

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Jana Kocandová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MECHANICKÉ VLASTNOSTI A STRUKTURA SMĚSÍ
RECYKLOVANÉHO POLYETYLÉNU A VELMI NÍZKO
HUSTOTNÍHO POLYETYLÉNU**

MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF BLENDS OF RECYCLED POLYETHYLENE WITH
LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jana Kocandová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1340/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Jana Kocandová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Mechanické vlastnosti a struktura směsí recyklovaného polyetylénu a velmi nízko hustotního polyetylénu

Zadání diplomové práce:

Přímými i nepřímými metodami zjistit, jak se mění struktura recyklovaného polyetylénu (rPE) a jak je tato ovlivněna přidávkem 5–20 % velmi nízko hustotního polyetylénu (LLDPE). U vybraných vzorků rPE a směsí rPE s LLDPE proměřit mechanické vlastnosti.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jana Kocandová
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Analyzován byl recyklovaný materiál z obalových polyetylenových fólií z tří měsíční produkce od tří dodavatelů (Třinec, Chlebičov a Olomouc) a dále materiál, který nevyhověl při zpracování vyfukováním. Studován byl také vliv přídavku velmi nízkého hustotního polyetylenu (LLDPE) k recyklovanému materiálu z hlediska složení, indexu toku taveniny a mechanických vlastností. K analýze byla použita metoda diferenční kompenzační kalorimetrie, termogravimetrie a indexu toku taveniny. Mechanické vlastnosti byly měřeny v tahu na deskách o tloušťce 1 mm. Recyklovaný materiál obsahoval 40–65 % LLDPE, malé množství polypropylénu a malé množství vápence. Obsah nízkého hustotního polyetylenu (LDPE) a LLDPE se lišil v rámci jednotlivých dodavatelů a tím kolísaly také mechanické vlastnosti. Výsledky ukázaly rozdíl v kvalitě třídění PE fólií u jednotlivých dodavatelů. Odlišná zpracovatelnost reklamovaného materiálu, byla způsobena tím, že se skládal téměř výhradně z LLDPE. Přídavek LLDPE k recyklovanému materiálu v rozsahu 5–20 % zvýšil MFI o 13–78 %. Mechanické vlastnosti směsí bohaté na LLDPE byly velmi blízké vlastnostem čistého LLDPE. Přítomnost LDPE výrazně ovlivnila pouze pevnost při přetržení. Směsi byly vyhodnoceny jako nemísitelné, ale s vysokou afinitou složek s rostoucím obsahem LLDPE. Ani jeden ze vzorků nebyl chemicky degradován. Běžně prováděné metody kontroly v provozu, především měření MFI, nejsou schopné u recyklovaného materiálu rozlišit obsah LDPE a LLDPE. Doporučit lze pouze kalorimetrickou analýzu.

ABSTRACT

Recycled material produced during three months from packing polyethylene foils coming from three suppliers was analysed together with one recycled material under complaint from the point of melt flow index (MFI), composition and mechanical properties. The addition of linear low density polyethylene (LLDPE) into the recycled material was studied as well. It was measured melt flow index (MFI), Differential scanning calorimetry (DSC) together with Thermogravimetry methods were used to determine composition. Selected materials were pressed to obtain films with the thickness of 1 mm to determine tensile properties. Recycled materials contained 40–65% LLDPE, small amount of polypropylene as well as chalk. The content of LDPE and LLDPE varied within one supplier and thus mechanical properties did. The results showed the difference in quality of PE films separation among all suppliers. The problems with workability of material under complaint were caused by the material composition – the amount of LLDPE predominated. The addition of LLDPE into the recycled material in the range of 5–20 % increased MFI by 13-78%. Mechanical properties of blends rich in LLDPE were similar to those of clear LLDPE. The presence of LDPE influenced more markedly only the strength to break. The blends of LDPE and LLDPE were evaluated as immiscible but with high affinity of the components with increasing content of LLDPE. No material was chemically degraded. The methods commonly performed in manufacture, especially MFI, are not able to differentiate LDPE from LLDPE – recommended is DSC.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízko-hustotní a velmi nízko-hustotní polyetylén, regranulát, binární směsi, tahová zkouška, diferenční kompenzační kalorimetrie, termogravimetrie, index toku taveniny

KEY WORDS

Low-density and linear low-density polyethylene, regranulate, binary blends, tensile test, differential scanning calorimetry, termogravimetry, melt flow index

KOCANDOVÁ, Jana. *Mechanické vlastnosti a struktura směsí recyklovaného polyetylenu a velmi nízkého hustotního polyetylenu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115229>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych chtěla srdečně poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Radce Bálkové Ph.D. za její cenné rady, pomoc při měření, připomínky a za velmi příjemné vedení této diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat paní laborantce Janě Čížkové za pomoc v měření a studentce Elišce Křivánkové za provedenou extruzi regranulátu a lisování desek. V neposlední řadě děkuji svým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu kombinovaného studia a také mému příteli a nejbližším přátelům.

ÚVOD.....	6
1 TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 Polyetylén	7
1.1.1 Struktura a vlastnosti	7
1.1.2 Polymerace polyetylénu	8
1.1.3 Technologie výroby a využití	9
1.2 Druhy polyetylénu	10
1.2.1 Nízko-hustotní polyetylén	11
1.2.2 Velmi nízko-hustotní polyetylén	13
1.2.3 Vysoko-hustotní polyetylén.....	14
1.3 Směsi polyetylénu	15
1.3.1 Směs LDPE/LLDPE	16
1.3.2 Směs LDPE/HDPE	16
1.4 Recyklace	17
1.4.1 Metody recyklace	17
1.4.2 SUEZ Využití zdrojů a.s.....	18
1.4.3 Postup recyklace nízko-hustotního polyetylénu z praxe	19
1.5 Metody charakterizace granulátu	20
1.5.1 Index toku taveniny	20
1.5.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie	21
1.5.3 Termogravimetrie	22
1.5.4 Tahová zkouška	23
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
2.1 Materiál a příprava směsí	25
2.2 Metody charakterizace	26
2.2.1 Index toku taveniny	26
2.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie	26
2.2.3 Termogravimetrie	26
2.2.4 Tahová zkouška	26
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	27
3.1 Složení regranulátu	27
3.1.1 Entalpická data	27
3.1.2 Termická stabilita a obsah aditiv regranulátu	32

3.2 Složení a termo-mechanické vlastnosti regranulátu v časovém intervalu tří měsíců a vlastnosti reklamovaného materiálu	34
3.2.1 Entalpická data	34
3.2.2 Tahové vlastnosti vybraných vzorků recyklovaných materiálů	41
3.3 Směsi regranulátu a velmi-nízko hustotního polyetylenu.....	45
3.3.1 Index toku taveniny	45
3.3.2 Entalpická data směsí	45
3.3.3 Tahové vlastnosti	47
4 ZÁVĚR	51
5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	53
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	56

ÚVOD

V dnešní době se ve stále více odvětvích průmyslu i v domácnostech používají výrobky z mnoha druhů plastů. Polyetylén (PE) patří mezi nejvíce zpracovávané polymery a běžně se používá jako obalový materiál. Při návrhu a výrobě plastového výrobku je však třeba již od začátku počítat i s tím, že by tento výrobek měl být po skončení užitných vlastností recyklován a opětovně využit. V roce 2018 byla jeho spotřeba vyčíslena na 99,6 milion tun.

Předložená práce je inspirovaná zpracovatelskou nestabilitou regranulátu, který vyrábí společnost SUEZ Využití zdrojů a.s. recyklací vyříděných obalových materiálů vyrobených z nízko-hustotního polyetylénu (LDPE) s malým obsahem vysoko-hustotního polyetylénu (HDPE) (do 20 %) a s regulovaným přísadkem velmi nízko-hustotního polyetylénu (LLDPE) kvůli zpracovatelnosti a požadovanému indexu toku taveniny (MFI). Regranulát vyráběný z čirých fólií je částečně transparentní barvy světlé a tmavé a využívá se pro výrobu fólií do návinů, vyfukování sáčků (fólií), chrániče na kabely i samotné kabely. Odběratelé požadují především regranulát barvy světlé o MFI v rozsahu 0,7–1,2 g/10 min, ideálně 1,0 g/10 min. Ojedinele však dochází ke stížnostem odběratelů regranulátu kvůli jeho obtížnému zpracování při vyfukování, kdy se materiál trhá, není homogenní (vytvářely se oka, mezery), či zapáchá. Odběratelé proto často upravují zpracovatelnost regranulátu přísadkem LLDPE.

Předložená práce si klade dva cíle. Hlavním cílem je charakterizovat jeden typ takto reklamovaného regranulátu i přes vyhovující MFI z hlediska složení, nadmolekulární struktury a mechanických vlastností v tahu, a u dvou typů regranulátu s MFI 1,0 a 1,5 g/10 min zjistit vliv přísadku LLDPE v rozsahu 5–20 % na tyto vlastnosti včetně MFI. Dílčím cílem práce je vysledovat, jak stálý je materiál od tří dodavatelů vyříděných LDPE fólií z odpadu pro regranulát o MFI asi 1 g/10 min, tedy jak se mění základní fyzikálně-mechanické vlastnosti, struktura a složení pro regranulát o stejném MFI. Vzorky byly odebírány po dobu 3 měsíců, a to jak barvy translucenční světlé, tak translucenční tmavé.

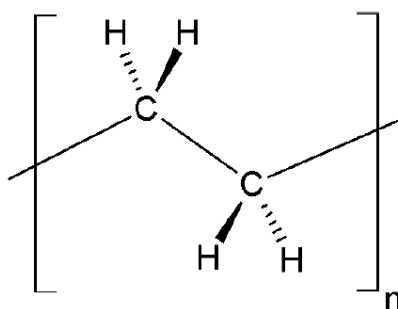
Příprava vzorků, vybrané metody a podmínky charakterizace jsou popsány v části Experimentu, které předchází část teoretická, a následuje kapitola s výsledky. Teoretická část uvádí typy a základní vlastnosti PE, způsoby recyklace plastů včetně příkladu recyklace ve společnosti SUEZ Využití zdrojů a.s., a základ teorie k vybraným metodám charakterizace.

Složení a struktura regranulátu a její změna po přísadku LLDPE byla zkoumána vybranými přímými i nepřímými metodami jak u vzorků ve formě granulí, tak u tenkých filmů o tloušťce asi 1 mm z nich vylisovaných. Tokové vlastnosti regranulátů byly proměřeny na kapilárním plastometru a kvalifikovány indexem toku taveniny. Morfologie a identifikace základních typů polymerů byla ve vybraných a vyrobených materiálech testována metodou diferenční kompenzační kalorimetrie, obsah případných plniv metodou termogravimetrie. Základní mechanické vlastnosti byly získány namáháním těles 5B vyražených z tenkých filmů v tahu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polyetylén

Polyetylén (PE) patří do skupiny termoplastů, jakožto polyolefin, což je homopolymer etylenu. Jeho vlastnosti jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity v pevném stavu. Tyto vlastnosti jsou dány způsobem výroby polyetylénu. Molekulární vzorec PE je na obrázku 1 [1].

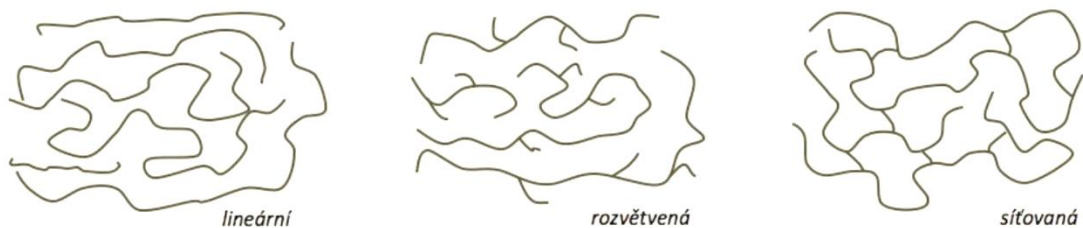


Obrázek 1 Molekulární vzorec polyetylénu [1]

První PE připravil v roce 1898 chemik Hans von Peckmann zahřátím diazometanu. Průmyslově použitelná syntéza PE byla objevena náhodou až v roce 1933 chemiky E. Fawcettom a R. Gibsonom ve společnosti ICI Chemicals. Ve směsi etylénu a benzaldehydu po vytvoření vysokého tlaku 140–170 MPa se na vnějších stěnách autoklávrů vytvořila bílá vrstva PE. Protože reakce byla iniciována kyslíkem, který do aparatury pronikl, nedařilo se tento experiment úspěšně reprodukovat. Až dva roky na to se to podařilo Michaelovi Perrinovi připravit dostatečně vysokomolekulární homopolymer etylénu s vlastnostmi plastu polymerací etylénu v plynné fázi za tlaku 100–200 MPa při teplotě 150–400 °C za přítomnosti iniciátoru, kyslíku. Ten položil základy pro průmyslovou výrobu PE, která začala v roce 1939. [1, 2].

1.1.1 Struktura a vlastnosti

Polyetylén je semikrystalický termoplast. Segmenty řetězců makromolekul tvoří krystalické oblasti. Četnost této oblasti a rozloha se zvětšuje se zvětšující se lineárností makromolekul. Struktura PE je základem lineární s více či méně rozvětveným řetězcem, obrázek 2. Délka, distribuce, popřípadě bočních větvení v řetězci je rozhodující pro velikost a tvorbu a velikost krystalizačních útvarů, které se odráží ve vlastnostech polymeru. Polyetylén je za normálních podmínek bílý elastický na dotyk voskovitý a v tenkých vrstvách průhledný materiál. Transparentnost vzrůstá s rozvětveností makromolekul a jejich molekulovou hmotností.



Obrázek 2 Náčrt tří druhů molekulární struktury PE [3]

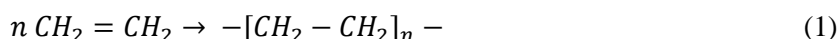
Polyetylén jako semikrystalický polymer přechází při zahřívání do plastického stavu. Zahřátím nad teplotu tání se z něj stává tavenina. Při zpětném ochlazení pod teplotu tání, v rozmezí 105–136 °C, přechází opět do tuhého stavu, tento proces je reverzibilní (vratný) a nedochází k chemické změně, ale pouze ke změně fyzikálního směru. Teplota skelného přechodu HDPE a LDPE se pohybuje okolo –120 °C.

se vyznačují vysokou krystalinitou (45–90 %). Čím vyšší krystalinita, tím vyšší hustota a mechanická a chemická odolnost. Vzhledem k nepolárnímu charakteru odolává PE za běžných podmínek polárním rozpouštědlům, vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad, solí a jejich roztokům. Ovšem odolnost vůči nepolárním rozpouštědlům, zvláště za zvýšené teploty, je však značně omezena. Při vyšších teplotách PE napadají i některá polární rozpouštědla, což může být ve vroucím tetrachlormetanu, benzenu či toluenu. Ve vodě nabobtnává jen málo (méně jako 0,1 %) a plove ($\rho < 1 \text{ g/cm}^3$). Pro vodní páru je nepropustný, propouští kyslík, oxid uhličitý nebo aromatické sloučeniny. Lze říci, že propustnost pro plyny je větší než u většiny plastů. [1, 2, 4].

Polyetylén má výbornou odolnost vůči nízkým teplotám, křehne až při –120 °C. Za zvýšených teplot je rozvětvený PE tvarově stálý asi do 90 °C. Vyniká výbornými dielektrickými a elektroizolačními vlastnostmi. Vyznačuje se vysokou tažností a houževnatostí, s dobrými kluznými vlastnostmi, ale k jeho nevýhodným vlastnostem patří nižší odolnost vůči otěru, nízký bod měknutí, sklon k oxidaci, nízká pevnost v tahu, citlivost na UV záření a vysoká hořlavost. Kvůli špatné pevnosti se nepoužívá pro konstrukční materiály. Poddá se studenému toku a má tendenci k praskání pod napětím. Distribuce molekulové hmotnosti rozhoduje o tokových vlastnostech, které jsou důležité pro zpracování polymeru [1, 2, 4–6].

1.1.2 Polymerace polyetylénu

Polyetylén se vyrábí z plynného etylénu polymerací (rovnice 1). Etylén se získává z ropy, zemního plynu a odpadu ze zpracování uhlí. Je to bezbarvý dosti reaktivní plyn. Jeho bod varu je –104 °C a polymerace vyžaduje buď mimořádné podmínky nebo účinné katalyzátory [4].



Polyetylén vzniká ve značných kvantech radikálovými vysokotlakými procesy nebo koordinačními polymeracemi nízkotlakými, eventuálně středotlakými. Každý z uvedených postupů produkuje PE specifických vlastností. Způsobuje to nestejná

struktura makromolekul (lineární či více méně rozvětvený PE nebo modifikovaný přídatkem malého množství komonomeru).

Polyetylén vyráběný radikálovou polymerací silně komprimovaného etylénu vzniká za podmínek vhodných pro přenos polymerem a sestává proto z rozvětvených makromolekul. Napadne-li radikálový konec některou $-CH_2-$ skupinu řetězce (lineární nasycený uhlovodíkový řetězec), řetězec se rozvětví. Na hlavním řetězci PE makromolekul jsou těmito reakcemi navázány n-butylové, n-hexylové, 2-etylénhexylové a jiné větve, intermolekulární přenosy se makromolekuly „obohacují“ o dlouhé větve [5, 6].

Etylén se komprimuje na 100–300 MPa, smíchá se s iniciátorem (malé množství kyslíku nebo peroxidu či labilní azosloučeniny) a při zhruba 400–500 K se polymeruje obvykle v několika stupních. Počet a druh vedlejších větví na hlavním řetězci makromolekul závisí na množství iniciátoru, teplotě tlaku a době pobytu v reaktoru.

Objev koordinačních Zieglerových–Nattových katalyzátorů na bázi titanu skládajících se z chloridu titanitého či titaničitého a trialkylaluminiových sloučenin, umožnil rychlou polymeraci etylénu při nízkých tlacích (0,1–2 MPa) a teplotách (300–400 K). Vytvářené makromolekuly jsou lineární, bez rozvětvení. Současné technologie využívají polymerace srážecí (homogenní systém monomer-rozpouštědlo přechází na systém heterogenní – polymer je nerozpustný, vypadává ve formě vloček). Usnadňuje to styl monomeru s katalyzátorem a separaci polymeru ze suspenze. Rozpouštědlem bývá obvykle nízkovroucí uhlovodík (isobutan, isopentan aj.). Katalyzátory (komplexy Ti, oxidy Cr, V aj.) jsou obvykle nanášeny na nosičích SiO_2 . Délka řetězců bývá regulována předepsaným množstvím přenašeče, vodíku. Bez přenašeče rostou makromolekuly do obtížně zpracovatelných délek. Kvalitu výrobku vytváří drahé přístrojové vybavení, jemné nuance celkového postupu a zkušenosti obsluhy [6].

Makromolekuly PE je možné prostorově zesíťovat a zlepšit tak tepelnou odolnost materiálu. Také zvýšit jeho houževnatost a pevnost v tahu. K zesíťování dochází za pomoci peroxidů, silanů, azosoučenin nebo také zářením [2, 4].

1.1.3 Technologie výroby a využití

Některé technologie používají místo nosičových katalyzátorů katalyzátory rozpustné např. v $TiCl_4$. Polymerační teplota je v těchto systémech zhruba 400 K, polymerační rychlost (větší než na nosičových katalyzátorech) umožňuje zkrácení doby pobytu v reaktoru. Délka řetězců se opět reguluje H_2 a spotřeba většího množství rozpouštědel je tentokrát nevýhodná, jelikož proces je energeticky náročný.

Etylén je možno polymerovat i bez pomoci rozpouštědel. Byly vyvinuty technologie pracující při tlacích větších jak 2 MPa (polymerace z plynné fáze). Částice katalyzátorů se vznášejí ve fluidní komoře etylénu s příměsí H_2 (regulace délky řetězců) při 350 K. Vločky polymeru o velikosti 1 mm se odtahují ze spodní části reaktoru ventilem do odlučovače etylénu (monomer se vrací zpět). Polymerace proběhne za 3 až 5 hod. Nevýhodou postupu je množství spékání vloček polymeru a obtížnost až nemožnost kopolymerovat etylén prostřednictvím běžných katalyzátorů. Také nevýhodou je nesnadná kontrola velikosti a tvaru vloček [6].

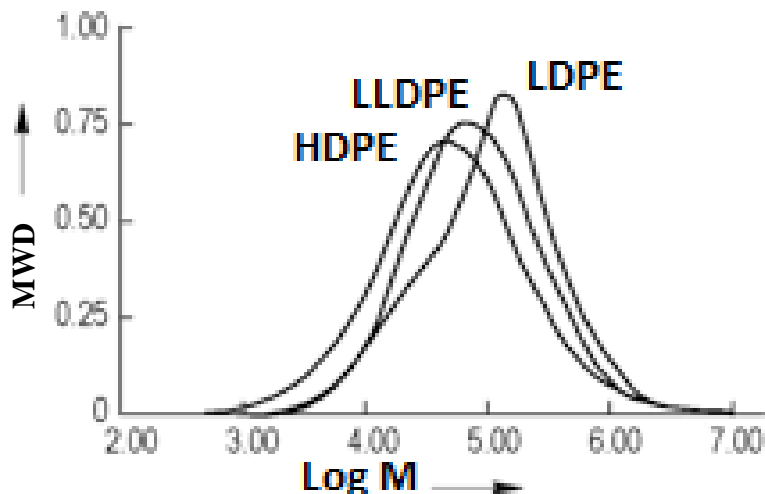
Použití nachází PE jak pro technické výroby (fólie, trubky, kanystry, pláště kabelů), tak pro spotřební zboží (výrobky pro domácnost, hračky aj.). Polyetylén je nejrozšířenějším obalovým materiálem [1].

1.2 Druhy polyetylénu

Dnes se vyrábí mnoho druhů PE a tyto se liší molekulární a nadmolekulární strukturou (konformace molekul, jejich délka, prostorové uspořádání merů v řetězci a stupeň krystalinity). Na základě hustoty (tabulka 1), která se pohybuje mezi 0,910 a 0,957 g/cm³, někdy až do 0,965 g/cm³, lze PE rozdělit na rozvětvený nízko-hustotní (LDPE), se střední hustotou (MDPE) a lineární vysoko-hustotní (HDPE) a další méně užívané typy PE. Obalové materiály se vyrábí ze všech těchto zmíněných tří druhů PE, ale přece jen převažuje LDPE a MDPE, mezi který patří lineární velní nízko-hustotní polyetylén (LLDPE). Mezi jeho kladné vlastnosti patří pružnost, odolnost prostředí, pevnost ve smyku a dobré tepelné vlastnosti. Nicméně LLDPE má nízkou mez kluzu, pevnost taveniny a tvrdost. Proto se směsuje s menším množstvím LDPE (do 20 %). Rozmanitost molekulové struktury PE, vyznačující se také různou distribucí molekulární hmotnosti (MWD), jak je zřejmé z obrázku 3, je zapříčiněna jejich odlišným způsobem výroby [4, 7].

Tabulka 1 Typy PE a jejich hustota [4]

Zkratka	Typ polyetylénu	Hustota [g/cm ³]
ULDPE (Ultra-Low Density PE)	PE s velmi nízkou hustotou	0,888–0,915
LDPE (Low Density PE)	PE s nízkou hustotou	0,910–0,955
LLDPE (Linear Low Density PE)	lineární PE s nízkou hustotou	0,918–0,955
XLPE, XPE (Cross-Linked PE)	síťovaný PE	0,922–0,938
MDPE (Medium Density PE)	PE se střední hustotou	0,925–0,940
HDPE (High Density PE)	PE s vysokou hustotou	0,941–0,945
HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE)	PE s vysokou molekulovou hmotností	0,944–0,954
UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE)	PE s ultravysokou molekulovou hmotností	0,955–0,957

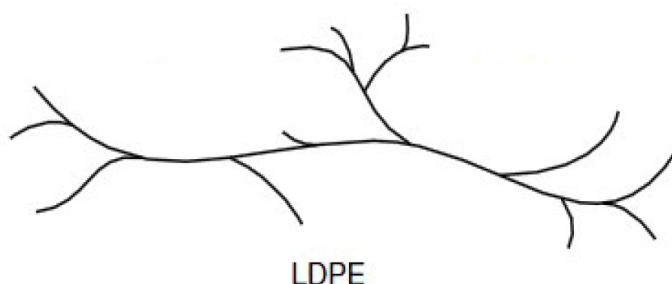


Obrázek 3 Distribuce molekulových hmotností HDPE, LLDPE a LDPE [5]

1.2.1 Nízko-husotní polyetylén

Polyetylén s nízkou hustotou (LDPE) má silně rozvětvenou strukturou, obrázek 4, díky níž roste ohebnost tohoto polymeru. Hlavní řetězec zamezuje sbalení molekuly polymeru, čímž se pravděpodobně umocní vznik polymeru o nízké hustotě a zvýšeným tlakem se sníží schopnost krystalizace a v celé struktuře látky začne převládat amorfnní fáze [4].

