

Vliv procesních podmínek na vlastnosti vybraných termoplastů při opakovaném tepelném namáhání

Bc. Zbyněk Uličný

Diplomová práce
2019

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zbyněk Uličný**
Osobní číslo: **T17339**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv procesních podmínek na vlastnosti vybraných termoplastů při opakovaném tepelném namáhání**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma. Na jejím základě vypracujte plán postupu opakovaného tepelného namáhání a hodnocení vzorků vybranými procesy, zřejmě vytlačováním, případně dalšími technologiemi či metodami. Získané výsledky zpracujte a proveďte jejich vyhodnocení a diskuzi.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Polymery [elektronický zdroj] : výroba, vlastnosti, zpracování, použití / Vratislav Ducháček, VŠCHT 2011

Metody studia a charakterizace struktury polymerů , Vondráček P., VŠCHT 1988

Rainer Dangel, Injection moulds for beginners

Yang, Yi, Chen, Xi, Lu, Ningyun and Gao, Furong, Injection Moulding Process Control, Monitoring and Optimization, Carl Hanser Verlag GmbH&Co. KG, 2016, ISBN:978-1-56990-592-0

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2019

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ULIENÝ ZBRNĚK

Obor: JUŘENÍ PŘI STUJÍ POLYMERŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 13.5.2019

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se v teoretické části zabývá problematikou plastového odpadu a jeho vlivu na životní prostředí a nabádá k opětovnému využití těchto materiálů. V další kapitole je vysvětlen pojem degradace, který na polymer jako surovinu či výrobek působí, také jsou vypsány typy degradací a jejich způsoby aktivace na polymerní materiál. Poslední kapitola teoretické části je zaměřena na opětovné využívání materiálů, a to na způsoby recyklace, které se v průmyslu uplatňují.

Experimentální část je zaměřena na podstatu zadání diplomové práce, a to sledování změn vlastností polymerního materiálu při opakovaném tepelném namáhání. Tyto změny jsou zkoumány na zkušebních vzorcích pomocí tahové zkoušky, měření ITT, FTIR a DSC.

Klíčová slova: polymerní odpad, degradace, řetězec, disociační energie, recyklace

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the issue of plastic waste and its impact on the environment and encourages the reuse of these materials. The next chapter explains the concept of degradation, which acts on the polymer as a raw material or product, as well as the types of degradation and their activation methods on polymer material. The last chapter of the theoretical part is focused on the reuse of materials, namely on the recycling methods applied in industry.

The experimental part deals with the essence of the diploma thesis, namely the changes in the properties of the polymer material during repeated thermal stress. These changes are examined on test samples by such a tensile test, ITT, FTIR and DSC measurements.

Keywords: polymer waste, degradation, chain, dissociation energy, recycling

Rád bych poděkoval paní doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., vedoucí mé diplomové práce, za odborné vedení a rady, které mi v průběhu zpracování diplomové práce poskytovala. Také bych chtěl poděkovat své rodině za podporu a klidné zázemí po celou dobu mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 PROBLEMATIKA PLASTOVÉHO ODPADU.....	12
2 POLYMERY.....	14
2.1 POLYMERY NEPODLÉHAJÍCÍ DEGRADACI	14
2.2 SNADNO DEGRADUJÍC POLYMERY	14
2.3 POLYMERY S ŘÍZENOU DEGRADACÍ	14
3 DEGRADACE	16
3.1 TERMODEGRADACE.....	17
3.1.1 Mechanismus termodegradace	19
3.1.2 Termooxidace.....	21
3.1.2.1 Mechanismus termooxidace	21
3.2 MECHANODEGRADACE.....	21
3.3 CHEMODEGRADACE	22
3.4 BIODEGRADACE	23
3.5 FOTODEGRADACE.....	24
4 STABILIZÁTORY.....	25
4.1 ANTIOXIDANTY	25
5 METODY RECYKLACE	27
5.1 MECHANICKÁ RECYKLACE.....	27
5.2 CHEMICKÁ RECYKLACE.....	29
5.3 ENERGETICKÁ RECYKLACE	31
6 REGRANULAČNÍ LINKA.....	32
6.1 GRANULACE.....	33
6.1.1 Granulace za studena.....	33
6.1.2 Granulace za tepla	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
7 CÍL EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	36
7.1 VÝBĚR POLYMERNÍHO MATERIÁLU	36
7.2 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	36
7.3 MECHANICKÉ ZKOUŠKY	37
7.3.1 Tahové vlastnosti polymerů	38
7.3.2 Rázová houževnatost metodou Charpy	40
7.3.3 Index toku taveniny.....	41
7.3.4 FTIR	42
7.3.5 DSC	43
7.3.5.1 Teplota skelného přechodu	44

7.3.5.2	Teplota krystalizace	44
7.3.5.3	Teplota tání	44
7.3.6	Optická mikroskopie	44
8	VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	46
8.1	MĚŘENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	46
8.1.1	Youngův modul pružnosti	46
8.1.2	Pevnost v tahu	49
	Obrázek 25. Sloupcové grafy naměřených hodnot pro pevnost v tahu.....	51
8.1.3	Vrubová houževnatost.....	52
8.2	MĚŘENÍ INDEXU TOKU TAVENINY	54
8.3	MĚŘENÍ FTIR.....	55
8.4	DSC	59
8.5	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	62
	ZÁVĚR	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK.....	75

ÚVOD

Rozvoj polymerních materiálů nemá v materiálové historii obdoby. Dnes představují nejvýznamnější část výroby a spotřeby mezi všemi ostatními technickými materiály, a to především díky svým rozmanitým vlastnostem, jsou zajímavé např. dobrou zpracovatelností, chemickou odolností, nízkou hmotností, životností, odolností proti stárnutí a mnoha dalšími. Polymerní materiály se tak staly neodmyslitelnou částí zpracovatelského průmyslu, a to zejména v automobilovém, leteckém, elektronickém a obalovém průmyslu.

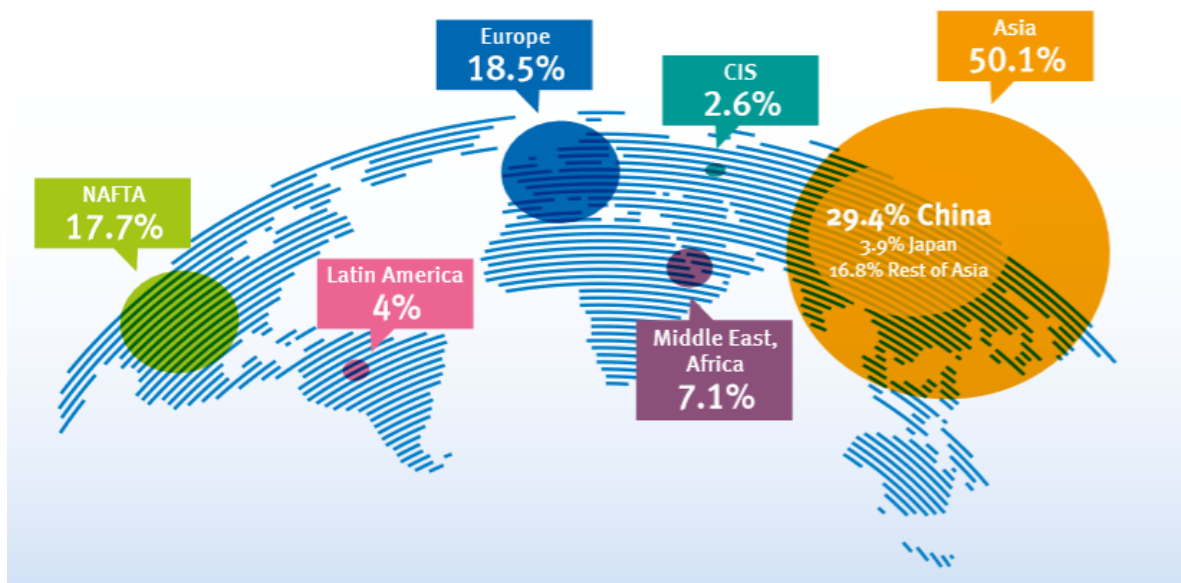
S tímto rozvojem je spojeno narůstání spotřeby polymerních materiálů, které má i nadále stoupající tendenci. S tímto trendem se nadále rozvíjí myšlenka ohledně předcházení vzniku odpadů, tedy recyklaci a jejich opětovného využití. Odpady nejsou jen komplikací, ale i možným zdrojem druhotných surovin. Jejich minimalizací se přispívá ke snížení ekologické zátěže a pro firmy může představovat lepší hospodářské výsledky. Při kalkulaci cen vstříkovaných výrobků z termoplastů tvoří velkou část výrobních nákladů materiálová položka. Při zvyšování cen dodávaných polymerních materiálů, z důvodu narůstání ceny ropných produktů či zvyšování cen energií, se výrobci plastových dílů snaží tuto položku snižovat. Proto se hospodaření s materiálem stává důležitou složkou cenové politiky současných vstříkoven. V tomto smyslu se zvyšuje význam recyklace, ať už komunálního nebo technologického polymerního odpadu.

Během zpracování v regranulační lince podléhají polymery určitým změnám podle vlivů, které na ně působí. Tyto změny mohou být vyvolány vlivem zpracovatelské teploty a mechanického namáhání, které vedou ke změně vlastností. V praxi to znamená, že pro stejný výrobek se zachováním stejných užitných vlastností, se vytváří směsi regranulátu a panenského materiálu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PROBLEMATIKA PLASTOVÉHO ODPADU

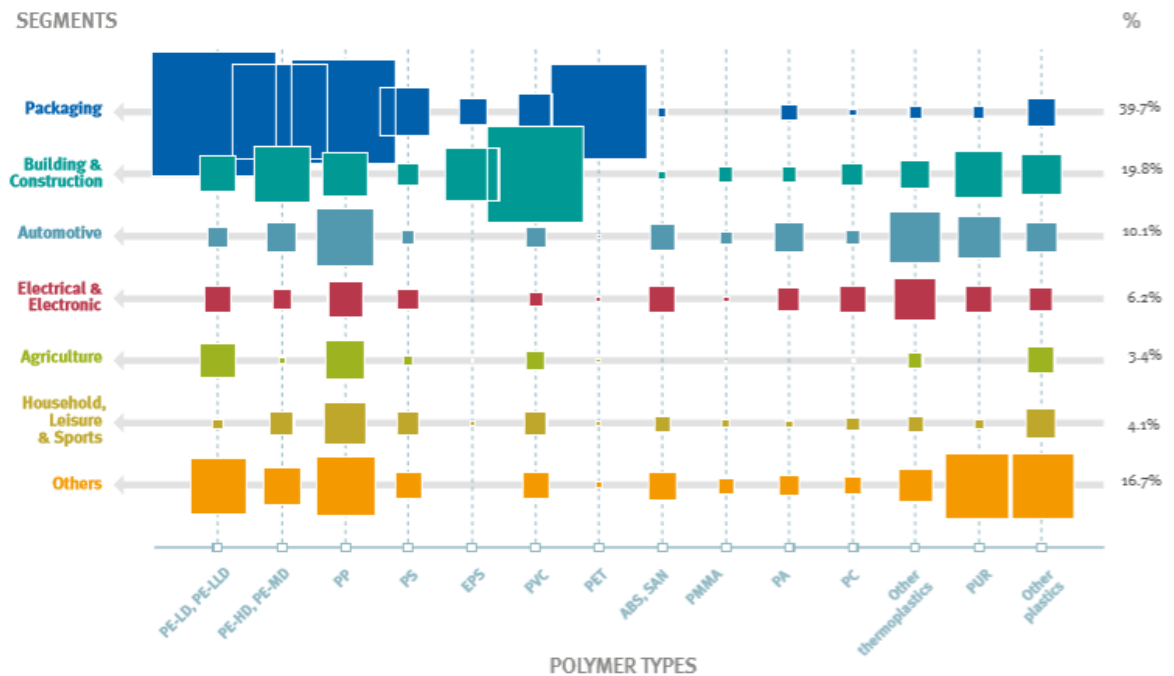
V posledních 150 letech byly plastové materiály klíčovým faktorem pro inovaci a rozvoj v industrializované společnosti. Představení si dnešního světa bez plastových materiálů je prakticky nemožné. Ve srovnání s ostatními materiály mají ty plastové nejvyšší přírůstek hodnot. To souvisí především s jejich rozmanitými vlastnostmi a využití v různých odvětvích průmyslu např. aplikace v automobilovém a leteckém průmyslu, pro medicínské a zdravotní aplikace, obalové, konstrukční materiály a elektroniku. Největší využití plastových materiálů je v obalech, což představuje téměř 40 % z celkového prodeje. Jejich nízké náklady, nízká hmotnost a vysoký výkon z nich činí vhodný materiál v tomto odvětví. Navíc plastové obaly mají v některých ohledech přínos pro životní prostředí, jejich nízká hmotnost snižuje spotřebu paliva pro přepravu a jejich bariérové vlastnosti udržují potraviny čerstvé po delší dobu. Tento nárůst výroby plastových materiálů a výměna konvenčních materiálů v mnoha průmyslových odvětvích vede k rostoucímu množství plastového odpadu. [1,2]



Obrázek 1. Globální distribuce plastových produktů. [2]

Nezávisle na pozitivních aspektech expandujícího používání plastových materiálů, roste i plastový odpad z jednorázových výrobků a vytváří významné negativní důsledky. Výroba plastových materiálů spotřebovává velké množství omezených zdrojů. Uvádí se, že pro výrobu 1 kg plastového materiálu potřebujeme přibližně 2 kg ropy. Pokud nedojde ke změnám ve využívání plastového odpadu, tak podíl plastových materiálů na celosvětové spotřebě ropy by vzrostl z nynějších 6 % na 20 % v roce 2050. Proto se nyní směřuje

k šetření zdrojů a eliminaci znečištění, jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska životního prostředí je snaha zlepšit nakládání s odpady v nejlepším případě směřující k recyklaci a opětovnému využití těchto zdrojů. [1,2]



Obrázek 2. Využití plastových materiálů v jednotlivých průmyslových segmentech. [2]

2 POLYMERY

Polymerní materiály mohou být klasifikovány podle toho, jak snadno degradují při vystavení ve specifickém prostředí dle jejich aplikace, a to na:

- a) nepodléhající degradaci
- b) snadno degradující
- c) s řízenou degradací tzv. naprogramovanou životností [3]

2.1 Polymery nepodléhající degradaci

Komoditní plasty jsou obvykle stabilní pro specifickou dobu životnosti v závislosti na aplikaci a prostředí, ve kterém jsou umístěny a následně degradují jen do určité míry např. dochází ke snížení mechanických vlastností. V některých prostředích i po mírné degradaci zůstávají po mnoho let neporušeny. Jejich odolnost je způsobena dobrými mechanickými vlastnostmi, odolností vůči vodě a mikroorganismy je nenapadají. [3]

2.2 Snadno degradující polymery

Takto jsou označovány polymery, u kterých se ke konci doby použití začnou pozvolna projevovat degradace, které jsou označovány jako sebedestrukční. Degradace těchto materiálů je postupná a nemůže být v reálu kontrolována. Načasování degradace může být předurčeno do určité míry na základě výběru typu a množství stabilizátoru. Takový materiál se po skončení doby použití rozpadne a může být degradován mikroorganismy. Jestliže není napadený bakteriemi či jinými mikrobiálními organismy, stává se křehkým a jeho fragmenty znečišťují životní prostředí. Pokud jsou fragmenty biodegradovány, navrací se do ekosystému způsobem, který neškodí životnímu prostředí za předpokladu, že to není spojeno s účinky na toxicitu nebo negativním dopadem na životní prostředí. [3]

2.3 Polymery s řízenou degradací

Cílem řízené degradace je naprogramovat polymer tak, aby začal degradovat ve stanovený termín a za jistých specifických podmínek v závislosti na tom, kde je výrobek využíván. Rozdíl mezi snadno degradujícími polymery a polymery s řízenou degradací je v načasování a požadavek na řízenou degradaci je takový, aby nástup byl prudký a její rychlost mnohokrát vyšší. [3]

Jeden takový způsob je založen na působení slunečního záření na složku, která je zabudovaná v polymeru a zároveň je citlivá na toto záření. Jakmile bude materiál vystaven slunečnímu záření, dojde ke štěpení řetězce na mnoha místech. Větrná eroze a déšť dokončí rozpad křehkého materiálu na sypký prášek. [3]

Další možností je oxodegradace. Některá aditiva přidaná do polyolefinu umožňují iniciaci oxidační degradace, která může být vyvolána v předem definované době, a to buď pomocí denního světla, tepla nebo dokonce mechanickým namáháním. Oxodegradace vytváří fragmenty, kterou mohou být smáčeny vodou, a v tom případě umožňuje hydrolýzu. Prostřednictvím oxidační a hydrolytické degradace polyolefin podstupuje progresivní štěpení řetězců, které způsobuje křehnutí a fragmentaci. [3]

Od polymerů s naprogramovanou životností se tedy očekává, že po dobu použití budou mít dostatečné vlastnosti bez jakéhokoliv zhoršení a následně v přesně stanovenou dobu začne fragmentovat nebo u nich nastane povrchová eroze. Navíc je požadavek, aby tato degradace proběhla bez jakéhokoliv ohrožení životního prostředí. Po tomto procesu by neměly zůstat žádné kusy materiálu, jak viditelného, tak mikroskopického, z důvodů hromadění v půdě. [3]

3 DEGRADACE

Polymerní materiály a produkty z nich vyrobené podstoupí během svého procesu působení široké škály faktorů, které ovlivní jejich vlastnosti. Při výrobě, skladování a zpracování nebo při následném používání snášejí polymery působení vysoké teploty, tlaku a namáhání ve smyku, také na ně působí přítomnost kyslíku, ozonu, vlhkosti či různých chemických kontaminantů. Konečné výrobky následně mohou podstoupit fyzické zatížení, tažení, ohýbání nebo náraz cizího předmětu. Každý z těchto faktorů má potenciál pro změnu chemické struktury polymeru a tím ovlivnění makroskopických vlastností. [4, 5]

Na začátek je důležité si vysvětlit další definice a pojmy, které jsou s termínem degradace spojovány. Proces nevratných změn vyvolaný fyzikálními, chemickými nebo biologickými vlivy v delším časovém úseku označujeme jako stárnutí. Jako únava materiálu se označuje proces, který probíhá v materiálu v důsledku dlouhodobého statického zatížení nebo časově proměnného namáhání, které způsobuje porušení materiálu, ke kterému dochází při nižších napětích, než je odpovídající hodnota pevnosti zjištěná z krátkodobých zkoušek. Další důležitý pojem je životnost, která je definována jako doba použitelnosti výrobku s ohledem na jeho funkci. Pro zvýšení doby životnosti se používají prostředky proti stárnutí, které zpomalují průběh stárnutí. Mezi takové přísady patří stabilizátory, které udržují vlastnosti makromolekulárních látek na původních nebo blízkých hodnotách během zpracování, skladování a používání. Obecně není stabilizace polymeru omezena na stabilizaci proti teplu, ale také na jiné způsoby iniciace, zejména proti světlu v rozsahu viditelného a blízkého UV záření. Absorpce světla často vyvolá řetězové reakce radikálů, které se šíří stejným způsobem jako v případě tepelné iniciace. S ohledem na schopnost látky může být tepelný stabilizátor použit jako fotostabilizátor. [4, 5]

Termín degradace se používá k označení rozkladných reakcí, změn fyzikálních vlastností způsobených chemickými reakcemi zahrnující štěpení vazeb v řetězci makromolekuly. Degradaci si dále můžeme rozdělit do tří podskupin, a to štěpení řetězců, které vede ke snížení molekulové hmotnosti, což má za důsledek zmenšení délky řetězců. Štěpení řetězců nastane, když jsou energetická místa, jako jsou uhlíky v hlavním řetězci v blízkosti elektronové skupiny, nebo je přítomna dvojná vazba. Tato místa jsou napadena reaktivními skupinami přítomnými v polymeru. Patří sem radikály, kyseliny, zásady, silné oxidanty, molekulární kyslík, nabitě a neutrální druhy kovů. Tyto reaktivní látky chemicky

napadají hlavní řetězec polymeru v reaktivním místě a štěpí vazbu, přičemž začleňují sebe nebo část sebe do polymerního řetězce. Výsledkem je snížení průměrné molekulové hmotnosti polymeru, snížení pevnosti v tahu a křehnutí. Často jsou tyto procesy autokatalytické, což znamená, že započatá degradace bude pokračovat stále rostoucí rychlostí. Tento autokatalytický efekt může být pro polymer devastující, protože pokud je ponechán bez kontroly, může dojít k vytvoření spáleniny nebo gelu. [4, 5]

Další podskupinou je síťování, kdy dochází k tvorbě nových chemických vazeb mezi jednotlivými makromolekulami, která vede ke zvýšení velikosti molekul. K síťování dochází, když reaktivní místo na jednom polymerním řetězci reaguje s jiným řetězcem, aby se vytvořilo spojení mezi těmito řetězci. Typicky dochází k síťování v lokalizovaných oblastech taveniny během zpracování. Tento jev je pozorován za tvorby gelů nebo shluků v konečném produktu. Tyto defekty jsou identifikovatelné na konečném produktu a jsou obzvláště problematické v tenkých vrstvách nebo na stěnách při výrobě lahví. Pokud jsou tyto defekty rozšířené pevnost v tahu a houževnatost polymeru se zvyšuje, ale klesá flexibilita. Jako poslední je zuhelnatění, kdy dochází k úplné degradaci polymeru, dochází ke štěpení řetězců a výsledný materiál je typicky černý a křehký. [4, 5]

Podle způsobu iniciace můžeme rozlišit následující typy degradace:

- termodegradace
- mechanodegradace
- chemodegradace
- fotodegradace
- biodegradace

Degradační procesy jsou obvykle poměrně složité a velmi často se stává, že na polymerní materiál nebo produkt působí v jednom okamžiku více než jeden mechanismus degradace, např. při vytlačování působí na materiál termo – chemická degradace. [6]

