

Zachodniopomorski Uniwersytet
Technologiczny w Szczecinie

AGNIESZKA UBOWSKA

**Innowacyjne
materiały polimerowe
przeznaczone na osłony
maszyn technologicznych**

Szczecin 2019

Recenzenci

Jarosław Chmiel

Wojciech Homik

Opracowanie redakcyjne

Wojciech Markowski

Skład komputerowy

Waldemar Jachimczak

Wydano za zgodą

Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

ISBN 978-83-7663-272-8

Wydawnictwo Uczelniane

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

al. Piastów 48, 70-311 Szczecin, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl

Druk PPH Zapol Sobczyk Sp.j., al. Piastów 42, 70-310 Szczecin

SPIS TREŚCI

Wstęp	7
1. Stan wiedzy, geneza i cel pracy	9
2. Czynniki szkodliwe, uciążliwe i niebezpieczne w warunkach eksploatacji maszyn	15
2.1. Zagrożenia w środowisku pracy	15
2.2. Wypadki przy pracy	17
2.3. Podsumowanie	20
3. Bezpieczeństwo użytkowania maszyn	23
3.1. Uwagi ogólne	23
3.2. Regulacje prawne dotyczące bezpieczeństwa użytkowania maszyn	23
3.3. Techniczne środki bezpieczeństwa	25
3.3.1. Klasyfikacja	25
3.3.2. Środki ochrony indywidualnej	25
3.3.3. Środki ochrony zbiorowej	25
3.4. Systemy sterowania maszyn	28
3.5. Środki organizacyjne i proceduralne dotyczące bezpieczeństwa pracy	32
3.6. Podsumowanie	33
4. Osłony maszyn technologicznych	35
4.1. Rodzaje i zastosowanie osłon	35
4.2. Dobór osłony	38
4.3. Wymagania projektowe i użytkowe	39
4.4. Podsumowanie	42
5. Polimery termoplastyczne do budowy osłon maszyn technologicznych	43
5.1. Wprowadzenie	43
5.2. Budowa termoplastów	43
5.3. Zachowanie się polimerów pod obciążeniem	45
5.4. Palność polimerów termoplastycznych	47
5.5. Przetwórstwo termoplastów	49
5.6. Dodatki do tworzyw sztucznych	50
5.7. Łączenie elementów z tworzyw termoplastycznych	54
5.8. Charakterystyka wybranych transparentnych polimerów termoplastycznych	56
5.9. Podsumowanie	61

6. Badania nad syntezą i właściwościami termoplastów o polepszonych właściwościach termicznych i ograniczonej palności.	63
6.1. Otrzymywanie modyfikowanych polimerów termoplastycznych w procesie przetwórczym.	63
6.2. Ocena właściwości polimerów termoplastycznych	65
6.2.1. Struktura chemiczna modyfikowanych termoplastów.	65
6.2.2. Właściwości mechaniczne zmodyfikowanych polimerów termoplastycznych.	68
6.2.3. Właściwości reologiczne.	76
6.2.4. Odporność cieplna, stabilność termiczna oraz palność modyfikowanych termoplastów	79
6.2.5. Odporność chemiczna	89
6.2.6. Właściwości optyczne	94
6.3. Otrzymywanie modyfikowanych polimerów termoplastycznych metodą in situ	111
6.4. Podsumowanie.	112
7. Wnioski	115
Literatura	117
Streszczenie	124
Summary	125
Zusammenfassung	126

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję wszystkim współpracownikom i kolegom z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, którzy wspierali mnie przy opracowaniu tej monografii, a szczególnie Panom dr. hab. inż. Wojciechowi Zeńczakowi oraz dr. hab. inż. Włodzimierzowi Rosochackiemu za przeczytanie manuskryptu i cenne wskazówki. Dziękuję Panu dr. hab. inż. Krzysztofowi Kowalczykowi za wieloletnią współpracę i motywację. Dziękuję Rodzinie.

WSTĘP

Innowacyjność jest pojęciem, które nieodłącznie towarzyszy rozwojowi nowoczesnej gospodarki w trakcie ostatnich 15 lat. W 2007 r. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju uruchomiło program operacyjny Innowacyjna gospodarka, którego jednym z celów było zwiększenie udziału innowacyjnych produktów polskiej gospodarki w rynku międzynarodowym. Cel osiągnięto dzięki uzyskaniu nowych produktów, jak również wprowadzeniu częściowych zmian do istniejących produktów, co przyczyniło się do ich udoskonalenia. Tytułowe innowacyjne materiały polimerowe uzyskano w wyniku modyfikacji powszechnie stosowanych polimerów termoplastycznych, która poprawiła ich właściwości użytkowe i przetwórcze. Dzięki temu mogą one znaleźć zastosowanie w konstrukcji osłon maszyn technologicznych.

Konstrukcja maszyn powinna spełniać wymagania sformułowane w tzw. szczególnych zasadach konstrukcji [56]. Spełnienie tych warunków decyduje o tym, czy maszyna będzie realizowała swoje funkcje, a jej konstrukcja osiągnie akceptowalny poziom bezpieczeństwa. Zasadnicze wymagania w zakresie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia dotyczące projektowania i wytwarzania wprowadzanych do obrotu lub oddawanych do użytku maszyn określa *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 2008 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla maszyn* [110]. Zgodnie z rozporządzeniem maszyna to zespół wyposażony lub który można wyposażyć w mechanizm napędowy, którego przynajmniej jedna z części jest ruchoma, mający konkretne zastosowanie.

W trakcie eksploatacji maszyn może wystąpić zagrożenie życia i zdrowia ludzkiego. Do czynników niebezpiecznych (urazowo), które występują w środowisku technicznym, zalicza się zagrożenia:

- elementami ruchomymi, luźnymi, ostrymi i wystającymi;
- związane z przemieszczaniem się ludzi;
- porażeniem prądem elektrycznym;
- poparzeniem;
- pożarem i wybuchem.

Czynnikami szkodliwymi i uciążliwymi są m.in. hałas, mikroklimat, promieniowanie, substancje chemiczne oraz pyły przemysłowe.

Obowiązkiem pracodawcy jest podejmowanie działań techniczno-organizacyjnych, które mają na celu eliminację bądź ograniczenie zagrożeń związanych z eksploatacją maszyn. Zgodnie z Kodeksem pracy maszyny powinny być tak konstruowane i budowane, by „zapewniały bezpieczne i higieniczne warunki pracy, w szczegól-

ności zabezpieczały pracownika przed urazami, działaniem niebezpiecznych substancji chemicznych, porażeniem prądem elektrycznym, nadmiernym hałasem, szkodliwymi wstrząsami, działaniem wibracji i promieniowania oraz szkodliwym i niebezpiecznym działaniem innych czynników środowiska pracy” [31]. Maszyny, które nie spełniają tych wymagań, wyposaża się w odpowiednie zabezpieczenia, w tym osłony. Zastosowanie osłon jest rozwiązaniem chroniącym użytkownika zarówno przed ruchomymi częściami maszyn, promieniowaniem cieplnym, jak i wyrzutem substancji (m.in. czynników chłodzących, w tym olejów).

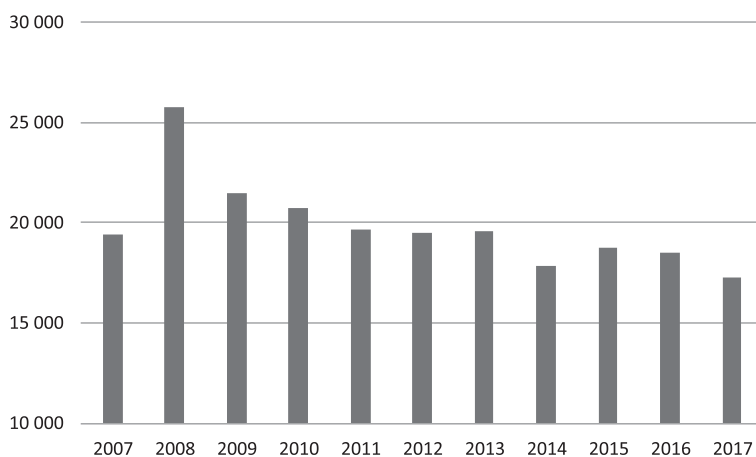
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki modyfikacji wybranych polimerów termoplastycznych w celu polepszenia ich właściwości termicznych. Innowacyjne materiały otrzymane w wyniku modyfikacji polistyrenu (PS) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA) odznaczają się wyższą temperaturą rozkładu termicznego, a także mniejszą palnością w porównaniu z polimerami niemodyfikowanymi. Można więc stosować je jako materiały konstrukcyjne przeznaczone do eksploatacji w warunkach podwyższonej temperatury pracy. Polimery te można wykorzystać do produkcji osłon z uwagi na łatwość formowania tworzyw termoplastycznych (zarówno metodą wtrysku, jak i wytłaczania), małą gęstość, zdolność tłumienia drgań mechanicznych, brak konieczności konserwacji oraz względy ekonomiczne i estetyczne.

Autorka niniejszej pracy opatentowała trzy rozwiązania w zakresie modyfikacji i otrzymywania innowacyjnych materiałów polimerowych: *Sposób modyfikacji polistyrenu* (PL218001), *Sposób modyfikacji poli(metakrylanu metylu)* (PL219943) oraz *Sposób otrzymywania polimerów metakrylanu metylu o wysokiej stabilności termicznej* (PL219464). W ramach projektu UDA-POKL.08.02.01-32-040/11-00 *Czas na staż II – Dyfuzja wiedzy pomiędzy uczelnią a biznesem* opracowano *Strategię wdrożenia sposobów modyfikacji polistyrenu oraz modyfikacji i wytwarzania poli(metakrylanu) metylu w celu obniżenia ich palności*.

1. STAN WIEDZY, GENEZA I CEL PRACY

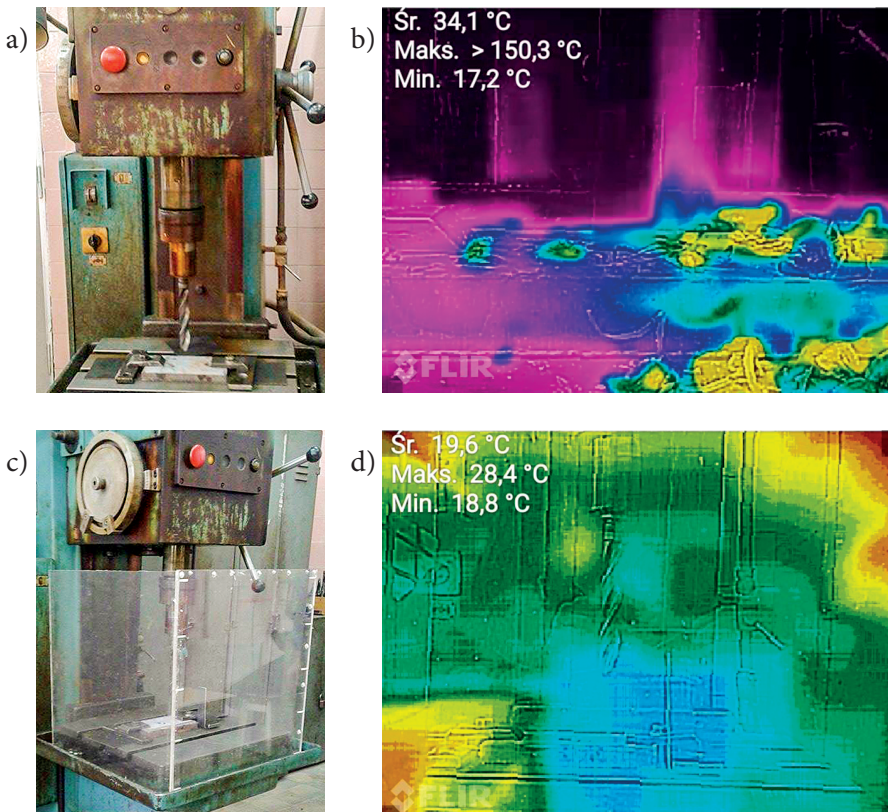
Bezpieczeństwo maszyn technologicznych wiąże się przede wszystkim z zapewnieniem bezpieczeństwa operatorów i osób znajdujących się w ich pobliżu. Jest to możliwe dzięki wyposażeniu maszyn w techniczne środki zabezpieczeń. Od ich jakości, rozumianej jako spełnianie funkcji w całym okresie eksploatacji, zależy zdrowie i życie pracowników. Jednym ze środków odgradzających pracownika od czynników niebezpiecznych urazowo są bariery w postaci osłon. Od materiałów polimerowych stosowanych w warunkach przemysłowych, w tym do budowy osłon, wymaga się przede wszystkim dobrych właściwości wytrzymałościowych, wpływających na trwałość i bezpieczeństwo użytkowania przedmiotów z nich wykonanych [2, 9, 20, 22]. Osłona maszyny może również pełnić funkcję bariery termoizolującej, poprawiającej komfort pracy. Jest to niezwykle istotna funkcja, zważywszy na fakt, że praca w warunkach gorącego mikroklimatu dotyczy w Polsce corocznie ok. 20 tys. pracowników (ryc. 1.1).

Na podstawie wyników wstępnych badań z wykorzystaniem pomiarów termowizyjnych oceniono przydatność osłon do odizolowania pracownika od źródła podwyższonej temperatury [124]. Analizie poddano rozkład temperatur na stanowisku pracy podczas nawiercania płyty stalowej. Jako osłonę zastosowano konstrukcję wykonaną



Ryc. 1.1. Liczba osób narażonych na pracę w warunkach gorącego mikroklimatu w Polsce w latach 2007–2017 [131]

z płyty z niemodyfikowanego PMMA o grubości 5 mm. Na ryc. 1.2 pokazano wpływ umieszczenia osłony na ograniczenie oddziaływania temperatury procesu/materiału eksploatacyjnego na pracownika. Termogramy (ryc. 1.2b i 1.2d) przedstawiają wartości temperatury minimalnej (Min.), maksymalnej (Max.) oraz średniej (Śr.) pracującego wiertła i nawiercanej płyty stalowej w jednym cyklu wiercenia. Średnia temperatura analizowanego układu nie osiągnęła 35°C , co pozwala sądzić, że temperatura w pobliżu urządzenia nie podnosi się w istotny sposób (brak warunków pracy w gorącym mikroklimacie). Najwyższą wartość temperatury ($> 150^{\circ}\text{C}$) osiągnęły stalowe wióry (ryc. 1.2b, kolor żółty na obrazie). Rolą osłony w tym przypadku jest więc zabezpieczenie pracownika przed bezpośrednim kontaktem z gorącymi wiórami, substancjami chłodzącymi, obracającymi się elementami maszyny i gorącymi powierzchniami. Średnia temperatura powierzchni osłony wynosiła $19,6^{\circ}\text{C}$, a mak-



Ryc. 1.2. Wiertarka kadłubowa: a) bez osłony, b) obraz termowizyjny stanowiska bez osłony, c) z osłoną ruchomą, d) obraz termowizyjny stanowiska z osłoną [124]

symalna – 28,4°C (ryc. 1.2d). Wpływ temperatury na operatora jest niemal całkowicie pomijany [124].

Wytrzymałość osłony na wysoką temperaturę jest istotna, jeśli podczas procesów przetwórczych wydziela się ciepło. Z punktu widzenia pożarowego ważne jest również zachowanie się osłony w warunkach bezpośredniego działania płomienia. Poszukiwane są więc materiały polimerowe o polepszonych właściwościach termicznych i ograniczonej palności, które można przeznaczyć do wytwarzania elementów maszyn, w tym osłon.

Do budowy osłon maszyn wykorzystywane są polimery termoplastyczne (zwane termoplastami). Ich zaletami są:

- łatwość kształtowania i obróbki;
- mała gęstość, tłumienie drgań mechanicznych;
- brak konieczności konserwacji;
- cena i estetyczny wygląd.

W konstrukcjach osłon maszyn, w których wymagana jest możliwość obserwowania osłanianego obszaru, stosuje się termoplasty transparentne. Do materiałów tych zalicza się polimery cechujące się przepuszczalnością światła powyżej 80%. Wśród nich najbardziej rozpowszechnione są poliwęglan (PC), PMMA oraz PS.

W odróżnieniu od PC zarówno PS, jak i PMMA są polimerami łatwopalnymi. Polistyren ulega degradacji podczas ogrzewania do temperatury 300°C w efekcie pęknięcia słabych wiązań w łańcuchu polimeru. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się proces destrukcji. Produkty rozkładu termicznego to głównie monomer oraz pewna ilość oligomerów (ze wzrostem temperatury udział oligomerów w produktach pirolizy zmniejsza się). Podczas palenia PS topi się i spływa przezroczystymi kroplami. Jego destrukcji towarzyszy wydzielanie znacznych ilości ciemnego i gęstego dymu. Redukcję palności polistyrenu można uzyskać metodą chemiczną lub fizyczną. Korzystniejsza w przypadku PS jest druga metoda, polegająca na mieszaniu polistyrenu ze związkami małocząsteczkowymi (ewentualnie wielkocząsteczkowymi) zawierającymi ugrupowania zdolne do przerwania fizykochemicznych procesów palenia się polimeru. Związki tego typu zawierają atomy fosforu, antymonu i/lub boru [128]. Termiczny rozkład PMMA (syntezowanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej) przebiega trzyetapowo: na pierwszym etapie zrywane są słabe połączenia głowa-głowa w strukturze łańcucha głównego, na drugim rozkładowi ulegają końcowe grupy winylowe, a na trzecim w temperaturze powyżej 300°C następuje dowolny rozpad łańcucha głównego. Wprowadzenie do matrycy polimerowej modyfikatora skutkuje znaczącą poprawą właściwości termicznych, m.in. wzrostem temperatury rozkładu [8, 17, 29]. W tab. 1.1 przedstawiono wybrane dane dotyczące palności obu polimerów.

Tabela 1.1. Temperatura początku rozkładu, temperatura samozapłonu, wartość wskaźnika tlenowego, produkty pirolizy oraz spalania polimerów PS i PMMA [46, 120, 125]

Polimer	T_d [°C]	$T_{\text{samozapłonu}}$ [°C]	OI [% O ₂]	Produkty pirolizy [%]	Produkty spalania
PS	319 ±10	490	18	40–60 ^a	CO, CO ₂ , NO ₂
PMMA	354 ±10	430	17	100 ^a	CO, CO ₂

^a monomer: C₈H₈ w przypadku PS oraz C₅H₈O₂ w przypadku PMMA

Temperaturę początku rozkładu T_d wyznacza się na podstawie równania 1.1 [46]:

$$T_d = 0,9T_{d,1/2} \quad (1.1)$$

gdzie: $T_{d,1/2}$ – temperatura, w której następuje ubytek 50% masy.

Wskaźnik tlenowy (ang. *limiting oxygen index*, OI) to najmniejsze stężenie tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, przy którym palenie się materiału w określonych warunkach badania jest zaledwie podtrzymywane. Biorąc pod uwagę klasyfikację materiałów na podstawie wartości OI , PMMA i PS są polimerami łatwopalnymi w powietrzu i stwarzają największe zagrożenie pożarowe ($OI < 21\%$).

Istotą przedstawionych w niniejszej pracy badań było otrzymanie kompozycji polimerowych na bazie transparentnych polimerów termoplastycznych, tj. PS i PMMA, których modyfikacja w celu polepszenia właściwości termicznych i ograniczenia palności nie spowodowałaby pogorszenia parametrów przetwórczych i wytrzymałościowych w porównaniu z polimerami wyjściowymi. Główną metodą przetwórstwa obu polimerów jest wytłaczanie. Jest to jednocześnie najtańsza i najprostsza metoda wprowadzania dodatku uniepalniającego do matrycy polimerowej. Drugim ze sposobów jest dodanie uniepalniacza do mieszaniny reakcyjnej w trakcie reakcji polimeryzacji. Chemiczna modyfikacja polimerów pozwala na obniżenie palności materiału przy użyciu stosunkowo niewielkiej ilości dodatku uniepalniającego, co nie powoduje istotnych zmian we właściwościach fizycznych i mechanicznych polimeru. Jest to jednakże metoda droższa i rzadziej stosowana.

Jako modyfikator uniepalniający zastosowano Struktol Polydis 3710, należący do grupy uniepalniaczy bezhalogenowych. Jest to organiczny związek fosforu (10-tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu – DOPO), dotychczas stosowany przede wszystkim do uniepalniania żywic epoksydowych [18, 27, 45, 117].

Z uwagi na potencjalne zastosowanie otrzymanych materiałów do produkcji osłon polimerowych ważne jest, aby obecność dodatków nie wpływała na właściwości prze-

twórcze polimeru oraz użytkowe materiału. Dlatego istotna jest ocena otrzymanych uniepalnionych kompozycji pod kątem:

- właściwości mechanicznych;
- właściwości reologicznych i optycznych;
- właściwości termicznych, termochemicznych i palności;
- odporności chemicznej.

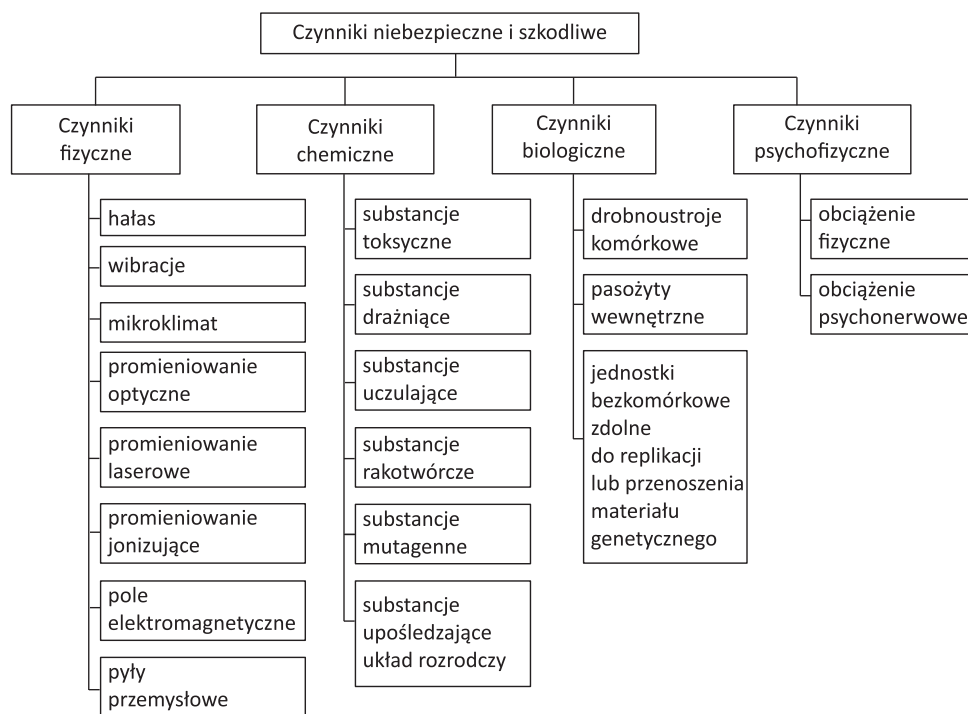
2. CZYNNIKI SZKODLIWE, UCIAŹLIWE I NIEBEZPIECZNE W WARUNKACH EKSPLOATACJI MASZYN

2.1. Zagrożenia w środowisku pracy

Klasyfikację niebezpiecznych i szkodliwych czynników występujących w środowisku pracy opisano w normie PN-Z-08052:1980 *Niebezpieczne i szkodliwe czynniki występujące w procesie pracy* [106]. Mimo że norma została wycofana, terminologię w niej zawartą nadal się stosuje.

Zgodnie z definicją za niebezpieczny uważa się czynnik, którego oddziaływanie prowadzi lub może prowadzić do urazu, a za szkodliwy ten, którego oddziaływanie prowadzi lub może prowadzić do schorzenia [48, 109, 121].

Na ryc. 2.1 przedstawiono klasyfikację niebezpiecznych i szkodliwych czynników występujących w procesie pracy.



Ryc. 2.1. Klasyfikacja czynników niebezpiecznych i szkodliwych w środowisku pracy [106]

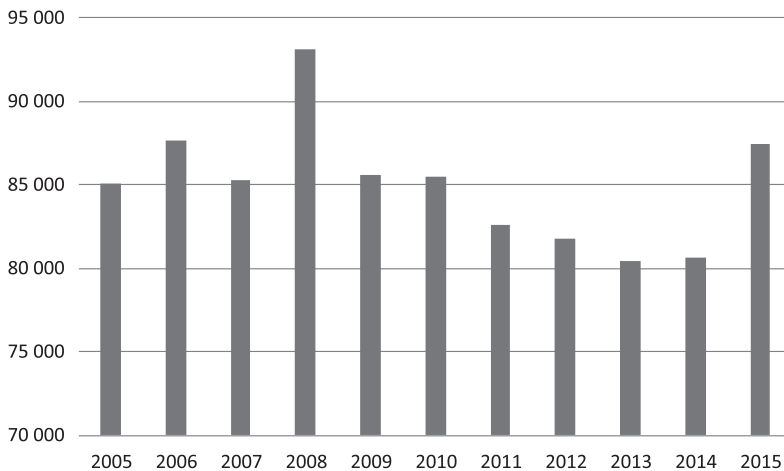
Czynniki niebezpieczne urazowe działają w sposób nagły. Zagrożeniem powodującym urazy w środowisku pracy są m.in.:

- poruszające się maszyny i ich elementy;
- przemieszczające się wyroby, półwyroby i materiały;
- naruszenie konstrukcji;
- powierzchnie, na których możliwy jest upadek;
- ostre krawędzie, wystające elementy, chropowatość urządzeń i narzędzi;
- temperatura powierzchni wyposażenia technicznego i materiałów;
- położenie stanowiska pracy w stosunku do powierzchni podłogi.

Ochrona przed zagrożeniami czynnikami niebezpiecznymi i szkodliwymi w środowisku technicznym polega na:

- eliminacji ich źródeł;
- ograniczeniu ich oddziaływania;
- osłonięciu strefy, w której występuje możliwość narażenia na te czynniki;
- stosowaniu właściwych środków ochrony indywidualnej;
- właściwym doborze kadry, organizacji miejsca pracy i wdrażaniu dobrych praktyk;
- monitoringu czynników szkodliwych;
- badaniach profilaktycznych pracowników.

W odniesieniu bezpośrednio do bezpieczeństwa maszyn zdefiniowano dwa terminy: „szkoda” i „zagrożenie” [83]. Szkoda jest urazem fizycznym lub pogorszeniem zdrowia. Potencjalne źródło szkody nosi miano zagrożenia. Zagrożenia są stale obecne podczas eksploatacji maszyn, a ich źródłem może być chociażby prąd elek-



Ryc. 2.2. Liczba osób narażonych na zagrożenia związane z czynnikami mechanicznymi w pracy w Polsce w latach 2005–2015 [131]

tryczny czy wirujące elementy maszyn. Mogą również wystąpić nieoczekiwane w wyniku niezamierzonego uruchomienia bądź uszkodzenia maszyny.

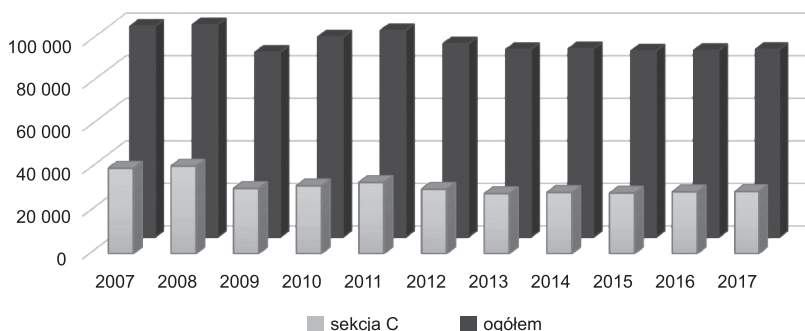
Jeśli pracownik narażony jest na więcej niż jedno zagrożenie, mówimy o sytuacji zagrożenia, ponadto każde zdarzenie mogące spowodować szkodę jest zdarzeniem niebezpiecznym [83].

Ciężkość szkody szacuje się na podstawie ciężkości urazów lub pogorszenia stanu zdrowia (np. lekkie, ciężkie, śmiertelne). Zakres szkody dotyczyć może zarówno jednej, jak i wielu osób. Każda strefa wewnątrz lub wokół maszyny, w której pracownik może być narażony na zagrożenie, jest strefą zagrożenia (strefą niebezpieczną) [83].

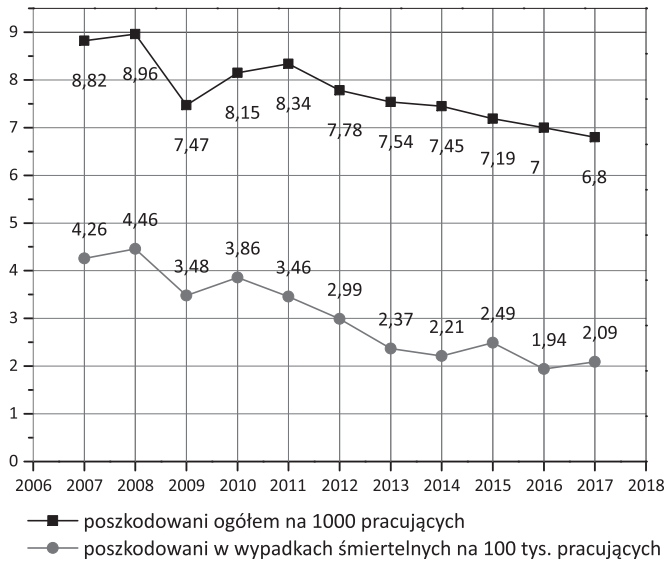
Jak wynika ze statystyk, narażenie pracowników na zagrożenia związane z czynnikami mechanicznymi dotyczy w Polsce corocznie co najmniej 80 tys. pracowników (ryc. 2.2).

2.2. Wypadki przy pracy

Corocznie ponad 80 tys. pracowników zostaje poszkodowanych w wypadkach (ryc. 2.3). Najwięcej, ok. 30% zatrudnionych jest w przetwórstwie przemysłowym (sekcja C wg Polskiej Klasyfikacji Działalności). W 2017 r. najbardziej niebezpieczną pracę wykonywali robotnicy przemysłowi i rzemieślnicy (24,8% poszkodowanych w wypadkach). W grupie tej największy udział mieli robotnicy obróbki metali, mechanicy maszyn i urządzeń (10,4%). Drugie miejsce (19,3%) zajęli operatorzy i monterzy maszyn i urządzeń. Wśród poszkodowanych w wypadkach przy pracy ze skutkiem śmiertelnym najwyższy udział (35,2%) miała grupa operatorów i monterów maszyn i urządzeń [129]. W ostatnim dziesięcioleciu odnotowano w Polsce spadek zarówno wartości wskaźnika wypadkowości (z 8,82 w 2007 r. do 6,80 w 2017 r.), jak i znaczący



Ryc. 2.3. Poszkodowani w wypadkach przy pracy w Polsce w latach 2007–2017 [131]



Ryc. 2.4. Poszkodowani w wypadkach przy pracy – wskaźniki wypadkowości w Polsce w latach 2007–2017 [131]

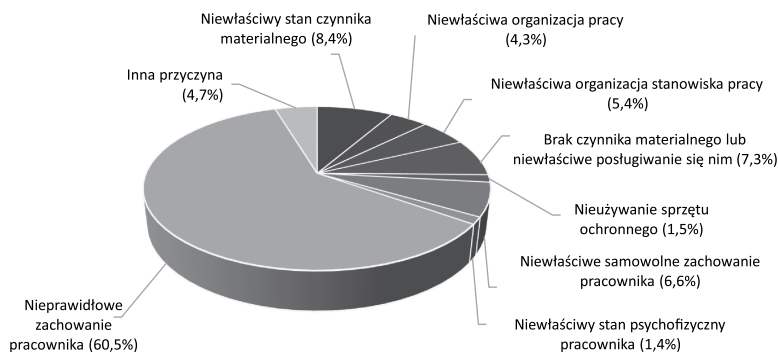
spadek (ryc. 2.4) wartości wskaźnika poszkodowanych w wypadkach śmiertelnych na 100 tys. pracujących (z 4,26 w 2007 r. do 2,09 w 2017 r.) [129].

Główną przyczyną wypadków jest nieprawidłowe zachowanie pracownika (tab. 2.1). Klasyfikację poszczególnych przyczyn wypadków przedstawiono w załączniku do *Rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 8 listopada 2010 r.* (DzU Nr 218, poz. 1440 i nr 240, poz. 1612).

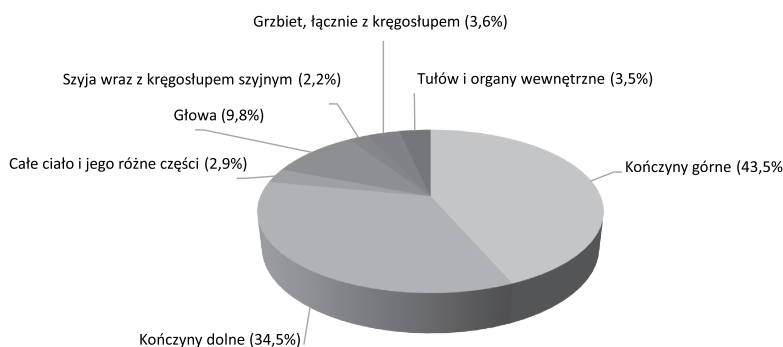
W 2017 r. nieprawidłowe zachowanie pracownika było przyczyną aż 60,5% wypadków (ryc. 2.5). Do istotnych przyczyn należał również niewłaściwy stan czynnika materialnego (maszyny lub narzędzia), brak lub niewłaściwe posługiwanie się owym czynnikiem¹, a także niewłaściwe samowolne zachowanie pracownika. Najczęstszą konsekwencją wypadków były urazy kończyn górnych i dolnych (ryc. 2.6). Zdarzeniami, które powodowały te wypadki, były głównie: zderzenie z obiektem², uderzenie w nieruchomy obiekt lub obiekt w ruchu, kontakt z przedmiotem ostrym, szorstkim, chropowatym oraz obciążenie fizyczne lub psychiczne (ryc. 2.7).

1 Użycie czynnika materialnego podczas przebywania osób w strefie zagrożenia; udostępnienie przez pracownika czynnika materialnego osobie nieupoważnionej; użycie czynnika materialnego niezgodnie z jego przeznaczeniem; niewłaściwe uchwycenie czynnika materialnego; wadliwe zamocowanie czynnika materialnego przez pracownika itp. [131].

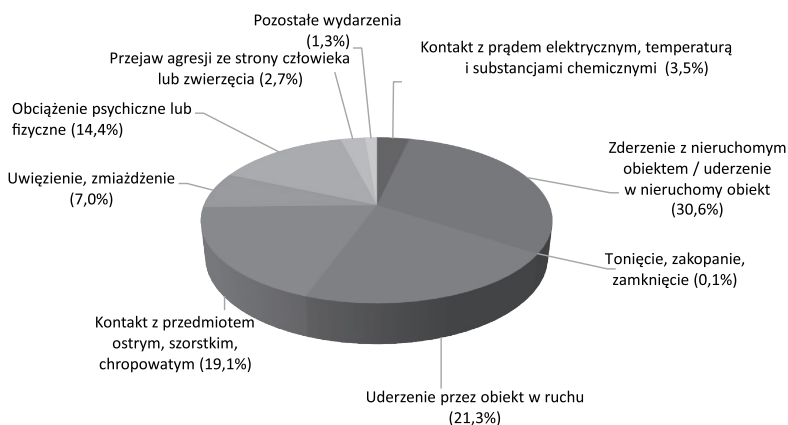
2 Pod pojęciem obiektu rozumie się m.in.: maszyny i wyposażenie przenośne lub ruchome oraz stacjonarne; budynki, konstrukcje i ich elementy; pojazdy transportowe; materiały, przedmioty, wyroby, części maszyn; ludzi.



Ryc. 2.5. Przyczyny wypadków przy pracy w 2017 r. [129]



Ryc. 2.6. Umiejscowienie urazów, do których doszło na skutek wypadków przy pracy w 2017 r. [129]



Ryc. 2.7. Wydarzenia powodujące urazy w 2017 r. [129]

Tabela 2.1. Przyczyny wypadków w przemyśle w Polsce w latach 2007–2017 [131]

Przyczyna	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Niewłaściwy stan czynnika materialnego	18 687	18 749	15 228	16 621	17 042	15 657	14 590	15 024	14 946	14 546	14 692
Niewłaściwa organizacja pracy	10 841	11 116	8 940	9 371	9 696	8 803	8 086	8 075	8 054	7 569	7 467
Niewłaściwa organizacja stanowiska pracy	10 726	11 302	9 632	10 139	10 289	9 738	9 048	9 148	9 130	9 178	9 385
Brak czynnika materialnego lub niewłaściwe posługiwanie się nim	15 322	16 021	12 874	13 382	13 925	13 080	11 742	12 987	12 996	12 704	12 707
Nieużywanie sprzętu ochronnego	3 079	3 076	2 565	2 741	2 960	2 720	2 515	2 572	2 657	2 625	2 621
Niewłaściwe, samowolne zachowanie pracownika	14 644	14 912	11 508	12 532	12 962	12 012	11 324	11 694	11 898	11 824	11 584
Niewłaściwy stan psychofizyczny pracownika	4 658	4 767	3 705	3 746	3 542	3 124	2 814	2 781	2 860	2 662	2 438
Nieprawidłowe zachowanie pracownika	104 830	113 290	94 000	101 496	102 393	95 620	95 003	103 045	102 653	104 175	106 008
Inne przyczyny	9 909	10 640	11 722	13 852	15 958	16 181	15 975	9 331	8 281	7 985	8 192

2.3. Podsumowanie

Praca, szczególnie w warunkach przemysłowych, wiąże się z ryzykiem narażenia na czynniki szkodliwe i niebezpieczne. Czynniki te zaliczamy do jednej z czterech grup (fizyczne, chemiczne, biologiczne i psychofizyczne), przy czym należy mieć na uwadze, że na stanowisku pracy z reguły mamy do czynienia z jednoczesnym oddziaływaniem kilku czynników szkodliwych i niebezpiecznych. Najczęściej zagrożenie związane jest z czynnikami mechanicznymi. Corocznie ok. 80 tys. pracowników w Polsce ulega wypadkom przy pracy, m.in. na skutek kontaktu z ruchomymi czy ostrymi elementami maszyn. Pracownicy na skutek wypadków doznają głównie

urazów kończyn górnych. Mając powyższe na uwadze, a zwłaszcza fakt, że ok. 60% wypadków wynika z nieprawidłowego zachowania pracownika, za istotne należy uznać podejmowanie działań przez kadrę kierowniczą na rzecz zwiększenia jego bezpieczeństwa. Do najważniejszych z nich zalicza się wykształcenie właściwych zachowań u pracowników dzięki nieustannemu szkoleniu oraz odpowiednie zabezpieczenie stanowiska pracy.

3. BEZPIECZEŃSTWO UŻYTKOWANIA MASZYN

3.1. Uwagi ogólne

Maszyny mogą funkcjonować poprawnie lub wadliwie. W pierwszym przypadku maszyna wykonuje operacje zgodnie z przeznaczeniem. Natomiast w drugim działa niepoprawnie na skutek uszkodzenia, zakłócenia pracy, błędów projektowych, niewłaściwej obsługi czy też warunków otoczenia [83].

