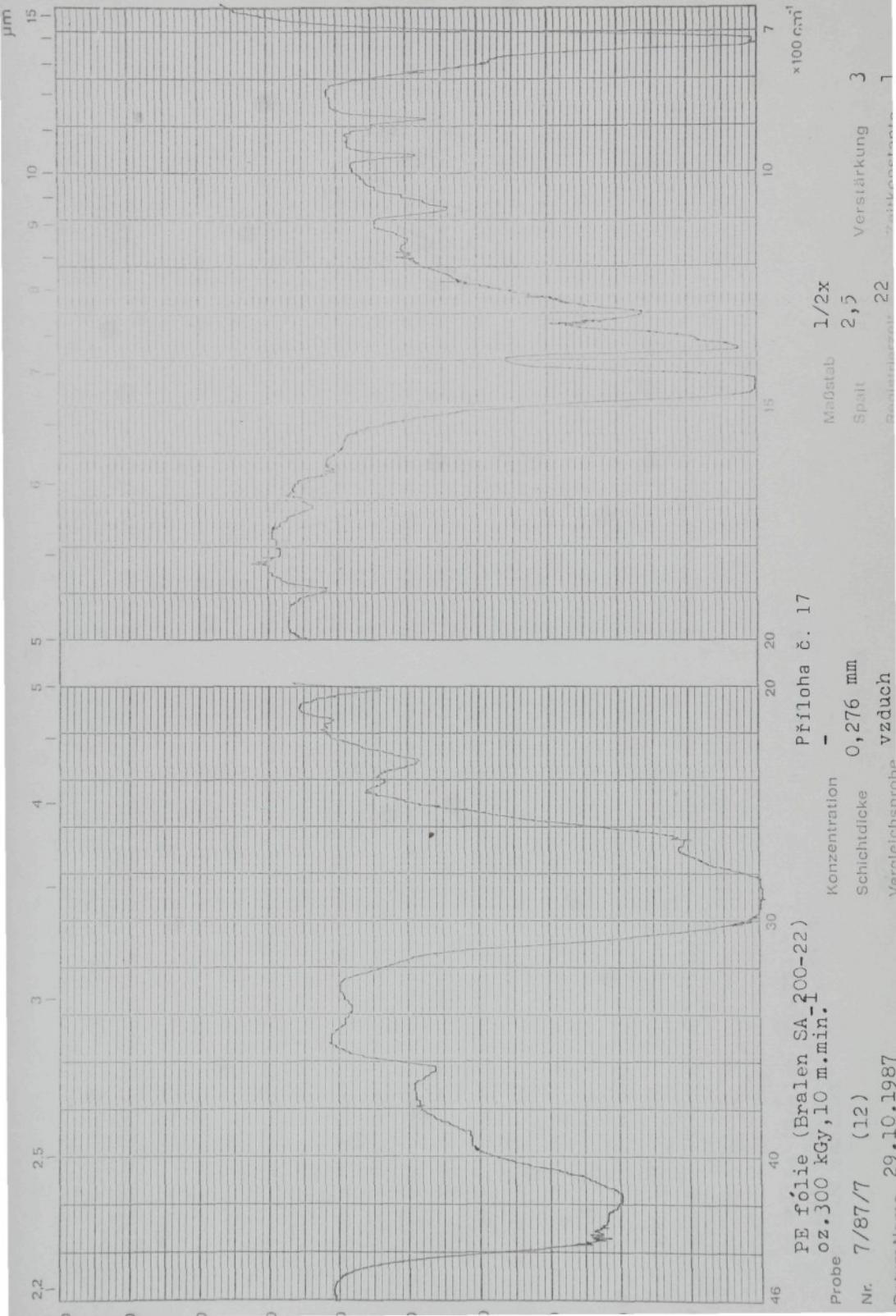
Příloha č. 13

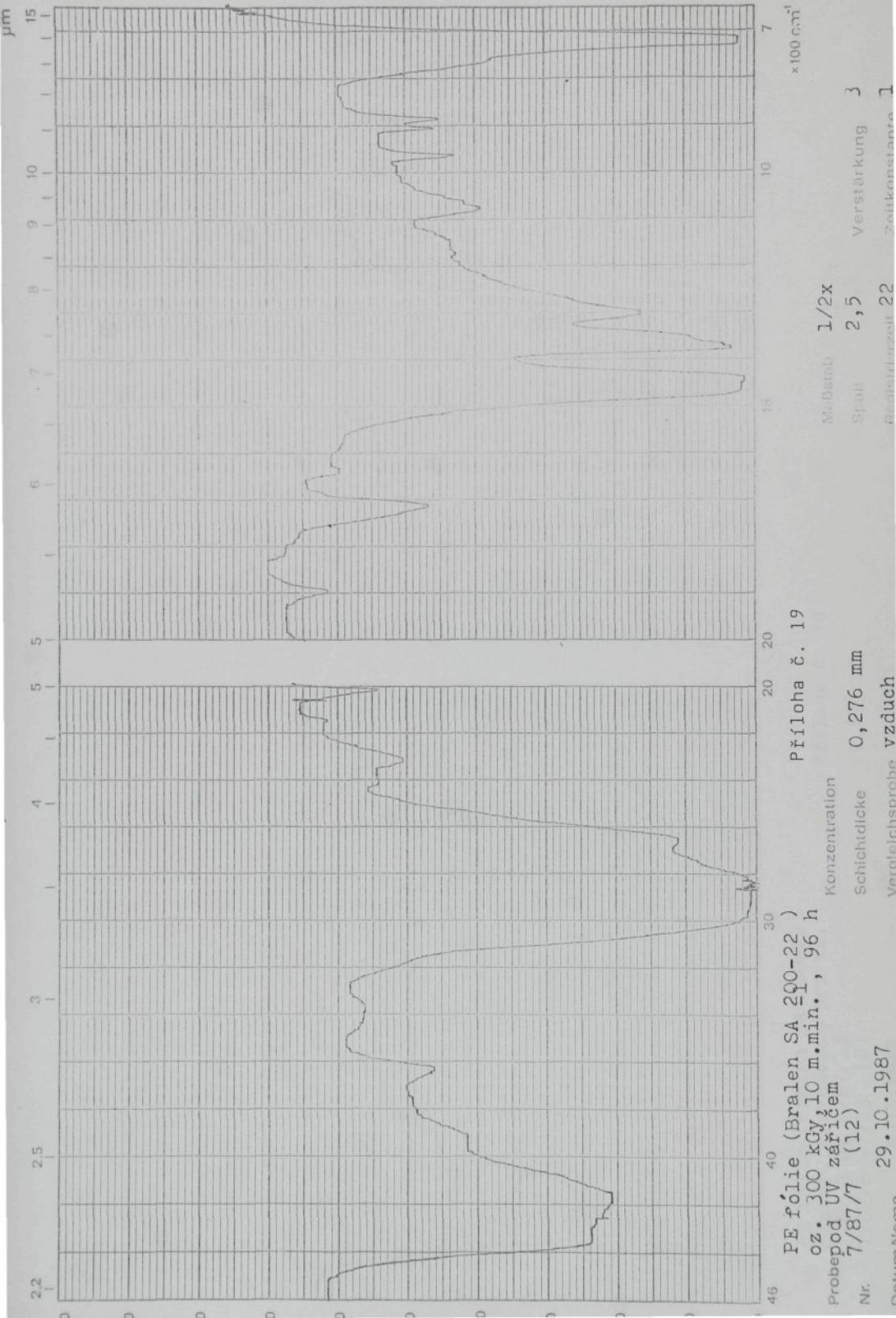
Konzentration -
Schichtdicke 0,199 mm
Vergleichsnorma vzduch

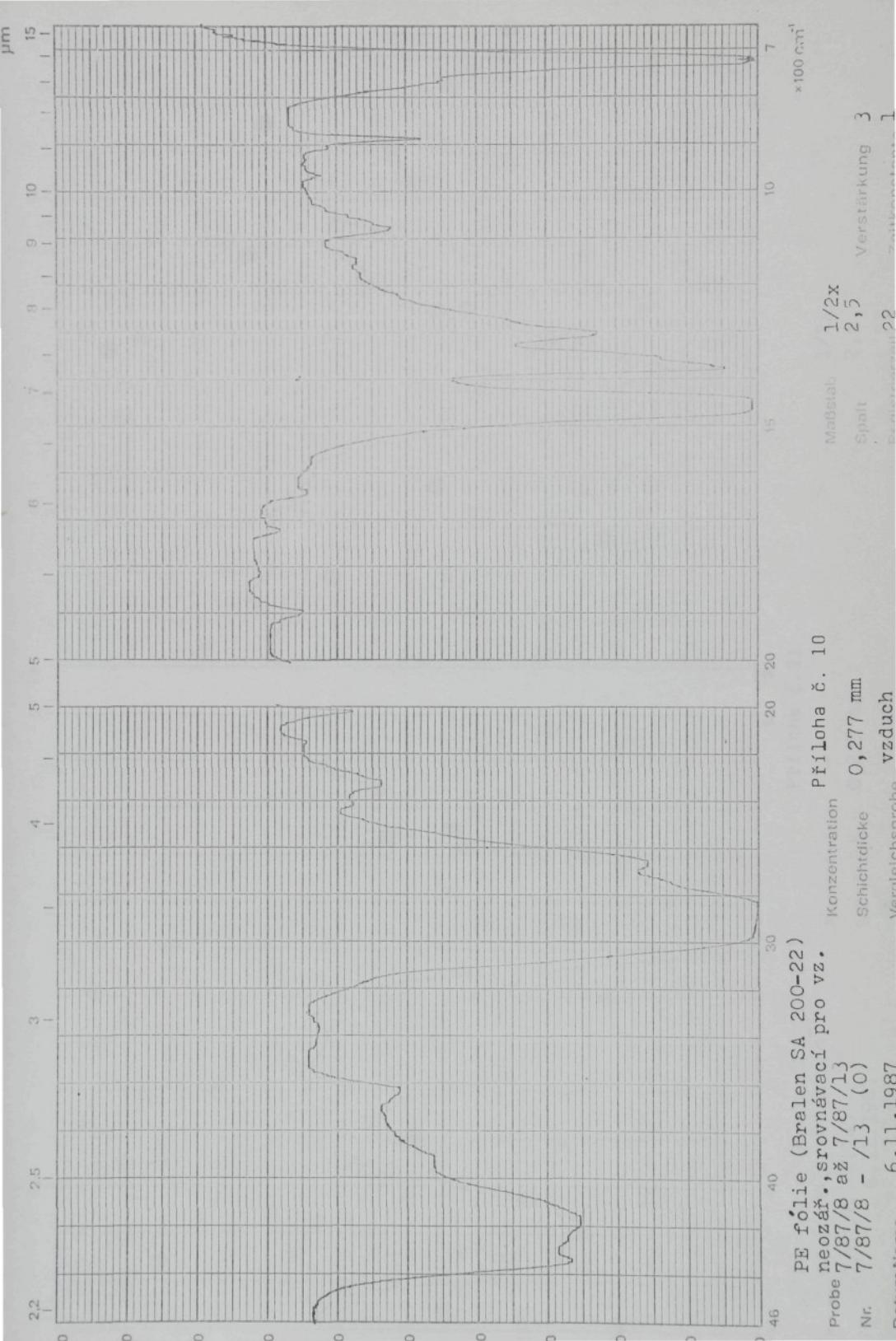
Datum Name
6.11.1987

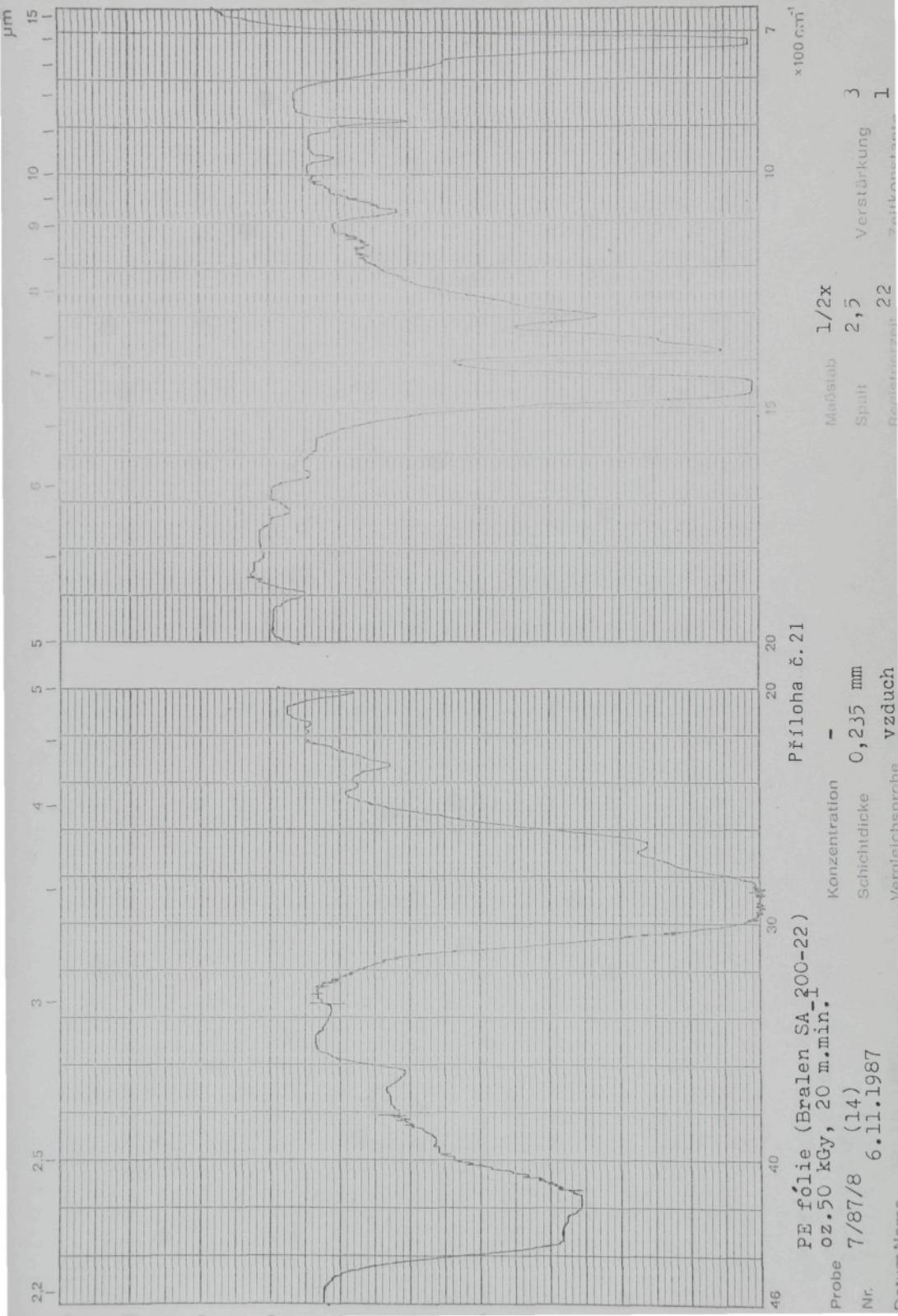
Nr.

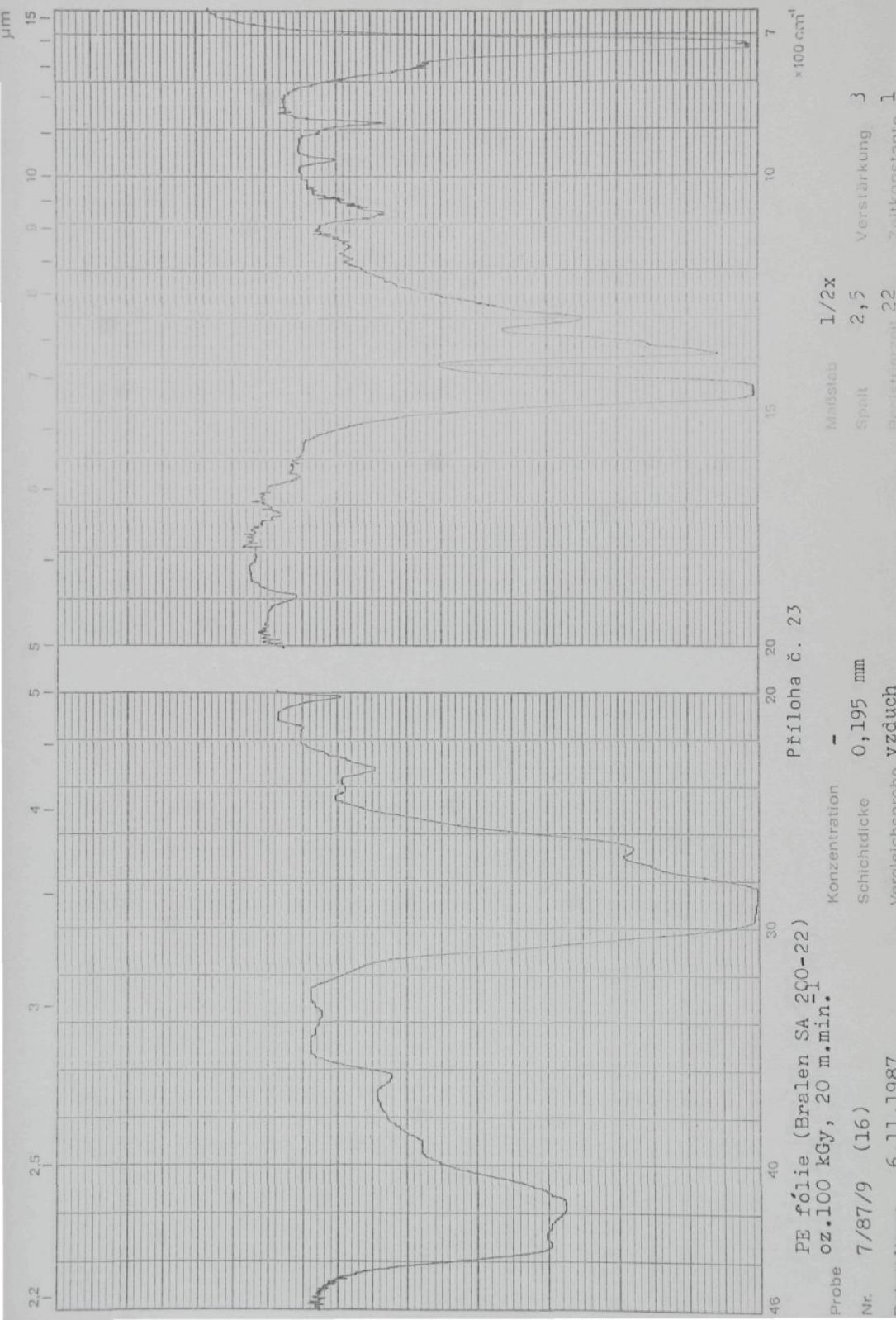


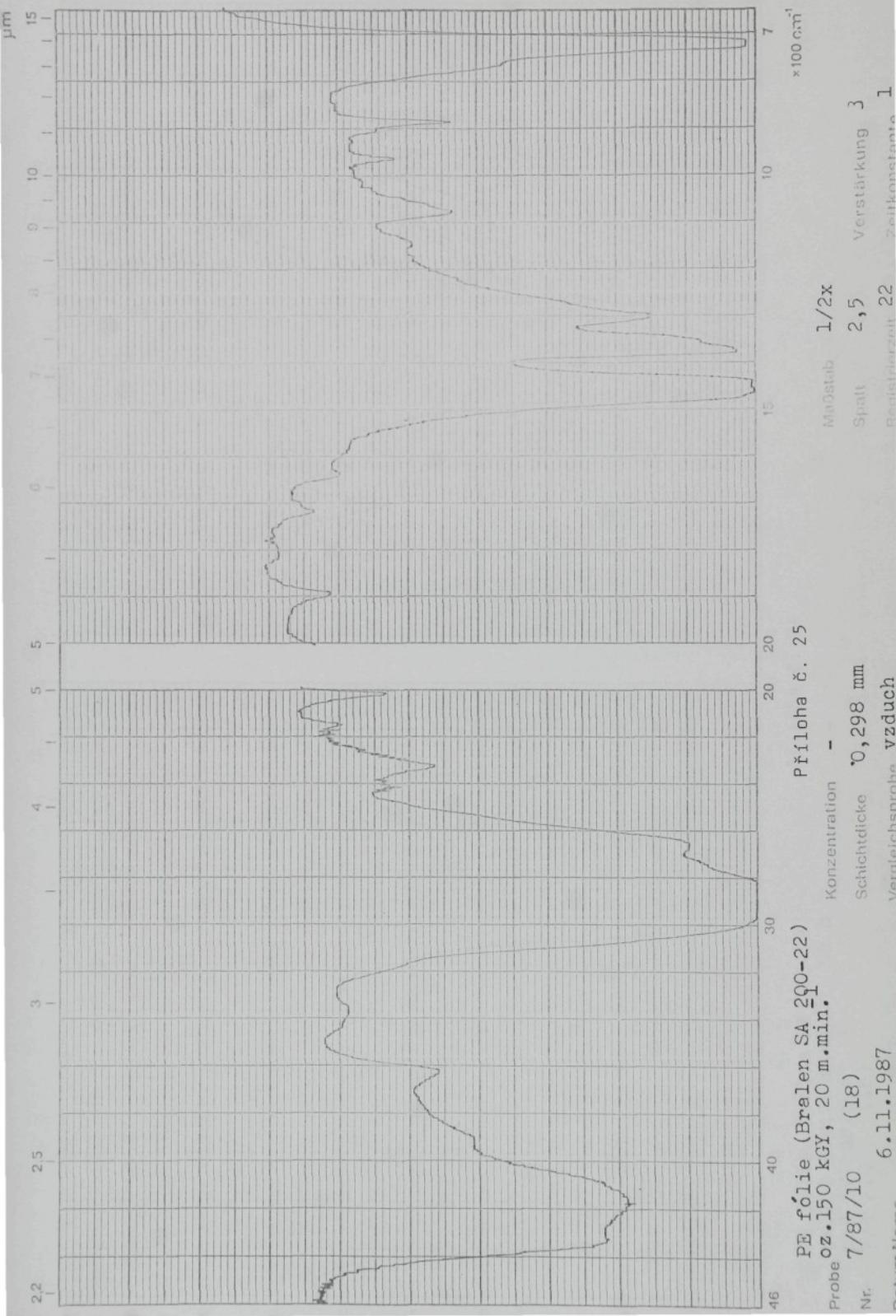


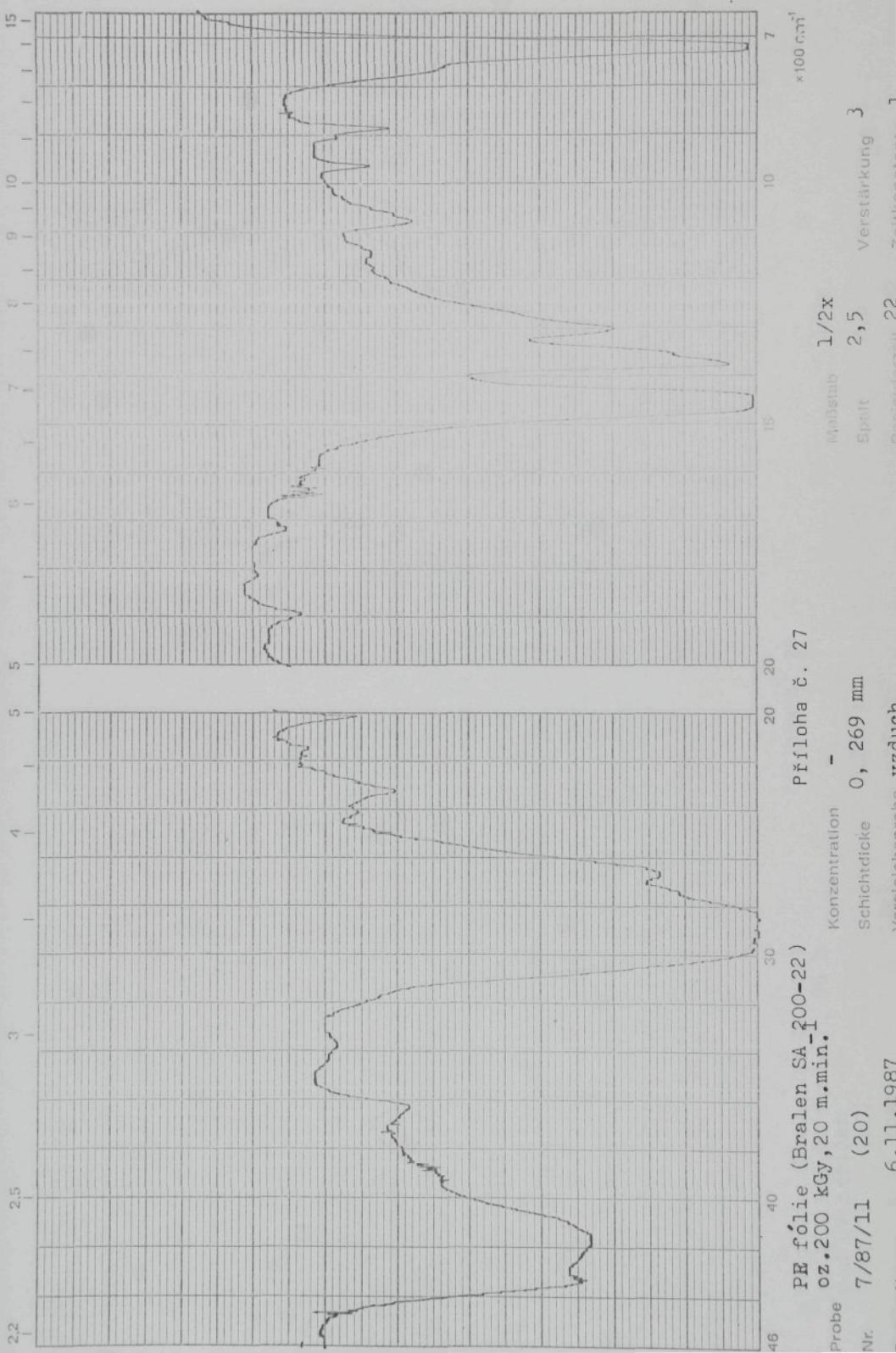


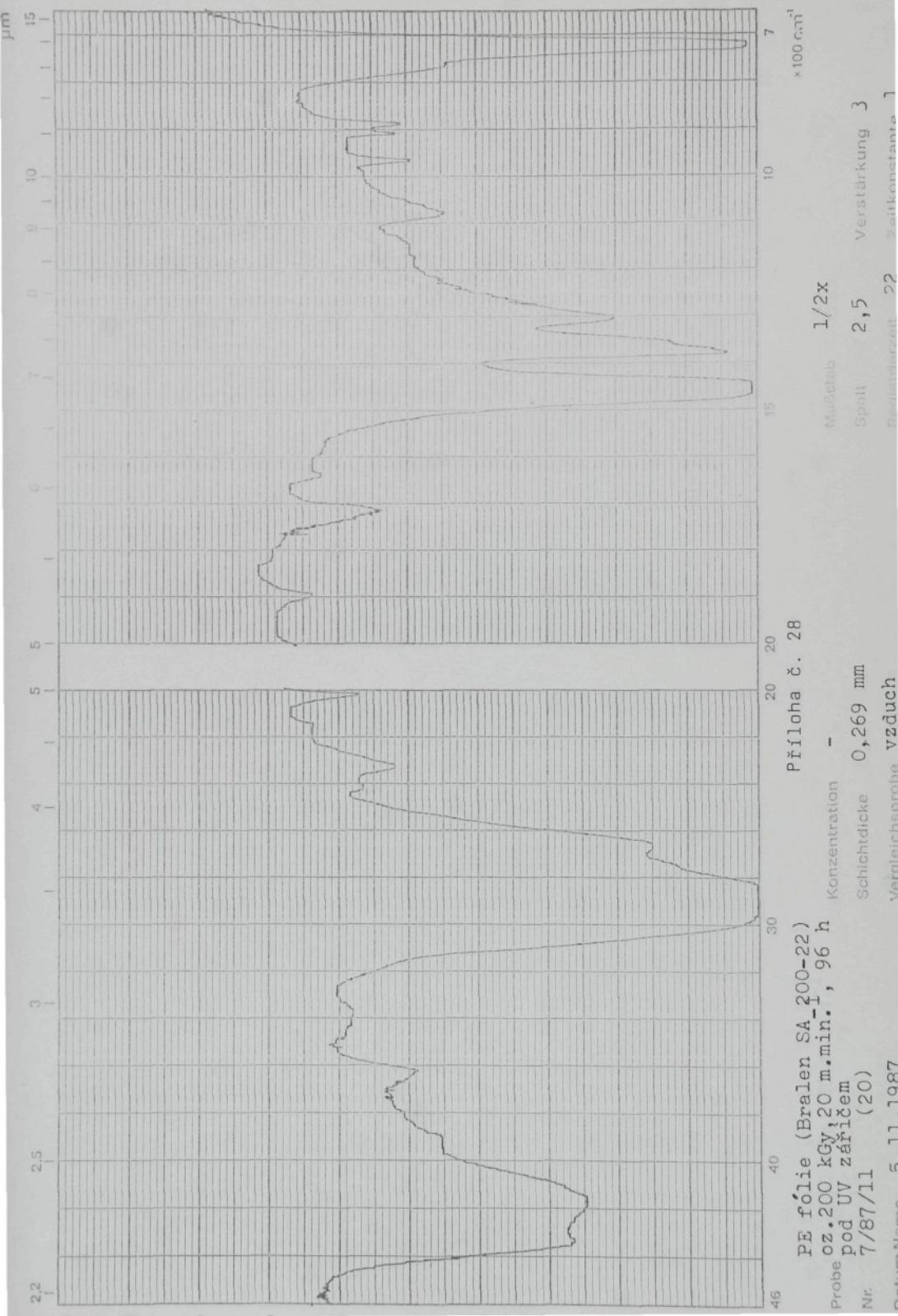




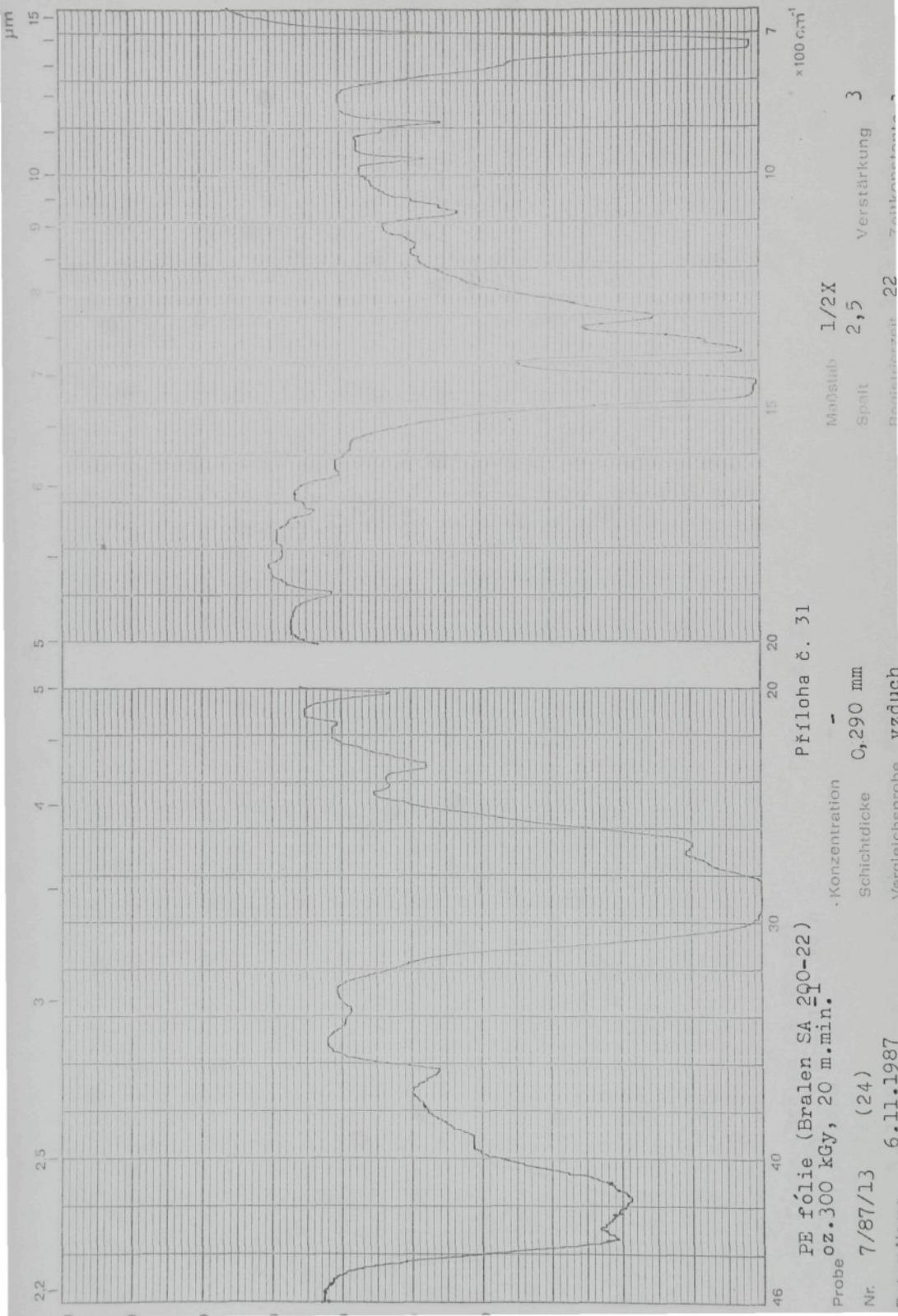


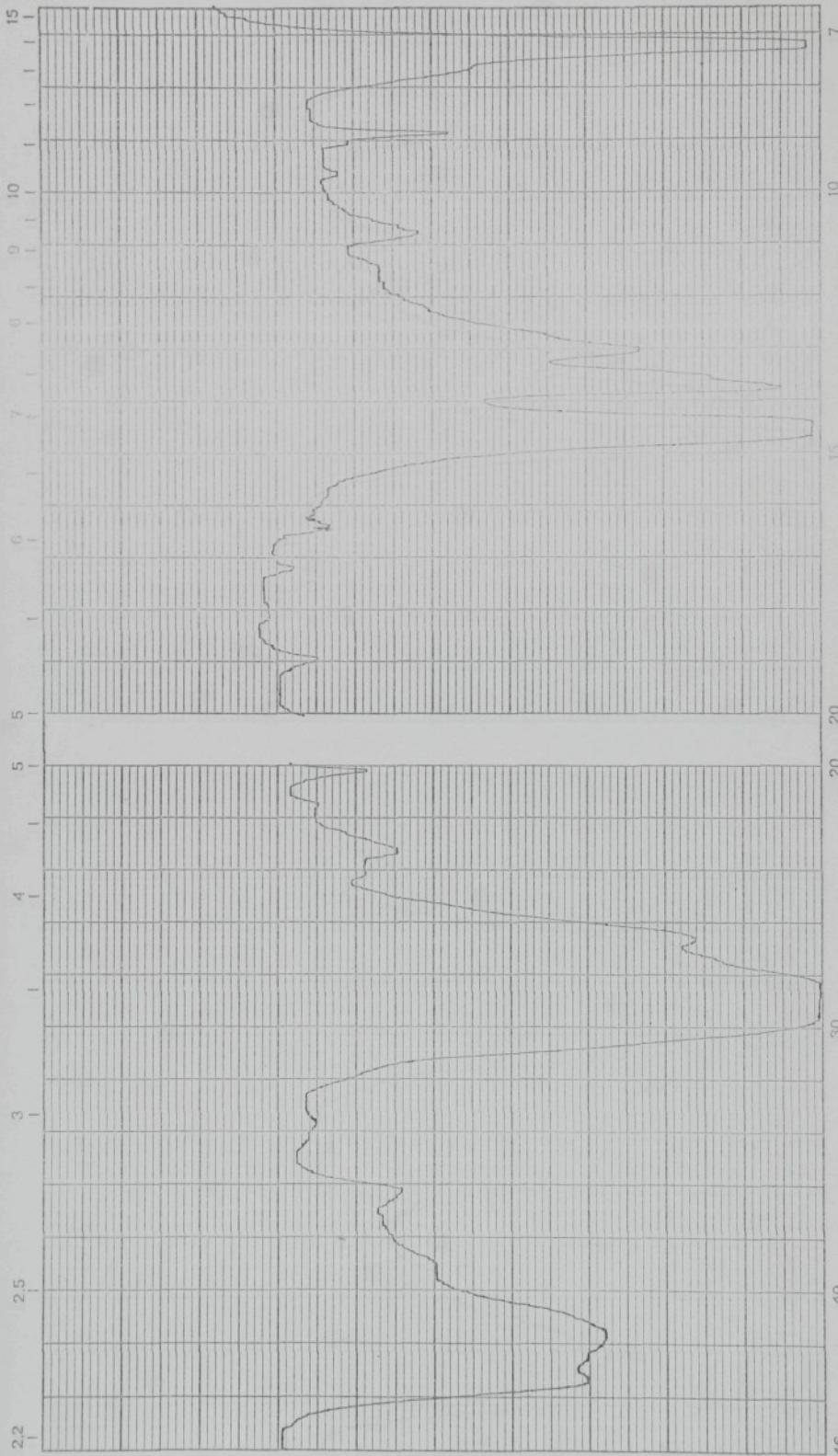












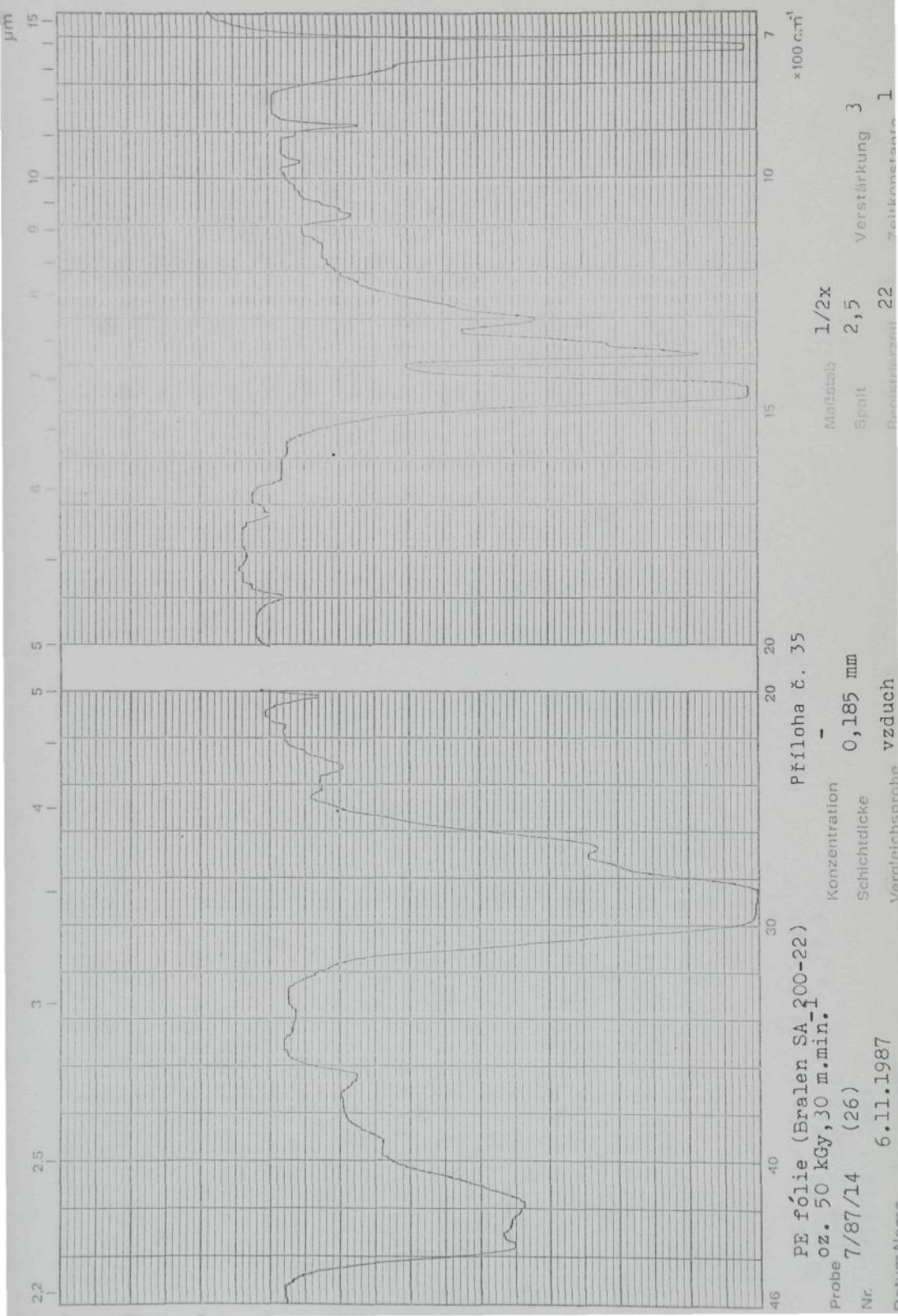
PE fólie (Bralex SA 200-22)
 neozář., srovnávací pro vz.
 Probe 7/87/14 až 7/87/19
 Nr. 7/87/14 - /19 (0)
 Datum Name
 6.11.1987