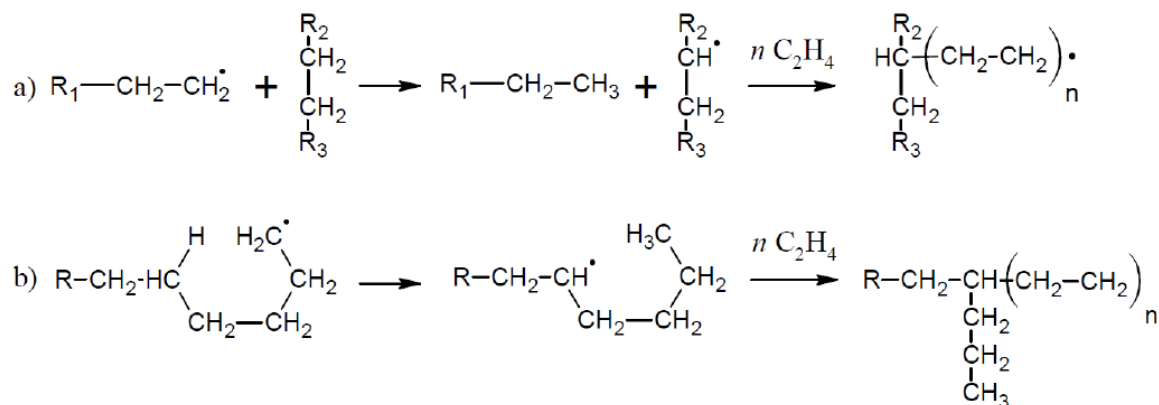
Projevuje se u něj vysoká pružnost a houževnatost, odolává chemikáliím, povětrnosti, organickým rozpouštědlům při pokojové teplotě a teplotám do $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Krystalický podíl je 40 až 55 %. Za normálních podmínek je LDPE mléčně zakalený a míra průhlednosti klesá s rostoucím stupněm rozvětvení. S rostoucí krystalinitou roste hustota, tuhost, mez kluzu, tvrdost povrchu, tvarová stálost i chemická odolnost naopak dochází k poklesu tažnosti vrubové houževnatosti a průhlednosti. Rostoucí molekulová hmotnost vede k růstu pevnosti v tahu, tažnost, houževnatost a k poklesu tekutosti. Teplotní odolnost je od $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (krátkodobě), tvarová stálost za tepla $35\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2, 5].



Obrázek 4 Schéma rozvětvené struktury LDPE [8]

Při výrobě LDPE se jedná o radikálovou polymeraci za vysokého tlaku. Iniciátorem je malé množství kyslíku., případně organického peroxidu. Peroxidy se jako stabilizátory v průmyslové praxi osvědčily, jelikož jsou stabilní (vazba --O--O--), a tedy k jejich aktivaci není třeba větší

množství energie. Během výrobního mechanismu LDPE dochází k intramolekulárnímu přenosu aktivního centra, obrázek 5 a) popisuje intermolekulární přenos z jedné molekuly na řetězec druhé molekuly za vzniku dlouhého bočního větvení na hlavním řetězci. Obrázek 5 b) znázorňuje vznik krátkého bočního větvení během intramolekulárního přenosu probíhajícího v rámci jedné molekuly [5].



Obrázek 5 Mechanismus vzniku bočního větvení LDPE, a) dlouhé větve, b) krátké větve [5]

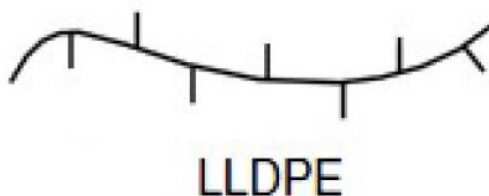
V současné době je LDPE průmyslově vyráběno při vysokých tlacích za pomoci auklávru (100–210 MPa) či trubkového reaktoru. Takto vyrobený LDPE má širší distribuci molekulových řetězců a větší četnost větvení. Dlouhý trubkovitý reaktor je ochlazován vodním pláštěm s tlakovým rozsahem mezi 130–300 MPa a teplota stoupá od 50–330 °C v nejteplejších bodech exotermické reakce. Iniciátorem je zmíněný kyslík či peroxid. Reakce je rychlá a doba setrvání v reaktoru je 2–10 min. Vzniklý polymer v prostředí nezreagovaného monomeru stéká do separátoru a ve formě taveniny. Pro kontrolu rozložení molekulové hmotnosti vyráběného polymeru jsou přidávány do nástřiku monomeru polární modifikátory (aldehydy, ketony nebo alkoholy) nebo alifatické uhlovodíky. Na konec proběhne granulace s přidavkem antioxidantů [4, 5, 9].

Polyetylén s nízkou hustotou je používán všemi technologiemi zpracování plastů díky své zpracovatelnosti a cenové dostupnosti. Jsou to technologie vytlačování, vstřikování, tvarování a vyfukování. Aplikační potenciál LDPE ale brzdí nízká tuhost a pevnost, vysoká hořlavost, propustnost pro plyny a UV degradace. Aplikace vyžadující inertnost, snadnost zpracování, těsnost, nenavlhavost a dobré elektrické vlastnosti splňuje LDPE, proto je v dnešní době hojně používaným polymerem. Používá se pro vyfukování fólií, a to díky fyzikálním vlastnostem jako měkký, ohebný a pevný, což je výsledkem rozvětvené struktury. Fólie se využívají pro balení potravin, tiskovin, osobní hygieny, paletizační fólie, hydroizolace, fólie využívané v zemědělství, reklamní materiály aj. Pomocí technologie vyfukování lze vyrobit fólie smrštitelné nebo se zanedbatelným smrštěním. Fólie jsou sensoricky inertní, což znamená bez chuti, barvy a zápachu. Barevnosti fólií lze dosáhnout přidáním barviv a pigmentů během výroby polymeru. Samotné fólie mohou být upravovány potiskem v závěru výroby, mohou se přidávat různá aditiva a plniva, jako jsou např. UV stabilizátory, které slouží k prodloužení trvanlivosti obalu, pokud jsou fólie vystaveny UV záření, dále zhášedla, antistatika či maziva. Další uplatnění LDPE našla ve vytlačovací technologii. Vytlačují se povlaky, kelímky, trubky,

desky, háčky nebo lahve. Významné je také využití pro pracovní povrchy odolné proti korozi, sanace zdiva, automobilové zátěry nebo těsnění, plastové zábaly, výztuhy pro galanterní oděvní výrobky, zásobníky a kontejnery pro všeobecné využití. Zvyšuje se používání etylénpropylenového kaučuku LDPE (až 20 %). Jeho přidavkem se dosáhne lepších vlastností při nízkých teplotách a vyšší rázové houževnatosti směsi ve srovnání s čistým LDPE [5].

1.2.2 Velmi nízko-hustotní polyetylén

Důraz na snížení ekonomické náročnosti výroby LDPE vedla k představení nejmladšího polyetylénu LLDPE. Ten se vyznačuje lineární strukturou (obrázek 6) a velmi krátkými a početnými větvemi ve své molekulové struktuře. Podobá se HDPE, nicméně vlivem početnějších krátkých bočních řetězců, tvořených za nízkých teplot a tlaku, se trochu liší. Vyrábí se obdobně jako LDPE, ale do lineární molekuly PE jsou v průběhu polymerace zabudovány tzv. alfa olefiny, a ty způsobují nižší hustotu materiálu, protože brání dokonalejšímu krystalickému uspořádání. Stupeň krystalinity je 50 %. V porovnání s LDPE má LLDPE vyšší pevnost v tahu a vykazuje vyšší odolnost proti nárazu a elasticitu, která vede k větší odolnosti proti popraskání, nárazu a propíchnutí. Materiály z LLDPE se projevují lepší pružností, tažností a pevností bez použití aditiv, čímž výrobky z LLDPE se stávají ideálním pro obalové materiály. Oproti LDPE vzniká možnost vytvoření širokého sortimentu s různým indexem toku taveniny a hustotou pomocí řízení obsahu kopolymeru, volbou vhodného materiálu či podmínek polymerace. Další přínosnou vlastností je odolnost proti chemikáliím, vyniká i dobrými elektrickými vlastnostmi. Tento materiál může být použit i v teplotách blízkých se $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro svoji tvarovou stálost, má však horší tepelné izolační vlastnosti nebo nižší povrchový lesk. Teplota tání odpovídá $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2, 5, 10].



Obrázek 6 Schéma lineární struktury LLDPE s postranními řetězci [8]

K výrobě LLDPE se využívá kopolymerace etylénu s kratšími řetězci alfa olefinů, např. 1-buten, 1-hexen a 1-okten. Syntézu lze provést v plynné fázi nebo v roztoku. Při výrobě s komonomerem oktenem syntéza LLDPE probíhá v roztoku, zatímco výroba LLDPE s komonomerem butenem a hexenem probíhá v plynné fázi. Výroba v roztoku je procesem rozpuštění monomeru ve směsi rozpouštědlo/komonomer v přítomnosti katalyzátorů, které ovlivňují mechanické vlastnosti. Obsah polymeru v roztoku se pohybuje 10–30 % hmotnosti. Výroba v plynné fázi probíhá v reaktoru s fluidním ložiskem s katalyzačním systémem. Během procesu v plynné fázi se etylén s komonomerem a vodíkem přivádí k základně reaktoru, do kterého je vstřikován katalyzátor. Polymerace probíhá při teplotě $60\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 2,2 MPa. Vytvořené částice polymeru se udržují ve fluidním stavu proudem

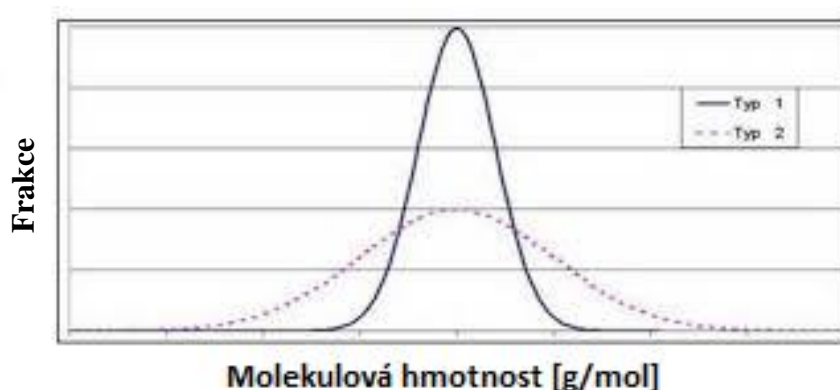
plynu. Polymer odchází z reaktoru ve formě bílého prášku a odvádí se do odplyňovače, kde se odstraní nezreagované olefiny. Provozní náklady tohoto procesu jsou nízké a zahrnují i nízký teplotní provoz. Během procesu lze použít příměsí [2, 5].

Aplikace LLDPE zahrnují širší oblast využití než LDPE. Značnou výhodou jsou výrobní linky, které mají nižší energetické nároky a snazší údržbu. Vysoká pevnost dovoluje výrobu nejen jednovrstvých, ale i více vrstevných fólií. Další výhodou je možnost výroby fólií s nižší tloušťkou ve srovnání s LDPE. Díky tomu mají fólie větší rázovou stabilitu, větší houževnatost roztažnost nebo mez pevnosti. Použití nachází v oblastech s vysokou transparentností anebo při důrazu na optické vlastnosti. Výrobní technologie LLDPE je nejčastěji vstřikováním. Upouští se ale od nároků na širokou škálu zpracovatelnosti, jelikož široká škála pro technologické postupy škodí materiálu, který má následně sklony k matnosti, špatným optickým vlastnostem, porozitě (bubliny v materiálu) nebo nízkým odolnostem proti roztržení. Nejčastější výrobky z LLDPE jsou obalový materiál na výrobu fólií, plastové uzávěry, trubky a ohebné hadice a kryty [5].

1.2.3 Vysoko-hustotní polyetylén

Vysoko-hustotní PE je termoplastický PE s nejvyšší hustotou, a proto se zařazuje k tvrdým plastům. Lineární struktura řetězce HDPE vede až k 90 % stupně krystalinity, přičemž nejběžnějším krystalickým útvarem jsou sférolity. Malé rozvětvení řetězce se projevuje velkými mezimolekulárními silami a s rostoucí molekulovou hmotností a zároveň s klesajícím tokem taveniny roste vyšší pevnost v tahu, avšak na úkor snižující se tvarovatelnosti. Mezi další vlastnosti HDPE patří dobrá rázová houževnatost, dobrá zpracovatelnost, vyšší teplotní odolnost, otěruvzdornost či samomazací účinky. Polymer vyniká dobrou chemickou odolností kromě reakcí silných kyselin při zvýšené teplotě a také má dobré tokové vlastnosti. Interval pracovních teplot je do 100 °C, kdy tání nastává při 134 °C. Nevýhodou HDPE je vysoké smrštění ve formě, UV degradace a hořlavost [2, 5, 10].

V souladu s distribucí molekulové hmotnosti rozlišujeme dva typy HDPE (obrázek 7). První typ má úzký pás a je používán k výrobě přepravků na ovoce, zeleninu a nápoje. Druhý typ má širší pás a využívá se na výrobu netransparentních lahví, kontejnerů a potrubí [4].



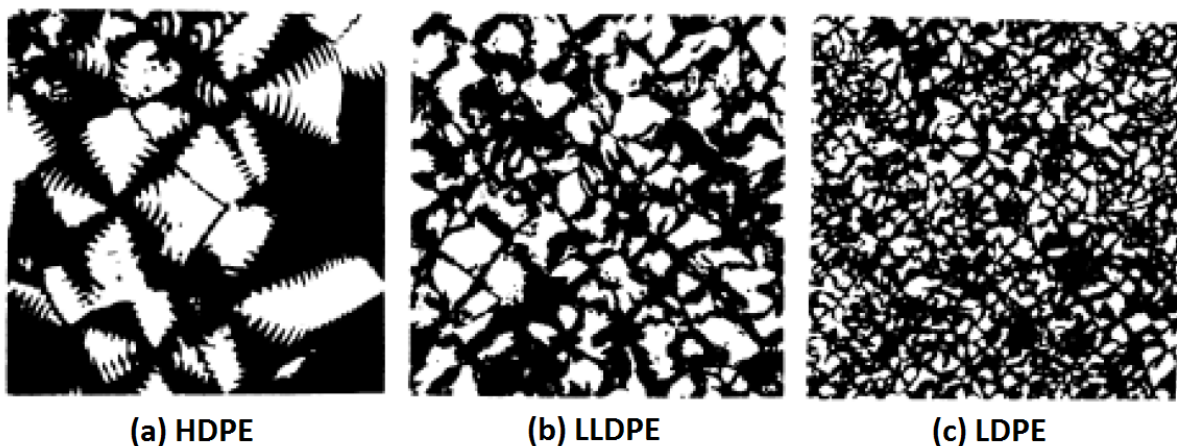
Obrázek 7 Distribuce molekulové hmotnosti HDPE; plná čára typ 1; tečkovaná čára typ 2 [4]

Vysoko-hustotní polyetylén je produktem iontové nebo komplexně koordinační polymerace, která probíhá v roztoku, v suspenzi nebo v plynné fázi. Výroba se uskutečňuje při 350–420 K a tlacích 10–80 atm. Kontrolním prvkem délky řetězců polymerů, které při výrobě vznikají se užívá eten ve směsi s vodíkem. Výroba v suspenzi se uskutečňuje za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru, který je rozpuštěn v organickém rozpouštědle např. pentan. Vodík se v reakci mísí s etenem a štěpí se násobná vazba a vzniká HDPE. Celá reakce probíhá v jediném reaktoru, kde je směs míchána. Nevýhodou je, že ve směsi polymeru zůstává zbytek katalyzátoru a to proto, že vzniklá směs není homogenní. Tento důvod přispívá k volbě metody výroby v plynné fázi či v roztoku. Výroba HDPE v roztoku je obdobná výrobě v suspenzi. Mísí se eten s vodíkem v přítomnosti Ziegler-Nattovým katalyzátoru, na bázi titanu, v organickém rozpouštědle (nasycený vodík s řetězci od C10 do C12). Výroba v plynné fázi se provádí ve fluidních reaktorech v přítomnosti Phillipsova katalyzátoru, který je na bázi chromu. Eten polymerizuje za vzniku krystalického HDPE. Pro optimalizaci vlastností získaného polymeru při výrobě se užívá společná polymerace v suspenzi i plynné fázi. Tím se docílí optimálního nastavení podmínek a distribuce požadované molekulové hmotnosti [5].

Aplikace HDPE je velice rozmanitá. Hlavní potenciál má HDPE v obalové technologii, jelikož vykazuje větší pevností a tuhostí ve srovnání s dalšími typy PE. Při srovnání fólie vyrobené z HDPE a LDPE o stejné tloušťce, unese HDPE fólie mnohem větší zátěž; fólie mají mléčný vzhled, nejsou smršťitelné a vykazují charakteristickou šustivost. Obecným označením pro HDPE sáčky je pojem „mikroten“. Fólie se používají na výrobu varných sáčků či izolačních lepenek. Výhodou je i možnost svařování. Běžně se HDPE výrobky užívají v domácnostech jako hračky, kolíčky na prádlo, kartáče, uzávěry lahví, tuhé obaly, na kosmetiku a také na dózy na potraviny, jelikož splňují požadavky na kontakt s potravinami. Dalším významným odvětvím jsou výrobky pro vodovodní a plynové potrubí, v technických oblastech jako nádrže nebo opláštění kabelů proti mechanickému poškození a může sloužit i jako ochrana proti vlhkosti. Tento polymer je v současnosti používán jako výhodná alternativa k méně ekologickým materiálům. V celosvětovém měřítku se produkce HDPE směřuje na Evropu a Asii (Čína). V Česku je největším výrobcem firma Unipetrol [4, 5, 11].

1.3 Směsi polyetylénu

Dnešní doba tlačí na různé modifikace polymerních materiálů pro efektivnější využití. Takové modifikace jsou oříškem, jelikož modifikace musí být v souladu s nízkými výrobními náklady, s vysokou plasticitou konečného produktu či tvrdostí plastu a zároveň i jeho možností využití pro \neq tenké fólie. Jednou z účinných modifikací, která přitahuje stále hodně pozornosti, je směšování polymerních materiálů. Tento způsob výroby představuje v jednom materiálu vznik nových kombinací požadovaných vlastností a týká se také PE. Výzkum v laboratořích se ubíral cestou mísení různých typů PE o různých poměrech nebo za různých podmínek. Dosažení lepších mechanických vlastností je závislé na vhodném průběhu jejich chování na fázovém rozhraní, které nebývá vždy stabilní [12].



Obrázek 8 Ukázka sférolitů (a) HDPE, (b) LLDPE a (c) LDPE; měřítko je stejné u všech snímků (10 μm) [5]

Moderní postupy nabízí mísení směsí binárních, jako např. LDPE/LLDPE, LDPE/HDPE, LDPE/PP, HDPE/PP. Mezi nejvýznamnější faktory při mísení binárních směsí polyolefinů patří jejich poměr, délka postranního řetězce, jeho délka a distribuce. Vliv molekulární struktury PE na strukturu nadmolekulární je ukázaný na příkladu vzhledu nejčastěji vznikajícího krystalického útvaru, sférolitů, na obrázku 8 [5].

1.3.1 Směs LDPE/LLDPE

Díky novějším studiím jsou objasněny mísitelnosti čistých homopolymerů LDPE a LLDPE. Směsi LDPE/LLDPE jsou nekompatibilní, protože jsou nemísitelné v krystalickém stavu. Ovšem v roztaveném stavu jsou mísitelné, tak částečně, tak nemísitelné. Jejich poměr ovlivňuje vlastnosti během zpracovávání jako i pevnost výsledného výrobku. Směsi LDPE/LLDPE našly uplatnění v oblasti výroby fólií. Vyfukované fólie se mohou mísit od 10–50 % LDPE v LLDPE. Tyto se používají jako těsnicí pásy laminovacích fólií používané pro potraviny nebo na speciální obalovou techniku. Směsi LLDPE s 30–60 % LDPE se používají na smršťovací fólie – stretch fólie.

Již během výroby LLDPE fólií se často přidává malé procento LDPE, které zlepší pevnost taveniny. Naopak malý přídavek LLDPE k LDPE zvýší plastičnost a elasticitu. Proto je důležitý poměr obou polymerních látek, který má významný vliv na mísení a výsledné vlastnosti.

Směs LDPE s LLDPE je mísitelná pouze tehdy, pokud je obsah LDPE nízký, protože za vysoké teploty nemísitelnost s rostoucím obsahem LDPE roste a ve směsi vzniká fázové rozhraní. To má za následek fázovou separaci ovlivněnou molekulovou strukturou. Stejně jako u směsi LDPE/HDPE (kapitola 1.3.2) je pro mísitelnost těchto polymerů nutné, aby majoritní polymer, byl ten s nižší hustotou v konečném stavu [5, 13].

1.3.2 Směs LDPE/HDPE

Nejvýhodnějších kombinací vlastností bylo dosaženo mícháním HDPE s LDPE. Studie se soustředily také na reologické vlastnosti z pohledu deformačních schopností. Směsi byly studovány v širokém rozmezí podílu LDPE/HDPE (0/100, 10/90, 30/70, 50/50,

70/30, 90/10 a 100/0). Výsledky ukázaly, že jedním mísitelným poměrem LDPE/HDPE je 90/10, kde majoritní podíl má LDPE. Tato směs je výhodná díky zachování si tvrdosti polymeru, což je vlastnost HDPE, a výskytu jisté plasticity, což je zase zásluhou LDPE [13, 14].

1.4 Recyklace

Většina čistých polymerů se rozkládá velmi rychle pod vlivy jako je světlo, teplo, chemikálie či působení vlhka. Proto jsou polymerní produkty navrhovány a chemicky stabilizovány tak, aby byla zapříčiněna možnost jejich dlouhodobého využívání. Pouze u mála z nich platí, že jsou recyklovatelné, a i ty končí na skládkách. Na základě agentury EPA (Enviromental Protection Agency – Agentura pro ochranu životního prostředí) tvoří plasty 21 % celkového pevného odpadu [15].

První požadavek na recyklaci plastů vyvstal v 80. letech 20. století. Do roku 1994 se recyklovaly plasty pouze ze 6,4 % z celkového množství recyklovatelného odpadu a v současné době se recykluje velké množství různých druhů polyetylenu, nejčastější LDPE, HDPE a LLDPE, a to 64 % ze všech druhů plastů. Separace těchto plastů je čím dál snazší, jelikož fólie, krabice a lahve jsou vyráběny právě z těchto materiálů [16].

Polyetylén je polyolefin, který je recyklovatelný. Jde skládkovat i spalovat, aniž by se uvolňovaly látky nebezpečné životnímu prostředí. Ovšem nutné je brát v potaz aditiva přidaná při výrobě pro úpravu vlastností LDPE a barviv, která jsou přidávána. Z hygienických důvodů bývá využití typově jednotného recyklátu omezeno výhradně na nepotravinářské účely. Byť lze docílit i aplikace v potravinářství, tvoří recyklovaný produkt jen vnější část obalu, zatímco jeho vnitřní část bývá zhotovena z nového polymeru [5, 17].

1.4.1 Metody recyklace

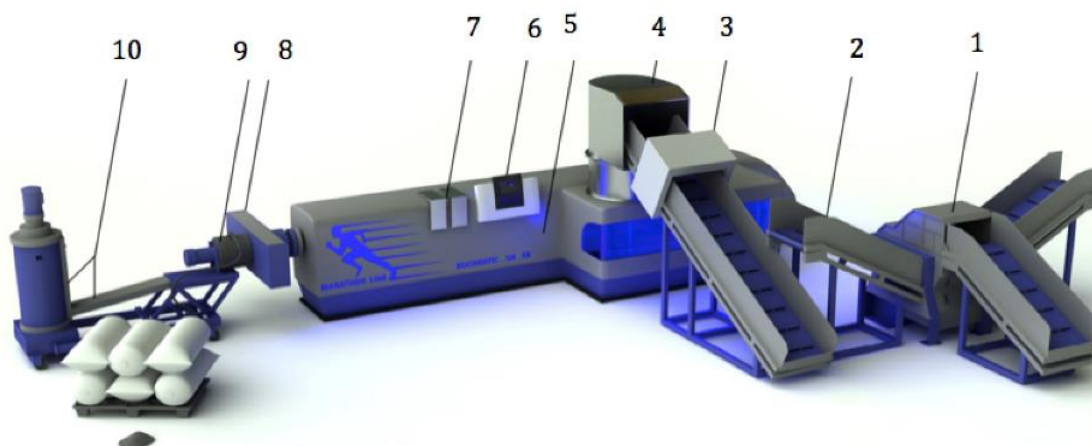
Recyklace je proces, při kterém se odpadní materiál přeměňuje na nový výrobek. Existuje několik forem provedení recyklace, z nichž nejběžnější jsou (i) úprava a zpracování polymerního odpadu na druhově jednotný recyklát, (ii) přetváření odpadu na tvarované dílce či polotovary a (iii) využití jako aditiva do stavebnin.

