

## Diplomová práce

# Využití recyklátu pryže z tenisových míčků v plastových dílech

*Studijní program:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

*Autor práce:*

**Bc. Zdeněk Vácha**

*Vedoucí práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

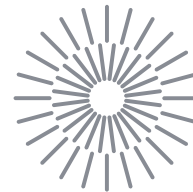
Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:*

Ing. Dalibor Kopáč, Ph.D.

Škoda Auto, a.s.

Liberec 2024



## Zadání diplomové práce

# Využití recyklátu pryže z tenisových míčků v plastových dílech

<i>Jméno a příjmení:</i>	<b>Bc. Zdeněk Vácha</b>
<i>Osobní číslo:</i>	S22000260
<i>Studijní program:</i>	N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
<i>Zadávací katedra:</i>	Katedra strojírenské technologie
<i>Akademický rok:</i>	2023/2024

### Zásady pro vypracování:

Podnětem zadání diplomové práce je spolupráce katedry strojírenské technologie s vývojovým oddělením EKX ve ŠKODA AUTO a.s., které má mimo jiné na starost problematiku vývoje materiálu jak v oblasti karoserie, tak interiéru vozidla. Téma souvisí s udržitelností materiálů v automobilovém průmyslu podporující cirkulární ekonomiku plastových dílů. Cílem diplomové práce je možnost využití recyklátu pryže z tenisových míčků v plastových dílech pro automotive. Důležitou roli hraje přitom jeho recyklovatelnost. V rámci experimentální studie bude použita recyklovaná pryž z tenisových míčků bez meltonu. Při kompaundaci s termoplastem bude nutné vybrat vhodnou frakci - velikost částic recyklované pryže. Experimentální měření bude realizováno v laboratořích na katedře strojírenské technologie a ŠKODA AUTO a.s.

Zásady pro vypracování diplomové práce:

1. Literární rešerše na dané téma – udržitelné polymerní materiály, recyklace polymerů, zejména pryží, apod.
2. Ve spolupráci s firmou ŠKODA AUTO a.s. výběr vhodného termoplastu, charakteristika vstupních materiálů, výběr vhodné frakce velikosti částic recyklované pryže, příprava experimentu
3. Kompaundace pryže s termoplasty
4. Vstřikování zkušebních těles pro hodnocení užitných vlastností materiálových struktur
5. Studie základních fyzikálních vlastností výstřiků
6. Klimatické stárnutí a zhodnocení jeho vlivu na užitné vlastnosti materiálových struktur
7. Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse, návrh uplatnění materiálu v automotive.



*Rozsah grafických prací:* obrázky, tabulky, grafy  
*Rozsah pracovní zprávy:* cca 50 stran textu  
*Forma zpracování práce:* tištěná/elektronická  
*Jazyk práce:* čeština

### **Seznam odborné literatury:**

- [1] SADHAN, K. De., ISAYEV, Avraam and KHAIT, Klementina. *Rubber Recycling*. Boca Raton: Taylor and Francis/CRC Press, 2005. ISBN 978-0849315275.
- [2] KIM, Kuk Jin, SAHA, Prosenjit, SABU Thomas, HAPONIUK, T. Józef and ASWATHI, M. K. *Rubber Recycling: Challenges and Developments*. London: Royal Society of Chemistry, 2018. ISBN 978-1-78801-084-9.
- [3] FORREST, J. Martin. *Recycling and Re-use of Waste Rubber*. Berlin: De Gruyter, 2019. ISBN 978-3110644005.
- [4] FRANCIS, Raju, ed. *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2017. ISBN 978-3-527-68900-2
- [5] Mezinárodní předpisy a normy  
[6] Podnikové předpisy VW

*Vedoucí práce:* Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.  
Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:* Ing. Dalibor Kopáč, Ph.D.  
Škoda Auto, a.s.

*Datum zadání práce:* 6. listopadu 2023  
*Předpokládaný termín odevzdání:* 6. května 2025

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.  
děkan

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
garant studijního programu

V Liberci dne 6. listopadu 2023

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

# Využití recyklátu pryže z tenisových míčků v plastových dílech

## Abstrakt

Diplomová práce se zabývá možností využít pryžový recyklát z tenisových míčků pro výrobu polymerních dílů v oblasti automotive. Práce je rozdělena na dvě části, a to teoretickou a experimentální. Teoretická část je věnována elastomerům, materiálovému složení a procesu výroby tenisového míče, dále pak obecně tématu recyklace polymerů, které je rozvinuto pro případy recyklace pryží a konkrétně i tenisového míče. Experimentální část práce se na počátku zabývá strukturní analýzou získaného recyklátu a volbou vhodné matrice pro kompaundování. Následuje proces výroby zkušebních těles, jejich stárnutí a stanovení mechanických, tepelných a aplikačních vlastností studovaného materiálu. Výsledky zkoušek poukazují na to, že přítomnost recyklátu o frakci 1,5 mm v PP matrici způsobila vlivem koncentrace napětí výraznou ztrátu tažnosti materiálu a rázové odolnosti, naopak došlo k zachování tepelných vlastností. Výsledky aplikačních vlastností poté naznačují, že studovaná polymerní směs je vhodná k použití pouze v exteriéru vozidla, a to za předpokladu jeho dodatečné aditivace pigmenty a UV stabilizátory, případně modifikátory houževnatosti.

## Klíčová slova

Recyklace, tenisový míč, pryžový recyklát, udržitelný materiál, cirkulární ekonomika

# Use of recycled rubber from tennis balls in plastic parts

## Abstract

The diploma thesis deals with the possibility of using rubber recyclate from tennis balls for the production of polymer parts in the automotive industry. The thesis is divided into two parts, namely the theoretical and experimental. The theoretical part is dedicated to elastomers, material composition and the process of tennis ball production, then the general topic of polymer recycling is developed for the cases of rubber recycling and specifically tennis ball recycling. The experimental part of the thesis initially deals with the structural analysis of the obtained recyclate and the choice of a suitable matrix for compounding. This is followed by the process of manufacturing the test specimens, their aging and the determination of the mechanical, thermal and application properties of the material under study. The results of the tests indicate that the addition of recyclate with a fraction of 1.5 mm in the PP matrix caused a significant loss of material elongation and impact resistance due to stress concentration, while thermal properties were maintained. The results of the application properties then indicate that the studied polymer blend is only suitable for use in the exterior of the vehicle, provided it is additionally modified with pigments and UV stabilisers or toughness modifiers.

## Keywords

Recycling, tennis ball, rubber recyclate, sustainable material, circular economy

## Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za cenné poznatky, rady a odborná doporučení. Dále bych rád vyjádřil poděkování Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za výrobu zkušebních těles. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Materiálové laboratoři Škoda za podporu během zpracovávání diplomové práce a ochotnou pomoc s realizací materiálových zkoušek a oddělení EKX za poskytnutí námětu k diplomové práci. Na závěr děkuji také své rodině a partnerce za neutuchající podporu během celé doby studia.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
2.1	Elastomery .....	13
2.2	Materiálová struktura tenisového míče.....	16
2.3	Výroba tenisových míčů .....	18
2.4	Recyklace polymerů .....	21
2.5	Recyklace pryží .....	23
2.5.1	Devulkanizace.....	26
2.5.2	Drcení pryže.....	28
2.6	Recyklace tenisových míčů .....	30
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>32</b>
3.1	Charakteristika vstupních materiálů .....	33
3.1.1	FTIR analýza recyklátu.....	36
3.1.2	DSC analýza recyklátu.....	38
3.1.3	TGA analýza recyklátu .....	41
3.1.4	FTIR analýza nespalitelných zbytků pryže.....	43
3.2	Výroba a stárnutí zkušebních těles .....	44
3.2.1	Kompaundace a granulace .....	44
3.2.2	Vstřikování zkušebních těles a desek .....	46
3.2.3	Tepelné stárnutí.....	47
3.3	Mikroskopická analýza mezifázového rozhraní .....	49
3.3.1	Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem.....	49
3.3.2	Analýza digitálním mikroskopem.....	53
3.4	Analýza mechanických vlastností.....	55
3.4.1	Tahová zkouška.....	55
3.4.2	Ohybová zkouška.....	56
3.4.3	Zkouška rázové a vrubové houževnatosti .....	57
3.5	Stanovení tepelných vlastností pro užití dílu v automotive.....	58
3.5.1	Stanovení teploty průhybu při zatížení .....	58
3.5.2	Zkouška hořlavosti materiálu.....	59
3.6	Stanovení aplikačních vlastností pro užití dílu v automotive .....	60
3.6.1	Zkouška pádem koule a zkouška probělení .....	61

3.6.2	Xenotest .....	64
3.6.3	Emisivita materiálu .....	66
<b>4</b>	<b>Vyhodnocení a diskuse výsledků .....</b>	<b>72</b>
4.1	Vyhodnocení mechanických vlastností .....	72
4.1.1	Vyhodnocení tahových vlastností .....	74
4.1.2	Vyhodnocení ohybových vlastností .....	77
4.1.3	Vyhodnocení rázových vlastností .....	78
4.2	Vyhodnocení tepelných vlastností .....	84
4.2.1	Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení .....	84
4.2.2	Vyhodnocení hořlavosti materiálu .....	85
4.3	Vyhodnocení aplikačních vlastností materiálu .....	86
4.3.1	Vyhodnocení zkoušky pádem koule a probělení.....	86
4.3.2	Vyhodnocení stárnutí pomocí xenotestu .....	86
4.3.3	Vyhodnocení emisivity materiálu .....	87
<b>5</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>91</b>
	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>93</b>
	<b>Seznam příloh .....</b>	<b>101</b>

## Seznam zkratek

BR	Rychlost hoření	$\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$
D	Průměr šneku extrudéru	mm
$E_C$	Korigovaná energie potřebná k přeražení tělesa	J
$E_f$	Modul pružnosti v ohybu	MPa
$E_{\text{nom}}$	Nominální energie kyvadla	J
$E_p$	Potenciální energie	J
$E_t$	Modul pružnosti v tahu	MPa
MVR	Objemový index toku taveniny	$\text{cm}^3\cdot 10\text{min}^{-1}$
T	Termodynamická teplota	K
$T_2$	Teplota s úbytkem 2 % hmotnosti	$^{\circ}\text{C}$
$T_f$	Teplota průhybu při zatížení	$^{\circ}\text{C}$
$T_g$	Teplota zesklnění	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{inf}}$	Teplota s nejvyšší rychlostí úbytku hmotnosti	$^{\circ}\text{C}$
$a_{cA}$	Vrubová houževnatost	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
$a_{cU}$	Rázová houževnatost	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
b	Šířka zkušebního tělesa	mm
$b_A$	Šířka zkušebního tělesa pod vrubem	mm
g	Gravitační zrychlení	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
h	Tloušťka zkušebního tělesa	mm
$h_p$	Výška	m
m	Hmotnost	kg
s	Dráha hoření	mm
t	Doba hoření	s
$\Delta G_m$	Změna Gibbsovy volné energie mísení	J
$\Delta H_m$	Změna entalpie mísení	J
$\Delta S$	Změna entropie mísení	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
$\varepsilon_m$	Poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu	%
$\varepsilon_{tb}$	Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	%
$\sigma_{fM}$	Mez pevnosti v ohybu	MPa
$\sigma_m$	Mez pevnosti v tahu	MPa



BR	Butadienový kaučuk
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
IR	Isoprenový kaučuk
MB	Masterbatch
NR	Přírodní kaučuk
PA	Polyamid
PET	Polyethylentereftalát
PP	Polypropylen
SBR	Styren-butadienový kaučuk
ATR	Zeslabená totální reflektance
BSE	Zpětně odražené elektrony
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie
EDX	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDT	Zkouška teploty průhybu při zatížení
NIR	Spektroskopie v blízké infračervené oblasti
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
UV	Ultrafialové spektrum
XRF	Rentgenová fluorescenční technologie
ECHA	Evropská agentura pro chemické látky
ITF	Mezinárodní tenisová federace
ŠA	Škoda Auto
VW	Volkswagen

# 1 Úvod

V současné době, kdy se společnost stále více soustředí na téma udržitelnosti a snižování ekologického dopadu výrobních procesů, je stále důležitější vytvářet a inovovat materiály, které vyhovují náročným technickým požadavkům, ale také respektují životní prostředí. Jedním z klíčových kroků k udržitelnosti průmyslové výroby je vývoj polymerních materiálů, které splňují základní principy cirkulární ekonomiky, mezi něž patří zásada znovuvyužívání výrobků a vytěžení jejich materiálového potenciálu po konci životního cyklu [1]. V rámci ekologických zájmů společnosti a snahy o minimalizaci odpadů je zjevné, že recyklace hraje klíčovou roli v budoucnosti výroby polymerních dílů. Přidáváním recyklátu do polymerní matrice je snižována spotřeba nového materiálu a zároveň je materiálově využit výrobek, který již nedokáže sloužit svému původnímu účelu. Udržitelnost a cirkulární ekonomika tedy nejsou pouze moderním pojmem, ale stávají se normou, kterou musí průmyslové odvětví přijmout a implementovat do svých procesů. Klíčovým faktorem je schopnost vytvořit výrobky, které mají nejen ekonomický smysl, ale zároveň mohou konkurovat tradičním, méně udržitelným materiálům. V tomto ohledu nabízí polymery s podílem recyklátu velký potenciál.

V kontextu ekologie a udržitelnosti je zapotřebí zohlednit i marketingové a legislativní hledisko problematiky. Dle interních průzkumů firmy Škoda Auto se zákazníci začínají velmi aktivně zajímat o ekologickou stopu a dopad na životní prostředí polymerních součástí nově prodávaných vozů. Zejména zákazníci mladších generací poté dbají na to, aby materiály použité k výrobě vozů byly udržitelné a ideálně uhlíkově neutrální. S tím souvisí i rostoucí tlak ze strany Evropské unie na společnosti, které se zabývají výrobou plastových dílů. Dle nařízení Evropského parlamentu a rady o požadavcích na oběhovost projektů vozidel [2] musí od roku 2031 polymerní díly určené pro automotive obsahovat minimálně 25 hm. % recyklátu z postspotřebitelských výrobků [2].

V souladu s výše uvedenou problematikou se tato diplomová práce, která vznikla ve spolupráci s firmou Škoda Auto, zabývá možností využití pryžového recyklátu z tenisových míčů, které jsou na konci svého životního cyklu, pro výrobu polymerních dílů v oblasti automotive. Výběr typu recyklátu proběhl ve spolupráci s firmou Dropp, která se zabývá nakládáním s ohranými tenisovými míči. Dle jejich statistik se k roku 2024 v Evropě každoročně spotřebuje 71 milionů tenisových míčů, přičemž recyklováno nebo znovuvyužito je pouze 0,1 % z nich [3]. Cílem práce je zhodnotit, zda je pryžový recyklát vhodným částicovým plnivem pro výrobu polymerních součástí osobních automobilů a případně nalézt vhodnou možnost jejich aplikace.

## 2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se zabývá charakteristikou elastomerů a vzhledem k zaměření experimentální části práce je zde kladen zřetel primárně na jeden z jeho konkrétních produktů, kterým je tenisový míč. V teoretické části je rozebrána materiálová struktura tenisového míče, způsob jeho výroby a ekologická stopa. S tím souvisí i téma recyklace, které je zaměřeno primárně na kaučuky, zejména pak na tenisové míče.

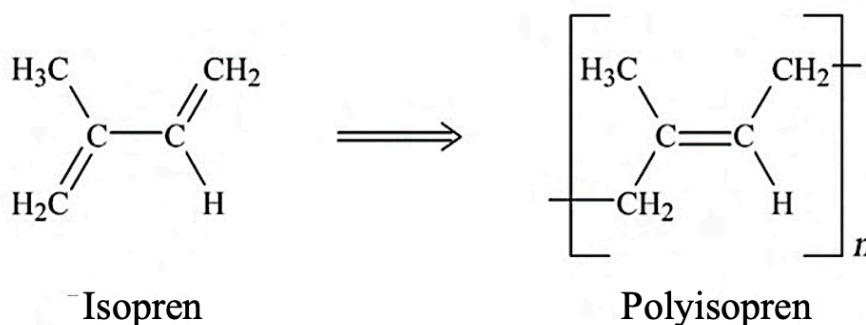
### 2.1 Elastomery

Elastomery jsou skupinou makromolekulárních látek, která je charakteristická, jak již název napovídá, svou vysokou pružností v širokém teplotním rozsahu. Teplota skelného přechodu je u této skupiny polymerů velmi nízká (cca  $-55$  až  $-85$  °C) [4]. Za standardních podmínek lze materiál velmi silně deformovat bez známek porušení jeho integrity, přičemž jde o deformaci vratnou. Další vlastností, díky které jsou elastomery tak často využívány, je schopnost absorbovat a rozptýlovat mechanickou energii, což umožňuje jejich využití například při výrobě tlumičů. Dalšími charakteristickými znaky jsou například relativně nízký Youngův modul pružnosti a naopak velmi vysoké poměrné prodloužení. Mezi zástupce nejvyužívanějších elastomerů se řadí přírodní (NR), isoprenový (IR), butadienový (BR), styren-butadienový kaučuk (SBR) či ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) [5].

**Přírodní kaučuk** byl pro západní civilizaci objeven v době kolonizace Jižní Ameriky. Právě tam původně rostly stromy, dnes nazývané kaučukovníky, které jsou charakteristické vytékáním surového kaučuku (latexu) po naříznutí jejich kůry. Materiál byl místními nazván „Cau-uchu“, což v překladu znamená „plačící dřevo“ [6]. Dnes je tento materiál označován jako přírodní kaučuk. Jeho vlastnosti byly silně závislé na teplotě, neboť v chladném prostředí působil tvrdě, a naopak v teplém prostředí velmi tvárně a lepivě. Důležitým milníkem, který nastal v roce 1839, byl objev vulkanizace (zesíťování makromolekul). Nezávisle na sobě ho učinili průmyslníci Charles Goodyear z USA a Thomas Hancock z Velké Británie [6]. Zdokonalili tím materiál, který byl využitelný v širším teplotním rozsahu a tím celkově dramaticky zvětšili škálu využitelnosti kaučuků. Až do počátku dvacátého století byl kaučukovník (*Hevea brasiliensis*) jediným zdrojem tohoto elastomeru. Z Jižní Ameriky byly kaučukovníkové lesy postupně uměle vysázeny převážně v jihovýchodní Asii, aby byla uspokojena jejich rostoucí poptávka. Teprve poté byl objeven způsob výroby syntetického kaučuku, téměř sto let po objevu vulkanizace kaučuku sírou. Do dnešního dne se spotřeba kaučuku, ať už přírodního

nebo syntetického, neustále zvyšuje [7]. Mezi jejich nejčastější aplikační příklady patří pneumatiky a hadice v rámci automobilového průmyslu, opláštění vodičů v elektrotechnickém průmyslu nebo těsnění a izolace ve stavebnictví [5, 8].

Z chemického hlediska je přírodní kaučuk cis-1,4 polyisopren, jehož strukturní vzorec je uveden na obrázku 2.1 a je přítomen v kaučukových rostlinách ve formě latexu. Přírodní latex je koloid, tedy disperzní soustava, jejíž velikost částic se pohybuje v rozmezí 20 až 3000 nm. Dispergovanou fází je převážně kaučukový uhlovodík ve sférickém tvaru chráněném vrstvou adsorbovaných proteinů a fosfolipidů a disperzním prostředím je voda. Minoritní zastoupení mají poté i pryskyřice, lipidy, steroly nebo minerální látky. V poměru lze vyjádřit, že v čerstvém latexu je nejvíce zastoupena voda (55 až 60 %), kaučuk (30 až 40 %) a zbytek tvoří ostatní výše zmíněné látky [5].



**Obrázek 2.1** Strukturní vzorec isoprenu a polyisoprenu, upraveno dle [9]

Přírodní kaučuk je lineární biopolymer s dlouhým řetězcem molekul. Průměrná molekulová hmotnost se pohybuje mezi ( $3 \times 10^4$  až  $10^6$ ) g/mol. Rozložení molární hmotnosti je výrazně bimodální. Část kaučuku, označovaná jako makrogel, podléhá síťování už v cévách kaučukovníků a značně ovlivňuje jeho viskozitu během skladování [5].

Při vulkanizaci reaguje kaučuk s vulkanizačními činidly, urychlovači reakce, aktivátory a inhibitory (sírou, dialkylperoxidem aj.) při zvýšené teplotě (cca 150 °C) [6]. Lineární polymer je zesíťován a stává se trojrozměrným tím, že vzniká menší množství příčných vazeb mezi makromolekulami a vzniká pryž. V rámci tohoto procesu je kaučuk rovněž aditivován přísadami, které příznivě mění jeho vlastnosti dle dalšího zamýšleného využití. Jedná se například o vyztužující prášková plniva, změkčovadla (oleje) pro lepší zpracovatelnost nebo antidegradanty (antiozonanty, antioxidanty) pro vyšší stabilitu. Ve speciálních případech jsou přidávána nadouvadla, pigmenty či retardéry hoření. Vulkanizace patří mezi náročné procesy, a to jak mechanicky, tak i energeticky. Prvním krokem vulkanizace je tvorba aktivního siřného činidla, urychlovačů a aktivátorů. Po odtržení atomu vodíku z polyisoprenu vzniká meziprodukt vázaný na polysulfidickou pryž, který tvoří polysulfidické příčné vazby. Polysulfid v příčných

vazbách a síťově vázané fragmenty urychlovače se zkracují. Struktura příčných vazeb, jejich četnost a typ modifikace řetězce, má zásadní vliv na fyzikální vlastnosti vulkanizátu (pryže). Obecně je vulkanizací dosaženo vysoké pevnosti, odolnosti proti únavě při zachování vysoké pružnosti materiálu. Právě díky své síťované struktuře může být pryž vysoce vratně deformována, přičemž nebude poškozena. Vulkanizaci kaučuku lze provést i bez použití síry, pomocí organických peroxidů. V tomto případě je však nezbytné zamezit přítomnosti kyslíku při reakci. V opačném případě by došlo k oxidaci pryže. Výsledný produkt je poté zesíťován jednoduchými vazbami uhlík – uhlík, což zajišťuje jeho mimořádnou odolnost vůči tepelnému namáhání [5, 9]. Existuje i hybridní metoda vulkanizace za použití síry i peroxidu. Kruželák a kol. [10] zkoumal vliv typu vulkanizačního činidla na fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu. Vulkanizát zesíťovaný za přítomnosti síry i peroxidu vykazoval nižší hustotu příčných vazeb a zároveň měl vyšší pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení, než vulkanizát zesíťovaný pouze sírou nebo peroxidem [10].

Stejně jako u jiných typů polymerů je při exploataci (užívání výrobku) patrné stárnutí vulkanizátu. Příčinami jsou chemické reakce vyvolané zvýšenou teplotou, oxidací nebo ozonizací. Nejzásadnější účinek na pryž má právě ozon, který velmi snadno reaguje s dvojnými vazbami kaučukového uhlovodíku a materiál křehne. Průvodním znakem při ozonizaci jsou praskliny charakteristicky kolmé ke směru napětí. Vzdušný kyslík je příčinou oxidačního stárnutí. Oproti ozonu se ovšem jedná o dlouhodobý proces (desítky let). Kyslík reaguje s dvojnými vazbami a vznikají hyperoxidy, které se rozpadají na volné radikály. Ty způsobují řetězovou reakci, jejíž důsledkem je štěpení makromolekul kaučuku. Podstatný účinek má i anaerobní stárnutí při zvýšené teplotě. Polysulfidické vazby přechází vlivem zvýšené teploty na vazby disulfidické a monosulfidické. Uvolněná síra poté způsobuje dodatečné síťování [6].

**Syntetické kaučuky** vznikají adiční polymerizací. Jednotlivé monomery se začleňují do rostoucího polymerního řetězce. Průměrná molární hmotnost je při této reakci stabilní a distribuční křivka relativně úzká. Syntetická výroba vede k lepší kontrole mezimolekulárního i intermolekulárního složení. Zatímco přírodní kaučuk má při některých aplikacích nedostatečnou odolnost vůči oxidaci, světlu nebo teplu, syntetické kaučuky lze velmi výrazně modifikovat a tyto nedostatky odstranit. Příkladem modifikací jsou například změna složení elastomeru, změna orientace monomerů, kombinace různých monomerů nebo tvorba blokových kopolymerů. Mikrostrukturu a orientaci monomerních jednotek lze změnit volbou reakčních podmínek a katalyzátorů. Vulkanizace syntetických kaučuků probíhá podobně jako u přírodních kaučuků. Reakce je zahájena zahřátím na vulkanizační teplotu, během které vznikají příčné vazby [5]. Nejčastěji využívanými syntetickými kaučuky jsou styren-butadienový kaučuk (SBR), dále

butadienový kaučuk (BR) a isoprenový kaučuk (IR). Všechny tyto kaučuky patří mezi dienyé elastomery. Dalším typem jsou elastomery s nasycenými páteřními polymerními řetězci, které vynikají svou odolností vůči světlu a oxidaci. Zástupci jsou ethylen-propylenový kaučuk (EPM) a ethylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM) [11].

## 2.2 Materiálová struktura tenisového míče

Tenisový míč je herní pomůcka využívána a zdokonalovaná již po staletí v různých civilizacích. Různé hry, podobající se dnešnímu tenisu, byly zdokumentovány již cca 2000 let před naším letopočtem. Starověcí Egypťané, Řekové a Římané vymysleli řadu her, při nichž používali různé typy míčů – duté, nafouknuté nebo pískem plněné. Materiálová podstata byla většinou živočišná. Jednalo se o kůži nebo vnitřnosti tehdy chovaných zvířat. Vznik tenisu, tak jak je znám dnes, je datován do třináctého století. O tři století později byl poprvé definován standard pro výrobu tenisového míče. V roce 1874, desítky let po objevu vulkanizace kaučuku sírou, byl vytvořen první moderní tenisový míč, který je až na drobné úpravy používán do současnosti. Jednalo se o gumovou kouli potaženou dvěma kusy bílého flanelu. Tato struktura vykazovala výraznou odolnost proti opotřebení [12].



*Obrázek 2.2 Řez tlakovým tenisovým míčem*

Za posledních 150 let se design tenisového míče příliš nezměnil. Fundamentálně je tenisový míč tvořen sférickým vnějším obalem, vnitřní částí, která je nazývána jádrem a je tvořena dvěma stejně velkými hemisférami, obalenými dvěma vrstvami určitého materiálu, který se v průběhu let měnil a vyvíjel. Na obrázku 2.2 je vyobrazen řez tenisovým míčem, kde je patrné rozhraní mezi vnějším obalem a jádrem. Z hlediska konstrukce jsou rozlišovány dva typy tenisových míčů: tlakové a beztlakové. Beztlakové míče byly vyvinuty za účelem prodloužení jejich životnosti (dochází k jejich pomalejšímu opotřebení), čímž jsou velmi oblíbené

u neprofesionálních hráčů. Mají silnější pryžovou stěnu a menší hustotu, tím pádem stejnou hmotnost a odskok, jako tlakové míče. Přesto se na velkých turnajích využívají tlakové míče, které mají vyšší dynamiku a rychlost. Z materiálového hlediska je mezi míči rozdíl ve složení jádra, viz tabulka 2.1. Přesné složení směsi pro výrobu jádra, ale i obalu je obchodním tajemstvím výrobců, nicméně většina složek je identifikovatelná chemickými analýzami. Dominantním materiálem pro výrobu jádra tenisového míče je přírodní kaučuk, který bývá často doplněn butadienovým kaučukem. Surový přírodní kaučuk obvykle vyžaduje další příměsi, aby se zlepšily jeho požadované vlastnosti. Jedná se zejména o plniva, změkčovadla (plastifikátory), akcelerátory vulkanizace či běloby. Konkrétně se používá jílové plnivo (kaolín), uhličitan vápenatý, uhličitan hořečnatý, oxid zinečnatý, oxid titaničitý a síra. Složení jádra se liší také dle povrchu, na který jsou míče určeny. Podle toho je také určena barva jednotlivých jader. Například černá jádra jsou vlivem většího množství uhlíkových složek těžší a používají se na antukových kurtech [13, 14].

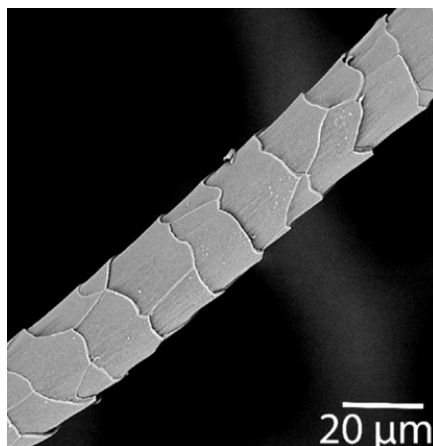
**Tabulka 2.1** Základní složení jader tenisových míčů, upraveno dle [13]

Složení jádra tenisového míče (v %)			
Tlakové jádro		Beztlakové jádro	
Přírodní kaučuk	56	Přírodní kaučuk	64
Kaolín	18	Vysocestyrenová pryskyřice	19
Uhlíková čern (GPF)	17	Kaolín	13
Oxid zinečnatý	5	Síra	2
Síra	2	Kyselina stearová	1,5
Difenyl Guanidín	1	Akcelerátor	0,5
Cyklohexyl Benthiazyl Sulphenamid	1		

Povrchová vrstva míče se skládá obvykle z vlněných a polyamidových vláken v saténové vazbě. Vazba je definována jako propletení přízí a skládá se z osnovy, což jsou vlákna po délce tkaniny, a útku, což jsou příčná vlákna vetkaná do osnovy. Hladká vazba je nejzákladnějším uspořádáním přízí, kdy vlákna osnovy a útku procházejí střídavě přes sebe a pod sebou. Naproti tomu saténová vazba je komplexnější a je tvořena útkovými vlákny, která procházejí přes několik po sobě jdoucích osnovních vláken než projdou pod jedním nebo dvěma osnovními vlákny [15]. Tento vzor se opakuje a rozkládá se v řadách. Přibližně 80 % povrchu tedy tvoří útkový materiál, který je tvořen polyamidem a vlnou. Osnova je obvykle tvořena bavlněnými přízemi, které dodávají tkanině pevnost. Vlněná vlákna jsou charakteristická svou pružností, ohebností a roztažností díky své struktuře překrývajících se šupinek, které jsou patrné na obrázku 2.3 a které jim dávají jedinečnou schopnost plstění (plst' je plošná textilie vyrobená



ze vzájemně zaklesnutých vláken). Polyamidová vlákna mají vysokou pevnost v tahu. Kombinací polyamidových a vlněných přízí lze dosáhnout velmi pevného vlákna s dobrou roztažností a otěruvzdorností. Podíl polyamidu a vlny je také klíčový pro vliv vlhkosti na tenisový míč. Polyamid má mnohem nižší absorpci vlhkosti než vlna. Vzniklá povrchová tkanina se rovněž často nazývá melton [13, 14].



*Obrázek 2.3 SEM snímek vlákna vlny [16]*

## 2.3 Výroba tenisových míčů

V současné době pochází většina nově vyrobených tenisových míčů z Číny, Thajska nebo z Filipín. Důvodem přitom není pouze levnější pracovní síla oproti Evropě nebo Severní Americe, kde se tenis hraje nejvíce. Roli hraje skutečnost, že se v těchto asijských zemích či v jejich okolí pěstují kaučukovníky, které jsou zdrojem kaučuku, základního materiálu pro výrobu tenisových míčů [17]. Surový kaučuk je transportován ve velkých kontejnerech ke zpracování. Před začátkem výroby je struktura materiálu mechanicky zjemněna a aditivována.

Na počátku samotné výroby tenisového míče je předpřipravena kaučuková směs ve formě pelet, které jsou vloženy do formy hydraulického lisu, ve které se za přesně definovaného tlaku a teploty (cca 150 až 160 °C po dobu 2,5 minuty) lisují půlkruhová jádra, která jsou zobrazena na obrázku 2.4. Jádra jsou vyndána z formy a zbavena přebytečného kaučuku pomocí specializovaných nožů na tvarovačích a následně jsou hrany jádra zbrušeny tak, aby je bylo možné spojit v jeden celek. Na zbrušenou plochu duté polokoule je nanesen adhezivní roztok přírodního kaučuku a následně dochází ke kompresnímu spojení dvou separátních jader. Slepované části jsou následně vloženy do vulkanizační formy (viz obrázek 2.5) a drženy při tlaku 103,7 kPa při teplotě 250 °C po dobu 9 minut. Během tohoto procesu vzniká v jádru míče tlak, který je nezbytný pro správnou funkci výrobku. Někteří výrobci používají pro tlakování míče chemikálie, například chlorid amonný a nitrid sodný, jejichž spojením je produkován potřebný



dusík během modelování míče, který má větší velikost molekul než vzduch, a tudíž uniká přes pryžovou stěnu pomaleji. Další metodou tlakování míče je použití komprese vzduchu. Jedná se ale o metodu mnohem složitější, než tomu bylo v předchozím případě. Po slepení a vulkanizaci jsou míče v místech spoje opět zabroušeny, ošetřeny, naleštěny a potaženy rovnoměrnou vrstvou roztoku přírodního kaučuku umožňující snadné spojení tkaniny s povrchem jádra [14].



*Obrázek 2.4 Výroba dutých polokoulí tenisového míče [18]*



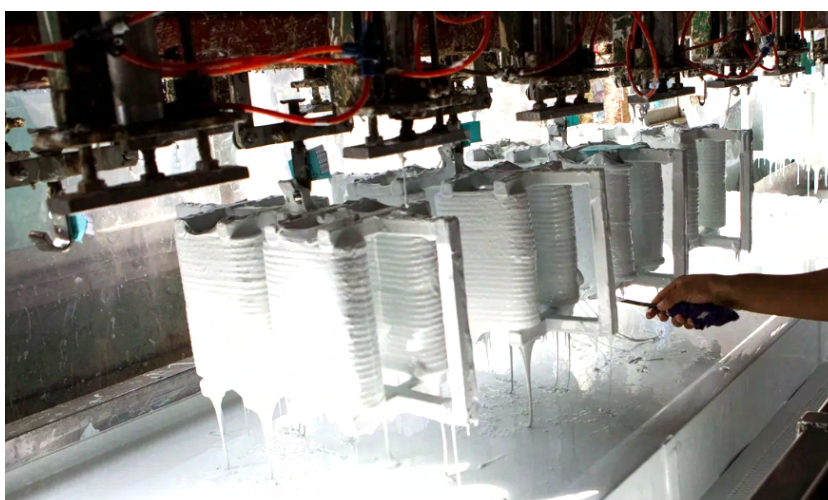
*Obrázek 2.5 Výroba dutých koulí tenisového míče [18]*

V další fázi je jádro potaženo povrchovým materiálem. Jedná se o tkaninu tvořenou z vláken vlny obvykle kombinovaných s polyamidovými vlákny v saténové vazbě. Oválný

podlouhlý tvar je stříhán z tkaniny šikmo pod úhlem  $45^\circ$  k orientaci osnovy a útku, aby bylo zajištěno minimální zkroucení látky po nanesení na jádro. Proces stříhání je patrný na obrázku 2.6. Desítky kusů vystřížené látky jsou poté naskládány na sebe a naráz ponořeny do roztoku kaučuku, jak je patrné na obrázku 2.7. Tím dojde k vytvoření povlaku pouze po obvodu látky. Následně jsou vždy dva kusy látky naneseny na jádro, které bylo předem potaženo adhezivem, viz obrázek 2.8. Díky přesnému zastřížení látky je jádro dokonale pokryto. Míč je opět vložen do formy, viz obrázek 2.9, a za zvýšené teploty dochází k vytvrzení adheziva. V konečném kroku výroby prochází míče procesem napařování, který zajišťuje nadýchaný vzhled povrchu míče. Všechny míče jsou testovány a dodatečně opatřeny logem výrobce. Distribuce probíhá v přetlakových tubách o tlaku cca 180 kPa, v nichž je inertní plyn, aby bylo zabráněno úniku tlaku z jádra míče a zároveň i oxidaci pryže [14, 19].



**Obrázek 2.6** Stříhání a skládání tkaniny [18]



**Obrázek 2.7** Máčení tkaniny v roztoku kaučuku [18]





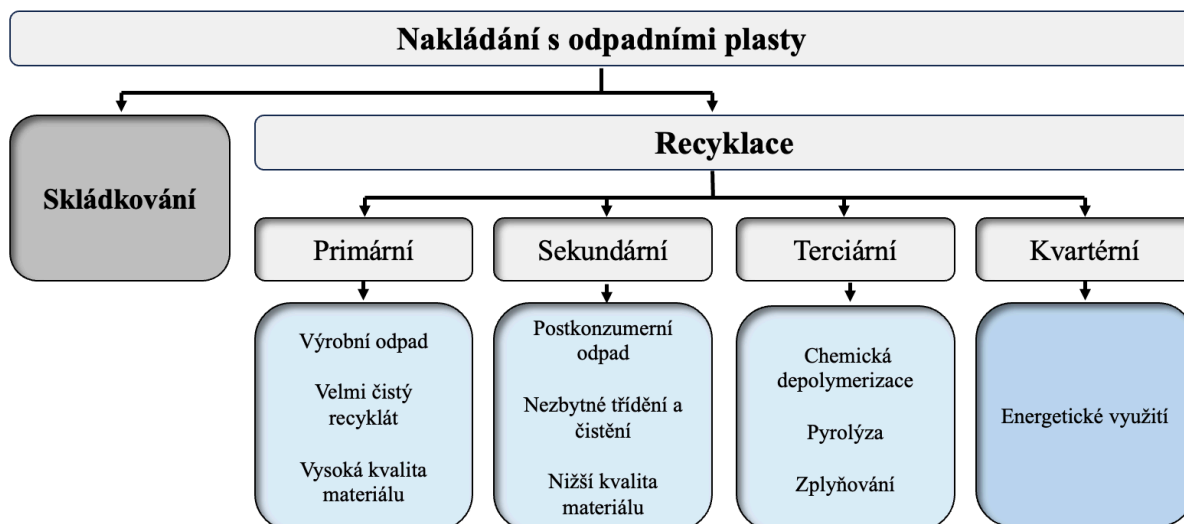
*Obrázek 2.8 Lepení povrchu tenisového míče na jádro [18]*



*Obrázek 2.9 Finální vytvrzení adheziva ve formě [18]*

## 2.4 Recyklace polymerů

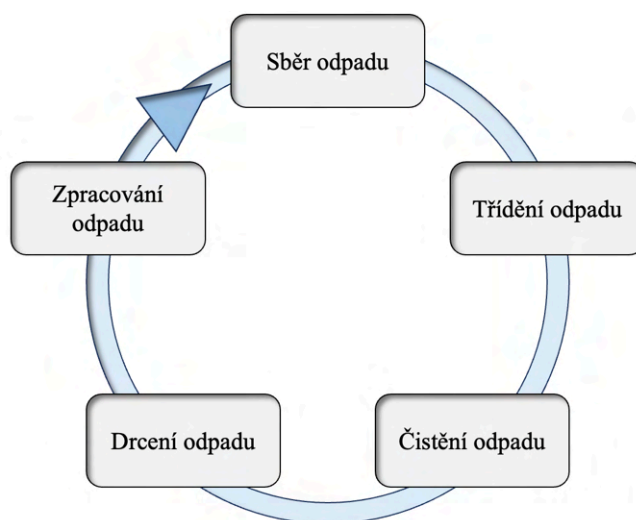
Recyklace je technologický proces, který se zabývá nakládáním s odpadním materiálem s cílem jeho dalšího využití. Jedná se o technologický odpad z výroby, ale zároveň i materiál výrobků po ukončení jejich životního cyklu. Snahou je jeho cyklické uvedení zpět do výrobního procesu s cílem dospět k využití energie i materiálové podstaty. Obecně se recyklace plastů dělí na čtyři základní typy: primární, sekundární, terciární a kvartérní, viz schéma na obrázku 2.10.



**Obrázek 2.10** Schéma nakládání s plastovým odpadem, upraveno dle [20]

Primární recyklace probíhá u materiálů, které nejsou nikterak znečištěné a většinou vůbec neopouštějí výrobní závod. Jedná se o výrobní odpad, který není kvalitativně znehodnocen ani kontaminován jiným typem polymeru. Díky tomu není potřeba složitého třídění ani čišění.

Sekundární recyklace, nebo též mechanická recyklace je principiálně založena na termo-mechanických procesech, které zahrnují mletí či drcení materiálu, jeho roztavení, kompaundaci, výrobu regranulátu a následné použití při výrobě nových dílů, jak je zobrazeno na obrázku 2.11. Proces mechanické recyklace vždy začíná sběrem a následným tříděním a čišěním odpadu. Právě třídění plastů je kvůli jejich nepřebornému množství velmi složité [21].



**Obrázek 2.11** Schéma cyklického zacházení s plastovým odpadem, upraveno dle [21]

Existuje několik způsobů třídění plastového odpadu, z nichž nejjednodušší, ale zároveň nejméně efektivní, je manuální. Tato technika je užitečná pouze v případě, pokud jsou plastové výrobky velké a snadno identifikovatelné. V opačném případě je využívána jedna z dalších

metod, které jsou technologicky sofistikovanější a vyžadují vyšší pořizovací investici. Mezi tyto metody patří například technologie založená na identifikaci chemického složení materiálů v blízké infračervené oblasti (NIR spektroskopie) či XRF spektroskopie, fungující na principu rentgenova záření. Technologie NIR spočívá v ozáření netříděného a vizuálně neidentifikovatelného plastového odpadu zářením v blízkém infračerveném spektru (vlnová délka 600 až 2500 nm). Různé druhy polymerů odráží po vystavení světelným vlnám identifikační spektrum. NIR spektroskopie umožňuje identifikaci díky charakteristice spektra plastu. Tato metoda je však zcela nevhodná pro plasty obsahující tmavé pigmenty, které charakteristiku zakrývají a v takovém případě je využívána rentgenová fluorescenční technologie (XRF), která je založena na emisi rentgenova záření na plastový odpad, jehož každý prvek ve složení produkuje specifický a jedinečný soubor charakteristik fluorescenčního rentgenového záření. Dalším způsobem třídění plastového odpadu je flotační metoda. Ta spočívá v separaci plastů v závislosti na jejich hustotě. Nevýhodou jsou velké nároky na plochu třídírny a navlhnutí budoucího recyklátu. Další metodou třídění plastového odpadu je triboelektrická metoda. Ta je využívána zejména při požadavku velké efektivity a zároveň velké komplexnosti plastové směsi. K separaci plastů dochází díky elektrostatickým nábojům plastových (polymerních) složek směsi na základě dielektrické konstanty materiálu [21].

Terciární recyklace je rovněž nazývána jako surovinová. Je to proces směřující ke konverzi (rozkladu) plastu na směs plynu a kapalných uhlovodíků, z nichž lze vyrábět petrochemické suroviny. Výhodou chemické recyklace je produkce s minimem odpadu. Mezi techniky surovinové recyklace je řazena pyrolýza, zplyňování, zplyňování kapalin nebo katalytické krakování [21].

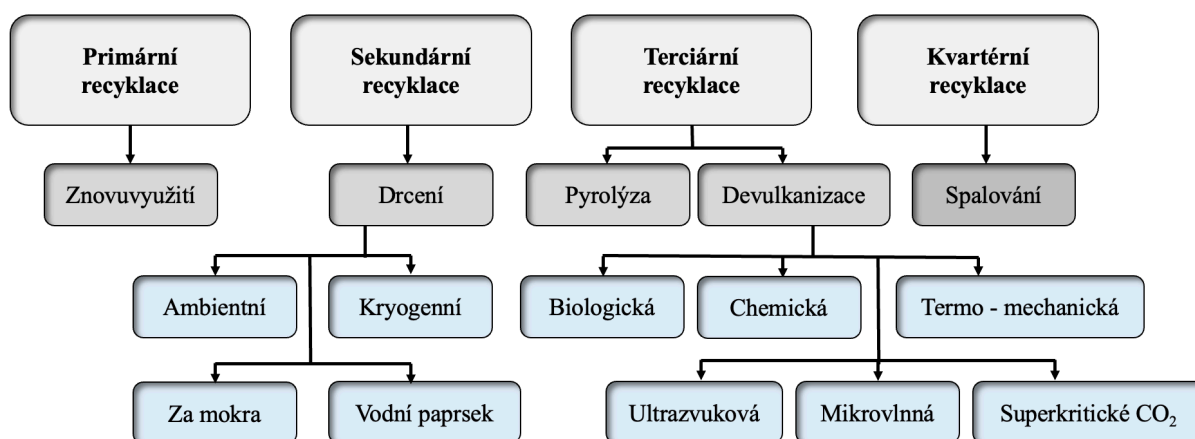
Posledním typem recyklace je kvartérní, nebo též energetická recyklace. Cílem je výroba energie, tepla nebo elektřiny za využití plastového odpadu. Plasty mají obecně vysokou hodnotu spalného tepla, podobnou jako například benzín nebo nafta. Při spalování plastového odpadu vznikají těkavé organické sloučeniny a spaliny, které je nutné vhodnými způsoby neutralizovat. Kvůli tomu je spalování považováno za škodlivý proces a Evropská unie vůbec nepovažuje energetickou recyklaci za typ recyklace [21, 22].

## 2.5 Recyklace pryží

Jak již bylo zmíněno výše, trojrozměrné zesíťované struktury, které v kaučuku vznikají v důsledku vulkanizace, velmi významně zlepšují užité vlastnosti pryžových výrobků. Současně se tím však naopak velmi komplikují možnosti nakládání s postvýrobní či

postspotřebitelskou odpadní pryží. Takový materiál je v podstatě biologicky téměř nerozložitelný a nelze ho snadno zpracovat, jako například termoplasty. Dle dostupných zdrojů je 65 % produkce pryžových výrobků určeno pro automobilový průmysl, kde slouží jako pneumatiky, součásti stěračů, těsnění nebo hadice [23]. Zhruba 70 % celkové hmotnosti těchto dílů tvoří právě pneumatiky [24], kterých jsou každoročně vyrobeny miliony tun. Konkrétně v roce 2014 bylo celosvětově vyrobeno 15,85 milionu tun pneumatik a v roce 2024 je predikce cca o 7 milionů tun vyšší [25], což svědčí o neustále rostoucí spotřebě. Vážná hrozba pro životní prostředí je tedy v tomto případě zřejmá i s ohledem na to, že nevhodně skládkované pneumatiky představují potenciální riziko nekontrolovaného požáru nebo naopak při zaplavení pneumatik vodou dochází k vyluhování toxických látek a kontaminaci půdy [26, 27].

