

Průmyslové modifikace zpracovatelnosti PP směsí

Bc. Věra Čáňová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Věra Čaňová**
Osobní číslo: **T11089**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Průmyslové modifikace zpracovatelnosti PP směsí**

Zásady pro vypracování:

Anotace: V rámci diplomové práce budou připraveny polymerní směsi na bázi polypropylenu a různých modifikátorů tokových vlastností, budou zhotovena zkušební tělíska pro testování fyzikálně-mechanických vlastností a bude porovnán vliv použitých aditiv na výsledné užité vlastnosti testovaných směsí.

Literární rešerše:

- Charakteristika, zpracování a recyklace polypropylen
- Modifikace vlastností polymerních materiálů s ohledem na jejich další recyklaci
- Vliv recyklace na fyzikálně-mechanické vlastnosti

Praktická část:

- Příprava směsí
- Příprava vzorků
- Testování
- Analýza a vyhodnocení získaných výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Krevelen, D.W.,Nijenhuis,K.: Properties of Polymers, Their Correlation with Chemical Structure;their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions
Shonaike, G.O.,Avandi, S.G.: Avanced Polymeric Materials
Chereminisinoff,N.P.,Chereminisinoff,P.N.:Handbook of Applied Polymer Processing Technology

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

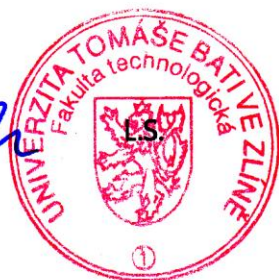
11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ČERNÁ VĚRA

Obor: CH5 IP

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 17.5.2013

..... ČERNÁ VĚRA

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

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

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

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 projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá možností změny tokových vlastností polypropylénu z hlediska zvýšení aplikačního potenciálu výrobního odpadu. Popsané fyzikálně-mechanické vlastnosti testovaných polymerních systémů hodnotí vliv modifikace směsí ve srovnání s čistým polypropylenem.

Klíčová slova:

Polypropylen, zpracování polymerů, recyklace plastů, modifikace tokových vlastností

ABSTRACT

The possibility to modify the flow properties of polypropylene in aspect of increasing the application potential of production waste is described in presented thesis. Determined physical-mechanical properties of the tested polymeric systems evaluate influence of blends preparation in comparison with neat polypropylene.

Keywords:

Polypropylene, polymer processing, plastics recycling, flow properties modification

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. za pomoc a veškerý čas, který mi věnoval, za cenné rady, připomínky a metodické vedení této práce. Také bych chtěla poděkovat panu Ing. Rostislavu Tupému za pomoc s přípravou směsí a své rodině za podporu ve studiu.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY.....	11
1.1 POLYOLEFINY.....	12
2 POLYPROPYLEN.....	13
2.1 VLASTNOSTI A STRUKTURA POLYPROPYLENU.....	13
2.2 MORFOLOGIE.....	14
2.3 PŘÍPRAVA.....	15
2.4 ZPRACOVÁNÍ.....	16
2.5 MODIFIKACE POLYPROPYLENU.....	20
2.6 RECYKLACE.....	22
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	26
3 MATERIÁLY.....	27
4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	30
5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK.....	33
5.1 LISOVÁNÍ.....	33
5.2 VSTŘIKOVÁNÍ.....	33
6 EXPERIMENT.....	37
6.1 INDEX TOKU TAVENINY.....	37
6.1.1 Grafické vyhodnocení indexu toku taveniny.....	37
6.1.2 Diskuze.....	38
6.2 MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	39
6.2.1 Vyhodnocení.....	40
6.2.2 Vypočtené hodnoty.....	42
6.2.3 Diskuze.....	43
6.3 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	43
6.3.1 Grafické vyhodnocení tahových zkoušek.....	45
6.3.2 Diskuze.....	48
6.4 STANOVENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI.....	51
6.4.1 Grafické vyhodnocení rázové houževnatosti.....	52
6.4.2 Diskuze.....	52
6.5 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	53
6.5.1 Vyhodnocení.....	54
6.5.2 Diskuze.....	61
ZÁVĚR.....	66
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	67
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	70
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	71
SEZNAM TABULEK.....	72
SEZNAM GRAFŮ.....	73

ÚVOD

Předkládaná diplomová práce se zabývá možnostmi modifikace polypropylenových směsí. PP směsi stále více nacházejí uplatnění v široké škále aplikací. S výrobky s PP se můžeme setkat v každodenním životě a to například v jednorázových výrobcích, automobilovém průmyslu atd. Tyto zmíněné výrobky mohou být vyrobeny z recyklovaného materiálu. Právě díky recyklaci je možno snížit procento skládkování polymerního materiálu, který má nepříznivý vliv nejen na životní prostředí, ale jeho rozklad mnohdy trvá i několik desítek let. I recyklací materiálu můžeme docílit dobrých fyzikálně-mechanických vlastností nových výrobku. Při druhotném zpracování mohou být do směsi zamíchána různá aditiva (pigmenty, antioxidanty, modifikátory toku...). Změnou tokových vlastností lze docílit lepší zpracovatelnosti směsí a rozdílné vlastnosti ve srovnání s čistou směsí PP. V této práci budou porovnávány změny mechanických vlastností v závislosti na množství přidaného modifikátoru a srovnány s originální a regranulovanou PP směsí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

V posledních letech nahradily polymery mnoho různých materiálů, jako je například dřevo, sklo a keramika. Ve srovnání s jinými materiály mají polymery hlavní výhody v jejich různotvornosti, snadné výrobě, také se mohou recyklovat a dosáhnou požadované fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti. [1]

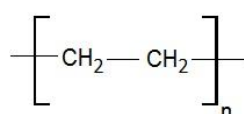
Podle původu můžeme polymery rozdělit do dvou skupin: syntetické a přírodní. V každodenním životě jsme obklopeni zdánlivě nekonečnou řadou syntetických polymerů. Syntetické materiály jsou v běžné praxi nazývány jako pryže a plasty. Mezi ně patří takové všední věci, jako jsou například polyethylenové obaly na potraviny, PET láhve, nebo například nylonové batohy. Existují i mnohem dražší polymery, které jsou méně časté a vykazují speciální vlastnosti, jako je například neprůstřelná vesta vyrobená z kevlaru nebo vysoce tepelně odolné fluorované polymery, které se používají jako těsnění v tryskových motorech. Nejjednodušší a nejčastější syntetický polymer je polyetylen. Páteř je tvořena dvěma atomy uhlíku, na nichž jsou připojeny vodíky. Opakující jednotkou v této struktuře je monomer etylenu. Počet monomerních jednotek, které jsou připojeny do řetězce, silně ovlivňuje jeho vlastnosti. Jestliže je počet monomerních jednotek malý, mluvíme o oligomerech (10-100 monomerních jednotek), při vyšším počtu už hovoříme o polymerech. V praxi se všechny plasty i pryže skládají ze statistické distribuce molekulových délek, které mohou zahrnovat jak oligomery, tak i monomery. Uplatnění v praxi našly také přírodní polymery (celulóza, škrob a jiné) Výhodou je možnost využití obnovitelných zdrojů a přirozený koloběh v rámci životního cyklu, nevýhody prozatím vyšší ekonomická náročnost, menší možnost variace požadovaných vlastností.[2,3]

Plasty se dále dělí na termoplasty a termosety. Termoplasty, vyrobeny řetězovou nebo krokovou polymerací, se skládají z makromolekulárních řetězců, které mezi sebou nemají trvalé chemické vazby, a proto je možné je opakovaně roztavit a vytvořit z nich nový výrobek. Při zahřátí nad teplotu tání se termoplasty mění ve viskózní kapalinu – taveninu, která při ochlazení opět tuhne, čímž se utváří konečný tvar produktu. Makromolekuly termosetů jsou na druhou stranu po zpracování síťované mezimolekulárními chemickými vazbami, což má za následek nemožnost jejich opětovného zpracování i při zvýšených zpracovatelských teplotách. Síťované polymery, například pomocí organických peroxidů, nejsou rozpustné v rozpouštědlech, mohou pouze změkknout a botnat.[3]

1.1 Polyolefiny

Mezi kvantitativně největší skupinu syntetických polymerů jednoznačně patří polyolefiny. Důvodem je snadná dostupnost surovin na výrobu monomerů i následná relativně levná výroba. Jednoduchá zpracovatelnost polyolefinů – mohou se zpracovávat pomocí většiny známých zpracovatelských technologií – je jedním z dalších faktorů jejich širokého zastoupení. [4] V určitých oblastech aplikací však výrobky z polyolefinů nesplňují dané mechanické vlastnosti. To má za následek neustále zlepšování jejich mechanických vlastností, například pomocí vhodných plniv, nukleačních činidel, či síťování.

Nejznámějšími představiteli této skupiny jsou například: polyetylen, polypropylen a poly-1-buten. Polyolefiny se stejně jako mnoho jiných polymerů vyrábí násobným spojením monomerů obsahujících alespoň jednu nenasycenou vazbu (acyklické nebo cyklické uhlovodíky), díky kterým může polymerace proběhnout. Podle počtu reaktivních míst se dělí na alkeny nebo cykloalkeny (mají-li pouze jednu dvojnou vazbu), a na dieny s více dvojnými vazbami.[5]



Obrázek 1 Strukturní vzorec polyetylenu



Obrázek 2 Žebrované kanalizační potrubí z PE-HD[6]

2 POLYPROPYLEN

Polypropylen byl náhodně objeven v roce 1951 Paulem Hoganem a Robertem L. Banksem. Při výrobě dimeru a trimerů z etylenu a propylenu vznikl krystalický a lineární polypropylen. V roce 1954 byl poprvé polymerizován krystalický izotaktický polymer dalšími reakcemi propylenu se stereospecifickým katalyzátorem chloridu titaničitého. O tento objev se zasloužil italský vědec G. Natta (oceněn Nobelovou cenou za přípravu stereoregulárních polymerů v roce 1963) a německý chemik K.Rehn.[7] Během druhé poloviny dvacátého století prošel polypropylen, jehož životnost je až 25 let, fenomenálním růstem po celém světě ve výrobě i využití. Mezi roky 1960-1970 bylo tempo růstu téměř 25% ročně. [8] S produkty na bázi polypropylenu se v široké škále jednorázových i trvanlivých výrobků setkáváme v každodenním životě. Jedná se o nádoby na potraviny, plastové etikety na lahvích, jednorázové pleny, tepelně izolační tkaniny i dětské hračky a mnoho dalších. Tyto široké aplikační možnosti použití jsou dány odpovídajícími fyzikálně-mechanickými vlastnostmi, jako je strukturní pevnost, houževnatost a vysoký bod tání ve srovnání s ostatními cenově obdobnými polymery, ekonomickou výhodností a snadnou dostupností monomeru a konečně nenáročným zpracováním. [3] Zatímco bylo v roce 2001 vyrobeno 30 milionů tun polypropylenu, v roce 2007 byl objem výroby navýšen už na více než 45 milionů tun ročně, což představovalo finanční objem ve výši přibližně 47 miliard EUR. [7]

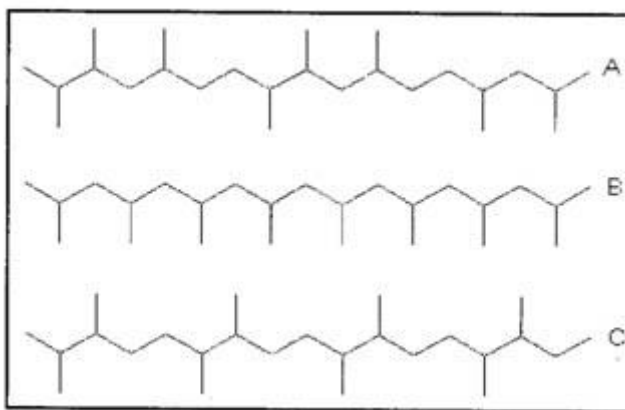
2.1 Vlastnosti a struktura polypropylenu

Hlavní roli při definování finálních vlastností má chemická struktura polypropylenu. Podle připojení methylenové skupiny dělíme polypropylen na tři různé izomery: izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Izotaktický polypropylen má všechny postranní methylenové skupiny připojeny na jedné straně hlavního řetězce. Z tohoto důvodu má makromolekula tvar šroubovice (jeden závit šroubovice je tvořen třemi monomerními jednotkami). U syndiotaktického polypropylenu se methylenové skupiny pravidelně střídají po obou stranách hlavního řetězce. Pravidelnost polymerního řetězce rozhoduje o jeho schopnosti krystalizovat. A konečně nahodilé uspořádání methylenových skupin nad a pod rovinou je charakteristické pro polypropylen ataktický. Výše uvedená stereoregularita se nejčastěji určuje pomocí rozpustnosti polypropylenu ve vroucím heptanu, kdy na rozdíl od izotaktického polypropylenu je ataktický a syndiotaktický polypropylen v heptanu rozpustný. Nerozpuš-

těný podíl polypropylenu se udává v hmotnostních % a označuje se jako index izotakticity. [9] Na obrázku 3 je uvedena struktura PP.

- A) ataktický PP
- B) izotaktický PP
- C) syndiotaktický PP [10]

Pro účely modifikace finálních vlastností byl polypropylen připraven i ve formě kopolymerů s jinými monomery, a to například s etylenem, tetrafluorethylenem nebo vinylchloridem.[3].



Obrázek 3 Schéma molekulární struktury PP[10]

2.2 Morfologie

Krystalizace polymeru začíná vznikem a následným růstem krystalizačních zárodků. Homogenní nukleaci nazýváme takovou nukleaci, kde nejsou přítomny žádné nečistoty a cizí částice. Jedná se o nukleaci naprosto čistého polymeru z důvodu ochlazení polymerní taveniny. Ovšem s takovou nukleací se u běžně dostupných materiálů téměř neseťkáme. Vlivem přítomnosti cizích látek, jako jsou například zbytky katalyzátorů, zbytky polymeru jiného typu, různé nečistoty a další nukleační činidla, jde převážně o nukleaci heterogenní. Nukleační činidla umožňují cílené ovlivňování morfologie semikrystalických polymerů a tím zároveň i jejich vlastností. [11] Dlouhé polymerní řetězce se po určité délce paralelně skládají. Vznikne trojrozměrný destičkový útvar, který se nazývá lamela. Složení základní-

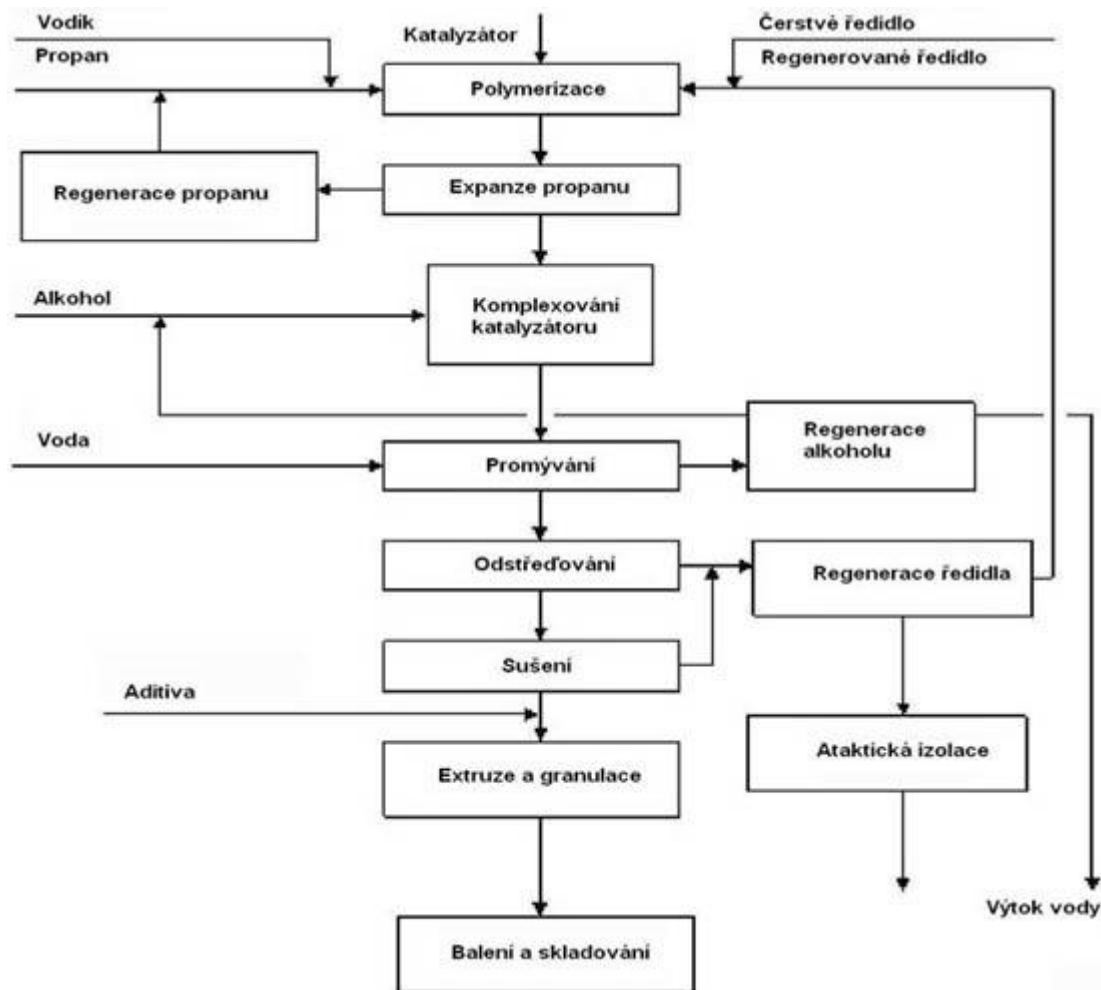
ho řetězce a teplota krystalizace mají zásadní vliv na počet monomerních jednotek v jednom skladu. [12]

Řetězce jsou v krystalických lamelách uspořádány kolmo k jejich největší ploše. Tloušťka lamel se udává v desítkách nanometrů a právě tloušťka má vliv na mechanickou pevnost.[13] Tvrdá krystalická oblast polypropylenu je doplněna měkkou amorfní maticí, která poskytuje polymeru tuhost, pevnost a houževnatost. Ve všech třech krystalografických modifikacích krystalizuje polypropylen v teplotním intervalu mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání. [14]

2.3 Příprava

I když existuje více způsobů jak spojit monomery propylenu dohromady, nejrozšířenější formou je polymerace s katalyzátory, které určují výslednou konformaci řetězce polymeru. Polypropylen se většinou získává katalytickou polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů, které jsou nejčastěji tvořeny komplexem $TiCl_3$ s triethylalumiinem nebo dimethylaluminiumchloridem. Jedná se o tuhé částice, které jsou rozptýlené v polymerujícím prostředí – heterogenní katalyzátory. Díky tomu mohou vzniknout polymery s různou takticitou. Výsledný produkt tak obsahuje určitou kombinaci izotaktického (semikrystalická pevná látka s odpovídajícími fyzikálními, mechanickými a tepelnými vlastnostmi) a ataktického (měkký, lepkavý materiál, který se v čisté podobě používá jako lepidlo, tmel či těsnicí produkty) polymeru, kdy je jejich dosažený poměr dán podmínkami polymerace, použitým katalyzátorem a rozpouštědlem. Ataktický podíl v polymeru způsobuje zhoršení mechanických vlastností, v horším případě může docházet k fotooxidační degradaci materiálu. Pomocí metallocenových katalyzátoru lze při polymeraci snížit ataktický podíl až na 1 %. [14]

Polypropylen je semikrystalický termoplastický materiál, který obsahuje jak krystalickou, tak amorfní fázi. Relativní množství každé fáze závisí nejen na strukturních a stereospecifických vlastnostech polymerních řetězců, ale i na podmínkách převedení taveniny na konečné produkty jako jsou vlákna, filmy, či různé jiné geometrické tvary, které se mohou připravit pomocí vytlačování, tvarování nebo vstřikování.[8]



Obrázek 4 Obecné výrobní schéma polypropylenu v suspenzi [10]

Na obrázku je znázorněno obecné výrobní schéma PP v suspenzi. PP, rozpouštědlo (například C6-C7 nenasycené uhlovodíky), katalyzátor a kokatalyzátor jsou kontinuálně vnášeny do reaktoru. Reaktor může být buď se smyčkou, nebo míchaný. Polymerace probíhá při tlaku menším než 2 MPa a při teplotách 50-80°C. Polypropylen je ve formě prášku rozptýlen v rozpouštědle. Jako vedlejší produkt se vytváří ataktický PP, který se částečně rozpouští v rozpouštědle. Nezreagovaný PP je odstraněn ze suspenze a recyklován do reaktoru. Z posledního reaktoru je suspenze kontinuálně odebírána.

2.4 Zpracování

Díky své nepolární struktuře vykazuje polypropylen výborné elektroizolační vlastnosti. Má i poměrně vysokou teplotu použití (135°C), nevýhodou však je, že je náchylný ke korozi pod napětím, což se projevuje vznikem trhlin. [14] Konkrétní výrobky z polypropylenu se mohou nacházet v mnoha odvětvích. Příkladem mohou být nárazníky, přístrojové desky

či ventilátory v automobilovém průmyslu. Jako spotřební zboží jej můžeme najít u vysavačů, mixérů, hraček nebo jako součásti kuchyňských spotřebičů. Polypropylen odolává sterilizačním teplotám i vroucí vodě, proto z něj mohou být vyrobeny zdravotnické pomůcky, jako jsou například injekční stříkačky a jejich části. Krátkodobě může být používán při teplotě 135°C, dlouhodobě při teplotě 100°C. Polypropylenové trubky jsou chemicky odolné, což umožňuje jejich použití na kanalizační odpady v chemickém průmyslu. Také se používá na výrobu mechanicky a chemicky odolných vláken.