Při zpracování polymerního odpadu na homogenní recyklát bývá problémem nedefinovaná barevnost odpadu a také změna hodnot některých fyzikálně-chemických parametrů. Stupeň zhoršení je přímo-úměrný počtu a charakteru tepelných i mechanických úprav, jimiž se polymerní odpad musí podrobit. V současnosti se vyvíjí zařízení, která umožňují zpracovávat vytríděný odpad bez procesu regranulace přímo na hotový výrobek [17].

Z důvodu častého znečištění PE fólií je nutno do linky zařadit sekci na čištění. Sestava celé recyklační linky pro PE fólie je uvedena na obrázku 9. Při zpracování čistého technologického odpadu je vhodné použít regranulační linku (obrázek 9 a 10). Regranulát se lépe mísí s panenským materiálem (než pouhá drť), a při výrobě je proces stabilnější [18].



Obrázek 9 Linka na mletí, praní a sušení PE fólií: 1 – dopravníkový pás, 2 – nožový mlýn, 3 – sedimentační vana s čelisti, 4 – čistička (filtrace vody s chemickou úpravou), 5 – odvodňovací šnek, 6 – ždímací šnek, 7a – aglomerátor a silo, 7b – regranulační linka [18]



Obrázek 10 Regranulační paletizační linka; 1 – drtič, 2 – pásový dopravník, 3 – magnetický indikátor kovů, 4 – mixer, 5 – vytlačovací stroj (extruder), 6 – ovládací panel, 7 – evakuační zóna (odplynění), 8 – filtr, 9 – řezací paletizační systém, 10 – odstředění vody s vodním žlabem [18]

1.4.2 SUEZ Využití zdrojů a.s.

Společnost SUEZ Využití zdrojů a.s. je jednou z předních firem pro odpadové hospodářství. Je to firma hledající inovativní řešení a alternativu ubývajících přírodních zdrojů. Snaží se minimalizovat produkci odpadů, zejména těch nerecyklovatelných. Firma využívá 40 moderních technologií na zpracování odpadů a ročně zpracuje 145 000 t odpadů, což dá 83 000 MWh, (údaj k roku 2019).

V rámci recyklace a využití odpadů jsou jejím východiskem principy „circular economy“, oběhové hospodářství. Díky tomu pomáhá prodlužovat životní cyklus zdrojů, minimalizovat ukládání na skládky a přispívá tak k produktivitě. Toho dosahuje vlastními technologiemi, jakými jsou například recyklace, kompostárny, spalovny, zařízení na zpracování kapalných odpadů, biodegradaci a stabilizaci a v poslední řadě také skládky odpadu [19].

Recyklační linku a zpracování plastů firma vybuďovala v Němčicích nad Hanou, a to se zaměřením zpracovávat fólie vyrobené z LDPE. Jedná se o linku zpracování mokrou cestou, což znamená, že k lince je připojena menší čistička odpadních vod.

1.4.3 Postup recyklace nízko-hustotního polyetylénu z praxe

Literatury o recyklaci PE není ve vědecké literatuře mnoho, proto udávám postup z firmy SUEZ. Odpady od dodavatelů jsou do zařízení k recyklaci naváženy převážně lisované v balících, kde jsou dále tříděny, aby se odstranily nežádoucí polymery nebo odpadní materiál. Vytríděné LDPE fólie jsou dávkovány na podávací dopravník a dále putuje do násypky drtiče. Nad tímto pásem je umístěn magnetický detektor. V drtiči dochází k rozvolnění a následně nadrcení suroviny na frakci 35 mm. Dodržení požadované frakce je zajištěno sítím. Drť je z drtiče dávkována na pásový dopravník, který jej dopraví do sestavy na praní drtě. V úvodní části technologické sestavy pro praní drtě je řazena předpírací odstředivka. Pračka je řešena na principu šnekového dopravníku, ve kterém je materiál oplachován vodou. Během postupu na dopravníku dochází ke tření částic materiálu vzájemně o sebe, o stěny dopravníku a o povrch šroubovice šneku, takže jsou současně jsou uvolňovány nečistoty z povrchu drti. Následuje rozplavovací nádrž, ve které dochází k rozplavení drti a sedimentaci nečistot. Těžká frakce (PVC, sklo, nemagnetické kovy, a jiné) je soustředěna v prostoru dna nádrže, odkud je odpouštěna do podlahových žlabů zaústěných v mechanické části čističky odpadních vod (ČOV). Polyetylenová drť zůstává na hladině, kde je promíchána a rozplavována systémem pádel, přičemž dochází k dalšímu uvolňování nečistot. Na výstupu z rozplavovací nádrže přechází drť přepadem do další odstředivé pračky, ve které dochází k dalšímu oteru nečistot. Následuje další rozplavovací nádrž pro zvýšení účinnosti separace nečistot.

Dalším prvkem sestavy je opět odstředivá pračka pro oplach materiálu. Na závěr praní je zařazeno odvodňovací zařízení, které stlačuje materiál směrem k výstupu zužující se šroubovice a dochází k vypuzení vody z drti. Odvodněný materiál je pneumatickým dopravníkem převeden do zásobního sila, ze kterého je pásem dávkován do aglomerátoru (válcová nádrž s rotujícím diskem s noži).

Nad pásem před aglomerátorem je umístěn magnetický separátor. Vysokou rotací břitů je dávka drti udržována ve vznosu a dochází jednak k rozemletí a jednak k jejímu zahřátí o stěny aglomerátoru, přičemž dochází k dosušení a částečnému natavení. Aglomerát je dávkován aglomerátorem do extruderu. Extruder tvoří silnostěnná trubka, v jejíž ose je osazená robustní hřídel se silnou šroubovicí. Šroubovice se postupně rozšiřuje a tím dochází k nárůstu tlaku na materiál. Celý povrch pláště je zahříván elektrickými topnými tělesy. Díky vysoké teplotě a tlaku dochází k roztavení plastu. Tavenina je tlačena přes mikrofiltr, na kterém dochází k zachycení zbytků nečistot a plastů s vyšší teplotou tání. Nečistoty jsou z filtru pravidelně odstraňovány. Na výstupu z filtru je peletizér, na jejímž konci jsou rotujícím břitem odřezávány pelety v rozměru 5 mm v průměru i délce. Ty jsou vytlačeny a řezány ve vodní lázni tak, aby došlo k jejich prudkému ochlazení a stabilizaci tvaru. Pelety jsou následně odplaveny do odstředivky a jsou dále dopraveny pneumatickým dopravníkem do zásobních sil, ve kterých jsou homogenizovány mísícím zařízením. Ze zásobníků jsou dávkovány do přepravních obalů (Big-bag).

1.5 Metody charakterizace granulátu

1.5.1 Index toku taveniny

Měření indexu toku taveniny je technologická zkouška, běžně užívaná v průmyslové technologii, která určuje vhodnost použití polymerního materiálu z hlediska tekutosti. Index toku taveniny, z anglického „melt flow index“ (MFI), udává množství taveniny, která proteče tryskou plastometru za 10 min při předepsaných podmínkách zkoušky (teplotě a zatížení). Množství taveniny se určuje dvojím typem. Hmotnostním indexem toku (MFR) udávajícím se v gramech, a objemovým indexem toku (MVR), který se udává v cm³. Index toku taveniny můžeme stanovit dvěma metodami. První je Metoda A dle ČSN ISO 1133 a druhá Metoda B dle ČSN ISO 1133. Metody se liší jinými parametry zkoušky. Měření se provádí na zařízení zvaném plastometr jehož průřez je uvedený na obrázku 11.

Nízká hodnota MFI znamená vysokou viskozitu a vysokou molekulární hmotnost a vysoká hodnota MFI zase znamená nízkou viskozitu a nízkou molekulární hmotnost a nepřímo vypovídá o délce řetězce makromolekuly. Oba indexy závisí na smykové rychlosti. Ty jsou při této zkoušce mnohem nižší než při výrobních podmínkách, a proto hodnoty získané touto metodou pro různé termoplasty ne vždy korespondují s chováním těchto materiálů během jejich skutečného zpracování.

U Metody A se válec zahřeje na nastavenou teplotu a setrvá v ní alespoň 15 min. Poté se válec naplní materiálem dle předpokládané hodnoty MFI (3–8 g vzorku). Plnění válce v indukční pídce, při kterém se materiál ručně stlačuje, nesmí trvat více jak 1 min, aby se zabránilo přítomnosti vzduchu u materiálu. V časových intervalech zvolených tak, aby byla délka odřezku min 10 mm nůž odřezává materiál a shromažďuje jednotlivé odřezky. Po ochlazení se odřezky zváží (min 3 odřezky) s přesností na 1 mg a vypočte se průměrná hodnota hmotnosti. V případě hmotnostního rozdílu většího jak 15 % se výsledek vyřadí a zkouška se opakuje z nové části vzorku. Rovnice pro výpočet MFR [g/10 min] je dána rovnicí 2. Rovnice pro výpočet MVR [cm³/10 min] je dána rovnicí 3 [20].

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (2)$$

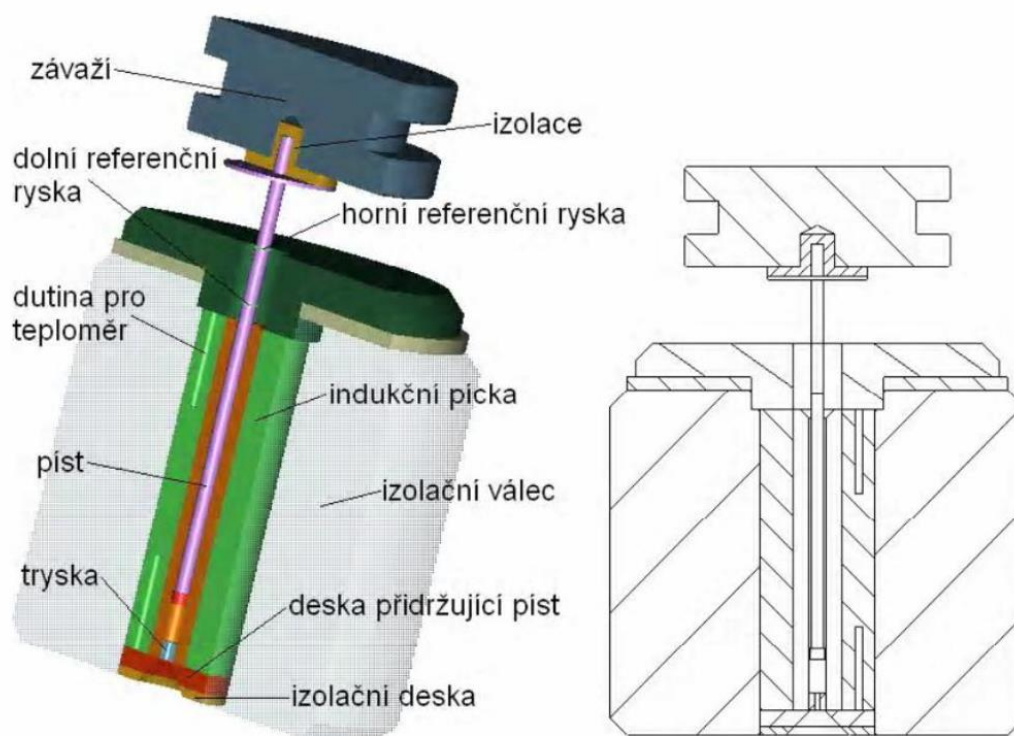
$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{MFR(t, m_{nom})}{\rho} \quad (3)$$

Podstatou Metody B je stanovení jak MFR, tak MVR, a to měřením vzdálenosti, po které se píst pohybuje po stanovený čas a měřením času, po který se píst pohybuje na stanovenou vzdálenost. Pro dosažení opakovatelného stanovení MFR v rozsahu 0,1–50 g/10 min nebo MVR v rozsahu 0,1–50 cm³/10 min je nutné měřit pohyb pístu s přesností ± 0,1 mm a čas s přesností na 0,1 s. Hmotnostní index toku taveniny [g/10 min] je daný rovnicí 4. Objemový index toku taveniny [cm³/10 min] je daný rovnicí 5 [20].

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{S \cdot 600 \cdot l \cdot \rho}{t} = \frac{427 \cdot l \cdot \rho}{t} \quad (4)$$

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{A \cdot 600 \cdot l}{t} = \frac{427 \cdot l}{t} \quad (5)$$

Index toku taveniny je vhodný zejména pro hodnocení kvality materiálu (šarže materiálu), hodnocení plněných a neplněných termoplastů, hodnocení kvality výrobního procesu, např. degradaci, porozitu, a jiné [21, 22].



Obrázek 11 Schéma řezu výtlačného plastometru [21]

1.5.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je nejpoužívanější metoda termické analýzy. Jejím principem je měření změny dodané, resp. uvolněné tepelné energie, při chemické, fyzikální nebo biologické přeměně během ohřevu nebo chlazení materiálu nejčastěji za atmosferického tlaku. Pomocí DSC se určuje především měrné skupenské teplo fázové změny.

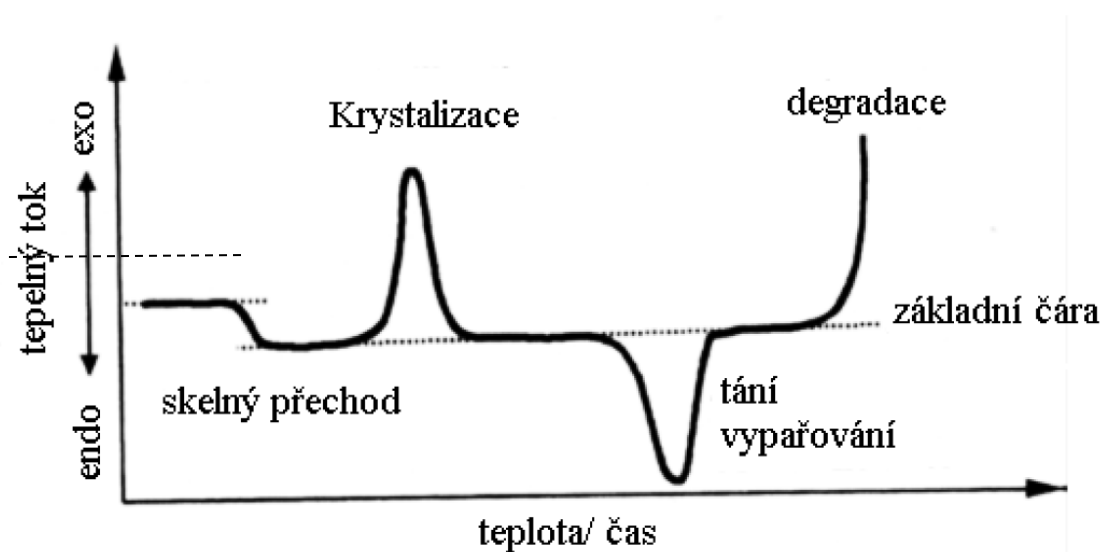
Existují dva typy kalorimetrů. První je kalorimetr s tepelným tokem, u kterého se měří teplota vzorku a referenčního vzorku a tepelný tok se počítá z rozdílu teplot. Druhý kalorimetr je s kompenzací výkonu, kde se měří přímo samotný tepelný tok.

Měří se malé množství vzorku (5–20 mg) v nosiči (pánvička) oproti referenčnímu materiálu, kterým je nejčastěji prázdný nosič vzorku, ale v případě kompozitů se může použít také plnivo či výtlač. Výsledky měření jsou silně ovlivněny rychlostí ohřevu a chlazení. Pokud při ohřevu nedochází k degradaci materiálu (a primárně by nemělo), je vždy nutné provést dva cykly ohřevu a chlazení. Měření se provádí v interní atmosféře (dusík, argon) nebo v oxidační atmosféře (kyslík), přičemž toto měření slouží k určení oxidační stability.

Výstupem z měření je DSC křivka, tedy závislost tepelného toku na teplotě nebo času. Pokud dojde k chemické reakci nebo fyzikální přeměně, projeví se to jako odchylka tepelného toku od základní čáry. Základní čára je totiž stav, kdy nedochází k žádné entalpické změně

nebo fázové proměně. Na DSC křivce jdou pozorovat fázové přechody, a to změna skupenství (tání, vypařování), krystalizace a sklený přechod (obrázek 12).

Metoda DSC nachází široké uplatnění v oblasti charakterizace polymerů, pomocí níž je možné zjistit průběh entalpických přechodů testovaných vzorků a určit tak charakteristické teploty těchto přechodů. Především teplotu tání (T_m), teplotu krystalizace (T_c) a teplotu skelného přechodu (T_g). Tyto teploty nepřímo vypovídají o nadmolekulární struktuře a napomáhají k identifikaci polymerů. Dále je možné určit stupeň krystalinity, míru degradace, stárnutí polymerů, měrnou tepelnou kapacitu a faktory, které tyto procesy ovlivňují [23, 24].



Obrázek 12 Kalorimetrická křivka znázorňující základní přechody fyzikální a chemické přeměny materiálů [23]

1.5.3 Termogravimetrie

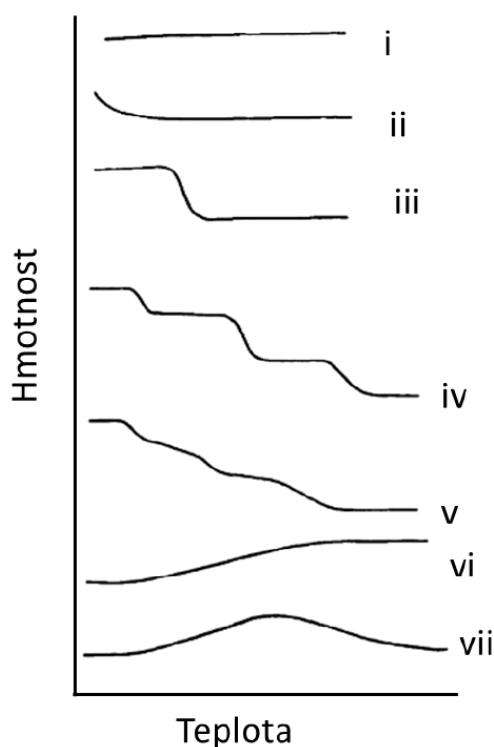
Termogravimetrie (TGA) je analytická metoda, při které sledujeme změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, ke kterým dochází během sublimace, vypařování, rozkladu, chemické reakci a při magnetických a elektrických přeměnách.

Měření je prováděno v interní nebo reaktivní atmosféře (nejčastěji dusík nebo vzduch), v termogravimetrickém analyzátoru nebo na termováhách, kde je pevný vzorek umístěn v pánvičce.

Výstupem měření je termogravimetrická, resp. pyrolytická křivka jako graf závislosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase (obrázek 13). Rozkladný proces může být vícestupňový a z velikosti úbytku hmotnosti a z teplotního rozmezí, v němž k úbytkům dochází, se usuzuje složení zkoumané látky, příp. množství některých součástí vzorku. Přechody jsou často nevýrazné a k jejich odlišení slouží derivovaná křivka. Bodem odlišení je teplota odpovídající nejnižší derivované hodnotě úbytku hmotnosti mezi dvěma rozkladnými kroky. Na TGA křivce se pozoruje oblast změn hmotnosti (úbytek, nárůst), oblast beze změny hmotnosti

(termická stabilita), dílčí hmotnosti úbytků a celkový hmotnostní úbytek. Standardně se úbytek hmotnosti znázorňuje v procentech.

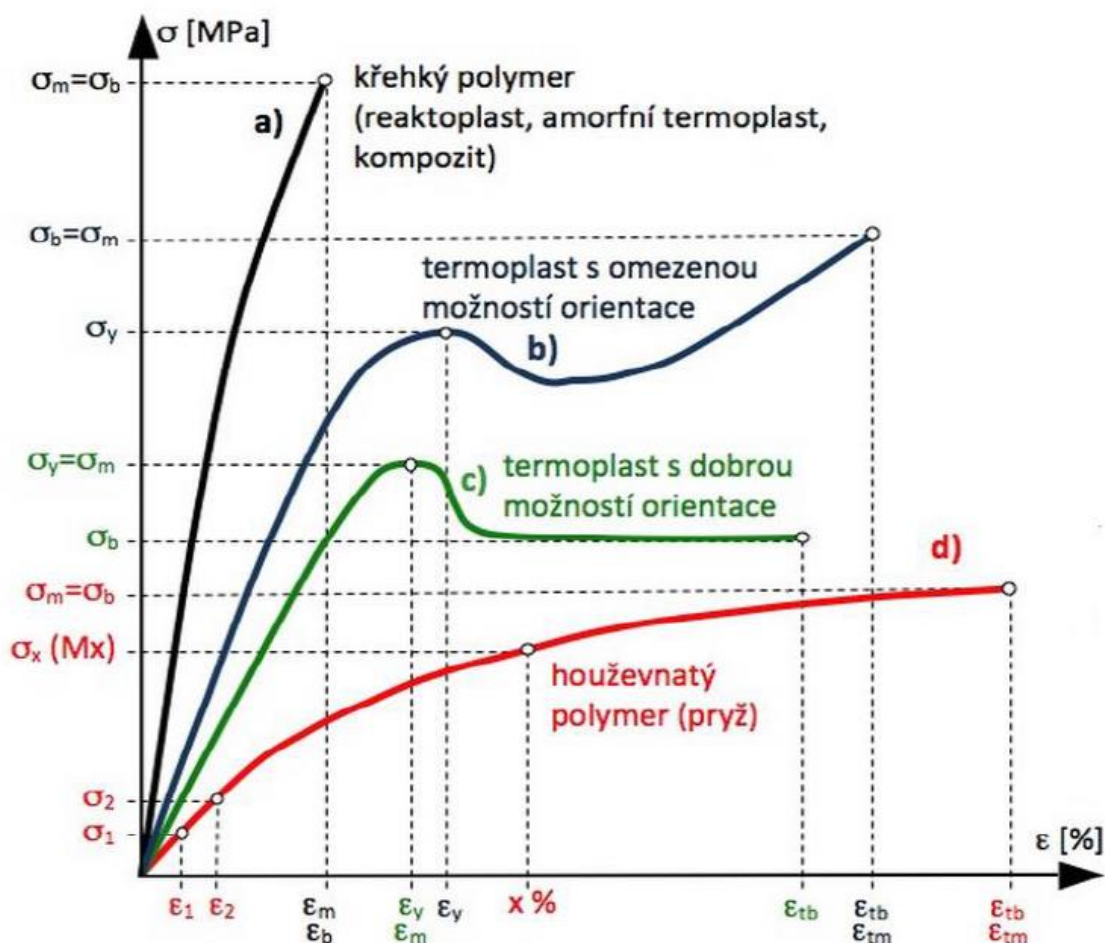
Termogravimetrie je důležitá např. při rozboru látek. Analýza podá informaci o rozkladných procesech, umožňuje stanovení obsahu vody nebo jiných nízkomolekulárních látek (olejů, plastifikátorů, povrchových úprav plniva či výztuže) [25].



Obrázek 13 Typy rozkladných křivek TGA: (i) neprobíhá žádný děj nebo takový, který není doprovázen změnou hmotnosti (tání, polymerizace); (ii) úbytek hmotnosti charakterizující ztrátu vlhkosti a desorpci; (iii) termický rozklad probíhající v jedno kroku charakterizující stabilní výchozí látku a finální produkt; (iv) rozklad ve více krocích odděleny platy (termicky stabilní výchozí látka, meziprodukty a finální produkt); (v) rozklad ve více krocích, ovšem nejsou odděleny platy; (vi) nárůst hmotnosti, bývá způsobeno reakcí studované látky s plyny v komoře; (vii) nepříliš častý případ, kdy produkt oxidace se při zvýšení teploty rozkládá [23]

1.5.4 Tahová zkouška

Tahová zkouška se provádí na trhacím stroji. Je to zařízení umožňující provádět deformaci vzorků různými deformačními mechanismy. Při tahové zkoušce je vzorek uchycen do čelistí zkušebního zařízení a je n něj kontinuálně vyvíjeno napětí v tahu. Kontinuálně se zaznamenává průběh působící síly snímačem síly na předem definovaný průřez vzorku. Výsledkem tahové zkoušky je tahová křivka, znázorňující závislost tahového napětí na relativní prodloužení (deformaci) [4].



