



VLIV KLIMATICKÉHO STÁRNUTÍ NA VLASTNOSTI PP VÝSTŘIKŮ S PODÍLEM RECYKLÁTU

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojírenská technologie a materiály

Autor práce: **Bc. Jan Krams**
Vedoucí práce: Ing. Martin Seidl, Ph.D.



ZADÁNÍ

Technická univerzita v Liberci
Fakulta strojní
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Krams**
Osobní číslo: **S16000470**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Vliv klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s podílem recyklátu**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Rešerše dané problematiky.
2. Příprava vzorků pro klimatické stárnutí účinkem teploty, UV záření.
3. Klimatické stárnutí vzorků ve spolupráci s firmou Škoda Auto a.s.
4. Výroba vzorků (výstřiků) s různým podílem zestárlého recyklátu.
5. Studium fyzikálních vlastností výstřiků v závislosti na podmínkách klimatického stárnutí.
6. Závěr a diskuse výsledků.

Rozsah grafických prací: **tabulky, grafy**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] MOELLER, Herbert W. *Progress in polymer degradation and stability research*. New York: Nova Science Publishers, c2008. ISBN 16-002-1828-8.
[2] KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c1999. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 51.
[3] *Polypropylene the Definitive User's Guide and Databook*. Burlington: Elsevier, 1998. ISBN 08-155-1871-4.
[4] AGUADO ALONSO, José. a David P. SERRANO. *Feedstock recycling of plastic wastes*. Cambridge: RSC, 1999.
[5] MIKOLAŠ, J. *Recyklace průmyslových odpadů*. Praha: Nakladatelství technické literatury v Praze, 1988.
[6] KREBS, J. *Teorie a technologie zpracování plastů*. Liberec: VŠST v Liberci, 1981.
[7] SOVA, A., KREBS, J. *Termoplasty v praxi*. Praha: Verlag Dashöfer Nakladatelství spol. s r.o. v Praze, 1999-2004.
[8] KOHOUT, BOSÁK. *Recyklace autoplastů a možnosti jejich využití*. Pardubice, 2001.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martin Seidl, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **1. listopadu 2016**
Termín odevzdání diplomové práce: **1. dubna 2018**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2016

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, 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 (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Vliv klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s podílem recyklátu

The influence of climatic aging on the properties of PP parts produced by injection molding with content of recycled material

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá problematikou vlivu klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s obsahem recyklátu. Práce je rozdělena na dvě části, a to teoretickou a experimentální část. Teoretická část popisuje základní charakteristiku technologie vstřikování plastů, vlastnosti a využití polypropylenu, klimatické stárnutí plastů, vlivy prostředí na klimatické stárnutí plastů a základní rozdělení plastového odpadu. V experimentální části byl porovnáván rozdíl mezi vlastnostmi materiálu, který obsahoval recyklát vystavený simulovanému exteriérovému klimatu (první případ) a simulovanému interiérovému klimatu automobilu (druhý případ). Pro zjištění vlivu rozdílného klimatu na vlastnosti materiálu byly na zkušebních vzorcích provedeny zkoušky reologických, mechanických a termických vlastností.

Klíčová slova: vstřikování, polypropylen, stárnutí plastů, DSC, MFI, zkoušky mechanických vlastností

Annotation

This thesis examines the influence of climatic aging on the properties of PP parts produced by injection molding with content of recycled material. The thesis is divided into two parts, theoretical and experimental. The theoretical part describes injection molding technology, properties and utilization of polypropylene, climatic aging of plastics, environmental influences on climatic aging of plastics and distribution of plastic waste. The experimental part is focused on the difference between the properties of the material that contain the recycled material exposed to the simulated exterior climate (first case) and the simulated interior climate of the car (second case) and the comparison of them by investigation of rheological, mechanical and thermal properties of the tested samples.

Key Words: injection molding, polypropylene, ageing of plastics, DSC, MFI, testing of mechanical properties

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Martinu Seidlovi, Ph.D. za odborné vedení práce, dále Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D. za pomoc s přípravou vzorků a Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za pomoc při měření a při vyhodnocování výsledků. Největší dík bych rád vyjádřil své rodině za to, že mi byli během celého studia velkou oporou.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část.....	12
2.1	Vstříkování plastů	12
2.2	Základní charakteristika plastů	14
2.3	Polypropylen	15
2.3.1	Využití polypropylenu	19
2.4	Stárnutí polymeru	22
2.4.1	Degradace polypropylenu	25
2.5	Vlivy prostředí na proces stárnutí	27
2.5.1	Vliv světelného záření	27
2.5.2	Vliv kyslíku	27
2.5.3	Vliv ozonu	28
2.5.4	Vliv vody.....	28
2.5.5	Vliv tepla	29
2.5.6	Vliv atmosférických nečistot.....	29
2.6	Stabilizátory	29
2.6.1	Tepelné stabilizátory	30
2.6.2	Světelné stabilizátory	30
2.7	Polymerní odpad.....	31
3	Experimentální část.....	33
3.1	Příprava zkušebních těles.....	34
3.2	Analýza reologických vlastností	35
3.3	Analýza mechanických vlastností	37
3.3.1	Stanovení tahových vlastností	37
3.3.2	Stanovení ohybových vlastností.....	39
3.3.3	Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy.....	40
3.4	Termická analýza metodou DSC	42
3.4.1	Příprava vzorků pro DSC analýzu.....	42
3.4.2	Popis měření a vyhodnocení DSC křivek.....	43

3.4.3	Výsledky DSC analýzy	46
4	Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze	48
4.1	Vyhodnocení reologických vlastností	48
4.2	Vyhodnocení mechanických vlastností	49
4.2.1	Vyhodnocení tahových vlastností.....	49
4.2.2	Vyhodnocení ohybových vlastností	51
4.2.3	Vyhodnocení vrubových vlastností.....	53
4.3	Vyhodnocení termické analýzy DSC.....	55
5	Závěr.....	59

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže /SGS 21122/ ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

Seznam použitých zkratk a symbolů

a_{cA}	vrubová houževnatost Charpy – vrub typu A	[kJ/m ²]
a_{iU}	rázová houževnatost metodou Izod	[kJ·m ⁻²]
b_N	šířka zkušebního tělesa pod vrubem	[mm]
c_p	měrná tepelná kapacita	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení vzorku	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C, K]
$T_{p,c}$	teplota píku krystalizace (<i>určená metodou DSC</i>)	[°C, K]
$T_{p,m}$	teplota píku tání (<i>určená metodou DSC</i>)	[°C, K]
A	součinitel délkové teplotní roztažnosti	[%]
α	součinitel délkové teplotní roztažnosti	[K ⁻¹]
ΔH_c	změna entalpie krystalizace	[J·g ⁻¹]
ΔH_m	změna entalpie tání	[J·g ⁻¹]
ε_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ε_{tb}	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
λ	součinitel tepelné vodivosti	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
ρ	hustota	[kg·m ⁻³]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
BASF	expandovaný polypropylen	
Ca	vápník	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
EPDM	ethylen-propylen-dién terpolymerový kaučuk	
HR	tvrdost podle Rockwella	
MFI	index toku taveniny	

Mg	hořčík
Pb	olovo
PE	polyethylen
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
PUR	polyuretan
PVC	polyvinylchlorid
UV	ultrafialové (záření)
Zn	zinek

1 Úvod

Rozvoj, a především obrovský rozmach plastikářského průmyslu, který nás zasáhl od druhé poloviny 20. stol, má velmi významný vliv na náš každodenní život. Plasty se za tu dobu staly jedním z hlavních konstrukčních a spotřebitelských materiálů, přičemž svoji nezastupitelnou roli si získaly především svými vlastnostmi, které je předurčují k masovému používání. Jen málo typů materiálů na světě dokáže kombinovat výhodné vlastnosti, jakými jsou nízká hmotnost a relativně dobré mechanické vlastnosti, spolu s nízkou cenou a snadnou, především energeticky nenáročnou, zpracovatelností na tvarově velmi složité výrobky. Polymerní materiály jsou neustále zdokonalovány a hranice jejich fyzikálních a mechanických vlastností se neustále posouvají. Velké množství polymerního materiálu je tak každoročně zpracováváno a použito pro zhotovení výrobků ve všech důležitých průmyslových oblastech, jakými jsou stavebnictví, automobilový, elektrotechnický, spotřební a obalový průmysl.

Mezi nejvýznamnější polymery patří bezesporu polypropylen (PP), který především pro automobilový průmysl představuje jeden z nejdůležitějších materiálů. Každoročně je na výrobu exteriérových a interiérových komponentů v automobilovém průmyslu spotřebováno velké množství polypropylenu. Tyto komponenty jsou během své životnosti vystaveny působení přírodních vlivů, jakými jsou sluneční záření, kyslík, ozon, aj., které u materiálu způsobují degradaci, což se následně projevuje ve zhoršení zejména mechanických vlastností polymerních materiálů.

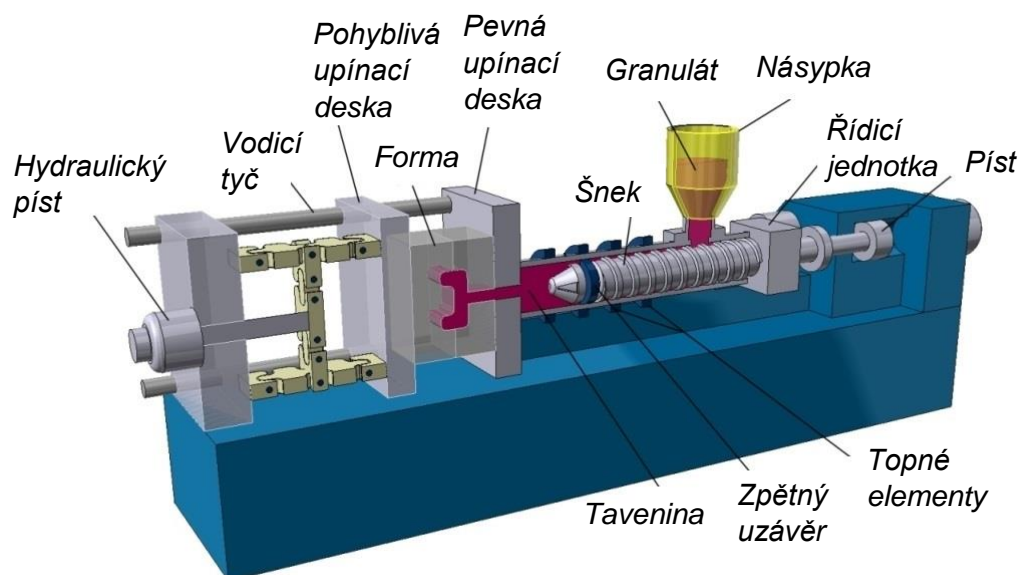
Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s podílem recyklátu. Za pomocí metod stanovujících reologické a mechanické vlastnosti a za použití termické analýzy DSC (analyzující nadmolekulární strukturu polymeru) bylo hodnoceno, zda-li má u materiálu na bázi PP vliv přídavek recyklátu, vystárlého v klimatických podmínkách exteriéru nebo interiéru automobilu, na analyzované vlastnosti.

2 Teoretická část

Teoretická část této diplomové práce se zabývá základní charakteristikou technologie vstřikování plastů, polypropylenem a jeho využitím, stárnutím polymerů, vlivy okolí na stárnutí polymerů a vlivy přísad, které se do polymerů přidávají za účelem zlepšení odolnosti proti stárnutí. Dále se zabývá charakteristikou polymerního odpadu a jeho rozdělením.

2.1 Vstřikování plastů

Technologie vstřikování je nejrozšířenější a nejpoužívanější technologií na zpracování plastů. Až na výjimky (např. PTFE), lze touto technologií zpracovávat téměř všechny druhy termoplastů. [1] Základní princip technologie vstřikování plastů spočívá v přetvoření materiálu na výrobek daného tvaru a rozměrů za pomoci tepelné a mechanické energie. Základem této výrobní metody je vstřikovací forma (viz obr. 2.2), jejíž tvarová dutina má tvar finálního výrobku a dále pak zařízení pro vstřikování, tj. vstřikovací stroj a potřebné periferní zařízení (viz obr. 2.1).



Obr. 2.1 Vstřikovací stroj a jeho základní části [2]

Vstřikovací forma je upevněna na upínacích deskách vstřikovacího stroje a je temperovaná na teplotu, odvíjející se od vstřikovaného plastu. Proces vstřikování plastů začíná v tavicí komoře tzv. plastifikací, což je fáze cyklu, během které je materiál přeměněn na taveninu připravenou ke vstřikování.



Obr. 2.2 Vstřikovací forma [3]

Plast ve formě granulí je umístěn do násypky vstřikovacího stroje. Odtud se otáčivým pohybem šneku přesune do tavicí komory. Zde je přeměněn na homogenní taveninu vlivem účinku tepla od topných těles a tepla vzniklého třením materiálu o povrch šneku. Současně s otáčivým pohybem koná šnek také zpětný pohyb přímočarý, čímž vytlačuje taveninu před své čelo směrem k trysce. Pokud je dutina před šnekem zcela vyplněna taveninou, nastává fáze vstřikování plastu do dutiny formy. Plastifikační jednotka, která je zakončena tryskou se přisune ke vtokové vložce uzavřené formy. V tuto chvíli započne šnek vykonávat axiální pohyb, kterým je tavenina přetlačena do dutiny formy. Ihned poté, co začne tavenina vstupovat do dutiny formy, nastane její chladnutí vlivem styku s povrchem formy. Doba, po kterou vstupuje tavenina do dutiny formy, se odvíjí od rychlosti vstřikování určené právě pohybem šneku a závisující na technologických podmínkách, zejména teplotě taveniny a vstřikovacím tlaku. Neméně významný vliv na rychlost vstřikování má také teplota formy, objem výstřiku a jeho geometrický tvar, řešení vtokové soustavy a druh plastu. Ve chvíli, kdy tavenina zcela zaplní dutinu formy, přichází na řadu fáze dotlaku. Ten je vyvozen opět od axiálního pohybu šneku a jeho účelem je kompenzace smrštění materiálu, z důvodu zamezení vzniku

propadlin a staženin. Velikost dotlaku závisí na druhu plastu a doba působení dotlaku je ovlivněna především tloušťkou stěny vstřikovaného dílu a geometrií vtokového systému. Aby bylo možno dotlak provést, je nutné, aby před čelem šneku zůstal určitý objem plastu (tzv. polštář), na který bude šnek působit svým čelem. Obvyklá hodnota tohoto objemu se pohybuje v rozmezí 10 až 15 % velikosti dávky taveniny potřebné pro zaplnění tvarové dutiny formy. Již během fáze vstřikování probíhá chladnutí taveniny, které trvá až do okamžiku otevření formy a vyjmutí výstřiku. Tato, zpravidla nejdelší fáze vstřikovacího cyklu, se nazývá doba chlazení a je jedním z hlavních parametrů určujících finální vlastnosti výrobku, jakými jsou struktura (orientace, stupeň krystalinity, vnitřní pnutí) a kvalitu povrchu (zejména lesk). Po dokonalém zchladnutí výstřiku dojde k otevření formy a vyhození hotového výrobku, popř. výrobků u několikanásobných forem. Výrobek po odformování vyhazovači vlivem gravitace spadne do předem připravené nádoby nebo je pomocí robotu s vakuovým úchopným prvkem přemístěn na požadované místo např. pásový dopravník, jak tomu bývá na plně automatizovaných pracovištích. V okamžiku, kdy hotový výrobek opustí prostor mezi oběma částmi formy, nastane uzavření formy, přisunutí vstřikovací jednotky a celý cyklus vstřikování se opakuje. Počátek fáze plastifikace granulátu pro další výstřik začíná již při ukončení fáze dotlaku předchozího cyklu. Pokud je tavicí komora opatřena samouzavíratelnou tryskou, může plastifikace probíhat i při otevřené formě. [4]

2.2 Základní charakteristika plastů

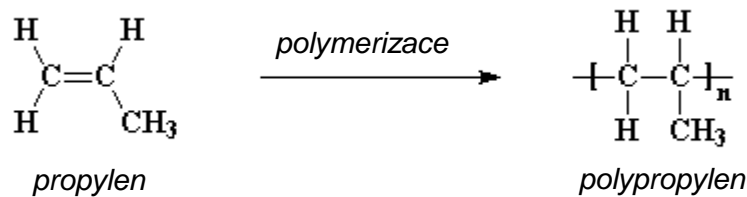
Plasty jsou synteticky připravované makromolekulární látky, které vznikají polyreakcemi monomeru (nízkomolekulární látka), při které se monomery skládají do dlouhých řetězců tzv. makromolekul. Podle teplotního chování se plasty rozdělují na termoplasty, které se dále rozdělují podle nadmolekulární struktury na semikrystalické a amorfní, dále pak na reaktoplasty a elastomery. U termoplastů dochází při ohřevu k přechodu do plastického stavu, při kterém jsou snadno tvářeny a zpracovávány různými technologiemi. Důležitými přechodovými teplotami jsou teplota tání (u semikrystalických plastů), pod kterou se termoplast vyskytuje vždy v tuhém stavu, resp. teplota viskózního toku (u amorfních plastů).

V případě amorfních polymerů se jedná o strukturu bez jakékoliv uspořádanosti. Základním morfologickým útvarem amorfní struktury jsou globuly, které mají tvar klubíček a jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul, které mohou být uspořádány do složitějších útvarů, ve kterých si však každá globula uchovává svoji individuální charakteristiku. Tvar klubka se působením vnější síly snadno mění a tento děj, který je vratný, je jednou z nejpozoruhodnějších vlastností polymeru. Podmiňuje některé jejich vnější projevy, které se u jiných látek nevyskytují. K takovým vlastnostem patří především schopnost velmi velkých vratných deformací při působení malých sil.