Zarówno podczas poprawnej pracy maszyny (warunki, w których nie występują zakłócenia pracy), jak i wadliwej należy dołożyć wszelkich starań, aby nie narażać pracownika na jakiegokolwiek zagrożenia. Osiąga się to dzięki:

- dostosowaniu maszyn do wymogów przepisów bezpieczeństwa;
- zastosowaniu technicznych środków bezpieczeństwa (ochrony indywidualnej i zbiorowej);
- wykorzystaniu systemów sterowania maszyn;
- wdrażaniu środków organizacyjnych i proceduralnych dotyczących bezpieczeństwa pracy.

3.2. Regulacje prawne dotyczące bezpieczeństwa użytkowania maszyn

Bezpieczeństwo użytkowania maszyn reguluje *Dyrektywa 2006/42/WE-MD Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie maszyn*, zmieniająca dyrektywę 95/16/WE (przekształcenie), opublikowana 9 czerwca 2006 r. w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej. Państwa członkowskie zostały zobowiązane do stosowania przepisów 2006/42/WE ze skutkiem od dnia 29 grudnia 2009 r. W Polsce dyrektywę wprowadzono *Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 21 października 2008 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla maszyn*. Przepisy nowej dyrektywy maszynowej są istotne zarówno dla producentów, jak i użytkowników maszyn [37]. W dyrektywie dużo uwagi poświęcono zapewnianiu bezpieczeństwa użytkowania maszyn dzięki minimalizowaniu występującego ryzyka [11, 57]. Następnym przyjęcia dyrektywy maszynowej było opracowanie nowych oraz zastąpienie i nowelizacja istniejących norm tak, aby został nimi objęty cały zakres dyrektywy. Normy te dzieli się na trzy typy [12]:

1. Normy typu A – określają podstawowe pojęcia, terminologię i zasady projektowania mające zastosowanie do wszystkich kategorii maszyn. Przykładem takiej normy jest EN ISO 12100:2012 *Bezpieczeństwo maszyn – Ogólne zasady projek-*

towania – Ocena ryzyka i zmniejszanie ryzyka. Normy typu A określają podstawowe ramy dotyczące właściwego stosowania dyrektywy.

2. Normy typu B – dotyczą określonych aspektów bezpieczeństwa maszyn lub określonych rodzajów zabezpieczeń, które mogą być stosowane w szerokim zakresie kategorii maszyn [59–63, 65, 67, 69, 70, 73, 77, 79, 80, 81, 84–94, 98].
3. Normy typu C – zawierają specyfikacje dotyczące określonej kategorii maszyn [64, 66, 68, 75, 76, 78]. Maszyny różnego typu należące do kategorii objętej normą typu C mają podobne przeznaczenie oraz stwarzają zbliżony poziom ryzyka.

Ogromna liczba uregulowań normatywnych wskazuje na złożoność i istotę problemu.

Jednym z podstawowych dokumentów regulujących bezpieczeństwo użytkowania maszyn w polskim prawodawstwie jest *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 30 października 2002 r. w sprawie minimalnych wymagań dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy w zakresie użytkowania maszyn przez pracowników podczas pracy* [111]. Zgodnie z treścią rozporządzenia pracodawca powinien podjąć działania mające zapewnić, że udostępnione pracownikom maszyny są właściwe do wykonywania pracy lub odpowiednio dostosowane do jej wykonywania oraz mogą być przez nich użytkowane bez pogorszenia bezpieczeństwa pracy i zdrowia. Rozporządzenie określa również:

- wymagania dotyczące użytkowania maszyn;
- minimalne wymagania dotyczące konstrukcji maszyn i ich wyposażenia w środki bezpieczeństwa;
- zasady dotyczące kontroli maszyn;
- zasady współdziałania pracodawcy z pracownikiem w celu zapewnienia bezpieczeństwa przy użytkowaniu maszyn.

Ponadto kwestie bezpieczeństwa i higieny pracy przy obsłudze maszyn i urządzeń regulują m.in. następujące akty prawne:

- *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 marca 2013 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy urządzeniach energetycznych;*
- *Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 14 stycznia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy czyszczeniu powierzchni, malowaniu natryskowym i natryskiwaniu cieplnym;*
- *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 10 maja 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy użytkowaniu wózków jezdniowych z napędem silnikowym, ze zm.;*
- *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 20 września 2001 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy podczas eksploatacji maszyn i innych urządzeń technicznych do robót ziemnych, budowlanych i drogowych;*
- *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 kwietnia 2000 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy obsłudze obrabiarek do drewna.*

3.3. Techniczne środki bezpieczeństwa

3.3.1. Klasyfikacja

Do technicznych środków bezpieczeństwa zalicza się [36, 54, 83, 114]:

- środki ochrony indywidualnej (urządzenia lub wyposażenie przeznaczone do noszenia bądź trzymania przez pracownika w celu ochrony przed zagrożeniem);
- środki ochrony zbiorowej (rozwiązania konstrukcyjne stosowane w maszynach, wentylację i klimatyzację, hermetyzację procesów technologicznych oraz stosowanie systemów ostrzegawczych).

Biorąc pod uwagę zagrożenia mechaniczne, techniczne środki ochronne dzieli się na:

- środki odgradzające;
- środki nieodgradzające.

Do środków odgradzających zalicza się różnego rodzaju osłony, a do środków nieodgradzających – urządzenia ochronne, jak maty czułe na nacisk czy kurtyny świetlne.

Należy mieć zawsze na uwadze, aby stosowane środki ochronne nie utrudniały użytkownika maszyny. W przeciwnym razie może to skutkować rezygnacją przez pracownika ze stosowania środków ochronnych na rzecz ułatwienia obsługi maszyny [13, 14].

Aby poprawnie dobrać techniczny środek ochronny, należy opierać się na ocenie ryzyka w odniesieniu do konkretnej maszyny.

3.3.2. Środki ochrony indywidualnej

Środki ochrony indywidualnej są wszelkimi środkami i akcesoriami, które – noszone lub trzymane – mają chronić pracownika przed zagrożeniem. Do środków tych zalicza się:

- odzież ochronną;
- środki ochrony kończyn górnych i dolnych;
- środki ochrony słuchu;
- sprzęt ochrony głowy, twarzy, oczu i dróg oddechowych.

W zależności od rodzaju maszyny, procesu technologicznego i środowiska pracy środki te mogą chronić przede wszystkim przed hałasem, wysoką i niską temperaturą, substancjami szkodliwymi, promieniowaniem oraz przed wyrzucanymi przez maszyny odpadami eksploatacyjnymi [55, 112].

3.3.3. Środki ochrony zbiorowej

Do środków ochrony zbiorowej zalicza się rozwiązania przeznaczone do jednoczesnej ochrony grupy ludzi, w tym pojedynczych osób. W niniejszym rozdziale omówiono wybrane aspekty, istotne dla bezpieczeństwa użytkownika maszyn.

Rozwiązania konstrukcyjne w sposób istotny wpływają na bezpieczeństwo użytkowania maszyn. Zagadnienie to leży w kompetencji projektanta, który powinien sięgnąć po właściwe rozwiązania konstrukcyjne uwzględniające czynniki geometryczne i aspekty fizyczne. Konstrukcja powinna być tak zaprojektowana, aby pracownik miał zapewnioną jak największą widoczność stref roboczych i stref zagrożenia z miejsca sterowania. Uzyskuje się to dzięki ograniczaniu miejsc niewidocznych oraz zastosowaniu urządzeń do obserwacji pośredniej takich jak lustra. Niezwykle istotny jest kształt i położenie części składowych maszyny. Pierwsze projekty związane z zabezpieczeniem podczas obsługi maszyn opracowane zostały już w latach 40. XX w. przez amerykańską firmę ubezpieczeniową Liberty Mutual Insurance Company. Przedstawały one zalecane rozmiary szczelin na przykładowych stanowiskach pracy wynikające z wielkości dłoni oraz bezpieczne odległości [127]. Zachowanie bezpiecznych wielkości szczelin zapobiega zgnieceniu bądź przecięciu dłoni. Ważne jest także unikanie na etapie projektowania ostrych, wystających krawędzi i naroży, chropowatych powierzchni, otworów, które mogłyby uwięzić elementy odzieży.

Istotnymi czynnikami mającymi wpływ na bezpieczeństwo użytkowania maszyn są hałas, drgania, substancje szkodliwe oraz promieniowanie. Zależą one od rodzaju materiału zastosowanego w konstrukcji maszyny, poprawności projektu oraz jakości jego wykonania.

Maszyny powinny być wykonane w sposób umożliwiający łatwy dostęp i swobodne przemieszczanie się pracownika, jednocześnie powodując jego możliwie minimalne obciążenie psychiczne i fizyczne [2, 9, 10, 16, 35]. Miejsce pracy powinno być właściwie oświetlone zarówno w sytuacji normalnego działania maszyny, jak i podczas regulacji, nastawiania czy konserwacji [20, 83].

Urządzenia ochronne są technicznymi środkami ochronnymi, które nie stanowią przegrody materialnej.

Do grupy tej należą m.in.:

- urządzenia blokujące mechaniczne, elektryczne lub innego rodzaju, których celem jest uniemożliwienie realizacji funkcji maszyny stwarzającej zagrożenie, w określonych warunkach;
- urządzenia zezwalające, obsługiwane ręcznie, używane w powiązaniu ze sterowaniem uruchomienia;
- aktywne optoelektroniczne urządzenia ochronne, których zasada działania opiera się na wykryciu przerwy w promieniowaniu optycznym na skutek pojawienia się obiektu nieprzezroczystego na drodze wiązki;
- urządzenia mechaniczne zapobiegające ruchowi, wprowadzające do mechanizmu zaporę mechaniczną w postaci klina, trzpienia itp., która zapobiega ruchowi stwarzającemu zagrożenie;

- urządzenia ograniczające, które zapobiegają przekroczeniu przez maszynę zakresów ustalonych projektowo (ciśnienie, obciążenie itp.), co mogłoby stworzyć zagrożenie;
- urządzenia sterujące krokowe, które umożliwiają elementowi maszyny wykonanie jedynie ograniczonego przemieszczenia przy jego pojedynczym pobudzeniu, współdziałające z systemem sterowania maszyną [83].

Oznakowanie maszyn w postaci znaków ostrzegawczych i sygnałów ma za zadanie ostrzegać pracownika przed możliwym zagrożeniem.

Sygnaly wizualne (migające światła) i akustyczne (syreny) powinny być tak skonstruowane, aby ostrzegać użytkownika przed zdarzeniem mogącym powodować zagrożenie, czyli w sytuacji rozruchu maszyny, nadmiernej prędkości czy innego zdarzenia będącego odchyleniem od normalnych warunków pracy. Sygnał może również ostrzegać operatora przed automatycznym włączeniem środków ochrony.

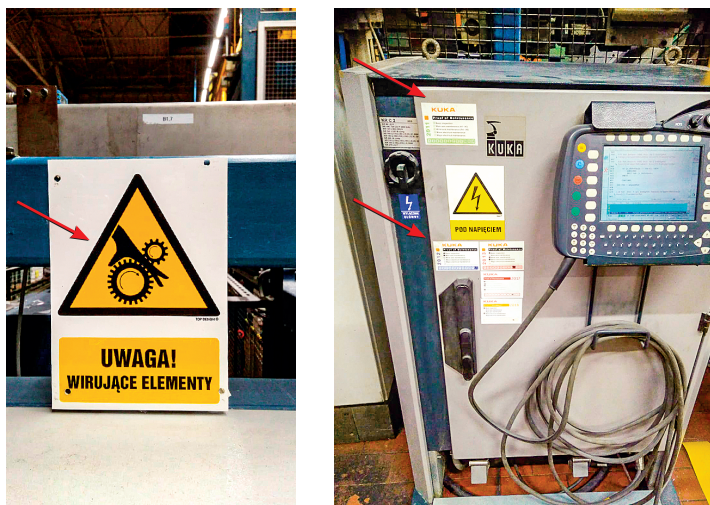
Aby sygnały spełniały swoją funkcję, muszą być:

- wyemitowane zanim wystąpi zdarzenie niebezpieczne;
- jednoznaczne, wyraźnie postrzegane i różne od innych stosowanych sygnałów;
- wyraźnie rozpoznawane przez wszystkich pracowników.

Z punktu widzenia użytkownika istotne jest właściwe zaprojektowanie i umiejscowienie sygnałów, tak aby nie dochodziło do przeciążenia jego zmysłów.

Oznakowanie umieszczone na maszynie (ryc. 3.1) służy do:

- identyfikacji (przede wszystkim nazwa i adres producenta, oznaczenie serii i typu);
- wykazania zgodności z wymaganiami obowiązkowymi;



Ryc. 3.1. Oznakowanie maszyn

- zachowania bezpieczeństwa podczas użytkowania (informacje nt. maksymalnej prędkości części wirujących, maksymalnej średnicy narzędzi, masy maszyny, maksymalnego obciążenia roboczego, konieczności stosowania środków ochrony indywidualnej, danych dotyczących regulacji osłon, częstości przeglądów) [11, 83].

Umieszczane informacje muszą być trwałe i czytelne przez cały okres eksploatacji maszyny. Powinny być łatwe do zrozumienia i jednoznaczne, w związku z czym nie należy umieszczać znaków jedynie z napisem „Niebezpieczeństwo”. Informacje powinny być wyrażone w języku kraju, w którym maszyna będzie użytkowana, przy czym na życzenie napis może być wykonany w kilku językach (wynika to często z wielonarodowościowego składu pracowników). Oznakowania powinny być zgodne z obowiązującymi normami [100, 103–105].

Szczegóły dotyczące danej maszyny znajdują się w dokumentacji techniczno-ruchowej, a w szczególności w instrukcji obsługi, która powinna zawierać informacje dotyczące:

- transportu, przemieszczania i przechowywania maszyny;
- zainstalowania i przekazania maszyny do eksploatacji;
- samych maszyn i towarzyszących im urządzeń;
- utrzymania ruchu;
- wyłączenia z eksploatacji, demontażu i złomowania;
- sytuacji awaryjnych;
- konserwacji i napraw.

Dla bezpieczeństwa pracownika najistotniejsze są informacje na temat ryzyka, technicznych środków zabezpieczeń, nieprawidłowych i niedozwolonych sposobów użytkowania, metod rozpoznawania i lokalizacji defektów, naprawy i ponownego uruchomienia, metod obsługi w sytuacji wypadku lub awarii, koniecznych środków ochrony indywidualnej i wymaganych szkoleń stanowiskowych. Instrukcja powinna zawierać również schematyczne przedstawienie funkcji bezpieczeństwa. Przedstawione informacje muszą być czytelne, zrozumiałe i jednoznaczne. Gdy jest to pomocne, powinny być opatrzone ilustracjami wspomagającymi zrozumienie tekstu. W przypadku elementów bezpieczeństwa zaleca się stosowanie barwy w celu szybkiej identyfikacji [11, 83].

3.4. Systemy sterowania maszyn

Systemy sterowania umożliwiają bezpieczną eksploatację maszyn pod warunkiem, że są zrealizowane zgodnie z normami: PN-EN ISO 13849-1:2016-02. *Bezpieczeństwo maszyn – Elementy systemów sterowania związane z bezpieczeństwem – Część 1:*

Ogólne zasady projektowania oraz PN-EN 61508-1:2010. *Bezpieczeństwo funkcjonalne elektrycznych/elektronicznych/programowalnych elektronicznych systemów związanych z bezpieczeństwem – Część 1: Wymagania ogólne*. Każda maszyna musi być wyposażona w:

- układ sterowania technologicznego, pozwalający na wykonywanie czynności zgodnie z przeznaczeniem i osiąganie wymaganych parametrów procesu produkcyjnego;
- układ sterowania odpowiadający za spełnienie funkcji bezpieczeństwa.

Maszyna jest więc wyposażana w dwa niezależne układy sterowania, przy czym wszystkie funkcje związane z bezpieczeństwem są nadrzędne w stosunku do funkcji sterowania technologicznego. Wraz z rozwojem technologii stało się możliwe konstruowanie zintegrowanych układów sterowania, które realizują obie funkcje sterowania w ramach jednego sterownika programowalnego.

Właściwe i poprawne zaprojektowanie systemu sterowania maszyny pozwala uniknąć nieprzewidywalnego i potencjalnie niebezpiecznego działania, którego powodem może być:

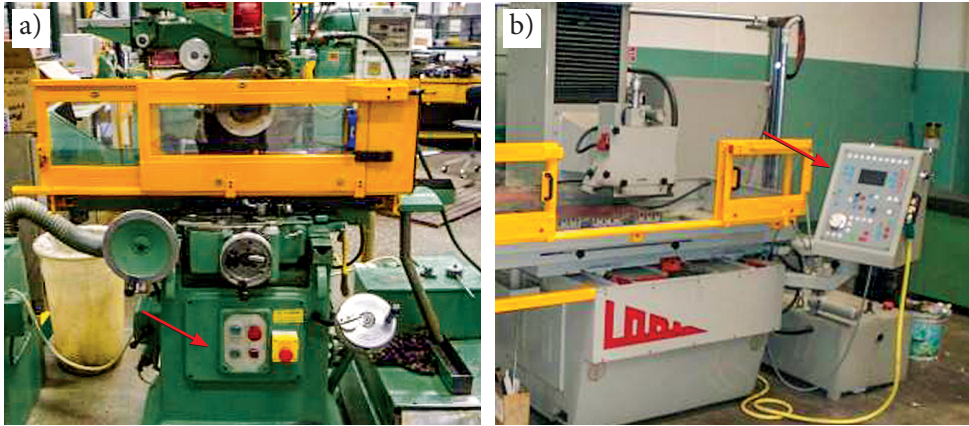
- nieodpowiednia konstrukcja lub modyfikacja logiki systemu sterowania;
- uszkodzenie elementu systemu sterowania;
- zanik lub wahanie zasilania energią systemu sterowania;
- niewłaściwy dobór, konstrukcja oraz umiejscowienie elementów sterowniczych. Skutkiem tych działań może być np.:
- niezamierzone uruchomienie;
- niekontrolowana zmiana prędkości;
- utrata możliwości zatrzymania części ruchomych;
- wyrzucenie części maszyny lub przedmiotu obrabianego umieszczonego w maszynie.

Poprawnie zaprojektowany system sterowania powinien umożliwić operatorowi łatwe i bezpieczne współdziałanie z maszyną. Może to być osiągnięte dzięki:

- systematycznej analizie warunków zatrzymywania się i uruchamiania;
- przewidzeniu określonych rodzajów pracy maszyny (np. uruchomienie po zatrzymaniu awaryjnym);
- przedstawieniu defektów w sposób jednoznaczny na monitorze;
- zabezpieczeniu elementów sterowniczych przed niezamierzonym uruchomieniem;
- skutecznemu podtrzymaniu sygnału zatrzymania [74, 84].

W przypadku sterowania ręcznego (ryc. 3.2a) elementy sterownicze powinny być umiejscowione poza strefą niebezpieczną. Urządzenia sterujące zatrzymaniem powinny być umiejscowione obok urządzeń sterujących uruchamianiem i w takim miejscu, aby operator mógł obserwować zarówno strefę zagrożenia, jak i strefę roboczą [11, 83].

Funkcje bezpieczeństwa maszyny mogą być realizowane przez programowalne elektroniczne systemy sterowania (ryc. 3.2b). Ich konstrukcja powinna uniemożliwiać przypadkowe zniszczenie oraz powstanie uszkodzeń systematycznych mogących mieć wpływ na spełnienie funkcji sterowanej związanej z bezpieczeństwem.



Ryc. 3.2. System sterowania: a) ręcznego, b) elektronicznego szlifierki TA [132]

Do najważniejszych elementów bezpieczeństwa maszyny należy układ awaryjnego zatrzymania napędu. Funkcja zatrzymania realizowana jest w sytuacji:

- zatrzymania normalnego, za pomocą którego można doprowadzić w bezpieczny sposób do całkowitego zatrzymania maszyny;
- zatrzymania eksploatacyjnego, które nie odłącza zasilania odpowiednich napędów uruchamiających;
- zatrzymania awaryjnego, które umożliwia zapobieżenie istniejącemu lub zagrażającemu niebezpieczeństwu.

W konstruowaniu układów sterowania dużą wagę przykładają się do intuicyjnego użytkowania przez pracownika. Jednym ze sposobów ułatwiających obsługę maszyn jest kodowanie przycisków sterowniczych barwami przedstawione w normie PN-EN 60204-1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wyposażenie elektryczne maszyn – Część 1: Wymagania ogólne* (tab. 3.1).

Funkcja zatrzymania awaryjnego musi być inicjowana jednym działaniem człowieka. Ma za zadanie zapobiegać powstawaniu zagrożenia lub zmniejszać skutki istniejących zagrożeń dla osób, a także przeciwdziałać powstawaniu szkód w maszynie lub strat w wykonywanych pracach. Urządzeniami zatrzymania awaryjnego mogą być:

- przyciski łatwo aktywowane za pomocą dłoni lub ręki;
- druty, linki, pręty;

Tabela 3.1. Kodowanie barwami przycisków sterowniczych i znaczenie kolorów [72]

Barwa przycisku sterowniczego	Znaczenie	Objaśnienie	Przykłady zastosowania
Czerwony	awaria	pobudzany w stanie zagrożenia lub awarii	zatrzymanie awaryjne, uruchamianie funkcji awaryjnej
Żółty	nienormalny	pobudzany w stanie nienormalnym	interwencja w celu likwidacji stanu nienormalnego, interwencja w celu ponownego uruchomienia przerwanej cyklu samoczynnego
Niebieski	obowiązkowy	pobudzany w stanie wymagającym obowiązkowego działania	funkcja resetu
Zielony	normalny	pobudzany do wprowadzenia stanów normalnych	uruchamianie
Biały	nie przypisano specyficznego znaczenia	do ogólnego uruchamiania funkcji z wyjątkiem zatrzymania awaryjnego	uruchamianie (preferowane), zatrzymanie
Szary	nie przypisano specyficznego znaczenia	do ogólnego uruchamiania funkcji z wyjątkiem zatrzymania awaryjnego	uruchamianie, zatrzymanie
Czarny	nie przypisano specyficznego znaczenia	do ogólnego uruchamiania funkcji z wyjątkiem zatrzymania awaryjnego	uruchamianie, zatrzymanie (preferowane)

- uchwyty;
- pedały bez osłon tam, gdzie nie można zastosować innych rozwiązań [85].

Zestaw maszyn, w zależności od wielkości i stopnia złożoności, może być podzielony na kilka stref zatrzymywanych awaryjnie: w wyniku zadziałania urządzeń ochronnych lub urządzeń do odłączania i rozpraszania energii. Przypisanie urządzeń sterujących do stref zatrzymania awaryjnego musi być jednoznaczne. Systemy sterowania mają zapewnić bezpieczną pracę, umożliwiając koordynowanie ruchów operatora. Jeżeli możliwe jest sterowanie kilkoma sposobami lub możliwych jest kilka rodzajów pracy maszyny, które wymagają różnych środków ochronnych, to należy wyposażyć ją w przełącznik rodzaju pracy, który może być ryglowany w każdym położeniu. Każde położenie przełącznika powinno być łatwo rozpoznawalne oraz umożliwiać wybór tylko jednego sposobu sterowania i jednego rodzaju pracy. Zasady projektowania funkcji zatrzymania awaryjnego zawarto w normie PN-EN ISO 13850.

3.5. Środki organizacyjne i proceduralne dotyczące bezpieczeństwa pracy

Do środków organizacyjnych i proceduralnych można zaliczyć:

- wyeliminowanie lub ograniczenie czynnika stwarzającego zagrożenie;
- badania i pomiary czynników szkodliwych dla zdrowia występujących w środowisku pracy;
- ograniczenie liczby narażonych pracowników i czasu ekspozycji na czynniki szkodliwe;
- badania lekarskie pracowników;
- przeniesienie pracowników do innych prac;
- szkolenie pracowników i kształtowanie zachowań sprzyjających bezpieczeństwu.

Kluczem do systematycznego i skutecznego działania w tym zakresie jest wdrażanie systemu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy. Jest on częścią ogólnego systemu zarządzania przedsiębiorstwem i obejmuje wszystkie elementy, które służą ustalaniu polityki i celów przedsiębiorstwa w zakresie BHP oraz osiągnięciu tych celów.

Pierwszym dokumentem dotyczącym systemów zarządzania bezpieczeństwem pracy była norma brytyjska o charakterze wytycznych BS 8800:1996. *Guide to occupational health and safety management systems*. Na jej podstawie opracowano w Polsce normy serii PN-N-18000, m.in. PN-N-18001. *Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy – Wymagania* oraz PN-N-18004. *Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy – Wytyczne*. Norma PN-N-18001:2004 określa wymagania dotyczące systemu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy, umożliwiające przedsiębiorstwom sformułowanie polityki i celów w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy oraz skuteczne realizowanie tej polityki dzięki osiągnięciu przyjętych celów. Może być stosowana przez każde przedsiębiorstwo, niezależnie od rodzaju jego działalności i wielkości. Norma ta jest kompatybilna z normami dotyczącymi systemów zarządzania jakością (PN-EN ISO 9001. *Systemy zarządzania jakością – Wymagania*) oraz zarządzania środowiskowego (PN-EN ISO 14001. *Systemy zarządzania środowiskowego – Wymagania i wytyczne stosowania*). Do największych korzyści wynikających z wdrożenia systemu zarządzania bezpieczeństwem należy:

- zmniejszenie liczby wypadków przy pracy, chorób zawodowych oraz ograniczenie zdarzeń potencjalnie wypadkowych;
- ograniczenie kosztów i strat związanych z wypadkami;
- podniesienie komfortu pracy.

W czerwcu 2013 r. Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna utworzyła Komitet techniczny ds. systemów zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy ISO/PC 283. Członkowie ISO z prawie 70 krajów rozpoczęli prace nad normą

ISO 45001. Będzie to pierwsza międzynarodowa norma dotycząca bezpieczeństwa i higieny pracy. Celem opracowywanej normy pozostaje, jak w poprzednich uregulowaniach, poprawa skuteczności działań w zakresie BHP w sposób proaktywny dzięki zapobieganiu zdarzeniom urazowym i chorobom zawodowym. Zakłada się, że w porównaniu z poprzednimi standardami w normie ISO 45001 zostanie położony większy nacisk na zarządzanie ryzykiem i ciągłą jego ocenę oraz możliwość zapobiegania lub redukcji niepożądanych skutków.

3.6. Podsumowanie

Właściwe zabezpieczenie stanowiska pracy jest głównym elementem poprawy bezpieczeństwa użytkowników maszyn technologicznych. Realizacja tego zadania osiągnięta jest na drodze organizacyjnej dzięki wprowadzaniu i realizowaniu sprzyjającej bezpieczeństwu polityki pracy oraz wykształcaniu u pracowników właściwych nawyków. Najistotniejszy dla zapewnienia bezpiecznego użytkowania maszyny jest dobór odpowiednich technicznych środków bezpieczeństwa, które odizolują pracownika od źródła zagrożenia. Należą do nich środki ochrony indywidualnej oraz zbiorowej, które zmniejszają ryzyko zagrożeń występujących na stanowisku pracy. Ważne miejsce wśród nich zajmują środki odgradzające, do których należą osłony maszyn.

4. OSŁONY MASZYN TECHNOLOGICZNYCH

4.1. Rodzaje i zastosowanie osłon

Osłona jest technicznym środkiem ochronnym, będącym częścią maszyny, który zapewnia barierę fizyczną [47, 90]. Jej zadaniem jest uniemożliwienie kontaktu pracownika z jakimkolwiek czynnikiem powodującym zagrożenie zdrowia lub życia. Dzięki zastosowaniu osłon można zminimalizować lub wyeliminować:

- zagrożenia mechaniczne (ruchome części maszyn);
- zagrożenia przedmiotami spadającymi lub wyrzucanymi;
- zagrożenia emisjami (hałas, drgania, promieniowanie, substancje szkodliwe);
- zagrożenia środowiskowe (warunki meteorologiczne);
- zagrożenia przewróceniem lub wywróceniem się maszyny [83].

Do podstawowych osłon maszyn technologicznych zalicza się:

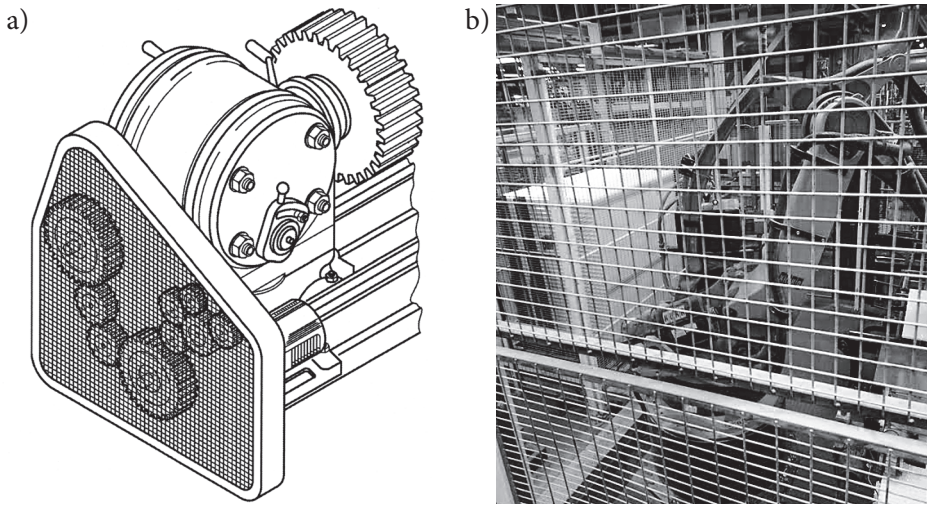
- osłony stałe;
- osłony ruchome;
- osłony nastawne;
- osłony blokujące.

Osłony stałe powinny być w trwały sposób umocowane na miejscu wykorzystania, np. przez spawanie, nitowanie lub za pomocą połączeń (śrubowych) uniemożliwiających ich usunięcie bez narzędzi.

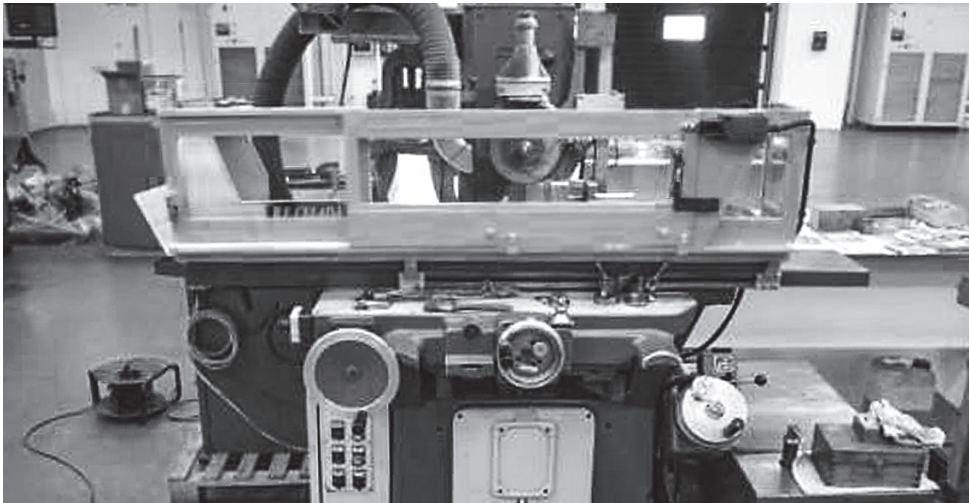
Wśród osłon stałych wyróżnić można:

- obudowę – która uniemożliwia dostęp do strefy zagrożenia ze wszystkich stron (ryc. 4.1a);
- osłonę odległościową – która nie odgradza całkowicie strefy zagrożenia, ale zapobiega dostępowi (ryc. 4.1b) bądź ogranicza go dzięki swym wymiarom i odległości od tej strefy [83, 90].

Osłony ruchome (ryc. 4.2) w odróżnieniu od osłon stałych można zdemonstrować bez użycia narzędzi. Osłony ruchome chroniące przed zagrożeniami powodowanymi ruchomymi elementami napędu powinny w przypadku pozycji otwartej pozostawać połączone z maszynami lub innymi konstrukcjami za pomocą zawiasów, prowadnic lub podobnych elementów. Gdy osłona chroni przed zagrożeniami powodowanymi ruchomymi elementami niebędącymi częścią napędu, powinna być zaprojektowana w taki sposób, żeby niemożliwe było uruchomienie części ruchomych, gdy znajdują się w zasięgu operatora, a po ich uruchomieniu – żeby operator nie mógł ich dotknąć. Ich konstrukcja powinna umożliwiać nastawianie



Ryc. 4.1. Osłona stała: a) obudowa [90], b) osłona odległościowa



Ryc. 4.2. Osłona szlifierki TA [132]

i regulowanie (za pomocą klucza lub innych narzędzi) jedynie w wyniku zamierzonego działania. Ponadto w przypadku braku lub uszkodzenia którejkolwiek z części osłony powinny uniemożliwiać wprawienie części ruchomych w ruch lub powodować ich zatrzymanie. Jest to możliwe dzięki systemom automatycznego nadzoru [83, 90].

Oslony nastawne (ryc. 4.3) to osłony stałe lub ruchome, które nastawiane są jako całość lub zawierają część nastawianą. Ustawienie osłony ma przebiegać łatwo i bez użycia narzędzi.



Ryc. 4.3. Osłona wiertarki TRA3 [132]

Oslony te mogą być stosowane tylko w miejscach, w których strefa zagrożenia nie może być całkowicie odgradzona z przyczyn operacyjnych. Powinny mieć konstrukcję, która uniemożliwia zmianę ich nastawienia podczas danej operacji [83, 90].

Oslony blokujące sprzężone są z urządzeniem blokującym i systemem sterowania, nadzorując funkcje pracy maszyny. Dzięki temu te funkcje, które stwarzają zagrożenie, nie mogą być realizowane, dopóki osłona pozostaje otwarta, natomiast otwarcie osłony w trakcie pracy powoduje automatyczne zatrzymanie maszyny.

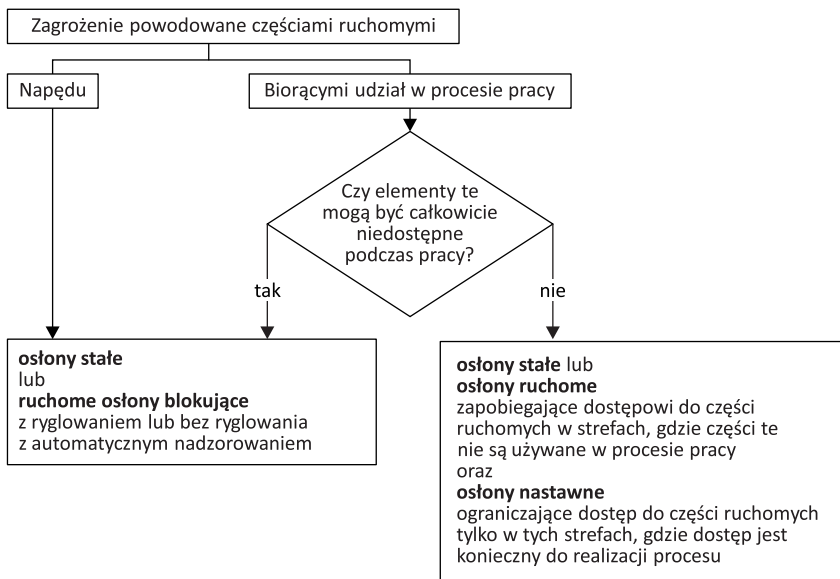
Wyróżnia się osłony blokujące z ryglowaniem oraz osłony blokujące z funkcją uruchamiania. Pierwsze z nich sprzężone są z urządzeniem blokującym i ryglującym osłonę oraz systemem sterowania maszyną. Dzięki temu funkcje maszyny stwarzające zagrożenie mogą być realizowane jedynie wtedy, gdy nastąpi zamknięcie i zaryglowanie osłony. Osłony blokujące z funkcją uruchamiania po zamknięciu wysyłają sygnał do włączenia funkcji stwarzających zagrożenie, bez stosowania oddzielnego sterowania uruchomieniem tej funkcji.

Oslony blokujące z funkcją uruchamiania (osłony sterujące) mogą być stosowane w sytuacji, gdy czas trwania cyklu maszyny jest krótki. Maksymalny czas otwarcia takich osłon musi być nastawiony na niską wartość. Jeżeli zostanie przekroczony, funkcje stwarzające zagrożenie będzie można uruchomić dopiero po zresetowaniu maszyny. Ponadto osłony te można zastosować, jeśli wymiary i kształt maszyny uniemożliwiają osobie lub częściom jej ciała znalezienie się w strefie zagrożenia lub

między tą strefą a osłoną po jej zamknięciu. Tego typu osłony muszą być pewnie utrzymywane w pozycji otwarcia, aby nie doszło do ich zamknięcia pod wpływem własnego ciężaru, powodującego uruchomienie cyklu pracy maszyny [83, 90].

4.2. Dobór osłony

Właściwy dobór osłony powinien być poprzedzony identyfikacją występujących zagrożeń. Na ryc. 4.4 przedstawiono wytyczne doboru osłon.



Ryc. 4.4. Wytyczne dotyczące doboru osłon chroniących przed zagrożeniami ze strony części ruchomych [83]

Gdy dostęp do strefy zagrożenia nie jest konieczny w trakcie pracy maszyny, można stosować następujące środki ochronne:

- osłony stałe;
- osłony blokujące z ryglowaniem lub bez ryglowania;
- osłony zamykające się samoczynnie;
- czułe wyposażenie ochronne lub urządzenia ochronne czułe na nacisk.

W przypadku gdy dostęp ten jest konieczny, stosuje się:

- osłony blokujące z ryglowaniem lub bez ryglowania;
- czułe wyposażenie ochronne;

- osłony nastawne;
- osłony zamykające się samoczynnie;
- urządzenia oburęcznego sterowania;
- osłony blokujące z funkcją uruchamiania.

Zastosowane rozwiązania powinny zapewniać bezpieczeństwo nie tylko pracownikowi obsługującemu maszynę, ale również personelowi wykonującemu czynności nastawiania, programowania, zmiany procesu, wyszukiwania defektów, konserwacji czy czyszczenia [11, 47, 90].

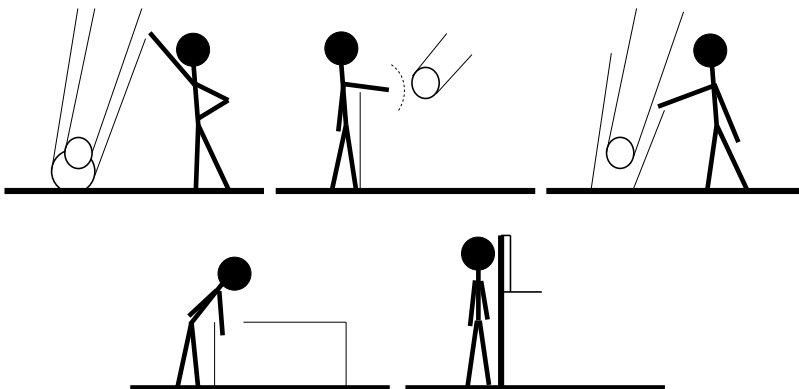
4.3. Wymagania projektowe i użytkowe

Osłony powinny być tak zaprojektowane, żeby:

- minimalizowały zagrożenie występujące podczas użytkowania maszyn;
- ich zastosowanie nie utrudniało użytkowania maszyn;
- były dedykowane konkretnemu rozwiązaniu konstrukcyjnemu (maszynie);
- uniemożliwiały użytkowanie maszyny w przypadku ich uszkodzenia czy w trakcie prób ich wyeliminowania.