Obrázek 14 Záznam tahových zkoušek různých typů polymerů [4]

Z tahové křivky (obrázek 14) se určuje především mez pevnosti (σ_y), maximální prodloužení (ϵ_{tb}), mez kluzu (ϵ_y), houževnatost, tažnost a Youngův model pružnosti v tahu. Mechanické vlastnosti nejsou absolutní konstantou, ale jsou to veličiny, které závisí na přípravě i tvaru zkušebních těles, a především na podmínkách zkoušení, zejména čas, teplota a rychlost deformace. S nárůstem rychlosti stoupá pevnost, mez kluzu, křehkost a mez pevnosti, ovšem klesá tažnost, plasticita a houževnatost. To lze vysvětlit tím, že při velmi rychlé deformaci mají makromolekuly méně času reagovat na působící napětí. Doporučené rychlosti pro testování tahových vlastností polymerů jsou dle normy ČSN ISO 527-3 mezi 1–500 mm/min. Vliv teploty vykazuje naprosto opačný trend. S narůstající teplotou je materiál více plastický, houževnatý a s větší tažností. Klesá u něj ovšem pevnost a mez kluzu. Toto chování je způsobeno zvýšenou pohyblivostí segmentů makromolekul konajících rotační nebo kývavý pohyb. Dochází ale k poklesu mezimolekulárních sil [4].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Materiál a příprava směsí

Granulát vyrobený z vytríděných čirých i tmavých obalových fólií komunálního či průmyslového odpadu primárně vyrobených z LDPE (regranulát, recyklovaný materiál) od firmy SUEZ Využití zdrojů a.s. dále označený jako rLD a to v první jakostní kvalitě, bez známek porozity a okem viditelných nečistot. Barva regranulátů byla translucenční (čirá), pokud se zpracovávaly čiré vytríděné a translucenční tmavá (dále označeno tm), pokud se zpracovávaly tmavé fólie [26]. Granulát LDPE Bralen RB 03-23 od firmy SLOVNAFT [27] o MFI 0,35 g/10 min a LLDPE LL 6101 Series od firmy ExxonMobil [28] o MFI 20 g/10 min.

Pro cíl určení stálosti/rozptylu ve složení a mechanických tahových vlastností rLD byl vybrán regranulát vyráběný z fólií od dodavatelů z Chlebičova, Třince a Olomouce. Vzorky rLD byly odebírány v průběhu 3 měsíců roční produkce, celkem 23 vzorků světlých a 8 vzorků tmavých. Vzorky rLD jsou označeny počátečním písmenem dodavatele, tedy CH, T a Ol a spolu s MFI jsou uvedené v tabulce 2.

Směsi rLD s LLDPE byly připravené extruzí z jednoho rLD-Ch o MFI 1,138 g/10 min, dále označeného rE. Byly připraveny 4 směsi s přídavkem LLDPE 5, 10, 15, 20 %. Extruze byla provedena na přístroji Plastograph EC Plus, Bradender při 60 RPM. Teplotní zóny extrudéru jsou uvedené v tabulce 3. Vytažené struny byly chlazené ve vodě a poté nasekané na granulátoru; průměrná velikost granulí byla 4,5 mm.

Lisování původního a extruzí připraveného granulátu bylo prováděno na lisu Fontijne Grotnes LPB 300, chlazení bylo prováděno na lisu LP-S-80 Lab Tech Engineerinh Co., Ltd. Navážka granulí činila 15 g, teplota lisování byla 190 °C. Doba předehřevu činila 6 min, tlak 160 kN. Chlazení na 20 °C trvalo 30 s. Tloušťka výsledných filmů byla asi 1 mm.

Tabulka 2 Index toku taveniny regranulátů vyrobených z fólií od tří dodavatelů

rLD	MFI [g/10 min]	rLD	MFI [g/10 min]	rLD	MFI [g/10 min]
T1	1,067	Ch1	0,698	O1	0,948
T2	1,097	Ch2	1,029	O2	1,003
T3	1,017	Ch3	1,013	O3	0,999
T4	0,810	Ch4	1,101	O4	1,504
T5-tm	1,068	Ch5	1,054	O5	10,42
T6-tm	1,103	Ch6	1,185	O6	0,912
T7-tm	1,097	Ch7	1,113	O7	1,037
		Ch8	0,958	O8	1,131
		Ch9-tm	1,084	O9	1,016
		Ch10-tm	1,076	O10	0,994
				O1-1tm	1,120
				O12-tm	1,231

Tabulka 3 Teplotní zóny extrudéru při výrobě směsí rE a LLDPE

1. zóna	150 °C
2. zóna	170 °C
3. zóna	190 °C
4. zóna	185 °C

2.2 Metody charakterizace

2.2.1 Index toku taveniny

Stanovení hmotnostního indexu toku taveniny granulátů LLDPE a rLD bylo v souladu s normou ČSN EN ISO 1133 a bylo provedeno na kapilárním plastometru Dynisco LMI. Teplota měření byla 190 °C, průměr trysky 2,095 mm, zatížení 2,16 kg a doba temperace 360 s.

2.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Z každého vzorku granulátu byla odebrána jedna peleta a řezem zmenšena na o hmotnost asi 10 mg (u vzorků T1, T2, T4, T5-tm, T7-tm, Ch3, Ch4, Ch5, Ch7, Ch9-tm, O1 a O12-tm byly proměřeny pelety dvě) a z vylisovaných tenkých fólií byl vyražený vzorek kruhového průřezu o průměru 5 mm o přibližné hmotnosti 10 mg. Ty byly po zalisování do standardních hliníkových nosičů proměřené ve dvou cyklech ohřevu a chlazení z teploty 0 °C do 180 °C a zpět rychlostí 10 °C/min na kalorimetru DSC Discovery, TA Instruments v interní atmosféře dusíku (25 ml/min). Pro výpočet krystalického podílu PE bylo počítáno s rovnovážným teplem tání 293 J/g [13].

Na základě prvních měření byla pro ověření přítomnosti HDPE a/nebo LLDPE v rLD provedená kroková izometrická krystalizace při teplotě 124, 114, 104 a 94 °C s výdrží 30 min na každé teplotě, a to u vzorků Ch3 a Ch4, protože HDPE a LLDPE jsou za standardních podmínek chlazení mísitelné v pevné fázi. Izometrická krystalizace byla provedená po druhém ohřevu. Rychlost chlazení mezi jednotlivými teplotami byla 40 °C/min.

2.2.3 Termogravimetrie

Teplotní stabilita testovaného regranulátu a případný obsah plniva byl stanovený z rozkladných křivek. V inertní atmosféře dusíku (60 ml/min) byla procesu ohřevu podrobena vždy jedna peleta hmotnosti přibližně 20 mg. Ohřev byl provedený z laboratorní teploty do 850 °C na přístroji Q500, TA-Instruments rychlostí 10 °C/min. Při teplotě 850 °C byla inertní atmosféra přepnutá na vzduch a následovala výdrž 5 min pro případné vyhoření pyrogenních sazí.

2.2.4 Tahová zkouška

Tahové testy byly prováděny dle normy ČSN EN ISO 527-2, na tělese B5 o tloušťce 1 mm. Upínací délka v čelistech byla 27 mm, délka krčku pro výpočet mechanických vlastností byla 10 mm a rychlost pohybu příčnicku byla 200 mm/min. Měřilo se za laboratorní teploty na tahovém horizontálním přístroji Lab Test 4.005S-H od firmy Labor-Tech. Model pružnosti byl vyhodnocený z oblasti deformace 0,05–0,25 %, kdy byla rychlost pohybu příčnicku 2 mm/min. Pro každý typ vylisovaného materiálu byla proměřena čtyři tělesa, která byla vyražená na hydraulickém lisu H-62, Trystom.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Složení regranulátu

3.1.1 Entalpická data

Složení rLD bylo určeno na základě T_m , obsah aditiv z rozkladného procesu. Kalorimetrické křivky jsou prezentované pro vzorky granulátu Ch3 a Ch4 na obrázku 15 a 16. Křivky prvního ohřevu vykazaly u většiny vzorků rLD dva široké píky tání; první pík o vysoké intenzitě s teplotou kolem 125 °C (T_{m11}) a druhý široký pík o velmi nízké intenzitě (často viditelný až po zvětšení dané oblasti křivky) s teplotou kolem 163 °C (T_{m12}). Druhý pík tání chyběl u vzorků Ch1, Ch5, Ch8, Ch9-tm, O2, O3, O5–O8 a O11-tm. Při chlazení došlo ke krystalizaci ve třech krocích (obrázek 16) při teplotě kolem 110, 97 a 63 °C.

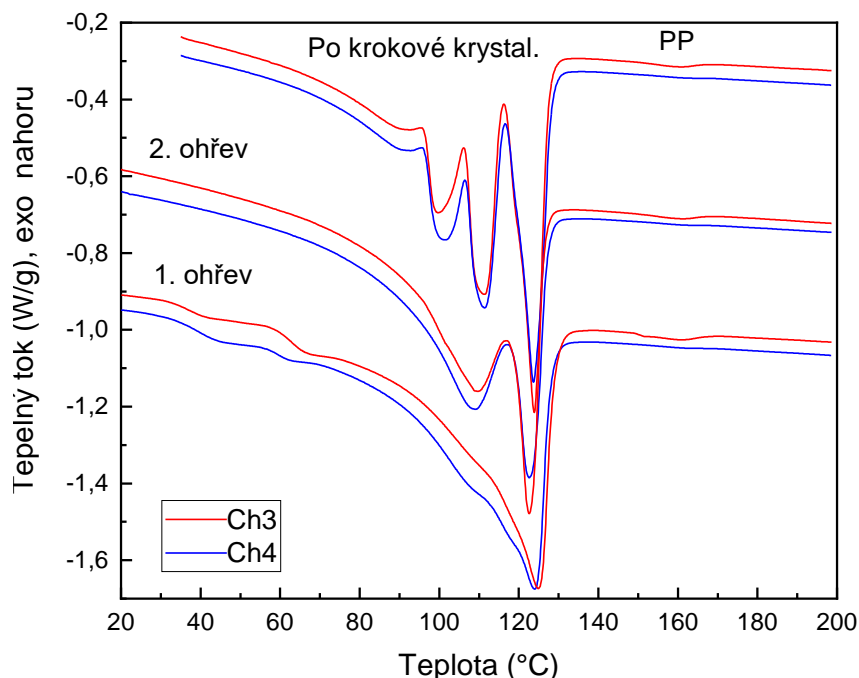
Při druhém ohřevu (obrázek 17) vykazala endotermická křivka u většiny vzorků tři píky tání; první je široký pík se střední intenzitou a teplotou kolem 111 °C (T_{m21}), druhý je úzký pík vysoké intenzity s teplotou 123 °C (T_{m22}) a třetí je široký pík o velmi nízké intenzitě s teplotou kolem 162 °C (T_{m23}). Třetí pík tání opět chyběl u vzorku. Ch1, Ch5, Ch8, Ch9-tm, O2, O3, O5–O8 a O11-tm. Tento pík je připsaný tání PP, přičemž málo intenzivní a široký pík svědčí o malém množství PP ve vzorku. Během druhého chlazení (obrázek 16) došlo ke krystalizaci opět ve třech krocích při stejných teplotách, což svědčí o tom, že materiál vzorků nebyl chemicky degradovaný.

Z přítomnosti/nepřítomnosti PP je zřejmé, jak je vstupní materiál vytríděný z hlediska požadavku na obsah pouze PE. Nejlépe vytríděný je materiál od dodavatele Olomouc a nejhůře od dodavatele Třinec, kde všechny vzorky obsahovaly PP. Zde je ovšem třeba přihlídnout k tomu, že od dodavatele Třinec se během tří měsíců odběru zpracovalo poloviční množství vytríděného materiálu, ovšem vzniklo větší množství tmavého regranulátu, což statut nejhůře vytríděného materiálu potvrzuje. Pro porovnání relativního množství PP mezi vzorky je na obrázku 17 srovnáno teplo tání PP prvního i druhého ohřevu. Z něho plyne, že největší množství PP je ve vytríděném materiálu z Chlebičova a Třince a nejméně z Olomouce. V rámci vzorků ovšem nejvíce PP obsahoval vzorek rE.

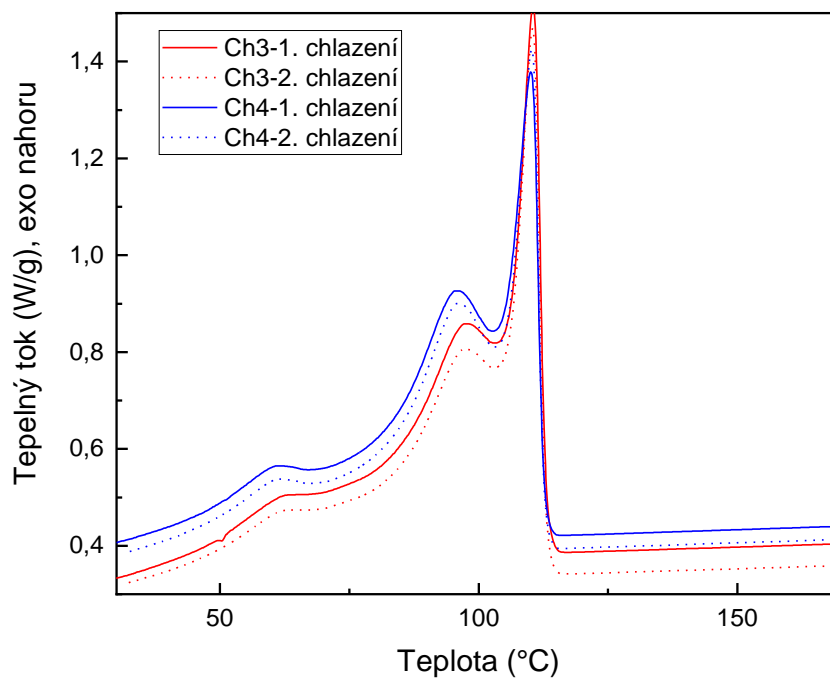
Z druhého ohřevu je zřejmé, že v materiálu jsou min. dvě velikosti nebo dva druhy krystalitů PE, nebereme-li již v úvahu PP. Dle teplot tání je možné usuzovat na přítomnost LDPE a dále HDPE a/nebo LLDPE. K odlišení HDPE od LLDPE, protože tyto dva typy PE jsou mísitelné z hlediska počtu píků tání (vykazují pouze jeden pík tání, [29, 30–32]), byla provedena izotermická kroková krystalizace po druhém ohřevu vzorků Ch3 a Ch4. Endotermické křivky po krokové krystalizaci jsou spolu s předcházející křivkou prvního a druhého ohřevu uvedené na obrázku 15. Po krokové krystalizaci došlo k tání ve čtyřech krocích s rostoucí výškou píku k vyšším teplotám, a to při teplotě 93, 100, 111 a 124 °C. Je očividné, že při izotermické krokové krystalizaci došlo k separaci nízko tajících krystalitů, tedy těch, které vznikly z rozvětvených řetězců různé délky, počtu a distribuce bočních větví; poslední pík tání však zůstal nezměněný. Z těchto výsledků lze říci, že regranulát je složený z LDPE a LLDPE, popřípadě obsahuje malé množství PP, protože kdyby byl přítomný HD, došlo by při izotermické krokové krystalizaci k oddělení HDPE a LLDPE [32, 33] – nejdříve by vykrytalizoval HD, poté LLDPE, a nakonec LDPE a při následném tání by se objevil pík tání kolem 130 °C, k čemuž nedošlo.

První ohřev vystihuje strukturu původního materiálu, který měl v případě rLD velmi širokou distribuci krystalických oblastí – při výrobě nedošlo k postupné krystalizaci dlouhých a rozvětvených řetězců. Krokový pokles tepelného toku při teplotě asi 38 a 60 °C, podobající se skelnému přechodu, velmi pravděpodobně představuje tání nejméně dokonalých krystalitů vzniklých dokrystalizací regranulátu po výrobě. Toto chování však vykazuje velké množství směsí PE i homopolymerů PE s dlouhými a/nebo krátkými větvemi, což je hezky ukázáno na obrázku 20. Ten zobrazuje endotermické křivky prvního ohřevu filmů vylisovaných z extrudovaných výchozích složek směsí řady E, tedy granulátu rE-ref a LLDPE, a pro porovnání také z granulátu LDPE.

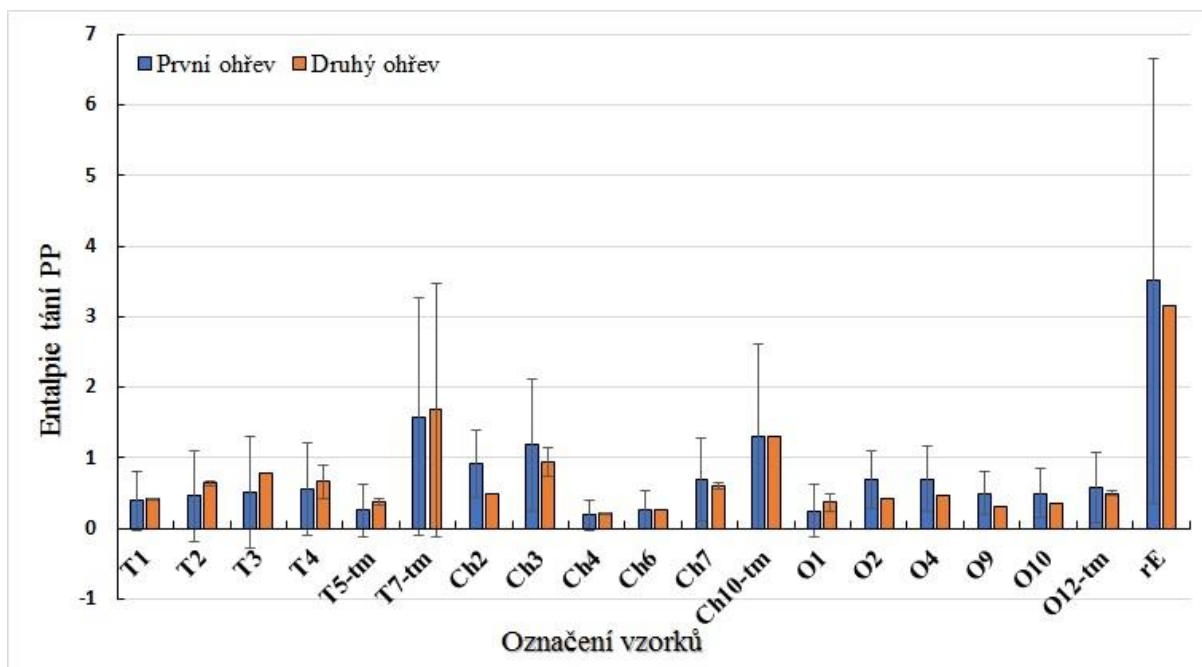
Kalorimetrické křivky prvního chlazení a druhého ohřevu těchto tří vzorků jsou uvedené na obrázku 19 a 20. Ze všech křivek je zřejmá velká podobnost pozice a tvaru křivek rE a LLDPE, přítomné je však také LDPE, které se projevuje málo intenzivním píkem krystalizace (97 a 63 °C) a prvního píku druhého ohřevu (111 °C). Z poměru výšky prvních dvou píků tání druhého ohřevu vzorků regranulátu (tedy píků tání LDPE a LLDPE) lze usuzovat na obsah LDPE a LLDPE, byť bylo dokázáno, že poměr výšky píků není lineární odezvou obsahu LDPE a LLDPE, [29, 34–37]. U obou polymerů je poměr výšky píků tání ovlivněný MW, MWD, typem katalyzátoru a u LLDPE také typem kopolymeru (nejčastěji buten, hexen a okten). Pokud však vyloučíme, že LLDPE v rE bylo vyrobeno na metallocenovém katalyzátoru, lze usuzovat, že regranulát obsahuje 40–60 % LLDPE. Jako výchozí předpoklad je tedy dále počítáno s tím, že regranulát obsahuje 50 % LLD, takže přídavek 5–20 % LLDPE k regranulátu neznačí skutečný obsah LLDPE, ale tento je 55–70 %.



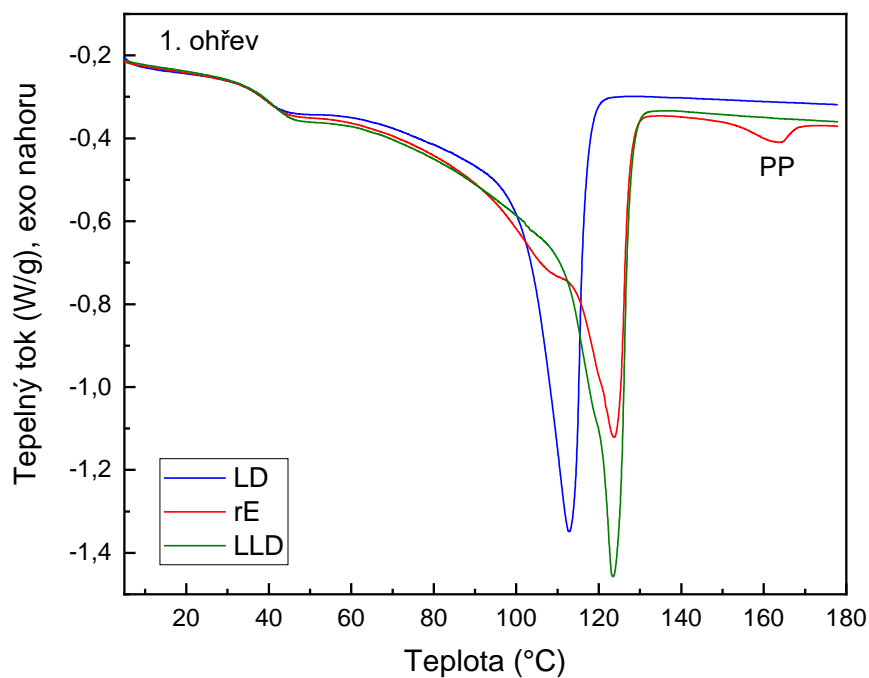
Obrázek 15 Křivky prvního a druhého ohřevu vzorků regranulátu Ch3 a Ch4 a křivky ohřevu po izotermické krokové krystalizaci; PP značí pík tání polypropylénu (intenzivnější pík, a tudíž větší množství je ve vzorku Ch3)



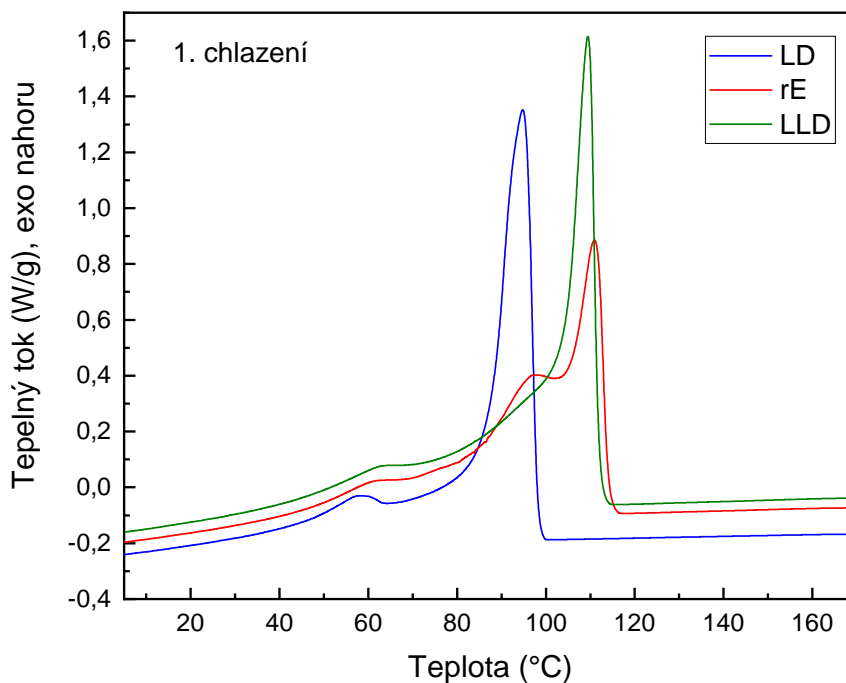
Obrázek 16 Křivky prvního a druhého chlazení vzorků granulátu Ch3 a Ch4 (druhé chlazení po izotermické krystalizaci a následném tání)