Semikrystalická struktura je charakteristická určitým stupněm uspořádanosti. Základním morfologickým útvarem jsou tzv. lamely, které tvoří pravidelně uspořádané makromolekuly s rovinou skladu (makromolekuly jsou ohýbány o 180 °). Při působení smykového napětí, kdy jeden rozměr lamely převládá nad zbylými dvěma, se hovoří o tzv. fibrilách. V krystalické struktuře se vlivem těsnějšího uspořádání makromolekul zvětšují soudržné mezimolekulární síly. To má za následek zvyšování pevnosti, tuhosti a tvrdosti polymeru, ale dochází k poklesu houževnatosti. [4]

2.3 Polypropylen

Polypropylen (PP), je semikrystalický termoplast, který patří spolu s polyethylenem (PE) do skupiny polyolefínů, což je největší skupina syntetických polymerů vznikajících polymerizací (polymerací) uhlovodíků. Polypropylen se připravuje polymerizací nízkomolekulární látky propylenu (propenu) (viz obr. 2.3), což je plynný vedlejší produkt při rafinaci ropy a lze jej charakterizovat jako nenasycený uhlovodík obsahující pouze atomy uhlíku a vodíku. Proces polymerace probíhá za přítomnosti katalyzátorů a je řízen teplotou a tlakem. Velikost molární hmotnosti polypropylenu se pohybuje v rozmezí od 220000 do 700000 g/mol. [5]

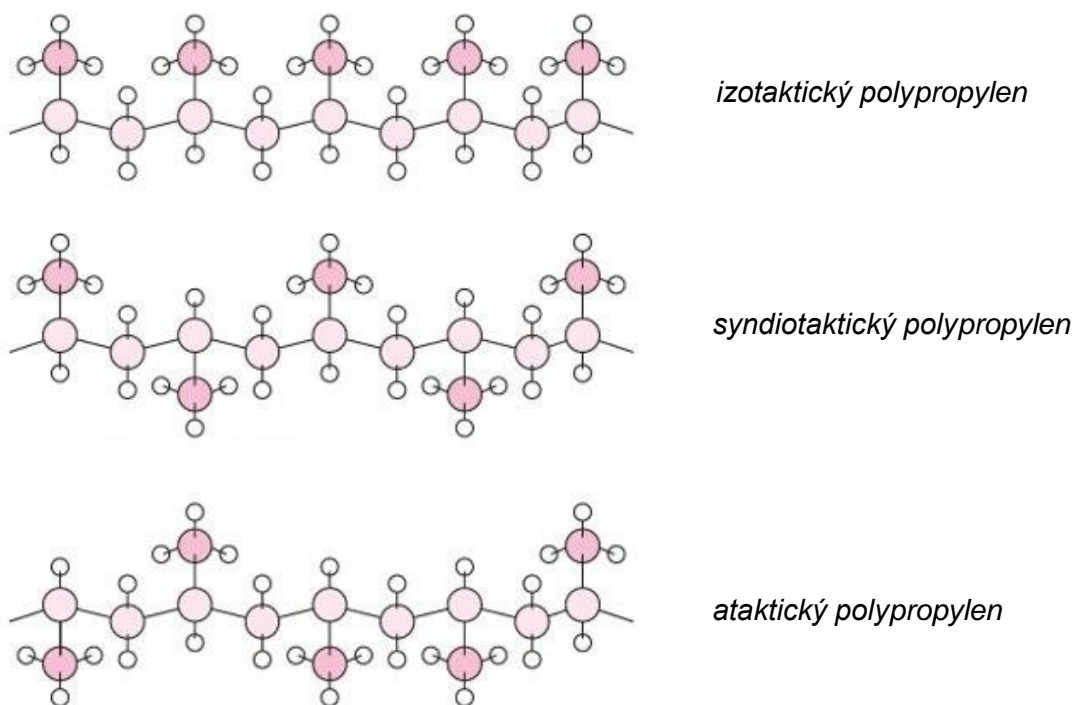


Obr. 2.3 Průběh polymerizace [6]

Mezi základní parametry, které určují fyzikální a chemické vlastnosti polypropylenu, patří především molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností a stereoregularita řetězců neboli takticita. Stereoregularita řetězců u polypropylenu může existovat ve více formách v závislosti na uspořádání methylové skupiny (CH₃) k hlavnímu uhlíkovému řetězci (viz obr. 2.4). Pokud je methylová skupina pravidelně uspořádána v každé strukturní jednotce na stejné straně řetězce, hovoříme o izotaktickém PP. Druhou možností je střídavé uspořádání, kdy se methylová skupina ve strukturní jednotce nachází na opačné straně, než je tomu v sousedních strukturních jednotkách (tzv. zig-zag uspořádání) a v takovém případě se jedná o polypropylen syndiotaktický. Třetí možností je zcela nahodilé uspořádání, které je znakem ataktického polypropylenu. Ve většině případů je běžný komerční polypropylen izotaktický s podílem ataktické složky (1-5%). Velikost izotaktického podílu se nazývá izotakticita a výrazně ovlivňuje vlastnosti polypropylenu (viz tab. 2.1).

Tab. 2.1 Vliv rostoucí izotakticity na vlastnosti polypropylenu [5]

Vliv rostoucí izotakticity na vlastnosti polypropylenu	
Modul pružnosti v tahu	roste
Mez pevnosti v tahu	roste
Tažnost	klesá
Teplota tání	roste
Stupeň krystalinity	roste



Obr. 2.4 Struktura polypropylenu [7]

Polypropylen se svými vlastnostmi velmi podobá polyethylenu. Stejně jako v případě polyethyleny se jedná o semikrystalický, nepolární, hořlavý plast. V porovnání s polyethylenem má však polypropylen vyšší teplotu tání (160 až 166 °C) a vykazuje lepší mechanické vlastnosti, především vyšší mez pevnosti, modul pružnosti, tvrdost a vyšší odolnost proti oděru. Jak již bylo popsáno výše, vlastnosti polypropylenu ve velké míře závisí na indexu izotakticity. Stručný přehled fyzikálních a mechanických vlastností izotaktického polypropylenu je uveden v tab. 2.2. Polypropylen je nepolární plast, a tudíž je odolný vůči polárním rozpouštědlům, kyselinám, zásadám a solím, ale je vysoce náchylný k oxidaci z důvodu přítomnosti terciálního vodíku na atomu uhlíku vázaného na methylovou skupinu. Oxidace probíhá prostřednictvím řetězové reakce s volnými radikály. [1] [5]

Tab. 2.2 Vlastnosti izotaktického polypropylenu [1] [5]

Fyzikální vlastnosti			
Hustota	ρ	905 ÷ 920	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Teplota tání	T_m	160-166	$^{\circ}\text{C}$
Teplota skelného přechodu	T_g	-15	$^{\circ}\text{C}$
Součinitel tepelné vodivosti	λ	0,17 ÷ 0,22	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku	C_p	2,7	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Součinitel délkové teplotní roztažnosti	α	$(15 \div 18) \cdot 10^{-5}$	K^{-1}
Mechanické vlastnosti			
Mez pevnosti v tahu	σ_m	34 ÷ 38	MPa
Poměrné prodloužení při přetržení	ε_b	150	%
Modul pružnosti v tahu	E_t	1100 ÷ 1500	MPa
Tvrdość podle Rockwella	HR	90	-
Rázová houževnatost metodou Izod	a_{iU}	0,07	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$

U polypropylenu jakož i u jiných semikrystalických plastů platí, že míra průhlednosti je závislá na nadmolekulární struktuře a odvíjí se od stupně krystalinity. Sférolity jsou mnohem větší než vlnová délka procházejícího světla (0,4 - 0,7 μm), index lomu v krystalických oblastech je tak vyšší než v oblastech amorfních. Při průchodu světla z amorfní oblasti do krystalické narazí paprsek na velké sférolity, což vede k rozptylu světla a v důsledku toho je transparentnost materiálu nižší až nulová. Lze však připravit vysoce krystalický polypropylen, který si však zachovává průhlednost. Při použití nukleačních činidel, jakými jsou např. Dibenzylideensorbitol, je možné připravit strukturu, která je tvořena sférolity o velikosti nepřekračující úroveň rozptylu světla, čímž je dosaženo znatelného snížení zákalu a výsledný materiál je transparentní. [5]

2.3.1 Využití polypropylenu

V průběhu druhé poloviny 20. století zaznamenal polypropylen po celém světě obrovský růst v oblasti výroby a použití. Od roku 1960 až do ropné krize roku 1970 byla míra růstu každoročně téměř 25 %. [8]. V roce 2013 byla celosvětová výroba polypropylenu 65 milionů tun a mezi lety 2003 a 2013 činil průměrný roční nárůst 5,2 %. Podle předpokladů by měla v roce 2018 výroba polypropylenu dosáhnout 86 milionů tun ročně, což by znamenalo zvýšení průměrného ročního nárůstu na 5,8 %. [9]

Polypropylen patří do skupiny tzv. komoditních plastů a oblast jeho použití je velmi rozmanitá. Ve většině hlavních zpracovatelských odvětví, jakými jsou automobilový a stavební průmysl, zaujímá první příčku ve spotřebě. Patří také mezi nejvýznamnější obalové materiály pro potraviny. Typickými výrobky z polypropylenu (viz obr. 2.5) jsou kelímky, misky, folie, vlákna a jiné. Na rozdíl od polyethylenu se díky lepším mechanickým vlastnostem hojně používá na součásti strojů a přístrojů ve strojírenství. Příznivá cena a možnost kopolymerace jenom zvětšují šíři uplatnění. V automobilovém průmyslu je využíván na výrobu nárazníků, dílů klimatizačních jednotek, reflektorů, skříní akumulátorů, ventilátorů a mnoho dalších. Ve stavebnictví nachází velké uplatnění pro výrobu trubek a vodních armatur na stavbu kanalizačních systémů, nádrží, septiků a malých čističek. Neméně důležitá je jeho použitelnost pro výrobu vláken. Více než jedna třetina syntetických vláken je vyrobena z PP [10]. Využití nachází pro výrobu koberců, lan, geotextilií, v textilním průmyslu, kde jsou z jeho vláken vyráběny oděvy, především pro sportovní účely. S ohledem na svou chemickou stálost a odolnost vůči sterilizačním teplotám je preferovaným materiálem ve zdravotnictví. Syndiotaktický polypropylen je vhodný pro aplikace, jakými jsou krevní sáčky a sterilní oděvy, jelikož je odolnější vůči sterilizaci gama zářením než polypropylen izotaktický. Dalšími výrobky jsou například díly injekčních stříkaček, boxy pro zdravotnický odpad, aj. [1]



Obr. 2.5 Příklady využití PP zleva injekční stříkačka [11], nápojový kelímek [12], ochranný kufrík [13]

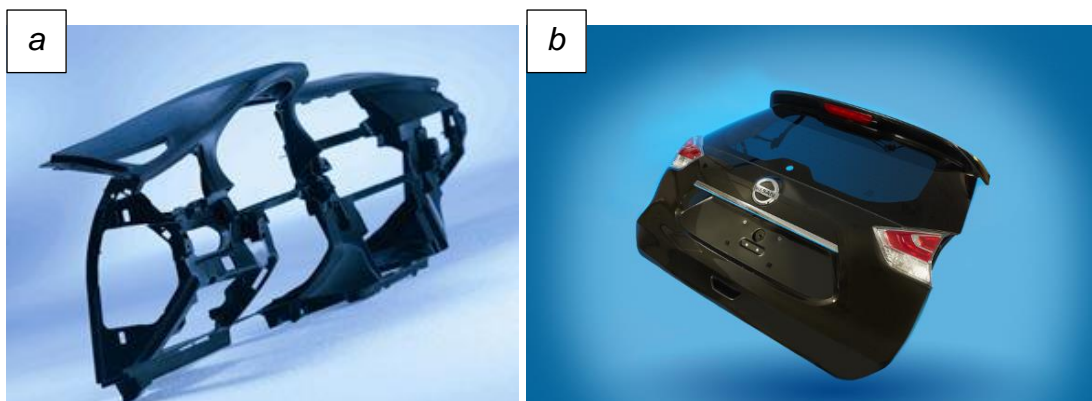
Jak již bylo nastíněno, polypropylen je významným a hojně používaným materiálem v automobilovém průmyslu. V roce 1980 byla průměrná hmotnost dílů z polypropylenu v automobilech značky Ford 5,5 kg, v roce 1985 se zvýšila na 8 kg a v roce 1990 již byla 17 kg. [5] Nejznámější použití polypropylenu pro exteriérové součásti automobilů je bezesporu nárazník (viz obr. 2.6), na jehož výrobu je použit polypropylen, který je modifikován ethylen-propylen-dién terpolymerovým kaučukem (EPDM), který zajišťuje potřebnou rázovou houževnatost i za nízkých teplot, která v případě této polymerní směsi může být až do teploty -40°C . [1] Dalšími výhodami směsi PP/EPDM je odolnost proti UV záření, vysoká rozměrová přesnost, možnost dosáhnout kvalitní povrchové úpravy, vynikající odolnost proti povětrnostním vlivům, odolnost vůči chemikáliím a nízká teplotní roztažnost ($50-80 \times 10^{-6} \text{ K}$). [5] Mezi další aplikace pro exteriérové díly patří kryty zpětných zrcátek, ochranné postranní lišty, spoilery, mřížky v nárazníku a další.



Obr. 2.6 Příklad využití modifikovaného PP v automobilovém průmyslu – přední nárazník u automobilu [14]

V oblasti použití pro interiérové díly nachází polypropylen také široké uplatnění. V současné době je většina palubních desek (viz obr. 2.7) vyráběna jako třívrstvá konstrukce, kde polypropylen plněný skelnými vlákny tvoří hlavní nosnou část, pěna z polyuretanu (PUR) tvoří výplň a jako pohledový materiál je použit polyvinylchlorid (PVC). Výjimku tvoří celopolypropylenová palubní deska, u které je hlavní nosná konstrukce z polypropylenu plněného talkem, jako výplň je použit expandovaný polypropylen (BASF) a jako pohledová vrstva je použita modifikovaná pryž (blokový kopolymer). Naprosto zásadní postavení má polypropylen v použití pro interiérové díly u nákladních automobilů (např. středová konzole, výplň A, B-sloupků a dveří) a to z důvodu vyšších vibrací, čtenějšího a hrubšího používání. Ačkoli požadavky na interiérové díly nejsou tak vysoké, jako na díly exteriérové, musí splňovat náročná estetická a bezpečnostní kritéria. Významným kritériem použitelnosti materiálu pro interiérové díly je zkouška, při které musí zkoušený materiál odolávat teplotám od - 45°C do 75°C pokud se jedná o díly, které běžně nepříjdou po delší dobu do styku se slunečním zářením, a do 105°C u dílů, které jsou slunečnímu záření vystaveny po celou dobu své životnosti. Zároveň se od materiálu určeného pro interiérové díly očekává barevná a světelná stálost stejně jako odolnost proti oděru. Z hlediska bezpečnosti je důležitým požadavkem zvýšená odolnost proti hoření a zamezení lámavosti větších komponentů na menší díly s ostrými hranami v případě nárazu. [5] Zajímavostí je již zmíněný expandovaný polypropylen (BASF), který na první pohled připomíná pěnový polystyren, od kterého se však liší pružností a soudržností. Jeho výhodnými vlastnostmi jsou výborné akustické a tepelněizolační vlastnosti, odolnost proti ropným produktům, recyklovatelnost, a především schopnost velké absorpce mechanické energie. Kromě oblasti stavebnictví, automobilového a obalového průmyslu je především využíván pro výrobu prvků pasivní bezpečnosti, kde je vzhledem ke konstrukci z uzavřených pěnových buněk izotropický a vykazuje tedy stejné vlastnosti ve všech směrech bez ohledu na směr nárazu. To jej odlišuje od vstřikovaných výrobků z polyuretanu, jejichž charakteristiky jsou přizpůsobeny pouze určitému scénáři nárazu. Důležitým odvětvím s důrazem na bezpečnost je použití BASF jako výplně cyklistických nebo lyžařských přileb, protože vydrží větší počet

nárazů bez poškození, zatímco přilby s polystyrénovou výplní pouze jediný.
[15]



Obr. 2.7 a) Palubní deska automobilu vyrobená z PP [16], b) Páté dveře automobilu vyrobené z PP směsi (vnější část) a z PP plněného skelnými vlákny (vnitřní část), o 30 % lehčí než běžné dveře z ocelových plechů [17]

2.4 Stárnutí polymeru

U polymerních materiálů dochází vlivem vnějších podmínek k nevratným změnám jejich vlastností. V závislosti na vnějším faktoru jsou popisovány různé děje jako oxidace, termooxidace, fotooxidace aj. Vzhledem k tomu, že je polymerní materiál těmito procesům vystaven v určitém časovém horizontu (řádově i desítky let), ujalo se pojmenování stárnutí plastů. Při těchto procesech dochází ke změnám ve struktuře a vlastnostech materiálu. Ve většině případů se vlastnosti zhoršují (degradují). Podle toho, v jaké fázi degradace probíhá, rozlišujeme degradaci na dva druhy, a to degradaci při zpracování a degradaci v pevném stavu. První jmenovaná probíhá výhradně během zpracování polymeru, kdy je tavenina polymeru ve zpracovatelském stroji vystavena současně vysoké teplotě a mechanickému smykovému namáhání. Průběh degradace je rychlý a velmi intenzivní. Štěpení řetězců nastane nejčastěji ve střední části polymerního řetězce, kde jsou chemické vazby vystaveny největšímu tahu, což vede k dramatickému snížení polymeračního stupně (pokud je počáteční polymerační stupeň 10 000, po degradaci klesá tento na 5000). Výsledkem je polymer s nižšími hodnotami molárních hmotností, které se projevují na zhoršení jeho mechanických a reologických vlastností. Při zpracování se degradaci nedá zcela vyhnout,

avšak může být výrazně snížena použitím přísad, především tepelných stabilizátorů. [18]

Degradace v pevném stavu zahrnuje veškeré degradační procesy, kterým může být polymerní materiál hotového výrobku vystaven a které jsou způsobeny především povětrnostními vlivy (sluneční záření, kyslík, ozon, déšť, aj.). Působením těchto vlivů dochází u polymerních materiálů ke změně fyzikálních a chemických vlastností, přičemž typickými poznávacími znaky jsou změna barvy (zežloutnutí viz obr. 2.8), ztráta lesku nebo průhlednosti, povrchové praskání dílu, a především pokles mechanických vlastností (mez pevnosti a rázová houževnatost). Mezi nejčastější procesy způsobující změnu vlastností polymerů patří oxidace, hydrolytická degradace, dehydrochlorace, depolymerace, síťování aj. Další důležitou specifikací degradace v pevném stavu je její heterogenní nebo i anizotropní povaha, která je způsobena jednak skutečností, že ke změnám u materiálu dochází směrem od povrchu, a dále pak z důvodu přítomnosti chemických příměsí, vad a nečistot. Důležitý vliv na anizotropní povahu degradace má také nadmolekulární struktura a orientace makromolekul. U semikrystalických polymerů dochází k degradaci nejdříve v amorfních oblastech, zatímco molekuly v krystalických oblastech jsou chráněny. [18]



Obr. 2.8 Typický projev stárnutí plastu-zežloutnutí [19]

K degradaci v pevném stavu dochází především v případech, kdy je polymer dlouhodobě vystaven vlivu světla a ovzduší. Proces strukturních změn vlivem těchto podmínek se označuje také jako povětrnostní stárnutí polymerů. Odbourávání polymerů, spojené se štěpením kovalentních vazeb v hlavních řetězcích makromolekul, může být výsledkem působení tepla, světla, ultrazvuku, mechanického namáhání, hydrolýzy nebo oxidace. Z hlediska mechanismu odbourávání makromolekul je možno rozlišit dvě možnosti: depolymerizaci a štěpení řetězců. [20]

Depolymerizace ve své podstatě představuje opačnou reakci k polymerizaci, při které dochází k postupnému odštěpování jednotek monomerů od konce řetězců. Nastat může pouze tehdy, zůstává-li na koncích řetězců zachováno aktivní centrum polymerizace a v uzavřeném systému může probíhat tak dlouho, dokud se neustaví rovnováha monomer – polymer odpovídající dané teplotě. Naproti tomu v otevřeném systému, kde monomer může být průběžně odváděn, probíhá depolymerizace až do úplné přeměny polymeru v monomer, pokud v průběhu reakce nedojde vlivem vedlejších reakcí k deaktivaci aktivního centra. Schopnost depolymerizovat není obecnou vlastností polymerů a úzce souvisí s chemickou strukturou monomerních jednotek. Snadno depolymerizují polymery v jejichž makromolekulách je pnutí v důsledku přítomnosti objemných substituentů, a mají proto nízkou iniciační teplotu. [20]

Druhým typem mechanismu odbourávání makromolekul je štěpení řetězců. U polymerů, které nemají sklon k depolymerizaci, dochází vlivem působení tepla k statickému štěpení makromolekul. Při opakujícím se štěpení vznikajících fragmentů řetězců rychle klesá průměrný polymerizační stupeň polymeru. Formální mechanismus tohoto štěpení řetězců je analogický hydrolýze produktů stupňovitých polyreakcí. Existují přirozeně i polymery, u nichž se současně uplatňují oba způsoby degradace, depolymerizace i statistické štěpení řetězců. Pokud tepelná degradace polymerů neprobíhá v inertní atmosféře, dochází u nich současně k oxidačnímu štěpení. Při běžných teplotách prostředí je rychlost degradace nasycených polymerů vlivem kyslíku velmi nízká. Při současném působení tepla se však oxidační reakce značně urychlují. Nejcitlivější vůči ataku jsou terciální atomy uhlíku.