Jak již řečeno, jednou z hlavních výhod PP je jeho jednoduché zpracování většinou známých zpracovatelských technologií. [2]

Vstřikování

Jedná se o relativně dobrý a jednoduchý materiál pro vstřikování díky své semikrystalické struktuře. Vhodnost polypropylenu pro tuto technologii – nižší viskozita zpracovávaného materiálu – je obecně zajištěna absencí vysokých molekulových hmotností. Vyšší tokové vlastnosti jsou zpravidla charakterizovány vyšším indexem toku taveniny (20-40). Polypropylen může být formován na standardním vstřikovacím stroji bez specifických úprav. Za běžných podmínek není potřeba polypropylen předsušovat, předsušuje se pouze v případě, kdy je naplněn plnivý (skleněná vlákna, vápenec aj.). Teplota vstřikovací jednotky a tlak jsou dvě nejdůležitější proměnné při procesu. Nejlepších výsledků při vstřikování se dosahuje při teplotách v rozmezí 200-250°C. Krátkodobě může zpracováván i při teplotě 280°C, někdy dokonce 300°C. [15] Nesprávné nastavení teplot může způsobit řadu problémů jako je spalování materiálu, propadání a různé deformace výrobku. Také křehkost výrobku může být způsobena příliš vysokou či nízkou teplotou. Příliš nízká teplota způsobuje vznik sváru, drobné defekty a zvýšenou drsnost povrchu. Správný vstřikovací tlak závisí do značné míry na velikosti dílu a jeho tvaru. Příliš velký tlak může způsobit hoření výrobku a zůstávání výrobku ve formě. Doba vstřikování hraje menší roli při řízení deformací, ale velkou úlohu v oblasti kontroly smrštění výrobku, které se obvykle pohybuje kolem 1%. Teplota formy se obvykle pohybuje v rozmezí 15-60°C.

Vytlačování

Polypropylen je často vytlačován spolu s řadou příměsí, jako jsou například pigmenty nebo stabilizátory. Spolu s nimi je materiál při extruzi či koextruzi PP profilů zhomogenizován většinou pomocí jednošnekového zařízení se standardním šnekem při teplotě mezi 190°C a 250°C. I když zpracování polypropylenu přináší dostatečně široké zpracovatelské okno, je dobrá regulace teplotních zón žádoucí. Zatímco pro přípravu litých fólií, vláken a přízí je teplota zpracování zpravidla vyšší (220-250°C), pro vytlačování pěn s využitím fyzikálního nadouvadla se zpracovatelská teplota pohybuje kolem 150-160°C. Tyto teploty jsou považovány pouze za obecné a liší se individuálními procesy a zpracovatelskými nástroji, např. pro zvýšení efektivity promíchání směsí a zamíchání aditiv se doporučuje použít míchacích elementů. Pro účely vytlačování s následným válcováním je využito temperovaných válců, kdy je válcovaný materiál odtahován a následně řezán na příslušnou délku ve formě desek, či ve formě fólií navíjen na roli s možností předchozí jedno- či dvouosé orientace. Pro účely výroby tenkých fólií je možno využít i technologii vytlačování s vyfukováním, při níž je chlazení produkovaných částečně dvouosé orientovaných fólií dosahováno pomocí přiváděného proudu vzduchu dovnitř a vně rukávu.

Vlákna

Polypropylenová vlákna mají široké použití. Zahrnují kobercové příze, povrch dětských plen, čalounění, geotextilie a netkané textilie. Celosvětová spotřeba vláken stále rychle roste společně s jeho konečným použitím. Způsob výroby vláken může být shrnut do následujících kroků:

- Tavení v extruderu
- Vytlačování přes zvlákňovací trysky
- Chlazením vlákna
- Tažení vlákna
- Sekání vláken
- Navíjení vláken

Při tažení vláken dochází ke zvýšení pevnosti finálního produktu (4-8 násobné) podobně jako v případě speciálního dloužení extrudovaných profilů.

Tepelné tvarování

Nedávný rozvoj v oblasti konstrukce zpracovatelských strojů přinesl inovované mechanicko-tvářecí zařízení, u něž se předpokládá významné zrychlení výroby obalových produktů na bázi PP. Množství polypropylenu, použitého při výrobě tenkostěnných nádob na potraviny tak může v následujících 3-5 letech zaznamenat dramatický nárůst. Při tepelném zpracování se uvádí teplota lisu kolem teploty měknutí materiálu, ale nižší než teplota tání, nad kterou byla tvarovaná deska připravena. V tomto teplotním rozsahu se polypropylen orientuje, což vede ke zlepšení jeho jasnosti, pevnosti a bariérových vlastností. Kontrola teploty je zásadní podmínkou pro toto zpracování. Polypropylenové obalové produkty, vyrobené touto technologií, jsou charakteristické následujícími vlastnostmi:

- Odolnost vůči chemikáliím a vysokým teplotám
- Dobrá rázová houževnatost
- Nízká hustota
- Dobré bariérové a netoxické vlastnosti

Například nádobí, které se používá při přípravě jídel v mikrovlnné troubě a je vyrobeno z polypropylenu, poskytuje výhodu oproti polyetylenu především díky své vyšší tepelné odolnosti. [16]

Polypropylenové pěny

Polymerní pěny spotřebují asi 3,5 milionů tun plastů ročně a tvoří asi 10% všech použitých polymerů v Evropě. Pěnové polymery se používají v celé řadě aplikačních oblastí, od stavebnictví, automobilového průmyslu, výrobky pro domácnost a ochranné obaly. Mezi výhody polymerních pěn patří jejich dobrá mechanická pevnost při nízké hustotě, používá se jako tepelná a zvuková izolace nebo při tlumení mechanických nárazů. Nejprve na trh přišly amorfní plastové pěny (PS, PU a PVC), které se používají přibližně 50 let. Polypropylenové pěny jsou relativně novinkou oproti výše uvedeným. Standardní PP je semikrystalický materiál s lineární molekulovou strukturou a jako takový postrádá schopnost deformačního zpevnění, charakteristického chování rozvětvených materiálů v oblasti elongačního toku tavenin, které je kritické pro vytlačování nízkohustotních pěn s jemnou a kontrolovanou celulární strukturou. Toto je řešeno pomocí materiálů s vysokou pevností taveniny (HMS). Jedná se o materiály s dlouhými větvemi, které kombinují jak vysokou pevnost

taveniny, tak zároveň i možnost jejího vysokého protažení. Mnoho výhodných vlastností polypropylenu se tak může přenést do nízkohustotních pěn, např. nízká hustota a možnost snadné recyklace. Produkce PP pěn na světovém trhu stále roste. PP pěny nabízí lehké obaly a v případě balení potravin vynikají odolností proti tukům. Jejich vysoká tepelná stabilita je vhodná pro použití na nádobí do mikrovlnné trouby, mají dobrou tepelnou izolaci, která jim na omak vytváří studený povrch. [17]



Obrázek 5 Příklad výrobku z PP pěny [17]

2.5 Modifikace polypropylenu

Modifikacemi polypropylenu můžeme ovlivnit jeho strukturní nedostatky a tím zvýšit jeho možnosti využití při přípravě směsí, kompozitu nebo adheziv.

Antistatické úpravy

Polypropylen má vynikající elektroizolační vlastnosti, ale má taky tendenci udržet si statické náboje ze zpracování a z manipulace. To má potom za následek přitahování nečistot na povrch polymeru. Tento problém může být odstraněn přidáním antistatických činidel, která mohou být přidány k polypropylenu ještě před zpracováním. Antistatická činidla odvádějí z povrchu elektrický náboj. Nevýhodou přídavku antistatického činidla k polypropylenu je, že povrch nelze potisknout a jinak povrchově upravovat a povrch po několika měsících skladování může ztmavnout.

Nukleační činidla

Při ochlazování ve formě tvoří polypropylen krystaly. Většinou tvoří malý počet velkých krystalů s relativně velkými prostory mezi nimi. Přidáním nukleačního činidla lze dosáhnout tvorby velkého množství malých krystalů, což způsobuje vynikající transparentnost, zvýšení fyzikálních vlastností (pevnost v ohybu, teplotní odolnost a zamezuje také propustnost vodní páry a kyslíku). Také se zkrátí doba zpracování. Nevýhodou může být, že pokud výrobek není vysunut dost rychle, dochází k lepení.

Retardéry hoření

Z důvodu vysoké hořlavosti PP je pro aplikace vyžadující snížení hořlavosti důležitým aditivem retardér hoření. Ty představují širokou škálu chemikálií, které se skládají především z organických a anorganických látek, obsahující dusík, fosfor, bór a brom, chlór nebo hydroxylovou skupinu. Jako retardéry hoření jsou nazývány látky, které se přidávají do materiálu, a tím dojde ke zpomalení hoření. Retardéry nejen zpomalují hoření, ale zároveň omezují vznik kouře a toxických zplodin. [18]

Roubování, síťování

Jedná se tedy o radikálové reakce. [19] Radikálové řetězové reakce jsou iniciovány rozpadem energeticky labilní molekuly za vzniku primárních radikálů, které napadají monomer či polymerní řetězec a iniciují tak následné reakce v systému. Proces radikálové reakce se dělí na tři základní kroky: iniciace, propagace a terminace. V některých případech může dojít i k transferu. Iniciací dochází ke vzniku aktivního centra. [20]

V případě radikálového roubování dochází ke štěpení organických peroxidů, které termickým rozpadem nestabilní -O-O- vazby v molekule generují volné radikály. Napadáním monomeru nebo polymerního řetězce iniciují vznik aktivního centra. Na řetězci polypropylenu vzniká aktivní centrum odštěpením vodíku z terciálního uhlíku a vznikne relativně stabilní makroradikál. Díky kladnému indukčnímu efektu methylové skupiny na hlavním řetězci dojde ke vzniku aktivního centra na terciálním uhlíku. Pak dochází k oslabení C-H vazby na terciálním uhlíku. [21]

2.6 Recyklace

S recyklací plastů se začalo v 80. letech 20. století. Důvodem byl nejen nedostatek místa pro skladování odpadu ve velkých městech a velké finanční nároky na jeho odvoz, ale i s ohledem na životní prostředí je nežádoucí ukládání průmyslového a komunálního odpadu na skládky. Recyklaci, definovanou dle směrnice EU 98/2008 jako: „jakýkoli způsob využití odpadu pro znovu zpracování na výrobky, materiály nebo látky, ať pro původní nebo pro jiné účely a zahrnující přepracování organických materiálů, ale nezahrnující energetické využití a přepracování na materiály, které mají být použity jako palivo nebo jako zásypový materiál“, můžeme dělit na mechanickou a chemickou. [22, 30]

Mechanická recyklace

Při mechanické recyklaci je odpadní materiál posbírán, roztříděn, vyčištěn, následně se rozřeže nebo podrtí na menší kousky, roztaví a regranuluje pro výrobu nových výrobků. Původní složení materiálu se nezmění a zůstává zachována i jeho polymerní struktura. Tato recyklace se nejvíce používá u výrobků z jednoho plastu. Zároveň se tím sníží i výrobní náklady. Nevýhodou této recyklace je různorodost plastového odpadu. Separace plastů je velmi důležitá, protože je potřeba vyrábět kvalitní produkty. Špatné roztřídění plastů má za následek změnu výsledných vlastností. Recyklovat se mohou i kontaminované a smíšené polymery, ovšem čím nižší limit kvality, tím slabší bude jejich následné použití. Nejčastější způsob třídění je pomocí rozdílné hustoty a elektrostatické odlišnosti polymerů. Některé polymery mohou být zpracovány i dohromady pomocí kompatibilizátorů. Pomocí kompatibilizátoru lze vytvořit sloučeninu dvou nemísitelných polymerů. Výsledná sloučenina může mít velmi dobré mechanické vlastnosti. Nedostatky recyklovaných polymerů jsou způsobeny například obsahem dalších polymerů z prvotního cyklu nebo kontaminací. Tímto mohou vzniknout různé komplikace při toku taveniny, odlišná rozpustnost a změna pevnosti materiálu. Recyklovaný materiál je často míchán s čistým materiálem. Důvodem je snaha vytvořit alespoň z části výrobky, které mají stejné vlastnosti, jako výrobky z čistého materiálu.

Chemická recyklace

Chemická recyklace je recyklace polymeru na původní složky. Konečným produktem je panenský materiál, což je jedna z hlavních výhod této recyklace. Nevýhodou je, že suroviny musí být druhově vytříděny a investiční náklady jsou mnohdy velmi vysoké. Pyrolýzou dochází k přeměně PP, PE, PS na výchozí petrochemický produkt (tepelná dekompozice materiálu bez přítomnosti kyslíku). Pyrolýza se z důvodu zamezení vznícení uhlovodíků provádí v inertní atmosféře, převážně dusíku. Kromě pyrolýzy může být použito ještě metody hydrogenace, což je zahřívání za přítomnosti H_2 nebo zplyňování (zahřívání za přítomnosti kyslíku). Zplyňováním se získávají směsi užitečných plynů, které se používají při výrobě například methanolových produktů. Tato recyklace je ekonomicky přijatelná. Dochází k vytvoření původních monomerů, které mají podobné vlastnosti jako původní nepoužité materiály [22]

Tepelná recyklace

Další obecně uváděnou možností, avšak v rozporu s výše uvedenou definicí Evropského parlamentu, je tepelná recyklace pomocí vysokých teplot. V tomto případě se jedná o kontrolované spalování plastového odpadu za vysokých teplot široce rozvinuto a využíváno v Japonsku. Jelikož mají plastové výrobky mnohdy stejnou výhřevnost jako ropa (prvotní surovina pro výrobu plastů), dá se tepelné recyklace využít pro snížení spotřeby fosilních paliv. Aby bylo dosaženo dobré ekonomické výnosnosti, je nutné spalovat polymery ve velkém množství. Za tímto účelem je možné připravenou „energii“ ve formě plastového odpadu shromažďovat přímo v elektrárnách, kde může být následně odpovídajícím způsobem spálena místo ropy, uhlí, či plynu. Produkty spalování PP jsou oxid uhličitý a voda.[22]



Obrázek 6. Monobloky berlí vstříkované z regranulovaného polypropylenu [23].

Zatímco v roce 1994 se plasty recyklovaly z 6,4 % celkového množství recyklovaného odpadu, v roce 2006 bylo recyklováno 44,3 % plastových obalových odpadů.[24]

Zdroj plastů, určených k recyklaci a dalšímu zpracování lze dále obecně rozdělit ještě na dvě další skupiny:

- a) komunální (užitkový) odpad, do kterého spadají výrobky, které už přesáhly svou dobu životnosti. Tady patří například spotřební zboží, elektronika, domácí spotřebiče a automobily. Polypropylen však není jednoduché recyklovat na základě separace materiálu, protože se používá v různých aplikacích. Na druhou stranu u čistě PP výrobků jako jsou tkané pytle, části koberců či lepicí pásky odpadá nutnost třídění, což zvyšuje možnost jejich přímé recyklace. Recyklovaný polypropylen může být použit k výrobě květináčů. [22]
- b) plastové výrobky na jedno použití. Tady jsou většinou myšleny obaly a typickým příkladem mohou být například PET láhve, nicméně do druhé skupiny zahrnujeme i tzv. technologický odpad, který vzniká při technologickém procesu vstříkování. Tady se jedná především o vtokové zbytky, ořezy, nepoužitelné části výrobků a zmetky. Jeho hlavní výhodou oproti komunálnímu odpadu, který bývá znečištěn (např. olej, prach) a znehodnocen procesem stárnutí (např. ztráta mechanických vlastností a barvy), je technologický odpad mnohdy zdrojem relativně kvalitních materiálů.

Recyklát může být pro další zpracování připraven buď drcením nebo regranulací. Jelikož při drcení není materiál tepelně namáhán, má to pro další zpracování (vstříkování) výhodu stability taveniny. Při regranulaci můžou být do směsi přidána různá aditiva, nebo odpad může být použit na výrobu kompozitu jako matrice.[23]

PRAKTICKÁ ČÁST

3 MATERIÁLY

Pro testování byl použit granulát PP TATREN HT 3 06. I když je tento typ polypropylenu primárně určený pro technologii vytlačování, v této práci byl využit jako modelový případ simulující žádoucí modifikaci tokových vlastností recyklovaných materiálů a garantující neměnnost jeho vlastností v čase. Do směsi byly přidávány tři druhy modifikátorů v různém procentuální zastoupení. Byl použit VM PP 10X, VM PP 5X a původem neznámý typ ve formě prášku a granulí.

VM PP 5X

je základní směs obsahující peroxid typu 2,5 – dimethyl 2,5 di(tercbutylperoxy)hexan, která se přidává do polypropylenové matrice. Používá se pro snížení viskozity polypropylenu a zároveň zužuje distribuci molekulových hmotností. Vysoká tekutost PP se používá na výrobu vláken a při různých licích aplikacích. Modifikátor je od firmy Polytechs s.a.s.

Specifikace

Aktivní obsah peroxidu v %	4,5-5,5
----------------------------	---------

Další typické vlastnosti

Vzhled	Neprůhledné, bílé granule
Sypná hmotnost (kg/m ³)	cca 0,500

Použití

VM PP 5X se používá při výrobě PP vláken foukaných z taveniny a v mnoha různých aplikacích a při lití PP. Příprava a použití směsi peroxidu s nízkou koncentrací je jednoduchá a bezpečná. VM PP 5X je vhodný pro použití pouze do polypropylenových matric.

Příklad experimentálních výsledků vytlačování při 230°C

- 1% VM PP 5X zvýší Index toku taveniny (MFI) z hodnoty 3 na hodnotu 15
- 1% VM PP 5X zvýší MFI z 10 na 40
- 2% VM PP 5X zvýší MFI z 25 na 100

- 4% VM PP 5X zvýší MFI z 25 na 220

Modifikátor se skladuje na chladném místě, mimo dosah ohně nebo jiné zdroje tepla.
[28]

VM P 10X

VM 10X je směs, která obsahuje 90% polypropylenu a 10% peroxidu typu 2,5-dimethyl 2,5 di(tercetylperoxy)hexanu a přidává se do PP matrice. Používá se pro zvýšení tekutosti a zároveň k zúžení distribuce molekulových hmotností. Vysoké tekutosti PP se používá při výrobě vláken a při různých licích aplikacích. Je od stejné firmy jako předchozí modifikátor.

Specifikace

Aktivní obsah peroxidu v %	9,0-10,0
----------------------------	----------

Další typické vlastnosti

Vzhled	Neprůhledné, bílé granule
Sypná hmotnost	cca 0,500

Použití

Použití je totožné s výše zmíněným modifikátorem VM PP 5X. Příklady experimentálních výsledku při vytlačování jsou stejné při použití polovičního množství modifikátoru.[29]

Neidentifikovaný modifikátor (NM) – granule a prášek

Dále byl použit blíže neidentifikovaný modifikátor od polského dodavatele aditiv, který byl do směsi přimíchán ve formě granulí (směsi číslo 5 a 6) a prášku (směs 7 a 8). I když byl polským dodavatelem stanoven doporučený poměr dávkování dodaných modifikátorů, nebyla u nich známa přesná koncentrace použitých peroxidů. S ohledem na tuto skutečnost byla u vzorku 6 doporučená koncentrace zdvojnásobena, u vzorku číslo 7 pak bylo naopak

použito polovičního doporučeného dávkování. Nevýhoda dávkování práškového aditiva spočívá v jeho nízké koncentraci a tím zajištění odpovídající distribuce modifikátoru v objemu původních granulí PP, navíc pak může být dalším problémem separace modifikátoru z promíchávaného materiálu před vlastní kompaundací. I když v praxi může být tato nevýhoda případně řešena malým přídavkem oleje, zajišťující zvýšení adheze přidávaného aditiva k polymerním granulím, v případě této práce to nebylo z důvodu „mastného“ charakteru prášku nutné.

4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Směsi byly míchány na dvoušneku typu Lab-Compounder KETSE 20/40 D. Při přípravě kompoundu 1-8 byl nevysušený PP spolu s ručně promíchaným modifikátorem vytlačen do podoby struny, která byla za vylačovací hlavou zachlazená ve vodní lázni a následně byla pomocí granulovacího zařízení nasekána na granule o průměru cca 6 mm. Zatímco směs 9 je čistý PP regranulovaný za obdobných podmínek jak bylo popsáno pro ostatní kompaundované směsi, směs 10 je čistý originální granulát PP. Takto připravené materiály byly použity na přípravu tělísek a následné testování.

Tabulka 1 Přípravené směsi

Číslo směsi	Obsah modifikátoru v [%]	Hmotnost polypropylenu [g]	Hmotnost modifikátoru [g]
1	0,5 VM PP 5X	5000	25
2	1 VM PP 5X	5000	50
3	0,25 VM PP 10X	5000	12,5
4	0,5 VM PP 10X	5000	25
5	1 NM - granule	3000	30
6	2 NM - granule	3000	60
7	0,05 NM - prášek	5000	2,5
8	0,1 NM - prášek	5000	5
9	0	5000	0
10	0	5000	0

Základní parametry použitého dvoušnekového kompaundačního zařízení:

Tabulka 2 Parametry dvoušneku

KETSE 20/40	
Průměr šneků	20mm
Délka šneků	40D
Topné/chladicí zóny	4 elektricky vyhřívané/chlazené vodou
Pohon	11kW
Max. kroutící moment	2x40Nm
Rychlost	1-1200 ot.min ⁻¹
Teplotní regulátory	4 zóny extruder + 4 zóny hlava
Maximální tlak	300 barů
Max. teplota	400°C
Výstup materiálu	0,5-20 kg/h



Obrázek 7 Lab Compounder KETSE 20/40 [25]

Nastavené teploty jednotlivých zón dvoušnekového zpracovatelského zařízení pro zpracování PP a modifikátoru:

Tabulka 3 Teploty jednotlivých zón dvoušnekového kompauderu pro směsi 1-4 a 7-10

Zóna 1	Zóna 2	Zóna 3	Zóna 4	Zóna 5	Zóna 6
175°C	180°C	190°C	200°C	205°C	210°C

Otáčky byly nastaveny na 320ot/min.

U směsi 5 a 6 musela být z důvodu příliš nízké viskozity zpracovávaného materiálu snížena procesní teplota, nastavené otáčky šneků zůstaly stejné.

Tabulka 4 Teploty jednotlivých zón dvoušnekového kompauderu pro směsi 5 a 6

Zóna 1	Zóna 2	Zóna 3	Zóna 4	Zóna 5	Zóna 6
135°C	136°C	144°C	153°C	156°C	168°C

5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK

Pro přípravu zkušebních tělísek bylo podle jejich dalšího použití použito technologie lisování a vstřikování.