Schéma všech způsobů recyklace pryží je uvedeno na obrázku 2.12. V současnosti je v zemích Evropské unie primárně využívána sekundární recyklace pryží, kdy se především mechanickým drcením vyrábí z pneumatik štěpka. Ta může být následně využita při kvartérní energetické recyklaci, kdy je materiál po konci své životnosti využit jako palivo v pecích či elektrárnách [23]. Výchřevnost běžné pneumatiky se pohybuje mezi 30 až 40 MJ/kg, zatímco výchřevnost černého uhlí je v rozptylu 21 až 31 MJ/kg [28]. Energetická recyklace v tomto případě jednoznačně dává smysl, nicméně se určitě nejedná o ekologickou variantu. Během spalování se uvolňují toxické plyny a navíc je využita pouze zhruba čtvrtina energie potřebná k výrobě nové pneumatiky [29].



**Obrázek 2.12** Schéma způsobů recyklace pryže, upraveno dle [30]

Jedním z nejvýhodnějších způsobů recyklace se jeví přidávání pryžového recyklátu různými formami do plastových dílů. Nejčastějším způsobem začleňování recyklátu do nosného termoplastu je prostřednictvím kompaundace. Obecně se jedná o proces, při kterém jsou do výchozího polymeru přidávány různé přísady, které ovlivňují jeho vlastnosti dle požadavků spotřebitele. Mezi nejčastěji využívané příměsi při kompaundaci se řadí různá plniva,

stabilizátory, barviva, maziva, nadouvadla nebo retardéry hoření. Ekologičnost tohoto procesu je dána snížením potřebného množství nového materiálu, místo kterého je využit recyklát, který plní funkci částicového plniva. Díky velmi specifickým vlastnostem pryže lze získat kompozitní materiál, který kombinuje výhodné vlastnosti matrice a plniva [31]. Ty však lze získat pouze za předpokladu, že má plnivo a matrice velmi dobrou adhezi. Záleží rovněž na velikosti částicového plniva a jeho čistotě. Odpadní pryž je mleta na různé frakce v průmyslových mlýnech. Čistota je zajištěna pneumatickými separátory, které zachycují například textilie a jiné lehčí materiály. Elektromagnety poté zachycují kovové nečistoty. Pro dosažení co nejvyšší kvality recyklátu je zapotřebí použít kryogenních procesů, které zabrání nežádoucí oxidaci povrchu. V současnosti se pryžové recykláty nejvíce využívají ve stavebnictví [32]. Kompaundací přírodního kaučuku (latexu) s polypropylenem se zabýval László Lendvai [33], který zkoumal techniku kompaundace za přítomnosti vody. Proces je založen na dávkování latexu po kapkách ve formě vodní disperze. Výsledná zkušební tělesa byla podrobena rázové zkoušce, kde zaznamenala zvýšení rázové houževnatosti oproti tělesům vyrobených standardním způsobem bez přítomnosti vody během kompaundace [33].

Mísení odpadní pryže a termoplastické matrice je příkladem upcyclace, což je proces, při kterém je přeměňován odpadový nebo nepotřebný materiál na nový, kvalitativně dokonalejší produkt [34]. Nejkritičtějším problémem při tvorbě výše zmíněné směsi je mezifázová nekompatibilita. Tímto tématem se zabývala studie Chianga a kol. [35], která zkoumala mimo jiné vliv kompatibilizátoru na bázi maleinanhydridu na mechanické a tepelné vlastnosti binární směsi přírodního kaučuku a polypropylenu [35]. Z termodynamického hlediska vede nekompatibilita polymerních směsí v důsledku nepříznivé entalpie k separaci fází a tím k slabé mezifázové adhezi a špatným mechanickým vlastnostem. Kontrola morfologie a mezifázového rozhraní je proto při tvorbě směsí zcela zásadní. S kompatibilitou úzce souvisí mísitelnost, jejíž výsledkem je pouze jedna fáze, zatímco kompatibilita vytváří disperzní fázi (mezifázi), jejíž velikost a stabilita je určena mezifázovými interakcemi. Základní termodynamický vztah, jímž se řídí přeměny směsí je definován rovnicí (2.1), kde  $\Delta G_m$  je změna Gibbsovy volné energie mísení,  $\Delta H_m$  je změna entalpie mísení a  $\Delta S_m$  značí změnu entropie mísení při termodynamické teplotě  $T$  [36].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.1)$$

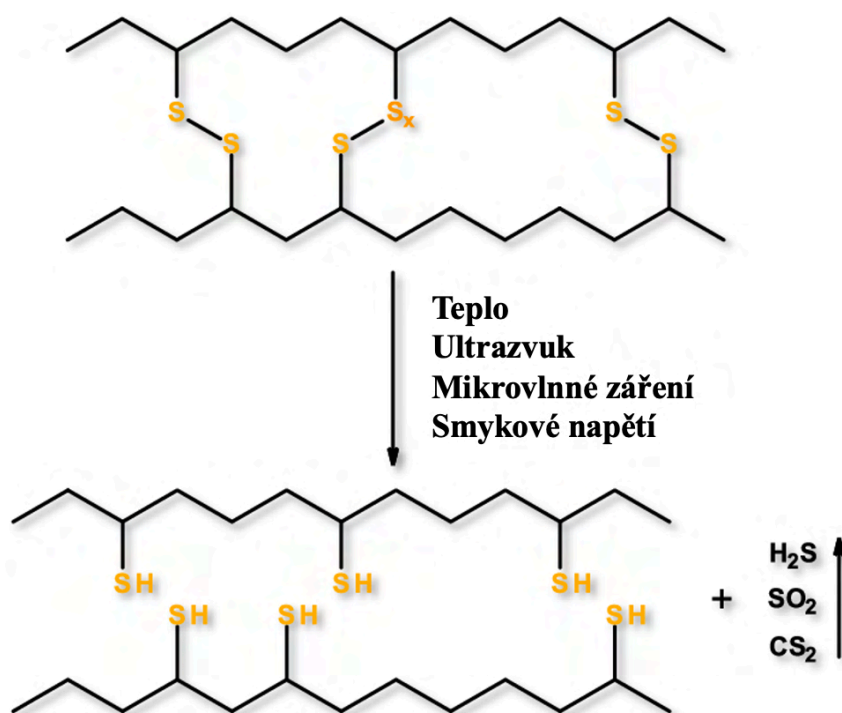
Obecně existují tři základní cíle kompatibilizace: snížení mezifázového napětí, zvýšení mezifázové adheze a řízení morfologie zmenšením velikosti a stabilizací dispergovaných částic. Z hlediska realizace existují dvě metody: fyzikální a chemická. Fyzikální kompatibilizace



je založena na působení vnějšího zdroje energie, který ničí zesíťovanou strukturu pryže. Následně se tvoří spletnice a zvyšuje se interakce mezi molekulami termoplastu a kaučuku. Jako zdroj energie slouží ultrazvuk nebo vysokoenergetické záření. Chemická kompatibilizace je realizována použitím reaktivních nebo nereaktivních chemických činidel. Při reaktivní kompatibilizaci během procesu míchání taveniny vznikají blokové kopolymery spojováním koncových skupin obou polymerů. Při nereaktivní kompatibilizaci jsou kopolymery předpřipraveny a následně přidávány do směsi [37].

## 2.5.1 Devulkanizace

Regenerace pryže, též označovaná jako devulkanizace, je jednou z variant, jak zpracovat pryžový odpad. Přestože žádným regeneračním postupem není možné získat zpět původní kaučuk, lze získat alespoň znovu zpracovatelnou a vulkanizovatelnou pryž, která se využívá především jako přísada do kaučukových směsí. Výsledné mechanické vlastnosti vulkanizátu z regenerátu jsou vždy horší než při použití nového kaučuku. Proces devulkanizace spočívá v destrukci příčných vazeb polymerních řetězců, jak je patrné na obrázku 2.13, přičemž dochází k částečné degradaci základního lineárního polymerního řetězce. Díky tomu ovšem vznikají nové dvojné vazby, které umožňují opětovnou vulkanizaci. V současnosti existuje více způsobů devulkanizace: chemický, termo-mechanický, biologický, mikrovlnný a ultrazvukový nebo devulkanizace v superkritickém CO<sub>2</sub> [6, 38].



*Obrázek 2.13* Strukturální schéma devulkanizace, upraveno dle [39]



**Chemická devulkanizace** spočívá ve využití chemických činidel, která přeruší vazby mezi uhlíkem a sírou nebo sírou a sírou. Tato metoda je často kombinována s dodáním tepelné nebo mechanické energie, aby se devulkanizace urychlila. Jako devulkanizační činidla jsou využívány disulfidy, thiol-aminová činidla, hydroxidy nebo chlorované uhlovodíky v koncentraci od 0,5 do 10 hm. % [38]. Většina metod chemické devulkanizace jsou dávkovací procesy, kdy se odpadní pryž mísí v míchačce s chemickými činidly při dané teplotě a tlaku. Chemická reakce, probíhající během devulkanizace, není dosud zcela objasněna. Nejčastěji je jako chemické činidlo využíván difenylsulfid, který iniciuje oxidační rozpad příčných vazeb síry a reaguje s radikály. Předpokládá se, že rovněž vytváří degradaci kaučuku rozbitím některých hlavních polymerních řetězců. Během reakce mezi difenylsulfidem a kaučukem se uvolňují sirovodíky nebo thioly, z čehož je patrné, že jednou z nevýhod chemické devulkanizace je její toxicita [38, 40].

Při **termomechanickém procesu** je materiál při dané teplotě vystaven vysoké smykové deformaci, která napíná síťovanou strukturu pryže. Tento typ devulkanizace se provádí ve vysokotlakém míchacím nebo vytlačovacím stroji. Během devulkanizace je možné do produktu přidávat různá aditiva, jako jsou oleje nebo regenerační činidla. Proces je kontinuální a jeho princip spočívá v zahřívání odpadní pryže v extrudéru. Množství energie potřebné k přerušení polysulfidických vazeb je nižší než k přerušení monosulfidických. To znamená, že polysulfidické vazby jsou ohříváním přerušeny a struktura příčných vazeb se mění pouze na monosulfidickou. Následně se na materiál působí smykovým napětím, což vede k přerušení těchto vazeb. Spolu s nimi se přeruší i některé páteřní řetězce kaučuku a vzniká sirouhlík, oxid siřičitý a sirovodík. Nejdůležitější procesní parametry při devulkanizaci jsou otáčky šneku a teplota komory. Termomechanickou metodou lze dosáhnout vysokého stupně devulkanizace. Jedná se o jeden z nejefektivnějších způsobů používaný v průmyslové praxi [38, 41].

**Ultrazvuková devulkanizace** je založena na aplikaci určitých úrovní ultrazvukových vln na vulkanizovanou pryž, aby bylo dosaženo selektivního přerušení chemických vazeb mezi uhlíkem a sírou, sírou a sírou, avšak ne mezi uhlíkem a uhlíkem. Přerušení chemických vazeb vede k měkké a vysoce viskózní pryžové tavenině, která může být znovu zpracována na nové pryžové výrobky. Parametry ultrazvukové devulkanizace musí být precizně nastaveny, neboť při nesprávném nastavení hrozí přerušení páteřních řetězců kaučuku. Výhodou je možnost provádět ji bez použití chemických činidel, relativně rychle a snadno za relativně nízké teploty (200 °C). Vlastnosti devulkanizovaného materiálu jsou ovlivněny několika parametry a jejich vzájemným působením, mimo jiné například amplitudou ultrazvuku. Obecně se jedná o jednu

z nejkonvenčnějších metod, při které je možné řídit vlastnosti devulkanizátu a proces je vhodný k využití v průmyslovém měřítku [38, 42].

**Metoda mikrovlnné devulkanizace** využívá mikrovlnné záření, které způsobuje pohyb molekul. Tento pohyb má za následek zvýšení teploty materiálu, což vyvolává porušení příčných vazeb. Takto dodávaná energie musí být tak velká, aby došlo pouze k přerušení příčných vazeb, a nikoliv vazeb mezi páteřními řetězci. Pro úspěšné provedení této metody je zapotřebí, aby byl kaučuk polární. Pro získání kvalitního devulkanizátu je nutné zvolit vhodnou dobu expozice materiálu působením mikrovln. Mikrovlnná devulkanizace je často kombinována s chemickou devulkanizací. Výzkumy ukazují, že mikrovlnná metoda úspěšně rozbíjí polysulfidické příčné vazby a přítomnost difenildisulfidu poté odstraňuje vazby monosulfidické [38, 43].

**Metoda superkritického CO<sub>2</sub>** je založena na principu nadkritického média. Nadkritický stav je zvláštní forma skupenství, při níž nedochází k oddělení plynné a kapalné fáze. Takového stavu může dosáhnout jakákoliv látka, která se nachází při teplotě a tlaku nad kritickým bodem. Díky neexistenci hranice mezi kapalnou a plynnou fází nemají superkritické kapaliny povrchové napětí. Taková kapalina má podobné rozpouštěcí schopnosti jako klasická kapalina a zároveň vykazuje podobné transportní vlastnosti, jako plyn. Může tedy rozpouštět rozpustné látky, je mísitelná s běžnými plyny a je schopna pronikat do pórů pevných látek. V posledních letech se nejčastěji jako médium využívá oxid uhličitý. Důvodem je jeho chemická stabilita, netoxičita, nehořlavost a zároveň nízká cena. Kritického bodu je dosaženo při teplotě 31,1 °C a tlaku 7,38 MPa. Odstranění přebytku CO<sub>2</sub> lze snadno provést uvolněním tlaku. Princip metody spočívá v tom, že nadkritický CO<sub>2</sub> způsobí, že odpadní pryž na povrchu nabobtná, což způsobí roztažení sulfidických vazeb a umožní průnik devulkanizačních činidel [38, 44].

**Biologická devulkanizace** je spíše okrajová metoda desulfurizace využívaná pouze v laboratorních podmínkách. Princip se zakládá na využití mikroorganismů, které biologicky selektivně rozbíjí sírné vazby vulkanizované pryže. Devulkanizace ovšem probíhá pouze na povrchu materiálu a devulkanizační stupeň je velmi nízký. Zároveň je tato metoda velmi náročná časově, kdy proces probíhá řádově i desítky dní. V současnosti je tato metoda předmětem studií a průmyslově se nevyužívá. Její výhodou je nízká energetická náročnost [38, 45].

## 2.5.2 Drcení pryže

Drcení pryžových výrobků je jedním z prvních kroků při jejich recyklaci. Proces spočívá ve zmenšování velikosti recyklátu až do podoby malých granulí či dokonce prášku.

**Drcení v běžném okolním prostředí**, nazývané ambientní mletí, je mechanický proces, při kterém je vulkanizovaná pryž rozmělnována mechanickými silami při běžné teplotě a atmosféře. Typ mlýnu a četnost průchodu materiálu mlýnem určuje konečnou velikost částic recyklátu. Výhodou mletí za běžného prostředí je cenová nenáročnost, naopak nevýhodou je kvalita vznikajícího recyklátu, která je negativně ovlivněna velkým množstvím tepla, které při tření mezi mlýnem a materiálem vzniká a zároveň může docházet k oxidaci. V neposlední řadě je tento způsob velmi neproduktivní, pokud je požadována jemná frakce recyklátu [38].

**Kryogenní drcení** probíhá za přítomnosti kapalného dusíku, který způsobí podchlazení pryže pod teplotu zeskelnění. Díky tomu je pryž více křehká než za běžných podmínek. K drcení je používán rázový mlýn. Povrch kryogenně drceného recyklátu se liší relativně hladkým povrchem. Zároveň je distribuce velikosti částic širší než u běžného prostředí. Výhodou je vyšší produktivita a menší riziko oxidace povrchu, nevýhodou vyšší cenová náročnost [38, 44].

**Drcení za mokra** spočívá v přidání vody jakožto maziva a zároveň i chladicího činidla během procesu mletí na mlýnu. Touto metodou lze získat velmi malé rozměry částic mezi 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Výsledný recyklát je velmi čistý, před dalším zpracováním je nutné jej vysušit. Existuje i možnost využití vodního paprsku, který je využíván při drcení zvláště odolných a velkých produktů [38].

Pro jemné drcení primární velikosti tvrdých, křehkých i houževnatých materiálů jsou využívány čelistové drtiče. Vstupní materiál prochází bezodrazovou násypkou a vstupuje do drticí komory. Zmenšování velikosti částic probíhá v klínovém prostoru mezi pevným drticím ramenem a ramenem, které se pohybuje pomocí excentrické hnací hřídele. Eliptický pohyb drtí materiál, který padá do sběrače vlivem gravitace, je-li jeho velikost menší než nastavená šířka vypouštěcí mezery. U rotorových mlýnů, mezi něž se řadí i odstředivé mlýny, dochází ke zmenšování velikosti částic nárazem a střížnými účinky mezi rotorem a pevným kruhovým sítem. Odstředivá síla vymrští částice ven a při nárazu jsou předdrceny klínovitými zuby rotoru, které se pohybují vysokou rychlostí. Mezi rotorem a kruhovým sítem poté dochází k jemnému rozmělnění materiálu. Tento způsob dvoustupňového mletí je k materiálu šetrný, neboť při velmi krátkém procesu mletí nedochází k nadměrnému zahřívání materiálu. Zároveň jsou rotorové mlýny využívány pro kryogenní mletí. Další variantou jsou střížné mlýny, které využívají při drcení řezného a střížového efektu. Vzorek přichází do styku s rotorem a je rozmělnován mezi břity a střížnými lištami usazenými v tělese mlýnu. Tento způsob je rovněž šetrný, jelikož částice vlivem gravitace padá skrz síto do sběrače hned, jakmile je její velikost dostatečně malá. K drcení lze dále použít diskové mlýny, které fungují na principu tlaku a tření. Mlecí soustava je pevně připevněna k vibrační desce, která je vystavena kruhovým

horizontálním vibracím. Odstředivá síla, která působí na mlecí kroužky v misce vytváří extrémní tlak a tření, v jejichž důsledku může docházet k zahřívání materiálu. Velikost částic může být mezi 20 a 100  $\mu\text{m}$ . Jedny z nejosofistikovanějších mlýnů jsou svojí konstrukcí kulové mlýny. Konečná velikost částice dosahuje rozměrů i 100 nm. Mlecí nádoba je umístěna excentricky na slunečním kole planetového kulového mlýnu. Směr pohybu slunečního kola je opačný, oproti směru mlecích nádob. Na mlecí kuličky v mlecích nádobách působí Coriolisovy síly. Rozdíl rychlostí mezi kuličkami a mlecími nádobami vyvolává třecí a nárazové síly, které postupně zmenšují drcený materiál. Mletí kulovými mlýny vyniká velmi malou velikostí výsledného produktu, nicméně jejich efektivita je velmi nízká. [46].

## 2.6 Recyklace tenisových míčů

Tenis je v současné době celosvětově čtvrtým nejrozšířenějším sportem, který je provozován na všech kontinentech s výjimkou Antarktidy [47]. Přestože je sport obecně vnímán jako pozitivní aktivita mající dobrý vliv na fyzické a duševní zdraví člověka, nese s sebou i ekologickou zátěž v podobě nutnosti výroby různého vybavení. V případě tenisu se jedná zejména o raketu a tenisové míče. Zatímco raketa vydrží neprofesionálnímu hráči několik let, míče jsou spotřebním zbožím a jejich životnost je závislá na četnosti a intenzitě hry. V Evropě se každoročně spotřebuje cca 71 milionů míčů a pouze 0,1 % z nich je nějakým způsobem recyklována [3].

Recyklace tenisových míčů nabývá v současné době různých podob. Rodriguez Aybar a kol. [48] zkoumali například možnosti využití drtě recyklátu z padelového míče ve stavebnictví. Míč je svým designem téměř stejný, jako tenisový a liší se pouze rozměrem a hmotností. [48]. V USA i Evropě existují projekty, které se zabývají využitím materiálu z ohraných tenisových míčů (například reBounces, Recycaball nebo RecycleBalls), nicméně málokdy je potenciál materiálu vytěžen na maximum. Jedním z běžných příkladů využití odpadních tenisových míčů ve formě drtě je podklad v jízdárnách pro koně. Zde je materiál namíchán s pískem a uválcován. Recyklát dodává tomuto podkladu pružnost a zároveň v letních měsících snižuje prašnost. Povrch tedy není potřeba kropit tak často, čímž se snižuje spotřeba vody. Aplikace je v USA známá pod obchodním názvem „Green gold“ (viz obrázek 2.14), v České republice se výrobou zabývá projekt Dropp, jejichž výrobek nese název „Žlutý mech“ [3, 49].





*Obrázek 2.14 Příklad využití drtě z tenisových míčků v koňské jízdárně [49]*

Výroba recyklátu z tenisových míčků je podobně jako u jiných typů plastů složena z několika po sobě navazujících kroků. Prvním z nich je sběr odpadu, tedy samotných ohraných míčků. Ten je realizován především v rámci tenisových klubů a sportovišť s tenisovými kurty. Následuje proces čištění, kdy je potřeba zbavit odpad nečistot. V případě tenisových míčků je hlavním zdrojem nečistot antuka, která snadno ulpívá na plsti. V ideálním případě je před zpracováním odpad očištěn proudem stlačeného vzduchu. V dalším kroku je odpad drcen na průmyslovém stroji, který pomocí stlačeného vzduchu a vibračního síta umožňuje odseparovat pryž od tkaniny (viz obrázek 2.15), kdy čistota odseparované pryže je zhruba 95 % [3]. Nastavením stroje a volbou velikosti síta lze připravit různou velikost frakce drtě. Běžně se frakce pohybuje mezi 1 až 10 mm dle předpokládaného využití.



*Obrázek 2.15 Odseparovaná tkanina při mletí tenisových míčků*

### 3 Experimentální část

Praktická část této práce se zabývá výzkumem možnosti využít pryžový recyklát z tenisových míčů pro výrobu polymerních dílů v automotive. V rámci experimentu byly nejprve ověřovány strukturní vlastnosti dodaného recyklátu pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrické analýzy (TGA) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Získané výsledky byly porovnány s výsledky strukturních analýz nově zakoupeného tenisového míče pro odhalení vlivu jeho životního cyklu na kvalitu recyklátu.

Další fáze experimentu navazovala na současně probíhající bakalářskou práci Dominika Trunce [50], která se zabývá studii vlivu velikosti frakce a množství přidaného recyklátu pryže z tenisových míčů do polypropylenu Mosten GB 218 na mechanické vlastnosti vstřikovaných dílů. Výsledky této práce byly porovnány s mechanickými vlastnostmi materiálu PP SABIC 8650U MB2. Jedná se o blokový kopolymer PP a EPDM (termoplastu a elastomeru) bez masterbatche (MB), který firma Škoda Auto a.s. (dále uváděna jako firma ŠA) využívá ve svých vozech (s přídavkem MB) například pro výrobu nárazníků, podběhů a rámců kol, rámců dveří či podlahových krytů. Zmíněná směs PP a EPDM je tedy brána jako referenční materiál. Na základě jeho mechanických vlastností byla pro další výzkum v této diplomové práci vybrána varianta frakce a koncentrace recyklátu, která jeho vlastnostem nejbližší odpovídala (viz tabulka 3.1). Konkrétně se jedná o frakci 1,5 mm a koncentraci 20 %.

*Tabulka 3.1 Porovnání mechanických vlastností materiálů PP Mosten GB 218 + 20 % recyklátu a PP SABIC 8650U MB2 [50]*

Vlastnost	Jednotka	PP Mosten GB 218 + 20 % recyklátu	PP SABIC 8650U MB2
Modul pružnosti v tahu	MPa	1166 ± 25	1053 ± 12
Mez pevnosti v tahu	MPa	23,4 ± 0,4	18,7 ± 0,2
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	%	5,6 ± 0,4	27,9 ± 16,1
Modul pružnosti v ohybu	MPa	1355 ± 55	1070 ± 40
Mez pevnosti v ohybu	MPa	49,4 ± 0,3	34,6 ± 0,8
Rázová houževnatost Charpy	kJ·m <sup>-2</sup>	13,0 ± 2,5	N
Vrubová houževnatost Charpy	kJ·m <sup>-2</sup>	3,0 ± 0,6	47,3 ± 2,1

V rámci diplomové práce byla drť tenisových míčů přidávána do vybraného polypropylenu, neboť se jedná o jeden z nejvíce užívaných polymerů v automotive. Jako matrice byl

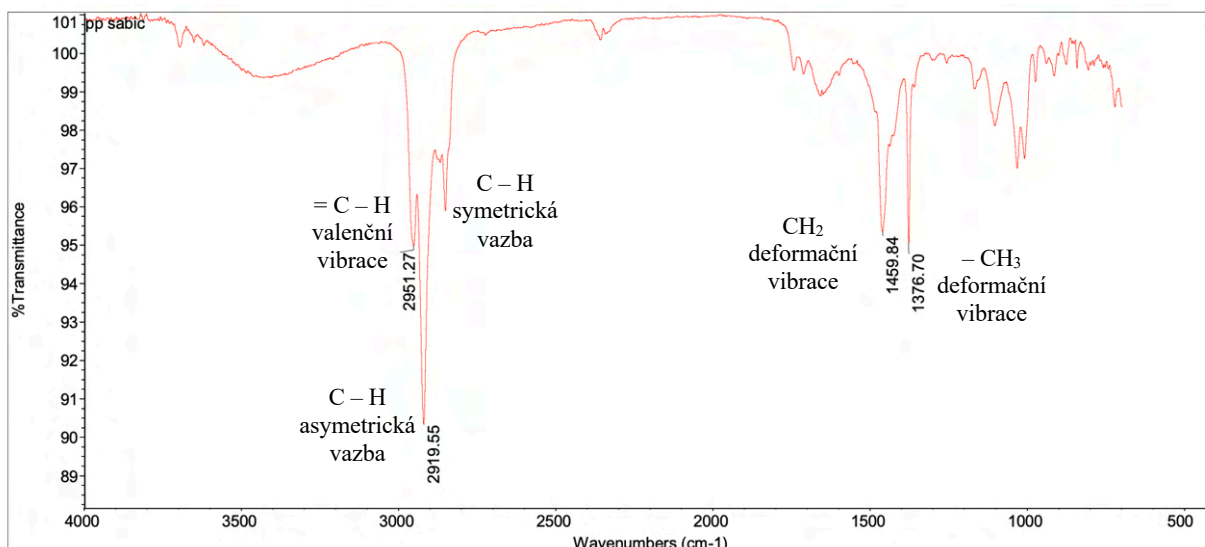
zvolen kopolymer ethylen/propylen používaný v automotive s obchodním označením SABIC 108CS15, který byl podroben vybraným zkouškám také v čisté podobě (bez přidání recyklového plniva) pro odhalení vlivu recyklátu. Oba materiály byly dále podrobeny teplotnímu stárnutí pro zhodnocení vlivu recyklátu na „životnost“ polymerní směsi, následně mechanickým zkouškám a zkoušce stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT) pro hodnocení tvarové stálosti za zvýšených teplot. Posuzována byla i adheze recyklového plniva a polymerní matrice (před i po teplotním stárnutí) pomocí skenovací elektronové mikroskopii (SEM). Dále byly materiály podrobeny několika dalším funkčním zkouškám odpovídajícím požadavkům normy VW 44045 pro PP díly používané v interiéru i exteriéru vozů. Vyhodnocena byla zkouška pádem koule, zkouška proběhnutí, hořlavosti, stárnutí pomocí xenotestu a emisivita materiálu.

### 3.1 Charakteristika vstupních materiálů

Jako polymerní matrice byl v rámci této práce vybrán polypropylen. Z pohledu hmotnosti se ve vozech Škoda jedná o nejvíce využívaný polymer se zastoupením cca 25 % (dle interních zdrojů). Konkrétně byl vybrán kopolymer PP SABIC 108CS15, jehož materiálový list je uveden v příloze 1. Jedná se o materiál vyvinutý zejména pro vstřikované exteriérové díly v automotive, který je tepelně stabilizovaný, bez UV stabilizace s přirozeně bílou barvou. Jedním z faktorů při výběru tohoto materiálu byla skutečnost, že firma ŠA již ve svých dílech využívá polymerní materiály od výrobce SABIC. Vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu, udávané výrobcem, jsou shrnuty v tabulce 3.2 [51]. Chemické složení materiálu je zřejmé z infračerveného spektra na obrázku 3.1, které bylo získáno na zařízení Nicolet iS10 metodou vícenásobného zeslabeného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem diamantu [52]. Během měření bylo pořízeno 64 skenů o spektrálním vlnočtu (4000 až 400)  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$  a ATR korekcí.

**Tabulka 3.2** Fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu PP SABIC 108CS15 [51]

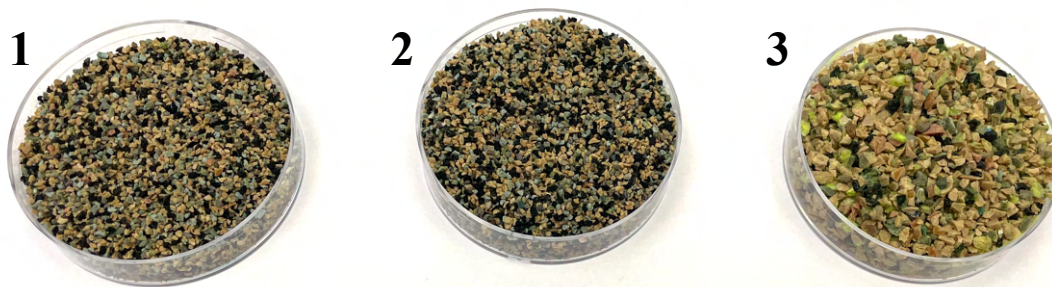
SABIC 108CS15			
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Norma
Index toku taveniny (230 °C/2,16 kg)	7	$\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	ISO 1133
Modul pružnosti v ohybu	1400	MPa	ISO 178
Modul pružnosti v tahu	1350	MPa	ISO 527-2/1A/1
Napětí na mezi kluzu	16	MPa	ISO 527-2/1A/50
Vrubová houževnatost Charpy	N	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	ISO 179/1eA
Teplota průhybu při zatížení	105	°C	ISO 75-1,2/B



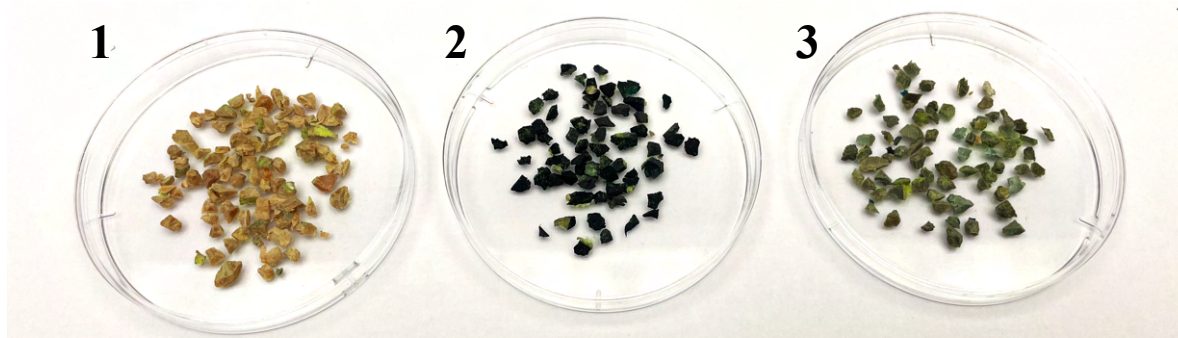
**Obrázek 3.1** FTIR spektrum PP SABIC 108CS15

Jako plnivo byl použit pryžový recyklát z hraných tenisových míčů od společnosti Dropp. Recyklát byl původně dodán ve třech různých frakcích: 4,0 mm, 2,5 mm a 1,5 mm, které jsou patrné na obrázku 3.2, z nichž byla v této práci, v návaznosti na poznatky studie Dominika Trunce [50], použita poslední zmíněná varianta. Jedná se primárně o vulkanizovaný přírodní kaučuk, doplněný o syntetické kaučuky a různá aditiva, jak bylo zmíněno v kapitole 2.2 teoretické části práce. Recyklát již na základě vizuální kontroly obsahoval určité množství nečistot v podobě ulpělého zeleně zbarveného meltonu, který je složen z vláken polyamidu (PA) a vlny. Jak bylo zmíněno v teoretické části této práce, každý výrobce tenisového míče má své vlastní normy pro složení jádra míče, které však musí splňovat regule od Mezinárodní tenisové federace (ITF) [53]. Složení dále závisí i na herním povrchu, pro který je míč určený [14]. Z těchto důvodů se v recyklátu vyskytují různé barvy a odstíny drtě. Pro potřeby této práce byly částice rozděleny do třech barevných kategorií: béžové, černé a zelené (viz obr. 3.3). Největší měrou je statisticky zastoupen béžový recyklát (cca 45 hm. %), dále černý recyklát (cca 35 hm. %) a nejméně zastoupen je zelený recyklát (cca 20 hm. %). Procentuální zastoupení recyklátu bylo stanoveno pomocí oddělení částic se stejným odstínem reprezentativního vzorku (100 g) a jejich zvážením. Jednotlivé částice barev byly odseparovány pro potřeby DSC, TGA a FTIR analýzy a porovnány s výsledky čerstvě zakoupeného tenisového míče s obchodním označením Artengo Comfort Pro. Dle informací oficiálního distributora se jádro míčů skládá ze 100 % z přírodního kaučuku. Povrchový materiál je tvořen 27 % vlny, 25 % polyethylentereftalátu (PET) a 48 % polyamidu (PA) [54].





**Obrázek 3.2** Jednotlivé frakce recyklátu: 1) 1,5mm, 2) 2,5 mm, 3) 4,0 mm



**Obrázek 3.3** Jednotlivé barevné odstíny recyklátu: 1) béžový, 2) černý, 3) zelený

Výroba recyklátu z tenisových míčů doposud nebyla šířeji zkoumána a v tomto případě probíhá značně experimentálně pomocí granulátoru odpadních kabelů. Jedná se o zařízení RECO130 od výrobce GREEMMAN (viz obr. 3.4). Proces výroby recyklátu začíná vkládáním celých tenisových míčů (očištěných od nečistot) do násypky stroje. Míč je drcen pomocí nožových čelistí na požadovanou frakci. Té je dosaženo použitím patřičného síta umístěného na vibračním stole. Se snižující se požadovanou velikostí frakce se výrazně snižuje i produktivita procesu. Ta se pohybuje dle volby síta mezi 30 až 45 kg/hod. Čistota, tedy dekontaminace meltonem, je zajištěna regulovatelným separačním ventilátorem, který proudem stlačeného vzduchu unáší melton do sběrného sáčku. Dodavatel udává přibližnou čistotu recyklátu cca 95 %.



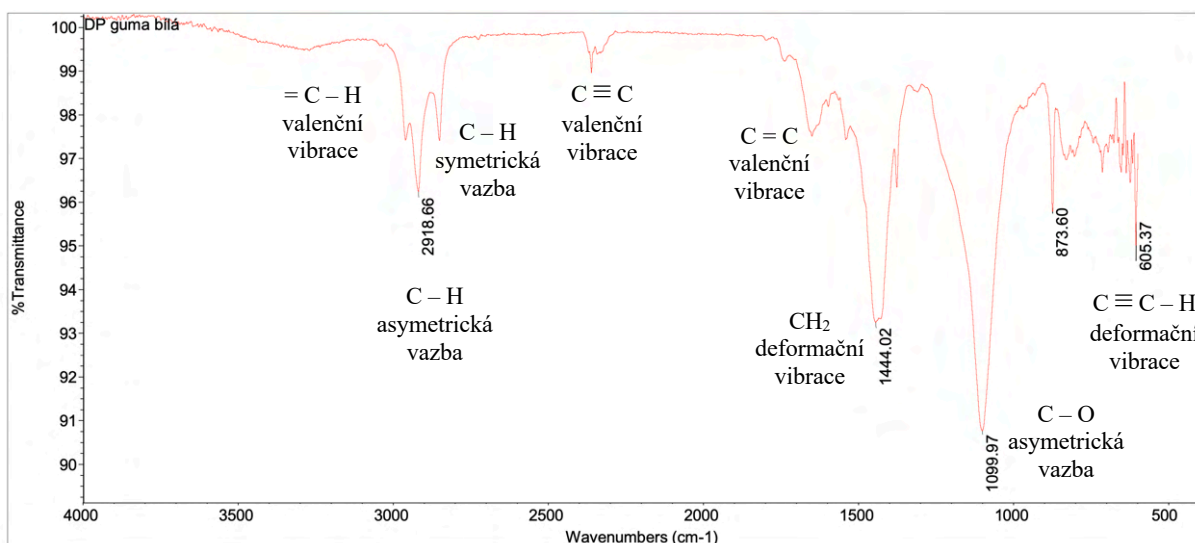
**Obrázek 3.4** Granulátor odpadních kabelů RECO130 [55]

### 3.1.1 FTIR analýza recyklátu

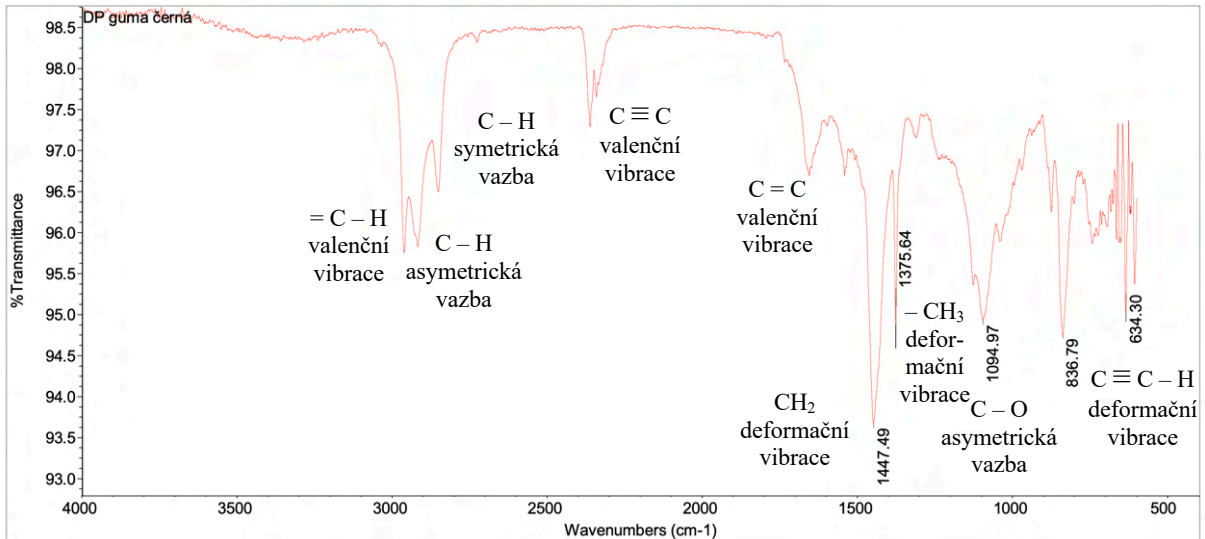
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla využita pro určení chemického složení recyklátu. Pomocí zařízení Nicolet iS10 (viz obr. 3.5) bylo získáno infračervené spektrum, které bylo později analyzováno pomocí knihovny spekter. FTIR analýzou lze odhalit typy funkčních skupin a vazeb, pomocí nichž je identifikovatelné chemické složení materiálu. Metoda probíhala při spektrálním rozsahu vlnočtů 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$  při rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$  a bylo provedeno 64 skenů (pro zlepšení poměru signálu k šumu). Infračervené spektrum bylo měřeno metodou vícenásobné zeslabené úplné reflexe (ATR), jejíž princip spočívá v zeslabení odrazu záření o určité vlnové délce, které bylo absorbováno zkoumaným vzorkem. Infračervené záření vyvolává ve zkoumaném materiálu změnu dipólového momentu, díky čemuž dochází k rotačně vibračnímu pohybu vazeb v molekule a absorpci charakteristického infračerveného záření [52]. Analyzovány byly tři barvy recyklátu: béžová, černá a zelená, spolu s nově zakoupeným tenisovým míčem, jejichž FTIR spektra jsou uvedena na obrázcích 3.6 až 3.9.



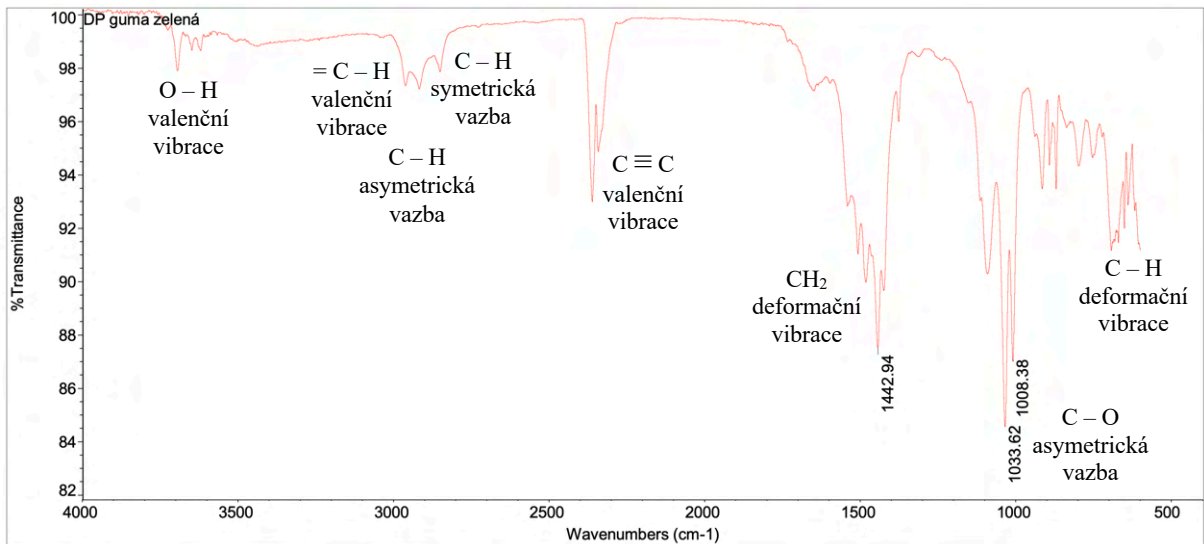
Obrázek 3.5 Zařízení Nicolet iS10 [56]



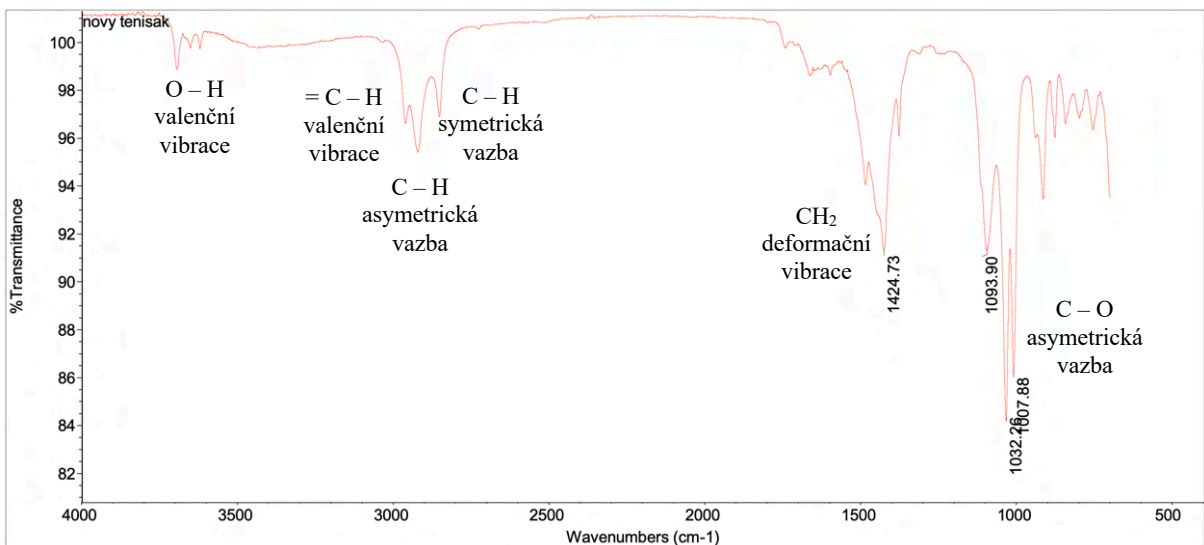
Obrázek 3.6 FTIR spektrum béžového recyklátu



**Obrázek 3.7** FTIR spektrum černého recyklátu



**Obrázek 3.8** FTIR spektrum zeleného recyklátu



**Obrázek 3.9** FTIR spektrum jádra nového tenisového míče

Dle získaných FTIR spekter je patrné, že všechna měřená spektra obsahují pík charakteristický pro valenční vibrace funkční skupiny CH odpovídající vlnočtu (3100 až 2850)  $\text{cm}^{-1}$ . Recyklát obsahuje také méně výrazný pík charakteristický pro trojnou vazbu  $\text{C} \equiv \text{C}$  při rozmezí vlnočtu (2400 – 2300)  $\text{cm}^{-1}$ . Výrazný pík obsahují všechny vzorky v rozmezí vlnočtu (1450 – 1410)  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristický pro deformační vibraci funkční skupiny  $\text{CH}_2$ . Píky o nižším vlnočtu jsou poté přisuzovány deformační vibraci skupiny  $\text{CH}_3$ , asymetrické vazbě mezi C - O a deformační vibraci skupiny  $\text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ . Při porovnání naměřených spekter s knihovnou materiálů firmy ŠA byla určena největší shoda s materiálem cis-Polyisoprene (isoprenovým kaučukem), což koresponduje s předpokladem, že nejzastoupenějším materiálem jádra tenisového míče je přírodní kaučuk.