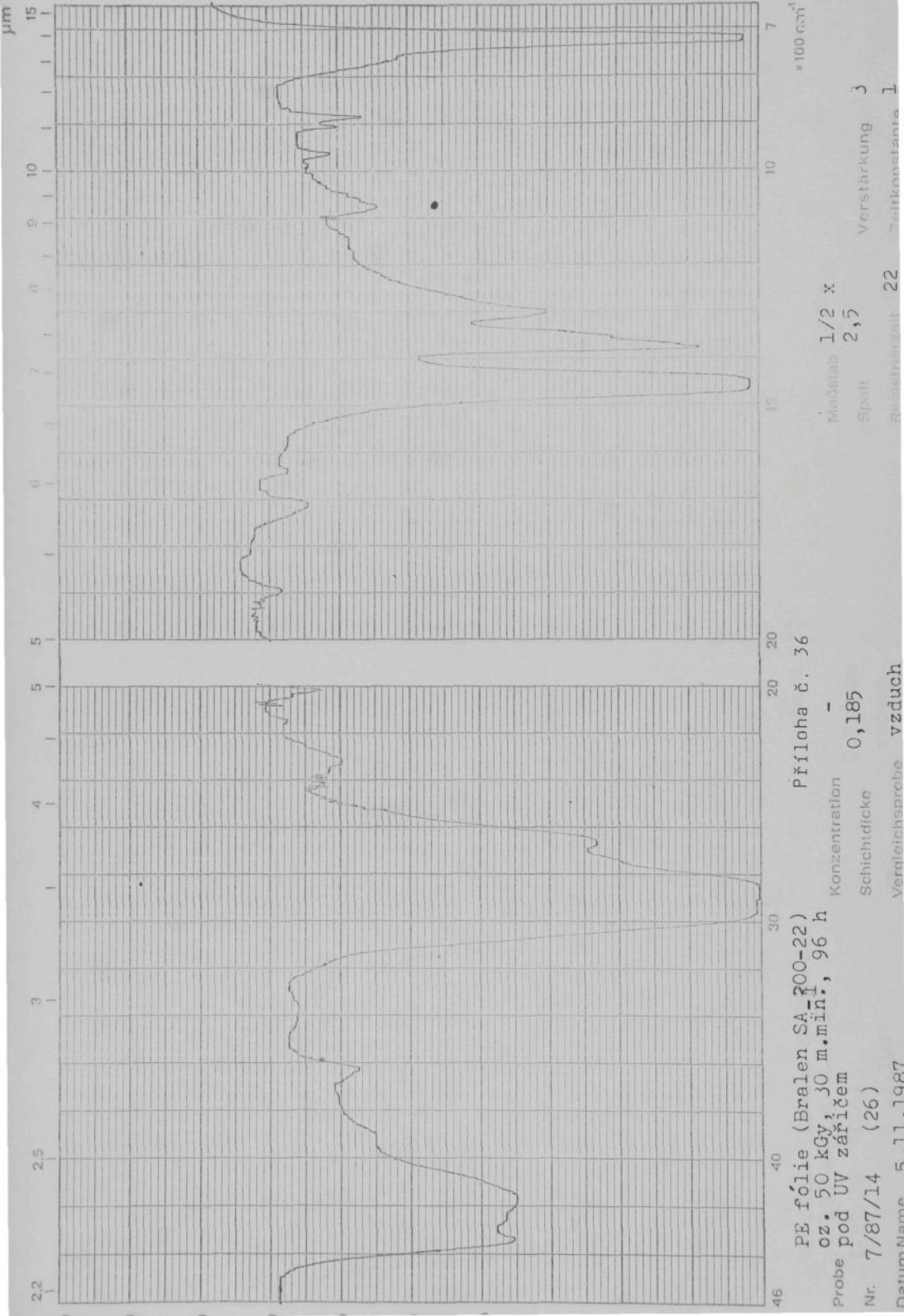
Příloha č. 33

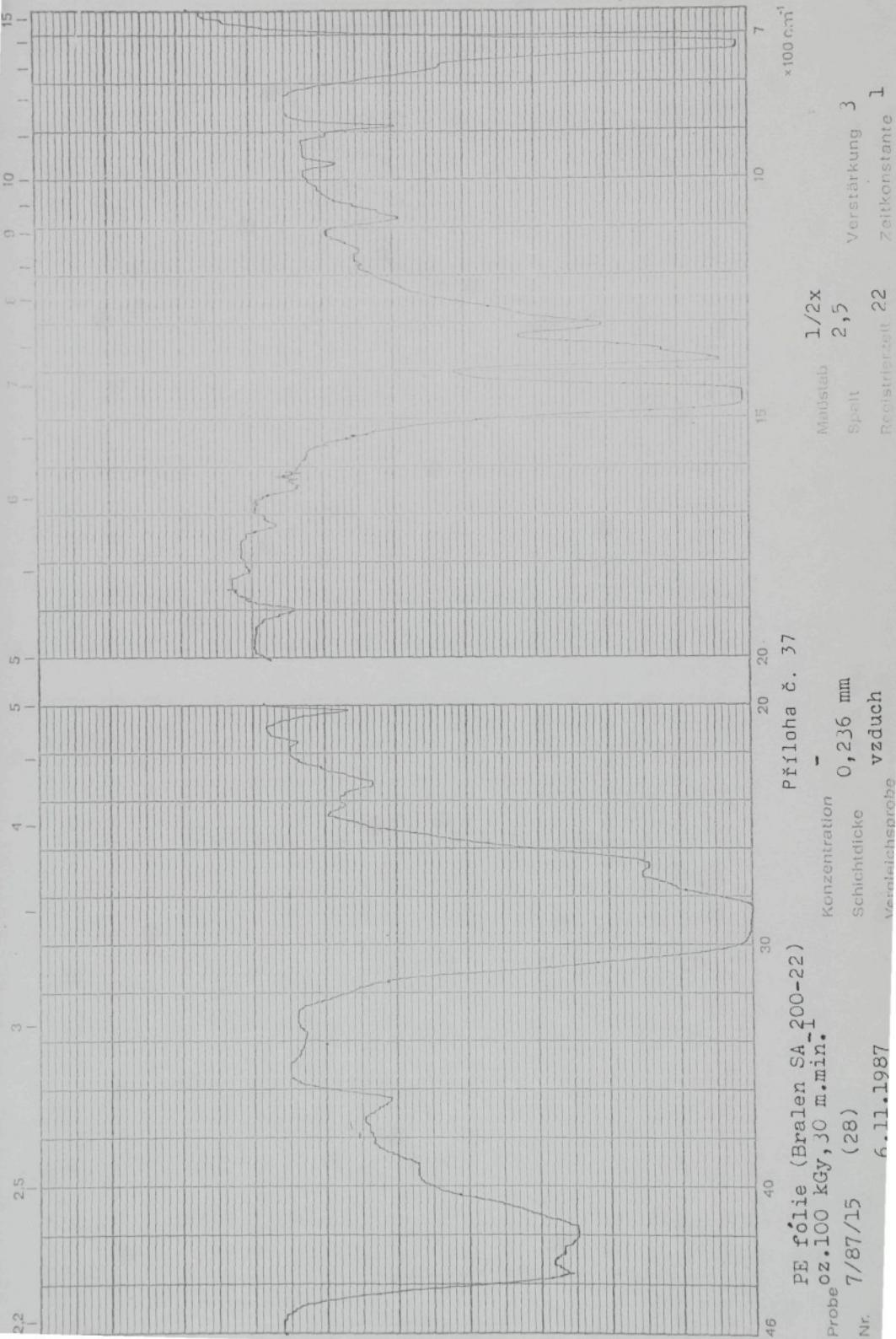
Koncentrácia -
 Schichtdicke 0,230 mm
 Vareliečkovanie vzduch

Môrosť -
 Spalt 2,5 Verstärkung 3
 Závislosť 1/2x

x 100 cm^{-1}
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15







PE fólie (Bralex SA 200-22)
oz. 100 kGy, 30 m.min.⁻¹, 96 h
Probe pod UV zářičem
(28)
Nº 7/87/15

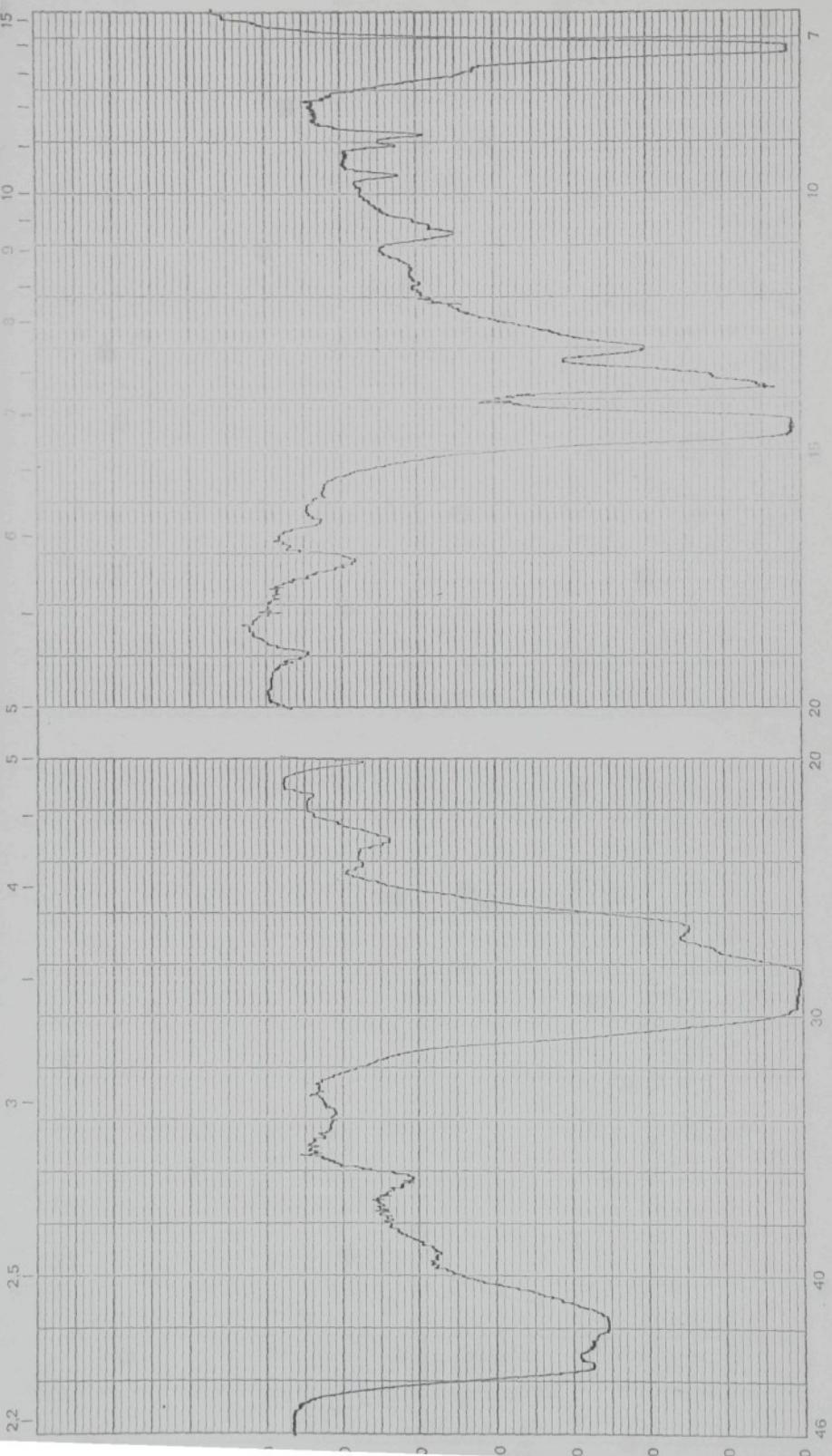
Konzentration
Schichtdicke
Uvzduch
Geschwindigkeitsrate

0,236 mm

1/2x
Spalt
Renditrate 22

Příloha č. 38

x 100 cm⁻¹
Blüster
Verstärkung 3
Zeitkonstante 1

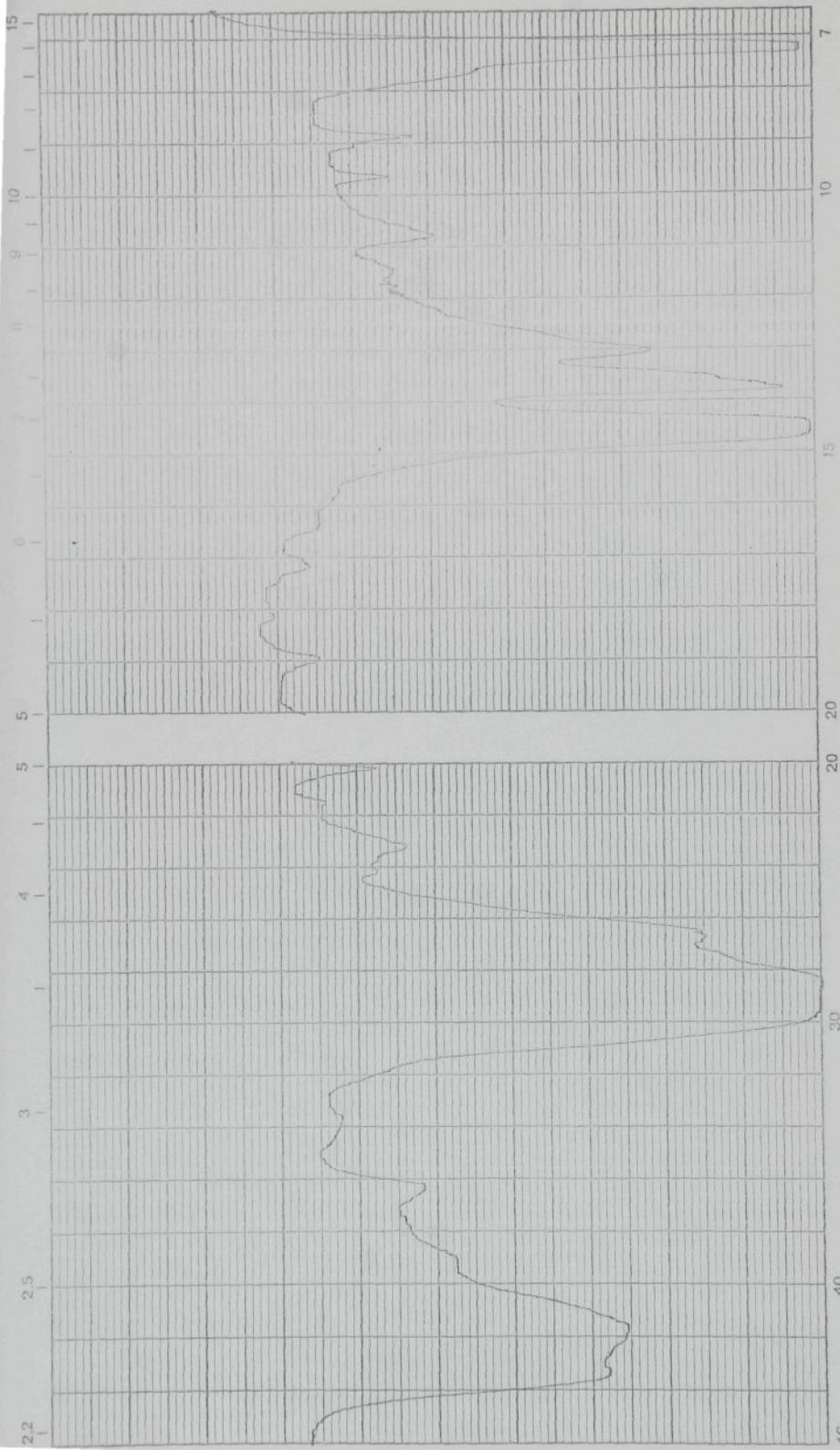


Příloha č. 41
PE fólie (Bralen SA 200-22)
Probe oz. 200 kGy, 30 m.min.
Nr. 7/87/17 (32)
6.11.987

Maßstab 1/2x
Schichtdicke 0,235 mm
Vergleichsprüfung vzdúch

x 100 cm⁻¹

Zeitkonstante 1
Registerzeit 22
Spalt 2,5
Verstärkung 3

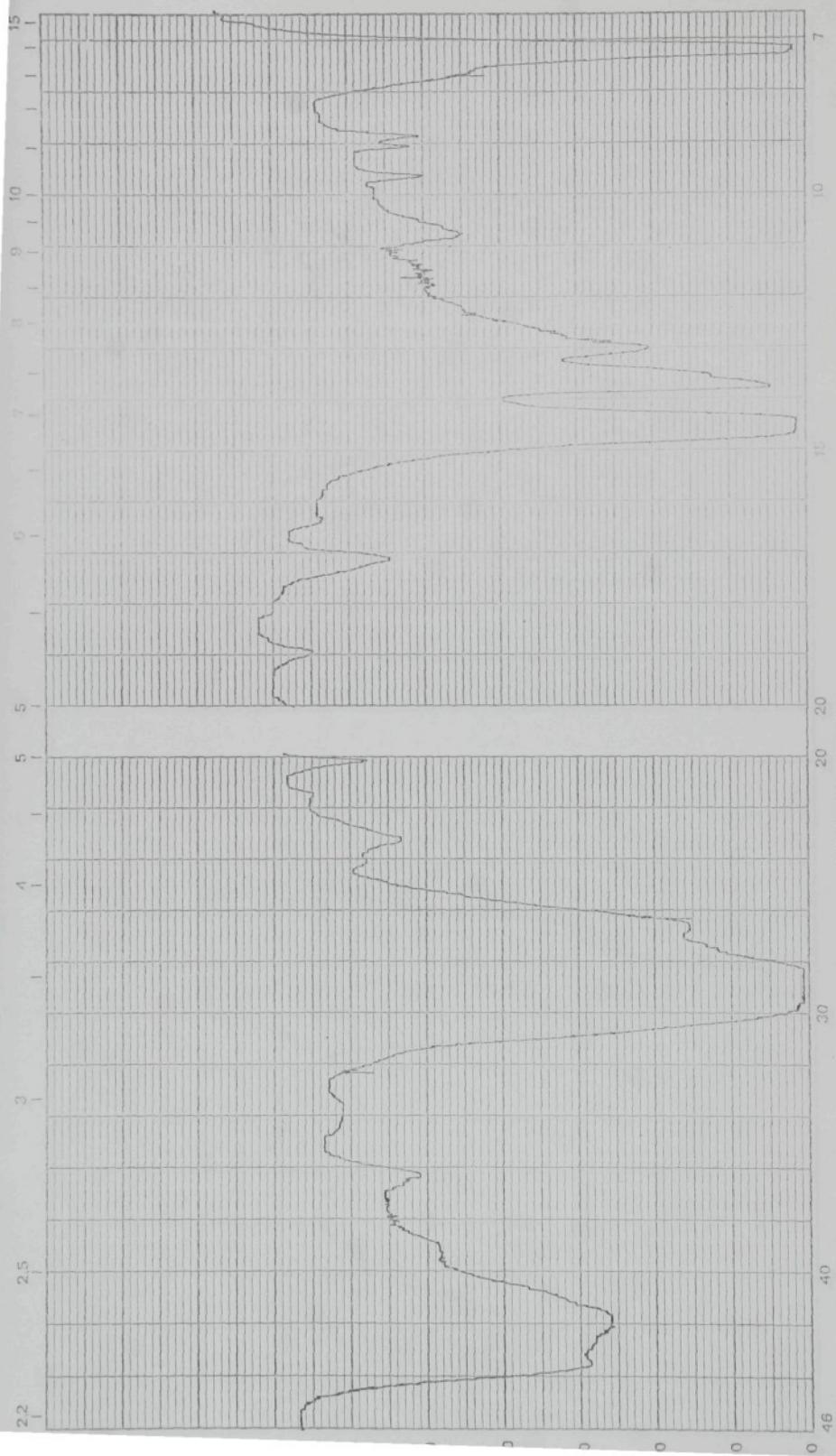


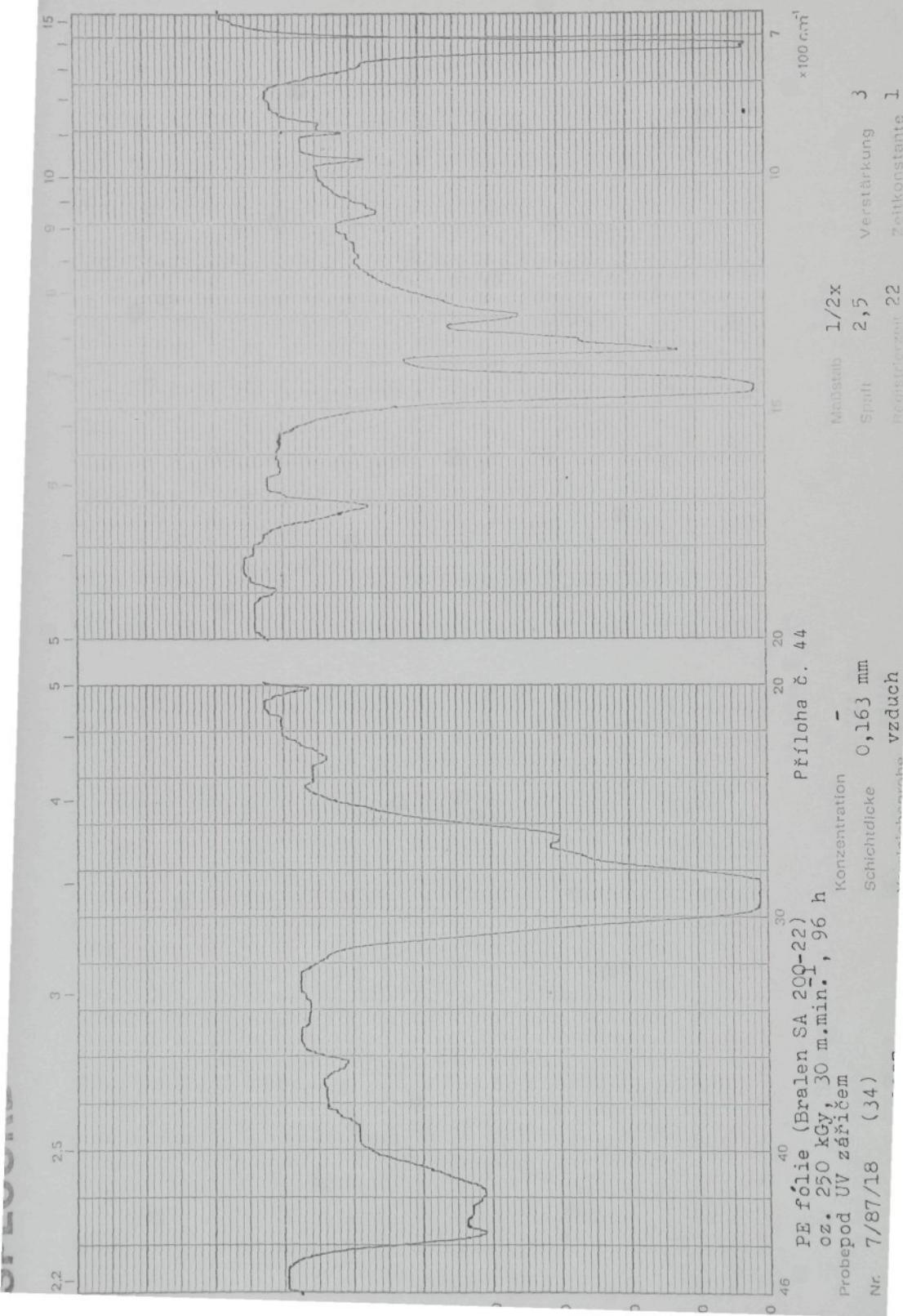
Příloha č. 42
PE fólie (Bralen SA 200-22)
Proběz. 200 kGy, 30 m. min.⁻¹, 96 h
pod UV záříčem
Nr. 7/87/17 (32)

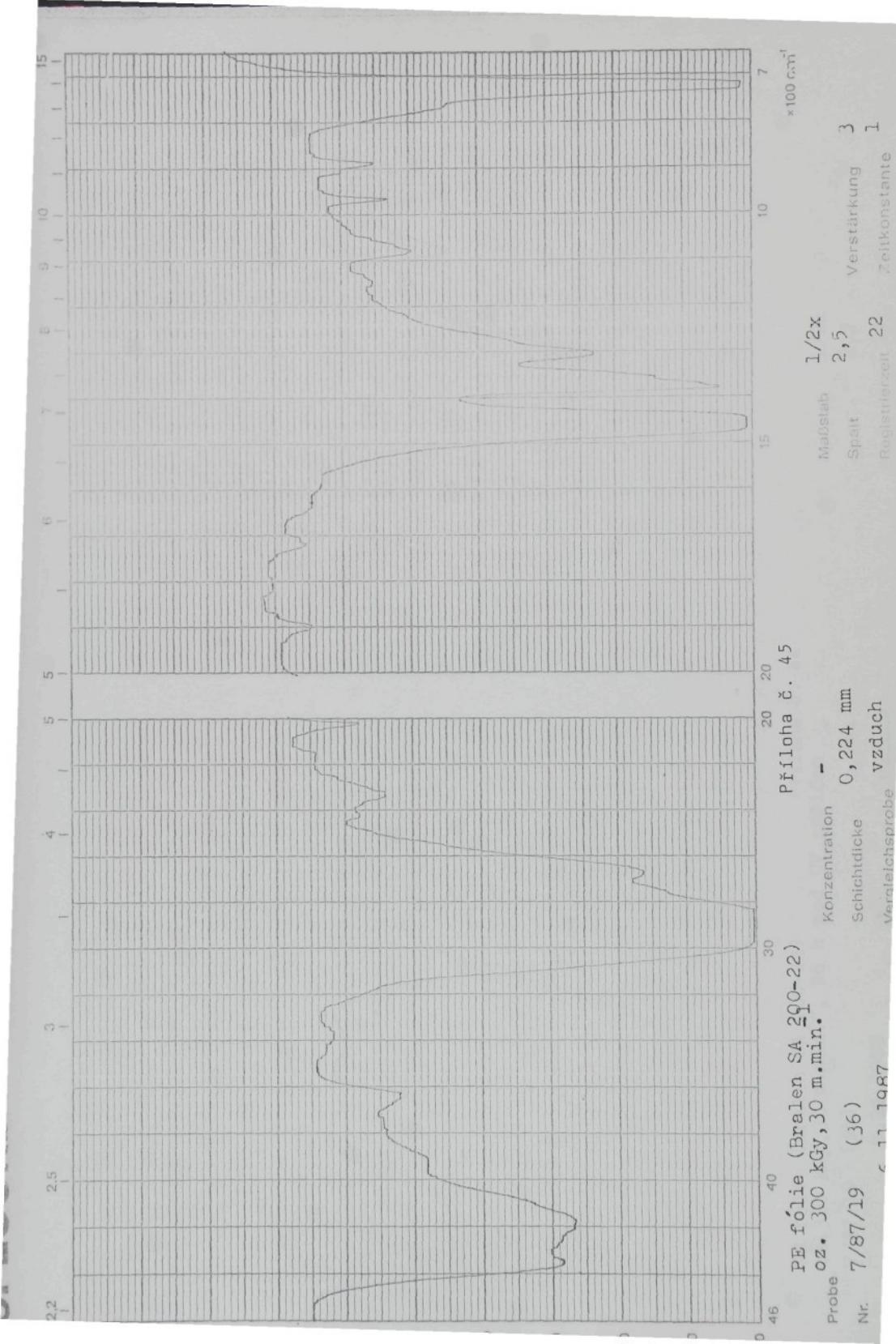
Konzentrácia -
Schichtdicke 0,235 mm
Vorabstrahlung vzdúch
Realisierung 22

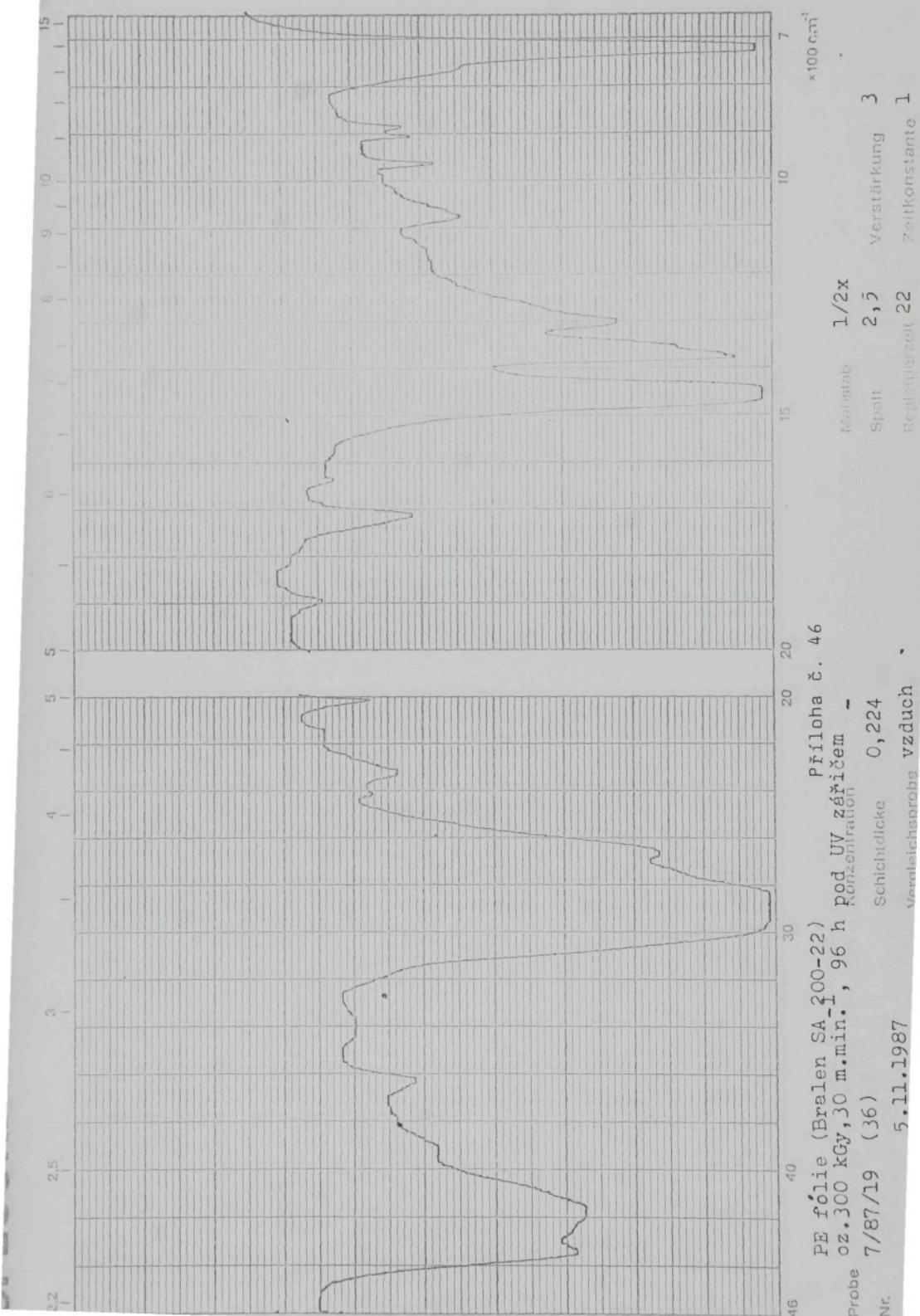
Maßstab 1/2x
Spalt 2,5
Verstärkung 3
Zeitkonstante 1