Gdy funkcjonowanie maszyny generuje zagrożenia mechaniczne, istotna staje się analiza układu operator-maszyna i wzajemnych położeń jego elementów [51]. Operator maszyny może mieć dostęp do maszyny poprzez osłonę w sposób przedstawiony na ryc. 4.5.

Wysokość osłony musi ograniczać dostęp operatora do strefy zagrożenia przy zachowaniu tzw. odległości bezpieczeństwa. Bezpieczne odległości, określone z uwzględnieniem wymiarów ciała osób dorosłych, podano w normie PN-EN ISO



Ryc. 4.5. Możliwe typy dostępu pracownika do osłanianej maszyny [51]

Tabela 4.1. Wymagania związane z doбором materiału na osłony [56, 90]

Cecha	Wymaganie
Wytrzymałość na uderzenie	Materiał oraz konstrukcja osłony powinny być wytrzymałe na przewidywane wyrzuty i pozwalać na ich przechwycenie. Osłony powinny być odporne zarówno na oddziaływania statyczne, jak i dynamiczne.
Sztywność	Słupki podtrzymujące, ramy, mocowania i materiały wypełniające powinny być dobrane i rozmieszczone w taki sposób, aby zapewnić sztywność i stabilność konstrukcji.
Bezpieczne mocowanie	Osłony lub części osłony powinny być zamocowane za pomocą mocowania o odpowiedniej wytrzymałości, w odstępach i liczbie zapewniającej ich bezpieczeństwo dla przewidywanych obciążeń lub uderzeń. Mocowanie może odbywać się za pomocą elementów złącznych lub zacisków, połączeń spawanych lub klejowych oraz innych środków odpowiednich do stosowania.
Niezawodność części ruchomych	Ruchome części, np. zawiasy, uchwyty i zaczepy, powinny być tak dobrane, aby zapewnić niezawodne działanie ze względu na ich przewidywane zużycie i środowisko pracy.
Ograniczenie	Szkodliwe substancje powinny być zatrzymywane przez osłonę wykonaną z odpowiedniego nieprzepuszczalnego materiału.
Odporność na korozję	Należy dobrać materiał, który w przewidywanych warunkach pracy będzie odporny na utlenianie i korozję ze strony produktu, procesu lub środowiska pracy. Jest to możliwe do uzyskania również dzięki zastosowaniu odpowiednich powłok.
Odporność na mikroorganizmy	Jeśli istnieje zagrożenie zdrowia ze strony grzybów i bakterii, należy zastosować materiały, które inhibują ich wzrost, mogą być łatwo czyszczone i dezynfekowane.
Toksyczność	Użyte materiały i wykończenia nie powinny być toksyczne w warunkach użytkowania. Jest to istotny wymóg dla materiałów stosowanych na osłony w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.
Podgląd pracy maszyny	Jeśli operacje maszyny powinny być widoczne przez osłonę, należy do jej wykonania zastosować właściwy materiał. Jeżeli stosowany jest materiał perforowany lub siatka druciana, powinien być zaprojektowany odpowiedni otwarty obszar oraz kolor umożliwiający podgląd. Materiał perforowany powinien mieć ciemniejszą barwę niż obserwowany obszar.
Transparentność	Materiały stosowane w osłonach, przez które proces jest monitorowany, powinny zachowywać transparentność przez cały okres użytkowania. Osłony powinny być tak zaprojektowane, aby możliwe było zastąpienie zużytego materiału (niektóre zastosowania powodują kontakt z substancjami chemicznymi, promieniowaniem i innymi czynnikami pogarszającymi przezroczystość materiału osłony).
Cienie i efekty stroboskopowe	Osłony powinny być tak zaprojektowane i skonstruowane, aby zminimalizować powstawanie cieni i efekt stroboskopowy.
Właściwości elektrostatyczne	Materiał osłony, która osłania lub jest umieszczona w środowisku zawierającym pyły czy włókna, powinien uniemożliwiać ich nagromadzenie. Jeżeli istnieje ryzyko statycznego ładowania do niebezpiecznego poziomu, należy zastosować materiał o przewodności elektrycznej wystarczająco wysokiej, aby uniknąć gromadzenia ładunku statycznego, lub też wykorzystać inne środki w celu uniknięcia niebezpiecznego ładowania statycznego.

Cecha	Wymaganie
Osłony z elementami elektrycznie przewodzącymi	Jeśli osłona wykonana z materiału przewodzącego prąd służy do zabezpieczenia urządzenia zasilanego prądem elektrycznym, należy ją rozpatrywać jako część przewodzącą obcą – część niebędącą częścią instalacji elektrycznej, która może wprowadzić określony potencjał.
Stabilność termiczna	Do konstrukcji osłon należy dobierać materiały, które nie ulegają degradacji pod wpływem ciągłych wahań lub nagłych zmian temperatury. Są to materiały odporne na kruche pękanie, nadmierne odkształcenia, które nie emitują toksycznych i palnych produktów w warunkach pracy.
Palność	Gdy istnieje ryzyko pożaru wynikające z promieniowania emitowanego przez maszynę, materiały stosowane na osłony powinny być iskro- i ogniodoporne oraz nie powinny absorbować i emitować produktów palnych.
Redukcja hałasu i drgań	Jeżeli to konieczne, należy wybrać materiały redukujące hałas i vibracje. Można to osiągnąć, stosując izolację (umieszczając barierę akustyczną od strony źródła hałasu) lub absorpcję (wyposażając osłonę w dodatkową warstwę materiału o dobrej chłonności akustycznej).
Ochrona przed promieniowaniem	Do pewnych zastosowań, takich jak spawanie czy stosowanie laserów, należy wybrać materiały, które chronią pracowników przed szkodliwym promieniowaniem.
Wspinanie się	Wspinanie się na osłony powinno być, w miarę możliwości, wyeliminowane na etapie projektu. Uwzględnić się tę możliwość w konstrukcji oraz doborze materiałów i kształtów.
Mocowanie	Jeśli przewiduje się, że osłona stała będzie zdejmowana (np. w trakcie konserwacji), elementy mocujące powinny pozostawać przymocowane do osłony lub maszyny. Nie dotyczy to osłon stałych, które mogą być usuwane tylko w przypadku całkowitego remontu maszyny, jej znacznych napraw lub są demontowane w celu przeniesienia do innego miejsca.
Odporność na vibracje	W razie potrzeby, aby zapobiec poluzowaniu i utrzymaniu przyczepności osłony, zamocowania powinny być wyposażone w nakrętki zabezpieczające, podkładki sprężyste itp.
Znaki ostrzegawcze	Gdy dostęp do obszarów strzeżonych może narażać osoby na zagrożenia związane z ryzykiem resztkowym (np. promieniowanie), w punktach dostępu umieszcza się odpowiednie znaki ostrzegawcze.
Barwa	Za pomocą koloru należy zwrócić uwagę na zagrożenie. Jeżeli więc osłona jest tej samej barwy co maszyna, elementy będące źródłem zagrożeń powinny być w kolorze kontrastującym. Należy podczas doboru barw unikać połączeń, które mogą powodować dezorientację, np. żółty i czerwony (kolory wykorzystywane do przycisku zatrzymywania awaryjnego). Jeżeli osłona będzie wykorzystywana w miejscu obserwacji procesu, nie powinna być malowana na kolor uniemożliwiający jego śledzenie.
Wygląd/kształt	Osłony muszą być tak zaprojektowane, aby nie powodowały niekorzystnych skutków fizjologicznych i psychologicznych.
Taniość i dostępność materiałów	Spśród materiałów spełniających wymagania konstrukcyjne i technologiczne należy wybrać możliwie najtańsze i najłatwiej dostępne na rynku.

13857:2010 *Bezpieczeństwo maszyn – Odległości bezpieczeństwa uniemożliwiające sięganie kończynami górnymi i dolnymi do stref niebezpiecznych.*

W przytoczonej normie sprecyzowano następujące parametry projektowe:

- wysokości konstrukcji ochronnych w zależności od położenia (od poziomu podłogi) elementu maszyny powodującego zagrożenie;
- odległości, które należy stosować przy sięganiu kończynami górnymi oraz dolnymi przez otwory o regulowanym kształcie [47, 51, 90].

Dostępne na rynku osłony wykonane są zazwyczaj z blachy stalowej z ekranem z siatki drucianej, laminowanej szyby lub z materiałów polimerowych. Polimery są mniej sztywne i mają gorsze właściwości mechaniczne niż stal, dlatego ważny jest właściwy dobór materiału i dokładne zaprojektowanie całej konstrukcji [3]. W tab. 4.1 wymieniono podstawowe wymagania stawiane rozwiązaniom technicznym oraz materiałom konstrukcyjnym osłon.

Osłony powinny spełniać swoje funkcje przez cały przewidziany okres użytkowania maszyny. Jeśli jest to niewykonalne, należy zużyte części osłony wymienić. Podczas projektowania osłon trzeba uwzględnić fakt, że wytrzymałość materiałów może ulec pogorszeniu z uwagi na działanie takich czynników, jak: zmiany temperatury, promieniowanie, tlen czy substancje chemiczne. W stosownych przypadkach, szczególnie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, osłony powinny być tak zaprojektowane, aby można je było w prosty sposób zdezynfekować lub poddać sterylizacji. Osłony nie mogą także stwarzać zagrożenia dla warunków higienicznych z powodu uwięzienia/zalegania elementów lub materiałów, np. żywności.

4.4. Podsumowanie

Jednymi z elementów, które umożliwiają zabezpieczenie stanowiska pracy, są osłony stałe lub ruchome. Chronią one pracownika m.in. przed kontaktem z ruchomymi częściami maszyn, pochwyceniem przez obracające się elementy, umożliwiając jednocześnie stałą kontrolę procesu lub operacji. Od ich właściwego zaprojektowania, wykonania i doboru zależy bezpieczeństwo operatora maszyny. Najistotniejszym aspektem związanym z konstrukcją osłon jest właściwy dobór materiałów do ich wykonania. Osłony powinny być przede wszystkim wytrzymałe, stabilne termicznie, łatwe w utrzymaniu czystości oraz odporne na warunki przemysłowe.

5. POLIMERY TERMOPLASTYCZNE DO BUDOWY OSŁON MASZYN TECHNOLOGICZNYCH

5.1. Wprowadzenie

Sektor budowy maszyn wykorzystuje 2–5% produkowanych termoplastów. Polimery te są używane zarówno do produkcji małych elementów, jak i dużych części urządzeń. Stosowane są m.in. do otrzymywania takich elementów, jak: obudowy, deski rozdzielcze, panele. Wśród polimerów termoplastycznych wykorzystywanych do produkcji osłon największe znaczenie ma PC. Łatwa obrabialność, przejrzystość i duża wytrzymałość czynią go znakomitym materiałem na osłony maszynowe. Na rynku dostępne są odmiany PC ogólnego przeznaczenia, jak również do kontaktu z żywnością (osłony maszyn w przemyśle spożywczym). Innymi termoplastami, które mogą być stosowane jako ekrany osłon ze względu na wysoką transparentność, są PMMA oraz PS [125].

5.2. Budowa termoplastów

Polimery zbudowane są z długich cząsteczek, składających się zazwyczaj z atomów węgla połączonych w łańcuchu głównym chemicznymi wiązaniami kowalencyjnymi. Makrocząsteczki połączone są między sobą za pomocą słabszych wiązań fizycznych (drugorzędowych), jak siły van der Waalsa, wiązania wodorowe czy kowalencyjne sieciujące wiązania poprzeczne. Temperatura, w której rozpadają się wiązania międzycząsteczkowe, jest stosunkowo niska, dlatego wiele materiałów polimerowych użytkuje się w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej. Jedną z podstawowych grup polimerów są termoplasty. Ich cechą charakterystyczną jest to, że mięknią podczas ogrzewania, zachowując się wówczas jak lepka ciecz. Cecha ta umożliwia im łatwe formowanie.

Termoplasty wytwarza się w procesie polimeryzacji, podczas którego związki o małym ciężarze cząsteczkowym (monomery) łączą się w długie łańcuchy. Monomery, które tworzą łańcuchy liniowe, mają dwa centra aktywne, co umożliwia przyłączanie do łańcucha kolejnych cząsteczek. Liczba segmentów w łańcuchu jest określana jako stopień polimeryzacji i ma charakter zmiennej statystycznej. Polimery o właściwościach ciała stałego zawierają co najmniej 500 segmentów. Do zakończenia łańcucha mogą służyć cząsteczki z jednym wiązaniem aktywnym, które nie mogą tworzyć ogniw łańcucha. Makrocząsteczki liniowe, takie jak polietylen dużej gęsto-

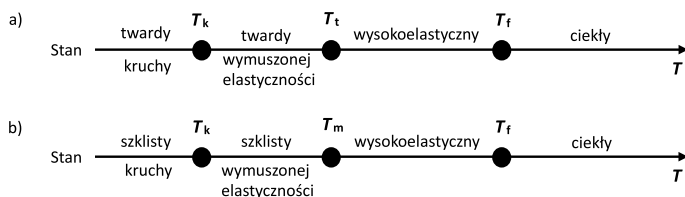
ści, mogą krystalizować. Nie mamy jednak do czynienia z całkowitą budową krystaliczną, gdyż pewne obszary są amorficzne. Mimo to udział fazy krystalicznej jest na tyle duży, aby – tak jak w przypadku kryształu metalu – spowodować ugięcie promieni rentgenowskich. Proces krystalizacji utrudniają duże podstawniki, ataktyczność i rozgałęzienia łańcucha polimeru. Obecność fazy krystalicznej poprawia właściwości mechaniczne i cieplne, pogarsza jednak właściwości optyczne [1, 3, 15, 120].

Polimery o strukturze bezpostaciowej, jak PS czy PMMA, charakteryzują się dużą elastycznością i wytrzymałością zmęczeniową. Zasadniczy wpływ na prawie wszystkie własności polimerów ma temperatura. Jest to wynikiem następujących przyczyn:

- przemiany fazowe polimerów zachodzą w stosunkowo niskich temperaturach (bliskich temperaturom użytkowania wielu urządzeń technicznych);
- tworzywa sztuczne odznaczają się współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej w przybliżeniu 10-krotnie większym w porównaniu z innymi materiałami, pod wpływem temperatury zmienia się gęstość tworzywa i inne właściwości z nią związane;
- od temperatury zależy w dużej mierze wpływ środowiska, w jakim tworzywo się znajduje (np. wzrost temperatury przyspiesza agresywne działanie na tworzywa sztuczne wody oraz wielu chemikaliów) [1, 3, 120].

Na ryc. 5.1 przedstawiono stany fizyczne w polimerach krystalicznych i bezpostaciowych oraz charakterystyczne temperatury przemian.

Warunki i sposób prowadzenia reakcji wpływają m.in. na zmianę stopnia polimeryzacji, a tym samym długości makrocząsteczek, rozmieszczenie grup bocznych oraz stopień krystaliczności polimeru. Dodatkowo właściwości produktu finalnego mogą być zmieniane przez obróbkę mechaniczną oraz obecność dodatków polimerowych w tworzywie sztucznym. Od atomów w szkielecie łańcucha polimerowego zależy odporność cieplna polimerów. Można ją zwiększyć m.in. dzięki wbudowaniu w łańcuch pierścieni aromatycznych [1, 3, 15, 120].



T_k – temperatura kruchości, T_m – temperatura mięknięcia, T_t – temperatura topnienia,
 T_f – temperatura płynięcia

Ryc. 5.1. Stany fizyczne w polimerach: a) krystalicznych, b) bezpostaciowych [41]

5.3. Zachowanie się polimerów pod obciążeniem

Wszystkie polimery mogą występować w różnych stanach mechanicznych: sprężysto-kruchym, lepkosprężystym, wysokoelastycznym oraz lepkopłynnym. Stan ten zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru i temperatury T . Każdemu ze stanów odpowiada pewien zakres temperatury znormalizowanej T/T_g (T – temperatura stosowania, T_g – temperatura zeszklenia). Stosunek ten umożliwia określenie zakresu temperatur danego stanu mechanicznego polimeru. Sztywność i wytrzymałość tworzywa, w zależności od jego zastosowania, są największym ograniczeniem konstrukcyjnym. Pierwszy z parametrów określa odporność materiału na odkształcenia sprężyste, drugi – odporność na zniszczenie przejawiające się plastycznym płynięciem lub pękaniem [1].

Podczas projektowania rozwiązań konstrukcyjnych dąży się do tego, aby utrzymać odkształcenia sprężyste poniżej wartości krytycznej. Najważniejszą cechą materiału, jaką bierze się pod uwagę, jest moduł Younga E . W przypadku polimerów mamy do czynienia z coraz większym odkształceniem pod wpływem wzrostu czasu obciążenia i temperatury. Odkształcenie to ma charakter sprężysty i zanika po usunięciu obciążenia (wymagać to może czasu). Moduł Younga E jest wyrażany jako stosunek naprężenia σ do odpowiadającego mu odkształcenia ε zgodnie z równaniem 5.1 [1].

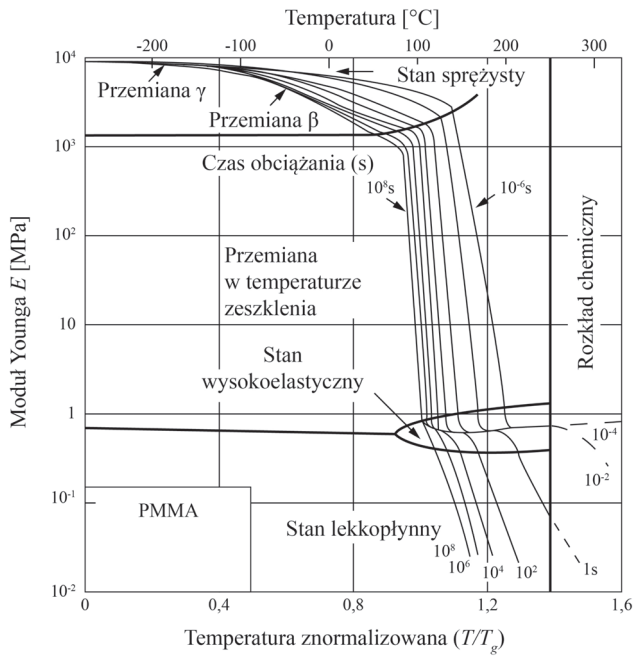
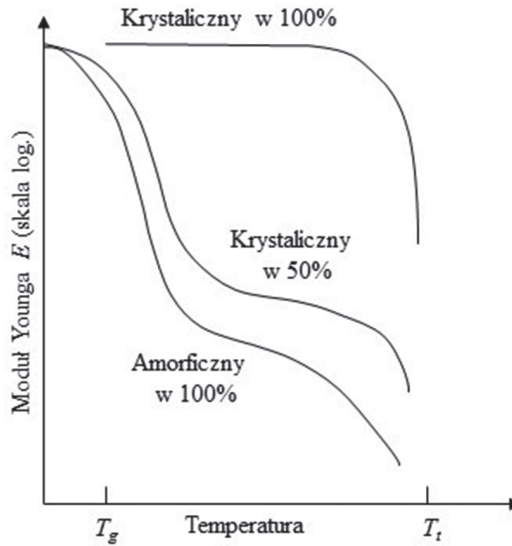
$$\text{Moduł Younga } E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, T)} \quad (5.1)$$

Odkształcenie to zależy od czasu t i temperatury T .

Polimery amorficzne, jak PMMA lub PS, wykazują pięć zakresów temperaturowych odkształcania:

- zakres stanu sprężystego, charakteryzujący się dużą wartością modułu Younga (ok. 3 GPa);
- zakres przemiany w temperaturze zeszklenia, w którym moduł gwałtownie maleje (z 3 GPa do ok. 3 MPa);
- zakres stanu wysokoelastycznego, charakteryzujący się małą wartością modułu (ok. 3 MPa);
- zakres stanu lepkopłynnego, w którym polimer zaczyna płynąć;
- zakres powyżej temperatury rozkładu, w której rozpoczyna się rozkład chemiczny.

Na ryc. 5.2 przedstawiono przebieg zmian modułu Younga E dla PMMA, amorficznego polimeru liniowego. Wykres podzielony jest na obszary odpowiadające zakresom temperaturowym odkształcania. Jak widać, na wartość modułu wpływa zarówno temperatura, jak i czas obciążania (na wykresie krzywe ilustrujące czas obciążania od 10^{-6} s do 10^8 s).

Ryc. 5.2. Zależność modułu Younga E od temperatury dla PMMA [1]

T_g – temperatura zeszklenia, T_t – temperatura topnienia

Ryc. 5.3. Wpływ udziału objętości fazy krystalicznej na moduł Younga E termoplastów [3]

Polimery krystaliczne są sztywne w większym zakresie temperatur niż polimery amorficzne. Im wyższy jest stopień krystalizacji, tym wyższe są temperatury, w których dochodzi do gwałtownego spadku modułu Younga E . Świadczy to o lepszej odporności cieplnej polimerów o dużym stopniu krystalizacji. Na ryc. 5.3 przedstawiono wpływ objętości fazy krystalicznej i temperatury na moduł Younga E na przykładzie PMMA [3].

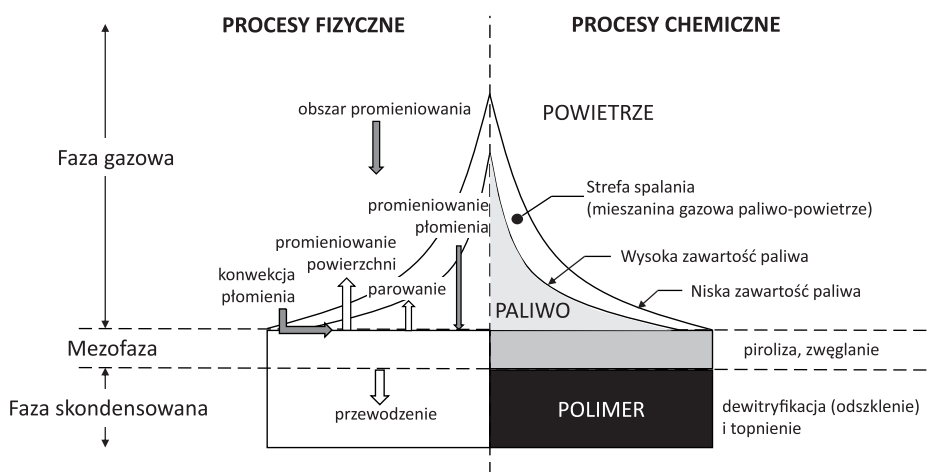
5.4. Palność polimerów termoplastycznych

Większość polimerów jest palna, przy czym różnią się one:

- trudnością zapalenia;
- szybkością palenia po usunięciu źródła zapłonu;
- ilością dymu i ciepła wydzielanego podczas palenia się.

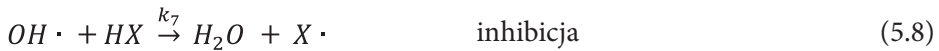
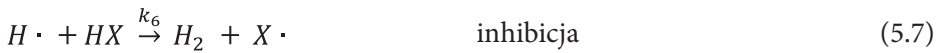
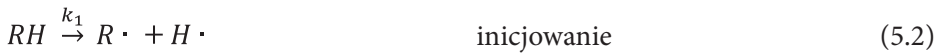
Spalanie polimerów jest zjawiskiem złożonym, na które składają się procesy fizyczne i chemiczne połączone wzajemnymi zależnościami [24, 46, 123]. Towarzyszą im zjawiska transportu masy, ciepła oraz przemiany fazowe przedstawione schematycznie na ryc. 5.4.

Faza skondensowana polimerów pali się jedynie wówczas, gdy wytwarzane są gazy palne tworzące z powietrzem mieszaninę gazową paliwo-powietrze. Spalanie ciała stałego jest więc poprzedzone jego rozkładem termicznym (pirolizą), prowadzącym do wytworzenia palnej mieszaniny lotnych produktów rozkładu z powietrzem. Mimo że w płomieniu zachodzi wiele reakcji chemicznych, które przekształcają tlen i paliwo



Ryc. 5.4. Procesy fizyczne i chemiczne podczas płomieniowego spalania polimerów [46]

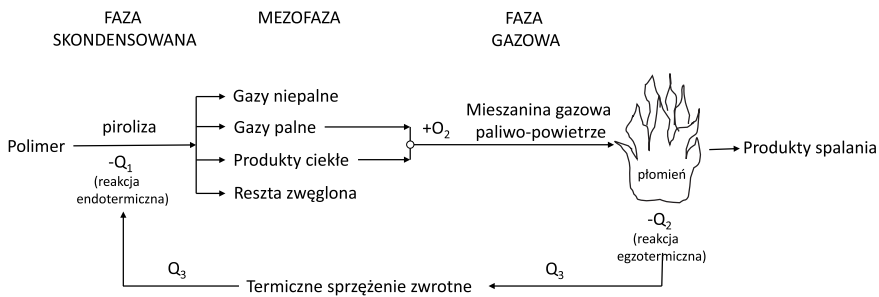
w produkty spalania, modelowanie kinetyczne i dane eksperymentalne wykazały, że prędkość spalania w głównej mierze zależy od reakcji z udziałem aktywnych rodników. Reakcje rodnikowe (równania 5.2–5.6) to typowe reakcje inicjacji, przeniesienia, propagacji i terminacji, zachodzące podczas spalania paliw węglowodorowych. Reakcje 5.7 i 5.8 są istotne dla inhibitowania procesu spalania polimerów zawierających fluorowce lub fosfor [46]. Efektywność inhibicji atomów fluorowców $X = \text{brom (Br)}$, chlor (Cl) i fluor (F) wynosi $\text{Br/Cl/F} = 10/2/1$. Oznacza to, że brom jest 10-krotnie bardziej efektywny niż fluor i pięciokrotnie bardziej efektywny niż chlor w przeliczeniu na 1 mol. W przeliczeniu na masę skuteczność inhibitora wynosi $\text{Br/Cl/F} = 2/1/1$, co tłumaczy powszechne stosowanie dodatków zawierających brom jako substancji opóźniających palenie.



gdzie: \cdot – aktywne rodniki, R – paliwo, X – halogen lub fosfor.

Oprócz przedstawionego mechanizmu rodnikowego o przebiegu procesu spalania może decydować nagromadzone ciepło. Temperatura polimeru w stanie stałym może wzrosnąć na skutek działania źródła zewnętrznego (płomień lub promieniowanie) albo pod wpływem tzw. procesu zwrotnego (ryc. 5.5).

Podczas spalania wyzwalana jest energia nagromadzona w wiązaniach chemicznych polimeru. Pochłaniane przez polimer ciepło powoduje wzrost temperatury do wartości, w której rozpoczynają się przemiany fazowe polimeru. Dalszy wzrost temperatury powoduje rozkład i pirolizę, czego efektem jest gazyfikacja polimeru. Gorące produkty gazowe ulegają dalszemu nagrzewaniu (w strefie podpłomieniowej) oraz dalszemu rozkładowi. Często na tym etapie rozpoczyna się tworzenie cząstek sadzy. Jest to proces endotermiczny, którego rezultatem jest spadek temperatury. Straty energii są uzupełniane na skutek wydzielania ciepła w reakcjach egzotermicznych (Q_3) [24, 46].



Ryc. 5.5. Schemat przebiegu spalania polimerów [24, 46]

Na przebieg reakcji spalania polimeru mają wpływ:

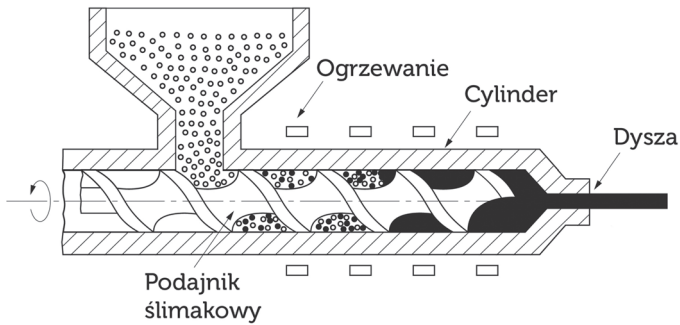
- morfologia powierzchni;
- stężenie substratów i produktów na poszczególnych etapach spalania;
- wydzielane ciepło oraz sposób jego odprowadzania;
- kształt oraz prędkość przemieszczania się płomienia [24, 46, 123].

5.5. Przetwórstwo termoplastów

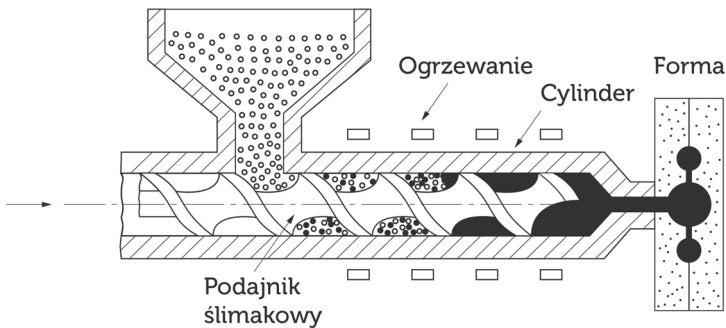
Do podstawowych procesów formowania termoplastów zalicza się wytłaczanie i wtrysk. Ich przetwórstwo realizuje się w temperaturach nieco niższych lub wyższych od temperatury topnienia T_t , w których zachowują się one podobnie jak guma lub ciecz. Dla procesów ciśnieniowych podwyższone ciśnienie musi być utrzymane do czasu obniżenia temperatury w celu usztywnienia tworzywa, aby produkt nie zmienił kształtu przed zestaleniem tworzywa. Przetwórstwo termoplastów jest procesem praktycznie bezodpadowym, gdyż nadatki technologiczne mogą być powtórnie użyte w procesie formowania [22, 42, 107].

Proces wytłaczania polega na wyciskaniu przez dyszę lepkiego polimeru (ryc. 5.6). Dostarczany z leja granulaty polimerowy przesuwany jest ślimakiem przez komorę grzewczą, w której zachodzi mieszanie, zagęszczanie i topienie materiału. W dyszy wytłaczarki zachodzi formowanie lepkiego polimeru, który twardnieje podczas wyciskania pod wpływem nadmuchu powietrza lub części strumienia wody za dyszą. Wytłaczanie stosowane jest najczęściej do wyrobu prętów, rur, arkuszy, taśm czy włókien [3, 115].

Formowanie wyrobu przez wtrysk polega na dostarczeniu granulatu z leja zasypowego do cylindra, w którym jest on podgrzewany i przemieszczany za pomocą podajnika ślimakowego (ryc. 5.7).



Ryc. 5.6. Formowanie wyrobu przez wytłaczanie [3]



Ryc. 5.7. Formowanie wyrobu przez wtrysk [3]

Stopiony polimer wtryskuje się przez dyszę do chłodzonej formy, w której stygnie, przybierając kształt jej gniazda. Po uzyskaniu odpowiedniej sztywności wyrób jest wyjmowany z formy [3, 116].

5.6. Dodatki do tworzyw sztucznych

W celu uzyskania pożądaných cech użytkowych wyrobów z materiałów polimerowych w procesie przetwórstwa stosuje się różnego rodzaju dodatki. Mają one głównie na celu:

- ułatwienie procesu przetwórstwa;
- poprawę właściwości mechanicznych;
- zmniejszenie palności;
- sprostanie oczekiwaniom konsumentów w zakresie estetyki produktu;
- zmniejszenie ceny wyrobu.

Dodatkami do tworzyw sztucznych są:

- zmiękczacze;
- stabilizatory;
- środki smarne;
- środki zmniejszające palność;
- środki barwiące;
- napelniacze.

Zmiękczacze (plastyfikatory) są ciekłymi bądź stałymi obojętnymi substancjami organicznymi o małej prężności par. Z polimerem oddziałują fizycznie, tworząc układ homogeniczny. Ich rola polega na zmniejszeniu oddziaływań międzycząsteczkowych w łańcuchu polimeru i nadaniu układowi określonych właściwości fizycznych:

- obniżenia temperatury kruchości i zeszklenia;
- obniżenia temperatury mięknięcia;
- obniżenia twardości i wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym zwiększeniu elastyczności.

W celu uzyskania mieszaniny homogenicznej dobiera się plastyfikator o podobnej polarności co polimer. Polimery termoplastyczne z reguły nie wymagają dodatku plastyfikatora [3, 119].

Stabilizatory są dodatkami, które mają przeciwdziałać procesom starzeniowym zachodzącym podczas długotrwałego przechowywania tworzyw, ich przetwórstwa i użytkowania. Wprowadzane do tworzywa polimerowego dodatki mają za zadanie zwiększyć odporność na oddziałujące czynniki. Są to m.in.:

- stabilizatory termiczne – odporność na podwyższoną temperaturę zarówno w procesie przetwórczym, jak i podczas użytkowania;
- absorbery promieniowania ultrafioletowego (UV) – odporność na promieniowanie świetlne;
- antyutleniacze – odporność na utlenianie;
- antyozonaty – odporność na ozon;
- dezaktywatory metali – odporność na metale o zmiennej wartościowości;
- modyfikatory udarności – odporność na uderzenie.

Niektóre stabilizatory mogą pełnić jednocześnie różne funkcje.

Stabilizator dodaje się do polimeru w ilości 0,1–1% wag. w jeden z następujących sposobów:

- wprowadzając go do mieszaniny reakcyjnej przed reakcją polimeryzacji;
- dodając go do dyspersji polimeru po reakcji;
- nanosząc go na powierzchnię wyrobów w postaci stopionej lub roztworu [3, 119].

Środki smarne to dodatki ułatwiające przetwórstwo, nadające gładkość i połysk powierzchni, zmniejszające przyczepność tworzywa do ścian form i urządzeń prze-

twórczych. W przypadku termoplastów zapobiegają one również przegrzaniu i termicznemu rozkładowi tworzywa w trakcie wytłaczania czy wtrysku. Stosuje się je do tworzyw termoplastycznych, które mają małą płynność, jak:

- polistyren – jako środki smarne stosuje się: estry (np. stearynian n-butyłu), amidy kwasowe (np. amid kwasu olejowego), wyższe kwasy tłuszczowe (np. kwas stearynowy), wyższe alkohole (np. alkohol stearynowy), węglowodory (np. wosk polietylenowy);
- poli(metakrylan metylu) – jako środki smarne stosuje się wyższe kwasy tłuszczowe.

Środki smarne dodawane są także do termoplastów, których temperatura płynięcia jest zbliżona do temperatury rozkładu, np. do poli(chloroku winylu) (PVC) [3, 119].

Środki zmniejszające palność (uniepalniacze, antypireny) dodawane są przede wszystkim do polimerów konstrukcyjnych, z których wykonywane są elementy maszyn, urządzeń czy budowli (np. poliwęglanu, poliamidu czy kopolimeru akrylonitrylo-butadienowo-styrenowego – ABS). Ich dodanie ma na celu zmniejszenie palności, ilości wydzielanego ciepła w warunkach pożaru czy ilości toksycznych produktów termicznego rozkładu. W rezultacie uzyskuje się poprawę bezpieczeństwa użytkowania wyrobów.

Zmniejszenie palności można uzyskać za pomocą:

- zwiększenia pojemności cieplnej układu (dodanie tlenków żelaza, cynku, antymonu, ołowiu);
- wytworzenia warstwy izolującej (bariery) w trakcie palenia (dodanie boranów i fosforanów wapnia lub glinu);
- pochłaniania ciepła wydzielającego się podczas przemiany (dodanie mocznika, węglanów, uwodnionego tlenku glinu);
- obniżenia temperatury na skutek zwiększenia przewodnictwa cieplnego (dodanie napełniaczy) [3, 24].

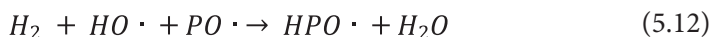
Uniepalniacze dodawane są w trakcie syntezy polimeru lub mieszane z nim po reakcji polimeryzacji. W zależności od sposobu, w jaki uniepalniacz jest wprowadzany do matrycy polimerowej, rozróżnia się:

- antypireny reaktywne – wprowadzane w trakcie syntezy polimeru i wbudowujące się w jego strukturę, mające zastosowanie głównie jako uniepalniacze żywic poliestrowych, żywic epoksydowych czy poliuretanów;
- antypireny addytywne – dodawane do polimeru w trakcie procesów przetwórczych, tańsze niż antypireny addytywne, jednakże mogące wpływać na zmianę właściwości użytkowych tworzywa [19, 23, 24, 128].

W przypadku polimerów termoplastycznych jako środki uniepalniające stosuje się najczęściej związki addytywne, które nie reagują z polimerem. Do grupy tej należą

niepalne napełniacze mineralne, związki zdolne do reakcji endotermicznych, związki hamujące proces depolimeryzacji oraz wytwarzające na powierzchni barierę ognioochronną. Dodatek jest często skuteczny tylko przy dużych obciążeniach (10–40% wag.). Taka duża zawartość może pogarszać fizyczne i mechaniczne właściwości polimeru. Innym rozwiązaniem może być modyfikacja chemiczna. W tym przypadku zmniejszenie palności osiąga się przy niewielkich zmianach właściwości fizycznych i mechanicznych polimeru.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost znaczenia uniepalniaczy fosforowych. Wynika to z zaostrzenia przepisów ochrony środowiska, wymuszających wycofywanie halogenowych dodatków antypalnych (będących w warunkach spalania źródłem dioksyn i dibenzofuranów). Do grupy uniepalniaczy fosforowych należą m.in.: związki fosforoorganiczne, trifenylfosfina i jej pochodne, czerwony fosfor. Większość uniepalniaczy fosforowych podczas spalania polimerów wykazuje działanie w fazie skondensowanej lub gazowej (lub jednocześnie w obu fazach). Rozkładowi antypirenu towarzyszy powstawanie wolnych rodników (równania 5.9–5.12), które uczestniczą w reakcjach chemicznych w fazie gazowej, hamując rozprzestrzenianie się ognia [128]. Ponadto produkty rozkładu antypirenów, takie jak woda, rozcieńczają produkty spalania i tworzą atmosferę ochronną, utrudniając dostęp tlenu do tworzywa.



W fazie stałej obecność fosforowego uniepalniacza powoduje wytworzenie na powierzchni polimeru warstwy skarbonizowanej. Powstaje ona na skutek rozkładu termicznego grup funkcyjnych zawierających fosfor do kwasu fosforowego, a następnie udziału kwasu w reakcji estryfikacji i odwodornienia polimeru, stanowiąc warstwę ochronną [128].

Środki barwiące to nierozpuszczalne pigmenty organiczne i nieorganiczne, które mogą być dodawane w procesie syntezy polimeru przy jego przetwarzaniu lub nanoszone powierzchniowo na uformowany wyrób polimerowy. W procesie barwienia termoplastów barwnik wprowadza się najczęściej na końcowym etapie wytwarzania tworzywa (w wylączarce) lub na wstępnym etapie przygotowania tworzywa do przetwórstwa, mieszając go z granulatem polimerowym w mieszalniku [3, 122].