3.1 Termodegradace

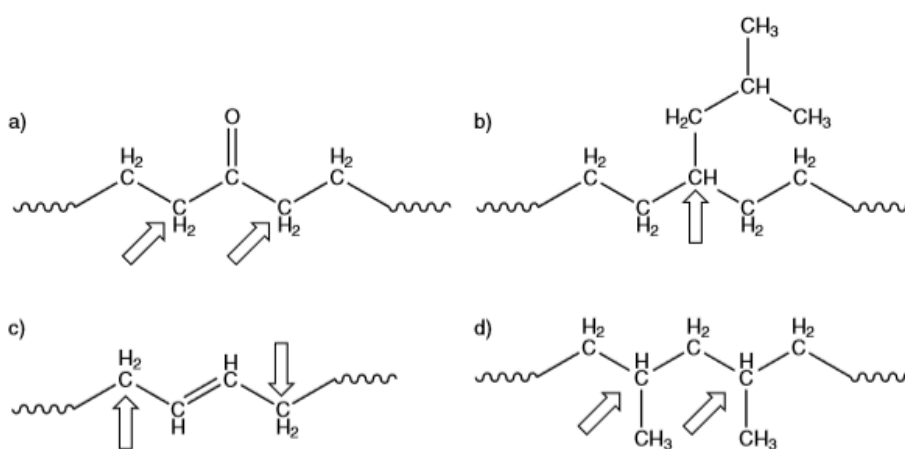
Tepelná degradace je proces, při kterém dochází k rozkladu polymeru, který je vyvolán účinkem tepelné energie, pokud probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Polymer při zvýšených teplotách začíná podléhat chemickým změnám bez současného působení dalších degradačních vlivů. Při dodávání tepelné energie dochází ke zvyšování vnitřní energie tohoto polymeru. Toto zvýšení vnitřní energie vede ke zvýšení rychlosti

otáčení volně se pohybujících skupin např. metylové skupiny zavěšené na polypropylenu, zvýšení vibrační energie vazeb a zvýšení translačního pohybu. Tato dodatečná energie vytváří stav, kdy jsou intermolekulární síly oslabeny, vazby jsou snadněji napadnutelné a mobilita absorbovaných částic je zvýšena, což jim umožňuje migrovat v celém polymeru a reagovat s energetickými místy. Průběh je charakterizován vznikem těkavých produktů o různém chemickém složení a uhlíkového zbytku. V některých případech se získá monomer ve velkém výtěžku. Tepelná degradace probíhá nejčastěji v průběhu zpracování, kdy jsou polymery vystaveny zpracovatelským teplotám 200 – 300 °C. Rozklad v průběhu zpracování se nemusí nijak výrazně projevit, ale vznikají poruchová centra, která jsou příčinou následujících reakcí např. oxidace. [4, 5]

Organické makromolekuly skládající se v podstatě z uhlíku, vodíky, kyslíku a dusíku, jsou stabilní pouze pod určitou mezní teplotou obvykle od 100 do 200 °C. Pokud se teplota zvýší na 1000 °C a více, organické molekuly se rozloží na malé fragmenty, tj. radikály, volné ionty, H₂, CO. Polymery skládající se z organických makromolekul je proto potřeba odlišovat od mnoha anorganických materiálů např. určitých kovů, různých silikátů, které jsou odolné teplotám od 2000 do 3000 °C. Poměrně vysoká tepelná citlivost organických látek je daná skutečností, že molekuly jsou složené z atomů spojených kovalentními vazbami. Síla těchto vazeb je omezená. Disociační energie jednotlivých vazeb v základním stavu je v rozsahu 150 – 400 kJ/mol při 25 °C. Teplotě okolí odpovídá tepelná energie s průměrně hodnotou 2,4 kJ/mol, tím pádem není možné tyto vazby štěpit při běžných teplotách. Je však třeba vzít v úvahu, že při kondenzovaných systémech je vibrační energie spíše rozptýlena mezi všemi molekulami i vazbami. Obvykle se absorpce dostatečných energetických kvant, která přesahuje disociační energii, může vyskytovat pouze při teplotách vyšších než 400 a 600 °C. Dochází k tepelnému krakování uhlovodíků s krátkým řetězcem, při těchto poměrně vysokých teplotách a tedy i významné degradaci většiny polymerů. Při poněkud nižších teplotách okolo 150 až 300 °C je trhání vazeb méně časté. Může se však iniciovat chemická reakce např. oxidace, která probíhá při těchto teplotách rychleji než při teplotě okolí. Často lze dosáhnout významných změn při mírně zvýšených teplotách, zvláště pokud chemická reakce probíhá řetězovým mechanismem. [4, 5]

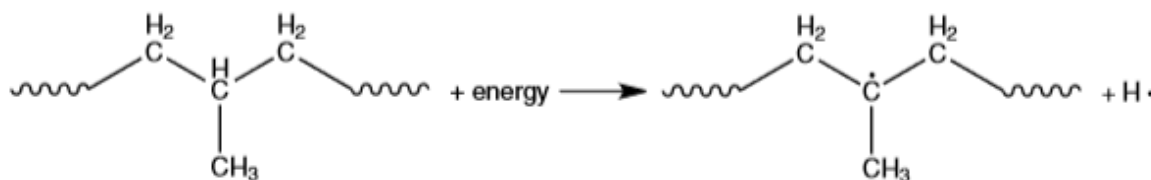
3.1.1 Mechanismus termodegradace

Mechanismus degradace polymerního řetězce se řídí stejnými kroky, které jsme pozorovali při polymeraci. Existuje iniciační krok, který je následovaný kroky šíření, větvení a zakončení. Během iniciace začíná degradace v místech polymeru, který je citlivý na nukleofilní atak. Tato reaktivní místa jsou typicky spojena s blízkými elektronegativními skupinami, která zvyšují reaktivitu atomu uhlíku. Inicie vytváří radikály, které mohou reagovat s dalšími místy na polymerním řetězci, což vede k přenosu radikálu z jednoho řetězce na druhý. [4, 6]



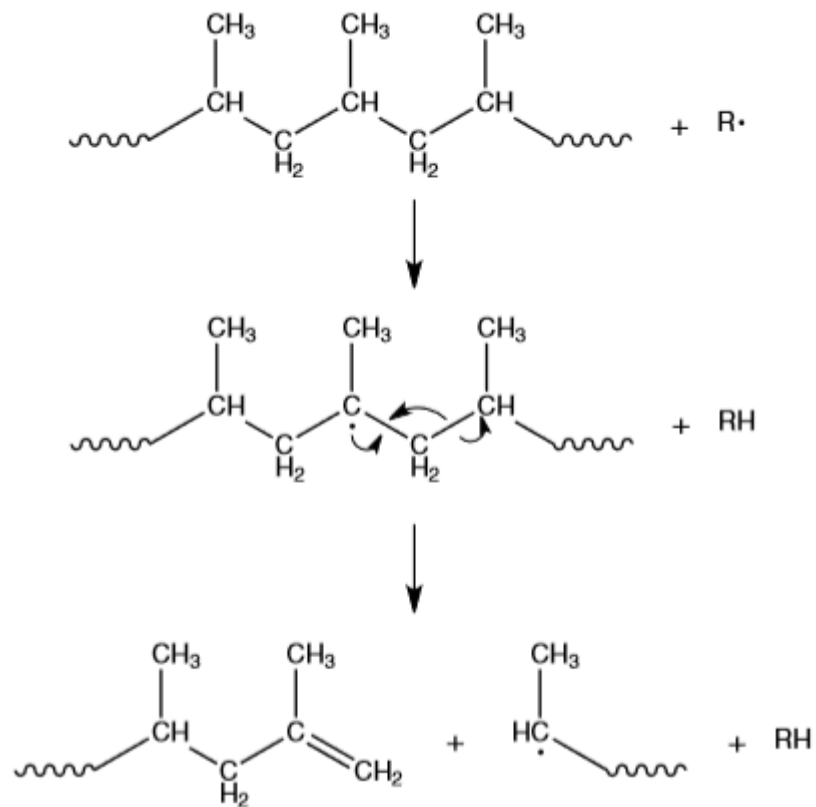
Obrázek 3. Příklady atomů uhlíku aktivovaných okolními elektrofilními skupinami.

- metylové skupiny sousedící s karbonylovou skupinou
- terciální atom uhlíku
- atomy uhlíku, které sousedí s dvojnou vazbou
- terciální atom uhlíku, který sousedí s metylovou skupinou v polypropylenu [5]



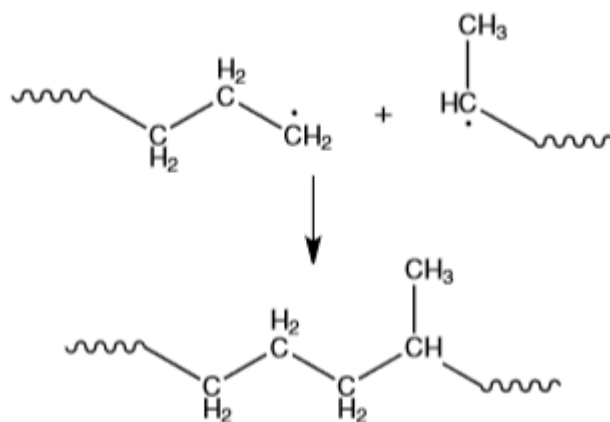
Obrázek 4. Štěpení terciálního uhlíku v polypropylenu [5]

Během propagace zůstává počet radikálů přítomných v polymeru konstantní. Rozvětvení vytváří další radikály rozkladem produktů iniciační reakce. Takové reakce jsou typicky spojeny s místy obsahující kyslík zavedený během iniciace. Některé propagační reakce umožňují začlenění radikálů do polymerního řetězce, jiné zase umožňují přetržení řetězce.



Obrázek 5. Příklad štěpení řetězců v polypropyleny [5]

Posledním krokem je terminace, jejímž principem je reakce mezi dvěma radikály za vzniku vazby. Tento proces snižuje počet radikálů v polymeru a tím snižuje rychlost degradace. V počátečních stádiích degradace je terminace spíše vzácná, protože vyžaduje, aby se dva radikály, které jsou v počátku v nízkých koncentracích, setkávaly. Jak vzniká více radikálů, dochází k terminaci častěji a tím ke zpomalování rychlosti degradace. [4, 5, 6]



Obrázek 6. Terminace dvou radikálů [5]

3.1.2 Termooxidace

Pokud je polymer vystaven atmosféře obsahující kyslík, dochází při zvýšených teplotách k termooxidaci, která jak už víme, probíhá i při teplotách výrazně nižších než termolýza. Při oxidačních reakcích se hromadí produkty vzniklé oxidací a v důsledku jejich kumulace se rychlost reakce zvyšuje, proto se tento proces obvykle označuje jako autooxidace. Dochází k trhání řetězců, jejich větvení nebo síťování. Tyto reakce mohou probíhat současně a dle podmínek může některá z nich převládat. Při oxidaci vznikají hydroperoxy, které jsou značně nestabilní a rozpadají se na radikály nebo vznikají produkty s vázaným kyslíkem, které jsou poměrně stabilní. [5, 6]

3.1.2.1 Mechanismus termooxidace

Primární radikály, ze kterých se vlivem kyslíku stávají hydroperoxy, mohou v polymeru vzniknout termickým štěpením vazeb, zářením o krátké vlnové délce nebo mechanickým trháním řetězců a vazeb. U nasycených řetězců může vzniknout radikál podél řetězce, u nenasycených je přednostně napadána metylová skupina v α – poloze ke dvojně vazbě. Vlastní oxidace probíhá podle následujícího mechanismu:

Iniciace: tvorba radikálů $R\cdot$

Propagace: $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2$

Terminace: $2 R\cdot \rightarrow RR$; $R\cdot + RO_2 \rightarrow ROOR$; $2 RO_2 \rightarrow ROOR + O_2$

Jestliže má kyslík k polymeru dostatečný přístup, koncentrace radikálu RO_2 převyšuje koncentraci radikálu $R\cdot$. Průběh oxidace je ovlivněn chemickými a fyzikálními vlastnostmi polymeru. Nasycené polymery jsou odolnější než nenasycené a reaktivita rozvětvených polymerů je vyšší než u lineárních. Krystalické polymery jsou odolnější než amorfni. Pro tvorbu volných radikálů je především důležitá disociační energie vazeb, to takovým způsobem, že reaktivita polymeru stoupá s poklesem disociační energie vazeb. [4, 5, 6]

3.2 Mechanoodegradace

Tento typ degradace je vyvolán mechanickým namáháním, které je příčinou změn molekulární i nadmolekulární struktury a tím také změn vlastností polymerů. Ke štěpení řetězců a vazeb dochází, jestliže ve hmotě vzniká napětí, které dosahuje vyšších hodnot, než je pevnost kovalentních vazeb. Reakce mohou probíhat v tuhých látkách při mletí za

nízkých teplot, u tavenin při běžných zpracovatelských postupech nebo v roztocích při míchání nebo protékání roztoků kapilárami. [5, 6]

Trháním vazeb C – C vznikají radikály, největšího účinku je dosaženo při nižších teplotách, protože při stoupajících teplotách jsou řetězce ohebnější a účinek smykových sil klesá. Trhání hlavních řetězců lze považovat za primární reakce, přednostně se trhají nejdelsí řetězce. U krystalických polymerů se trhají řetězce v amorfní oblasti. Při deformaci vazeb v hlavním řetězci dochází k nahromadění deformační energie, která se přemění ve vibrační energii. Tato energie se rozptyluje ve formě tepla a vazby se po určité době nachází v excitovaném stavu a mohou se za jistých podmínek trhat. Radikály v první fázi vznikají zpravidla na konci roztrženého řetězce. Vzhledem ke svojí reaktivitě reagují se sousední makromolekulou za vzniku nového radikálu, který je však již na řetězci. [6, 7]

3.3 Chemodegradace

Při chemodegradaci probíhají základní chemické reakce mezi polymerem a činidlem, které značně ovlivňují difúzní pochody. Některé polymery jsou vůči chemickým vlivům mimořádně odolné, a to především fluoroplasty. Řada polymerů je však vůči působení chemikálií značně nestálá a to je rozhodujícím faktorem jejich použitelnosti v daném prostředí. Chemickým změnám budou více odolné polymery s čistě uhlíkatým, nasyceným hlavním řetězcem bez substituentů. Odolnost může ještě vzrůst náhradou vodíků za fluor nebo chlor. Vyskytují se však ve struktuře polymeru substituenty, funkční skupiny, dvojně vazby atd., chemická odolnost zpravidla klesá. [7, 8, 9]

Účinkem chemikálií může dojít k trhání, síťování a k adici chemického činidla. Tyto reakce se mohou vzájemně kombinovat. K trhání řetězců dochází při hydrolýze, ke které dochází již při nízkých koncentracích H^+ iontů. [7, 8]

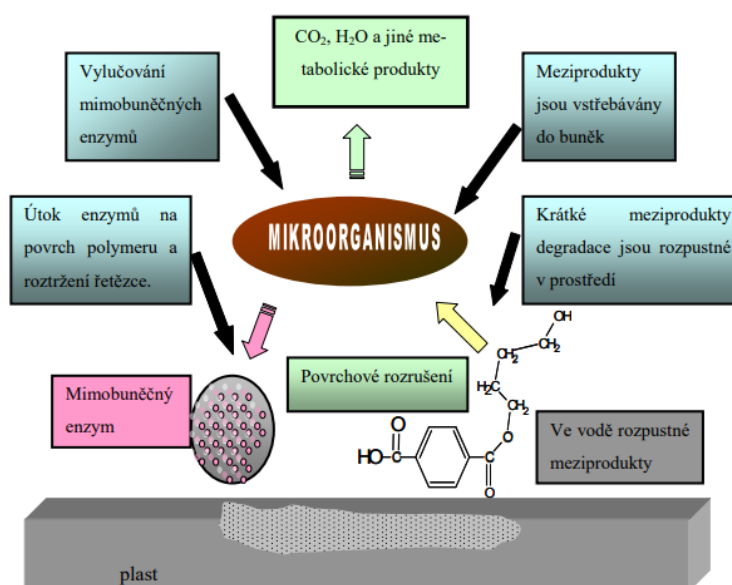
Z hlediska polymeru je průběh chemické reakce ovlivněn také počtem a distribucí velikosti existujících vakancí a schopností vytvářet nové vakance. Počet vakancí závisí na volném objemu a hustotě polymeru, tvorba nových vakancí je ovlivněna pohyblivostí segmentů a kohezní energií daného polymeru. Chemodegradaci mohou ovlivňovat také použité přísady, jako jsou změkčovadla, plniva, pigmenty. Tyto přísady mohou zvýšit botnání a tím urychlit degrační reakce. [7, 8, 9]

3.4 Biodegradace

Při biodegradaci jsou polymerní materiály napadány některými mikroorganismy a ojediněle také makroorganismy. Příčiny napadání mohou být různé. Polymerní materiál může sloužit jako potrava pro mikro a makroorganismy, dále může docházet k poškození polymerního materiálu enzymy, které při svých životních pochodech vylučují mikroorganismy. [8, 9]

Pro vznik mikrobiologického napadení musí být splněny určité podmínky, a to především prostředí, které umožňuje existenci mikroorganismů, povaha polymeru a přísad. Nejčastěji bývají polymery napadeny plísněmi, pro které je důležitá podmínka prostřední teplota okolo 25 – 35 °C a množství vody s optimální relativní vlhkostí vzduchu 95%. Jestliže nejsou splněny podmínky pro organismus, tak dochází ke zpomalení růstu a vegetativní části mikroorganismů odumírají. Přesto však v místě napadení mohou zůstat spóry. [8, 9]

Běžně jsou napadány polymery celulózy a její deriváty, melaminové pryskyřice, polyvinylalkohol, polyvinylacetát a přírodní kaučuk. Ostatní polymery, pokud neobsahují organické přísady, jsou vůči mikroorganismům odolné. Organické přísady mohou zhoršit odolnost výrobků, týká se to především změkčovadel na bázi alifatických dvojsytných kyselin. Při biodegradaci získávají mikroorganismy rozkladem polymerů nebo přísad některé biogenní prvky, které jsou nezbytné pro jejich výstavbu a také slouží jako zdroj energie. Poskytují především uhlík, dusík, síru a fosfor. [8, 9]



Obrázek 7. Schematicky vyjádřený postup biodegradace. [10]

3.5 Fotodegradace

Sluneční záření je jen částečně absorbováno vrstvami atmosféry a na zemský povrch tak dopadá záření o s vlnovou délkou nad 290 nm. Polymerní materiály neabsorbují veškerou zářivou energii, k její absorpci dochází pouze v určitých oblastech vlnových délek a pouze tato absorbovaná zářivá energie vyvolává změny v polymerech. Zářivá energie se vyjadřuje vztahem:

$$\varepsilon = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta, c rychlost světla, λ vlnová délka v nm a ν světelné kvantum nebo foton. [7, 8]

Podmínkou pro průběh fotodegradační reakce je pohlcení zářivé energie polymerním materiálem. Absorbované energetické kvantum musí být větší nebo alespoň stejně velké jako disociační energie vazeb. Po absorpci světelného kvanta přechází molekula do excitovaného stavu. Do původního stavu může přejít emitací fotonu, dochází k fluorescenci, nebo se excitace mění na vibrační energii. [7]

4 STABILIZÁTORY

V současné době se stabilizace provádí přidáním vhodného stabilizátoru k polymeru v různých fázích výroby, a to buď ve formě přísad, nebo se na polymer vážou chemicky. Dávkované množství se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 5 %. Vysoké dávky stabilizátoru mohou vykazovat opačný účinek. [8, 11]

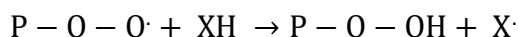
Stabilizace se provádí dle druhu polymeru, v závislosti na přísadách a podle podmínek, jimž bude výrobek vystaven. Polymery, které vykazují nestabilitu již během zpracování, je nutné stabilizovat proti oxidaci nebo termického rozkladu. Výrobky, které budou vstaveny účinkům slunečního záření, je nutno stabilizovat absorberův ultrafialového záření. Pokud není polymer odolný vůči oxidaci nebo ozónu, aplikují se antioxidanty popř. antiozonanty. [7, 11]

Mezi nejdůležitější stabilizátory patří antioxidanty, které převádějí nestabilní radikály na poměrně stálé sloučeniny. Pro eliminaci absorpce zářivé energie slouží zhášeče, které rozvádějí zářivou energii po vlastní molekule a tím zabrání přenosu na polymer. Stabilizátory proti biodegradaci znemožňují růst mikroorganismů, popřípadě je odpuzují. [7, 9]

4.1 Antioxidanty

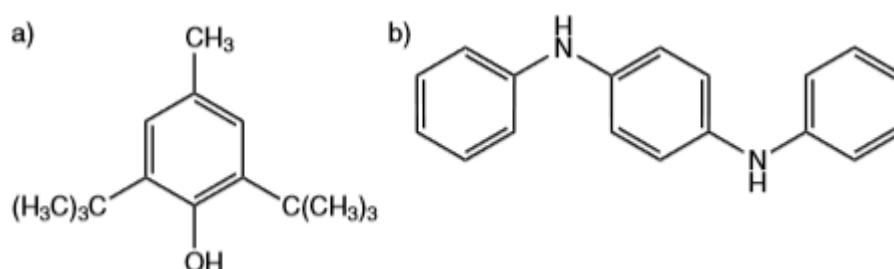
Tepelná degradace je významnou překážkou pro aplikaci plastů při vysokých teplotách. K překonání toho problému byly syntetizovány nové tepelně odolné polymery. Samozřejmě si je třeba uvědomit, že zhoršení fyzikálních vlastností makromolekul souvisí s porušením chemických vazeb, jejichž stabilizace není možná, protože neexistují prostředky na ochranu makromolekuly před přijímáním energie do systému. Vzhledem k tomu, že nemůže být zabráněno prasknutí vazby termolýzou, tj. iniciací, v zásadě je působení stabilizátoru omezeno na snížení aktivity nebo zpomalení následných procesů, které často probíhají jako řetězové reakce. Většina stabilizátorů proti tepelné degradaci funguje na principu ovlivnění propagační reakce, zatímco jsou neúčinné vůči iniciačnímu procesu. Vzhledem k tomu, že nejčastěji dochází k tepelnému poškození způsobenému oxidačními procesy, ke kterým dochází mechanismem volných radikálů, jsou tyto stabilizátory označovány jako antioxidanty. [4, 5]

Obecně řečeno, stabilizátor XH působí dle reakce:



kde X označuje spíše nereaktivní volný radikál, který není schopen propagovat řetězovou reakci. [4, 5]

Antioxidanty jsou sloučeniny, které přijímají reaktivní produkty oxidačních reakcí, tzn. radikály, potlačí jejich aktivitu a brání dalším účinkům oxidace. Množství antioxidantu použitého v polymerní složce závisí na očekávané životnosti konečného výrobku, prostředí, ve kterém bude díl využíván a citlivosti polymeru na oxidaci.



Obrázek 8. Příklad antioxidantů.