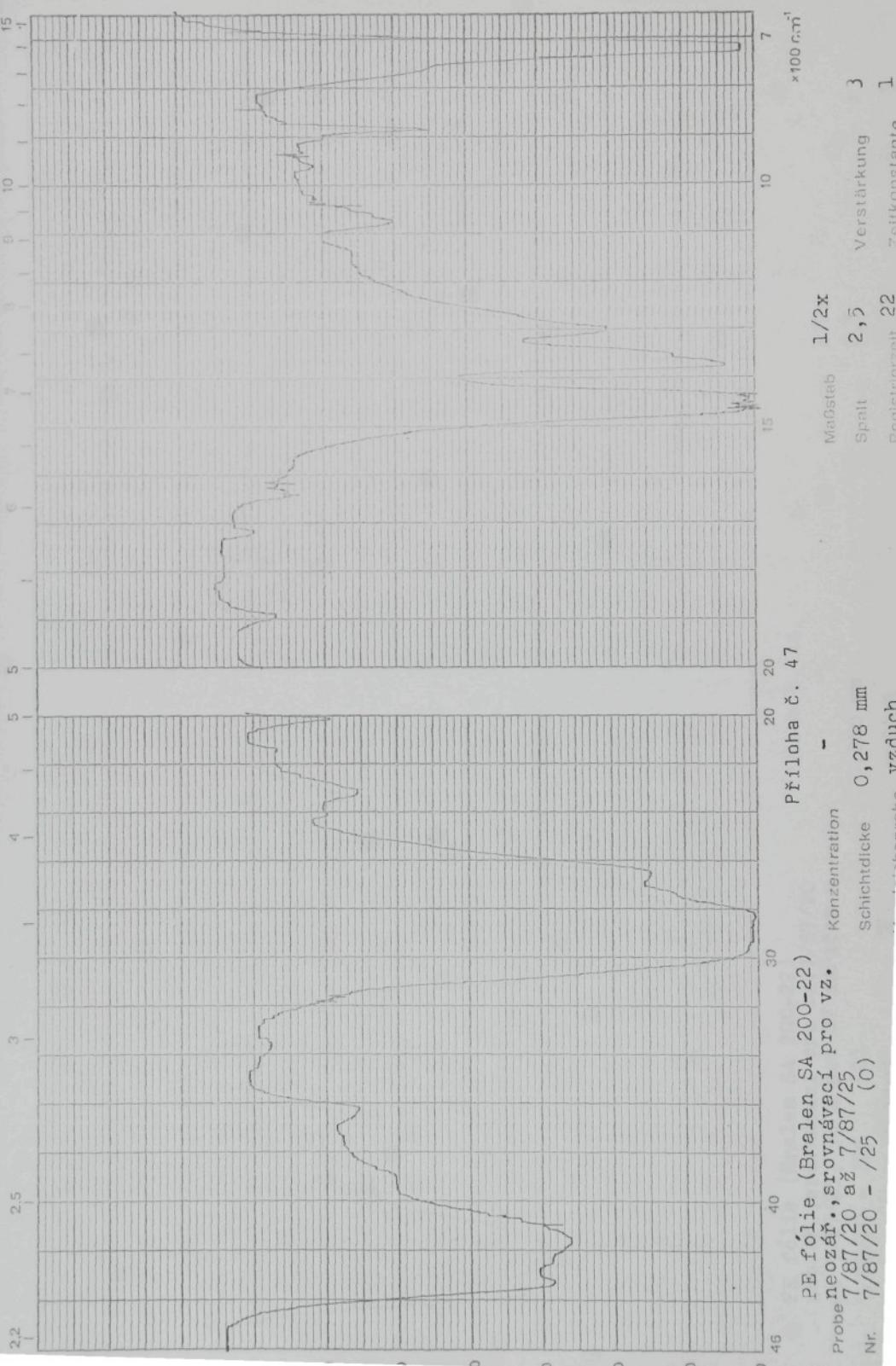
x 100 cm⁻¹

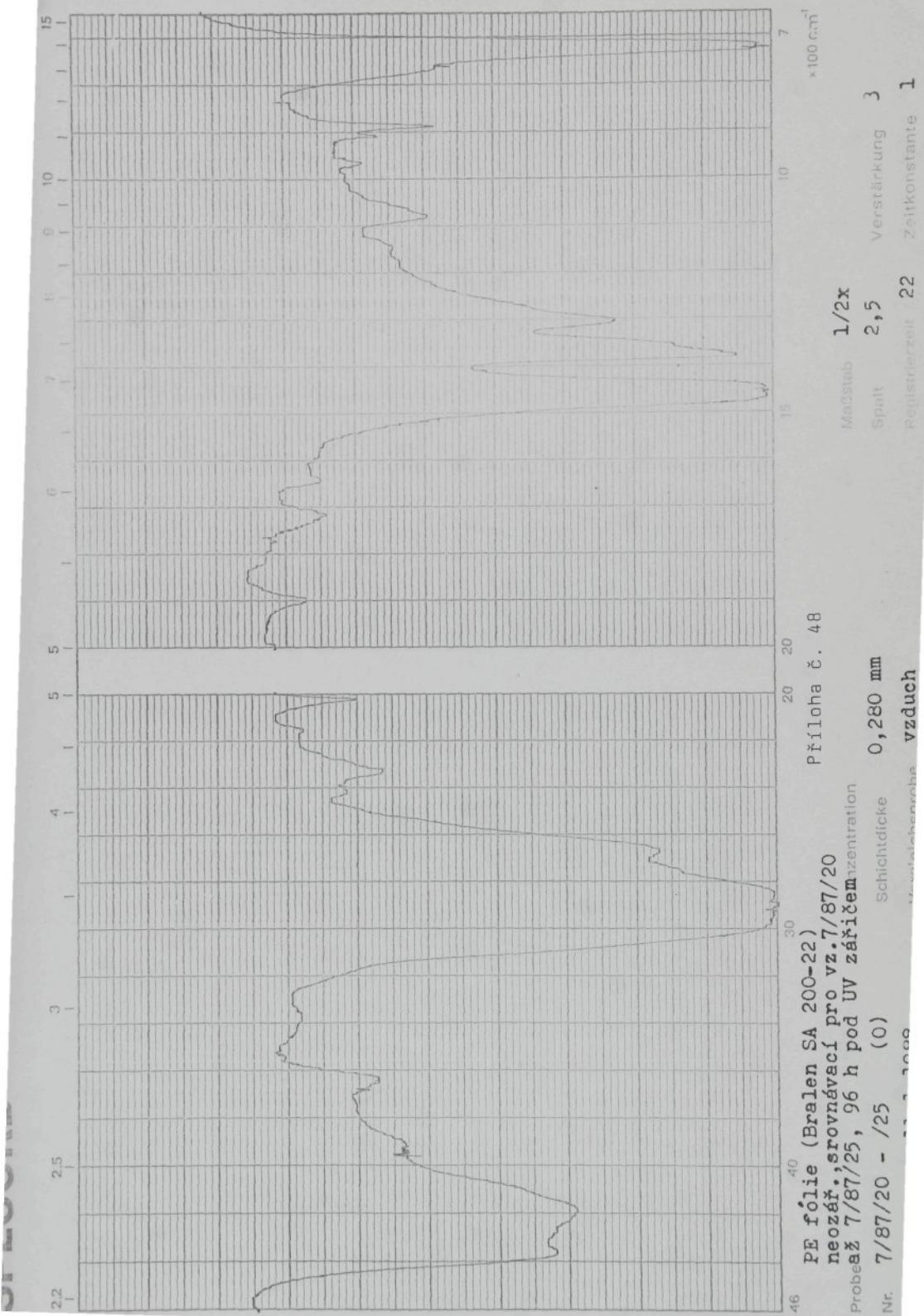


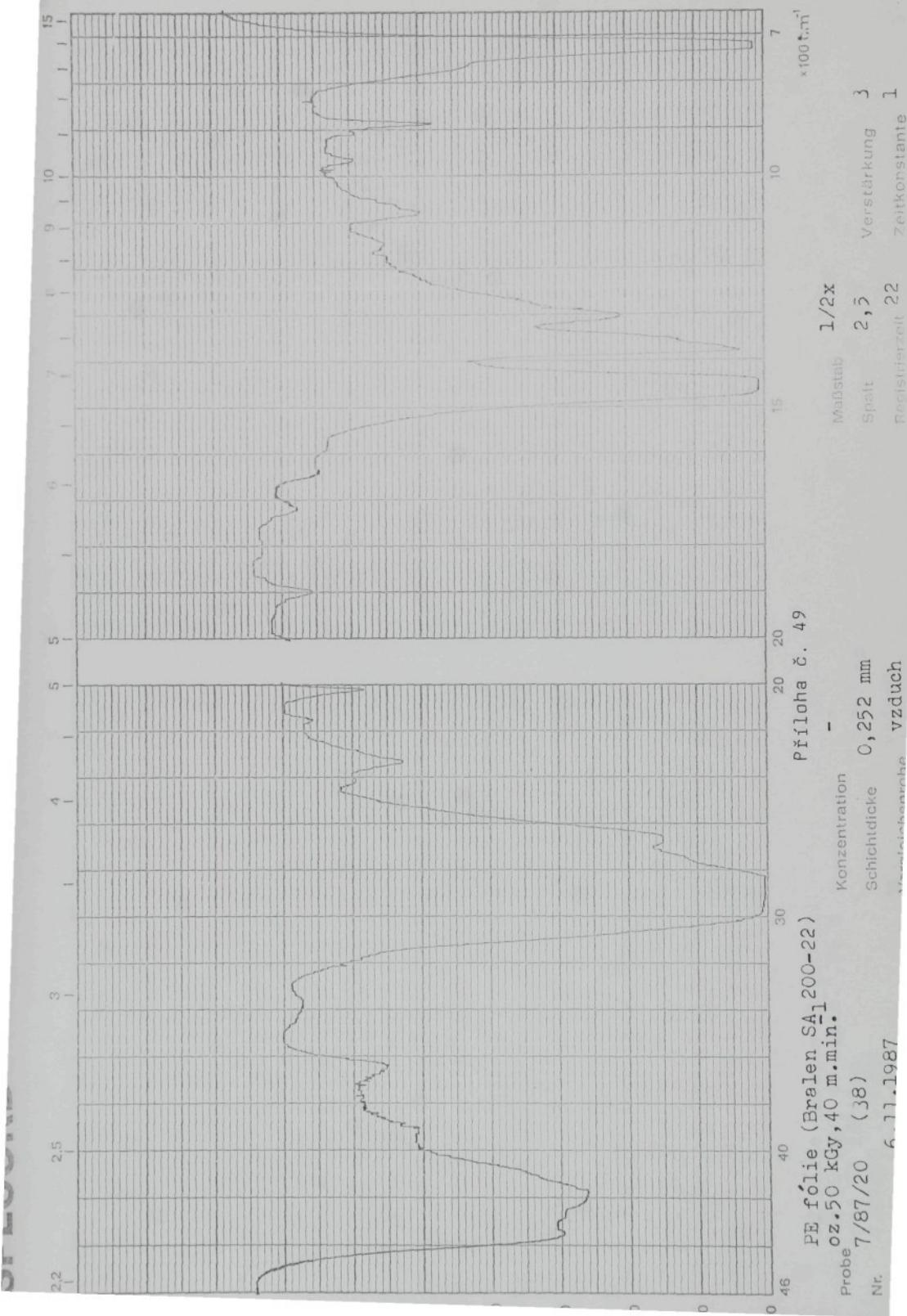




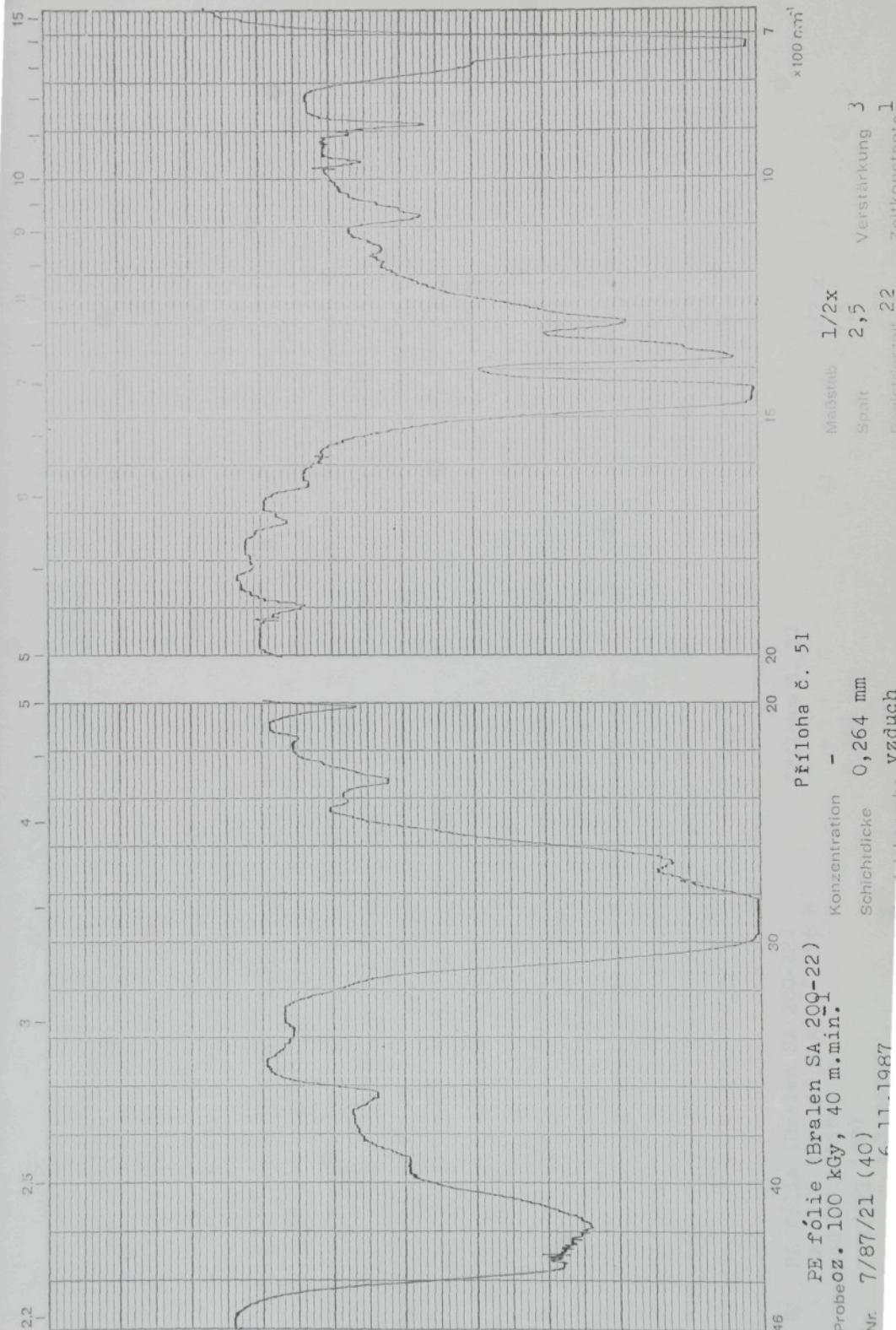




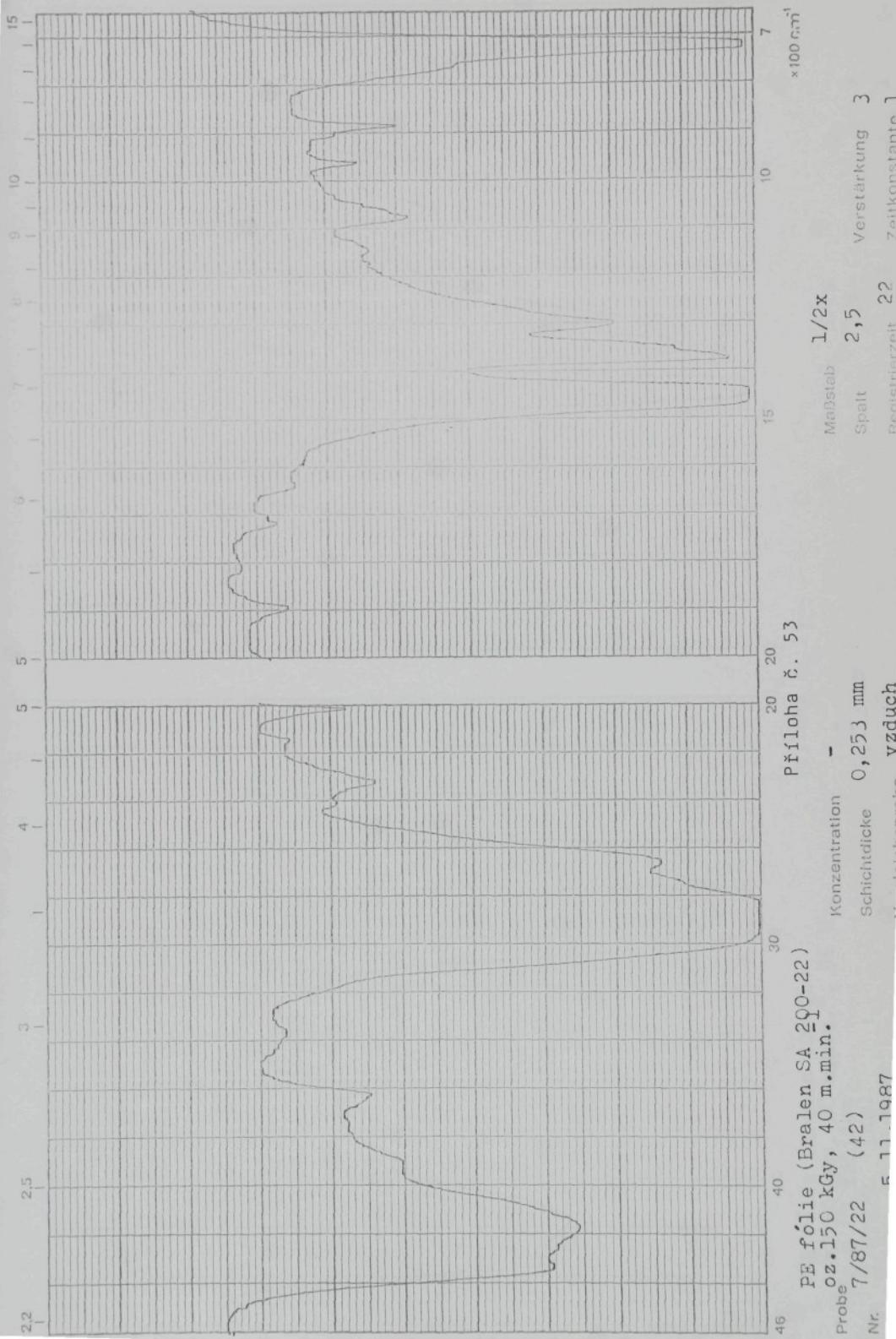


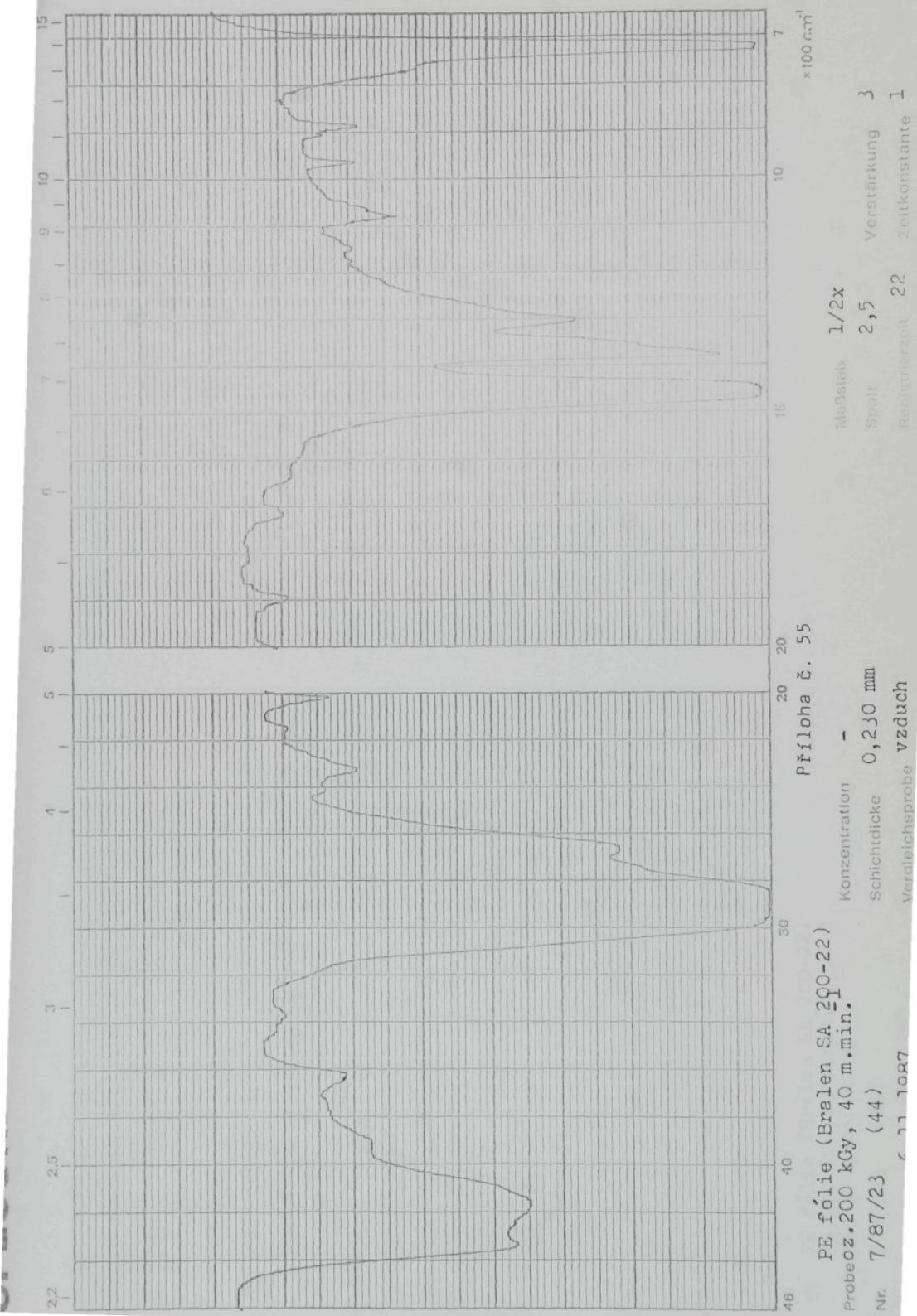


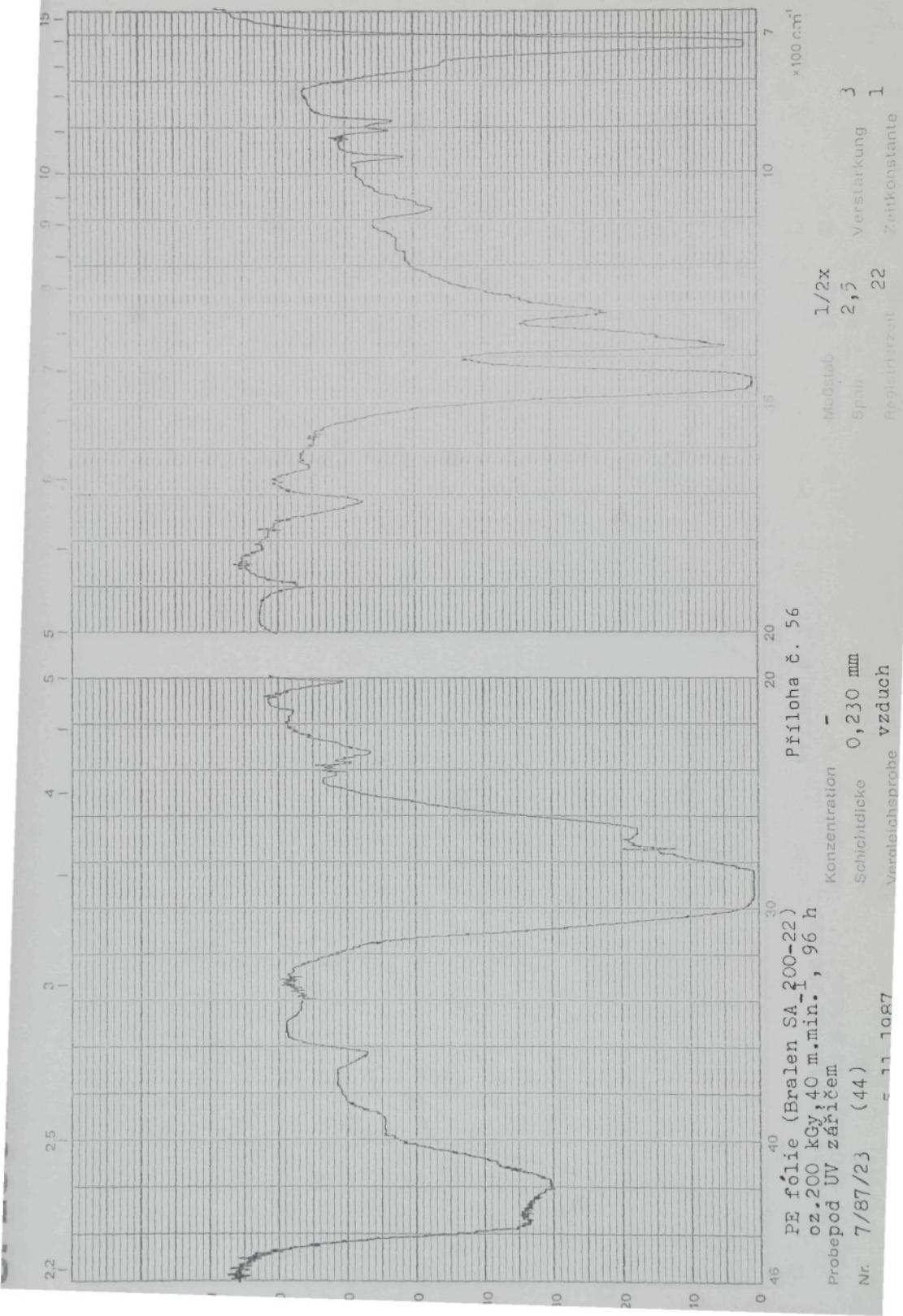
STENOR

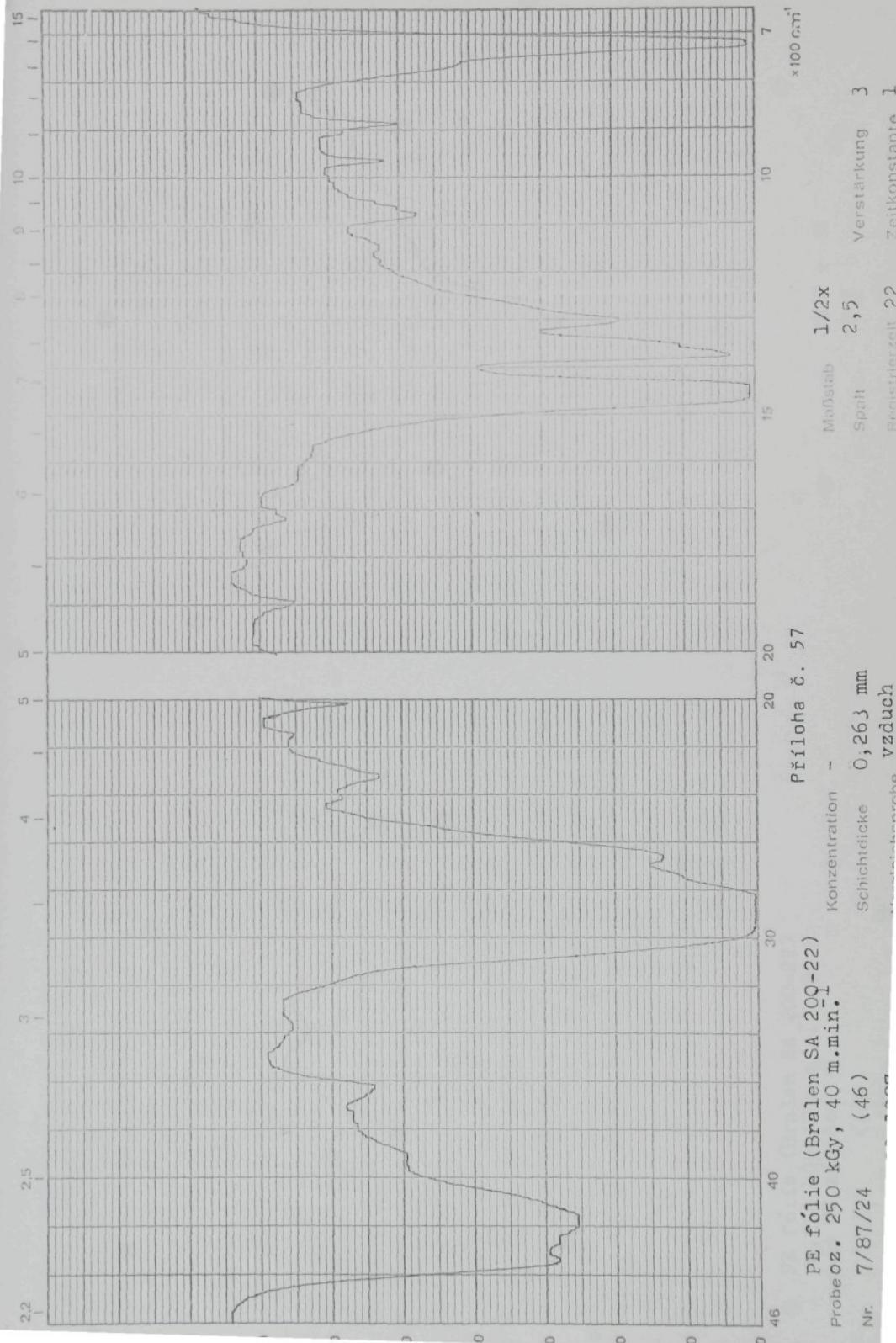


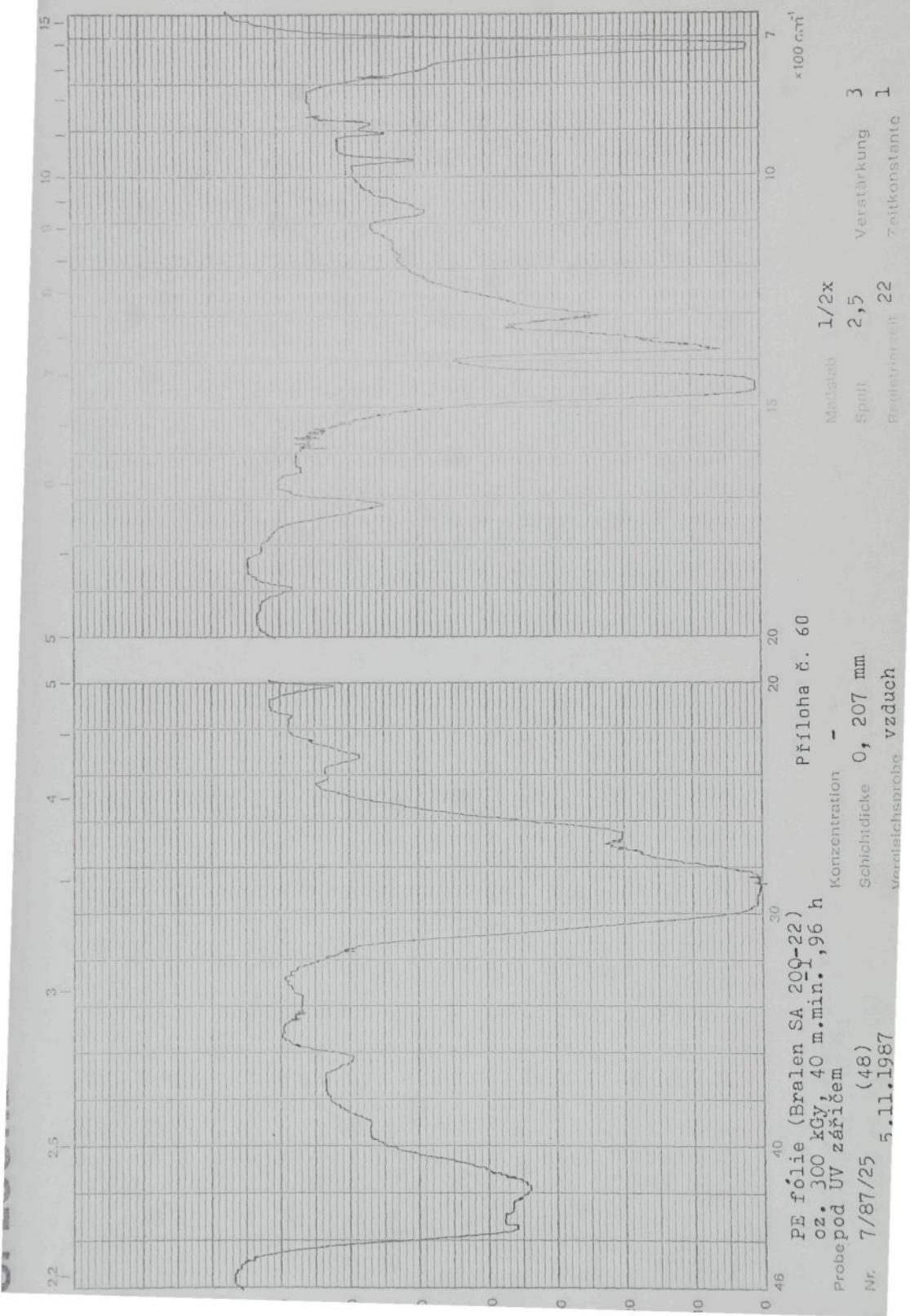
STOOGAN

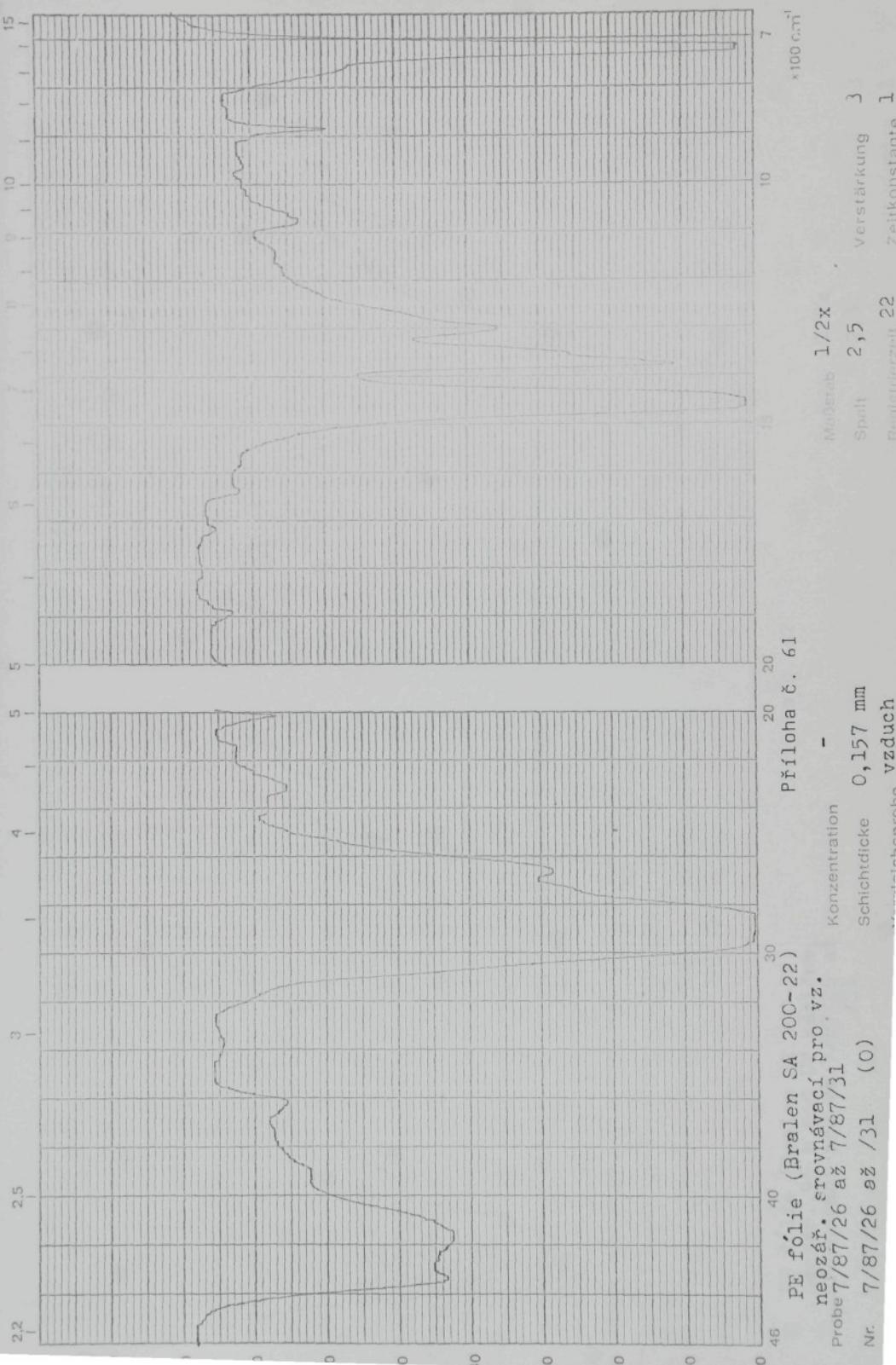