Napełniacze to dodatki pochodzenia syntetycznego lub naturalnego występujące w postaci proszków, włókien, kulek itp., które wprowadzone do matrycy polimerowej tworzą materiał kompozytowy. Dodawane są w celu obniżenia kosztu tworzywa oraz polepszenia właściwości użytkowych, jak: twardość, udurowienie, ścieralność, odporność chemiczna, stabilność termiczna i palność. W przypadku termoplastów najczęściej stosowanymi napełniaczami są włókna szklane, których dodatek zwiększa sztywność, twardość, wytrzymałość mechaniczną, zmniejsza skurcz i wydłużenie względne oraz poprawia stabilność termiczną [3, 4, 28, 39, 119].

5.7. Łączenie elementów z tworzyw termoplastycznych

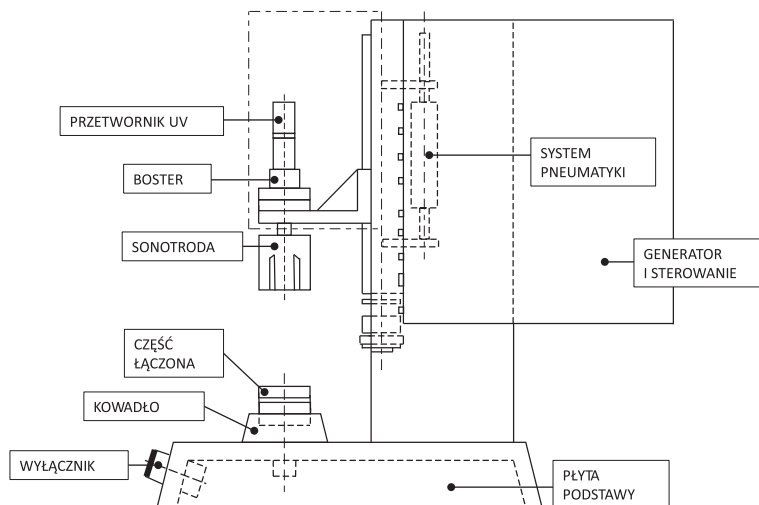
Tworzywa termoplastyczne łączy się przez zgrzewanie i spawanie. Popularną formą łączenia jest również klejenie, które potrzebuje nieco więcej czasu niż poprzednie metody z uwagi na czas niezbędny do uzyskania wymaganych właściwości wytrzymałościowych spoiny klejowej. Zarówno połączenia zgrzewane, spawane, jak i klejone to połączenia spajane, należące do połączeń nierozłącznych.

Zgrzewanie to proces łączenia elementów polegający na uplastycznieniu pod wpływem podwyższonej temperatury łączonych powierzchni i docisku ich do siebie. Trwałe złącze powstaje po ochłodzeniu. Temperatura i czas jej oddziaływania, a także wartość docisku i czas jego trwania mają wpływ na właściwości wytrzymałościowe połączenia. Niezbędne do uplastycznienia materiału ciepło może być:

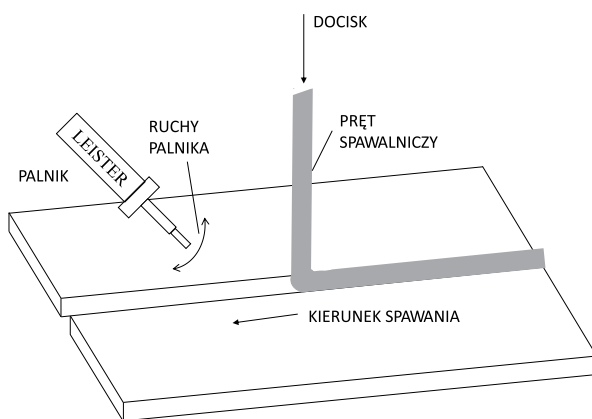
- doprowadzane do zewnętrznej strony łączonych elementów, np. za pomocą nagrzanego drutu;
- doprowadzane do wewnętrznej strony łączonych elementów, np. za pomocą nagrzanego klina;
- wytwarzane w warstwach wierzchnich łączonych materiałów, np. na skutek tarcia.

Proces ma charakter dyfuzyjny – łańcuchy polimerowe łączonych powierzchni dociśniętych do siebie przeplatają się wzajemnie. Płyty z PMMA, PS czy PC zgrzewa się m.in. za pomocą ultradźwięków lub za pomocą gorącego klina (cienkie płyty z tworzyw termoplastycznych) [25, 30]. Schemat zgrzewarki ultradźwiękowej przedstawiono na ryc. 5.8. Drgania ultradźwiękowe, które dochodzą do strefy złącza, wywołują tarcie na powierzchni łączenia. Proces ten generuje ciepło, które powoduje uplastycznienie wierzchnich warstw łączonych tworzyw.

Spawanie stosuje się do łączenia elementów, gdy konieczne jest wykonywanie połączeń z dużą wydajnością i możliwie wysoką jakością. Proces ten polega na doprowadzaniu ciepła do łączonych powierzchni i materiału łączącego (spoiwa) w celu uplastycznienia ich, a następnie docisku spoiwa do łączonych powierzchni. Między upla-



Ryc. 5.8. Schemat zgrzewarki ultradźwiękowej [25]



Ryc. 5.9. Schemat procesu spawania metodą wahadłową [25]

stycznionym materiałem łączonym i spoiną zachodzi dyfuzja makrocząsteczek, która jest zależna od odpowiedniej ruchliwości dyfundujących łańcuchów. W związku z tym materiał łączony i spoiwo powinny mieć zbliżoną temperaturę mięknięcia (topnienia) oraz podobną budowę chemiczną. Najczęściej spoiwo jest z tego samego polimeru co łączone elementy. Jedynie w przypadku PMMA do spawania można używać zmiękzonego PVC, co umożliwia uzyskanie połączenia o większej wytrzymałości niż przy stosowaniu prętów z PMMA. Spawania nie stosuje się w przypadku termoplastów, które w stanie uplastycznionym wykazują podatność na destrukcję termooksydacyjną,

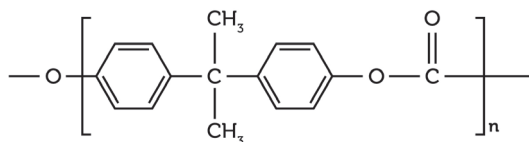
skłonność do degradacji termicznej oraz duży wskaźnik szybkości płynięcia [25, 30]. Na ryc. 5.9 przedstawiono proces spawania ręcznego metodą wahadłową.

Klejenie stosuje się do łączenia termoplastów, gdy zapewniony jest wystarczający czas docisku łączonych elementów. Połączenie charakteryzuje się przezroczystością, ciągliwością, jednorodnością skleiny oraz wystarczającą wytrzymałością, zależną od konstrukcji połączenia. Metodę tę stosuje się do klejenia takich tworzyw, jak: PMMA, PC, PS, PVC – łatwo rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych. Do łączenia wykorzystuje się kleje rozpuszczalnikowe oraz polimeryzujące [25].

5.8. Charakterystyka wybranych transparentnych polimerów termoplastycznych

Transparentne materiały polimerowe charakteryzują się przepuszczalnością światła powyżej 80%. Do najbardziej rozpowszechnionych transparentnych termoplastów należą PC, PMMA oraz PS. Dzięki dużej przezroczystości ($\geq 90\%$) wykorzystywane są do budowy konstrukcji, w których wymagana jest łatwość widzenia przez wyrób, jak np. osłona maszyny.

Poliwęglany są liniowymi nasyconymi poliestrami kwasu węglowego i dioli, zawierającymi w łańcuchu głównym wiązanie $-R-O-CO-O-$ (R to alkil lub akryl, ryc. 5.10).



Ryc. 5.10. Wzór strukturalny PC

Otrzymuje się je przede wszystkim w wyniku polikondensacji fosgeny z związkami dihydroksylowymi. Największe znaczenie praktyczne mają poliwęglany aromatyczne otrzymywane z bisfenolu A.

Poliwęglan otrzymywany przez fosgenowanie dianu charakteryzuje się małym stopniem krystaliczności, stosunkowo wysoką temperaturą zeszklenia (tab. 5.1) i dużą sztywnością, która jest konsekwencją przede wszystkim ograniczonej rotacji pierścieni aromatycznych.

Poliwęglany mają bardzo dobre właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne i optyczne. Przepuszczają 90% światła widzialnego. Są odporne na działanie warunków atmosferycznych i światła, rozcieńczonych kwasów i roztworów zasad, alkoholi

(poza metanolem), tłuszczów, olejów, mleka oraz soków owocowych. Ich wadą jest ograniczona chemoodporność (brak odporności na benzen, toluen, ksylen, chlorowane węglowodory, metanol, stężone kwasy i zasady, stałą ekspozycję w wodzie) oraz wrażliwość na korozję naprężeniową [1, 3, 15, 120].

Tabela 5.1. Zestawienie podstawowych właściwości PC [15, 120, 125]

Właściwości	PC (standardowy)
Gęstość [g/cm ³]	1,2
Wskaźnik MFR ^a [g/10 min]	9÷13
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	> 65
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	110
Moduł sprężystości [MPa]	2300
Udarność z karbem [kJ/m ²]	> 30
Stabilność termiczna [°C]:	
– w krótkim okresie	–115÷+150
– w długim okresie	–115÷+130
Temperatura zeszklenia [°C]	150
Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	148
Temperatura ugięcia [°C]	138
Rezystywność skrośna [Ωcm]	> 10 ¹⁶
Rezystywność powierzchniowa [Ω]	> 10 ¹⁵
Wytrzymałość na przebicie [kV/mm]	> 80
Współczynnik refrakcji n _D ²⁰	1,585
Przezroczystość	92
Cena [euro/kg]	3,0÷3,6

^a masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Poliwęglany przetwarza się metodami wtrysku, wytłaczania i formowania próżniowego. Przed formowaniem granulaty suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem do zawartości wilgoci < 0,015%. Parametry przetwórcze dla PC są następujące:

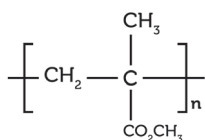
- formowanie przez wtryskiwanie – temperatura 280–320°C, ciśnienie do 220 MPa;
- formowanie przez wytłaczanie – 280–320°C.

Skurcz przetwórczy wynosi 0,7÷0,8% [3, 22, 42].

Półwyroby z PC, takie jak płyty czy pręty, można obrabiać skrawaniem, stosując parametry udostępnione przez producentów. Płyty można giąć zarówno na zimno, jak i na gorąco. Półfabrykaty łączy się za pomocą zgrzewania, spawania i klejenia [25, 30].

Na osłony maszyn przemysłowych stosowany jest najczęściej poliwęglan lity. Na rynku dostępne są wyroby zarówno z tworzywa transparentnego, jak i barwionego. Jest to tworzywo najczęściej stosowane na obudowy z uwagi na dobre parametry optyczne i odpornościowe, szczególnie udarność [3, 22, 42].

Poli(metakrylan metylu) (ryc. 5.11) otrzymuje się w wyniku rodnikowej polimeryzacji metakrylanu metylu. W zależności od warunków prowadzenia procesu otrzymuje się polimer ataktyczny, syndiotaktyczny lub izotaktyczny, przy czym przemysłowe metody otrzymywania PMMA dotyczą produkcji polimeru ataktycznego otrzymywanego w masie, suspensji, emulsji lub roztworze.



Ryc. 5.11. Wzór strukturalny PMMA

PMMA charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami optycznymi (duża przepuszczalność światła widzialnego), odpornością na działanie czynników atmosferycznych i niskiej temperatury oraz małą chłonnością wody. Posiada dobre właściwości mechaniczne i elektroizolacyjne (tab. 5.2) oraz wykazuje większą odporność na zarysowanie niż poliwęglany.

Poli(metakrylan metylu) charakteryzuje się dużą odpornością chemiczną. Jest odporny na słabe kwasy, słabe roztwory zasad, roztwory soli, alifatyczne węglowodory, niepolarne rozpuszczalniki, smary, oleje, wodę, detergenty. Nie jest odporny na mocne kwasy i zasady, benzen, rozpuszczalniki polarne, jak ketony, estry, etery oraz węglowodory aromatyczne i chlorowane [1, 3, 15, 120].

Polimer można formować w procesie wtrysku, wytłaczania i prasowania tłoczego oraz odlewania z polimeryzacją in situ. Półfabrykaty z PMMA można obrabiać mechanicznie w procesach obróbki skrawaniem czy gięcia na gorąco i zimno. W zależności od metody syntezy polimeru parametry przetwórcze przedstawiają się w następujący sposób:

- dla polimeru otrzymanego metodą suspensyjną i emulsyjną formowanie przez wtryskiwanie realizowane jest w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 90–150 MPa;
- dla polimeru otrzymanego metodą suspensyjną formowanie przez wytłaczanie realizowane jest w temperaturze 200–230°C [3, 22, 42].

Płyty wytłaczane można zgrzewać wieloma metodami, np.: gorącym gazem, metodą indukcyjną, radiacyjną, ultradźwiękami, wysoką częstotliwością, wibracją etc.

Tabela 5.2. Zestawienie podstawowych właściwości PMMA [15, 120, 125]

Właściwości	PMMA
Gęstość [g/cm ³]	1,18
Wskaźnik MFR ^a [g/10 min]	11÷0,8
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	68–75
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	4,5÷3,0
Moduł sprężystości [MPa]	3300
Udarność z karbem [kJ/m ²]	2
Stabilność termiczna [°C]:	
– w krótkim okresie	92÷108
– w długim okresie	82÷98
Temperatura zeszklenia [°C]	106
Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	92–108
Temperatura ugięcia [°C]	82–98
Rezystywność skrośna [Ωcm]	> 10 ¹⁵
Rezystywność powierzchniowa [Ω]	5 × 10 ¹³
Wytrzymałość na przebicie [kV/mm]	30
Współczynnik refrakcji n _D ²⁰	1,491
Przezroczystość	92
Cena [euro/kg]	2,7÷2,8

^a masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Płyty wylewane łączy się przez spawanie. Przy różnego rodzaju konstrukcjach do łączenia stosuje się również klejenie. Poli(metakrylan metylu) można barwić na dowolny kolor, zachowując pożądany poziom przepuszczalności światła [15, 25, 30].

Polistyren (ryc. 5.12) otrzymuje się w procesie polimeryzacji styrenu. Do przemysłowych metod syntezy PS zalicza się reakcje polimeryzacji w masie, suspensji, emulsji i roztworze. Jest amorficznym polimerem liniowym charakteryzującym się stosunkowo dużą twardością i przezroczystością oraz bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi (tab. 5.3).

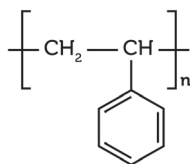
**Ryc. 5.12.** Wzór strukturalny PS

Tabela 5.3. Zestawienie podstawowych właściwości PS [15, 120, 125]

Właściwości	PS
Gęstość [g/cm ³]	1,05
Wskaźnik MFR ^a [g/10 min]	5
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	50
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	3
Moduł sprężystości [MPa]	3300
Udarność z karbem [kJ/m ²]	2
Stabilność termiczna [°C]:	
– w krótkim okresie	80÷85
– w długim okresie	65÷75
Temperatura zeszklenia [°C]	90
Temperatura mięknięcia wg Vicata [°C]	88
Temperatura ugięcia [°C]	85
Rezystywność skrośna [Ωcm]	> 10 ¹⁸
Rezystywność powierzchniowa [Ω]	10 ¹⁵
Wytrzymałość na przebicie [kV/mm]	200
Współczynnik refrakcji n _D ²⁰	1,5916–1,5927
Przezroczystość	90
Cena [euro/kg]	1,4÷1,5

^a masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Polistyren ulega żółknięciu i przyspieszonym procesom starzeniowym pod wpływem światła widzialnego (w szczególności promieniowania UV). Staje się wtedy kruchy i łamliwy. Jego właściwości mechaniczne zależą od masy cząsteczkowej oraz temperatury użytkowania (pogarszają się wraz ze zbliżaniem się do temperatury mięknięcia).

Polistyren rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych i chlorowanych, estrach, ketonach, dwusiarczku węgla i pirydynie. Nie rozpuszcza się w węglowodorach alifatycznych, niższych alkoholach, eterze, fenolu, kwasie octowym i wodzie [1, 3, 15, 120].

Polistyren przetwarza się metodami typowymi dla termoplastów. Przed formowaniem granulatu należy wysuszyć do zawartości wilgoci < 0,1%. Poliwęglan przetwarzany jest w następujących warunkach procesu:

- temperatura 190–270°C, ciśnienie do 220 MPa (wtryskiwanie);
- 180–220°C (wyłaczanie) [3, 22, 42].

Polistyren, podobnie jak wyżej opisane termoplasty, można barwić na dowolny kolor. Półwyroby można obrabiać metodami mechanicznymi, jak frezowanie czy

nawiercanie. Elementy z polistyrenu można łączyć za pomocą zgrzewania, spawania i klejenia [25, 30, 122].

W Polsce produkuje się dwa typy polistyrenu: polistyren S o własnościach przeciętnych (PN-71/C-89292) i polistyren K wysokoudarowy (PN-71/C-89293), modyfikowany kauczukiem butadienowym lub butadienowo-styrenowym. Na elementy konstrukcyjne najczęściej wykorzystuje się polistyren wysokoudarowy (o udarności 5 J/cm²). Jest to materiał lekki i bardzo łatwo termoformowalny [1, 3, 15, 119].

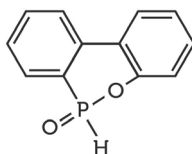
5.9. Podsumowanie

Polimery termoplastyczne z uwagi na łatwość przetwórstwa, w tym nadawania dowolnych kształtów, możliwości modyfikacji właściwości użytkowych oraz niską cenę, znajdują wszechstronne zastosowania, także jako materiały konstrukcyjne. Spośród nich na szczególną uwagę zasługują PS i PMMA, które są materiałami transparentnymi. Umożliwia to ich wykorzystanie w konstrukcji osłon, od których wymaga się, by umożliwiały obserwację procesów realizowanych przez osłaniane maszyny. Aby polimery te spełniały warunek stabilności termicznej i odporności na płomień, konieczna jest ich modyfikacja w celu poprawy właściwości termicznych i ograniczenia palności.

6. BADANIA NAD SYNTEZĄ I WŁAŚCIWOŚCIAMI TERMOPLASTÓW O POLEPSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH TERMICZNYCH I OGRANICZONEJ PALNOŚCI

6.1. Otrzymywanie modyfikowanych polimerów termoplastycznych w procesie przetwórczym

Polimery termoplastyczne charakteryzują się wytrzymałością mniejszą niż stal oraz brakiem odporności na ogień, co ogranicza ich stosowanie jako materiały konstrukcyjne. Należy więc dążyć do poprawy ich stabilności termicznej i zmniejszenia palności bez pogarszania parametrów wytrzymałościowych. Metodą najtańszą i najprostszą jest dodanie uniepalniacza. Wśród powszechnie stosowanych uniepalniaczy ważną rolę odgrywają wspomniane wcześniej związki fosforu, których obecność skutkuje wytworzeniem na powierzchni polimeru warstwy skarbonizowanej [53, 120].



Ryc. 6.1. Wzór strukturalny DOPO [134]

10-tlenek 9,10-dihydro-9-oks-10-fosfafenantrenu (ryc. 6.1) jest związkiem fosforowym zmniejszającym palność, który charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną, dobrą odpornością na utlenianie i wodę. Jego główną wadą jest niska kompatybilność z matrycą polimeru [38]. Do syntezy modyfikowanych kompozycji polimerowych zastosowano DOPO o gęstości $1,39 \text{ g/cm}^3$, temperaturze topnienia 116°C i zawartości fosforu 14,3% wag., będący produktem handlowym niemieckiej firmy Struktol GmbH.

Jako surowce polimerowe do otrzymywania modyfikowanych termoplastów wykorzystano granulaty polistyrenu (dostępny na rynku pod nazwą handlową OWISPOL 525, firmy SYNTHOS SA) oraz PMMA (produkt handlowy firmy Heko).

Polistyren i PMMA zmodyfikowano przez wylóczenie z DOPO (udział uniepalniacza 0–10% wag.) we współbieżnej dwuślimakowej wylóczarce laboratoryjnej Thermo Electron Corporation Prism EuroLab. Odebraną z wylóczarki żyłkę o średnicy 2 mm po ochłodzeniu wodą pocięto na granulaty o długości 3 mm, który suszono w temperaturze 70°C przez 8 godzin. Próbkę do badań otrzymano w procesie formo-

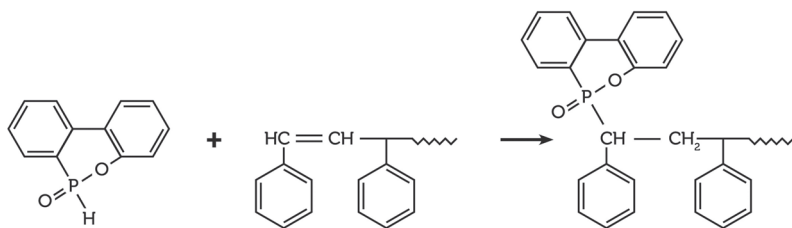
wania wtryskowego przygotowanego granulatu przy wykorzystaniu wtryskarki Boy 35A firmy dr. BOY [32, 33, 38, 126].

Skład oraz oznaczenia poszczególnych kompozycji zestawiono w tab. 6.1.

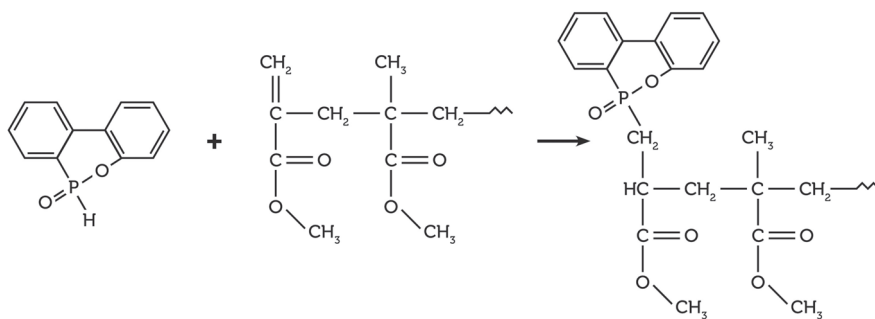
Reakcja polimerów przebiegała zgodnie ze schematami przedstawionymi na ryc. 6.2 i 6.3.

Tabela 6.1. Kompozycje PS oraz PMMA z DOPO wraz z oznaczeniami

Polimer	Akronim	Udział DOPO [% wag.]
Polistyren	PS-0	0
	PS-1	1
	PS-5	5
	PS-7,5	7,5
	PS-10	10
Poli(metakrylan metylu)	PMMA-0	0
	PMMA-1	1
	PMMA-5	5
	PMMA-7,5	7,5
	PMMA-10	10



Ryc. 6.2. Schemat reakcji uniepalniacza z łańcuchem PS [126]



Ryc. 6.3. Schemat reakcji uniepalniacza z łańcuchem PMMA [38]

6.2. Ocena właściwości polimerów termoplastycznych

6.2.1. Struktura chemiczna modyfikowanych termoplastów

Do badania struktur cząsteczkowych polimerów, jak również zmodyfikowanych próbek PS i PMMA wykorzystano spektroskopię FTIR (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Jest to metoda analityczna wykorzystująca absorpcję lub emisję promieniowania ze środkowego zakresu podczerwieni (o długości fali 2,5–50 μm), związaną ze wzbudzeniami drgań cząsteczek wchodzących w skład próbki. Wszystkie cząsteczki wykazują pewne drgania charakterystyczne (tzw. drgania normalne), które można przypisać do określonych wiązań lub grup funkcyjnych. W widmie podczerwieni (IR) można wyróżnić cztery charakterystyczne obszary:

- obszar 4000–2500 cm^{-1} – odpowiadający absorpcji wynikającej najczęściej z obecności w cząsteczce grup N–H, C–H, O–H (drgania rozciągające);
- obszar 2500–2000 cm^{-1} – pasma świadczące o obecności w związku grup zawierających wiązania potrójne (np. alkiny $\text{C}\equiv\text{C}$, nityle $\text{C}\equiv\text{N}$);
- obszar 2000–1500 cm^{-1} – pasma pochodzące głównie od różnego rodzaju wiązań podwójnych ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$);
- zakres poniżej 1500 cm^{-1} – tzw. zakres daktyloskopowy (ang. *fingerprint region*, pasma charakterystyczne dla danej cząsteczki), pasma drgań rozciągających wiązań pojedynczych (np. C–C, C–O, C–N) oraz wiele pasm odpowiadających drganiom deformacyjnym.

Nowoczesne spektrometry podczerwieni (spektrometry fourierowskie) umożliwiają wyznaczenie widma próbki dzięki analizie jej oddziaływania z tzw. interferogramem, uzyskanym w wyniku interferencji wiązki promieniowania źródła. Sygnał detektora, reprezentujący interferogram próbki, jest przetwarzany w jej widmo (czyli zależność absorbancji od długości fali) na drodze komputerowych obliczeń numerycznych. Spektroskopia w podczerwieni umożliwia dostosowanie techniki pomiarowej do stanu skupienia i rodzaju próbki. Oprócz najbardziej rozpowszechnionej techniki transmisyjnej wykorzystywane są techniki tłumionego wewnętrznego odbicia ATR [49, 113].

Otrzymane w procesie formowania wtryskowego próbki materiałów polimerowych zbadano na aparacie Nexus FTIR (ryc. 6.4) z przystawką Golden Gate (ATR), firmy Thermo Nicolet Corp. Widma w podczerwieni wykonywano w zakresie 4000÷400 cm^{-1} i za pomocą programu OMNIC przekształcano do postaci widm absorpcyjnych. Spektroskopia w podczerwieni umożliwia analizę widm pod kątem modyfikacji polimerów przez wskazanie obecności lub braku określonych grup funkcyjnych w cząsteczce.

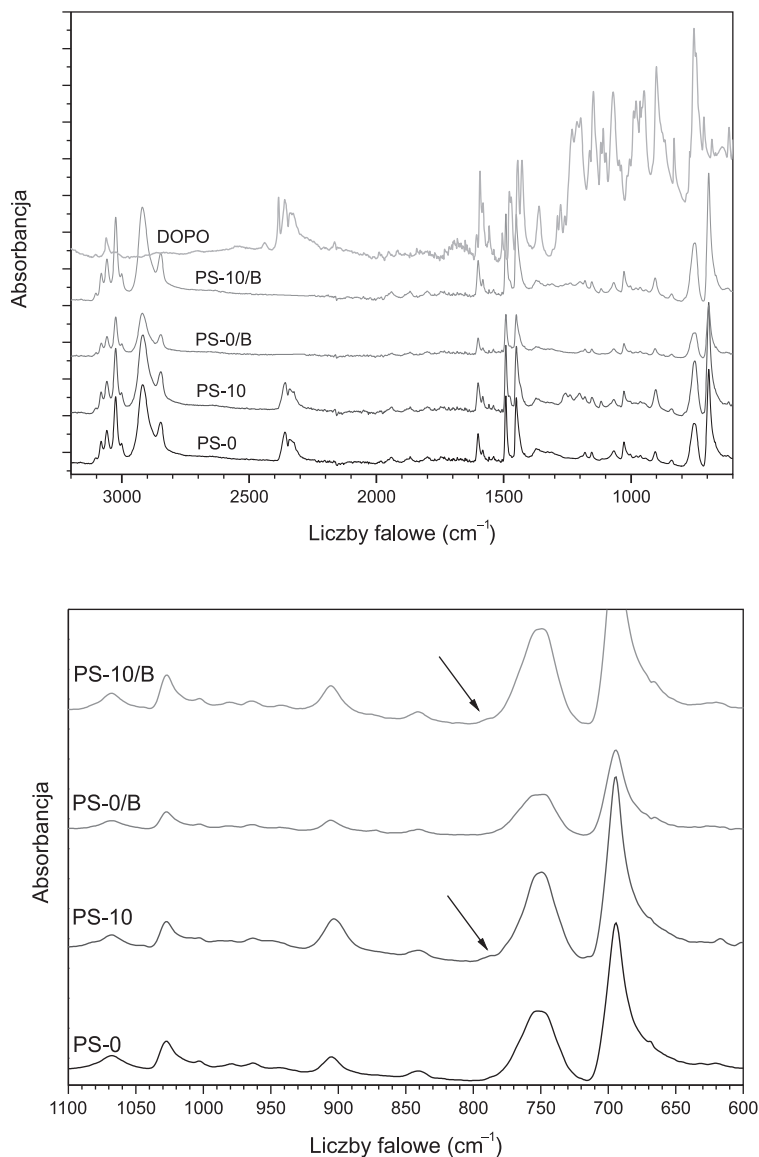


Ryc. 6.4. Spektroskop FTIR

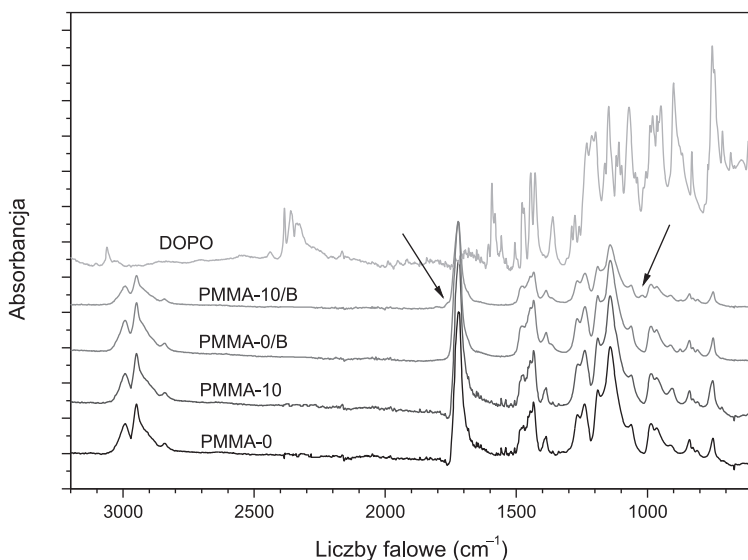
Na ryc. 6.5 przedstawiono porównanie widm FTIR DOPO, niemodyfikowanego polistyrenu (PS-0), kompozycji zawierającej 10% wag. DOPO (PS-10), jak również pozostałości po spopieleniu tych materiałów polimerowych (odpowiednio PS-0B i PS-10B). Na widmach PS-10 i PS-10B można zaobserwować zmiany w intensywności pików charakterystycznych dla grup funkcyjnych w cząsteczce DOPO, tj. P–O–Ar (ok. 1232 i $865\text{--}989\text{ cm}^{-1}$), a także P–O–C (ok. 1050 cm^{-1}). Niemniej jednak na obu widmach można zaobserwować niewielki pik przy ok. 785 cm^{-1} (zaznaczony strzałkami na ryc. 6.5), który jest charakterystyczny dla stabilnego wiązania P–C (niezarejestrowany na widmie DOPO). Wskazuje to, że DOPO prawdopodobnie reaguje z PS podczas przetwarzania (wytłaczanie i/lub formowanie wtryskowe). Wiązanie to jest obecne na widmie pozostałości spalania próbki PS-10 (PS-10B), zatem DOPO jest mocno związane z matrycą polimerową. Biorąc pod uwagę wyniki analizy FTIR, można stwierdzić, że DOPO reaguje z nienasyconymi wiązaniami znajdującymi się na końcu łańcuchów PS.

W przypadku tworzyw polimerowych PMMA/DOPO widmo kompozycji z niepalniaczem nie różni się znacząco od widma czystego PMMA (ryc. 6.6). Dla próbki PMMA/DOPO nie zmienia się istotnie w stosunku do czystego PMMA. Jednakże piki charakterystyczne dla DOPO dla długości fali $1197\div 1232$ i $865\div 989\text{ cm}^{-1}$ (wiązanie P–O–Ar), $1300\text{ P} = \text{O}$ oraz $2440\div 2337\text{ cm}^{-1}$ (P–H) zarejestrowane na widmie DOPO nie są widoczne jako nowe lub większe piki na widmie PMMA-10. Co ciekawe,

w przypadku widma próbki PMMA-10 zaobserwowano niewielki pik przy długości fali 718 cm^{-1} (P-C), natomiast nie zarejestrowano go na widmie pozostałości po spaleniu tej próbki. Na widmie pozostałości po spaleniu niemodyfikowanego PMMA (PMMA-0/B) oraz PMMA-10 (PMMA-10/B) zauważyć można mniejszą



Ryc. 6.5. Widma FTIR: DOPO, PS-0, kompozycji PS-10 oraz pozostałości spalania materiałów polimerowych (PS-0B i PS-10B)



Ryc. 6.6. Widma FTIR: DOPO, PMMA-0, kompozycji PMMA-10, kompozycji PS-10 oraz pozostałości spalania materiałów polimerowych (PMMA-0/B i PMMA-10/B) [38]

absorbpcję IR przy długościach fali 1361 i 1337 cm^{-1} (utrata grup estrów metylowych), podczas gdy jedynie na widmie pozostałości spalania kompozycji PMMA/DOPO zarejestrowano nowe pasma przy długości fali 1020 cm^{-1} (P–O–C) oraz 1760 cm^{-1} (zaznaczone strzałkami na ryc. 6.6). Ten ostatni pik (wraz z pikami przy długości fali 1720 i 874 cm^{-1}) odpowiada 1,2,4,5-czteropodstawionemu pierścieniowi benzenowemu. Biorąc pod uwagę wspomniane obserwacje, należy uznać, że DOPO prawdopodobnie reaguje z polimerem (z nienasyconymi wiązaniami na końcu łańcucha PMMA) podobnie jak opisany wcześniej PS podczas wytłaczania i/lub formowania wtryskowego i wiązania, czego efektem jest powstanie wiązania P–C.

6.2.2. Właściwości mechaniczne zmodyfikowanych polimerów termoplastycznych

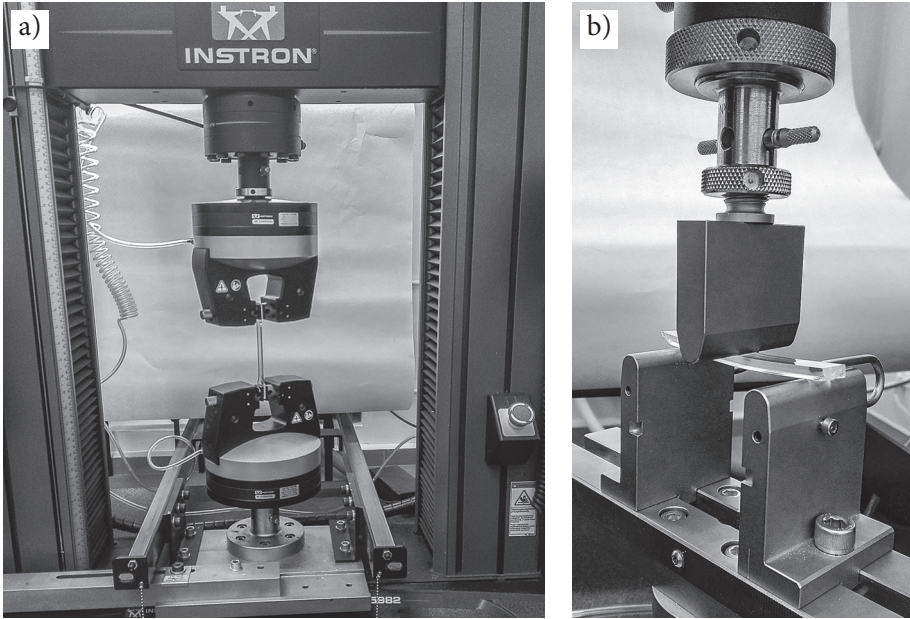
Aby zweryfikować, czy polimer może być eksploatowany w danych warunkach, należy poddać go m.in. badaniom wytrzymałościowym. W tym celu materiał poddaje się testom polegającym na jego odkształcaniu z określoną szybkością aż do momentu zniszczenia. Od wytrzymałości mechanicznej, a także twardości oraz udarowości zależy trwałość osłon podczas użytkowania (podrozdz. 4.3, tab. 4.1). Dotychczasowe badania wskazują, że dodatek modyfikatora obniżającego palność polimerów wpływa na pogorszenie tych właściwości. Jest to szczególnie widoczne,

gdy uniepalniacz jest dodany w ilości dającej satysfakcjonujące rezultaty w uniepalnianiu materiału, tj. na poziomie nawet do 40% wag. [5, 6, 7, 52, 118].

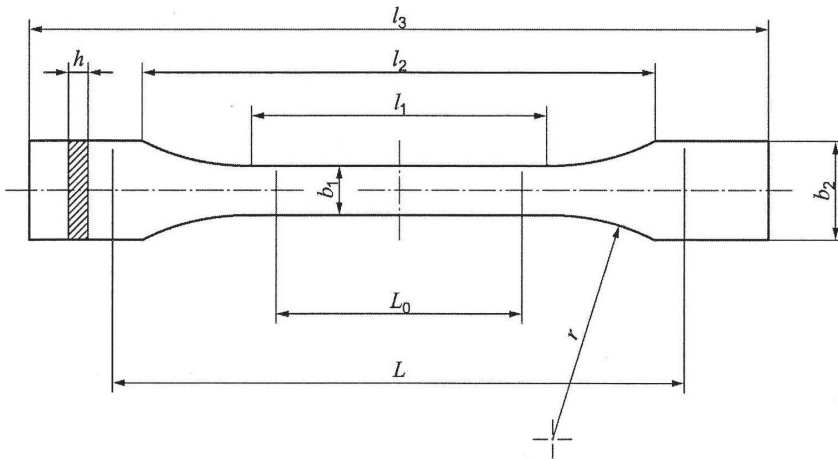
W celu określenia odporności modyfikowanych materiałów zarówno na oddziaływanie statyczne, jak i dynamiczne, przeprowadzono badania wytrzymałościowe otrzymanych kompozycji oraz niemodyfikowanych polimerów PS i PMMA. Próby rozciągania i zginania wykonano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron (ryc. 6.7). Próbkę do badań wytrzymałościowych miały kształt i wymiary przedstawione na ryc. 6.8. Wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga E i wydłużenie przy zerwaniu określono według normy PN-EN ISO 527-1 [102]. Zgodnie z tą normą wykonuje się m.in. badania sztywnych i półsztywnych tworzyw termoplastycznych przeznaczonych do formowania, w tym kompozycji napełnionych i wzmocnionych oraz rodzajów nienapełnionych, płyt i folii. Wytrzymałość na zginanie i odkształcenie przy zerwaniu (strzałkę ugięcia) badano według normy PN-EN ISO 178 [96]. Opisana w normie metoda służy do oznaczania właściwości sztywnych i półsztywnych tworzyw sztucznych przy zginaniu. W badaniach z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron zastosowano głowicę o zakresie pomiarowym 10 kN i klasie 0,5.