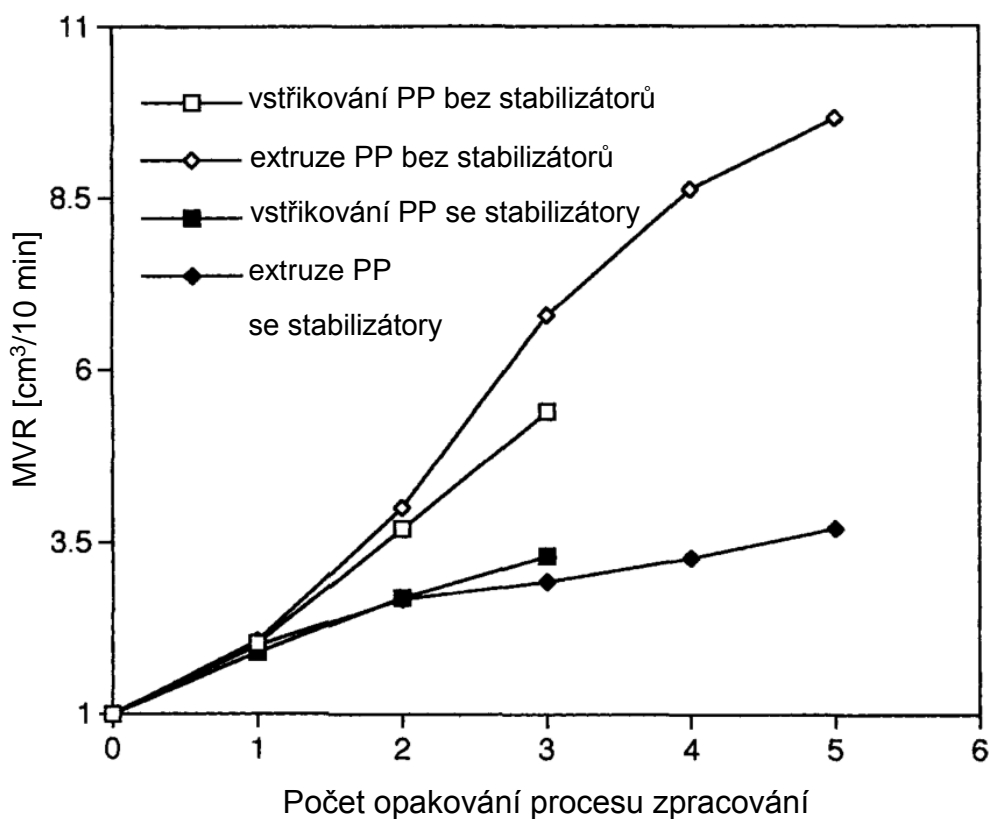
Předpokládá se, že vznik hydroperoxidových skupin je bezprostředním důvodem následujícího štěpení řetězců. Oxidační degradace je vždy doprovázena síťováním polymeru. Nenasycené polymery podléhají oxidační degradaci mnohem rychleji než polymery nasycené. V praxi je nutno inhibovat oxidaci polymerů přísadou antioxidantů. U řady polymerů jsou vazebné energie mezi substituenty a atomy hlavního řetězce nižší, než je vazebná energie mezi atomy hlavního řetězce, a proto dochází k odštěpování substituentů dříve než k vlastnímu štěpení řetězců. Z hlediska mechanismu odbourávání makromolekul je možno rozlišit dvě možnosti: depolymerizaci a štěpení řetězců. [20]

Ke štěpení polymerních řetězců i jejich síťování dochází také vlivem záření. Způsob interakce polymeru se zářením závisí na typu záření, struktuře polymeru a teplotě. Příkladem jsou některé vinylové polymery, které za zvýšené teploty vlivem UV nebo viditelného záření převážně depolymerizují, zatímco při běžné teplotě prostředí dochází převážně ke štěpení řetězců a síťování. [20]

2.4.1 Degradace polypropylenu

U polypropylenu dochází, jak již bylo zmíněno, ke dvěma druhům degradace. Při degradaci během zpracování je tavenina polypropylenu ve zpracovatelském stroji vystavena zvýšené teplotě a smykovému namáhání vzniklého od šneku. Působením teploty a smykového namáhání dochází za přístupu kyslíku k oxidační degradaci, která se projevuje štěpením řetězců na kratší části, což má za následek pokles molekulové hmotnosti. Při každém dalším zpracování, při kterém bude polypropylen vystaven zvýšené teplotě plastifikační jednotky a smykovému namáhání šneku, dojde ke zkrácení řetězců makromolekul, které se významně promítá do reologických vlastností. Na obrázku (viz obr. 2.9) je patrná změna indexu toku taveniny (MVR) způsobená opakovaným zpracování polypropylenu. V každém cyklu zpracování došlo k degradaci (štěpení řetězce) a tím ke zkrácení makromolekul, které se projevilo zvýšenou tekutostí. [21]

Degradace polypropylenu v pevném stavu probíhá ve výrazně delším časovém horizontu, než je tomu u degradace během zpracování. Z důvodu přítomnosti terciálních uhlíků, které jsou velmi náchylné k oxidační destrukci, je PP mnohem méně odolný vůči povětrnostním vlivům (především proti slunečnímu záření), než PE. Již po několika týdnech, kdy je nestabilizovaný PP vystaven slunečnímu záření, dochází ke křehnutí, k povrchovým prasklinám, změně barvy a k výraznému poklesu mechanických vlastností (mez pevnosti, rázová houževnatost, tažnost) V závislosti na intenzitě slunečního záření a tloušťce materiálu se pohybuje životnost PP od 1 do 4 měsíců. Proces poklesu mechanických vlastností u PP lze vysvětlit štěpením makromolekul na menší části, což má za následek snížení relativní molekulové hmotnosti. [22]



Obr. 2.9 Vliv opakování procesu zpracování polypropylenu (stabilizovaného a nestabilizovaného) na jeho index toku taveniny [21]

2.5 Vlivy prostředí na proces stárnutí

Je třeba si uvědomit, že ve většině reálných situací, kterým je plastový výrobek během své životnosti vystaven, na něj nepůsobí izolovaně pouze jeden z atmosférických vlivů, nýbrž je vystaven kombinací několika. Účinek více vlivů působících současně však nemusí být prostým součtem účinku jednotlivě působících, ale může zde nastat tzv. synergický efekt, kdy dva současně působící vlivy vytváří účinek, který je mnohem větší než součet účinků jednotlivých vlivů.

2.5.1 Vliv světelného záření

Sluneční záření má ze všech popsaných vlivů největší účinek na stárnutí polymerů. Působením paprsků ultrafialového záření dochází k porušení vazby mezi dvěma atomy v řetězci makromolekuly a dojde tak k rozpadu makromolekuly na kratší celky, které snadněji reagují se vzdušným kyslíkem. Polypropylen není schopný absorbovat světelné záření o vlnové délce nad 250 nm a je pro něj tedy nebezpečné zejména ultrafialové záření o vlnové délce 290-400 nm. Bylo zjištěno, že při vystavení polypropylenového vzorku (tloušťky 1 mm) 1000 hodinám ultrafialového záření, dojde ke snížení tažnosti až o 50 % [1]

2.5.2 Vliv kyslíku

Kyslík dosahuje největšího účinku degradace v kombinaci s výše popsaným slunečním zářením. Vliv kyslíku je významný i v případech, kdy je materiál skladován v prostorech bez přístupu světla. U takového materiálu se vliv kyslíku neprojevuje ihned, ale až během zpracování nebo poté, co je vystaven zvýšené teplotě, slunečnímu záření nebo mechanickému namáhání. Chemická struktura polymeru značně ovlivňuje jeho reaktivnost s kyslíkem. Důležitým faktorem je především přítomnost terciálních vazeb C-H, přičemž nejméně odolné proti oxidaci jsou polymery obsahující dvojně vazby. [22]

2.5.3 Vliv ozonu

Koncentrace ozonu se odvíjí zejména od geografické polohy, ročního období a meteorologických podmínek. V koncentracích, v jakých se ozon při zemském povrchu vyskytuje, způsobuje stejnou míru degradace jako kyslík, avšak proces probíhá rychleji. Největší hrozbu představuje ozon pro nenasycené kaučuky, u kterých způsobuje štěpení řetězce nebo zesítnění. Pokud je nenasycený kaučuk v přítomnosti ozonu navíc vystaven mechanickému namáhání, dochází u něj ke vzniku trhlin. Typickým příkladem jsou trhlinky na povrchu pneumatik (viz obr. 2.10). [1]



Obr. 2.10 Trhlinky na povrchu pneumatik vzniklé současným působením ozonu a mechanického namáhání [1]

2.5.4 Vliv vody

Působení vody představuje nebezpečí pro plniva a aditiva, které jsou ve vodě rozpustné. U navlhavých polymerů může docházet, zejména za vysokých teplot nebo v přítomnosti kyselin a zásad, k hydrolýze. Přítomnost vody způsobuje změnu rozměrů a změnu fyzikálních a mechanických vlastností. [1]

2.5.5 Vliv tepla

V běžných atmosférických podmínkách nedosahuje teplota na povrchu polymerů takové hodnoty, aby přímo způsobovala degradaci. Svůj význam však představuje z pohledu rychlosti chemických reakcí a může také způsobovat vytěkávání stabilizátorů, změkčovadel a jiných aditiv. Svoji důležitost teplota představuje v případech, kdy dochází k vystavení polymeru výkyvům teplot a takto teplotně exponovaný materiál nemůže rozdíly teplot vyrovnávat změnou rozměru. V takovém případě pak dochází k vzniku vnitřního pnutí, které urychluje stárnutí a může vést ke vzniku trhlinek. [5]

2.5.6 Vliv atmosférických nečistot

Vliv atmosférických nečistot lze rozdělit na vliv tuhých a plyných nečistot. Typickými příklady tuhé nečistoty jsou malé částičky písku, saze, popelu aj. Za působení větru mohou tyto částičky mechanickým způsobem narušovat povrch polymerů. Jako plyné nečistoty v atmosféře lze označit plyné látky, které u některých polymerů způsobují hydrolyzu (např. uhlovodíky, oxidy síry a dusíku). [1]

2.6 Stabilizátory

Aby mohly být polymery používány v běžných podmínkách působení atmosféry a UV záření, musí být stabilizovány příslušnými aditivy. Tyto přísady zajišťují, aby u materiálu nedocházelo během zpracování a následně při používání výrobku k degradaci a tím ke ztrátě původních fyzikálních, a především mechanických vlastností. Nejčastěji jsou přísady přidávány již před zpracováním nebo jsou aplikovány po zpracování na povrch hotového výrobku. Typ aditiv se může lišit s ohledem na požadavky konkrétní aplikace.

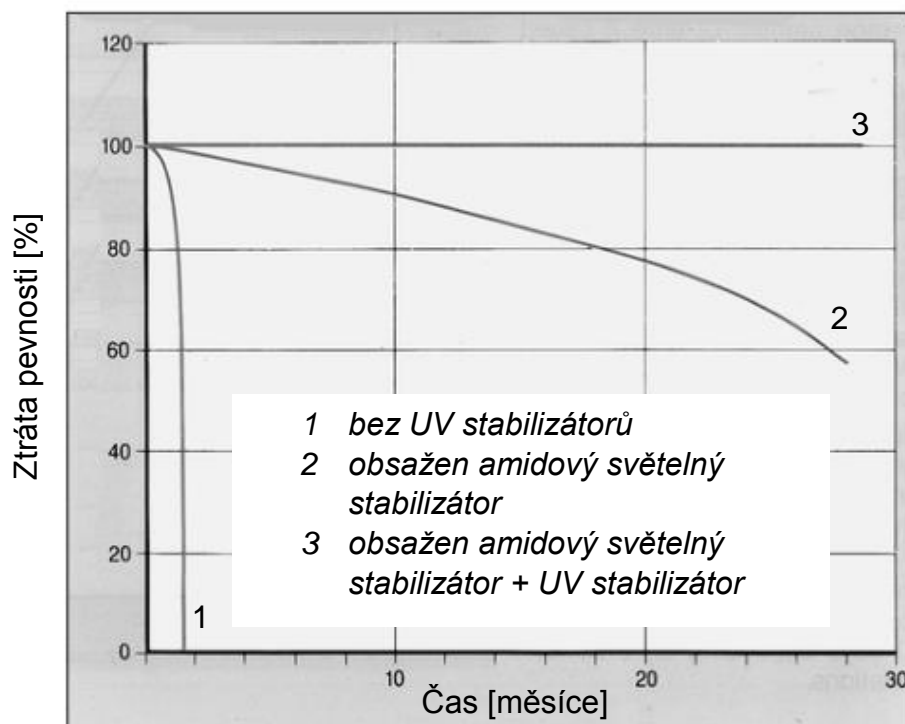
2.6.1 Tepelné stabilizátory

Tepelné stabilizátory jsou látky, které jsou přidávány za účelem zabránit degradaci polymeru během zpracování. U některých polymerů je hranice mezi teplotou zpracování a teplotou rozkladu velmi tenká, a je proto nezbytné, do těchto polymerů při zpracování přidávat vhodné tepelné stabilizátory. Hlavním požadavkem na tepelný stabilizátor je v první řadě zamezit štěpení chlorovodíku, popř. odštěpený chlorovodík odstraňovat, aby nedocházelo ke korozi zpracovatelských zařízení. Dalším požadavkem je zabránění vzniku barevných struktur, které jsou způsobeny tepelnou destrukcí. V neposlední řadě je pro tepelný stabilizátor důležitý předpoklad být snášitelný s polymerem a nesnižovat jeho mechanické vlastnosti. Díky postupnému vývoji a zdokonalování došlo k vytvoření tepelných stabilizátorů, které umožňují zpracovávat polymer i nad teplotou, při které by již u čistého polymeru docházelo k rozkladu. V zásadě lze tepelné stabilizátory rozdělit na dva druhy. Prvním jsou stabilizátory založené na solích anorganických i organických kyselin obsahující kationty Pb, Zn, Mg, Ca. Druhým typem jsou stabilizátory organické, mezi které se řadí např. epoxidové sloučeniny, stabilizátory na základě močoviny a jejích derivátů. [23]

2.6.2 Světelné stabilizátory

Nejnebezpečnějším zářením je pro polymery ultrafialové (UV) záření. UV stabilizátory fungují jako optické filtry, které absorbují ultrafialové záření a přebytečnou energii uvolňují jako teplo. Vlivem slunečního záření dochází ke zkracování řetězců makromolekuly, což má za následek snižování mechanických vlastností. obr. 2.11 zobrazuje vliv UV stabilizátorů na zachování pevnosti PP kopolymeru vystaveného slunečnímu záření. Účinnost UV stabilizátorů je ovlivněna tloušťkou dílu, kdy u výrobků s větší tloušťkou je dosaženo vyšší účinnosti než u tenkých dílů a folií, u kterých můžou stabilizátory ztrácet svoji účinnost i přes jejich vysokou koncentraci. Jednotlivé UV stabilizátory se odlišují podle velikosti absorpčního pásma (od 230 do 400 nm). Množství stabilizátorů obsažených v polymeru se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 2 % a je závislé na typu stabilizátoru, tloušťce

dílu, použití materiálu a na obsahu ostatních aditiv. Obsah ostatních přísad může ovlivňovat správnou funkci UV stabilizátorů (např. retardéry hoření). Mezi nepoužívanější světelné stabilizátory patří deriváty benzofenonu, kyseliny salicylové, benzotriazolu a další. [5]