5.1 Lisování

Z připravených granulových směsí byly v ručním lisu připraveny destičky o rozměrech 125 mm x 125 mm a tloušťce 1 mm. Teplota lisu byla nastavena na 190°C a doba lisování 9 minut. Doba lisování se odvíjela od rychlosti roztavení materiálu. Lis byl utahován pomalu a postupně, poté, co byl granulát dostatečně roztaven, a mohlo se dále utáhnout. To bylo z toho důvodu, aby nedocházelo ke vzniku bublin a pnutí. Horké desky byly přeneseny do lisu chlazeného vodou. Chladicí lis měl teplotu $16 \pm 2^\circ\text{C}$. Z takto připravených destiček byly vysekané kruhové vzorky o průměru 25 mm, které byly použity při měření na oscilačním reometru.

5.2 Vstřikování

Granulové směsi byly vstřikovány pomocí vstřikovacího stroje Mitsubishi 180 MEt III.

Základní technické parametry vstřikovacího stroje:

Tabulka 5 Parametry vstřikovacího stroje [26]

Uzavírací síla	180 tun
Přechod mezi stupni	560 x 560 mm
Výška formy (min/max)	200/500(600) mm
Zdvih vyrážače	120 mm
Max vstřikovaný objem	266 cm ³
Průměr šneku	46 mm
Max rychlost vstřiku	349 cm ³ /s
Vodní chlazení	Jen pod násypkou
Průměrná spotřeba	4,9 kWh

Vstřikování probíhalo za podmínek, uvedených níže v tabulce 6 a 7. Vstříknutá tělíska měla tvar oboustranných lopatek, které se shodují s normou. Z jedné směsi byly vstříknuty dva typy tělísek. Tělíska se studeným spojem a tělíska bez studeného spoje. Vliv přítomnosti studeného spoje byl následně testován. Připravená tělíska byla podrobena tahovým zkouškám, zkouškám na rázovou houževnatost a DSC analýze. V tabulce jsou uvedeny jednotlivé teplotní zóny šneku a trysky. N1-teplota na trysce, C1-C4 teplotní zóny šneku od trysky směrem k násypce. Forma, do které byla tavenina vstříknuta, byla temperována vodou o teplotě $16^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Podmínky vstřikování

Tabulka 6 Podmínky pro vstřikování směsí 1-4, 7-10

zóny	N1	C1	C2	C3	C4
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	225	215	210	205	205
Vstřikovací tlak [MPa]	55				
Dotlak [MPa/s] přepnutí při pozici šneku 8	55 / 10				
Rychlost šneku [mm/s]/ pozice šneku[mm]	30 / 13	35 / 18	40 / 25	50 / 33	60 / 41

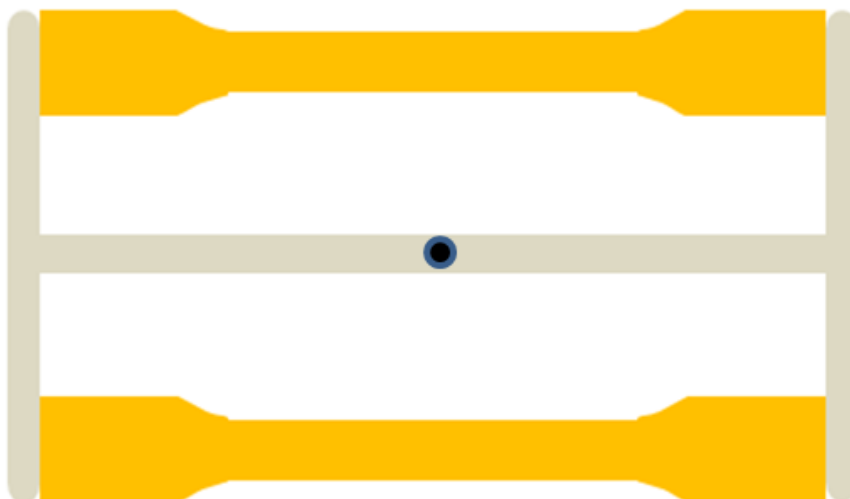
Protože směs 5 a 6 mnohem více tekla, vstříknutá tělíska se propadala a nebylo tam vstříknuto dostatečné množství materiálu, musely být podmínky vstřikování následně upraveny:

Tabulka 7 Podmínky pro vstřikování směsí 5 a 6

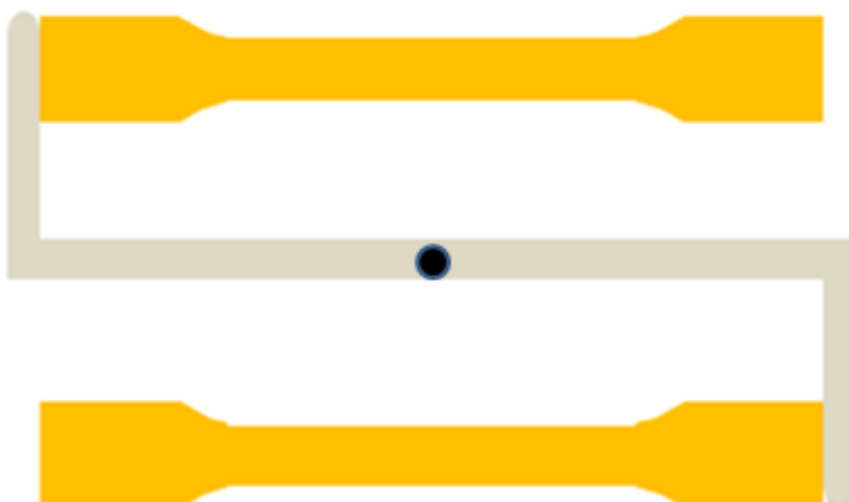
zóny	N1	C4	C3	C2	C1
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	210	205	200	200	195
Vstřikovací tlak [MPa]	55				
Dotlak [MPa/s] přepnutí při pozici šneku 8	55 / 10				
Rychlost šneku [mm/s]/ pozice šneku[mm]	30 / 13	35 / 18	40 / 25	50 / 33	60 / 41



Obrázek 8 Vstřikovací stroj Mitsubishi 180 MEt III [26]



Obrázek 9 Tvar vstříknutých tělísek se studeným spojem



Obrázek 10 Tvar vstříknutých tělísek bez studeného spoje

6 EXPERIMENT

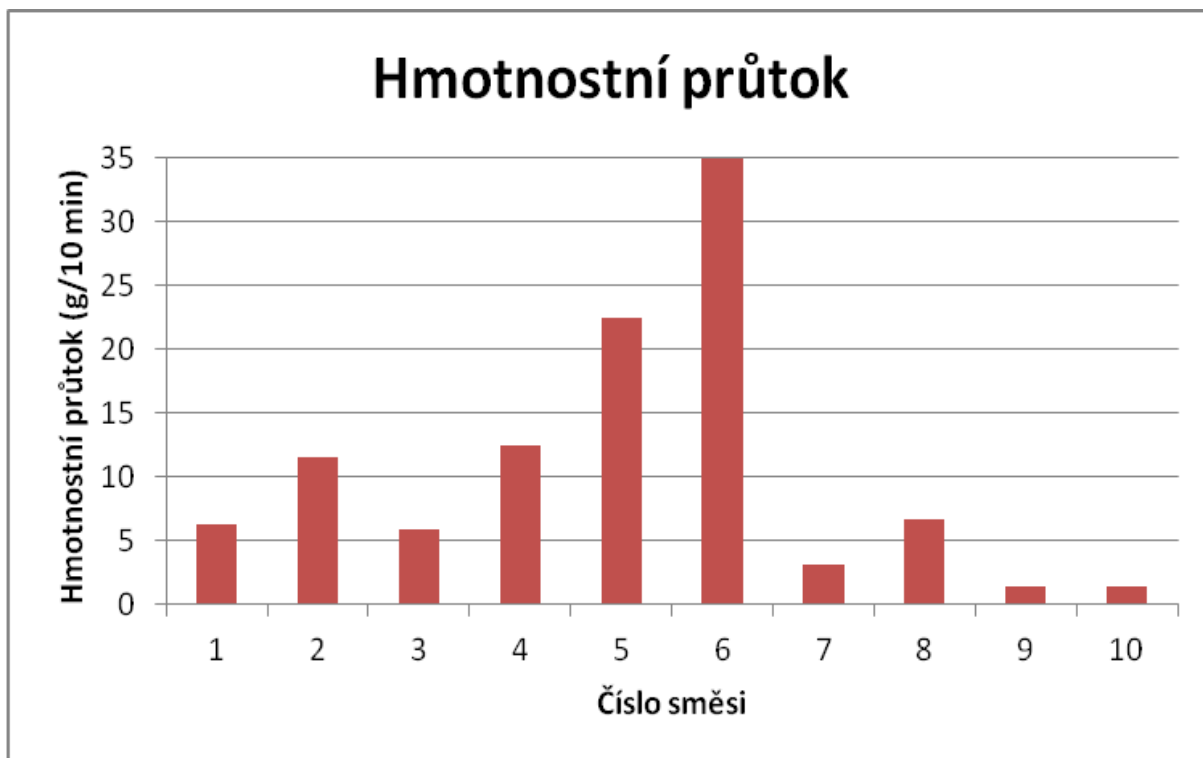
U připravených směsí byl charakterizován indexu toku taveniny, termální vlastnosti pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a reologické vlastností pomocí rotačního a kapilárního reometru. Na připravených zkušebních tělísčích, po kondicionaci při teplotě $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ po dobu 72 hodin, byly charakterizovány mechanické vlastnosti pomocí tahových zkoušek a zkoušek rázové houževnatosti.

6.1 Index toku taveniny

Index toku taveniny byl měřen na přístroji TINUS OLSEN, Extrusion Plastometr, model MP 600 CONTROLLER/TIMER. Podstatou této zkoušky je vytlačování taveniny polypropylenu tryskou zkušebního plastometru při daných podmínkách. Při tomto měření bylo použito závaží o hmotnosti 2,06 kg, píst vážil 0,1 kg. Pro experimenty byla použita tryska o průměru 2,095 mm a délce 8 mm. Výpočet objemového průtoku byl proveden automaticky při odečítání pozice pístu v intervalu 4 mm, při první detekci pozice při výšce 50 mm. Hmotnostní průtok pak byl určen z navážky prvního odřezku definovaného posunem pístu o 4 mm. Pro kontrolu bylo provedeno i ruční stanovení hmotnostního indexu toku taveniny při stanoveném intervalu řezání vzorků 10 s. Jelikož se zjištěné hodnoty automaticky a manuálně stanoveného indexu toku významně nelišily (max. odchylka činila o 0,3), jsou dále uvedeny pouze hodnoty určené pomocí automatické detekce.

6.1.1 Grafické vyhodnocení indexu toku taveniny

Naměřené hodnoty hmotnostního indexu toku taveniny připravených směsí jsou znázorněny v grafu 1. Uvedené hodnoty byly z důvodu nízké viskozity připravených směsí 5 a 6 hodnoceny pouze při teplotě 190°C .



Graf 1 Hmotnostní index toku taveniny jednotlivých testovaných směsí

6.1.2 Diskuze

Jak je zřejmé z grafu 1 mají směsi 9 a 10 totožný index toku taveniny, což znamená, že provedená regranulace polypropylénu neměla vliv na tokové vlastnosti zpracovávaných polymerů. Z porovnání směsí 1, 2, 3 a 4 je patrné, že rostoucí množství modifikátoru (aktivních peroxidů) zvyšuje úměrně i ITT, což je způsobeno štěpením polypropylenových řetězců a tím změnou distribuce molekulových hmotností. Naměřené výsledky ukazují, že již malý přírůstek modifikátoru vedl k trojnásobnému nárůstu indexu toku taveniny. Jak je dále evidentní, nejvyšší index toku taveniny má směs číslo 6, což je sice směs s největším obsahem modifikátoru, nicméně nebyla u něj, podobně jako u vzorků 5, 7 a 8 známa skutečná koncentrace peroxidů. Jak je dále v grafu vidět, doporučené množství přidaného modifikátoru polským dodavatelem, nebylo příliš správné a výsledná hodnota měření ITT byla vysoká ve srovnání s ostatními použitými modifikátory. S ohledem na stejnou hodnotu ITT pro směsi číslo 1, 3 a 8, je možné předpokládat, že v použitém množství práškového modifikátoru u směsi 8 je obsaženo ekvivalentní koncentrace peroxidů jako u směsí 1 a 3. Z naměřených lze předpokládat, že právě směs 1, 3 a 8 bude mít podobné mechanické vlastnosti.

6.2 Měření reologických vlastností

Měření reologických vlastností bylo provedeno na kapilárním reometru RHEOGRAPH 2001, Göttfert a oscilačním reometru Anton Paar MCR 502. U obou přístrojů probíhalo měření s ohledem na nižší viskozitu směsí 5 a 6 při teplotách 180°C, 190°C a 200°C.

Při měření na kapilárním reometru byl vzorkem ve formě granulí naplněn temperovaný zásobní válec o průměru 12 mm, z něhož byla polymerní tavenina po 5 minutové prodlevě temperace stanovena jako dostačující pro roztavení vsypaného vzorku, přes kapiláru o průměru 1 mm a délce 20 mm vytlačena a byl zaznamenán tlak před vstupem do kapiláry sloužící pro výpočet smykové viskozity. Odpovídající rozsah rychlostí smykové deformace byl pro zvolenou kapiláru nastaven na hodnoty 35, 50, 100, 200, 350, 500, 700, 1000, 1500, 2000 s⁻¹.

U oscilačního reometru byla tělíska o průměru 25 mm vyseknuta z připravené destičky o tloušťce 1 mm. Pro vyhodnocení viskozitního chování byla použita naměřená velikost krouticího momentu a frekvence oscilačních kmitů.

Získaná data z kapilárního viskozimetru (smyková viskozita jako funkce rychlosti smykové deformace) a oscilačního reometru (komplexní viskozita jako funkce úhlové frekvence) byla na základě Cox-Merzova pravidla zkombinována dohromady a vyhodnocena pomocí známého Carreau-Yasudova modelu:

$$\eta = \frac{\eta_0 \alpha}{\left[1 + \left(K_1 \alpha \dot{\gamma} \right)^a \right]^{\frac{1-n}{a}}}$$

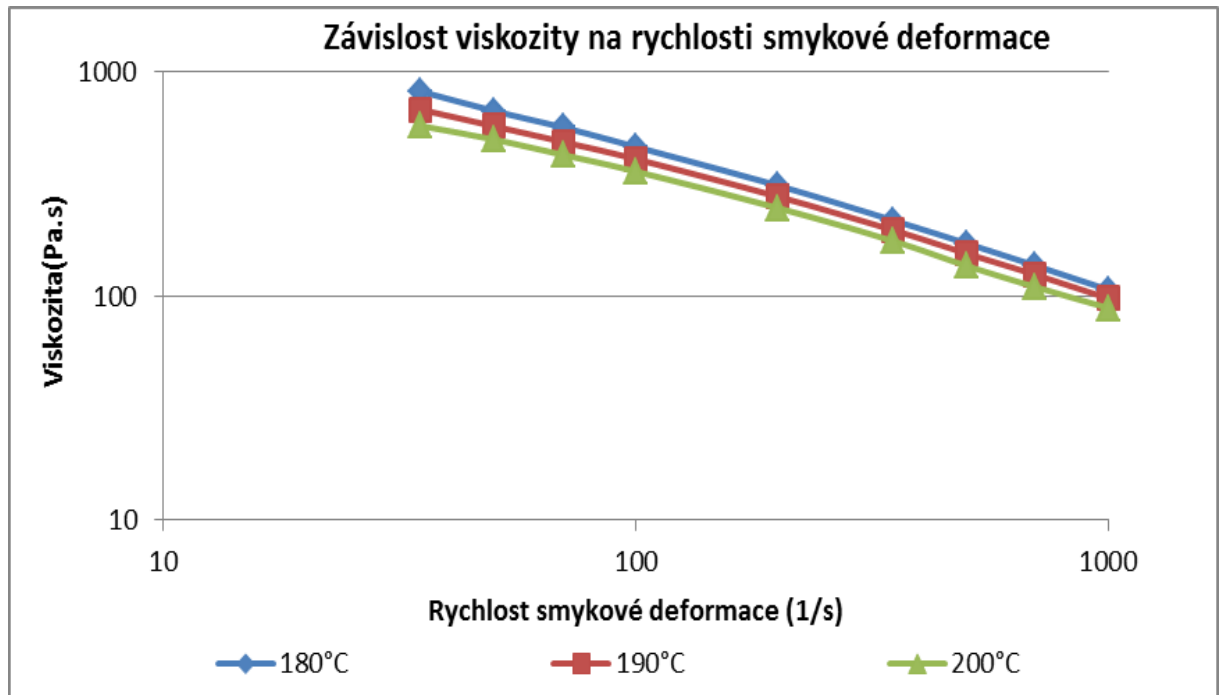
kde η je viskozita závislá na rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}$, η_0 je newtonská viskozita, n index nenewtonského chování, parametry a a K_1 jsou empirické konstanty a α je teplotní funkce:

$$\alpha = \exp(-b(T - T_0))$$

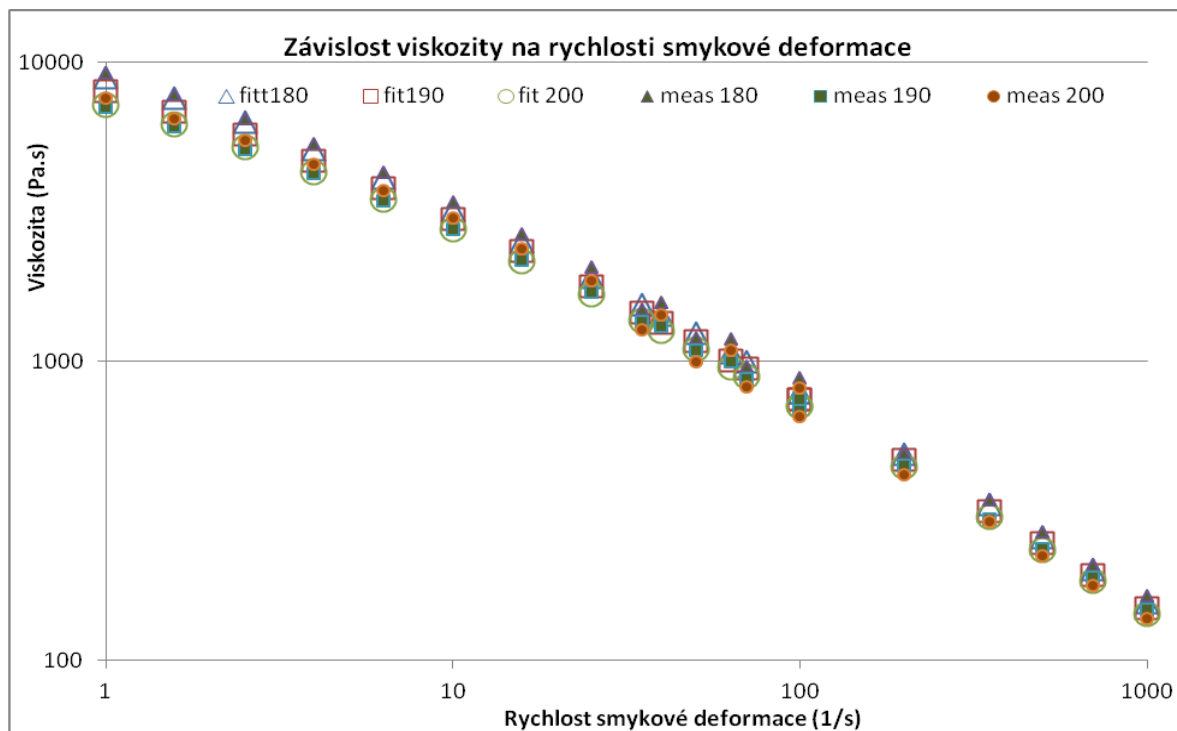
kde b je teplotně citlivostní parametr, T je experimentální teplota a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ je referenční teplota.

6.2.1 Vyhodnocení

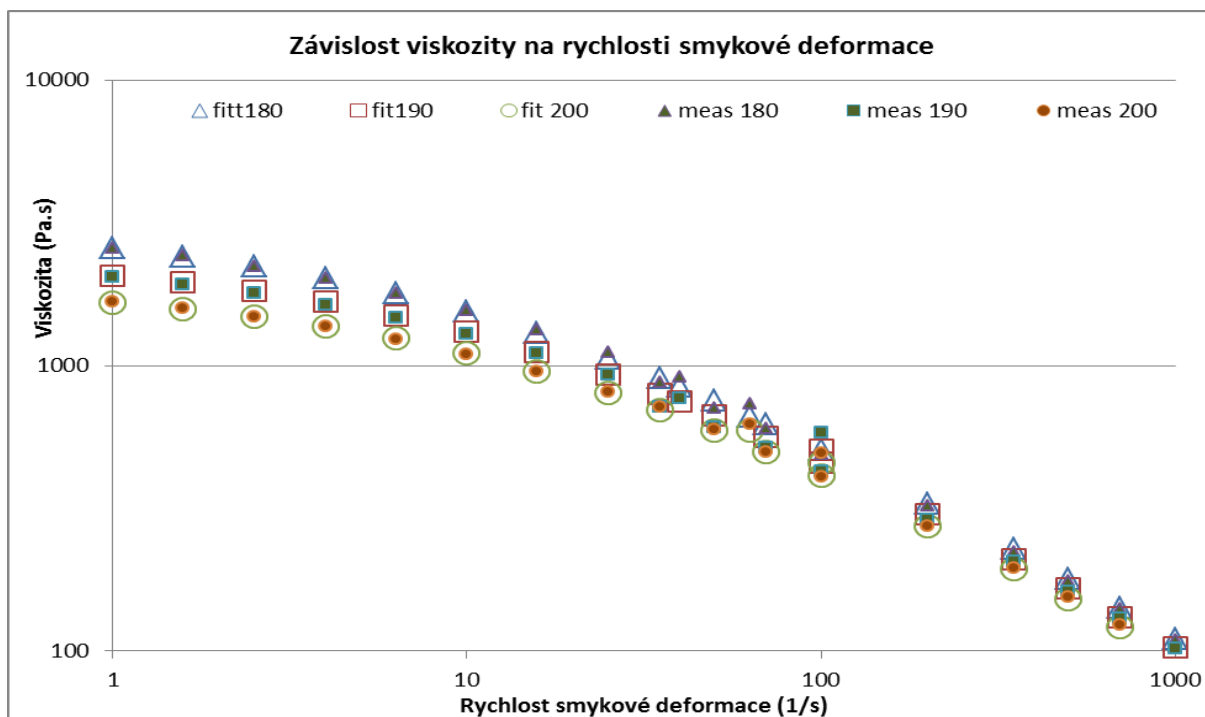
Zatímco v grafu 2 je ukázka měření a následného vyhodnocení tokových dat směsi 8 stanovených při třech teplotách (180°C, 190°C a 200°C), kombinace kapilárních a oscilačních dat je znázorněna v grafu 3, 4 a 5.