### 3.1.2 DSC analýza recyklátu

Metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC) byly ověřovány tepelné projevy fyzikálních dějů probíhajících v recyklované pryži. Zkoumány byly jednotlivé barevné odstíny (běžový, černý, zelený) a byl porovnáván rozdíl mezi nimi. Zároveň byla provedena DSC analýza jádra čerstvě zakoupeného tenisového míče pro posouzení vlivu stárnutí výrobku na jeho termické vlastnosti. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 11357 na přístroji Mettler Toledo DSC1/700, uvedeném na obrázku 3.10. Princip této metody spočívá v měření rozdílu dodaného nebo odebraného tepla měřenému vzorku a referenčnímu vzorku při zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi. Změna teploty vzorku vede ke změně jeho entalpie, která je předmětem pozorování. Zkušební a referenční vzorek je vložen do kalorimetrické cely a dle nastaveného teplotního programu jsou vzorky zahřívány různými tepelnými toky tak, aby měly v každý okamžik stejnou teplotu. Často je využíván inertní plyn (nejčastěji dusík) pro zabránění předčasné oxidační degradaci. Výstupem této analýzy je grafická závislost změny tepelného toku na čase či teplotě, ze které lze například určit transformační teploty, měrnou tepelnou kapacitu, počáteční teplotu oxidace a degradace nebo průběh dovulkanizace a podobně [57].



**Obrázek 3.10** DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700 [58]

Vzorky byly roztrženy dle barevného odstínu recyklátu o frakci 4,0 mm, která nejlépe splňovala požadovanou hmotnost vzorku (cca 6 až 8 mg), která byla měřena na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,1 mg (viz obr. 3.11). Navážený vzorek byl umístěn do hliníkové pánvičky a zalisován víčkem pomocí ručního lisu Mettler Toledo. Víčko bylo propíchnuto z důvodu odvodu vznikajících plynů při ohřevu. Příprava byla dokončena umístěním pánvičky se vzorkem do zásobníku kalorimetru s automatickým podavačem. Referenční vzorek představovala prázdná hliníková pánvička se zalisovaným víčkem.



**Obrázek 3.11** Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [59]

Teplotní program (viz tabulka 3.3) byl nastaven s ohledem na složení recyklátu v rozsahu -80 až 400 °C, kdy se jednalo pouze o fázi jednoho ohřevu. Dle předpokladu je recyklát dominantně složen z přírodního kaučuku, jehož teplota zesklnění je cca -60 °C [4]. Během ohřevu byl zajištěn průtok inertního plynu (dusíku) kalorimetrickou celou. Naměřené DSC křivky byly vyhodnoceny pomocí programu STARe Evaluation Software.

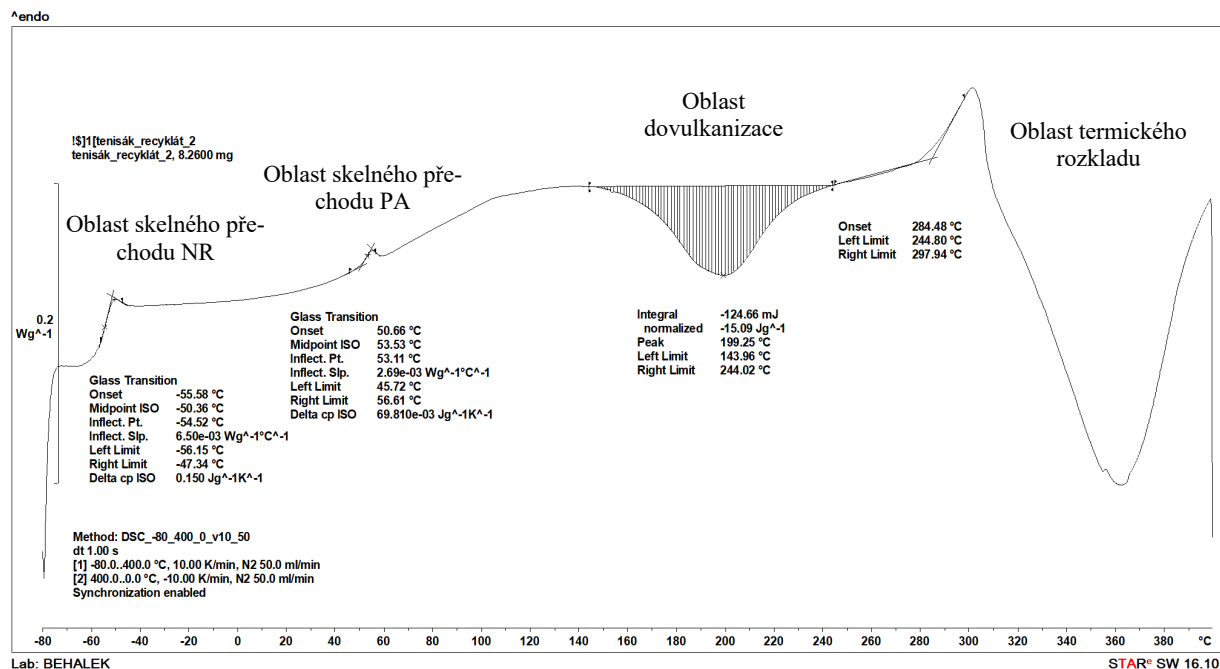
**Tabulka 3.3** Parametry zvoleného teplotního programu DSC analýzy

Ohřev		
Rychlost ohřevu	10	°C·min <sup>-1</sup>
Počáteční teplota	-80	°C
Koncová teplota	400	°C
Průtok dusíku	50	ml·min <sup>-1</sup>

Z DSC křivky (viz obr. 3.12) jsou patrné dvě oblasti skelného přechodu. Dle předpokladů by se mělo jednat o skelný přechod přírodního kaučuku při teplotě cca -60 °C a dále polyamidu při teplotě cca 50 °C, který se nachází v tkanině, jež na recyklátu mohla ulpět. Při ohřevu lze rovněž zaznamenat pík exotermické reakce, která je přisuzována dovulkanizaci. Z grafů nelze vždy jednoznačně určit počátek a konec reakcí, a proto byla sestrojena křivka první derivace. Hodnota změny entalpie dovulkanizace byla stanovena integrací křivky, jejíž meze byly stanoveny pomocí křivky první derivace. Pomocí funkce onset byl stanoven počátek



termického rozkladu na základě endotermického píku, následujícího po dovulkanizaci. Hodnoty naměřených teplot skelného přechodu, změna entalpie vlivem dovulkanizace a počátky termického rozkladu jsou zaznamenány v tabulce 3.4. Záznamy jednotlivých DSC termogramů jsou uvedeny v příloze 2.



Obrázek 3.12 DSC křivka recyklátu

Tabulka 3.4 Výsledky DSC analýzy recyklátu

Barva recyklátu	T <sub>g</sub> (NR) (°C)	T <sub>g</sub> (PA) (°C)	Dovulkanizace (J·g <sup>-1</sup> )	Poč. degradace (°C)
Běžový	-58 ± 2	50 ± 1	15,9 ± 0,8	283 ± 2
Černý	-56 ± 1	52 ± 1	17,1 ± 0,2	289 ± 5
Zelený	-60 ± 1	-	7,8 ± 3,8	296 ± 12
Nový míč	-60 ± 1	-	10,4 ± 0,5	284 ± 4

Dle výsledků v přiložené tabulce je patrné, že teplota zesklnění pryžového recyklátu se pohybuje mezi (-56 až -60) °C. Nejnižší hodnotu vykazuje vzorek nového míče a zeleného recyklátu (-60 °C), zatímco pro čistý vulkanizovaný přírodní kaučuk je v odborných publikacích udávána hodnota -70 °C [4]. Tento rozdíl může být způsoben aditivací jádrové směsi míče či kombinací více druhů elastomerů. U vzorku běžového a černého recyklátu byl odhalen pík

pro teplotu skelného přechodu polyamidu, který se ve vzorcích mohl vyskytovat v podobě ulpělých vláken. S nehomogenitou čistoty je třeba při aplikaci drtě tenisového míče nadále počítat. U vzorku zeleného recyklátu, ani nového míče se žádný další pík charakteristický pro teplotu zesklnění neobjevil. Integrací DSC křivky byla stanovena velikost dovulkanizace jednotlivých variant. Je patrné, že nejvyšší hodnoty vykazuje béžový a černý recyklát. DSC křivka primárně není určena pro hodnocení tepelné degradace materiálu, nicméně její počátek je z křivek patrný. Nejvyšší odolnost vykazuje zelený vzorek recyklátu (ovšem s nejvyšší směrodatnou odchylkou). Tuto skutečnost lze připisovat chemickému složení materiálu. Výsledky analýzy poukazují na strukturní nehomogenitu drtě, kterou je potřeba při recyklaci i následné aplikaci uvažovat.

### 3.1.3 TGA analýza recyklátu

Termogravimetrie (TGA) je metoda termické analýzy, která slouží k hodnocení tepelných změn během ohřevu materiálu. Spočívá ve sledování úbytku hmotnosti měřeného vzorku v závislosti na jeho zvyšující se teplotě. Výstupem analýzy je termogravimetrická křivka, tedy graf závislosti hmotnosti vzorku na teplotě nebo čase. TGA analýza slouží k pozorování procesu dehydratace, tepelného rozkladu nebo tepelné oxidace. V této práci byla metoda využita ke sledování teploty degradace. Za počátek termického rozkladu je v rámci realizované experimentální studie považována teplota, při které došlo k úbytku hmotnosti studovaných vzorků o 2 % ( $T_2$ ). Tato teplota je považována za počátek termického rozkladu materiálu. Dále byla pozorována teplota, která odpovídá inflexnímu bodu, tj. teplotě s maximálním úbytkem hmotnosti ( $T_{inf}$ ), stanovená pomocí DTG (derivační termogravimetrie). Měřeno bylo také množství residuí po ohřevu na teplotu 600 °C v atmosféře dusíku a po ohřevu z teploty 600 °C na teplotu 800 °C v atmosféře kyslíku. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 11358 na přístroji Mettler Toledo TGA 2 (viz obr. 3.13).



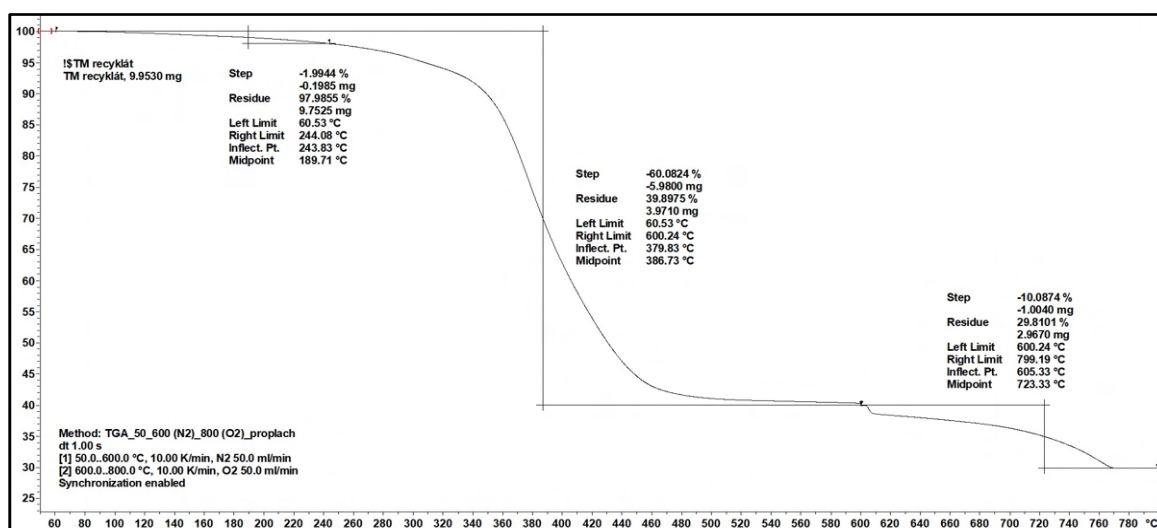
**Obrázek 3.13** TG analyzátor Mettler Toledo TGA 2 [60]

Vzorky byly vybrány z recyklátu o frakci 4,0 mm, jelikož nejlépe splňovaly hmotnostní požadavek cca 8 mg. Zkoumány byly barevné odstíny pryže: béžový, černý a zelený. Zároveň byl analýze podroben i vzorek připravený z nově zakoupeného tenisového míče o stejné hmotnosti. Vzorky byly umístěny do kelímků z oxidu hlinitého, vloženy do zásobníku termogravimetru a přiklopeny víčkem s otvorem. Zvolený teplotní program je definovaný tabulkou 3.5.

**Tabulka 3.5** Parametry zvoleného teplotního programu TGA analýzy

1. ohřev			2. ohřev		
Rychlost ohřevu	10	°C·min <sup>-1</sup>	Rychlost ohřevu	10	°C·min <sup>-1</sup>
Počáteční teplota	50	°C	Počáteční teplota	600	°C
Koncová teplota	600	°C	Koncová teplota	800	°C
Průtok dusíku	50	ml·min <sup>-1</sup>	Průtok kyslíku	50	ml·min <sup>-1</sup>

Termogravimetrická křivka recyklátu (viz obr. 3.14) vykazuje počátek termického rozkladu materiálu hned na svém počátku (bez standardního plata). Pro zaznamenání rychlosti probíhajících změn v materiálu byla provedena první derivace (DTG křivka), na základě které byl určen inflexní bod (teplota s nejvyšší rychlostí probíhajících termických změn). Rovněž byla zaznamenána teplota, při níž došlo k úbytku hmotnosti o 2 %. Tato teplota je považována za počátek termického rozkladu. V atmosféře dusíku bylo po tepelném rozkladu získáno určité množství materiálu, označené jako residuum N<sub>2</sub> odpovídající tepelné odolným látkám. Po přepnutí na atmosféru kyslíku a dalším zahřívání nastal proces spalování, na jehož konci zůstal zbytek označovaný jako residuum O<sub>2</sub> odpovídající minerálnímu plnivu. Tyto výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.6. Záznamy z TGA analýzy pro všechny barevné odstíny recyklátu a pro nový míč jsou uvedeny v příloze 3.



**Obrázek 3.14** Termogravimetrická křivka recyklátu



*Tabulka 3.6 Výsledky TGA analýzy recyklátu*

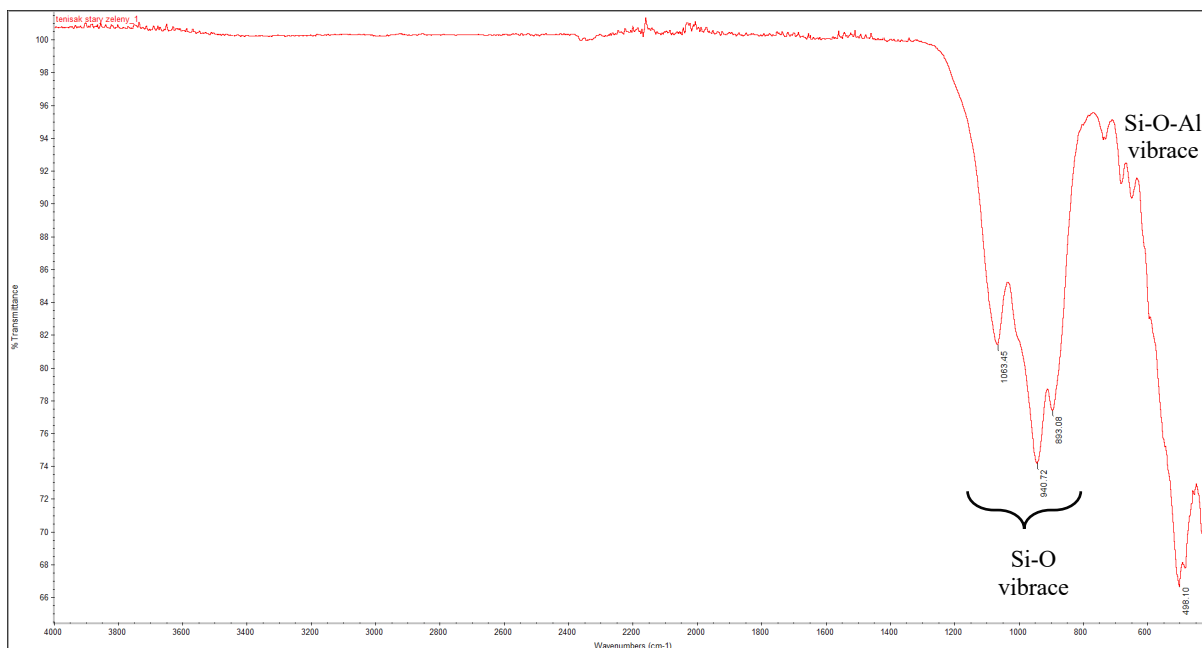
<b>Barva recyklátu</b>	<b>T<sub>2</sub></b> (°C)	<b>T<sub>inf</sub></b> (°C)	<b>Residua N<sub>2</sub></b> (%)	<b>Residua O<sub>2</sub></b> (%)
<b>Běžový</b>	<b>232</b> ± 10	<b>378</b> ± 1	<b>33,7</b> ± 8,3	<b>25,3</b> ± 6,1
<b>Černý</b>	<b>248</b> ± 10	<b>378</b> ± 1	<b>34,9</b> ± 4,8	<b>25,3</b> ± 1,8
<b>Zelený</b>	<b>238</b> ± 15	<b>377</b> ± 1	<b>33,1</b> ± 2,7	<b>30,9</b> ± 2,1
<b>Nový míč</b>	<b>265</b> ± 13	<b>377</b> ± 1	<b>41,3</b> ± 0,6	<b>34,3</b> ± 0,6

Dle přiložených výsledků termogravimetrických křivek je patrné, že nový tenisový míč je oproti recyklátu výrazně odolnější proti teplotní degradaci (na základě stanovení výše definované teploty T<sub>2</sub>). Teplota při nejvyšší rychlosti úbytku hmotnosti (T<sub>inf</sub>) byla u všech vzorků téměř identická. Množství residuí po druhé fázi ohřevu v atmosféře kyslíku ukazuje, že nejvyšší podíl nespalitelných látek, odpovídajících minerálnímu plnivu (viz kapitola 3.1.4), má nový míč. Rozdíly mezi materiály jsou dány chemickým složením jádra tenisových míčů. Každá barevná varianta recyklátu je tvořena míčky několika různých výrobců, zatímco nový míč je reprezentován pouze jedním konkrétním producentem.

### 3.1.4 FTIR analýza nespalitelných zbytků pryže

Po druhém ohřevu TGA analýzy byla provedena FTIR analýza nespalitelných zbytků pryžového recyklátu a nového míče. Na obrázku 3.15 je zobrazeno FTIR spektrum pro nespalitelný zbytek zeleného recyklátu. Ostatní FTIR spektra jsou uvedena v příloze 4.

Z přiloženého obrázku je patrné, že se ve zbytcích materiálu nevyskytují píky charakteristické pro dvojně či trojně vazby ani vazby mezi uhlíkem a vodíkem. Veškeré píky grafu jsou výrazné pouze v „oblasti otisku prstů“, která je charakterizována rozmezím vlnové délky 1300 až 400 cm<sup>-1</sup>. Z dostupné knihovny spekter firmy ŠA bylo měřené spektrum nejbližší minerálnímu plnivu na bázi kaolínu, jehož strukturální vzorec je Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Z chemického hlediska se jedná o vibrace skupiny SiO a SiOAl.



**Obrázek 3.15** FTIR spektrum residua po TGA analýze

## 3.2 Výroba a stárnutí zkušebních těles

Výroba zkušebních těles z PP matrice s recyklátovým plnivem z ohraných tenisových míčů byla v první fázi realizována technologií kompaundace s následnou granulací. Vzniklý granulát byl později využit pro vstřikování víceúčelových zkušebních těles typu A dle normy ČSN EN ISO 3167 a čtvercových destiček o rozměrech  $(120,0 \pm 2,0) \times (120,0 \pm 2,0) \times (2,0 \pm 0,2)$  mm.

### 3.2.1 Kompaundace a granulace

Kompaundace materiálu probíhala na strojním zařízení s označením Collin Lab-Line ZK 25E (viz obr. 3.16). Jde o vytlačovací stroj s dvoušnekovým extrudérem a sousledně se otáčejícími segmentovými šneky o průměru 25 mm a délce 36D. Teplotní profil kompaundace je spolu s procesními parametry popsán v tabulce 3.7. Proces výroby granulátu začínal dávkováním PP matrice do násypky stroje. Materiál byl odebírán šneky a transportován do tavicí komory, kde byl vlivem tepla a tlaku plastifikován. Bočním dávkovačem byl do matrice gravimetricky přidáván pryžový recyklát.



**Obrázek 3.16** Kompaundační zařízení Collin Lab-Line ZK 25E [61]

**Tabulka 3.7** Parametry a teplotní profil kompaundace a granulace

Parametry kompaundace a granulace								
Parametr	Hodnota						Jednotka	
Otáčky šneku	120						ot·min <sup>-1</sup>	
Otáčky granulátoru	3000						ot·min <sup>-1</sup>	
Teplota chladicího média (vody)	20						°C	
Teplotní profil (°C)								
Násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Ventil	Tryska
40	145	170	180	180	185	185	190	200

V druhém kroku výroby granulátu byla využita granulární jednotka ECON EWA 10 (viz obr. 3.17), jejíž nožová hlava odřezávala vytlačovaný materiál. Použita byla metoda granulace za tepla. Proud vody následně odnášel granulát z nožové hlavy do separátoru, kde byl granulát od vody odloučen.



**Obrázek 3.17** Granulační jednotka ECON EWA 10 [62]

### 3.2.2 Vstřikování zkušebních těles a desek

Výroba víceúčelových zkušebních těles typu A dle normy ČSN EN ISO 3167 s filmovým vtokem a zkušebních desek o rozměrech (120 × 120 × 2) mm s kuželovým vtokem ve středu probíhala na vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 320 C (viz obr. 3.18). Procesní parametry jsou uvedeny spolu s teplotním profilem vstřikování v tabulce 3.8. Materiál byl vstřikován do dvoudeskové formy s vyměnitelnou tvarovou vložkou. Vyrobena byla tělesa z čistého PP SABIC 108CS15 a ze zkompaundovaného granulátu s příměsí recyklátu o koncentraci 20 hm. %.



**Obrázek 3.18** Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 320 C [63]

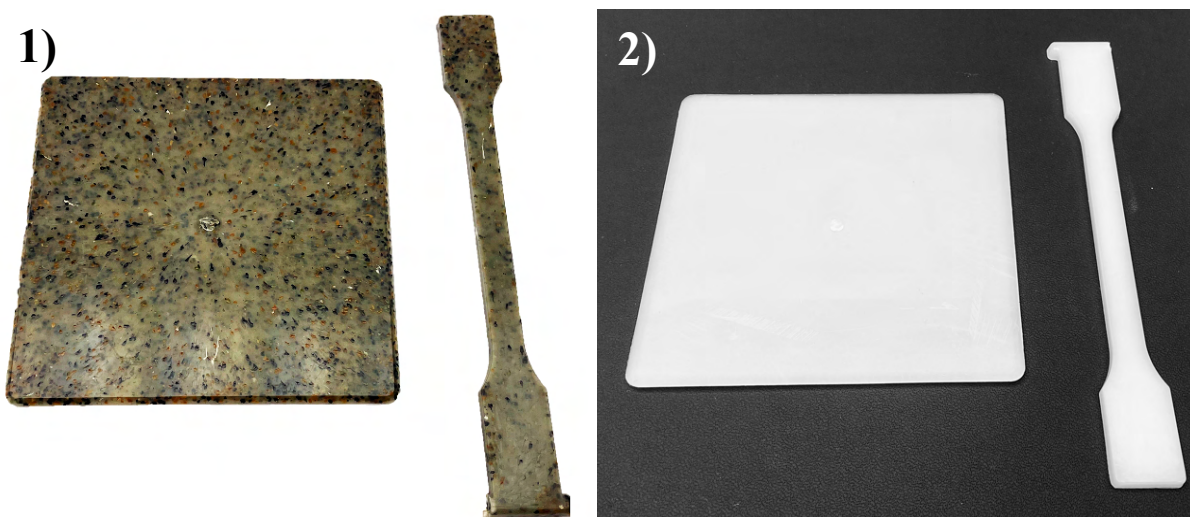
**Tabulka 3.8** Parametry a teplotní profil vstřikování těles

Parametry vstřikování		
Parametr	Hodnota	Jednotka
Vstřikovací rychlost	25	cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>
Velikost dávky	36	cm <sup>3</sup>
Uzavírací síla formy	400	kN
Obvodová rychlost šneku	15	m·min <sup>-1</sup>
Velikost dotlaku	32	MPa
Zpětný tlak	4	MPa
Bod přepnutí na dotlak	11	cm <sup>3</sup>
Doba dotlaku	40	s
Teplota formy	40	°C
Doba cyklu	60	s

*Tabulka 3.8 pokračování: Parametry a teplotní profil vstřikování těles*

Teplotní profil (°C)					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Tryska
40	205	210	215	220	220

Výsledná zkušební tělesa a desky jsou zobrazeny na obr. 3.19. Je patrné, že distribuce plniva v případě zkušebních těles typu A nebyla zcela rovnoměrná v důsledku velikosti pryžové drtě. Nejvyšší koncentrace plniva je dle očekávání na místě nejvzdálenějším od ústí vtoku. V případě zkušebních desek lze distribuci považovat za relativně rovnoměrnou. Výrazněji se zde však uplatňuje orientace pryžového plniva, kdy nejdelší rozměr recyklátu byl při procesu chlazení „natažen“ od středového vtoku směrem k hraně desky.



*Obrázek 3.19 Vstřikovaná tělesa: 1) s příměsí recyklátu; 2) čistá matrice*

### 3.2.3 Tepelné stárnutí

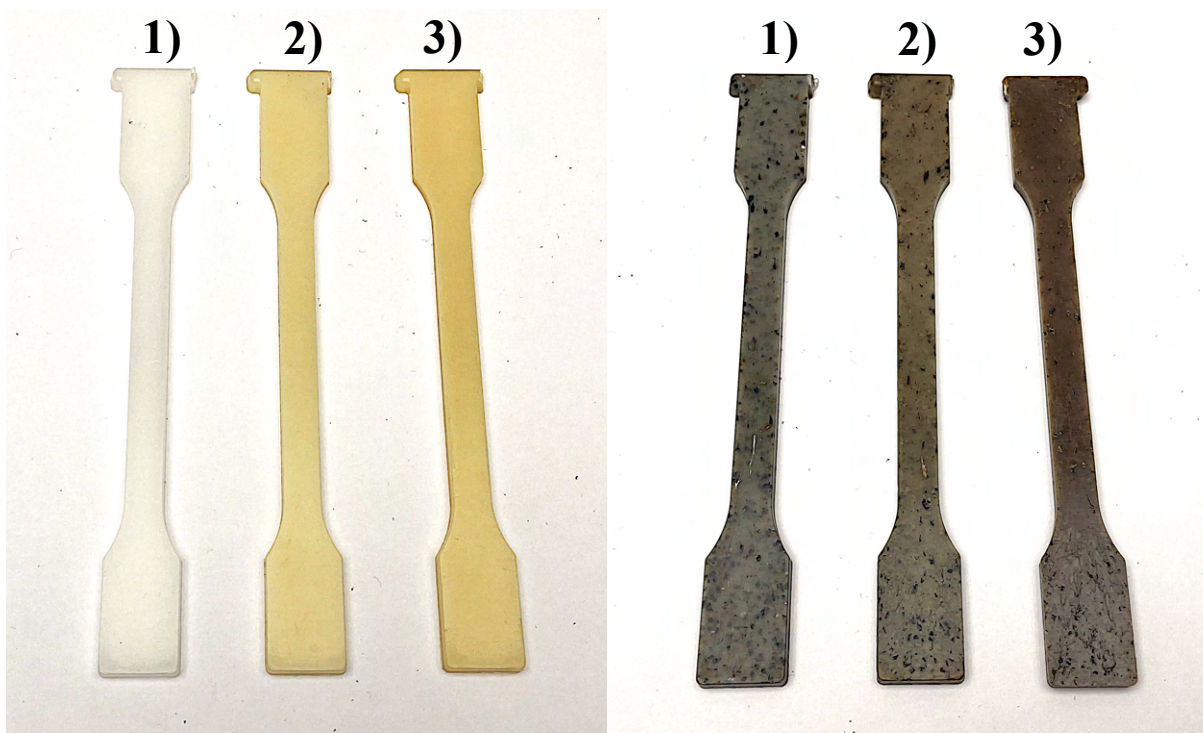
Tepelné stárnutí zkušebních těles probíhalo dle normy VW 44045, která mimo jiné přesně definuje teplotu, dobu a další parametry tepelného namáhání dílů. Doba stárnutí závisí také na aplikačním místě dílu (exteriér nebo interiér vozu). V této části práce nelze jednoznačně určit, zda bude materiál použit pro interiérový nebo exteriérový díl, proto byly vybrány dvě různé doby stárnutí: 200 hodin pro interiérové díly a 500 hodin pro exteriérové díly. Dále norma definuje, že stárnutí probíhá při  $(150 \pm 2 \text{ °C})$  v sušárně s nuceným oběhem vzduchu se zavřenou vzduchovou klapkou. Po tepelném stárnutí byly vzorky kondicionovány při teplotě  $(23 \pm 2) \text{ °C}$  a relativní vlhkosti  $(50 \pm 5) \%$  po dobu 24 hodin. Následně byla provedena vizuální kontrola dílu a mechanické zkoušky. Stárnutí probíhalo v sušárně Memmert UF260 Plus (viz obr. 3.20).





**Obrázek 3.20** Sušárna Memmert UF260 Plus

Během procesu tepelného stárnutí došlo k výrazné změně barvy výchozího materiálu i materiálu s příměsí recyklátu. Jak je patrné na obrázku 3.21, vzorek vyrobený z čisté matrice výrazně změnil barvu již po 200 hodinách tepelné expozice z bílé na žlutou v důsledku termo-oxidace. Po konečných 500 hodinách tepelného stárnutí došlo k ustálení barevného odstínu na sytě žlutou. V případě vzorků s přidavkem 20 % recyklátu došlo po 200 hodinách ke změně odstínu ze zelenošedé na žlutošedou barvu. Původně dobře identifikovatelný recyklát uvnitř vzorku byl po stárnutí patrný pouze na povrchu dílu, kde došlo ke ztmavnutí pryže. Po 500 hodinách stárnutí byl odstín jednoduše hnědý a viditelné byly pouze černé částice recyklátu na povrchu.



**Obrázek 3.21** Ukázka zkušebních těles před a po tepelném stárnutí:

1) před stárnutím; 2) po stárnutí 200 hodin; 3) po stárnutí 500 hodin

## 3.3 Mikroskopická analýza mezifázového rozhraní

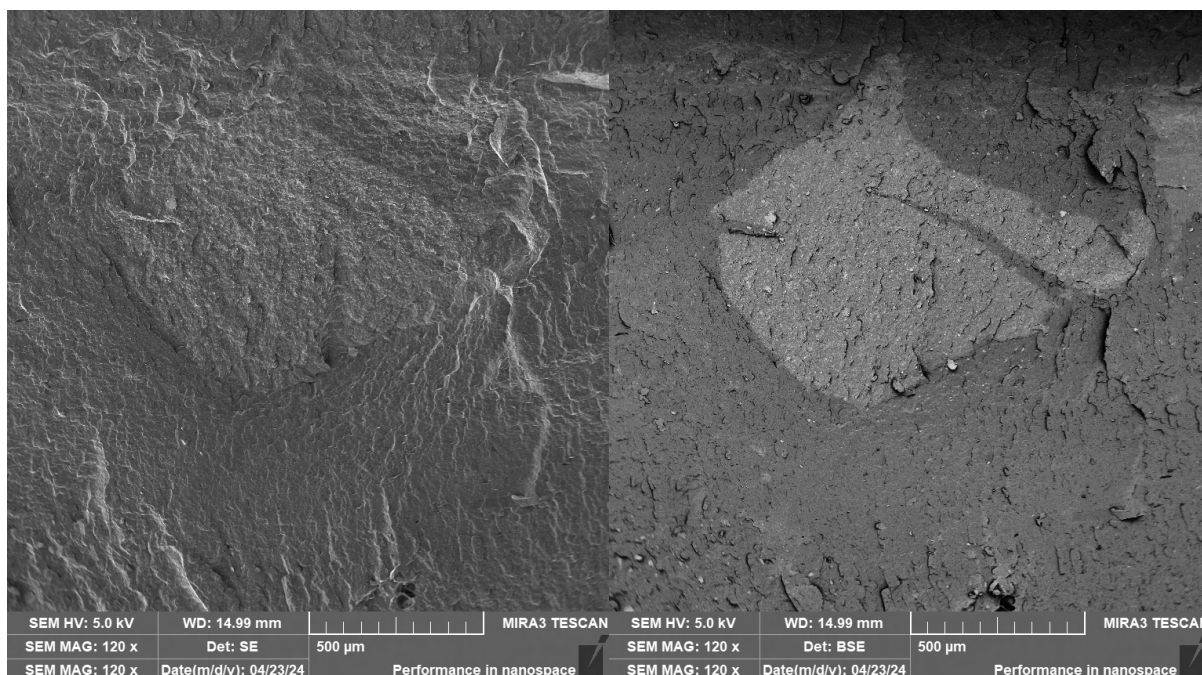
### 3.3.1 Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem

Analýza skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) byla provedena na lomových plochách vzorků pro kontrolu mezifázového rozhraní (adheze) pryžového recyklátu a PP matrice. Lomová plocha byla vytvořena přeražením vzorku na Charpyho kladivu po podchlazení kapalným dusíkem, tedy výrazně pod hodnoty teploty zesklnění PP i pryže. Tím bylo docíleno tvorby křehkého lomu, který je pro kontrolu mezifázového rozhraní nezbytný. Pro analýzu byl využit přístroj TESCAN MIRA3, uvedený na obr. 3.22. Princip SEM analýzy spočívá v emisi úzkého svazku elektronů dopadajících na povrch zkoumaného dílu, se kterým interagují a vytváří obraz [64]. Vzorek byl uzavřen v komoře mikroskopu, kde bylo zajištěno vakuum a zároveň byl před vložením do komory pokoven vrstvou platiny/palladia o tloušťce 7 nm pomocí naprašovacího zařízení Leica EM ACE600 (viz obr. 3.22), aby bylo docíleno lepší elektrické vodivosti vzorků a emise elektronů. SE detektor (detektor sekundárních elektronů) detekoval elektrony generované z místa dopadu primárního svazku elektronů. Pomocí tohoto detektoru byla odhalována topografie (tvar povrchu) vzorku. BSE detektor (detektor zpětně odražených elektronů) byl použit pro odhalení chemického kontrastu zkoumaného materiálu. Pomocí EDX spektroskopie (energeticky disperzní rentgenové spektroskopie) bylo analyzováno chemické (prvkové) složení vzorků.



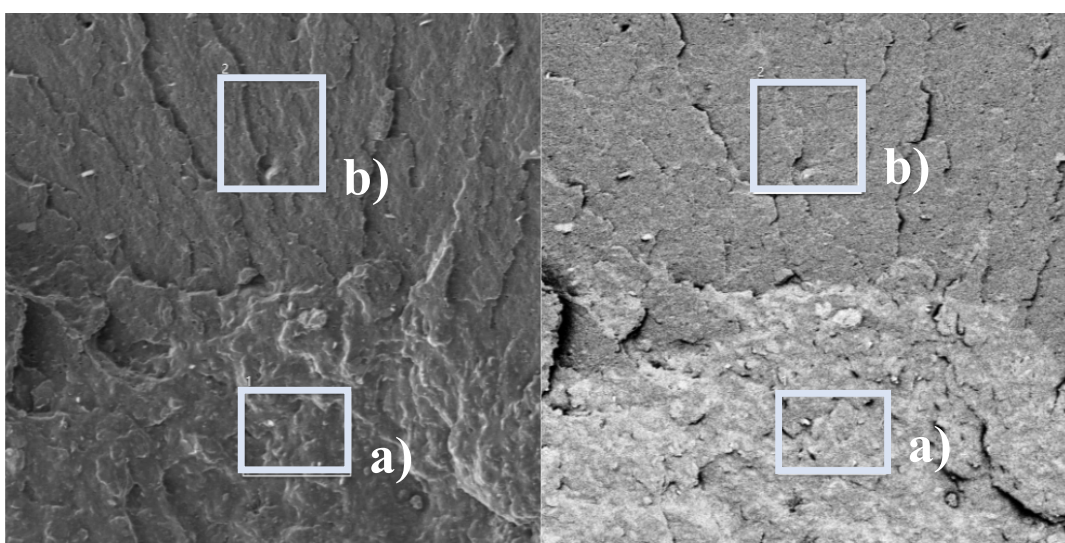
*Obrázek 3.22 Elektronový mikroskop TESCAN MIRA3 (vlevo) [65];  
naprašovací zařízení Leica EM ACE600 (vpravo) [66]*

SEM snímek **nestárnutého vzorku** je patrný na obrázku 3.23. Pomocí SE detektoru (vlevo) byla zkoumána topografie povrchu a pomocí BSE detektoru byl odhalen chemický kontrast jednotlivých fází (recyklát a matrice). Je zřejmé, že adheze mezi fázemi je velmi dobrá, jelikož není patrná žádná oddělující hranice a bez chemického kontrastu by bylo velmi obtížné určit mezifázové rozhraní. Ve vzorku se neobjevují žádné kavity mezi recyklátem a matricí.



**Obrázek 3.23** SEM snímky nestárnutého vzorku pomocí SE a BSE detektoru

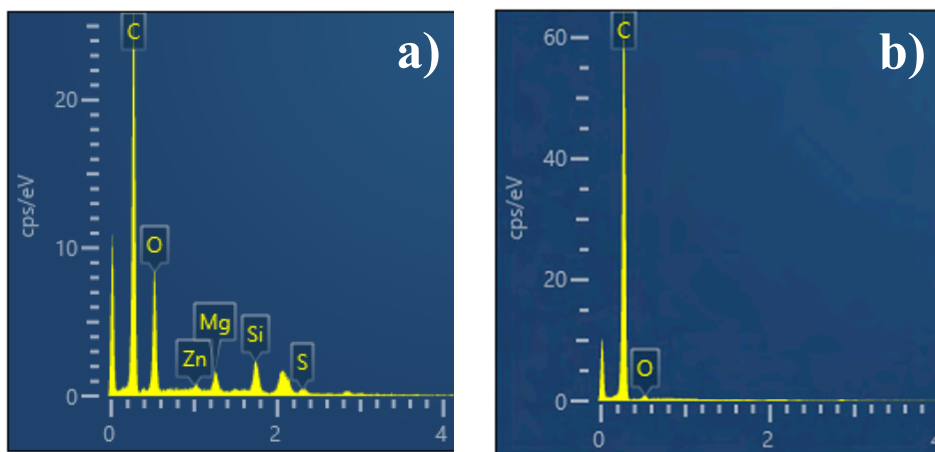
EDX analýza byla provedena za účelem jednoznačné identifikace plniva a matrice. Na vzorku na snímku 3.24 byla zvolena dvě místa, která byla analyzována pro odhalení prvkového složení, kdy místo a) odpovídá recyklátovému plnivu a místo b) polymerní matrici.



**Obrázek 3.24** SEM snímky mezifázového rozhraní nestárnutého vzorku pomocí SE a BSE detektoru s označením zkoumaných ploch EDX analýzou

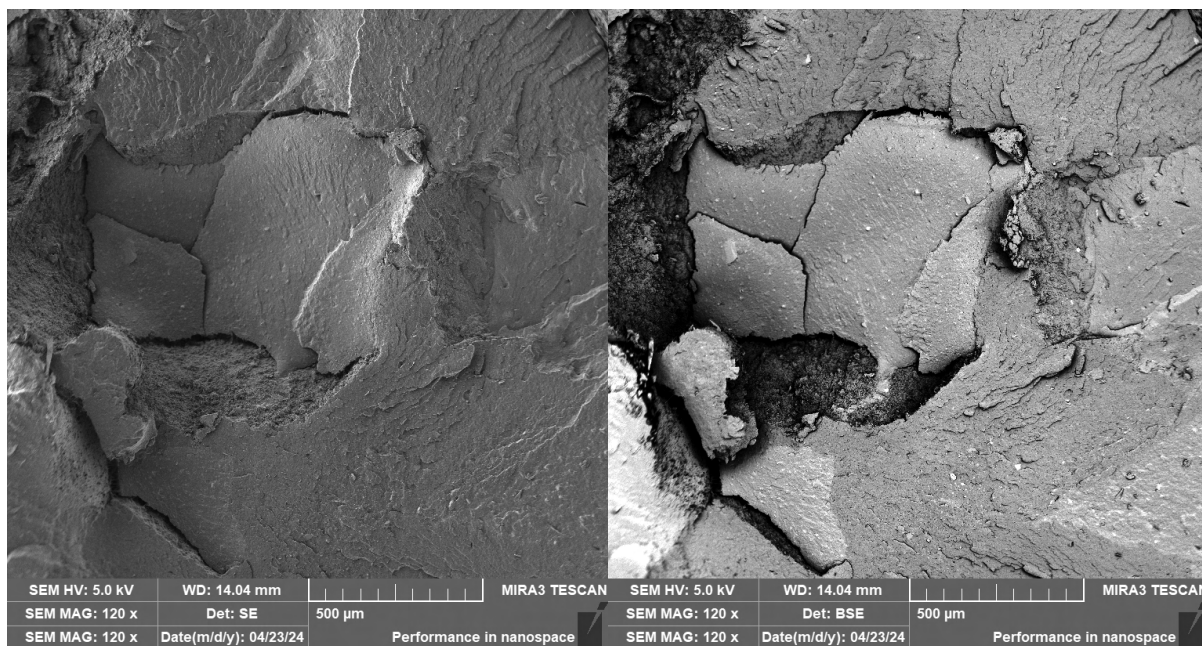


Dle předpokladů je na obrázku 3.25 patrný rozdíl v chemickém složení mezi jednotlivými fázemi. Pro oblast recyklátu byly odhaleny prvky: vodík, uhlík, kyslík, zinek, hořčík, křemík a síra. Jedná se o prvky charakteristické pro pryžový materiál. Uhlík a vodík je zastoupen v polyisoprenu. Zinek, hořčík a křemík jsou zastoupeny v aditivech a síra byla dodána v průběhu vulkanizace pryže. Pro oblast matrice byly odhaleny prvky vodík a uhlík. Jedná se o základní stavební prvky polypropylenu. Kyslík může vznikat důsledkem oxidace materiálu.



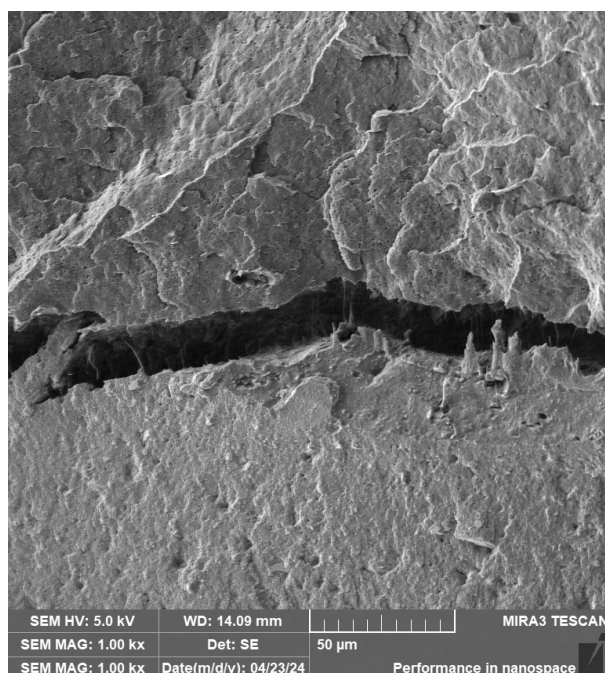
**Obrázek 3.25** EDX analýza jednotlivých fází vzorku: a) recyklátové plnivo; b) PP matrice

**Vzorek stárnutý 200 hodin** je zobrazen na obrázku 3.26. Opět byla zkoumána topografie povrchu a chemický kontrast. Ze snímku je patrné, že mezi recyklátem a matricí vznikají drobné kavity a adheze mezi fázemi není tak dokonalá, jako v případě nestárnutých vzorků. Recyklát je navíc rozlomen na několik menších dílů, což naznačuje zkrěhnutí materiálu po procesu stárnutí.