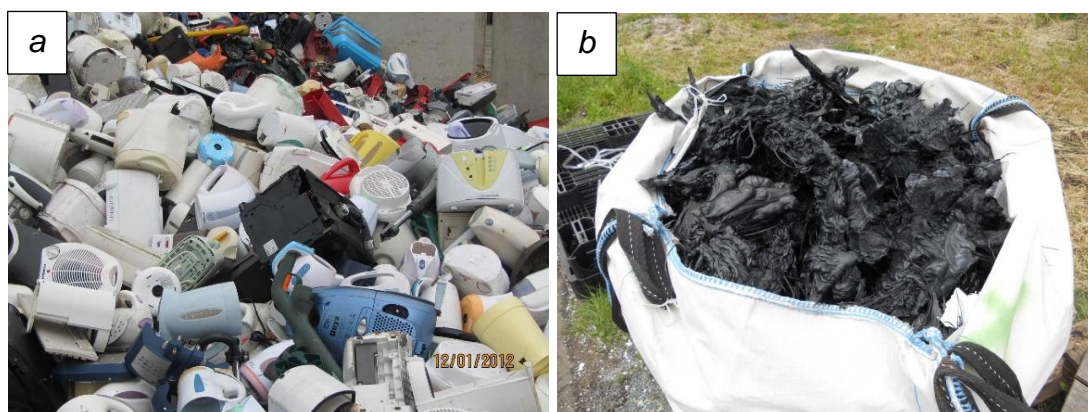


Obr. 2.11 Vliv UV stabilizátorů na zachování pevnosti PP kopolymeru vystaveného slunečnímu záření [5]

2.7 Polymerní odpad

Obecně lze plastový odpad rozdělit na dva základní druhy. Těmi jsou technologický a užitný odpad. Technologický odpad (viz obr. 2.12b) vzniká při samotné výrobě dílů a označujeme tak vtokové systémy, odřezky, odstříky a především také hotové výrobky, které nesplňují požadavky kvality na tvar, rozměry a vlastnosti. Z hlediska čistoty se jedná o relativně kvalitní materiál, který se svými vlastnostmi může srovnávat s původním, dosud nezpracovaným materiálem a může být tedy vrácen do výroby, kde je ve specifickém množství (maximálně 20 %, což je limitní množství, které by ještě nemělo mít negativní vliv na výsledné vlastnosti a chování produktu) přidáván k nezpracovanému materiálu. V případě užitného odpadu

(viz obr. 2.12a) se jedná o plastové díly a výrobky, které došly na konec své životnosti a které byly používány v rozdílných aplikacích např. domácí spotřebiče, elektronika, automobilový průmysl aj. V porovnání s technologickým odpadem je zde hlavním rozdílem proces stárnutí, který způsobuje nevratné změny vlastností plastů. Dalším neméně důležitým rozdílem je znečištění, kterému je užitný odpad vystaven. [4]



Obr. 2.12 a) užitný odpad [24], b) technologický odpad [25]

Užitný nebo technologický odpad může být vrácen zpět do výroby ve dvou formách. První je drť (neboli regenerát), který je ve formě rozemletých částic s velkou distribucí jejich velikostí. Druhým typem je regranulát, který má formu standardních granulí. Výhodou regranulátu jsou minimální rozdíly ve velikostech částic (granulí), které jsou s původním materiálem smíchávány, což výrazným způsobem přispívá k přípravě velmi homogenní taveniny a k optimální distribuci regranulátu v celém objemu připravené dávky. Nevýhodou je však časově i cenově náročnější příprava regranulátu a smykové namáhání při výrobě. Nevýhoda drti je v obsahu prašnosti.

3 Experimentální část

Experimentální část této diplomové práce se zabývá studiem vlivu klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s podílem recyklátu. Byl porovnáván rozdíl mezi vlastnostmi materiálu, který v prvním případě obsahoval recyklát, vystavený simulovanému exteriérovému klimatu, a v druhém případě obsahoval recyklát vystavený simulovanému interiérovému klimatu. Pro experiment byl dodán materiál zadavatelem Škodou Auto a.s. Jednalo se o granulát materiálu PP Sabic CX 03-82, který je určen pro aplikace v automobilovém průmyslu a který obsahoval 15 % masterbatche Perlgrau Y20, který je dle informací od dodavatele materiálu na bázi PE matrice. Z materiálu byly vstřikováním zhotoveny destičky o rozměrech 270x100x2 mm, které byly následně rozloženy v interiéru automobilu a zároveň na různých místech jeho exteriéru. Vozidlo bylo následně umístěno do komory sluneční simulace, ve které po dobu 25 dnů (600 hod) na exteriér vozidla působilo UV záření při teplotách až 90 °C. Interiér vozidla byl vystaven působení teplot do 85 °C, ale bez působení UV záření. Tyto podmínky by měli simulovat působení atmosféry na automobil v klimatu střední Evropy po dobu několika let. Z důvodu utajení informací nebyly od zadavatele obdrženy přesnější informace o typu komory, přesných teplotách, vlhkosti a UV záření.

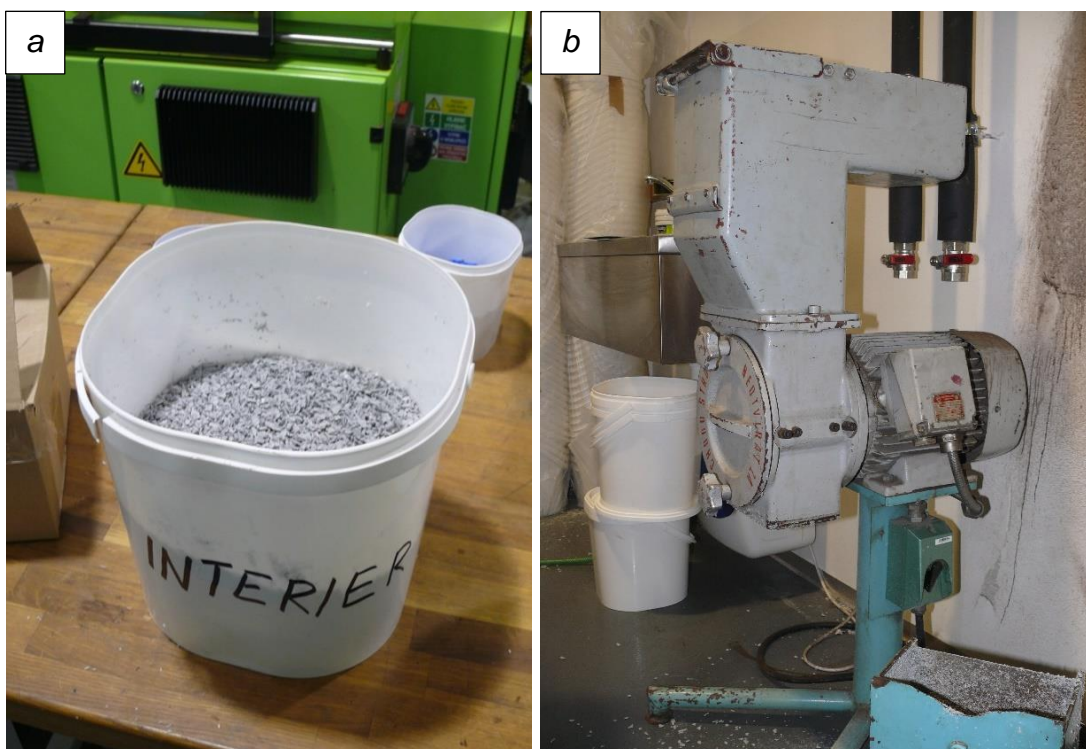
Pro zjištění vlivu rozdílného klimatického stárnutí na vlastnosti materiálu, byly na zkušebních vzorcích provedeny zkoušky reologických, termických a mechanických vlastností. Pro ověření, zda u materiálu došlo k degradaci způsobenou štěpením řetězců makromolekul (tím zkracování délky makromolekul), a tím zvýšení tekutosti, byla provedena zkouška objemového indexu toku taveniny, která je hlavní vstupní zkouškou určenou k ověření kvality materiálu. Pro ověření mechanických vlastností byly následně provedeny zkoušky stanovení tahových, ohybových a vrubových vlastností. Celý experiment uzavírala termická analýza metodou DSC, která umožňuje stanovení nadmolekulární struktury polymeru.

3.1 Příprava zkušebních těles

V souladu se zadáním byly vyrobeny výstřiky s různým podílem zestárlého recyklátu. V první fázi byl vystárlý materiál nejprve rozemlet na drť (viz obr. 3.1 a) za pomoci nožového mlýnu (viz obr. 3.1 b) a poté byla drť přimíchána do materiálu PP Sabcic CX 03-82. Byly vytvořeny směsi v šesti různých šaržích s hmotnostním procentuálním obsahem 10, 20, 30, 50, 75, 100 zestárlého recyklátu pro oba vzorky (interiér, exteriér). Celkem tedy bylo vytvořeno 12 různých šarží a byly pracovně rozděleny a označeny podle tab. 3.1.

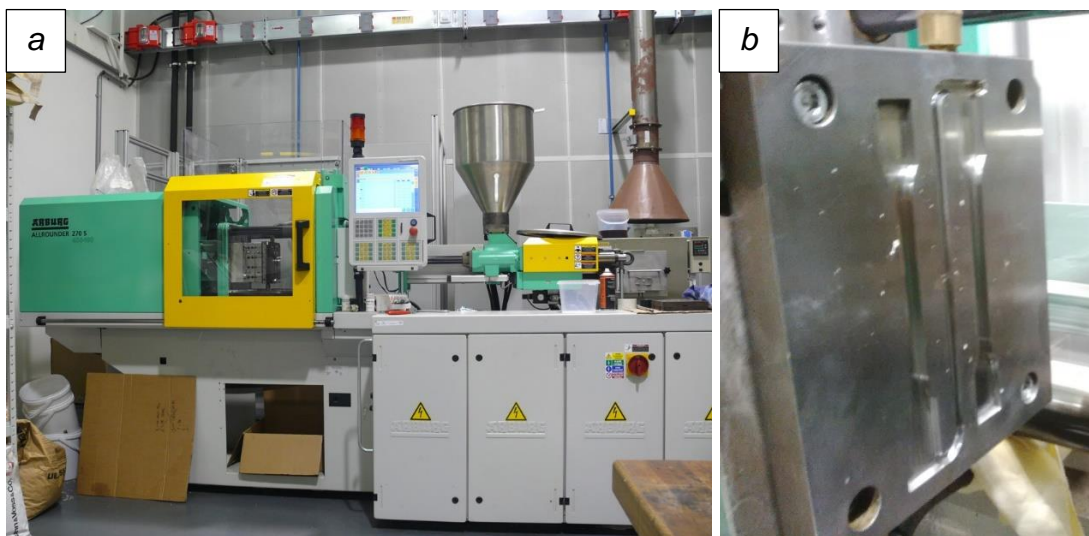
Tab. 3.1 Rozdělení a označení vzorků

Obsah zestárlého recyklátu					
10 %	20 %	30 %	50 %	75 %	100 %
Interiér 10	Interiér 20	Interiér 30	Interiér 50	Interiér 75	Interiér 100
Exteriér 10	Exteriér 20	Exteriér 30	Exteriér 50	Exteriér 75	Exteriér 100



Obr. 3.1 a) nadrcený materiál, b) nožový mlýn

Druhá fáze přípravy vzorků byla vstřikování zkušebních těles z připravených směsí namíchaného materiálu. Vstřikování probíhalo na vstřikovacím stroji Arburg 270 S 400-100 (viz obr. 3.2a) a v souladu s normou ČSN EN ISO 1873-2 byla zhotovena zkušební tělesa typu 1A. Pro výrobu zkušebních těles byla použita univerzální dvoudesková vstřikovací forma (viz obr. 3.2b) odpovídající tvaru zkušebního tělesa dle ČSN EN ISO 3167.



Obr. 3.2 a) vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100, b) vstřikovací forma

V poslední fázi přípravy zkušebních těles bylo třeba z každé šarže část vystříknutých zkušebních těles upravit do požadovaného tvaru a rozměru (zkouška ohybem a zkouška vrubové houževnatosti metodou Charpy).

3.2 Analýza reologických vlastností

Pro stanovení reologických vlastností byla použita zkouška Stanovení objemového indexu toku taveniny (MVR). Objemový index toku taveniny je definován jako rychlost vytlačování roztaveného plastu tryskou definované délky a průměru za definované teploty, zatížení a polohy pístu ve válci vytlačovacího plastometru. Zkouška byla provedena na kapilárním výtlačném plastometru Melt flow tester fy. Ceast S.p.A. (viz obr. 3.3) a v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1. [26] Před samotným měřením bylo nejprve

nutné vyhřát pracovní válec na teplotu 230 °C po dobu minimálně 15 min. Poté byla do pracovního válce vložena standardní tryska o jmenovitém vnitřním průměru 2,095 mm a pomocí šoupěte byla tryska uzavřena. Následovalo nasypání malých kousků materiálu do válce plastometru za současného pěchování ruční tyčkou. Po naplnění nad minimální mez byl do válce vložen píst, který se zatížil závažím 2,16 kg. Po dobu 5 min byl materiál předehříván a poté byla posunutím šoupěte tryska otevřena a roztavený plast mohl vytékat. Měřicí zařízení zaznamenávalo čas, za který píst urazí dráhu 30 mm a následně vypočítalo hodnotu indexu toku taveniny, který je pro všechny šarže uveden v tab. 3.2.



Obr. 3.3 Kapilární výtlačný plastometr Melt flow tester Ceast S.p.A.

Tab. 3.2 Střední hodnoty objemového indexu toku taveniny

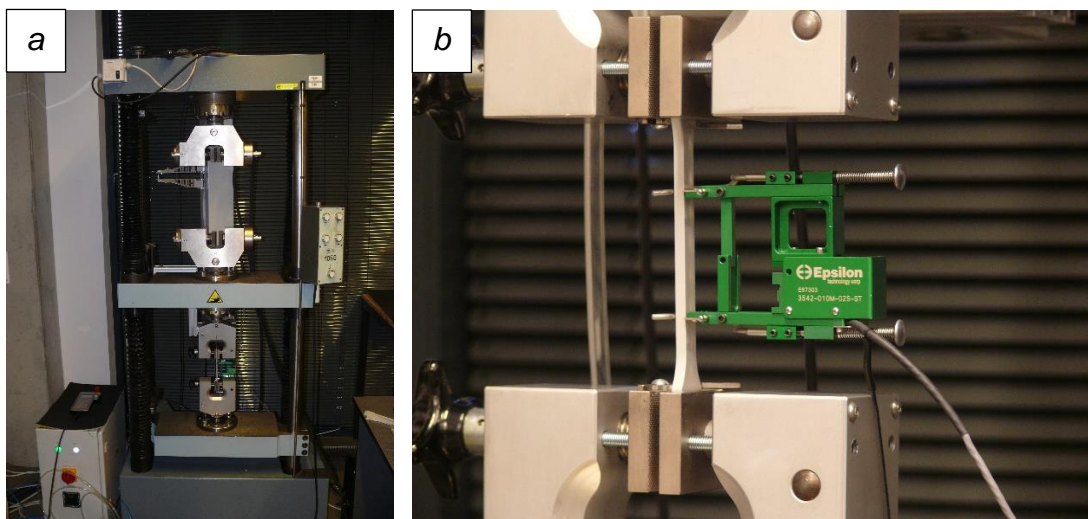
	Exteriér	Interiér
Šarže [%]	MVR [cm ³ /10 min]	MVR [cm ³ /10 min]
10 %	12,8 ± 0,2	13,3 ± 0,2
20 %	13,3 ± 0,2	13,3 ± 0,3
30 %	13,0 ± 0,3	13,1 ± 0,1
50 %	12,6 ± 0,2	12,7 ± 0,2
75 %	12,6 ± 0,2	12,5 ± 0,2
100 %	12,8 ± 0,3	12,6 ± 0,3

3.3 Analýza mechanických vlastností

Pro ověření mechanických vlastností byly provedeny zkoušky stanovující tahové, ohybové a vrubové vlastnosti.

3.3.1 Stanovení tahových vlastností

Měření probíhalo na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.4a), kde byl zkušební vzorek upnut do čelistí stroje tak, aby osa zkušebního tělesa byla rovnoběžná s osou stroje. Měřenými vlastnostmi byly modul pružnosti v tahu E_t , mez pevnosti v tahu σ_m a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ε_{tb} . Zkouška probíhala při podmínkách definovaných normou ČSN EN ISO 527-1/2. [27] Pro stanovení meze pevnosti v tahu σ_m a jmenovité poměrného prodloužení při přetržení ε_{tb} bylo zkušební těleso zatěžováno až do stavu jeho přetržení při konstantní rychlosti 50 mm/min. Stanovení modulu pružnosti v tahu probíhalo za použití průtahoměru Epsilon – 3542-010M-025-ST (viz obr. 3.4b) a za snížené rychlosti 1mm/min dle normy ČSN EN ISO 1873-2. [28] Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.3 a tab. 3.4.