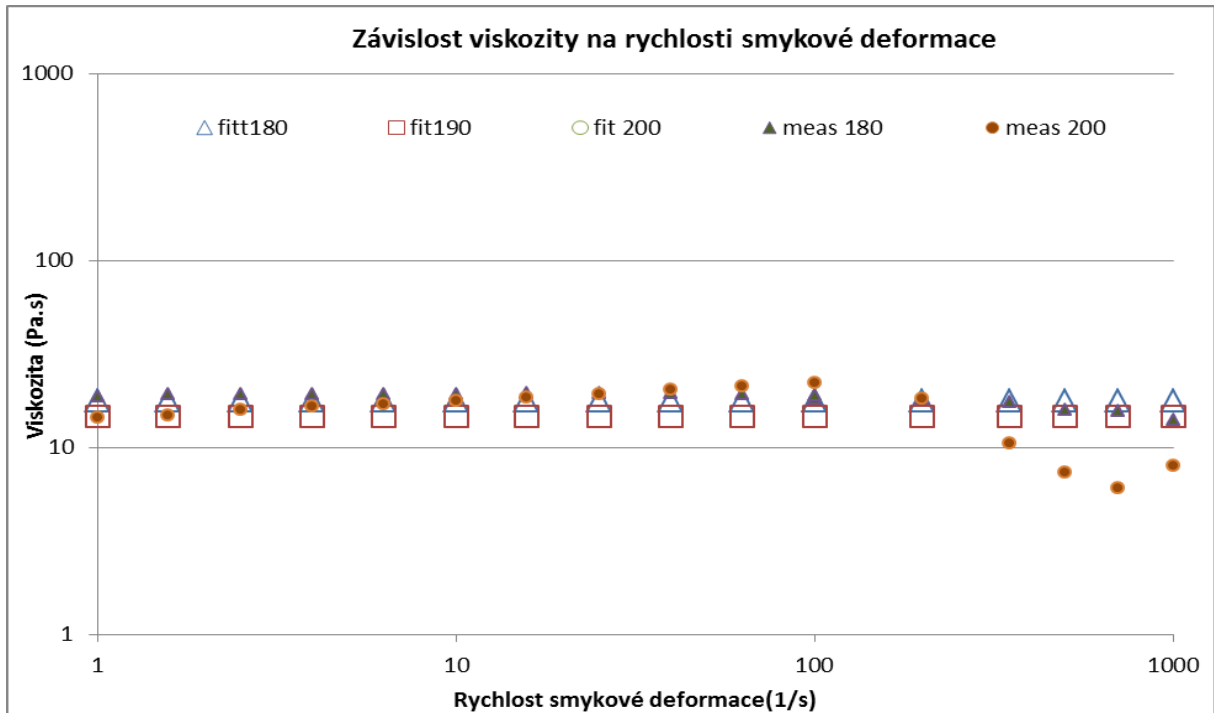
Graf 2 Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace směsi 8



Graf 3 Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace směsi 10, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu



Graf 4 Závislost viskozity na rychlosti smykové směsi 1, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu



Graf 5 Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace směsi 6, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu

6.2.2 Vypočtené hodnoty

Tabulka 8 Vypočtené hodnoty provedených fitů pro směsi 1-5

	Směs 1	Směs 2	Směs 3	Směs 4	Směs 5
η_0 (Pa.s)	2440	1090	3352	975,0	40,72
n (-)	0,26	0,29	0,22	0,35	0,08
K_1 (-)	0,07	0,03	0,07	0,04	0,00
a (-)	0,67	0,70	0,50	0,78	0,81
b ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	24,60	11,83	37,45	28,83	17,07

Tabulka 9 Vypočtené hodnoty provedených fitů pro směsi 1-5

	Směs 6	Směs 7	Směs 8	Směs 9	Směs 10
η_0 (Pa.s)	16,22	3328	1654	12936	19241
n (-)	0,03	0,29	0,27	0,25	0,24
K_1 (-)	0	0,11	0,04	0,43	0,54
a (-)	0	0,64	0,7	0,56	0,48
b ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	9,78	15,90	10,44	17,57	16,78

6.2.3 Diskuze

Naměřené tokové charakteristiky pomocí kapilárního a oscilačního reometru byly pomocí Cox-Merzova pravidla zkombinovány a následně vyhodnoceny pomocí Carreau-Yasudova modelu. Vypočtené hodnoty provedených fitů jsou uvedeny v tabulce 8 a 9.

Jak je zřejmé z porovnání experimentálních a fitovaných hodnot znázorněných v grafu 3, 4 a 5, má použitý model odpovídající schopnost popisu získaných reologických dat.

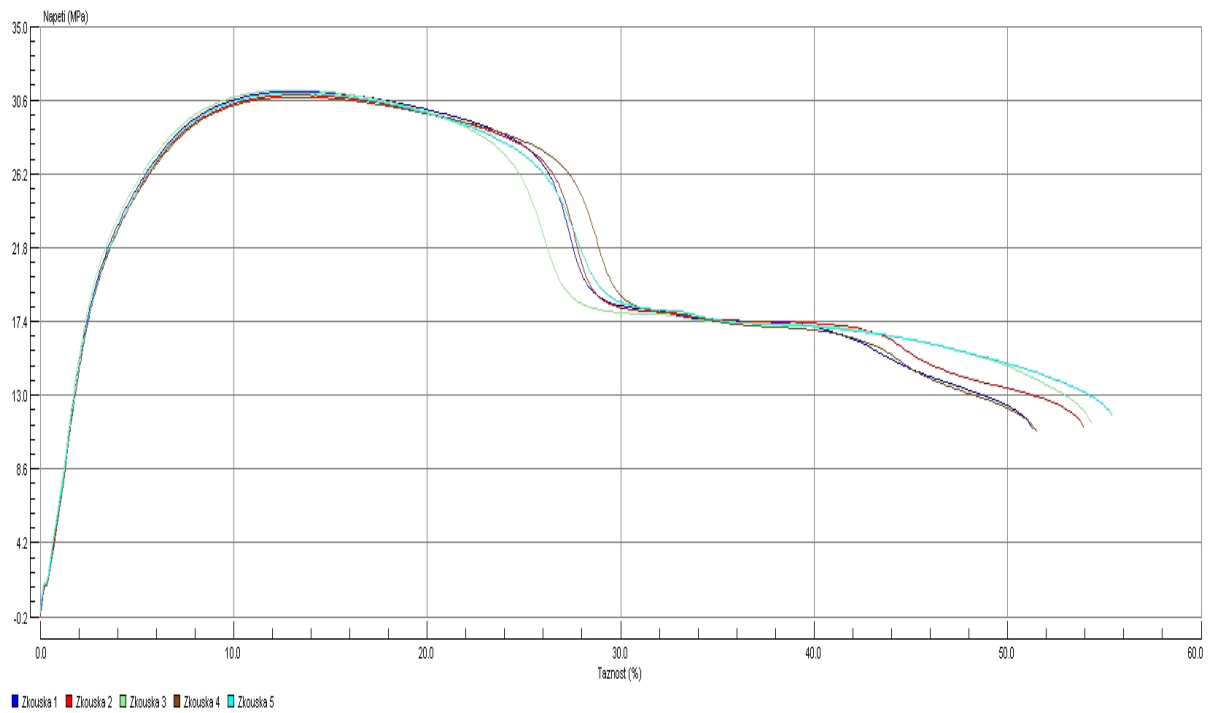
Dosažené výsledky znázorněné v grafech 2-5 potvrdily, že viskozita testovaných materiálů klesá se zvyšující se teplotou.

Jak je zřejmé z porovnání grafu 3, 4 a 5, detailně pak číselně charakterizováno v tabulce 8 a 9, má zvyšování obsahu peroxidu za následek významné snižování viskozity polymerní taveniny. Zatímco index newtonského chování dosáhl téměř u všech testovaných materiálů hodnotu v rozmezí 0,24-0,29, hodnota 0,03 a 0,08 u vzorků 5 a 6 svědčí o téměř newtonském chování.

Směsi 1, 3 a 8 (směsi s obdobným zastoupením peroxidů) mají při shodném ITT u reologického měření rozdílnou hodnotu viskozity. Index newtonského chování u těchto tří porovnávaných směsí je téměř stejný.

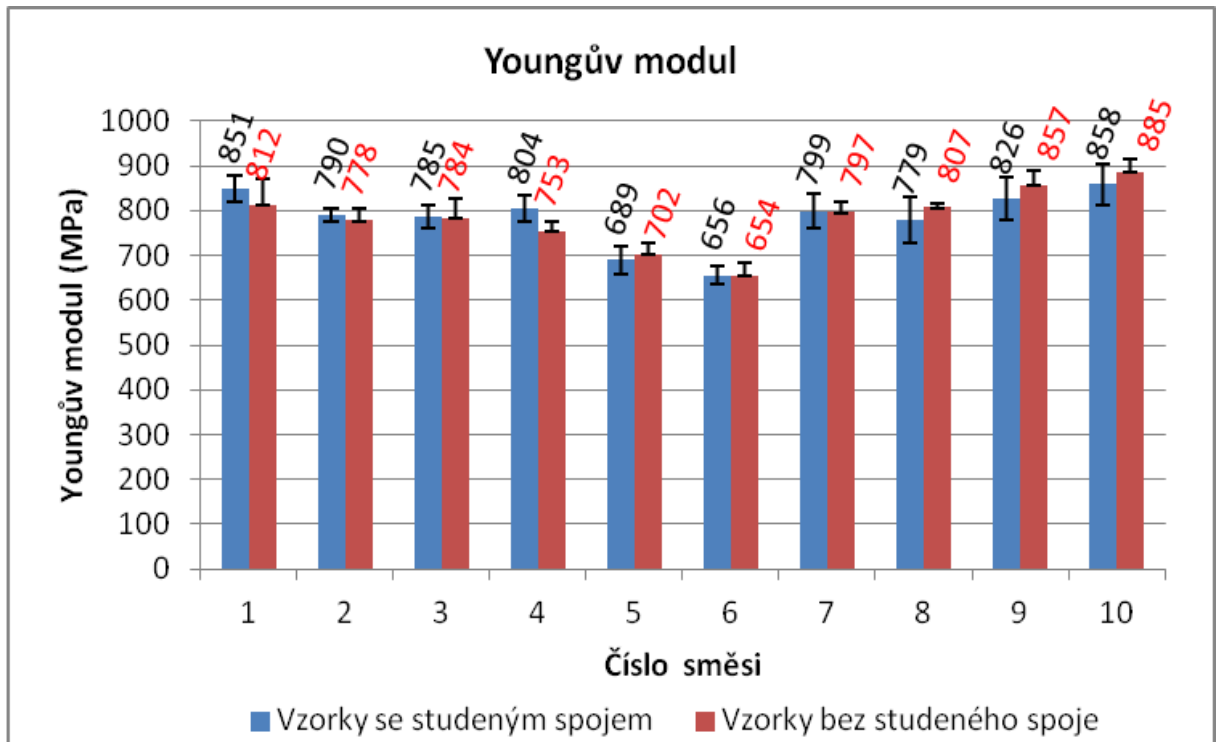
6.3 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly provedeny na přístroji TESTOMETRIC M350-5CT. Testováno bylo vždy 5 vzorků z každé směsi. Při odchylkách větších než 5% byly přidány zkušební tělíska. Zároveň bylo provedeno testování u vzorků se studeným spojem a bez studeného spoje. Výsledky byly vyhodnoceny graficky. Pro charakterizaci mechanických vlastností bylo použito srovnání Youngova modulu, poměrného prodloužení na dolní a horní mezi kluzu, napětí na dolní a horní mezi kluzu, jmenovitého poměrné prodloužení při přetržení a napětí při přetržení. Pro lepší charakterizaci měřených veličin byly v grafech uvedeny i číselné hodnoty výsledku. Směrodatné odchylky jsou v grafech znázorněny úsečkami.

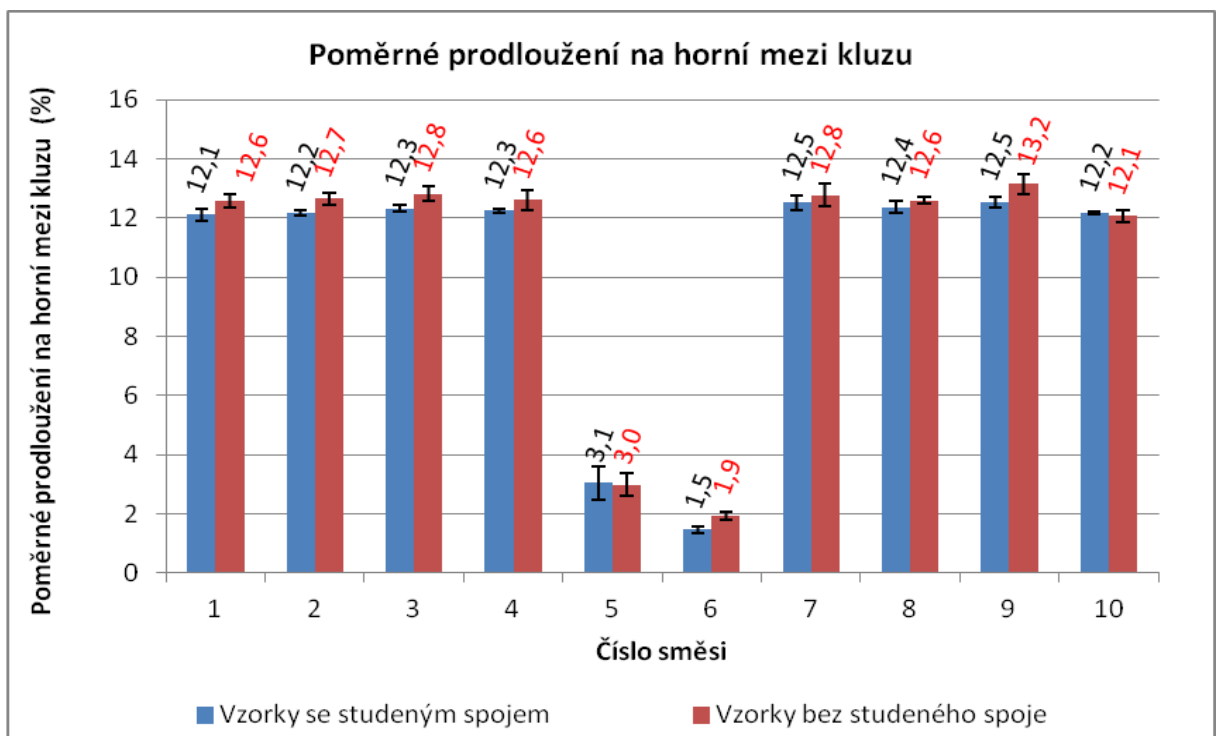


Graf 6 Tahová křivka směsi 9 - tělíska se studeným spojem (závislost napětí na tahnosti)

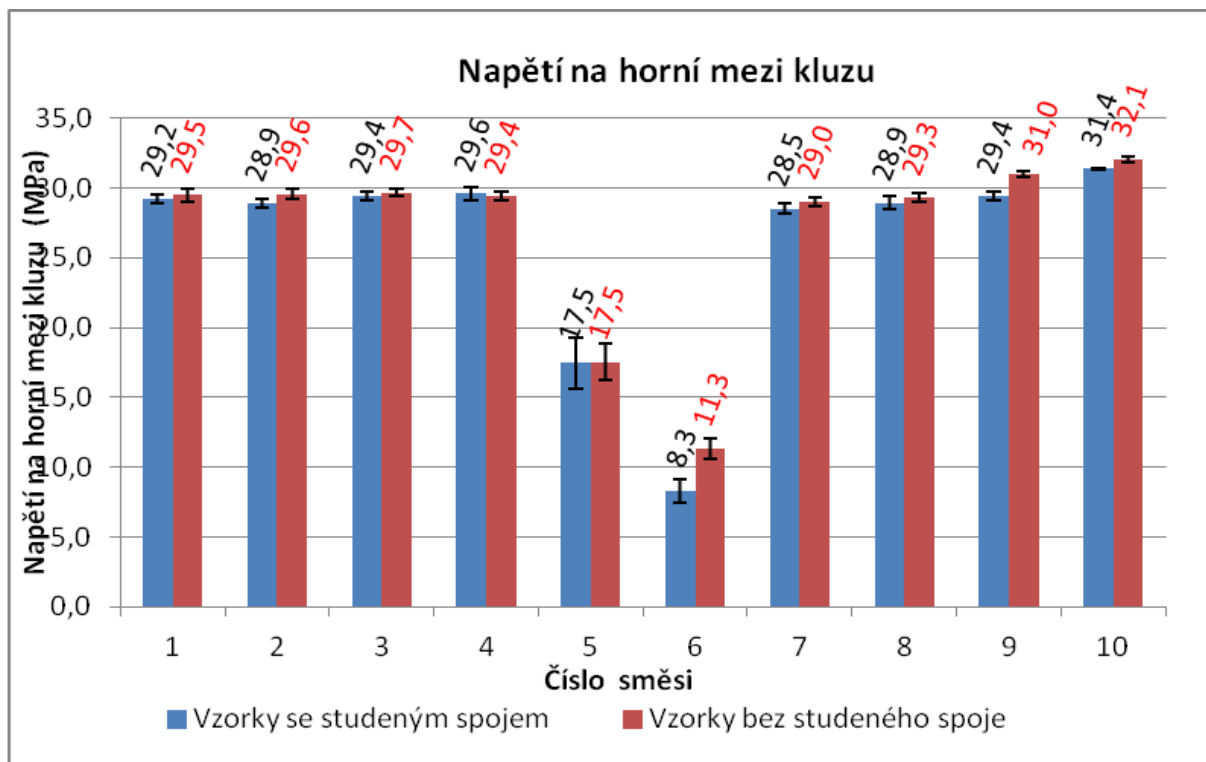
6.3.1 Grafické vyhodnocení tahových zkoušek



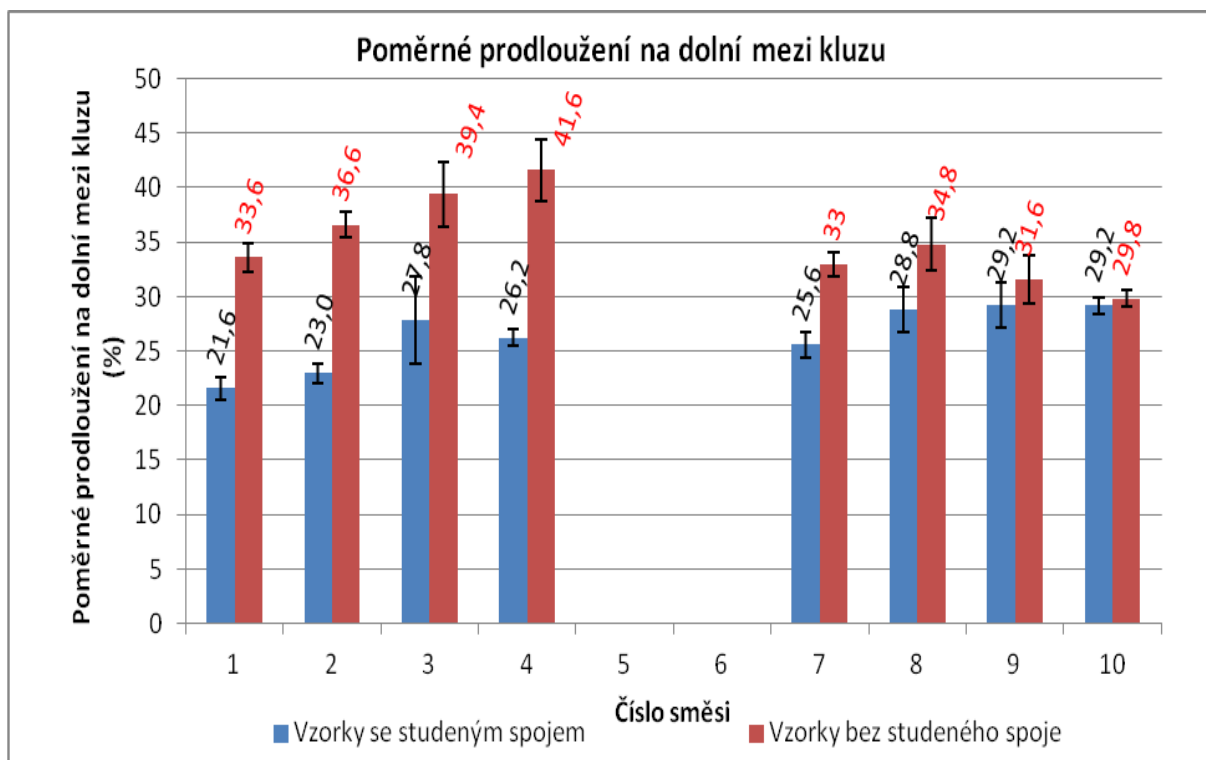
Graf 7 Závislost Youngova modulu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíška