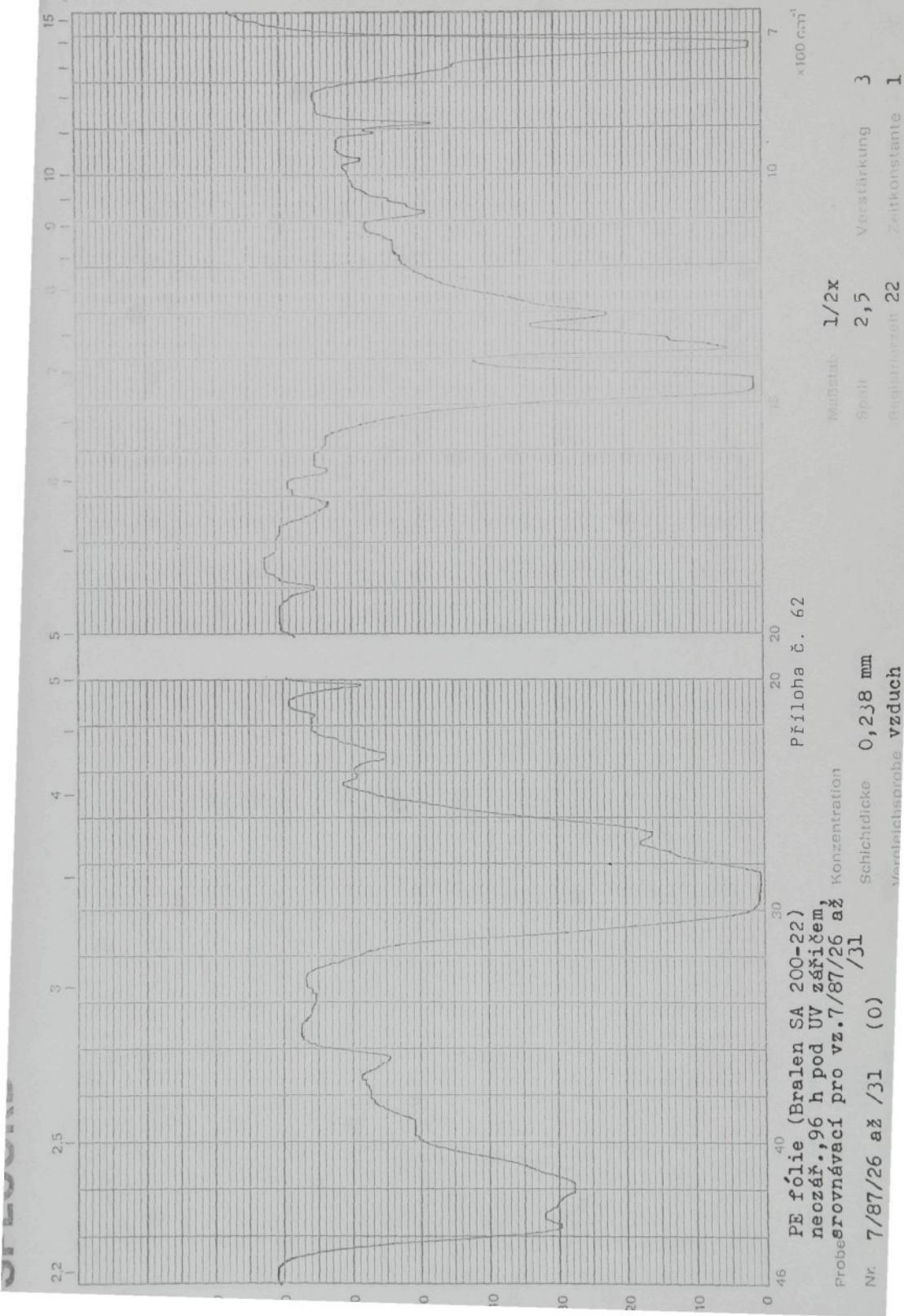


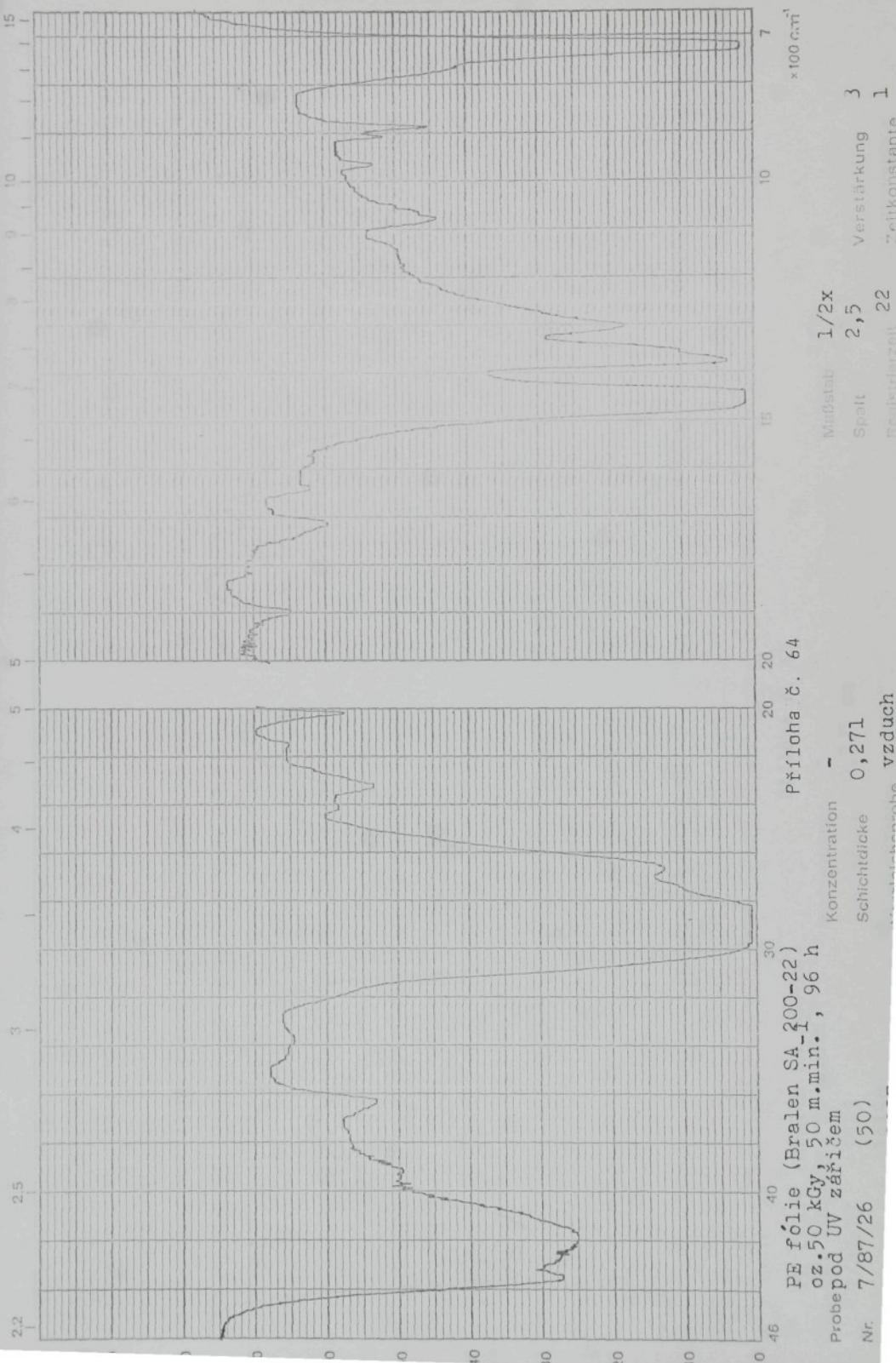










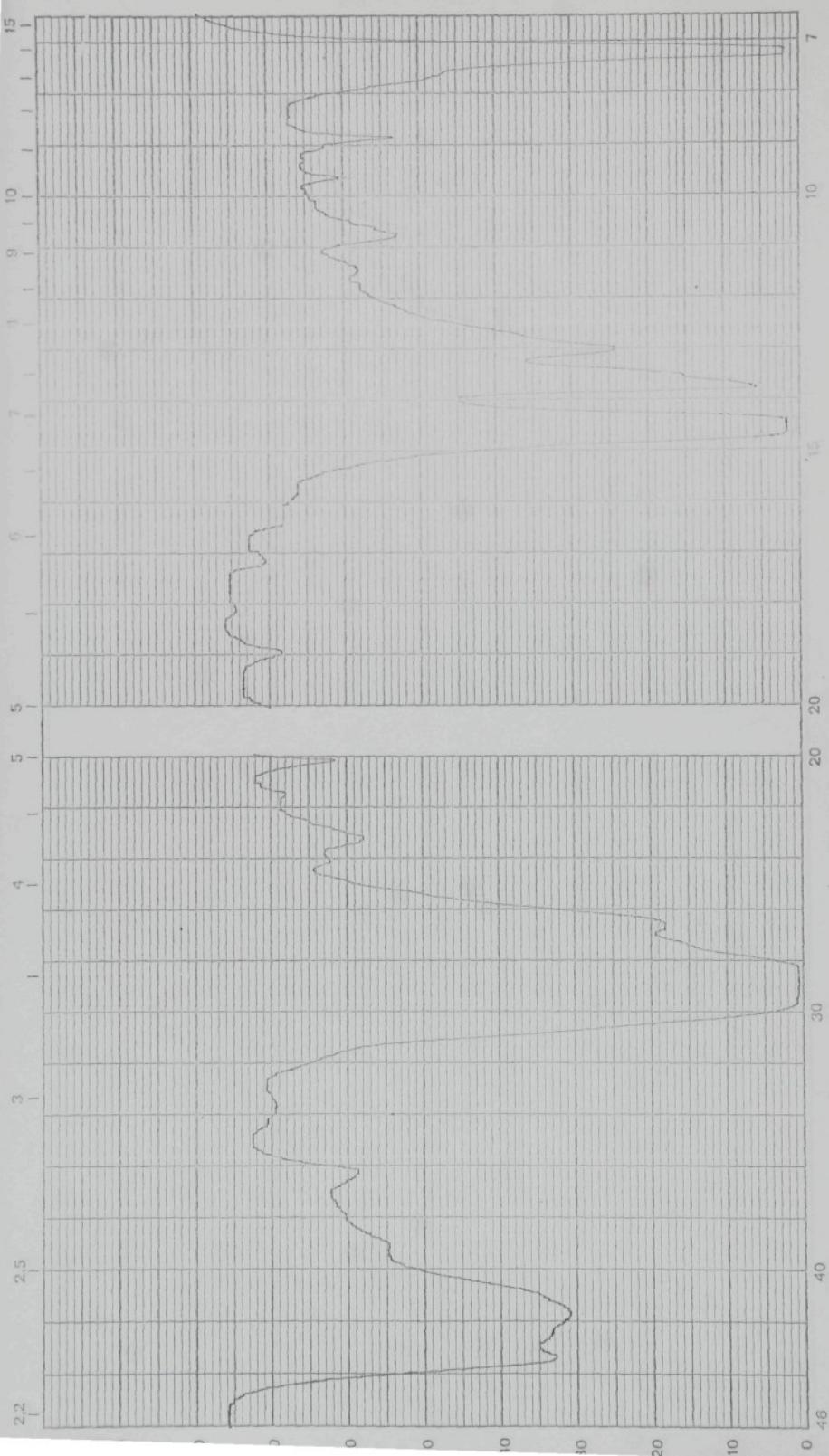


PE fólie (Bralen SA 20Q-22)
probe oz. 100 kGy, 50 m.min.
Nr. 7/87/27 (52) 6.11.1987

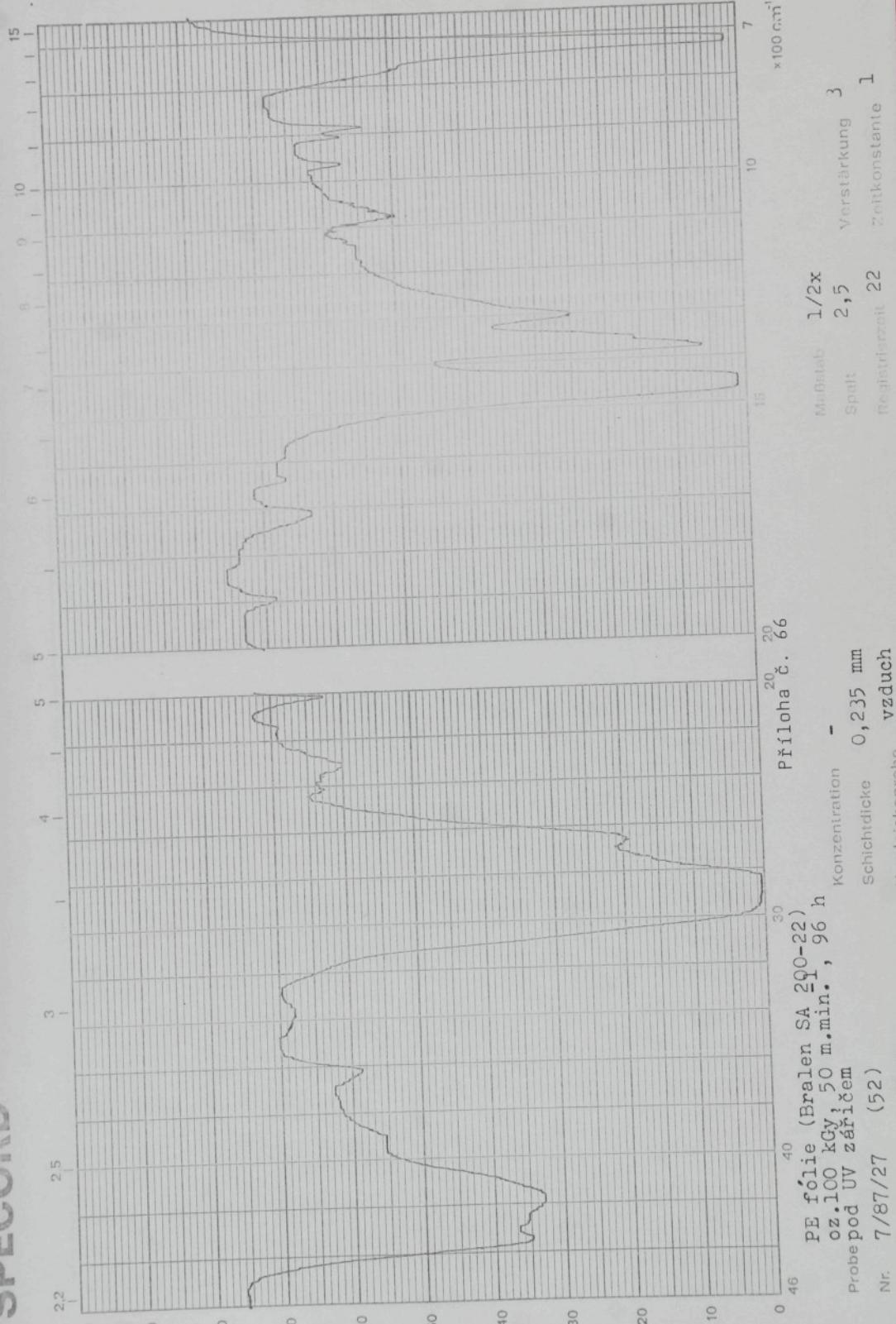
Příloha č. 65
Konzentration -
Schichtdicke 0,235 mm
Verleichsprüfung vzduch

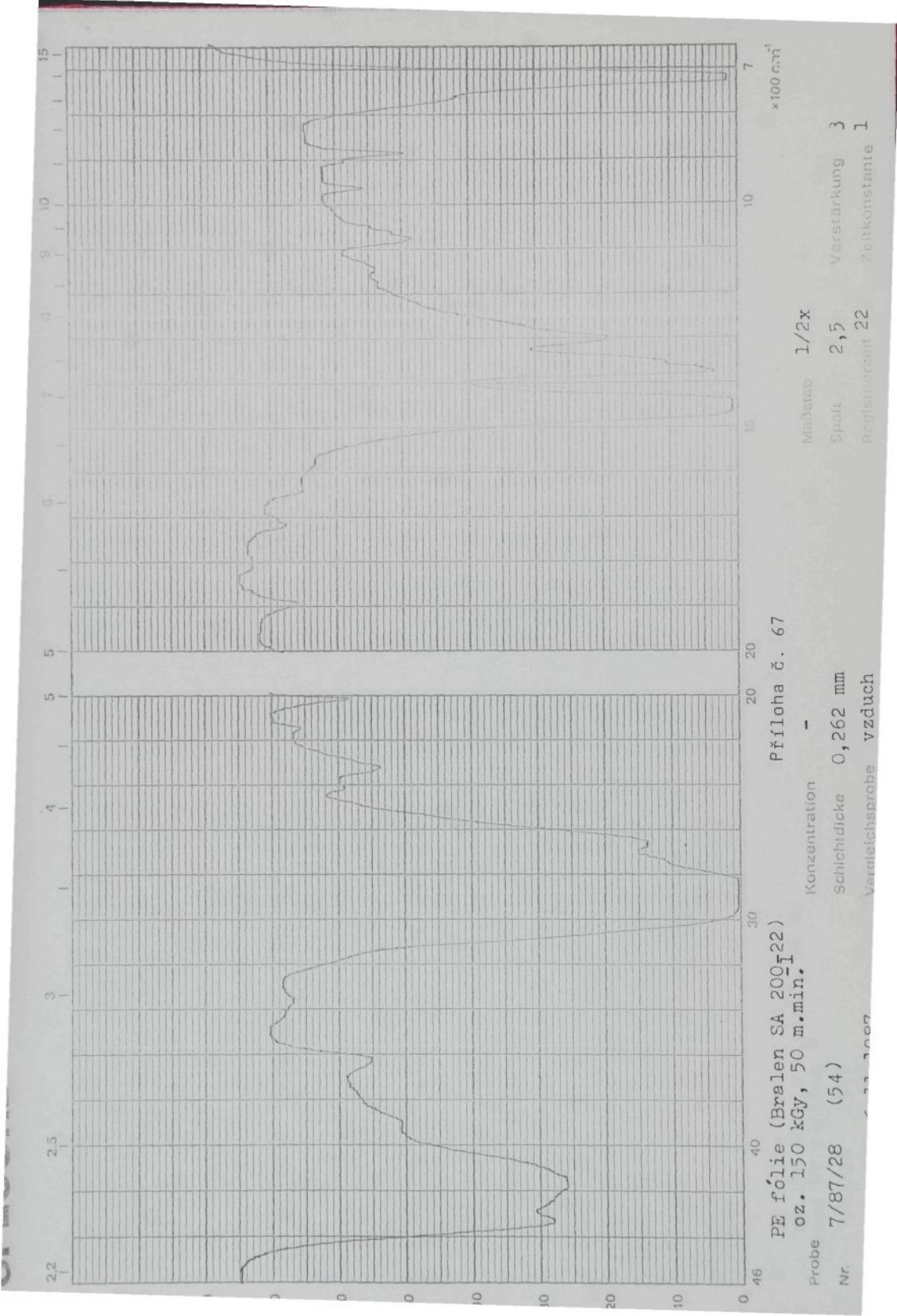
Maßstab 1/2x
Spalt 2,5
Registrierzeit 22