- a) 2,6 – t – butyl – 4 – metylfenol
- b) bifenyl – p – fenylendiamin [5]

Některé polymery jsou zejména nestabilní při zpracování a použití. Nejznámější z nich je polyvinylchlorid. Vysoce reaktivní atom chloru snadno tvoří radikály za podmínek vysokého smyku a tepelných podmínek a může migrovat polymerem, přijmout proton za vzniku kyseliny chlorovodíkové. [4]

5 METODY RECYKLACE

Polymerní materiály můžeme z pohledu možností jejich recyklace rozdělit do několika skupin. V této kapitole pro nás bude klíčové dělení podle způsobu fixace konečného tvaru, a to na termoplasty a reaktoplasty. Jak už z názvu vyplývá, termoplasty zpracováváme technologiemi tvářením v tavenině, kdy je materiál roztaven nad jejich teplotu tání T_m , popřípadě teplotu skelného přechodu T_g a je mu udělen tvar, následným ochlazením dochází k opětovnému ztuhnutí. U reaktoplastů zpracováváme předpolymer, který se do tuhého skupenství převede síťovací reakcí a tato reakce je nevratná. Zatímco u termoplastů můžeme materiál opětovně roztavit, u reaktoplastů se jedná o nevratnou změnu. Tento pohled bude ovlivňovat použití mechanické recyklace, která je vhodná pro termoplasty. Reaktoplasty tímto způsobem přepracovat nejdou, lze je pouze nadrtit a využít jako plnivo.[12, 13]

Recyklace termoplastů by měla být prováděna takovým způsobem, aby se minimalizovalo znečištění materiálu během procesu, tím se zvýšila jeho účinnost a šetřila energie. Technologie recyklace termoplastů byla historicky rozdělena do tří obecných skupin a to:

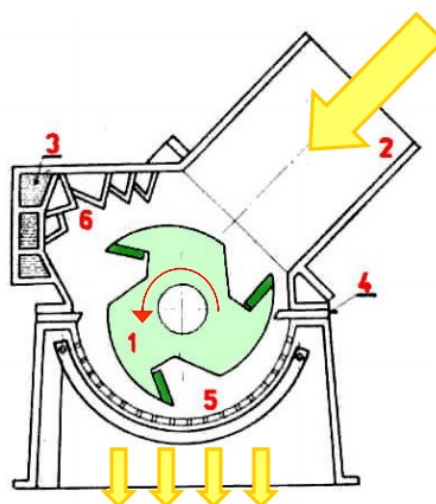
- a) mechanická recyklace – využití recyklovaného materiálu pro stejný, či velmi podobný účel
- b) chemická recyklace – degradace na monomery, oligomery, paliva, rozpouštědla
- c) energetická recyklace – získání a využití uložené energie spalováním [12,13]

5.1 Mechanická recyklace

Mechanická recyklace patří mezi nejrozšířenější procesy recyklace kvůli své jednoduchosti a efektivitě. Princip mechanické recyklace spočívá v přepracování termoplastů, které jsou roztaveny a použity jako surovina do nových výrobků pro stejné, popřípadě jiné použití. Jednotlivé zpracovatelské kroky přípravy regenerátu mohou být následující. V prvním kroku dochází k separaci plastového materiálu od neplastových částic, následuje rozdělení plastového materiálu dle jednotlivých druhů, aby byla zajištěna heterogenita plastového materiálu, jinak by mohla mít neslučitelnost různých typů polymerů dopad na špatné vlastnosti regenerátu. Dalším krokem je rozřídění podle barev,

redukce velikosti částic, suché čištění, mokré čištění, filtrace, odstředění, sušení horkým vzduchem, extruze, granulace a v neposlední řadě balení. V praxi je pak velmi časté vytváření směsí regranulátu a panenského materiálu a to v poměrech většinou 25:75 pro stejný výrobek se zachováním stejných užitečných vlastností. Výrobky z 100% regranulátu už tak běžné nejsou a pokud ano, tak pro méně náročné aplikace. [12,14]

Prvotní separace probíhá v místech zpracování odpadu, a to buď způsobem ručního přebírání plastového materiálu, který je unášen dopravním pásem nebo pomocí mechanických systému třídění, které používají odfukování, flotace, filtrace, sedimentace, magnetické separace a třídící bubny. Mezi automatické způsoby rozlišení chemické struktury můžeme využít přenos nebo odraz rentgenového záření a spektroskopicky. Tato zařízení mohou pracovat ve spojení se vzduchovými tryskami, které vybrané položky z pásu odfouknou. Mezi takové přístroje patří např. rentgenový spektrometr INNOV-X-ANALYZER, který dokáže rychle a přesně změřit složení jak kovových tak nekovových materiálů. Dalším ukazatelem pro vlastnosti regranulátu je barva. Většinou se získávají dva odstíny regranulátu a to tmavě zelená a hnědá, tímto je zajištěna barevná stálost jednotlivých šarží. Vyroběním těchto odstínů je dosaženo kombinací barevného složení jednotlivých polymerních materiálů. I toto třídění lze automatizovat pomocí senzorických systému rozeznávajících barvy. K redukci velikosti se využívá drcení anebo granulace, lehké či duté předměty např. plastové láhve jsou ještě před transportem zhutňovány. K drcení plastových výrobků se používá různé typy mlýnů, patří sem kladivový, třecí, nožový a kulový mlýn, kdy zmenšování rozměrů lze dosáhnout tlakem, smykem nebo řezem. Jedním z nejvíce používaných je nožový mlýn, který má radiální uložení několika nožů na statoru nebo jsou nože přímo umístěné na rotoru. Materiál je plněn násypkou do prostoru s otáčejícím se rotorem a materiál je sekán statorovými a rotorovými noži. Hotový granulát propadá sítím do sběrné nádoby. Velikost částic granulátu je dána velikostí oka sít, umístěných v dolní části mlýnu.[12,14,16]



Obrázek 9. Nožový mlýn. 1 – rotor s noži, 2 – násypka, 3 – chlazení, 4 – statický protinůž, 5 – síto [17]

Tento mechanický postup si můžeme ještě rozdělit podle zpracované suroviny a hodnoty výrobku na dvě podskupiny:

a) primární recyklace, je označení pro recyklaci polymerního odpadu přímo z výrobní linky a je také známá jako recyklace uzavřené smyčky, protože polymerní odpad z výroby je využit do výrobků stejného či podobného typu. Recyklovaný materiál stačí nadrtit na přiměřeně jemnou frakci a následně ji míchat s panenským materiálem vstupujícím do zpracování.

b) sekundární recyklace, je označení pro recyklaci polymerního odpadu, při které se získá materiál nebo výrobek, jehož vlastnosti jsou odlišné od původního materiálu nebo výrobku. Postup můžeme využít při zpracování některých typů směsných plastových, kompozitních výrobků anebo méně náročných aplikací. [16]

5.2 Chemická recyklace

Další možností jak recyklovat polymerní materiál je chemická recyklace, tato metoda je definovaná jako proces, při kterém jsou polymery chemicky převedeny na monomery nebo částečně depolymerizovány na oligomery chemickou reakcí, při které dochází ke změně chemické struktury polymeru. Výsledné monomery mohou být použity pro nové polymerace, pro reprodukci původního nebo příbuzného polymerního produktu. Mezi chemické reakce používané pro rozklad polymerů na monomer můžeme zařadit

hydrogenaci, glykolýzu, pyrolýzu, chemická depolymerace, termické a katalytické krakování, fotodegradace, degradace ultrazvukem nebo v mikrovlnném reaktoru. [12, 15]

Chemická recyklace není plně rozvinuta a potřebuje značné investiční náklady a odborný personál, z tohoto důvodu na ní pracuje jen několik společností. Mezi nejrozšířenější způsoby patří termická degradace polymeru, při které dochází k trhání kovalentních vazeb, odštěpení substituentů a trhání hlavního polymerního řetězce. Termická degradace může být prováděna bez přístupu vzduchu jako pyrolytická degradace, jejímž produktem jsou ušlechtilá paliva nebo jako redukční pyrolýza za současného působení tepla, oxidu uhličitého a vody. U některých polymerů, především PMMA, PS probíhá tzv. depolymerace, při níž vzniká velké procento původního monomeru. U PMMA můžeme dosáhnout až 90 % a u PS 71 % výtěžku. Tento proces je ve srovnání s mechanickou recyklací velmi energeticky náročný, ale umožňuje nám zpracovat i velmi znečištěný odpad na zcela čistý produkt. Také tento proces může být energeticky výhodnější než syntéza monomerů z primárních surovin. U většiny dalších polymerů neprobíhá depolymerace tímto způsobem, ale vzniká směs různých štěpných produktů a jen malé množství původního monomeru. [12,15]

Tabulka č. 1: Výsledky pyrolýzy PP v heliu při 520 °C. [12]

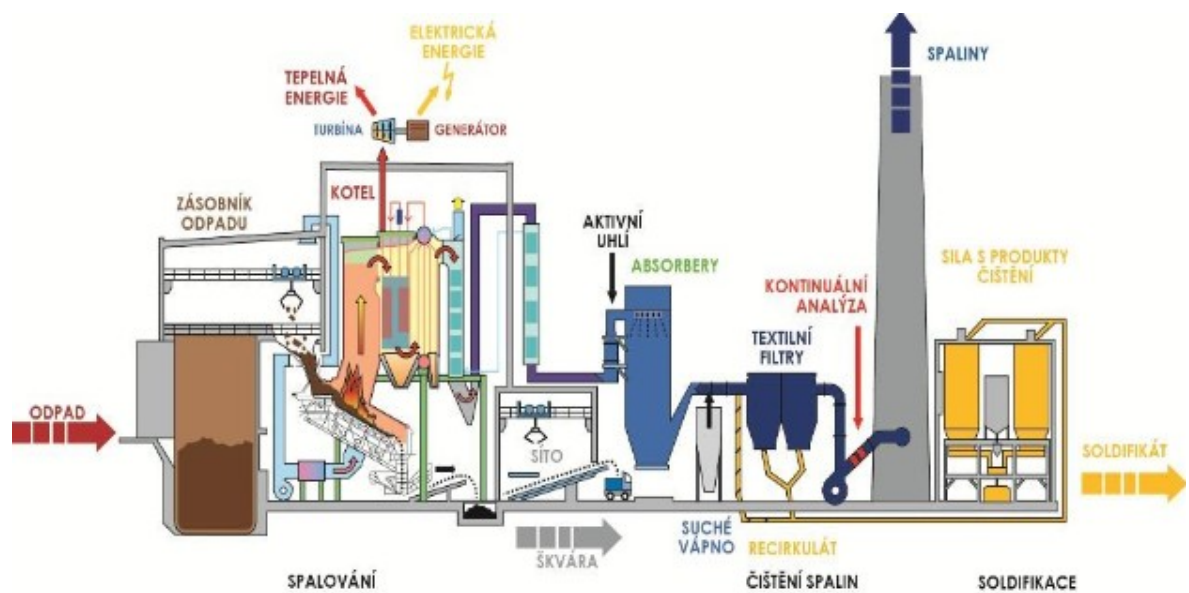
Produkt pyrolýzy PP	Výtěžek produktu [mol. %]
metan	5,2
etan	2,7
etylen	4,9
propan	1,5
propylen	28,5
izobutylem	7,8
pentan	15,9
2-metyl-1-penten	13,8
2,4,-dimetyl-1-hepten	17,9
uhlovodíky C ₁₁	1,8

Další možností chemické recyklace je solvolýza, kterou můžeme definovat jako reakci s rozpouštědlem za přítomnosti kyselých či bazických katalyzátorů. U polymerů, které vznikly řetězovou polymerací, nelze solvolýzu aplikovat, protože neobsahují žádné

funkční skupiny. Touto depolymerizací můžeme získat nízkomolekulární produkty či monomer z polymerů PET, PA, PC. [12, 15]

5.3 Energetická recyklace

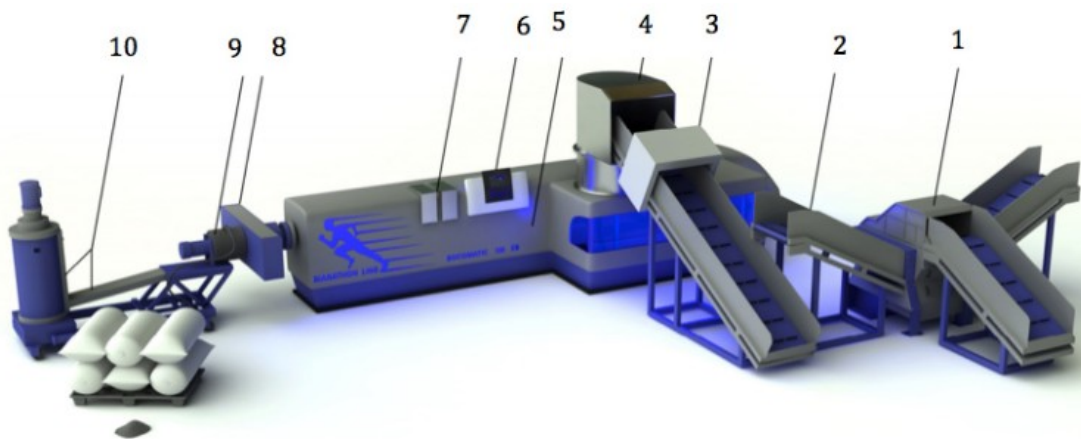
Pokud již polymerní odpad nelze zpracovat nebo recyklovat žádným způsobem, dochází ke spalování polymerního odpadu za účelem zisku energie anebo tepla, což je nepochybně lepší alternativa než zavážení polymerního odpadu na skládky. Tento proces významně redukuje objem odpadu. Energetická recyklace je často napadána a vnímána jako ekologicky neakceptovatelná vzhledem k zdravotnímu riziku toxických látek vznikajících ve vzduchu, a to v případě těžkých kovů, polymerů obsahujících chlor, toxické uhlíky a volné radikály na bázi kyslíku. Dnes se však technologie spalování vyvinula tak, že veškeré škodlivé látky jsou neutralizovány a převáděny na pevnou látku.[12,15]



Obrázek 10. Základní schéma spalovny [18]

6 REGRANULAČNÍ LINKA

Pro přeměna polymerního odpadu na regranulát nám slouží regranulační linky, které se skládají z určitých fází procesu, kterou jsou závislé především na typu používaného odpadu. Na regranulační lince můžeme zpracovávat jako vstupní materiál užitečný nebo technologický odpad, který se skládá z relativně čistého odpadu, jež vzniká při samotném zpracování např. přetoky, vtokové zbytky, vadné výrobky. Regranulační linka nejprve přijme vytríděný plastový odpad a rozemele ho na malé kousky. Pomocí pásového dopravníku je rozemletý odpad přesunut k magnetizačnímu indikátoru kovu, který zachytí a odstraní veškerý kovový materiál, který by mohl způsobit poškození zařízení při jeho zpracování. Materiál bez kovových částic je pomocí šneku tlačěn do mixéru, kde se rozemele na velmi malé kousky. Následně je vytlačen z mixéru a nastává plastifikace a homogenizace. Během tohoto procesu můžeme přidávat různá aditiva, barviva, stabilizátory a maziva pro zlepšení vlastností. Dalším krokem je odplynění, které zabraňuje vzniku vzduchových bublin. Takto upravený materiál přechází přes filtr taveniny, kdy různé typy filtrů slouží k zbavení taveniny nežádoucích mechanických nečistot. Následně dochází k chlazení a již samotnému granulování. [17, 19]



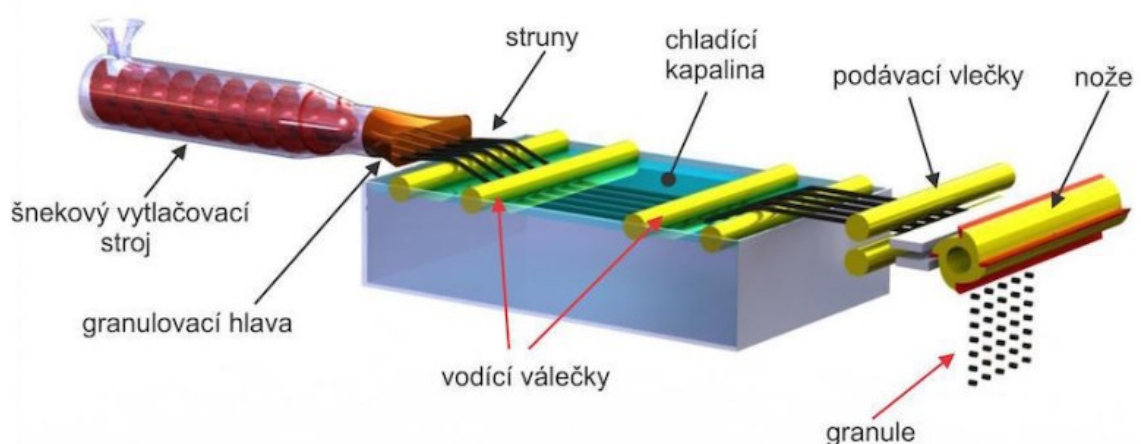
Obrázek 11. Regranulační peletizační linka. 1 – linka, 2 – pásový dopravník, 3 – magnetický indikátor kovů, 4 – mixer, 5 – vytlačovací stroj, 6 – ovládací panel, 7 – evakuační zóna odplynění, 8 – filtr taveniny, 9 – vertikální vodokružní řezací peletizační systém, 10 - vodní žlab a systém odstředění vody. [19]

6.1 Granulace

Polymerní materiál se ve zpracovatelských procesech využívá v různých tvarech, potřebných pro samostatný proces zpracování. Vstupujícím tvarem mohou být granule, pasty, premixy, rozemleté polymerní materiály, ale i polotovary základních geometrických tvarů. Jedním z nejpoužívanějších tvarů jsou granule, které mohou mít tvar krychle, čoček, válečků. Z praktického hlediska je žádoucí, aby ve zpracovatelském procesu došlo k rovnoměrnému prohřátí částic polymerního materiálu a tavenina byla homogenní. Mezi další přednosti patří dobrá sypná hmotnost, dávkování a granule lze dobře míchat s dalšími materiály. Výběr granulační metody závisí na reologických vlastnostech zpracovávané taveniny, na volném prostoru pro granulační zařízení a na výkonu a ekonomice celého procesu. [17, 20]

6.1.1 Granulace za studena

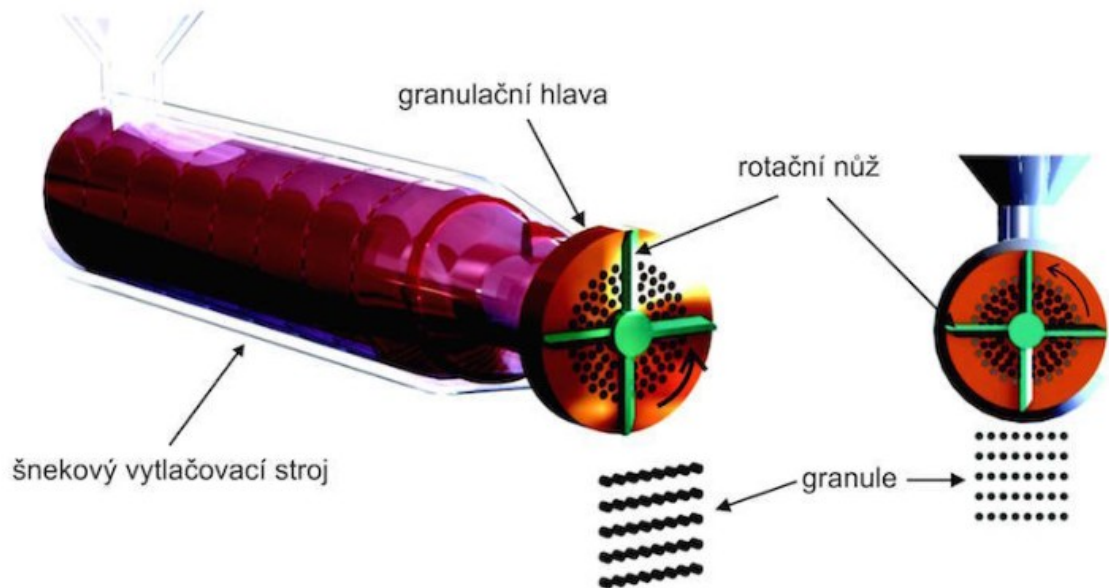
Technologie granulace strun za studena využívá vytlačování taveniny polymerního materiálu skrz granulační hlavu s velkým množstvím kruhových otvorů. Vytlačené struny jsou následně ochlazeny v lázni, nejčastěji se používá voda a potom jsou sekány na granule. Po odstranění přebytečné vody pomocí sušícího zařízení jsou struny sekány kolmo rotujícími noži na válečky. Nevýhodou této technologie je velké množství vytlačených strun, které se mohou slepovat, trhat nebo lámat. Výkon linek je kolem $2000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ a technologie se používá pro většinu termoplastů např. ABS. [17, 20]



Obrázek 12. Granulace za studena. [19]

6.1.2 Granulace za tepla

Při granulaci za tepla jsou granule seřezávány přímo z čela granulační hlavy pomocí nožového řezacího zařízení. Odřezávání granulí probíhá buď za současného účinku vody anebo s následným chlazením vodní mlhou. Tato technologie není vhodná pro plasty s nízkou viskozitou taveniny, které mají tendenci se za horka roztírat nebo lpět na nožích. Technologie se využívá pro většinu termoplastů např. PP. [17, 20]



Obrázek 13. Granulace za tepla [19]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍL EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

Cílem diplomové práce je zjistit změny vlastností termoplastů při opakovaném tepelném namáhání. Vstupní surovina je tepelně namáhána na dvoušnekovém vytlačovacím stroji v počtu jednoho až pěti cyklů, vytlačená struna je následně řezána granulačním zařízením. Takto připravované vzorky byly vyvzorovány z čistého PP, mícháním PP s přídavkem plniva v 10, 25, 30 a 40 %. Mezi použitá plniva patří talek a vápenec. Zkušební tělesa byla následně vyrobena technologií vstřikování.

Zkušební tělesa se podrobí následujícím zkouškám, které mají dokázat, jaký vliv na mechanické vlastnosti a krystalinitu má zvyšující se počet opakovaného tepelného namáhání na vybraný polymer.

Mezi zkouškami mechanických vlastnosti, které byly použity a následně budou popsány v následujících kapitolách, patří:

- a) Zkouška tahových vlastností
- b) Vrubová houževnatost

Vedle zmíněných zkoušek na mechanické vlastnosti budou provedeny zkoušky, které hodnotí strukturu a tokové vlastnosti polymeru, patří sem:

- a) ITT
- b) FTIR
- c) DSC
- d) Optická mikroskopie

7.1 Výběr polymerního materiálu

Pro experimentální část byl zvolen kopolymer polypropylenu s obchodním názvem Braskem C765-15NA.

7.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa pro mechanické zkoušky byla připravena pomocí technologie vstřikování na vstřikovacím stroji Battenfeld dle normy ČSN EN ISO 294 - 1 pro zkušební tělesa určená k tahovým zkouškám a dle normy ČSN ISO 179 – 1 pro zkušební těla určená ke zkouškám vrubové houževnatosti. Vstřikováním bylo připraveno 10 testovacích lopatek a trámečků pro každou sérii vzorků. Při každé změně vstřikovaného materiálu, bylo nutno

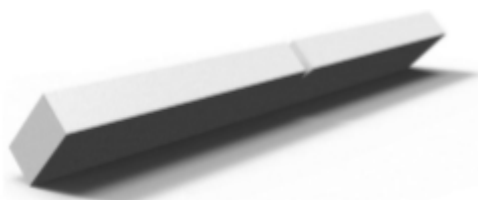
vyčistit násypku a vyprázdnit pracovní válec vstřikovacího stroje, tak aby bylo zabráněno smíchání různých materiálů, které by mohly způsobit zkreslení výsledků.