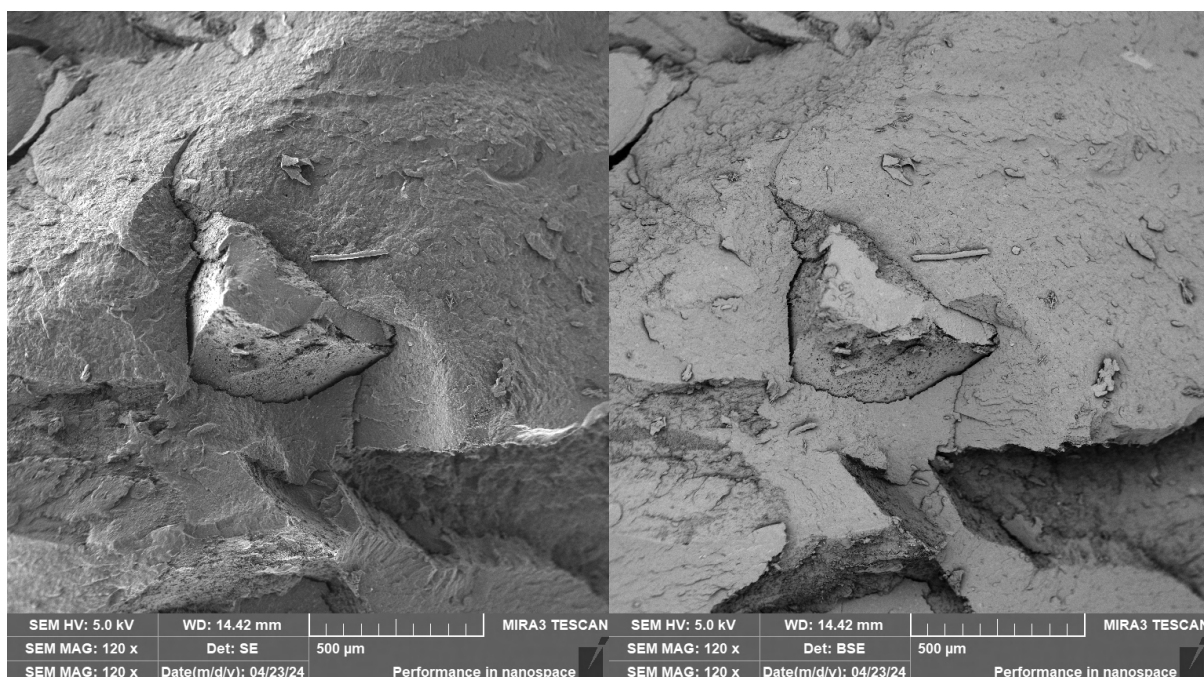
**Obrázek 3.26** SEM snímky vzorku stárnutého 200 hodin pomocí SE a BSE detektoru

Na snímku 3.27 je ukázka mezifázového rozhraní stárnutého vzorku. Na první pohled je patrná kavita mezi fázemi. Během stárnutí došlo k dělení jednotlivých fází a ztrátě integrity.



*Obrázek 3.27 SEM snímek mezifázového rozhraní vzorku stárnutého 200 hodin pomocí SE detektoru*

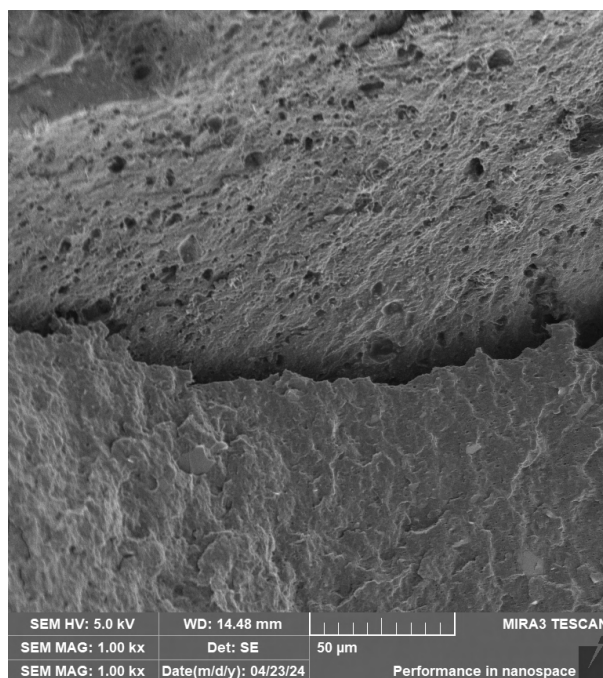
Vzorek stárnutý 500 hodin je vidět na snímku 3.28. Je patrné, že mezi fází recyklátu a matrice vznikly během stárnutí kavity a jednotlivé fáze se oddělily.



*Obrázek 3.28 SEM snímky vzorku stárnutého 500 hodin pomocí SE a BSE detektoru*



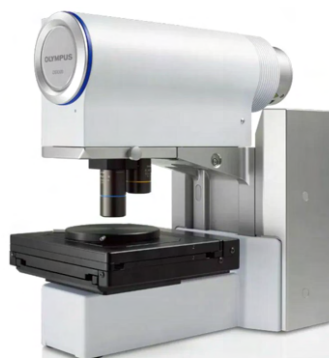
Na snímku 3.29 je patrné mezifázové rozhraní mezi recyklátem a maticí vzorku stárnutého 500 hodin. Mezi recyklátem a maticí vznikla signifikantní kavita, která napovídá, že adheze stejně jako v případě vzorků stárnutých 200 hodin není dobrá.



*Obrázek 3.29 SEM snímek mezifázového rozhraní vzorku stárnutého 500 hodin pomocí SE detektoru*

### 3.3.2 Analýza digitálním mikroskopem

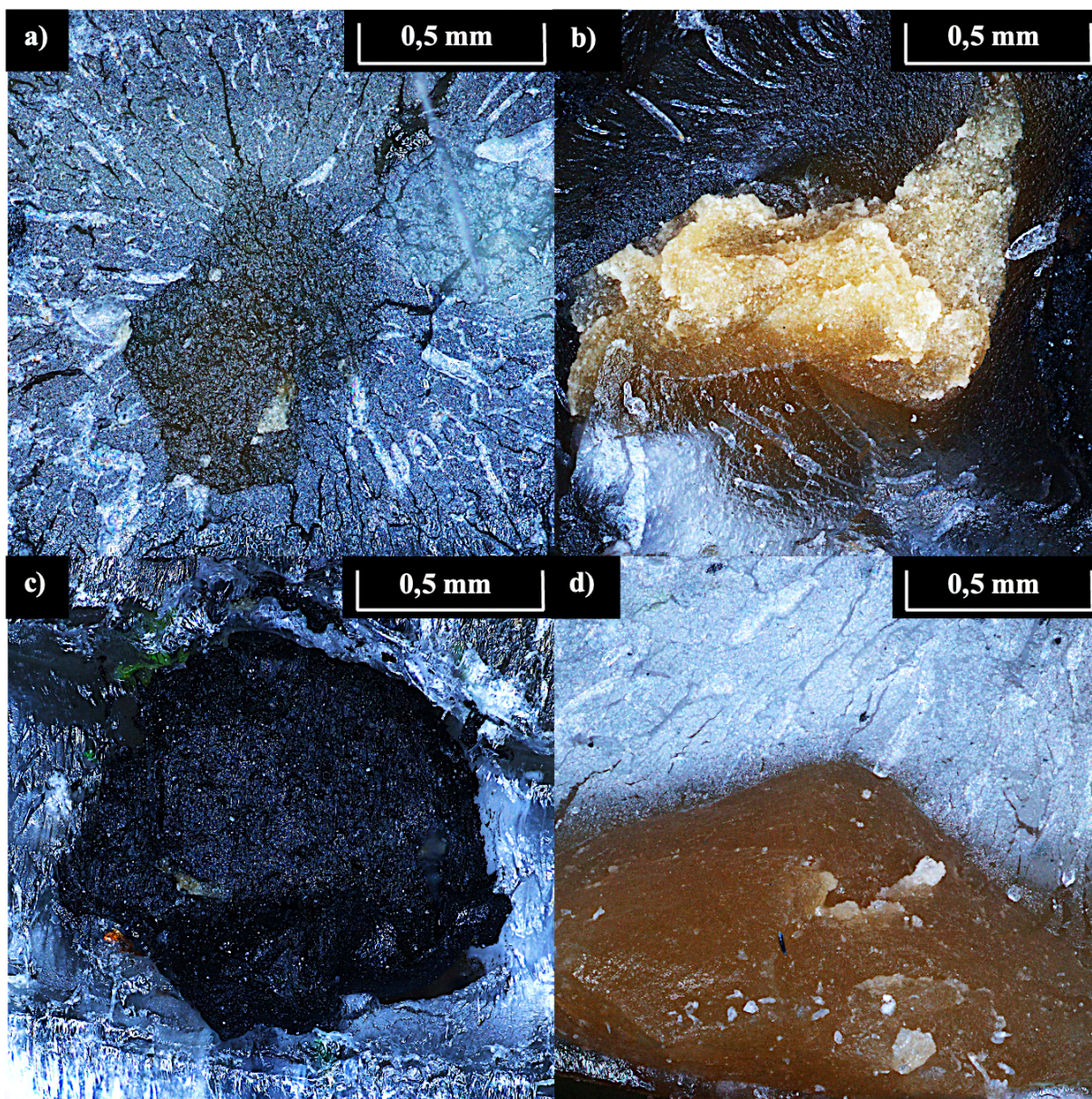
**Analýza digitálním mikroskopem** byla provedena pro vizuální kontrolu napěťových trhlin totožných lomových ploch vzorků přeražených za stejných podmínek, jako v případě SEM analýzy. Vzhledem k výsledkům SEM analýzy byly zkoumány pouze nestárnuté vzorky. Použit byl optický digitální mikroskop Olympus DSX500 (viz obr. 3.30), který pro přenos obrazu na monitor počítače využívá optický systém a digitální kameru. Díky počítačovému softwaru lze mikroskop využít k pokročilejším operacím, jako je úprava snímků, analýza 3D vzorků nebo provádění měření rozměrů (např. velikosti částic) [67].



*Obrázek 3.30 Digitální mikroskop Olympus DSX500 [68]*



Snímky z digitálního mikroskopu (viz obr. 3.31) potvrzují, že adheze mezi plnivem a matricí je v případě nestárnutých vzorků velmi dobrá. Na lomových plochách se v mezifázovém rozhraní neobjevují žádné vzduchové kapsy a jednotlivé fáze drží pohromadě. Na obrázku 3.31 a) je patrné, že po tvorbě křehkého lomu vznikaly napěťové trhliny, které se rozbíhaly matricí směrem od středu pryžové částice recyklátu. Lze tedy předpokládat, že právě recyklát plní roli koncentrátoru napětí.



*Obrázek 3.31 Mikroskopické snímky mezifázového rozhraní mezi recyklátem a matricí*



## 3.4 Analýza mechanických vlastností

Pro posouzení vlivu recyklátu na mechanické vlastnosti byly provedeny tahové, ohybové a rázové zkoušky neplněného materiálu PP SABIC 108CS15 (dále označován jako PP) a materiálu PP SABIC 108CS15 s podílem 20 % recyklátu (dále označován jako PP + recyklát). Materiály byly rovněž zkoušeny po teplotním stárnutí (po 200 a 500 hodinách). Tahová a ohybová zkouška probíhala na trhacím stroji ZwickRoell Z010 AllroundLine, který disponuje nominálním zatížením 10 kN a průtahoměrem makroXtens II (viz obr. 3.32). Rázové zkoušky probíhaly na Charpyho kladivu Igitur PIT 501J-3, viz obr. 3.32.



*Obrázek 3.32 Zkušební stroj ZwickRoell Z010 AllroundLine (vlevo) [69];  
Charpyho kladivo Igitur PIT 501J-3 (vpravo) [70]*

### 3.4.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 527. Zjišťován byl modul pružnosti v tahu ( $E_t$ ), mez pevnosti v tahu ( $\sigma_m$ ), poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu ( $\varepsilon_m$ ) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ( $\varepsilon_{tb}$ ). Zkušební těleso typu 1A, které odpovídá víceúčelovému zkušebnímu tělesu typu A dle ČSN EN ISO 3167, bylo upnuto do čelistí trhacího stroje rovnoběžně s jeho osou. Měření modulu pružnosti probíhalo konstantní rychlostí 1 mm/min. Pro měření zbývajících tahových charakteristik byla použita rychlost 50 mm/min. Počáteční vzdálenost čelistí činila 115 mm a počáteční měřená délka pomocí průtahoměru 50 mm dle ČSN EN ISO 19069-2. Průtahoměr byl během zkoušky připojen do oblasti meze pevnosti, poté byl odpojen. Měřeno bylo vždy 10 zkušebních těles. V tabulce 3.9 jsou uvedeny aritmetické průměry všech sledovaných hodnot včetně směrodatných odchylek.

*Tabulka 3.9 Výsledky tahových zkoušek*

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí</b> (h)	<b>E<sub>t</sub></b> (MPa)	<b>σ<sub>m</sub></b> (MPa)	<b>ε<sub>m</sub></b> (%)	<b>ε<sub>tb</sub></b> (%)
<b>PP</b>	-	<b>1000</b> ± 8	<b>18,4</b> ± 0,1	<b>5,5</b> ± 0,1	<b>75,5</b> ± 17,4
	<b>200</b>	<b>1333</b> ± 12	<b>18,4</b> ± 0,1	<b>4,4</b> ± 0,1	<b>53,6</b> ± 5,4
	<b>500</b>	<b>1257</b> ± 8	<b>18,4</b> ± 0,1	<b>5,4</b> ± 0,2	<b>40,1</b> ± 10,7
<b>PP + recyklát</b>	-	<b>712</b> ± 32	<b>12,7</b> ± 0,2	<b>7,4</b> ± 1,0	<b>9,3</b> ± 2,1
	<b>200</b>	<b>1128</b> ± 14	<b>12,0</b> ± 0,6	<b>3,0</b> ± 0,7	<b>2,5</b> ± 0,5
	<b>500</b>	<b>1096</b> ± 8	<b>10,7</b> ± 0,5	<b>1,7</b> ± 0,2	<b>1,5</b> ± 0,2

### 3.4.2 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 178. Pro účely této zkoušky byla středová část zkušebního tělesa typu 1A obrobena do tvaru pravoúhlého hranolu o rozměrech (80 x 10 x 4) mm. Zkoumanými veličinami byl modul pružnosti v ohybu ( $E_f$ ) a mez pevnosti v ohybu ( $\sigma_{fM}$ ). Zkušební těleso bylo volně uloženo kolmo k ose stroje a ohybníku na dvě válcové podpory o poloměru 5 mm vzdálené od sebe 64 mm. Stejný poloměr měl i ohybník, který vzorek zatěžoval konstantní rychlostí 2 mm/min. Zatěžování bylo prováděno do hodnoty deformace 10 %. Měřeno bylo 6 vzorků od každého typu materiálu. Aritmetické průměry hodnot se směrodatnými odchylkami ohybových veličin jsou uvedeny v tabulce 3.10.

*Tabulka 3.10 Výsledky ohybových zkoušek*

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí</b> (h)	<b>E<sub>f</sub></b> (MPa)	<b>σ<sub>fM</sub></b> (MPa)
<b>PP</b>	-	<b>1003</b> ± 44	<b>34,3</b> ± 0,1
	<b>200</b>	<b>1395</b> ± 50	<b>37,9</b> ± 0,4
	<b>500</b>	<b>1422</b> ± 29	<b>38,1</b> ± 0,3

**Tabulka 3.10** pokračování: *Výsledky ohybových zkoušek*

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí</b> (h)	<b>E<sub>f</sub></b> (MPa)	<b>σ<sub>fM</sub></b> (MPa)
<b>PP + recyklát</b>	-	<b>872</b> ± 29	<b>28,1</b> ± 0,4
	<b>200</b>	<b>1393</b> ± 41	<b>31,3</b> ± 1,6
	<b>500</b>	<b>1393</b> ± 20	<b>26,2</b> ± 0,6

### 3.4.3 Zkouška rázové a vrubové houževnatosti

**Zkouška rázové houževnatosti** probíhala dle normy ČSN EN ISO 179-1 metodou ISO 179-1/1eU. Zkušební těleso bylo obrobena ze střední části tělesa typu 1A do tvaru pravoúhlého hranolu o rozměrech (80 x 10 x 4) mm, které bylo umístěno na dvou podpěrách ve vodorovné poloze (směr rázu na užší stranu – typ „e“). Zkoumána byla hodnota rázové houževnatosti ( $a_{cU}$ ) na základě zjištění korigované energie potřebné k přeražení zkušební tělesa ( $E_C$ ) a přeměření tloušťky ( $h$ ) a šířky ( $b$ ) zkušební tělesa dle rovnice (3.1). Pro zkoušku byla využita dvě různá rázová kyvadla s nominální energií 4 J a 50 J v závislosti na energii potřebné k přeražení zkušební tělesa. Nominální energie kyvadla ( $E_{nom}$ ) je volena dle energie potřebné k přeražení zkušební tělesa ( $E_C$ ) tak, aby platilo, že  $E_C = (0,1 \text{ až } 0,8) E_{nom}$ . Od každého materiálu bylo testováno 7 vzorků.

$$a_{cU} = \frac{E_C}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (3.1)$$

**Zkouška vrubové houževnatosti** probíhala dle normy ČSN EN ISO 179-1 metodou ISO 179-1/1eA. Zkušební těleso bylo obrobena do stejného tvaru i rozměrů jako při rázové zkoušce. Navíc byl zhotoven vrub typu A. Zkoumána byla hodnota vrubové houževnatosti ( $a_{cA}$ ) na základě zjištění energie potřebné k přeražení zkušební tělesa ( $E_C$ ) a přeměření tloušťky zkušební tělesa ( $h$ ) a šířky zkušební tělesa pod vrubem ( $b_A$ ) dle rovnice (3.2). Využito bylo rázové kladivo o nominální energii 4 J a stejný způsob uložení zkušební tělesa, jako při rázové zkoušce. Směr rázu byl na opačnou stranu tělesa, než byl opatřen vrub. Testováno bylo 10 vzorků od každého materiálu. Typ přeražení a hodnoty rázové a vrubové houževnatosti jsou shrnuty v tabulce 3.11.

$$a_{cA} = \frac{E_C}{h \cdot b_A} \cdot 10^3 \quad (3.2)$$

*Tabulka 3.11 Výsledky rázových a vrubových zkoušek*

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí (h)</b>	<b>a<sub>cU</sub> (kJ·m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Typ přeražení</b>	<b>a<sub>cA</sub> (kJ·m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Typ přeražení</b>
<b>PP</b>	-	-	N	<b>46,0</b> ± 1,8	C
	<b>200</b>	-	N	<b>32,9</b> ± 3,8	C
	<b>500</b>	-	N	<b>23,7</b> ± 1,0	C
<b>PP + recyklát</b>	-	<b>44,0</b> ± 9,1	C	<b>28,9</b> ± 1,9	C
	<b>200</b>	<b>22,6</b> ± 3,2	C	<b>17,1</b> ± 1,4	C
	<b>500</b>	<b>13,6</b> ± 2,3	C	<b>10,5</b> ± 1,2	C

Poznámka: C – úplné přeražení včetně kloubového, N – nepřeraženo

### 3.5 Stanovení tepelných vlastností pro užití dílu v automotive

Tepelné vlastnosti polymerních materiálů, používaných v exteriéru či interiéru vyráběných vozů, musí být precizně analyzovány, neboť v průběhu životního cyklu je automobil a jeho části vystaven opakovanému tepelnému namáhání, jehož zdrojem může být sluneční svit, motor a výfuková soustava nebo různé typy vyhřívání vozu. Mezi základní tepelné vlastnosti patří stanovení teploty průhybu při zatížení charakterizující teplotní stálost materiálu a dále pak hořlavost, kterou definuje rychlost hoření po oddálení zdroje plamene.

#### 3.5.1 Stanovení teploty průhybu při zatížení

Stanovení teploty průhybu při zatížení ( $T_f$ ) probíhalo dle normy ČSN EN ISO 75-1,2 metodou A. Hodnota teploty průhybu při zatížení charakterizuje tvarovou stálost materiálu při zvýšené teplotě. Zkušební tělesa byla obrobena do stejného tvaru a rozměrů jako při rázové zkoušce. Uložena byla na dvě podpory a ponořena do olejové lázně, kde byla přidržována ohybníkem bez závaží. Po 2 minutách bylo zatížením ohybníku působeno konstantně tříbodovým ohybovým napětím 1,8 MPa. Po odeznění počátečního krípu (5 minut) byla teplota prostředí lineárně zvyšována z počáteční hodnoty 25 °C rychlostí 120 °C/hod až do chvíle, kdy vzorek dosáhnul smluvního přírůstku deformace v ohybu 0,2 %. Zkouška probíhala na přístroji Zwic-kRoell HDT/Vicat A (viz obr. 3.33) a měřeny byly vždy 3 vzorky od obou studovaných typů



materiálu včetně stárnutých vzorků. Průměrné hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou shrnuty v tabulce 3.12.



**Obrázek 3.33** Zařízení ZwickRoell HDT/Vicat A

**Tabulka 3.12** Výsledky zkoušek stanovení teploty průhybu při zatížení

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí (h)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>
<b>PP</b>	-	<b>51,7</b> ± 0,3
	<b>200</b>	<b>58,8</b> ± 0,9
	<b>500</b>	<b>63,5</b> ± 0,3
<b>PP + recyklát</b>	-	<b>47,9</b> ± 0,9
	<b>200</b>	<b>59,5</b> ± 2,1
	<b>500</b>	<b>62,2</b> ± 0,2

### 3.5.2 Zkouška hořlavosti materiálu

Hořlavost je jedním z klíčových parametrů pro vývoj a aplikaci polymerních materiálů v automotive. Z hlediska ochrany cestujících je nezbytné, aby rychlost hoření materiálu byla nižší než hranice, kterou stanovují interní předpisy koncernu VW. Hořlavost materiálu nejzákladněji ovlivňuje jeho chemické složení. Různými přísadami (retardéry hoření nebo samozhášivými přísadami) je možné hořlavost v případě nevyhovujícího výsledku snížit.

Zkouška probíhala dle normy TL 1010. Pro její účely byly vzorky o rozměrech (240 × 80 × 2) mm vyříznuty ze zkušebních desek a horizontálně upevněny do držáku vzorků. Na testovaném vzorku byla pomocí rysek vyznačena vzdálenost 60 a 210 mm, mezi nimiž byla měřena rychlost hoření. Zdrojem plamene byl hořák o výkonu 50 W. Shořelá vzdálenost (s) a doba hoření (t) definují rychlost hoření (BR) v milimetrech za minutu dle vzorce (3.3). Aritmetické průměry doby a rychlosti hoření z pěti měření jsou shrnuty v tabulce 3.13.

$$BR = \frac{s \cdot 60}{t} \quad (3.3)$$

**Tabulka 3.13** Výsledky zkoušky hořlavosti materiálu

<b>Materiál</b>	<b>s</b> (mm)	<b>t</b> (s)	<b>Požadavek</b> (mm·min <sup>-1</sup> )	<b>BR</b> (mm·min <sup>-1</sup> )	<b>Hodnocení</b>
<b>PP</b>	<b>150</b>	<b>232</b> ± 18	<b>BR &lt; 100</b>	<b>39</b> ± 3	<b>OK</b>
<b>PP + recyklát</b>	<b>150</b>	<b>198</b> ± 4	<b>BR &lt; 100</b>	<b>45</b> ± 1	<b>OK</b>

Požadavkem pro hořlavost materiálu (PP) je dle normy hodnota rychlosti hoření menší než 100 mm/min. Tento požadavek splňují oba materiály.

### 3.6 Stanovení aplikačních vlastností pro užití dílu v automotive

Díly vyráběné pro odvětví automotive musí splňovat různé požadavky zkoušek, které s ohledem na typ aplikace prověřují funkčnost materiálu. Mezi takové zkoušky je řazena zkouška pádem koule, která reflektuje chování polymerních materiálů při mrazivých teplotách. Další zkouškou je tzv. probělení, které vzniká prudkým nárazem předmětu do polymerního dílu. Tento typ zkoušky simuluje náraz vznikající během procesu montáže dílu. Polymerní díly bývají často spojovány prostřednictvím západkových spojů, při jejichž montáži je zapotřebí vyvinout rázovou sílu a díl by po jejím působení neměl zbělat. Dalším typem zkoušky je xenotest, který simuluje stárnutí materiálu především vlivem slunečního svitu a počasí. Jedná se o jednu ze zásadních zkoušek, během které je simulována část životního cyklu materiálu, použitého v interiéru nebo exteriéru vozu. Vyhodnocena je poté změna barevného odstínu a povrchová celistvost dílu. Další zkouškou je emisivita materiálu, která je složena z několika dílčích zkoušek. Účelem zkoušek je odhalení potenciálně nebezpečných látek pro řidiče vozu, vznikajících během zahřívání materiálu a jejich eliminace, neboť svým pachem znepríjemňují pobyt ve voze.

Mezi tyto zkoušky patří emise formaldehydu, fogging, emise sloučenin na bázi organického uhlíku a zkoušky zápachu.

### 3.6.1 Zkouška pádem koule a zkouška probělení

Zkouška pádem koule i zkouška probělení byla prováděna na zařízení, které je složeno z kovové podstavy, dutého válce s dírami, kolíku a ocelové koule o průměru 50 mm a hmotnosti 500 g, viz obr. 3.34. Vložením kolíku do příslušných děr je volena výška pádu koule. Pro účely zkoušky byl vyříznut vzorek testovaného materiálu o rozměrech (60 × 60 × 2) mm. Zkoušen byl materiál s obsahem recyklátu i čistá polymerní matrice.



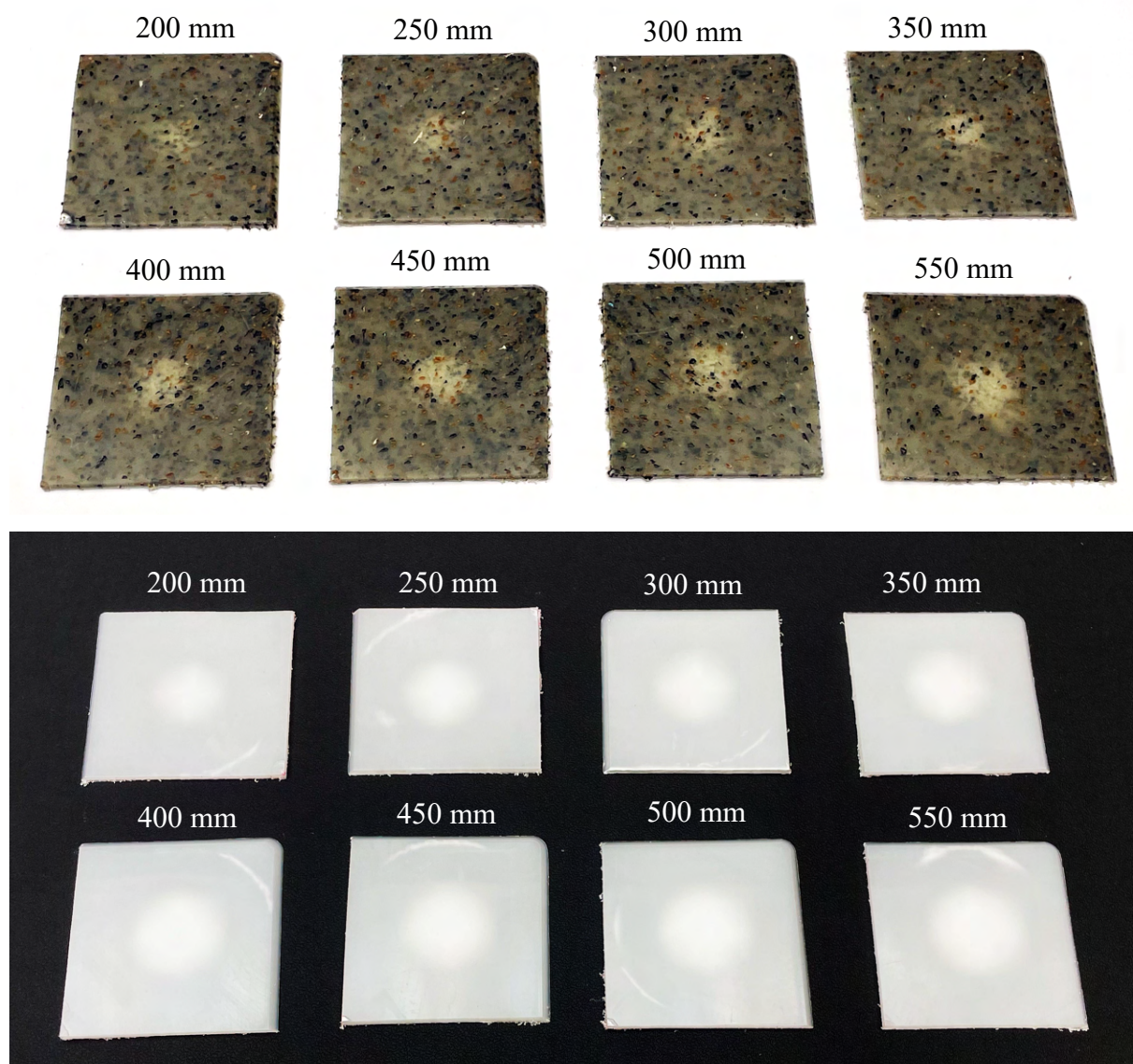
*Obrázek 3.34 Zařízení pro zkoušku pádu koule a probělení*

**Zkouška pádem koule** (též nazývaná zkouška chování materiálu za nízkých teplot) probíhala dle normy PV 3905. Cílem je posoudit odolnost materiálu víceosému rázovému namáhání při nízké teplotě. Simuluje se tím případ nárazu předmětu do polymerního dílu v zimním období. Typickým případem, jsou kameny narážející do exteriérových dílů ve vysoké rychlosti při mrazivém počasí.

Průběh zkoušky spočívá v kondicionování zkušebních vzorků při teplotě  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 24 hodin, spolu s celým testovacím zařízením. Následuje provedení zkoušek v podobě pádu koule z postupně rostoucí výšky. Počáteční výška 200 mm byla postupně zvyšována o 50 mm na celkových 550 mm. Materiál byl po zkoušce temperován 1 hodinu při teplotě  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro úspěšné splnění zkoušky bylo nezbytné, aby povrch materiálu nevykazoval žádné praskliny a byl plně funkční. Energie tělesa dopadajícího na povrch dílu ( $E_p$ ) je přímo úměrná jeho hmotnosti ( $m$ ), gravitačnímu zrychlení ( $g$ ) a výšce ( $h_p$ ), viz vzorec (3.4).

$$E_p = m \cdot g \cdot h_p \quad (3.4)$$

Výsledky zkoušky pádu koulí jsou zobrazeny na obrázku 3.35. Je patrné, že žádný ze vzorků nevykazuje povrchovou prasklinu ani ztrátu celistvosti. Díl dokázal pohltit energii nárazu bez trvalé deformace. Jediným projevem nárazu je nevratné probělení dílu, způsobené jeho napjatostí, které ovšem není hodnoceno jako nevyhovující.



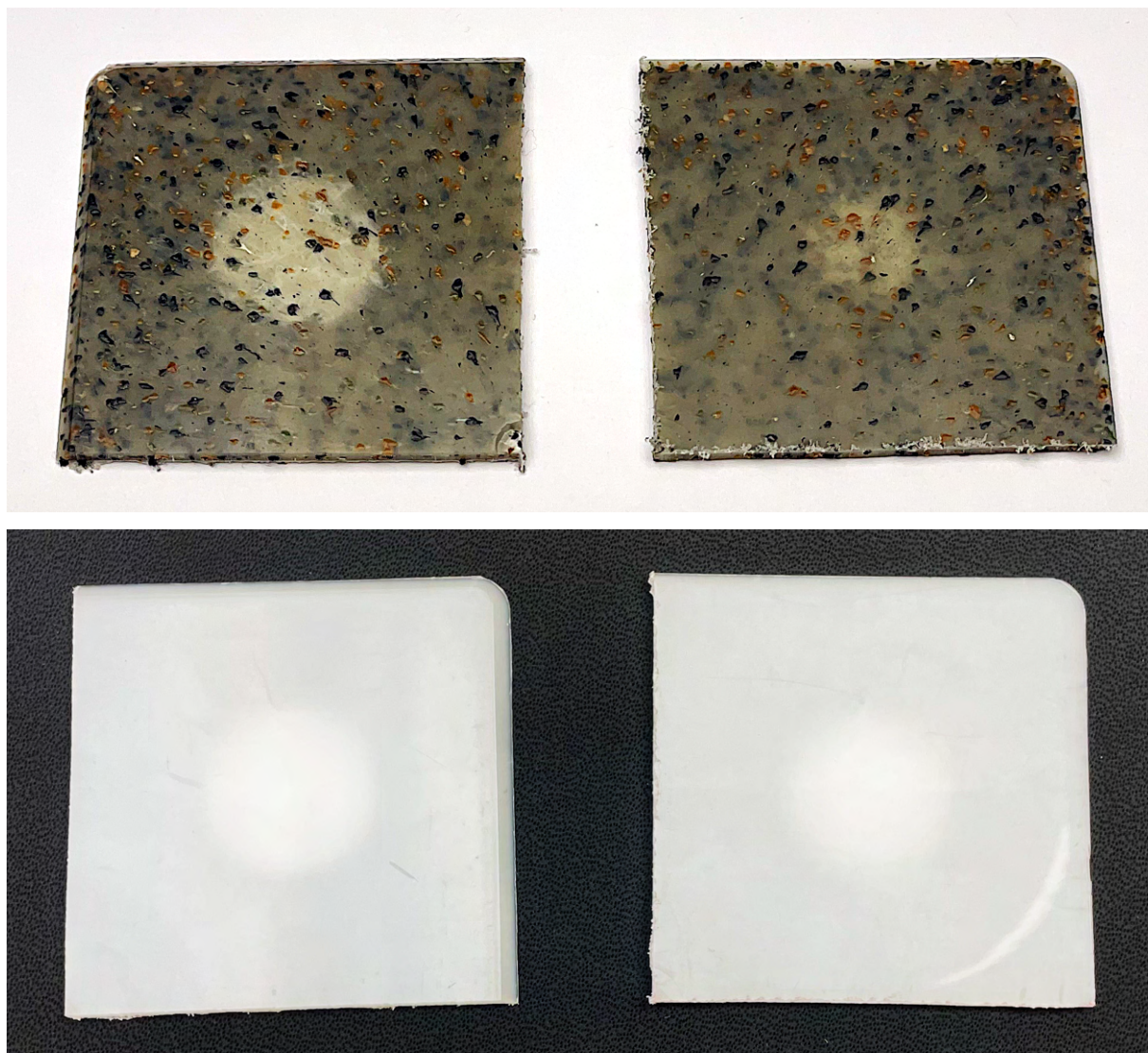
*Obrázek 3.35 Vzorky materiálu po provedení zkoušky pádu koule*

Cílem **zkoušky probělení** je odhalit potenciální riziko vzniku bílých míst na dílu po montáži. Velké množství spojovaných polymerních dílů v automotive je konstrukčně řešeno prostřednictvím západkových spojů. K jejich sesazení je zapotřebí vyvinout rázovou sílu z nepohledové strany dílu. Z vizuálního hlediska je nepřijatelné, aby rázem namáhané místo zbělalo z pohledové strany.



Zkouška probíhala dle normy PV 3966. Před začátkem zkoušky byly díly kondicionovány při 23 °C po dobu 48 hodin. Pád koule byl proveden z výšky 300 mm na nepohledovou stranu dílu. Následně byl díl opět kondicionován po dobu 72 hodin při 23 °C. Poté byl vložen do sušičky a po dobu 24 hodin udržován při teplotě 90 °C. Po vyjmutí dílu ze sušičky byl opět testovaný vzorek kondicionován při 23 °C po dobu 1 hodiny, po jejímž uplynutí byl povrch vzorku vyhodnocen. Dle normy nesmí být po zkoušce na pohledové straně dílu patrné napěťové probělení.

Níže na obr. 3.36 jsou patrné vzorky po provedení zkoušky probělení. Zkoumaná pohledová strana dílu je zobrazena na levé straně. V případě dílu s obsahem recyklátu je probělení velmi intenzivní. Vyhodnocení vzorku z čisté matrice je komplikovanější, jelikož se jedná o téměř bílý materiál, nicméně na díle jsou znaky probělení rovněž patrné. Probělení může být potlačeno přidavkem minerálního plniva a různých pigmentů.



**Obrázek 3.36** Vzorky materiálu po zkoušce probělení: vlevo pohledová strana dílu, vpravo nepohledová strana dílu

### 3.6.2 Xenotest

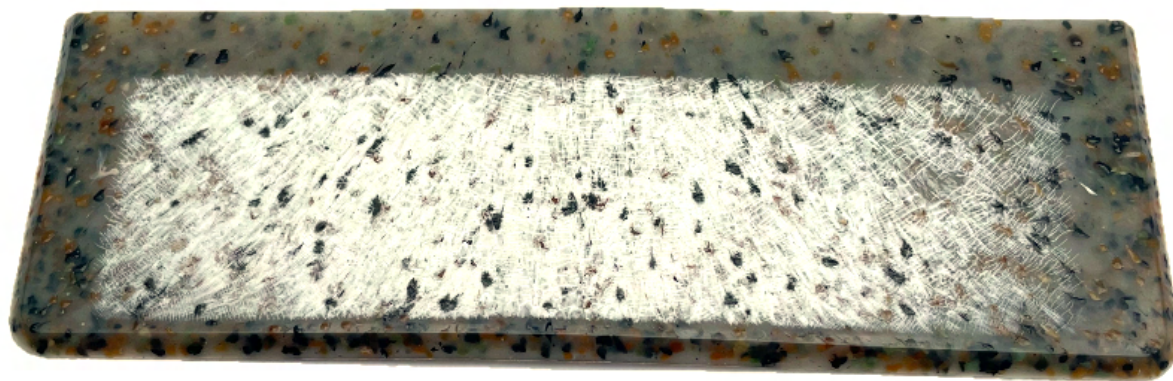
Xenotest je zařízení určené pro simulaci stárnutí polymerních materiálů vlivem slunečního záření a klimatu. Zdrojem záření je jedna nebo více xenonových lamp, které za pomoci filtrů emitují záření o vlnové délce (300 až 400) nm, odpovídající UV spektru. Zkoušky probíhaly na zařízení Xenotest Atlas Alpha 440 (viz obr. 3.37) dle norem PV 1303, PV 3929 a PV 3930. Vyhodnocení vlivu stárnutí bylo provedeno vizuálním posouzením kvality povrchu materiálu. Posouzení změny barevného odstínu pomocí normované šedé stupnice nebylo možné provést vzhledem k barevné nehomogenitě dílu. Pro posouzení vlivu recyklátu na průběh klimatického stárnutí byly zkoumány pouze vzorky obsahující 20 % recyklátu.



**Obrázek 3.37** Xenotest Atlas Alpha 440 [71]

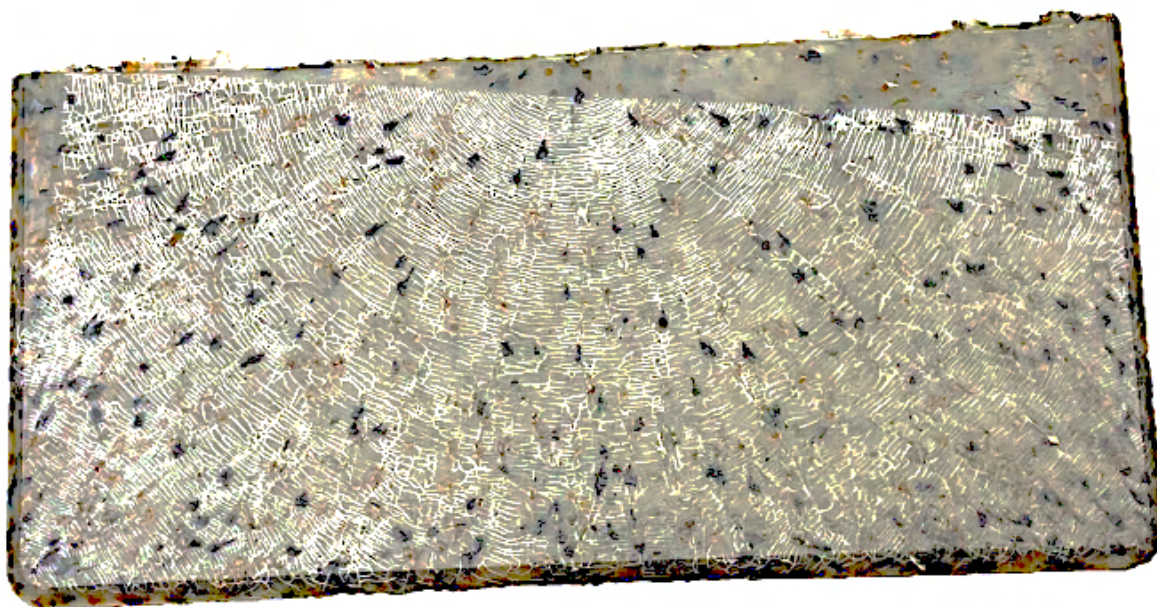
Norma PV 1303 specifikuje zkoušení interiérovných dílů z hlediska světlostálosti a odolnosti vůči UV záření a teple. Vzorek byl po celou dobu zkoušky vystaven ultrafialovému záření z pulzní xenonové výbojky o intenzitě  $60 \text{ W/m}^2$  při teplotě  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti 20 %. Velikost zkoušeného vzorku byla  $(130 \times 45 \times 2) \text{ mm}$ . Během jednoho cyklu byla emitována dávka záření  $14 \text{ MJ/m}^2$  za cca 64 hodin. Pro polymerní díly do interiéru jsou normou předepsány 3 cykly. Po vyjmutí dílu z komory xenotestu byla posuzována kvalita povrchu pod normalizovaným denním světlem s označením D65. Na obrázku 3.38 je zobrazen vzorek po 3 cyklech xenotestu dle PV 1303. Na první pohled je patrná změna struktury povrchu materiálu, kde vznikly nepravidelné mikropraskliny.





*Obrázek 3.38 Vzorek po xenotestu dle PV 1303*

Norma PV 3929 definuje zkoušku exteriérových polymerních materiálů zatížením UV zářením a teplotou. Tato zkouška simuluje vystavení dílu horkému a suchému prostředí, které odpovídá klimatu např. na poušti Kalahari, v Arizoně nebo jižní Africe. Vzorek je vystaven záření o intenzitě  $75 \text{ W/m}^2$ , teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti 20 %. Během jednoho cyklu je emitováno  $400 \text{ MJ/m}^2$  záření během 1500 hodin. Tento úhrn záření přibližně odpovídá jednomu roku v horkém a suchém klimatu. Velikost vzorku byla  $(130 \times 40 \times 2) \text{ mm}$ . Vyhodnocení opět proběhlo pod normalizovaným denním světlem. Zkouška byla ukončena po cca 300 hodinách (1/5 cyklu) z důvodu zjevného zblednutí a degradace povrchu materiálu viz obr. 3.39. Na povrchu se vytvořily výrazné mikropraskliny způsobující odlupování povrchové vrstvy materiálu.



*Obrázek 3.39 Vzorek po xenotestu dle PV 3929*

Norma PV 3930 také definuje zkoušku exteriérových polymerních dílů zatížením UV zářením a teplotou. Zkouška však simuluje vystavení dílu horkému a vlhkému prostředí,

působícímu např. na Floridě nebo v centrální Brazílii. Vzorek byl vystaven záření o intenzitě  $60 \text{ W/m}^2$ , teplotě  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $65 \%$ . Během jednoho cyklu bylo emitováno  $350 \text{ MJ/m}^2$  záření během 1600 hodin. Tento úhrn záření přibližně odpovídá jednomu roku v horkém a vlhkém klimatu. Velikost vzorku byla  $(130 \times 40 \times 2) \text{ mm}$ . Vyhodnocení opět proběhlo pod normalizovaným denním světlem. Zkouška byla ukončena po 800 hodinách (1/2 cyklu) z důvodu zjevného zblednutí a degradace povrchu materiálu viz obr. 3.40.



*Obrázek 3.40 Vzorek po xenotestu dle PV 3930*

### 3.6.3 Emisivita materiálu

Měření celkových emisí materiálu je složeno z několika dílčích zkoušek, jimiž jsou: emise formaldehydu, fogging, emise organického uhlíku a s tím související emise zakázaných látek a pachové zkoušky. Cílem zkoušky emisivity materiálu je zejména ochrana cestujících před nebezpečnými látkami, které by se mohly uvolnit z polymerních materiálů (polypropylenu a pryže) během vnějšího i vnitřního zahřívání vozu. Zkoušky jsou určeny zejména pro interiérové díly. Pro odhalení zdroje potenciálně škodlivých látek byly zkoušky emisivity provedeny pro vzorek s příměsí recyklátu, vzorek čisté matrice a vzorek samotného recyklátu.

#### **Emise formaldehydu**

Formaldehyd je bezbarvá, štiplavě páchnoucí látka, hodnocená organizací ECHA (European Chemicals Agency) jako karcinogenní, potenciálně mutagenní a senzibilizující kůži [72]. Vznik formaldehydu probíhá za běžných podmínek oxidací methanolu a jeho molekulový vzorec je  $\text{CH}_2\text{O}$ . Dle studie Purohita a kol. [73] souvisí vznik formaldehydu v polypropylenových dílech s termooxidační degradací materiálu, která mohla nastat během procesu



vstříkování. Frostling a kol. [74] zkoumal množství formaldehydu uvolněného během termo-oxidačního stárnutí polypropylenu, kdy se při teplotě 220 °C uvolňovalo 480 mg/kg formaldehydu, zatímco při teplotě 280 °C činila hodnota 12 100 mg/kg [73, 74].

Měření probíhalo dle normy PV 3925. Odváženo bylo 10 gramů vzorku. Do speciálně upravené nádoby s háčkem na víku bylo nalito 50 ml demineralizované vody a na háček zavěšen vzorek tak, aby bylo mezi vodou a vzorkem 40 mm volného prostoru. Takto připravená sklenice byla na 3 hodiny umístěna do temperační komory o teplotě 60 °C. Po vyjmutí sklenice z komory byl vzorek odejmut a 10 ml vody přelito do baňky spolu s činidly: 10 ml roztoku octanu amonného a 10 ml roztoku acetylacetonu. Obsah baňky byl zamíchán a vložen do vodní lázně při teplotě 40 °C na 15 minut. Následoval přesun baňky na 1 hodinu do komory bez přístupu světla. Poté byl žlutě zbarvený vzorek vody měřen na UV-VIS spektrometru (viz obr. 3.41). Množství propuštěného záření určilo koncentraci formaldehydu ve vzorku.