Na ryc. 6.9–6.14, 6.17 i 6.19 przedstawiono wartości (średnie arytmetyczne wyników uzyskanych dla ośmiu próbek) właściwości mechanicznych otrzymanych kompozycji oraz niemodyfikowanych polimerów PS i PMMA. Na wykresach zaznaczono odchylenie standardowe. Jak można zaobserwować, zarówno wytrzymałość na rozciąganie (ryc. 6.9), jak i zginanie (ryc. 6.10) materiałów na bazie PMMA jest w przybliżeniu dwukrotnie większa niż w kompozycji na bazie PS. Wartości wytrzymałości na rozciąganie i zginanie kompozycji PS/DOPO zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości uniepalniacza. Wartości tych parametrów dla kompozycji PMMA/DOPO nie różnią się w istotny sposób od tych dla niemodyfikowanego polimeru. Wpływ dodatku DOPO jest najbardziej znaczący przy dodatku DOPO do matrycy polimerowej w ilości 10 części wagowych (na 100 części wagowych polimeru). Wartości wytrzymałości na rozciąganie są prawie o 10% mniejsze dla PS-10 i o 20% dla PMMA-10 w porównaniu z niemodyfikowanymi polimerami.

W przypadku wytrzymałości na zginanie wpływ dodatku uniepalniającego odnotowano jedynie dla kompozycji PS/DOPO (dla PS-10 wartość wytrzymałości na zginanie zmniejszyła się o 13% w porównaniu z PS). Dla PMMA wartość nie zmniejszyła się wraz ze wzrostem zawartości DOPO w kompozycji. Najniższą wartość odnotowano dla PMMA-1 (112,3 MPa), podczas gdy próbka PMMA wykazywała wyższą wytrzymałość na zginanie (117,9 MPa). Maksymalny dodatek DOPO do matrycy PMMA nie miał wpływu na tę właściwość.



Ryc. 6.7. Stanowisko do badania wytrzymałości próbki: a) na rozciąganie, b) na zginanie



$$l_1 = 80 \pm 2 \text{ mm}$$

$$r = 24 \pm 1 \text{ mm}$$

$$b_2 = 20 \pm 2 \text{ mm}$$

$$l_2 = 109,3 \pm 3,2 \text{ mm}$$

$$h = 4 \pm 2 \text{ mm}$$

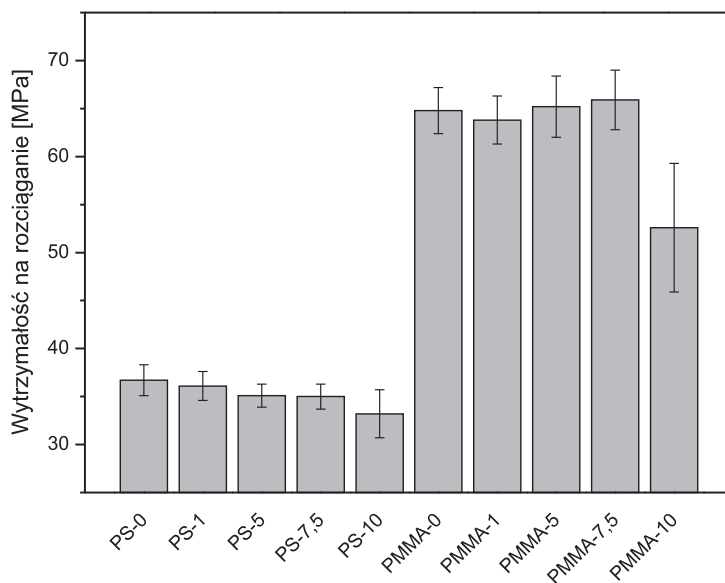
$$L = 115 \pm 1 \text{ mm}$$

$$l_3 = 170 \text{ mm}$$

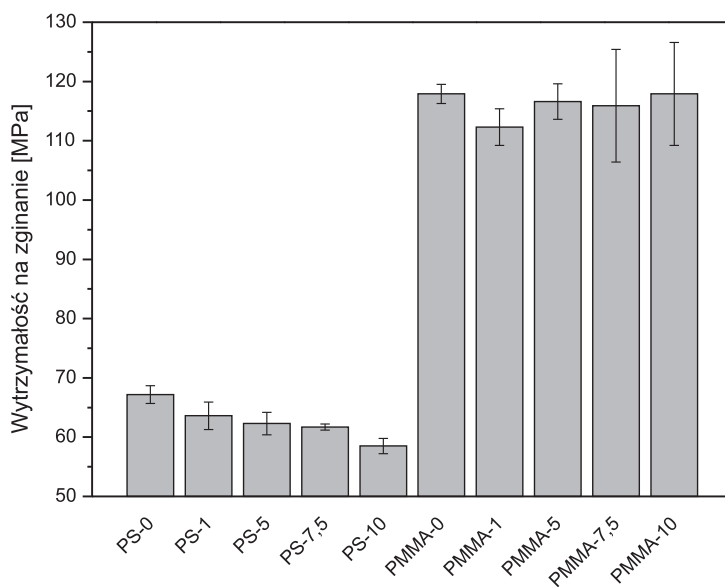
$$b_1 = 10 \pm 2 \text{ mm}$$

$$L_0 = 75 \pm 0,5 \text{ mm}$$

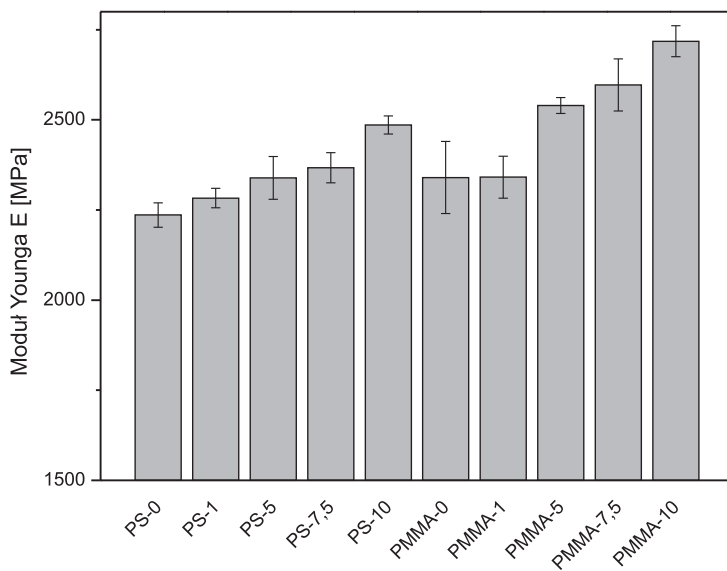
Ryc. 6.8. Próbkę do badań wytrzymałościowych [102]



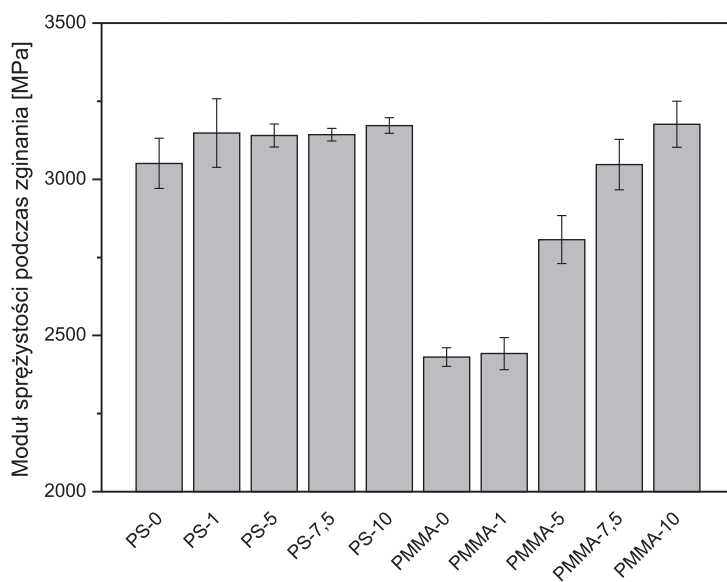
Ryc. 6.9. Wytrzymałość na rozciąganie materiałów modyfikowanych DOPO



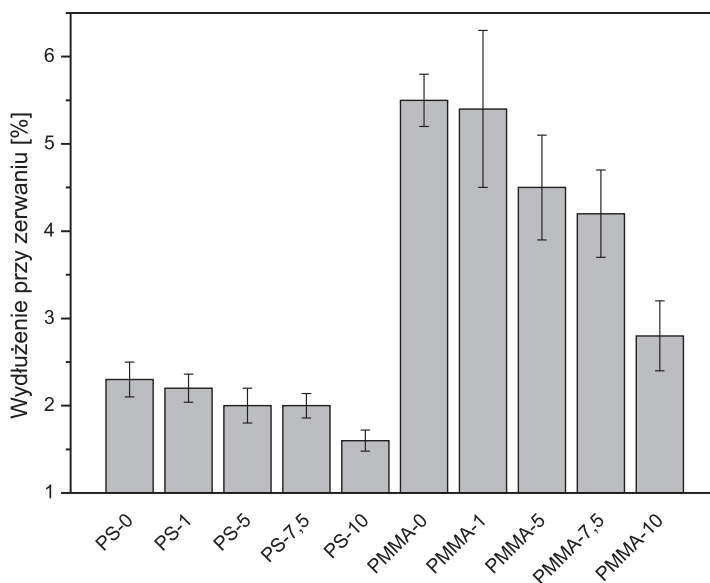
Ryc. 6.10. Wytrzymałość na zginanie materiałów modyfikowanych DOPO



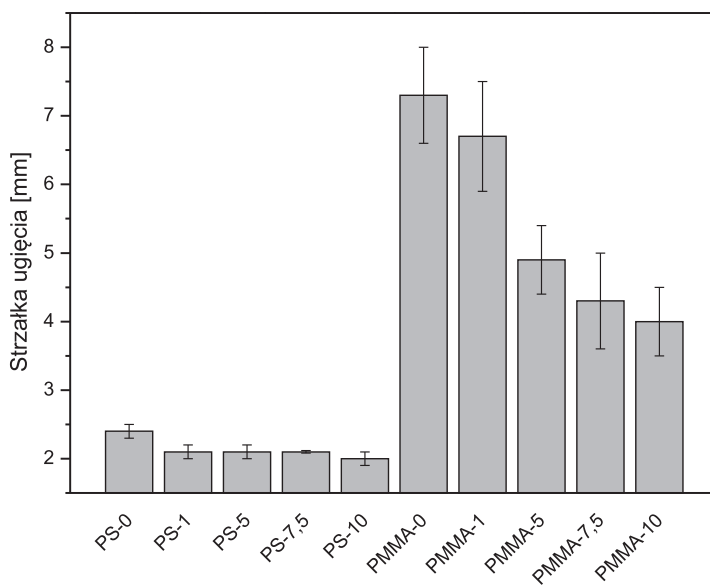
Ryc. 6.11. Moduł Younga E materiałów modyfikowanych DOPO



Ryc. 6.12. Moduł sprężystości podczas zginania materiałów modyfikowanych DOPO



Ryc. 6.13. Wydłużenie przy zerwaniu materiałów modyfikowanych DOPO



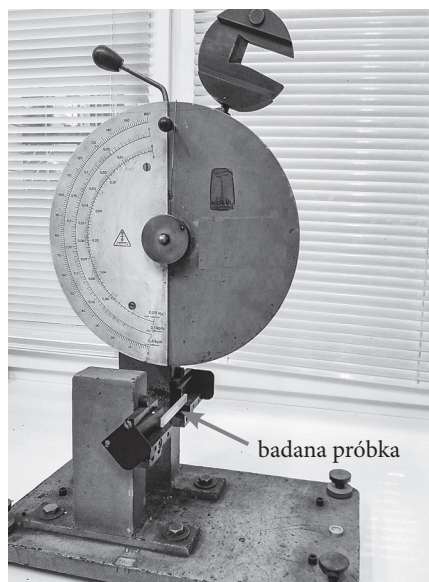
Ryc. 6.14. Strzałka ugięcia materiałów modyfikowanych DOPO

Dodatek nieorganicznego modyfikatora spowodował wzrost wartości modułu Younga E (przy jednoosiowym rozciąganiu), zarówno dla kompozycji na bazie PS, jak i PMMA (ryc. 6.11). W przypadku kompozycji opartych na PS największy wzrost sztywności zaobserwowano dla kompozycji PS-10 (moduł Younga E osiągnął wartość 2486 MPa, a moduł sprężystości podczas zginania – 3172 MPa). Dla porównania niemodyfikowany PS osiągnął wartości odpowiednio 2236 i 3051 MPa. W przypadku kompozycji na bazie PMMA wzrost wartości tych właściwości był jeszcze większy – moduł Younga E osiągnął wartość 2718 MPa, a moduł sprężystości podczas zginania – 3176 MPa dla PMMA-10 (ryc. 6.11 i 6.12).

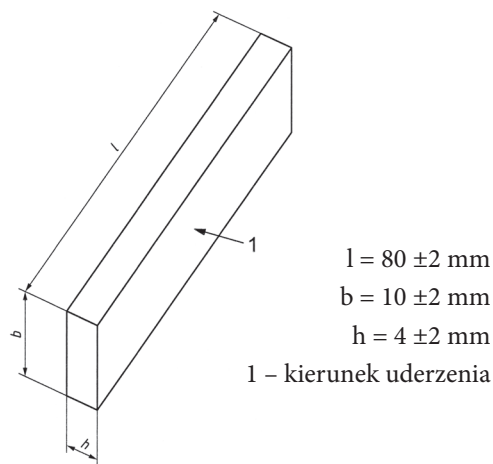
Wydłużenie przy zerwaniu (ryc. 6.13), jak również strzałka ugięcia (ryc. 6.14) w przypadku kompozycji PS/DOPO nieznacznie pogorszyły się wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora.

Spadek wartości wydłużenia przy zerwaniu i strzałki ugięcia odnotowano dla materiałów na bazie PMMA, w szczególności zawierających maksymalny udział modyfikatora (10 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. polimeru).

W celu określenia odporności materiałów na pęknięcie przy uderzeniu wyznaczono udarność, która jest także miarą kruchości materiału. Badanie udarności przeprowadzono metodą Charpy'ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179. Do oznaczania udarności zastosowano młot Zwick D-7900 (ryc. 6.15), umożliwiający uzyskanie



Ryc. 6.15. Stanowisko do badania udarności metodą Charpy'ego



Ryc. 6.16. Próbka do badań udarności [97]

prędkości ostrza młota w chwili uderzenia o próbkę 2,9 m/s. Do badań wykorzystano beleczki o wymiarach jak na ryc. 6.16. Badania pracy łamania stosowane są w celu określenia zachowania materiału przy dużych prędkościach odkształceń.

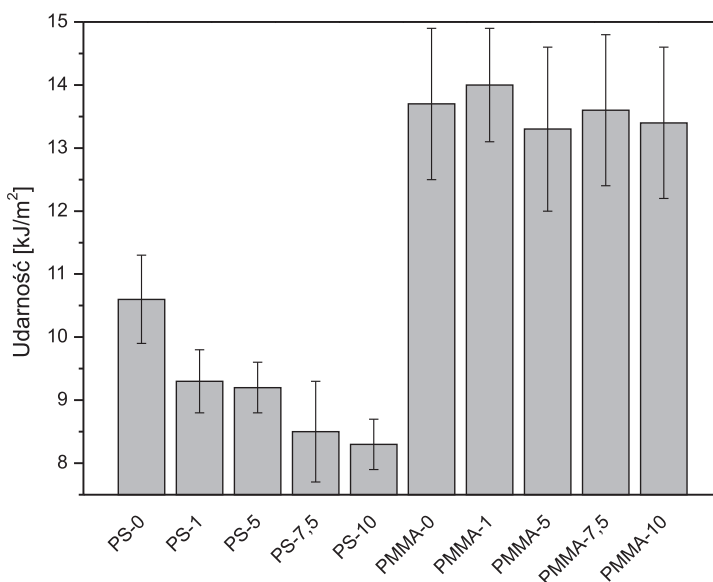
W przypadku próbek bez karbu udarność określa się z równania 6.1 [97].

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (6.1)$$

gdzie:

a_{cU} – udarność próbki bez karbu [kJ/m^2], E_c – energia młota potrzebna do złamania próbki [J], h – grubość próbki [mm], b – szerokość próbki [mm].

Wprowadzenie nieorganicznego modyfikatora do matrycy polimerowej spowodowało spadek udarności jedynie w materiałach na bazie PS (o 22% dla PS-10 w porównaniu z niemodyfikowanym polimerem, ryc. 6.17).

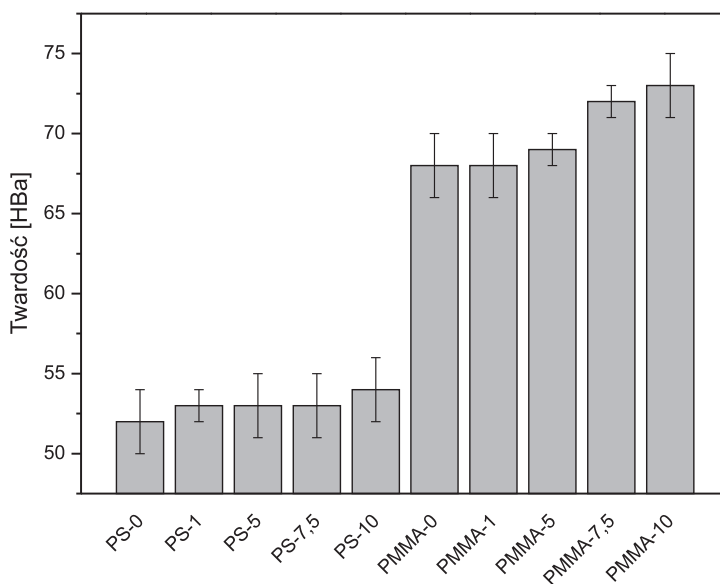


Ryc. 6.17. Udarność materiałów modyfikowanych DOPO

W celu określenia twardości termoplastów przeprowadzono badanie twardościomierzem Barcola, które polega na wciskaniu stożka w materiał (ryc. 6.18) w temperaturze 23°C zgodnie z normą PN-EN 59 [71]. Średnie arytmetyczne wyników uzyskanych dla ośmiu próbek otrzymanych kompozycji oraz niemodyfikowanych polimerów PS i PMMA przedstawiono na ryc. 6.19.



Ryc. 6.18. Twardościomierz Barcola



Ryc. 6.19. Twardość materiałów modyfikowanych DOPO

Dodatek DOPO do matrycy polimerowej spowodował niewielki wzrost twardości (niemal niezauważalny) dla materiałów na bazie PS.

6.2.3. Właściwości reologiczne

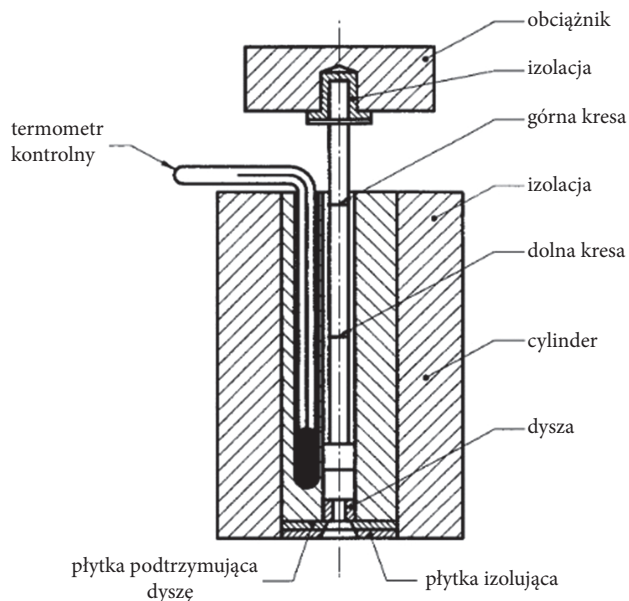
W przypadku tworzyw termoplastycznych niezwykle istotne jest poznanie parametrów przetwórczych tworzywa, przede wszystkim zdolności do płynięcia. W tym celu wyznacza się objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (MVR)

zgodnie z normą PN-EN ISO 1133, używając plastometru obciążnikowego [82]. Oznaczenie MVR jest przydatne przy porównywaniu modyfikowanych tworzyw termoplastycznych. Badanie polega na pomiarze średniej prędkości płynięcia tworzywa przy ustalonych wartościach temperatury i ciśnienia. Badana próbka tworzywa jest uplastyczniana w ogrzewanym cylindrze. Następnie uplastycznione tworzywo jest wytłaczane przez dyszę znajdującą się w dolnej części cylindra (ryc. 6.20). Wynikiem pomiaru jest objętość wytłaczanego pręcika odcinanego po upływie określonego czasu.

Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia wyrażony w $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ oblicza się z równania 6.2.

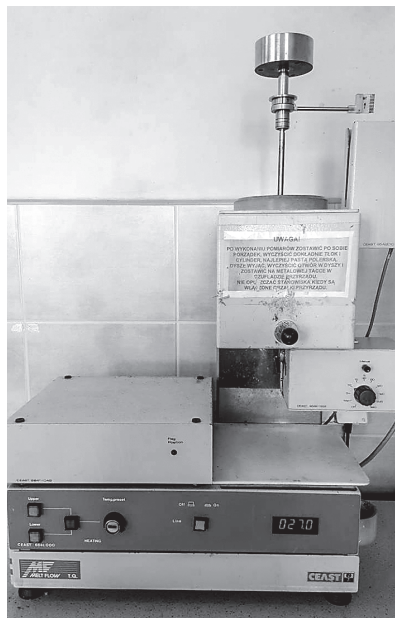
$$MVR_{(T,P)} = \frac{At_o l}{t_1} \quad (6.2)$$

gdzie: T – temperatura oznaczania [$^{\circ}\text{C}$], P – obciążenie nominalne [kg], A – średnia powierzchnia przekroju poprzecznego tłoka i cylindra [cm^2], t_o – czas odniesienia: 600 s, t_1 – z góry założony czas pomiaru lub średnia wartość poszczególnych czasów pomiaru [s], l – z góry założona odległość przesunięcia tłoka lub średnia wartość poszczególnych pomiarów odległości [mm].

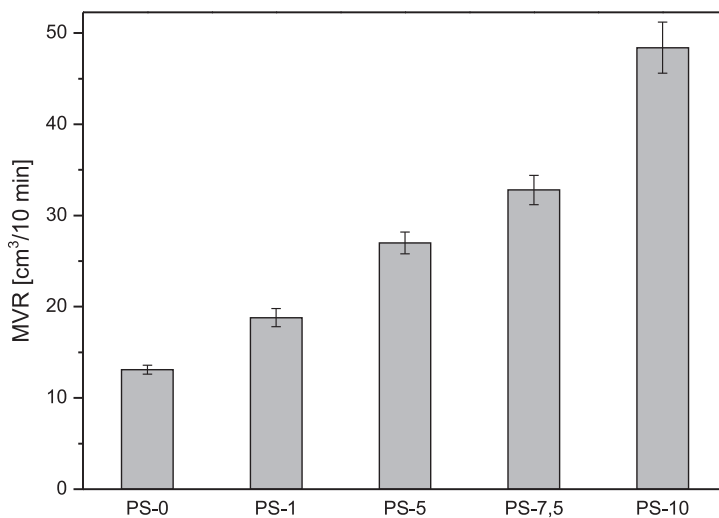


Ryc. 6.20. Schemat plastometru obciążnikowego [82]

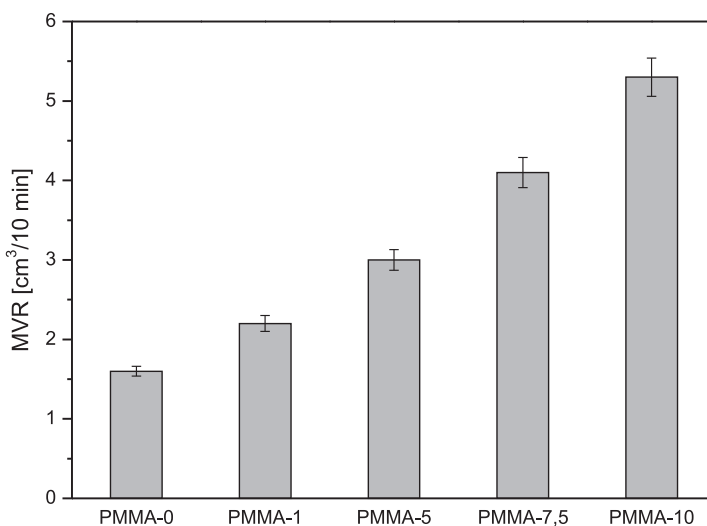
Wykorzystując plastometr obciążnikowy firmy Melt Flow T. Q CEAST 6841/048 (ryc. 6.21), wyznaczono objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozycji termoplastycznych przy obciążeniu 5 kg, w temperaturze 200°C.



Ryc. 6.21. Stanowisko do wyznaczania objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia



Ryc. 6.22. Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozycji PS/DOPO



Ryc. 6.23. Objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia kompozycji PMMA/DOPO

Na ryc. 6.22 i 6.23 przedstawiono wartości MVR (średnie arytmetyczne wyników uzyskanych dla 10 próbek) otrzymanych kompozycji oraz niemodyfikowanych polimerów PS i PMMA.

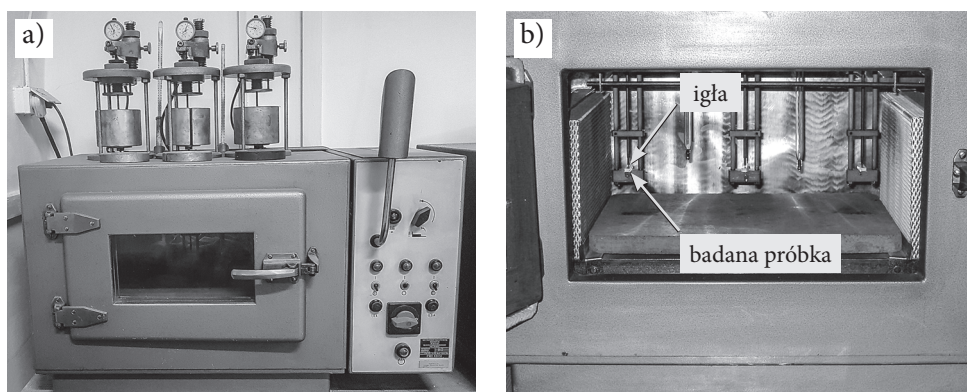
Wprowadzenie DOPO do matrycy polimerowej wpłynęło na zmianę wartości MVR zarówno w przypadku PS (ryc. 6.22), jak i PMMA (ryc. 6.23). Dodatek zaledwie 1 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. polimeru spowodował wzrost tego parametru o 43,5% w stosunku do niemodyfikowanego PS (z 13,1 cm³/10 min dla PS-0 do 18,8 cm³/10 min dla PS-1) oraz o 37,5% w stosunku do niemodyfikowanego PMMA (z 1,6 cm³/10 min dla PMMA-0 do 2,2 cm³/10 min dla PMMA-1). Dalszy wzrost udziału DOPO spowodował wzrost wartości o ok. 350% w porównaniu z wyjściowym termoplastem.

6.2.4. Odporność cieplna, stabilność termiczna oraz palność modyfikowanych termoplastów

Osłony polimerowe w warunkach eksploatacji narażone są często na działanie ciepła, którego źródłem są zabezpieczane procesy przetwórcze, w tym gorące powierzchnie, części maszyn i obrabiane przedmioty metalowe. W przypadku tych ostatnich powstające odpady (np. wióry) mogą wejść w bezpośredni kontakt z osłoną. Istotne jest więc wyznaczenie temperatury osłony, powyżej której następuje jej uszkodzenie, co może skutkować koniecznością wymiany elementu osłony na nowy. Ponadto

w razie możliwości kontaktu osłony z płomieniem wymagana jest znajomość reakcji materiału na oddziaływanie małych źródeł podpalania.

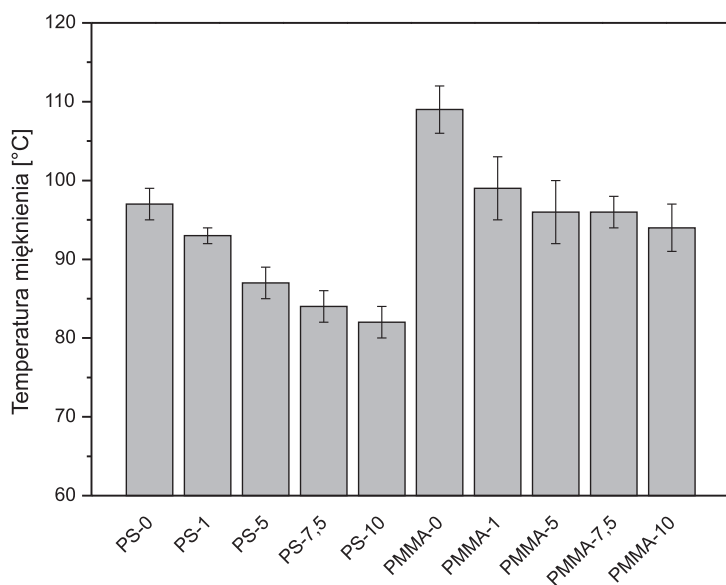
Z punktu widzenia bezpieczeństwa użytkowania osłon niezwykle istotna jest ich odporność cieplna. Jest ona rozumiana jako zmiana właściwości mechanicznych (np. twardości), zachodząca pod wpływem podwyższonej temperatury. Większość badań odporności cieplnej materiałów polega na tym, że oznacza się temperaturę, w której pod wpływem standardowego obciążenia występują założone z góry odkształcenia. Odporność cieplną sztywnych tworzyw termoplastycznych wyznacza się metodą Vicata. Polega ona na określeniu temperatury (tzw. temperatury mięknięcia wg Vicata), w której znormalizowana tępa igła stalowa o określonym przekroju, pod działaniem określonego obciążenia i przy równomiernym wzroście temperatury zagłębi się w powierzchnię próbki na głębokość 1 mm [99]. Temperaturę mięknięcia T_m kompozycji polimerowych według Vicata wyznaczono zgodnie z normą EN ISO 306, stosując aparat Vicat FWV 633.10 firmy Fritz Heckert GmbH (ryc. 6.24). Szybkość nagrzewania komory badawczej wynosiła 50°C/h.



Ryc. 6.24. Stanowisko do oznaczania temperatury mięknięcia tworzyw sztucznych metodą Vicata: a) widok z zewnątrz, b) komora badawcza

Zarówno kompozycje PS/DOPO, jak i PMMA/DOPO charakteryzowały się niższą temperaturą mięknięcia niż polimery niemodyfikowane (ryc. 6.25). Dodatek DOPO do matrycy polimerowej spowodował największy spadek wartości T_m dla największego udziału DOPO – 10 cz. wag. modyfikatora na 100 cz. wag. polimeru (tj. o 15°C zarówno dla PS-10, jak i PMMA-10 w porównaniu z wartością temperatury mięknięcia odnotowaną odpowiednio dla PS-0 i PMMA-0).

Termostabilność polimeru jest określana za pomocą temperatury, w której rozpoczyna się jego rozkład chemiczny. Związana jest z budową makrocząsteczki

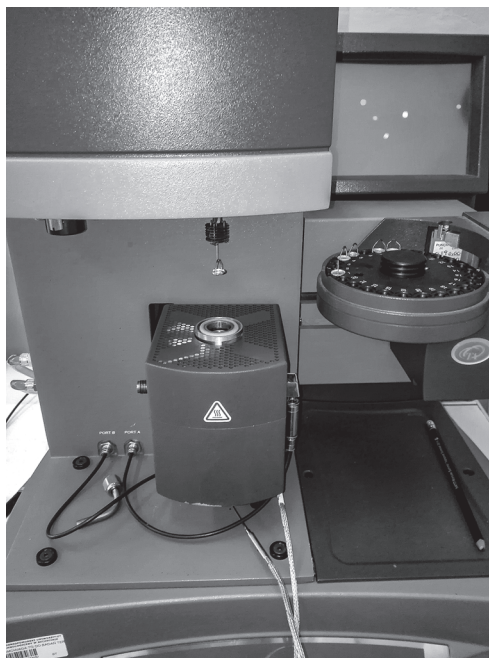


Ryc. 6.25. Temperatura mięknięcia materiałów modyfikowanych DOPO

polimeru. Polepszeniu odporności termicznej sprzyja większa sztywność makrocząsteczki. Można ją podwyższyć dzięki wprowadzeniu pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych czy wiązań wodorowych. Najbardziej konwencjonalną techniką analizowania rozkładu materiałów polimerowych jest analiza termogravimetryczna (TGA). Dostarcza ona informacji, na podstawie których można formułować wnioski na temat prawdopodobnego mechanizmu rozkładu materiałów w uprzednio ustalonych warunkach eksperymentalnych.

Termostabilność określono jako ubytek 10 i 50% masy próbki (T_{10} i T_{50}) w atmosferze powietrza przy użyciu analizatora Q5000 firmy TA Instruments (ryc. 6.26) w zakresie temperatur 25÷600°C i przy wzroście temperatury 10°C/min. Ponadto na podstawie równania 1.1 obliczono wartość temperatury początku rozkładu T_d . Wyniki przedstawiono w tab. 6.2.

Dodatek DOPO do PS praktycznie nie wpłynął na zmianę wyznaczanych parametrów (tab. 6.2). Wyjątek stanowi wartość T_{10} , która dla PS-10 była o 11°C niższa od wartości odnotowanej dla niemodyfikowanego PS. Wprowadzenie DOPO do PMMA spowodowało spadek wartości temperatury ubytku 10% masy o ok. 20°C (1 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. PMMA) oraz o ok. 30°C dla pozostałych kompozycji. Na podstawie obliczonej temperatury rozkładu można wnioskować, że rozkład termiczny materiałów na bazie PMMA rozpoczyna się w temperaturze o ok. 10°C niższej niż materiałów na bazie PS.

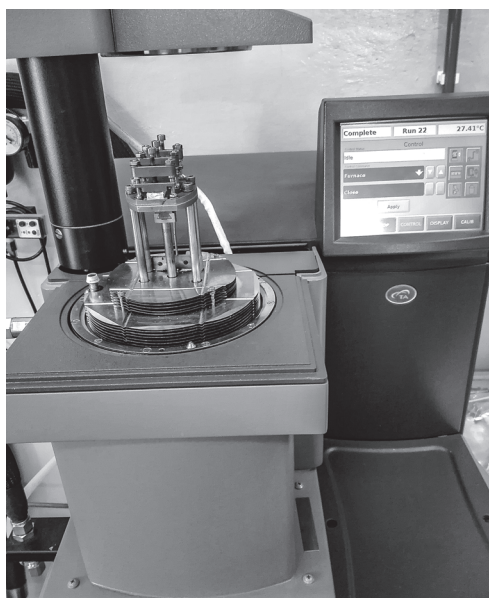


Ryc. 6.26. Analizator Q5000

Tabela 6.2. Wartości temperatur ubytku 10 i 50% masy materiałów modyfikowanych DOPO oraz temperatura ich początku rozkładu

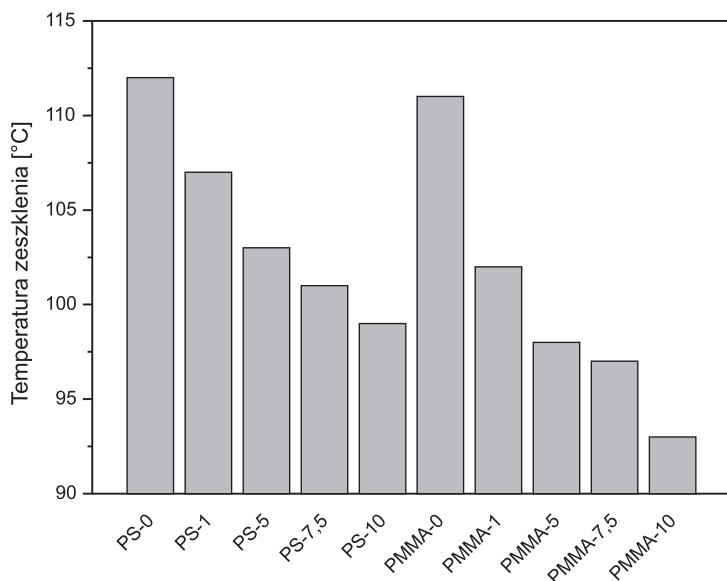
Kompozycja	Temperatura ubytku masy [°C]		Temperatura początku rozkładu [°C]
	T ₁₀	T ₅₀	T _d
PS-0	316	367	330
PS-1	313	365	329
PS-5	312	366	329
PS-7,5	311	368	331
PS-10	305	365	329
PMMA-0	315	351	316
PMMA-1	293	353	318
PMMA-5	283	352	317
PMMA-7,5	281	351	316
PMMA-10	284	355	320

Niezwykle ważnym parametrem termicznym polimerów jest ich temperatura zeszklenia T_g . Jest to temperatura, powyżej której polimer jest giętki i miękki. Uznawana jest za temperaturę, której wartość wyznacza stosowanie polimerów w warunkach normalnych. Do wyznaczania T_g stosuje się m.in. różnicową kalorymetrię skaningową, analizę dielektryczną, analizę termomechaniczną oraz dynamiczną analizę mechaniczną. Badania dynamiczne należą do badań nieniszczących. Za ich pomocą określa się właściwości materiałów podczas działania zmiennych obciążeń. Dynamiczna analiza mechaniczna zwana jest również dynamiczną analizą termomechaniczną (DMTA) [108]. Temperaturę zeszklenia materiałów modyfikowanych DOPO wyznaczono za pomocą dynamicznego analizatora termomechanicznego Q800 firmy TA Instruments (ryc. 6.27) dla następujących warunków: zakres temperatury $45 \div 130^\circ\text{C}$, szybkość ogrzewania $3^\circ\text{C}/\text{min}$, częstotliwość 1 Hz, amplituda $25 \mu\text{m}$.



Ryc. 6.27. Dynamiczno-mechaniczny analizator termiczny DMTA Q800

Wprowadzenie DOPO do matrycy polimerowej spowodowało przesunięcie temperatury zeszklenia w stronę niższych wartości zarówno w przypadku kompozycji na bazie PS, jak i PMMA (ryc. 6.28). Podobnie jak w przypadku wartości temperatury mięknięcia największy spadek wartości T_g w obu przypadkach miał miejsce dla największego udziału DOPO w matrycy polimerowej. Najniższą temperaturą zeszkle-



Ryc. 6.28. Temperatura zeszklenia materiałów modyfikowanych DOPO

nia charakteryzowała się kompozycja PMMA-10, dla której wartość tego parametru była o 18°C niższa niż dla niemodyfikowanego PMMA. Dla PS-10 wartość ta uległa zmniejszeniu o 13°C w stosunku do niemodyfikowanego PS.