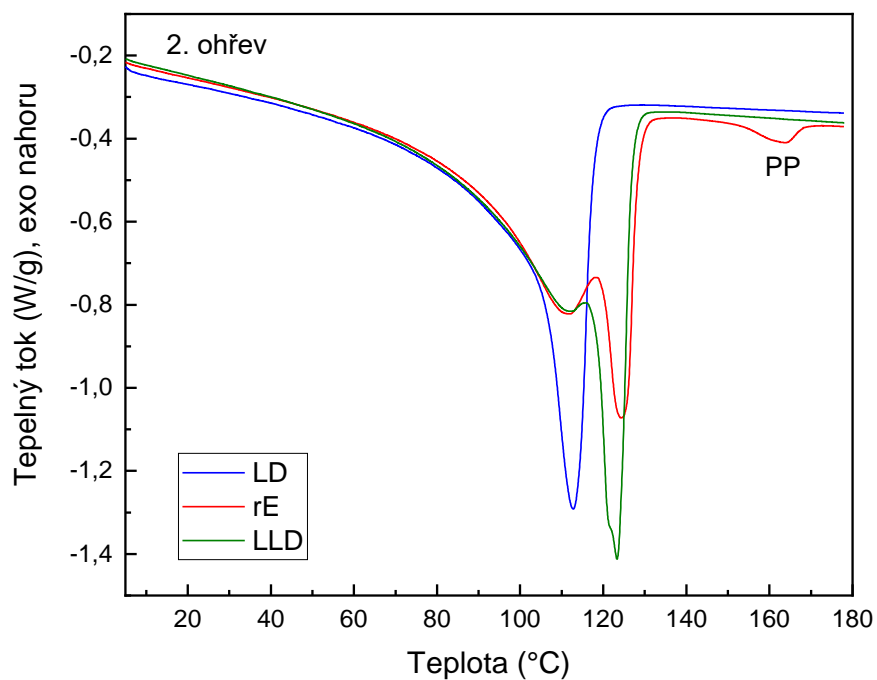
Obrázek 17 Entalpie tání PP prvního i druhého ohřevu



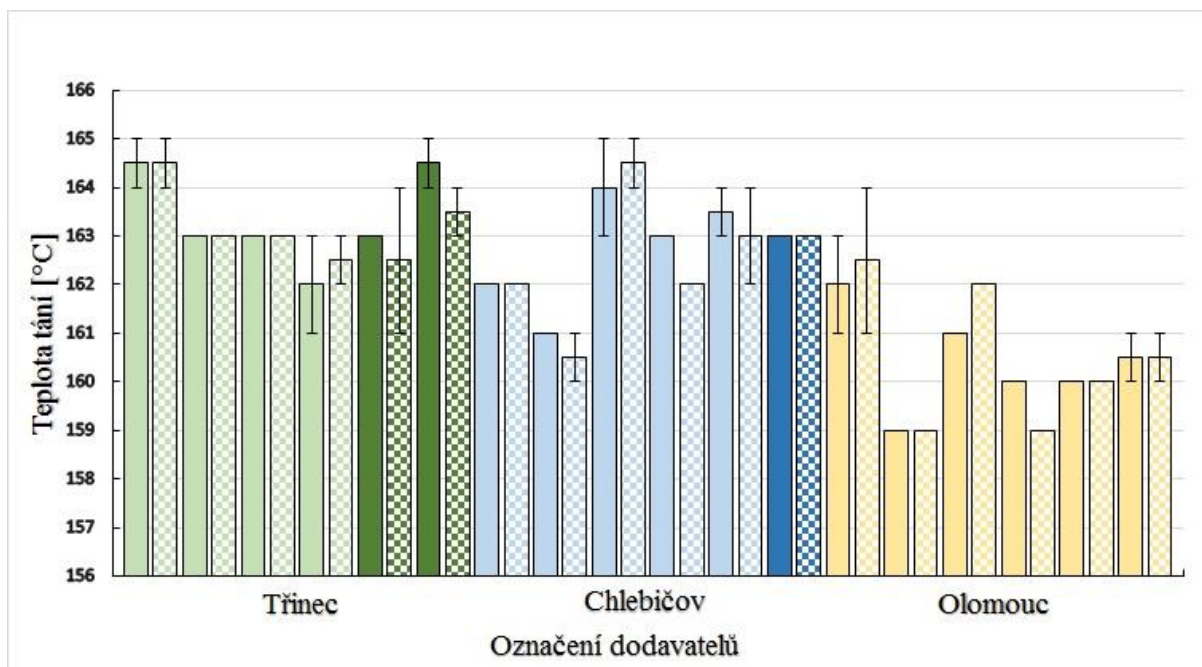
Obrázek 18 Křivky prvního ohřevu vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LDPE (LD), rE-ref a LLDPE (LLD); PP značí pík tání polypropylénu u vzorku rE



Obrázek 19 Křivky prvního chlazení vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LDPE (LD), rE-ref a LLDPE (LLD)



Obrázek 20 Křivky druhého ohřevu vzorků filmů vylisovaných z extrudovaného granulátu LDPE (LD), rE-ref a LLDPE (LLD); PP značí pík tání polypropylénu u vzorku rE

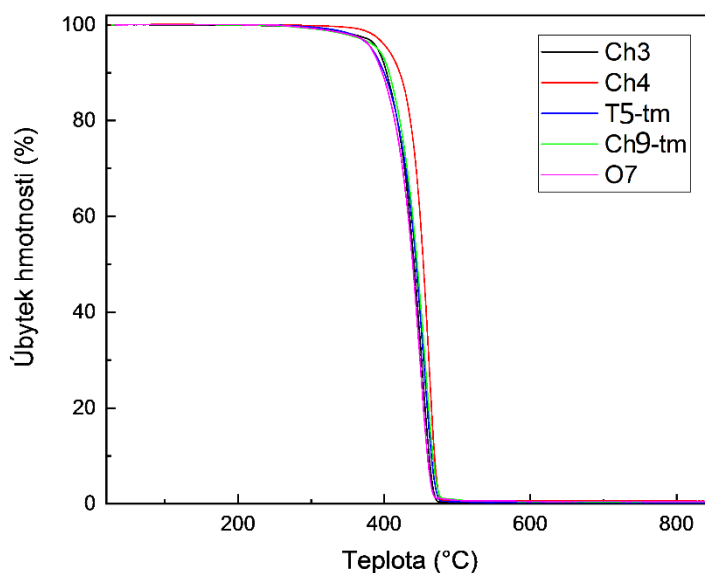


Obrázek 21 Teplota tání prvního ohřevu PP – pík vyplněn plně barevně a teplota tání druhého ohřevu PP – pík vyplněn šrafovaně

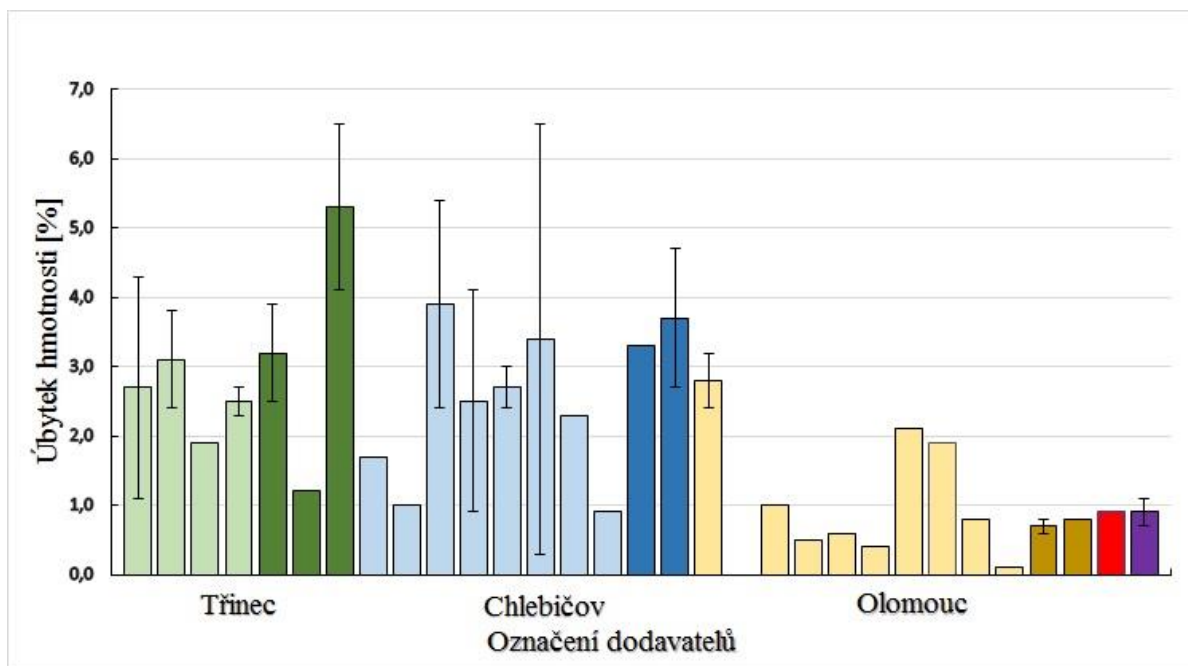
Teplota tání prvního a druhého ohřevu PP se pro jednotlivé vzorky nelišila (největší rozptyl je o 1 °C), jak je zřejmé z obrázku 21 v rámci rozptylu se nelišila mezi vzorky světlými a tmavými, ale lišila se mezi dodavateli. Nejnižší T_{m3} vykázaly O-materiály, u ostatních dvou dodavatelů jsou srovnatelné. Vyšší T_{m3} lze brát jako důkaz větších krystalitů, ale může souviset také s MW a MWD polypropylenu, ale i jeho množstvím (obrázek 17).

3.1.2 Termická stabilita a obsah aditiv regranulátu

Co se týká aditiv, byl u některých vzorků detekován vápenec (rozkladný krok 4 v tabulce 4), který se v inertní atmosféře rozkládal při asi 600 °C, a nízkomolekulární aditiva, jako např. plastifikátory, s rozkladným krokem do 350 °C (tento rozkladný krok je označený jako první, protože vzorky neobsahovaly těkavé nízkomolekulární látky, které odcházejí do 200 °C). Obsah vápence byl do 1 %, obsah nízkomolekulárních aditiv se pohyboval max do 6,5 %, ale byly i vzorky, které nevykázaly (O2, O6 a O10), obrázek 23. Celkově nejnižší obsah nízkomolekulárních látek měly vzorky O. Hlavní (v pořadí druhý) rozkladný krok s úbytkem hmotnosti kolem 97 % při asi 455 °C příslušel rozkladu PE, popřípadě i PP. Třetí rozkladný krok následující velmi těsně po rozkladu samotného polymeru je minoritní a je velmi pravděpodobně odrazem různých typů a množství aditiv a PE. Nerozložený podíl u vzorků bez vápence činil 0,4 % a u vzorků s vápencem byl navýšen o obsah oxidu vápenatého, který zbyl po rozkladu vápence (až 0,7 %). Beze zbytku se rozložily vzorky Ch7, O3, O9 a rE. Na obrázku 22 jsou prezentované rozkladné křivky vzorků Ch3, Ch4, Ch9-tm, T5-tm a O7. Reklamovaný materiál obsahoval také vápenec.



Obrázek 22 Rozkladné křivky vzorků Ch3, Ch4, T5-tm, Ch9-tm a O7



Obrázek 23 Obsah nízkomolekulárních látek regranulátů všech dodavatelů rozložených do teploty 350 °C; červený pík je reklamovaný regranulát a fialový je vzorek rE

Tabulka 4 Data z rozkladných křivek regranulátu

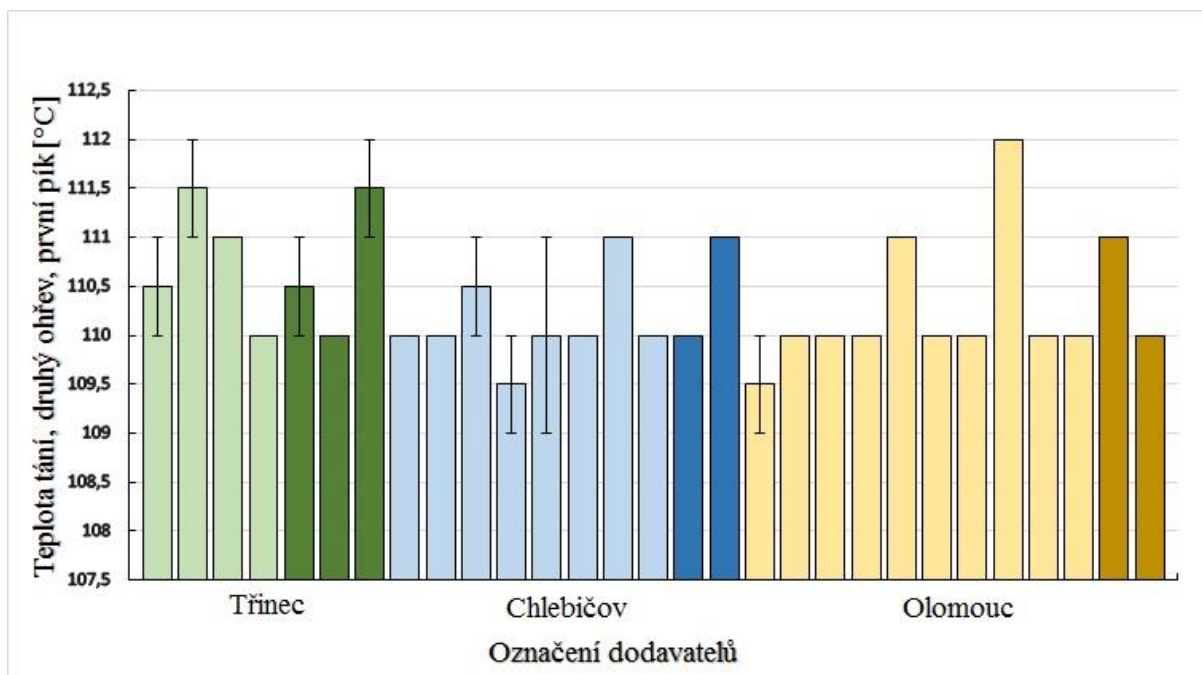
rLD	T ₁ [°C]	m ₂ [%]	T ₂ [°C]	m ₃ [%]	T ₃ [°C]	m ₄ [%]	T ₄ [°C]	zbytek [%]
T1	323 (23)	96,50 (1,9)	455 (7)	0,43	488	0,13	610 (3)	0,42 (0,01)
T2	289 (5)	96,30 (1,0)	455 (3)	0,44 (0,09)	503 (12)			0,13 (0,18)
T3	326	96,90	457	0,73	498	0,11	605	0,44
T4	244 (68)	96,90 (0,3)	450 (3)	0,37 (0,07)	496 (2)			0,23 (0,06)
T5-tm	276 (83)	96,40 (0,8)	455 (1)	0,25 (0,07)	501 (2)			0,18 (0,04)
T6-tm	330	98,00	455	0,49	501			0,26
T7-tm	316 (40)	92,00 (3,3)	452 (1)	1,10 (0,53)	493 (2)	0,46	597	1,36 (1,24)
Ch1	350	97,60	464	0,40	518			0,30
Ch2	326	98,10	451	0,35	488	0,11	581	0,43
Ch3	249 (11)	95,40 (2,1)	451	0,45 (0,03)	499 (4)	0,20	599	0,25 (0,35)
Ch4	296 (31)	96,60 (1,7)	457 (4)	0,47	491	0,18	558	0,53 (0,01)
Ch5	262 (94)	96,50 (0,4)	451 (1)	0,42 (0,05)	487 (1)			0,09 (0,01)
Ch6	244 (40)	95,90 (3,5)	456 (7)	0,65	493 (61)	0,14	614	0,25 (0,02)
Ch7	255 (54)	97,30	462	0,33	529			0,00

Ch8	309	97,70	456	0,65	492	0,24	600	0,54
Ch9-tm	255	95,60	456	0,67	502			0,38
Ch10- tm	310 (49)	95,50 (1,0)	451	0,54 (0,05)	492 (1)			0,29 (0,01)
O1	262 (58)	96,70 (0,4)	452 (1)	0,37 (0,08)	490 (1)			0,19 (0,06)
O2		99,04	452	0,65	494			0,33
O3	320	98,90	457	0,31	504			0,00
O4	288	98,90	462	0,47	505			0,16
O5	333	98,95	453			0,15	591	0,32
O6	275	98,60	445	0,67	484			0,36
O7	353	96,80	449	0,47	486	0,15	581	0,46
O8	340	97,50	446	0,48	485			0,31
O9	320	98,80	465	0,29	516	0,14	604	0,00
O10	265	99,10	463	0,47	505			0,29
O11-tm	316 (30)	98,08 (0,1)	452 (4)	0,53	481	0,31 (0,2)	581 (1)	0,63 (0,03)
O12-tm	304	98,20	454 (3)	0,46	502	0,09	591	0,46
rE	305	98,60	457	0,57	503			0,00
Reklam	333 (14)	98,05 (0,1)	468	0,28	507	0,27 (0,13)	615 (5)	0,61 (0,13)

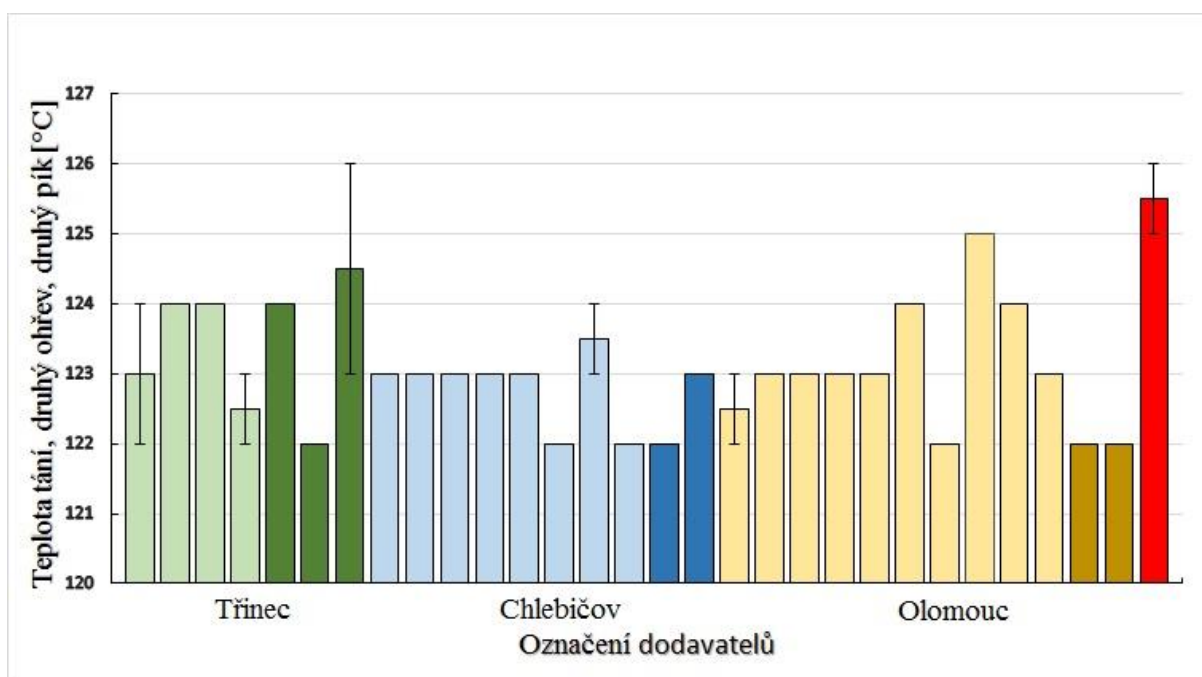
3.2 Složení a termo-mechanické vlastnosti regranulátu v časovém intervalu tři měsíců a vlastnosti reklamovaného materiálu

3.2.1 Entalpická data

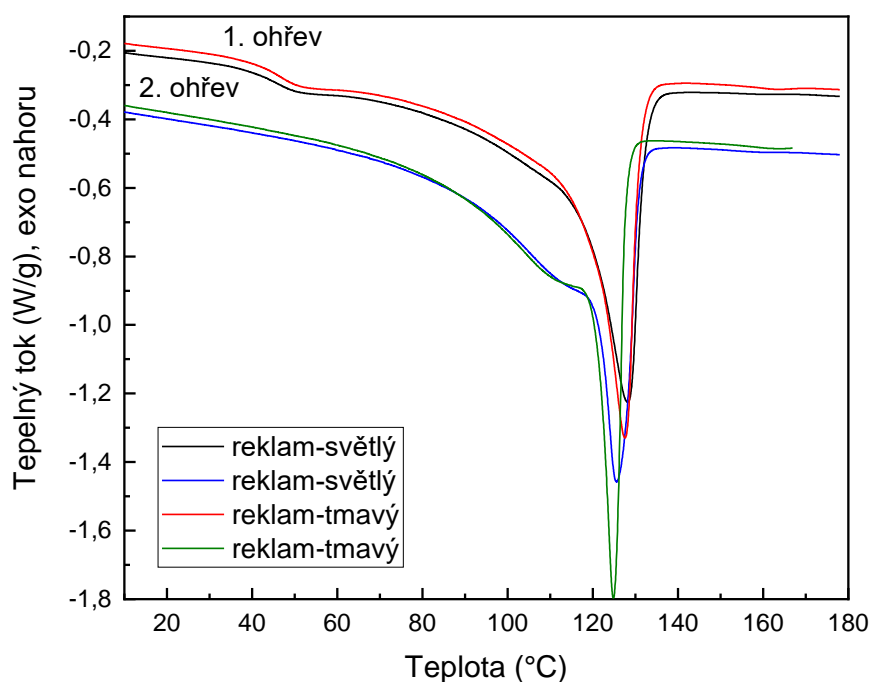
Když už nebude brát v potaz pík tání PP, jehož přítomnost v regranulátu byla zhodnocena v kapitole 3.1.1, vykázaly při prvním ohřevu všechny materiály regranulátů vyrobené v časovém intervalu tři měsíců jeden pík tání a při druhém ohřevu vykázaly dva píky tání. Teplota tání druhého ohřevu prvního píku (T_{m21}) se pohybovala v rozmezí 110–112 °C (obrázek 24). Připsaná je tání LDPE, ale zahrnuje také tání kopolymerní složky LLDPE. Teplota tání druhého ohřevu druhého píku (T_{m22}) se pohybovala v rozmezí 122–126 °C, přičemž teplotu vyšší jak 124 °C vykázal pouze jeden vzorek T7-tm, O8 a materiál reklamový, jehož průměrná T_{m22} byla nejvyšší (obrázek 25). To svědčí o vniku dokonalejších krystalitů a také nejvyšším obsahu LLDPE, což potvrzuje absence prvního píku tání pro tento materiál (obrázek 26) – při druhém ohřevu je v oblasti kolem 110 °C přítomné pouze rameno tání. Teploty tání prvního ohřevu jsou pro všechny vzorky uvedené v tabulce 5.