*Obrázek 3.41 UV spektrofotometr Thermo Scientific Genesis 50 UV-Vis [75]*

### **Fogging**

Zkouška foggingu je svým principem zaměřena na odhalení množství látek v materiálu, které mohou při provozu automobilu kondenzovat a shromažďovat se na površích vozu. Takový stav je uvnitř vozu zcela nežádoucí a veškeré zdroje kondenzátu musí být potlačovány. Měření foggingu probíhalo dle normy PV 3015. Vzorek byl na počátku zkoušky kondiciován při běžných podmínkách po dobu 24 hodin. Pro měření byla využita kádinka s tenkým hliníkovým víčkem, které bylo předem zváženo k následnému vyhodnocení. Do kádinky bylo vloženo 10 gramů zkoumaného vzorku, víčko bylo přiloženo a přiklopeno skleněným závažím. Kádinka byla vložena do testovacího zařízení Fogging Test System, viz obr. 3.42. Zde probíhalo zahřívání kádinky v olejové lázni na 100 °C, zatímco víčko bylo přiklopeno temperačním zařízením a chlazeno na 21 °C. Takto zkouška probíhala po dobu 16 hodin. Následně bylo hliníkové víčko vloženo na 4 hodiny do exsikátoru (tlustostěnné dvoudílné nádoby určené pro sušení vzorku). Vyhodnocení zkoušky bylo provedeno opětovným zvážením hliníkového víčka a stanovením hmotnostního rozdílu, který reprezentuje množství těkavých látek v naváženém vzorku.



**Obrázek 3.42** Thermo Scientific Fogging Test Horizon System [76]

### **Emise organického uhlíku**

Emisivita organického uhlíku je sledována zejména pro odhalení škodlivých nebo potenciálně škodlivých látek obsažených ve zkoumaném materiálu. Mnoho řidičů tráví ve svých automobilech značnou část dne, během které jsou potenciálně vystaveni inhalaci nebo dermální expozici nebezpečných látek. Z tohoto důvodu existují přísná opatření, jejichž dodržování je kontrolováno právě zkouškou emisivity organického uhlíku materiálu.

Měření bylo realizováno pomocí plynového chromatografu dle normy PV 3341. Do šroubovací headspace vialky bylo naváženo 2,5 gramů zkoušeného vzorku. Vialka byla před měřením temperována po dobu 5 hodin při teplotě 120 °C v dávkovači zkušebních vzorků. Princip měření plynovým chromatografem (viz obr. 3.43) spočívá v separaci jednotlivých složek vzorku v průběhu času. Odpařená směs je vedena do trubice s materiálem, který zadržuje některé složky více, než jiné a tím dochází k dělení složek. Výstupem měření je chromatogram, jehož píky reprezentují jednotlivé složky směsi. Velikost píků pak udává množství látky vyskytující se ve vzorku. Vyhodnoceno bylo celkové množství organických sloučenin uhlíku ve všech vzorcích a zároveň byly odhaleny zakázané látky, které se nacházely ve vzorku s příměsí 20 % recyklátu. Jedná se o vzorek kombinující jak čistý recyklát, tak čistou PP matrici. Jejich škodlivost byla vyhodnocena pomocí databáze ECHA [72].



**Obrázek 3.43** Plynový chromatograf Shimadzu GCMS-QP2010S [77]

## Zkoušky zápachu

Vyhodnocování zápachu materiálu je nedílnou součástí zkoušky emisivity. Cílem zkoušky je odhalení pachově nepříjemných polymerních materiálů, určených pro interiér vozu a zamezení jejich použití. Vzorky materiálů jsou subjektivně hodnoceny vyškolenými technikami, kteří posuzují míru intenzity zápachu a jeho nepříjemnost. Interiér vozu by měl být ideálně pachově neutrální i po zahřátí vozu. Zkouškou je simulována situace, kdy je vůz vystaven přímému slunečnímu svitu, který ohřívá interiér automobilu, jenž je převážně tvořen polymerními materiály.

Zkoušky byly provedeny na základě normy PV 3900, která stanovuje varianty A, B, C, D dle množství vzorku a varianty 2, 3, 4, 5 dle teplotního zatížení vzorku. Postup spočívá v navázení zvoleného množství vzorku, který byl předem kondicionován po dobu 7 dní při teplotě 23 °C. Vzorek byl uzavřen ve sklenici o objemu 1 litr s pachově neutrálním těsněním a víčkem. Množství vzorku bylo voleno na základě velikosti dílu v interiéru vozu. Pro PP díly je nejčastěji předepisována varianta zkoušek B2 a B3, kdy označení B odpovídá navážce 25 gramů vzorku. Varianta 2 teplotního zatížení odpovídá kondicionování sklenice se vzorkem při teplotě 40 °C po dobu 24 hodin ve sklenici s 50 ml vody (vzorek se vody nesmí dotýkat). Varianta 3 odpovídá kondicionování vzorku při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin a následnému ochlazení na teplotu 60 °C. Zkoušku prováděli minimálně tři vyškolení technici nadzvednutím víčka sklenice a přičichnutím k jejímu obsahu. Zápach byl ohodnocen známkou na stupnici 1 až 6, kde 1 – nepostřehnutelný zápach, 2 – postřehnutelný nerušivý zápach, 3 – zřetelně postřehnutelný nerušivý zápach, 4 – rušivý zápach, 5 – silně rušivý zápach, 6 – nesnesitelný zápach, přičemž lze udělit i polovinu stupně. Hodnocení techniků bylo zprůměrováno a zaznamenáno.

Výsledky emisivity měřených materiálů jsou shrnuty v tabulkách 3.14 až 3.16. Žádný z materiálů neemituje signifikantní množství formaldehydu a všechny naměřené hodnoty jsou výrazně pod dovolenou hranicí. Fogging je prokazatelně způsoben obsahem pryžového recyklátu. Jak je patrné v tabulce 3.16, samotný recyklát překročil dovolenou hranici 2 mg. V kombinaci s PP matricí je již hodnota vyhovující. Emise sloučenin na bázi organického uhlíku vzorku s příměsí recyklátu poměrně výrazně překračují povolenou hranici 50 µg/g. Zatímco vzorek čisté matrice požadavku vyhovuje, samotný recyklát sám o sobě hranici rovněž překračuje, ovšem ne tak výrazně, jako vzorek s příměsí recyklátu. Lze předpokládat, že během vstřikování došlo k termooxidačnímu procesu, během kterého vznikaly zmíněné sloučeniny. Zkoušky zápachu ukazují, že PP matrice splňuje pachové požadavky, zatímco samotný recyklát nikoliv. Zásadní je ovšem výsledek pachové zkoušky vzorku s obsahem 20 % recyklátu, který oproti samotnému recyklátu vyvolává pro hodnotitele nesnesitelný zápach. Stejně jako

v případě emisí organického uhlíku patrně došlo během kompaundace nebo vstřikování k termooxidačnímu procesu, během kterého vznikaly sloučeniny způsobující zmíněný zápach.

*Tabulka 3.14 Výsledky zkoušek emisivity pro díl z PP bez recyklátu*

PP				
Test	Norma	Požadavek	Výsledek	Hodnocení
Emise Formaldehydu	PV 3925	$\leq 5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	OK
Fogging	PV 3015	$\leq 2 \text{ mg}$	<b>1,06 mg</b>	OK
Emise org. uhlíku	PV 3341	$\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>46,9 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	OK
Zápach B2	PV 3900	$\leq 3$	<b>2,5</b>	OK
Zápach B3	PV 3900	$\leq 4$	<b>4</b>	OK

*Tabulka 3.15 Výsledky zkoušek emisivity pro díl s obsahem recyklátu*

PP + recyklát				
Test	Norma	Požadavek	Výsledek	Hodnocení
Emise Formaldehydu	PV 3925	$\leq 5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	OK
Fogging	PV 3015	$\leq 2 \text{ mg}$	<b>1,47 mg</b>	OK
Emise org. uhlíku	PV 3341	$\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>85,3 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	<b>NOK</b>
Zápach B2	PV 3900	$\leq 3$	<b>6</b>	<b>NOK</b>
Zápach B3	PV 3900	$\leq 4$	<b>6</b>	<b>NOK</b>

*Tabulka 3.16 Výsledky zkoušek emisivity pro pryžový recyklát z tenisových míčů*

Pryžový recyklát				
Test	Norma	Požadavek	Výsledek	Hodnocení
Emise Formaldehydu	PV 3925	$\leq 5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	OK
Fogging	PV 3015	$\leq 2 \text{ mg}$	<b>2,10 mg</b>	<b>NOK</b>
Emise org. uhlíku	PV 3341	$\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	<b>67,8 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	<b>NOK</b>
Zápach B2	PV 3900	$\leq 3$	<b>4</b>	<b>NOK</b>
Zápach B3	PV 3900	$\leq 4$	<b>5</b>	<b>NOK</b>

V tabulce 3.17 a 3.18 jsou shrnuty zakázané látky emitované materiálem s obsahem 20 % recyklátu a samotným recyklátem. Zkouška zakázaných látek byla provedena i pro materiál



čisté matrice, kde signifikantní množství zakázaných látek objeveno nebylo. V tabulce je rovněž zmíněno CAS číslo pro mezinárodní identifikaci chemické látky, výskyt látky vztažený na 1 gram vzorku a její škodlivost dle ECHA.

*Tabulka 3.17 Souhrn zakázaných látek materiálu s příměsí recyklátu*

PP + recyklát			
Látka	CAS číslo	Výskyt	Škodlivost
<b>Methacrolein</b>	78-85-3	<b>1,4 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Smrtelná při vdechnutí, toxická při kontaktu s kůží, potenciálně mutagenní
<b>Benzen</b>	71-43-2	<b>0,8 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, mutagenní, smrtelná při vdechnutí
<b>Methylvinylketon</b>	78-94-4	<b>1,5 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Senzibilizace kůže, smrtelná při vdechnutí a styku s kůží
<b>Xylen</b>	1330-20-7	<b>5,5 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Škodlivá při vdechnutí a styku s kůží
<b>Cyklohexanon</b>	108-94-1	<b>1,8 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Škodlivá při vdechnutí a styku s kůží
<b>Furan</b>	534-22-5	<b>9,4 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, potenciálně mutagenní
<b>Anilin</b>	62-53-3	<b>0,7 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, mutagenní, senzibilizace kůže

*Tabulka 3.18 Souhrn zakázaných látek pryžový recyklátu*

Pryžový recyklát			
Látka	CAS číslo	Výskyt	Škodlivost
<b>Methacrolein</b>	78-85-3	<b>0,3 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Smrtelná při vdechnutí, toxická při kontaktu s kůží, potenciálně mutagenní
<b>Benzen</b>	71-43-2	<b>0,2 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, mutagenní, smrtelná při vdechnutí
<b>Methylvinylketon</b>	78-94-4	<b>0,2 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Senzibilizace kůže, smrtelná při vdechnutí a styku s kůží
<b>Xylen</b>	1330-20-7	<b>1,3 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Škodlivá při vdechnutí a styku s kůží
<b>Cyklohexanon</b>	108-94-1	<b>1,9 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Škodlivá při vdechnutí a styku s kůží
<b>Furan</b>	534-22-5	<b>21,3 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, potenciálně mutagenní
<b>Anilin</b>	62-53-3	<b>5,8 <math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math></b>	Karcinogenní, mutagenní, senzibilizace kůže

## 4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

V rámci této části diplomové práce byly vyhodnoceny mechanické, tepelné a aplikační vlastnosti vzorků, vyrobených z PP matrice (SABIC 108CS15) s příměsí 20 % pryžového recyklátu z tenisových míčů. Jak již bylo zmíněno v úvodu experimentální části práce, pro porovnání vlivu recyklátu byly provedeny i zkoušky vzorků z čisté matrice.

### 4.1 Vyhodnocení mechanických vlastností

V této kapitole byly hodnoceny výsledky zkoušek mechanických vlastností obou výše zmíněných materiálů. Vliv recyklátu na životnost dílu byl pak stanoven na základě výsledků stárnutých vzorků po dobu 200 a 500 hodin. Hodnocení se týká tahové, ohybové a rázové zkoušky.

V rámci diskuze výsledků byl pro potřeby vyhodnocení mechanických vlastností dodatečně stanoven objemový index toku taveniny (MVR) pro drť stárnutých i nestárnutých výstřiků z čisté PP matrice i z PP s příměsí recyklátu. Pomocí zkoušky lze zhodnotit vliv strukturálních změn materiálu v důsledku chemických pochodů během procesu stárnutí, které se zdatelně projevují změnou viskózního chování materiálu (tekutostí). Porovnáním změn mezi plněným a neplněným materiálem lze objasnit, zda došlo k degradaci materiálu matrice, nebo pouze degradaci pryžového recyklátu. Cílem zkoušky bylo společně se snímky ze snímací elektronové mikroskopie objasnit příčiny změn mechanických vlastností v průběhu stárnutí materiálu.

Pro stanovení objemového indexu toku taveniny byl použit kapilární výtlačný plastometr Melt flow tester Ceast (viz obr. 4.1). Zkoumaný materiál byl rozmělněn na částice o průměru cca 3 mm. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 1133 metodou B. Po počátečním předehřevu byl válec naplněn studovaným materiálem, upěchován a zatížen pomocí pístu a závaží 2,16 kg. Následoval předehřev materiálu v komoře plastometru po dobu 5 minut na teplotu 230 °C. Po otevření trysky byla měřena doba, během které píst urazí předepsanou vzdálenost (10 × 3) mm. Výpočet výsledného MVR proběhl dle rovnice (4.1), kde S je průřez pístu a válce, l je vzdálenost, kterou urazil píst a t je doba měření. Naměřené aritmetické průměry hodnot jsou spolu se směrodatnými odchylkami shrnuty v tabulce 4.1 a dílčí záznamy jednotlivých měření jsou uvedeny v příloze 5. Pro potřeby vyhodnocení byl následně sestaven graf závislosti objemového indexu toku taveniny na době stárnutí zkušebních těles, viz obr. 4.2.

$$MVR_{(230;2,16)} = \frac{S \cdot l \cdot 600}{t} \quad (4.1)$$

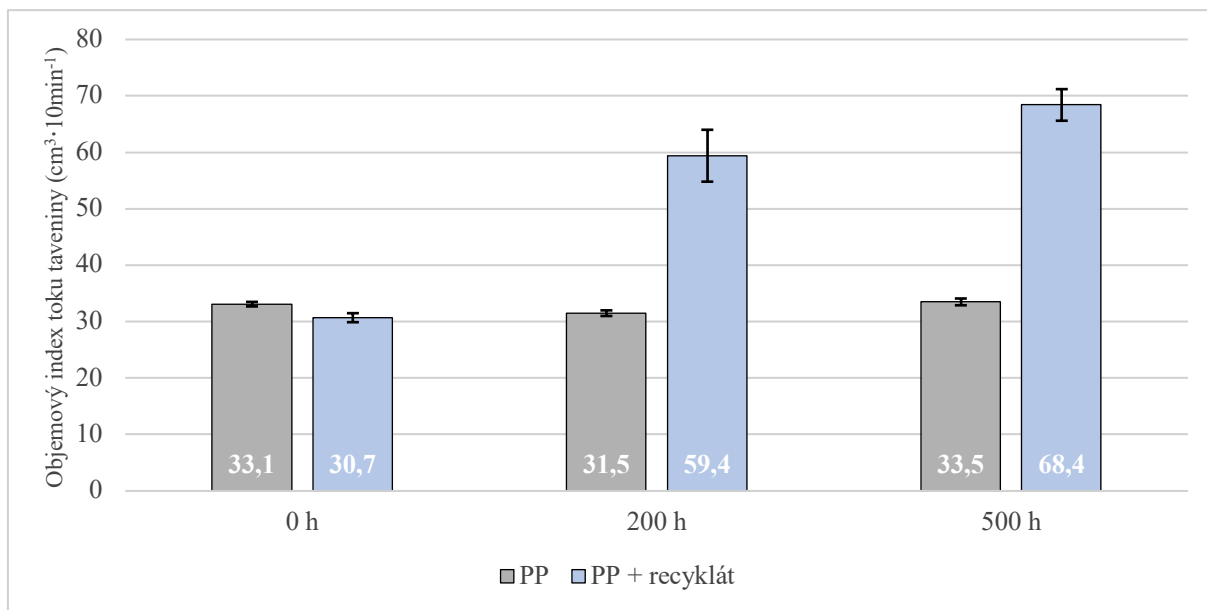


**Obrázek 4.1** Kapilární výtlačný plastometr Melt flow tester Ceast [78]

**Tabulka 4.1** Výsledky objemového indexu toku taveniny

<b>Materiál</b>	<b>Stárnutí (h)</b>	<b>MVR<sub>(230;2,16)</sub> (cm<sup>3</sup>·10min<sup>-1</sup>)</b>
<b>PP</b>	-	<b>33,1</b> ± 0,4
	<b>200</b>	<b>31,5</b> ± 0,5
	<b>500</b>	<b>33,5</b> ± 0,6
<b>PP + recyklát</b>	-	<b>30,7</b> ± 0,8
	<b>200</b>	<b>59,4</b> ± 4,6
	<b>500</b>	<b>68,4</b> ± 2,8

Obrázek 4.2 potvrzuje, že materiál matrice je tepelně stabilní a v průběhu procesu stárnutí nedocházelo ke změně chemické struktury, která by se projevila změnou tekutosti materiálu. Nelze však vyloučit možnost vzniku fyzikálních poruch a povrchových vad vlivem dlouhodobého působení tepla. Stanovení MVR patří mezi nejcitlivější zkoušky na strukturní změny v materiálu. Ve směsi PP a recyklátu jednoznačně došlo vzhledem k prudkému nárůstu tekutosti o 93 % k degradaci materiálu během stárnutí již po 200 hodinách. Díky porovnání výsledků je patrné, že změna struktury náleží zejména pryžovému recyklátu, kde zřejmě nastal proces fragmentace na menší částice, což ostatně potvrzují i snímky ze snímací elektronové mikroskopie.



**Obrázek 4.2** Graf závislosti objemového indexu toku taveniny na době stárnutí vzorků

#### 4.1.1 Vyhodnocení tahových vlastností

Vyhodnocení tahových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 527 a jejich výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.9. Z uvedených hodnot modulu pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení byly sestrojeny grafické závislosti, viz obr. 4.4 až 4.6.

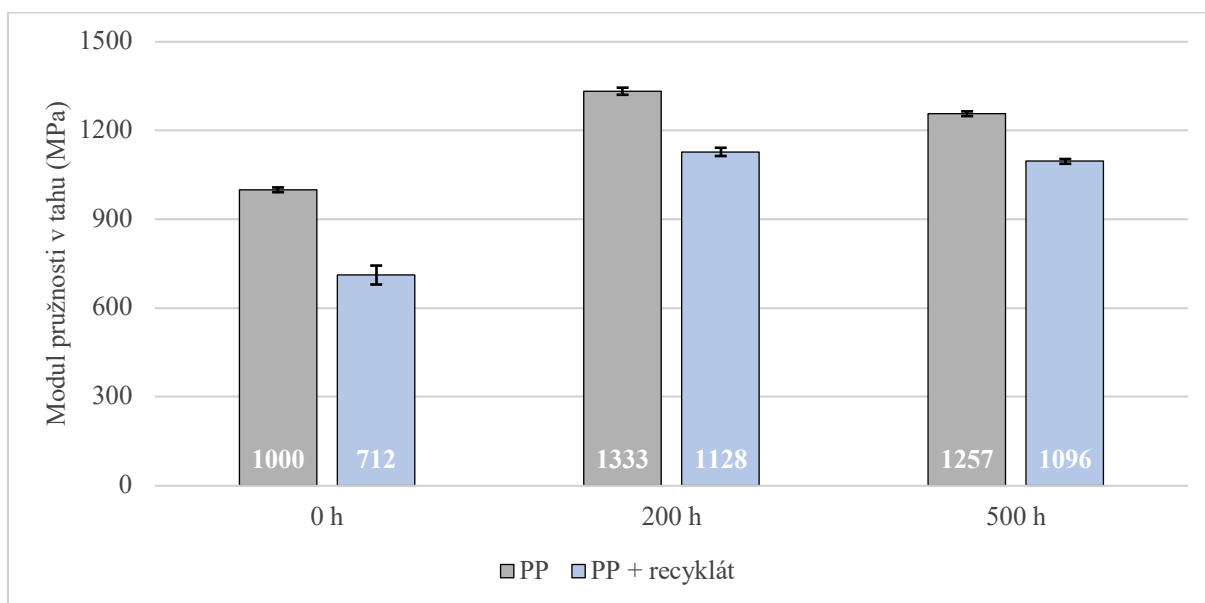
Je patrné, že přidáním recyklátu do základní matrice došlo k očekávanému poklesu modulu pružnosti v tahu o 29 % a meze pevnosti v tahu o 31 %. Přestože dle provedené analýzy mezifázového rozhraní na snímací elektronové mikroskopii je adheze mezi recyklátem a matricí nestárnutého vzorku výborná, došlo vlivem pryžového plniva k poklesu jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení o 88 %. Materiál tedy v podstatě ztratil svou schopnost tažnosti, přestože samotný vulkanizovaný NR vykazuje tažnost ve stovkách % [79]. Důvod poklesu je pravděpodobně spojený s uzavřením částic recyklátu v matrici, koncentrací napětí a tvorbou napěťových trhlin na rozdíl od blokového kopolymeru tvořeného bloky tvrdých (termoplastických) a měkkých (elastomerních) segmentů. Během tahové zkoušky došlo k postupné tvorbě příčných napěťových trhlin ve vzorku, viz obr. 4.3 patrně vlivem rozdílného modulu pružnosti a tažnosti recyklátu a matrice. Pryžový recyklát je velmi pružný a tažný a při tahovém namáhání se snadno protáhne, nicméně vlivem uzavření v polypropylenové matrici dochází ke koncentraci napětí a následné skokové tvorbě trhlin.



**Obrázek 4.3** Zkušební těleso s příměsí recyklátu po tahové zkoušce

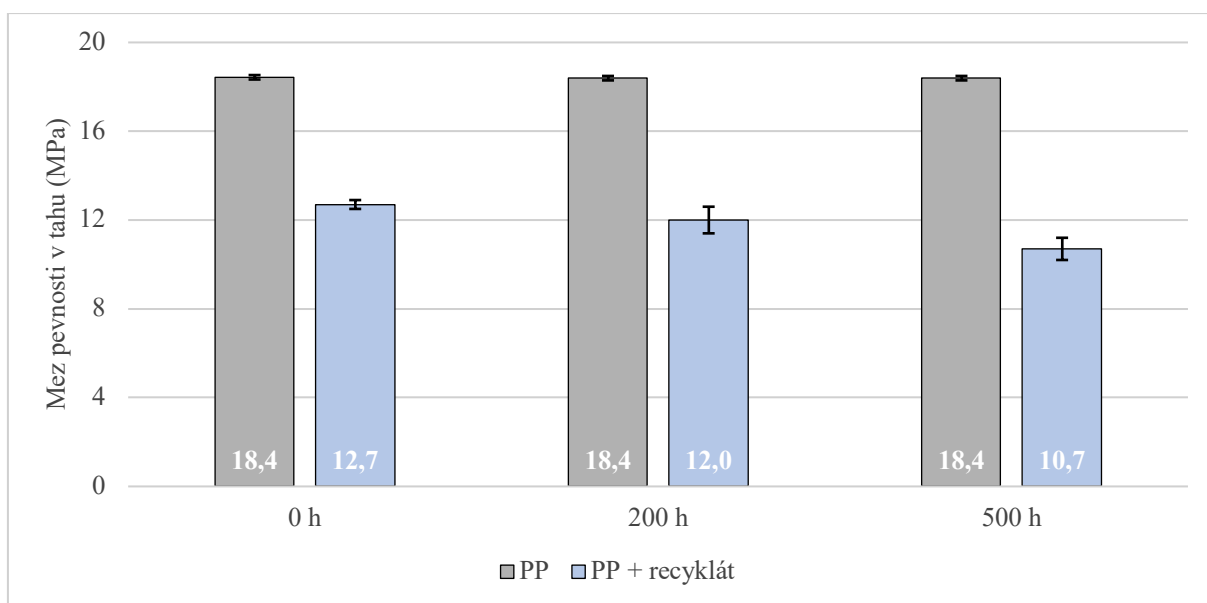
Jak již bylo zmíněno, recyklát je dominantně tvořen vulkanizovaným přírodním kaučukem, který je sám o sobě velmi pružným materiálem a jeho udávaná hodnota modulu pružnosti v tahu je v řádu jednotek MPa, přičemž jeho konkrétní hodnota závisí na hustotě příčných vazeb vulkanizátu. Tento jev zkoumali Zhao a kol. [79], kteří volbou množství síry, přidávané při procesu vulkanizace, regulovali množství příčných vazeb. Zkoumané materiály následně podrobili mechanickým vlastnostem, přičemž hustě zesíťované vzorky vykazovaly až o 20 % vyšší modul pružnosti v tahu a dokonce o 150 % vyšší mez pevnosti v tahu [79].

V případě materiálu stárnutého po dobu 200 hodin došlo patrně k výrazné dodatečné krystalizaci materiálu matrice v povrchové vrstvě výstřiku, neboť se modul pružnosti v tahu zvýšil v případě vzorků s recyklátem o 58 % a v případě vzorků z čisté matrice o 33 %. Dle SEM analýzy mezifázového rozhraní je zřejmé, že adheze mezi recyklátem a matricí byla vlivem tepelného stárnutí zhoršena. Recyklát se začal viditelně drobit a mezi fázemi vznikly kavity. Zvýšení hodnoty modulu pružnosti v tahu je tedy přisuzováno fyzikálním dějům v důsledku dokrystalizace PP matrice. Vzorky stárnuté po dobu 500 hodin vykazují jen nepatrný a statisticky nevýznamný pokles modulu pružnosti v tahu oproti vzorkům stárnutým po dobu 200 hodin. Vzhledem k výsledkům zkoušky MVR je však zřejmé, že v případě neplněného materiálu nedochází ke zvýšení tekutosti a s tím související změně chemické struktury polymeru.

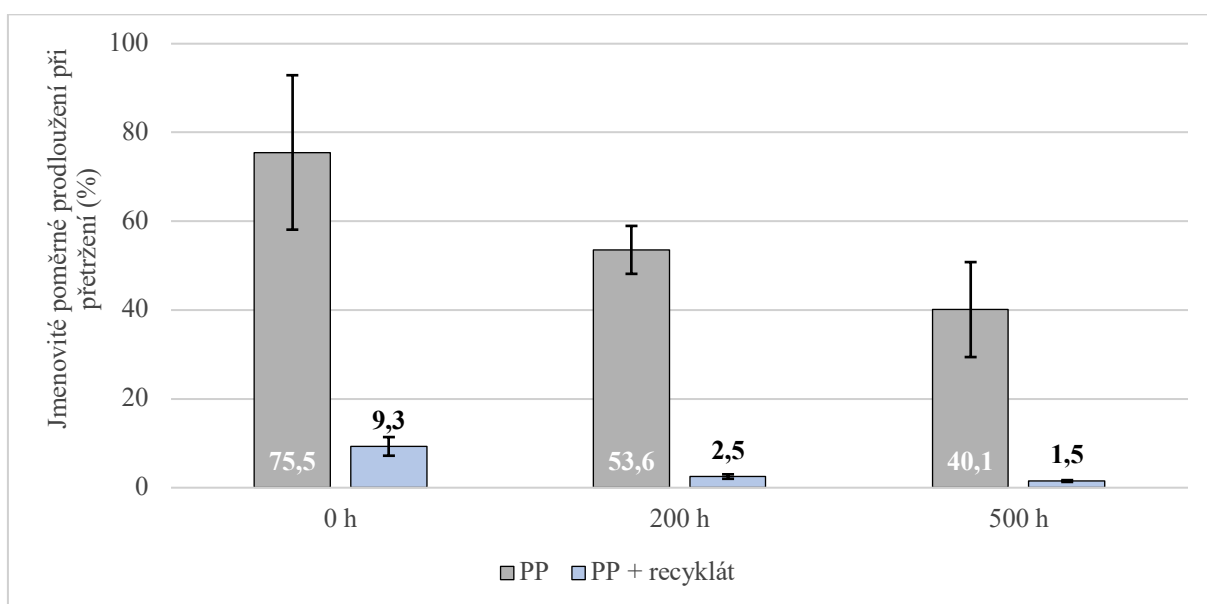


**Obrázek 4.4** Graf závislosti modulu pružnosti v tahu na době stárnutí vzorků

Vliv tepelného stárnutí materiálu na pevnost dílů je s ohledem na rozptyl naměřených hodnot vyjádřený směrodatnou odchylkou i přes zhoršující se adhezi zanedbatelný. Během procesu stárnutí však materiály ztrácí svoji tažnost (viz obr. 4.6). V případě neplněného PP došlo během stárnutí k poklesu tažnosti o 29 %, respektive 47 % (po 200 a 500 hodinách). Důvodem je vznik fyzikálních poruch (mikroprasklin a trhlin) na povrchu výstřiků během stárnutí, nikoliv strukturálních změn v materiálu, což dokládají výsledky měření indexu toku taveniny. V případě stárnutých PP vzorků s pryžovým recyklátem je pokles tažnosti velmi výrazně ovlivněn ztrátou adheze mezi plnivem a matricí a také degradací plniva. Po 500 hodinách stárnutí je pokles celkové tažnosti 84 %.



**Obrázek 4.5** Graf závislosti meze pevnosti v tahu na době stárnutí vzorků



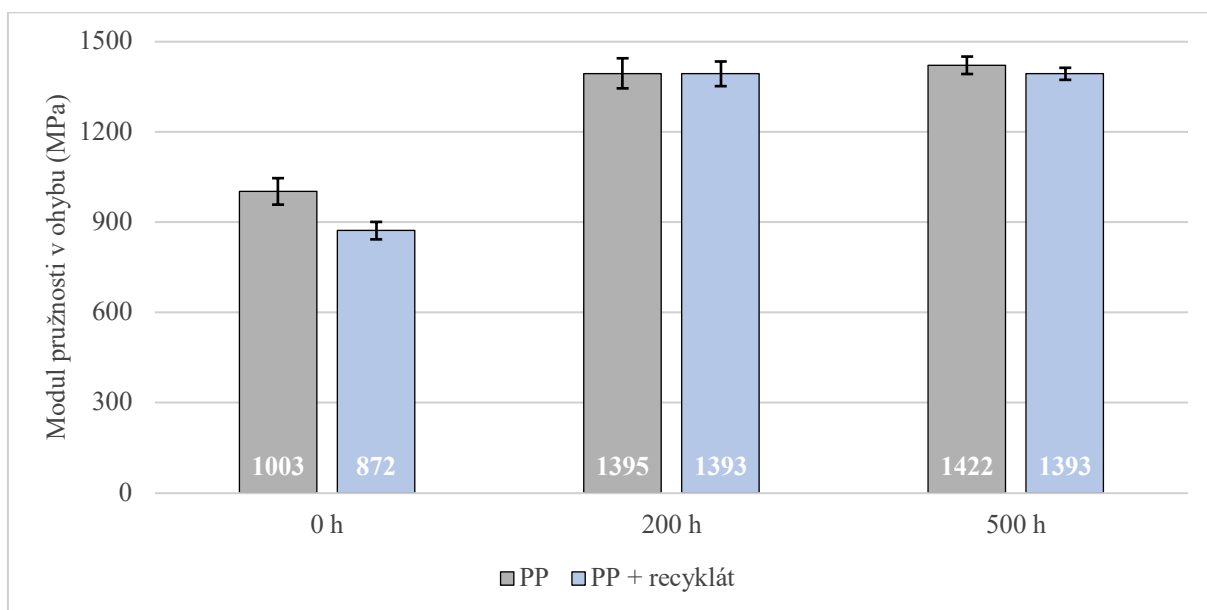
**Obrázek 4.6** Graf závislosti jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení na době stárnutí vzorků



## 4.1.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

Vyhodnocení ohybových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 178 a výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.10. Z uvedených hodnot modulu pružnosti v ohybu a meze pevnosti v ohybu byly sestrojeny grafické závislosti, viz obr. 4.7 a 4.8.

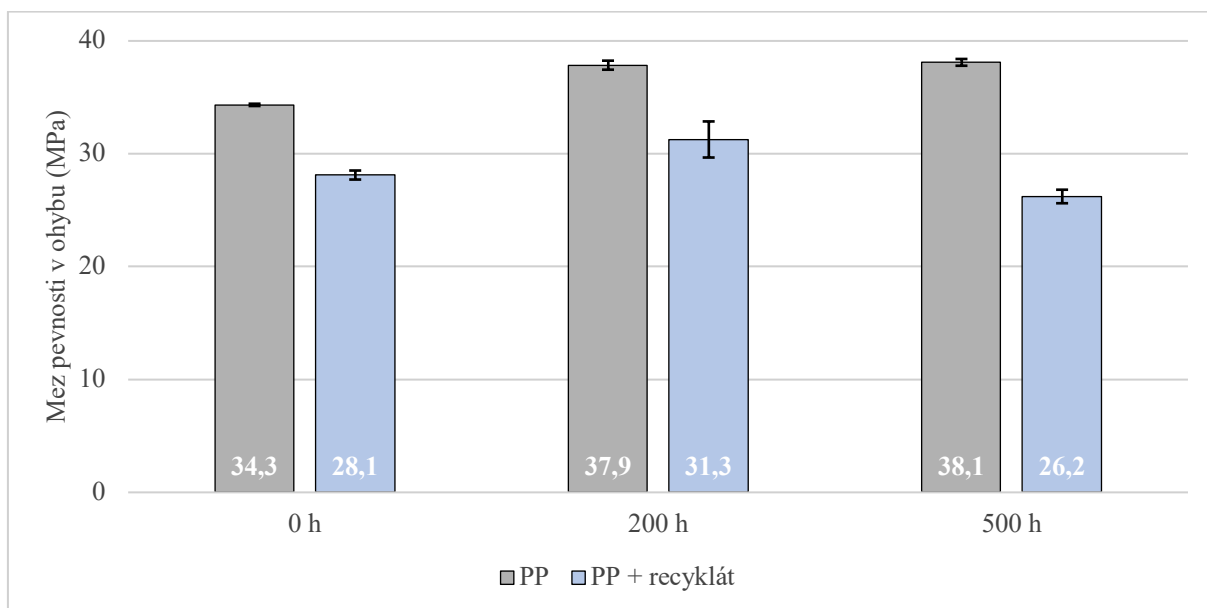
Podíl 20 % recyklátu v matrici snížil modul pružnosti v ohybu o 13 %. Při zohlednění rozptylu zkoušek se jedná o relativně nízký rozdíl. Měřená veličina udává tendenci materiálu odolávat ohybu a jak již bylo řečeno, v případě vulkanizovaného NR se jedná o velmi pružný materiál s téměř neomezenou ohebností. Snížení modulu pružnosti v ohybu plněného materiálu je tak zcela předpokládaným jevem. V případě stárnutého materiálu došlo k vyrovnání rozdílu mezi moduly pružnosti v ohybu plněného a neplněného materiálu v důsledku jejich dokrystalizace. Modul pružnosti v ohybu je odrazem povrchové struktury materiálu a odráží tak jakékoliv fyzikální změny vlivem tepelného stárnutí materiálů. Po stárnutí se zvýšil u neplněného PP o 39 % a u PP s pryžovým recyklátem o 60 %.



**Obrázek 4.7** Graf závislosti modulu pružnosti v ohybu na době stárnutí vzorků

Mez pevnosti v ohybu plněného materiálu poklesla oproti neplněnému o 18 %, tedy výrazně méně než při tahovém namáhání. Vzhledem k povaze plniva, které je svou podstatou velmi pružné, byl tento výsledek očekávaný. V případě stárnutí materiálu došlo po 200 a 500 hodinách k mírnému nárůstu meze pevnosti v ohybu u PP vzorků, a to v důsledku dodatečné krystalizace matrice. U vzorků s pryžovým recyklátem je vzhledem k rozptylu hodnot nárůst meze pevnosti v ohybu po 200 hodinách stárnutí zanedbatelný, při 500 hodinách dochází

v důsledku zhoršené adheze mezi fázemi a fragmentace plniva k poklesu o 16 % vzhledem k dílům stárnutým 200 hodin.

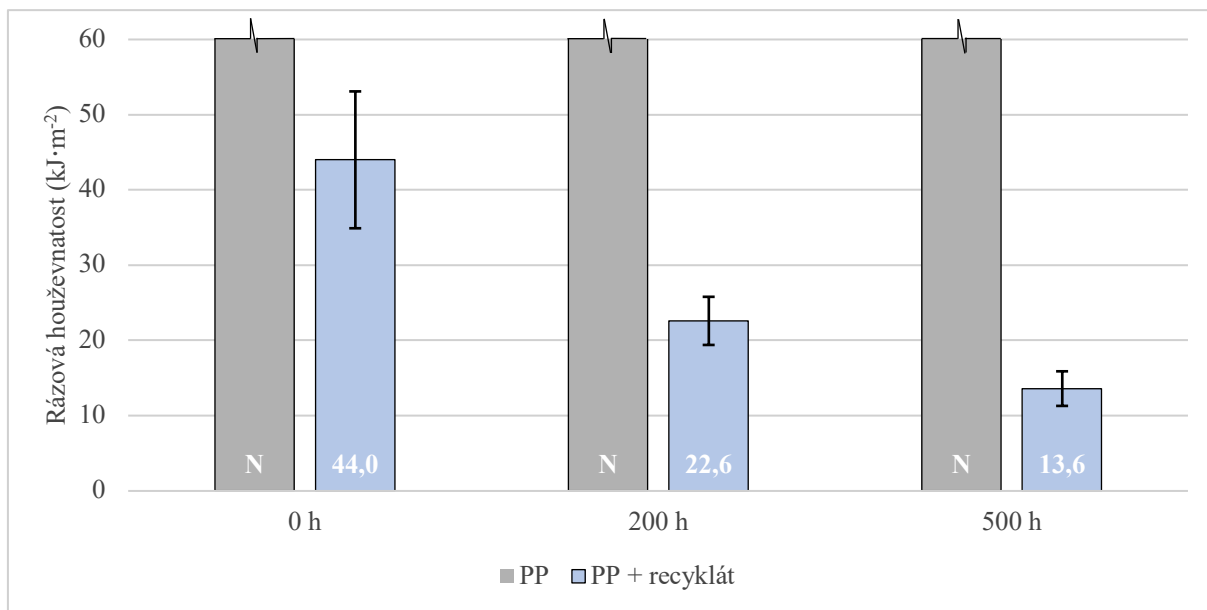


**Obrázek 4.8** Graf závislosti meze pevnosti v ohybu na době stárnutí vzorků

### 4.1.3 Vyhodnocení rázových vlastností

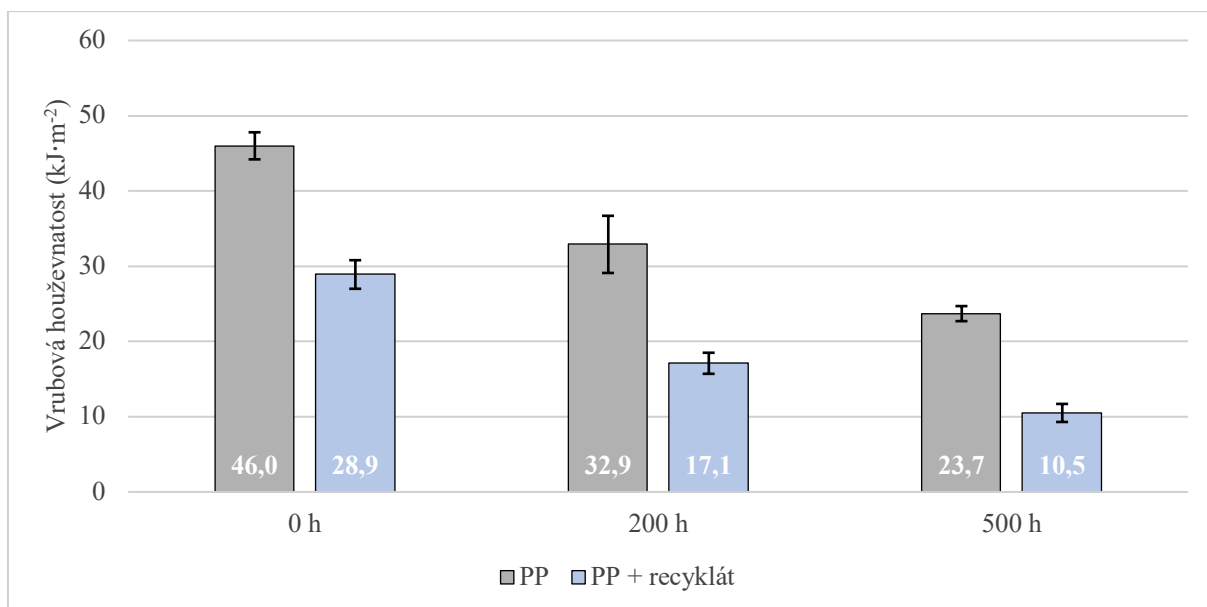
Vyhodnocení rázových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 179-1 a výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.11. Z uvedených hodnot rázové a vrubové houževnatosti byly sestrojeny grafické závislosti, viz obr. 4.9 a 4.10.

V případě rázové zkoušky na Charpyho kladivu byly naměřeny pouze hodnoty plněného materiálu. Materiál matrice PP SABIC 108CS15 je speciálně modifikovaný pro vysokou odolnost vůči rázovému namáhání a vzorky neplněného materiálu nebyly přeraženy ani 50 J kyvadlem, a to jak před tepelným stárnutím, tak po něm. Lze tedy konstatovat, že přítomnost recyklátu velmi výrazně snížila rázovou houževnatost materiálu, nelze ovšem kvantifikovat o kolik procent. Pryžové plnivo ve vzorcích působí jako koncentrátor napětí a jak bylo patrné na snímcích z digitálního mikroskopu v kapitole 3.3.2, z jádra pryžové částice se rozbíhají trhliny do polymerní matrice a tím snadněji vzniká lom. Vliv nerovnoměrného rozložení plniva (nehomogenity vzorku) je u rázových zkoušek nezanedbatelný, projevil se vyšším rozptylem výsledků. Během procesu stárnutí došlo u plněných vzorků po 200 hodinách k výraznému poklesu rázové houževnatosti o 49 %. Přestože dle předpokladů došlo k dodatečné krystalizaci matrice, která by měla houževnatost zvýšit, vliv ztráty adheze jednotlivých fází během stárnutí byl výraznější a houževnatost snížil spolu s vlivem tepelné degradace pryžového plniva. Po 500 hodinách byla nadále patrná sestupná tendence rázové houževnatosti materiálu.



**Obrázek 4.9** Graf závislosti rázové houževnatosti na době stárnutí vzorků

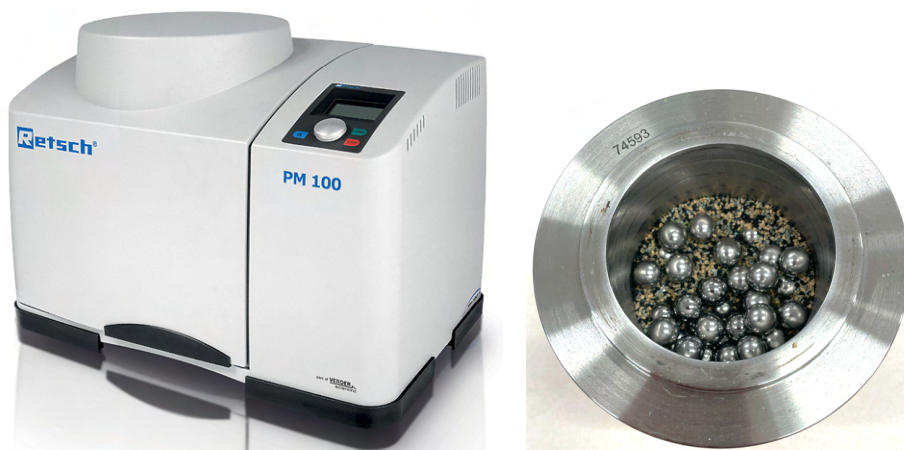
Vrubová houževnatost již byla změřena u obou typů materiálu. Přítomnost recyklátu způsobila pokles vrubové houževnatosti materiálu o 37 %. Vrub sám o sobě na tělese působí jako koncentrátor napětí, jehož vliv je zvětšen přítomností pryžových částic. Struktura materiálu pod vrubem určuje odolnost vzorku vůči rázu, přičemž recyklát svým charakterem podporuje šíření trhlin koncentrací napětí. V případě tepelného stárnutí se materiál chová stejně, jako při rázové zkoušce. Vrubová houževnatost s rostoucí dobou stárnutí klesá jak v případě plněného, tak i neplněného materiálu. Vinu za pokles nesou pravděpodobně fyzikální poruchy na povrchu vzorků vzniklé dlouhodobým působením tepla.



**Obrázek 4.10** Graf závislosti vrubové houževnatosti na době stárnutí vzorků

Obecně platí, že přítomnost elastomeru v plastovém dílu zlepšuje schopnost absorbovat rázovou energii. Elastomer však musí být rovnoměrně distribuován v celém objemu dílu a v ideálním případě by měl být navázán na primární řetězec polymeru (např. blokovou kopolymerací). Výzkumem vlivu přítomnosti recyklovaného elastomeru EPDM a odpadní pryžové drtě v PP matrici plněné talkem na vrubovou houževnatost se zabýval Kakroodi a Rodrigue [80]. Ti zaznamenali nejvyšší nárůst vrubové houževnatosti PP o 33 % přidávkem 25 % odpadní pryžové drtě nebo 15 % recyklovaného EPDM. V obou případech se jednalo o velmi jemnou frakci 0,3 mm [80].