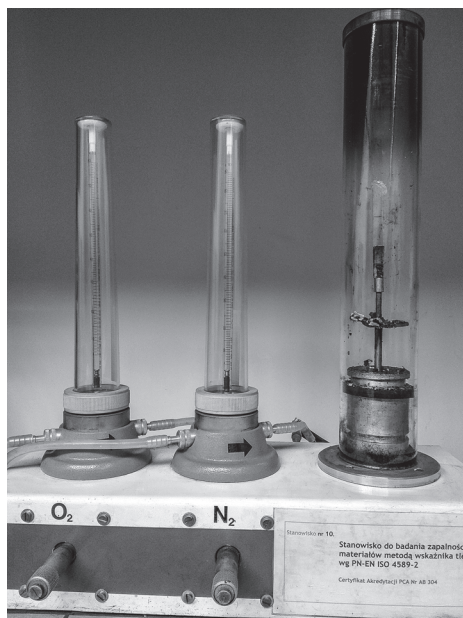
Wskaźnik tlenowy jest miarą palności materiałów, czyli tendencji do podtrzymywania spalania po zaistnieniu płomienia. Jest to najmniejsze stężenie tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, wprowadzonej w temperaturze pokojowej, przy którym palenie materiału jest zaledwie podtrzymywane [101]. Dla mieszaniny gazowej dwuskładnikowej określa go wzór 6.3.

$$OI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100 [\%] \quad (6.3)$$

gdzie: $[O_2]$ i $[N_2]$ – stężenie tlenu i stężenie azotu w mieszaninie gazowej dwuskładnikowej wyrażone w procentach ułamka objętościowego.

Metodę badania palności materiałów za pomocą wskaźnika tlenowego stosuje się do wszystkich tworzyw sztucznych w celu porównawczej oceny ich zapalności. Stężenie tlenu w atmosferze jest podstawowym parametrem wpływającym na podtrzymanie ciągłego spalania materiałów. Jeśli wartość OI jest niższa niż 21%, materiał łatwo się spala w powietrzu po usunięciu płomienia, który stanowi źródło zapłonu.

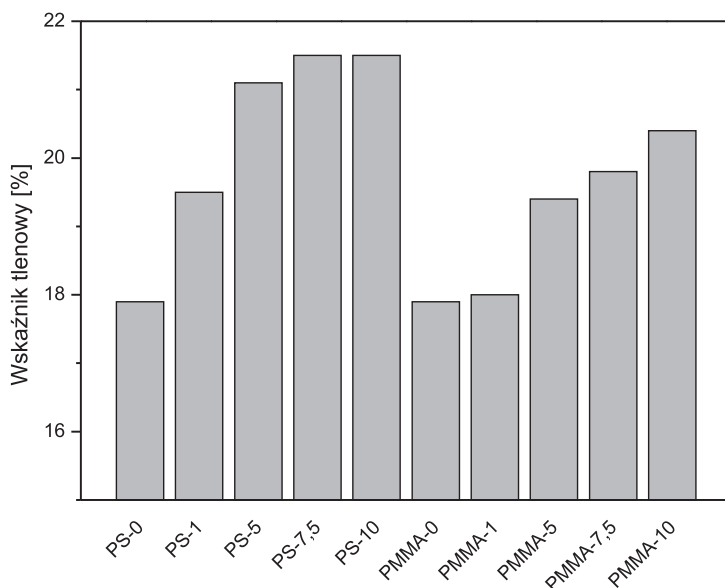
Pomiar OI przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 4589-2:2006. Wartość OI określono jako minimalne stężenie tlenu umożliwiające podtrzymanie spalania pionowo ustawionych próbek (ryc. 6.29) przez 180 s lub na długości 50 mm [101].



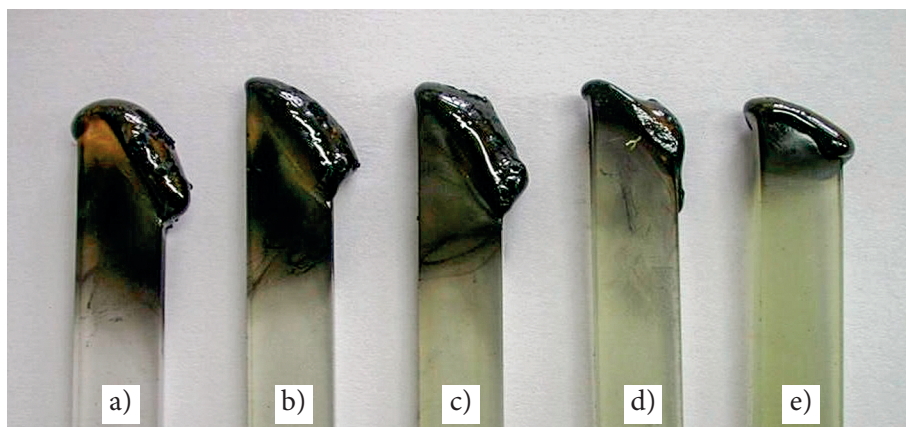
Ryc. 6.29. Stanowisko do badania zapalności materiałów metodą wskaźnika tlenowego

Niemodyfikowany polistyren (PS-0) i poli(metakrylan metylu) (PMMA-0) są łatwopalnymi materiałami, które zapalają się w atmosferze zawierającej 17,9% tlenu (ryc. 6.30). Wprowadzenie DOPO do matrycy polimerowej spowodowało wzrost wartości OI . W przypadku kompozycji PS/DOPO OI uległ podwyższeniu w widoczny sposób już przy najmniejszym udziale uniepalniacza w matrycy polimerowej (19,5% dla PS-1). Największy wzrost zaobserwowano dla PS-7,5 ($OI = 21,5\%$). Dalszy wzrost zawartości uniepalniacza w kompozycji PS/DOPO nie wpłynął na zmianę wartości OI . W przypadku kompozycji PMMA/DOPO wpływ dodatku uniepalniacza nie był tak znaczący. Najwyższą wartość OI odnotowano dla PMMA-10 (20,4%).

Na ryc. 6.31 i 6.32 przedstawiono próbki materiałów do wyznaczenia OI po zakończeniu badania. W trakcie spalania kompozycji PS/DOPO na powierzchni tworzywa powstała zwęglona powłoka ograniczająca ilość wydzielanego ciepła potrzebnego do podtrzymania procesu spalania (ryc. 6.31). Im większy był udział uniepalniacza w kompozycji, tym szybciej przerwana została reakcja spalania.

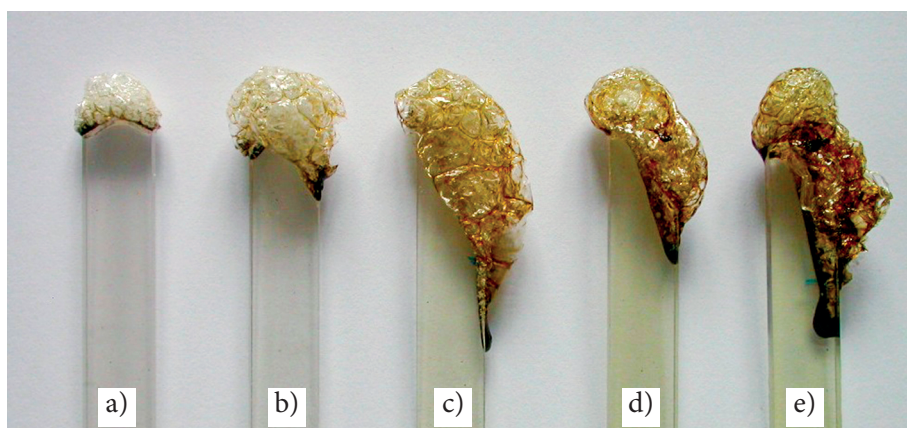


Ryc. 6.30. Wskaźnik tlenowy materiałów modyfikowanych DOPO



Ryc. 6.31. Próbkki materiałów po badaniu zapalności metodą wskaźnika tlenowego:
a) PS, b) PS-1, c) PS-5, d) PS-7,5, e) PS-10 [126]

Zmniejszanie ilości karbonizatu (wraz ze wzrostem zawartości DOPO w matrycy polimerowej) może świadczyć o jednoczesnej inhibicji procesu spalania w fazie gazowej. W przypadku kompozycji bazujących na PMMA można zauważyć, że w trakcie spalania wydzielala się duża ilość gazów. Im większy był udział uniepalniacza, tym



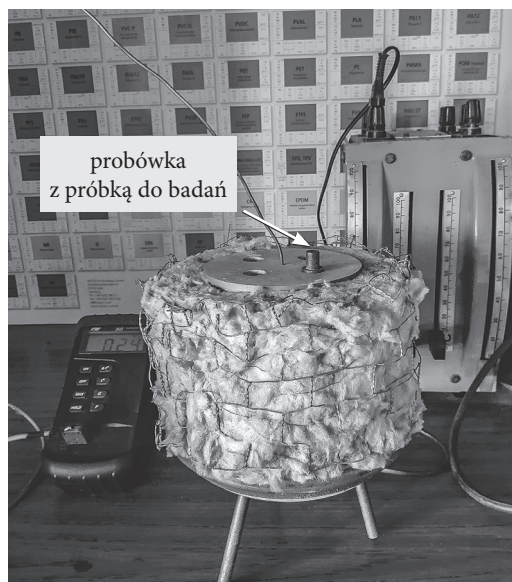
Ryc. 6.32. Próbkki materiałów po badaniu zapalności metodą wskaźnika tlenowego:
a) PMMA, b) PMMA-1, c) PMMA-5, d) PMMA-7,5, e) PMMA-10 [38]

większa była ilość karbonizatu stanowiącego barierę dla gazów i większa ilość spionionego materiału pod warstwą karbonizatu (ryc. 6.32).

Parametrem wykorzystywanym do oceny zagrożenia pożarowego jest temperatura zapalenia T_z tworzywa sztucznego [26]. Jest to najniższa temperatura powierzchni grzejnej, przy której produkty gazowe rozkładu termicznego badanego materiału zapalają się pod wpływem przyłożonego termicznego bodźca punktowego. W celu wyznaczenia T_z badanych kompozycji wykorzystano metodę opisaną w normie PN-69/C-89022. W metodzie tej próbkę badanego tworzywa umieszcza się w próbówce i wstawia do ogrzewanego elektrycznie bloku grzejnego (ryc. 6.33). Blok ogrzewa się do temperatury o 10°C niższej od spodziewanej temperatury zapalenia. Za pomocą palnika (o długości płomienia ok. 10 mm) podejmuje się próbę zapalenia produktów gazowych wydzielających się przez otwór próbówki. Podnosząc temperaturę bloku, ponawia się próbę zapalenia aż do momentu, gdy płomień nad wylotem z próbówki utrzymuje się przez co najmniej 5 s [58].

Wyniki przedstawione w tab. 6.3 są średnią arytmetyczną temperatury wyznaczonej dla trzech próbek każdego materiału.

Dodanie DOPO do matrycy polimerowej wpłynęło na podwyższenie T_z tworzyw w porównaniu z niemodyfikowanymi polimerami. Dla kompozycji na bazie PS wartości T_z są o ok. 50°C wyższe niż w przypadku odpowiednich kompozycji na bazie PMMA. Najwyższą temperaturą zapalenia charakteryzuje się materiał PS-10 (10 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. PS). Jest to wartość o 19°C wyższa niż dla niemodyfikowanego polimeru. Największy wpływ wprowadzenia uniepalniacza na wzrost T_z odnotowano dla PMMA-10 – wzrost wartości aż o 33°C w porównaniu z PMMA-0.



Ryc. 6.33. Stanowisko do wyznaczenia temperatury zapalenia tworzyw sztucznych

Tabela 6.3. Wartości temperatury zapalenia materiałów modyfikowanych DOPO

Kompozycja	Temperatura zapalenia [°C]
PS-0	362
PS-1	370
PS-5	376
PS-7,5	380
PS-10	381
PMMA-0	304
PMMA-1	309
PMMA-5	317
PMMA-7,5	331
PMMA-10	337

Wzrost wartości T_z wraz ze zwiększeniem udziału uniepalniacza w polimerze łączy się ze wzrostem wartości OI . Materiały na bazie PS charakteryzują się mniejszą palnością (ulegają zapaleniu w wyższych temperaturach oraz charakteryzują się wyższym OI) niż kompozycje na bazie PMMA. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że najbardziej bezpiecznym materiałem w warunkach pożarowych jest PS-10 ($OI = 21,5\%$, $T_z = 380^\circ\text{C}$), dla którego zasięg spalania był najmniejszy.

6.2.5. Odporność chemiczna

Oslony z tworzyw sztucznych wykorzystywane są we wszystkich procesach produkcyjnych i przetwórczych, dlatego należy pamiętać, że w warunkach użytkowania mogą mieć kontakt z ciekłymi mediami procesowymi, płynami eksploatacyjnymi, olejami i smarami. Pod wpływem działania cieczy mogą zachodzić takie zjawiska jak jej pochłanianie przez tworzywo sztuczne czy ekstrakcja z tworzywa składników rozpuszczalnych w danej cieczy. Zachodzące podczas tych procesów reakcje chemiczne mogą powodować zmiany właściwości materiału.

Dla celów porównawczych (w zakresie odporności chemicznej) można zastosować metodę oznaczania skutków zanurzenia materiału w ciekłych chemikaliach wg normy PN-EN ISO 175. W metodzie tej próbki do badań poddaje się ekspozycji na działanie cieczy (ryc. 6.34). Normę tę stosuje się do tworzyw sztucznych w postaci płyt, rur, prętów i arkuszy o grubości powyżej 1 mm.



Ryc. 6.34. Stanowisko do oznaczania skutków zanurzenia materiału w ciekłych chemikaliach

W trakcie badania określa się:

- zmianę masy, wymiarów i wyglądu bezpośrednio po wyjęciu z cieczy lub po wyjęciu z cieczy i wysuszeniu;
- zmiany właściwości fizycznych (np. optycznych) bezpośrednio po wyjęciu z cieczy lub po wyjęciu z cieczy i wysuszeniu;
- ilość cieczy pochłoniętej przez próbkę.

Badanie realizuje się w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (opcjonalnie $70 \pm 2^\circ\text{C}$) dla zalecanych czasów zanurzenia:

- 24 godziny w przypadku badania krótkotrwałego;
- 1 tydzień w przypadku badania podstawowego (zwykle w temp. 23°C);
- 16 tygodni w przypadku badań długotrwałych.

Podczas badania próbek materiałów termoplastycznych skupiono się na wyznaczeniu zmian masy badanego tworzywa w badaniu podstawowym (zanurzenie przez 1 tydzień w temp. 23°C). Zmianę masy oblicza się z równania 6.4.

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 [\% \text{ wag.}] \quad (6.4)$$

gdzie: m_1 – masa próbki przed zanurzeniem [mg], m_2 – masa próbki po wyjęciu, suszeniu i powtórnym kondycjonowaniu [mg].

Suszenie realizowane jest w temperaturze 50°C do stałej masy (ok. 2 godz.) [95].

W przypadku pozostałych wielkości fizycznych, takich jak transparentność materiału, wartość końcową właściwości można odnieść do wartości początkowej zgodnie z równaniem 6.5.

$$\Delta Y = \frac{Y_2}{Y_1} \cdot 100 [\%] \quad (6.5)$$

gdzie: Y_1 – wartość danej cechy dla próbki przed zanurzeniem (lub kształtki kontrolnej), Y_2 – wartość danej cechy dla próbki po wyjęciu z cieczy, wysuszeniu i powtórnym kondycjonowaniu.

Właściwością fizyczną analizowaną po traktowaniu próbek cieczami była ich transparentność. Jest to parametr istotny dla materiałów wykorzystywanych na osłony umożliwiające obserwację chronionego obszaru. Wyniki przedstawiono w podrozdz. 6.2.6.

Odporność chemiczną badanych materiałów termoplastycznych określono, oznaczając zmianę masy badanych próbek przed zanurzeniem i po zanurzeniu w następujących cieczach:

- woda destylowana;
- wodorotlenek sodu (NaOH, 40% wag. roztwór wodny) – mocna zasada, która bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie; jest jednym z głównych surowców chemicznych wykorzystywanych w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, celulozowo-papierniczym, włókienniczym i petrochemicznym; powoduje zmydlenie tłuszczów, ma właściwości myjące i dezynfekujące, dlatego jest jednym z głównych składników przemysłowych roztworów myjących [43];

- kwas azotowy(V) (HNO_3 , 10% wag. roztwór wodny) – silny tlenowy kwas nieorganiczny, żrący; stosowany m.in. w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, do produkcji barwników, nawozów i tworzyw sztucznych;
- kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4 , 10% wag. roztwór wodny) – ma właściwości i zastosowanie podobne jak kwas azotowy;
- aceton – rozpuszczalnik organiczny z grupy ketonów; jeden z najpowszechniej stosowanych rozpuszczalników, rozpuszczający większość polimerów [43];
- metanol (alkohol metylowy) – najprostszy organiczny alkohol alifatyczny; w zakładach przemysłowych stosowany głównie jako rozpuszczalnik [43];
- toluen – związek z grupy węglowodorów aromatycznych; stosowany jako rozpuszczalnik, często do odtłuszczenia powierzchni; ponadto wykorzystuje się go jako składnik w przemyśle chemicznym oraz do produkcji farb i leków [43, 130];
- benzyna ekstrakcyjna – stosowana do odtłuszczenia powierzchni; w przemyśle wykorzystywana jest do czyszczenia części, narzędzi i innych zanieczyszczonych elementów; służy także do rozcieńczania olejów, smarów i wosków [130];
- nafta – destylat lekki ropy naftowej; wykorzystywana jest do czyszczenia narzędzi oraz innych zatłuszczonych elementów; może być również stosowana jako zmywacz antykorozyjny [130];
- olej hydrauliczny – używany jest jako medium robocze w napędach hydraulicznych i układach tłumiących [44, 130];
- detergent (10% wag. roztwór wodny) – związek lub mieszanina związków, które są aktywnym czynnikiem środków czystości; skład detergentów stosowanych w danym środku zależy od powierzchni, do której czyszczenia i dezynfekcji jest przeznaczony, rodzaju zanieczyszczenia i sposobu czyszczenia; do czyszczenia części mechanicznych, maszyn i innych powierzchni zabrudzonych stosuje się głównie alkaliczne środki odtłuszczająco-myjące; najczęściej wykorzystywane są wodne roztwory o stężeniu do 30% wag. w zależności od techniki czyszczenia (przez zanurzenie, natrysk, za pomocą myjki czy pędzla).

Kompozycje PS/DOPO są odporne na działanie większości z wymienionych cieczy (tab. 6.4). Jedynie w benzynie próbki pęczniały, ulegały „zwiotczeniu” i zmętnieniu. Aceton i toluen w analizowanym przedziale czasu powodowały ich całkowite rozpuszczenie.

Kompozycje polimerowe na bazie PMMA są odporne tylko na działanie roztworu NaOH, nafty i oleju hydraulicznego (tab. 6.5). Po 7 dniach kontaktu z tymi cieczami nie odnotowano zmiany masy próbek. Materiały na bazie PMMA charakteryzowały się absorpcją wody na niskim poziomie, a zanurzenie próbek w wodzie nie powodowało zmiany ich kształtu. Z danych literaturowych wynika, że mimo hydrofobowej natury PMMA może zaabsorbować aż do 2% wag. H_2O [53]. Podobnie jak w przy-

Tabela 6.4. Odporność kompozycji polimerowych na bazie PS na wybrane ciecze
(czas kontaktu 7 dni, temp. 23°C)

Ciecz	PS-0	PS-1	PS-5	PS-7,5	PS-10
Woda destylowana	–	–	–	–	–
Roztwór NaOH	–	–	–	–	–
Roztwór HNO ₃	–	–	–	–	–
Roztwór H ₂ SO ₄	–	–	–	–	–
Aceton	↓	↓	↓	↓	↓
Metanol	–	–	–	–	–
Toluen	↓	↓	↓	↓	↓
Benzyna ekstrakcyjna	P	P	P	P	P
Nafta	–	–	–	–	–
Olej hydrauliczny	–	–	–	–	–
Roztwór detergentu	–	–	–	–	–

↑ – absorbuje ciecz, ↓ – rozpuszcza się, „–” – nie rozpuszcza się, P – pęcznieje

Tabela 6.5. Odporność kompozycji polimerowych na bazie PMMA na wybrane ciecze
(czas kontaktu 7 dni, temp. 23°C)

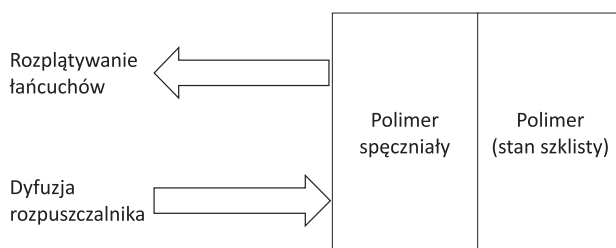
Ciecz	PMMA-0	PMMA-1	PMMA-5	PMMA-7,5	PMMA-10
Woda destylowana	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,2\%$	↑ $\Delta m = 0,2\%$	↑ $\Delta m = 0,2\%$
Roztwór NaOH	–	–	–	–	–
Roztwór HNO ₃	↑ $\Delta m = 0,4\%$	↑ $\Delta m = 0,4\%$	↑ $\Delta m = 0,4\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$
Roztwór H ₂ SO ₄	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$
Aceton	↓	↓	↓	↓	↓
Metanol	P	P	P	P	P
Toluen	↓	↓	↓	↓	↓
Benzyna ekstrakcyjna	↑ $\Delta m = 0,1\%$	↑ $\Delta m = 0,1\%$	↑ $\Delta m = 0,1\%$	↑ $\Delta m = 0,1\%$	↑ $\Delta m = 0,1\%$
Nafta	–	–	–	–	–
Olej hydrauliczny	–	–	–	–	–
Roztwór detergentu	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$	↑ $\Delta m = 0,3\%$

↑ – absorbuje ciecz, ↓ – rozpuszcza się, „–” – nie rozpuszcza się, P – pęcznieje

padku wody kompozycje na bazie PMMA absorbowały wodne roztwory kwasów azotowego i siarkowego oraz roztwór detergentu (0,3÷0,4%). Próbki PMMA/DOPO pęczniały w metanolu, ulegały „zwiotczeniu” i zmętnieniu. W acetonie i toluenie kompozycje na bazie PMMA tak jak materiały PS/DOPO uległy całkowitemu rozpuszczeniu.

Rozpuszczanie polimerów jest procesem powolnym, który może trwać nawet kilka tygodni, szczególnie gdy polimer charakteryzuje się dużą masą cząsteczkową. Rozpuszczone makrocząsteczki zajmują w roztworze bardzo dużą objętość, ponieważ kłębek polimeru pęcznieje, a segmenty łańcucha oddalają się od siebie. Rozpuszczanie zachodzi najłatwiej, gdy polarność polimeru i rozpuszczalnika jest taka sama. W przypadku polimerów krystalicznych rozpuszczalność pogarsza się wraz ze wzrostem temperatury topnienia i ich rozpuszczenie możliwe jest po rozpuszczeniu krystalitów. Poniżej temperatury topnienia krystalitów polimery te w rozpuszczalniku ulegają spęcznieniu [21].

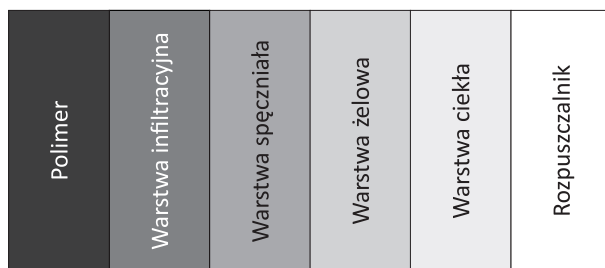
Rozpuszczanie polimeru w rozpuszczalniku obejmuje dwa procesy, a mianowicie dyfuzję rozpuszczalnika i „rozplątywanie” łańcuchów polimerowych (ryc. 6.35) [50].



Ryc. 6.35. Schemat dyfuzji rozpuszczalnika i rozpuszczania polimeru [50]

Na skutek penetracji rozpuszczalnika w głąb próbki polimeru dochodzi do spęcznienia, a następnie rozpuszczenia materiału. Pierwszym etapem jest wypychanie pęczniejącego polimeru w kierunku rozpuszczalnika. Dalsze przenikanie rozpuszczalnika w głąb zwiększa grubość spęcznianej warstwy, aż do momentu osiągnięcia stanu quasi-statycznego, gdy transport makrocząsteczek z powierzchni do roztworu zapobiega dalszemu wzrostowi spęcznianej warstwy. W trakcie oddziaływania między polimerem a rozpuszczalnikiem struktura na granicy faz zmienia się. Można wyróżnić warstwy przedstawione schematycznie na ryc. 6.36.

Zdarza się jednak, że warstwa żelowa się nie tworzy, co opisano w przypadku PMMA. Podczas rozpuszczania PMMA w kilku rozpuszczalnikach w temperaturze zeszklenia (106°C) wyróżniono takie same warstwy jak przedstawione na ryc. 6.36. Jednakże zmniejszanie temperatury, w której prowadzono doświadczenie, powo-



Ryc. 6.36. Schematyczny przekrój warstw na granicy polimeru i rozpuszczalnika [50]

dowało stały spadek grubości warstwy żelu aż do osiągnięcia temperatury, w której ta część przekroju powierzchni nie była widoczna. Poniżej tej temperatury niewielkie fragmenty próbki odrywały się od powierzchni. W porównaniu z PMMA polistyren ulega „normalnemu” rozpuszczaniu w większości rozpuszczalników z powodu niższej temperatury, w której zanika warstwa żelu [50].

6.2.6. Właściwości optyczne

Dla osłon pozwalających na obserwację osłanianego obszaru lub maszyny istotnym parametrem jest przezroczystość. W pracy wykorzystano spektroskopię UV/VIS do oceny wpływu obecności uniepalniacza w matrycy polimerowej na przepuszczalność promieniowania widzialnego (VIS), UV (z uwagi na możliwość oddziaływania na wzrok pracownika w przypadku zastosowania materiału do osłaniania obszaru, w którym znajduje się źródło promieniowania UV) oraz IR (docierającego do pracownika promieniowania cieplnego). Widmo UV/VIS przedstawiane jest jako zależność absorbancji A lub transmitancji T od długości fali promieniowania. Transmitancja to stosunek natężenia wiązki promieniowania przenikającego przez próbkę I_t do natężenia wiązki padającej I_0 , wyrażony w procentach, zgodnie z równaniem 6.6.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100 [\%] \quad (6.6)$$

Transmitancja przyjmuje wartości w zakresie od 0 (brak przepuszczalności) do 100% (całkowita przepuszczalność).

Zakres promieniowania elektromagnetycznego charakterystyczny dla UV/VIS obejmuje:

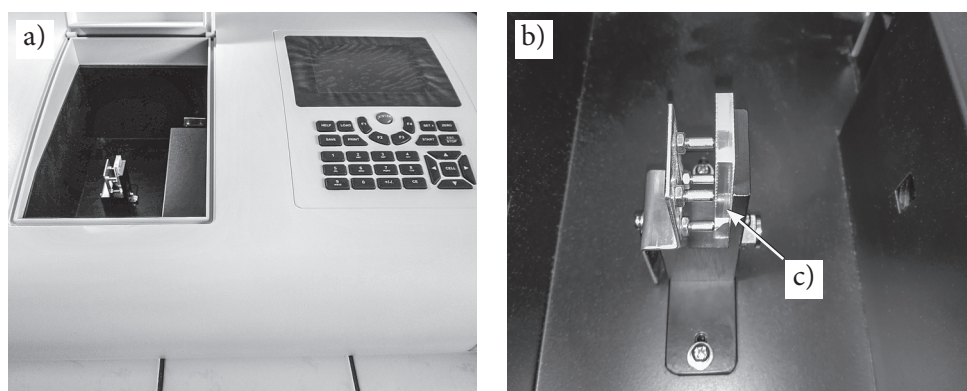
- obszar promieniowania UV (długość fali 100÷380 nm) – daleki ultrafiolet (100÷200 nm), bliski ultrafiolet (200÷380 nm);
- światło widzialne – VIS (długość fali 380÷780 nm).

Biorąc pod uwagę oddziaływanie na człowieka, stosuje się następujący podział promieniowania UV:

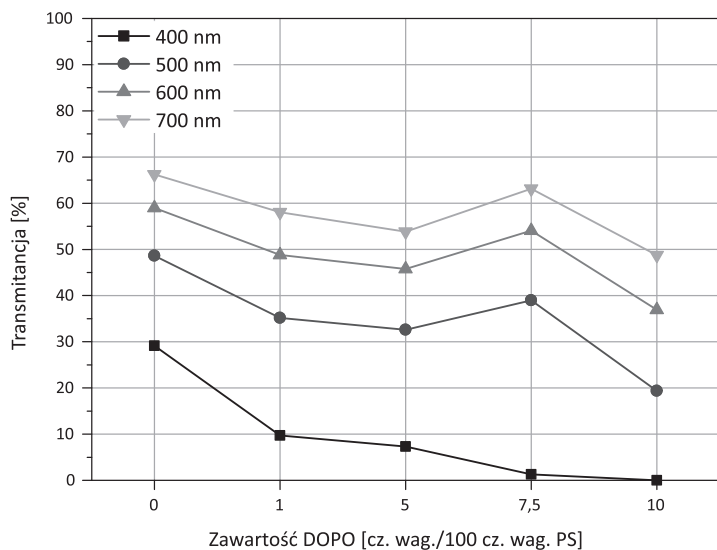
- UV-A (320÷380 nm) – przyspiesza procesy starzenia skóry, uszkadza włókna kolagenowe; długoletnia ekspozycja na duże dawki może spowodować zmętnienie soczewki oka (zaćma);
- UV-B (280÷320 nm) – powoduje wytwarzanie witaminy D w skórze;
- UV-C (200÷280 nm) – długa ekspozycja zwiększa częstość występowania nowotworów skóry (np. czerniaka); jest to najbardziej niebezpieczne promieniowanie UV dla człowieka.

Do pomiaru transparentności materiałów wykorzystano dwuwiązkowy spektrofotometr UV/VIS UV-9000S firmy Shanghai Metash Instruments (ryc. 6.37). Transparentność mierzono w zakresie długości fali 200÷1000 nm. Zakres pracy aparatu obejmuje promieniowanie UV, VIS, jak również promieniowanie podczerwone krótkofalowe, tzw. bliską podczerwień IR-A (długości fali 780÷1000 nm). Promieniowanie IR może wpływać na zwiększenie temperatury tkanki, tym samym powodując dyskomfort pracy. Jego źródłem w procesach przetwórczych są m.in. rozgrzane do wysokich temperatur elementy metalowe. Tłumienie promieniowania IR przez barierę (w postaci osłony) powoduje więc zmniejszenie promieniowania cieplnego docierającego do operatora chronionego urządzenia.

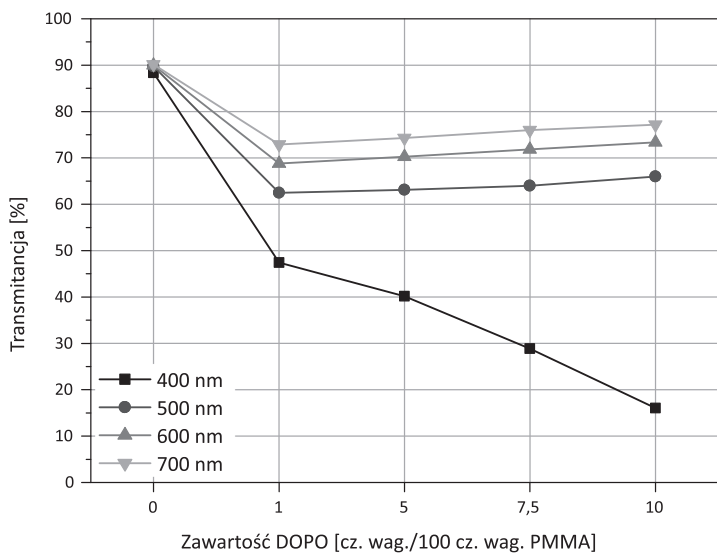
Na ryc. 6.38 i 6.39 przedstawiono wartości transmitancji próbek polimerów w funkcji zawartości DOPO oraz długości fali (400, 500, 600 i 700 nm). Na ryc. 6.40 i 6.41 przedstawiono widma analizowanych materiałów w całym zakresie pomiarowym (200÷1000 nm). Wraz ze wzrostem długości fali przepuszczalność światła badanych materiałów wzrasta. W przypadku kompozycji na bazie PS największe



Ryc. 6.37. Spektrofotometr UV/VIS: a) urządzenie, b) komora badawcza, c) badana próbka

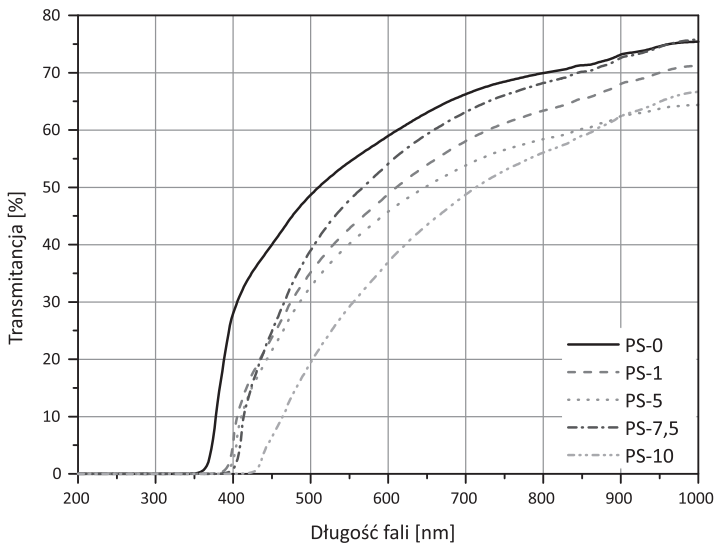


Ryc. 6.38. Wartość transmitancji materiałów na bazie PS dla wybranych długości fali

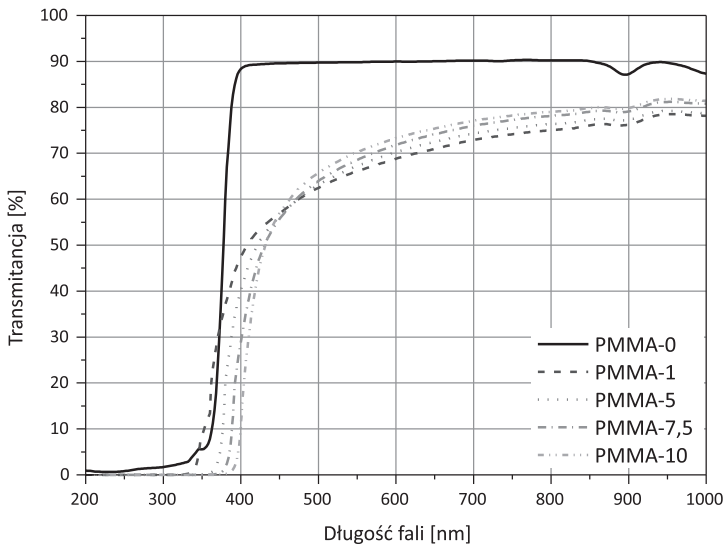


Ryc. 6.39. Wartość transmitancji materiałów na bazie PMMA dla wybranych długości fali

szą wartość transmitancji odnotowano dla niemodyfikowanego PS (66,2% dla PS-0 przy $\lambda = 700$ nm). Wprowadzenie uniepalniacza do matrycy polimerowej spowodowało obniżenie przezroczystości w całym zakresie badania. Najmniejszą transparentnością charakteryzował się PS-10, dla którego transmitancja przy długości fali



Ryc. 6.40. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS



Ryc. 6.41. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA

700 nm wynosiła 48,7%; kompozycja ta przy długości fali 400 nm nie przepuszczała promieniowania widzialnego. Wprowadzenie uniepalniacza do matrycy polimerowej spowodowało, że otrzymane kompozycje nie przepuszczały także promieniowania UV. Dla niemodyfikowanego polistyrenu (PS-0) wartość transmitancji wynosiła

od 1% przy $\lambda = 364$ nm do 12,4% przy $\lambda = 380$ nm. Dodatek DOPO do polimeru zmniejszał również transmitancję w zakresie krótkofalowego promieniowania IR.

Poli(metakrylan metylu) charakteryzował się większą przepuszczalnością światła widzialnego niż PS. Tak jak w przypadku PS modyfikacja PMMA przy użyciu DOPO spowodowała spadek przepuszczalności promieniowania świetlnego (ryc. 6.39 i 6.41). Transparentność spadła z 90,2% dla PMMA-0 do 72,9% dla PMMA-1 ($\lambda = 700$ nm). Wprowadzenie uniepalniacza wpłynęło również na zmianę przepuszczalności promieniowania UV. Transmitancja PMMA w zakresie promieniowania UV wynosiła od 0,9% ($\lambda = 200$ nm) do 59,8% ($\lambda = 380$ nm). Wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora w matrycy polimerowej przepuszczalność promieniowania UV malała i dla PMMA-7,5 wynosiła już 0%. Jest to istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa pracowników obsługujących urządzenia emitujące promieniowanie z zakresu UV.

Istotna w trakcie eksploatacji osłon jest zmiana właściwości użytkowych materiałów pod wpływem działania czynników eksploatacyjnych, takich jak temperatura, wilgotność czy właściwości chemiczne środowiska. Przypadkowe zachłapanie osłony, np. rozpuszczalnikiem, skutkować może zmniejszeniem transparentności, co wpływa na jakość użytkowania osłony. Z tego względu zbadano transparentność materiałów po kontakcie z cieczami (podrozdz. 6.2.5, tab. 6.4 i 6.5). Otrzymane wyniki odniesiono do wartości uzyskanych dla próbek kontrolnych.

W tab. 6.6 i 6.7 przedstawiono wartości transmitancji materiałów na bazie PS lub PMMA oraz DOPO dla dwóch długości fali (tj. 500 i 600 nm). Jako reprezentatywne wybrano wartości długości fal ze środkowego obszaru promieniowania widzialnego.

W przypadku PS-0 kontakt z cieczami nie wpłynął w istotny sposób na zmianę przezroczystości. Wyjątek stanowiła benzyna ekstrakcyjna, której obecność spowodowała utratę przezroczystości poddanego jej działaniu PS (transmitancja 0%). W pozostałych próbkach przy $\lambda = 500$ nm transmitancja materiałów po badaniu odporności chemicznej wynosiła $39,5 \div 55,7\%$ w porównaniu z 48,7% dla próbki kontrolnej, która nie była narażona na działanie tych czynników. Dla długości fali 600 nm wartość ta wynosiła $51,4 \div 65,1\%$ (59,0% dla PS-0). Najmniejszą przezroczystością charakteryzował się PS po kontakcie z olejem hydraulicznym. Mimo że nie zaobserwowano ubytku masy po 7 dniach kontaktu próbki z olejem, polistyren jako polimer niepolarny jest rozpuszczany przez ciecze niepolarne lub „umiarkowanie” polarne zawierające grupę karbonylową C=O, jak ketony oraz pierścień benzenowy (węglowodory aromatyczne). Obecność DOPO w kompozycjach polistyrenowych wpływała na zmniejszenie transparentności, szczególnie dla udziału modyfikatora 10 cz. wag. na 100 cz. wag. PS. Największy spadek transmitancji zaobserwowano po kontakcie próbek z metanolem – dla PS-10 przy długości fali 500 nm wartość transmitancji była bliska zeru.