Obrázek 24 Teplota tání prvního píku druhého ohřevu vybraných regranulátů od všech tří dodavatelů



Obrázek 25 Teplota tání druhého píku druhého ohřevu vybraných regranulátů od všech tří dodavatelů včetně materiálu reklamovaného (poslední červený sloupec)



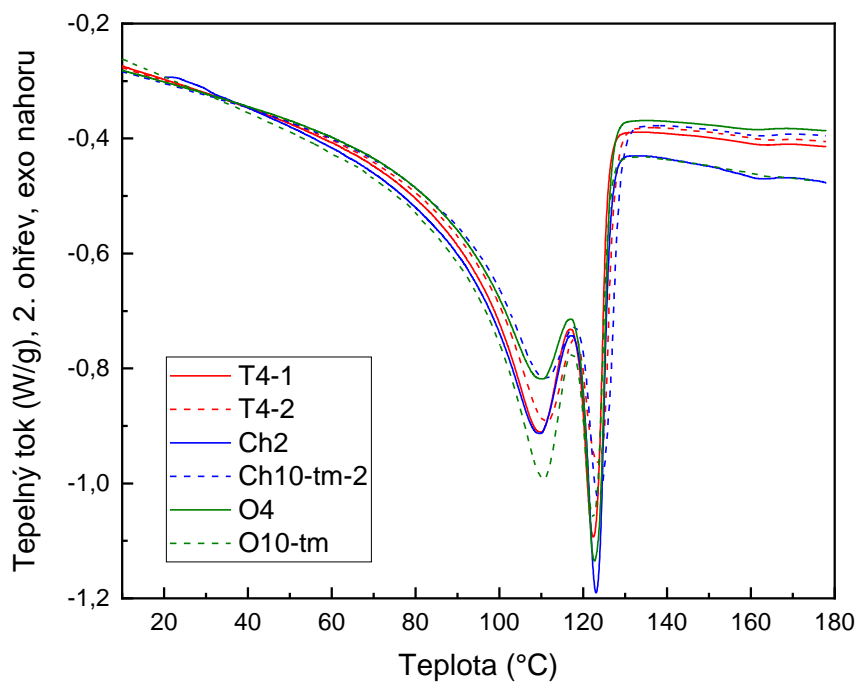
Obrázek 26 Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu granulátu reklamovaného materiálu

Tabulka 5 Entalpická data vyhodnocená z prvního (1) a druhého (2) ohřevu a chlazení rLD

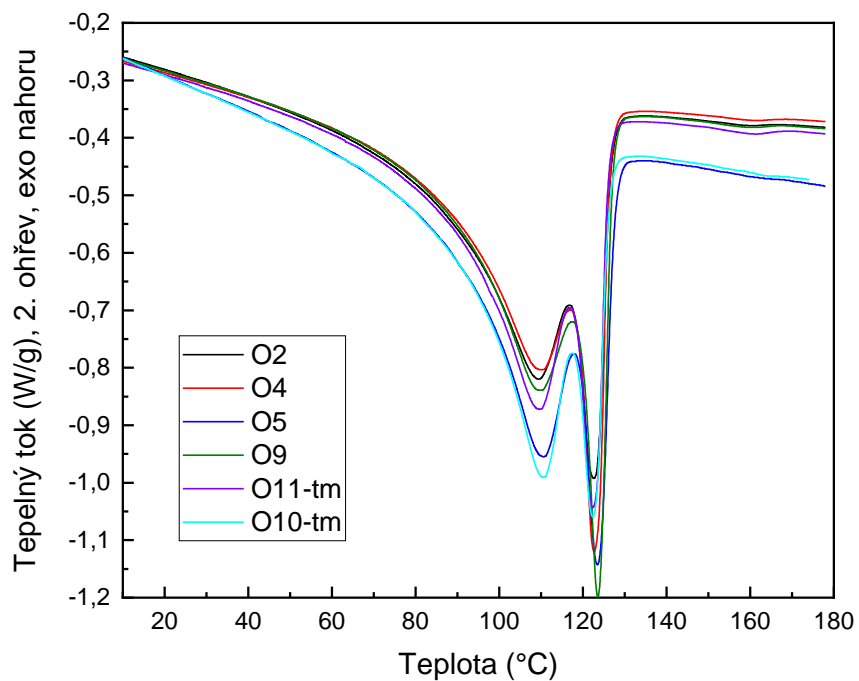
rLD	T _{m12} [°C]	w _c [%]	T _{c11} [°C]	T _{c12} [°C]	T _{c13} [°C]	T _{m22} [°C]	T _{m23} [°C]	w _c [%]	T _{c21} [°C]	T _{c22} [°C]	T _{c23} [°C]
T1	164,5 (0,5)	41,2 (0,2)	109,5 (0,5)	96,5 (0,5)	61,5 (0,5)	123 (1)	164,5 (0,5)	42,2 (0,3)	109,5 (0,5)	96,5 (0,5)	61,5 (0,5)
T2	163,0	42,2 (0,1)	111,0	97,5 (0,5)	66 (1)	124,0	163,0	42,4 (0,1)	111,0	97,5 (0,5)	63 (1)
T3	163,0	42,8	112,0	97,0	61,0	124,0	163,0	44,2	112,0	97,0	61,0
T4	162 (1)	41,1 (0,4)	110,0	97,0	62,0	122,5 (0,5)	162,5 (0,5)	42,1 (0,3)	110,0	97,5 (0,5)	62,0
T5-tm	163,0	42,1 (1,3)	111,5 (2,5)	96,0	64,5 (3,5)	124 (1)	162,5 (1,5)	43,6 (1,4)	111,5 (2,5)	96,5 (0,5)	65 (3)
T6-tm		40,6	110,0	97,0	62,0	122,0		42,1	110,0	97,0	61,0
T7-tm	164,5 (0,5)	40,5 (1,7)	110,5 (1,5)	97,0	61,5 (0,5)	124,5 (1,5)	163,5 (0,5)	41,5 (1,2)	111 (1)	97,0	62,5 (0,5)
Ch1		44,1	111,0	97,0	63,0	123,0		42,2	111,0	97,0	63,0
Ch2	162,0	41,9	111,0	97,0	62,0	123,0	162,0	42,0	110,0	97,0	63,0
Ch3	161,0	41 (0,1)	110,5 (0,5)	97,0	65,5 (1,5)	123,0	160,5 (0,5)	41,6 (0,7)	110,0	97,0	64,0
Ch4	164 (1)	42,6 (0,1)	110,0	96,0	61,5 (0,5)	123,0	164,5 (0,5)	42,9 (0,5)	110,0	96,0	62,0
Ch5		40,1 (0,6)	110,5 (0,5)	96,0	62,0	123,0		41,3	110,0	96,0	62,0
Ch6	163,0	42,3	110,0	97,0	62,0	122,0	162,0	43,7	110,0	97,0	62,0

Ch7	163,5 (0,5)	41,3 (0,5)	110,0	96,0	62,5 (0,5)	123,5 (0,5)	163 (1)	41,2 (0,4)	110,5 (0,5)	96,5 (0,5)	62,5 (0,5)
Ch8		40,9	110,0	97,0	62,0	122,0		41,9	110,0	97,0	62,0
Ch9-tm		41,6 (0,5)	110,5 (0,5)	96,0	64 (1)	124,0		43,2 (0,2)	111,0	96,5 (0,5)	64 (1)
Ch10- tm	163,0	40,4 (1)	110,0	97,0	65 (2)	123,0	163,0	41 (1)	110,5 (0,5)	97,0	65 (2)
O1	162 (1)	40,9 (0,2)	110,5 (0,5)	96,5 (0,5)	61,5 (0,5)	122,5 (0,5)	162,5 (1,5)	41,7 (0,5)	111,0	96,5 (0,5)	62 (1)
O2	159,0	40,2	109,0	95,0	61,0	123,0	159,0	41,6	109,0	95,0	61,0
O3		42,7	111,0	97,0	69,0	123,0		44,0	110,0	97,0	69,0
O4	161,0	40,3	110,0	97,0	63,0	123,0	162,0	42,8	110,0	97,0	63,0
O5		44,9	110,0	97,0	62,0	123,0		46,5	110,0	97,0	62,0
O6		43,0	112,0	97,0	63,0	124,0		44,9	112,0	97,0	62,0
O7		43,1	109,0	97,0	62,0	122,0		44,9	109,0	97,0	61,0
O8		44,2	111,0	96,0	61,0	125,0		45,5	111,0	67,0	61,0
O9	160,0	42,1	112,0	97,0	64,0	124,0	159,0	44,0	113,0	97,0	63,0
O10	160,0	40,3	110,0	97,0	62,0	123,0	160,0	42,2	110,0	96,0	62,0
O11-tm		43,3	110,0	97,0	62,0	122,0		43,3	109,0	97,0	62,0
O12-tm	160,5 (0,5)	41 (0,1)	110,0	97,5 (0,5)	61,5 (0,5)	122,0	160,5 (0,5)	42,1 (0,6)	110,0	97,0	62,0
Reklam.	127,5 (0,5)	44,5 (0,2)	114,0	103 (1)	67 (1)	125,5 (0,5)		42,9 (0,1)	114,0	103 (1)	67 (1)

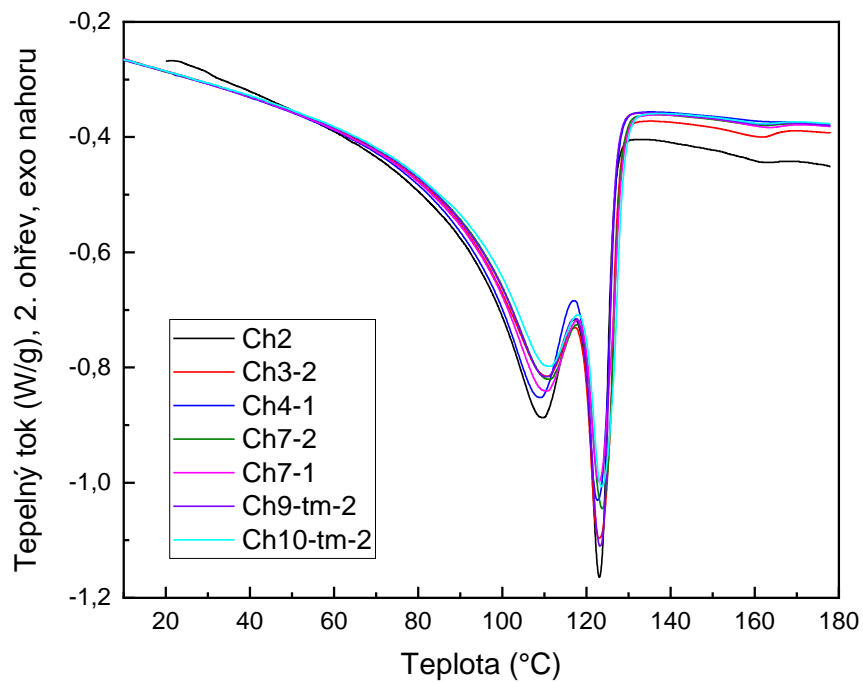
I když se zdá, že rozdíly v teplotách tání jednotlivých recyklovaných materiálů nejsou velké, svědčí o jiné vnitřní struktuře. Tento rozdíl je zřetelněji vidět na různém poměru výšky píků tání druhého ohřevu vzorků. Endotermické křivky druhého ohřevu vybraných vzorků recyklovaných materiálů všech dodavatelů jsou uvedené na obrázku 27–30. Vybrány byly křivky s limitními poměry výšky prvního a druhého píku tání kromě dodavatele Třinec (obrázek 27). Z nich je zjevné, že největší rozptyl v obsahu LDPE a LLDPE vykázal dodavatel Olomouc (obrázek 28), kde obsah LLDPE velmi pravděpodobně kolísal v rozsahu 40–75 %, ale pro většinu vzorků byl kolem 50 % a více. Regranulát z Chlebičova (obrázek 29) má víceméně stejný poměr obsahu LDPE a LLDPE a to kolem 50 %. U regranulátu z Třince (obrázek 30) lze konstatovat, že regranulát, až na jeden tmavý materiál (T5), který obsahoval největší množství LLDPE ze všech testovaných, obsahoval 50–60 % LLDPE. Na základě těchto výsledků tedy není překvapující, že se kolísání obsahu LDPE a LLDPE také projevil na rozptylu mechanických vlastností.



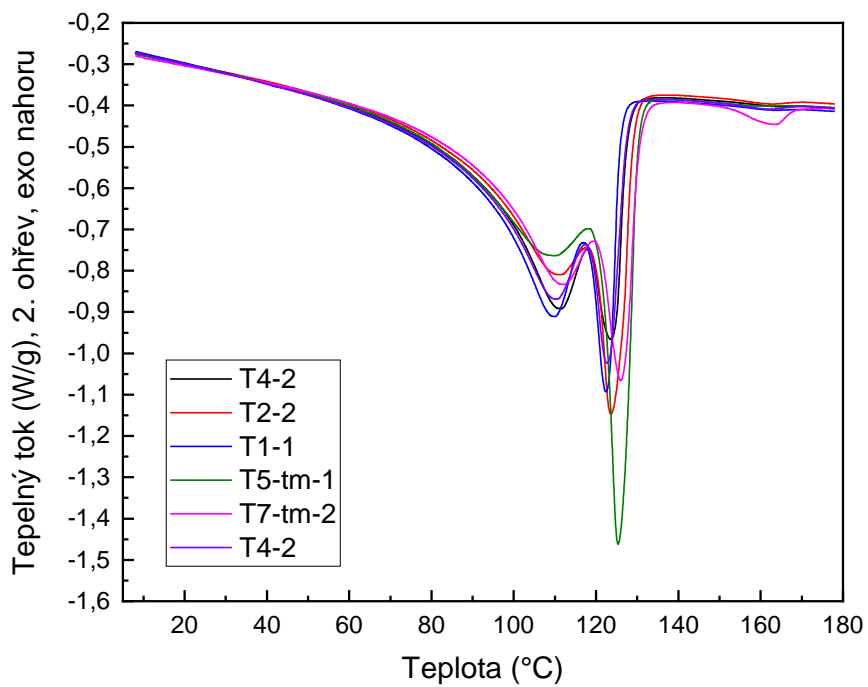
Obrázek 27 Endotermické křivky druhého ohřevu vybraného regranulátu T4 (vzorek 1), T4 (vzorek 2), Ch2, Ch10-tm (vzorek 2), O4, O10-tm



Obrázek 28 Endotermické křivky druhého ohřevu vybraného regranulátu z Olomouce (O2, O4, O5, O9, O11-tm a O10-tm)



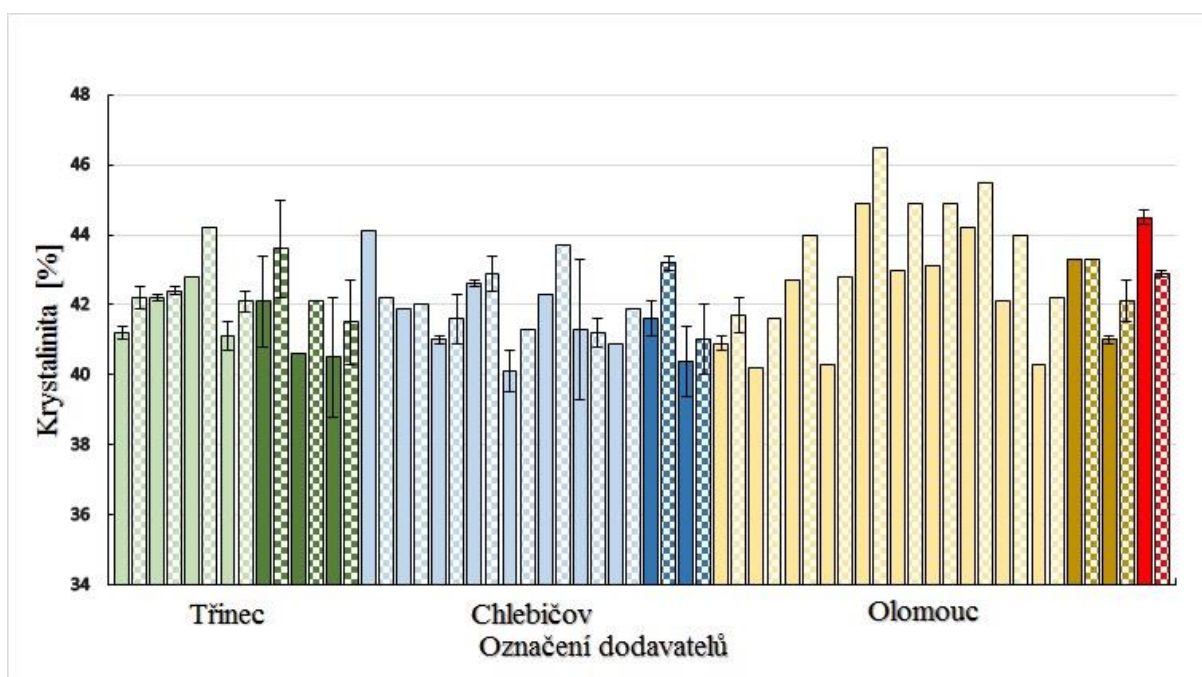
Obrázek 29 Endotermické křivky druhého ohřevu vybraného regranulátu z Chlebičova (Ch2, Ch3 vzorek 2, Ch4 vzorek 1, Ch7 vzorek 2, Ch9-tm vzorek 2, Ch10-tm vzorek 2)



Obrázek 30 Endotermické křivky druhého ohřevu vybraného regranulátu z Třince (T4 vzorek 2, T2 vzorek 2, T1 vzorek 1, T5-tm vzorek 1, T7-tm vzorek 2, T4 vzorek 2)

Ani jeden ze vzorků nebyl chemicky degradovaný, protože teplota krystalizace (T_c) byla pro jednotlivé materiály zcela identická jak pro první (T_{c1}), tak pro druhý (T_{c2}) krok chlazení (tabulka 5). Při chlazení došlo u všech vzorků ke krystalizaci při třech teplotách kolem: 110, 97 a 63 °C. První hodnota odpovídá krystalizaci lineárních řetězců, druhá teplota odpovídá krystalizaci rozvětvených řetězců a třetí dokrystalizaci nejméně dokonalých krystalitů. Poslední teplota vykazala největší rozptyl hodnot (61–69 °C) a to u T-vzorků světlý i tmavý a u O-vzorků světlý.

Krystalický podíl rPE je číselně zpracovaný v obrázku 31 jak u původních vzorků, tak u struktury vzniklé po prvním chlazení taveniny (textura kostky u sloupců). Krystalický podíl po prvním chlazení vždy stoupl, výjimkou byl pouze vzorek Ch1 a reklamovaný vzorek. Krystalický podíl původních vzorků světlých i tmavých se pohyboval v rozmezí 40–45 %, v průměru se jedná o 42 % pro vzorky světlé a O11-tm a o 41 % pro vzorky tmavé. Rozptyl dat v krystalickém podílu je považovaný za standardní a vzhledem k tomu, že se jedná o materiál recyklovaný a směsný, tak nijak významně velký. Největší nárůst krystalického podílu po prvním chlazení vykazaly světlé O-materiály (o 1,6 %) a nejmenší světlé T-materiály (o 0,9 %), u tmavých materiálů to bylo naopak (největší T-materiály o 1,3 % a nejmenší O-materiály o 0,6 %). To souvisí s typem vytríděných fólií. Lze říci, že materiály, u kterých došlo k největšímu nárůstu krystalinity, obsahovaly větší podíl lineárních řetězců, které se při výrobě nestihly uspořádat.



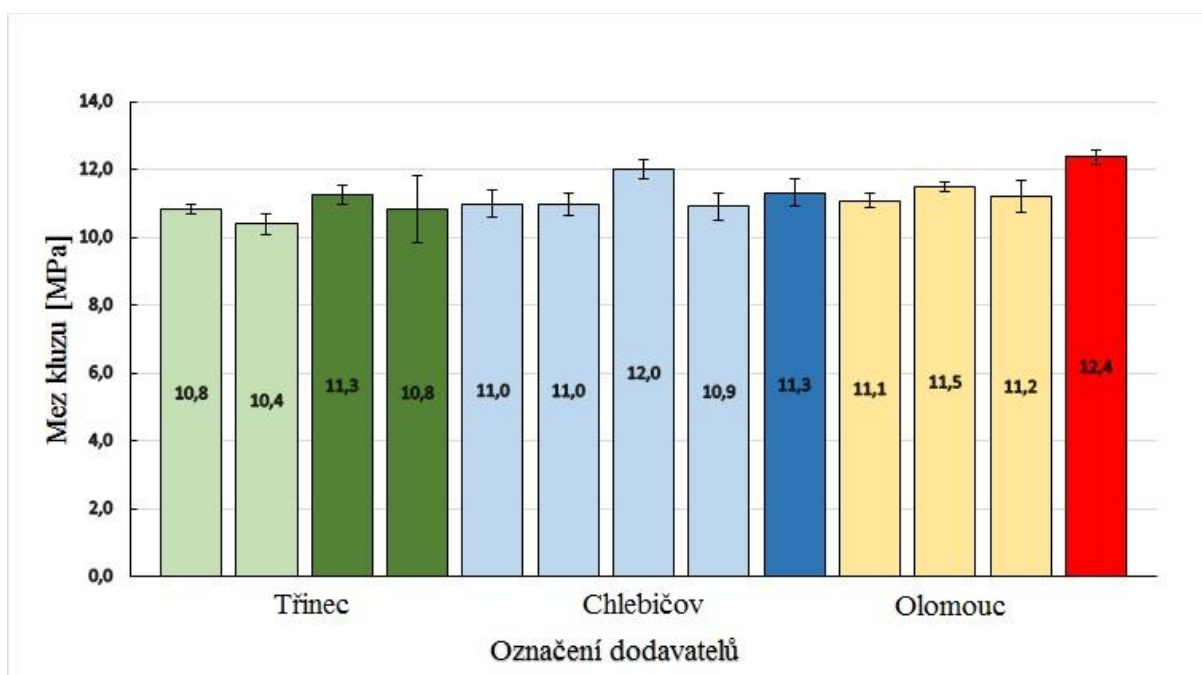
Obrázek 31 Krystalický podíl testovaných materiálů vyhodnocený pro původní granulát (první sloupec, plná barva), tedy z prvního ohřevu, a z materiálu se změněnou strukturou po prvním chlazení, tedy z druhého ohřevu (druhý sloupec, textura barvy)

3.2.2 Tahové vlastnosti vybraných vzorků recyklovaných materiálů

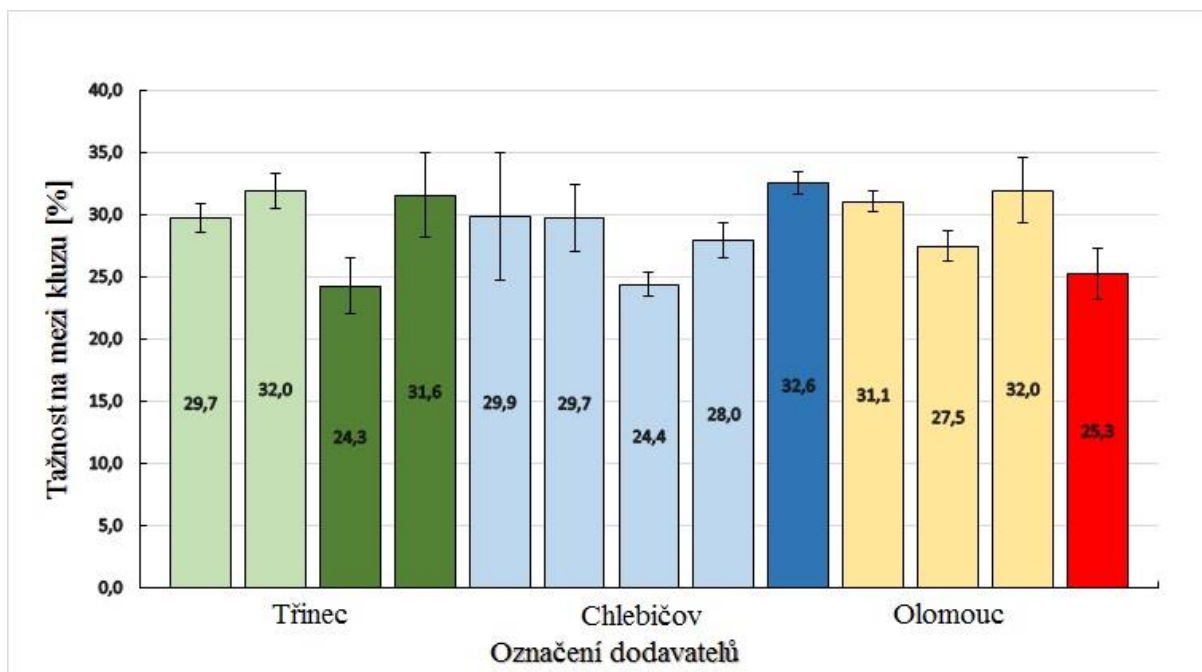
Mechanické vlastnosti vybraných regranulátů vylisovaných do tenkých destiček jsou uvedené na obrázku 32–35. Z obrázku 32 je vidět, že mez kluzu (F_y) byla pro všechny recyklované materiály stejná a pohybovala se v rozmezí 10–12 MPa (obrázek 32). Světlé a tmavé materiály se mezi sebou nelily. Mez kluzu reklamovaného recyklátu byla mírně vyšší a ležela nad horní hranicí rozptylu testovaných materiálů.

Tažnost na mezi kluzu (A_y), na rozdíl od meze kluzu, vykazala velký rozptyl hodnot v rámci jednoho dodavatele (5 % pro vzorky T, 13 % pro T-tm, 12 % pro Ch, 2 % pro Ch-tm a 8 % pro Ol), což do velké míry souvisí také s počtem testovaných vzorků (obrázek 33). Nejmenší rozptyl tažnosti vykazuje dodavatel Třinec pro světlý recyklát. Vzhledem k rozptylu dat lze tažnost světlého a tmavého recyklátu považovat za stejnou a z rozsahu naměřených hodnot 23–35 % nevybočuje ani materiál reklamovaný (jeho tažnost se pohybuje na spodní hranici rozptylu A_y). Nižší tažnost na mezi kluzu poukazuje na větší množství zapletenin v amorfní fázi anebo vyšší podíl lineárních řetězců v amorfní fázi, takže lze usuzovat na jiný obsah jednotlivých typů PE anebo na odlišnosti v MW a MWD.