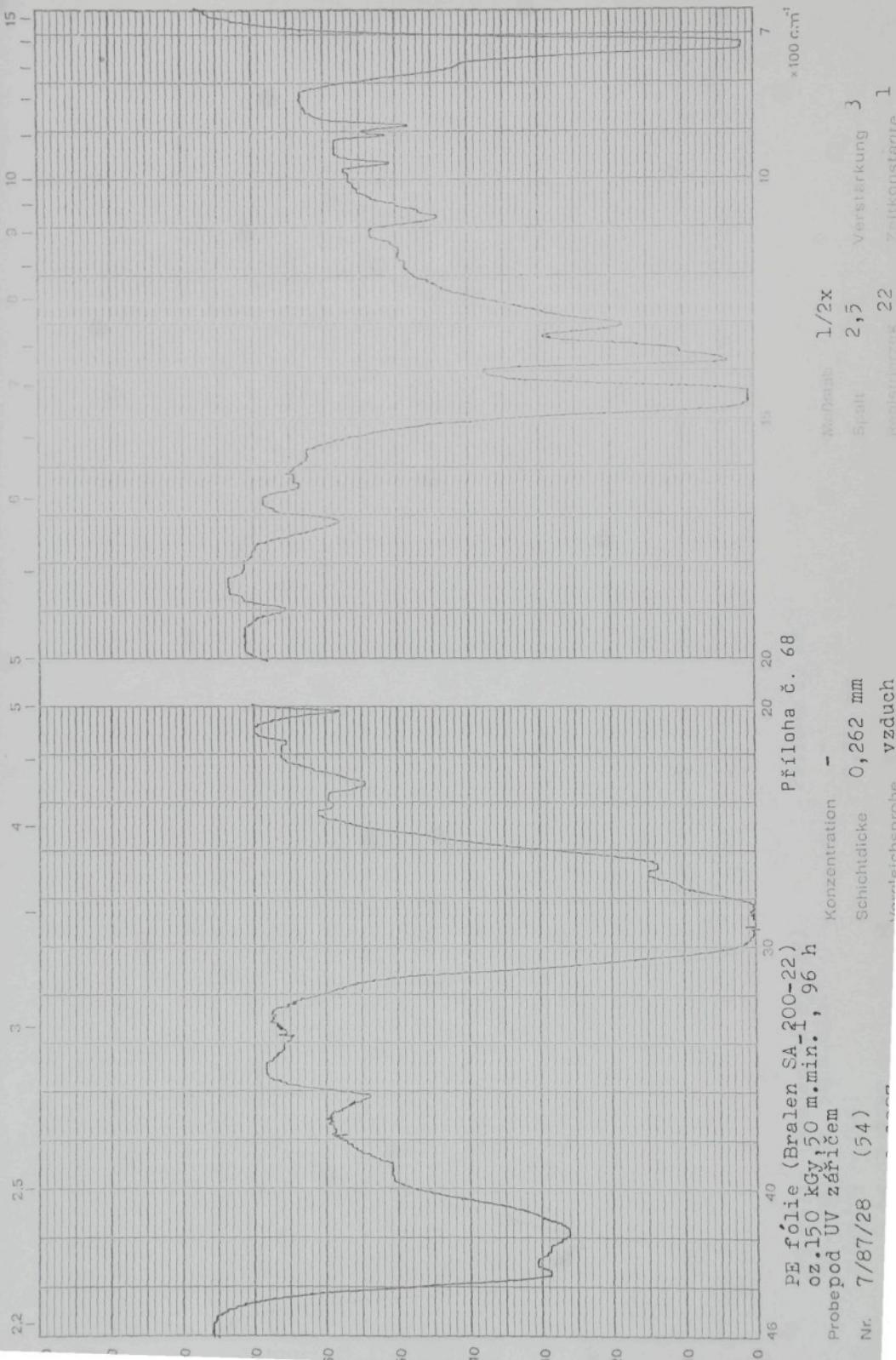
Zeitkonstante 1
x 100 cm⁻¹

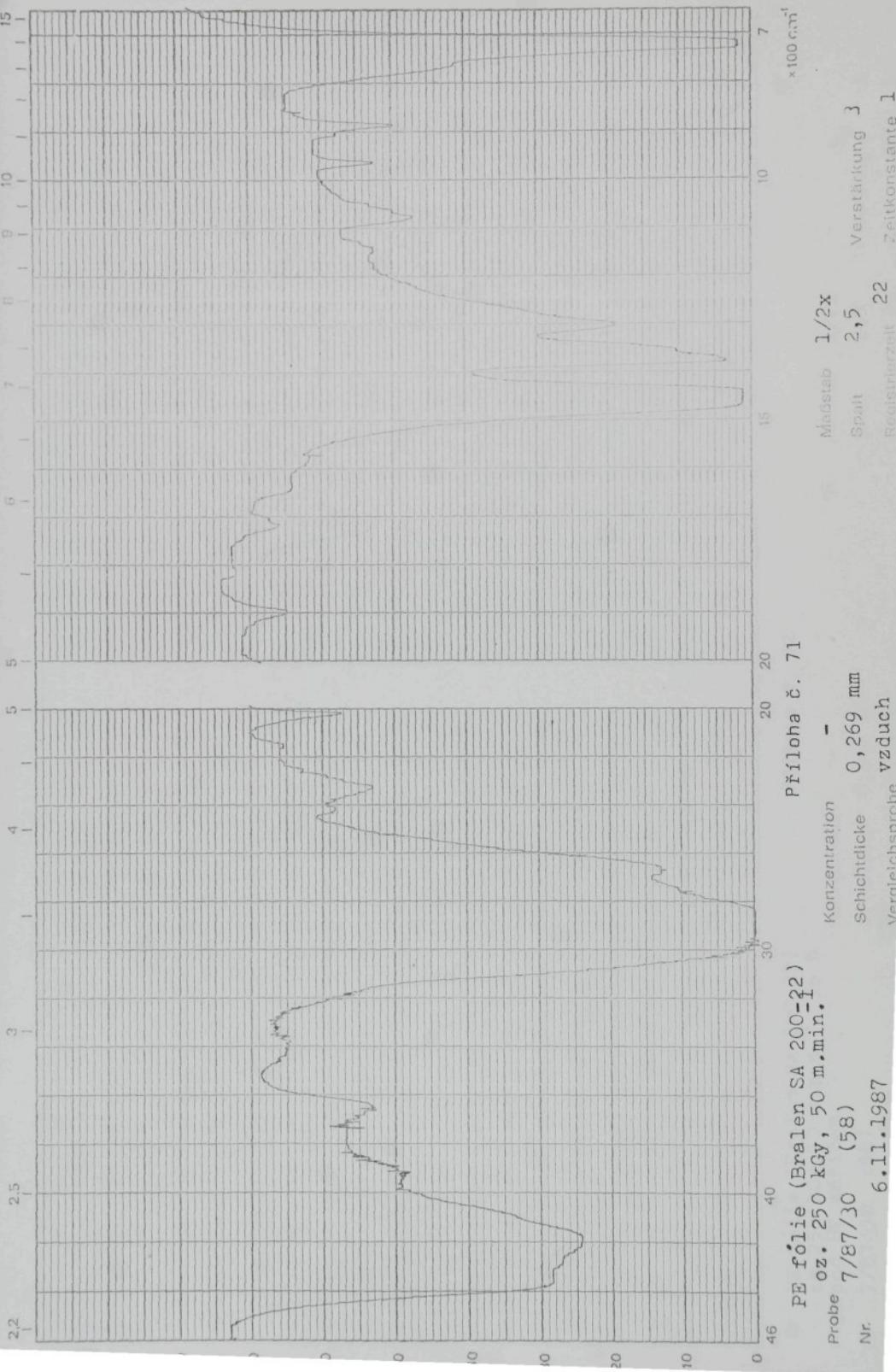


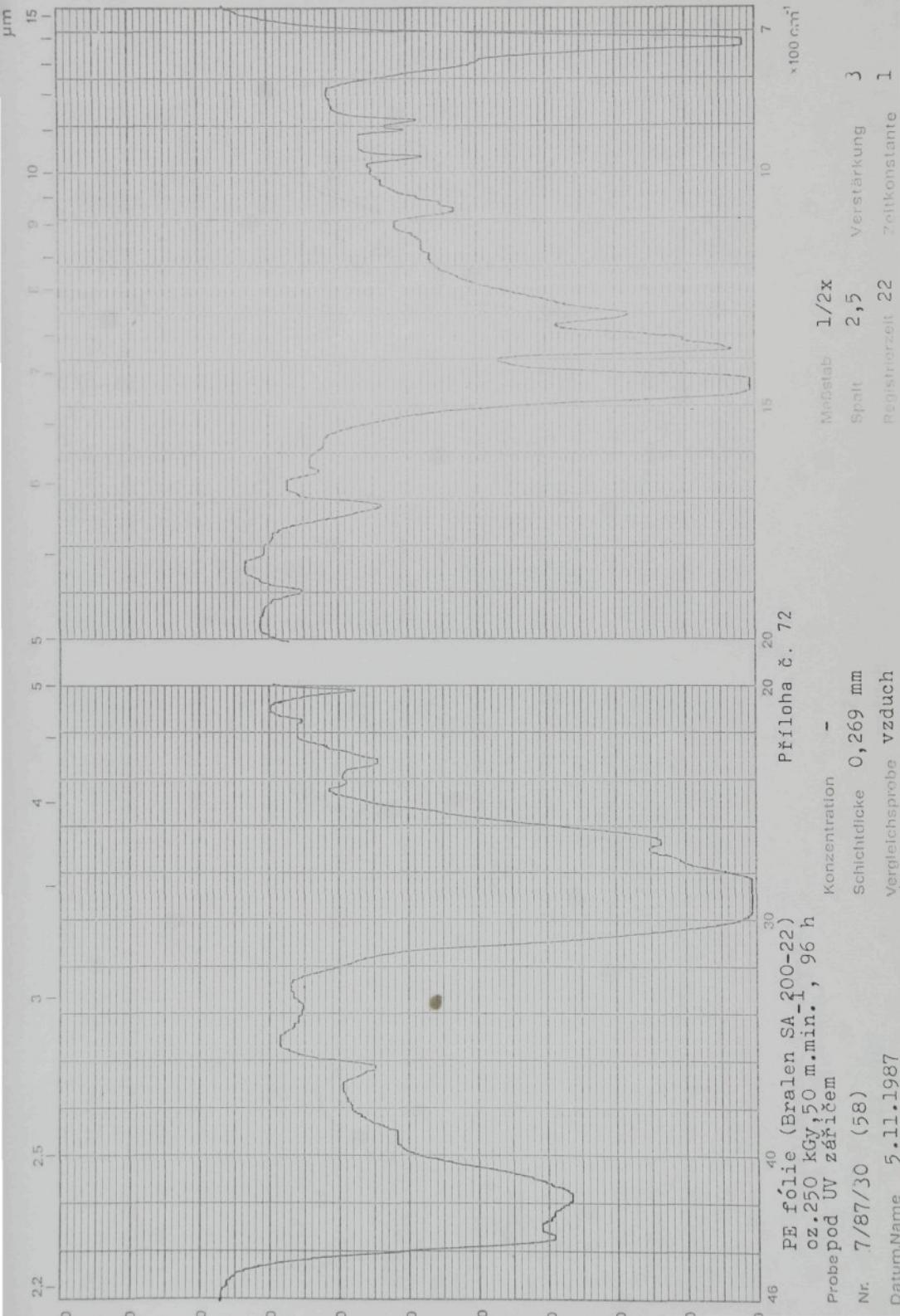
SPECORD

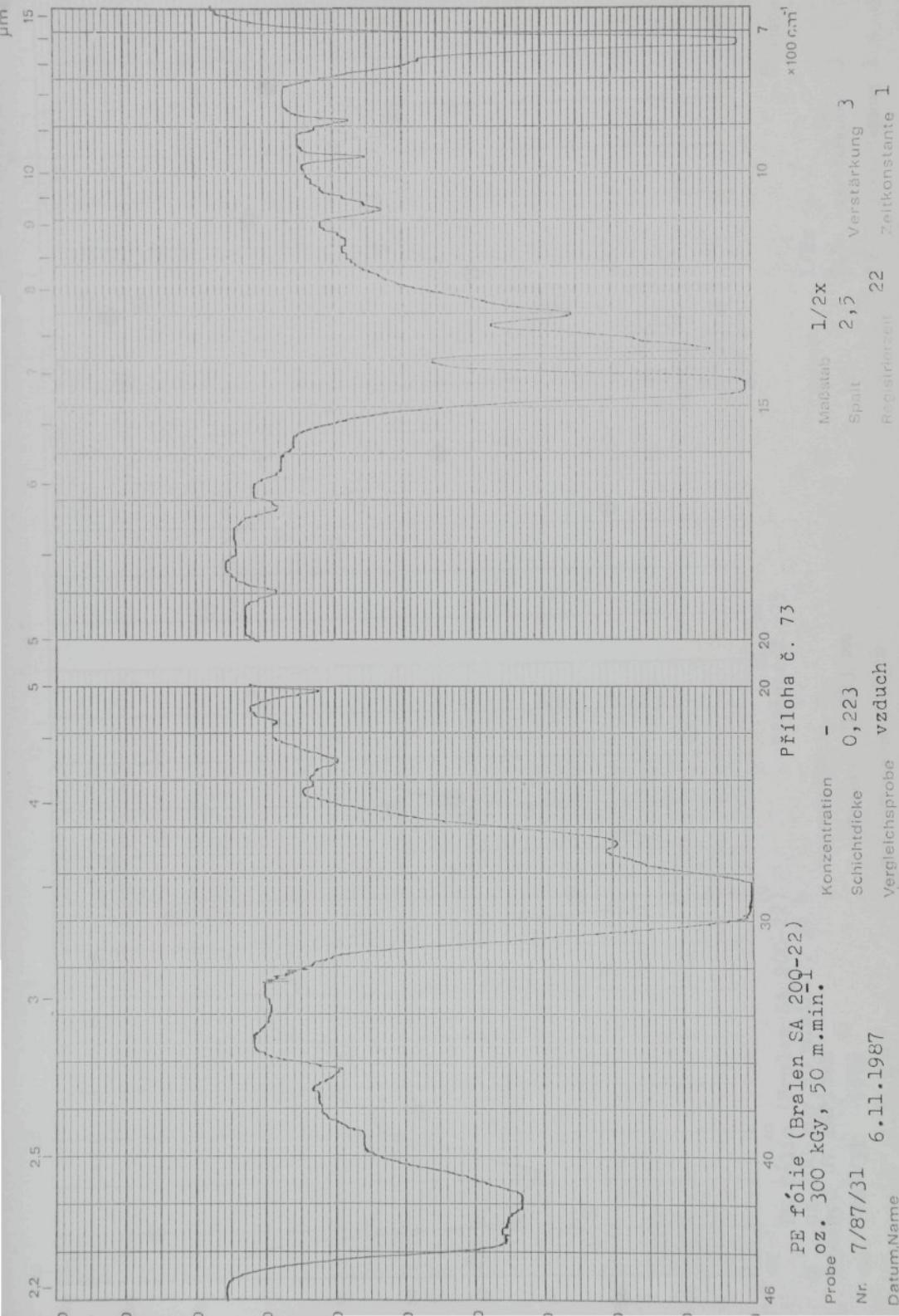


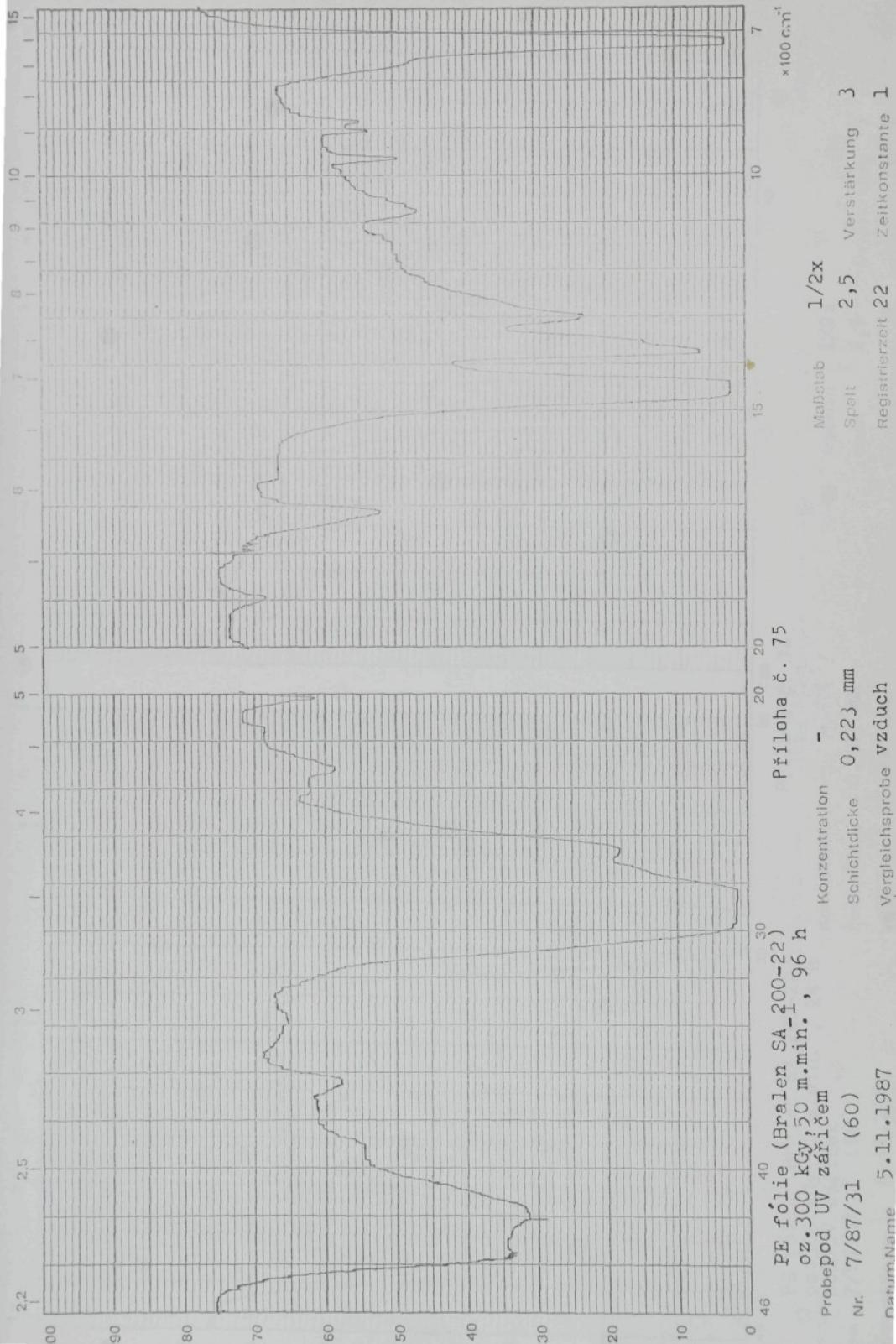






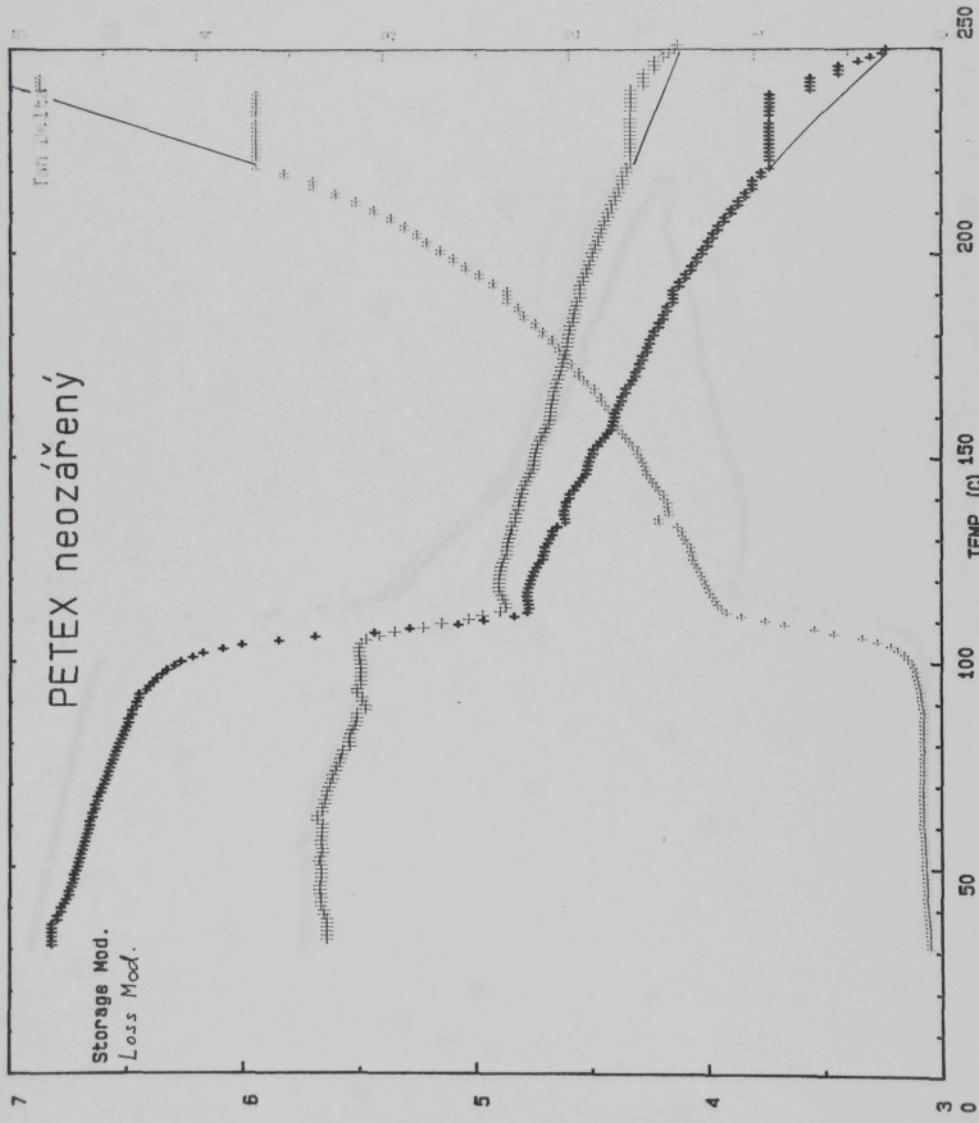




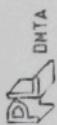




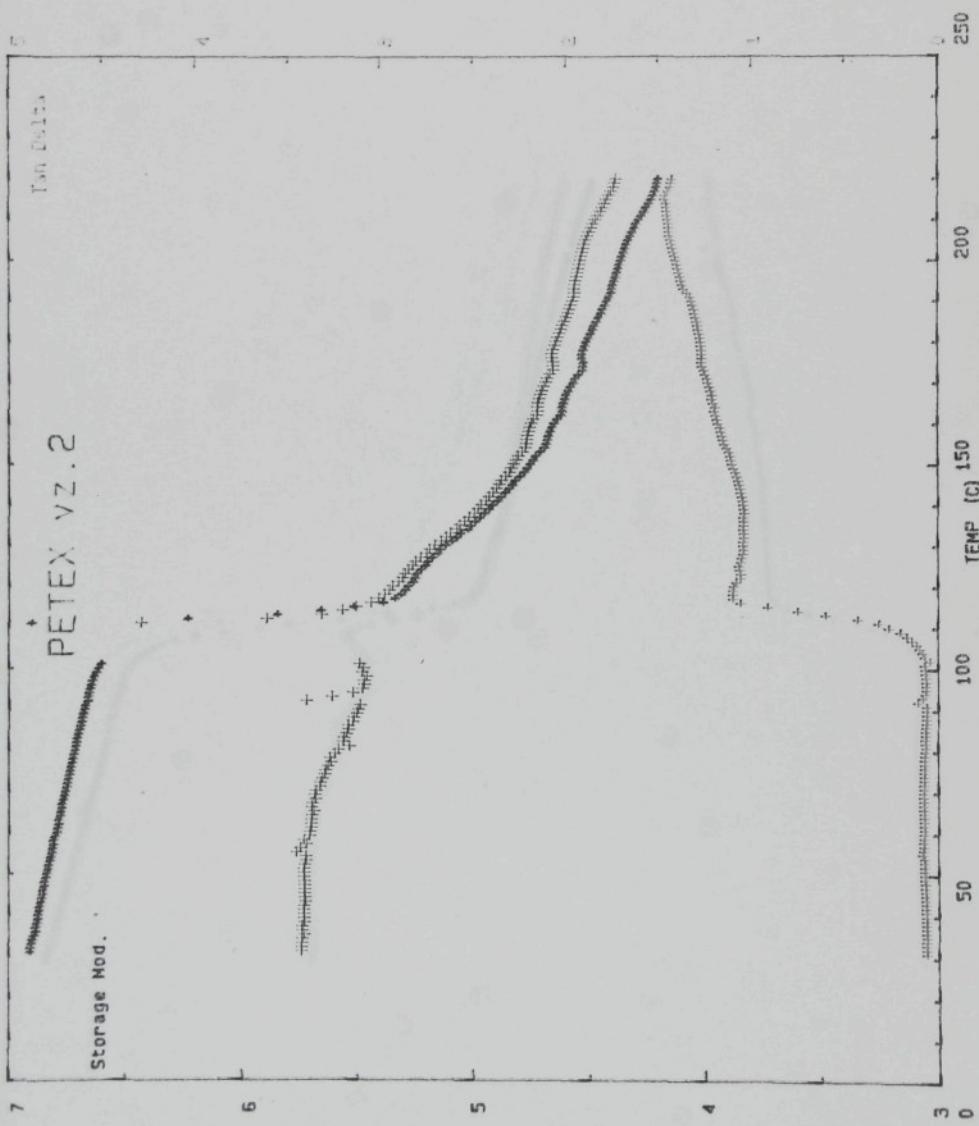
DATE:	19.10.87	FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN: x4
FILENAME:	213	TEMP. FROM 30 TO 250 AT 4 degC/min
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0	(mm)



Příloha č. 77



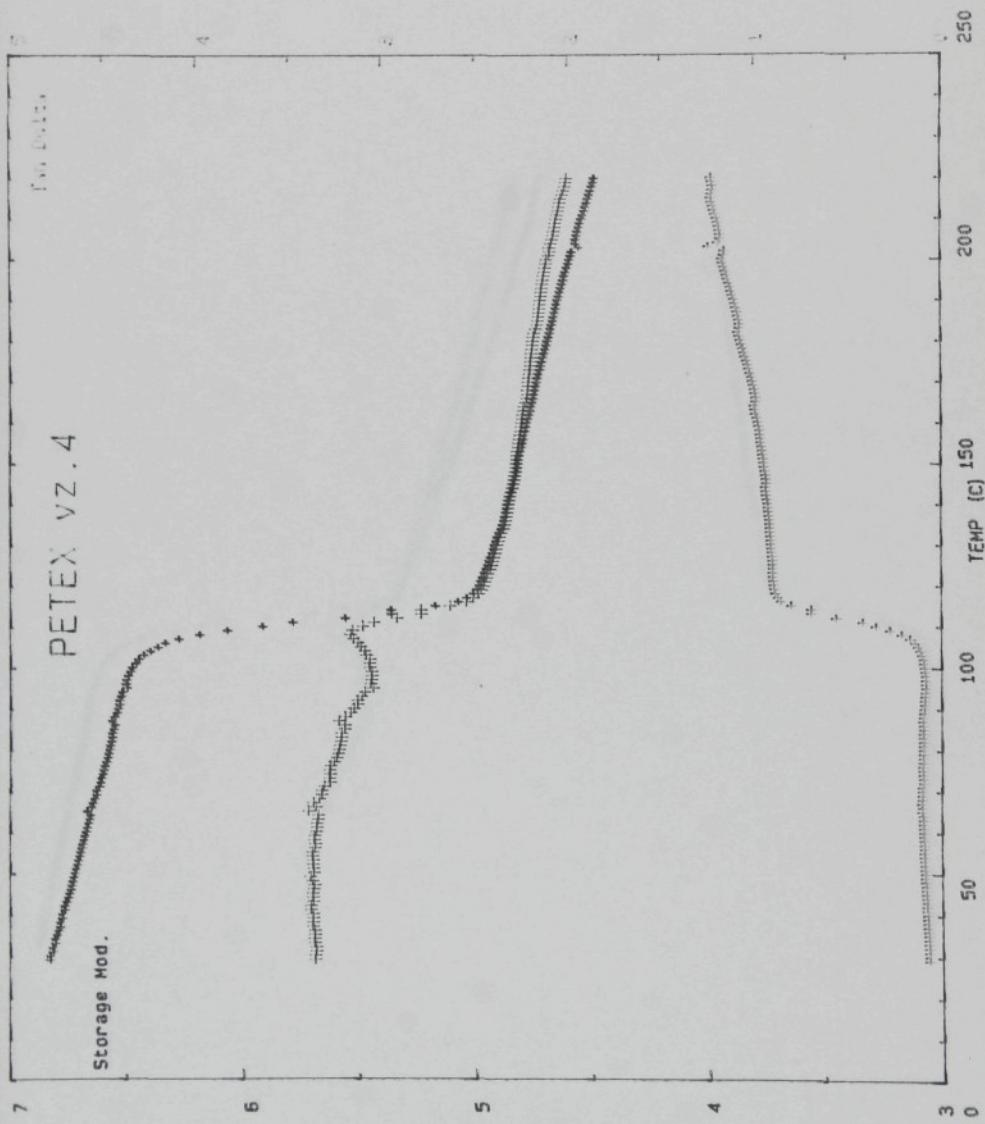
DATE: 26.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 282 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



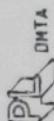
Příloha č. 78



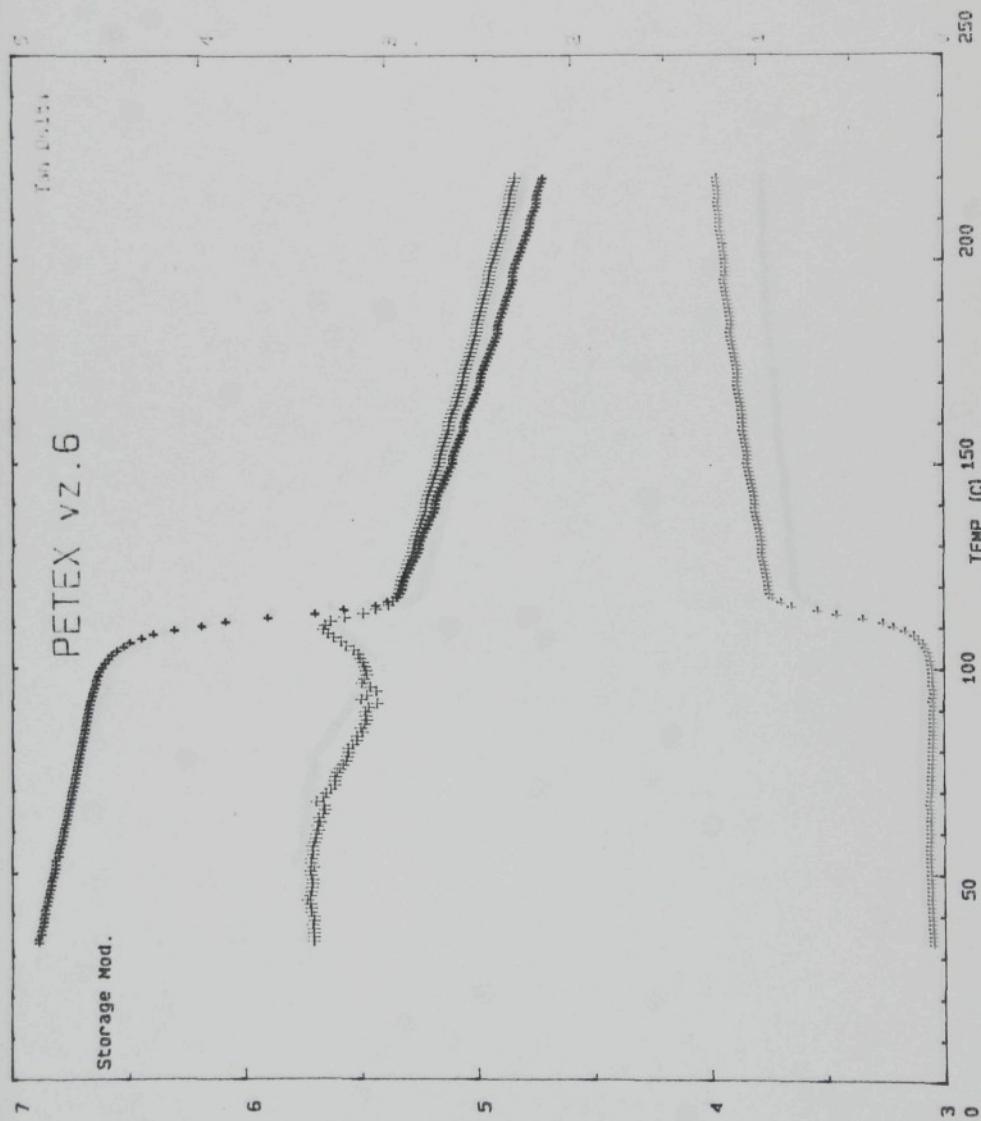
DATE: 26.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 281 TEMP. FROM 20 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 79



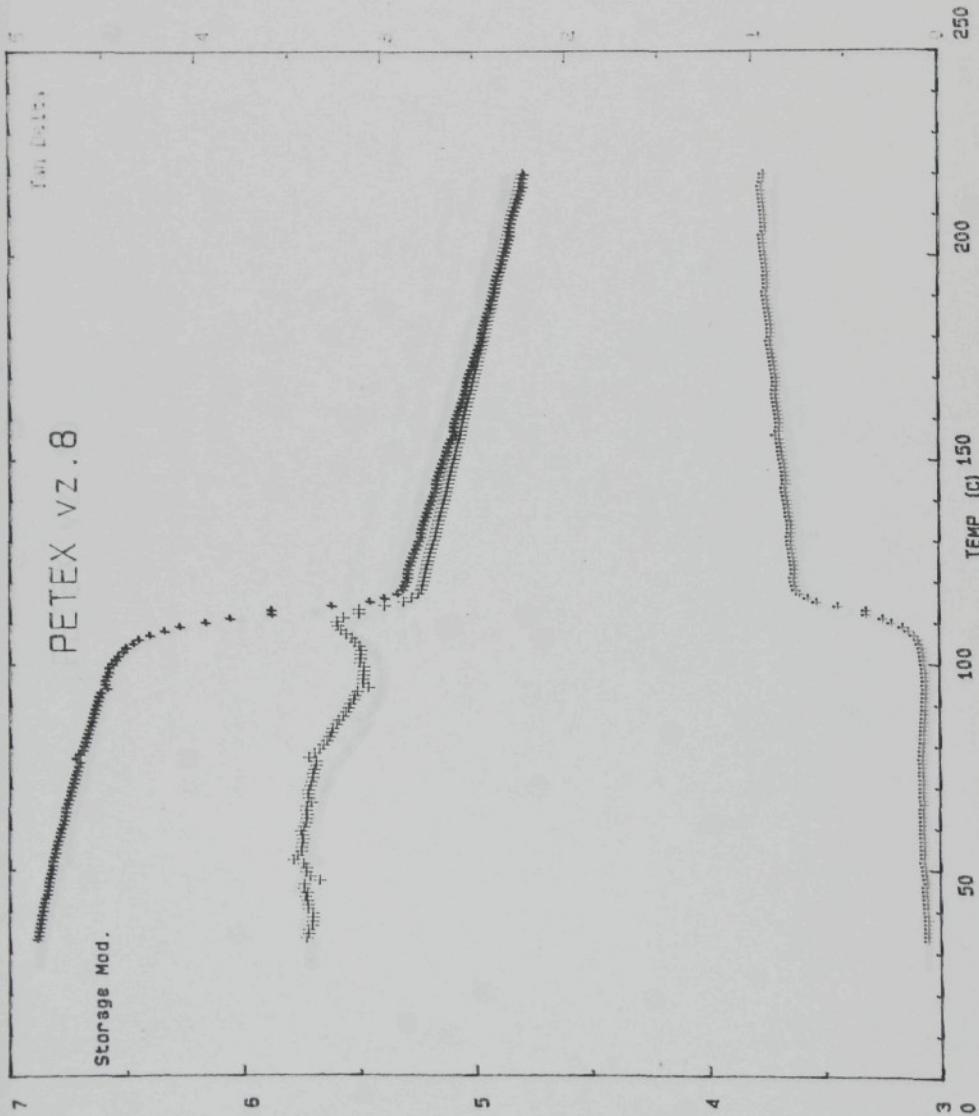
DATE: 25.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 280 TEMP. FROM 32 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



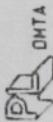
Příloha č. 80



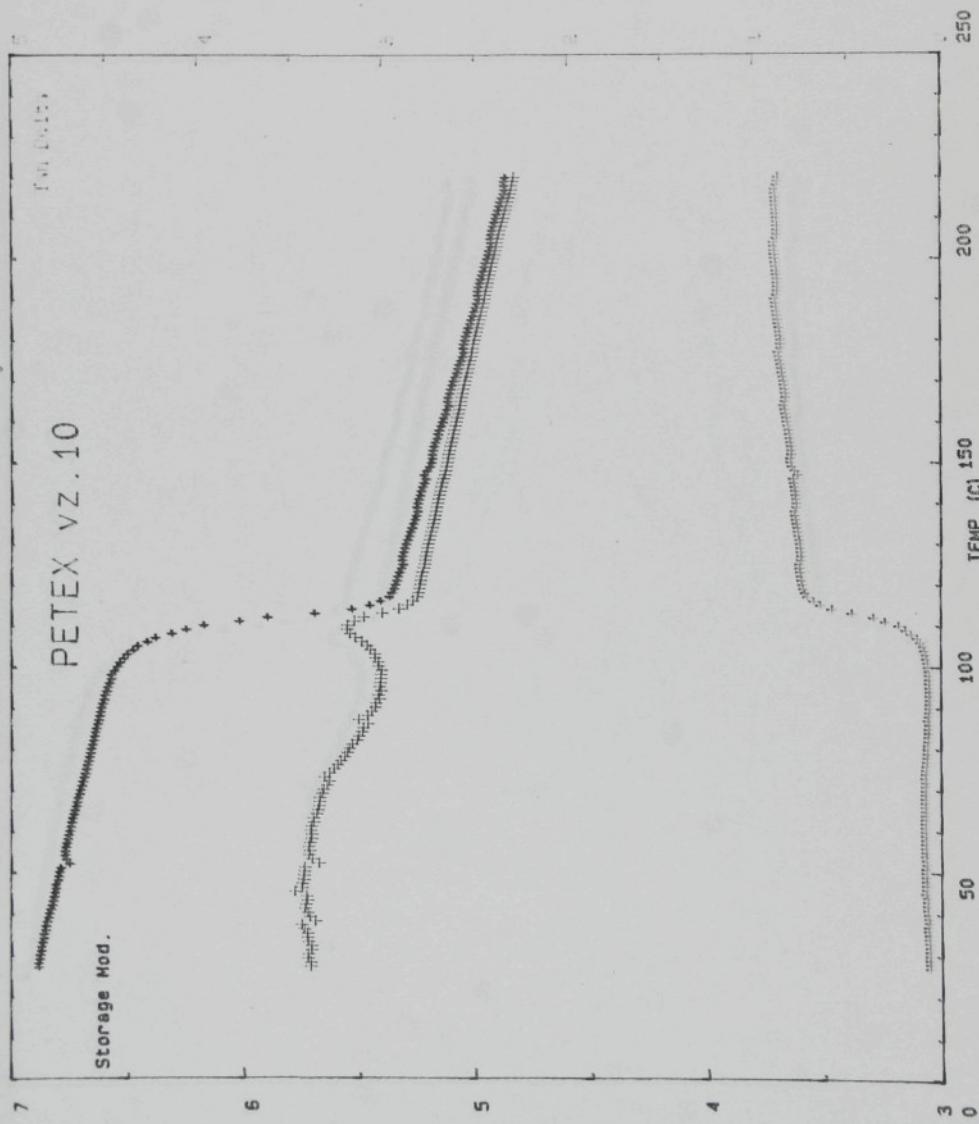
DATE: 25.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 279 TEMP. FROM 32 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 81



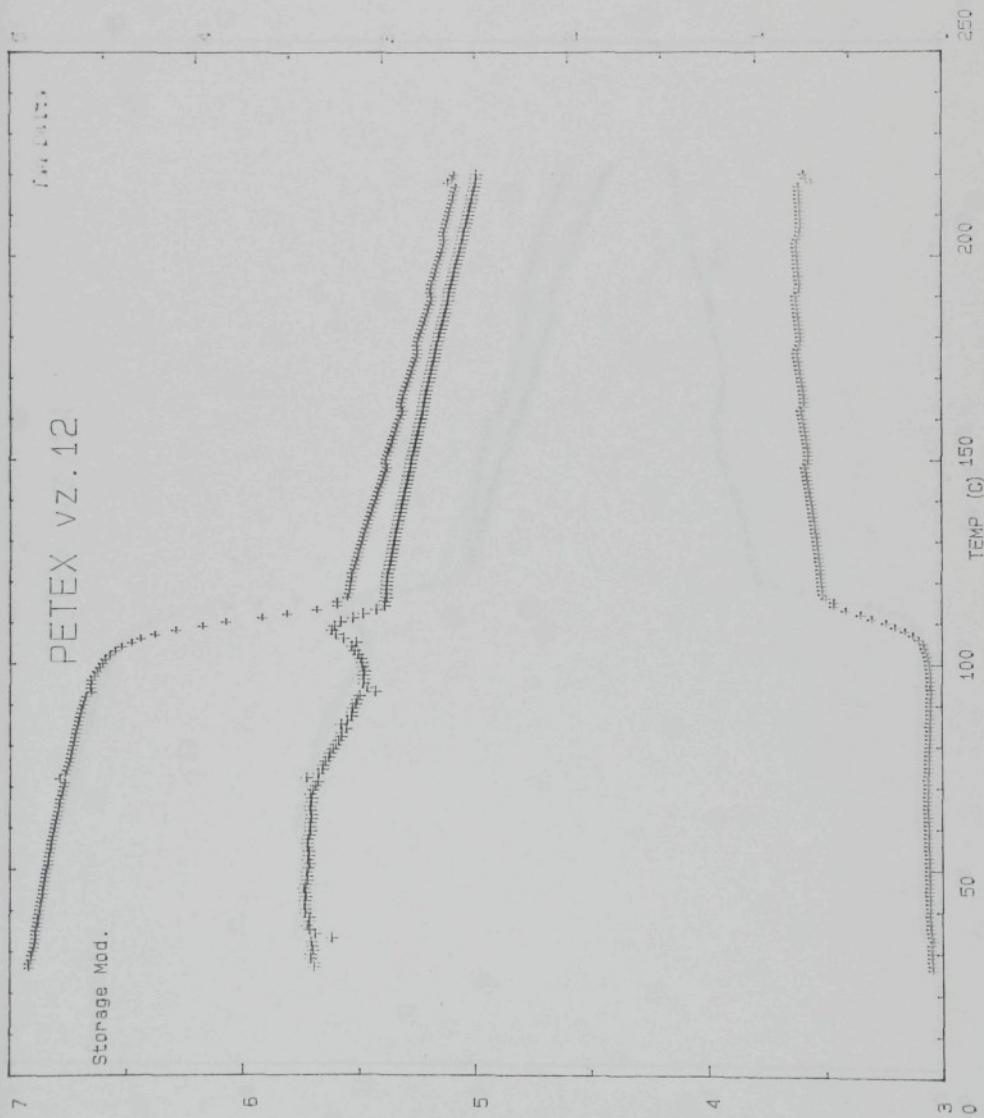
DATE: 25.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 278 TEMP. FROM 26 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)

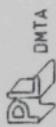


Příloha č. 82

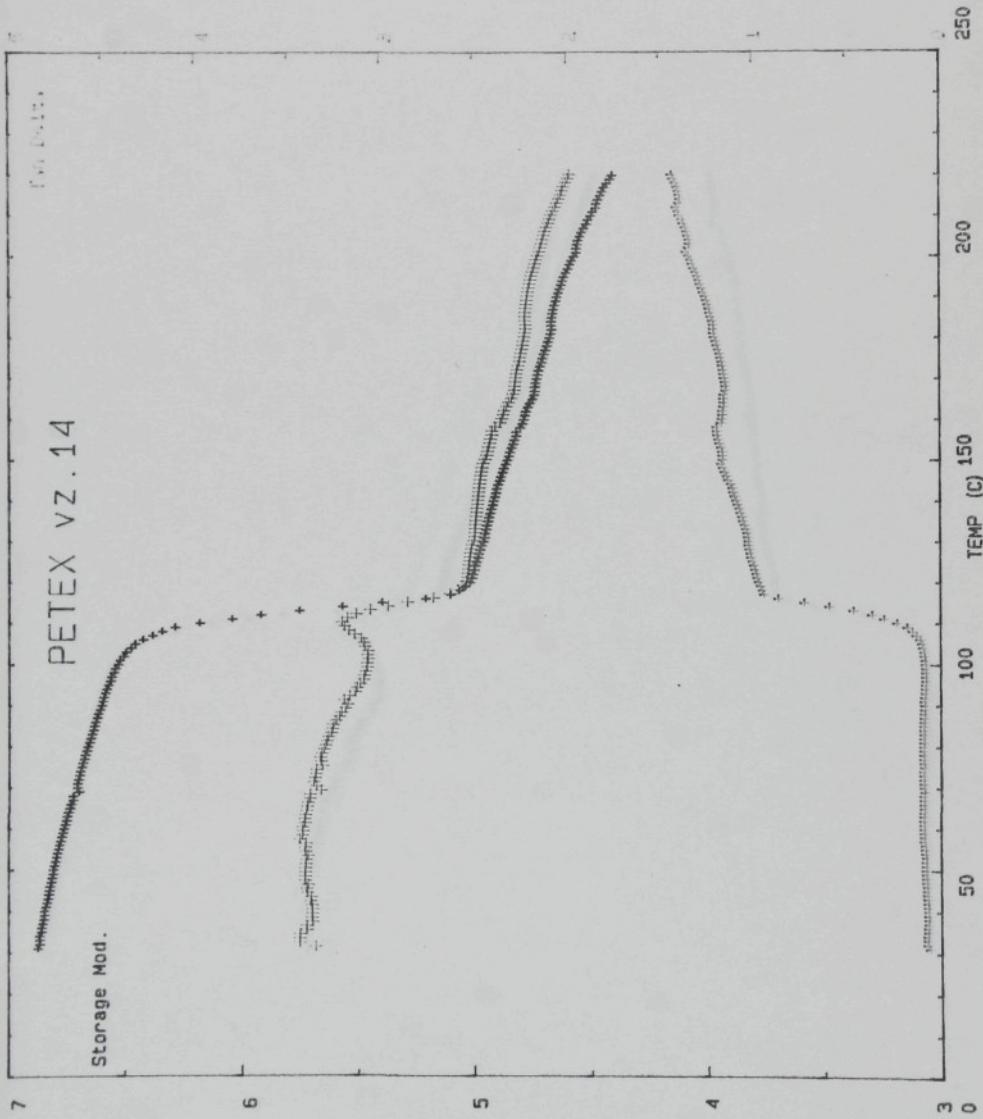


DATE: 7.12.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 290 TEMP. FROM 25 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)





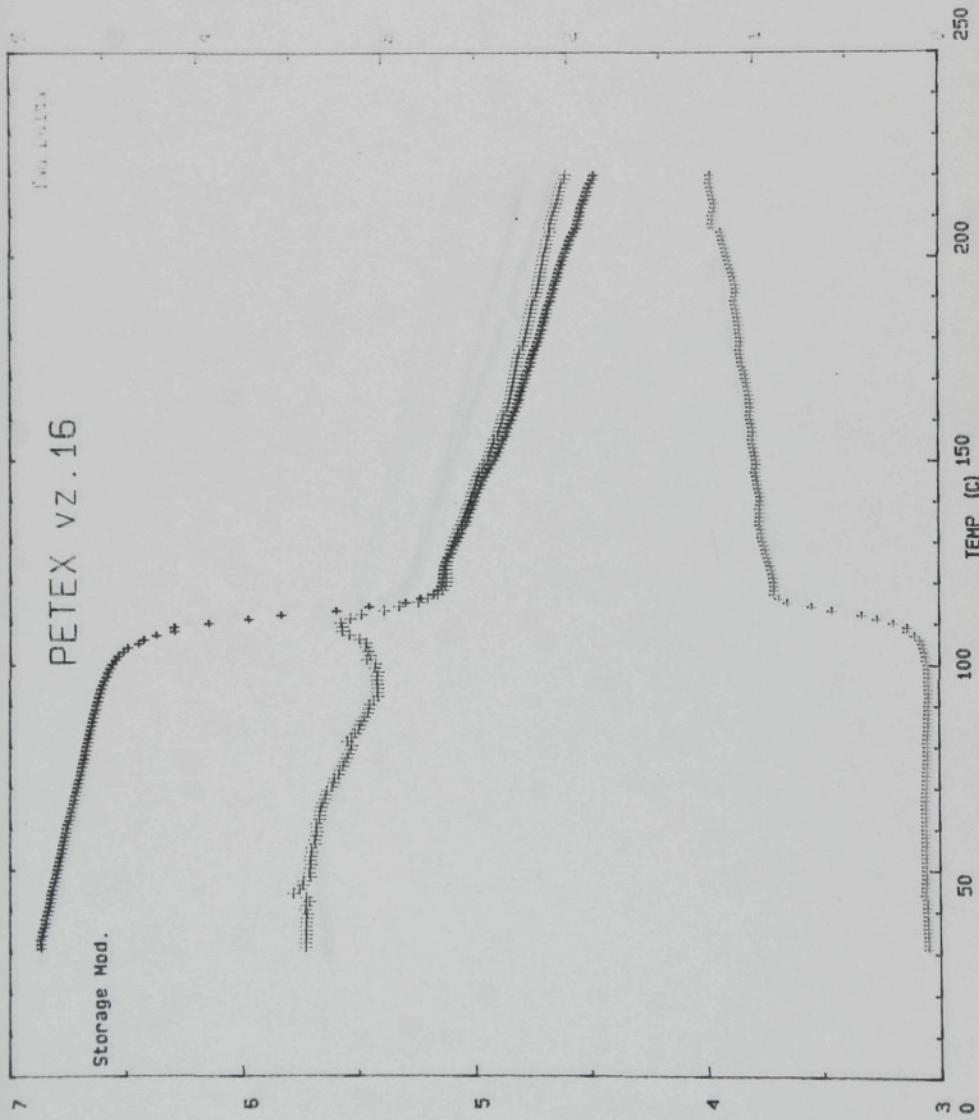
DATE: 24.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 277 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)

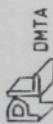


Příloha č. 84

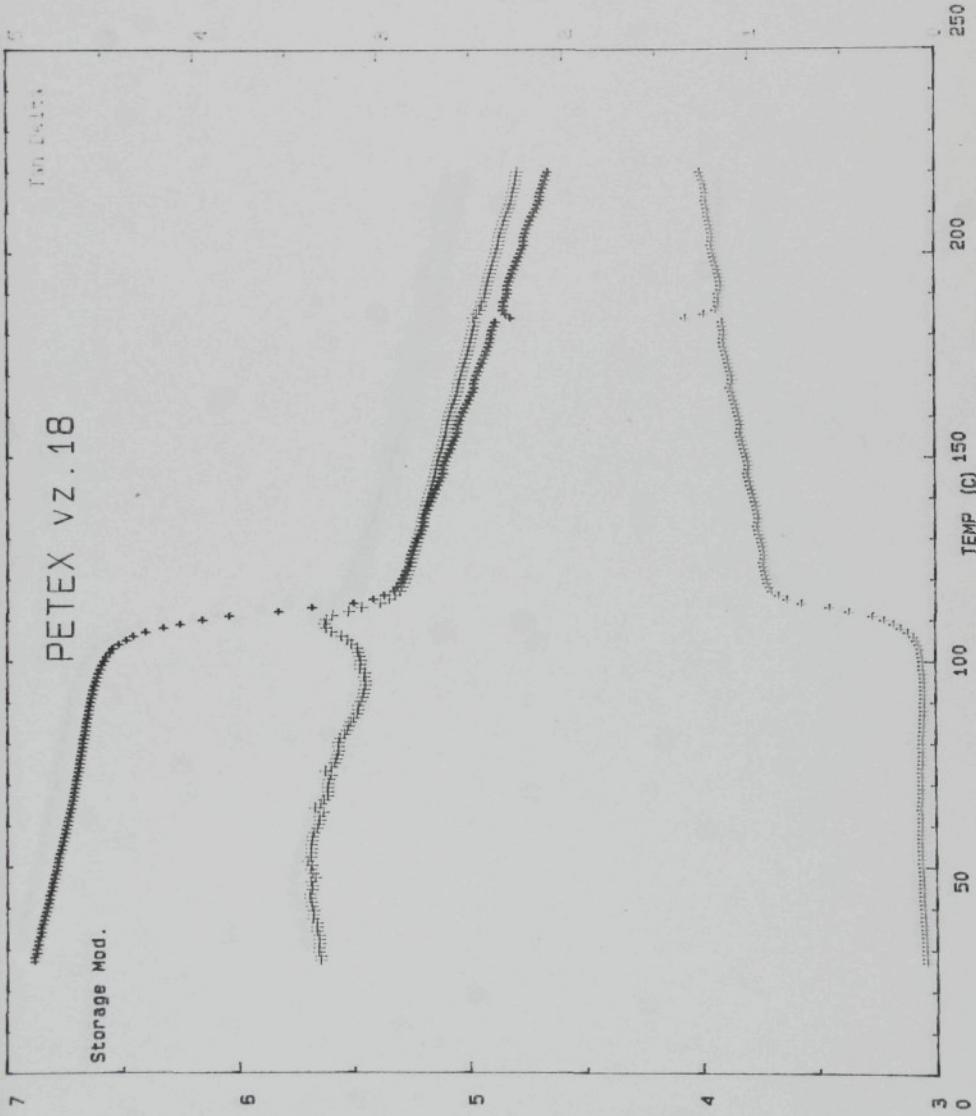


DATE: 24.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 276 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)