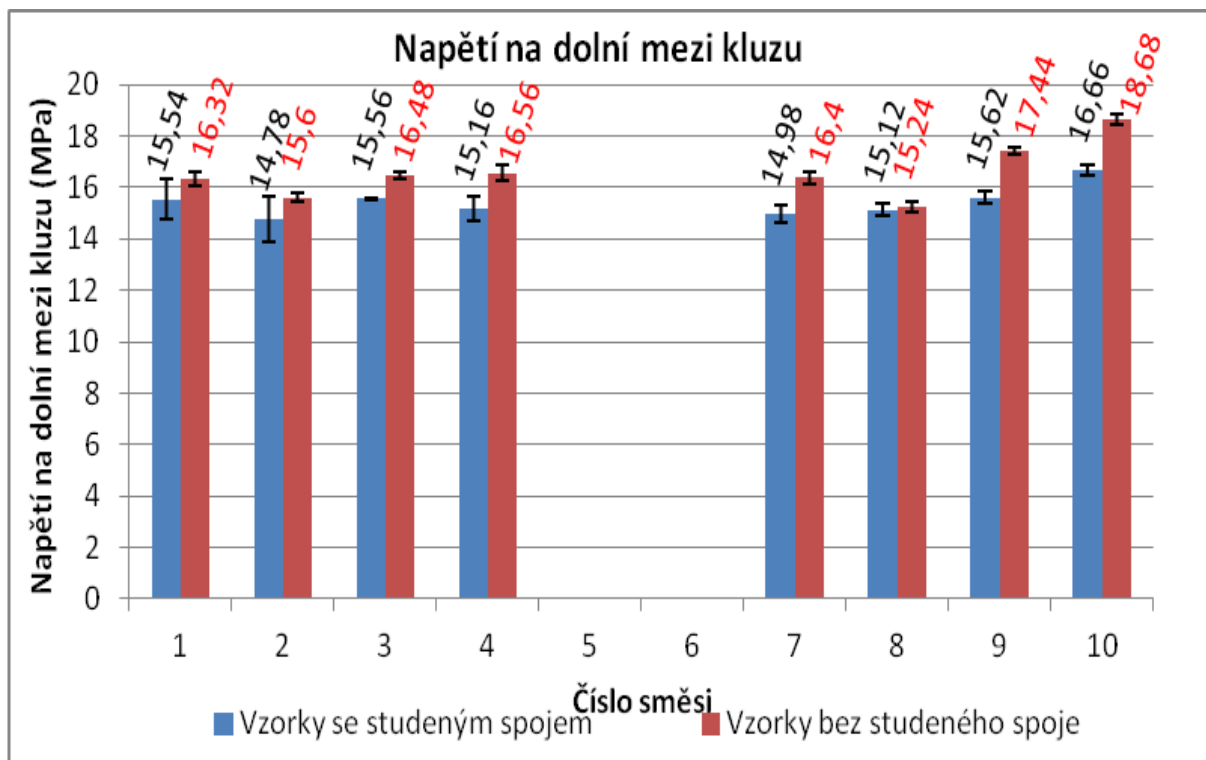
Graf 8 Závislost poměrného prodloužení na horní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíška



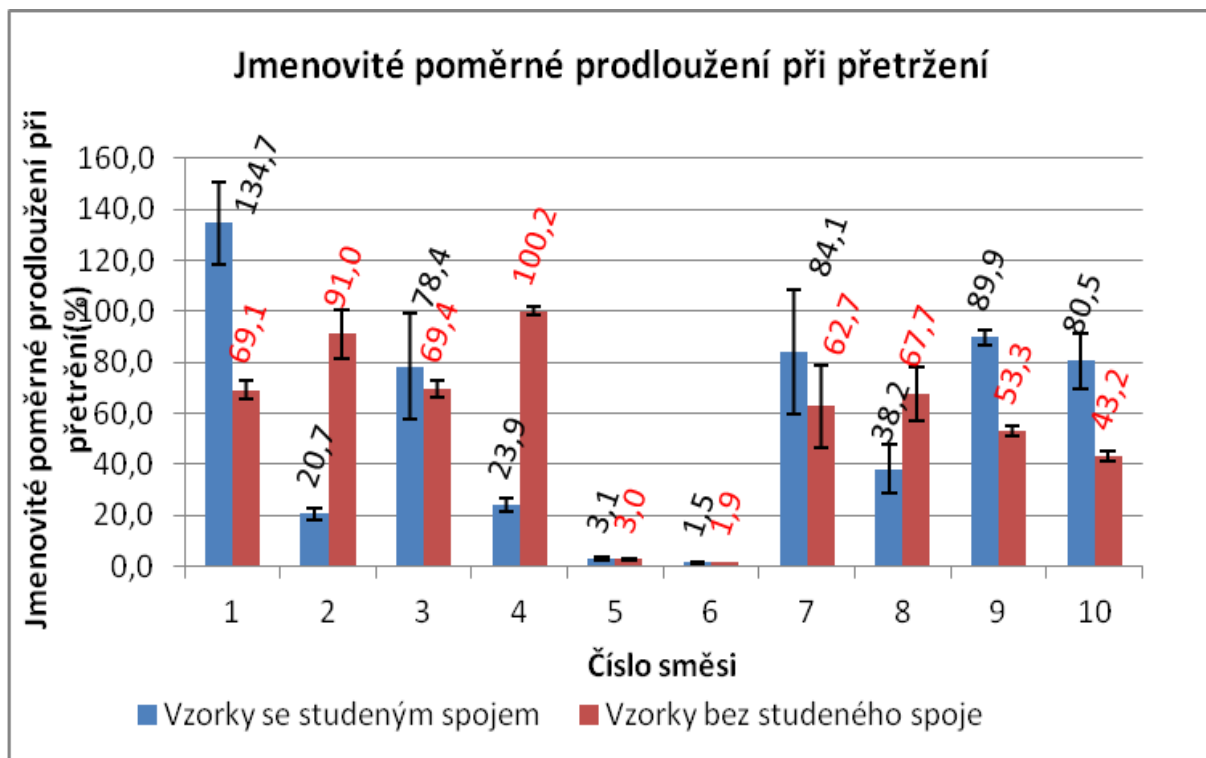
Graf 9 Závislost napětí na horní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska



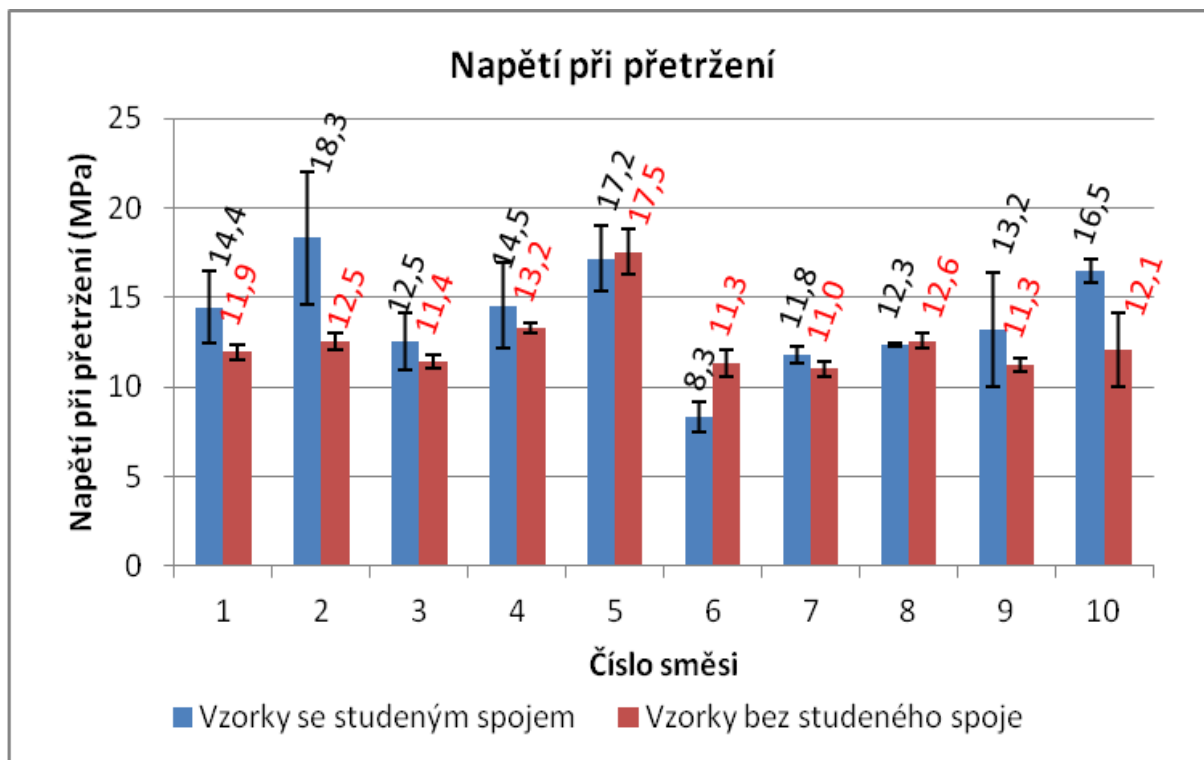
Graf 10 Závislost poměrného prodloužení na dolní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska



Graf 11 Závislost napětí na dolní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska



Graf 12 Závislost jmenovitého poměrného prodloužení při přetrhu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska



Graf 13 Závislost napětí při přetržení na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíška

6.3.2 Diskuze

Z grafu 7 je patrné, že s přidávkem modifikátoru Youngův modul klesne oproti originální granulované polypropylenové směsi. Porovnáním směsí 1-2, 3-4, 5-6, 7-8, je možné konstatovat, že zvýšení obsahu modifikátoru má za následek pokles Youngova modulu. To může být způsobeno změnou distribuce molekulových hmotností a zkrácením řetězců. Zatímco u čistých materiálů byl zaznamenán vyšší Youngův modul u vzorků bez studeného spoje, téměř u všech modifikovaných směsí tomu bylo naopak, jen u směsí 6 a 7 neměla přítomnost studeného spoje na Youngův modul vliv. Z porovnání směrodatných odchylek jednotlivých vzorků směsí, které jsou také uvedeny v grafech 7-12, jsou větší odchylky pozorovny u vzorků se studeným spojem.

Na grafu 8 je uvedena závislost poměrného prodloužení na horní mezi kluzu. Jak je vidět, tak prodloužení se u všech směsí, kromě 5 a 6, pohybuje přibližně stejně ve srovnání s čistým PP (12%), a to mezi hodnotou 12-13,5%. Při srovnání vzorků se studeným spojem a bez studeného spoje je evidentní, že většího prodloužení dosahovaly vzorky bez studeného spoje. Zatímco u vzorků se studeným spojem docházelo k přetržení vzorku v nejslabším

místě uprostřed vzorku, tedy ve studeném spoji, u vzorků bez studeného spoje nastávalo přetržení statisticky různě po délce vzorku. U směsí 5 a 6 se prodloužení při nejvyšší pevnosti pohybovala v rozmezí 1-3%.

Graf 9. porovnává napětí na horní mezi kluzu daných směsí. Jak je zřejmé z velmi podobných výsledků, studený spoj tady nehraje žádnou významnou roli. První dva použité granulové modifikátory (směsi 1-4), jakož i práškový modifikátor (směs 7,8) mají napětí téměř totožné s nepatrnými odchylkami. U směsi 5 došlo k poklesu napětí téměř na polovinu ve srovnání se směsí čistého polypropylenu. U směsi 6 je patrný i významný rozdíl u vzorku se studeným spojem a bez studeného spoje. Vyšší napětí u této směsi vykazuje vzorek bez studeného spoje. Vliv na napětí má i regranulace polypropylenu. U regranulované směsi (směs 9) je napětí na horní mezi kluzu o něco málo nižší než u originálního granulátu polypropylenu, z čehož se dá dedukovat, že při opakovaném zpracování čistého polypropylenu (využití technologického odpadu) může docházet k mírnému snížení napětí na horní mezi kluzu.

Graf 10. ukazuje výsledky poměrného prodloužení na dolní mezi kluzu. Zde je významný rozdíl v chování u vzorků bez a se studeným spojem. V grafu nejsou uvedeny směsi 5 a 6, které na horní mezi kluzu praskaly a tudíž u těchto směsí nemohla být dolní mez kluzu zaznamenána. U všech směsí je vidět významně větší prodloužení u vzorku bez studeného spoje. U směsí s modifikátory došlo u vzorků se studeným spojem k mírnému poklesu prodloužení ve srovnání s čistým PP. Naopak vzorky bez studeného spoje modifikovaných směsí vykazují mnohem větší nárůst poměrného prodloužení na dolní mezi kluzu. Když srovnáme směsi 1, 3 a 8, tak nejvyšší prodloužení je vidět u směsi číslo 3, a to u vzorků bez studeného spoje. Směsi 1 a 8 mají podobné prodloužení u vzorků bez studeného spoje, proti tomu vzorky se studeným spojem jsou téměř stejné u směsi 3 a 8.

Graf 11. ukazuje výsledky napětí vzorků na dolní mezi kluzu. Nejmenší rozdíl u vzorků se studeným spojem a bez studeného spoje je u směsi 8. Opět zde nejsou výsledky směsi 5 a 6 a to z důvodu absence dolní meze kluzu. U modifikovaných směsí došlo ve srovnání s čistou směsí PP (směs 10) k poklesu napětí. I samotná regranulace vedla ke snížení napětí polypropylenové směsi. (směs 9). U prvních 4 směsí a směsi 7. je napětí téměř stejné, takže množství modifikátoru tady nemělo příliš velký vliv, u směsi 8 došlo k mírnému poklesu pevnosti u vzorku bez studeného spoje ve srovnání s ostatními směsmi.

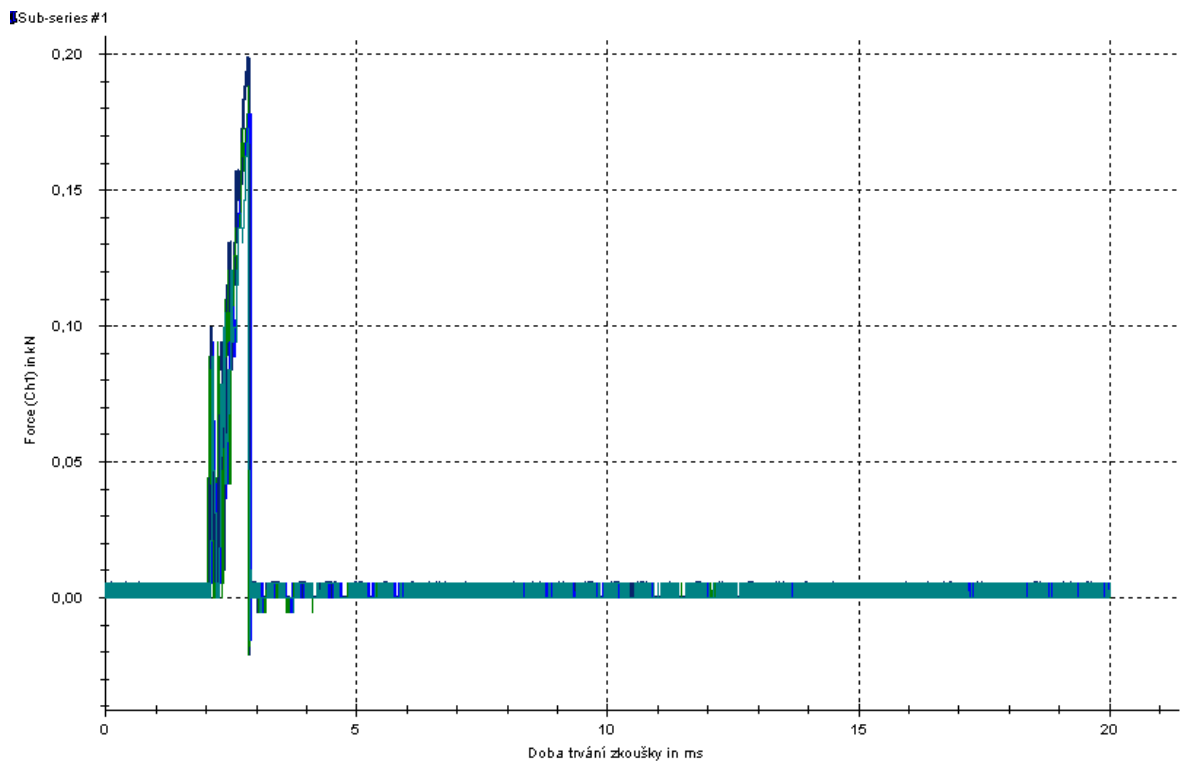
Na grafu 12 jsou výsledky jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení. Zde jsou výsledky měření jednotlivých směsí velmi odlišné. U směsí 1, 3, 7, 9 a 10 je vyšší jmenovité poměrné prodloužení u vzorků se studeným spojem. Směs 1, 3 a 8 mají stejné prodloužení u vzorků bez studeného spoje. U vzorků se studeným spojem je nejvyšší prodloužení při přetržení srovnávaných tří směsí u směsi 1. a nejnižší u směsi číslo 8. Jak je z grafu patrné, množství modifikátoru má velký vliv na chování vzorku se studeným a bez studeného spoje. Směsi se stejným modifikátorem v rozdílném množství (směs 1-2, 3-4, 7-8) ukazují mnohem vyšší napětí u vzorků se studeným spojem u směsí s nižším obsahem modifikátorů (směs 1, 3 a 7). Naopak u vzorků bez studeného spoje došlo ke zvýšení napětí u směsí s vyšším obsahem modifikátoru (směs 2, 4 a 8). Také odchylky u jednotlivých směsí jsou při tomto vyhodnocení mnohem vyšší než u ostatních vyhodnocení tahových zkoušek a to především u vzorků se studeným spojem.

Poslední graf tahových zkoušek-graf číslo 13. ukazuje výsledky napětí při přetržení. Zatímco u ostatních grafů z tahových zkoušek je vždy u vyhodnocení vidět, že nejvíce docházelo k poklesu daných veličin právě u směsi 5 a 6, ve kterých je největší množství modifikátoru, tak u napětí při přetržení vykazuje jednu z nejvyšších hodnot právě směs číslo 5, a to jak u vzorků se studeným spojem, tak i u vzorků bez studeného. Při srovnání napětí při přetržení s napětím na horní mezi kluzu je patrné, že u všech směsí kromě směsi 5 a 6 došlo k poklesu napětí při přetržení. U směsi 5 a 6 zůstalo stejné, protože chybí dolní mez kluzu. U srovnávaných směsí 1, 3 a 8 je napětí při přetržení stejné u vzorků bez studeného spoje. U vzorků se studeným spojem je nejvyšší napětí při přetržení u směsi 1. Odchylky měření jsou vyšší u vzorků se studeným spojem.

6.4 Stanovení rázové houževnatosti

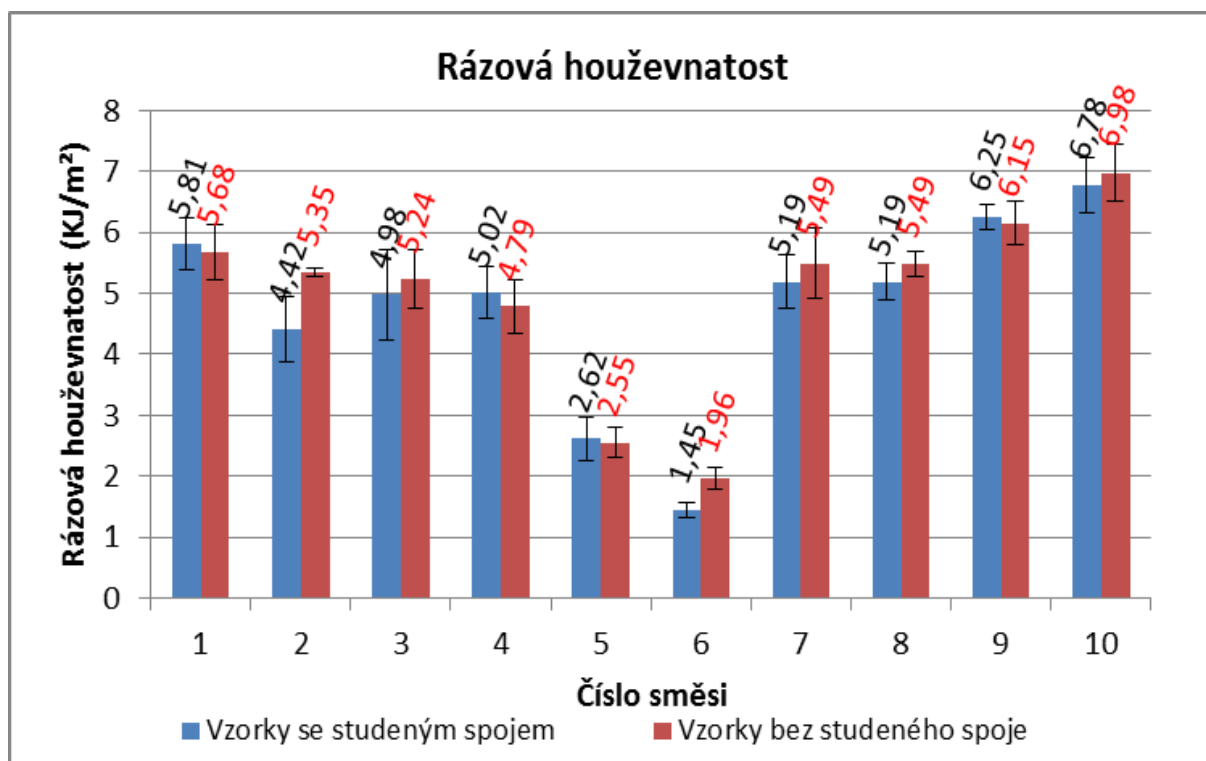
Stanovení rázové houževnatosti se provádělo na rázovém kladivu ZWICK/ROELL. Byly použity vstříknuté vzorky, do kterých byl napřed udělán 2 mm vrub pomocí vrubovačky.

Opět byly testovány vzorky jednotlivých směsí se studeným a bez studeného spoje.