Tabulka č. 2 Procesní podmínky vstřikování zkušebních těles.

Vstřikovací parametry	
Teplota formy	40 °C
Vstřikovací rychlost	30 cm ³ /s
Vstřikovací tlak	60 MPa
Doba dotlaku	24 s
Dotlak	36 MPa
Doba cyklu	38 s
Teploty pásem plastikační jednotky [°C]	
Teplota pod násypkou	45
Pásmo 1	200
Pásmo 2	210
Pásmo 3	220
Pásmo 4 - tryska	210



Obrázek 18. Zkušební těleso pro tahovou zkoušku [21]



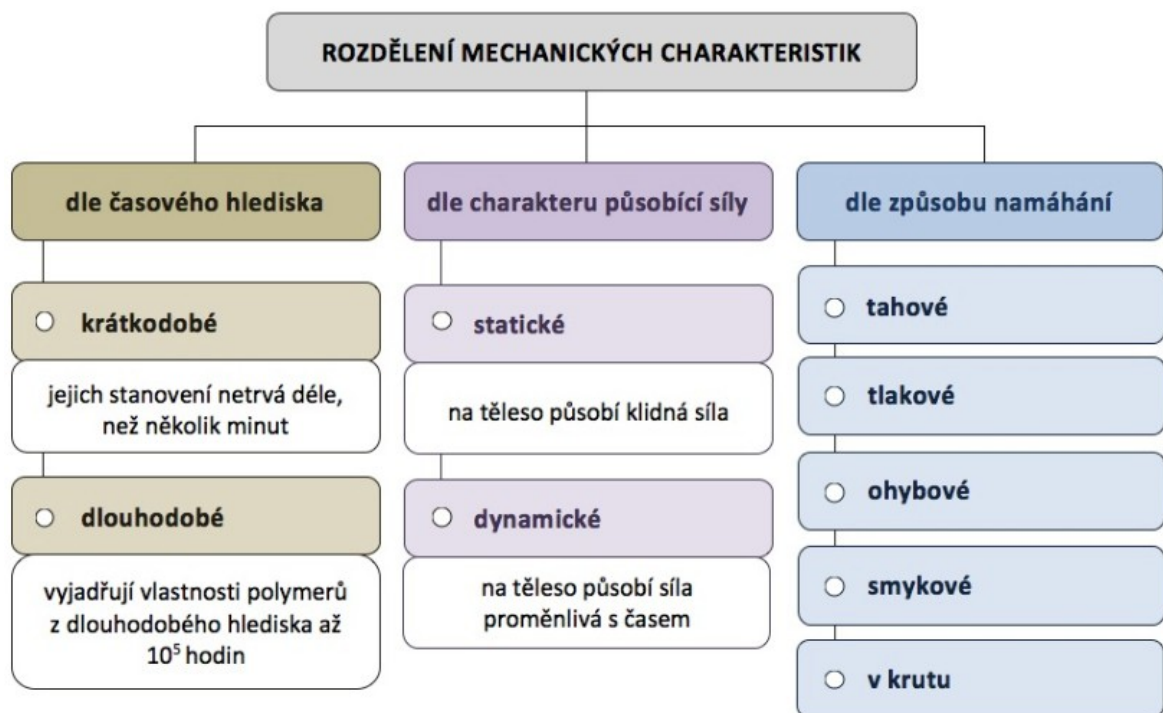
Obrázek 19. Zkušební těleso pro vrubovou houževnatost [21]

7.3 Mechanické zkoušky

Mezi mechanické vlastnosti materiálů patří pevnost, pružnost, plasticita a houževnatost, ale mechanických charakteristik, které poskytují důležité informace je více např. napětí na mezi kluzu, modul pružnosti v tahu, poměrné prodloužení na mezi kluzu, vrubová houževnatost. Mechanické charakteristiky nepatří mezi konstanty, ale jsou to veličiny, které do jisté míry závisí na přípravě, tvaru zkušebního tělesa a podmínkách

zkoušky. Pro jejich experimentální určení jsou vyrobena zkušební tělesa, na která je vyvinuta vnější síla. Hodnoty mechanických charakteristik jsou uvedeny v materiálových listech, tyto hodnoty jsou stanoveny experimentálně na normalizovaných zkušebních tělesech vyrobených za předepsaných podmínek z práškového nebo granulovaného polymeru např. vstřikováním. Lze je však stanovit i na tělesech obrobených z hotových výrobků. [22]

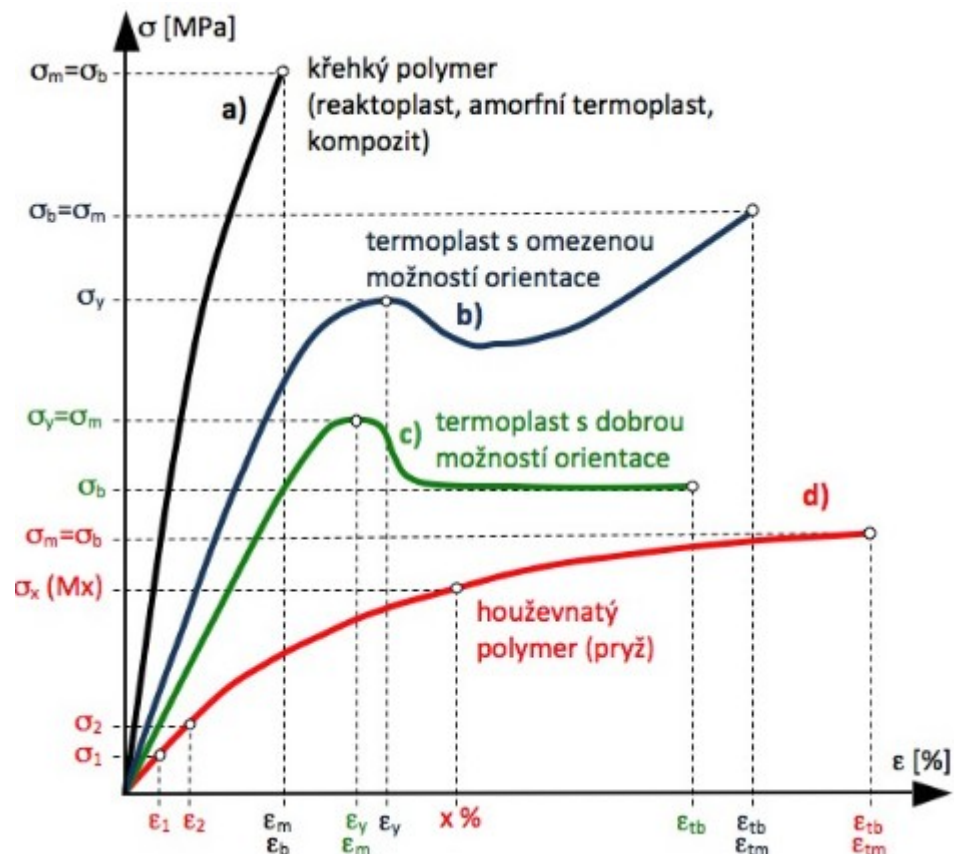
Mechanické charakteristiky lze rozdělit podle různých hledisek viz obrázek č. 19



Obrázek 20. Rozdělení mechanických charakteristik [22]

7.3.1 Tahové vlastnosti polymerů

Tahové zkouška se řadí mezi základní metody sloužící k vyhodnocení mechanických vlastností materiálů. Jestliže je zkušební těleso namáháno v jednoosém tahu, je možné průběh deformace sledovat pomocí deformační křivky, která poskytuje důležité informace o vlastnostech materiálu. [22,23]



Obrázek 21. Typické deformační křivky. [22]

Zkušební těleso je uchyceno do čelistí trhačického stroje a na těleso je nasazen průtahoměr. Po zatížení se začne zkušební těleso deformovat a v důsledku tohoto zatížení začne měnit své rozměry až do okamžiku rovnováhy mezi deformací a vyvozeným napětím, pokud však předtím nedojde k celkové destrukci vzorku. Během zkoušky se zaznamenává závislost působící síly F na poměrném prodloužení zkušebního vzorku. [22,23]

Prodloužením zkušebního tělesa se mění jeho původní délka a tato délková změna se definuje jako poměrné prodloužení

$$\varepsilon_L = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

Současně však dochází k změně velikosti průřezu tělesa, které se označuje jako poměrné zkrácení.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (3)$$

Vztah mezi poměrným zkrácením a poměrným prodloužením je tzv. Poissonův poměr, který do určité míry charakterizuje změnu objemu protažením.

Poměrné protažení se často vyjadřuje v procentech, podobně je definována mezní hodnota deformace, tedy protažení při přetržení, které se zkrácené označuje jako tažnost.

$$\varepsilon_t = \frac{I_t - I_0}{I_0} * 100 \quad (4)$$

Kde I_t je délka zkušebního tělesa při přetržení a I_0 je počáteční měřená délka zkušebního tělesa. [24,25]

Z deformační křivky můžeme určit pevnostní charakteristiky jako je:

- Mez pevnosti σ_m je definována jako maximální napětí v tahu, které odpovídá největší síle F_{max} naměřené v průběhu zkoušky a jeho hodnota je vypočítána na základě rovnice (5).

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{S_0} \quad (5)$$

- Napětí na mezi kluzu σ_y je definováno jako napětí, při kterém začíná vznikat plastická deformace a začíná se tvořit tzv. krček, která se dále s rostoucím napětím rozšiřuje. Napětí na mezi kluzu můžeme vnímat jako horní hranici přípustného napětí při zatížení součásti, neboť jejím překročením vznikají velké trvalé deformace. U semikrystalických plastů s nižším obsahem krystalinity je napětí na mezi kluzu shodné s mezí pevnosti.
- Napětí při přetržení σ_b je definováno jako napětí, kdy dojde k porušení zkušebního tělesa [22,23]

7.3.2 Rázová houževnatost metodou Charpy

Při navrhování rázově namáhaných strojních součástí z polymerů je důležité znát jejich rázové charakteristiky. Rázová houževnatost materiálu souvisí se schopností materiálu absorbovat energii tak, aby nedošlo k jeho poškození. Při rázovém namáhání plastů může obecně dojít k porušení tělesa a to buď křehkým, nebo houževnatým lomem. Plasty, jejichž teplota skelného přechodu je vyšší než teplota okolí 23 °C, jsou při této teplotě křehké a při zkoušce dojde k jejich přeražení. Naproti tomu polymery, jejichž teplota skelného přechodu je nižší než standardní teplota, při zkoušce k jejich přeražení

nedojde. V tomto případě jsou zkušební tělesa ve středu své délky opatřena vrubem. V důsledku dochází v okolí vrubu ke koncentraci napětí a při rázovém namáhání pak nastává porušení těles a hovoříme o tzv. vrubové houževnatosti. [22]

Rázová houževnatost je definována jako kinetická energie E_c spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa vztažená na jeho původní průřez, tloušťku h a šířku b . [24]

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b} \quad (6)$$

Při hodnocení rázové houževnatosti plastů metodou Charpy je zkušební těleso umístěno ve tvaru hranolu vodorovně na podpěrkách a přeráženo úderem rázového kladiva, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrkami na užší nebo širší stranu. Během zkoušky se zaznamenává energie spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa a typ přeražení. V případě použití zkušební tělesa opatřeného vrubem je směr rázu veden na opačnou stranu, než na které je umístěn vrub. Vrubová houževnatost Charpy je pak definována jako kinetická energie spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa opatřeného vrubem vztažena na jeho původní průřez pod vrubem, tloušťku h a šířku pod vrubem b_N .

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h * b_N} \quad (7)$$

Kde N je typ vrubu A – standardní, B nebo C. [22]

7.3.3 Index toku taveniny

Index toku taveniny je definován jako množství materiálu, které proteče definovanou kapilárou při určitém tlaku a teploty za deset minut. Index toku taveniny může vyjadřovat množství vytlačení taveniny v gramech nebo centimetrech krychlových. Index toku taveniny může být hmotnosti MFR v jednotkách g/10 min nebo objemový MVR v jednotkách $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{m * 600}{t} \quad (8)$$

kde m je průměrná hmotnost vytlačené struny, t je časový interval odřezávání struny, T je teplota a m_{nom} je hmotnost závaží.

$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{S * 600 * l}{t} \quad (9)$$

kde l je dráha, kterou urazí píst za určitou dobu t , S je průměr ploch jmenovitého průřezu válce a hlavy pístu. [24]

K určení indexu toku taveniny termoplastických polymerů se využívá speciální typ kapilárního viskozimetru tzv. indexer. Tryska indexeru je velice krátká kapilára s přesně definovanými rozměry. Tlak působící na taveninu v kapiláře je vyvozen přidáváním definovaného závaží, které je zvoleno normou. Teplota měření je zvolena s ohledem na zkoušený materiál. [22]

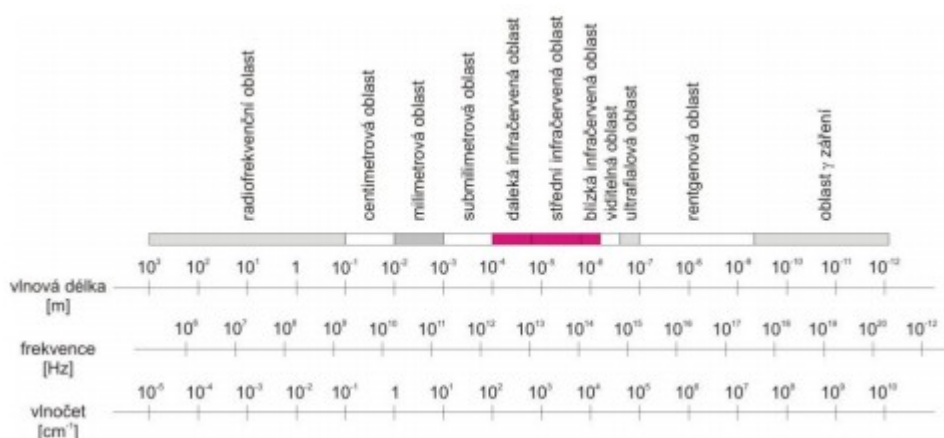
Index toku taveniny představuje jeden bod na tokové křivce při relativně nízkých rychlostech smykové deformace. Měření indexu toku taveniny je velmi rozšířenou metodikou v praxi pro stanovení vstupní kontroly surovin anebo ke zjištění kvality materiálu. Z hlediska procesu zpracování termoplastů úzce souvisí index toku taveniny s délkou makromolekul i velikostí mechanických vlastností. Se snižující se délkou makromolekul se zvětšuje tekutost taveniny, tzn. Zvyšování indexu toku taveniny a naopak snižování pevnosti a tuhosti polymerního výrobku. [22]

Před začátkem měření se pracovní válec vyhřeje na požadovanou teplotu T , následně se válec naplní materiálem po třech částech, každá část se pomocí pýchovací trysky ručně stlačuje. Do válce se spustí píst, na který se umístí zvolené závaží a nechá se volně klesat. V okamžiku, kdy spodní referenční značka pístu dosáhne horní hranice válce, se spustí stopky a současně se odřízne struna vytlačeného materiálu. V určitém časovém intervalu se odřezává vytlačená struna materiálu a tyto odřezky se následně zvaží. Z jejich průměrné hmotnosti a intervalu odřezávání se stanoví hmotnostní index toku taveniny dle rovnice 9. [22]

7.3.4 FTIR

Infračervená spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, kdy zkoumaný vzorek není analýzou nijak poškozen, a přesto poskytuje informaci o struktuře organických i anorganických látek. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a molekulovou strukturou. Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 až 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Celá oblast je rozdělena na blízkou $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, střední $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ a vzdálenou $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$, přičemž nejpoužívanější je střední oblast. [24]

Principem metody je absorpance infračerveného záření při průchodu vzorku, při níž dochází ke změnám rotačně vibračním energetických stavů molekuly v závislosti na dipólovém momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, buď to vyjádřené v procentech transmitance, nebo jednotkách absorpance na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem k intenzitě záření vycházejícího zdroje. Absorpance je definována jako dekadická logaritmus transmitance $1/T$. Pásky v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí otisku palce, pomocí nichž lze identifikovat neznámou analyzovanou látku. [24]

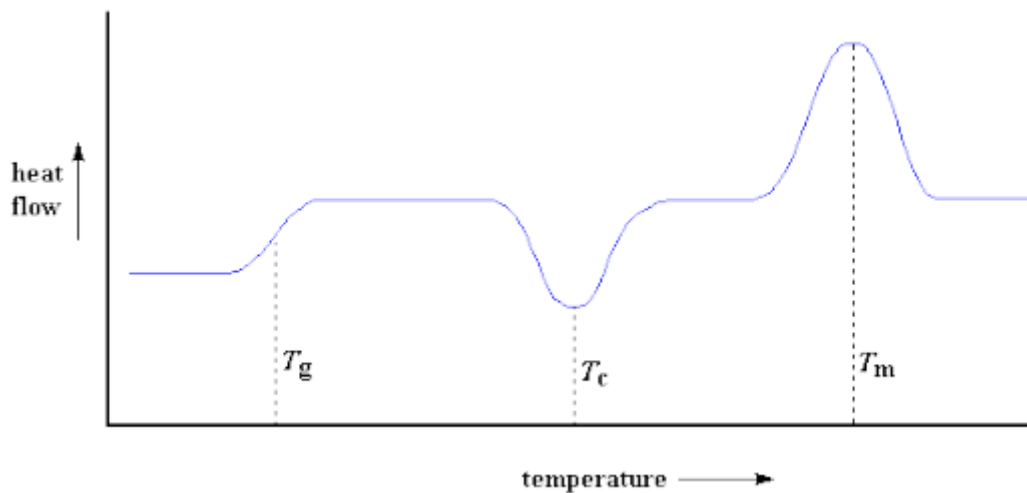


Obrázek 22. Elektromagnetické spektrum [24]

7.3.5 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie je metodou, při níž se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Tato metoda se nejvíce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. [25]

DSC metoda spočívá v konstantní rychlosti ohřívání dvou nádob, jedna nádoba je prázdná tzn. referenční a druhá obsahuje vzorek. Řídící jednotka zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou vzorků po celou dobu experimentu, nejčastěji $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Jelikož jedna z nádob je prázdná a druhá obsahuje vzorek, tak se bude lišit tepelný tok do jednotlivých nádob, a to z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku. Měříme tedy rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob. Tyto údaje jsou graficky zobrazovány v závislosti na teplotě. [25]



Obrázek 23. Grafické zobrazení DSC [25]

7.3.5.1 Teplota skelného přechodu

Skelný přechod je spojen se změnou vnitřní struktury materiálů, což se projeví zejména na mechanických vlastnostech, pod teplotou skelného přechodu je materiál křehký a tvrdý, nad teplotou skelného přechodu se materiál stává pružným. Jako teplota skelného přechodu se označuje hodnota uprostřed tohoto přechodu, tedy inflexní bod křivky. [25]

7.3.5.2 Teplota krystalizace

Krystalizace patří mezi exotermické procesy, dochází tedy ke snížení dodávaného tepla, což se projeví záporným píkem na křivce. Teplota krystalizace se určuje v lokálním minimu píku a teplo krystalizace lze získat integrací tohoto píku. [25]

7.3.5.3 Teplota tání

Tání patří mezi endotermické procesy. Teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání, dochází tedy k absorpci tepla do vzorku a přeměně této energie na tání. Teplota tání odpovídá vrcholu píku a energie spotřebovaná na tání se získá integrací tohoto píku. [25]

7.3.6 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie slouží k zobrazení a přiblížení struktur, které nejsou viditelné pouhým okem. Tato jednoduchá metoda nachází široké uplatnění v průmyslových, klinických a výzkumných laboratořích. Pro vyhodnocení se využívá optický mikroskop,

který se skládá z osvětlovací, mechanické a optické části. K zobrazení struktur se využívá viditelná část spektra o vlnové délce 420 – 760 nm, která nám umožňuje rozlišit detaily až na úrovni 0,2 μm .