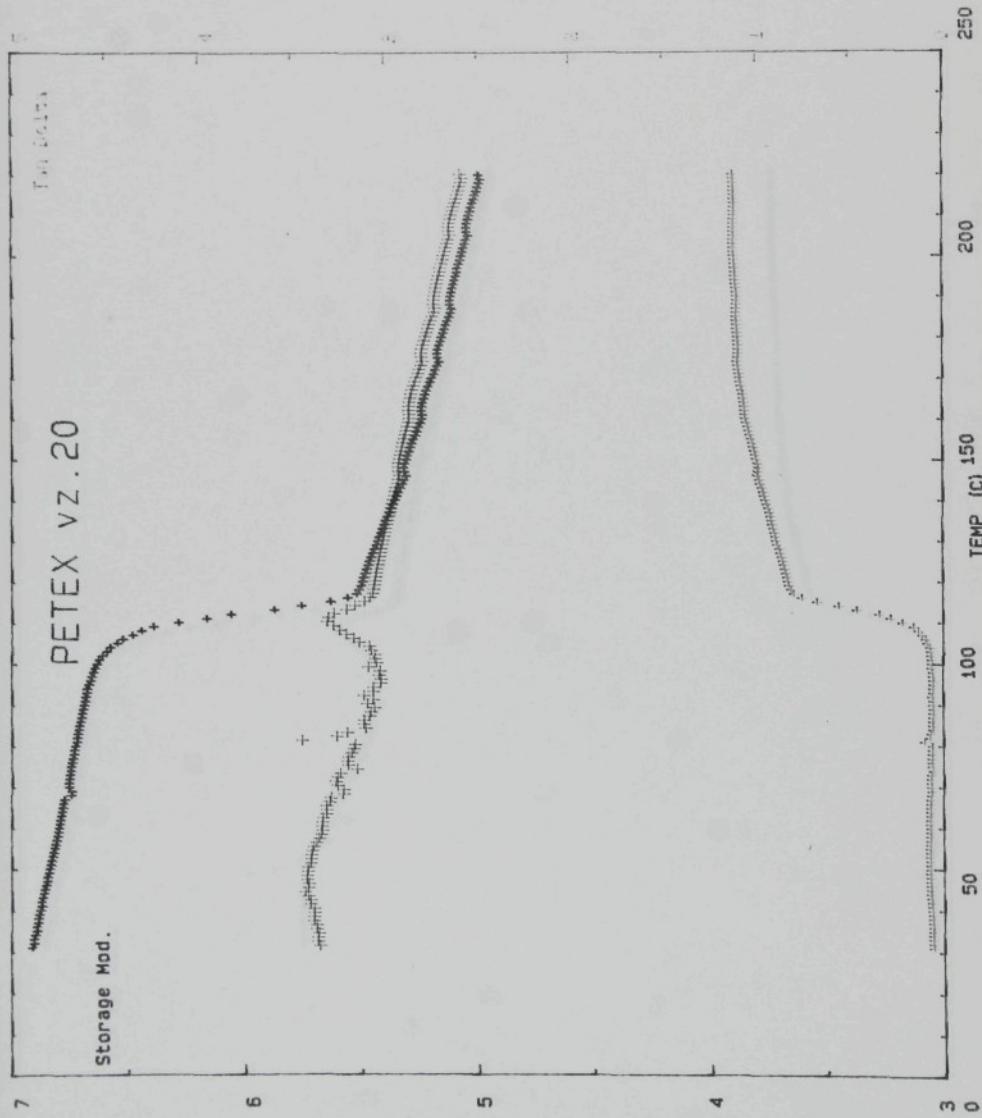
DATE:	24.11.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x 4
FILENAME:	275	TEMP. FROM 26 TO 200 AT 4 degC/min	
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0	(mm)	



Příloha č. 86



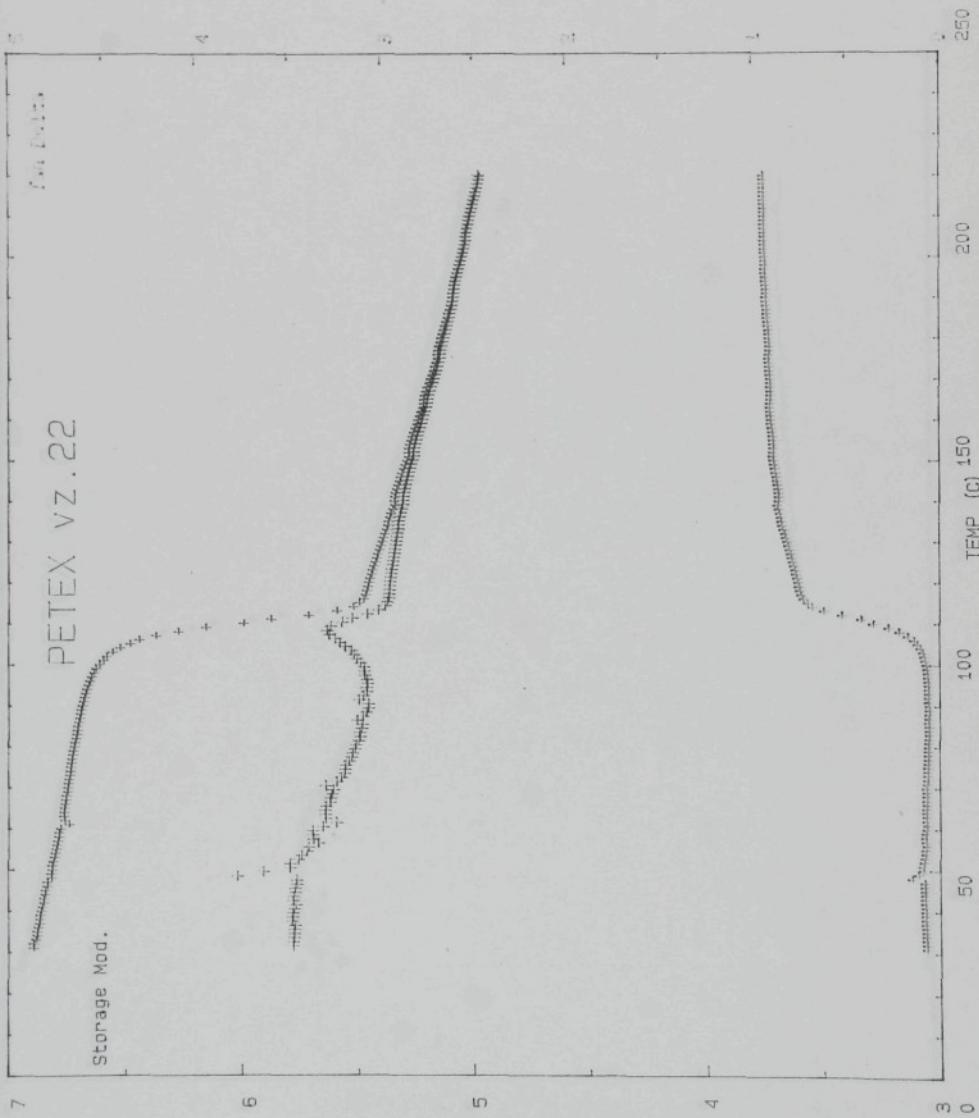
DATE: 23.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 274 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



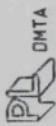
Příloha č. 87



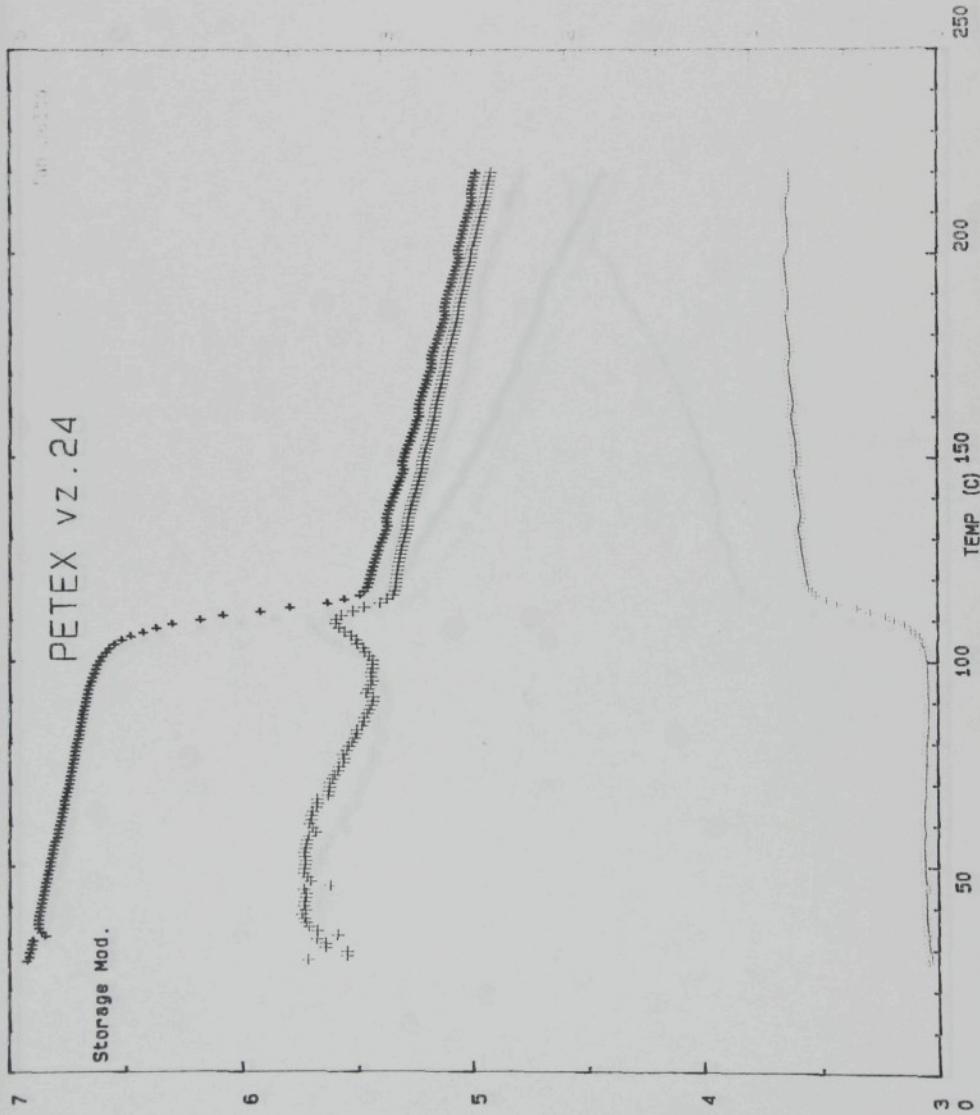
DATE:	3.12.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	288	TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min	
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0	(mm)	



Příloha č. 88

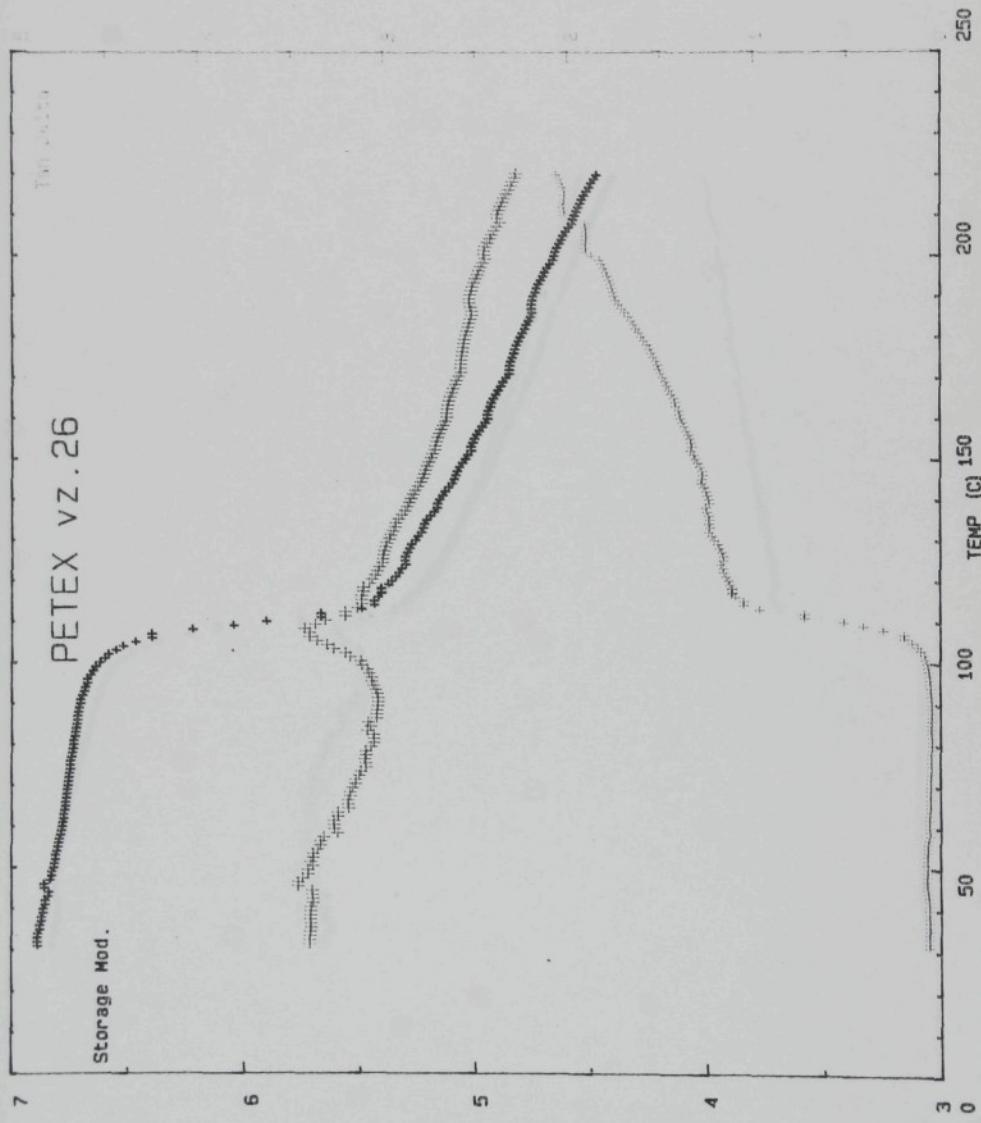


DATE:	23.11.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	272	TEMP. FROM	26 TO 200 AT 4 degC/min
		DIMENSIONS:	7 x .2 x 0 (mm)





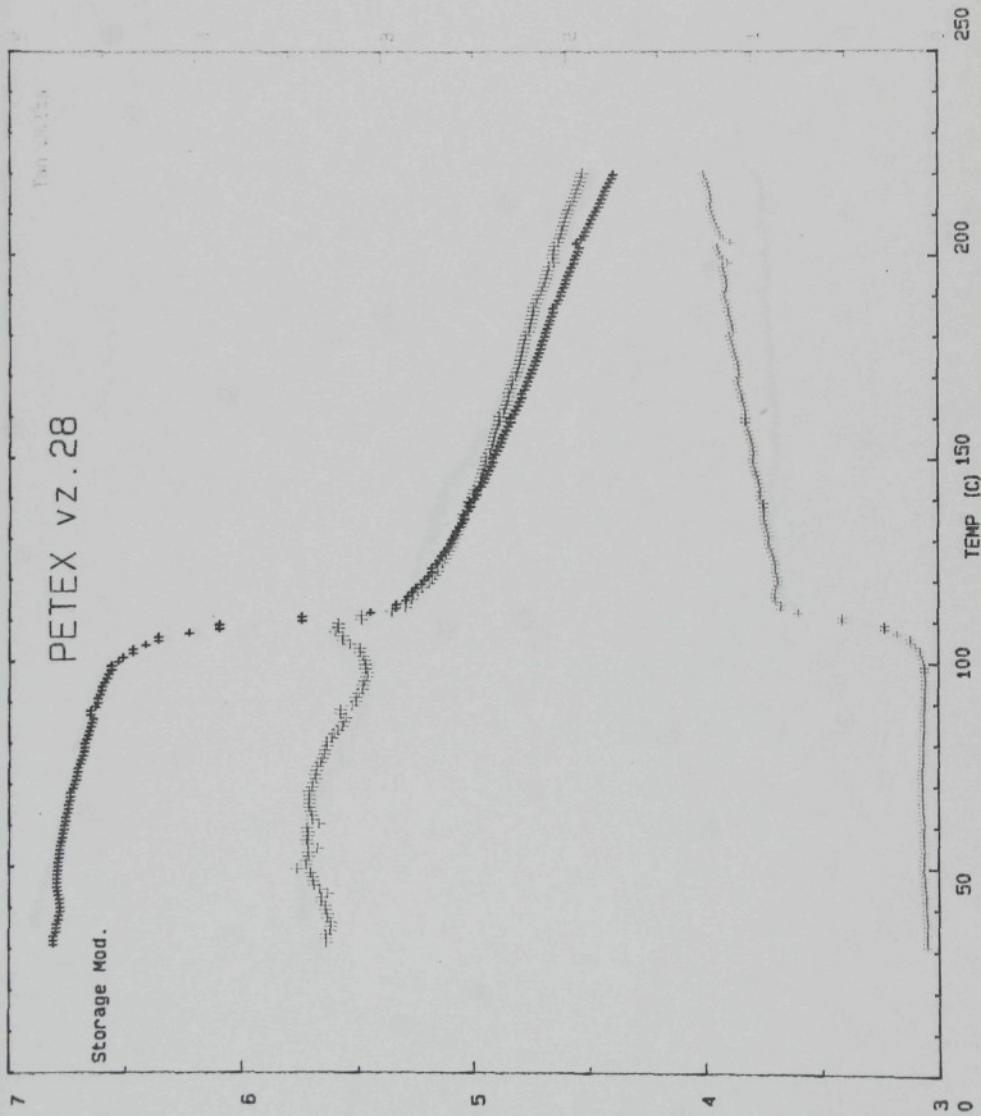
DATE: 20.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 271 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



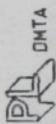
Příloha č. 90



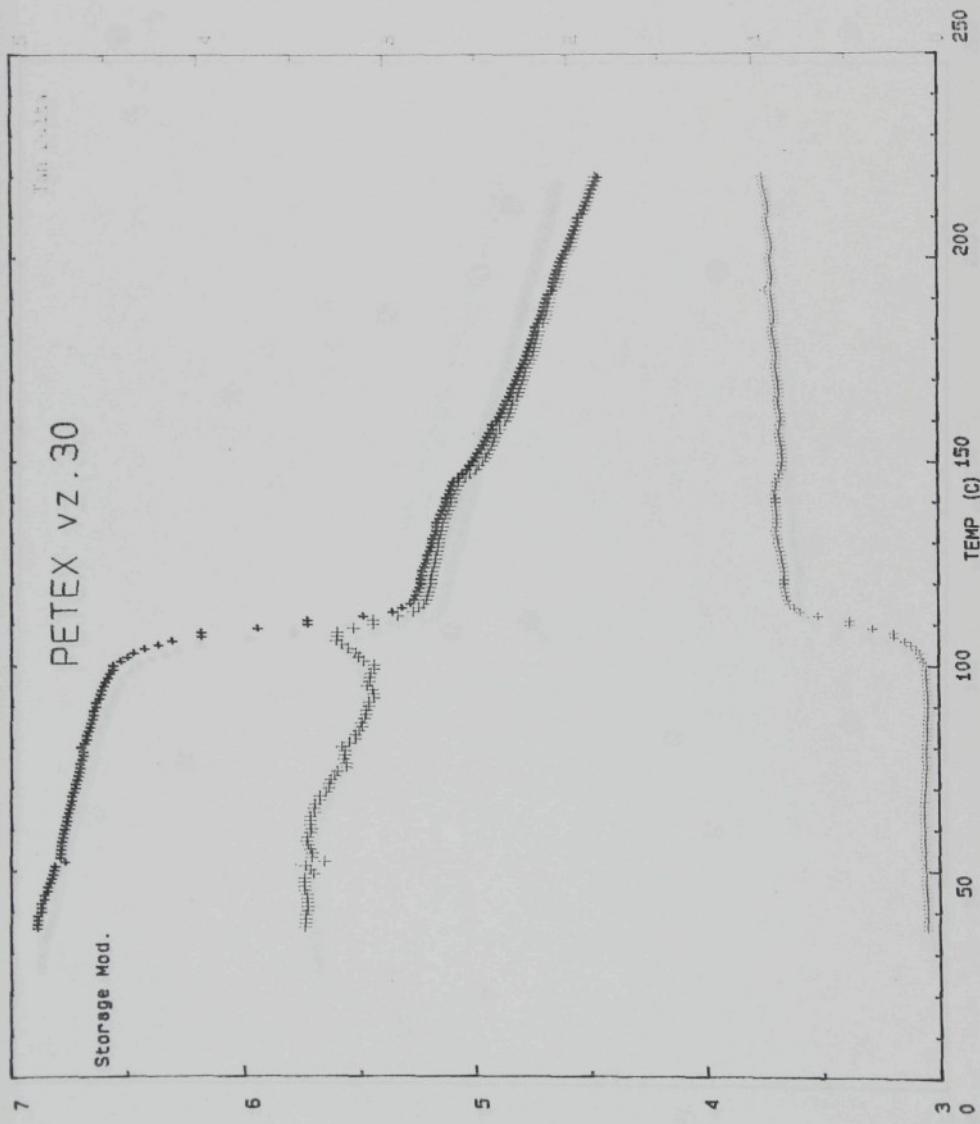
DATE:	18.11.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	270	TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min	
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0	(mm)	



Příloha č. 91



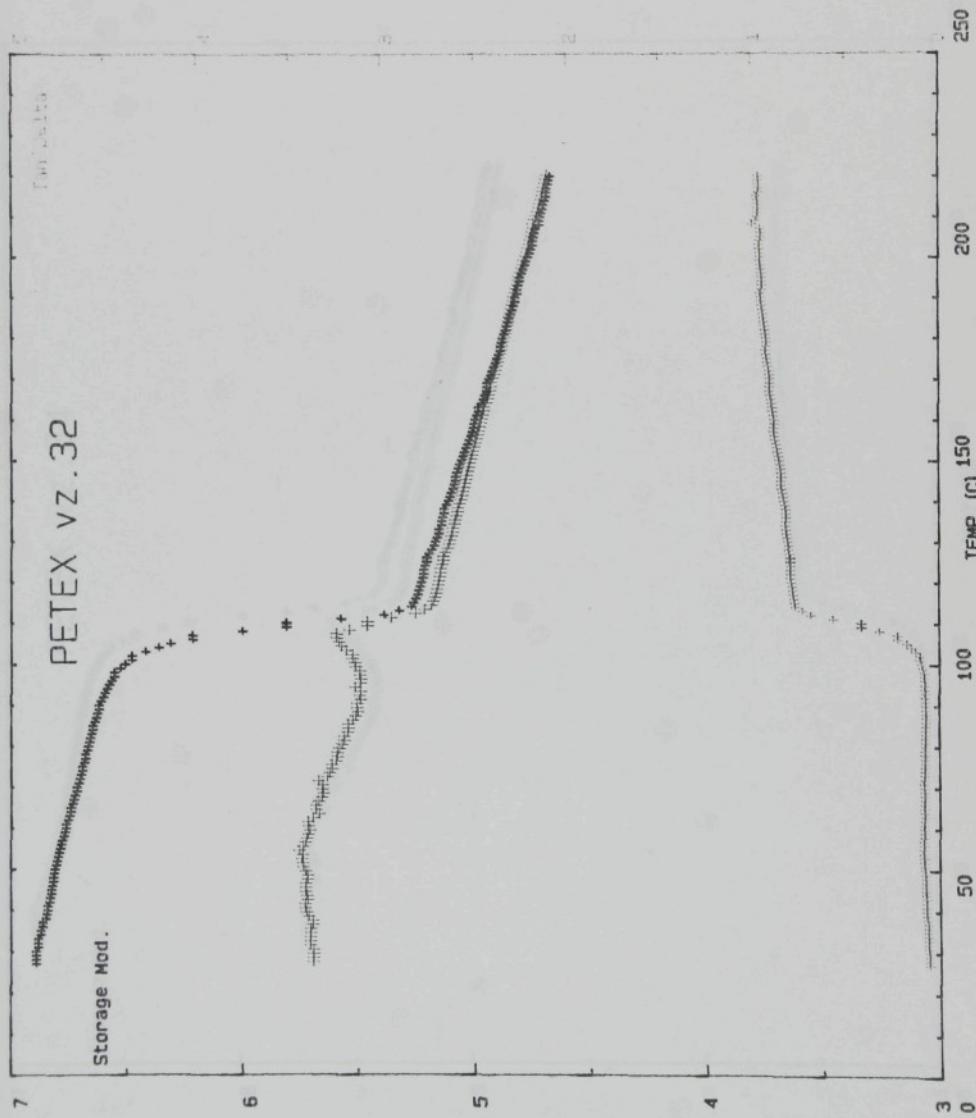
DATE: 18.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 269 TEMP. FROM 35 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 92

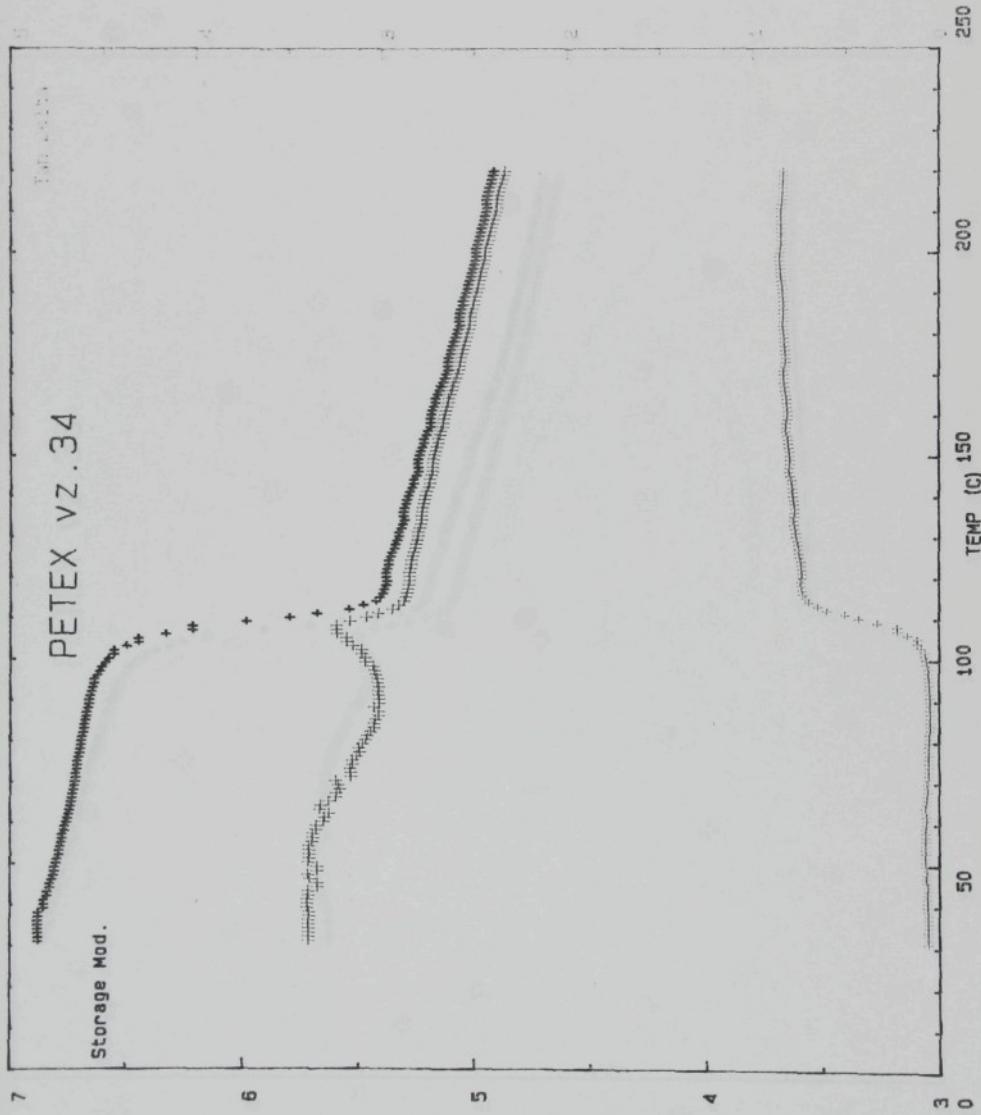


DATE: 18.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 267 TEMP. FROM 26 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)





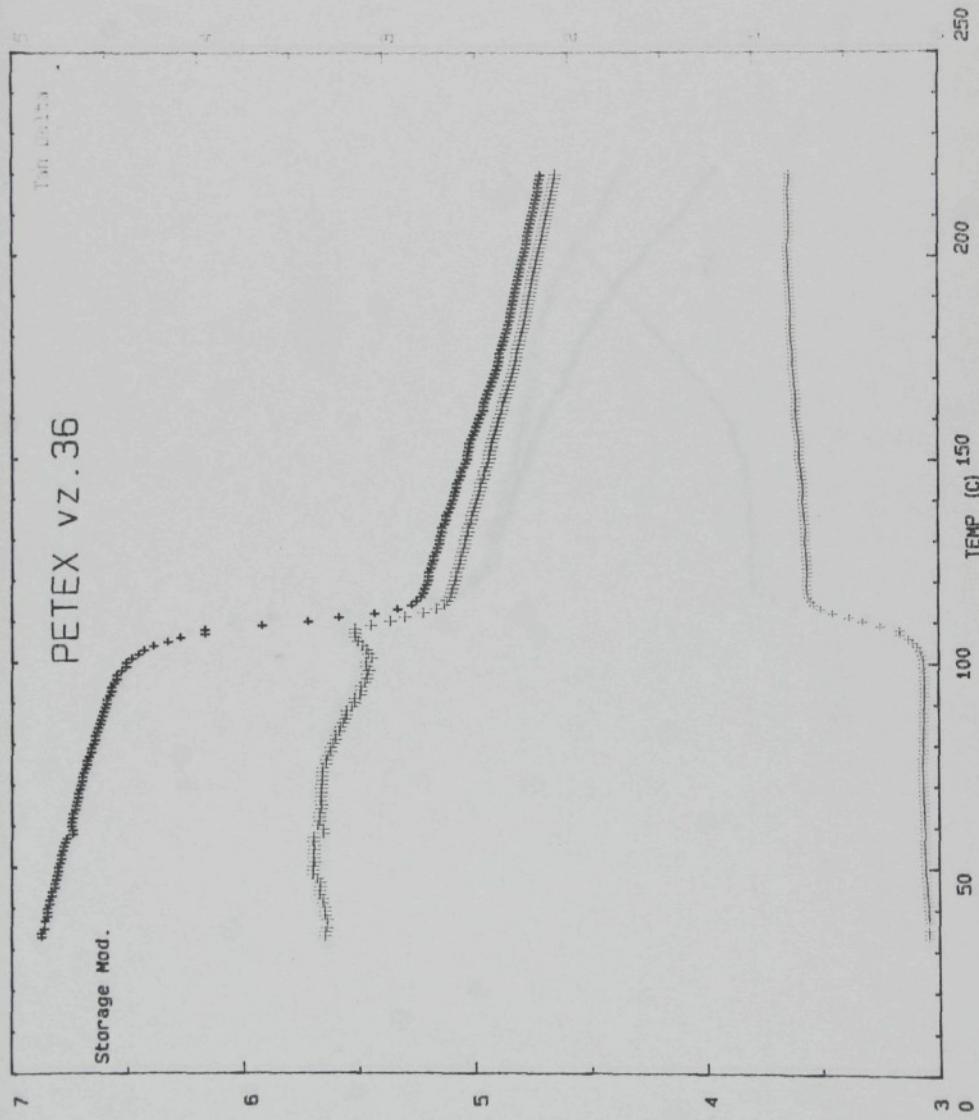
DATE:	17.11.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	266	TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min	
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0		[mm]

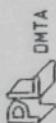


Příloha č. 94

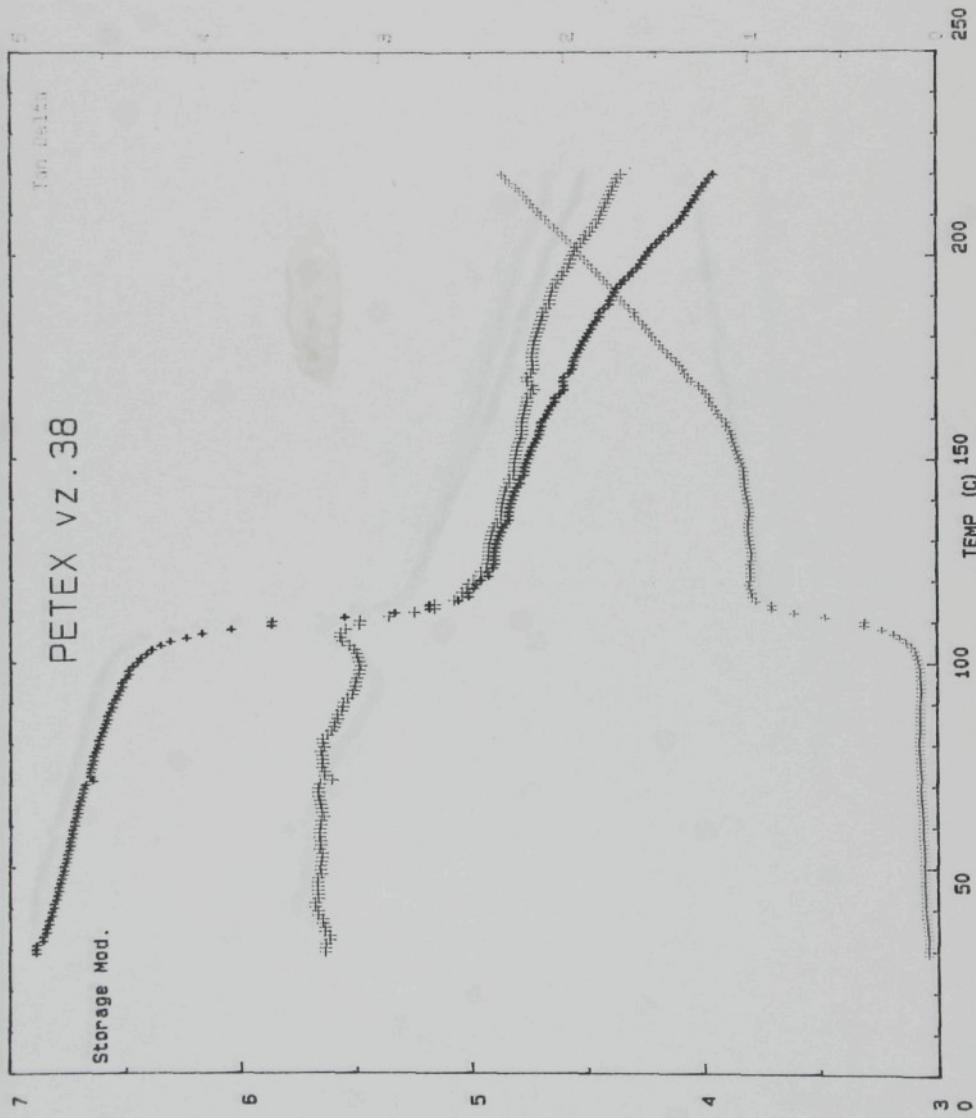


DATE: 17.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 265 TEMP. FROM 32 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



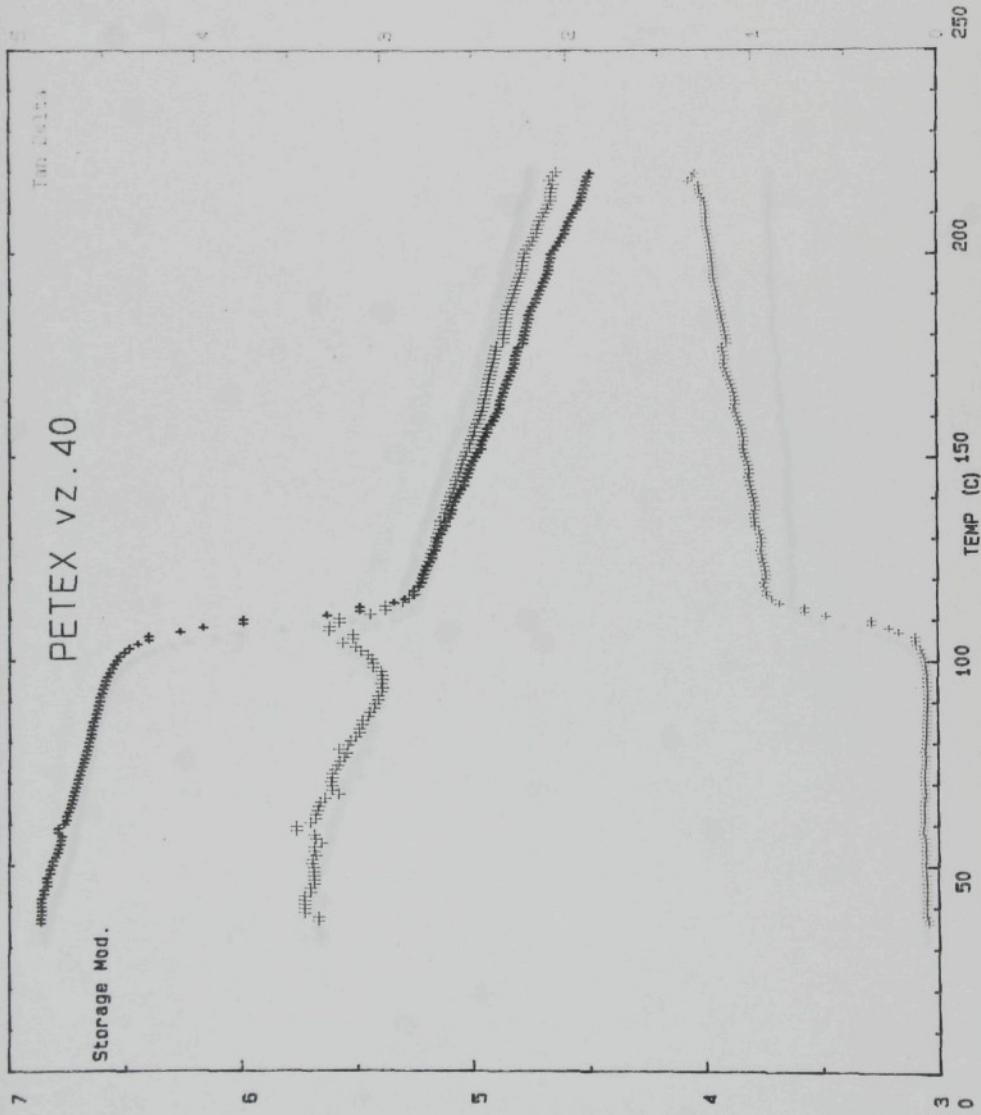


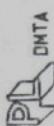
DATE: 17.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 264 TEMP. FROM 28 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