Tabela 6.6. Wartości transmitancji materiałów na bazie PS po kontakcie z cieczami

Rodzaj cieczy	Transmitancja [%]				
	PS-0	PS-1	PS-5	PS-7,5	PS-10
Brak (próbka kontrolna)	48,7 ^a /59,0 ^b	35,1/48,8	32,6/45,8	39,0/54,1	19,4/36,9
Woda destylowana	50,6/60,0	44,2/57,0	38,4/52,9	39,6/55,3	17,3/35,1
Roztwór NaOH	50,1/60,0	44,7/57,3	30,2/44,1	38,2/53,0	17,4/35,4
Roztwór HNO ₃	44,2/56,8	38,7/52,6	31,2/47,3	35,5/50,0	21,0/38,7
Roztwór H ₂ SO ₄	55,7/65,1	39,8/53,0	41,8/55,4	34,7/49,0	18,2/34,3
Metanol	46,0/57,1	28,9/40,3	20,4/34,7	24,3/38,0	3,4/14,9
Benzyna ekstrakcyjna	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Nafta	46,7/56,8	32,9/46,4	23,4/35,6	25,0/38,7	19,5/37,2
Olej hydrauliczny	39,5/51,4	41,9/55,4	43,1/57,9	40,0/54,8	22,0/37,0
Roztwór detergentu	46,3/56,6	44,0/56,7	37,2/52,8	39,9/55,5	19,0/36,9

^a dla długości fali 500 nm, ^b dla długości fali 600 nm

Tabela 6.7. Wartości transmitancji materiałów na bazie PMMA po kontakcie z cieczami

Rodzaj cieczy	Transmitancja [%]				
	PMMA-0	PMMA-1	PMMA-5	PMMA-7,5	PMMA-10
Brak (próbka kontrolna)	89,7 ^a /90,0 ^b	62,5/68,8	63,1/70,2	64,0/71,8	66,0/73,4
Woda destylowana	92,8/93,1	63,5/69,0	68,9/75,3	67,4/75,0	65,9/73,9
Roztwór NaOH	86,0/87,9	67,6/73,2	64,8/71,5	66,2/73,9	65,0/71,7
Roztwór HNO ₃	87,7/87,6	65,8/71,4	66,7/73,4	66,9/75,1	65,1/73,9
Roztwór H ₂ SO ₄	71,1/76,2	56,5/64,7	65,2/72,3	66,6/74,4	64,2/72,2
Metanol	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Benzyna ekstrakcyjna	89,7/91,3	64,6/70,3	62,7/69,8	64,3/72,3	67,2/75,0
Nafta	91,6/91,8	64,0/69,7	62,9/70,2	66,3/74,0	67,6/75,5
Olej hydrauliczny	91,5/91,8	59,9/64,5	69,1/75,8	68,3/75,8	59,7/68,3
Roztwór detergentu	92,4/92,7	66,0/71,8	68,9/75,8	67,4/75,3	68,7/76,2

^a dla długości fali 500 nm, ^b dla długości fali 600 nm

Również w przypadku materiałów na bazie PMMA kontakt z cieczami nie spowodował drastycznych zmian w przezroczystości materiałów. Wyjątek stanowił metanol, po kontakcie z którym próbki na bazie PMMA straciły przezroczystość (transmitancja 0%). Dla pozostałych próbek wartość transmitancji wynosiła 71,1–92,8% przy $\lambda = 500$ nm oraz 76,2–93,1% przy $\lambda = 600$ nm. Najmniejszą przezroczystością charakteryzował się PMMA po kontakcie z roztworem kwasu siarkowego(VI). Kontakt

z wodnym roztworem H_2SO_4 przyniósł spadek wartości transmitancji o ok. 20% w stosunku do wartości dla próbki kontrolnej. Niezależnie od rodzaju cieczy, z którą materiały były w kontakcie, obecność nieorganicznego modyfikatora spowodowała spadek transparentności.

Na podstawie uzyskanych wartości transmitancji analizowano wpływ kontaktu z cieczami (po 7 dniach zanurzenia) na przezroczystość materiałów, wyznaczając zmianę tego parametru względem odpowiednich próbek kontrolnych. Zgodnie z równaniem 6.5 odniesiono wartość końcową transmitancji do wartości początkowej (tab. 6.8 i 6.9).

Tabela 6.8. Zmiana wartości transmitancji materiałów polistyrenowych po kontakcie z cieczami

Rodzaj cieczy	Zmiana transmitancji [%]				
	PS-0	PS-1	PS-5	PS-7,5	PS-10
Woda destylowana	104 ^a /102 ^a	126/117	118/116	102/102	89/95
Roztwór NaOH	103/102	127/117	93/96	98/98	90/96
Roztwór HNO ₃	91/96	110/108	96/103	91/93	108/105
Roztwór H ₂ SO ₄	115/110	113/109	128/121	89/91	94/93
Metanol	94/97	82/83	62/76	62/70	18/40
Benzyna ekstrakcyjna	–	–	–	–	–
Nafta	96/96	94/95	72/78	64/71	100/101
Olej hydrauliczny	81/87	119/114	132/127	103/101	114/100
Roztwór detergentu	95/96	125/116	114/115	102/103	98/100

^a dla długości fali 500 nm, ^b dla długości fali 600 nm, „–” – zmętnienie próbki i całkowita utrata przezroczystości

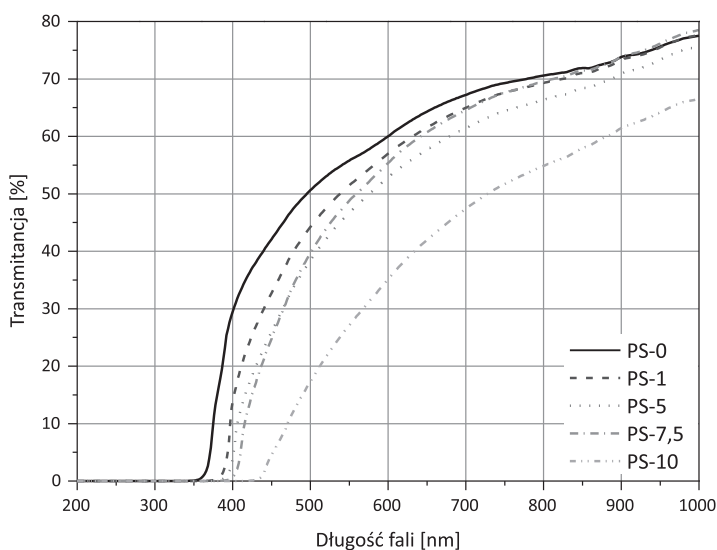
Tabela 6.9. Zmiana wartości transmitancji materiałów polimetakrylanowych po kontakcie z cieczami

Rodzaj cieczy	Zmiana transmitancji [%]				
	PMMA-0	PMMA-1	PMMA-5	PMMA-7,5	PMMA-10
Woda destylowana	103 ¹ /103 ²	102/100	109/107	105/104	100/101
Roztwór NaOH	96/98	108/106	103/102	103/103	97/98
Roztwór HNO ₃	98/97	105/104	106/105	105/104	99/101
Roztwór H ₂ SO ₄	80/85	90/94	103/103	104/104	97/98
Metanol	–	–	–	–	–
Benzyna ekstrakcyjna	100/101	103/102	99/99	101/101	102/102
Nafta	102/102	102/101	100/100	104/103	102/103
Olej hydrauliczny	102/102	96/94	110/108	107/106	91/93
Roztwór detergentu	103/103	106/104	109/108	105/105	104/104

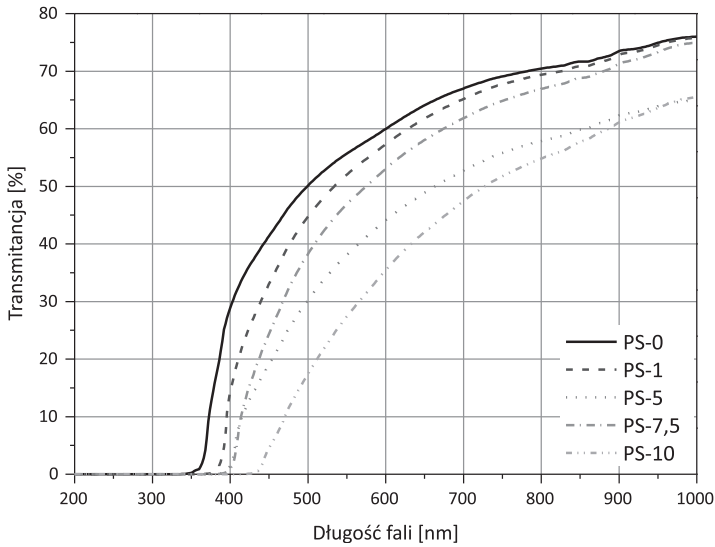
^a dla długości fali 500 nm, ^b dla długości fali 600 nm, „–” – zmętnienie próbki i całkowita utrata przezroczystości

Zanurzenie PS w wodzie destylowanej nie wpłynęło na zmianę jego przezroczystości (tab. 6.8). W przypadku kompozycji zawierających 1 i 5 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. PS przezroczystość wzrosła. Dla materiałów modyfikowanych zaobserwowano przesunięcie widma UV/VIS w stronę fal dłuższych (ryc. 6.42), co powodowało eliminację zjawiska przepuszczania promieniowania UV. Istotną redukcję transmitancji w całym zakresie odnotowano dla PS-10. Również kontakt PS z wodnym roztworem wodorotlenku sodu nie wpłynął na zmianę jego transmitancji. Znaczącą różnicę zaobserwowano jedynie w przypadku PS-1, dla którego wartość transmitancji po kontakcie z cieczą wzrosła (tab. 6.8). Materiały z dodatkiem DOPO charakteryzowały się mniejszą niż materiał odniesienia transmitancją w zakresie promieniowania UV i bliskiej podczerwieni (ryc. 6.43). Kompozycje z dodatkiem modyfikatora po 7 dniach zanurzenia w roztworze NaOH nie przepuszczały promieniowania UV.

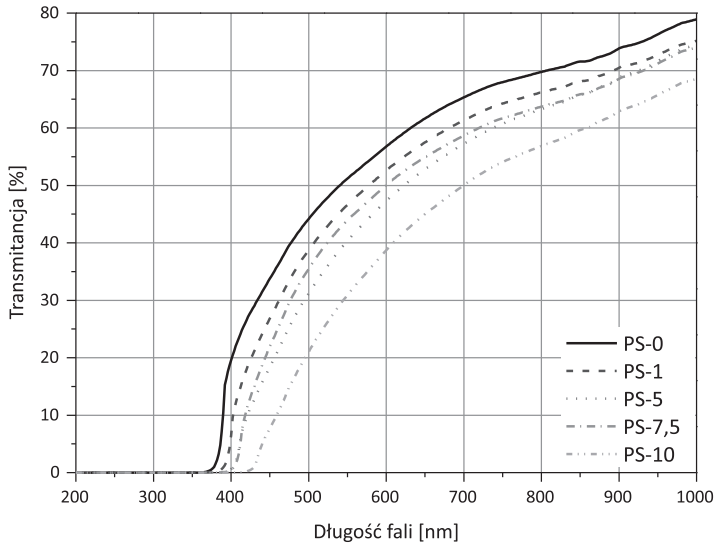
Zanurzenie niemodyfikowanego PS w roztworze kwasu azotowego(V) spowodowało nieznaczny spadek jego transparentności (tab. 6.8). W przypadku materiałów modyfikowanych odnotowano niewielki wzrost transparentności dla kompozycji z udziałem 1 i 10 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. polimeru. Transparentność w zakresie promieniowania widzialnego materiałów PS/DOPO była mniejsza niż dla niemodyfikowanego PS w całym analizowanym zakresie. Najmniejszą wartość transmitancji zarejestrowano dla kompozycji polimerowej o największym udziale DOPO w materiale (ryc. 6.44).



Ryc. 6.42. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z wodą destylowaną



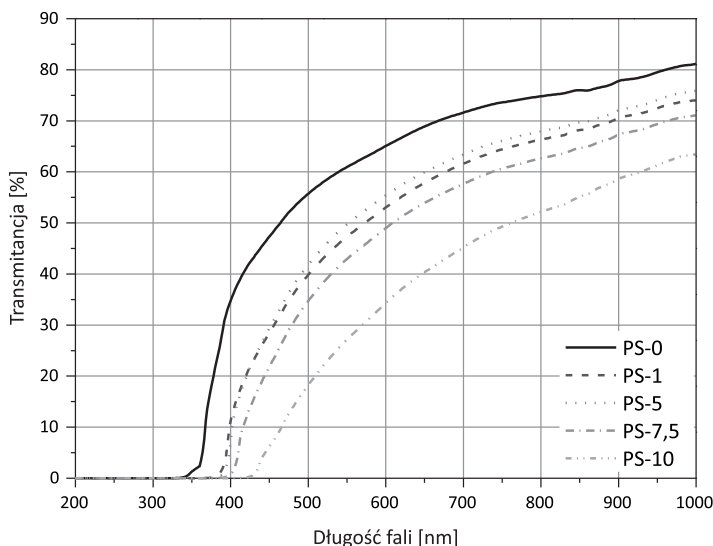
Ryc. 6.43. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z roztworem wodorotlenku sodu



Ryc. 6.44. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z roztworem kwasu azotowego(V)

Kontakt materiałów polistyrenowych z roztworem kwasu siarkowego(VI) – w odróżnieniu od kwasu azotowego – spowodował wzrost przepuszczalności promieniowania VIS dla kompozycji o zawartości DOPO 0÷5 cz. wag. na 100 cz. wag. polimeru (w największym stopniu w przypadku PS-5). Dla materiałów o większej zawartości

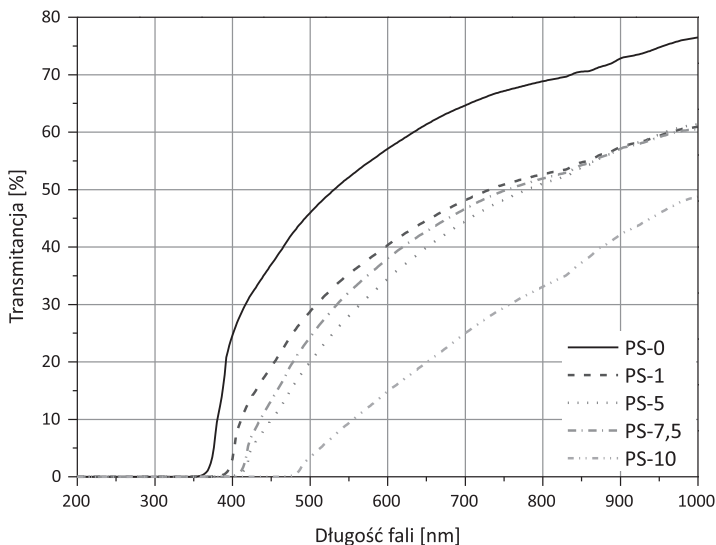
DOPO (7,5 oraz 10 cz. wag. na 100 cz. wag. PS) wartość transmitancji nieznacznie spadła (tab. 6.8). Materiały modyfikowane charakteryzowały się mniejszą niż PS-0 transmitancją w całym zakresie pomiaru i nie przepuszczały promieniowania UV (ryc. 6.45).



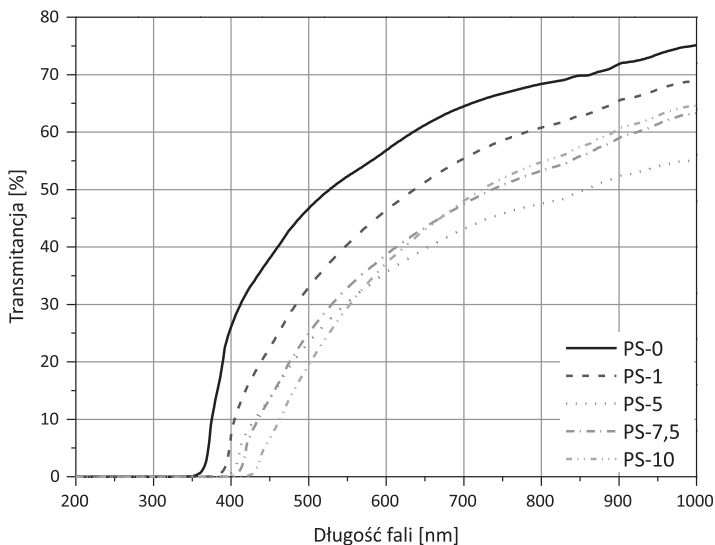
Ryc. 6.45. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z roztworem kwasu siarkowego(VI)

Zanurzenie materiałów polistyrenowych w metanolu spowodowało znaczące zmiany w ich transparentności. Przezroczystość malała wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora w polimerze (tab. 6.8). Najmniejszą przepuszczalnością charakteryzował się PS-10, dla którego wartość transmitancji po kontakcie z metanolem wynosiła zaledwie 18% wartości T próbki kontrolnej (przy $\lambda = 500$ nm). Materiały polistyrenowe modyfikowane DOPO przepuszczały mniej promieniowania IR niż PS-0 i nie przepuszczały promieniowania UV (ryc. 6.46). Materiały na bazie PS po kontakcie z benzyną ekstrakcyjną mętniały, a wartość transmitancji kompozycji PS/DOPO wynosiła 0%. Natomiast zanurzenie materiałów polistyrenowych w nafcie spowodowało spadek ich przezroczystości w przypadku kompozycji PS-5 i PS-7,5 (tab. 6.8). Widma polimerów modyfikowanych przesunięte są w stosunku do widma PS-0 w stronę fal dłuższych. Ich transmitancja jest niższa od transmitancji polimeru, szczególnie dla zawartości modyfikatora powyżej 1 cz. wag. na 100 cz. wag. polimeru w całym zakresie λ (ryc. 6.47).

Kontakt PS z olejem hydraulicznym spowodował zmianę jego transmitancji. Przy $\lambda = 500$ nm wartość transmitancji PS-0 spadła o 19% w stosunku do transmitancji próbki kontrolnej (tab. 6.8). Dla kompozycji PS/DOPO zaobserwowano wzrost przepuszczalności światła widzialnego, największy dla PS-5. Po zanurzeniu materiały

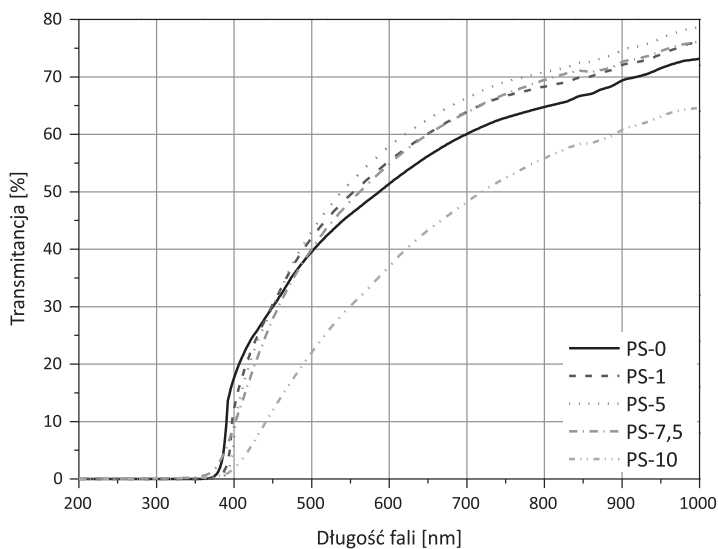


Ryc. 6.46. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z metanolem

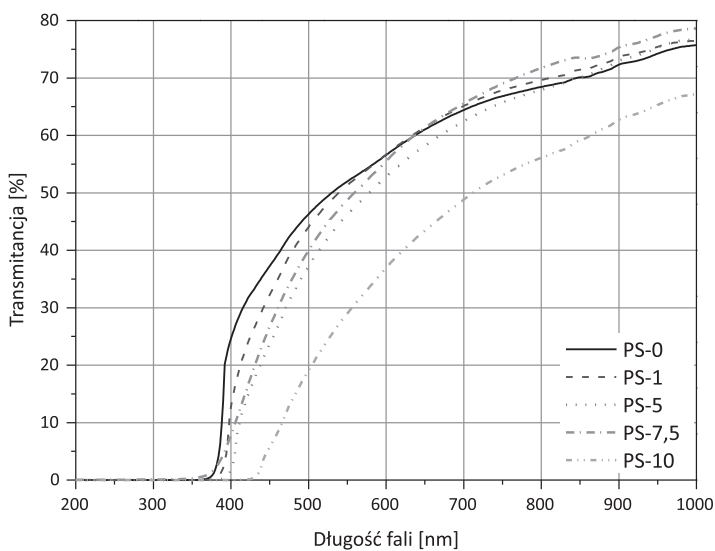


Ryc. 6.47. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z naftą

polistyrenowe charakteryzowały się zbliżoną transparentnością przy $\lambda = 200\div 500$ nm. Dla fal dłuższych (> 500 nm) transmitancja kompozycji modyfikowanych DOPO była nieznacznie wyższa niż dla PS-0. Wyjątek stanowiła kompozycja PS-10, która przepuszczała mniejszą ilość promieniowania niż pozostałe materiały (ryc. 6.48).



Ryc. 6.48. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z olejem hydraulicznym



Ryc. 6.49. Widma UV/VIS materiałów na bazie PS po kontakcie z roztworem detergentu

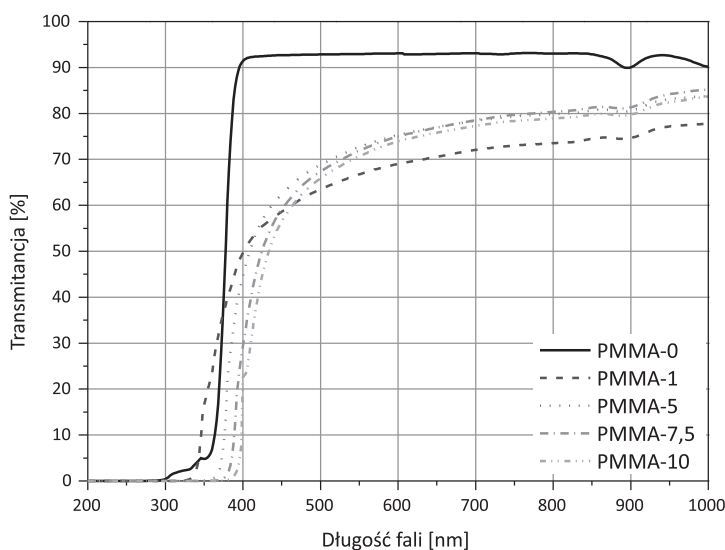
Zanurzenie PS w roztworze detergentu nie zmieniło istotnie jego wartości transmittancji (tab. 6.8). Dla materiałów modyfikowanych DOPO (1 i 5 cz. wag. na 100 cz. wag. PS) zaobserwowano wzrost transparentności po kontakcie z cieczą. Przebieg widma materiałów modyfikowanych DOPO oraz PS jest zbliżony (ryc. 6.49).

Wyjątek stanowi PS-10 charakteryzujący się mniejszą od pozostałych próbek wartością transmitancji w całym zakresie pomiaru. Żaden z materiałów nie przepuszczał promieniowania UV.

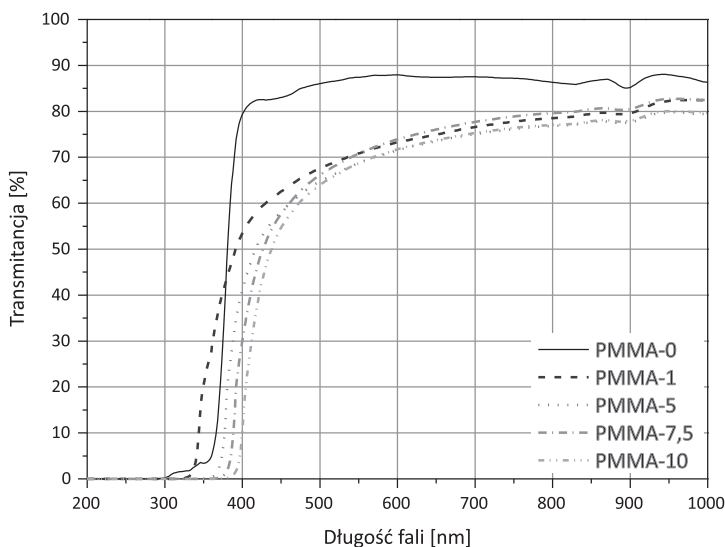
W przypadku materiałów polimetakrylanowych zanurzenie próbek w wodzie nie spowodowało istotnej zmiany transmitancji. Zauważalny wzrost (9% przy $\lambda = 500$ nm) odnotowano jedynie dla PMMA-5 (tab. 6.9). Widma UV/VIS materiałów modyfikowanych DOPO są przesunięte w stosunku do widma PMMA w stronę fal dłuższych (ryc. 6.50), przy czym PMMA-7,5 i PMMA-10 nie przepuszczały promieniowania UV. Największą transmitancją w zakresie promieniowania widzialnego i bliskiej podczerwieni charakteryzował się materiał o zawartości DOPO 7,5 cz. wag. na 100 cz. wag. PMMA.

Umieszczenie materiałów na bazie PMMA w roztworze wodorotlenku sodu nie wpłynęło w znaczący sposób na zmianę transmitancji badanych próbek (tab. 6.9). Największą różnicę, wzrost o 8% w stosunku do wartości zmierzonej dla próbki kontrolnej, odnotowano dla PMMA-1 przy $\lambda = 500$ nm. Wartość transmitancji materiałów polimetakrylanowych modyfikowanych DOPO w zakresie promieniowania widzialnego i bliskiej podczerwieni była niższa niż dla niemodyfikowanego PMMA (ryc. 6.51). Materiały o zawartości DOPO 7,5 i 10 cz. wag. na 100 cz. wag. PMMA nie przepuszczały promieniowania UV.

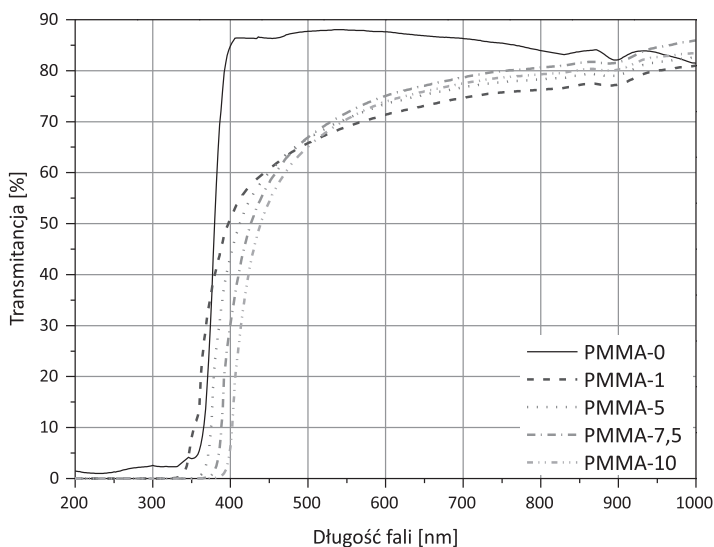
Kontakt materiałów na bazie PMMA z roztworem HNO_3 nie wpłynął na zmianę przepuszczalności promieniowania. Największą różnicę odnotowano dla PMMA-5,



Ryc. 6.50. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z wodą destylowaną



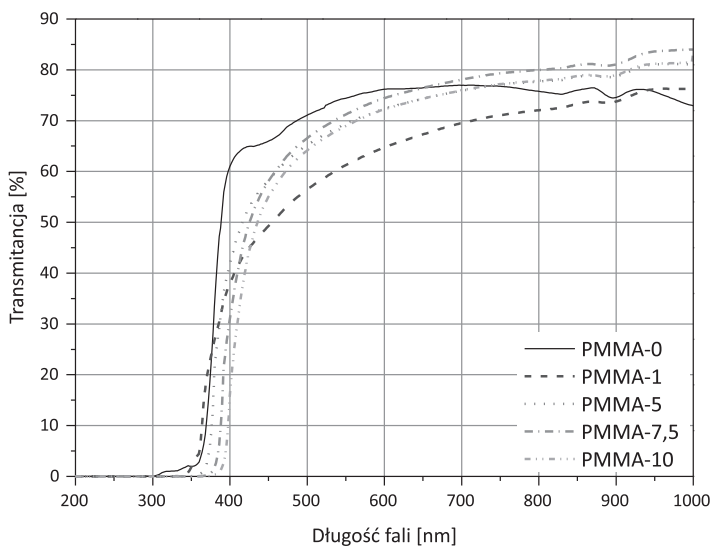
Ryc. 6.51. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z roztworem wodorotlenku sodu



Ryc. 6.52. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z roztworem kwasu azotowego(V)

tj. wzrost transmitancji o 6% przy $\lambda = 500$ nm (tab. 6.9). Widma kompozycji PMMA/DOPO są przesunięte w stronę wyższych wartości długości fali (ryc. 6.52). Największa różnica pomiędzy transmitancją PMMA-0 a kompozycji modyfikowanych dotyczy światła widzialnego.

Po zanurzeniu materiałów polimetakrylanowych w kwasie siarkowym wartość ich transmitancji była zbliżona do wartości transmitancji próbek kontrolnych lub obniżona, szczególnie w przypadku niemodyfikowanego PMMA (tab. 6.9). Materiały z dodatkiem DOPO charakteryzowały się mniejszą niż PMMA-0 transmitancją w zakresie promieniowania UV i VIS (ryc. 6.53). Dla długości fali > 720 nm wartość transmitancji kompozycji z DOPO (poza PMMA-10) wzrosła i przepuszczały one więcej promieniowania IR niż polimer niemodyfikowany. W kontakcie z metanolem materiały polimetakrylanowe mętniały i traciły przezroczystość (tab. 6.9).

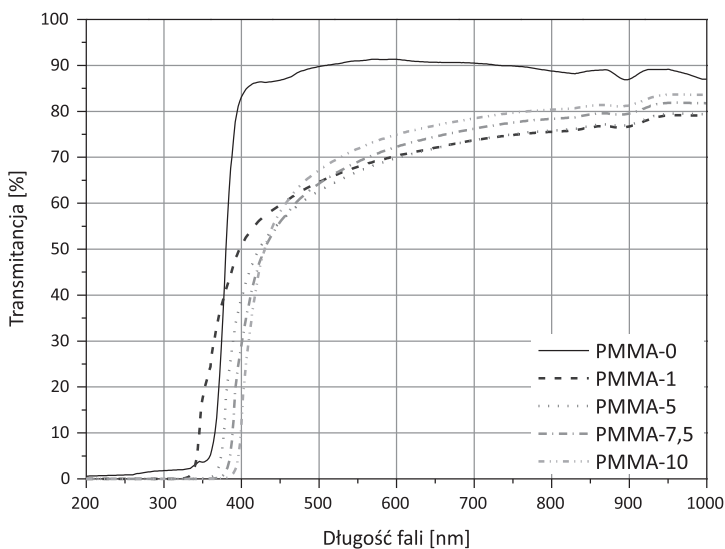


Ryc. 6.53. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z roztworem kwasu siarkowego(VI)

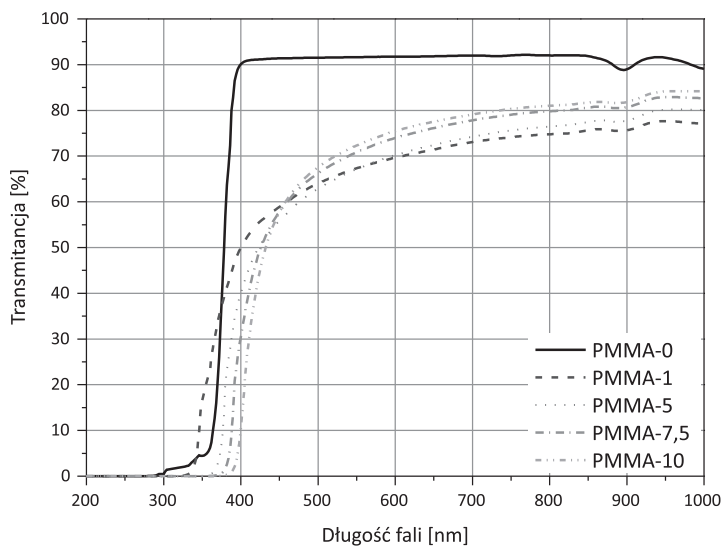
Zanurzenie PMMA i jego kompozycji z DOPO w benzynie ekstrakcyjnej nie wpłynęło na zmianę ich przezroczystości (tab. 6.9). Przepuszczalność promieniowania UV kompozycji PMMA/DOPO była bliska zera. Materiały te charakteryzowały się mniejszą niż PMMA-0 przepuszczalnością VIS i promieniowania IR (ryc. 6.54).

Nafta powodowała równie mało istotne zmiany transmitancji materiałów polimetakrylanowych jak benzyna ekstrakcyjna. Wraz ze wzrostem udziału DOPO w kompozycji malała przepuszczalność promieniowania UV (ryc. 6.55). Polimer niemodyfikowany charakteryzował się wyższą transmitancją niż kompozycje PMMA/DOPO.

W przypadku materiałów polimetakrylanowych wzrost transmitancji w wyniku zanurzenia w oleju hydraulicznym był zauważalny jedynie dla kompozycji PMMA-5 (wzrost o 10% przy $\lambda = 500$ nm). Każdy z materiałów po kontakcie z olejem przepusz-

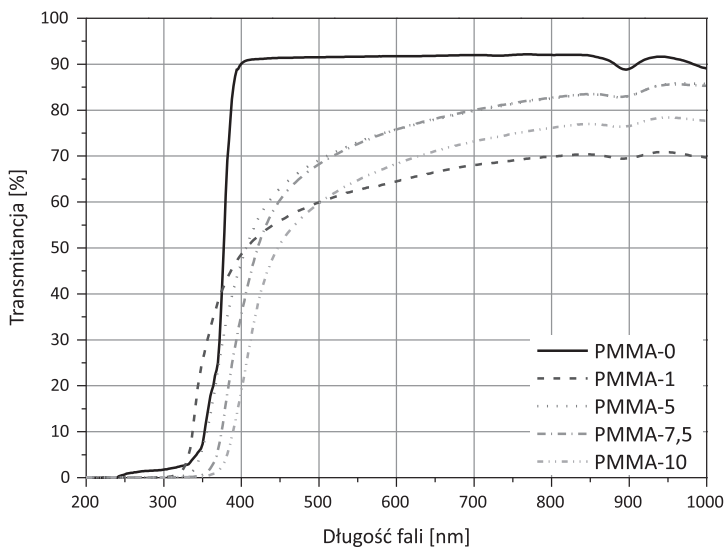


Ryc. 6.54. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z benzyną ekstrakcyjną

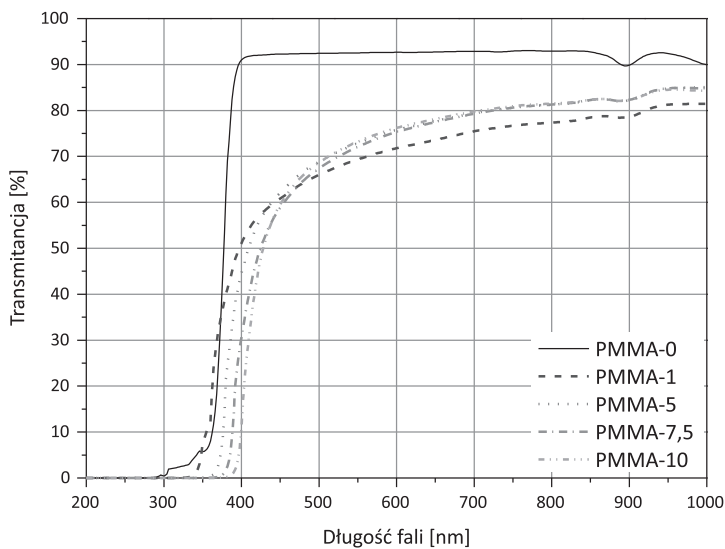


Ryc. 6.55. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z naftą

czał część promieniowania UV. Wartość transmitancji w zakresie promieniowania UV malała wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora z 61,6% dla PMMA-0 do 4% dla PMMA-10 przy $\lambda = 380$ nm. Najmniejszą przepuszczalnością promieniowania w całym zakresie długości fali charakteryzowała się kompozycja PMMA-1 (ryc. 6.56).



Ryc. 6.56. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z olejem hydraulicznym



Ryc. 6.57. Widma UV/VIS materiałów na bazie PMMA po kontakcie z roztworem detergentu

Zanurzenie materiałów polimetakrylanowych w roztworze detergentu spowodowało niewielki wzrost transmittancji w stosunku do materiałów odniesienia. Kompozycje modyfikowane DOPO charakteryzowały się mniejszą przepuszczalnością promieniowania niż PMMA-0 (ryc. 6.57). Widma materiałów PMMA/DOPO

są przesunięte w kierunku fal dłuższych – im większa zawartość DOPO w matrycy polimerowej, tym mniejsza przepuszczalność promieniowania UV (0% w przypadku PMMA-10).

6.3. Otrzymywanie modyfikowanych polimerów termoplastycznych metodą in situ

W celu uniepalnienia PMMA przeprowadzono reakcję polimeryzacji rodnikowej metakrylanu metylu w obecności DOPO. Proces prowadzono metodą w masie w reaktorze szklanym, w atmosferze azotu, w temperaturze 60°C przez 64 min i w obecności 0,65 cz. wag. inicjatora 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) na 100 cz. wag. monomeru. Po tym czasie układ schłodzono do temperatury 35°C i przelano do formy z płyt szklanych o wymiarach 150 × 200 mm (grubość gniazda 5 mm). Całość ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 35–50°C przez 6 godzin. Następnie formę wygrzewano w łaźni powietrznej (suszarka laboratoryjna) w temperaturze 50÷120°C przez 18 godzin [34]. Reakcję w masie prowadzono w obecności 1–10 cz. wag. DOPO w przeliczeniu na 100 cz. wag. metakrylanu metylu, tak jak w przypadku modyfikacji polimerów w trakcie przetwórstwa. W przeciwieństwie do metody modyfikacji poli(metakrylanu metylu) zaproponowany proces otrzymywania uniepalnionego polimeru w wyniku reakcji in situ jest z punktu widzenia technologicznego dużo bardziej kłopotliwy i czasochłonny.

Wyniki badań termostabilności metodą termogravimetryczną wybranych kompozycji na bazie poli(metakrylanu metylu) przedstawiono w tab. 6.10. Spośród materiałów modyfikowanych w trakcie syntezy najlepszą termostabilnością charakteryzował się układ 7,5 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. metakrylanu metylu (PMMA-7,5/is). Zarówno temperatury ubytku masy (T_{10} i T_{50}), jak i temperatura początku rozkładu materiałów otrzymywanych w wyniku reakcji polimeryzacji

Tabela 6.10. Termostabilność wybranych materiałów na bazie PMMA

Materiał	Temperatura ubytku masy [°C]		Temperatura początku rozkładu [°C]
	T_{10}	T_{50}	T_d
PMMA-0/is	266	304	274
PMMA-7,5/is	286	346	311
PMMA-0	315	351	316
PMMA-7,5	281	351	316

w masie były niższe niż temperatury zmierzone dla ich odpowiedników modyfikowanych w procesie przetwórczym.

Z uwagi na mniej satysfakcjonujące wyniki i bardziej złożony proces modyfikacji uznano ten proces za nieprzydatny do wdrożenia do praktyki przemysłowej.