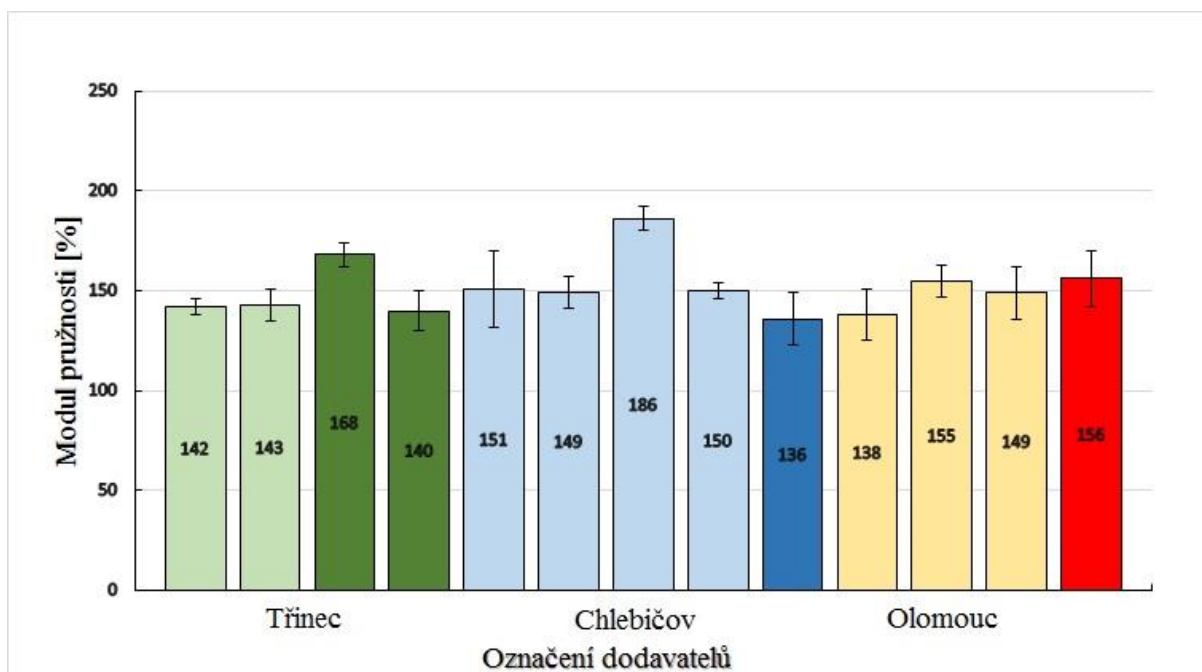
Průměrná hodnota modulu pružnosti (E) byla u všech vzorků, kromě T5-tm a Ch3, (145 ± 12) MPa a v tomto rozmezí byl také E reklamovaného materiálu. Tmavé vzorky řady T vykazaly v průběhu vyšší E , vzorek Ch10-tm nižší E (obrázek 34).



Obrázek 32 Mez kluzu vybraných recyklovaných materiálů od všech tří dodavatelů včetně vzorku reklamovaného (poslední červený sloupec)



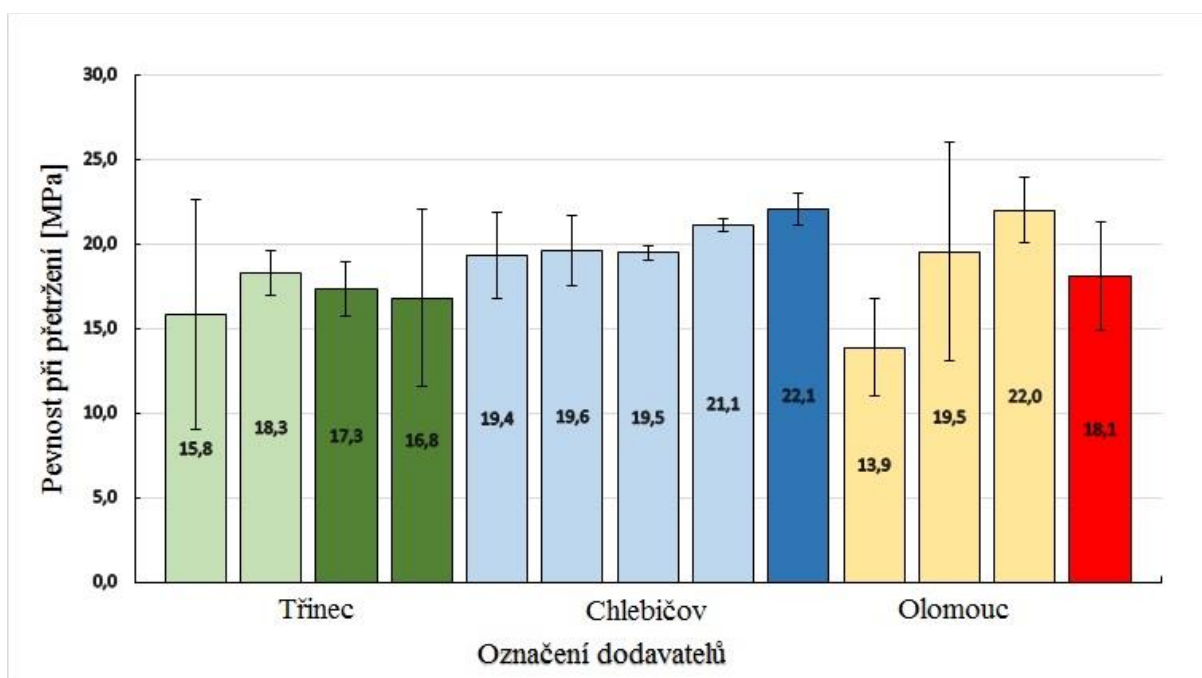
Obrázek 33 Tažnost na mezi kluzu vybraných recyklovaných materiálů od všech tří dodavatelů včetně vzorku reklamovaného (poslední červený sloupec)



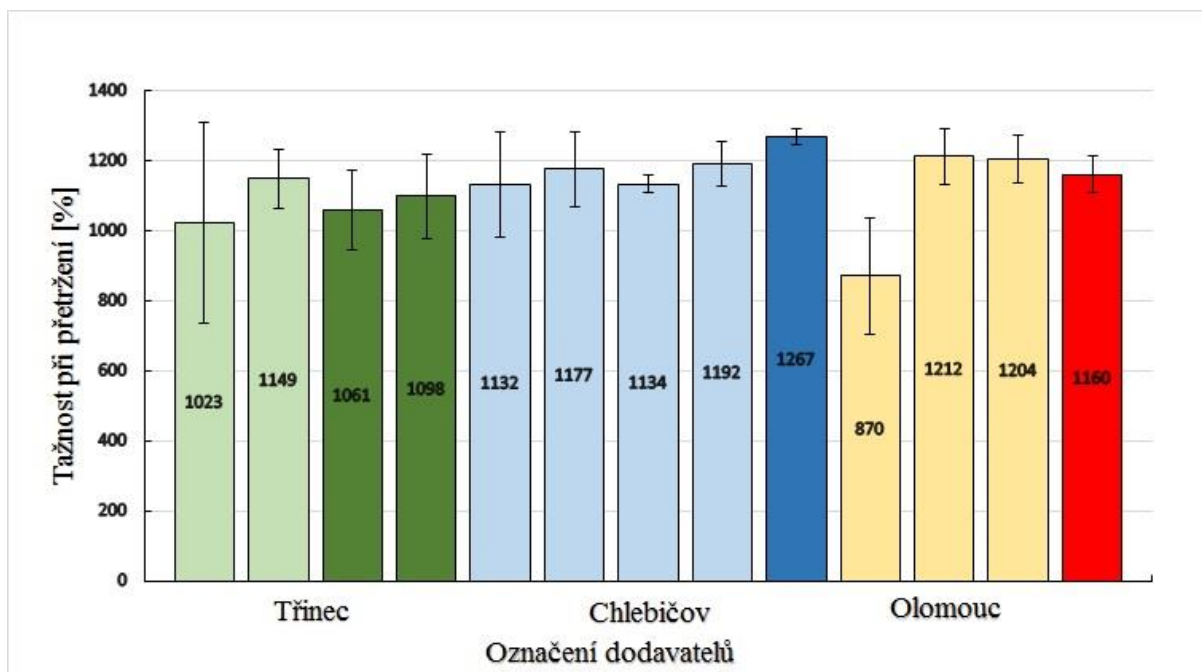
Obrázek 34 Modul pružnosti vybraných recyklovaných materiálů od všech tří dodavatelů včetně vzorku reklamovaného (poslední červený sloupec)

Pevnost při přetržení (RB) vykazala největší rozptyl dat ze všech mechanických vlastností (obrázek 35). Při porovnání dodavatelů byl rozptyl RB pro světlé vzorky nejmenší pro Ch (16–22 MPa) a největší pro T (8–22 MPa). Vzorky O-tm vykazaly RB na horní hranici materiálů světlých, pro T byla RB srovnatelná a pro vzorek reklamovaný byla RB na průměrné hodnotě (19 ± 4 MPa). Nejnižší průměrnou hodnotu (obrázek 37) vykázal vzorek O7.

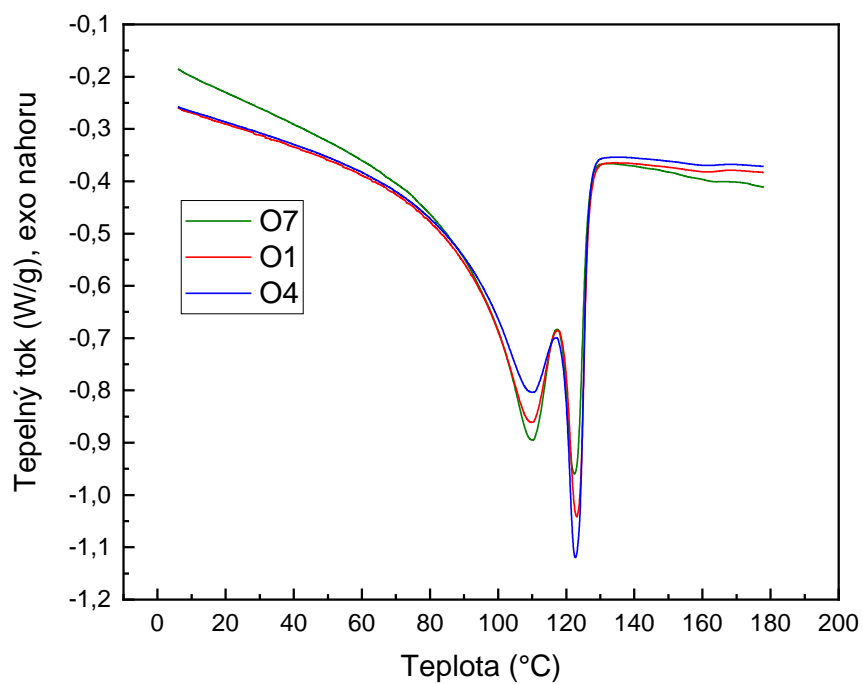
Průměrná hodnota tažnosti při přetržení (AB) byla kromě vzorku O7 vždy ≥ 1000 % (obrázek 36); Nejvyšší průměrnou AB vykázal vzorek Ch10-tm (hodnota ale leží v rámci rozptylu AB světlých vzorků). Tažnost při přetržení se u vzorků T-tm od vzorků světlých nelišila. Průměrná hodnota AB reklamovaného materiálu je totožná s průměrem AB všech vzorků (jak s, tak bez vzorku O7). Kromě nejnižší AB vykázal vzorek O7 také jednu z nejnižších pevností při přetržení. Materiál pravděpodobně obsahoval velké množství zapletenin, které bránily deformaci a orientaci krystalitů a jejich postupnému rozvolňování, a především následnému deformačnímu zpevnění. Lze se domnívat, že obsahoval větší podíl LDPE, což dokazuje nejmenší rozdíl v poměru výšky prvního a druhého píku tání druhého ohřevu (obrázek 37).



Obrázek 35 Pevnost při přetržení vybraných recyklovaných materiálů od všech tří dodavatelů včetně vzorku reklamovaného (poslední červený sloupec)



Obrázek 36 Tažnost na pevnosti při přetržení vybraných recyklovaných materiálů od všech tří dodavatelů včetně vzorku reklamovaného (poslední červený sloupec)

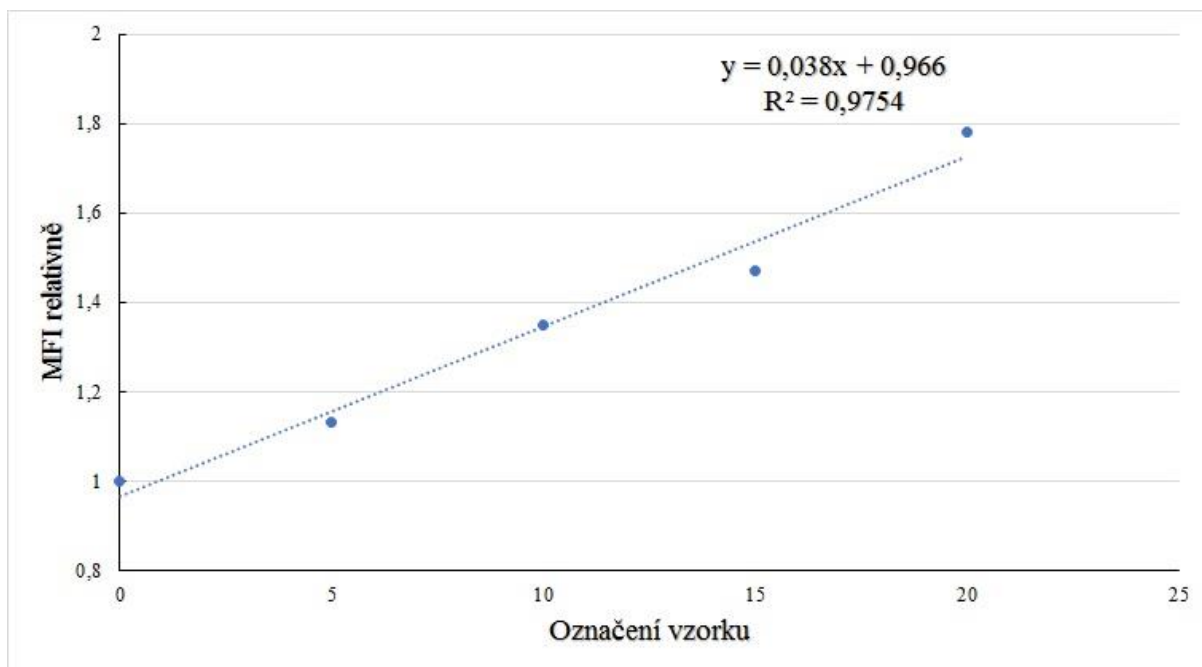


Obrázek 37 Endotermické křivky druhého ohřevu vzorků O7, O1 a O4

3.3 Směsi regranulátu a velimi-nízko hustotního polyetylénu

3.3.1 Index toku taveniny

Přídavek LLDPE 5–20 % zvýšil MFI téměř lineárně a to o 13–78 %, jak je zřejmé z obrázku 38. Zanedbatelná byla změna MFI po extruzi původního granulátu; u rE-ref došlo ke zvýšení MFI o 1 % a u LLDPE o 3 % (tabulka 6).



Obrázek 38 Relativní změna MFI po přidavku LLDPE

Tabulka 6 Index toku taveniny původních granulátů LLDPE, rE (označení ref) a granulátů po jejich extruzi a směsí; množství LLDPE ve směsi je označeno číslem 5, 10, 15 a 20

Označení vzorků	MFI [g/10 min]
rE-ref	1,138
rE	1,144
rE-5	1,296
rE-10	1,543
rE-15	1,682
rE-20	2,040
LLDPE-ref	18,360
LLDPE	18,968

3.3.2 Entalpická data směsí

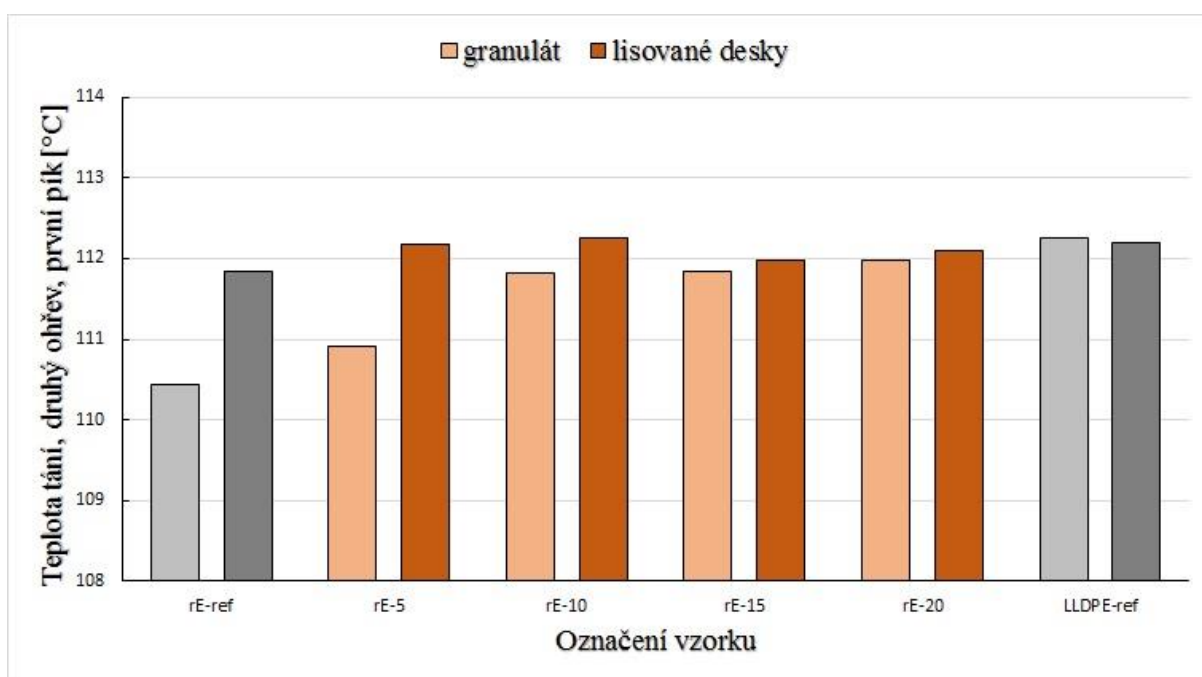
Teplota tání prvního píku, který přísluší tání krystalitů vzniklých z rozvětvených makromolekul, vzrostla s přidavkem LLDPE na hodnotu tání LLDPE po přidavku 10 % (obrázek 39) a s vyšším obsahem LLDPE se už neměnila, a to jak pro extrudovaný granulát, tak lisované vzorky. Důvodem je to, že ve směsích postupně klesal obsah dlouhých bočních větví díky klesajícímu zastoupení LDPE a přítomnosti PP.

Zřejmý je vliv zpracování – po rozlisování extrudovaného granulátu došlo u rE-ref a směsí s přídavkem LLDPE do 10 % k nárůstu T_{m21} – vznikly tedy dokonalejší krystalické oblasti. Největší rozdíl v T_{m21} je u regranulátu a činí 2 °C. Vzhledem k tomu, že se nejedná o první ohřev, není možné tento jev přisoudit rozdílné rychlosti chlazení extrudátu a lisované desky. Vzhledem k tomu, že je zvýšení T_{m21} doprovázeno zvýšením celkového krystalického podílu (tabulka 5), lze tento jev přisoudit štěpení bočních větví LDPE při extruzi.

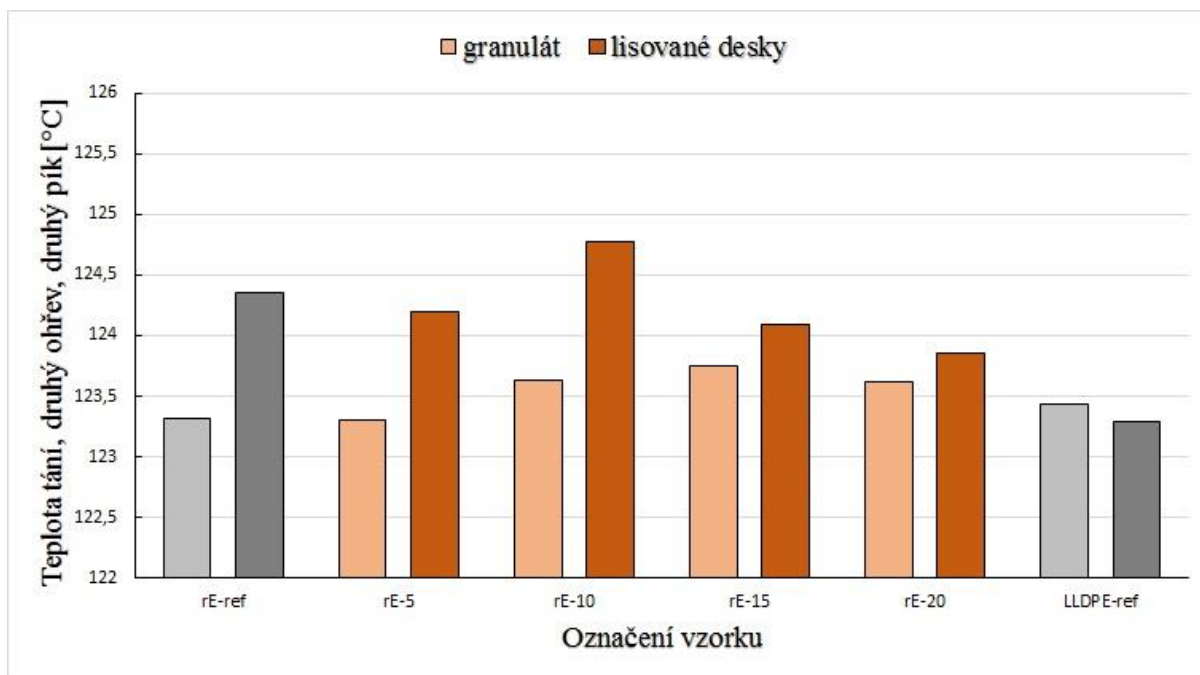
Stejně tomu bylo pro druhý pík tání (obrázek 40), kde byl rozdíl v T_{m22} mezi granulátem a lisovanými vzorky konst. do přídavku LLDPE 10 % a to 1 °C, u vyšších přídavků LLDPE je nižší. Samotné T_{m22} roste s přídavkem LLDPE do 10 %, pak ale klesá, ne však až na hodnotu T_{m22} pro LLDPE. Toto může poukazovat na nemísitelnost směsí.

Druhý pík tání představuje tání krystalitů vzniklých z lineárních řetězců a je připsaný výhradně tání LLDPE.

Přídavek LLDPE nevykázal rozdíl ve výšce píků a tím v poměru LDPE a LLDPE a krystalického podílu s výjimkou přídavku 5 %, kde byl nižší krystalický podíl asi o 3 % jak ve srovnání s rE-ref, tak s ostatními směsmi. To lze připsat změně vnitřní morfologie, pravděpodobně větší míře zapletenin.