Obr. 3.4 a) trhací zařízení TiraTest 2300, b) měření napětí v tahu s použitím průtahoměru

Tab. 3.3 Střední hodnoty tahových vlastností materiálu obsahující recyklát vystárlý v exteriérových podmínkách

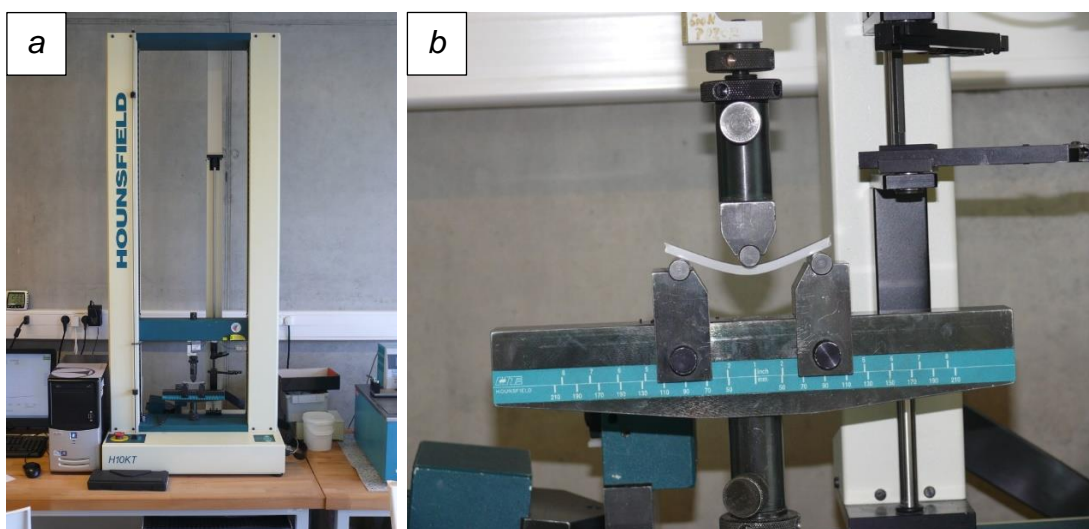
Exteriér			
Šarže [%]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
10 %	21,4 ± 0,2	236,7 ± 122,9	1141,5 ± 29,2
20 %	21,3 ± 0,2	238,9 ± 103,6	1115,1 ± 46,2
30 %	21,1 ± 0,2	227,9 ± 122,1	1145,6 ± 31,5
50 %	20,6 ± 0,1	164,1 ± 89,2	1137,3 ± 35,5
75 %	20,2 ± 0,2	199,2 ± 103,2	1096,4 ± 32
100 %	19,6 ± 0,5	116,6 ± 38,6	1070,7 ± 36,8

Tab. 3.4 Střední hodnoty tahových vlastností materiálu obsahující recyklát vystárlý v interiérových podmínkách

Interiér			
Šarže [%]	σ_m [MPa]	ϵ_{tb} [%]	E_t [MPa]
10 %	21,6 ± 0,2	269,6 ± 115,0	1118,7 ± 39,9
20 %	21,4 ± 0,1	242,5 ± 104,6	1132,6 ± 39,8
30 %	21,2 ± 0,1	251,3 ± 115,5	1138,5 ± 35,8
50 %	20,8 ± 0,1	213,8 ± 107,4	1085,3 ± 43,6
75 %	20,1 ± 0,1	117,9 ± 41,4	1096,9 ± 20,9
100 %	19,4 ± 0,2	167,3 ± 52,8	1067,3 ± 45,6

3.3.2 Stanovení ohybových vlastností

Při zkoušce ohybem představuje zkušební těleso nosník na dvou podporách, který je zatěžován silou uprostřed (viz obr. 3.5b). Metoda se používá ke zjišťování chování zkušebních těles při namáhání ohybem a pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací za definovaných podmínek. Podstatou zkoušky je zatěžování zkušebního tělesa, volně podepřeného dvěma podpěrami, přítláčným trnem uprostřed jejich rozpětí (v případě tříbodového ohybu). Měření bylo provedeno za podmínek, které předepisuje norma ČSN EN ISO 178. [29] Zkušební těleso ve tvaru hranolu (o rozměrech 80 x 10 x 4 mm) připravené ze střední části vystříknutého zkušebního tělesa bylo umístěno na dvě podpory zkušebního zařízení HOUSENFIELD H10KT (viz obr. 3.5a) a zatěžováno trnem, který se pohyboval konstantní rychlostí 2 mm/min a působil na zkušební těleso až do dosažení smluvního průhybu za mezí pevnosti v ohybu. Měření bylo provedeno vždy na pěti vzorcích z každé šarže. Naměřenými hodnotami byly mez pevnosti v ohybu σ_{FM} , napětí při deformaci 0,05 % σ_1 a napětí při deformaci 0,25 % σ_1 , z kterých byl dopočítán modul pružnosti v ohybu E_f . Průměrné hodnoty mezí pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou uvedeny v tab. 3.5.



Obr. 3.5 a) Zkušební zařízení pro zkoušku ohybem HOUSENFIELD H10KT,
b) Zkouška ohybem

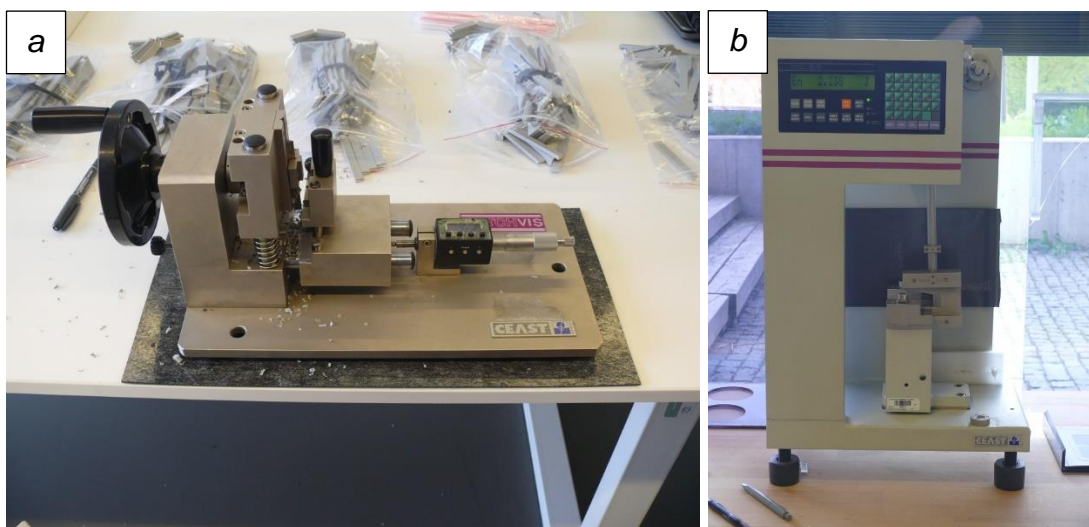
Tab. 3.5 Střední hodnoty ohybových vlastností

Šarže [%]	Interiér		Exteriér	
	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
10 %	1001,1 ± 17,6	28,6 ± 0,1	986,3 ± 7,1	27,7 ± 0,2
20 %	989,2 ± 24,0	28,0 ± 0,2	968,5 ± 17,5	27,3 ± 0,1
30 %	950,6 ± 16,2	27,4 ± 0,1	968,6 ± 17,3	26,8 ± 0,1
50 %	954,0 ± 21,4	27,0 ± 0,2	935,7 ± 18,7	26,1 ± 0,2
75 %	986,2 ± 11,8	26,3 ± 0,2	929,7 ± 15,1	26,7 ± 0,1
100 %	971,5 ± 7,3	25,3 ± 0,1	923,8 ± 11,1	26,0 ± 0,1

3.3.3 Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy

Měření vrubové houževnatosti probíhalo za podmínek předepsaných normou ČSN EN ISO 179-1. [30] Před samotným měřením musely být nejprve zkušební tělesa (o rozměru 80 x 10 x 4 mm) opatřena vrubem typu A. Vytvoření vrubu na zkušebním tělese probíhalo pomocí mechanického vrubovacího zařízení CEAST opatřeného digitálním mikrometrem (viz obr. 3.6a) a podle normy ČSN EN ISO 1873-2. Zkouška vrubové houževnatosti Charpy byla provedena při teplotě (kondicionování) 23 °C a při teplotě – 30 °C. Měření probíhalo na zkušebním zařízení Ceast Resil 5.5 (viz obr. 3.6b) a před měřením prvního vzorku bylo nejprve kalibrováno rázem na prázdno, při kterém je odečtena ztráta třením uložení kyvadla. Energie zvoleného kladiva byla 5 J pro zkoušku při 23 °C a 0,5 J při -30 °C tak aby odpovídala 10-ti až 80-ti % energie potřebné na přerušení tělesa. Zkušební těleso bylo umístěno ve vodorovné poloze na podpěry zkušebního zařízení tak, aby břit rázového kyvadla dopadl přesně do jeho středu, přičemž vrub musí být na opačné straně, než je veden směr rázu. Následně došlo k umístění kyvadla do pracovní polohy a zaaretování. Po vynulování měřicího zařízení bylo kyvadlo uvolněno a po přeražení vzorku zaznamenalo měřicí zařízení korigovanou energii spotřebovanou pro přeražení vzorku. Pro každou šarži

bylo vždy změřeno min. 10 vzorků. U vzorků měřených při teplotě 23 °C došlo ve všech případech k částečnému přeražení typu P a u vzorků měřených při teplotě -30 °C k přeražení typu C. Střední hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.6.



Obr. 3.6 a) vrubovací zařízení CEAST s digitálním mikrometrem, b) zkušební zařízení Ceast Resil 5.5

Tab. 3.6 Střední hodnoty vrubových houževnatostí při běžné teplotě 23 °C a při teplotě -30 °C

	23 °C		-30 °C	
	Interiér	Exteriér	Interiér	Exteriér
Šarže [%]	a_{cA} [kJ/m ²]	a_{cA} [kJ/m ²]	a_{cA} [kJ/m ²]	a_{cA} [kJ/m ²]
10 %	61,6 ± 0,02	62,2 ± 0,04	4,7 ± 0,01	4,2 ± 0,01
20 %	63,7 ± 0,04	64,6 ± 0,04	4,7 ± 0,01	5,0 ± 0,02
30 %	64,2 ± 0,03	65,7 ± 0,05	5,7 ± 0,02	5,0 ± 0,02
50 %	65,5 ± 0,04	67,9 ± 0,05	4,6 ± 0,03	4,7 ± 0,02
75 %	68,3 ± 0,03	69,6 ± 0,04	4,3 ± 0,01	4,1 ± 0,02
100 %	69,9 ± 0,03	68,7 ± 0,05	4,4 ± 0,01	3,7 ± 0,01

3.4 Termická analýza metodou DSC

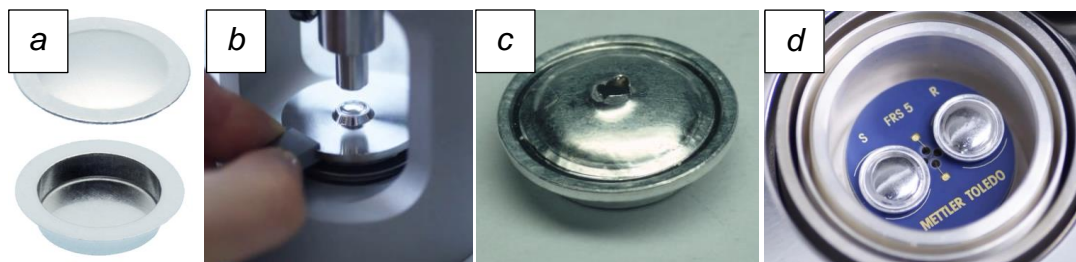
Pro zjištění průběhu procesů, spojených s fyzikálními a chemickými ději v polymeru, byla použita metoda Diferenční snímací kalorimetrie (Differential scanning calorimetry – DSC). Sledovanými tepelnými efekty byly změny entalpie krystalizace ΔH_c , změna entalpie tání ΔH_m , teplota krystalizace $T_{p,c}$ a teplota tání $T_{p,m}$.

3.4.1 Příprava vzorků pro DSC analýzu

Pro experimentální měření byly použity vzorky o hmotnosti $10,8 \pm 0,2$ mg. Vzorky byly odebrány ze středu zkušebních těles a jejich hmotnost zvážena na laboratorní analytické váze Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (viz obr. 3.7) s přesností 0,01 mg a následně zalisovány do hliníkových kelímků s rovným dnem a víčkem (viz obr. 3.8), které se vyznačují velkou tepelnou vodivostí a zároveň jsou fyzikálně i chemicky inertní vůči zkoušenému vzorku za podmínek měření. Zalisovaný vzorek byl následně vložen do zásobníku DSC zařízení a odtud posléze vkládán pomocí automatického manipulátoru do měřící cely.



Obr. 3.7 Analytická váha Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [31]



Obr. 3.8 Postup přípravy vzorku pro DSC analýzu a) kelímek s víčkem, b) zalisování vzorku do kelímku, c) zalisovaný vzorek v kelímku, d) kelímek v kalorimetrické cele DSC zařízení

3.4.2 Popis měření a vyhodnocení DSC křivek

Stanovení změny entalpie krystalizace ΔH_c , změny entalpie tání ΔH_m , teploty krystalizace $T_{p,c}$ a teploty tání $T_{p,m}$ bylo provedeno na přístroji Mettler Toledo DSC 1 (viz obr. 3.9) s tepelným senzorem FSR5 a s připojeným chladícím agregátem (intracoolerem). Zkoumaný vzorek a reference (referenční vzorek - vzduch, resp. prázdný zalisovaný kelímek) jsou umístěny na samostatných čidlech termoelektrického disku v kalorimetrické cele.



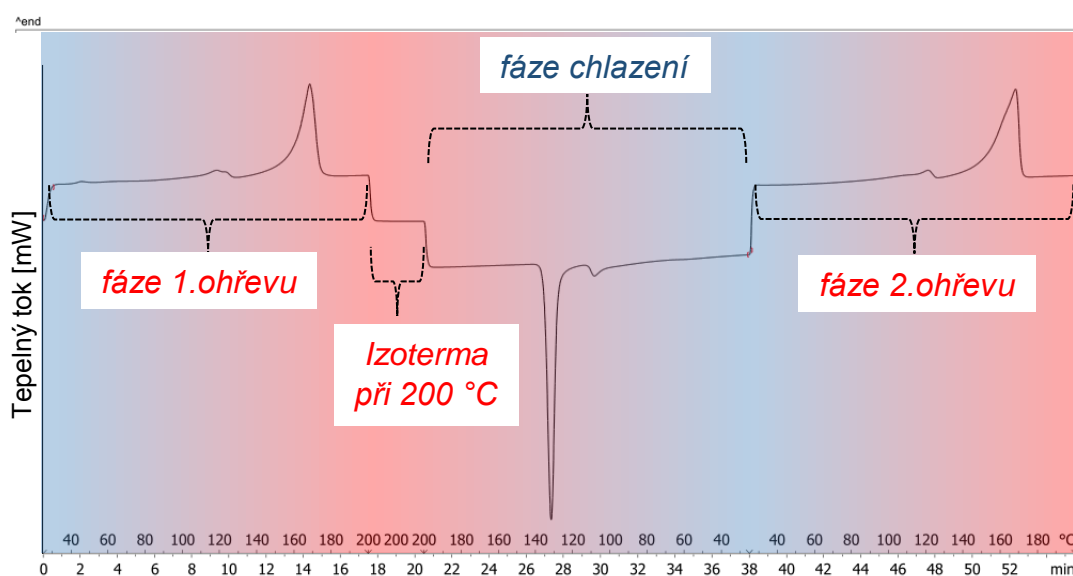
Obr. 3.9 Mettler Toledo DSC 1 [32]

V souladu s ČSN EN ISO 11357-1 jsou v technické praxi studované vzorky vystaveny dvěma teplotním cyklům s konstantní rychlostí ohřevu a chlazení (viz obr. 3.10). Výsledky prvního cyklu odráží výchozí stav vzorku, který je ovlivněn tepelnou historií (např. při jeho zpracování) a provádí se do roztavení vzorku, kdy materiál dosáhne rovnovážného stavu. Druhé měření

(druhý teplotní cyklus) se provádí po ochlazení vzorku, kdy došlo k odstranění tepelné historie polymeru a umožňuje tak skutečnou charakterizaci fyzikálních vlastností materiálu. Podrobně popsání parametry použitého teplotního programu jsou uvedeny v tab. 3.7.

Tab. 3.7 DSC teplotní program

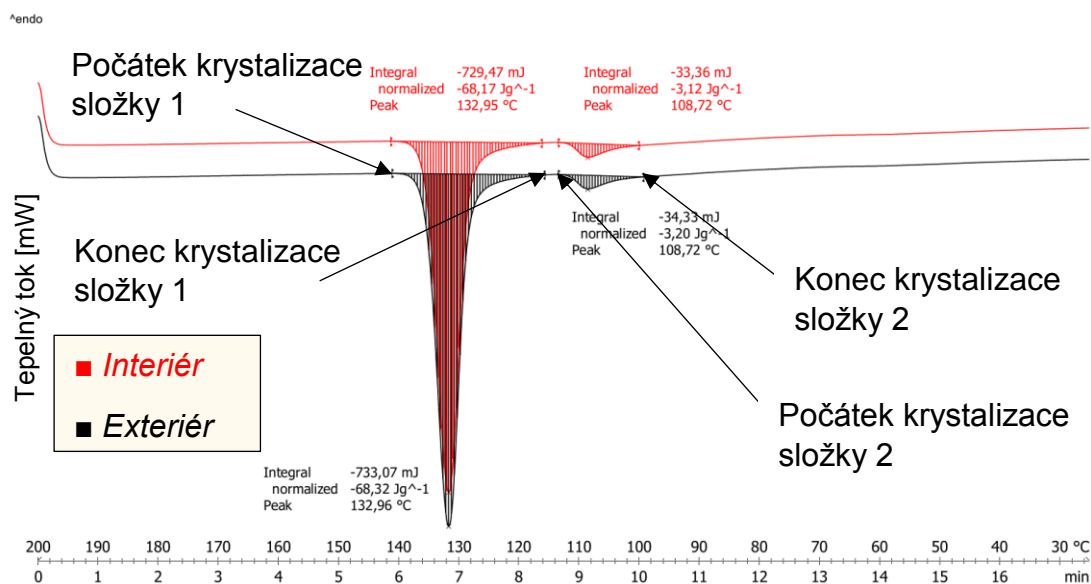
DSC teplotní program		
Počáteční teplota ohřevu	25	[°C]
Konečná teplota ohřevu	200	[°C]
Rychlost ohřevu	10	[°C · min ⁻¹]
Počáteční teplota ochlazování	200	[°C]
Konečná teplota ochlazování	25	[°C]
Rychlost ochlazování	10	[°C · min ⁻¹]
Doba výdrže na teplotě 200 °C	3	min
Proplachovací plyn	dusík	—
Proudící rychlost proplachovacího plynu	50	[ml · min ⁻¹]



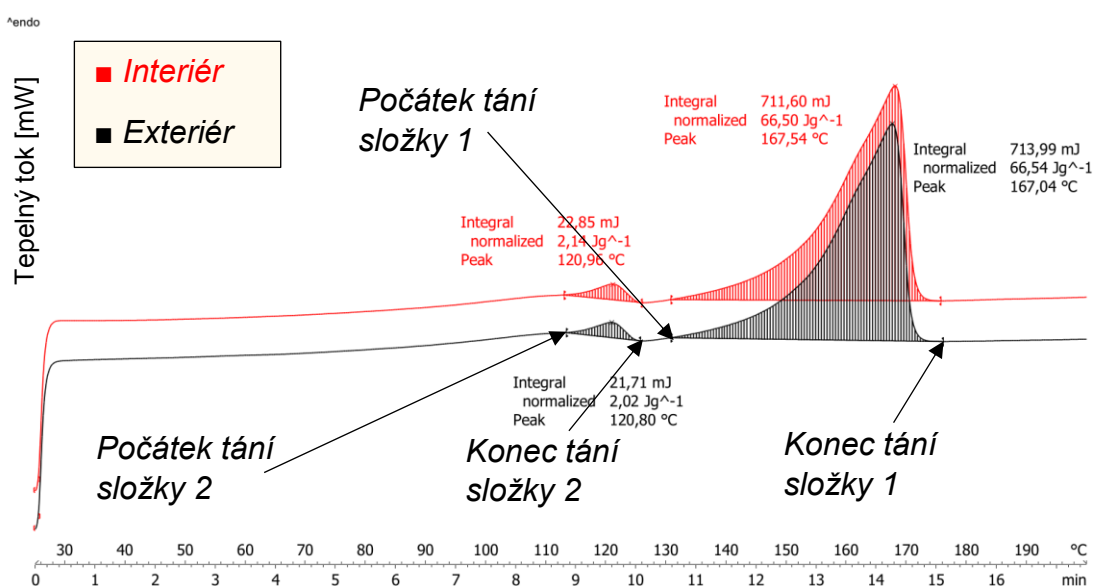
Obr. 3.10 DSC termogram s celým teplotním cyklem