6.4. Podsumowanie

Poprawa właściwości eksploatacyjnych osłon możliwa jest dzięki modyfikacji polimerów polegającej na wprowadzeniu DOPO podczas procesu przetwórczego popularnych termoplastów, jakimi są PS i PMMA. Zaletą otrzymanych materiałów jest zwiększony objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia, a więc poprawione właściwości przetwórcze. Ich właściwości wytrzymałościowe nie różnią się znacząco od właściwości niemodyfikowanych polimerów, zwłaszcza jeśli zawartość DOPO nie przekracza 7,5 cz. wag. na 100 cz. wag. polimeru. Z danych literaturowych wynika, że wprowadzenie nieorganicznego modyfikatora często skutkuje istotnym pogorszeniem parametrów wytrzymałościowych.

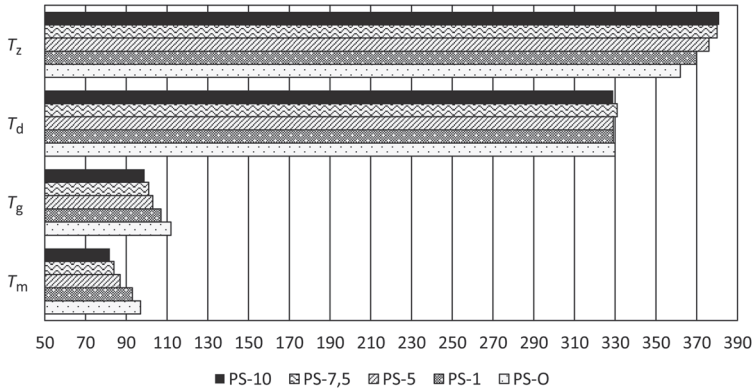
Dodatek modyfikatora powoduje obniżenie temperatury mięknienia i zeszklenia materiałów (ryc. 6.58 i 6.59). Nieznacznemu zmniejszeniu ulegają również wartości temperatur ubytku 10 i 50% masy, przy czym temperatura początku rozkładu tworzyw jest zbliżona do temperatury początku rozkładu polimerów odniesienia.

Ważnym elementem badań, ze względu na możliwość wykorzystania materiałów do produkcji osłon maszyn, była ocena zachowania się modyfikowanych termoplastów w podwyższonej temperaturze. W tym celu zbadano:

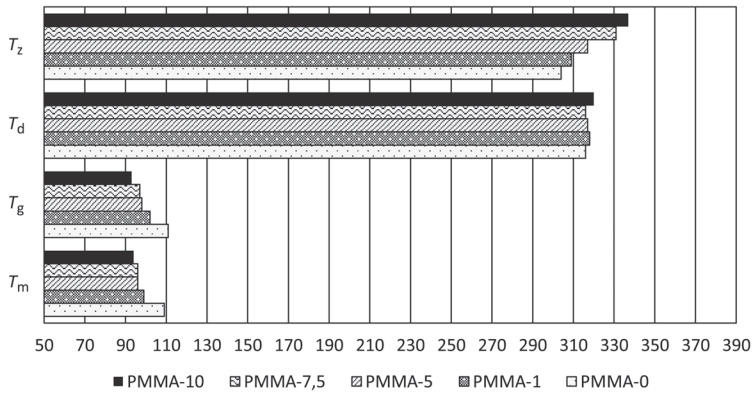
- odporność cieplną określającą odwracalne zmiany właściwości fizycznych polimeru zachodzące na skutek ogrzewania;
- stabilność termiczną odnoszącą się do nieodwracalnych zmian struktury polimeru zachodzących na skutek podwyższania temperatury;
- zapalność.

Najważniejsza zmiana dotyczy wpływu obecności DOPO na zachowanie się tworzyw w kontakcie z płomieniem oraz gorącą powierzchnią. Materiały modyfikowane DOPO charakteryzują się wyższą temperaturą zapalenia (ryc. 6.58 i 6.59) oraz wyższym wskaźnikiem tlenowym (ryc. 6.60). Bardziej odporną na płomień grupą materiałów są tworzywa na bazie PS, dla których wartości tych parametrów są wyższe, a obszar spalania próbek po kontakcie z płomieniem najmniejszy.

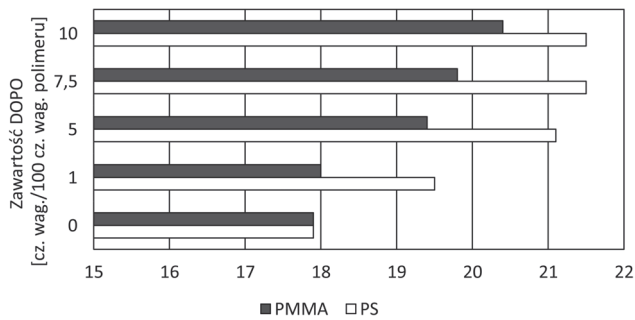
Podczas użytkowania materiałów polimerowych należy zwrócić uwagę na środowisko, z jakim tworzywo będzie miało kontakt. Badanie odporności chemicznej wykazało, że tworzywa polistyrenowe charakteryzują się większą obojętnością w sto-



Ryc. 6.58. Wartości temperatury zapalenia T_z , temperatury początku rozkładu T_d , temperatury zeszklenia T_g oraz temperatury mięknienia T_m materiałów na bazie PS



Ryc. 6.59. Wartości temperatury zapalenia T_z , temperatury początku rozkładu T_d , temperatury zeszklenia T_g oraz temperatury mięknienia T_m materiałów na bazie PMMA



Ryc. 6.60. Zależność wartości OI od zawartości DOPO w tworzywie

sunku do użytych cieczy niż kompozycje na bazie PMMA. Należy ograniczać kontakt pierwszych z nich z acetonem i toluenem, pod wpływem których ulegają rozpuszczaniu. Nie należy również do czyszczenia elementów polistyrenowych stosować benzyny ekstrakcyjnej, gdyż powoduje ich pęcznienie, mętnienie i utratę transparentności. Istotne zmniejszenie przezroczystości materiałów polistyrenowych powoduje również kontakt z metanolem. Materiały polimetakrylanowe także ulegają rozpuszczeniu w acetonie i toluenie. Ponadto zanurzone w cieczach, jak woda, wodne roztwory kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) oraz detergentu, a także benzyna ekstrakcyjna, absorbują je (maksymalnie do 0,4% wag.). Ich pęcznienie, zmętnienie i utratę przezroczystości powoduje zanurzenie w metanolu. Spośród cieczy wykorzystanych do badania odporności chemicznej największy spadek przezroczystości materiałów polimetakrylanowych powodował roztwór kwasu siarkowego(VI).

Modyfikacja polimerów powoduje zmianę ich transmitancji w zakresie promieniowania o długościach fal 200÷1000 nm. Materiały z dodatkiem DOPO nie przepuszczają promieniowania UV, przepuszczają również mniej promieniowania IR niż niemodyfikowane PS i PMMA, a więc zmniejszają przepuszczalność promieniowania cieplnego. Nowe kompozycje (w szczególności polistyrenowe o udziale DOPO 10 cz. wag. na 100 cz. wag. polimeru) charakteryzują się także mniejszą przepuszczalnością promieniowania widzialnego, co może ograniczać ich stosowanie jako osłony transparentne.

7. WNIOSKI

Eksploatacja maszyn stanowi istotny rozdział przepisów i norm regulujących bezpieczeństwo pracy. Ważnym technicznym środkiem bezpieczeństwa, dla którego wymagania zawarto m.in. w dyrektywie maszynowej, są osłony maszyn. Wykorzystuje się je w każdej gałęzi przemysłu w celu ochrony operatorów przed obrażeniami kończyn powodowanymi przez obracające się elementy maszyn, poparzeniami, do których może dojść na skutek kontaktu z gorącymi powierzchniami, czy też podrażnieniami skóry, oczu i górnych dróg oddechowych oraz narządów słuchu na skutek oddziaływania substancji chemicznych, promieniowania i hałasu. Aby osłony stanowiły trwałą barierę dla czynników szkodliwych, muszą być wykonane z trwałych materiałów, odpornych na warunki przemysłowe. Jako osłony maszyn technologicznych powszechnie stosuje się polimery termoplastyczne. Ich wadą jest stosunkowo mała odporność na podwyższone temperatury i palność.

Niniejsza monografia obejmuje ważną część zagadnień związanych z poszukiwaniem nowoczesnych środków bezpieczeństwa eksploatacji maszyn, spełniających oczekiwania przemysłu i wymagania przepisów. Wskazuje na jeden z kierunków doskonalenia właściwości eksploatacyjnych osłon polimerowych, którym jest zastosowanie do ich konstrukcji materiałów uzyskanych na drodze modyfikacji PS i PMMA przy użyciu DOPO.

Innowacyjne tworzywa polimerowe mogą znaleźć zastosowanie jako osłony maszyn w cięższych warunkach pracy. Przedstawione wyniki badań właściwości modyfikowanych polimerów wykazały, że dodatek modyfikatora nie wpływa w istotny sposób na parametry wytrzymałościowe, ponieważ:

- powoduje spadek wytrzymałości na rozciąganie jedynie w przypadku kompozycji zawierających 10 cz. wag. DOPO na 100 cz. wag. polimeru;
- nie wpływa na wytrzymałość materiałów na zginanie;
- powoduje wzrost wartości modułu Younga oraz modułu sprężystości przy zginaniu, zarówno dla kompozycji na bazie PS, jak i PMMA;
- powoduje nieznaczne pogorszenie (wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora) wartości wydłużenia przy zerwaniu oraz strzałki ugięcia kompozycji PS/DOPO;
- powoduje spadek udarności jedynie w przypadku materiałów na bazie PS (maksymalnie o 20% w stosunku do wartości zmierzonej dla PS niemodyfikowanego);
- wpływa na zwiększenie twardości materiału.

Wprowadzenie DOPO do matrycy polimerowej w istotny sposób poprawia natomiast właściwości reologiczne materiałów (znaczący wzrost wartości objęścio-

wego wskaźnika szybkości płynięcia) i obniża temperatury mięknięcia i zeszklenia materiałów. Nieznacznie zmniejszeniu ulegają wartości temperatur ubytku masy T_{10} i T_{50} , przy czym temperatura początku rozkładu tworzyw jest zbliżona do temperatury początku rozkładu polimerów odniesienia. Na szczególną uwagę zasługują modyfikowane materiały polistyrenowe, które charakteryzują się wyższą temperaturą zapalenia oraz wyższym wskaźnikiem tlenowym, a przy tym większą niż kompozycje na bazie PMMA obojętnością w stosunku do typowych cieczy spotykanych w przemyśle przetwórczym.

Kompozycje polimer/DOPO nie przepuszczają promieniowania UV i przepuszczają mniej promieniowania IR niż niemodyfikowane PS i PMMA, tym samym zmniejszając przepuszczalność promieniowania cieplnego. Jest to wynikiem absorpcji padającego promieniowania. Modyfikowane materiały polimerowe (w szczególności polistyrenowe o udziale DOPO 10 cz. wag. na 100 cz. wag. polimeru) charakteryzują się również mniejszą przepuszczalnością promieniowania widzialnego, co może ograniczać ich stosowanie jako osłony transparentne.

Przedstawione wyniki wskazują na celowość podjęcia dalszych badań zmierzających do:

- dokładniejszego określenia wpływu wprowadzenia uniepalniacza na zmianę cech pożarowych materiałów pod kątem określenia ciepła spalania oraz ilości emitowanego dymu;
- określenia zdolności tłumienia hałasu przez materiały;
- oceny przydatności zmodyfikowanych tworzyw do wykorzystania jako osłony gazo- i paroszczelne.

Aby umożliwić realizację tych celów, konieczna jest produkcja opisanych materiałów na skalę ćwierćtechniczną i przeprowadzenie dalszych badań na próbkach o rozmiarach większych niż dotychczas.

LITERATURA

1. Ashby M.F., Jones D.R.: *Materiały inżynierskie. Tom 2. Kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1998, ISBN 83-204-2107-1.
2. Bhandari V.B.: *Introduction to machine design*, New Delhi, McGraw-Hill Education, 2006, ISBN 10: 1-25-900636-0.
3. Blicharski M.: *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2003, ISBN 83-204-2868-8.
4. Boczkowska A., Krzesiński G.: *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*, Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016, ISBN 978-83-7814-534-9.
5. Bundersek A., Japelj B., Music B., Rajnar N., Gyergyek S., Kostanjsek R., Krajnc P.: Influence of Al(OH)₃ nanoparticles on the mechanical and fire resistance properties of poly(methyl methacrylate) nanocomposites, *Polymer Composites*, 2014, 37 (6), s. 1659–1666.
6. Camino G., Maffezzoli A., Braglia M., de Lazzaro M., Zammarano M.: Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74 (3), s. 457–464.
7. Chiang C.L., Chiu S.L.: Synthesis, characterization and properties of halogen-free flame retardant PMMA nanocomposites containing nitrogen/silicon prepared from the sol-gel method, *Journal of Polymer Research*, 2009, 16 (6), s. 637–646.
8. Chiantore O., Luda di Cortemiglia M.P., Guaita M.: Changes in the thermal degradation of poly(methyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 24 (2), s. 113–126.
9. Childs P.R.N.: *Mechanical design engineering handbook*, Oxford, Elsevier 2014, ISBN 978-0-08-097759-1.
10. Chinniah Y., Aucourt B., Bourbonnière R., Safety of industrial machinery in reduced risk conditions, *Safety Science*, 2017, 93, s. 152–161.
11. Dyrektywa 2006/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie maszyn, zmieniająca dyrektywę 95/16/WE (przekształcenie).
12. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 2016/C 332/01: Komunikat Komisji w ramach wdrażania dyrektywy 2006/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie maszyn, zmieniająca dyrektywę 95/16/WE (przekształcenie).
13. Dźwiarek M.: Obchodzenie urządzeń ochronnych i osłon przy maszynach. Cz. I. Skala zjawiska, *Napędy i Sterowanie*, 2015, 2, s. 74–78.
14. Dźwiarek M.: Obchodzenie urządzeń ochronnych i osłon przy maszynach. Cz. II. Zapobieganie, *Napędy i Sterowanie*, 2015, 2, s. 80–84.
15. Ehrenstein G.W.: *Materiały polimerowe: struktura, właściwości, zastosowanie*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2016, ISBN 978-83-01-18846-7.
16. *Ergonomic checkpoints: Practical and easy-to-implement solutions for improving safety, health and working conditions*, Geneva, International Labour Office, 2010, ISBN 978-92-2-122666-6.

17. Fateh T., Richard F., Rogaume T., Joseph P.: Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 120, s. 423–433.
18. Fuchs S., Roth M., Xalter R.: *Dopo-flame retardant in epoxy resins*, WO2010076276 A1, opubl. 8.07.2010.
19. Gajlewicz I., Lenartowicz M.: Nowe kierunki uniepalniania tworzyw polimerowych, *Przetwórstwo Tworzyw*, 2014, 3, s. 216–223.
20. Gope P.C.: *Machine design: Fundamentals and applications*, New Delhi, PHI Learning Pvt. Ltd., 2012, ISBN 10: 8120345177.
21. Huppenthal L.: *Roztwory polimerów*, Toruń, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2008, ISBN 978-83-231-2295-1.
22. Hyla I.: *Tworzywa sztuczne: Własności, przetwórstwo, zastosowanie*, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004, ISBN 83-7335-201-5.
23. Iwko J.: Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II. Pomiar palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych, *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 2009, nr 6, s. 24–29.
24. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2007, ISBN 978-83-204-3299-2.
25. Jasiulek P.: Łączenie tworzyw sztucznych metodami spawania, zgrzewania, klejenia i laminowania, Krosno, KaBe Krosno Wydawnictwo, 2014, ISBN 83-89387-36-0.
26. Jaskółowski W., Mojski K., Ogrodniczuk K.: Środki ogniochronne do tworzyw sztucznych: Teraźniejszość i przyszłość, *Ochrona Przeciwożarowa*, 2008, 4, s. 12–14.
27. Just B., Keller H., Doering M., Storzer U., Seibold S.: *Halogen-free flameproof epoxy resin formulations*, US7951878 B2, opubl. 31.05.2011.
28. Kaczmar J.W.: *Wytwarzanie, właściwości i zastosowanie elementów z materiałów kompozytowych*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2013, ISBN 978-83-7493-775-7.
29. Kashiwagi T., Hirata T., Brown J.E.: Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight, *Macromolecules*, 1985, 18, s. 131–138.
30. Klimpel A.: *Spawanie i zgrzewanie tworzyw termoplastycznych*, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2000, ISBN 83-88000-61-6.
31. *Kodeks Pracy – Dział X – Bezpieczeństwo i higiena pracy. Rozdział IV. Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. t.j.*
32. Kowalczyk K., Ubowska A., Krala K.: *Sposób modyfikacji poli(metakrylanu metylu)*, PL219943, opubl. 31.08.2015.
33. Kowalczyk K., Ubowska A., Krala G.: *Sposób modyfikacji polistyrenu*, PL218001 B1, opubl. 30.09.2014.
34. Kowalczyk K., Ubowska A.: *Sposób otrzymywania polimerów metakrylanu metylu o wysokiej stabilności termicznej*, PL219464 B1, opubl. 30.04.2015.
35. Kowerski A.: Możliwości fizyczne człowieka – wymagania przy projektowaniu maszyn, *ATEST – Ochrona Pracy*, 2011, 4, s. 55–56.
36. Kowerski A.: Zarządzanie środowiskiem, umiejscowienie technicznych środków ochronnych w maszynach – dwie nowe normy, *ATEST – Ochrona Pracy*, 2015, 2, s. 59–60.
37. Kozela R.: Nowa dyrektywa maszynowa, *ATEST – Ochrona Pracy*, 2010, 4, s. 31.

38. Krala G., Ubowska A., Kowalczyk K.: Mechanical and thermal analysis of injection molded poly(methyl methacrylate) modified with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder, *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54, s. 1030–1037.
39. Królikowski W.: *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012, ISBN 978-83-01-16881-0.
40. Krzewiński Z., Krzewińska D., Waszak P.: *Strategia wdrożenia sposobów modyfikacji polistyrenu oraz modyfikacji i wytwarzania poli(metakrylanu metylu) w celu obniżenia ich palności*, Poznań, CoWinners, 2014.
41. Krzysztofowicz K.: *Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych*, Politechnika Gdańska, www.pg.gda.pl/~kkrzysz/cw1_matpom.pdf, dostęp: 23.03.2017.
42. Kucharczyk W., Żurowski W.: *Przetwórstwo tworzyw sztucznych dla mechaników*, Radom, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2005, ISBN 83-7351-156-3.
43. Lautenschläger K.-H., Schröter W., Wanninger A.: *Nowoczesne kompendium chemii*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, ISBN 978-83-01-14906-2.
44. Legutko S.: *Podstawy eksploatacji maszyn i urządzeń: podręcznik*, Warszawa, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, 2004, ISBN 83-02-08998-2.
45. Liu W., Wang Z.: *Halogen-free phosphorus-containing fire retardant epoxy base material for printed circuit copper clad laminate and preparation method thereof*, CN101580627 B, opubl. 21.09.2011.
46. Lyon R.E., Janssens M.L.: *Polymer flammability*, www.fire.tc.faa.gov/pdf/05-14.pdf, dostęp: 17.11.2016.
47. Martin W.F., Walters J.B.: *Safety and health essentials, safety and health essentials for small businesses*, Woburn, Butterworth-Heinemann, 2001, ISBN 0-7506-7127-0.
48. *Medycyna i higiena pracy*, red. Walusiak-Skorupa J., Warszawa, Centrum Medyczne Kształcenia Podyplomowego w Warszawie, 2011, ISBN 978-83-62110-34-6.
49. *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, red. Zieliński W., Rajca A., Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2000, ISBN 83-204-2479-8.
50. Miller-Chou B.A., Koenig J.L.: A review of polymer dissolution, *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, s. 1223–1270.
51. Ministry of Business, Innovation & Employment: *Ergonomics of machine guarding guide*, New Zealand, 2013, ISBN 978-0-478-41348-9, www.worksafe.govt.nz, dostęp: 20.11.2016.
52. Montezin F., Lopez Cuesta J.-M., Crespy A., Georgette P.: Flame retardant and mechanical properties of copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc, *Fire and Materials*, 1997, 21 (6), s. 245–252.
53. N'Diaye M., Pascaretti-Grizon F., Massini P., Baslé M.F., Chappard D.: Water absorption of poly(methyl methacrylate) measured by vertical interference microscopy, *Langmuir*, 2012, 28 (31), s. 11609–11614.
54. Niciejewska M., Woźniak M.: Eksploatacja maszyn a techniczne środki bezpieczeństwa – Wybrane aspekty, *Archiwum Wiedzy Inżynierskiej*, 2016, 1, s. 73–75.
55. Nowacka W.Ł.: *Metody i środki ochrony człowieka*, Warszawa, Politechnika Warszawska, 2010, ISBN 83-89703-78-5.

56. Osiński Z., Wróbel J.: *Teoria konstrukcji maszyn*, Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1982, ISBN 83-01-03712-1.
57. Piasecki B.: Przewodnik Komisji Europejskiej do nowej Dyrektywy Maszynowej, *Dozór Techniczny*, 2010, 3, s. 39–44.
58. PN 69/C-89022. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie temperatury zapalenia*.
59. PN-EN 1005+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Możliwości fizyczne człowieka (części 1–4)*.
60. PN-EN 1037+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Zapobieganie niespodziewanemu uruchomieniu*.
61. PN-EN 1093+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Ocena emisji substancji niebezpiecznych przenoszonych powietrzem (części 1–11)*.
62. PN-EN 1127:2011. *Atmosfery wybuchowe – Zapobieganie wybuchowi i ochrona przed wybuchem (części 1 i 2)*.
63. PN-EN 12198+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Ocena i zmniejszanie ryzyka wynikającego z promieniowania emitowanego przez maszyny (części 1–3)*.
64. PN-EN 13985+A1:2012. *Obrabiarki – Bezpieczeństwo – Nożyce gilotynowe*.
65. PN-EN 1837+A1:2009. *Bezpieczeństwo maszyn – Integralne oświetlenie maszyn*.
66. PN-EN 201:2011. *Maszyny do przetwórstwa tworzyw sztucznych i mieszanek gumowych – Wtryskarki – Wymagania bezpieczeństwa*.
67. PN-EN 349+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Minimalne odstępstwa zapobiegające zgnieceniu części ciała człowieka*.
68. PN-EN 415:2014. *Bezpieczeństwo maszyn pakujących (części 1–10)*.
69. PN-EN 547+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymiary ciała ludzkiego (części 1–3)*.
70. PN-EN 574+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Oburęczne urządzenia sterujące – Aspekty funkcjonalne – Zasady projektowania*.
71. PN-EN 59:2002. *Tworzywa sztuczne z wzmocnieniem szklanym – Pomiar twardości twardościomierzem Barcola*.
72. PN-EN 60204-1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wyposażenie elektryczne maszyn – Część 1: Wymagania ogólne*.
73. PN-EN 614+A1:2009. *Bezpieczeństwo maszyn – Ergonomiczne zasady projektowania (części 1 i 2)*.
74. PN-EN 61508:2010. *Bezpieczeństwo funkcjonalne elektrycznych/elektronicznych/programowalnych elektronicznych systemów związanych z bezpieczeństwem*.
75. PN-EN 693+A2:2012. *Obrabiarki – Bezpieczeństwo – Prasy hydrauliczne*.
76. PN-EN 710+A1:2012. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymagania bezpieczeństwa dla odlewniczych maszyn i urządzeń do wykonywania form i rdzeni oraz wyposażenia towarzyszącego*.
77. PN-EN 842+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wizualne sygnały niebezpieczeństwa – Ogólne wymagania, projektowanie i badanie*.
78. PN-EN 869+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymagania bezpieczeństwa dla stanowisk do ciśnieniowego odlewania metali*.
79. PN-EN 894+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymagania ergonomiczne dotyczące projektowania wskaźników i elementów sterowniczych (części 1–4)*.
80. PN-EN 981+A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – System dźwiękowych i wizualnych sygnałów niebezpieczeństwa oraz sygnałów informacyjnych*.

81. PN-EN ISO 11161:2007/A1:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Zintegrowane systemy produkcyjne – Wymagania podstawowe.*
82. PN-EN ISO 1133-1:2011. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych – Część 1: Metoda standardowa.*
83. PN-EN ISO 12100:2012. *Bezpieczeństwo maszyn – Ogólne zasady projektowania – Ocena ryzyka i zmniejszanie ryzyka.*
84. PN-EN ISO 13849:2016-02. *Bezpieczeństwo maszyn – Elementy systemów sterowania związane z bezpieczeństwem.*
85. PN-EN ISO 13850:2016-03. *Bezpieczeństwo maszyn – Funkcja zatrzymania awaryjnego – Zasady projektowania.*
86. PN-EN ISO 13855:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Ustawianie wyposażenia ochronnego odnośnie prędkości podejścia części ciała ludzkiego.*
87. PN-EN ISO 13856:2013. *Bezpieczeństwo maszyn – Urządzenia ochronne czułe na nacisk (części 1–3).*
88. PN-EN ISO 13857:2010. *Bezpieczeństwo maszyn – Odległości bezpieczeństwa uniemożliwiające sięganie kończynami górnymi i dolnymi do stref niebezpiecznych.*
89. PN-EN ISO 14119:2014-03. *Bezpieczeństwo maszyn – Urządzenia blokujące sprzężone z osłonami – Zasady projektowania i doboru.*
90. PN-EN ISO 14120:2016-03. *Bezpieczeństwo maszyn – Osłony – Ogólne wymagania dotyczące projektowania i budowy osłon stałych i ruchomych.*
91. PN-EN ISO 14122:2016. *Bezpieczeństwo maszyn – Stałe środki dostępu do maszyn (części 1–4).*
92. PN-EN ISO 14123:2016. *Bezpieczeństwo maszyn – Zmniejszanie ryzyka dla zdrowia powodowanego substancjami niebezpiecznymi emitowanymi przez maszyny (części 1 i 2).*
93. PN-EN ISO 14159:2008. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymagania w zakresie higieny dotyczące projektowania maszyny.*
94. PN-EN ISO 14738:2009. *Bezpieczeństwo maszyn – Wymagania antropometryczne dotyczące projektowania stanowisk pracy przy maszynie.*
95. PN-EN ISO 175:2010. *Tworzywa sztuczne – Metody badań stosowane do określenia skutków zanurzenia w ciekłych chemikaliach.*
96. PN-EN ISO 178:2006. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości przy zginaniu.*
97. PN-EN ISO 179-1:2010E. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarowości metodą Charpy'ego – Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarowości.*
98. PN-EN ISO 19353:2016. *Bezpieczeństwo maszyn – Zapobieganie pożarom i ochrona przed pożarami.*
99. PN-EN ISO 306:2006. *Tworzywa sztuczne – Tworzywa termoplastyczne – Oznaczanie temperatury mięknięcia metodą Vicata (VST).*
100. PN-EN ISO 4414:2011. *Napędy i sterowania pneumatyczne – Ogólne zasady i wymagania bezpieczeństwa dotyczące układów i ich elementów.*
101. PN-EN ISO 4589-2:2006. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego – Część 2: Badanie w temperaturze pokojowej.*
102. PN-EN ISO 527-1:2012. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.*

103. PN-EN ISO 7010:2012/A7:2017-07. *Symbole graficzne – Barwy bezpieczeństwa i znaki bezpieczeństwa – Zarejestrowane znaki bezpieczeństwa.*
104. PN-ISO 2972:1996. *Sterowanie numeryczne maszyn – Symbole.*
105. PN-ISO 7000:2007. *Symbole graficzne umieszczane na urządzeniach – Zestawienie i indeks.*
106. PN-Z-08052:1980. *Ochrona pracy – Niebezpieczne i szkodliwe czynniki występujące w procesie pracy – Klasyfikacja.*
107. *Przetwórstwo tworzyw polimerowych: Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*, red. Sikora R., Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2006, ISBN 978-83-62596-73-7.
108. Przygocki W.: *Metody fizyczne badań polimerów*, Warszawa, PWN, 1990, ISBN 83-01-09043-X.
109. *Risk assessment. A brief guide to controlling risks in the workplace*, Norwich, HSE Books, 2014, ISBN 978-0-7176-6463-4.
110. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 2008 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla maszyn*. DzU 2008 Nr 199, poz. 1228 z późn. zm.
111. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 30 października 2002 r. w sprawie minimalnych wymagań dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy w zakresie użytkowania maszyn przez pracowników podczas pracy*. DzU 2002 Nr 191, poz. 1596.
112. *Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy*. DzU 2003 Nr 169, poz. 1650 t.j.
113. Sherman Hsu C.-P.: Infrared spectroscopy, w: *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, red. Settle F.A., Michigan, Prentice Hall, 1997, s. 247–283, ISBN 978-0131773387.
114. Siudak K., Smal T.: Bezpieczeństwo techniczne w przedsiębiorstwie produkcyjnym, *Autobusy*, 2016, 12, s. 423–429.
115. Stasiak J.: *Wytłaczanie tworzyw polimerowych: Zagadnienia wybrane*, Bydgoszcz, Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego, 2007, ISBN 978-83-89334-79-4.
116. *Studium przetwórstwa tworzyw sztucznych. Przygotowanie tworzyw, automatyzacja procesu, planowanie wydziału wtrysku*, oprac. Zawistowski H., Warszawa, Zakład Technik Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych PLASTECH, 1995.
117. Su W., Wang S.: *Method for preparing phosphorus containing epoxide resin*, CN101531754 B, opubl. 20.07.2011.
118. Subasinghe A., Das R., Bhattacharyya D.: Study of thermal, flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/kenaf nanocomposites, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2016, 7, s. 202–220.
119. Szlezyngier W.: *Tworzywa sztuczne: Chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. Tom 3. Środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów*, Rzeszów, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 2012, ISBN 978-83-7586-071-9.
120. Szlezyngier W., Brzozowski Z.: *Tworzywa sztuczne. Tom 1. Tworzywa ogólnego zastosowania*, Rzeszów, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, 2012, ISBN 978-83-7586-069-6.
121. Tabor J.: Ocena bezpieczeństwa pracy w przetwórstwie przemysłowym na podstawie analizy zagrożeń zawodowych, w: *Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji*, red. Knosala R., Opole, Oficyna Wydawnicza PTZP, 2013, ISBN 978-83-930399-5-1.

122. *Techniki barwienia, zdobienia i znakowania wyrobów z tworzyw sztucznych*, red. Zawistowski H., Warszawa, PLASTECH Wydawnictwo Poradników i Książek Technicznych, 2002, ISBN 8391443426.
123. Troitzsch J.: *International plastics flammability handbook second edition: Principles, regulations, testing and approval*, München, Hanser Publishers, 1990, ISBN 3-446-15156-7.
124. Ubowska A.: Ocena przydatności osłon polimerowych przy wykorzystaniu pomiarów termowizyjnych, w: *Innowacje w polskiej nauce w obszarze nauk technicznych. Przegląd aktualnej tematyki badawczej*, red. Doskocz J., Janiczek T., Brzeziny, Wydawnictwo Nauka i Biznes, 2016, ISBN 978-83-947095-4-9.
125. Ubowska A.: Thermoplastic polymer machine guards – exploitation safety, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Oficerskiej we Wrocławiu*, 2017, 185, 3, s. 148–158.
126. Ubowska A., Kowalczyk K., Krala G.: PSPO – termoplast o ograniczonej palności do produkcji części maszyn, w: *Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2016, Międzydroje 7–10 czerwca 2016*, red. Spychaj T., Wiśniewska E., Szczecin, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2016, s. 287–288.
127. Vaillancourt D.R., Snook S.H.: A review of machine-guarding recommendations, *Applied Ergonomics*, 1995, 26, s. 141–145.
128. Wiącek M., Schab-Balcerzak E.: Metody uniepalniania polistyrenu uwzględniające istotną rolę modyfikacji chemicznej, Cz. I. Mechanizm palenia polimerów, metody badania palności oraz modyfikacje fizyczne polistyrenu, *Polimery*, 2013, 58, s. 181–187.
129. *Wypadki przy pracy w 2017 r.*, <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rynek-pracy/warunki-pracy-wypadki-przy-pracy/wypadki-przy-pracy-w-2017-roku,4,11.html>, dostęp: 16.12.2018.
130. Zawora J.: *Podstawy technologii maszyn: podręcznik*, Warszawa, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, 2001, ISBN 978-83-02-09889-5.

Publikacje elektroniczne

131. www.bdl.stat.gov.pl, dostęp: 16.05.2017.
132. www.europo.pl, dostęp: 24.03.2017.
133. www.heko.pl, dostęp: 12.01.2017.
134. www.struktol.net, dostęp: 21.01.2017.
135. www.synthosgroup.com, dostęp: 21.01.2017.

STRESZCZENIE

Innowacyjne materiały polimerowe przeznaczone na osłony maszyn technologicznych

Bezpieczna eksploatacja maszyn technologicznych wiąże się w głównej mierze z zapewnieniem bezpieczeństwa operatorom i osobom znajdującym się w ich pobliżu. Jest to możliwe dzięki wyposażeniu maszyn w techniczne środki zabezpieczeń. W monografii przedstawiono wybrane zabezpieczenia, zwracając szczególną uwagę na osłony stanowiące bariery odgradzające pracowników, przede wszystkim od czynników niebezpiecznych urazowo. Wymieniono podstawowe wymagania stawiane rozwiązaniom technicznym oraz materiałom konstrukcyjnym osłon. Od materiałów polimerowych stosowanych do budowy osłon wymaga się przede wszystkim dobrych właściwości wytrzymałościowych wpływających na trwałość i bezpieczeństwo użytkowania przedmiotów z nich wykonanych, a także odporności na warunki eksploatacyjne panujące na danym stanowisku pracy. Niniejsza monografia obejmuje zagadnienia związane z poszukiwaniem innowacyjnych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w konstrukcji technicznych środków zabezpieczeń w eksploatacji maszyn, spełniających oczekiwania przemysłu i wymagania przepisów.

W publikacji prezentowane są wyniki modyfikacji wybranych polimerów termoplastycznych, tj. polistyrenu (PS) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA), w celu polepszenia ich właściwości termicznych. Na ocenę właściwości modyfikowanych polimerów złożyły się wyniki badań struktury chemicznej, właściwości mechanicznych, właściwości reologicznych, odporności cieplnej, stabilności termicznej, palności, odporności chemicznej oraz właściwości optycznych modyfikowanych termoplastów. Zmodyfikowane materiały cechują się wyższą temperaturą rozkładu termicznego, a także mniejszą palnością w porównaniu z polimerami niemodyfikowanymi. Mogą więc być stosowane jako materiały konstrukcyjne przeznaczone do eksploatacji w warunkach podwyższonej temperatury pracy. Ponadto kompozycje polimer/modyfikator nie przepuszczają promieniowania UV, przepuszczają mniej promieniowania podczerwonego niż niemodyfikowane PS i PMMA, tym samym zmniejszając przepuszczalność promieniowania cieplnego. Wykorzystanie ich w konstrukcji osłon maszyn technologicznych może więc wpłynąć na poprawę komfortu i bezpieczeństwa pracy operatora.

SUMMARY

Innovative polymer materials intended for use in technological machine guards

The safe operation of technological machines is primarily associated with ensuring the safety of their operators and people in their vicinity. This is possible when the machines are equipped with technical security measures. The article describes a range of protections, paying particular attention to machine guards, barriers which keep employees away from factors causing injuries. The basic requirements for the technical solutions and construction materials of the guards are given. For the polymeric materials used to manufacture machine guards, the most important factor is their strength properties, which affect the durability and safety of the objects made of them, along with resistance to the operating conditions prevailing at a given workplace. This article covers issues related to the search for innovative materials that can be used to manufacture technical security measures for use in machine operation and which meet industry and regulatory requirements.

The article gives the results of modifications to selected thermoplastic polymers, polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), in order to improve their thermal properties. The modified polymers underwent tests on their chemical structure, mechanical properties, rheological properties, heat resistance, thermal stability, flammability, chemical resistance and optical properties of modified thermoplastics. Modified materials are characterised by a higher thermal decomposition temperature as well as lower flammability compared to unmodified polymers; they can therefore be used as construction materials intended for use in conditions with high operating temperatures. In addition, the polymer/modifier compositions do not transmit UV radiation, and they transmit less infrared radiation than unmodified PS and PMMA, thereby reducing thermal radiation transmission. Using them in the manufacture of technological machine guards can therefore improve the operator's comfort and safety.

ZUSAMMENFASSUNG

Innovative polymere Werkstoffe für Schutzabdeckungen von Verarbeitungsmaschinen

Der sichere Betrieb von Verarbeitungsmaschinen hängt in erster Linie mit der Gewährleistung der Sicherheit von Bedienern und Personen in ihrer Nähe zusammen. Möglich wird dies durch die Ausrüstung der Maschinen mit technischen Schutzeinrichtungen. In der Monographie wurden ausgewählte Schutzeinrichtungen dargestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf Schutzabdeckungen gerichtet wurde, die Barrieren darstellen, die Mitarbeiter vor allem von Faktoren abtrennen, die Verletzungsgefahren darstellen. Es wurden grundlegende Anforderungen an technische Lösungen und Konstruktionswerkstoffe für Abdeckungen aufgeführt. Von den polymeren Werkstoffen, die für den Bau von Abdeckungen eingesetzt werden, werden in erster Linie gute Festigkeitseigenschaften gefordert, die die Dauerhaftigkeit und Betriebssicherheit der daraus hergestellten Gegenstände sowie die Beständigkeit gegen die an einem gegebenen Arbeitsplatz herrschenden Betriebsbedingungen maßgeblich beeinflussen. Vorliegende Monographie behandelt die Fragen im Zusammenhang mit der Suche nach innovativen Werkstoffen, die bei der Konstruktion von technischen Schutzeinrichtungen für den Betrieb von Maschinen verwendet werden können und den Erwartungen der Industrie und den gesetzlichen Vorgaben entsprechen.

Der Beitrag stellt die Ergebnisse der Modifikation ausgewählter thermoplastischer Polymere, d.h. von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), zur Verbesserung ihrer thermischen Eigenschaften vor. Die Eigenschaften von modifizierten Polymeren wurden auf Grundlage der Ergebnisse von Untersuchungen der chemischen Struktur, der mechanischen und rheologischen Eigenschaften, der thermischen Beständigkeit, der thermischen Stabilität, der Brennbarkeit, der chemischen Beständigkeit und der optischen Eigenschaften von modifizierten Thermoplasten bewertet. Die modifizierten Werkstoffe weisen im Vergleich zu nicht modifizierten Polymeren eine höhere Temperatur der thermischen Zersetzung und eine geringere Brennbarkeit auf. Sie können daher als Konstruktionswerkstoffe für den Betrieb bei erhöhten Arbeitstemperaturen eingesetzt werden. Darüber hinaus sind die Polymer/Modifikator-Zusammensetzungen UV-undurchlässig, lassen weniger Infrarotstrahlung als nicht modifizierte PS und PMMA durch, wodurch die Durchlässigkeit für Wärmestrahlung reduziert wird. Ihr Einsatz bei der Konstruktion von Schutzabdeckungen für Verarbeitungsmaschinen kann daher den Komfort und die Arbeitssicherheit des Bedieners verbessern.