8 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT

8.1 Měření tahových vlastností

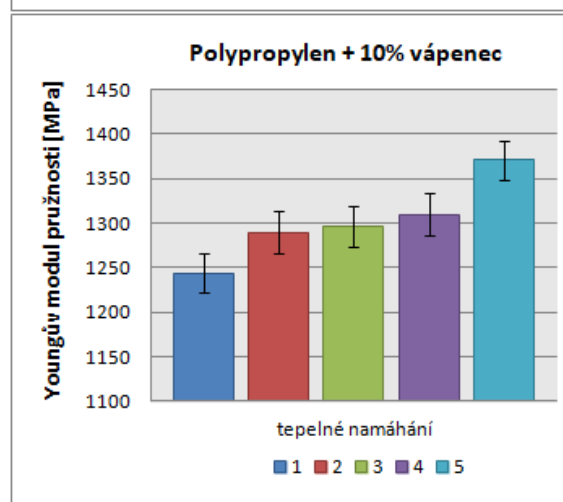
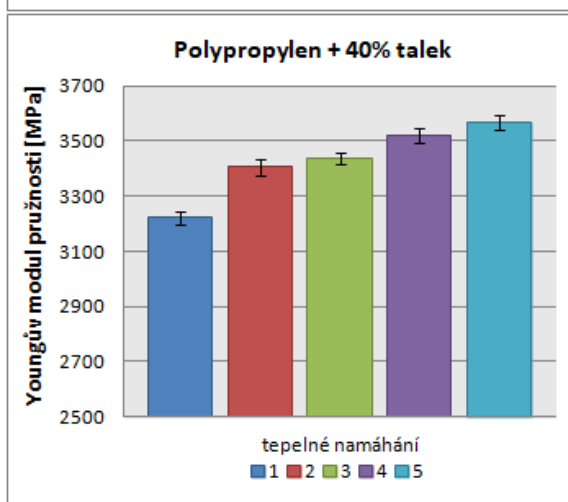
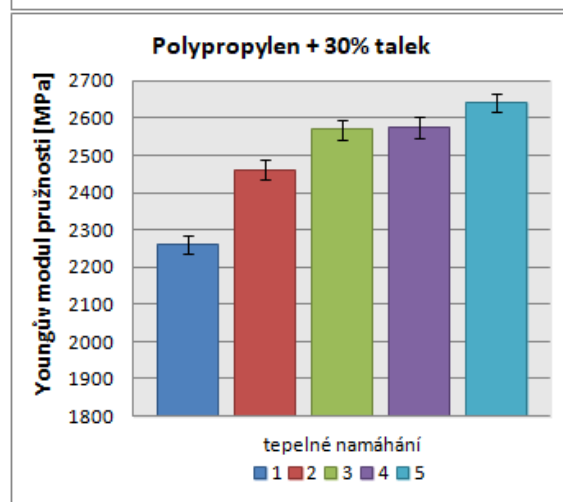
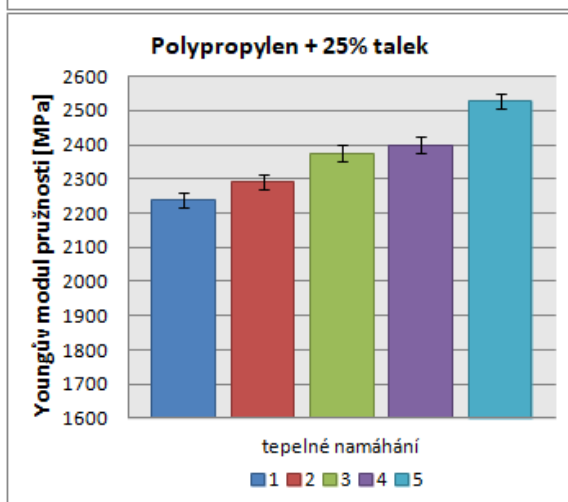
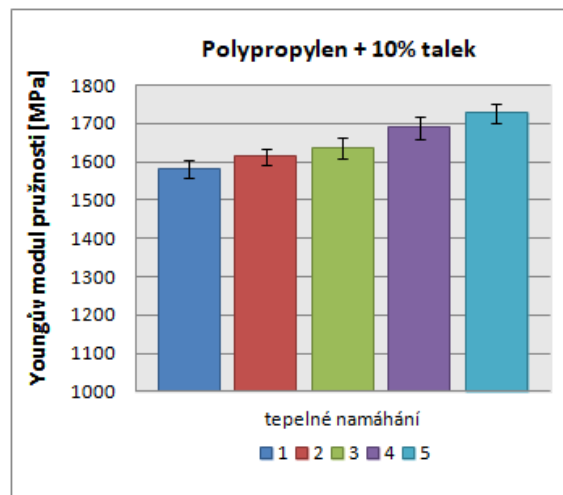
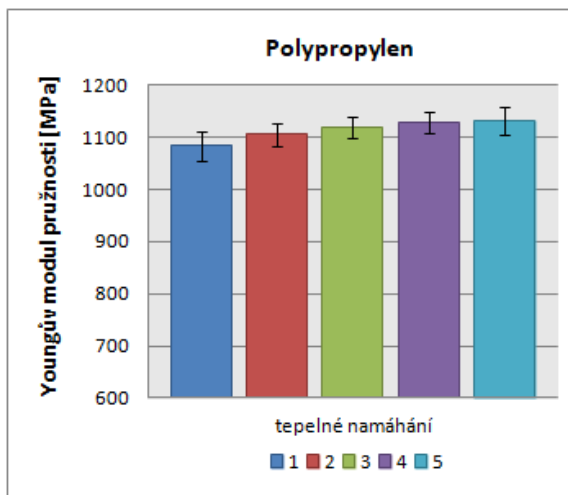
Metoda pro experimentální stanovení tahových vlastností se používá u všech materiálů z plastů dle normy ČSN EN ISO 527.

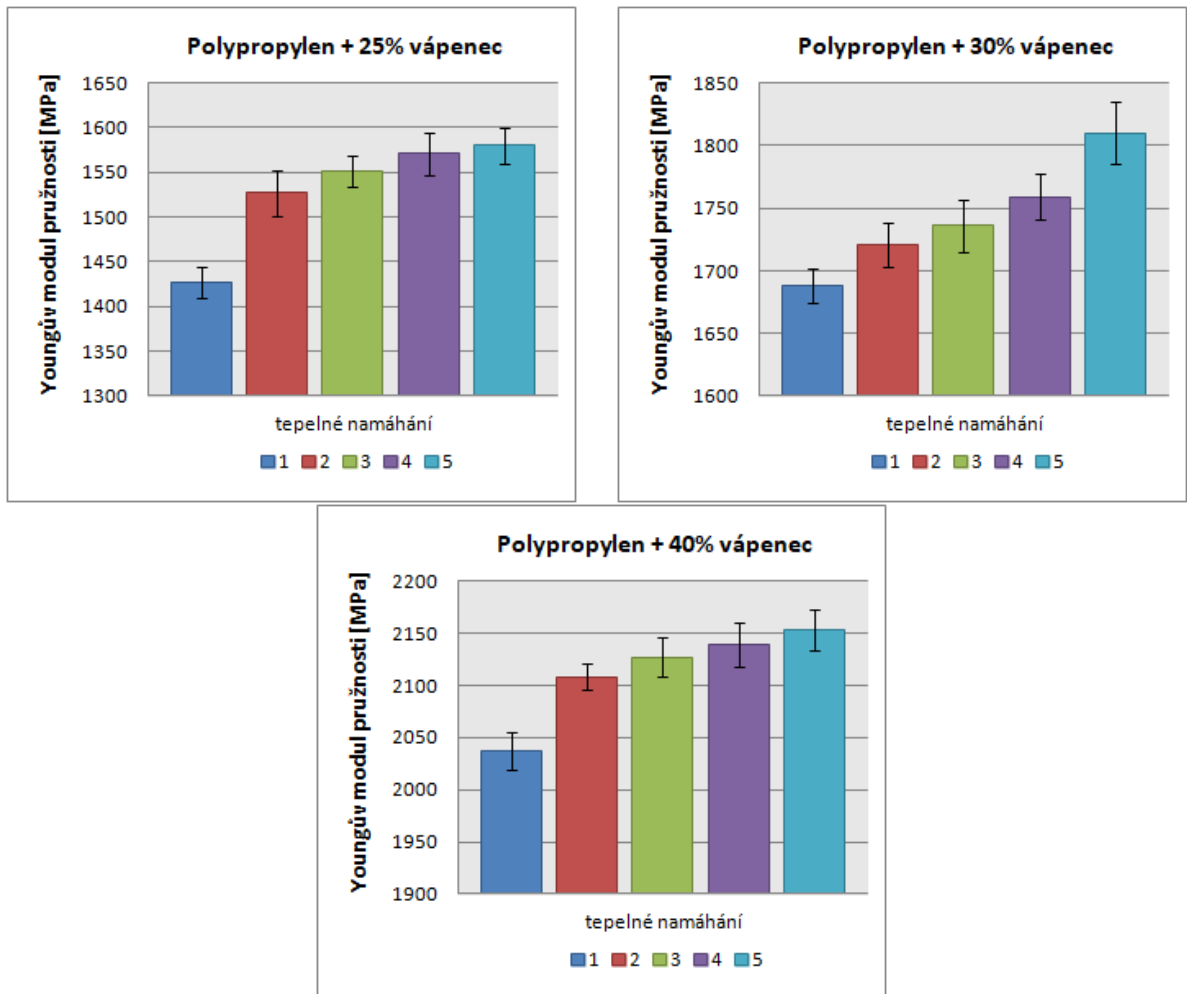
Pro své měření jsem použil tělesa ve tvaru oboustranné lopatky o pracovní délce 80 mm, tloušťce 4,01 mm a šířce 9,88 mm. Zkušební těleso bylo protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí 50 mm/min až do jeho porušení. Mezi hlavní sledované veličiny patřil zejména Youngův modul pružnosti, tažnost, pevnost na mezi kluzu a napětí při přetržení. Z každé série vzorků, které byly podrobeny opakovanému tepelnému namáhání, bylo vybráno 10 zkušebních těles. Dohromady byla tedy tato zkouška provedena 900 vzorcích. Hodnoty každé série z celkových devíti byly zprůměrovány a shrnuty v tabulce číslo 3.

8.1.1 Youngův modul pružnosti

Tabulka č. 3: Naměřené hodnoty Youngova modulu pružnosti

Youngův modul pružnosti [MPa] Materiál		tepelné namáhání				
		1	2	3	4	5
Polypropylen (PP)	průměr	1083	1105	1180	1128	1131
	odchylka	28,31	21,84	20,91	21,52	27,01
PP + 10 % talek	průměr	1582	1613	1636	1689	1727
	odchylka	23,57	22,72	26,74	27,91	24,13
PP + 25 % talek	průměr	2240	2291	2376	2400	2529
	odchylka	22,61	22,92	24,08	23,60	22,01
PP + 30 % talek	průměr	2261	2462	2569	2574	2642
	odchylka	24,67	27,31	26,33	29,41	25,54
PP + 40 % talek	průměr	3221	3406	3436	3521	3565
	odchylka	22,12	29,70	21,57	28,24	26,70
PP + 10 % vápenec	průměr	1244	1290	1297	1310	1371
	odchylka	23,12	21,92	23,17	24,43	21,55
PP + 25 % vápenec	průměr	1427	1527	1551	1571	1580
	odchylka	18,01	25,10	17,01	24,06	19,69
PP + 35 % vápenec	průměr	1688	1721	1736	1759	1810
	odchylka	17,72	21,30	24,90	13,46	18,04
PP + 40 % vápenec	průměr	2037	2108	127	2139	2153
	odchylka	18,28	12,49	18,60	21,20	19,08





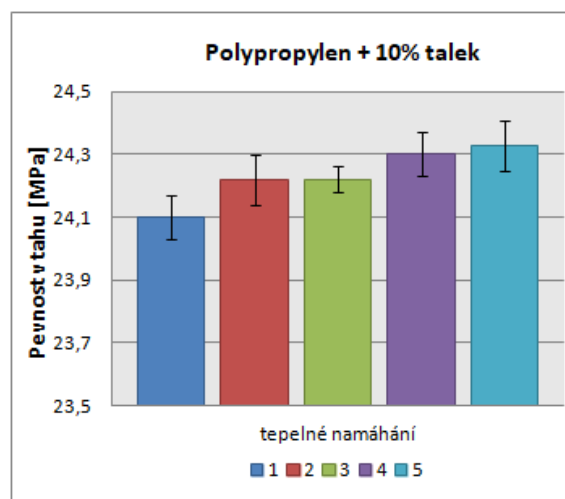
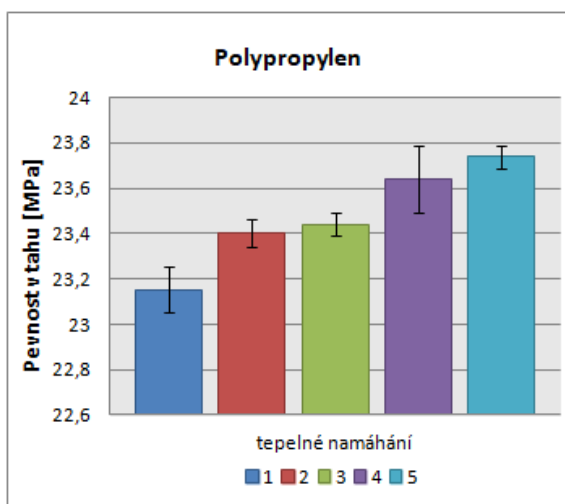
Obrázek 24. Sloupcové grafy naměřených hodnot pro Youngův modul pružnosti

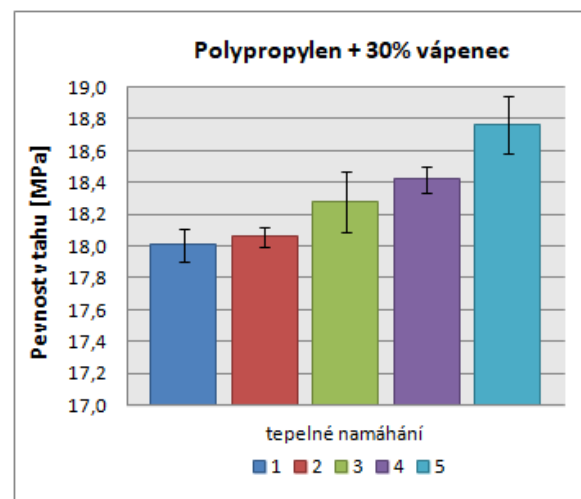
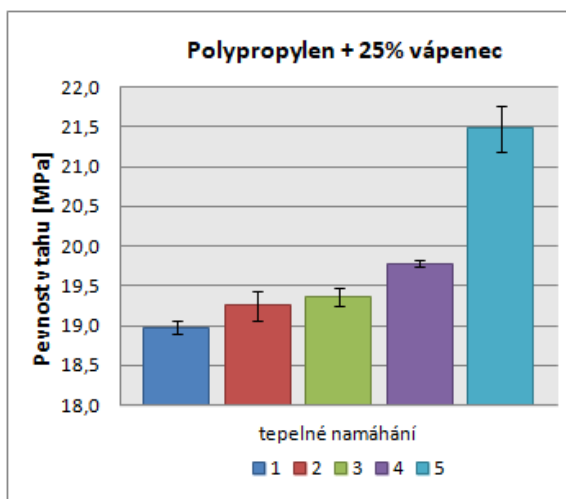
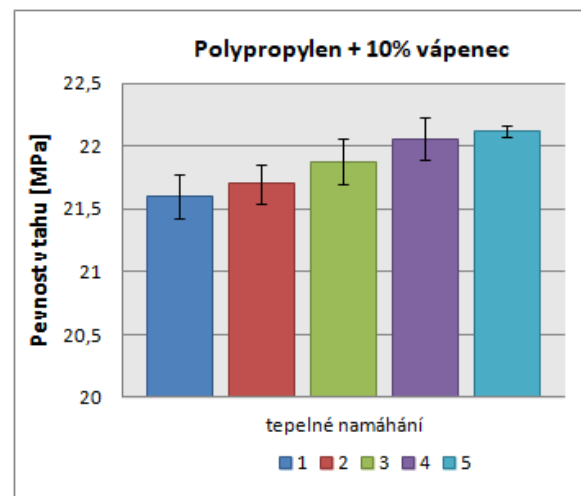
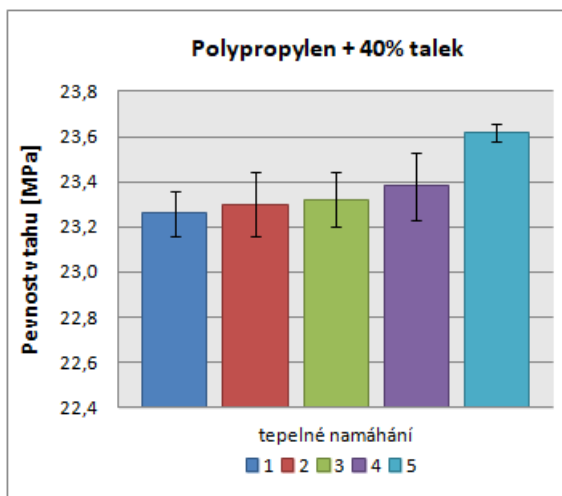
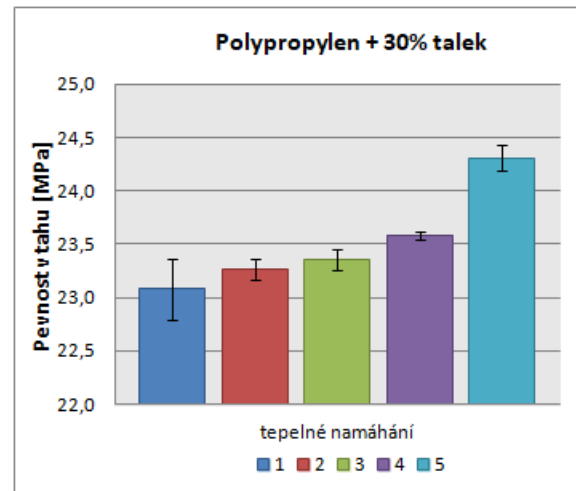
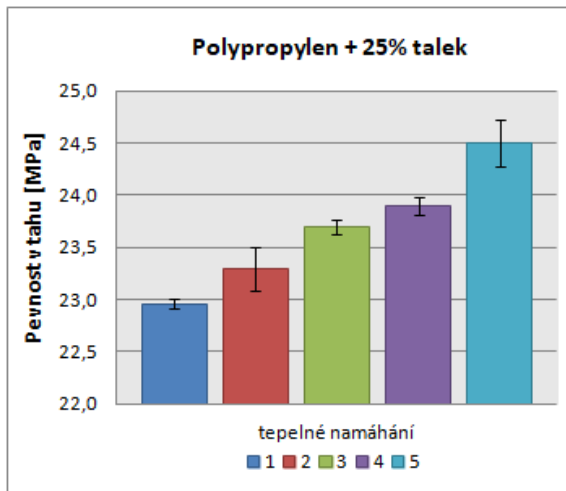
Z naměřených hodnot Youngova modulu pružnosti můžeme vyčíst následující údaje. U všech připravených vzorků se se zvyšujícím počtem tepelného namáhání zvyšují hodnoty Youngova modulu pružnosti. Vysvětlením může být lepší rozmíchání plniv v polymerní matici vícenásobným přepracováním. Tím se může vytvořit více míst pro vznik fyzikálních vazeb a tím zvýšit tuhosti směsi, není to ale zlepšení v řádu desítek procent. U polypropylenů se rozdíl hodnot mezi 1 a 5 tepelným namáháním liší v naměřených hodnotách o 4,4 %. U každého plniva a koncentrace došlo k menšímu či většímu zlepšení Youngova modulu vzhledem k čistému polymeru. Dále si můžeme všimnout, že se zvyšujícím se procentuálním zastoupením plniva zvyšují hodnoty Youngova modulu pružnosti. Nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku PP + 40 % talek a to 3565 MPa. U vzorku PP + 30 % talek byly naměřeny největší rozdíly hodnot mezi 1. a 5. tepelným namáháním, jejich rozdíl byl 381 MPa.

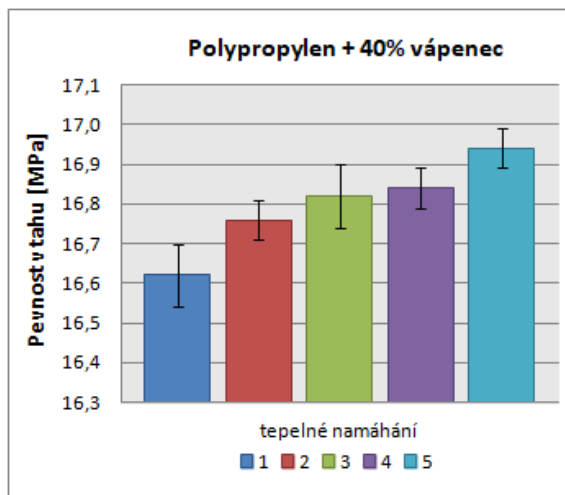
8.1.2 Pevnost v tahu

Tabulka č. 4: Naměřené hodnoty pevnosti v tahu

Pevnost v tahu [MPa] Materiál		Počet kroků tepelného namáhání				
		1	2	3	4	5
Polypropylen (PP)	průměr	23,15	23,40	23,44	23,64	23,74
	odchylka	0,10	0,06	0,05	0,15	0,05
PP + 10 % talek	průměr	24,10	24,22	24,25	24,30	24,33
	odchylka	0,07	0,08	0,04	0,07	0,08
PP + 25 % talek	průměr	22,96	23,30	23,70	23,90	24,50
	odchylka	0,05	0,21	0,07	0,08	0,23
PP + 30 % talek	průměr	23,08	23,26	23,36	23,58	24,31
	odchylka	0,09	0,10	0,10	0,04	0,12
PP + 40 % talek	průměr	23,26	23,30	23,32	23,38	23,62
	odchylka	0,10	0,14	0,12	0,15	0,04
PP + 10 % vápenec	průměr	21,60	21,70	21,88	22,06	22,12
	odchylka	0,17	0,16	0,18	0,17	0,04
PP + 25 % vápenec	průměr	18,98	19,04	19,06	19,18	21,48
	odchylka	0,08	0,18	0,11	0,04	0,29
PP + 35 % vápenec	průměr	18,01	18,06	18,28	18,42	18,76
	odchylka	0,10	0,09	0,19	0,08	0,18
PP + 40 % vápenec	průměr	16,62	16,76	16,82	16,84	16,94
	odchylka	0,08	0,05	0,08	0,05	0,05







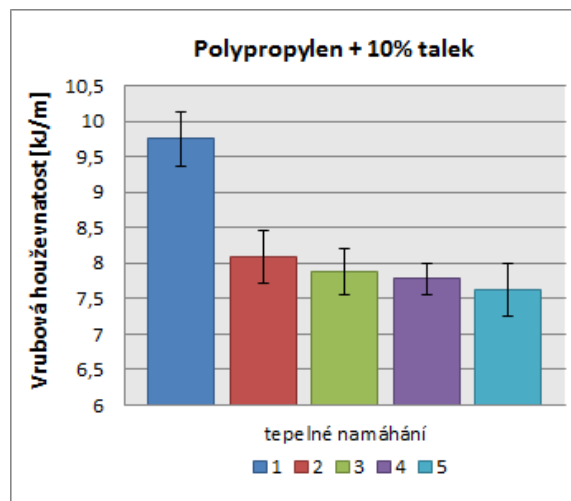
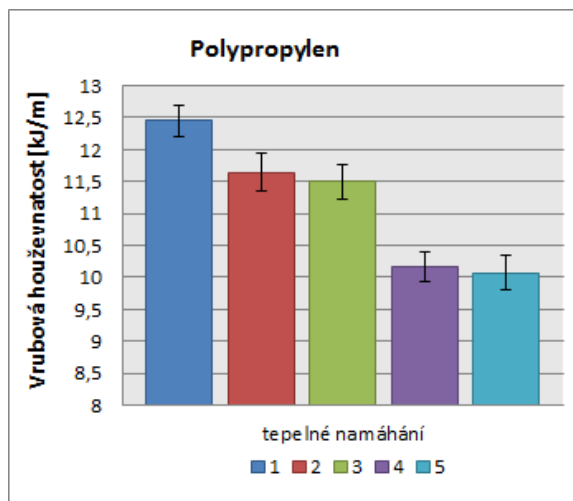
Obrázek 25. Sloupcové grafy naměřených hodnot pro pevnost v tahu