S ohledem na cíle diplomové práce byly výsledky DSC analýzy hodnoceny z fáze chlazení (viz obr. 3.11) a z fáze druhého ohřevu (viz obr. 3.12) teplotního cyklu. Při fázi chlazení byla hodnocena změna entalpie krystalizace ΔH_c a teplota krystalizace $T_{p,c}$. Při fázi druhého ohřevu

byla hodnocena změna entalpie tání ΔH_m a teplota tání $T_{p,m}$, která je definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina (tomu odpovídá teplota vrcholu maxima). Z termogramu (viz obr. 3.11 a obr. 3.12) je patrné, že při chlazení i ohřevu došlo u obou šarží materiálu ke dvěma teplotním přeměnám, resp. materiál je tvořen dvěma složkami a u každé došlo ke krystalizaci a tání v jiném rozsahu teplot. Výsledky proto byly hodnoceny pro každou složku zvlášť a jsou uvedeny v tab. 3.8 - tab. 3.11



Obr. 3.11 DSC termogram-fáze chlazení



Obr. 3.12 DSC termogram-fáze ohřevu

3.4.3 Výsledky DSC analýzy

Tab. 3.8 Změna entalpie krystalizace složky 1

Šarže [%]	Interiér		Exteriér	
	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]
10	-79,9	132,6	-79,0	132,4
20	-77,6	132,6	-77,1	132,6
30	-75,5	132,4	-77,0	132,6
50	-73,9	132,4	-75,1	132,5
75	-68,9	132,1	-71,5	132,9
100	-68,2	133,0	-68,3	133,0

Tab. 3.9 Změna entalpie krystalizace složky 2

Šarže [%]	Interiér		Exteriér	
	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]
10	-0,4	101,4	-0,4	101,7
20	-0,7	104,9	-0,7	105,5
30	-1,1	106,2	-1,2	106,0
50	-1,4	106,9	-1,7	106,9
75	-2,5	107,5	-2,4	107,7
100	-3,1	108,7	-3,2	108,7

Tab. 3.10 Změna entalpie tání složky 1

Šarže [%]	Interiér		Exteriér	
	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]
10	76,7	167,3	76,5	167,3
20	77,4	167,1	75,6	167,3
30	74,1	167,2	75,9	167,0
50	72,4	167,0	73,1	167,3
75	67,5	167,2	70,0	167,2
100	66,5	167,5	66,5	167,0

Tab. 3.11 Změna entalpie tání složky 2

Šarže [%]	Interiér		Exteriér	
	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]
10	-	-	-	-
20	-	-	-	-
30	0,2	118,8	0,3	118,7
50	0,8	120,0	0,8	119,6
75	1,5	120,8	1,4	120,6
100	2,1	121,0	2,0	120,8

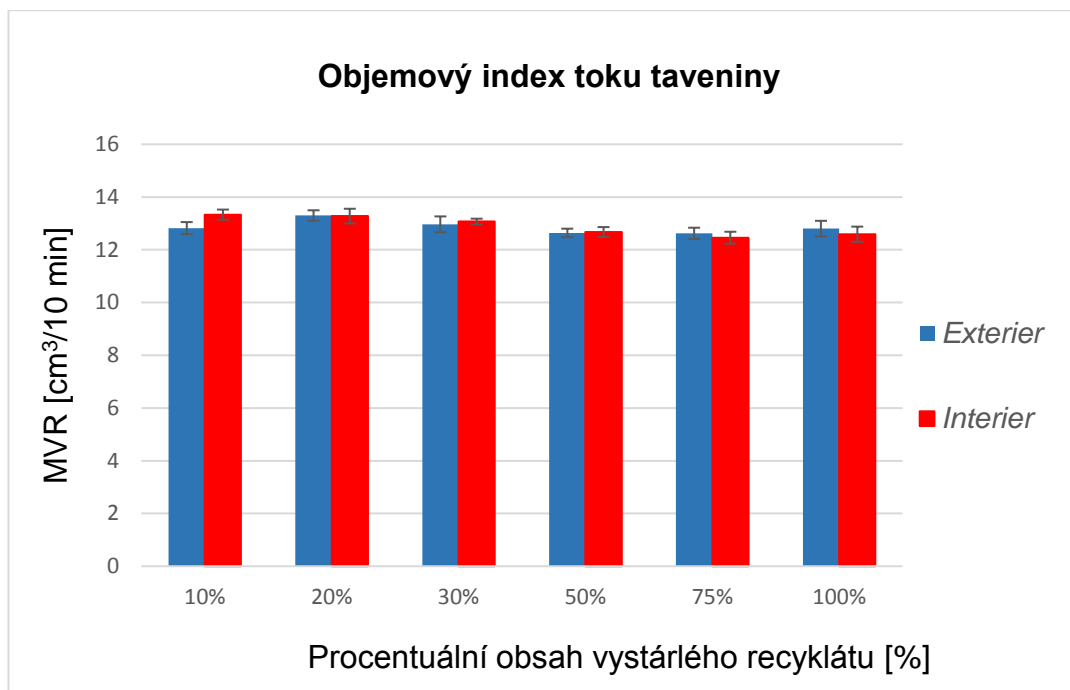
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

V této kapitole jsou vyhodnoceny naměřené hodnoty a diskutovány sledované trendy a závislosti.

4.1 Vyhodnocení reologických vlastností

Z naměřených hodnot zkoušky objemového indexu toku taveniny (viz tab. 3.2), která byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1, byl zhotoven graf (viz obr. 4.1) zobrazující rozdíl mezi materiálem obsahujícím exteriérově vystárlý recyklát a materiálem obsahujícím interiérově vystárlý recyklát v různém procentuálním zastoupení v panenském materiálu. Z tohoto grafu je na první pohled zcela patrné, že mezi materiálem obsahujícím recyklát, vystárlý v exteriérových podmínkách, a materiálem obsahujícím recyklát vystárlý v interiérových podmínkách, není, při respektování rozptylu naměřených hodnot, vyjádřených směrodatnou odchylkou, výrazný rozdíl. Ve většině šarží se hodnota indexu toku taveniny liší o hodnotu $0,1 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, což je statisticky nevýznamný a zanedbatelný rozdíl. Pouze u materiálů obsahujících 10 % recyklátu je možno pozorovat mírně výraznější rozdíl a to $0,5 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$, přičemž vyšší hodnoty ($13,3 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$) dosahuje materiál, obsahující interiérově vystárlý recyklát, než materiál obsahující exteriérově vystárlý recyklát ($12,8 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$). I přes tento rozdíl se ale stále jedná o odchylku na hranici statistické významnosti a lze pouze doporučit zkoušku MVR zopakovat u materiálu s obsahem 10 % vystárlého recyklátu.

Důležitým zjištěním je také to, že s rostoucím procentuálním obsahem vystárlého recyklátu nedochází k růstu objemového indexu toku taveniny, což by se při zvyšujícím množství vystárlého recyklátu dalo očekávat. Z toho lze usuzovat, že u materiálu vystaveného simulovanému klimatickému stárnutí nedošlo k tak rozsáhlé degradaci, která je způsobena štěpením a tím zkracování řetězců makromolekul, jehož důsledkem by byl právě zmíněný vzrůst tekutosti materiálu (index toku taveniny by měl s rostoucím obsahem zdegradované složky vzrůstající trend).



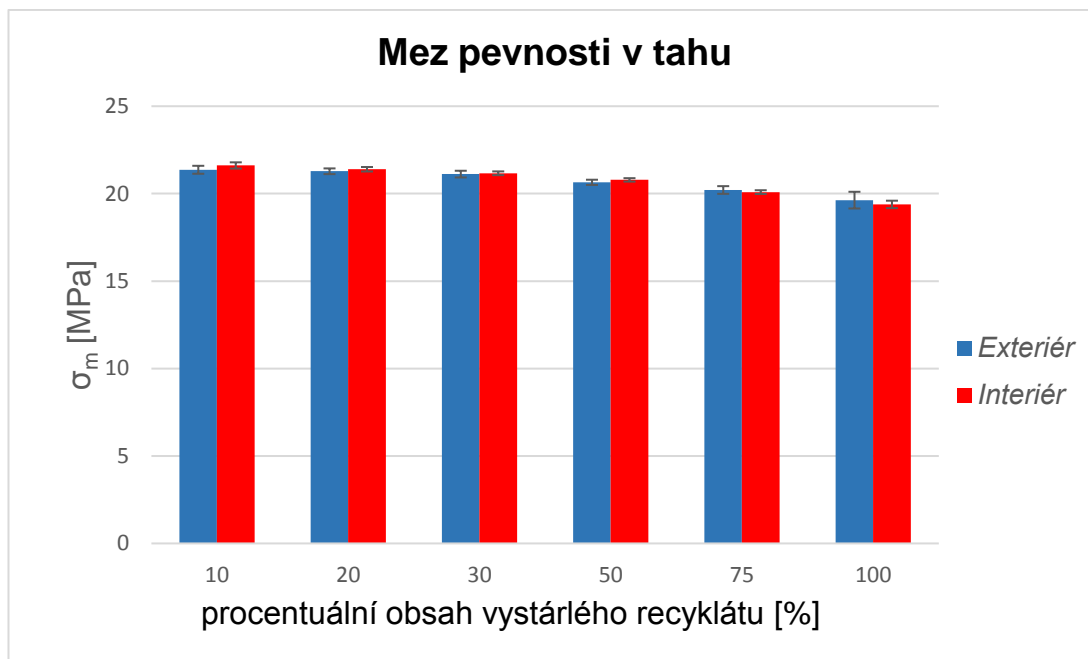
Obr. 4.1 Porovnání objemového indexu toku taveniny u materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

4.2 Vyhodnocení mechanických vlastností

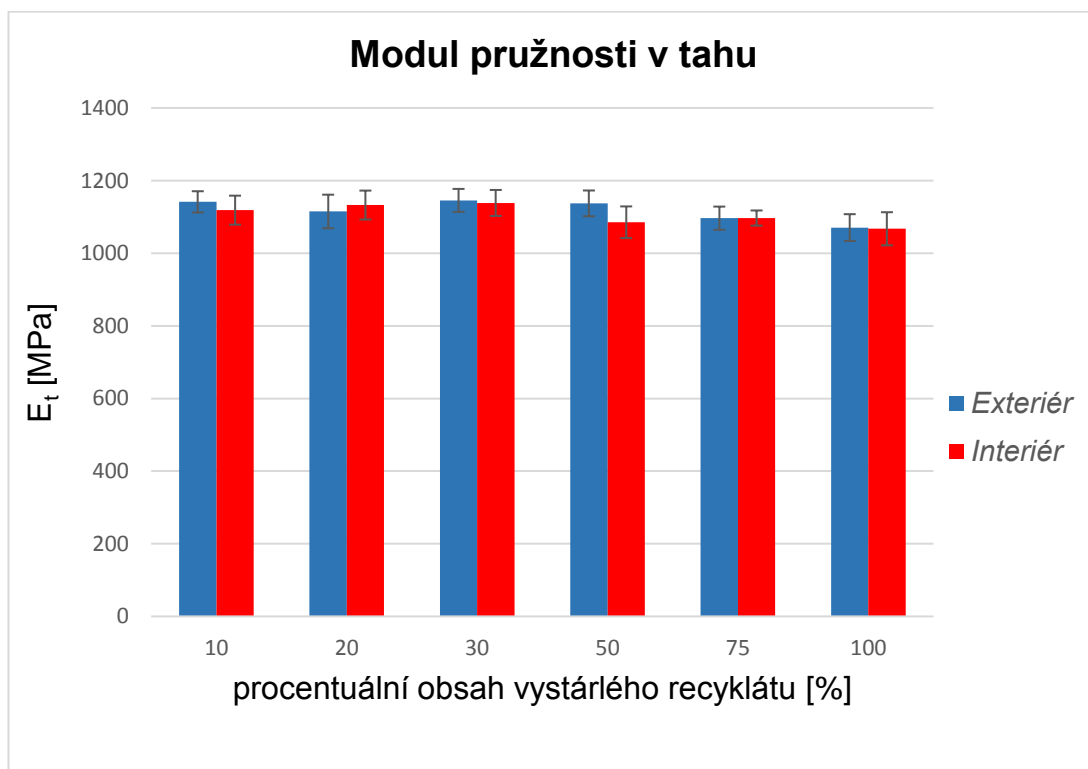
4.2.1 Vyhodnocení tahových vlastností

Pro zjištění tahových vlastností byly měřeny hodnoty meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení. Z naměřených hodnot (viz tab. 3.3 a tab. 3.4) byly zhotoveny grafy (viz obr. 4.2, obr. 4.3 a obr. 4.4) zobrazující rozdíly ve jmenovaných vlastnostech mezi materiálem obsahujícím recyklát vystárlý v exteriérových podmínkách a materiálem obsahujícím recyklát vystárlý v interiérových podmínkách. Při pohledu do grafu zobrazujícího rozdíl v mezi pevnosti v tahu (viz obr. 4.2) není při respektování hodnot směrodatných odchylek u žádné šarže patrný výraznější rozdíl. Stejného výsledku bylo dosaženo u měření modulu pružnosti v tahu, což je znázorněno na grafu (viz obr. 4.3.), kde ani u jedné z šarží nebyl zaznamenán patrnější rozdíl. Hodnoty naměřených modulů pružnosti v tahu se pohybovaly ve větším rozptylu, než tomu je v případě meze

pevnosti v tahu a všechny průměrné hodnoty modulu pružnosti v tahu se vešly do intervalu o šíři pouhých 36,4 MPa.

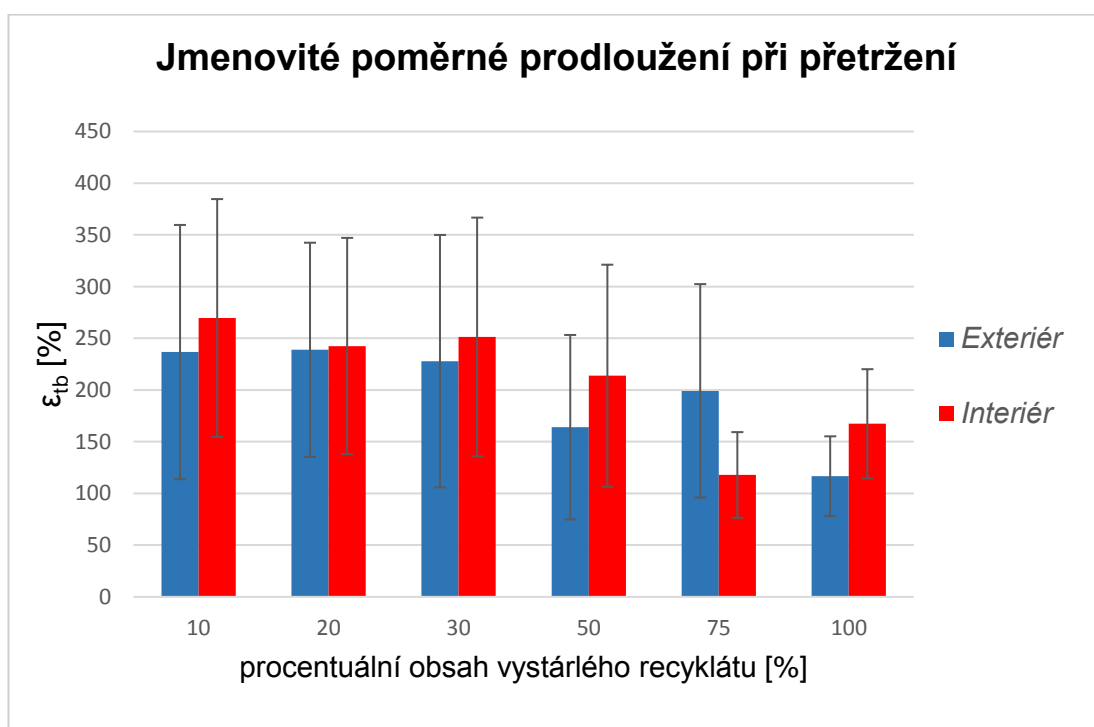


Obr. 4.2 Porovnání meze pevnosti v tahu materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



Obr. 4.3 Porovnání modulu pružnosti v tahu materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

Poslední hodnocenou tahovou vlastností je jmenovité poměrné prodloužení při přetržení, které je zobrazeno v grafu (viz obr. 4.4). V tomto případě vykazovaly naměřené hodnoty v každé šarži velmi výrazný rozptyl, který je pro PP typický. Při vzájemném porovnání materiálu obsahujícího recyklát vystárlý při exteriérových podmínkách a materiálu obsahujícího recyklát vystárlý při interiérových podmínkách nebyl při respektování směrodatných odchylek naměřený významný rozdíl.