Graf 14 Ukázka rázové houževnatosti první směsi

6.4.1 Grafické vyhodnocení rázové houževnatosti



Graf 15 Závislost rázové houževnatosti směsí na přítomnosti studeného spoje

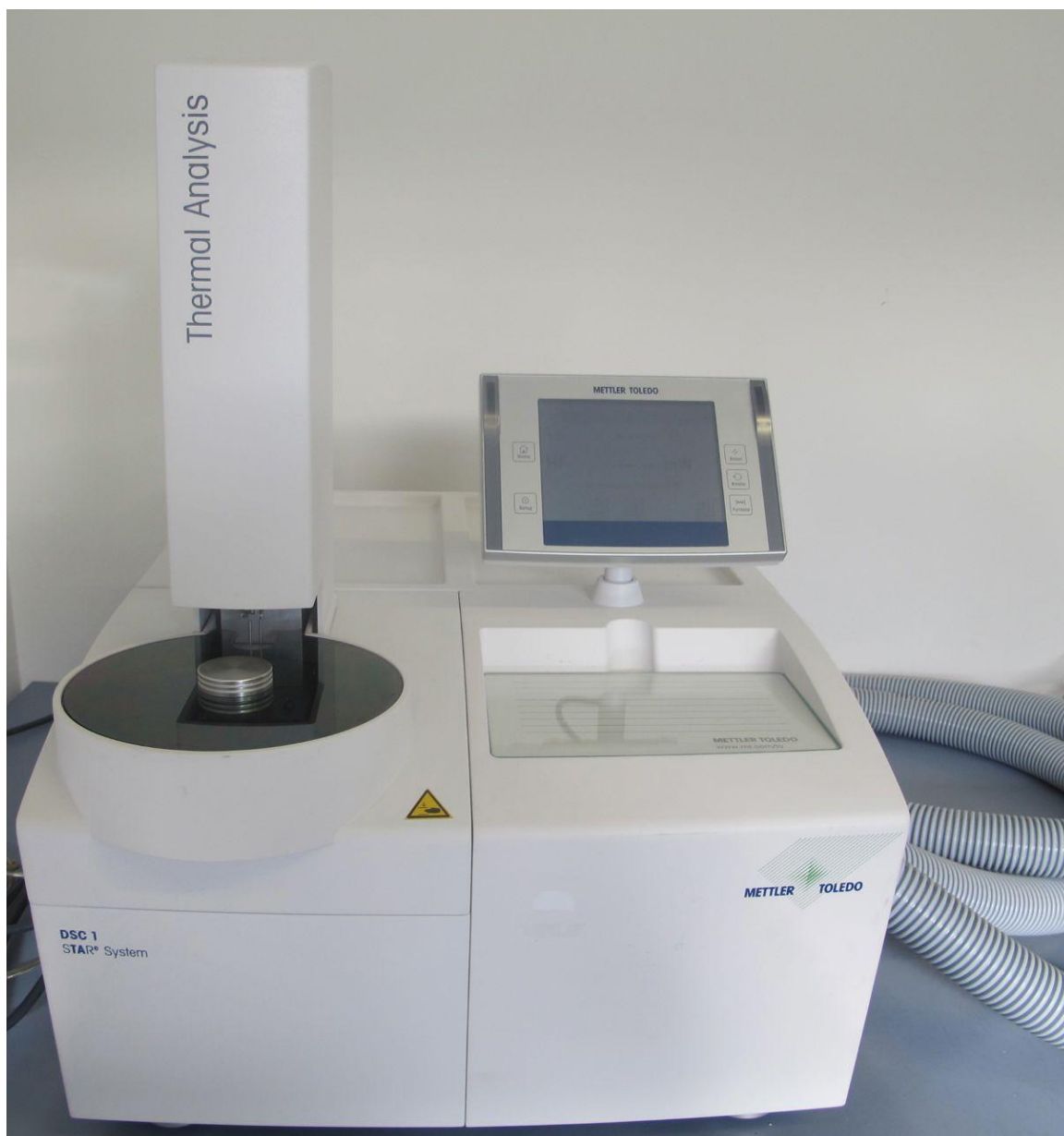
6.4.2 Diskuze

Pro lepší hodnocení rázové houževnatosti byly ke grafickému vyhodnocení přidány číselné hodnoty. Nejvyšší rázovou houževnatost vykazuje originální granulová směs polypropylenu. Jak je dále vidět z výsledků, přineslo provedení regranulace čistého materiálu mírný pokles rázové houževnatosti. K dalšímu poklesu došlo z důvodu přidání modifikátoru. Nejrazantnější pokles, související s největším přídatkem modifikátoru, byl zaznamenán u směsi 6 a 5, kdy se rázová houževnatost zmenšila na přibližně čtvrtinu původní hodnoty. U směsi 6 má vyšší rázovou houževnatost vzorek bez studeného spoje a u směsi 5 je hodnota téměř totožná u vzorku se studeným spojem i u vzorku bez studeného spoje.

Větší rozdíl mezi vzorkem se studeným spojem a bez studeného spoje je také u směsi 2, kdy vyšší houževnatost vykazuje vzorek bez studeného spoje, stejně jako u směsi 6. Zbylé směsi vykazují podobné hodnoty jak u vzorků se studeným spojem, tak u vzorku bez studeného spoje. V grafu jsou také uvedeny směrodatné odchylky měření vzorků daných směsí.

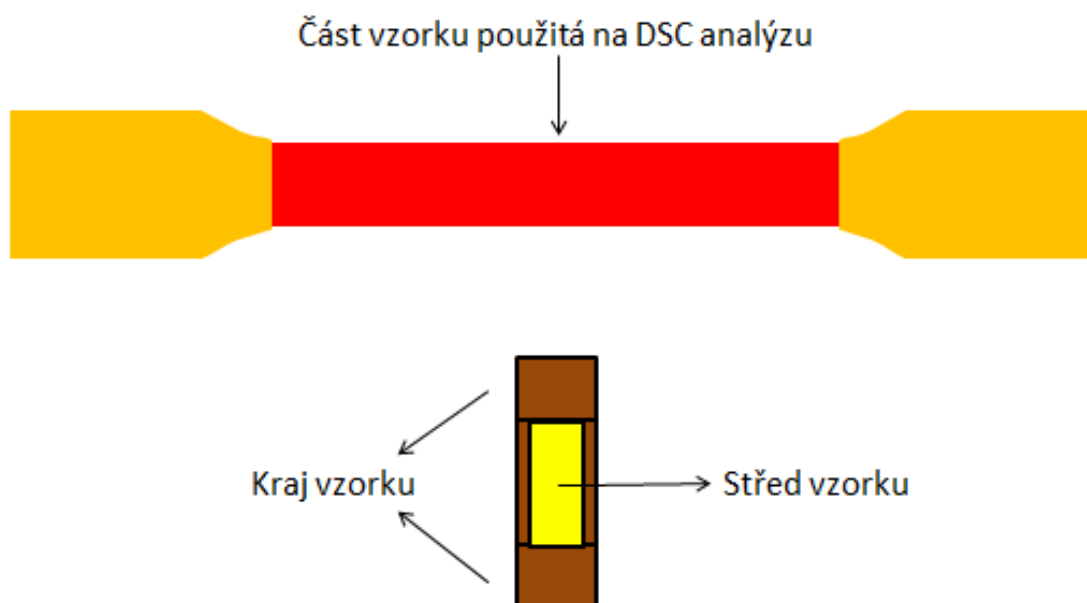
6.5 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Principem této metody je měření přísunu tepelné energie tak, aby teploty měřeného a referenčního vzorku byly stejné, přičemž je žádoucí aby materiál referenčního vzorku, například α -alumina, nevykazoval v rozmezí sledovaných teplot žádnou fázovou změnu. Nádoby se vzorky se zahřívají nastavenou rychlostí a teplota obou vzorků rovnoměrně vzrůstá. Jestliže analyzovaný vzorek podléhá fázové přeměně, dochází k absorpci nebo uvolnění energie a zaznamenává se množství tepla ΔH .



Obrázek 11 METTLER TOLEDO DSC 1 [27]

Měření bylo provedeno na přístroji METTLER TOLEDO DSC 1. Vzorky byly pomocí mikrotonu LEICA RM 2265 nařezány ze střední části vstříknutých vzorků do tenkých příčných proužků, z nichž byl následně skalpelem odříznut zvlášť střed vzorku a kraj. Schéma části vzorků, použitých na DSC analýzu je znázorněn na obrázku 12. Takto připravené vzorky se vložily do hliníkových pánviček a zvažily. Pánvičky se uzavřely a vložily do přístroje.



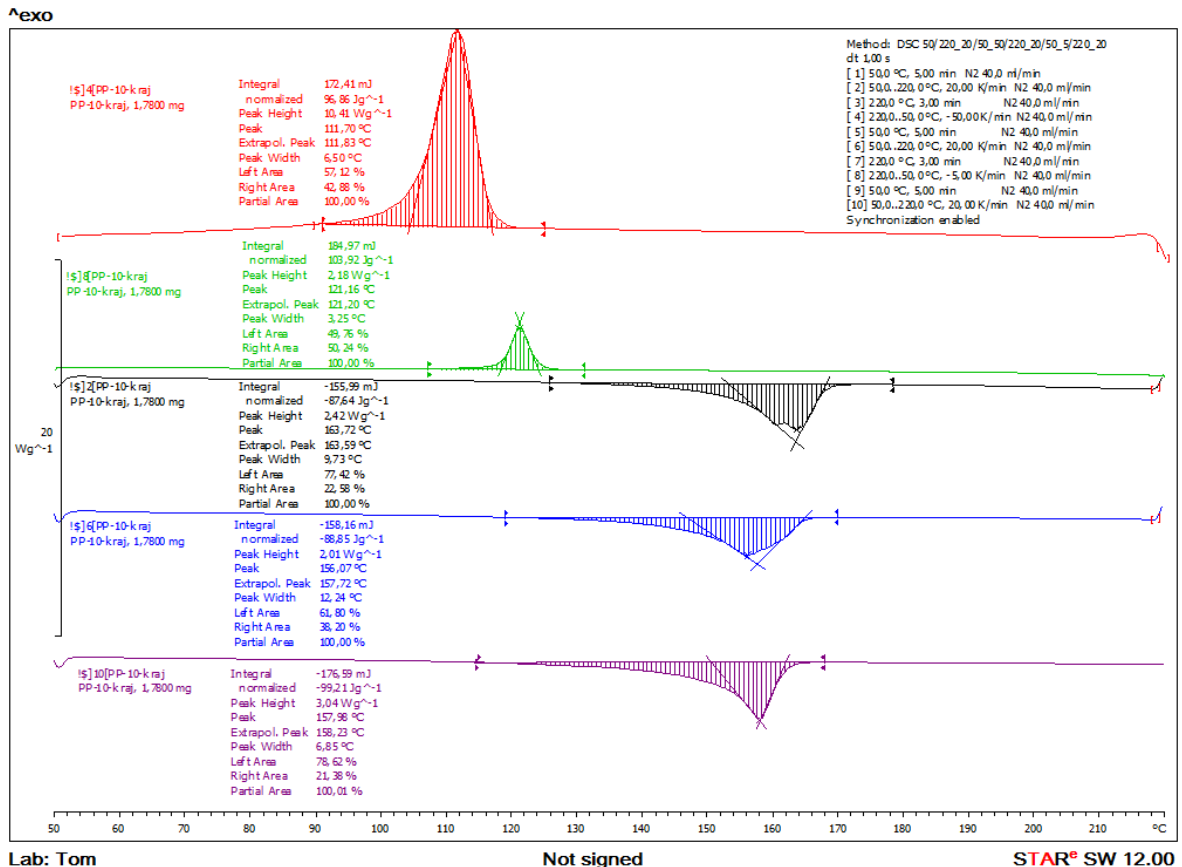
Obrázek 12 Schéma vzorku pro DSC analýzu

6.5.1 Vyhodnocení

Navážky vzorků

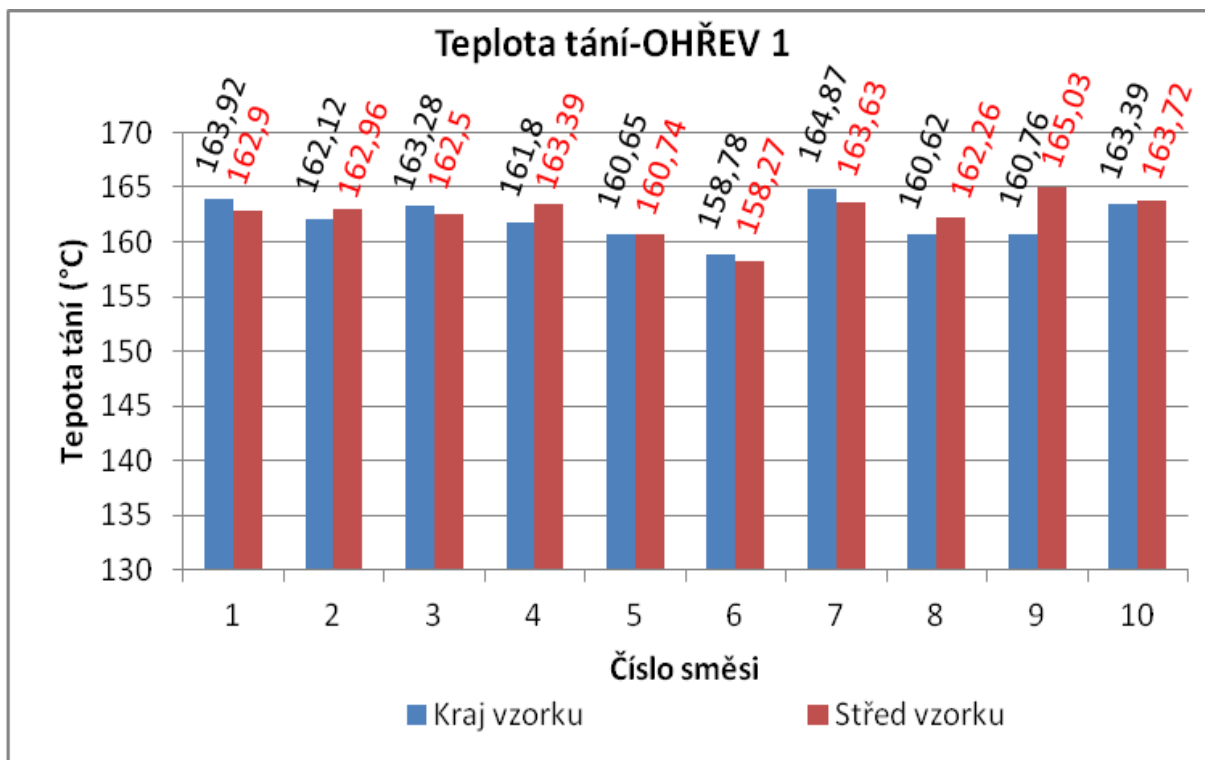
Číslo směsi	Navážka - kraj [mg]	Navážka - střed [mg]
1	5,51	5,35
2	3,3	3,22
3	2,42	2,82
4	4,07	4,21
5	2,13	3,36
6	6,19	3,1
7	7,09	8,54
8	2,58	2,5
9	2,35	2,3
10	1,78	1,87

Tabulka 10 Navážky vzorku na DSC

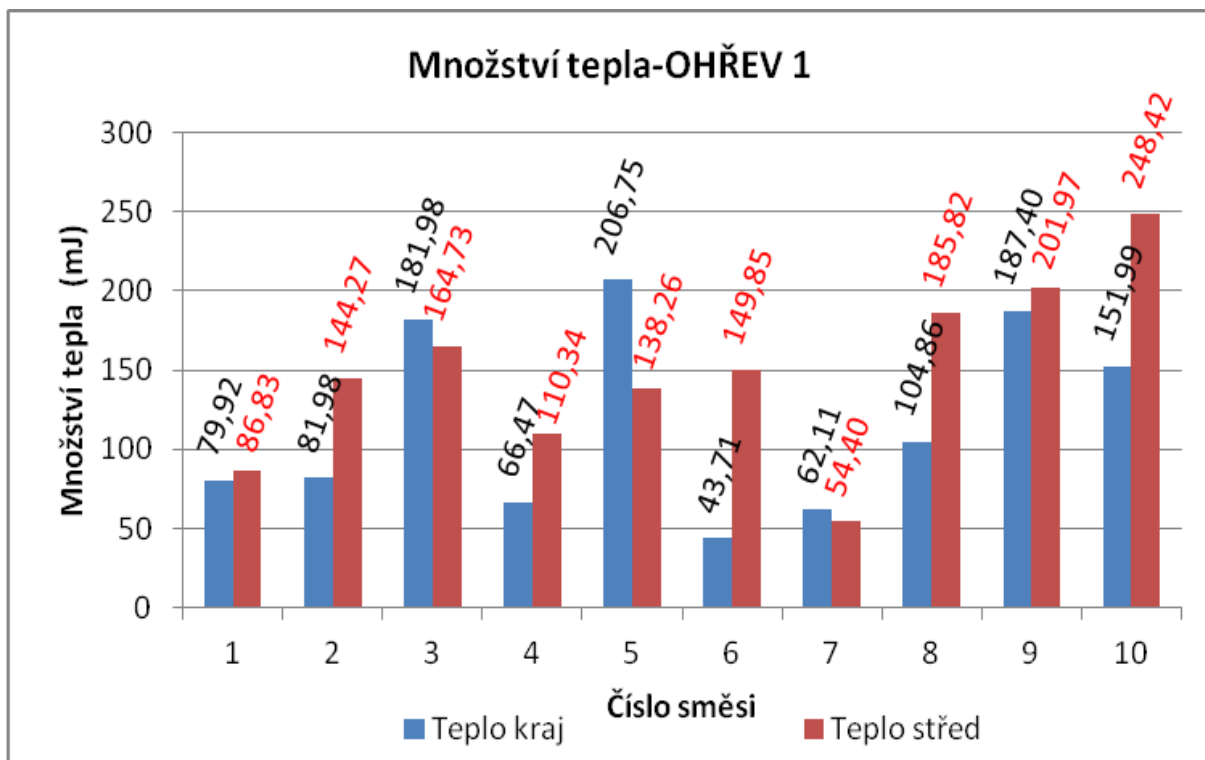


Graf 16 DSC vyhodnocení kraje vzorku směsi 10

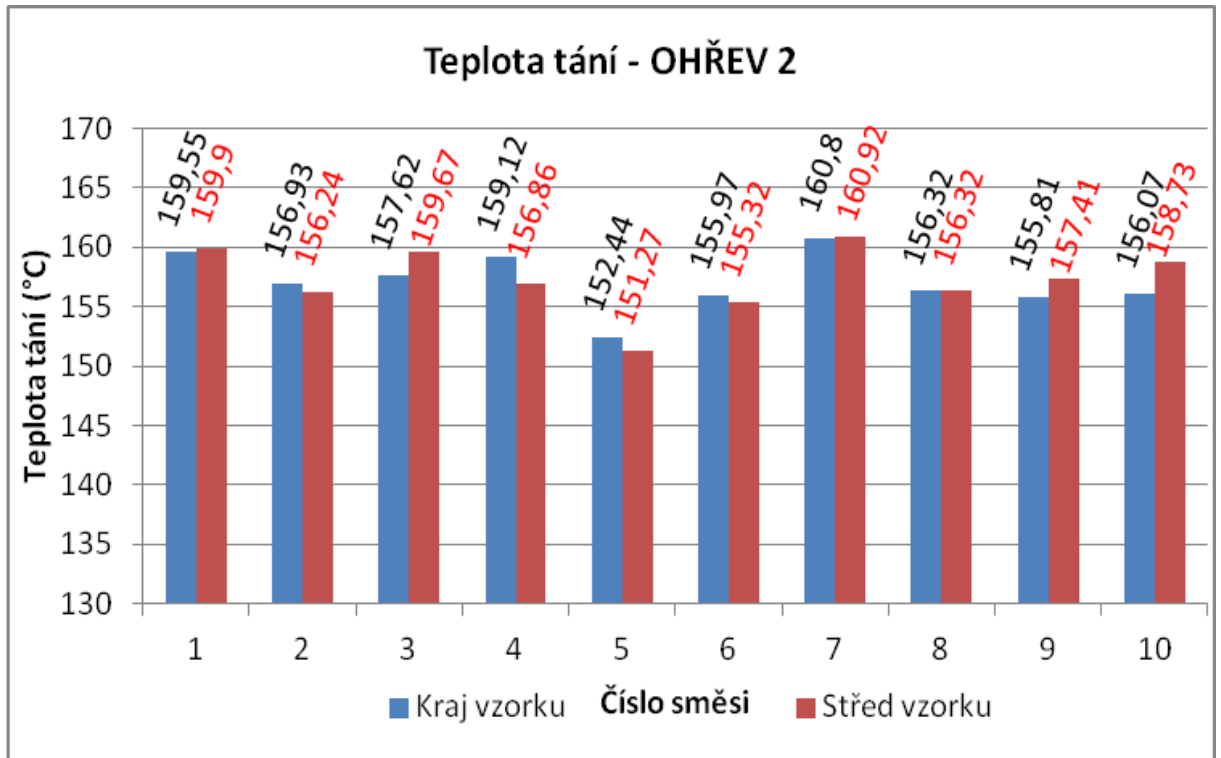
První teplotní sken charakterizující nadmolekulární strukturu materiálu dosaženou při vstříknutí zkušebních vzorků probíhalo v teplotním intervalu 50-220 °C při rychlosti ohřevu 20 °C/min. Vzorek byl pro dostatečné roztavení vzorku následně temperován při teplotě 220 °C po dobu 3 minut. Za účelem charakterizace modifikace tokových vlastností na vývoj krystalické struktury při rychlých změnách teploty probíhalo první chlazení z 220 °C na 50 °C rychlostí 50 °C/min. Tento teplotní sken byl pro účely dostatečné teplotní homogenizace vzorku následován isothermálním krokem na teplotě 50 °C po dobu 5 minut. Pro zajištění možnosti přímého ohodnocení různé přípravy nadmolekulární struktury probíhal také druhý ohřev vzorku rychlostí 20 °C/min s následnou 3-minutovou temperací teplotě 220 °C. V případě druhého chlazení byla pro účely možnosti srovnání pomalejšího průběhu krystalizace použita rychlost chlazení 5 °C/min. A konečně po pěti minutách temperace vzorku na 50 °C následoval poslední třetí ohřev vzorku opět s rychlostí ohřevu 20 °C/min.