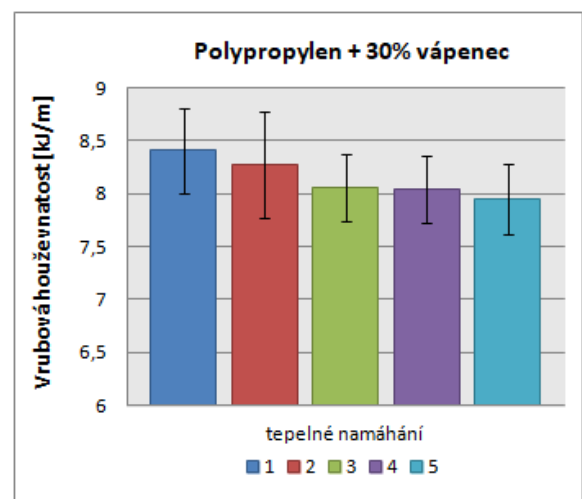
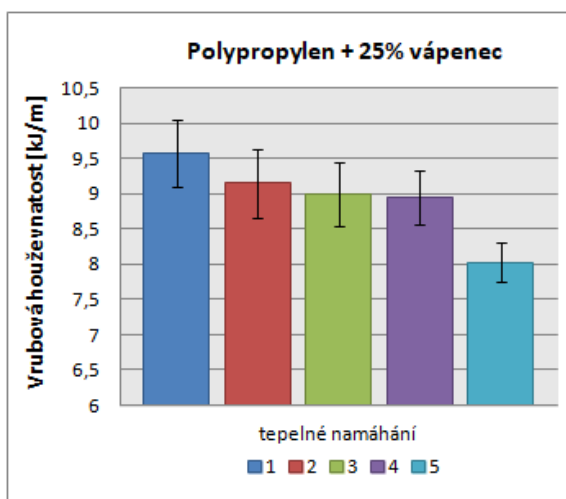
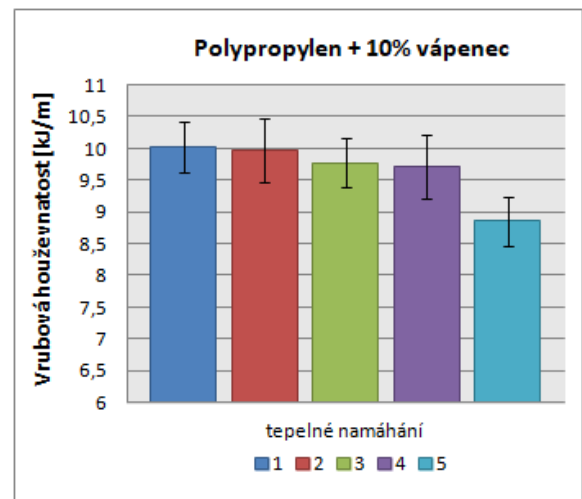
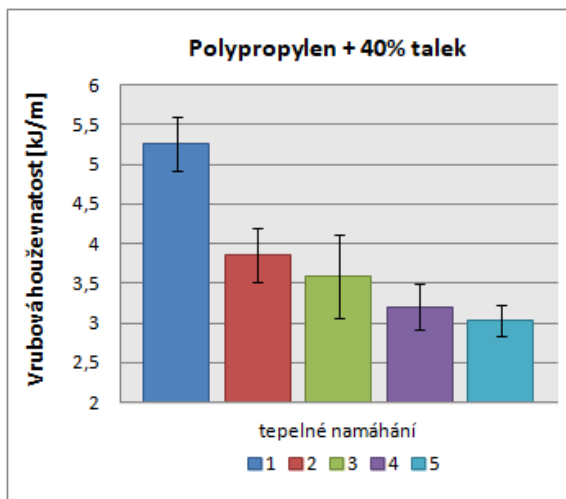
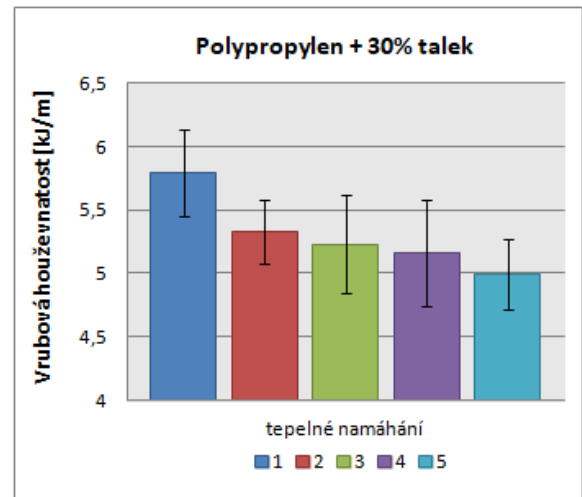
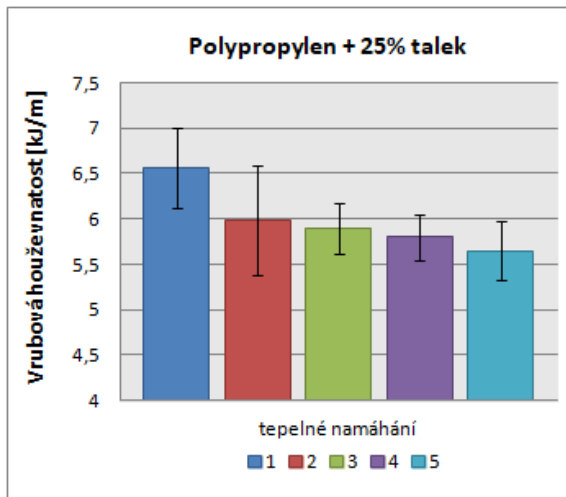
U všech připravených vzorků se se zvyšujícím počtem tepelného namáhání zvyšují hodnoty pevnosti v tahu. Zvyšování hodnot je pouze nepatrné a v řádech desetin. Dále z naměřených hodnot vyplývá, že při zvyšujícím se procentuálním zastoupení plniva, dochází ke snižování hodnot pevnosti v tahu. Největší rozdíl hodnot mezi vzorky je u polypropylenu s 10 % a 40 % vápenec je při 5. tepelném namáhání 5,18 MPa. U žádného vzorku ale nedošlo přepracováním ke snížení pevnosti v tahu, tedy lze říci, že opakované zpracování odpadu tohoto složení nepřináší v praxi zhoršení vlastností. Totéž platí pro diskutovaný Youngův modul.

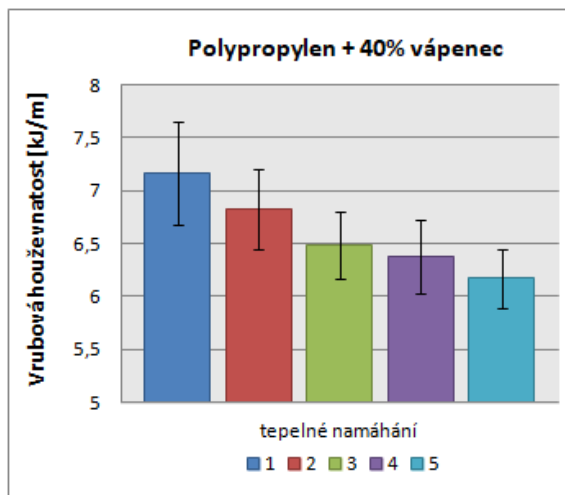
8.1.3 Vrubová houževnatost

Tabulka č. 5: Naměřené hodnoty vrubové houževnatosti

Vrubová houževnatost [kJ/m] Materiál		Počet kroků tepelného namáhání				
		1	2	3	4	5
Polypropylen (PP)	průměr	12,45	11,65	11,49	10,17	10,07
	odchylka	0,22	0,26	0,30	0,22	0,27
PP + 10 % talek	průměr	9,75	8,09	7,88	7,78	7,62
	odchylka	0,38	0,37	0,32	0,22	0,37
PP + 25 % talek	průměr	6,56	5,99	5,89	5,80	5,65
	odchylka	0,44	0,60	0,28	0,25	0,32
PP + 30 % talek	průměr	5,79	5,33	5,23	5,16	4,99
	odchylka	0,34	0,25	0,39	0,42	0,28
PP + 40 % talek	průměr	5,26	3,59	3,86	3,20	3,03
	odchylka	0,34	0,53	0,34	0,29	0,19
PP + 10 % vápenec	průměr	10,01	9,98	9,77	9,71	8,85
	odchylka	0,40	0,50	0,39	0,55	0,39
PP + 25 % vápenec	průměr	9,57	9,15	8,99	8,94	8,03
	odchylka	0,47	0,69	0,96	0,38	0,17
PP + 35 % vápenec	průměr	8,41	8,27	8,06	8,04	7,95
	odchylka	0,40	0,50	0,37	0,32	0,33
PP + 40 % vápenec	průměr	7,17	6,83	6,49	6,38	6,17
	odchylka	0,49	0,38	0,32	0,35	0,28





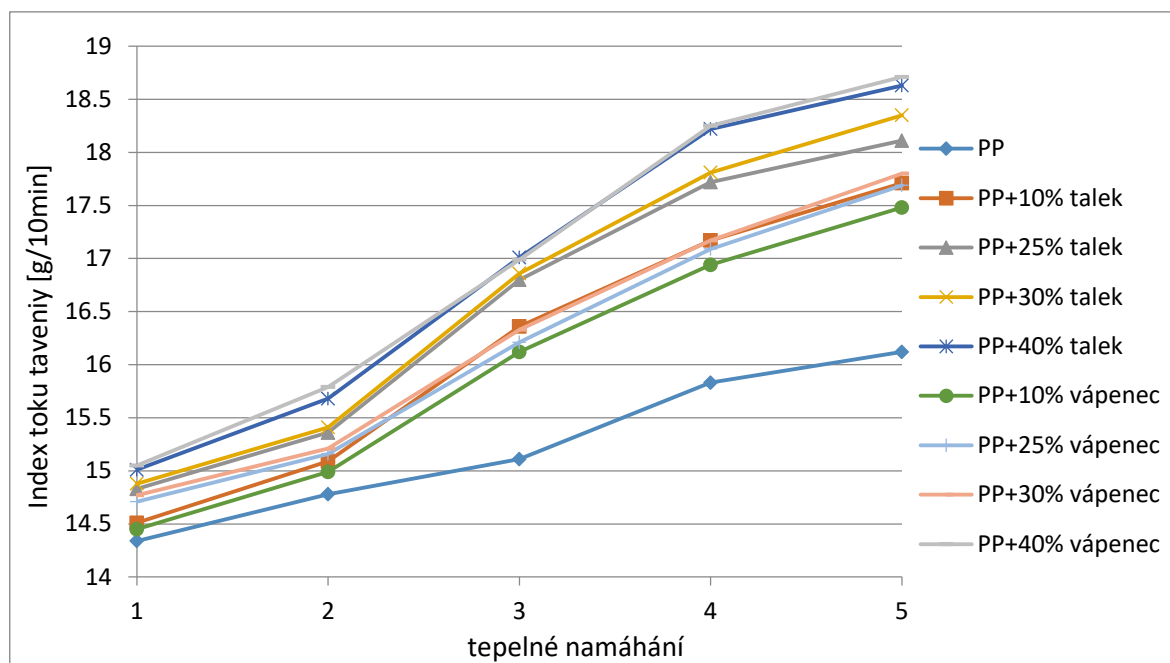


Obrázek 26. Sloupcové grafy naměřených hodnot pro vrubovou houževnatost

Z naměřených hodnot vrubové houževnatosti můžeme vyčíst následující údaje. U všech připravených vzorků se se zvyšujícím počtem tepelného namáhání snižují hodnoty vrubové houževnatosti. Tyto změny jsou nejspíše způsobeny zkracováním řetězců při opakovaném namáhání a polymer se stává křehčím. Nejvyšší hodnotu vrubové houževnatosti má vzorek polypropylenů při 1. tepelném namáhání a to 12,45 kJ/m. Naopak nejnižší hodnota byla naměřena u vzorku polypropylenů s 40 % talku a to 3,03 kJ/m.

8.2 Měření indexu toku taveniny

Zkouška indexu toku taveniny byla provedena na zařízení Dynisco LMI 5000. Měření probíhalo dle normy ISO 1133 – 1. Pro všechny série materiálů byla nastavena teplota 230 °C a bylo použito závaží o hmotnosti 2,14 kg.



Obrázek 27. Naměřené hodnoty indexu toku taveniny

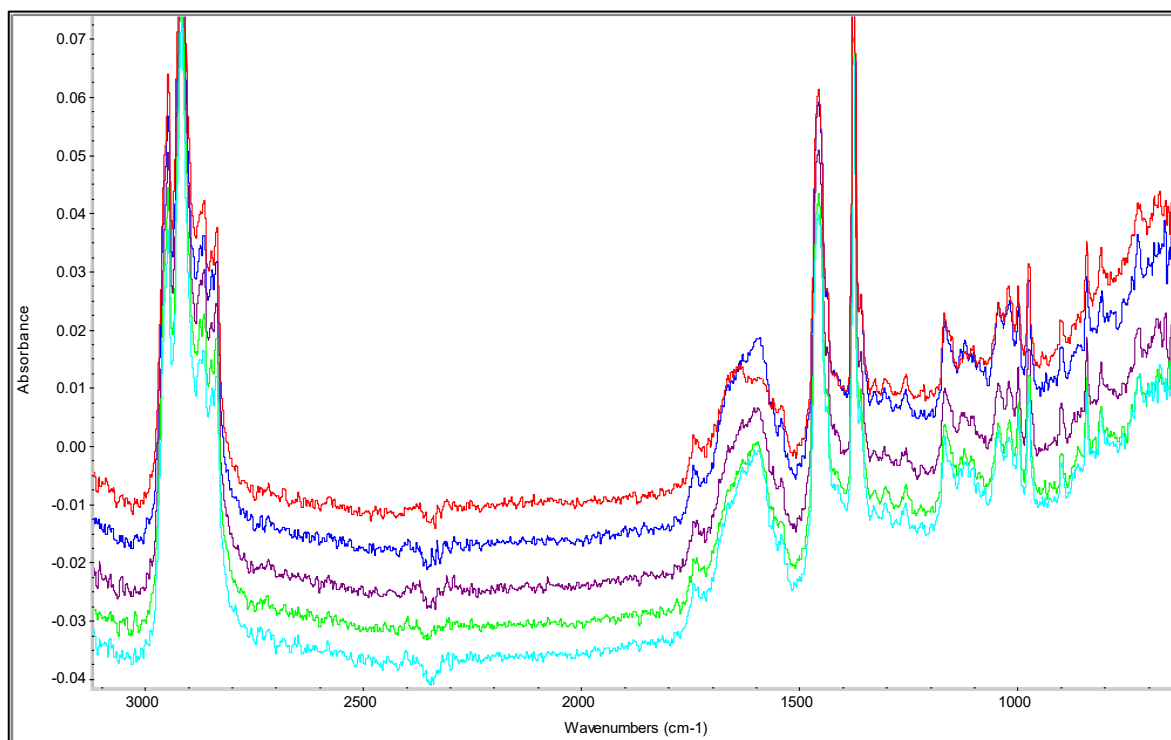
Z naměřených hodnot indexu toku taveniny můžeme získat následující poznatky. Při opakovaném tepelném namáhání dochází k zvyšování indexu toku taveniny. Hodnoty a průběh indexu toku taveniny pro obě plniva je velmi podobný. U vzorků obsahujících plnivo došlo při 3. tepelném namáhání k výraznějšímu zvýšení indexu toku taveniny, zatímco u čistého polypropylenu tomu bylo až při 4. tepelném namáhání. Největší rozdíl mezi 1. a 5. tepelným namáháním byl naměřen u vzorku polypropylenu se zastoupením 40 % vápence a to 3,66 g/10 min. Tyto naměřené rozdíly ale nejsou v praxi příliš významné a nemusí se zasahovat do technologických podmínek procesu.

8.3 Měření FTIR

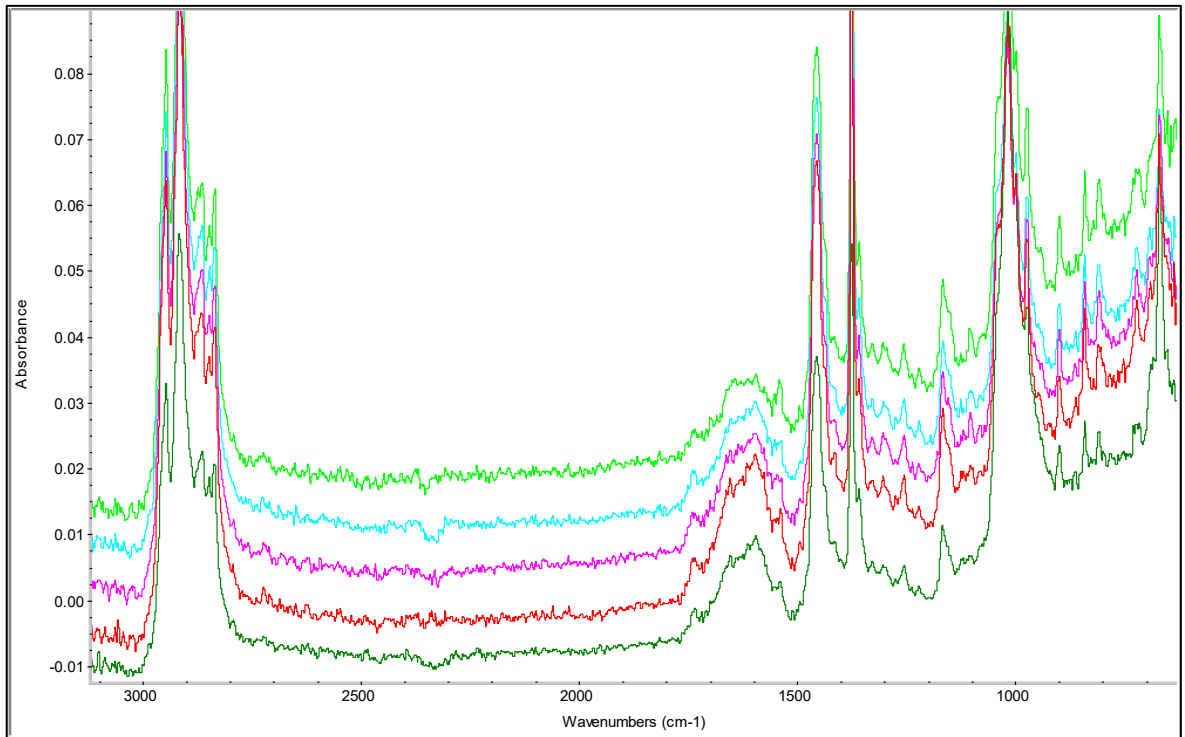
Měření bylo prováděno na přístroji Nicolet Avatar 320 FT-IR s metodou měření ATR 32 s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} a počtem skenů 32 v rozsahu $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Použitý krystal při měření byl z ZnSe.