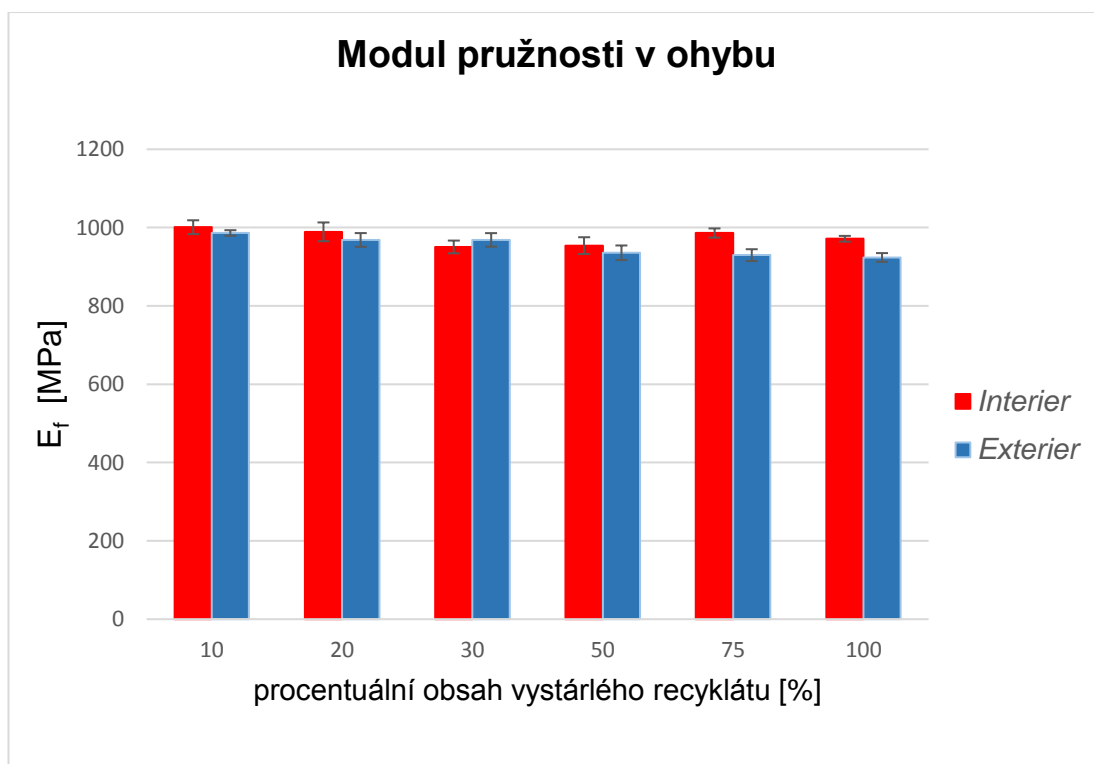


Obr. 4.4 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení u materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

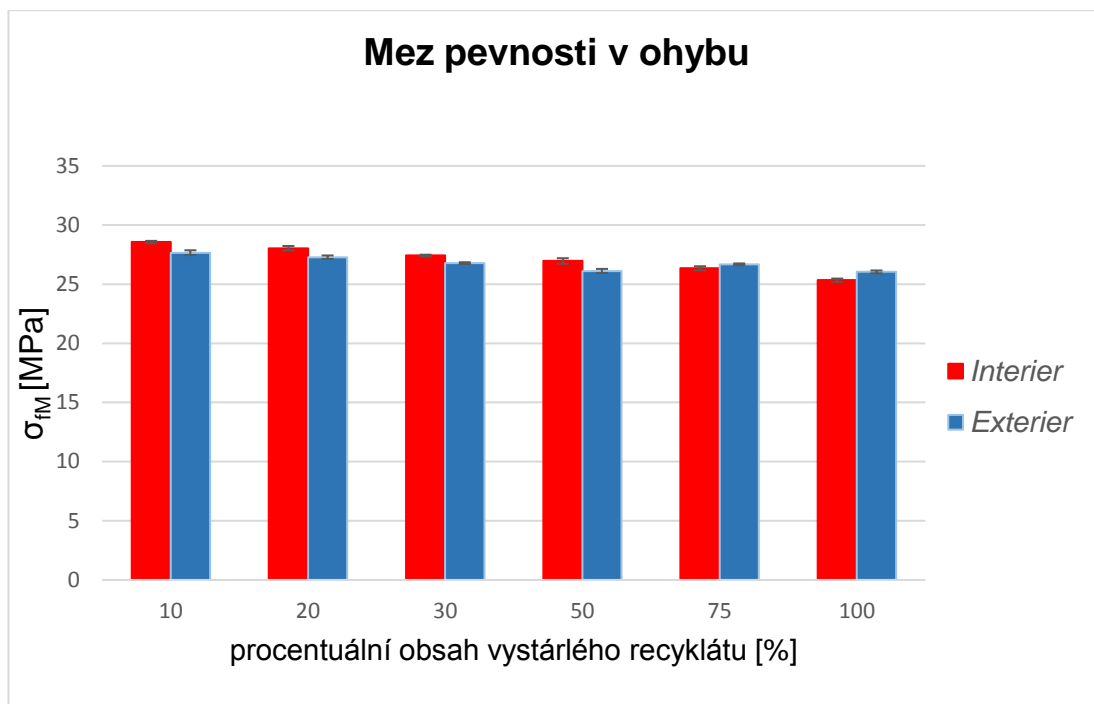
4.2.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

Pro zjištění ohybových vlastností byly měřeny hodnoty meze pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu. Z těchto změřených hodnot (uvedených v tab. 3.5) byly zhotoveny grafy zobrazující rozdíl v modulu pružnosti v ohybu (viz obr. 4.5) a rozdíl v mezi pevnosti (viz obr. 4.6). Z prvního jmenovaného je zřetelně vidět, že při respektování směrodatných odchylek nedošlo, kromě šarží 75 % a 100 %, mezi materiálem obsahující recyklát vystárlý

v exteriérových podmínkách a materiálem obsahující recyklát vystárlý v interiérových podmínkách, k žádnému výraznému rozdílu. U materiálu obsahující 75 a 100 % vystárlého recyklátu je zaznamenán rozdíl a to 56,5 MPa (v případě materiálu obsahujícího 75 % vystárlého recyklátu) a 47,7 MPa (v případě 100 % vystárlého recyklátu), přičemž vyšší hodnotu modulu pružnosti v ohybu vykazuje v obou případech materiál s recyklátem vystárlým v interiérových podmínkách. Tyto rozdíly se však pohybují na hranici statistické významnosti, neboť rozdíl vyjádřený v procentech odpovídá rozdílu 5,7 % (v případě materiálu obsahujícího 75 % vystárlého recyklátu) a 4,9 % (v případě materiálu obsahujícího 100 % vystárlého recyklátu). U meze pevnosti v ohybu (obr. 4.6) se u každé šarže vyskytuje nepatrný rozdíl. Tyto rozdíly jsou však velmi malé a proto zanedbatelné (největší rozdíl byl naměřen u materiálu obsahujícího 10 % vystárlého recyklátu a to 0,9 MPa což odpovídá rozdílu 3,1 %. Stejně jako tomu bylo u zkoušky tahových vlastností, tak i zde vykazuje modul pružnosti v ohybu řádově vyššího rozptylu hodnot, než je tomu u meze pevnosti v ohybu.



Obr. 4.5 Porovnání modulu pružnosti v ohybu materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



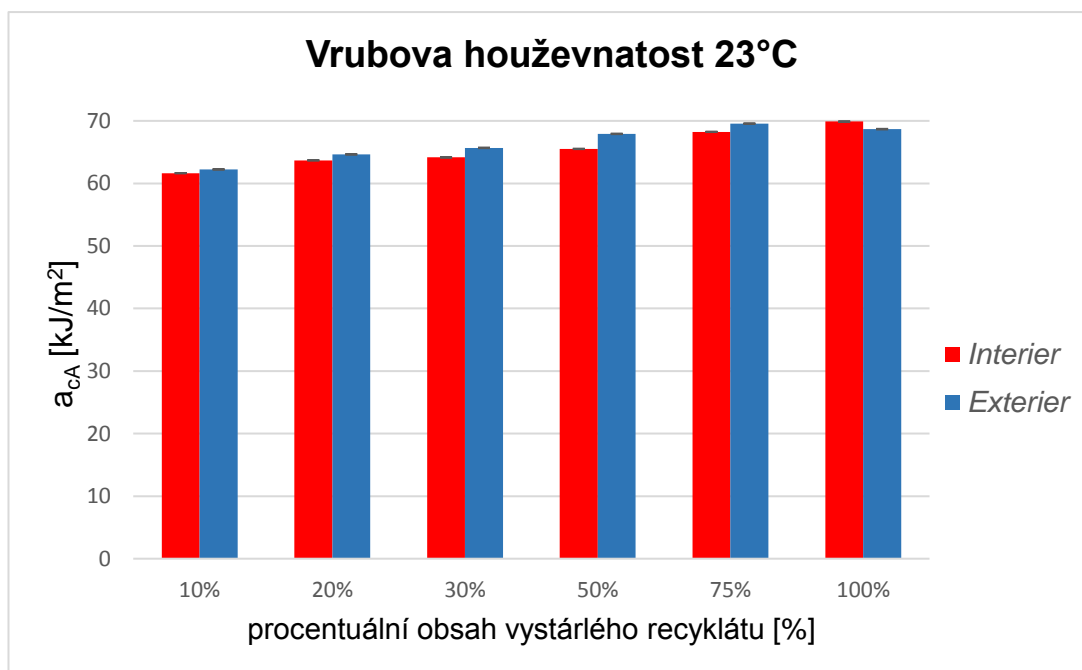
Obr. 4.6 Porovnání meze pevnosti v ohybu materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

4.2.3 Vyhodnocení vrubových vlastností

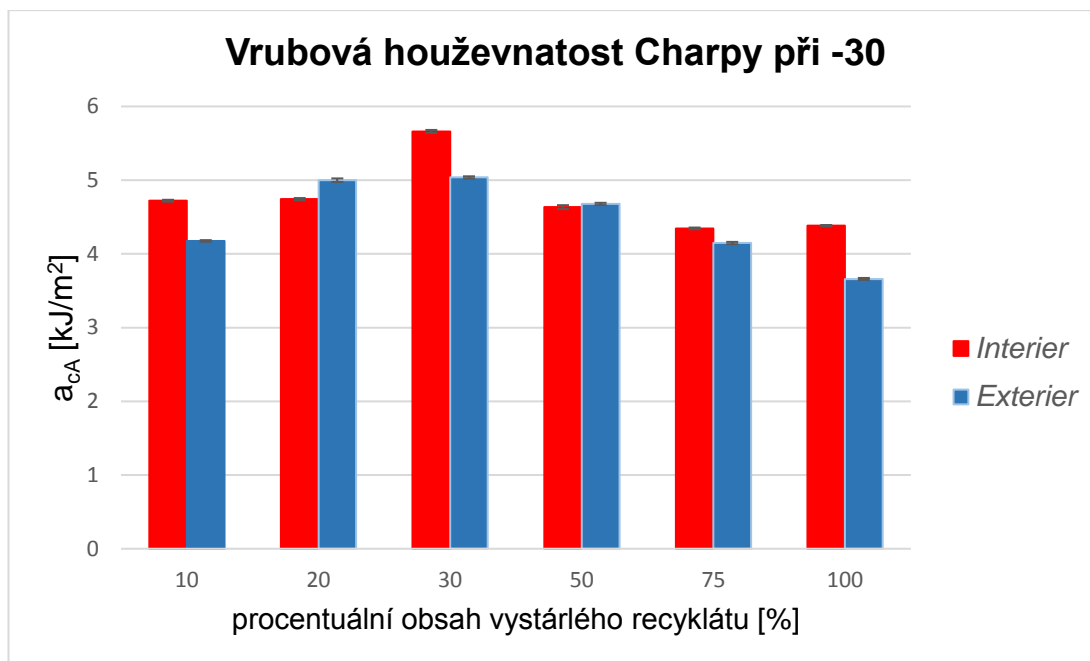
Ze získaných hodnot vrubové houževnatosti při 23 °C a při -30 °C, metodou Charpy, které jsou uvedeny v tab. 3.6, byly sestrojeny grafy obr. 4.7 a obr. 4.8. Při 23 °C byl největší rozdíl, mezi materiálem obsahující recyklát vystárlý v exteriérových podmínkách a materiálem obsahující recyklát vystárlý v interiérových podmínkách, zaznamenan v šarži s obsahem 50 % vystárlého recyklátu a to 2,4 kJ/m² což odpovídá 3,5 %, přičemž vyšší vrubovou houževnatost dosahoval materiál obsahující recyklát vystárlý v exteriérových podmínkách. Z hlediska významnosti již jde o rozdíl s určitou vypovídající hodnotou, jedná se však o jev, který byl zaznamenan pouze pro jednu koncentraci recyklátu a nebyl potvrzen v rámci dalších šarží (s vyšším ani s nižším obsahem recyklátu). Tuto odchylku od dalších šarží lze proto přisoudit i proměnlivé přesnosti vrubů, které byly na zkušební tělíska dodělávány mechanicky a individuálně pro každé z nich. Při pohledu na celý graf lze s rostoucím procentem obsahu vystárlého recyklátu určitý stoupající trend pozorovat. Je však nutné podotknout, že tento trend zachycuje i proměnlivý

obsah aditiv v základním materiálu, a proto nelze jednoznačně konstatovat, že je pouze výsledkem přítomnosti rozdílného obsahu zdegradovaného materiálu.

Z grafu obr. 4.8, zobrazujícího hodnoty vrubové houževnatosti pro jednotlivé šarže materiálu, obsahujícího recyklát vystárlý při interiérových a exteriérových podmínkách, lze konstatovat, že zjištěné rozdíly již nejsou zanedbatelné. Hodnoty jednotlivých šarží jsou však velmi rozdílné a v rámci všech analyzovaných šarží není pozorován jednotný rostoucí nebo klesající trend. Drobné rozdíly v dosažených průměrných hodnotách představují maximálně $0,7 \text{ kJ/m}^2$ a budou s největší pravděpodobností způsobeny opět proměnlivou velikostí vrubu a vlivem rychlého vzrůstu teploty, který se konal během měření vždy po vyjmutí zkušební vzorku z chladicí komory. Doba přesného ustavení vzorku na zařízení, měřícího vrubovou houževnatost, se v jednotlivých případech lišila v řádech sekund.



Obr. 4.7 Porovnání vrubové houževnatosti při $23 \text{ }^\circ\text{C}$ materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



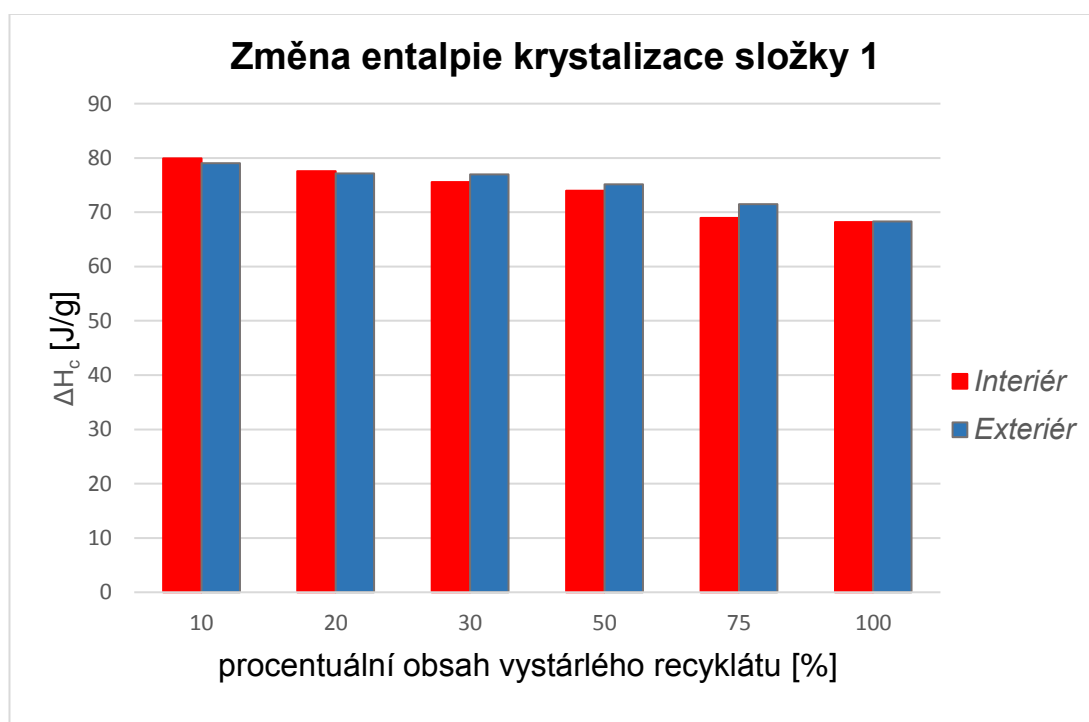
Obr. 4.8 Porovnání vrubové houževnatosti při -30 °C materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

4.3 Vyhodnocení termické analýzy DSC

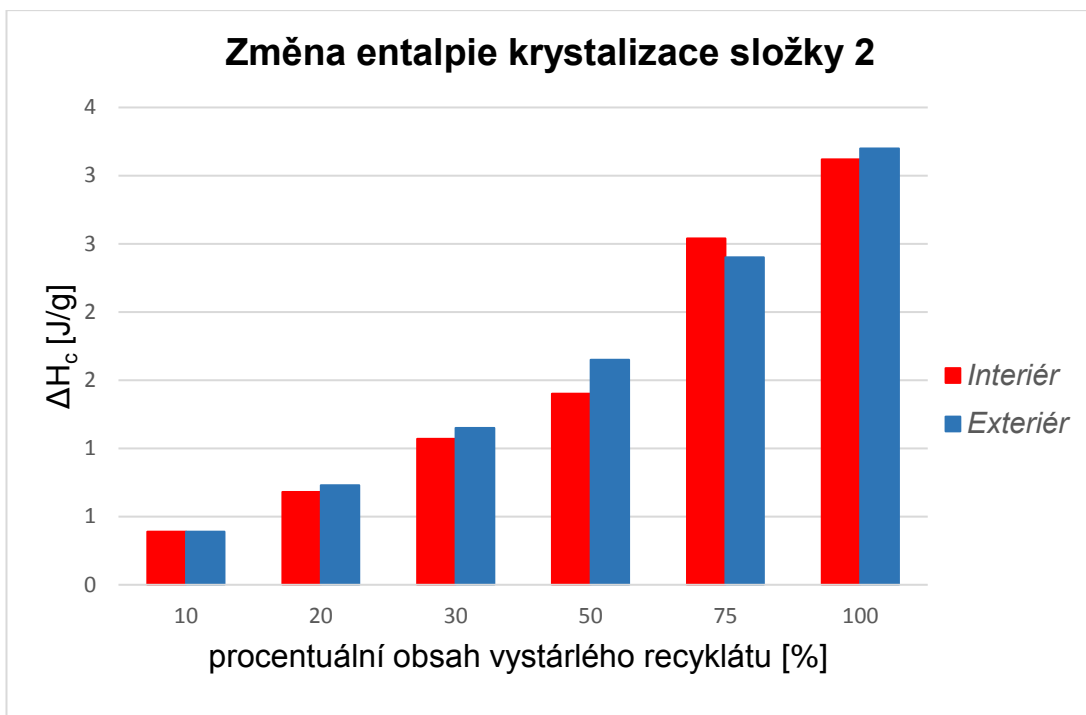
Z výsledných hodnot změn entalpie krystalizace a změn entalpie tání (uvedených v tab. 3.8, tab. 3.9, tab. 3.10 a tab. 3.11) byly sestrojeny grafy (obr. 4.9, obr. 4.10, obr. 4.11 a obr. 4.12) porovnávající hodnoty zmíněných vlastností materiálu obsahujícího recyklát vystárlý při podmínkách exteriérového klimatu a materiálu obsahujícího recyklát vystárlý při interiérových podmínkách. Jak při krystalizaci (fáze chlazení), tak i při tání (fáze druhého ohřevu) byl pomocí metody DSC zachycen vznik dvou tepelných přeměn – složky 1 a složky 2 (viz obr. 3.11 a obr. 3.12.) Jak je z obr. 3.11 patrné, došlo při ochlazování materiálu ke dvěma exotermním přeměnám, přičemž první přeměna (složky 1) je zřetelně větší než přeměna druhé (složky 2) a její průběh je zaznamenán při nižších teplotách než u druhé. Stejný jev je možno pozorovat na obr. 3.12 (fáze druhého ohřevu) kde je zaznamenán opět průběh dvou přeměn, avšak k menší přeměně (složky 2) došlo při nižších teplotách než u přeměny větší (složky 1). Průběh DSC termogramu, na kterém jsou zaznamenány dvě změny entalpie krystalizace (při fázi chlazení) a dvě změny entalpie tání (při fázi ohřevu) je typickým pro

kopolymery. Tento průběh lze přičítat obsahu 15 % masterbatche Perlgrau Y20, který je na bázi PE matrice a který představuje onu složku 2. Z tabulek tab. 3.10 a tab. 3.11 lze vyčíst, že teplota tání $T_{p,m}$ složky 2 (PE složka) nastává při teplotě 120 °C, což je teplota odpovídající teplotě tání PE, zatímco teplota tání složky 1 (PP složka) nastává při teplotě 160 °C (teplota tání izotaktického PP viz kapitola 2.3.) Tím je vysvětlen rostoucí trend složky 2 s rostoucím obsahem vystárlého recyklátu (viz obr. 4.10 a obr. 4.12), neboť se zvyšujícím se obsahem recyklátu se zároveň také zvyšuje obsah PE složky.