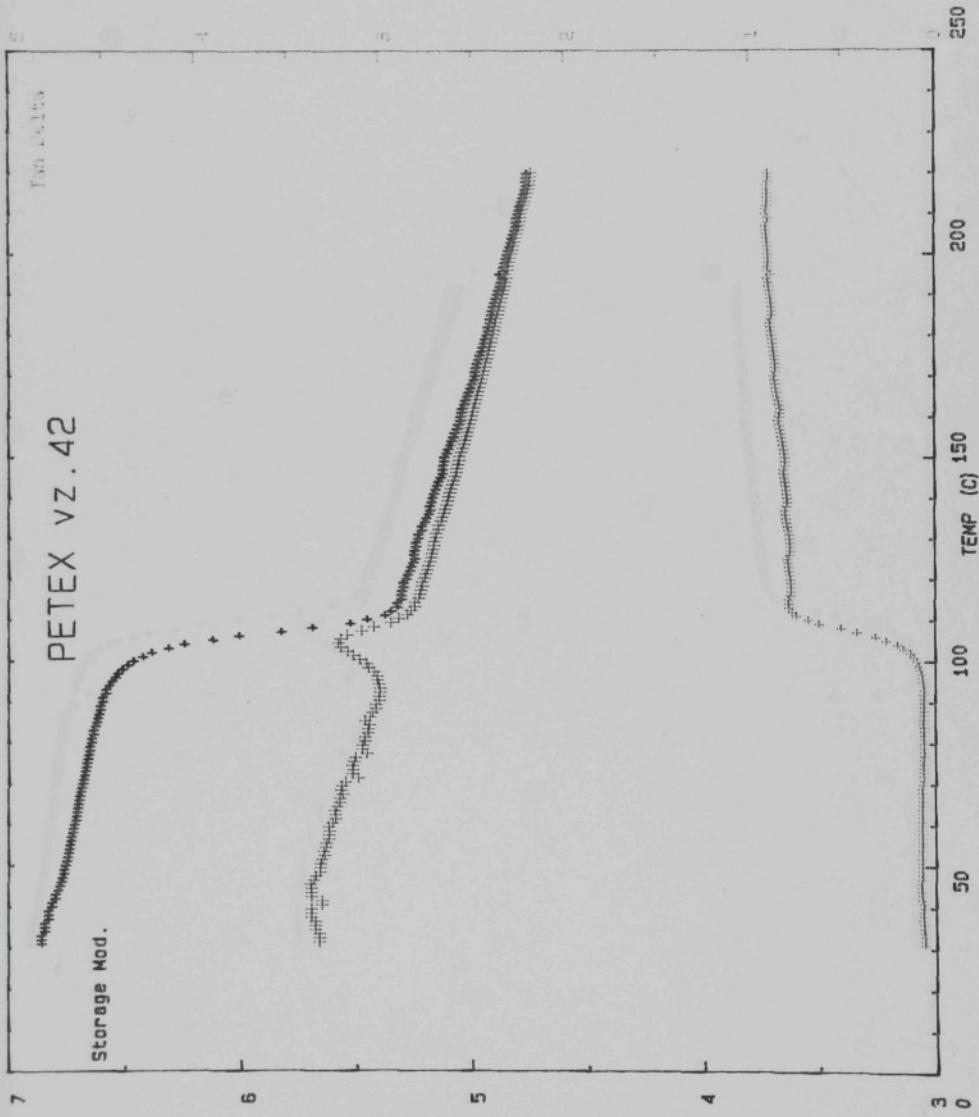


DATE:	16.11.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	263	TEMP. FROM	35 TO 200 AT 4 degC/min
		DIMENSIONS:	7 x .2 x 0 (mm)





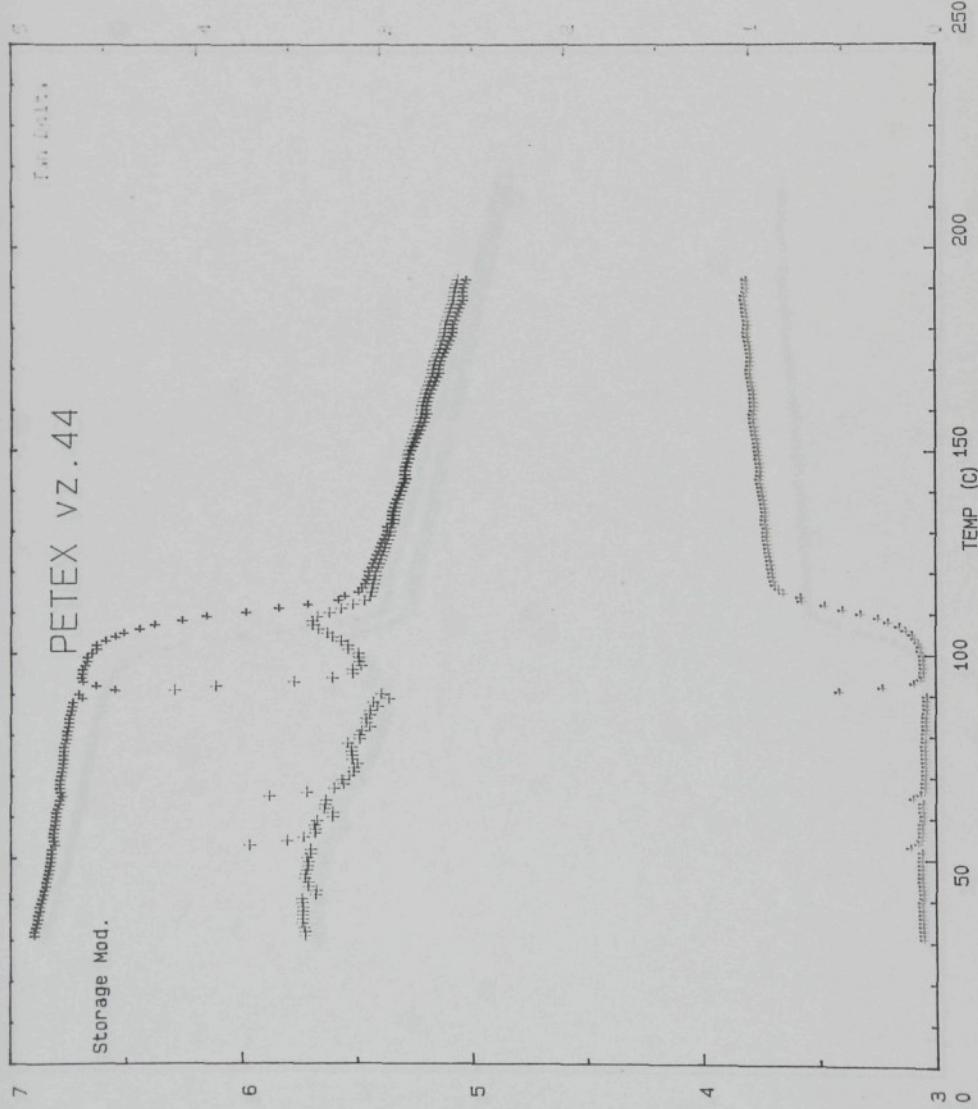
DATE: 13.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 261 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 98

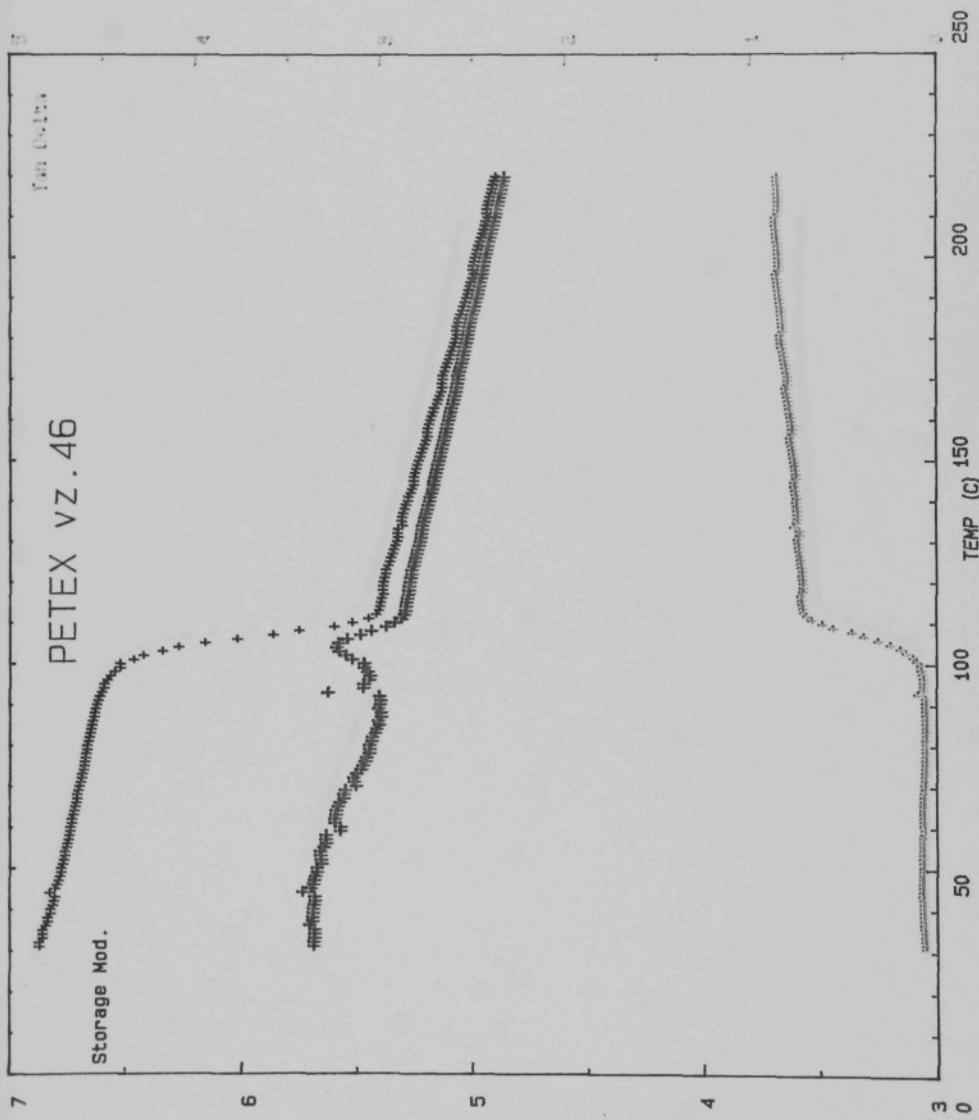


DATE: 18.12.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 292 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)





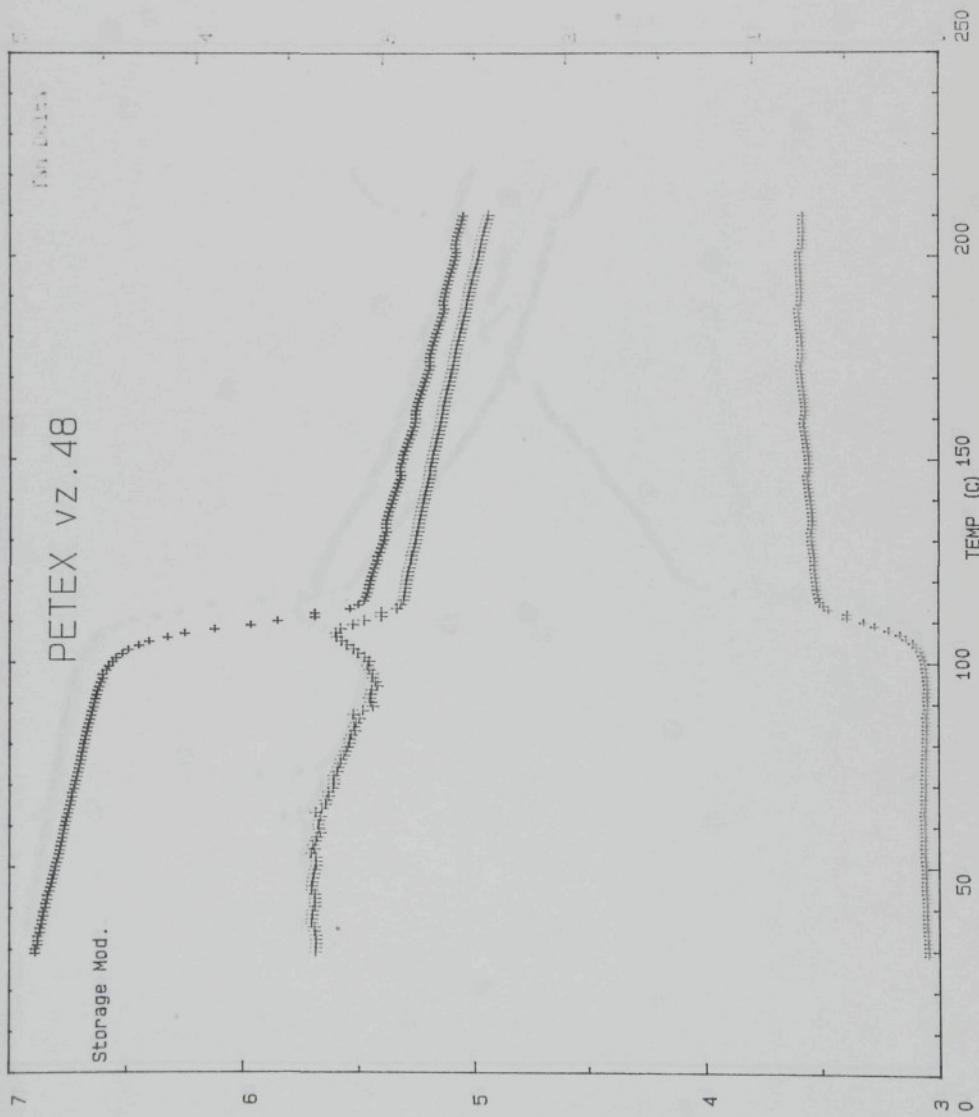
DATE: 12.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 258 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 100



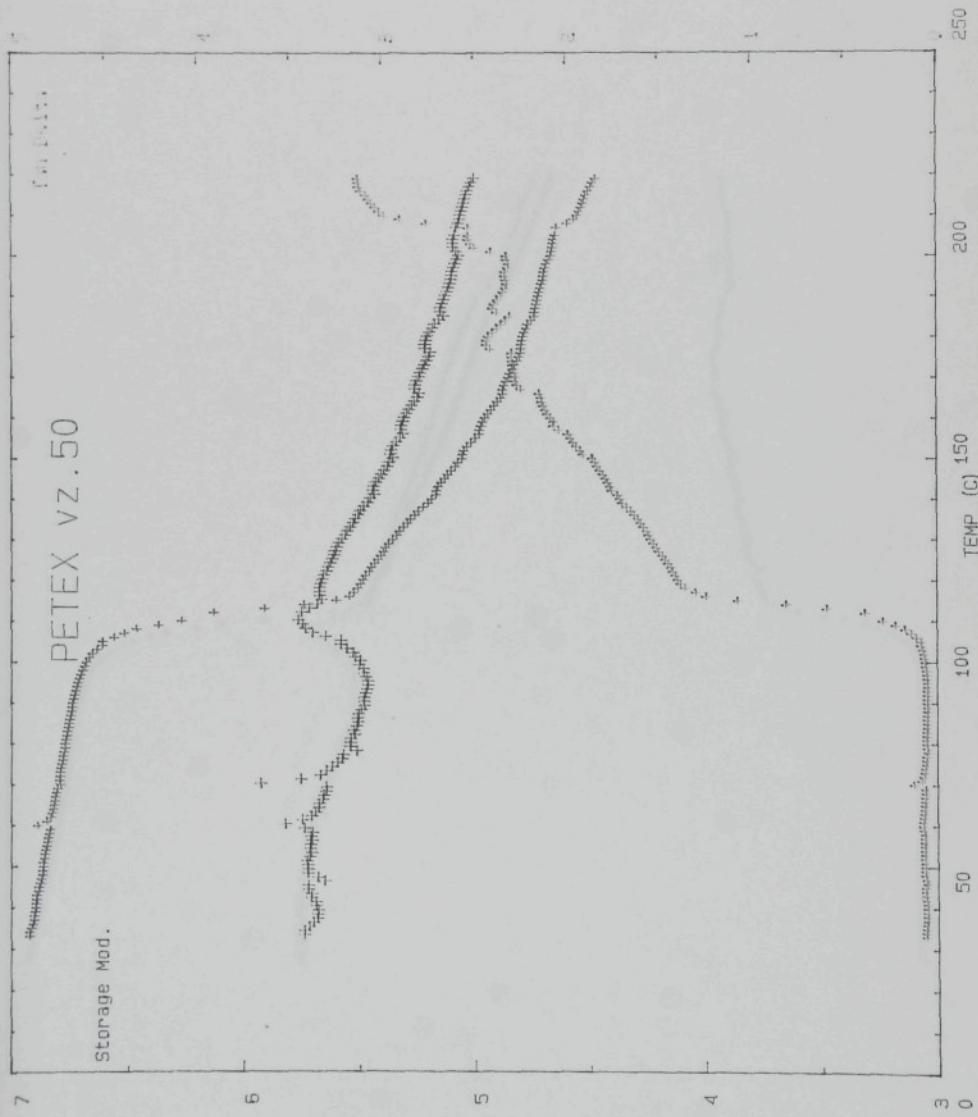
DATE: 22.12.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 294 TEMP. FROM 28 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x ,0 (mm)



Příloha č. 101



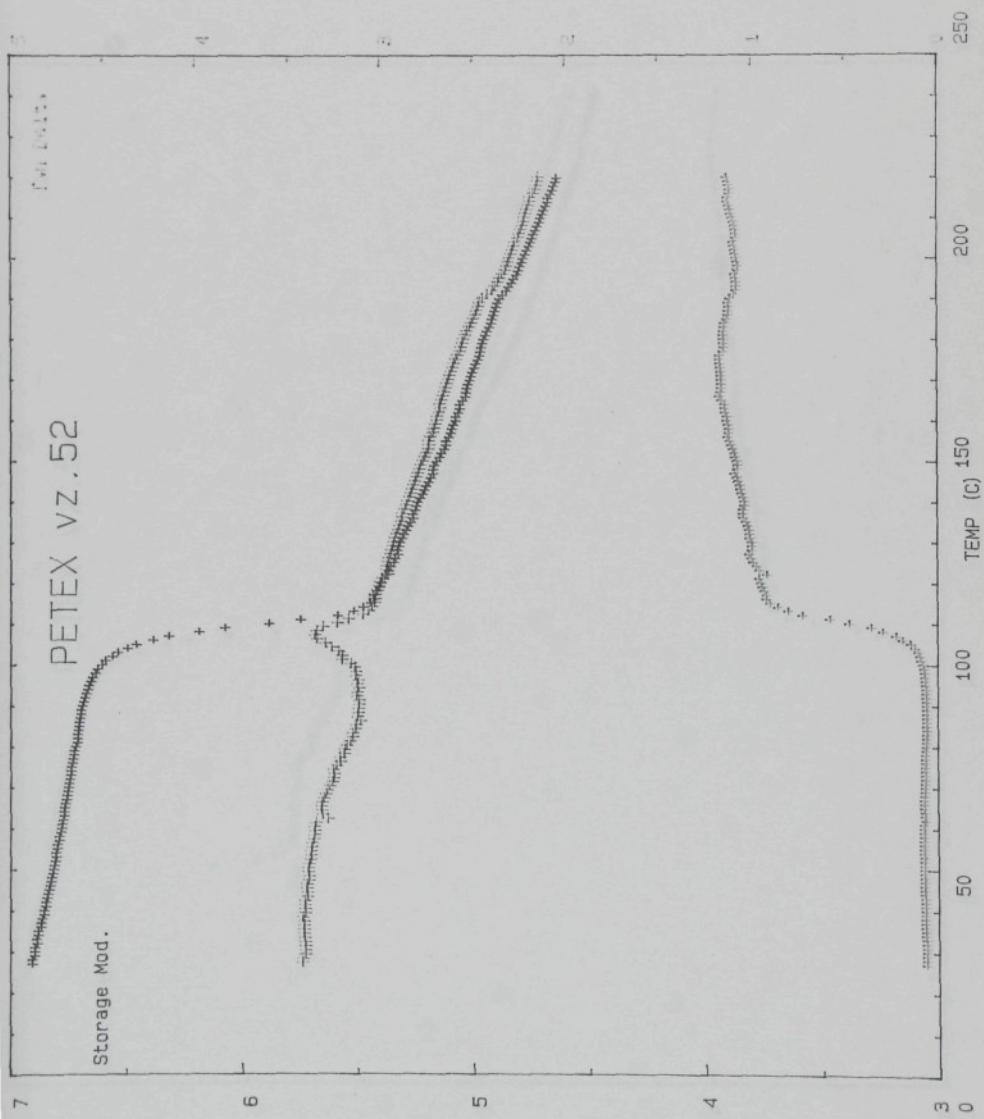
DATE:	2.12.87	FREQUENCY/S:	90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN:	x4
FILENAME:	284	TEMP. FROM	32 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0			(mm)



Příloha č. 102

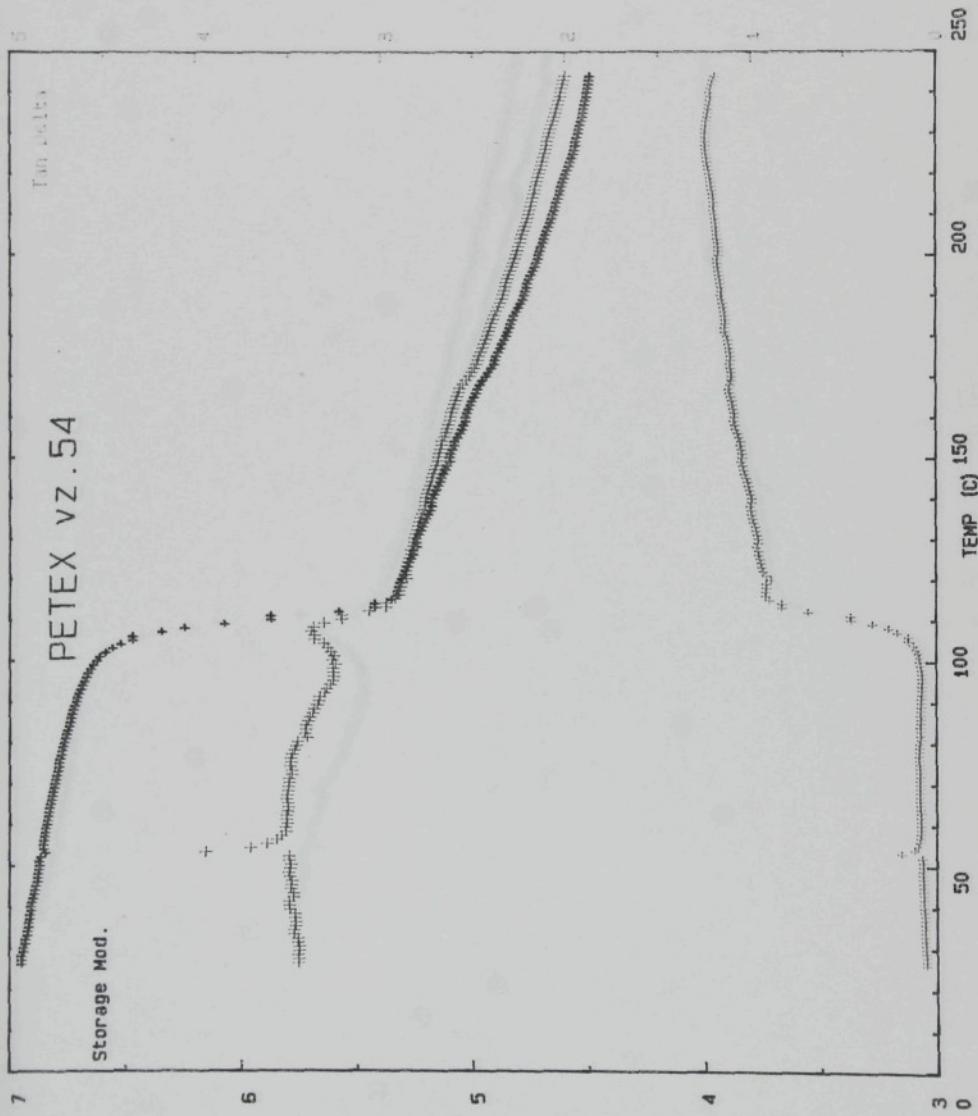


DATE: 23.12.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 295 TEMP. FROM 26 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)

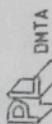




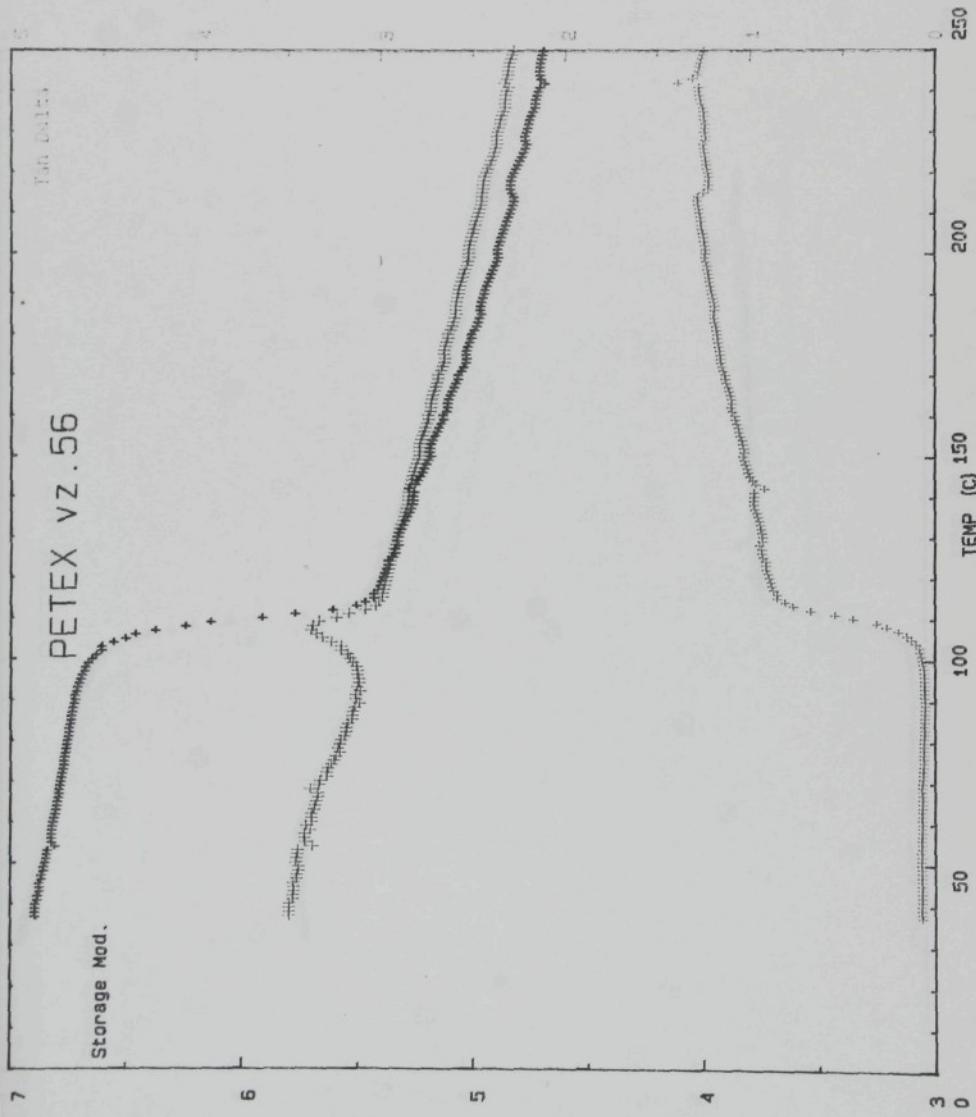
DATE: 10.11.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 255 TEMP. FROM 25 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 {mm}



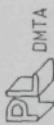
Příloha č. 104



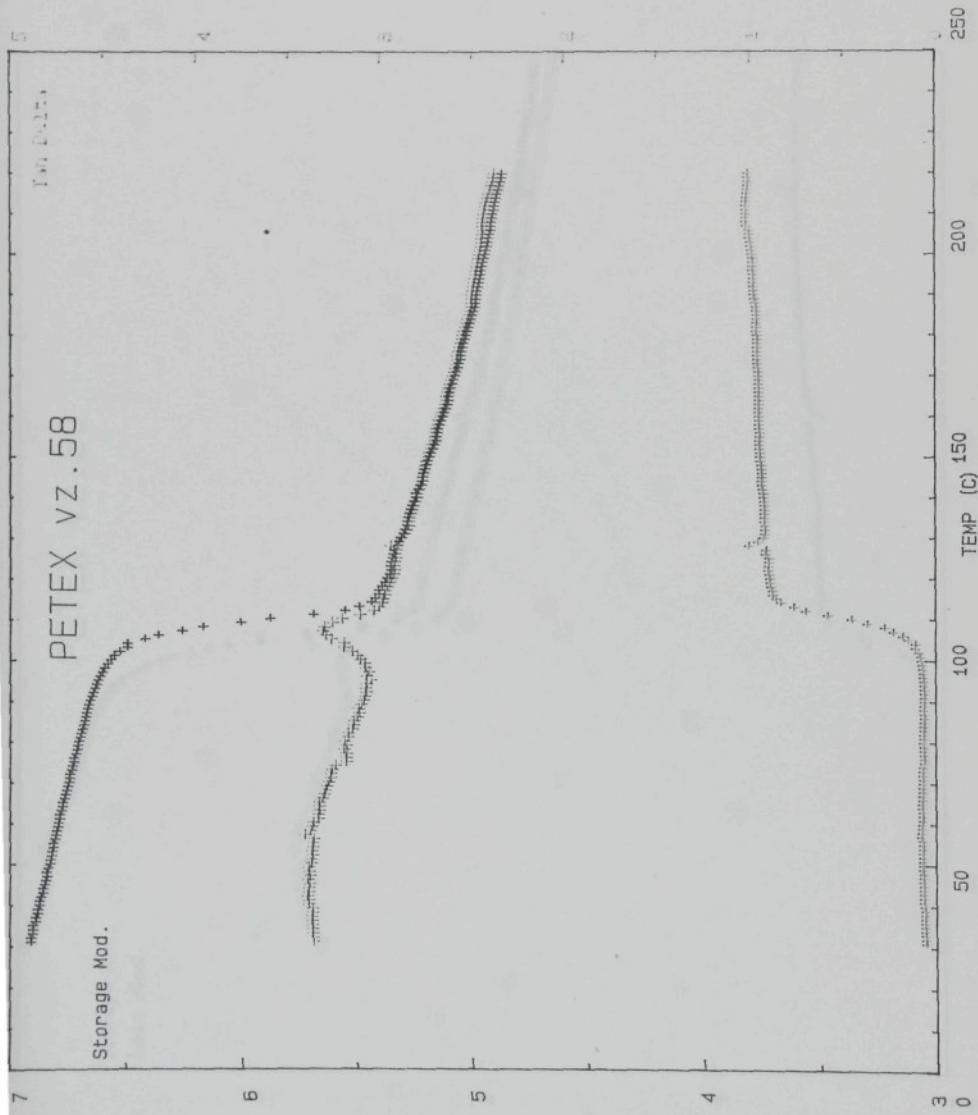
DATE:	9.11.87	FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN: x4
FILENAME:	254	TEMP. FROM 36 TO 200 AT 4 degC/min
		DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



Příloha č. 105



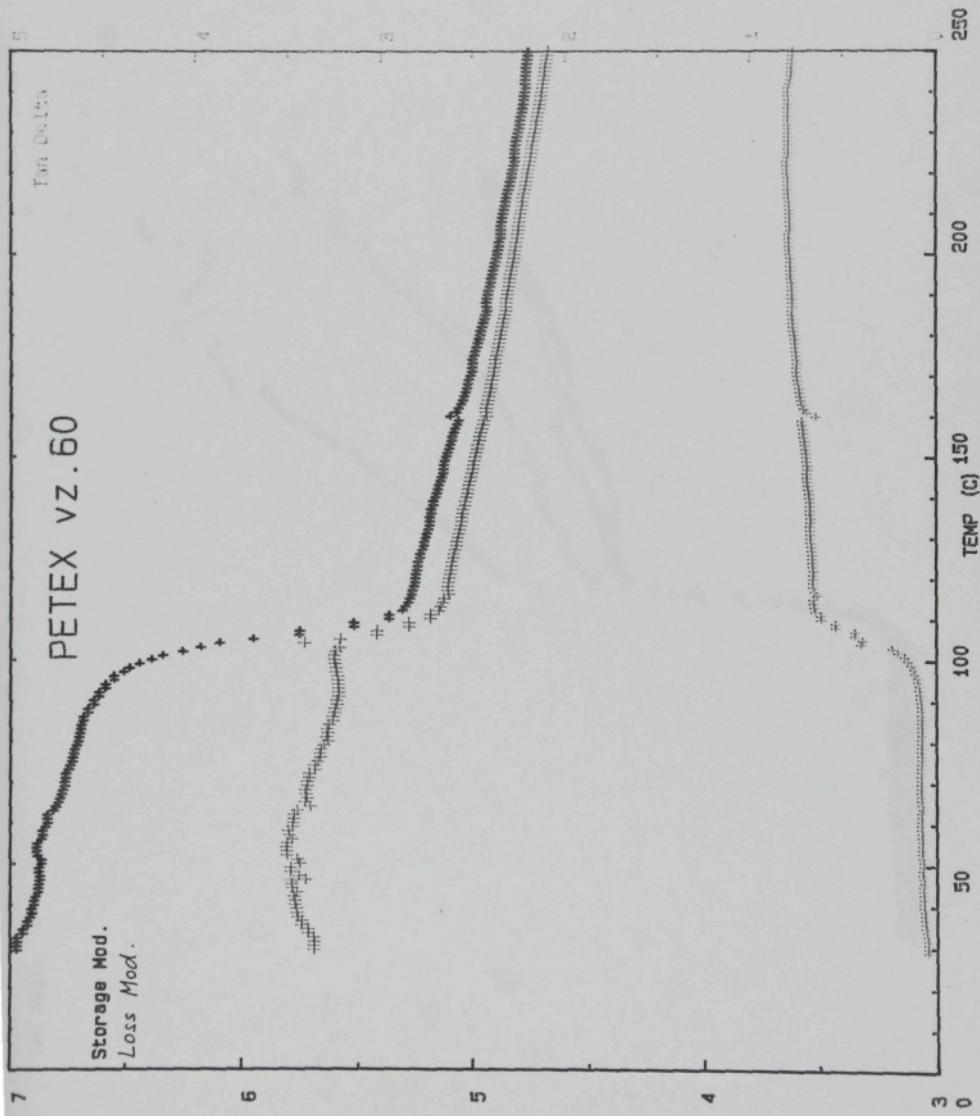
DATE: 23.12.87 FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR: PV STRAIN: x4
FILENAME: 296 TEMP. FROM 30 TO 200 AT 4 degC/min
DIMENSIONS: 7 x .2 x 0 (mm)