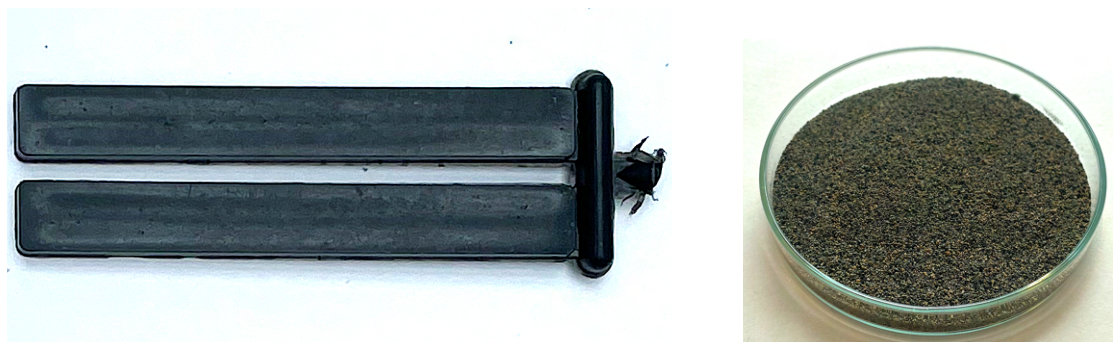
Vzhledem k výsledkům zmíněné publikace byl v rámci experimentálního měření ověřen vliv zjemnění velikosti pryžových částic tenisového míče na výsledné mechanické vlastnosti PP (vzhledem k omezenému množství plniva byly zhotoveny vzorky pro hodnocení ohybových a rázových charakteristik) ve spolupráci s Ústavem technologií a materiálů Fakulty strojního inženýrství Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem. Pryžový materiál je díky svému elastickému charakteru obecně velmi obtížné mlít. Proto byla využita metoda kryogenního mletí, při které je materiál před mlecím procesem zchlazen kapalným dusíkem velmi nízkou teplotou skelného přechodu pryže. Cyklus chlazení a mletí musel být několikrát opakován, neboť třením mlecích těles a materiálu vznikalo teplo. Velikost frakce byla zjemněna z původních 1,5 mm na drť o frakci  $\leq 0,6$  mm. Pro zjemnění frakce byl využit kulový mlýn Retsch PM 100 (viz obr. 4.11) a síto s průměrem ok 0,6 mm. Detailní parametry mletí jsou uvedeny v příloze 6.



**Obrázek 4.11** Kulový mlýn Retsch PM 100 (vlevo) [46];  
ocelová nádoba s mlecími tělesy a recyklátem (vpravo)

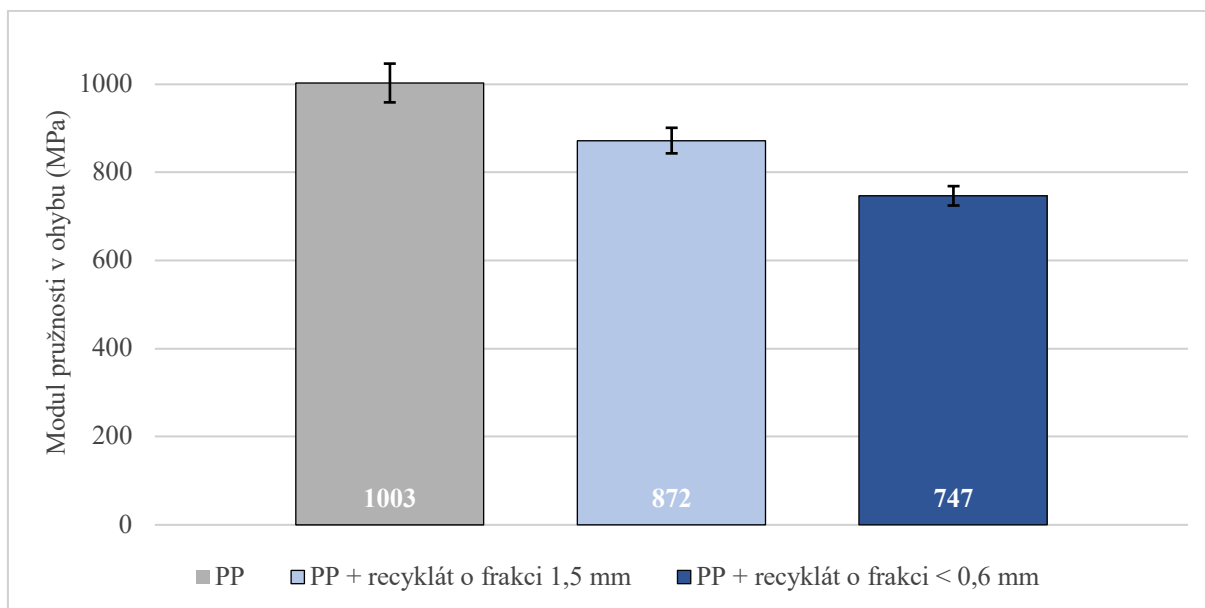
Pro posouzení vlivu experimentálního zjemnění recyklátu na ohybové a rázové vlastnosti materiálové směsi byla vyrobena zkušební tělesa pomocí mikrokompaundéru Xplore MC 15 HT a vstřikovacího stroje Xplore IM12. Parametry experimentální kompaundace a vstřikování jsou uvedeny v příloze 7. Fotografie vyrobeného zkušební tělesa i zjemněné frakce je

patrná na obrázku 4.12 a výsledky materiálových zkoušek vzorků se zjemněnou frakcí recyklátu jsou shrnuty v tabulce v příloze 8. Grafická interpretace dat včetně porovnání s ostatními materiály je uvedena na obr. 4.13 až 4.16.



**Obrázek 4.12** Vstřikované těleso (vlevo) s podílem zjemněné frakce recyklátu (vpravo)

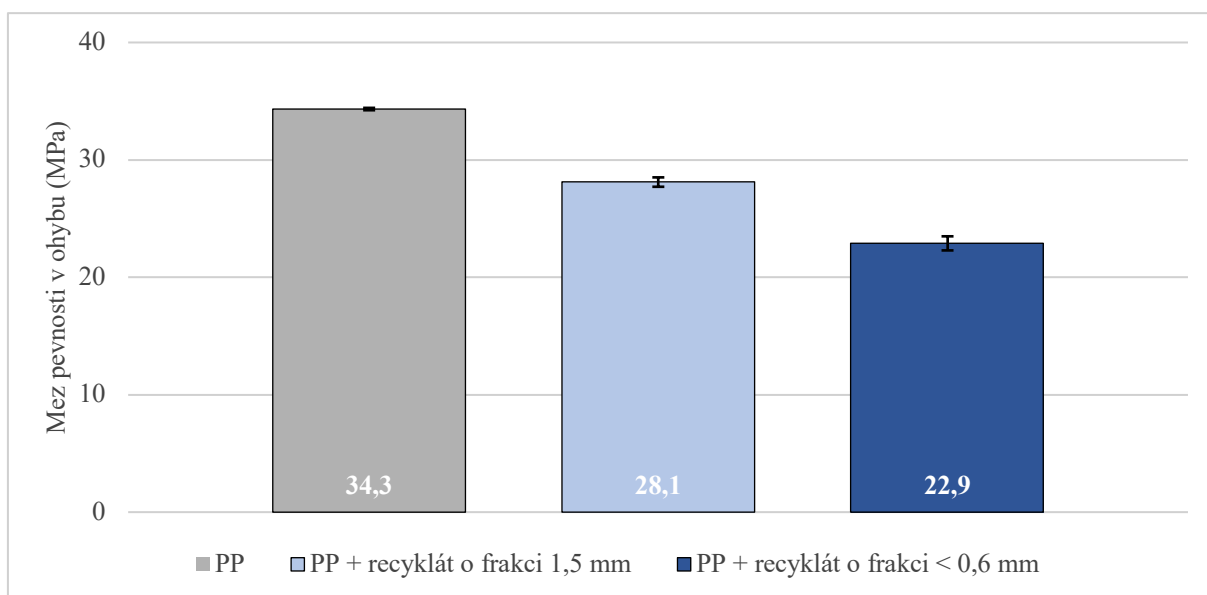
Jak je patrné z přiloženého grafu, vliv vysoké pružnosti recyklátu se u jemnější frakce projevil výraznějším snížením modulu pružnosti v ohybu oproti neplněnému materiálu o 26 % než v případě hrubší frakce (snížení o 13 %). Tato skutečnost je nepochybně zapříčiněna výrazně vyšší homogenitou (rovnoměrnější distribucí plniva) ve vzorcích s jemnější frakcí a jak již bylo zmíněno, cílem plniva ve formě pryže je snížit modul pružnosti v ohybu PP směsi.



**Obrázek 4.13** Grafické zobrazení vlivu zjemnění recyklátu na modul pružnosti v ohybu

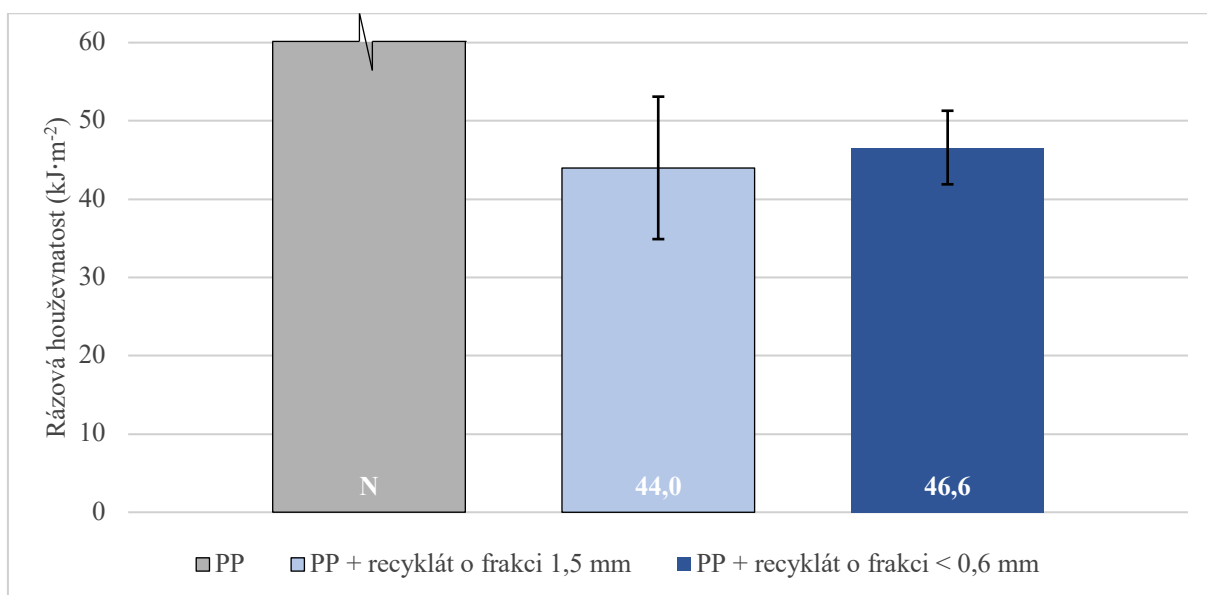
V případě stanovení meze pevnosti v ohybu došlo opět ke snížení její hodnoty oproti recyklátu s vyšší velikostí frakce. Obecně lze předpokládat, že snížením velikosti frakce se dominantněji projevuje charakter pryžového plniva. Jeho fixace v polymerní matrici a s tím související koncentrace napětí v pryžové částici, je zřejmě důvodem snížení meze pevnosti v ohybu.





**Obrázek 4.14** Grafické zobrazení vlivu zjemnění recyklátu na mez pevnosti v ohybu

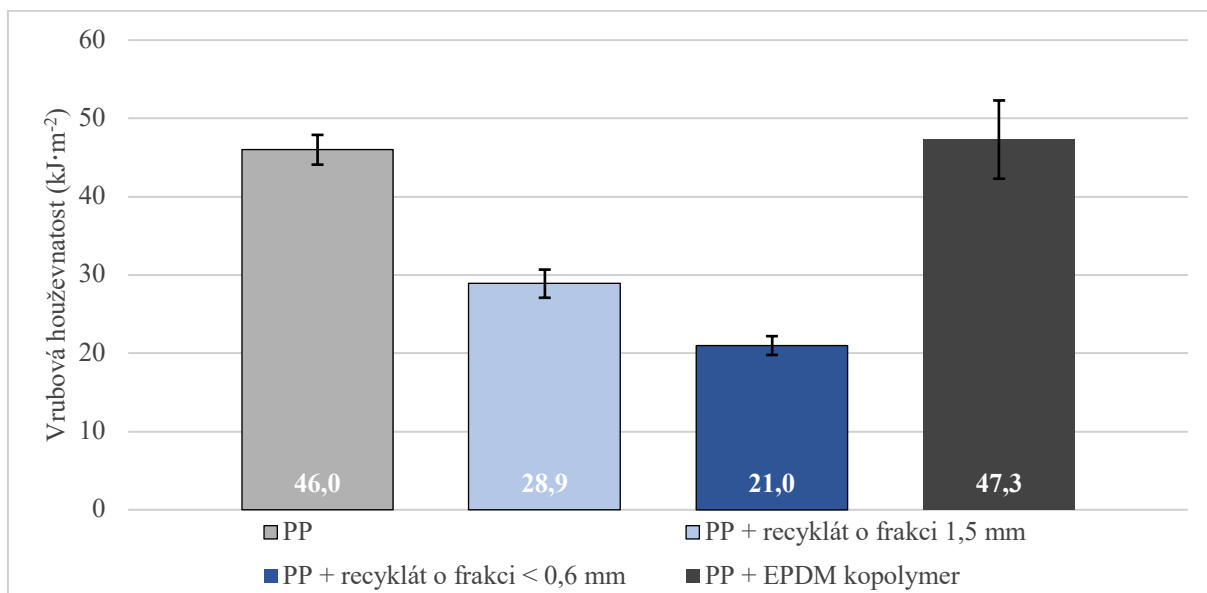
Hodnoty rázové houževnatosti u PP s plnivem jsou s ohledem na rozptyl zkoušek a velikost směrodatné odchylky považovány za totožné. Přestože je frakce zjemněna a distribuce plniva je oproti hrubší frakci výrazně homogennější, nelze jednoznačně prokázat zvýšenou odolnost materiálu rázovému namáhání.



**Obrázek 4.15** Grafické zobrazení vlivu zjemnění recyklátu na rázovou houževnatost

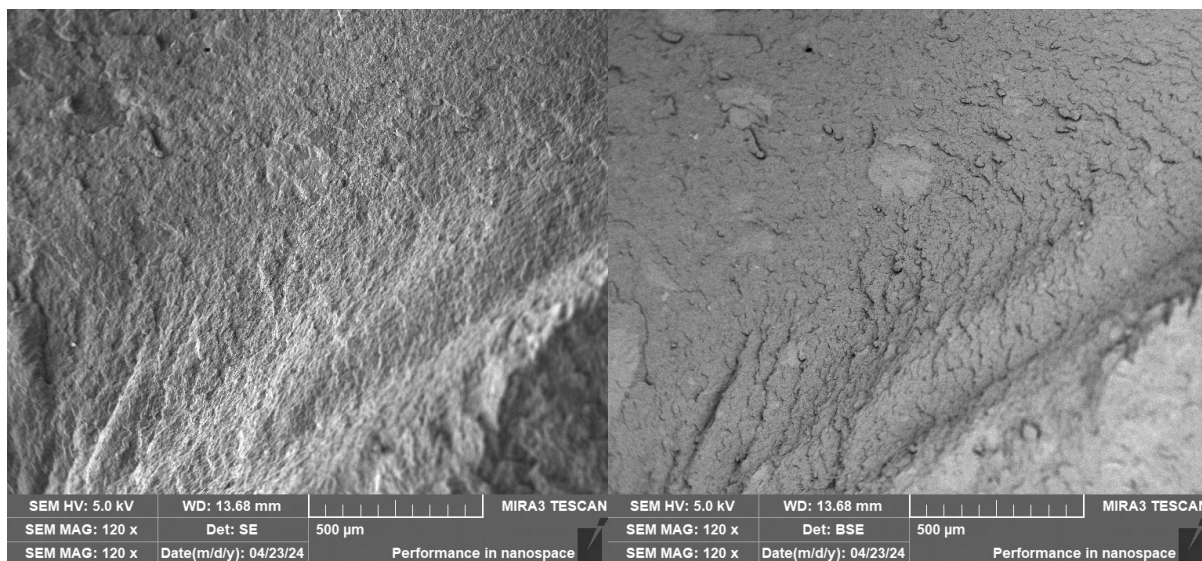
V případě rázového namáhání zkušebních těles opatřených vrubem došlo po zjemnění frakce recyklátu oproti očekávání ke snížení vrubové houževnatosti (o 27 %). Tento jev je pravděpodobně způsoben větším množstvím částic pryže pod vrubem a tím i větším počtem koncentrátorů napětí, které snižují odolnost materiálu vůči rázovému namáhání. Pro porovnání byl do grafu zahrnut i materiál PP SABIC 8650U MB2, zmíněný v úvodu experimentální části

práce. Jedná se o blokový kopolymer PP a EPDM s podílem elastomeru 6 %. V tomto případě neplní roli částicového plniva a koncentrátoru napětí, ale je součástí makromolekulárního řetězce.



**Obrázek 4.16** Grafické zobrazení vlivu zjemnění recyklátu na vrubovou houževnatost

Pro vzorky se zjemněnou frakcí byly rovněž zhotoveny snímky snímací elektronovou mikroskopií pro zhodnocení mezifázové adheze zjemněného recyklátu a matrice. Na obrázku 4.7 je patrné, že stejně jako u hrubší frakce je mezifázová adheze velmi dobrá a bez BSE detektoru by hranice mezi jednotlivými fázemi nebyla rozeznatelná. Rovněž se na rozhraní fází nevyskytují žádné kavity. Na snímku zhotoveném pomocí BSE detektoru je zřejmé, že je struktura materiálu tvořena velkým počtem různě velkých částic recyklátu, které jsou nepravidelně uspořádány v matrici.



**Obrázek 4.17** SEM snímky vzorku se zjemněnou frakcí (0 – 0,6) mm pomocí SE a BSE detektoru

Obdobným hodnocením vlivu velikosti pryžového plniva (z odpadních pneumatik) na mechanické vlastnosti PP se zabývá studie Ismaila a kol. [81], kteří tento vliv hodnotí na vzorcích při tahovém namáhání, konkrétně na jmenovitém poměrném prodloužení při přetržení. V rámci studie byly porovnávány vzorky s třemi různými velikostmi plniva: (0,25 až 0,50) mm, (0,50 až 0,71) mm a (0,71 až 1,00) mm. Vzorky s nejjemnější velikostí částic vykazovaly největší jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (11 %), zatímco u vzorků s frakcí (0,71 až 1,00) mm činila tažnost pouze 5,5 %. S rostoucí tažností lze předpokládat i větší odolnost rázovému namáhání. Je tedy otázkou, zda by další zjemnění částic v rámci diplomové práce přispělo k vyšší rázové odolnosti PP směsi, nebo zda převládá vliv charakteru pryžového plniva (jeho tvrdost, odrazová pružnost apod.).

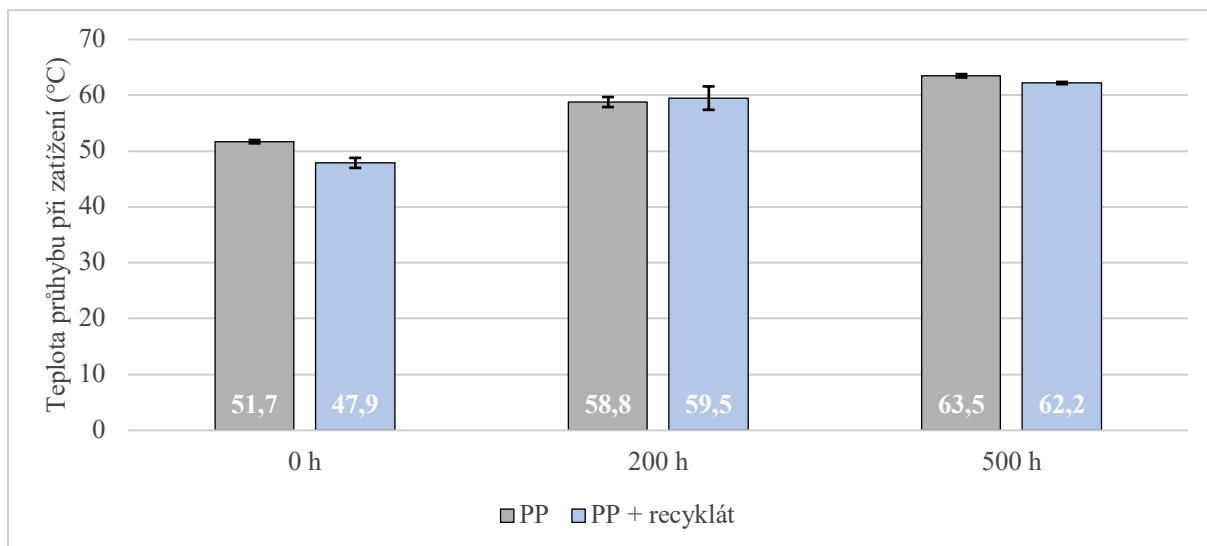
## 4.2 Vyhodnocení tepelných vlastností

V této kapitole byly zhodnoceny tepelné vlastnosti studovaného materiálu plněného pryžovým recyklátem a porovnány s původní neplněnou maticí. Zkoumána byla teplota průhybu při zatížení, včetně vlivu tepelného stárnutí a hořlavost materiálu před a po přidání recyklátu.

### 4.2.1 Vyhodnocení teploty průhybu při zatížení

Vyhodnocení zkoušky stanovení teploty průhybu při zatížení proběhlo dle normy ČSN EN ISO 75-1,2. Zkoumána byla tvarová stálost materiálu při zahřívání. Výsledky zkoušky jsou shrnuty v tabulce 3.12 a graficky interpretovány na obr. 4.18.

Je zřejmé, že přidáním recyklátového plniva došlo k velmi mírnému poklesu teploty průhybu při zatížení, a to o 7 %. Opět je třeba zmínit, že charakter pryže předurčuje její negativní vliv na tvarovou odolnost PP směsi při působení teploty. Navzdory degradace pryžového recyklátu v průběhu tepelného stárnutí těles došlo vlivem dodatečné krystalizace PP matrice ke zvýšení tvarové stálosti obou zkoumaných materiálů. Hodnota teploty průhybu při zatížení je tedy srovnatelná v případě obou materiálů v průběhu celé doby stárnutí.

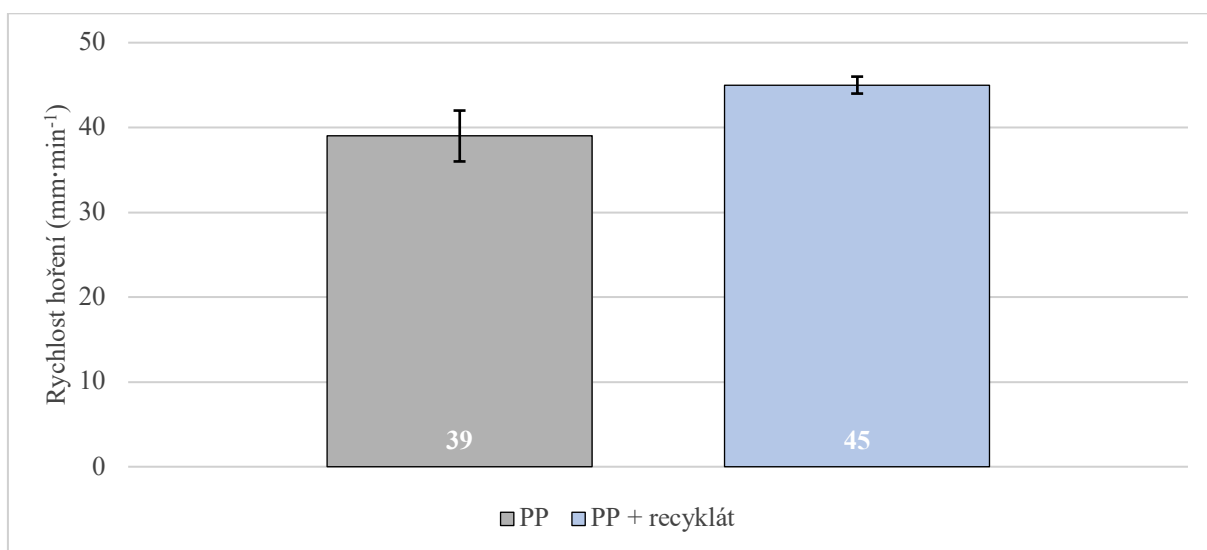


**Obrázek 4.18** Graf závislosti teploty průhybu při zatížení na době stárnutí vzorků

## 4.2.2 Vyhodnocení hořlavosti materiálu

Hořlavost materiálu je klíčovým faktorem pro posouzení, zda polymerní díl může být součástí automobilu nebo nikoliv. Měření a vyhodnocení probíhalo dle normy TL 1010, která definuje požadavek (hranici), jehož hodnota nesmí být překročena. Výsledky jsou shrnuty v rámci experimentální části v tabulce 3.13 a graficky zpracovány na obr. 4.19.

Rychlost hoření plněného materiálu je o 13 % vyšší než v případě neplněné PP matrice. Vzhledem k velikosti směrodatné odchylky lze zhodnotit, že přítomnost pryžového recyklátu sice zvýšila hořlavost směsi, ovšem pouze nevýznamně. Požadovaná hodnota rychlosti hoření musí být dle normy menší, než  $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , což oba materiály bezpečně splňují. Není tedy potřeba směs aditivovat retardéry hoření.



**Obrázek 4.19** Grafické zobrazení rychlosti hoření materiálu

## 4.3 Vyhodnocení aplikačních vlastností materiálu

V této kapitole byly vyhodnoceny zkoušky, které se týkají specifických požadavků automobilového průmyslu na odolnost a emisivitu materiálů. Hodnocena byla zkouška pádem koule pro stanovení chování materiálu při víceosém rázovém namáhání za minusových teplot a zkouška probělení pro odhalení tendence materiálu zbělat po rázovém namáhání silou. Dále byl posouzen vliv klimatického stárnutí materiálu pomocí xenotestu na kvalitu povrchu a zhodnocena emisivita materiálu, sestávající ze zkoušek přítomnosti formaldehydu, foggingu, emisí sloučenin na bázi organického uhlíku a zkoušek zápachu. Vyhodnoceny byly i zakázané látky, které z materiálu emitují během procesu zahřívání.

### 4.3.1 Vyhodnocení zkoušky pádem koule a probělení

Vyhodnocení zkoušky pádem koule bylo provedeno dle normy PV 3905. Na obrázku 3.35 v rámci experimentální části práce jsou patrné vzorky po provedené zkoušce, která má za cíl simulovat nárazy těles ve velké rychlosti do plastových dílů za mrazivých teplot. Požadavkem pro schválení materiálu vzorku je absence fyzikálních poruch na povrchu vzorku (prasklin, trhlin). Zkoušce byly podrobeny oba zkoumané materiály (plněný i neplněný), pro případné posouzení vlivu plniva. Po vizuální kontrole povrchu lze konstatovat, že žádné fyzikální poruchy po dopadu koule nenastaly u žádného z materiálů a oba splňují požadavek normy.

V případě zkoušky probělení byl postup a vyhodnocení realizován dle normy PV 3966. Na obrázku 3.36 v rámci experimentální části práce jsou patrné díly po provedené zkoušce. Zkouška, která simuluje rázy během procesu montáže, spočívá v pádu koule z výšky 300 mm na nepohledovou stranu dílu a hodnocena je naopak pohledová strana dílu. Pro úspěšné splnění požadavku je nezbytné, aby na pohledové straně dílu nebylo patrné napěťové probělení. V případě obou zkoumaných materiálů bylo probělení naprosto zjevné a požadavek tedy nesplnily. Je důležité zmínit, že žádný z materiálů neobsahuje pigmenty, které viditelnost probělení ve většině případů potlačí na minimum. Pro schválení dílů v oblasti automotive by bylo nezbytné materiál aditivovat vhodnými barvivy.

### 4.3.2 Vyhodnocení stárnutí pomocí xenotestu

Stárnutí zkoumaných materiálů pomocí xenotestu simuluje pobyt dílů v prostředí, odpovídající různým typům klimatu. Z hlediska vyhodnocení bylo dostačující provést zkoušku



plněného materiálu. Hodnocena byla kvalita povrchu po uplynutí definované doby zkoušky. V případě, že díl vykazoval signifikantní ztrátu kvality povrchu byla zkouška zastavena ještě před doběhnutím celého cyklu. Materiál byl zkoušen pro tři různé varianty klimatického zatížení. Norma PV 1303 definuje zkoušku pro díly určené do interiéru vozu, zatímco normy PV 3929 (horké a suché klima) a PV 3930 (horké a vlhké klima) definují zkoušku pro exteriérové díly. Díly po provedení xenotestu jsou zobrazeny na obr. 3.38 až 3.40 v experimentální části práce. Vzhledem k jejich barevné nehomogenitě byla zvolena alternativní metoda vyhodnocení, tedy vizuální kontrola kvality povrchu, místo porovnání se standardizovanou šedou stupnicí.

Zkouška stárnutí pomocí xenotestu potvrdila, že materiál matrice není UV stabilizovaný. Na povrchu studovaných vzorků bylo jasně zřejmé zblednutí a tvorba fyzikálních poruch, jako jsou trhlinky, praskliny a delaminace povrchové vrstvy. Pro úspěšné splnění zkoušky by bylo nezbytné materiál otestovat po aditivaci UV stabilizátory.

### 4.3.3 Vyhodnocení emisivity materiálu

Vyhodnocení celkových emisí materiálu je složeno z dílčích zkoušek, jimiž jsou: emise formaldehydu, fogging, emise organického uhlíku a s tím související emise zakázaných látek a pachové zkoušky. Cílem zkoušky je eliminace materiálu, které mohou emitovat nebezpečné látky pro cestující ve voze, mohou způsobovat nepříjemný zápach v kabině vozu nebo způsobovat zamlžování skel. Zkoušky jsou předepsány pouze pro díly v interiéru automobilu. Pro cílené odhalení zdroje emisivity byly zkouškám podrobeny nejen materiály s plnivem a bez plniva, ale i samotný recyklát.

#### Emise formaldehydu

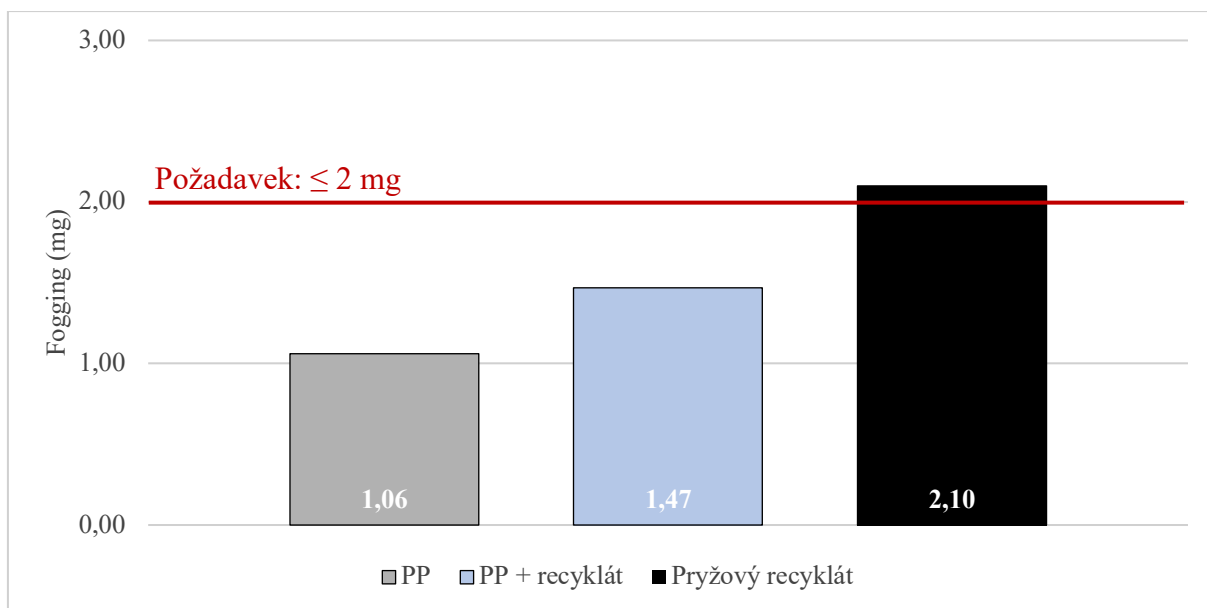
Jak bylo zmíněno v experimentální části práce, formaldehyd může v PP díle vznikat v důsledku termooxidačních procesů během vstřikování nebo kompaundace. Jedná se o látku, která je hodnocena organizací ECHA jako karcinogenní, potenciálně mutagenní a senzibilizující kůži, a proto je jeho emisivita kontrolována. Postup zkoušky a její vyhodnocení je předepsáno normou PV 3925. V tabulce 4.2 jsou shrnuty výsledky emisivity formaldehydu, jejíž hodnota nesmí přesáhnout hodnotu  $5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Jak je patrné, všechny zkoumané materiály požadavek splňují se značnou rezervou.

*Tabulka 4.2 Výsledky zkoušky emisivity formaldehydu*

Emise formaldehydu			
Požadavek	PP	PP + recyklát	Pryžový recyklát
$\leq 5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$< 1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

## Fogging

Zkouška foggingu je zaměřena na odhalení množství látek v materiálu, které mohou kondenzovat a shromažďovat se na vnitřních površích vozu. Cílem zkoušky je tyto zdroje odhalit a potlačit. Úspěšným výsledkem zkoušky je množství kondenzátu na testovacím víčku  $\leq 2$  mg. Měření foggingu probíhalo dle normy PV 3015 a výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 3.14 až 3.16. Pro potřeby vyhodnocení byly hodnoty graficky zpracovány na obr. 4.20. Jak je patrné, samotný recyklát je jednoznačně zdrojem látek, které mají tendenci kondenzovat. Po přidání recyklátu do PP matrice došlo ke zvýšení hodnoty foggingu o 39 %. Stále se však jedná o výsledek, který s relativně velkou rezervou splňuje požadavek.

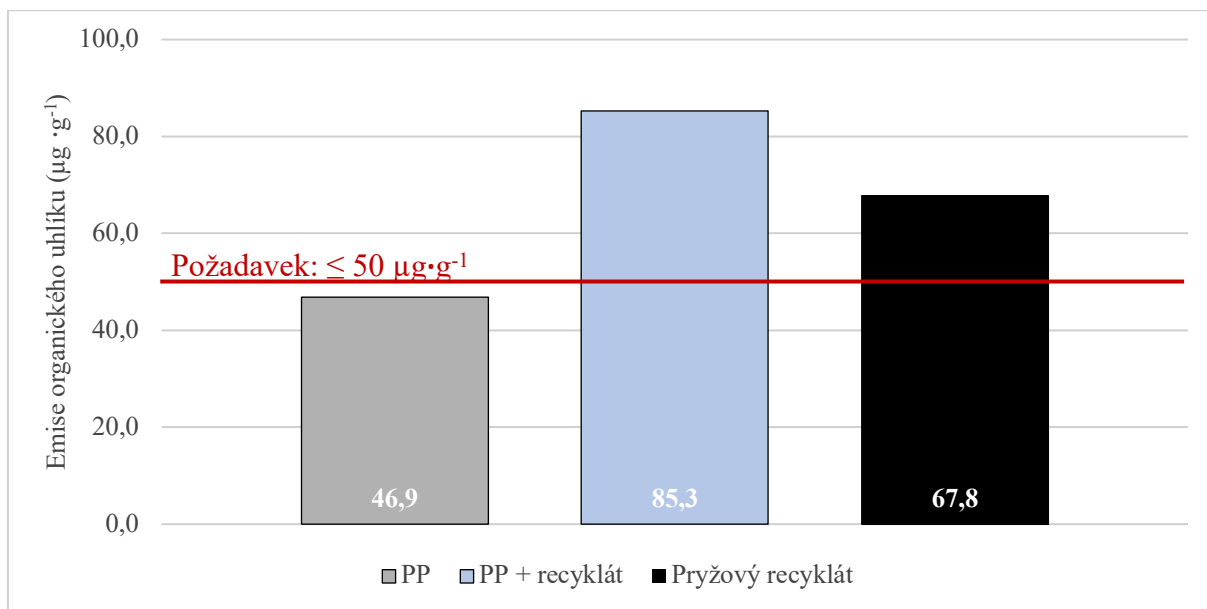


**Obrázek 4.20** Grafické zobrazení foggingu materiálu

## Emise organického uhlíku

Emisivita organického uhlíku je sledována pro odhalení škodlivých nebo potenciálně škodlivých látek obsažených v materiálu dílu. Obecně byla hodnocena celková dávka emisivity organického uhlíku materiálu a zároveň byla vyhodnocena i množství jednotlivých nebezpečných látek, které po zahřátí vzorek emituje. Měření a vyhodnocení probíhalo dle normy PV 3341 a výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulkách 3.14 až 3.16. Jednotlivé zakázané látky jsou shrnuty v tabulkách 3.17 a 3.18. V rámci vyhodnocení bylo sestaveno grafické zobrazení množství emisí organického uhlíku, viz obr. 4.21. Je zřejmé, že zvýšená emisivita plněného materiálu (oproti matrici o 82 %) je způsobena přítomností pryžového recyklátu. Ten samotný ovšem nedosahuje hodnot, jako plněný PP. Lze tak předpokládat, že za zvýšením hodnoty emisí organického uhlíku stojí i tepelné zatížení při kompaundaci a následném vstřikování, kdy mohlo dojít k termooxidačním procesům. Závěrem je třeba shrnout, že požadovaná hodnota emisivity

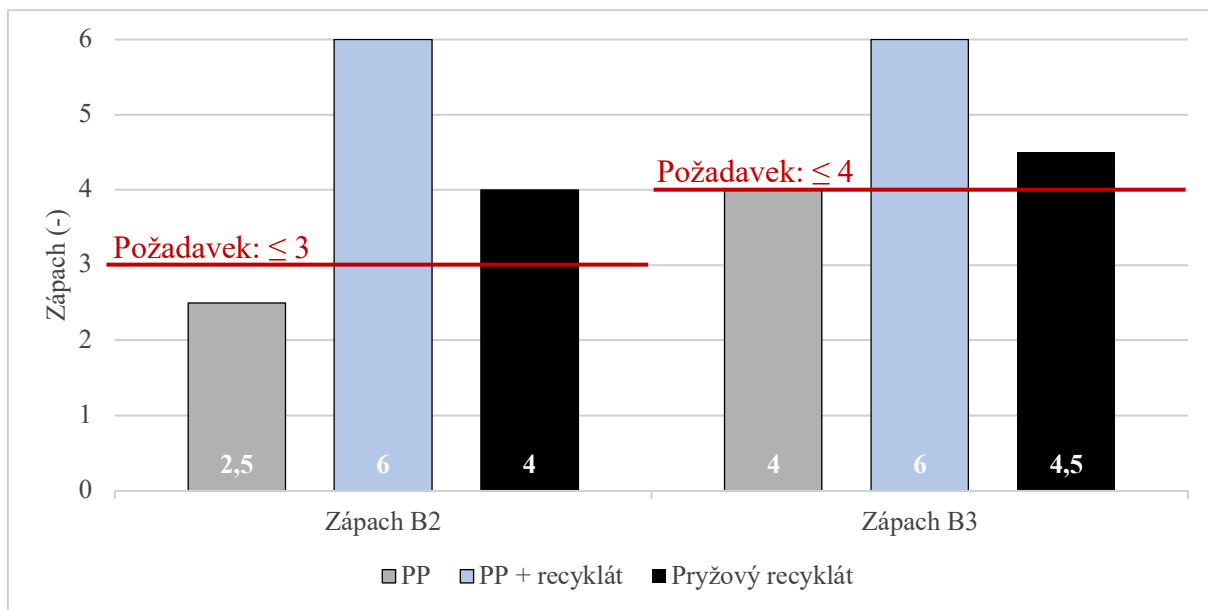
( $\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) byla dosažena pouze pro materiál matrice. Plněný materiál požadavek výrazně nesplňuje, což vylučuje jeho použití v interiéru vozu. Vyhodnocení hraničního množství konkrétních zakázaných látek je tedy bezpředmětné. Zároveň je k tomuto kroku zapotřebí znát předpokládanou hmotnost exponovaného dílu a jeho konkrétní umístění a funkci. Výsledek tak zcela vylučuje použití PP směsi v interiérových aplikacích.



**Obrázek 4.21** Grafické zobrazení emisivity organického uhlíku materiálu

### Zkouška zápachu

Cílem zkoušky zápachu je odhalení pachově nepříjemných polymerních materiálů, určených pro interiér vozu a zamezení jejich použití. Vzorky byly subjektivně hodnoceny vyškolenými technikami, kteří posuzovali míru intenzity zápachu a jeho nepříjemnost. Zkoušky byly provedeny na základě normy PV 3900 a jejich výsledky jsou shrnuty v tabulkách 3.14 až 3.16. Graficky byly zpracovány na obr. 4.22. Zápach B2 byl vyhodnocen po zahřátí dílu na teplotu  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a požadavkem je zápach hodnocený stupněm  $\leq 3$ . Z grafu je zřejmé, že požadavek splňuje pouze materiál matrice. Pryžový recyklát je hodnocen stupněm 4, ovšem směs PP matrice a recyklátu odpovídá nejvyššímu stupni 6. Tyto výsledky korespondují s výsledky emisí organických sloučenin uhlíku a s předpokladem, že během tepelného zpracování plněného materiálu došlo k chemickým reakcím, jejichž produkty (mezi něž se řadí i zakázané látky, viz tabulka 2.17) způsobují dle hodnotící stupnice nesnesitelný zápach. Zkouška zápachu B3 byla provedena po zahřátí vzorků na teplotu  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Požadavek pro tento typ zkoušky je stupeň 4 nebo nižší. Vyhovující byla opět pouze matrice, přičemž pryžový recyklát nesplnil požadavek pouze o půl stupně. Zápach plněného materiálu byl rovněž hodnocen jako nesnesitelný. Na základě pachových zkoušek není materiál s příměsí recyklátu doporučen pro výrobu interiérových dílů.



**Obrázek 4.22** Grafické zobrazení hodnot zápachu materiálu

## 5 Závěr

Cílem této diplomové práce, která vznikla ve spolupráci s oddělením vývoje materiálů firmy Škoda Auto, bylo posoudit možnost přidávat pryžový recyklát z tenisových míčů po konci své životnosti do polymerních dílů, určených pro oblast automotive. V rámci přípravné části experimentální studie byl zvolen PP jako materiál matrice, do které byl přidáván pryžový recyklát. Pro účely tohoto posouzení byly realizovány vybrané materiálové zkoušky předepsané normou VW 44045 odpovídající materiálovým požadavkům na polypropylenové díly. Zkoušky byly seskupeny do tří skupin: mechanické, tepelné a aplikační. Pro porovnání vlivu přítomnosti recyklátu v polypropylenové matrici byly provedeny i zkoušky vzorků z neplněné matrice.

V případě stanovení mechanických vlastností byly studované vzorky podrobeny tepelnému stárnutí po dobu 200 hodin (pro interiérové díly) a po dobu 500 hodin (pro exteriérové díly). Obecně lze shrnout, že přidáním pryžového plniva došlo u vzorků k poklesu tahových vlastností, zejména poté ke ztrátě tažnosti materiálu. Zatímco v případě modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu je pokles předpokládaným jevem vlivem charakteru plniva, ztráta tažnosti je nežádoucím výsledkem. Jedná se pravděpodobně o důsledek uzavření částic pružného plniva ve výrazně méně pružné matrici, koncentrace napětí a následné tvorby napěťových trhlin. V případě ohybových vlastností došlo pouze k mírnému poklesu pevnosti a tuhosti, ovšem během rázových zkoušek bylo zjištěno, že plněný materiál je výrazně méně houževnatý. Jedná se o důsledek již zmíněné koncentrace napětí v částicích pryže a s tím souvisejícího vzniku trhlin. Během procesu stárnutí došlo ve zkoumané směsi ke ztrátě adheze mezi jednotlivými fázemi a k tepelné degradaci částicového plniva, jejímž projevem byla i fragmentace částic pryže (viz SEM snímky a výsledky MVR). Fyzikální reakce v průběhu stárnutí měly za následek zvýšení tuhosti materiálu, chemické reakce vedly k postupné ztrátě jeho pevnosti, tažnosti a houževnatosti. Vliv experimentálního zjemnění frakce recyklátu oproti očekávání nevedl k nárůstu houževnatosti materiálu.

V případě stanovení tepelných vlastností bylo zjištěno, že přítomnost recyklátu v PP matrici nemá přes svůj pružný charakter zásadní vliv na teplotu průhybu při zatížení vzniklé směsi. Hořlavost materiálu byla přidáním recyklátu zvýšena, ovšem jen statisticky nevýznamně a požadavek pro aplikaci dílu v automotive byl s rezervou splněn.

Na závěr byly vyhodnocovány aplikační vlastnosti studované směsi, díky kterým bylo sledováno, zda je materiál vhodný pro jeho aplikaci v exteriéru či interiéru vozu. Zkouška pádem koule potvrdila jeho schopnost odolat nárazu při minusové teplotě, ovšem zkouška proběhnutí odhalila, že v materiálu vznikají v místě rázového namáhání bíle zbarvená místa. Pro



aplikaci v automotive bude nutné směs aditivovat pigmenty, které probělení potlačí. Xenotest následně potvrdil, že se nejedná o světelně stabilní materiál a v případě jeho využití bude nutné materiál aditivovat UV stabilizátory. V případě zamýšlené aplikace materiálu do interiéru vozu bylo nezbytné podrobit směs zkoušce emisivity, jelikož použité materiály musí být fyziologicky nezávadné. Emisivita formaldehydu byla s výraznou rezervou vyhodnocena jako vyhovující, stejně tak i fogging materiálu. Emisivita sloučenin na bázi organického uhlíku však stanovenou hranici pro PP díly výrazně převyšovala. V tomto případě se nejedná o nevyhovující výsledek odstranitelný pouhou aditivací materiálu a je tedy vyloučeno použití směsi v interiéru vozu. Pachové zkoušky rovněž prokazují, že materiál interiérovému využití nevyhovuje.