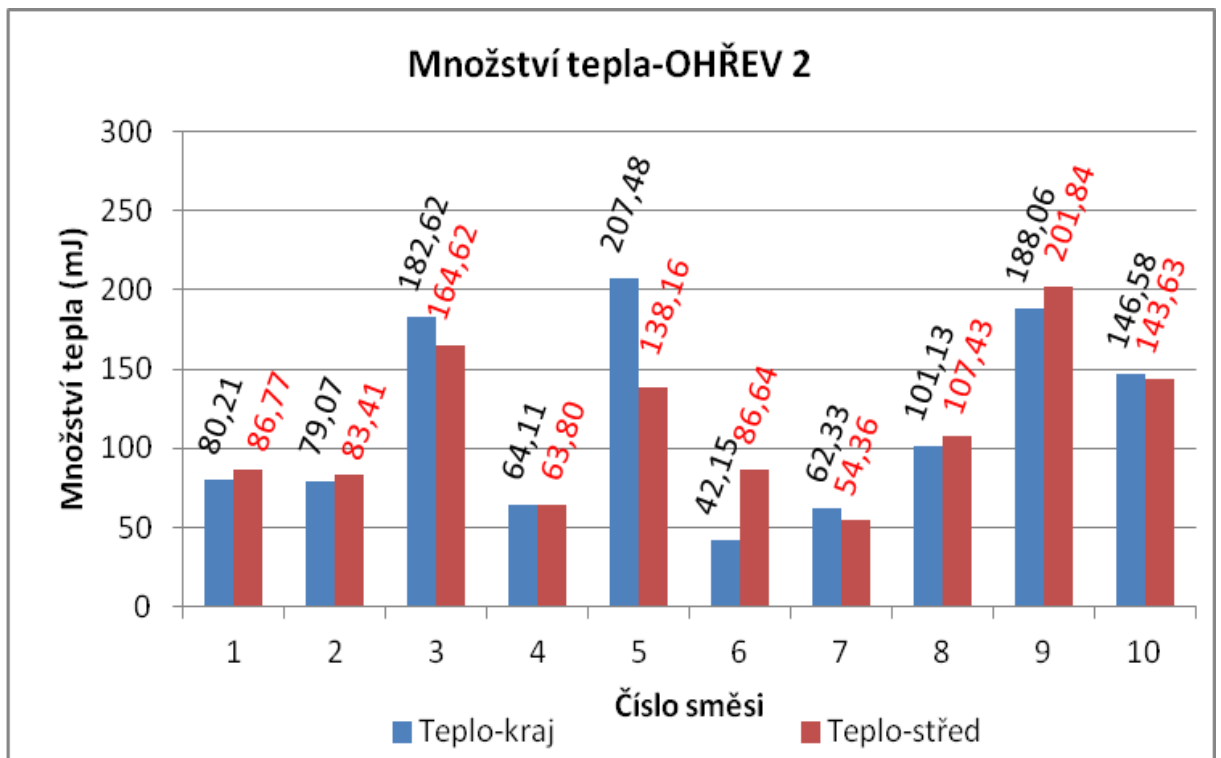
Graf 17 Vyhodnocení teploty tání směsí při prvním ohřevu



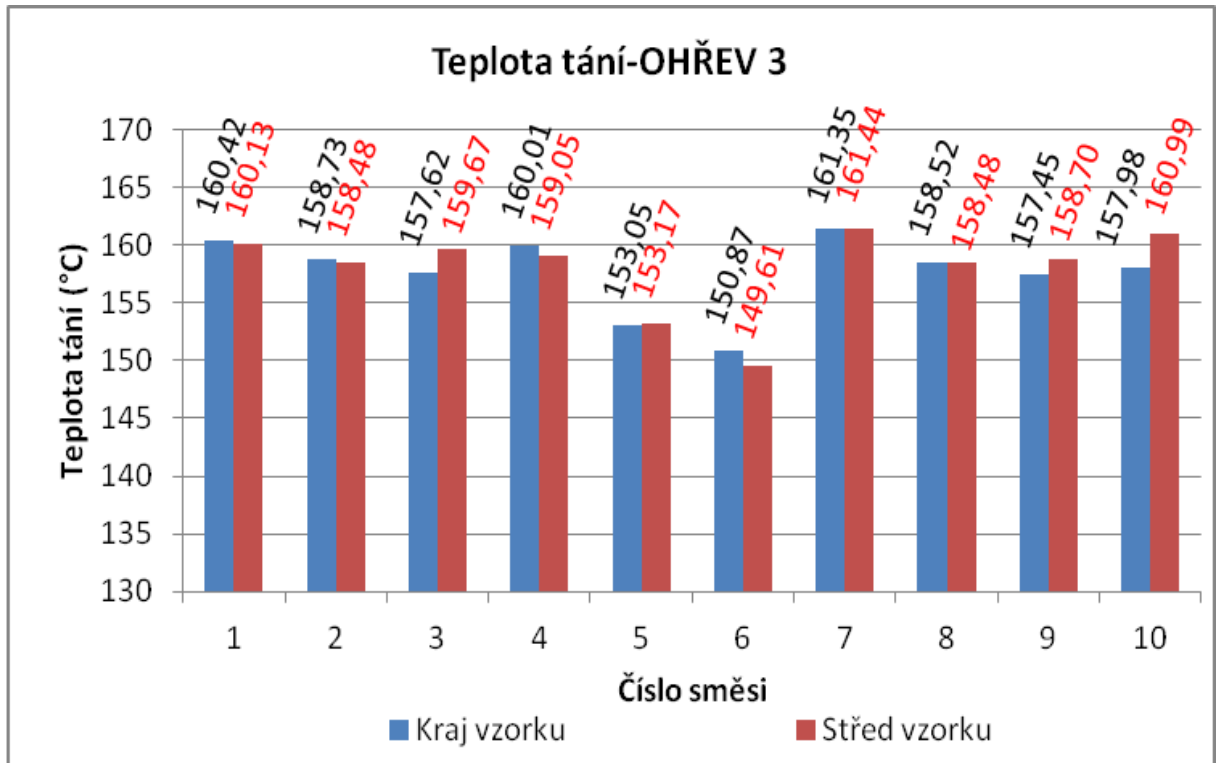
Graf 18 Vyhodnocení množství tepla směsí při prvním ohřevu



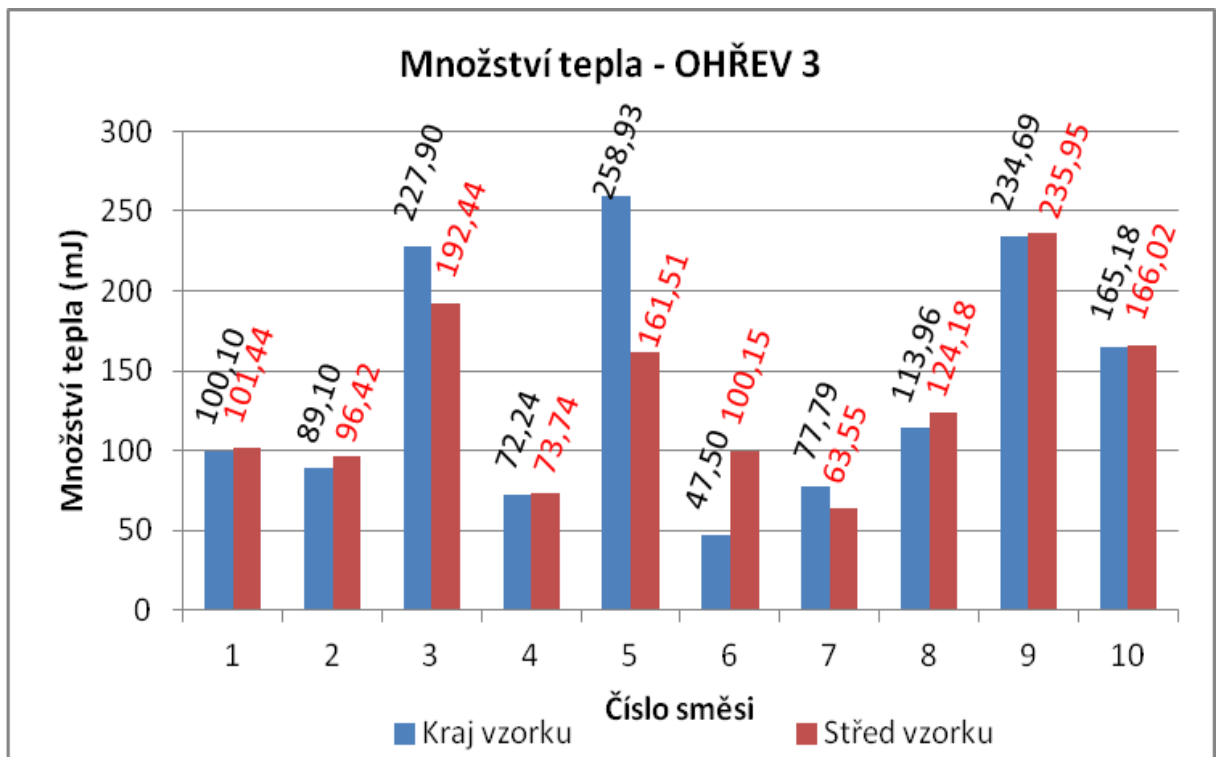
Graf 19 Vyhodnocení teploty tání směsí při druhém ohřevu



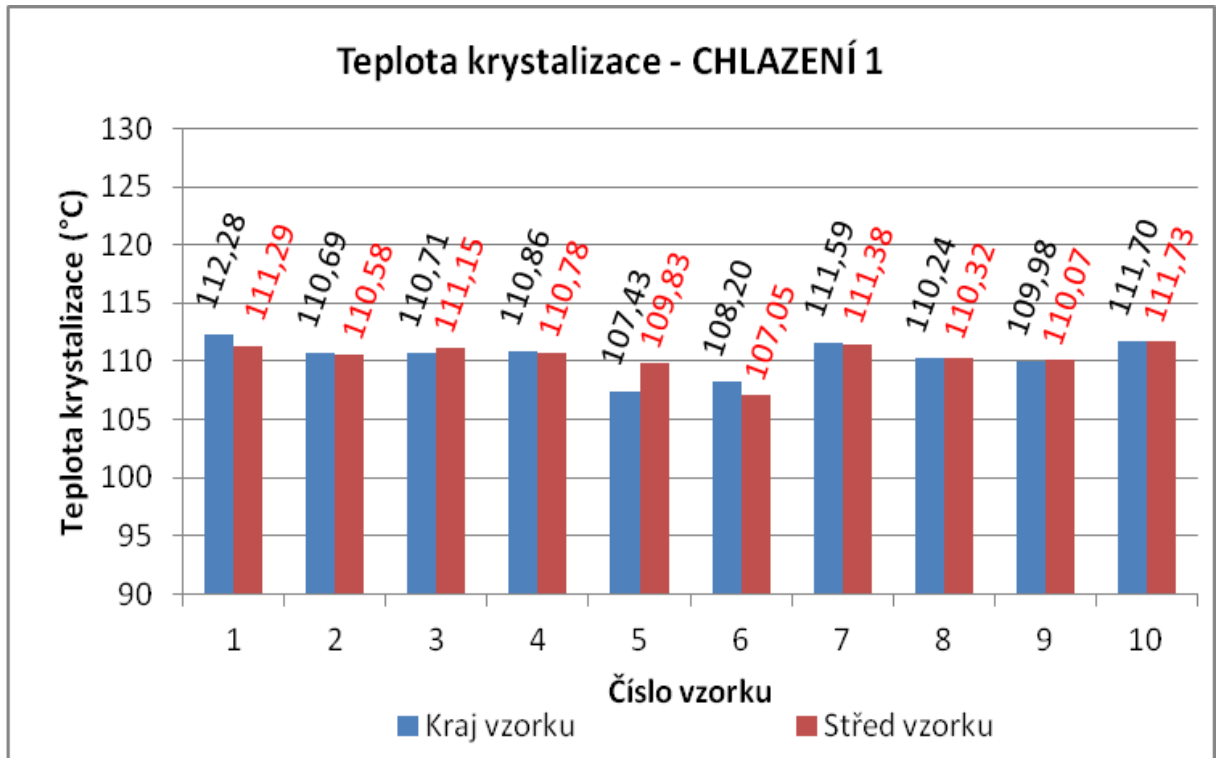
Graf 20 Vyhodnocení množství tepla směsí při druhém ohřevu



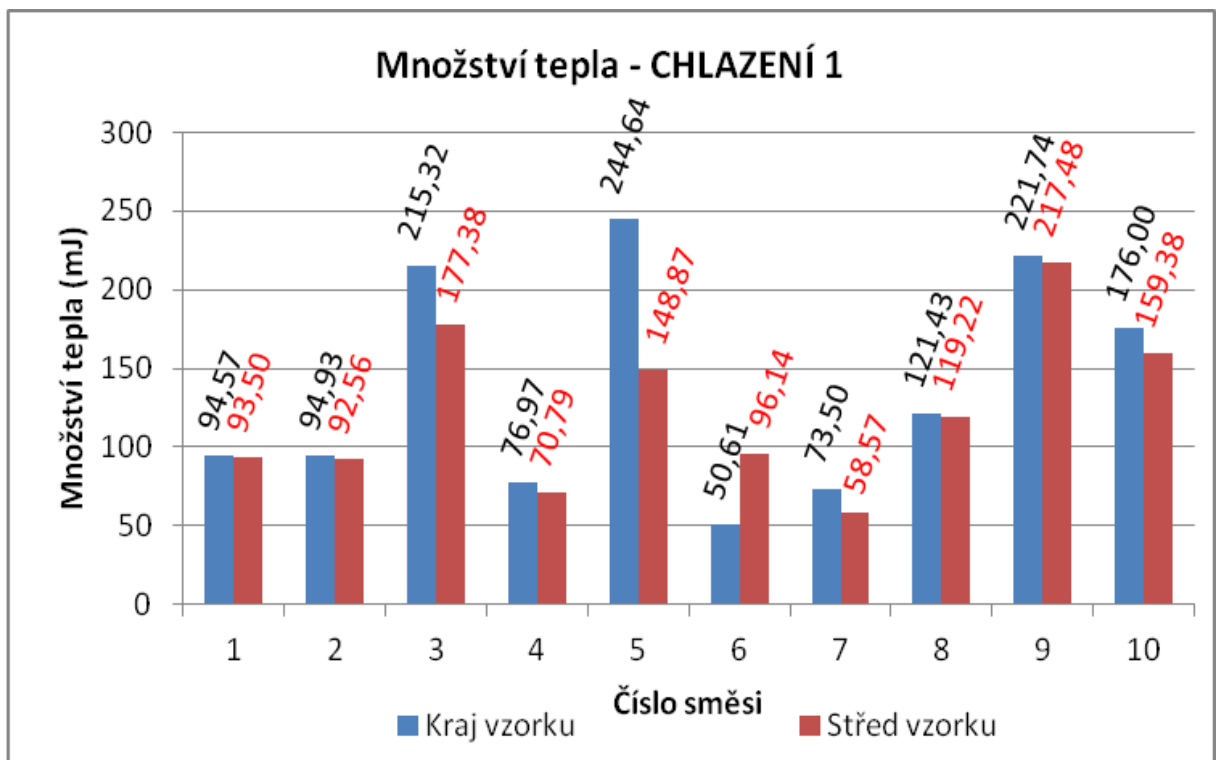
Graf 21 Vyhodnocení teploty tání směsí při třetím ohřevu



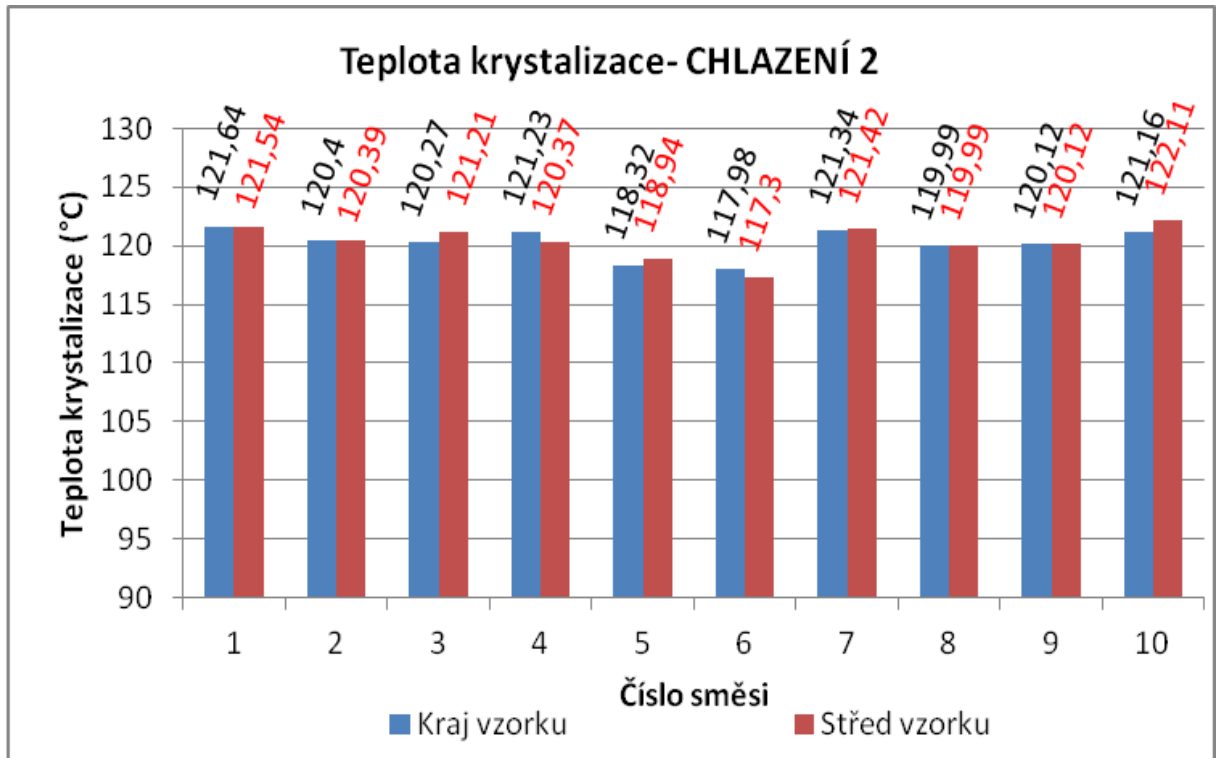
Graf 22 Vyhodnocení množství tepla směsí při třetím ohřevu



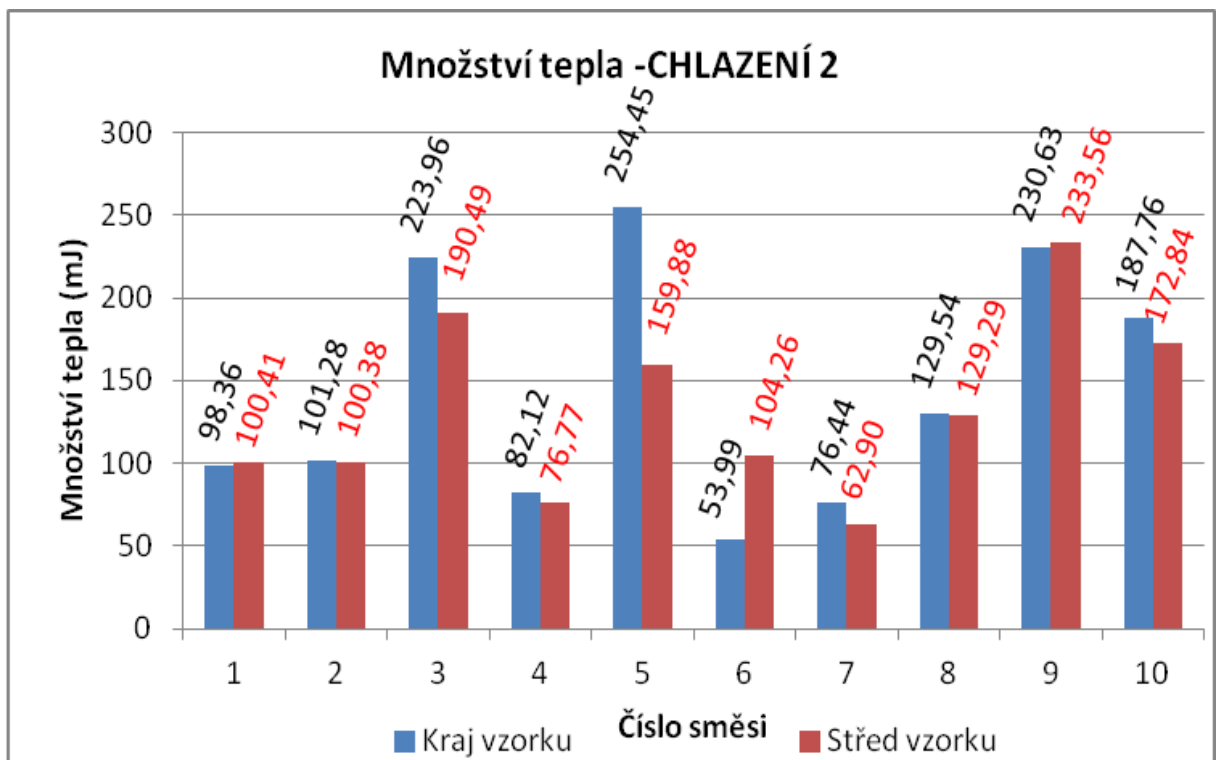
Graf 23 vyhodnocení teploty krystalizace směsí při prvním chlazení



Graf 24 Vyhodnocení množství tepla směsí při prvním chlazení



Graf 25 Vyhodnocení teploty krystalizace směsí při druhém chlazení



Graf 26 Vyhodnocení množství tepla směsí na druhém chlazení

6.5.2 Diskuze

První ohřev

V rámci prvního teplotního skenu byl charakterizován vliv vstřikovacích podmínek na nadmolekulární strukturu vzorků s různě modifikovanými tokovými podmínkami. Jak je z výsledků zřejmé, byly nejvyšší teploty tání pozorovány u nemodifikovaných vzorků či u vzorků s nízkým obsahem modifikátoru. Například teplota tání PP směsi bez modifikátoru (směs 10) byla při prvním ohřevu 163,39 °C na kraji vzorku a 163,72 °C ve středu vzorku, u něž byla z důvodu pomalejšího chlazení středu ve srovnání s krajem vzorku možná delší krystalizace. Dále je evidentní, že vysoký obsah modifikátoru (směs 6, respektive 5 a 8) má v souvislosti s výrazným zkrácením délky molekulových řetězců významný vliv na snížení teploty tání vzorku – 158,78 °C na kraji a 158,27 °C ve středu vzorku 6. Z výsledků je evidentní, že i vlastní regranulace materiálu bez modifikátoru mírně změnila teplotu tání na kraji i ve středu vzorku. Zatímco na kraji vzorku poklesla teplota tání zřejmě v souvislosti s rozšířením distribuce molekulových hmotností a zvýšeným obsahem kratších molekul v povrchové vrstvě na 160,86 °C, ve středu vzorku bylo pozorováno její zvýšení na hodnotu 165,03 °C, což je největší rozptyl mezi krajem a středem vzorku všech směsí. Ze směsí 1, 3 a 8 má nejvyšší teplotu tání první směs. U směsi 1 a 3 může vyšší teplota tání na kraji vzorku ve srovnání se středem souviset s vyšší orientací delších řetězců, u směsi 8 může vyšší teplota ve středu vzorku souviset s migrací krátkých řetězců do povrchové vrstvy v průběhu vstřikování taveniny do temperované formy.