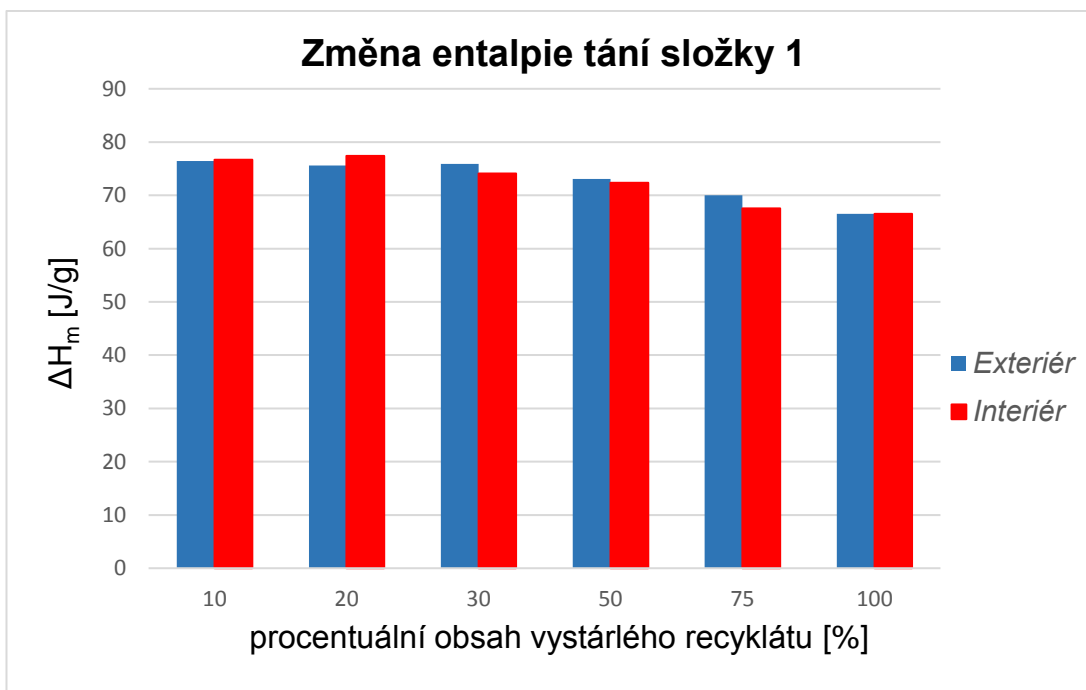
Při vzájemném porovnání materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových podmínkách a materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v interiérových podmínkách lze konstatovat, že mezi nimi nebyl zaznamenán významný rozdíl a drobné odchylky, které jsou na hranici statistické významnosti, mohou být způsobeny rozlišovací schopností monitoru, neboť počátky a konce fázových přeměn jsou určovány ručně.



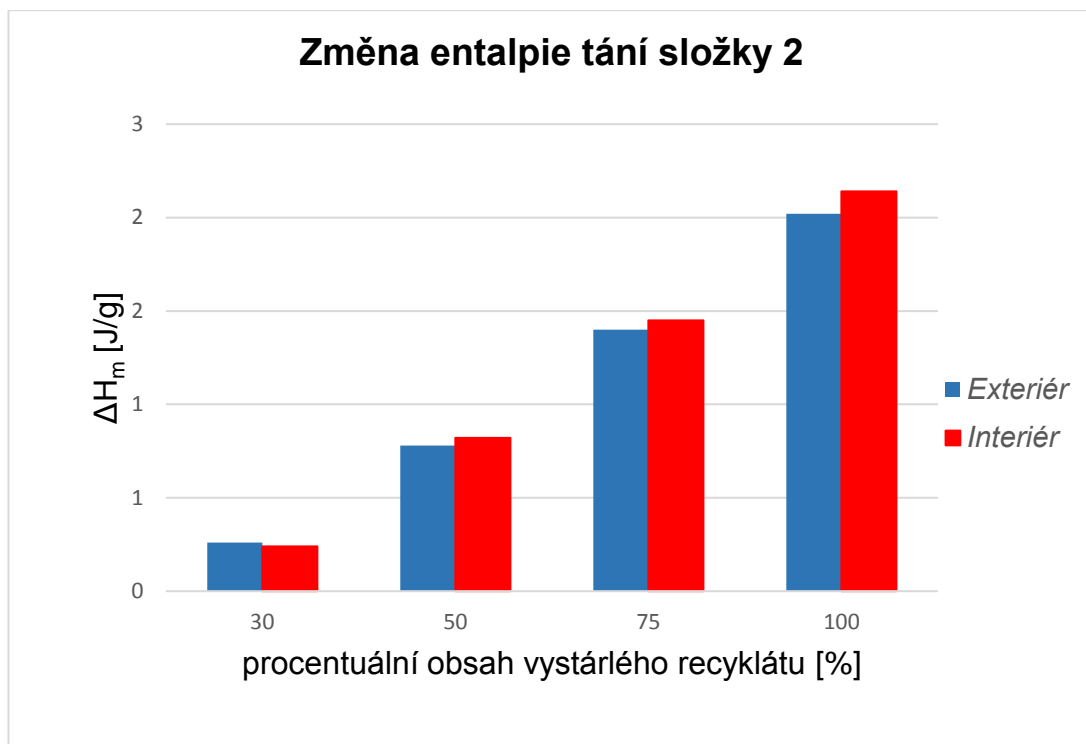
Obr. 4.9 Porovnání změny entalpie krystalizace složky 1 materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



Obr. 4.10 Porovnání změny entalpie krystalizace složky 2 materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



Obr. 4.11 Porovnání změny entalpie tání složky 1 materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách



Obr. 4.12 Porovnání změny entalpie tání složky 2 materiálu obsahujícího recyklát vystárlý v exteriérových (modrá) a interiérových (červená) podmínkách

5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo ve spolupráci se společností Škoda Auto a.s. zjištění vlivu klimatického stárnutí na vlastnosti PP výstřiků s podílem recyklátu. Byly porovnávány vlastnosti materiálu Sabic CX 03-82, který byl plněn recyklátem vystaveným simulovanému exteriérovému klimatu (v prvním případě), a simulovanému interiérovému klimatu uvnitř automobilu (v druhém případě). Při simulovaném klimatickém stárnutí v komoře sluneční simulace ve firmě Škoda Auto a.s. byla polovina vzorků rozložena v interiéru automobilu, kde byly po dobu 25 dní vystaveny působení zvýšené teploty 85 °C a druhá polovina vzorků byla umístěna na exteriér automobilu, kde byly po stejnou dobu vystaveny působení UV záření za zvýšené teploty 90°C. Tyto vzorky byly následně rozemlety a přidány do základního materiálu, kde představovaly onen zmíněný recyklát.

V prvním kroku experimentu bylo provedeno zjištění rozdílů v reologických vlastnostech pomocí metody objemového indexu toku taveniny, podle které lze určit, zda u materiálu došlo ke zvýšení tokových vlastností vlivem zkracování řetězců makromolekul, které je jedním z charakteristických projevů degradace polymeru. Z naměřených hodnot lze stanovit závěr, že v tomto případě neměly rozdílné simulované klimatické podmínky, kterým byl materiál vystaven, vliv na rozdílnost v jeho tokových vlastnostech. Výsledky mechanických zkoušek tento závěr potvrzují, neboť z naměřených hodnot nebyl u žádné z nich zachycen jednoznačný trend potvrzující, že by v tomto případě měli rozdílné simulované podmínky klimatu interiéru a exteriéru vliv na rozdílnost mechanických vlastností materiálu. Pravdivost tohoto zjištění ještě potvrdila termická analýza metodou DSC, při které nebyl ani u jedné z šarží zaznamenán významný rozdíl a potvrdily se tak výše zmíněné závěry.

Vysvětlením, proč mezi vlastnostmi materiálů obsahujících recyklát, vystavený rozdílným simulovaným klimatickým podmínkám, nebyl zaznamenán výraznější rozdíl, může být přítomnost tepelných stabilizátorů a UV stabilizátorů, které, jak dokládá přiložený materiálový list (viz příloha), základní materiál Sabic CX 03-82 obsahuje. Podmínky, kterým byl materiál

v komoře sluneční simulace vystaven, nebyly natolik vysoké, aby u materiálu došlo k výrazné změně vlastností vlivem degradace.

Při uvedených podmínkách simulovaného stárnutí lze z naměřených výsledků tento materiál doporučit jak pro interiérové, tak i pro exteriérové použití v automobilovém průmyslu. Aby bylo možno lépe posoudit vliv rozdílného klimatického působení na stárnutí materiálu Sabic CX 03-82 lze pro další výzkumné aktivity doporučit provést simulaci stárnutí při náročnějších klimatických podmínkách, především při vyšších teplotách uvnitř komory. S rostoucí tloušťkou dílu roste zároveň účinnost UV stabilizátorů, a proto by bylo vhodné provést simulaci stárnutí na dílech s menší tloušťkou.

Použitá literatura

- [1] BĚHÁLEK, L. *Polymery* [online]. 2015 [2016-05-15]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>.
- [2] Energyventures. [online]. © 2015 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.energyventures.in/applications/injection-molding-machines.html>.
- [3] Formy-plasty. www.formy-plasty.cz [online]. © 2015 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: www.formy-plasty.cz.
- [4] LENFELD, P. *Technologie II. - 2. část (zpracování plastů)* Liberec: 2009. ISBN 978-80-7372-467-2.
- [5] MAIER, C., Calafut, T. *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook*. Norwich: Plastics Design Library, 1998. ISBN 1-884207-58-8, Norwich: Plastics Design Library, 1998. ISBN 1-884207-58-8.
- [6] Polymer Science Learning Center <http://pslc.ws/index.htm> [online]. © 2002 - 2017 [cit 2017-05-17] Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/pp.htm>.
- [7] The Essential Chemical Industry. <http://www.essentialchemicalindustry.org/index.php> [online]. © 2017 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>.
- [8] KARIAN, G. H., *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Whitmore Lake: RheTech. Inc., 2003. ISBN 0-8247-4064-5.
- [9] Technický portál. <http://www.technickytydenik.cz> [online]. 31.10.2014 [cit. 2017-05-17] Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/vyroba-polypropylen-ve-svete-rychle-roste-kazdy-rok-az-o-5-2_27542.html.
- [10] Kunststoffe.de. www.kunststoffe.de [online]. [cit. 2017-05-17] Dostupné z: <https://www.kunststoffe.de/themen/basics/standardthermoplaste/polypropylen-pp/artikel/eigenschaften-von-polypropylen-1314353.html>.
- [11] Hotair. www.hotair.cz [online]. [cit. 2017-05-17] Dostupné z: <https://www.hotair.cz/detail/davkovace-tekutych-pripravku/kartuse-s-rucnim-pistem/injekcni-strikacka-s-rucnim-pistem-10ml.html>.
- [12] Bar products. www.barproducts.com [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.barproducts.com/bar-owners/fun-drinkware/plastic-cups-drinkware>.
- [13] Direct industry. www.directindustry.com [online]. [cit 2017-05-17] Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/peli-products/product-20605-995967.html>.

- [14] „Lightwurkz. *www.lightwurkz.com* [online]. [cit 2017-05-17]. Dostupné z:<https://www.lightwurkz.com/e92-3series-m3-style-polypropylene-bumper-front-p-5991.html>,” [Online].
- [15] MAREK, Pavel. *Výroba a aplikace expandovaného polypropylenu*. MM Průmyslové spektrum [online]. © 2017 [cit 2017-05-17]. Dostupné z:<http://www.mmspektrum.com/clanek/vyroba-a-aplikace-expandovaneho-polypropylenu.html>.
- [16] Reinforced plastic. *www.materialstoday.com* [online]. 2017 Elsevier Ltd. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:<http://www.materialstoday.com/composite-applications/news/bmw-selects-glass-reinforced-polypropylene-for/>.
- [17] Plastics. *www.plastics.gl* [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:<http://www.plastics.gl/automotive/43rd-automotive-innovation-awards-body-exterior/>.
- [18] Techportal [online]. *www.techportal.cz*. 6.1.2015 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/odolnost-plastu-vuci-degradaci-a-starnuti-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxGgnYcKMswtM/>.
- [19] Pc perspective. *www.pcper.com* [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:<https://www.pcper.com/image/view/20429/return=node/56447.html/>.
- [20] PROKOPOVÁ, I. , *Makromolekulární chemie*, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [21] KOCSIC, K. J. *Polypropylene an A-Z reference*. London: Kluwer academic publishers, 1999. ISBN 0 412 80 200 7.
- [22] CORITAR, Daniel. *Vliv oxidačního stárnutí na fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti polymerních materiálů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. UTB ve Zlíně..
- [23] DUCHÁČEK, V. *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití* Praha: VŠCHT v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [24] Marius Pedersen. *www.mariuspedersen.cz* [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:<http://www.mariuspedersen.cz/cs/sluzby-ve-vasem-meste/mp-karlovy-vary/dostupne-sluzby/241.shtml>.
- [25] Svitap. *www.svitap.cz* [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z:<http://www.svitap.cz/recyklace-plastu-regranulaty/>.
- [26] ČSN EN ISO 1133-1. *Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

- [27] ČSN EN ISO 527-1,2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví 2012. Třídící znak 64 0604.,.
- [28] ČSN EN ISO 1873-2 *Plasty - Polypropylen (PP) pro tváření - Část 2: Příprava zkušebních těles a stanovení vlastností* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008. Třídící znak 64 3050.
- [29] ČSN EN ISO 178. *Plasty - Stanovení ohybových vlastností* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. Třídící znak 64 0607.
- [30] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0612..
- [31] „Kit Catalogue. <https://equipment.lboro.ac.uk/> [online]. [cit. 2014-03-17] Dostupné z: <https://equipment.lboro.ac.uk/browse/ou-3-Materials/item/>,” [Online].
- [32] METTLER TOLEDO Announces New Thermal Analysis Excellence Line. www.prweb.com [online]. [cit. 2017-05-17] Dostupné z: <http://www.prweb.com/releases/2007/10/prweb560344.htm>.
- [33] ČSN EN ISO 3167. *Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Třídící znak 64 0209..
- [34] ČSN EN ISO 294-1. *Plasty – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů - Část 1: Obecné principy a vstřikování víceúčelových zkušebních těles a zkušebních těles tvaru pravoúhlého hranolu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- [35] ČSN EN ISO 11357 *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0748..

SEZNAM PŘÍLOH

Diplomové práce

Příloha 1: materiálový list materiálu Sabic CX 03-82

Příloha 1: materiálový list materiálu Sabic CX 03-82

This is the free Material Data Center Datasheet of SABIC® PP CX03-82 - PP - Saudi Basic Industries Corporation (SABIC)

Rheological properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Molding shrinkage, parallel	1.6	%	ISO 294-4, 2577
Melt flow index, MFI	10	g/10min	ISO 1133
MFI temperature	230	°C	-
MFI load	2.16	kg	-

Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Yield stress	23	MPa	ISO 527-1/-2
Stress at break	21	MPa	ISO 527-1/-2
Strain at break	>50	%	ISO 527-1/-2
Charpy notched impact strength, +23°C	N	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Izod Impact notched, 23°C	N	kJ/m ²	ISO 180/1A
Izod Impact notched	7	kJ/m ²	ISO 180/1A
Temperature	-20	°C	-
Shore D hardness, 15s	65	-	ISO 868

Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Temp. of deflection under load, 0.45 MPa	95	°C	ISO 75-1/-2

Other properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Density	905	kg/m ³	ISO 1183

Characteristics

Processing

Injection Molding

Special Characteristics

High impact or impact modified, U.V. stabilized or stable to weather, Heat stabilized or stable to heat

Features

High Crystallinity, Copolymer, Impact Copolymer

Applications

Automotive

Regional Availability

North America, Europe, Asia Pacific, South and Central America, Near East/Africa