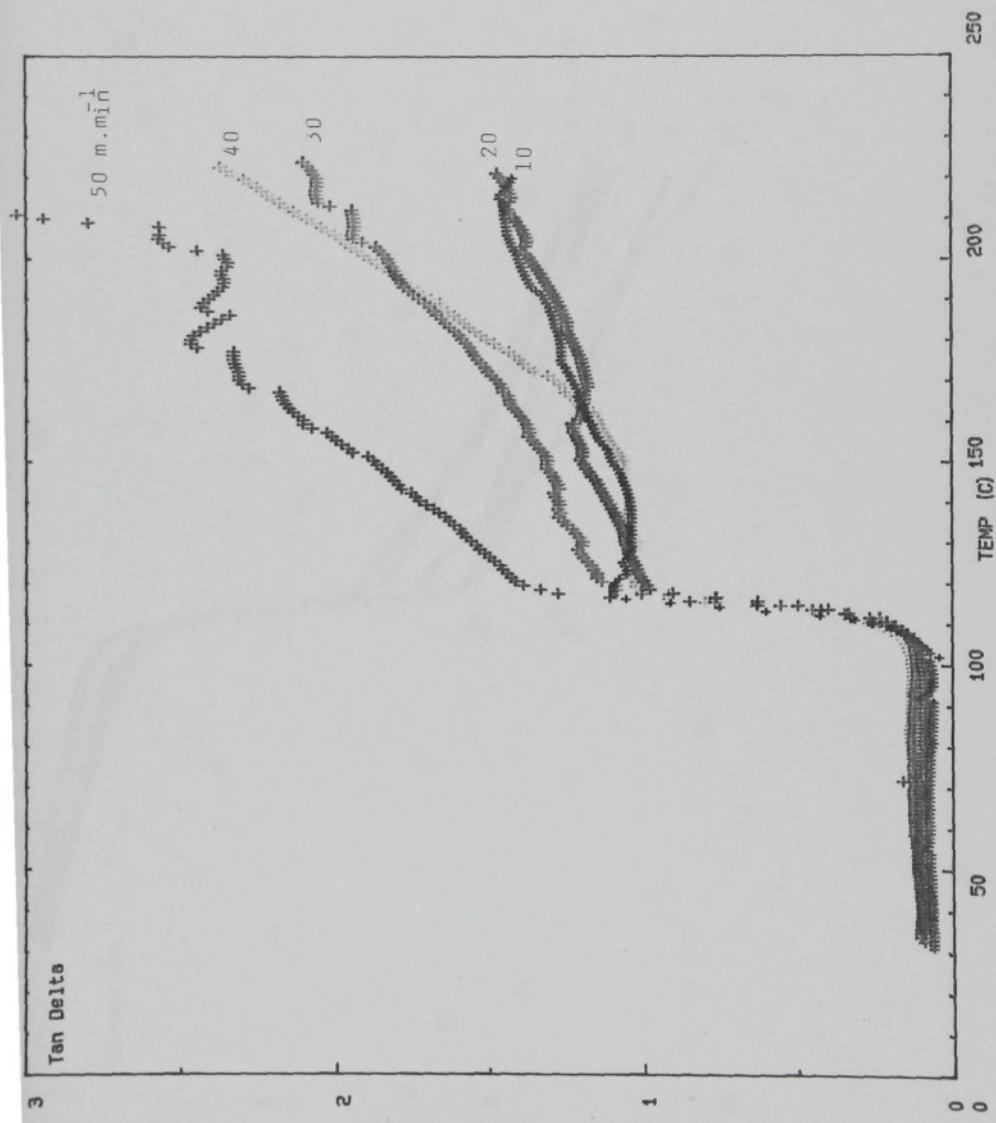
Příloha č. 106



DATE:	20.10.87	FREQUENCY/S: 90 (+)
OPERATOR:	PV	STRAIN: x4
FILENAME:	214	TEMP. FROM 28 TO 250 AT 4 degC/min
DIMENSIONS:	7 x .2 x 0	(mm)

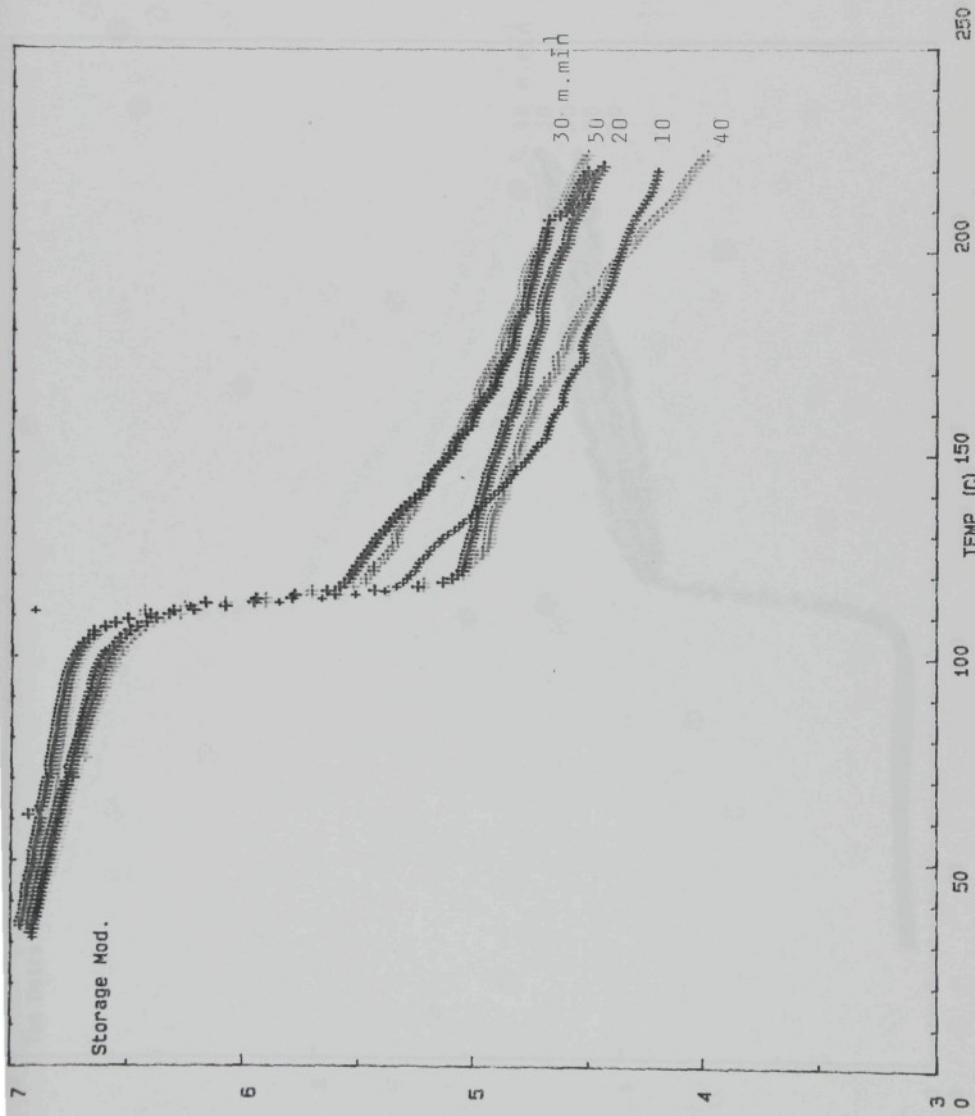


50 kGy

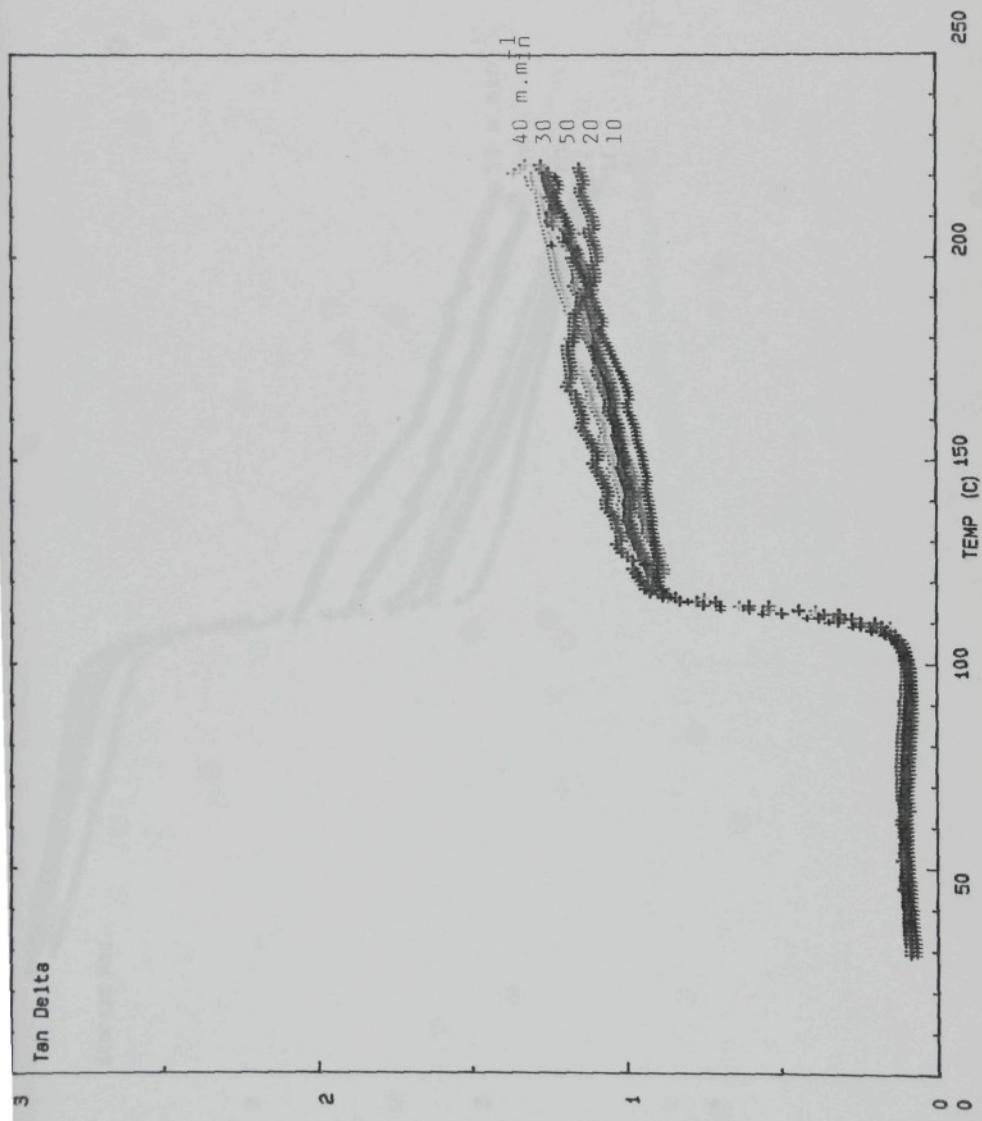


Příloha č. 108

50 kGy

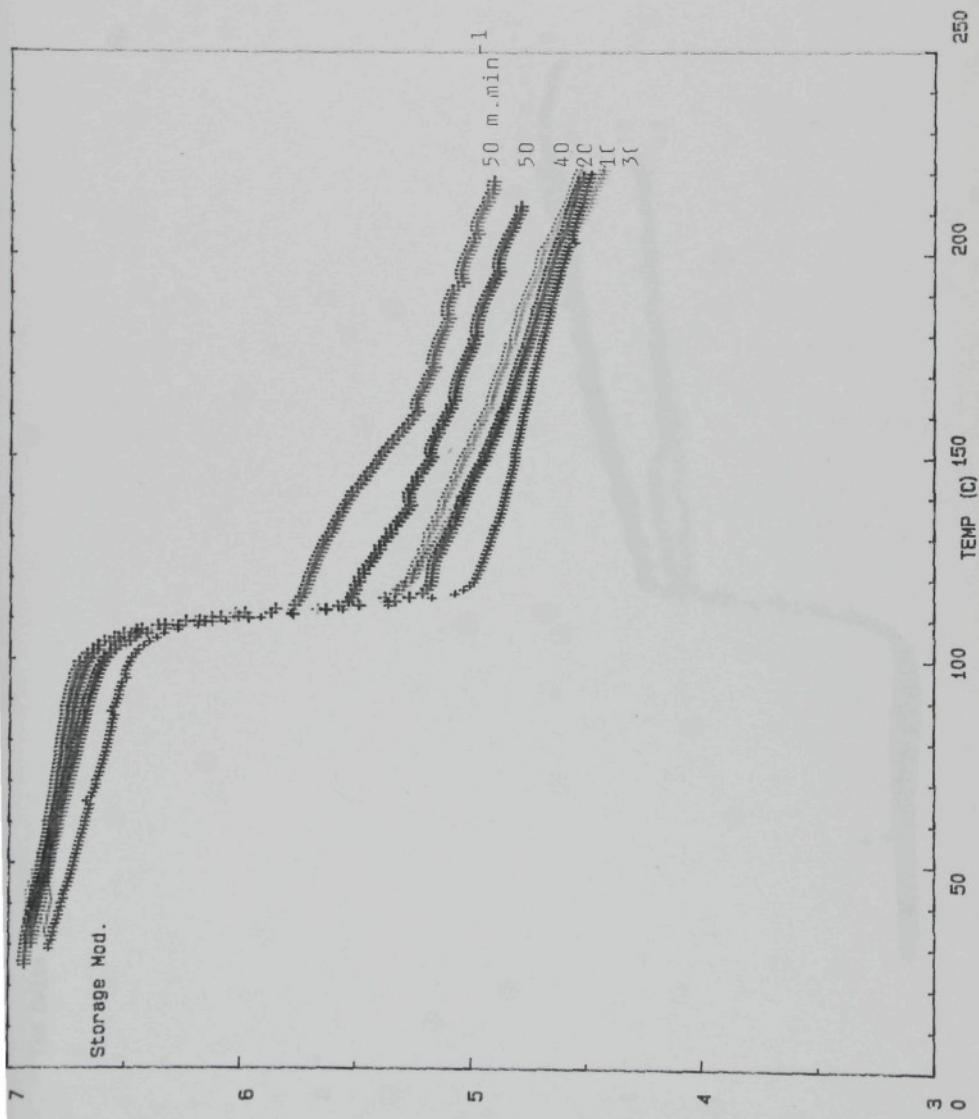


100 kGy



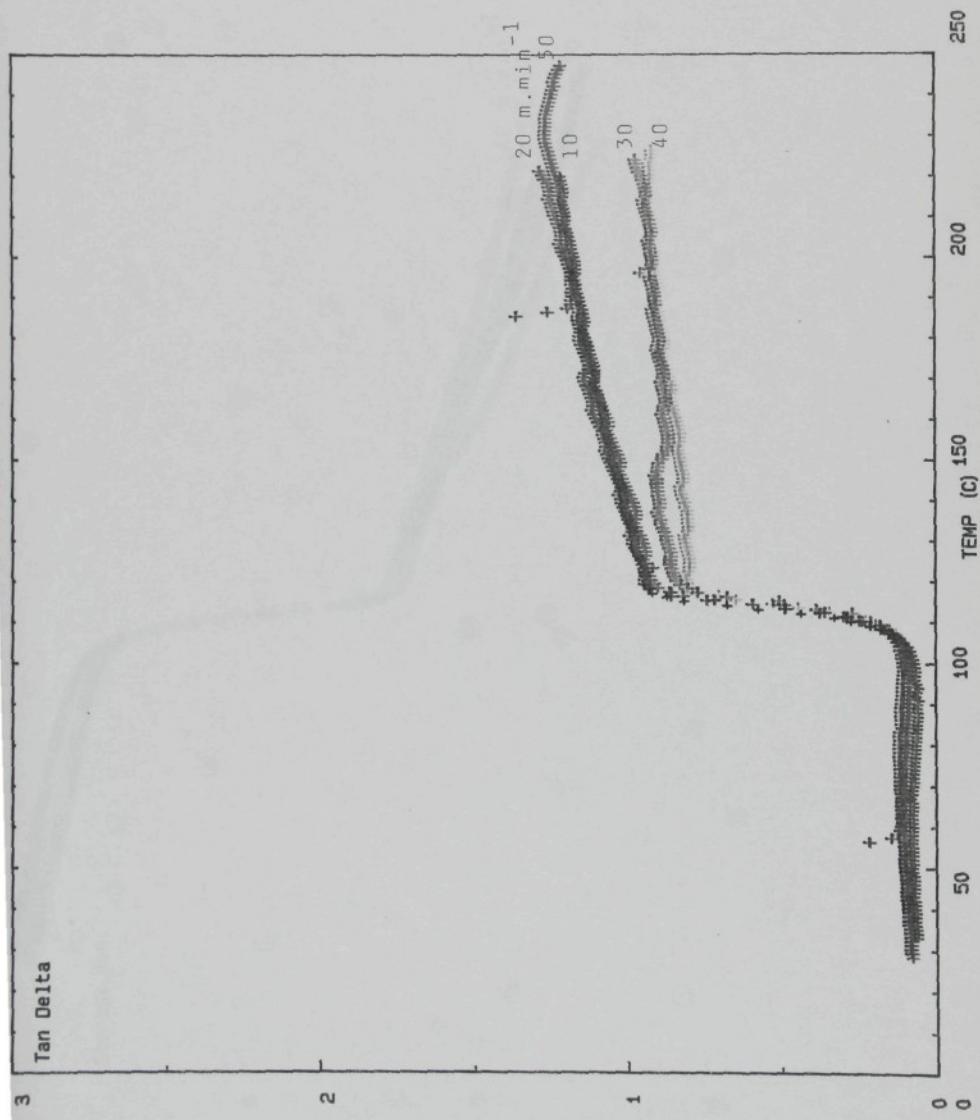
Příloha č. 110

100 kGy



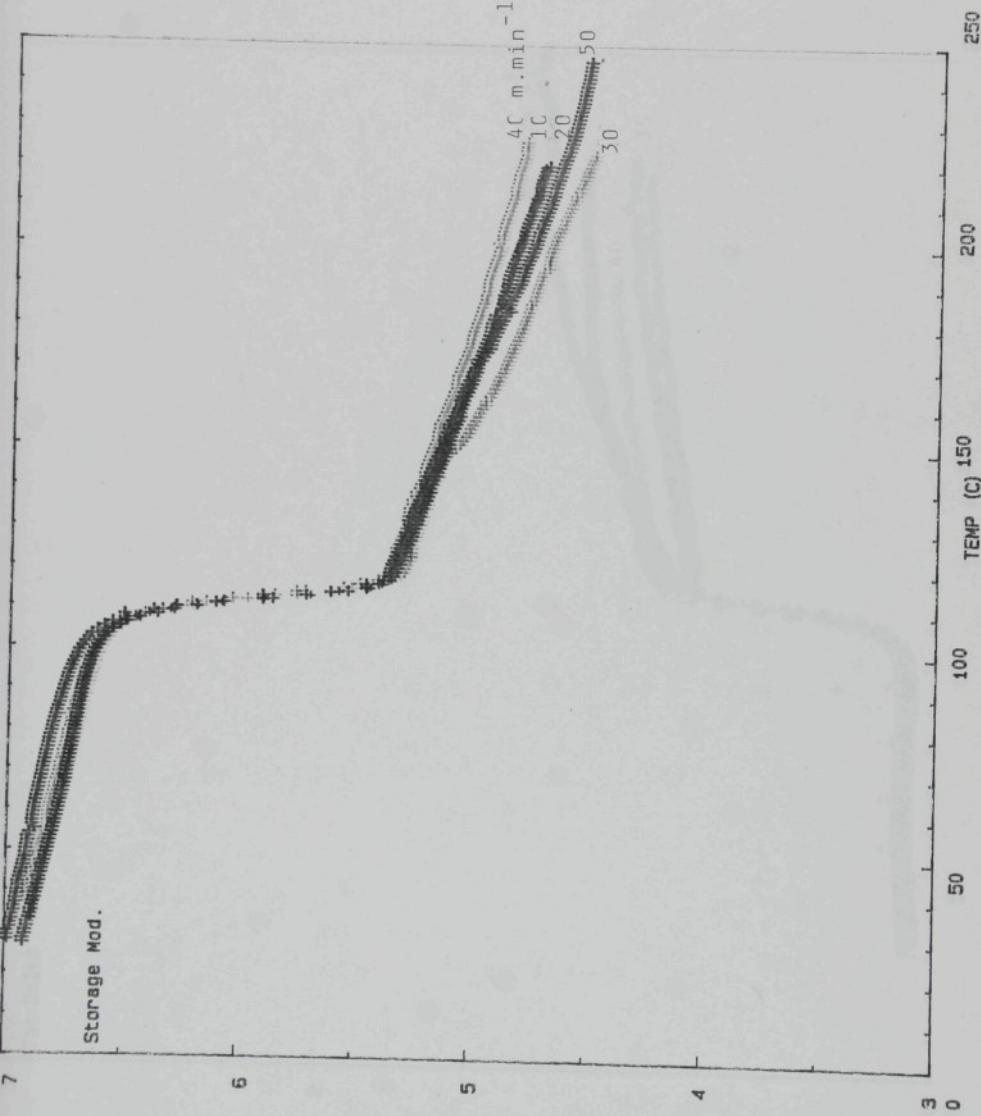
Příloha č. 111

150 kGy



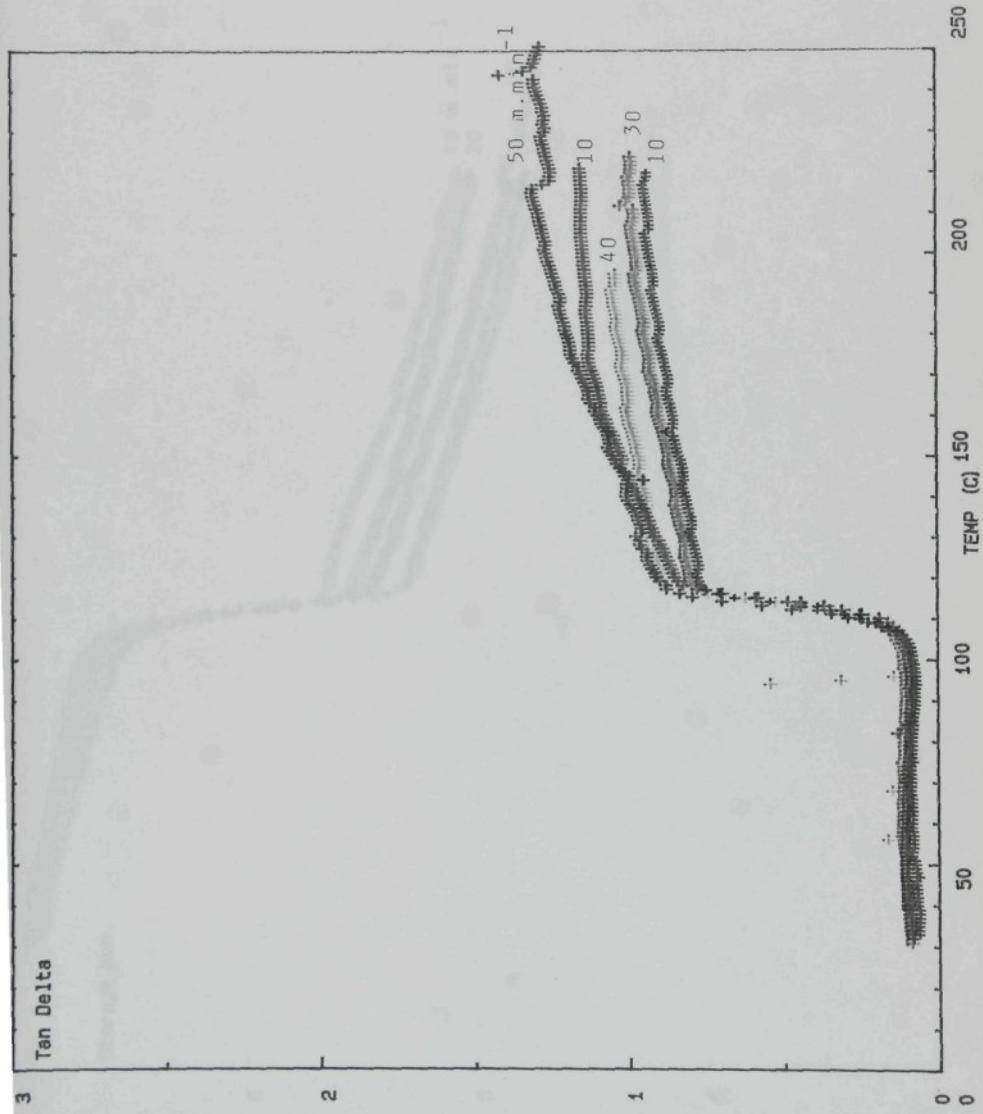
Příloha č. 112

150 kGy



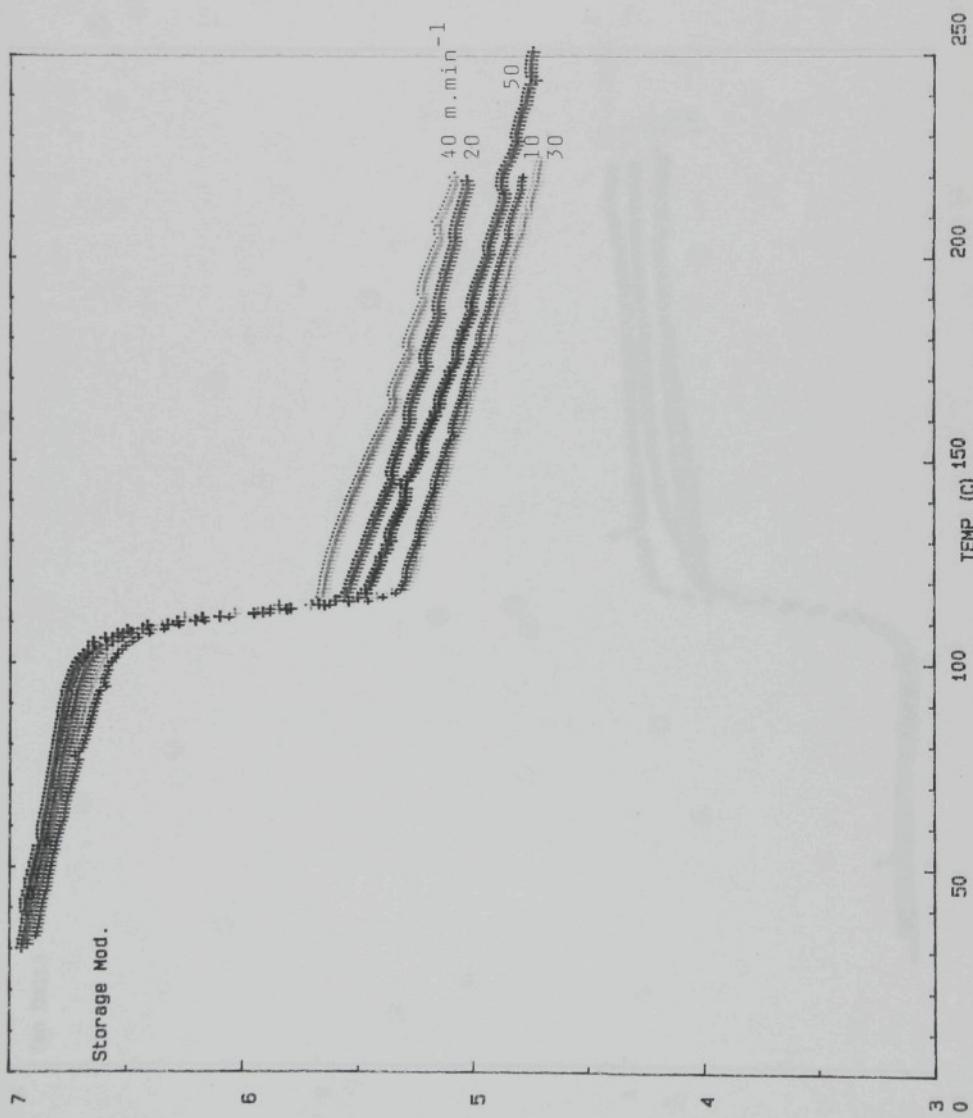
Příloha č. 113

200 kGy

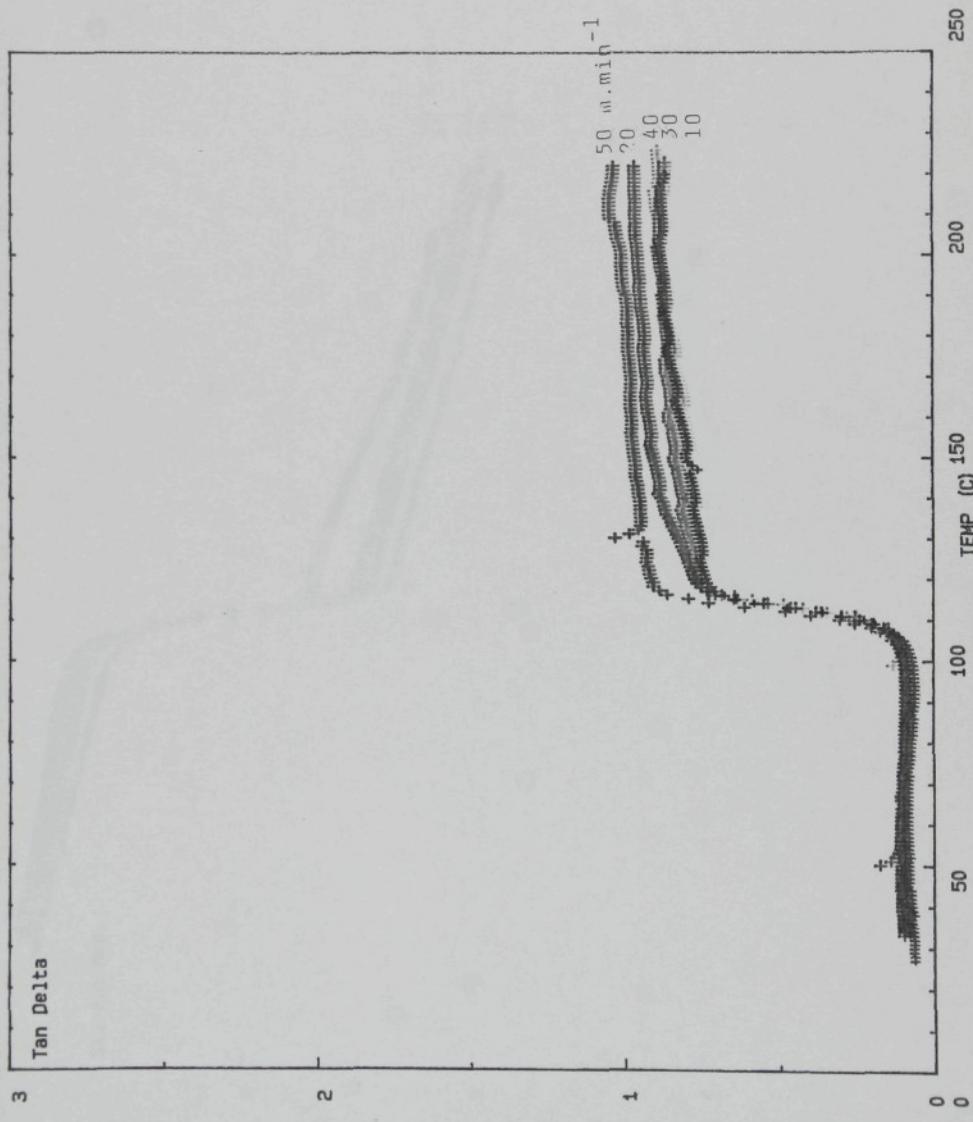


Příloha č. 114

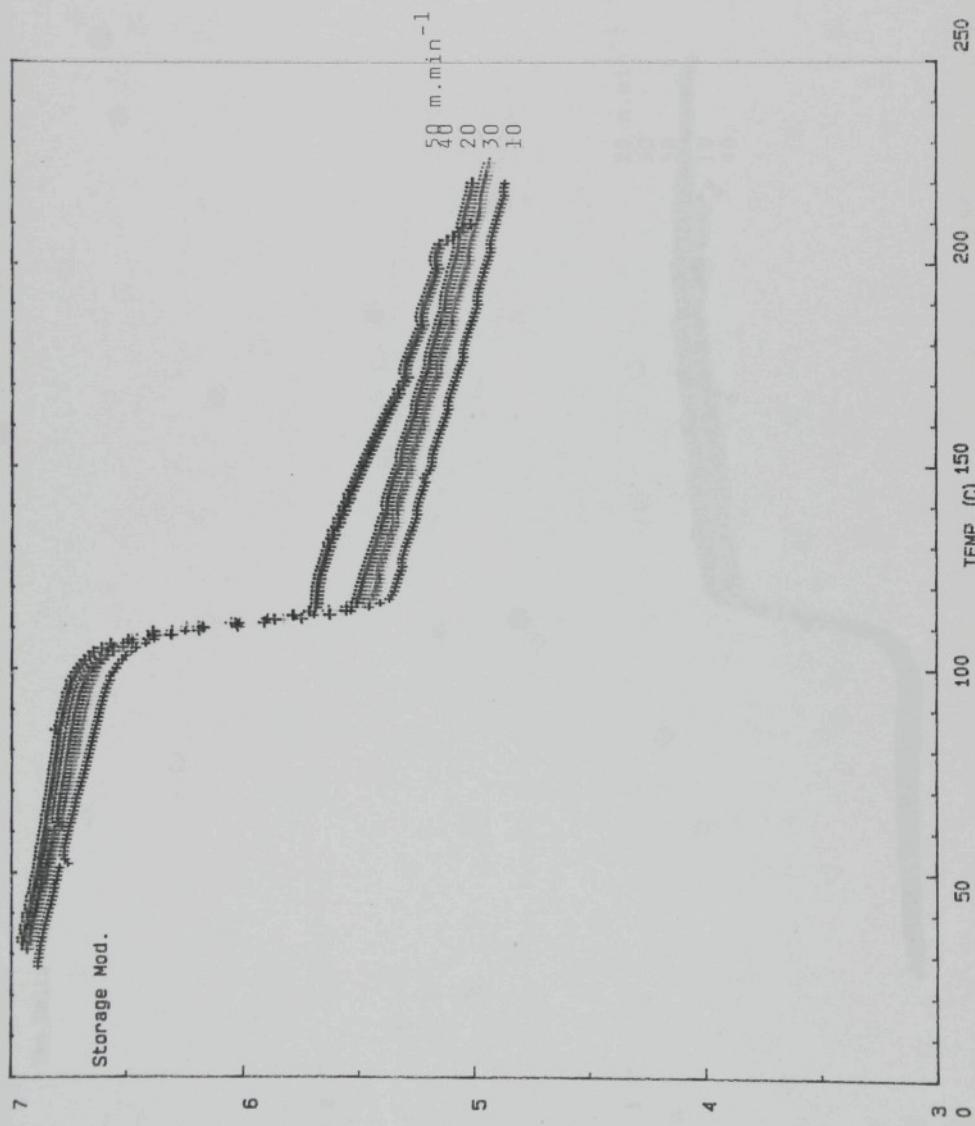
200 kGy



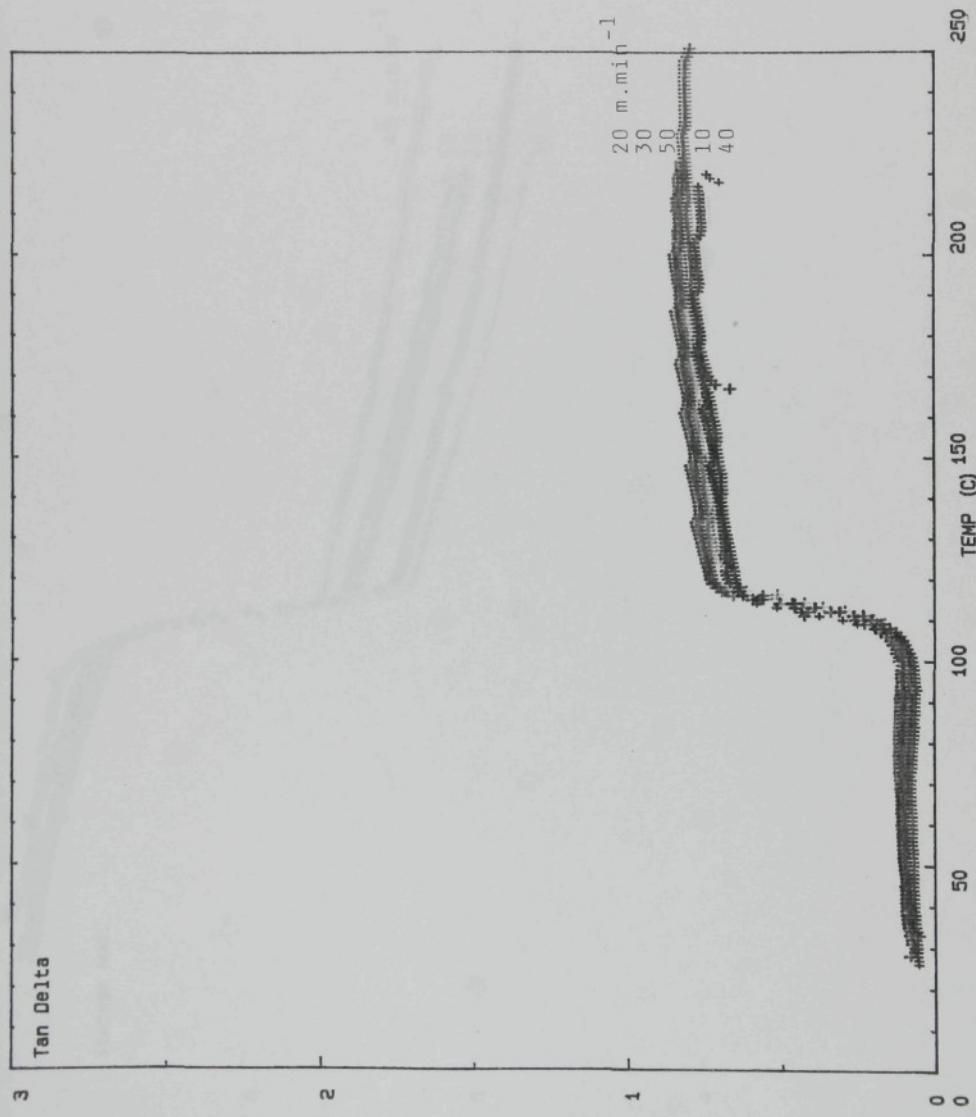
250 kGy



250 kGy



300 kGy



300 kGy