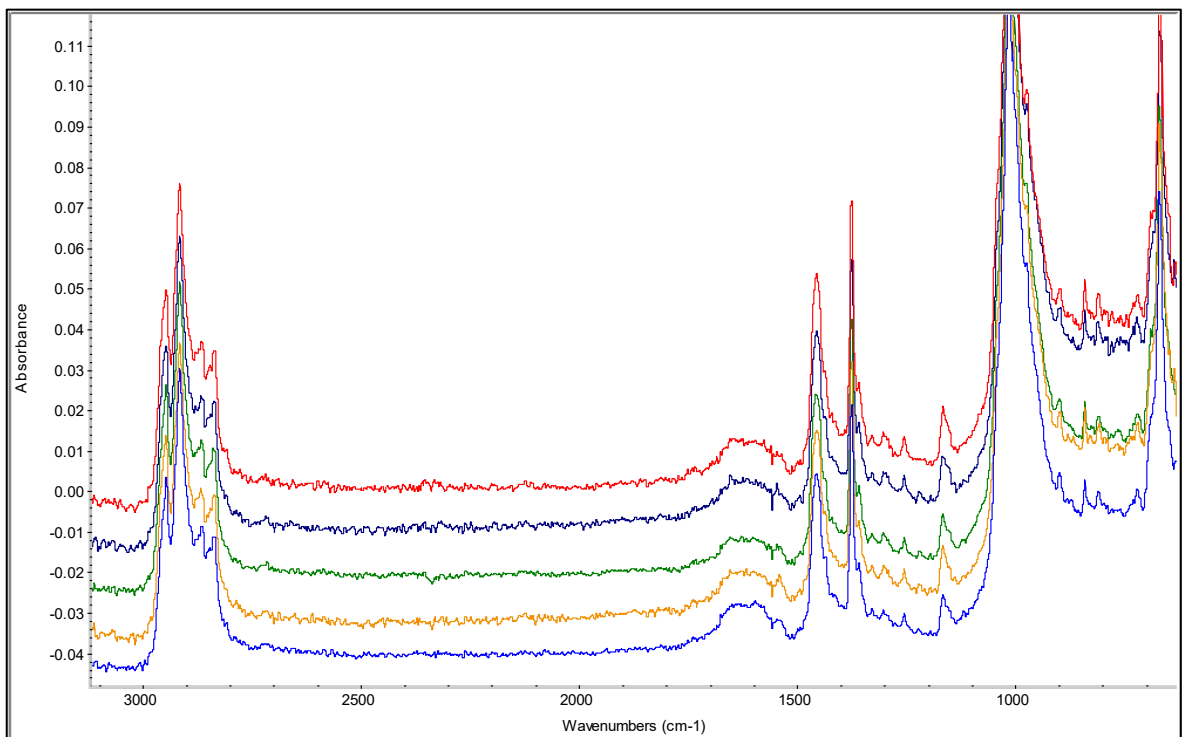
Obrázek 28. Nicolet Avatar 320



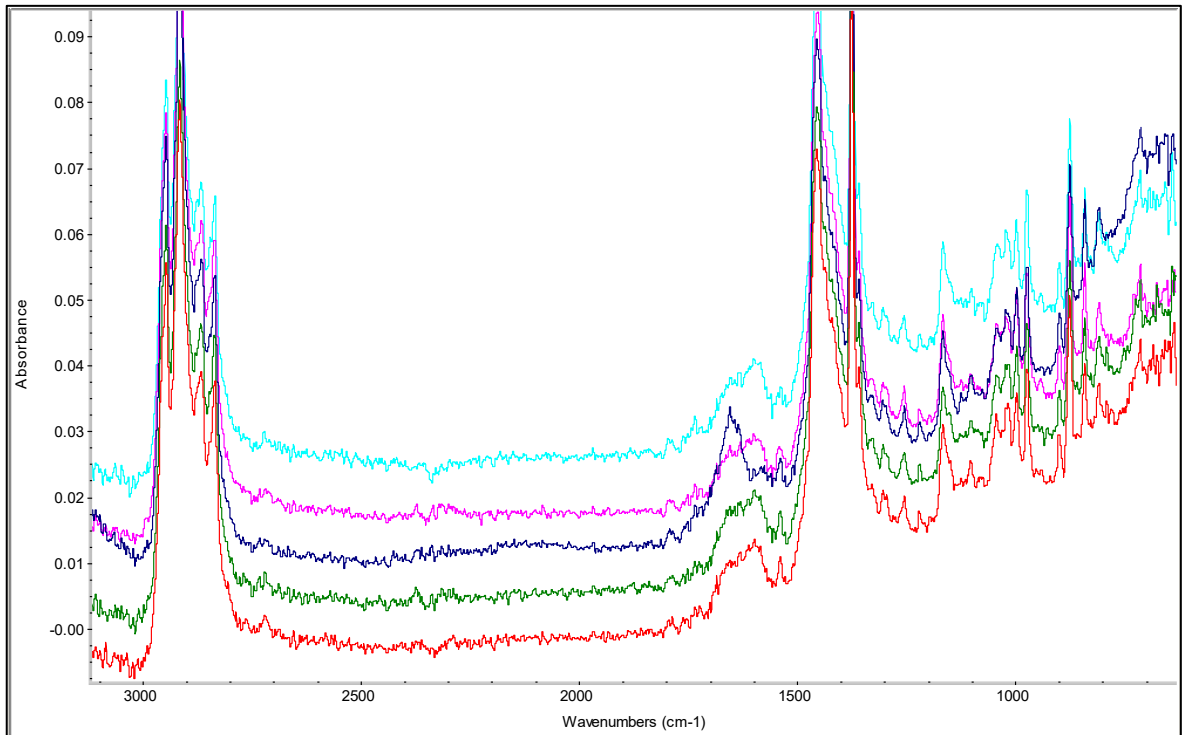
Obrázek 29. FTIR PP



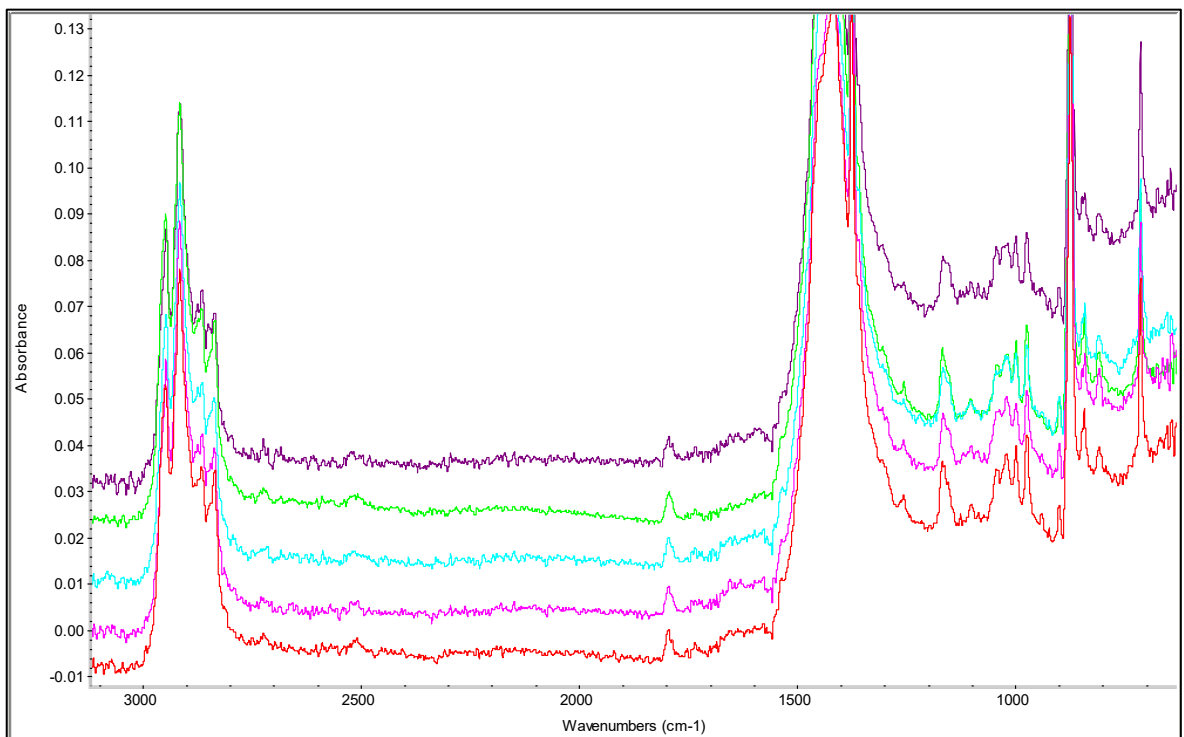
Obrázek 30. FTIR PP + 10% talek



Obrázek 31. FTIR PP + 40% talek



Obrázek 32. FTIR PP + 10% vápenec



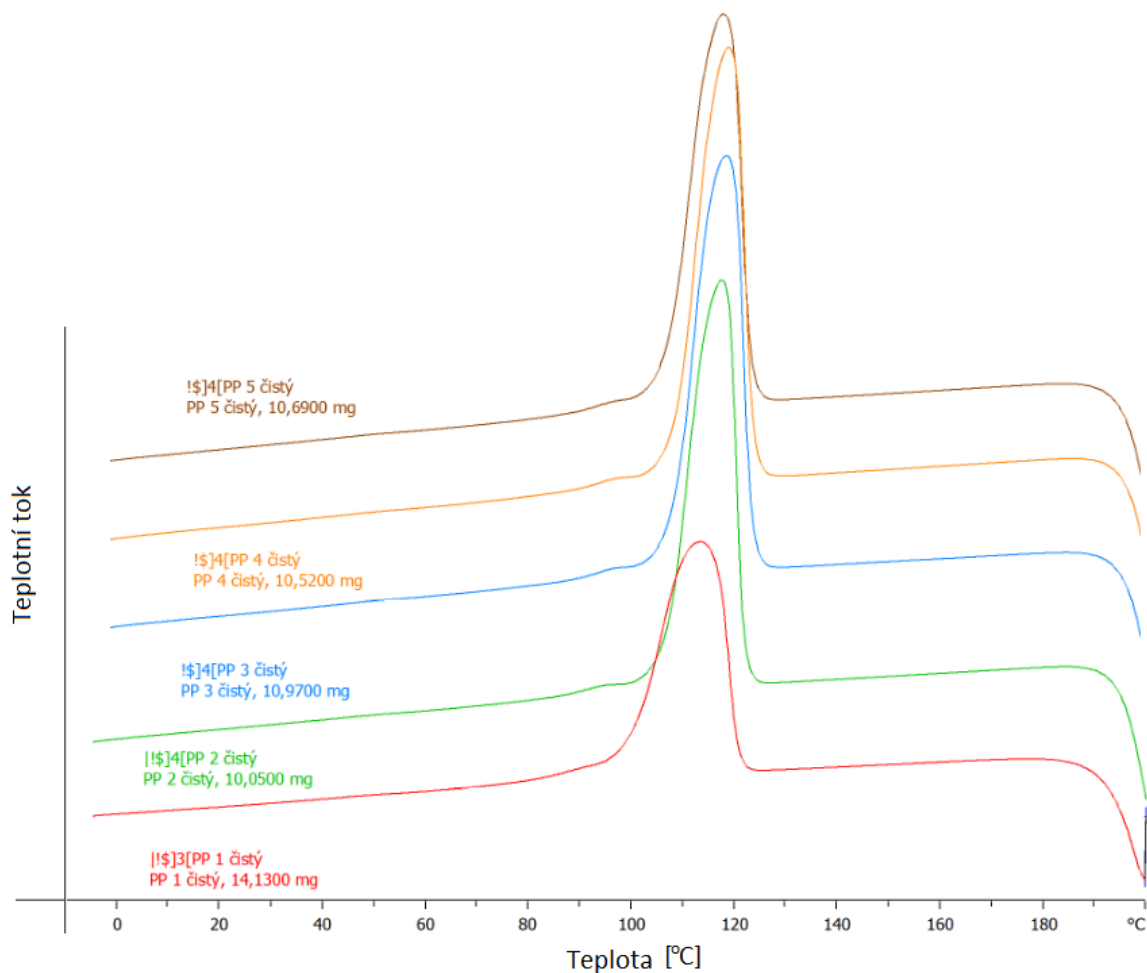
Obrázek 33. FTIR PP + 40% vápenec

U infračervené spektroskopie bylo analyzováno pouze 5 vzorků. U polypropylenu bez přídavku plniva si můžeme všimnout, že vzorek po 2. tepelném namáhání vykazoval nepatrný vzestup spektra v oblasti 1650 – 1600 cm⁻¹. Tato oblast signalizuje přítomnost

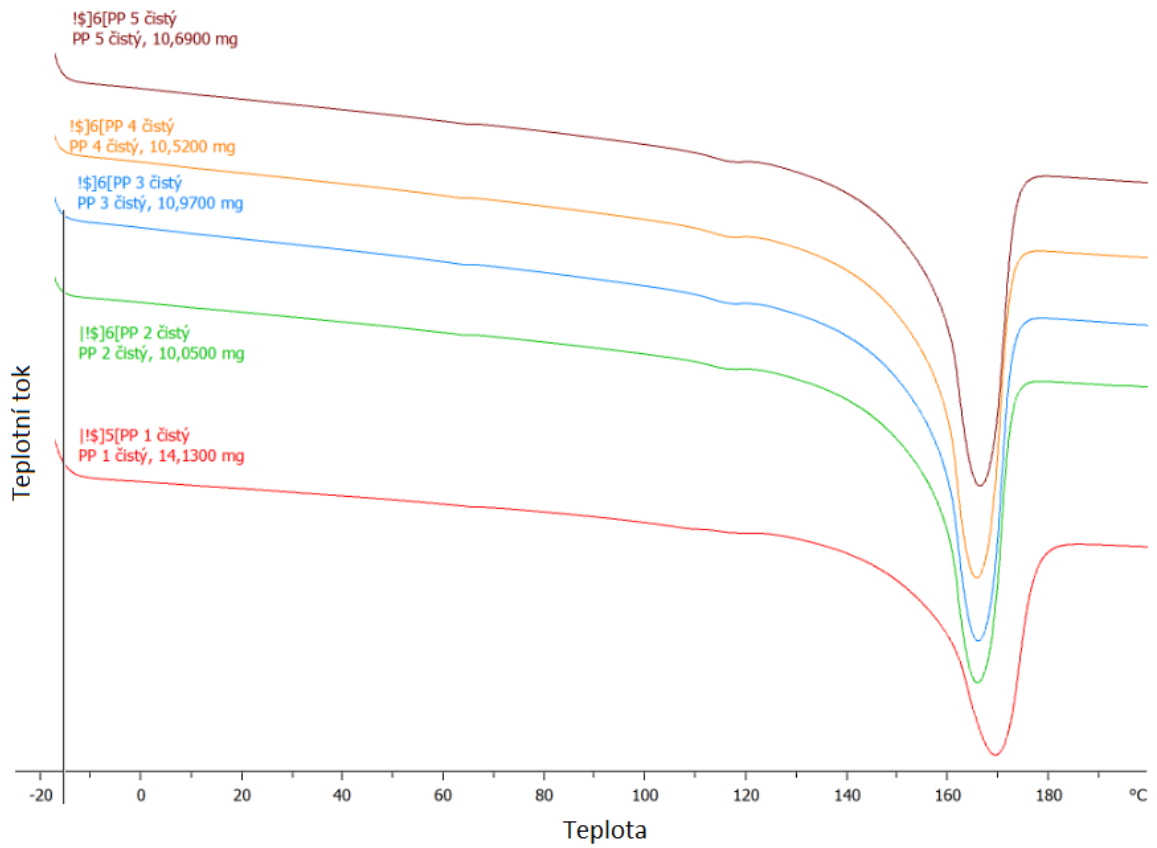
dvojných vazeb. Stejný jev můžeme pozorovat i u vzorku polypropylenu s 10% vápence. Naopak u vzorku polypropylenu s talkem nedochází k nárůstu píku ve spektru a vzorky po opakovaném tepelném namáhání vykazují stejné záznamy křivek. U vzorků polypropylenu s plnivem si ještě můžeme všimnout, že v oblasti $1200 - 700 \text{ cm}^{-1}$ je pozorovatelný nárůst spektra oproti čistému polypropylenu. V této oblasti nacházíme projevy deformačních vibrací.

8.4 DSC

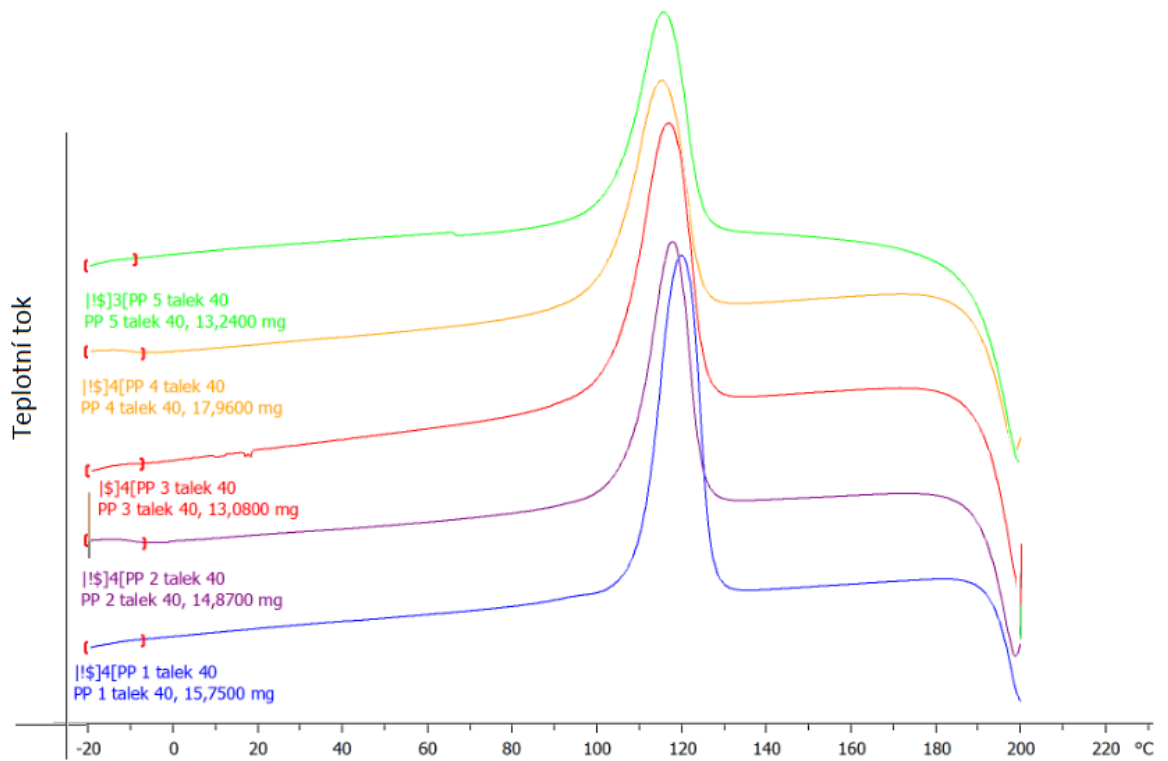
Měření bylo prováděno na přístroji DSC 1 Mettler Toledo. Byl nastaven teplotní rozsah od -20 do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Měřením se stanovoval vliv opakovaného tepelného namáhání na stupeň krystalinity a změny teploty tání.



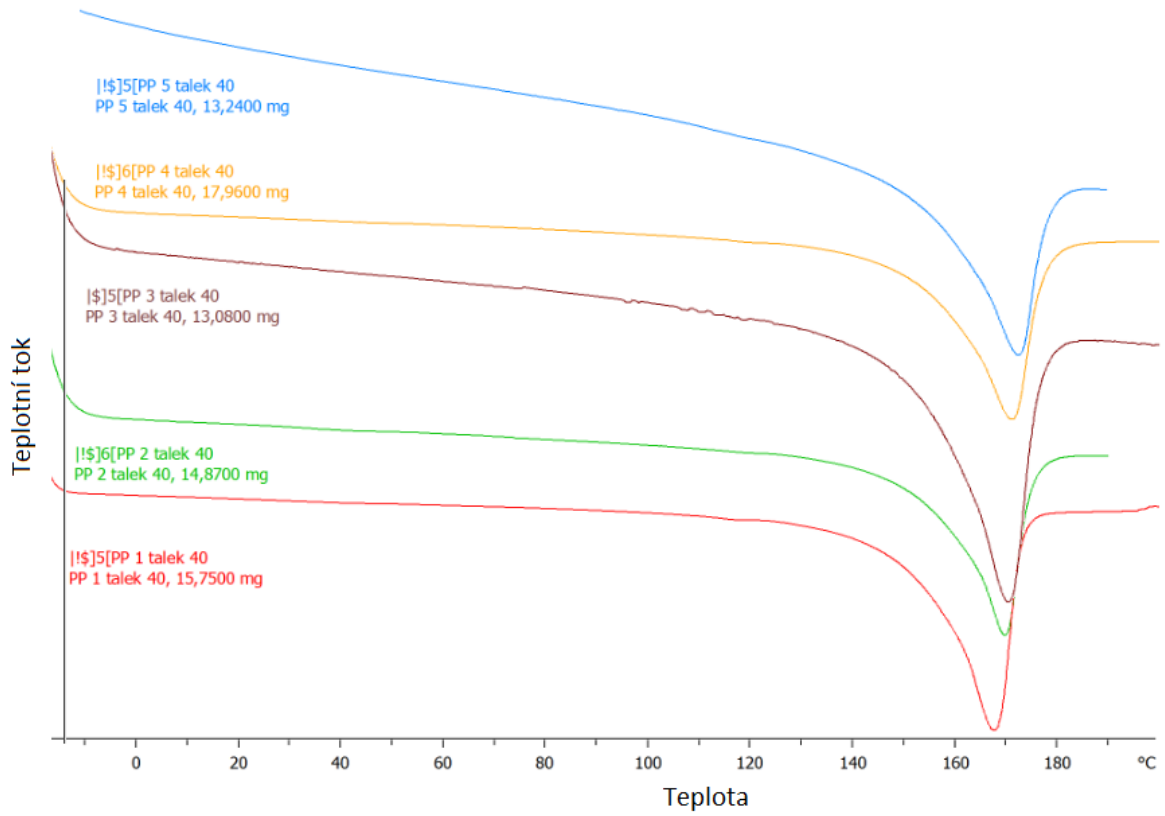
Obrázek 34. DSC křivky polypropylenu – teplota krystalizace



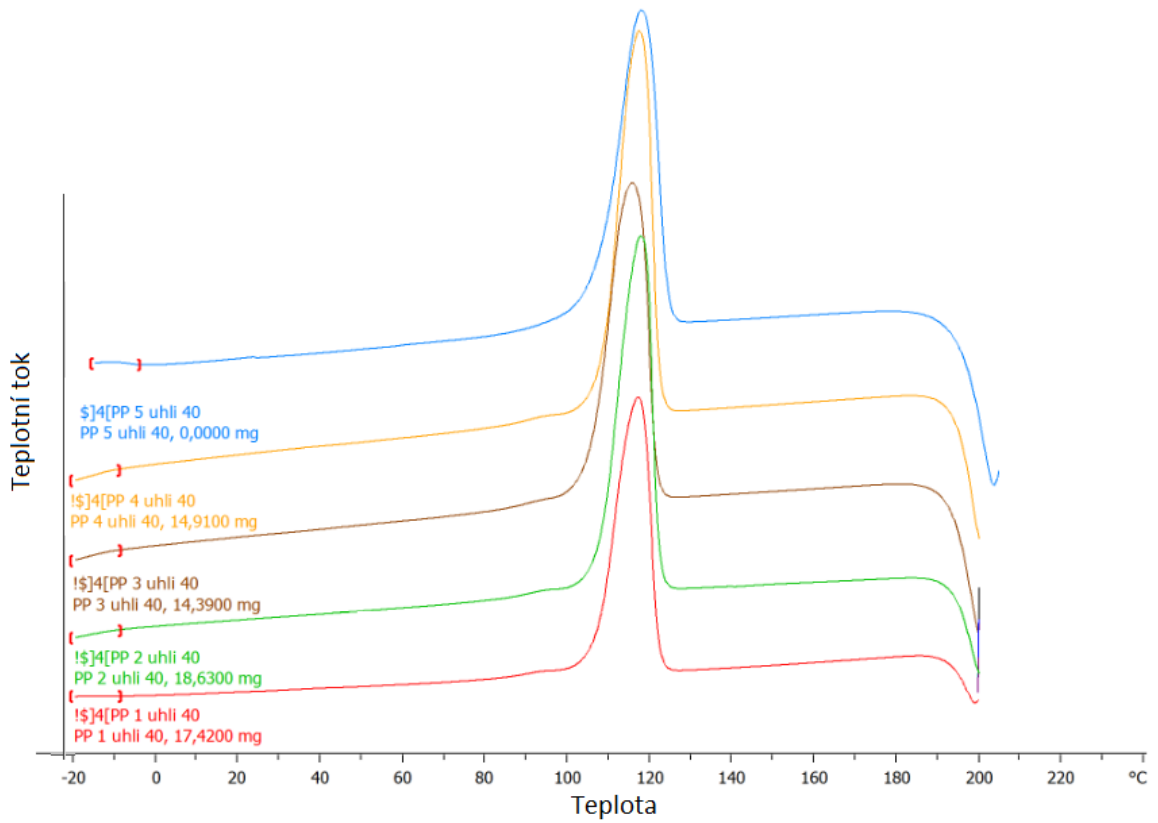
Obrázek 35. DSC křivky polypropylenu – teplota tání



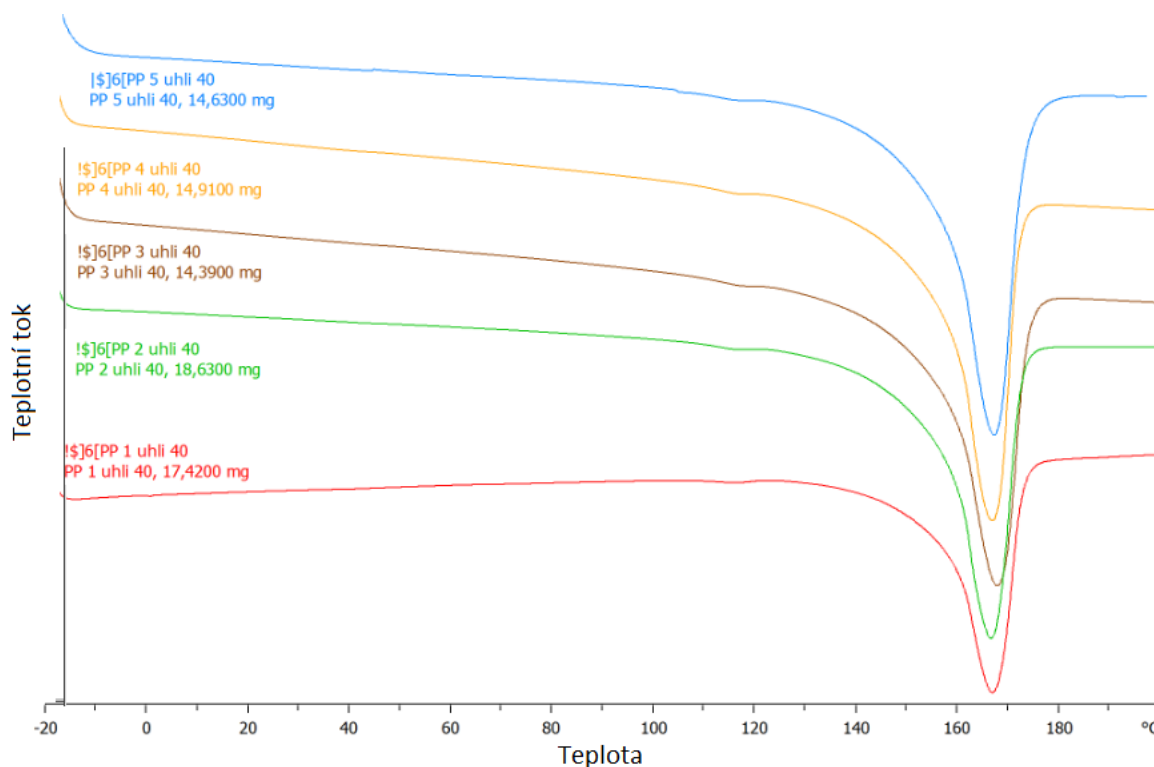
Obrázek 36. DSC křivky polypropylenu + 40% talek – teplota krystalizace



Obrázek 37. DSC křivky polypropylenu + 40% talek – teplota tání



Obrázek 38. DSC křivky polypropylenu + 40% vápenec – teplota krystalizace

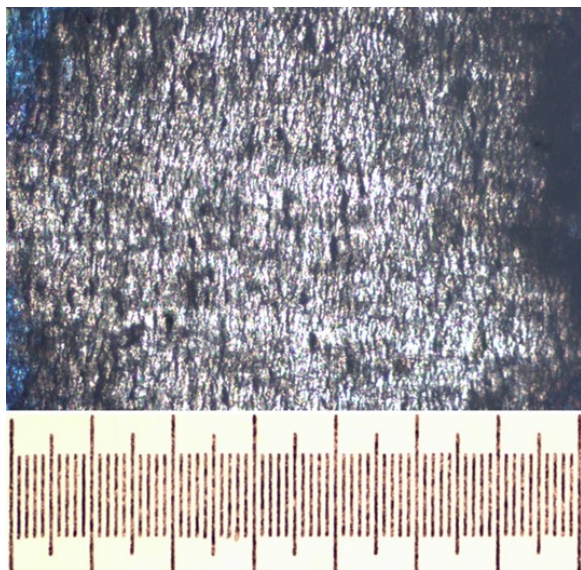


Obrázek 39. DSC křivky polypropylenu + 40 % vápenec – teplota tání.