Na základě výsledků všech zmíněných materiálových zkoušek bylo posouzeno potenciální využití materiálu v rámci automobilového průmyslu. Pro tyto potřeby byla sestavena tabulka 5.1, kde jsou shrnuty všechny klíčové vlastnosti zkoumané směsi. Za předpokladu výše zmíněné aditivace materiálu může být směs využita pro další výzkum s potenciální aplikací u exteriérových dílů, u nichž nebude kritériem vysoká rázová houževnatost, v opačném případě bude uplatněn modifikátor houževnatosti.

**Tabulka 5.1** Shrnutí vlastností materiálové směsi

<b>Shrnutí vlastností materiálové směsi PP SABIC 108CS15 + 20 % recyklátu</b>		
	<b>Vlastnost</b>	<b>Důsledek</b>
Mechanické vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Očekávané snížení modulu pružnosti v tahu i ohybu</li> <li>+ Očekávané snížení pevnosti v tahu i ohybu</li> <li>– Výrazné snížení tažnosti</li> <li>– Snížení houževnatosti</li> </ul>	Aplikace na díly, u nichž není prioritní požadavek na odolnost vůči rázům
Tepelné vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Zachování tvarové stálosti za tepla</li> <li>+ Zachování nízké hodnoty hořlavosti</li> </ul>	Lze aplikovat na díly zatížené tepelným namáháním
Aplikační vlastnosti	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Splněn požadavek pro zkoušku pádem koule</li> <li>– Nevyhovuje požadavku pro zkoušku probělení</li> <li>– Nevyhovuje požadavku pro xenotest</li> <li>– Emisivita materiálu zamezuje jeho použití v interiéru vozu</li> </ul>	Pro aplikaci materiálu v exteriéru vozidla je zapotřebí aditivace pigmenty a UV stabilizátory. Aplikace v interiéru je emisivitou materiálu vyloučena.

## Použitá literatura

- [1] KORHONEN, Jouni, Antero HONKASALO a Jyri SEPPÄLÄ. Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics* [online]. 2018, **143**, 37–46. ISSN 09218009. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecolecon.2017.06.041
- [2] *Nariadení Evropského parlamentu a rady o požadavcích na oběhovost projektů vozidel, o nakládání s vozidly s ukončenou životností*. B.m.: Evropská komise. 2023
- [3] *Recycle tennis balls (recyklace tenisových míček)* [online]. [vid. 2024-03-10]. Dostupné z: <https://www.dropptennis.com/cs>
- [4] ROLAND, C. Michael. GLASS TRANSITION IN RUBBERY MATERIALS. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 2012, **85**(3), 313–326. ISSN 1943-4804, 0035-9475. Dostupné z: doi:10.5254/rct.12.87987
- [5] DE, Sadhan K., ed. *Rubber technologist's handbook*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2001. ISBN 978-1-85957-262-7.
- [6] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk. HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [7] Global natural & synthetic rubber consumption 1990-2022. *Statista* [online]. [vid. 2024-01-27]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/275399/world-consumption-of-natural-and-synthetic-caoutchouc/>
- [8] [HTTPS://WWW.ALLIEDMARKETRESEARCH.COM](https://www.alliedmarketresearch.com), Allied Market Research. Industrial Rubber Market Size, Share & Trends | Growth by 2026. *Allied Market Research* [online]. [vid. 2024-01-27]. Dostupné z: <https://www.alliedmarketresearch.com/industrial-rubber-market>
- [9] FAZLI, Ali a Denis RODRIGUE. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers. *Materials* [online]. 2020, **13**(3), 782. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13030782
- [10] KRUŽELÁK, Ján, Mária MIKOLAJOVÁ, Andrea KVASNIČÁKOVÁ, Michaela DŽUGANOVÁ, Ivan CHODÁK, Ján HRONKOVIČ, Jozef PREŤO a Ivan HUDEC. Combined Sulfur and Peroxide Vulcanization of Filled and Unfilled EPDM-Based Rubber Compounds. *Materials* [online]. 2023, **16**(16), 5596. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16165596
- [11] Synthetic Rubber Market Report: Global Analysis, 2018-2030. *Ceresana Market Research* [online]. [vid. 2024-01-27]. Dostupné z: <https://ceresana.com/en/produkt/synthetic->

rubber-market-report

- [12] GILLMEISTER, Heiner. *Tennis: a cultural history*. New York: University Press, 1998. ISBN 978-0-7185-0147-1.
- [13] LANE, Benjamin David. *Advanced techniques to improve the design of tennis ball cores* [online]. B.m., 2019 [vid. 2024-03-10]. Nanyang Technological University. Dostupné z: doi:10.32657/10220/49003
- [14] SISSLER, LISE. *Advanced modelling and design of a tennis ball* [online]. B.m.: Loughborough University. Dostupné z: [https://repository.lboro.ac.uk/articles/thesis/Advanced\\_modelling\\_and\\_design\\_of\\_a\\_tennis\\_ball/9541469](https://repository.lboro.ac.uk/articles/thesis/Advanced_modelling_and_design_of_a_tennis_ball/9541469)
- [15] HAVLOVÁ MARIE, PAŘILOVÁ HANA. *Typologie pletenin* [online]. B.m.: Technická univerzita v Liberci. 2013. Dostupné z: [https://www.ft.tul.cz/mini/optis/download/Katalog\\_pletenin-Marie\\_Havlova-Hana\\_Parilova.pdf](https://www.ft.tul.cz/mini/optis/download/Katalog_pletenin-Marie_Havlova-Hana_Parilova.pdf)
- [16] NAVIK, Rahul, Sameera SHAFI, Md Miskatul ALAM, Md Amjad FAROOQ, Lina LIN a Yingjie CAI. Influence of dielectric barrier discharge treatment on mechanical and dyeing properties of wool. *Plasma Science and Technology* [online]. 2018, **20**(6), 065504. ISSN 1009-0630. Dostupné z: doi:10.1088/2058-6272/aaaadd
- [17] Natural rubber production, by country 2022. *Statista* [online]. [vid. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/275397/caoutchouc-production-in-leading-countries/>
- [18] MALLONEE, Laura. Inside the Factory That Cranks Out 90 Million Tennis Balls a Year. *Wired* [online]. nedatováno [vid. 2024-03-10]. ISSN 1059-1028. Dostupné z: <https://www.wired.com/2017/02/amanda-mustard-wilson-tennis-ball-factory-bangkok/>
- [19] HADLICH, Gui. Why Are Tennis Balls Pressurized? *My Tennis HQ* [online]. 25. květen 2021 [vid. 2024-03-23]. Dostupné z: <https://mytennishq.com/why-are-tennis-balls-pressurized/>
- [20] BEGHETTO, Valentina, Roberto SOLE, Chiara BURANELLO, Marco AL-ABKAL a Manuela FACCHIN. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials* [online]. 2021, **14**(17), 4782. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14174782
- [21] LAMTAI, Alae, Said ELKOUN, Mathieu ROBERT, Frej MIGHRI a Carl DIEZ. Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues. *Waste* [online]. 2023, **1**(4), 860–883. ISSN 2813-0391. Dostupné z: doi:10.3390/waste1040050
- [22] *(ES) č. 98/2008 - Směrnice Evropského parlamentu a Rady ... | Esipa.cz* [online]. [vid. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://esipa.cz/sbirka/sbsrv.dll/sb?DR=SB&CP=32008L0098>

- [23] Rubber Goods. *ETRMA* [online]. [vid. 2024-01-27]. Dostupné z: <https://www.etrma.org/rubber-goods/>
- [24] MUTTIL, Nitin, Saranya JAGADEESAN, Arnab CHANDA, Mikel DUKE a Swadesh Kumar SINGH. Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview. *Applied Sciences* [online]. 2022, **13**(1), 257. ISSN 2076-3417. Dostupné z: [doi:10.3390/app13010257](https://doi.org/10.3390/app13010257)
- [25] Global Tire Production by Volume in 2014-2024. *Tire Review Magazine* [online]. [vid. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://www.tirereview.com/tire-manufacturing-trends-new-technologies-improve-efficiencies-amid-industry-evolution/screen-shot-2019-08-16-at-11-46-09-am/>
- [26] WIK, Anna, Eva NILSSON, Torsten KÄLLQVIST, August TOBIESEN a Göran DAVE. Toxicity assessment of sequential leachates of tire powder using a battery of toxicity tests and toxicity identification evaluations. *Chemosphere* [online]. 2009, **77**(7), 922–927. ISSN 00456535. Dostupné z: [doi:10.1016/j.chemosphere.2009.08.034](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.034)
- [27] FORMELA, Krzysztof. Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [online]. 2021, **4**(3), 209–222. ISSN 25425048. Dostupné z: [doi:10.1016/j.aiepr.2021.06.004](https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.004)
- [28] PAN, Dan-lu, Wei-ting JIANG, Rui-tang GUO, Yang HUANG a Wei-guo PAN. Thermogravimetric and Kinetic Analysis of Co-Combustion of Waste Tires and Coal Blends. *ACS Omega* [online]. 2021, **6**(8), 5479–5484. ISSN 2470-1343. Dostupné z: [doi:10.1021/acso-mega.0c05768](https://doi.org/10.1021/acso-mega.0c05768)
- [29] İLKILIÇ, Cumali a Hüseyin AYDIN. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology* [online]. 2011, **92**(5), 1129–1135. ISSN 03783820. Dostupné z: [doi:10.1016/j.fuproc.2011.01.009](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009)
- [30] SAPUTRA, Ricky, Rashmi WALVEKAR, Mohammad KHALID, Nabisab Mujawar MUBARAK a Mika SILLANPÄÄ. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere* [online]. 2021, **265**, 129033. ISSN 00456535. Dostupné z: [doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129033](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129033)
- [31] RAMARAD, S., M. KHALID, C.T. RATNAM, A. Luqman CHUAH a W. RASHMI. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science* [online]. 2015, **72**, 100–140. ISSN 00796425. Dostupné z: [doi:10.1016/j.pmatsci.2015.02.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004)
- [32] SUNTHONPAGASIT, Nongnard a Michael R. DUFFEY. Scrap tires to crumb rubber:

- feasibility analysis for processing facilities. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2004, **40**(4), 281–299. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-3449(03)00073-9
- [33] LENDVAI, László. A novel preparation method of polypropylene/natural rubber blends with improved toughness. *Polymer International* [online]. 2021, **70**(3), 298–307. ISSN 0959-8103, 1097-0126. Dostupné z: doi:10.1002/pi.6133
- [34] Upcycling: Co to je, proč je důležitý a jak ho praktikovat. *Upcycling: Co to je, proč je důležitý a jak ho praktikovat* [online]. [vid. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://www.sad-sad.cz/upcycling-co-to-je-proc-je-dulezity-a-jak-ho-praktikovat>
- [35] CHIANG, Tai-Chin, Huan-Li LIU, Lung-Chang TSAI, Tao JIANG, Ning MA a Fang-Chang TSAI. Improvement of the mechanical property and thermal stability of polypropylene/recycled rubber composite by chemical modification and physical blending. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 2432. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-59191-0
- [36] KONING, C. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science* [online]. 1998, **23**(4), 707–757. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(97)00054-3
- [37] MARIS, Joachim, Sylvie BOURDON, Jean-Michel BROSSARD, Laurent CAURET, Laurent FONTAINE a Véronique MONTEMBault. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2018, **147**, 245–266. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001
- [38] ASARO, Lucia, Michel GRATTON, Saïd SEG HAR a Nourredine AÏT HOCINE. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2018, **133**, 250–262. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2018.02.016
- [39] HEJNA, Aleksander, Jerzy KOROL, Marta PRZYBYSZ-ROMATOWSKA, Łukasz ZEDLER, Błażej CHMIELNICKI a Krzysztof FORMELA. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers – A review. *Waste Management* [online]. 2020, **108**, 106–118. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2020.04.032
- [40] WARNER, Walter C. Methods of Devulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1994, **67**(3), 559–566. ISSN 1943-4804, 0035-9475. Dostupné z: doi:10.5254/1.3538692
- [41] MARIDASS, B. a B. R. GUPTA. Effect of extruder parameters on mechanical properties of revulcanized ground rubber tire powder. *Polimery* [online]. 2007, **52**(06), 456–460. ISSN 00322725. Dostupné z: doi:10.14314/polimery.2007.456
- [42] ISAYEV, A. I., J. CHEN a A. TUKACHINSKY. Novel Ultrasonic Technology for



- Devulcanization of Waste Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1995, **68**(2), 267–280. ISSN 1943-4804, 0035-9475. Dostupné z: doi:10.5254/1.3538741
- [43] GARCIA, P. S., F. D. B. DE SOUSA, J. A. DE LIMA, S. A. CRUZ a C. H. SCURACCHIO. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *Express Polymer Letters* [online]. 2015, **9**(11), 1015–1026. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2015.91
- [44] MEYSAMI, M., C. TZOGANAKIS, P. MUTYALA, S. H. ZHU a M. BULSARI. Devulcanization of Scrap Tire Rubber with Supercritical CO<sub>2</sub>: A Study of the Effects of Process Parameters on the Properties of Devulcanized Rubber. *International Polymer Processing* [online]. 2017, **32**(2), 183–193. ISSN 2195-8602, 0930-777X. Dostupné z: doi:10.3139/217.3290
- [45] TATANGELO, Valeria, Ivan MANGILI, Paola CARACINO, Manuela ANZANO, Ziba NAJMI, Giuseppina BESTETTI, Elena COLLINA, Andrea FRANZETTI a Marina LASAGNI. Biological devulcanization of ground natural rubber by *Gordonia desulfuricans* DSM 44462T strain. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2016, **100**(20), 8931–8942. ISSN 0175-7598, 1432-0614. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-016-7691-5
- [46] *A suitable laboratory mill for every application - RETSCH* [online]. [vid. 2024-02-16]. Dostupné z: <https://www.retsch.com/products/milling/>
- [47] The Most Popular Sports In The World. *WorldAtlas* [online]. 13. září 2023 [vid. 2024-03-10]. Dostupné z: <https://www.worldatlas.com/articles/what-are-the-most-popular-sports-in-the-world.html>
- [48] RODRÍGUEZ AYBAR, Marta, César PORRAS-AMORES, Esther MORENO FERNÁNDEZ a Álvaro PÉREZ RAPOSO. Physical-mechanical properties of new recycled materials with additions of padel-tennis ball waste. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2023, **413**, 137392. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2023.137392
- [49] *Recycleballs Green Gold* [online]. [vid. 2024-03-10]. Dostupné z: <https://green-gold.recycleballs.org/>
- [50] TRUNEC DOMINIK. *Vliv velikosti frakce a množství přidaného recyklátu pryže z tenisových míčků na fyzikální vlastnosti vstřikovaných plastových dílů*. B.m.: Technická univerzita v Liberci. 22. květen 2024
- [51] *SABIC - SABIC® PPcompound* [online]. [vid. 2024-04-06]. Dostupné z: <https://www.sabic.com/en/products/polymers/polypropylene-pp/sabic-ppcompound>
- [52] *Infračervená spektroskopie a její techniky* [online]. [vid. 2024-04-06]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [53] *List of Approved Tennis Balls | ITF* [online]. [vid. 2024-04-06]. Dostupné

- z: <https://www.itftennis.com/en/about-us/tennis-tech/approved-balls/>
- [54] *Univerzální tenisové míčky Comfort Pro 18 × 4 ks* [online]. [vid. 2024-05-11]. Dostupné z: [https://www.decathlon.cz/p/univerzalni-tenisove-micky-comfort-pro-18-4-ks/\\_R-p-346229](https://www.decathlon.cz/p/univerzalni-tenisove-micky-comfort-pro-18-4-ks/_R-p-346229)
- [55] Buy Scrap Granulator Equipment for Pleasant Work Space | GREEMMAN. *GOBIZKOREA.COM* [online]. [vid. 2024-03-31]. Dostupné z: [https://www.gobizkorea.com/user/goods/frontGoodsDetail.do?goods\\_no=GS20180317160816&goodsNms=Scrap-Cable-Granulator-RECO130](https://www.gobizkorea.com/user/goods/frontGoodsDetail.do?goods_no=GS20180317160816&goodsNms=Scrap-Cable-Granulator-RECO130)
- [56] *Nicolet™ iS™ 10 FTIR Spectrometer* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAPC>
- [57] *Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) | Matematicko-fyzikální fakulta* [online]. [vid. 2024-04-06]. Dostupné z: <https://www.mff.cuni.cz/cs/kfm/experimentalni-vybaveni/diferenčni-skenovací-kalorimetrie-dsc>
- [58] RESERVED, Mettler-Toledo International Inc all rights. *Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: [https://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/DSC.html](https://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html)
- [59] RESERVED, Mettler-Toledo International Inc all rights. *Analytické váhy* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: [https://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory\\_Weighing\\_Solutions/analytical-balances.html](https://www.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions/analytical-balances.html)
- [60] RESERVED, Mettler-Toledo International Inc all rights. *Thermal Analysis System TGA 2* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: [https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-TGA-2.html](https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-TGA-2.html)
- [61] Compounders E. *COLLIN Lab & Pilot Solutions* [online]. [vid. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.collin-solutions.com/en/product/compounders-e/>
- [62] *ECON - Air Pelletizer ELG* [online]. [vid. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.econ.eu/elg.html>
- [63] Technické a výkonové údaje. *ARBURG* [online]. [vid. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/cs/cz/technicke-udaje/injection-moulding-machines/hydraulic-machines/series/allrounder-s/>
- [64] MAZÁČOVÁ, Veronika. SEM. *MATCA* [online]. [vid. 2024-04-07]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [65] [HTTPS://WWW.SMARTLY.CZ](https://www.smartly.cz), Smartly-. *TESCAN MIRA - SEM analysis of materials at sub-micron scale. TESCANA* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: <https://www.tescan.com/product/sem-for-materials-science-tescan-mira/>

- [66] *Leica EM ACE600* [online]. [vid. 2024-04-03]. Dostupné z: <https://www.jhtechnologies.com/products/leica-em-ace600>
- [67] BELLINGER, Robert. *Co je digitální mikroskop?* [online]. [vid. 2024-04-16]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/cs/insight/what-is-a-digital-microscope/>
- [68] STAFF, L. F. W. Digital microscope from Olympus includes 13.5x optical zoom. *Laser Focus World* [online]. únor 2016 [vid. 2024-04-06]. Dostupné z: <https://www.laserfocusworld.com/test-measurement/test-measurement/article/16559337/digital-microscope-from-olympus-includes-135x-optical-zoom>
- [69] ProLine universal testing machine. *ProLine universal testing machine* [online]. [vid. 2024-04-08]. Dostupné z: <https://www.zwickroell.com/products/static-materials-testing-machines/universal-testing-machines-for-static-applications/proline/>
- [70] [Hot Item] New Pendulum Impact Testing Machine for Plastic (PIT501J) Impact Tester. *Made-in-China.com* [online]. [vid. 2024-04-08]. Dostupné z: <https://wancegroup.en.made-in-china.com/product/cSzQhZPugakY/China-New-Pendulum-Impact-Testing-Machine-for-Plastic-PIT501J-Impact-Tester.html>
- [71] *Xenotest Alpha | Xenon Instrument | Weathering Testing Equipment - Atlas* [online]. [vid. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/standard-instruments/xenon-arc-weathering-test/xenotest/alpha>
- [72] *Úvod - ECHA* [online]. [vid. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/>
- [73] PUROHIT, V. a R.A. ORZEL. Polypropylene: A Literature Review of the Thermal Decomposition Products and Toxicity. *Journal of the American College of Toxicology* [online]. 1988, 7(2), 221–242. ISSN 0730-0913. Dostupné z: doi:10.3109/10915818809014521
- [74] FROSTLING, H, A HOFF, S JACOBSSON, P PFAFFLI, S VAINIOTALO a Antti ZITTING. Analytical, occupational and toxicologic aspects of the degradation products of polypropylene plastics. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* [online]. 1984, 10(3), 163–169. ISSN 0355-3140, 1795-990X. Dostupné z: doi:10.5271/sjweh.2347
- [75] *Thermo Scientific &trade; GENESYS &trade; 50 UV-Vis Spectrophotometer PROMO* - [online]. [vid. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://www.fishersci.se/shop/products/genesys-50-uv-vis-spectrophotometer-promo-4/16604932>
- [76] *Fog Testing system Horizon | Pragolab* [online]. [vid. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://www.pragolab.cz/priprava-vzorku/termostaty-a-vodni-lazne/fogging-tester>
- [77] Shimadzu GCMS-QP2010 SE. *LabRulez GCMS* [online]. [vid. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://gcms.cz/products/124>
- [78] *Katedra tváření kovů a plastů - Skripta* [online]. [vid. 2024-05-15]. Dostupné

z: [https://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/04.htm](https://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm)

[79] ZHAO, Fei, Weina BI a Shugao ZHAO. Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2011, **50**(7), 1460–1469. ISSN 0022-2348, 1525-609X. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2010.507453

[80] KAKROODI, Adel Ramezani a Denis RODRIGUE. Impact modification of polypropylene-based composites using surface-coated waste rubber crumbs. *Polymer Composites* [online]. 2014, **35**(11), 2280–2289. ISSN 0272-8397, 1548-0569. Dostupné z: doi:10.1002/pc.22893

[81] ISMAIL, H., M. AWANG a M. A. HAZIZAN. Effect of Waste Tire Dust (WTD) Size on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Waste Tire Dust (PP/WTD) Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2006, **45**(4), 463–468. ISSN 0360-2559, 1525-6111. Dostupné z: doi:10.1080/03602550600553739

## Seznam příloh

**Příloha 1** – Materiálový list PP SABIC 108CS15

**Příloha 2** – DSC křivky jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče

**Příloha 3** – TGA křivky jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče

**Příloha 4** – FTIR spektra nespalitelných zbytků jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče

**Příloha 5** – Tabulka s výsledky zkoušky objemového indexu toku taveniny

**Příloha 6** – Parametry a podmínky experimentálního zjemňování frakce recyklátu

**Příloha 7** – Parametry a teplotní profil experimentální kompaundace a vstřikování těles se zjemněnou frakcí recyklátu

**Příloha 8** – Tabulky s výsledky materiálových zkoušek pro materiál se zjemněnou frakcí





## SABIC® PPCOMPOUND 108CS15

PP COMPOUND MINERAL FILLED IMPACT MODIFIED

### DESCRIPTION

SABIC® PPcompound 108CS15 is a material with good flow, impact and stiffness. The material is part of the SABIC® PP CS systems and also available as a CS system: using a mixture of 70% SABIC® PP 108MF10 and 30% SABIC® PPcompound 20MBT yields similar properties as listed below.

SABIC® PPcompound 108CS15 is a designated automotive grade.

IMDS ID: 312967703

### TYPICAL PROPERTY VALUES

Revision 20211207

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	UNITS	TEST METHODS
<b>POLYMER PROPERTIES</b>			
<b>Melt Flow Rate (MFR)</b>			
at 230 °C and 2.16 kg	7	dg/min	ISO 1133
<b>Density</b> <sup>(1)</sup>	1000	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
<b>Filler content</b>	15	%	SABIC method
<b>Mould shrinkage</b> <sup>(2)</sup>			
24 hours after injection moulding	1.1	%	SABIC method
<b>MECHANICAL PROPERTIES</b> <sup>(1)</sup>			
<b>Tensile test</b>			
Tensile modulus	1350	MPa	ISO 527/1A
stress at yield	16	MPa	ISO 527/1A
stress at break	12	MPa	ISO 527/1A
strain at break	80	%	ISO 527/1A
<b>Flexural test</b>			
Flexural modulus	1400	MPa	ISO 178/1A
<b>Izod impact notched</b> <sup>(3)</sup>			
at 23 °C	N.B.	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
at 0 °C	55	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
at -20 °C	-	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 180/1A
<b>THERMAL PROPERTIES</b> <sup>(1)</sup>			
<b>Heat deflection temperature</b>			
at 0.45 MPa (HDT/B)	105	°C	ISO 75
<b>Coeff. of linear thermal expansion</b>			
-30 °C to 100 °C	83	µm/mK	ISO 11359-2

(1) Injection molded sample ISO527-1A

(2) Injection molded plaque 65x65x3.2mm

(3) N.B.: No Break

### STORAGE AND HANDLING

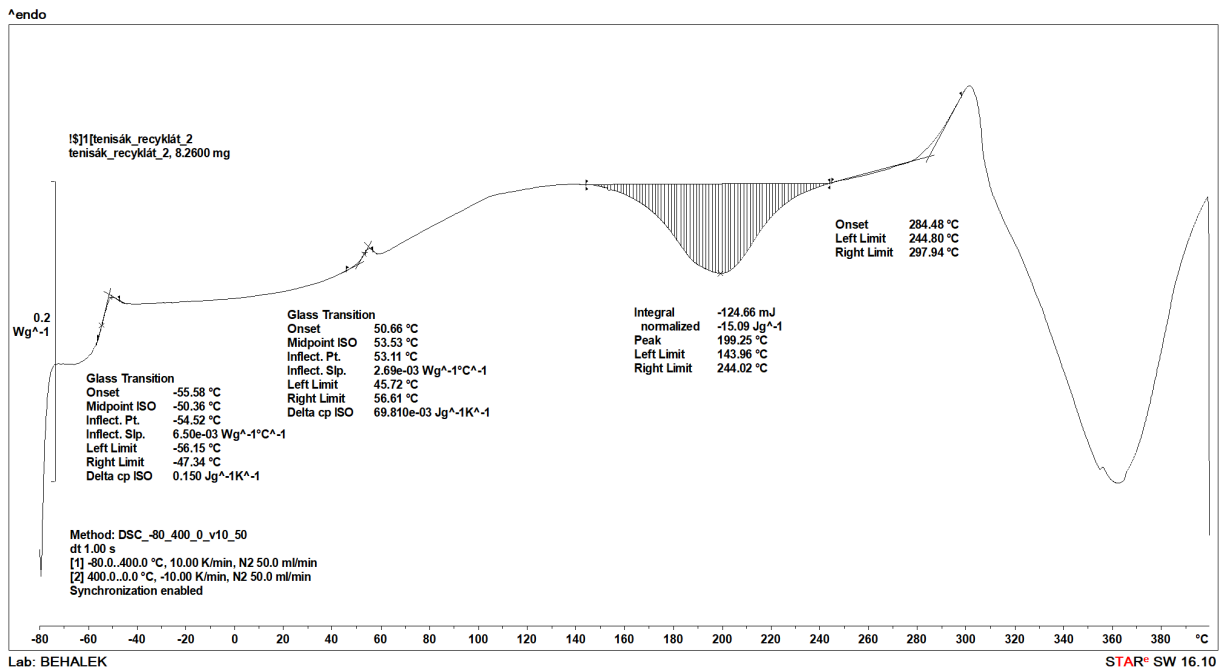
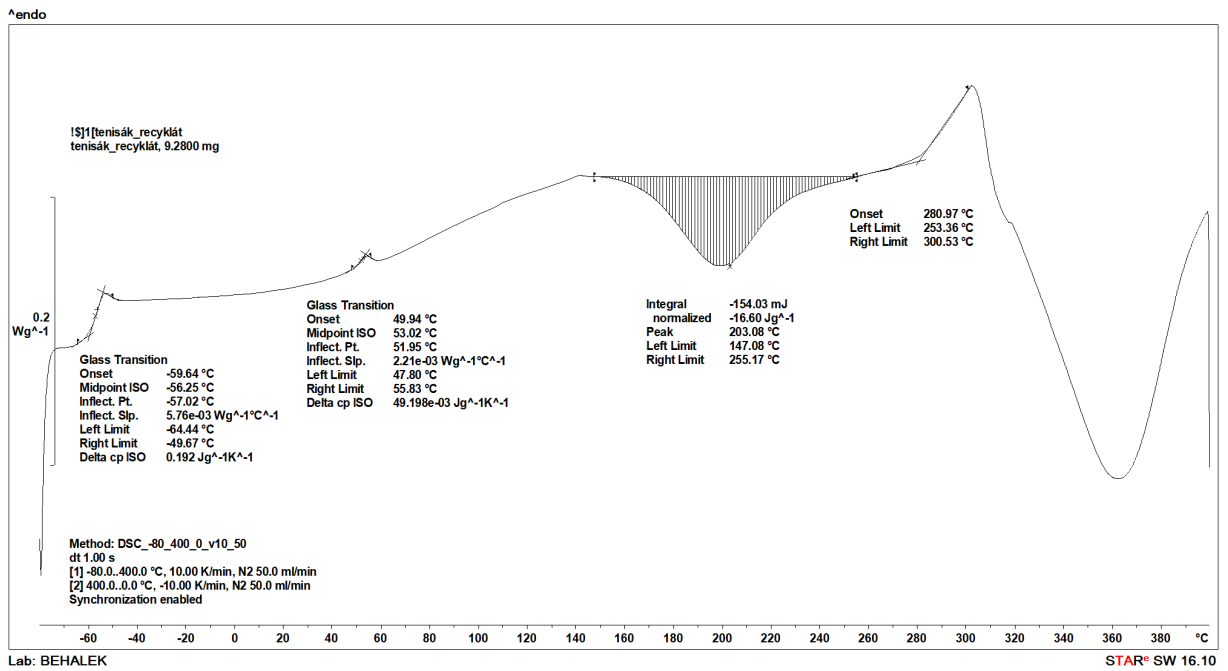
Avoid prolonged storage in open sunlight, high temperatures (<50 °C) and /or high humidity as this could well speed up alteration and consequently loss of quality of the material and /or its packaging. Keep material completely dry for good processing.

© 2023 Copyright by SABIC. All rights reserved

CHEMISTRY THAT MATTERS™

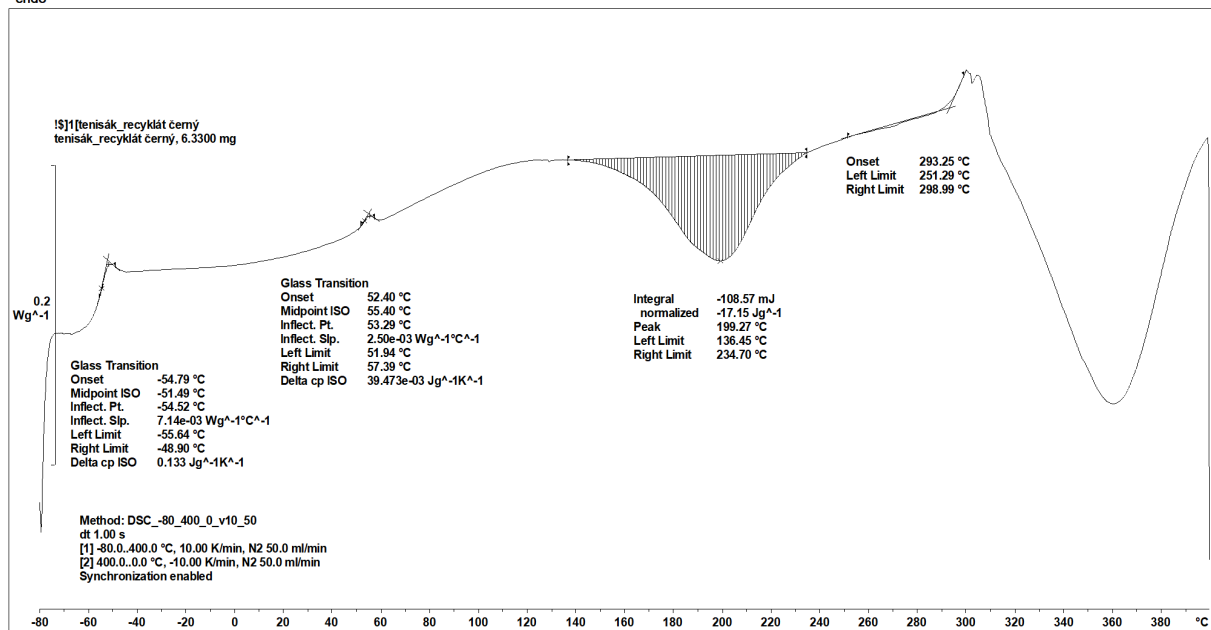
## Příloha 2 – DSC křivky jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče

### Běžový recyklát:

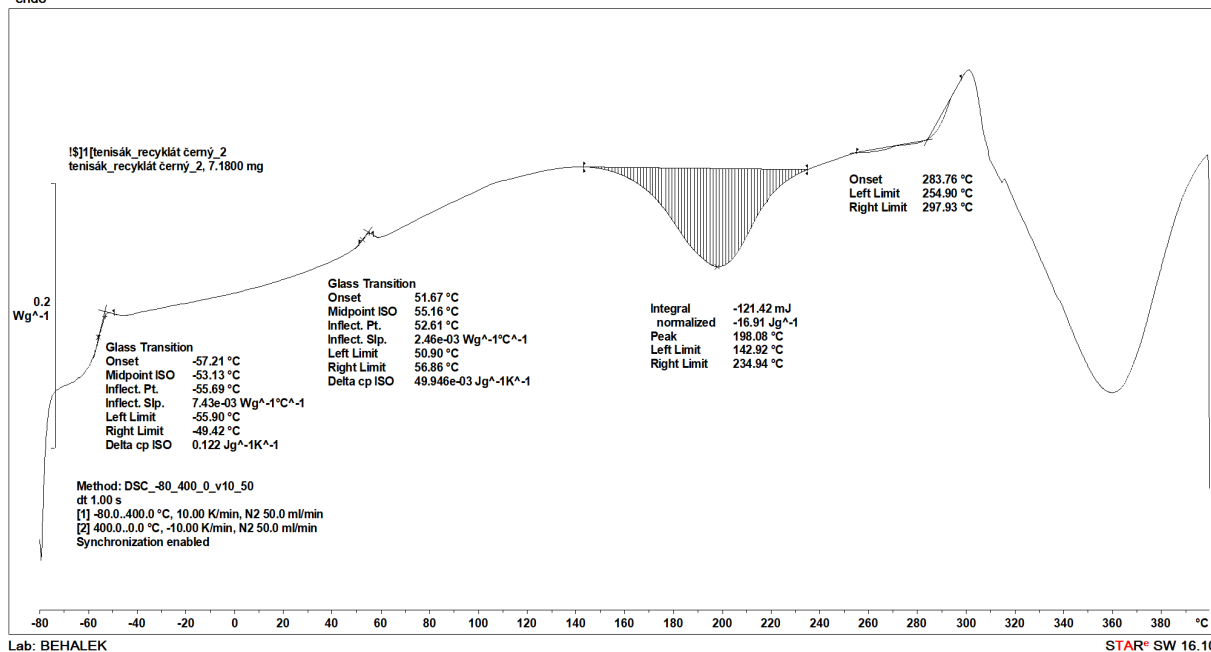


# Černý recyklát:

^endo

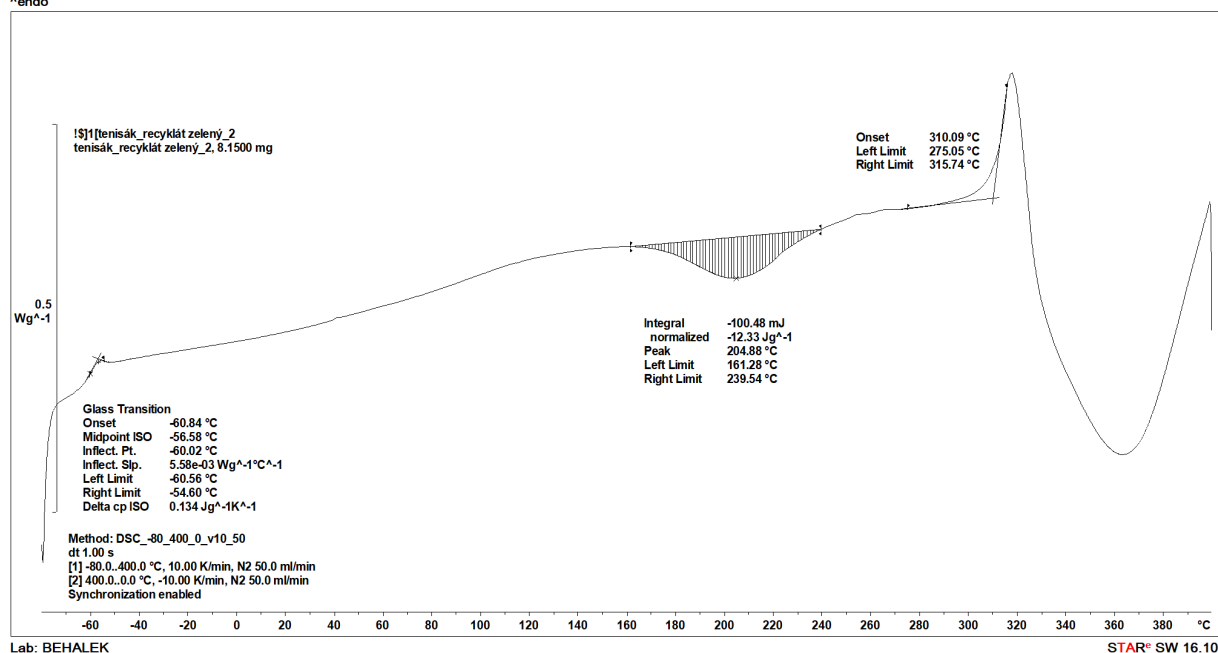


^endo

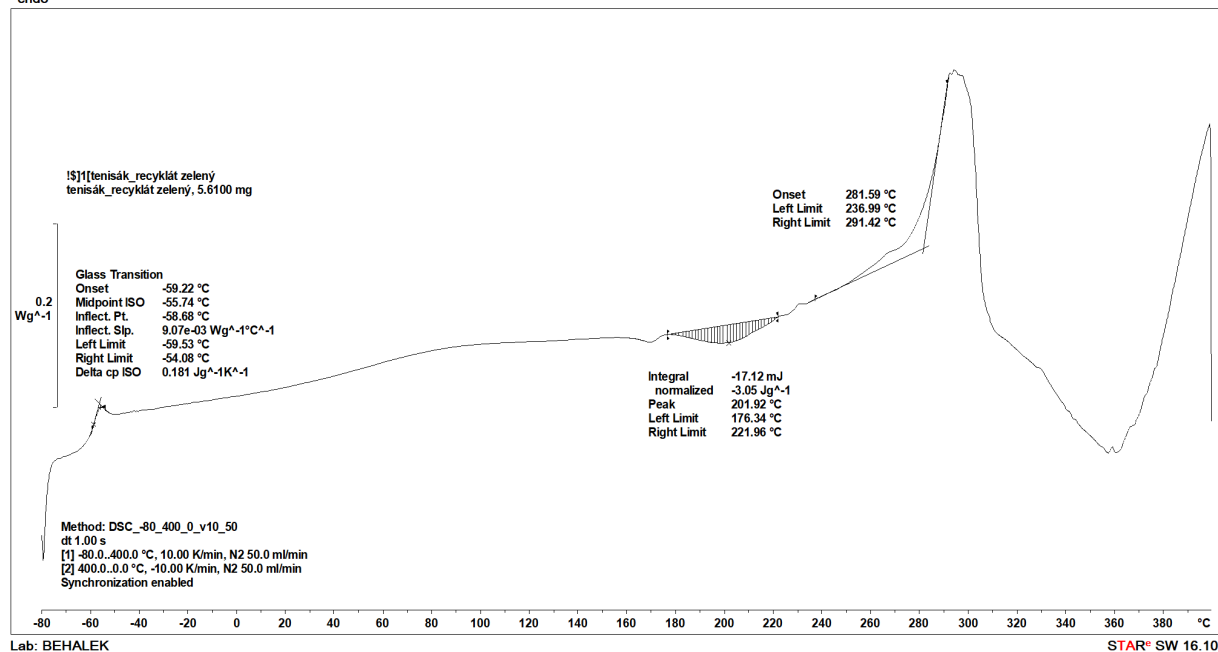


## Zelený recyklát:

^endo

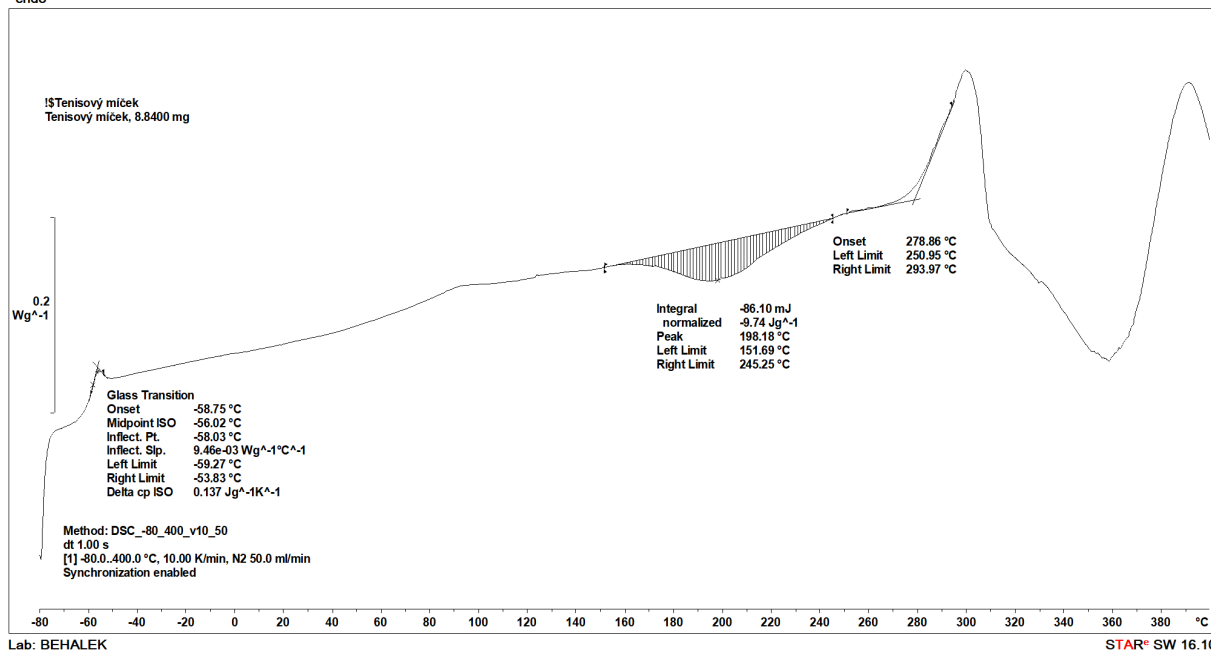


^endo

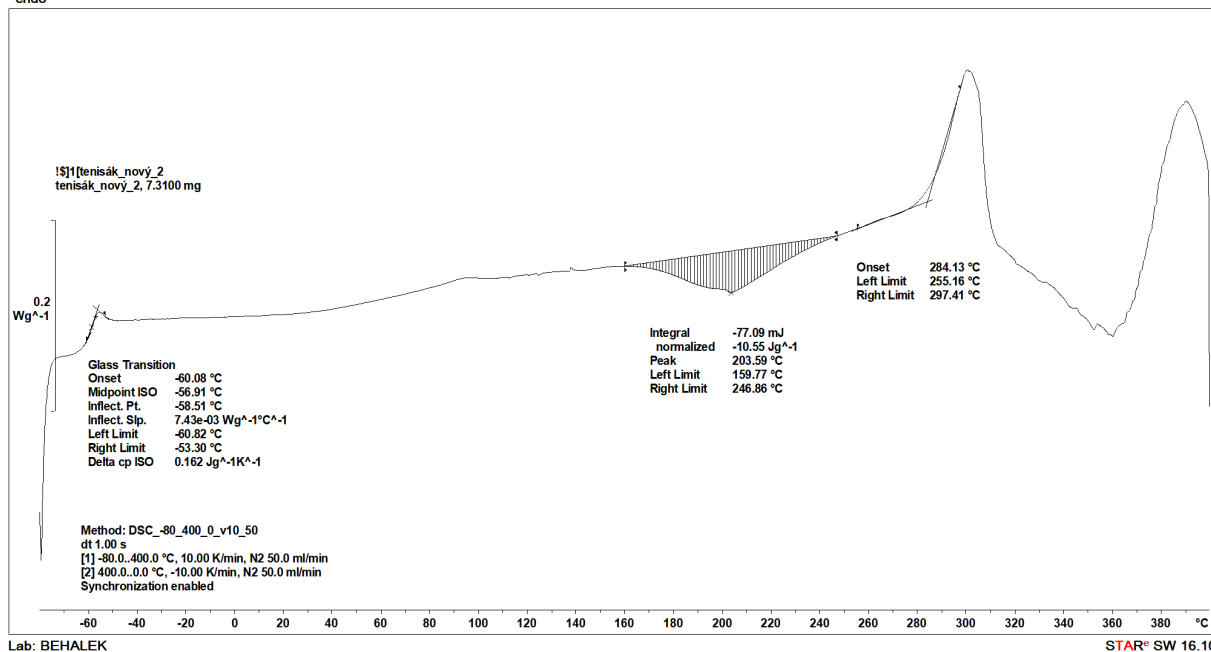


# Nový míč:

^endo

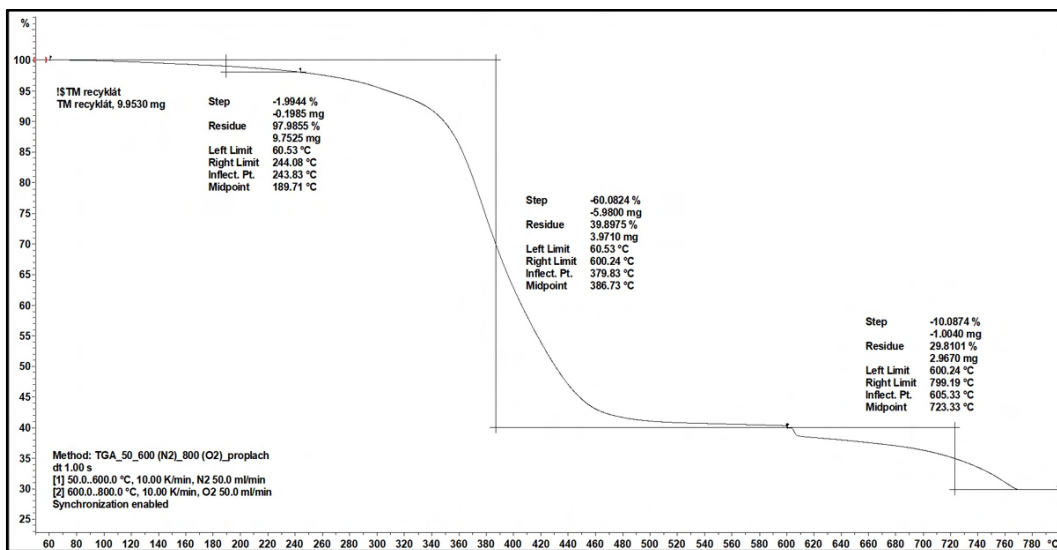
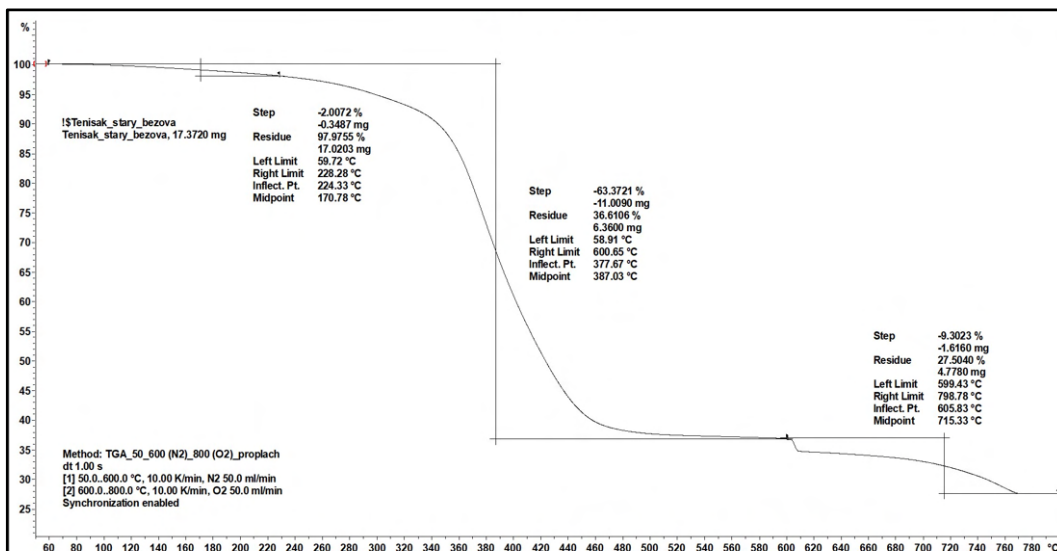
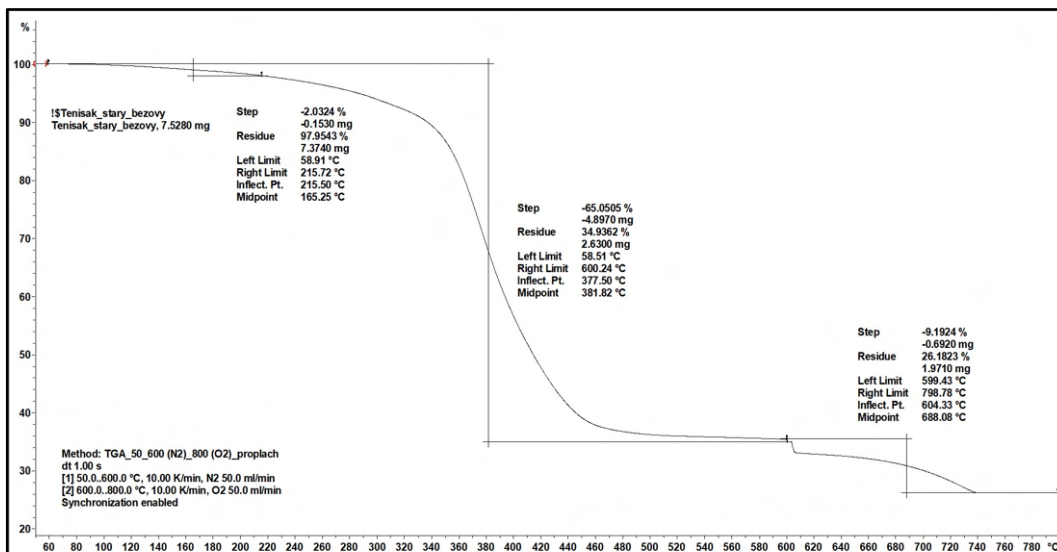