Na grafu 18 je uvedeno množství dodaného tepla. Hodnoty tepla pro jednotlivé směsi byly přepočítány na navážku vzorku a následně byly vzájemně porovnány. U směsí 1 a 2 (stejný modifikátor v rozdílném poměru) a směsí 7 a 8 (také stejný modifikátor v rozdílném poměru) je množství dodaného tepla vyšší u směsí s větším obsahem modifikátoru (směs 2 a 8). Pokud však vezmeme v úvahu nižší teplotu tání pro vzorky s vyšším obsahem modifikátoru, můžeme předpokládat, že popsané výsledky ukazují na nižší uspořádanost rozsáhlejších krystalických oblastí. U směsí 2 a 8 zároveň došlo k vyšší absorpci dodaného tepla u vzorků získaných ze středu. To je opět pravděpodobně způsobeno delší dobou tvorby krystalů související s pomalejším chlazením středu vzorku. Vyšší hodnota tepla tání ve středu vzorku byla pozorována u směsí 2, 4, 6, 8 a 10. U modifikovaných směsí to může být způsobeno štěpením řetězců a následnou delší dobou na tvorbu krystalů právě ve středu vzorku. Při srovnání směsí 1, 3 a 8 jsou hodnoty dodaného množství tepla

velmi rozdílné, což může souviset s rozdílným vlivem modifikátorů na polymerní řetězec při kompaundaci.

Druhý ohřev

Hodnoty teplot tání jednotlivých směsí při druhém ohřevu jsou znázorněny na grafu 19. Při druhém ohřevu, který charakterizuje vliv rychlého zachlazení vzorku (50 °C/min) na nadmolekulární strukturu, došlo k celkovému poklesu teplot tání u všech směsí. Nejnižší teplota tání je opět u směsi 5, která obsahuje největší množství modifikátoru. Zatímco u směsí 1-2 a 7-8, které obsahují stejný typ modifikátoru, byla nižší teplota tání pozorována u směsí s vyšším obsahem modifikátoru, u neznámého modifikátoru (směs 5-6), byl pozorován opačný trend – vyšší teplotu tání vykazoval vzorek s vyšším obsahem modifikátoru. Nižší teplota tání čistého materiálu (směs 10), oproti modifikovaným směsím 1, 3, 4 a 7, by mohl souviset vyšší teplotu tání ve středu vzorku, protože je tam vyšší uspořádanost řetězců.

Množství dodaného tepla při druhém ohřevu je znázorněno na grafu 20. Jak je patrné, množství krystalické fáze (množství tepla tání) je obdobné jako u prvního ohřevu. Pouze u čistého PP (směs 10) a vzorků s vyšším obsahem modifikátorů (2, 4, 6 a 8) můžeme ve srovnání s prvním ohřevem pozorovat významnou změnu hodnot tepla tání u vzorků odebraných ze středu vzorku. Při prvním ohřevu vykazují tyto vzorky mnohem větší absorpci dodaného tepla, což bude pravděpodobně přímo souviset s nižší rychlostí chlazení středu vstřikovaného vzorku. Při druhém ohřevu se hodnoty měření u středu a kraje vzorku vyrovnají a pohybují se u 145 mJ. Pokud zohledníme rozdíl teplot tání u vzorků v druhém skenu, můžeme předpokládat, že nižší teploty tání souvisí s nižší orientací vzorků. K vyrovnání hodnot mezi krajem a středem vzorku dojde i u směsí 2, 4 a 8, což souvisí s vymazáním teplotní historie dané vstřikovacím procesem. U směsí 3-4 a 5-6 je vidět stejný trend jako u prvního ohřevu, to je množství dodaného tepla klesá s vyšším obsahem modifikátoru. Za zmínku stojí fakt, že při srovnání směsí se stejným indexem toku tj. 1, 3 a 8 jsou získané hodnoty teplot tání velmi odlišné. Přidáním malého množství modifikátoru dochází pravděpodobně nejen ke krácení řetězců, ale děj je komplikovaný různým množstvím síťování. Při vyšším obsahu modifikátoru dojde k razantnějšímu štěpení řetězců, jenž

síťování již nemůže kompenzovat. Právě to může být důvodem vyššího množství dodaného tepla do směsi s nižším obsahem modifikátoru.

Třetí ohřev

Teploty tání z třetího ohřevu, charakteristického pomalejším průběhem, je znázorněný na grafu 21. Jak je možné pozorovat, podobně jako v případě druhého ohřevu i v tomto případě došlo k mírnému poklesu hodnot teploty tání u všech testovaných směsí. U směsí 1, 2, 5, 7 a 8 jsou teploty tání téměř stejné jak na kraji vzorku, tak ve středu. Zároveň nejvyšší hodnotu teploty tání při posledním ohřevu ukazuje směs 7 ze všech testovaných směsí. Teplota tání směsí 5 a 6 je mnohem nižší než u ostatních směsí. Jak již bylo zmíněno, souvisí to s velkým štěpením polymerních řetězců, protože v těchto směsích je největší množství modifikátoru (množství peroxidů).

Z grafu 22 je evidentní, že množství absorbovaného tepla na rozrušení krystalické struktury je při zahřívání pomalu chlazené struktury ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) vyšší než tomu bylo v případě rychlejší krystalizace ($50^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Ostatní sledované trendy zůstaly téměř nezměněny. Nejvyšší hodnota tepla je u směsi 5 na kraji vzorku. Regranulovaný materiál (směs 9) potřebuje mnohem větší množství tepla než směs 10, což pravděpodobně souvisí s rozšířením distribuce molekulové hmotnosti z důvodu mechanického namáhání při kompaundaci. Směsi 1, 2 a 8 mají velmi podobné hodnoty tepla. Zároveň u směsí 1, 4, 9, 10 nezáleží na kraji či středu vzorku, hodnoty jsou velmi podobné.

První chlazení

V grafu 23 je vyhodnocena teplota krystalizace testovaných směsí při rychlém chlazení – rychlostí $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na teplotu krystalizace neměla vliv pozice odběru vzorku – střed či kraj zkušebního tělíska – hodnoty teploty krystalizace jsou velmi podobné. Dá se říci, že ani přítomnost modifikátoru příliš neovlivnila tuto teplotu. Všechny směsi mají velmi téměř stejnou teplotu krystalizace, a to kolem 110°C . Nižší hodnoty jsou vidět pouze u směsí 5 a 6, které obsahují vysoké množství modifikátoru.

Narozdíl od podobnosti teplot krystalizace, v případě tepla krystalizace je možné pozorovat velké rozdíly mezi jednotlivými směsmi. Nejvyšší hodnota na grafu 24 je u směsi 5 na krajích vzorku. Naopak kraj vzorku směsi 6 vykazuje nejnižší množství tepla při chlazení. Také regranulovaná směs (směs 9) má vyšší hodnotu odebraného tepla než směs 10. Směs 1 a 2 mají stejné hodnoty množství tepla, proto zde množství modifikátoru nehraje

tak významnou roli. Avšak velký rozdíl je pozorován v případě směsi 3 a 4 – materiálu, který se také liší pouze koncentrací použitého modifikátoru. Jak je zřejmé z grafu 24 má směs 3 více jak dvojnásobnou hodnotu množství odebraného tepla ve srovnání se směsí 4. Tento rozdíl však nemá zjevnou souvislost ani s naměřeným indexem toku taveniny ani s mechanickými vlastnostmi. Podobná odchylka však byla zaznamenána v případě citlivosti viskozity na změnu teploty prováděných tokových experimentů, což by mohlo souviset s již zmiňovaným rozdílem v degradaci (štipání) a zpětném větvení polymerního řetězce v kombinaci s použitým modifikátorem.

Druhé chlazení

Při druhém chlazení, které bylo provedeno s nižší rychlostí – $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, je narušeno od rychlého chlazení již možné pozorovat patrný rozdíl v teplotách krystalizace jednotlivých směsí, což je zobrazeno v grafu 25. Ve srovnání s prvním chlazením se při druhém chlazení teploty zvýšily. Při prvním chlazení byla teplota krystalizace ve směsi 10 nejnižší, naopak při druhém chlazení je nejvyšší a to 122°C , střed vzorku této směsi je o stupeň vyšší. Nejnižší teplota krystalizace je vidět u směsi 6, což je směs s nejvyšším obsahem modifikátoru (vysoký obsah peroxidů).

Poslední graf vyhodnocení DSC měření, graf 26 ukazuje množství odebraného tepla při druhém chlazení. Množství tepla je téměř stejné u směsi 1 a 2, takže množství modifikátoru v těchto směsích nehraje roli. Všechny směsi mají vyšší hodnotu tepla při druhém chlazení. Nejvyšší hodnota je opět u směsi 5 u kraje vzorku, stejně jako při předchozím chlazení. Nejnižší hodnota je u kraje vzorku směsi 6. Čistá směs PP (směs 10) má nižší množství měřeného tepla než směs regranulovaná (směs 9).

Tání směsí se při prvním ohřevu pohybovalo průměrně kolem 70% na levé straně od definovaného píku tání testovaných vzorků. Za předpokladu, že mi uspořádanější krystaly tají při teplotě vyšší, souvisí tato skutečnost s možností dosažení vysoké či nízké míry uspořádanosti zpracovávaných či testovaných materiálů v souladu s použitou technologií vstřikování či rozdílnými rychlostmi chlazení vzorku, jak je evidentní z poklesu na více méně symetrickou hodnotu okolo 58% v případě druhého ohřevu a zpětného nárůstu na průměrnou hodnotu 70% v případě tání struktury zachlazené pomalým procesem. I když při procesu vstřikování došlo k rychlému zachlazení taveniny polymeru od chladné formy, což působilo jako inhibitor krystalizace, bylo možno docílit zvýšení orientace uspořádání polymerních řetězců z důvodu toku. Při třetím ohřevu pak proběhla většina tání uspořádané struktury – 70% – před dosažením maximální rychlosti (dosažením píku tání) tání. Při srovnání tvaru krystalizační křivky je možné pozorovat, že zatímco se při prvním chlazení hodnota vlevo od píku pohybovala z důvodu rychlého chlazení (50°C/min) – málo času na uspořádání řetězců – kolem 58%, při druhém chlazení, následkem pomalejšího chlazení (5°C/min) hodnota poklesla přibližně na úroveň 48%, což je charakteristické pro lepší uspořádání.

ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce ukazuje možnosti průmyslové modifikace polypropylenových směsí. Výrobní odpad je znovu recyklovatelný a přidáním modifikátorů, uvedených v této práci můžeme docílit nejen evidentní změny ve zpracovatelských podmínkách, jedná se například o snížení teploty zpracování, či použitých otáčkách a tlacích, což souvisí s příznivým ovlivněním finanční náročnosti zpracovatelnosti polymerních směsí, ale také s možností využití tohoto odpadu i pro jiné technologie než bylo pro daný materiál původně zamýšleno. Nejdůležitějším faktorem je pak také nejen množství použitého modifikátoru, ale i jeho typ. Použití modifikátoru má za následek nejen významnou změnu distribuce molekulových hmotností, což se mi projeví změnou tokového chování taveniny, ale i změnu dosažené nadmolekulární struktury ve finálním produktu, což mi mění i výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti konečného výrobku.

Z hlediska praxe se potvrdilo, že použití modifikátorů je výhodné jak při výrobě vláken nebo litých výrobků, kde je důležitý vysoký index toku taveniny, ale i možnost zvýšení aplikačního potenciálu výrobního odpadu. U recyklovaného odpadu každým dalším zpracováním dochází ke snížení mechanických vlastností, protože je materiál teplotně namáhán. Z toho důvodu mnohdy nemůže být použit na výrobu původního výrobku. Právě výraznější modifikací tokových vlastností, za předpokladu zachování dostatečných mechanických vlastností, můžeme docílit požadovaných parametrů pro výrobu jiného produktu. Tímto způsobem zvýšíme procento celkové recyklace polymerů, což má za následek snížení nutnosti skládkování či spalování (tepelná recyklace) a v konečném důsledku pozitivní vliv na životní prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BRONZINO, J.D. a J.Y. WONG. *Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press, c2007, 1 v. (various pagings). ISBN 08-493-7888-5
2. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
3. PEACOCK, Andrew J a Allison R CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006. ISBN 978-1-56990-397-1
4. SCHÄTZ, Miroslav, VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. 2. přepr. a dopl.vyd. Praha: VŠCHT, 1988, 276 s
5. ELIAS, Hans-Georg. *An introduction to plastics*. 2nd completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN 35-272-9602-6.
6. Trubky a tvarovky. *HAK VELKOOBCHOD* [online]. 2005 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.hakvelkoobchod.cz/kanalizacni-systemy-trubky-a-tvarovky.html>
7. PP Thermoplast. *Precizní vakuové tvarování* [online]. 2013 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://tiefziehen.com/cz/PP/>
8. KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c1999, x, 559 p. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 51.
9. MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 80-901-5704-1.
10. Petroleum. *Polypropylen* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen.aspx>
11. CARMEN, Albano, José PAPA, Miren ICHAZO, Jeanette GONZÁLEZ a Carmen USTARIZ. Application of different macrokinetic models to the isothermal crystallization of PP/talc blends. *Composite Structures*. 2003, s. 291-302
12. WOODWARD, Arthur E. *Atlas of polymer morphology*. Munich: Hanser, 1989. ISBN 34-461-5175-3
13. POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 205 s. ISBN 978-80-7080-674-6.
14. LAPČÍK, Lubomír a Miroslav RAAB. *Nauka o materiálech II*. Vyd. 2., rozš. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2004, 133 s. ISBN 80-731-8229-7.
15. Polypropylene (PP). *British Plastics Federation* [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/PP.aspx>

16. Polypropylene Processing Guide. *INEOS* [online]. 2007 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: http://www.ineos.com/Global/Olefins%20and%20Polymers%20USA/Products/Technical%20information/ineos_polypropylene_processing_guide.pdf
17. Polypropylene for Foam Extrusion. *Borealisgroup* [online]. 2010 [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: http://www.borealisgroup.com/pdf/literature/borealis-borouge/brochure/K_IN0020_GB_FF_2007_10_BB.pdf
18. WILKIE, C a Alexander B MORGAN. *Fire retardancy of polymeric materials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2010, 823 p., ISBN 14-200-8399-6.
19. BĚŤÁK, Lukáš. Inovativní modifikace polypropylenu. *Chempoint*. 2011. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/betak>
20. KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. vyd. Brno: Vutium, 2003, 172 s. ISBN 80-214-2127-4.
21. AL-MALAIKA, Ed. by S. *Reactive modifiers for polymers: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. ed. London [u.a.]: Blackie Acad., 1997, 172 s. ISBN 07-514-0265-6.
22. MAIER, Clive a Teresa CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998. ISBN 978-188-4207-587
23. NEUHÄUSL, Ing. Emil. Problematika vstřikování recyklovaných termoplastů. *MM Průmyslové spektrum* [online]. Praha: SEND Předplatné s.r.o, 2011 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/problematika-vstrikovani-recyklovanych-termoplastu.html>
24. Ekokomunikace. *Ekokom* [online]. 2008 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: http://www.ekokom.cz/uploads/attachments/Klienti/Ekomunikace/EKOKOMunikace_05-08.pdf
25. Lab-Compounder KETSE 20/40 D. *Brabender* [online]. 2010 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: http://www.brabender.com/fileadmin/dateien/gb/download/kunststoff/download/broschueren/extruder/25086_E_KETSE_20_40.pdf
26. VSTREKOVACIE STROJE - MITSUBISHI. *KM-System* [online]. 2007 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: http://km-system.cz/sk/vstrekovacie_stroje_-_mitsubishi/vstrekovacie_stroje/elektricke/mitsubishi_180_met3.html
27. Lab Equipment - Lab Equipments - General. *Labfish* [online]. [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://labfish.de/en/shop.html>
28. *DATA SHEET / SPECIFICATIONS MELT - VISCOSITY MODIFIER MASTERBATCH VM PP 5X*. Polytechs s.a.s France, 2009.
29. *DATA SHEET / SPECIFICATIONS MELT - VISCOSITY MODIFIER MASTERBATCH VM PP 10X*. Polytechs s.a.s France, 2011.

30. RECYKLACE a využití odpadu. *Igelit.net* [online]. 2011 [cit. 2013-05-17]. Dostupné z:
http://igelit.net/?mn_page=5

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
PE-HD	Vysokohustotní polyetylen
PS	Polystyren
PU	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
HMS	Materiál s vysokou pevností taveniny
MFI	Hmotnostní index toku taveniny
T	Teplota
exp	Exponent
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ITT	Index toku taveniny
η	Viskozita
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
a	Empirická konstanta
K_1	Empirická konstanta
n	Index neneutonského chování
η_0	Newtonská viskozita
α	Teplotní funkce

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Strukturní vzorec polyetylenu	12
Obrázek 2	Žebrované kanalizační potrubí z PE-HD[6]	12
Obrázek 3	Schéma molekulární struktury PP[10]	14
Obrázek 4	Obecné výrobní schéma polypropylenu v suspenzi [10]	16
Obrázek 5	Příklad výrobku z PP pěny [17].....	20
Obrázek 6.	Monobloky berlí vstřikované z regranulovaného polypropylenu [23].	24
Obrázek 7	Lab Compounder KETSE 20/40 [25].....	31
Obrázek 8	Vstřikovací stroj Mitsubishi 180 MEt III [26]	35
Obrázek 9	Tvar vstříknutých tělísek se studeným spojem.....	36
Obrázek 10	Tvar vstříknutých tělísek bez studeného spoje.....	36
Obrázek 11	METTLER TOLEDO DSC 1 [27]	53
Obrázek 12	Schéma vzorku pro DSC analýzu.....	54

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přípravené směsi	30
Tabulka 2 Parametry dvoušneku	31
Tabulka 3 Teploty jednotlivých zón dvoušnekového kompauderu pro směsi 1-4 a 7-10	32
Tabulka 4 Teploty jednotlivých zón dvoušnekového kompauderu pro směsi 5 a 6	32
Tabulka 5 Parametry vstřikovacího stroje [26]	33
Tabulka 6 Podmínky pro vstřikování směsí 1-4, 7-10	34
Tabulka 7 Podmínky pro vstřikování směsi 5 a 6	34
Tabulka 8 Vypočtené hodnoty provedených fitu pro směsi 1-5	42
Tabulka 9 Vypočtené hodnoty provedených fitu pro směsi 1-5	42
Tabulka 10 Navážky vzorku na DSC	54

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Hmotnostní index toku taveniny jednotlivých testovaných směsí.....	38
Graf 2 Výsledky z kapilárního reometru: Závislost viskozity na smykové rychlosti směsi 8.....	40
Graf 3 Závislost viskozity na smykové rychlosti směsi 10, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu	41
Graf 4 Závislost viskozity na smykové rychlosti směsi 1, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu	41
Graf 5 Závislost viskozity na smykové rychlosti směsi 6, plné symboly znázorňují experimentální data, prázdné symboly fitovaná data získaná pomocí Carreau-Yasudova modelu	42
Graf 6 Tahová křivka směsi 9 - tělíska se studeným spojem (závislost napětí na tažnosti)	44
Graf 7 Závislost Youngova modulu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska.....	45
Graf 8 Závislost poměrného prodloužení na horní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska.....	45
Graf 9 Závislost napětí na horní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska	46
Graf 10 Závislost poměrného prodloužení na dolní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska.....	46
Graf 11 Závislost napětí na dolní mezi kluzu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska	47
Graf 12 Závislost jmenovitého poměrného prodloužení při přetrhu na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska	47
Graf 13 Závislost napětí při přetržení na daných směsích a přítomnost studeného spoje tělíska	48
Graf 14 Ukázka rázové houževnatosti první směsi.....	51
Graf 15 Závislost rázové houževnatosti směsí na přítomnosti studeného spoje.....	52
Graf 16 DSC vyhodnocení směsi 10 středu a kraje vzorku	55

Graf 17 Vyhodnocení teploty tání směsí při prvním ohřevu.....	56
Graf 18 Vyhodnocení množství tepla směsí při prvním ohřevu	56
Graf 19 Vyhodnocení teploty tání směsí při druhém ohřevu	57
Graf 20 Vyhodnocení množství tepla směsí při druhém ohřevu	57
Graf 21 Vyhodnocení teploty tání směsí při třetím ohřevu.....	58
Graf 22 Vyhodnocení množství tepla směsí při třetím ohřevu	58
Graf 23 vyhodnocení teploty krystalizace směsí při prvním chlazení	59
Graf 24 Vyhodnocení množství tepla směsí při prvním chlazení.....	59
Graf 25 Vyhodnocení teploty krystalizace směsí při druhém chlazení.....	60
Graf 26 Vyhodnocení množství tepla směsí na druhém chlazení.....	60