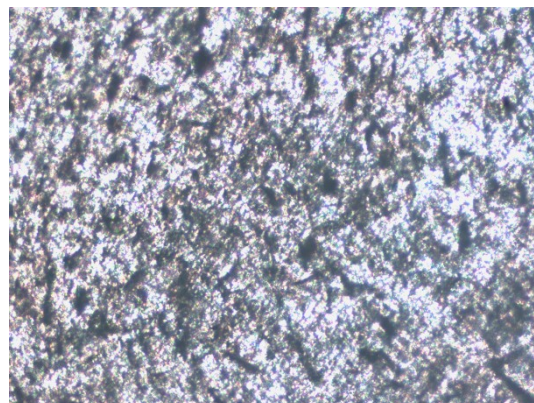
Metoda DSC byla zvolena pro ověření případné změny teploty tání a krystalinity vlivem tepelného namáhání. Především hodnota krystalinity by mohla ukázat, jakou souvislost má změna struktury materiálu s mechanickým chováním. Z dostupných obrázků můžeme vyčíst, že při opakovaném tepelném namáhání množství krystalické fáze klesá. U teploty tání jsou rozdíly minimální.

8.5 Optická mikroskopie

Měření bylo prováděno na mikroskopu Olympus BX41 při zvětšení 10 krát. Ze zkušebních těles byly uřezány plátky o tloušťce 10 μm . Tyto plátky byly vloženy mezi skleněné destičky, které se spojily sponkami. Připravené vzorky byly následně pozorovány a foceny digitálním fotoaparátem připevněným na mikroskopu.

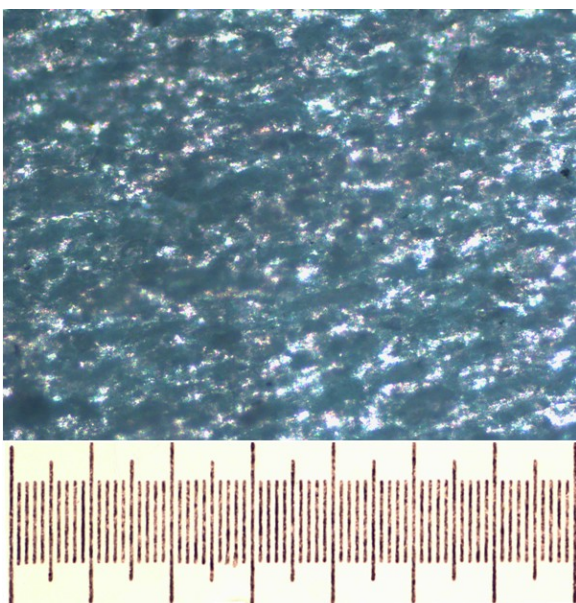


1. tepelné namáhání

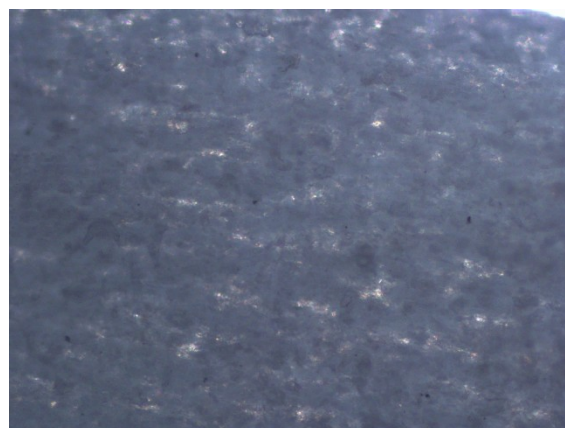


5. tepelné namáhání

Obrázek 40. Fotografie PP + 10% talek

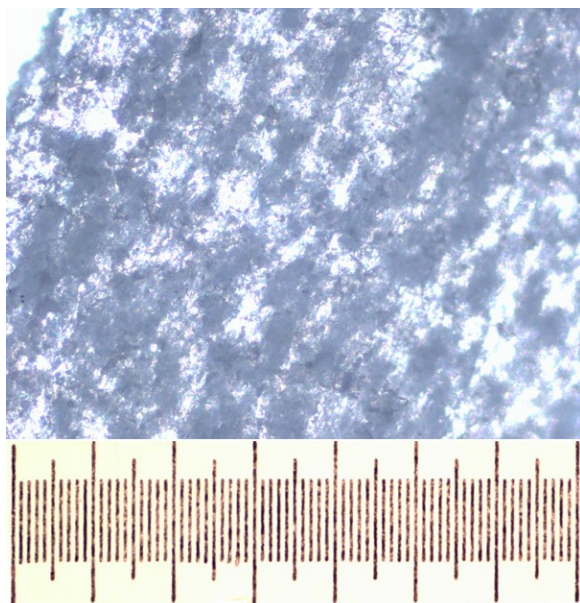


1. tepelné namáhání

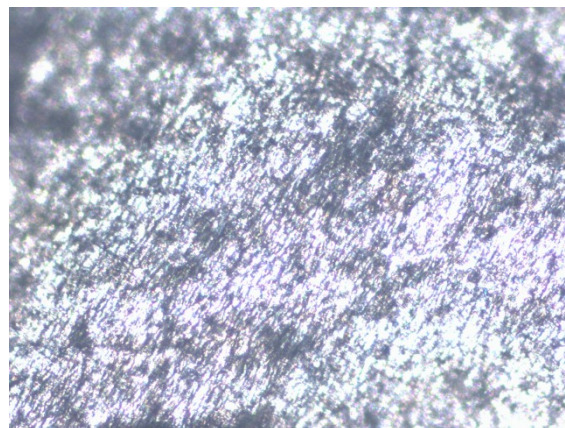


5. tepelné namáhání

Obrázek 41. Fotografie PP + 40% talek

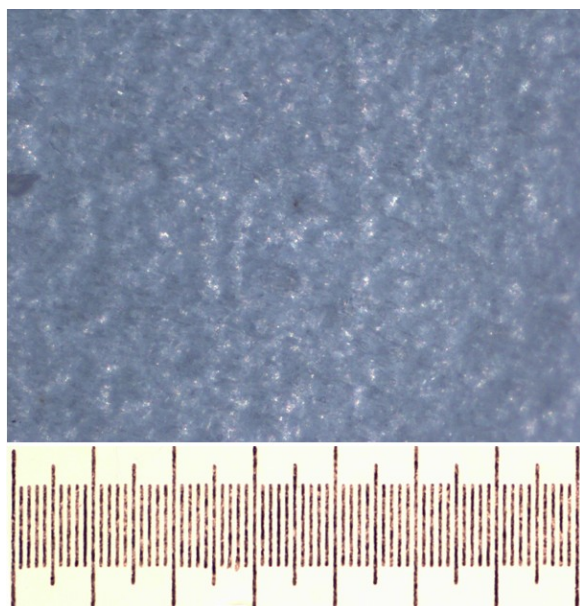


1. tepelné namáhání



5. tepelné namáhání

Obrázek 42. Fotografie PP + 10% vápenec

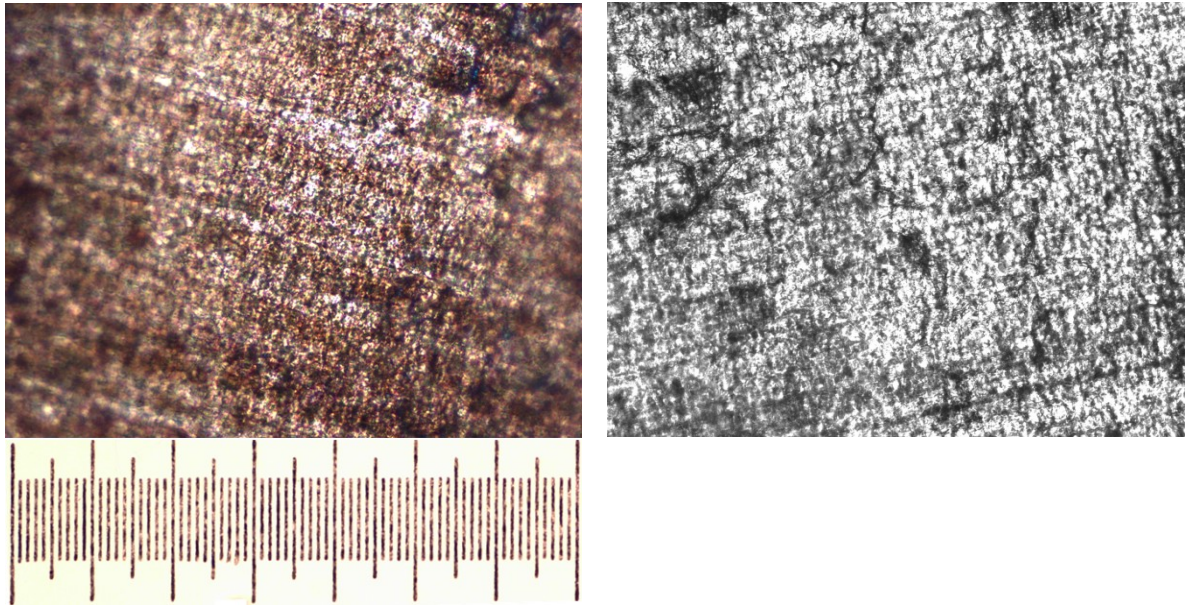


1. tepelné namáhání



5. tepelné namáhání

Obrázek 43. Fotografie PP + 40% vápenec



1. tepelné namáhání

5. tepelné namáhání

Obrázek 44. Fotografie PP

Z uvedených snímků lze potvrdit, že došlo k rovnoměrnému rozmíchání plniva v matici polypropylenu a nebyl pozorován žádný významný rozdíl v souvislosti s opakovaným namáháním materiálů. Případné drobné změny by se asi musely ještě zkontrolovat pomocí SEM či TEM mikroskopie. Stejně jako u ostatních pozorování lze říci, že pro polypropylen samotný i s plnivem platí, že opakované tepelné namáhání nepůsobuje výrazné změny jak ve struktuře, tak i v základních vlastnostech. Jediné, co bylo ovlivněno a kde došlo ke zhoršení, je vrubová houževnatost.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zjistit změny vlastností termoplastů při opakovaném tepelném namáhání, které byly simulovány mícháním na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Tyto změny byly pozorovány jak na čistém polypropylenu, tak na polypropylenu s přísadkou plniva v rozsahu 10 až 40 %.

Takto připravené a zpracované vzorky byly podrobeny mechanickým zkouškám a nadále zkouškám hodnotící strukturu vzorků, jako je FTIR, ITT, DCS a optická mikroskopie. Z naměřených výsledků byl vyzorován trend, kterým směrem se měnily naměřené hodnoty se zvyšujícím se počtem tepelného namáhání na konkrétní vzorek.

Z výsledků vyplývá, že při opakovaném tepelném namáhání se zvyšuje hodnota Youngova modulu pružnosti. Přičemž nejvyšších hodnot bylo dosaženo u polypropylenu plněného ze 40 % talkem. Stejnou tendenci vykazovaly i naměřené hodnoty pevnosti v tahu, které měli stoupající trend. Ovšem naměřené hodnoty se měnily pouze nepatrně. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo u polypropylenu s obsahem 10 % talku. Při měření vrubové houževnatosti došlo ke snižujícímu se trendu naměřených hodnot. Při opakovaném tepelném namáhání se snižovala houževnatost vzorků, nejnižších hodnot bylo dosaženo u vzorku polypropylenu s obsahem plniva 40 % talku.

Další zkouškou byla toková vlastnost charakterizovaná indexem toku taveniny. Z naměřených hodnot je možno říci, že při opakovaném tepelném namáhání dochází ke snižování viskozity a tím ke zvyšování indexu toku taveniny. Nejvyšší nárůst hodnot byl naměřen u polypropylenu s obsahem 40% vápence.

Mezi poslední zkoušky patřila optická mikroskopie, DSC a FTIR. Z pořízených snímků je možno říci, že při opakovaném tepelném namáhání nedošlo k výrazným změnám ve struktuře. Tuto skutečnost potvrdily záznamy křivek z FTIR, kde se neobjevily významnější nárůsty píků. Metoda DSC nám ukázala, že vlivem opakovaného namáhání došlo ke snížení krystalinity materiálu, u teploty tání nebyly zaznamenány výraznější změny.

Z těchto výsledků je možno říci, že pro čistý polypropylen či polypropylen s plnivem platí, že při opakovaném tepelném namáhání nedochází k výrazným změnám ve struktuře ani v základních vlastnostech. Pouze došlo k ovlivnění vrubové houževnatosti a zhoršení

tohoto parametru. V praxi by to znamenalo vytvoření směsi panenského materiálu a regranulátu pro zachování příčné houževnatosti výrobku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Rudolph, N., Kiesel, R., Aumate, Ch., *Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological and Technical Aspects of Plastic Waste Handling*, Munich: Hanser Publishers, 2017, 117 s., ISBN 978-1-56990-676-7.
- [2] PlasticsEurope [online] dostupné z:
http://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf [cit. 12. 3. 2019]
- [3] Kyrikou, I., Briassoulis, D., *Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review*, *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, Č. 15, 125 – 150 s., DOI 10.1007/s10924-007-0053-8
- [4] Schnabel, W., *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Munich: Hanser, 1981, 227 s., ISBN 3-446-13264-3
- [5] Peacock, A. J., *Polymer Chemistry – Properties and Applications*, Hanser Publishers, 2006, 387 s., ISBN 978-1-56990-937-1.
- [6] Rauwendaal, Ch., *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers, 2014, 97 s., ISBN 987-1-56990-516-6
- [7] Hagen, V., *Únava a stárnutí materiálu*, Brno, Vysoké učení technické v Brně, 1981, 76 s.
- [8] Hamid, S. H., *Handbook of Polymer Degradation*, New York: Marcel Dekker, 2000, 773 s., ISBN 0-8247-0324-3.
- [9] Scott, G., *Degradable polymers: Principles and Applications*, 2nd edition, Boston: Kluwe Academic Publisher, 2002, 493 s., ISBN 1-4020-0790-6.
- [10] Melichárková, P., *Polymery s řízenou životností*, bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2008.
- [11] Ducháček, V., *Antidegradanty*, Zlín: Česká společnost průmyslové chemie, místní pobočka Gumárenská skupina, 2017, 227 s., ISBN 978-80-02-02729-4.
- [12] Slobodian, P., *Nakládání s odpady*, Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 192 s., ISBN 978-80-7454-252-7.

- [13] Shrivastava, A., *Introducing to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, 262 s., ISBN 978-0-323-39500-7.
- [14] Krehula, K. L., Murgič, H. Z., Katančič, Z., *Plastics and Priority during the Recycling*, IGI Global United States, 2017, ISBN 978-1-52251-798-6.
- [15] Grigore, M. E., *Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers*, Chicago, Issue 4, Turabin Style, 2017.
- [16] Komerční prezentace, *Ruční spektrometr INNOV – X Analyzer*, Odpady, 2004, č. 7-8, s. 16, ISSN – 1210-4922 MK ČR 6330.
- [17] Katedra strojní technologie [online] dostupné z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm
[cit. 16. 03. 2019]
- [18] Docplayer [online] dostupné z: <http://docplayer.cz/1266592-Projekt-evvo-stredni-skoly-technicke-a-zemedelske-mohelnice-kam-s-odpady-stredni-skola-technicka-a-zemedelska-mohelnice-1-maje-2-789-85-mohelnice.html> [cit. 17. 03. 2018]
- [19] Lenfeld, P., *Technologie vstřikování* [online], 1. Střední odborné učiliště Svitavy, 2015, ISBN 978-80-88058-74-8.
- [20] Neikov, O. D., Naboychenko, S. M., Irina, V. G., Victor, G. F., Irina, V. L., Dina, V., *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders – Technologies and Applications*, Elsevier, 2009, ISBN 978-1-85617-422-0.
- [21] Šenkeřík, V., *Vliv přípravy recyklátu na vlastnosti výrobku*, disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2016
- [22] Běhálek, L., *Polymery*, [online], Střední odborné učiliště Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html> [cit. 30. 04. 2019]
- [23] Ústav fyziky a materiálové inženýrství [online]. Dostupné z:
http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf [cit. 30. 04. 2019]
- [24] Laboratoř molekulové spektroskopie VŠCHT Praha [online]. Dostupné z:
<http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm> [cit. 30. 04. 2019]

- [25] Kloužková, A., Zemanová, P., Kloužek, J., Pabst, W., *Termická analýza*, přednáška, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2012.

Dostupné z:

<http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf> [cit. 30. 04. 2019]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
T_m	Teplota tání
T_g	Teplota skleného přechodu
PMMA	Polymethylmetakrylát
PS	Polystyren
PET	Polyetylentereftalát
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
ABS	Akrilonitrilbutadienstyren
kg	Kilogram
h	Hodina
ITT	Index toku taveniny
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celsia
cm^3	Centimetr krychlový
s	sekunda
M	Mega
Pa	Pascal
ε_L	Poměrné prodloužení
ε_b	Poměrné zkrácení
ε_t	Tažnost
σ_m	Mez pevnosti
F	Síla

S	Plocha
σ_y	Napětí na mezi kluzu
σ_b	Napětí při přetržení
tzv.	Takzvaně
E_c	Kinetická energie
a_{cU}	Vrubová houževnatost
MFR	Hmotnostní index toku taveniny
MVR	Objemový index toku taveniny
t	Čas
m	hmotnost
T	teplota
cm	centimetr
mm	milimetr
T_c	Teplota krystalizace
ČSN	Česká norma

SEZNAM OBRÁZKŮ

- [1] Globální distribuce plastových produktů
- [2] Využití plastových materiálů v jednotlivých průmyslových segmentech
- [3] Příklady atomů uhlíku aktivovaných okolními elektrofilními skupinami
- [4] Štěpení terciálního uhlíku v polypropylenu
- [5] Příklad štěpení řetězců polypropylenu
- [6] Terminace dvou radikálů
- [7] Schematicky vyjádřený postup biodegradace
- [8] Příklad antioxidantů
- [9] Nožový mlýn
- [10] Základní schéma spalovny
- [11] Regranulační peletizační linka
- [12] Granulace za studena
- [13] Granulace za tepla
- [14] Vstřikovací stroj
- [15] Vstřikovací cyklus
- [16] Schéma studeného vtoku
- [17] Řez horkým vtokem s jehlou
- [18] Zkušební těleso pro tahovou zkoušku
- [19] Zkušební těleso pro vrubovou houževnatost
- [20] Rozdělení mechanických charakteristik
- [21] Typické deformační křivky
- [22] Elektromagnetické spektrum
- [23] Grafické znázornění DSC
- [24] Sloupcové grafy naměřených hodnot pro Youngův modul pružnosti
- [25] Sloupcové grafy naměřených hodnot pro pevnost v tahu
- [26] Sloupcové grafy naměřených hodnot pro vrubovou houževnatost
- [27] Naměřené hodnoty pro index toku taveniny
- [28] Nicolet Avatar 320
- [29] FTIR PP
- [30] FTIR PP + 10% talek
- [31] FTIR PP + 40% talek
- [32] FTIR PP + 10% vápenec

- [33] FTIR PP + 40% vápenec
- [34] DSC křivky polypropylenu – teplota krystalizace
- [35] DSC křivky polypropylenu – teplota tání
- [36] DSC křivky polypropylenu + 40% talek – teplota krystalizace
- [37] DSC křivky polypropylenu + 40% talek – teplota tání
- [38] DSC křivky polypropylenu + 40% vápenec – teplota krystalizace
- [39] DSC křivky polypropylenu + 40 % vápenec – teplota tání
- [40] Fotografie PP + 10% talek
- [41] Fotografie PP + 40% talek
- [42] Fotografie PP + 10% vápenec
- [43] Fotografie PP + 40% vápenec
- [44] Fotografie PP

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1: Výsledky pyrolýzy PP v heliu při 520 °C

Tabulka č. 2: Procesní podmínky vstřikování zkušebních těles

Tabulka č. 3: Naměřené hodnoty Youngova modulu pružnosti

Tabulka č. 4: Naměřené hodnoty pevnosti v tahu

Tabulka č. 5: Naměřené hodnoty vrubové houževnatosti