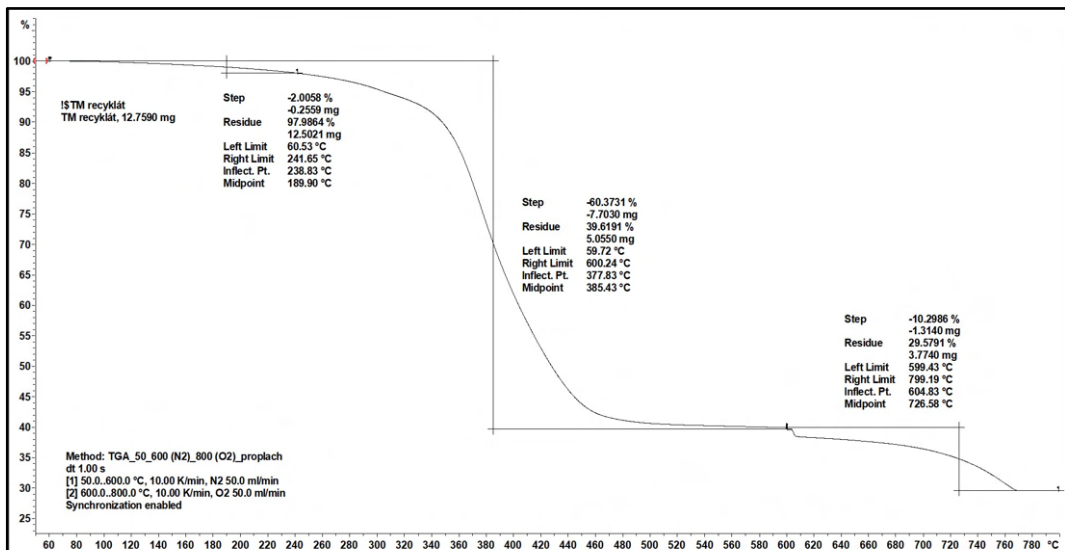
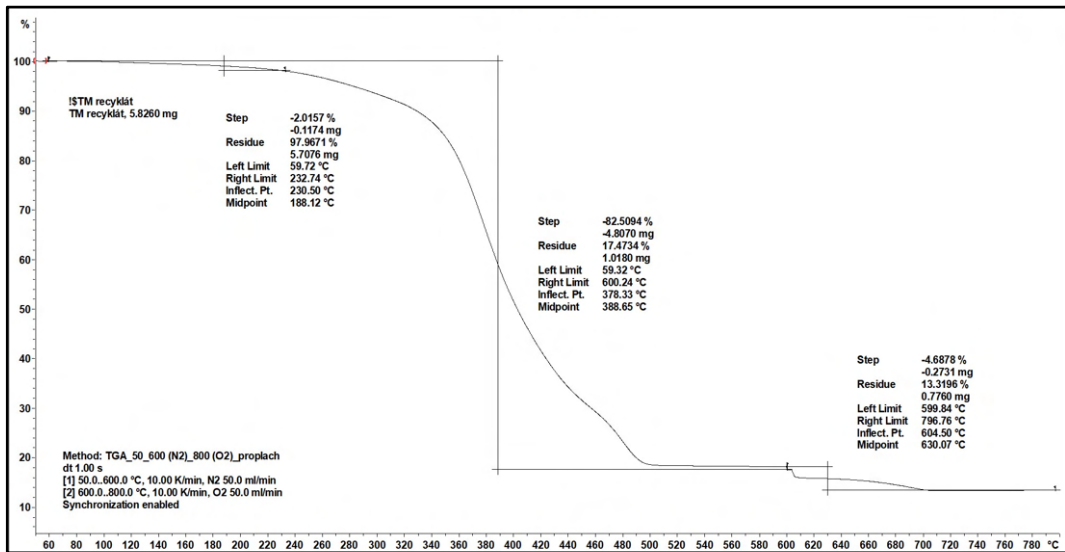
^endo



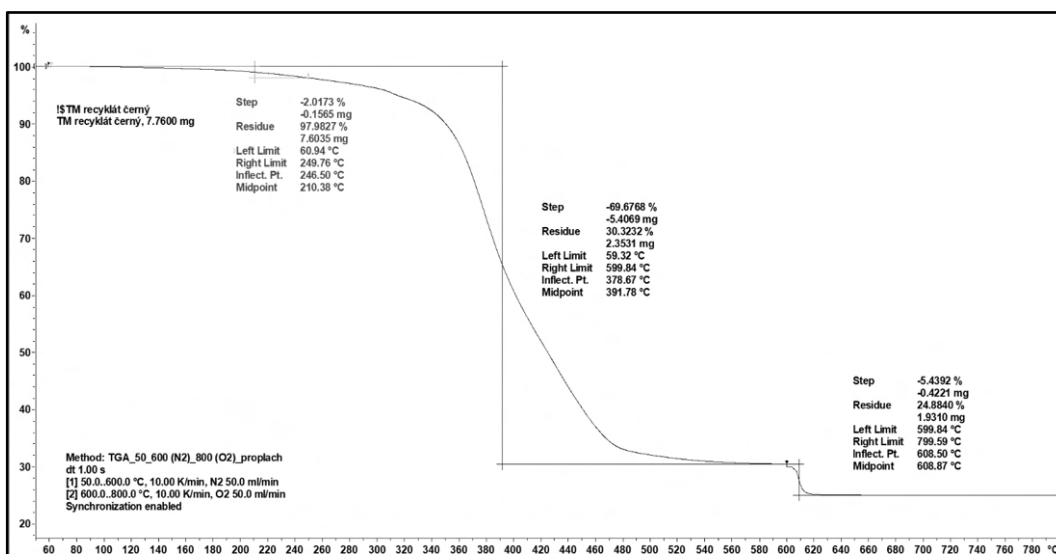
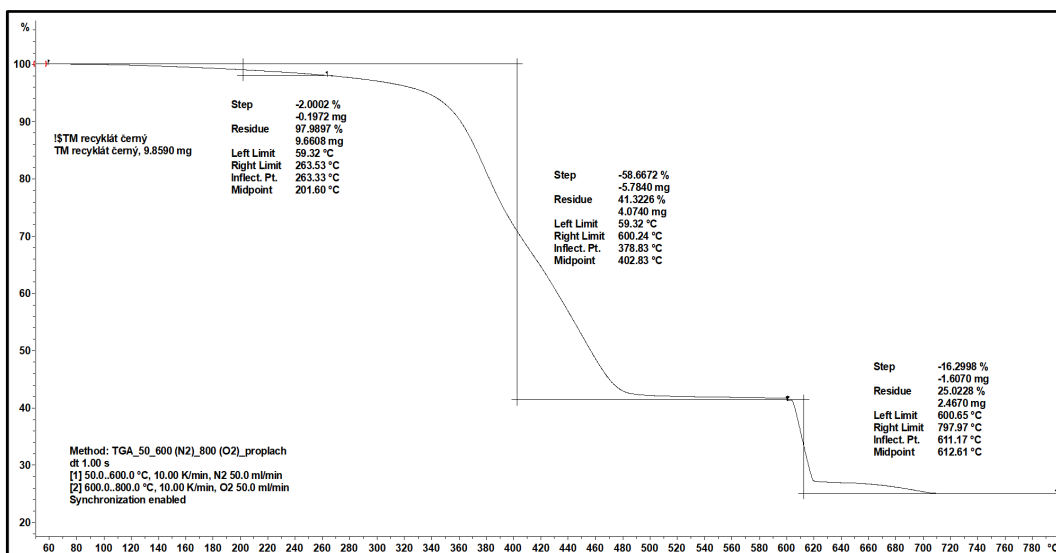
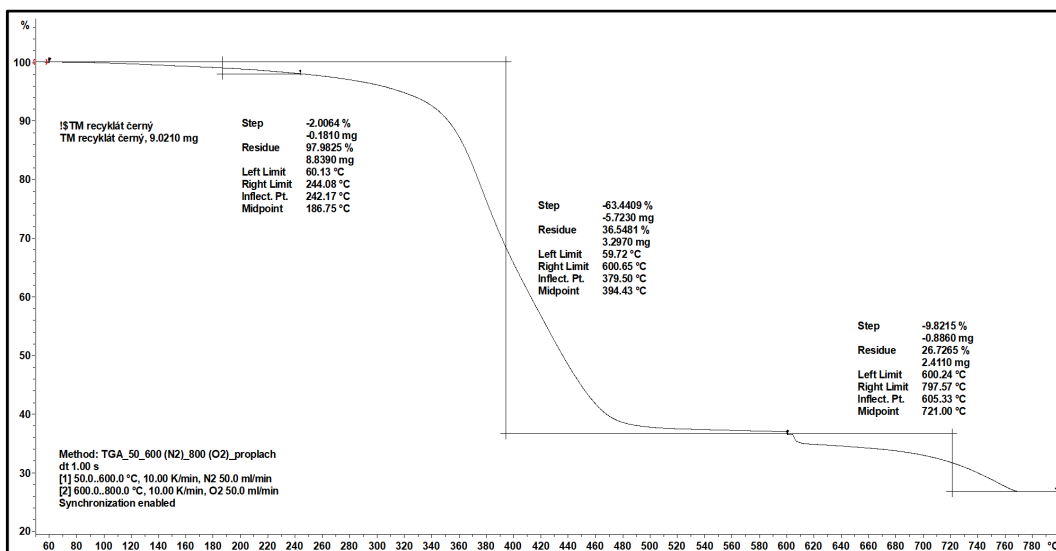


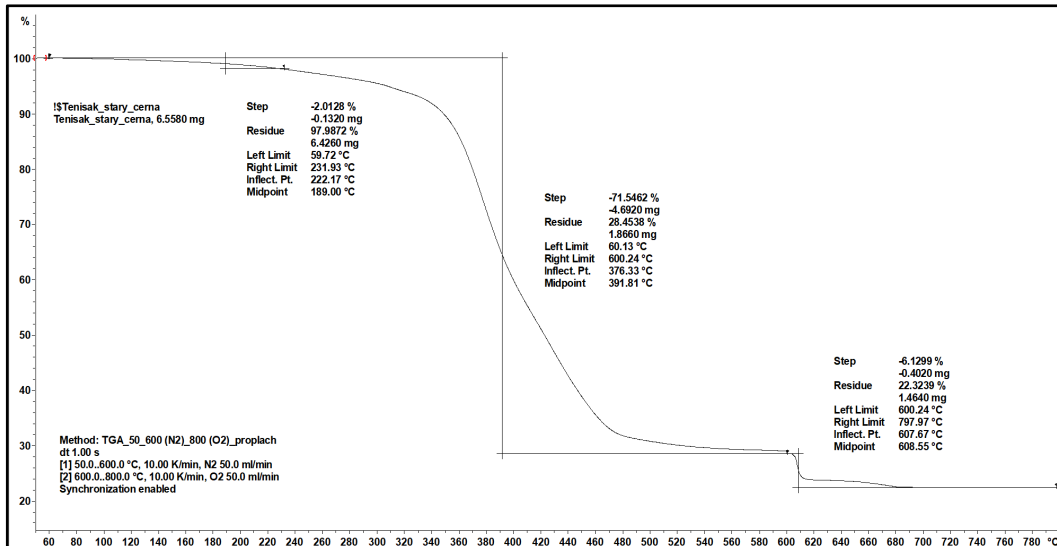
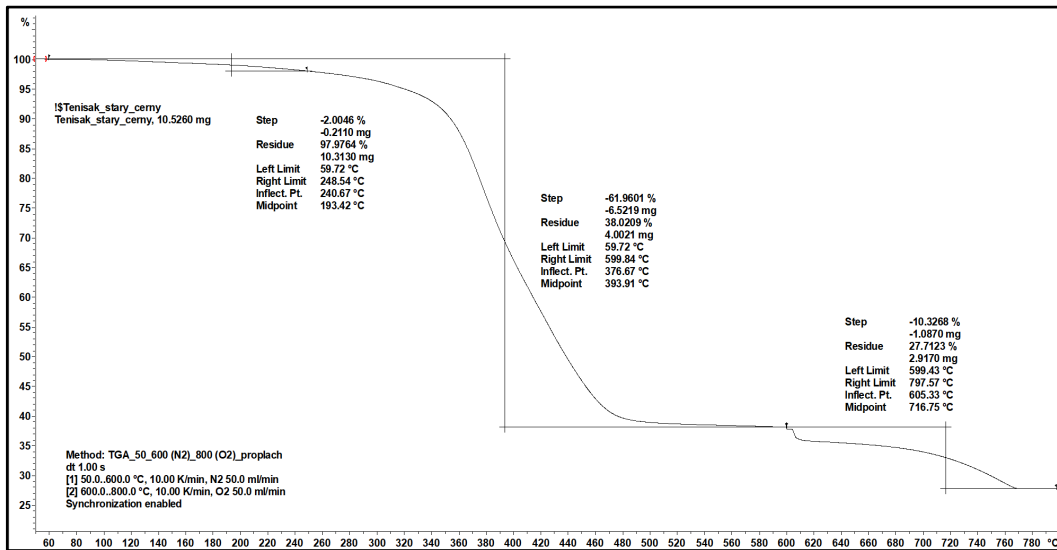
### Příloha 3 – TGA křivky jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče Běžový recyklát:



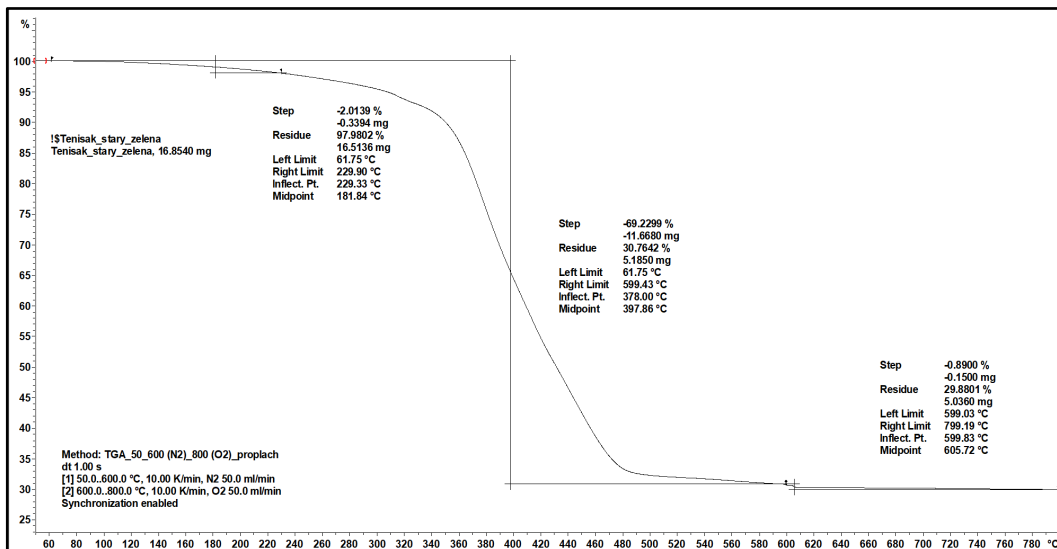
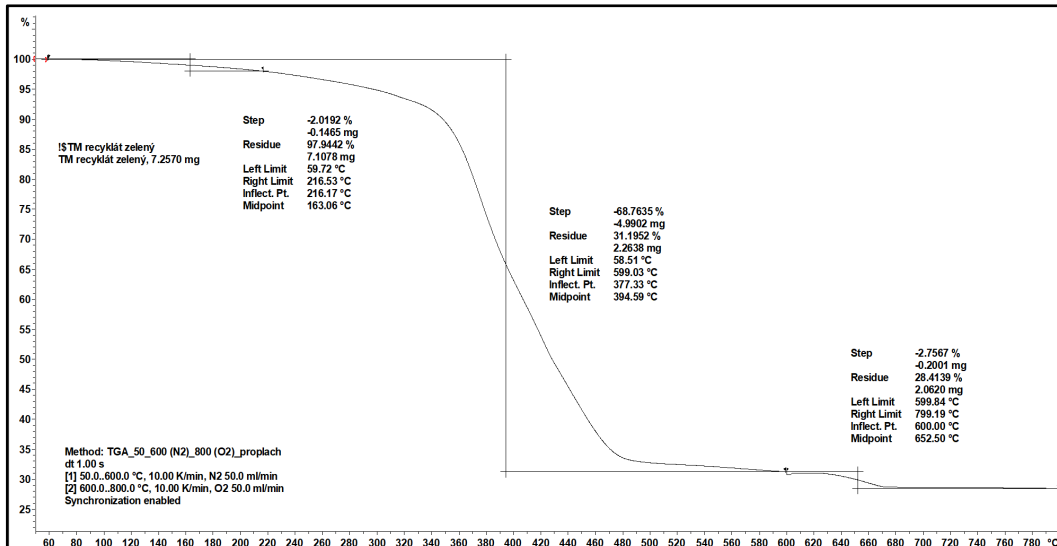
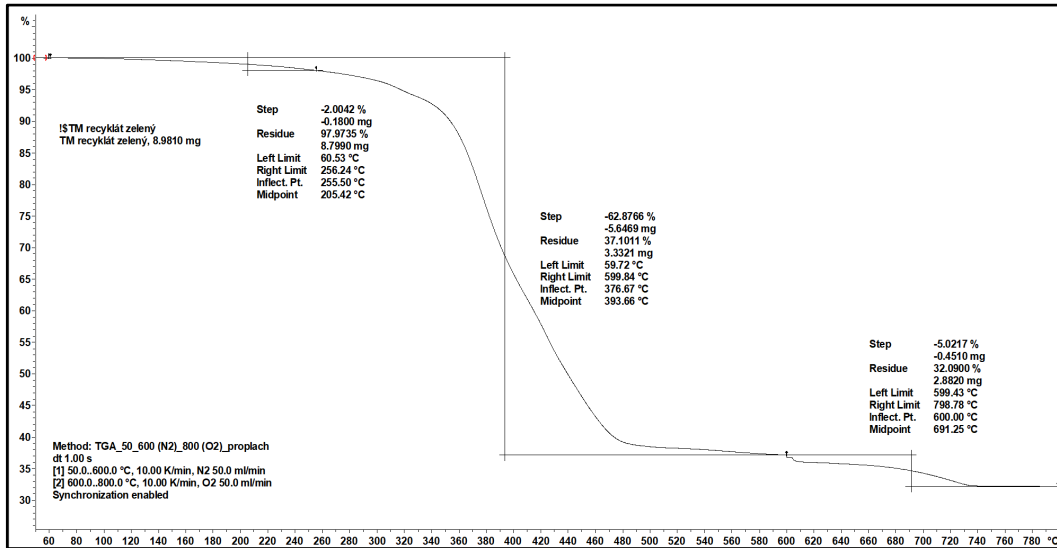


# Černý recyklát:

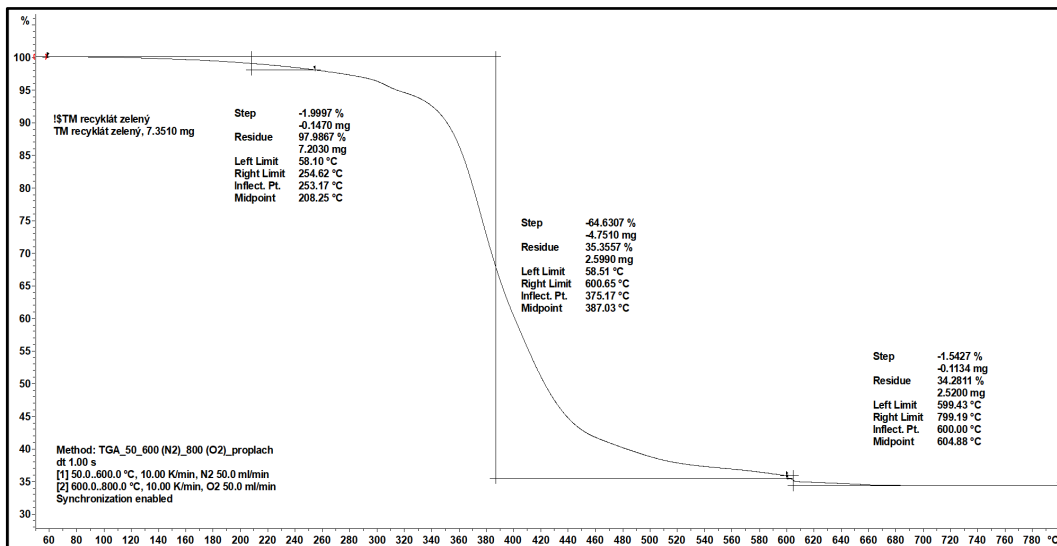
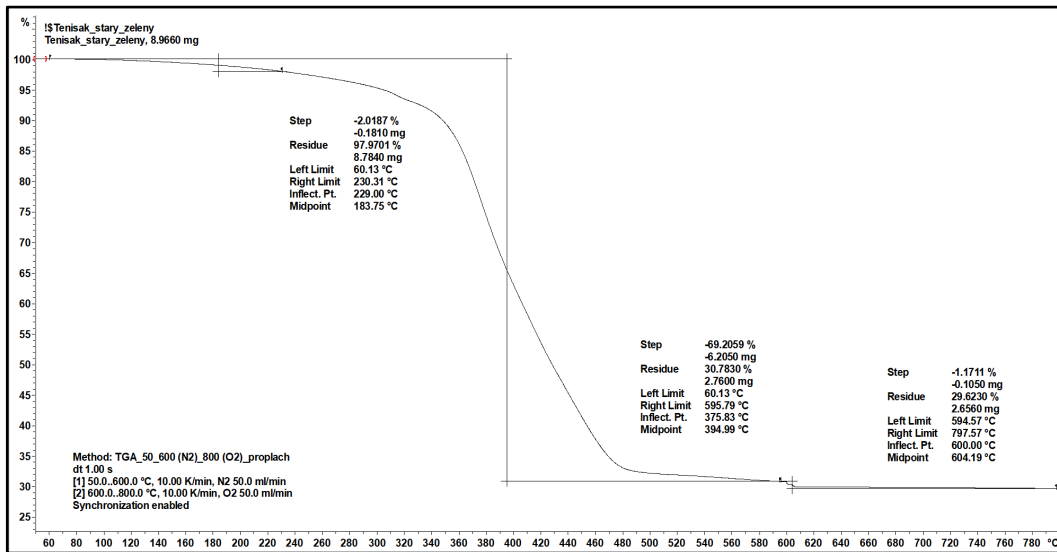




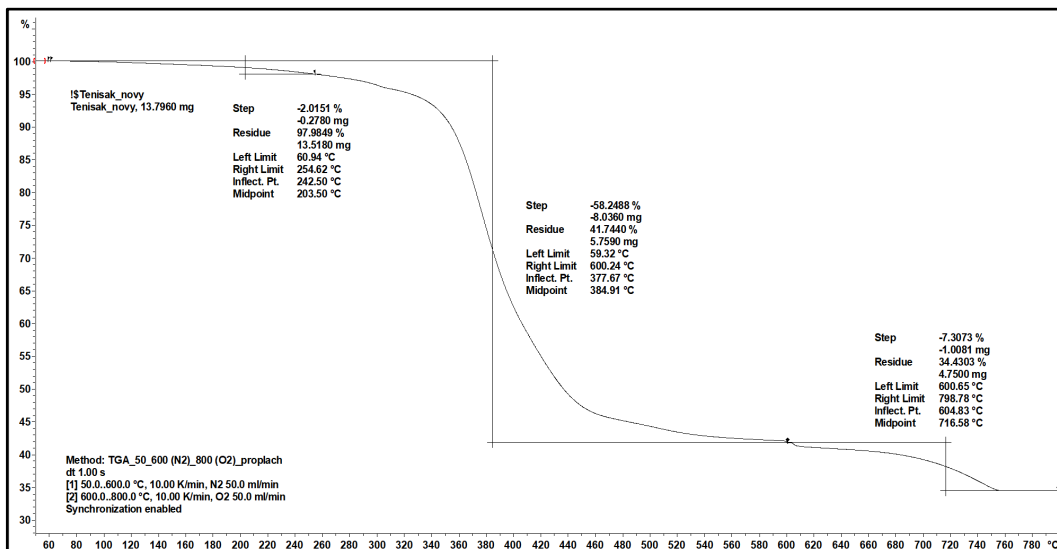
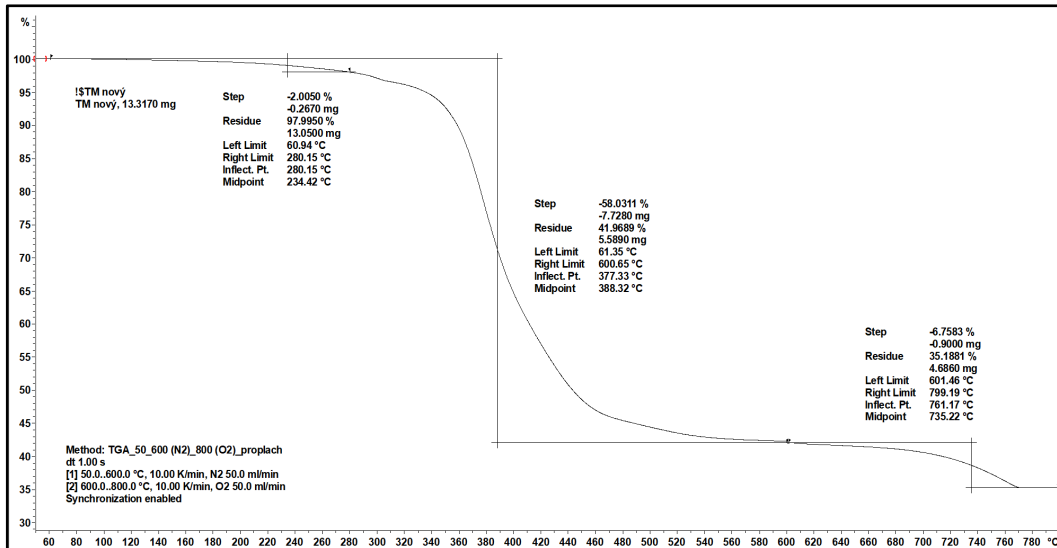
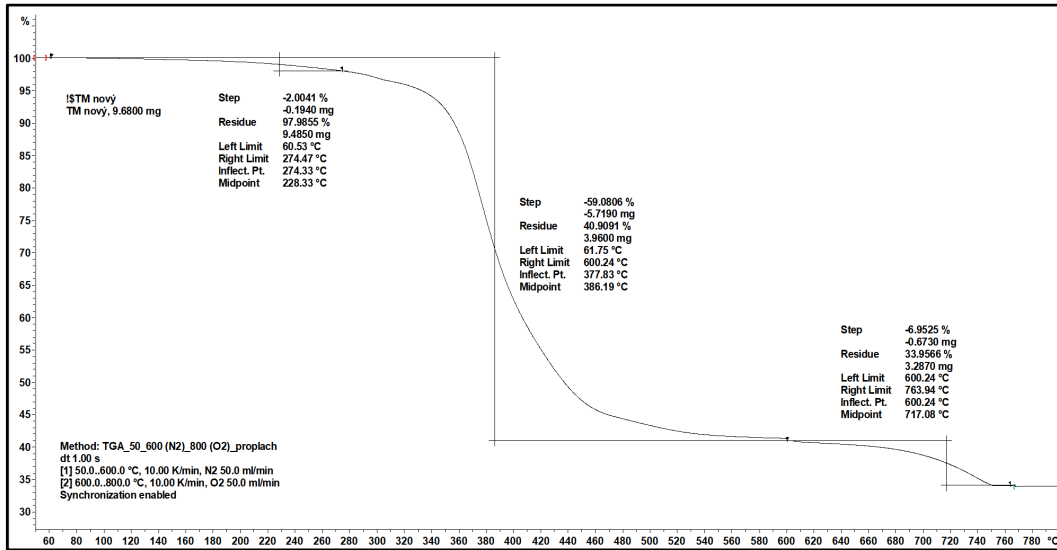
## Zelený recyklát:

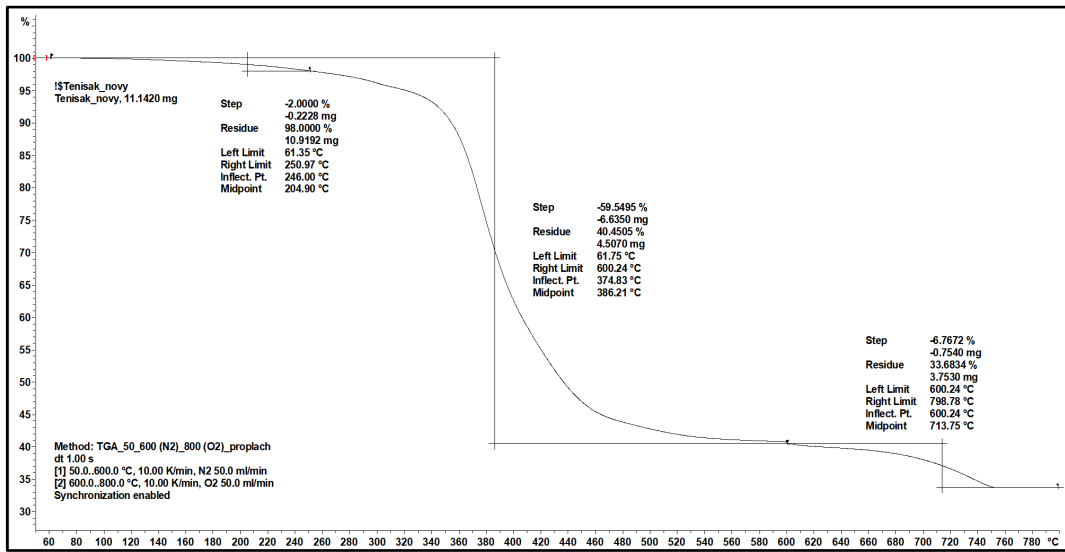






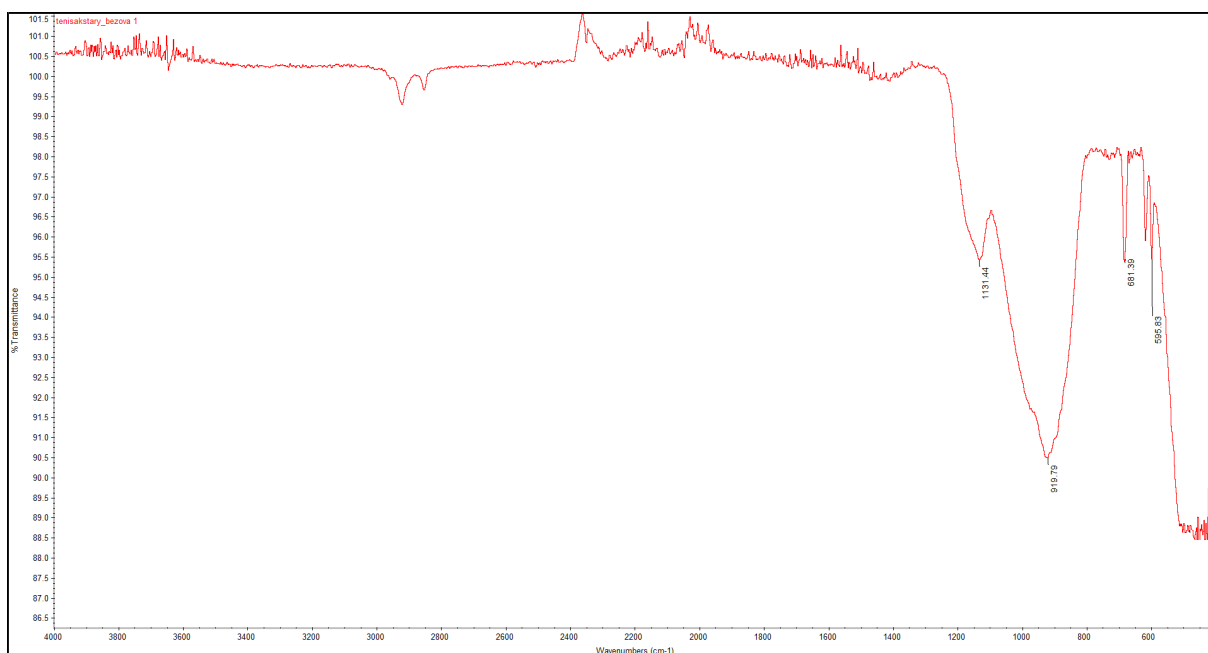
# Nový míč:



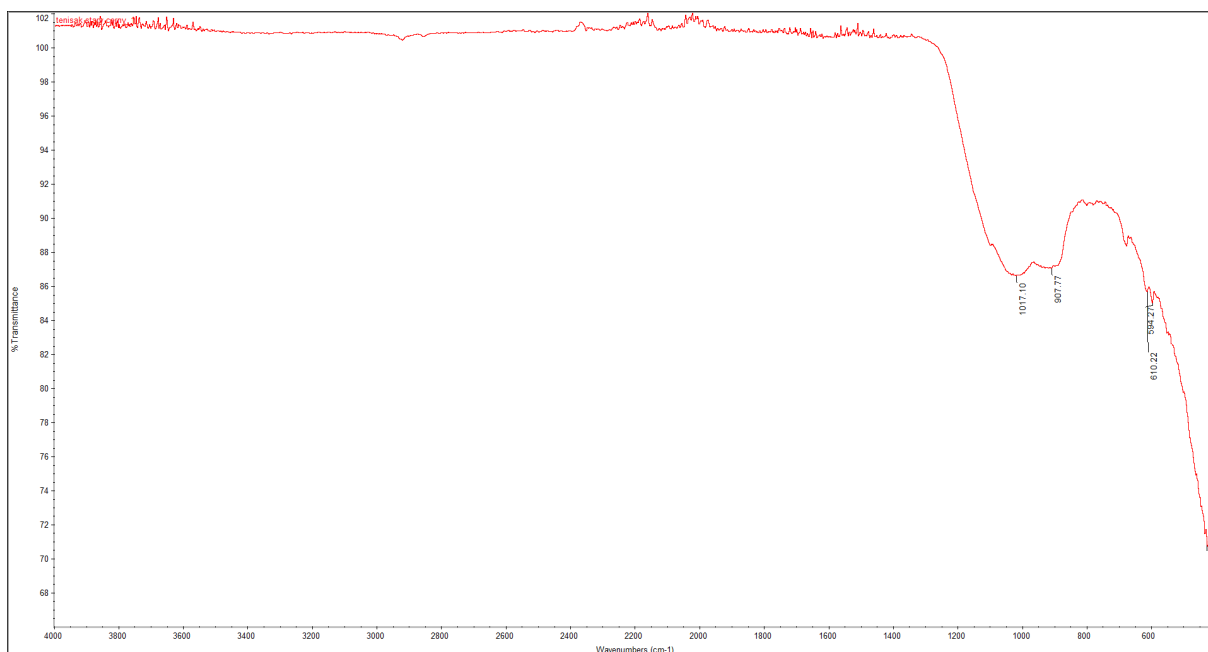


## Příloha 4 – FTIR spektra nespalitelných zbytků jednotlivých odstínů recyklátu a nového tenisového míče

### Běžový recyklát:



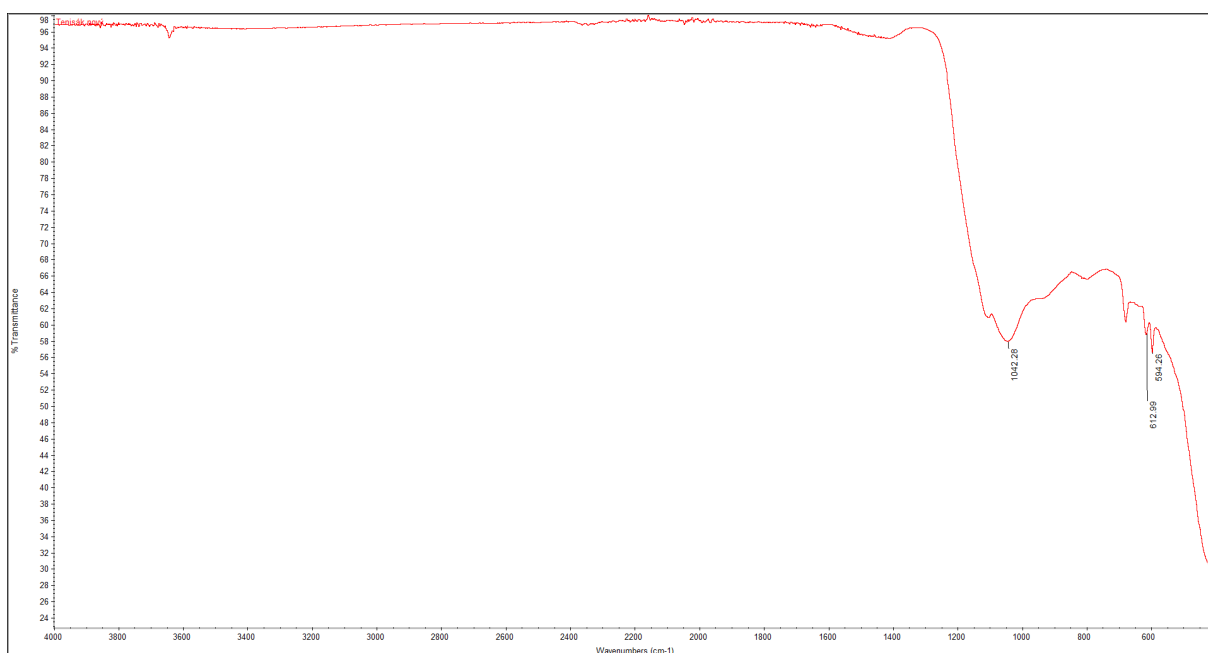
### Černý recyklát:



## Zelený recyklát:



## Nový míč:



**Příloha 5** – Tabulka s výsledky zkoušky objemového indexu toku taveniny

<b>Objemový index toku taveniny (<math>\text{cm}^3 \cdot 10\text{min}^{-1}</math>)</b>						
	<b>PP</b>	<b>PP</b>	<b>PP</b>	<b>PP + rec.</b>	<b>PP + rec.</b>	<b>PP + rec.</b>
	0 h	200 h	500 h	0 h	200 h	500 h
1	32,5	30,8	32,7	29,0	53,2	69,2
2	32,5	30,9	32,8	31,1	57,5	68,6
3	32,7	31,1	32,9	30,4	53,3	63,1
4	32,9	31,2	33,1	29,8	60,4	71,1
5	33,2	31,5	33,5	30,6	55,6	69,9
6	33,2	31,6	33,8	31,5	61,2	71,1
7	33,4	31,9	34,0	31,4	60,5	69,2
8	33,5	32,0	34,1	30,3	61,0	68,6
9	33,3	32,1	34,2	31,2	62,7	63,1
10	33,6	32,2	34,0	31,3	68,2	69,9
Průměr	<b>33,1</b>	<b>31,5</b>	<b>33,5</b>	<b>30,7</b>	<b>59,4</b>	<b>68,4</b>
Sm. odch.	0,4	0,5	0,6	0,8	4,6	2,8



**Příloha 6 – Parametry a podmínky experimentálního zjemňování frakce recyklátu**

<b>Parametry a podmínky zjemňování frakce</b>		
materiál nádoby	nerezová ocel	
objem nádoby	125	ml
mlecí tělíska	koule	
materiál mlecích tělísek	nerezová ocel	
průměr mlecích tělísek	10	mm
počet mlecích tělísek	40	ks
objem mlecích tělísek	40	ml
mletý materiál	vulkanizovaná pryž	
hmotnost mletého materiálu	27	g
objem mletého materiálu	50	ml
nastavení mlýnu PM 100		
otáčky	650	ot/min
doba mletí	2	min
počet mlecích cyklů	25	
chlazení LN2		
doba chlazení	5	min

**Příloha 7** – Parametry a teplotní profil experimentální kompaundace a vstřikování těles se zjemněnou frakcí recyklátu

<b>Parametry kompaundace a vstřikování</b>		
<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Otáčky kompaundéru	100	ot·min <sup>-1</sup>
Pneumatický tlak	6	MPa
Velikost dotlaku	1,5	MPa
Doba dotlaku	15	s
<b>Teplotní profil kompaundace (°C)</b>		
<b>Přední a zadní zóna komory</b>	<b>Tryska</b>	
220	220	

**Příloha 8** – Tabulky s výsledky materiálových zkoušek pro materiál se zjemněnou frakcí

<b>Materiál</b>	<b>E<sub>f</sub></b> (MPa)	<b>σ<sub>fM</sub></b> (MPa)
<b>PP</b>	<b>1003</b> ± 44	<b>34,3</b> ± 0,1
<b>PP + rec. (1,5 mm)</b>	<b>872</b> ± 29	<b>28,1</b> ± 0,4
<b>PP + rec. (0,6 mm)</b>	<b>747</b> ± 22	<b>22,9</b> ± 0,6

<b>Materiál</b>	<b>a<sub>cU</sub></b> (kJ·m <sup>-2</sup> )	<b>a<sub>cA</sub></b> (kJ·m <sup>-2</sup> )
<b>PP</b>	<b>N</b>	<b>46</b> ± 1,8
<b>PP + rec. (1,5 mm)</b>	<b>44</b> ± 9,1	<b>28,9</b> ± 1,9
<b>PP + rec. (0,6 mm)</b>	<b>47</b> ± 4,7	<b>21,0</b> ± 1,2
<b>PP + EPDM</b>	<b>N</b>	<b>47,3</b> ± 2,1