Obrázek 39 Teplota tání prvního píku druhého ohřevu (T_{m21}) vzorků lisovaných desek (světlá barva) a extrudovaného granulátu (tmavá barva) směsí, LDPE a LLDPE



Obrázek 40 Teplota tání druhého píku druhého ohřevu (T_{m22}) vzorků lisovaných desek (světlá barva) a extrudovaného granulátu (tmavá barva) směsí, LDPE a LLDPE

3.3.3 Tahové vlastnosti

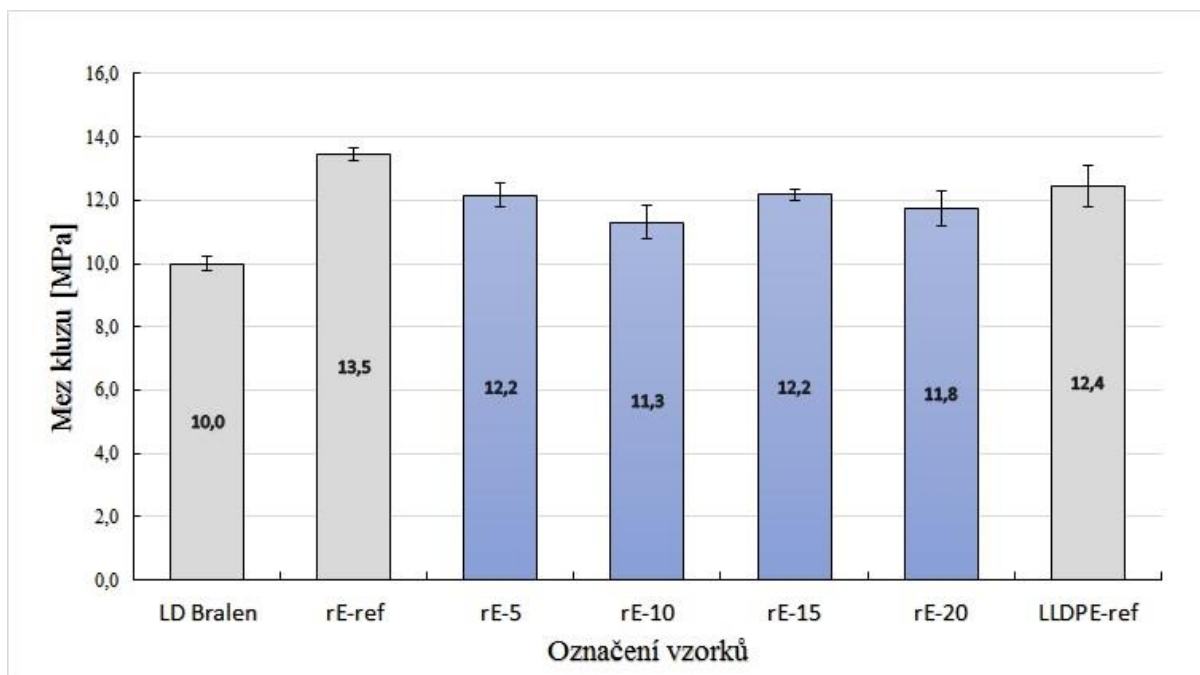
U mechanických vlastností lisovaných vzorků rE-ref a směsí, které jsou prezentované na obrázku 41–45, jsou pro srovnání uvedené také mech. vl. lisovaného vzorku LDPE. Z nich je zřejmé, že čistý LDPE se od ostatních vzorků zásadně liší v lineární oblasti namáhání. Ze všech testovaných vzorků má nejnižší pevnost na mezi kluzu (obrázek 41), víc jak 3krát vyšší tažnost na mezi kluzu (obrázek 42) a téměř poloviční modul pružnosti (obrázek 43). Mez kluzu (F_y) směsí se mezi sebou neliší (nejnižší je pro směs rE-10, ale horní hodnota F_y leží na spodní hranici F_y ostatních směsí), je shodná s LLDPE a nižší než F_y regranulátu.

Tažnost na mezi kluzu (A_y) je pro směsi stejná, ale s rostoucím obsahem LLDPE se zvyšuje rozptyl dat. V rámci rozptylu dat byla stejná pro čisté složky a její hodnota je kolem 27 %.

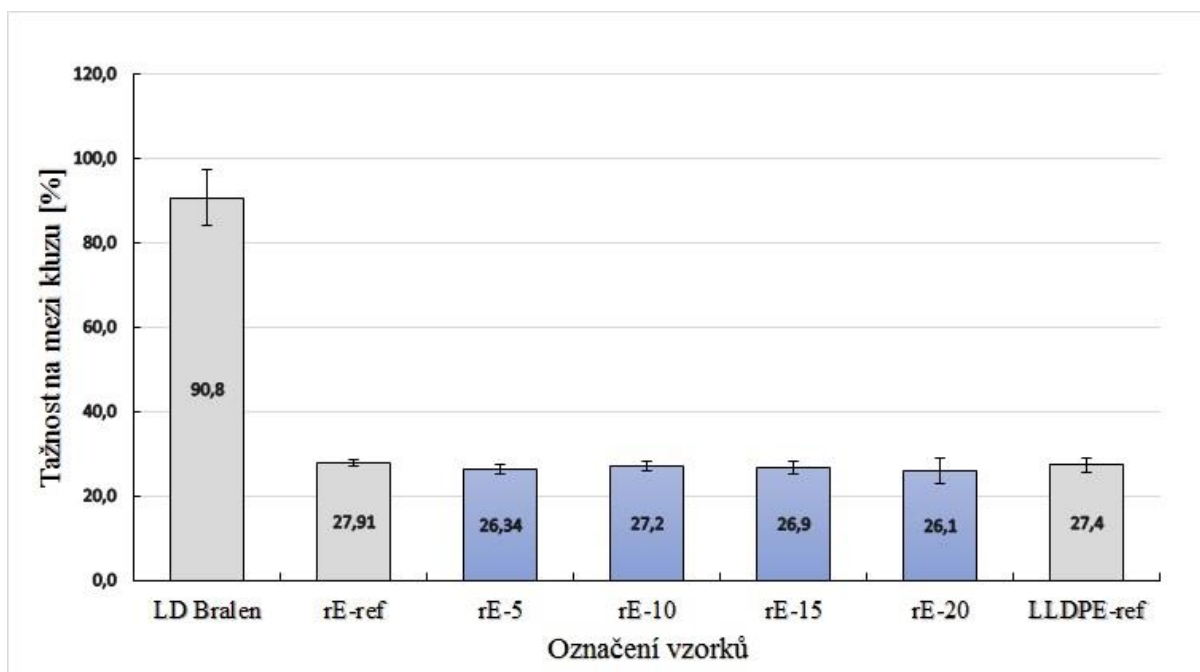
Modul pružnosti (E) je u směsí v rámci rozptylu dat stejný (obrázek 43), ale rozptyl hodnot je velký. Lze říci, že po přidavku 5 a 10 % LLDPE k regranulátu došlo k poklesu E , s dalším přidavkem k mírnému nárůstu a s přidavkem 20 % LLDPE opět k poklesu (analogie s F_y).

Pevnost při přetržení (RB) je u směsí vždy vyšší než pro LLDPE (obrázek 44) a nižší než pro rE-ref, byť dolní hodnota RB pro rE-ref je totožná s horní hodnotou RB u směsi rE-5. Kromě této směsi je RB směsí stejná s RB pro LDPE.

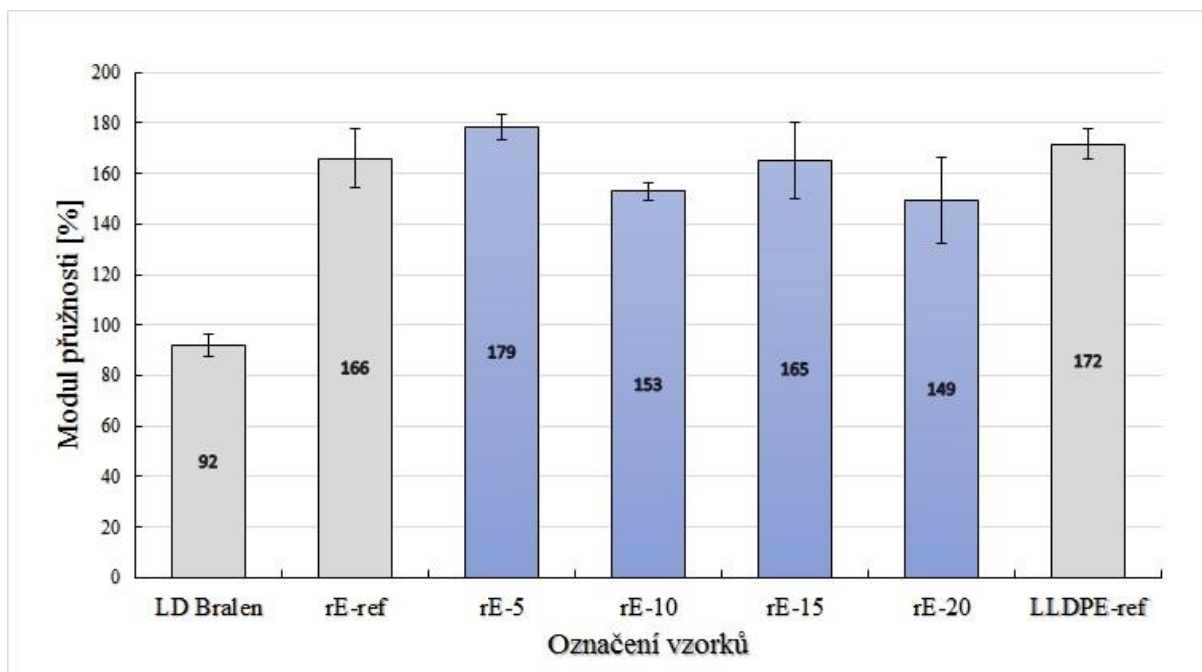
Tažnost při přetržení je u všech testovaných vzorků stejná (obrázek 45), průměrná hodnota je ale nejvyšší pro směs rE-20.



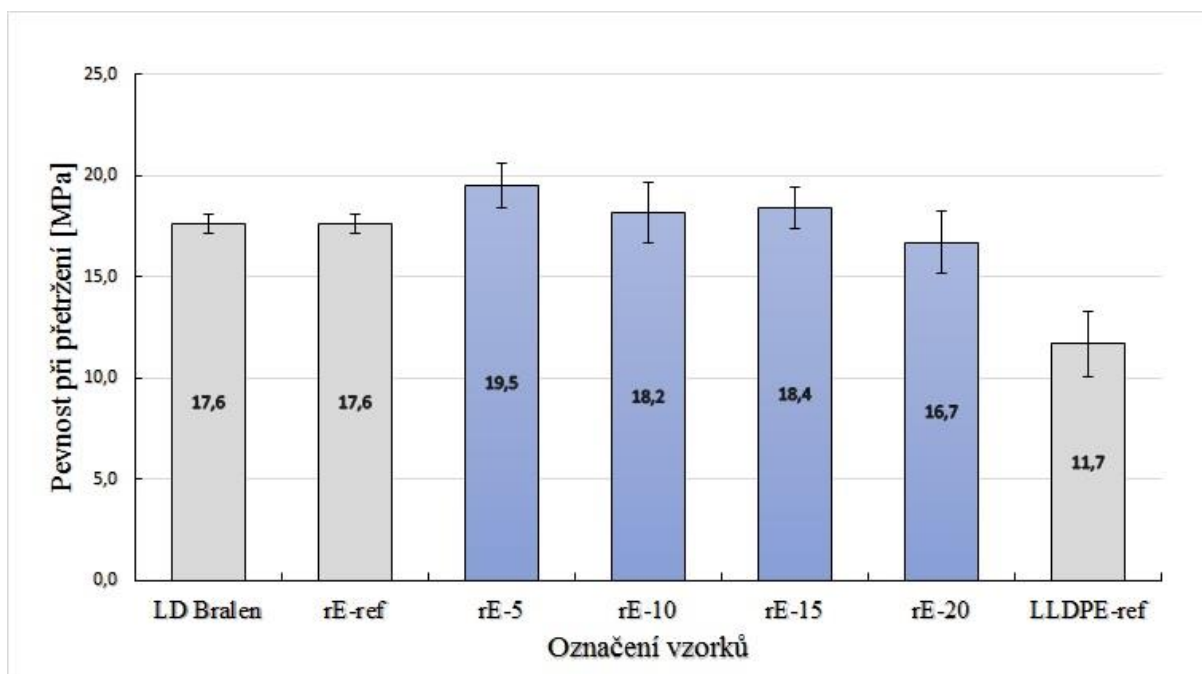
Obrázek 41 Pevnost na mezi kluzu vzorků lisovaných desek směsí, LDPE a LLDPE



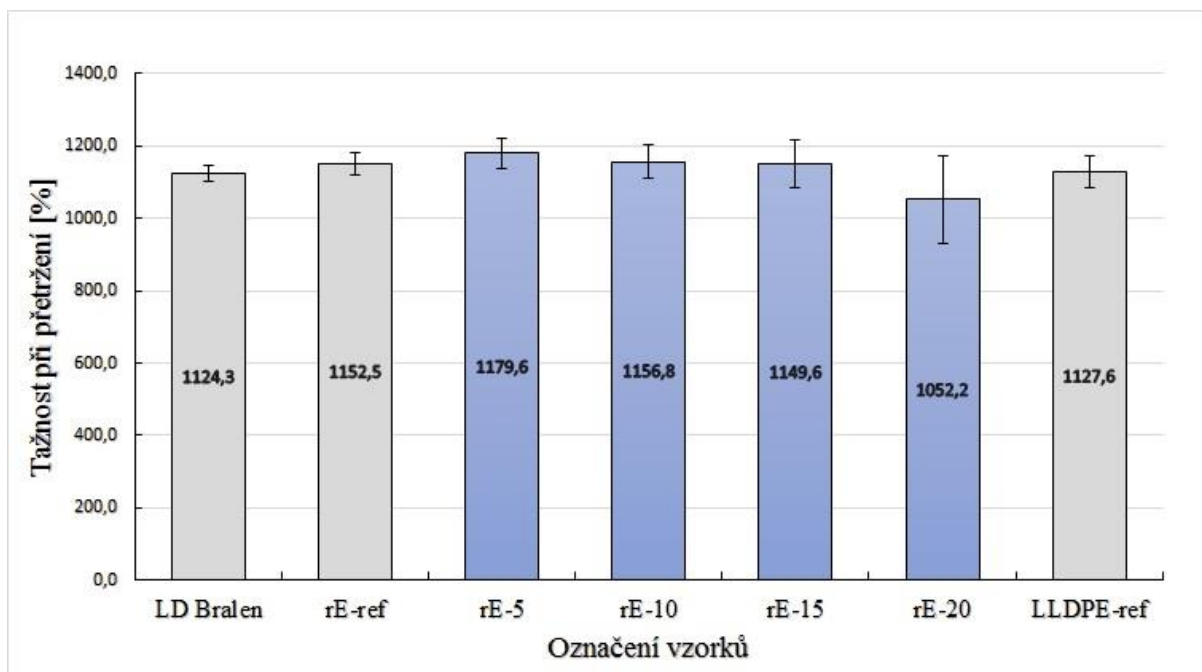
Obrázek 42 Tažnosti na mezi kluzu vzorků lisovaných desek směsí, LDPE a LLDPE



Obrázek 43 Modul pružnosti vzorků lisovaných desek směsí, LDPE a LLDPE



Obrázek 44 Pevnost při přetržení vzorků lisovaných desek směsí, LDPE a LLDPE



Obrázek 45 Tažnosti při přetržení vzorků lisovaných desek směsí, LDPE a LLDPE

Dle mechanických vlastností v lineární oblasti je zřejmé, že se směsi bohaté na LLDPE chovají jako téměř čisté LLDPE (je třeba mít na paměti, že původní materiál (rE-ref) je směs LDPE a LLDPE s asi 50 % LLDPE). Přítomnost LDPE výrazněji ovlivnila pouze pevnost při přetržení, tedy stav dloužení a mechanického zpevnění. Toto bylo nejvýraznější pro rE-ref, kde RB byla téměř dvojnásobně ve srovnání s LLDPE. Tažnosti jak na mezi kluzu, tak při přetržení byly stejné pro všechny vzorky, pouze A_y pro LDPE byla trojnásobná.

Protože byla F_y směsí po přidavku LLDPE velmi blízká F_y pro LLDPE a rE-ref byla vyšší, a tyto parametry byly současně vyšší jak F_y pro LDPE (totéž platilo pro E_t), a RB směsí byla po přidavku LLDPE velmi blízká RB pro LDPE a rE-ref byla vyšší, a tyto parametry byly současně vyšší jak RB pro LLDPE, lze o směsích konstatovat, že jsou nemísitelné, byť s vysokou afinitou složek s rostoucím obsahem LLDPE (s rostoucím přídatkem LLDPE k regranulátu).

4 ZÁVĚR

Analyzovaný byl recyklovaný materiál z obalových polyetylenových (PE) fólií od tří dodavatelů (Třinec, Chlebičov a Olomouc) s průměrným indexem toku taveniny 1 g/10 min který byl odebraný během tří měsíční výroby. Materiál byl jak barvy světlé, tak barvy tmavé, dle barvy vyříděných fólií. O tmavý regranulát není tak velký zájem od odběratelů, jako o světlý. Testován byl i materiál vrácený od odběratele regranulátu (Reklam.). Důvodem byly obtíže při vyfukování fólií, byť měl regranulát MFI 1 g/10 min. Tento odběratel si dle potřeby zpracovatelnost regranulátu upravuje přidávkem velmi nízko hustotního polyetylénu (LLDPE). Z tohoto důvodu byl náhodně vybrán jeden světlý regranulát o MFI 1 g/10 min, ke kterému byl přidán granulát LLDPE v množství 5, 10, 15 a 20 % a tento byl testovaný z hlediska složení, MFI a mechanických vlastností.

Recyklovaný materiál zpracovaný z obalových PE fólií, byl složený z nízko hustotního a velmi nízko hustotního PE, v malém množství byl přítomný i polypropylén (PP) a vápenec. Obsah vápence nebyl vyšší jak 1 %, ale lišil se jeho výskyt. Vápenec obsahovaly téměř všechny materiály z Chlebičova, u Olomouce to bylo půl na půl a Třinec ho obsahoval jen v pár vzorcích. Byť se předpokládalo, že převažující složkou bude nízko hustotní polyetylén (LDPE), analýza ukázala, že tento tvořil polovinu nebo méně jak polovinu. Týkalo se to obou druhů testovaných regranulátů v barvě světlé a tmavé. Nejlépe vyříděný vstupní materiál z hlediska obsahu pouze PE pocházel od dodavatele Olomouc, nejhůře vyříděný byl materiál od dodavatele Třinec (PP obsahoval všechny vzorky kromě jednoho, u Chlebičova byl ve 3/4 vzorků a u Olomouce pouze u poloviny vzorků, a to jich bylo nejvíce testovaných). Tento materiál také vedl k větší produkci tmavého regranulátu.

Obsah LDPE a LLDPE kolísal v rámci jednoho dodavatele, ale největší rozptyl v obsahu PE byl u dodavatele Olomouc, kde obsah LLDPE pravděpodobně kolísal v rozsahu 40–75 %, ale většinu vzorků byl kolem 50 % a více. Regranulát z Chlebičova vykázal více méně stejný poměr obsahu LDPE a LLDPE a to okolo 50 % a u regranulátu z Třince lze konstatovat, že obsah LLDPE byl mezi 50–60 %. Na základě těchto výsledků není překvapující, že se kolísání obsahu LDPE/LLDPE také projevilo na rozptylu mechanických vlastností.

Mez kluzu byla pro všechny recyklované materiály stejná (10–12 MPa; světlé a tmavé vzorky se mezi sebou nelišily). Tažnost na mez kluzu se lišila, nejmenší rozptyl vykázal dodavatel Třinec pro světlý recyklát. Nižší tažnost na mez kluzu poukazuje na větší množství zapletenin v amorfní fázi anebo vyšší podíl lineárních řetězců v amorfní fázi. Průměrná hodnota modulu pružnosti byla u všech vzorků kromě T5-tm a Ch3 (145 ± 12) MPa. Pevnost při přetržení vykázala největší rozptyl dat, kdy nejmenší rozptyl byl pro vzorky Chlebičov a největší pro Třinec. Průměrná hodnota tažnosti při přetržení byla kromě vzorku O7 (nejnižší pevnost při přetržení) vždy větší nebo rovna jak 1000 %.

Mechanické vlastnosti reklamovaného materiálu se nijak výrazně nelišily od ostatních recyklovaných vzorků. Mírně vyšší byla mez kluzu (ležela nad horní hranici rozptylu testovaných materiálů), tažnost se pohybovala na spodní hranici rozptylu recyklovaných materiálů a modul pružnosti byl také v rozmezí recyklovaných materiálů. Pevnost i tažnost při přetržení se rovnala průměru ostatních vzorků. Výrazný rozdíl však byl v tání tohoto materiálu. Ukázalo se, že materiál byl převážně složený z LLDPE (chybí pík tání pro LDPE, přítomné bylo pouze rameno). Další rozdíl je ten, že reklamovaný materiál neobsahoval PP, jen malé

množství vápence (1 %). Je zřejmé, že nízký obsah LDPE způsobil problémy při zpracování. Na základě znalostí z literatury je možné doporučit přídavek LDPE, který pro proces vyfukování zpevňuje taveninu.

Na základě kalorimetrické analýzy bylo v práci počítáno s tím, že vzorek recyklovaného materiálu použitý pro přípravu směsi s LLDPE (řada rE) obsahoval 50 % LDPE a 50 % LLDPE. Po přídavku 5 až 20 % LLDPE se tak celkový obsah LLDPE zvýšil na 55–70 %. Přídavek LLDPE k rE zvýšil MFI téměř lineárně a to o 13–78 %. Přídavek 5 a 10 % LLDPE mírně zvýšil teplotu tání směsi, která se dále neměnila. Pík tání, který přísluší LDPE vzrostl na teplotu tání pro LLDPE a dále se neměnil. Důvodem je pokles obsahu dlouhých bočních větví. Teplota tání příslušící LLDPE po přídavku LLDPE vyšším jak 10 % mírně klesla, ne však až na hodnotu LLDPE, což může poukazovat na nemísitelnost směsí. Zřejmý byl ovšem vliv zpracování po rozlisování extrudovaného granulátu, kdy došlo u rE a u směsí s přídavkem LLDPE do 10 % k nárůstu prvního píku teploty tání druhého ohřevu. Tento jev lze přisoudit štěpení bočních větví při extruzi. Podobný rozdíl byl pozorovaný i pro druhý pík tání.

Mechanické vlastnosti směsí byly srovnány s mechanickými vlastnostmi čistého LDPE (Bralen 03-23), který se od ostatních vzorků zásadně liší v lineární oblasti namáhání. Měl nejnížší pevnost na mezi kluzu, víc jak tři krát vyšší tažnost na mezi kluzu a téměř poloviční modul pružnosti. Směsi bohaté na LLDPE se chovaly jako téměř čistě LLDPE, přítomnost LDPE výrazněji ovlivnila pouze pevnost při přetržení (stav dloužení a mechanického zpevnění). Toto bylo nejvýraznější pro rE. Tažnost na mezi kluzu i při přetržení byla stejná pro všechny vzorky. Na základě výsledků lze konstatovat, že směsi jsou nemísitelné, i když s vysokou afinitou složek vůči sobě s rostoucím obsahem LLDPE.

Ani jeden ze vzorků nebyl chemicky degradovaný (teplota krystalizace po prvním a druhém ohřevu byla zcela totožná).

Běžně prováděné metody kontroly, především měření MFI, nejsou schopné u recyklovaného materiálu rozlišit obsah LDPE a LLDPE. Doporučit lze pouze kalorimetrickou analýzu, na základě níž by bylo možné cíleně upravovat složení a tím zpracovatelnost regranulátu pro ten který proces.

Co se týká směsování recyklovaného materiálu s LLDPE pro proces vyfukování, zásadní je pro regulaci výrobního procesu parametr MFI, který je rychle měřitelný. Pro hlubší studium vlivu přídavku LLDPE k regranulátu by musela být měřena elongační viskozita.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] V. Ducháček, Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006.
- [2] P. Pavlíková, Mechanické vlastnosti plastů, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2008.
- [3] I. Yudakhina, Modernizace a automatizace zařízení pro detekci nabitých vrstev v polymerních roztocích, Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2017.
- [4] P. Huljak, Životnost polyetylenových pásků ze síťoviny pro svinovací lisy, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- [5] J. Přikrylová, Aplikační potenciál LDPE, LLDPE, HDPE a jejich směsí, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2017.
- [6] M. Kučera, Makromolekulární chemie, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1999.
- [7] K. CHO, B. H. LEE, K.-M. HWANG, H. LEE a S. CHOE, „Rheological and Mechanical Properties,“ *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, pp. 1-7, 1998.
- [8] P. Patzelt, Studium vlivu podmínek na rychlost šíření trhliny v HDPE, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- [9] A. J. Peacock, „Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications,“ *New York: Marcel Dekker Inc.*, 2000.
- [10] T. Tančouz, Vliv UV záření na kabelovou izolaci, Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 217.
- [11] A. Sajid, T. Sabu, K. N. Sandeep, J. Varghese a Y. Srinivasarao, „Polymers for packing applications,“ *Apple Academic Press, Canada*, 2015.
- [12] P. Svoboda, „Polymerní směsy, přednášky,“ Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2017.
- [13] M. Mohammadi, A. A. Yousefi a M. Ehsani, „Study of the Thermal and Mechanical Properties of Blown Films of High- and Low-Density Polyethylene Blends,“ *Department of Plastic Processing*, pp. 755-767, 27 September October 2011.
- [14] L. Hua-yong, Q. Ling-yu, T. Guo-liang a L. Chun-lin, „Dynamic rheological behavior of two LDPE/HDPE binary blending melts,“ *Polymer Bulletin*, pp. 1197-1205, 2015.
- [15] J. Kizlink, Nakládání s odpady, 1. vydání, Brno: Fakulta chemická VUT v Brně, 2007.
- [16] J. Gogela, Možnosti recyklace výrobků z polypropylénu, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [17] P. Šindelářová, Recyklace plastických hmot, Brno: Mendlova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2007.
- [18] I. A. Ausperger, „Technologie zpracování plastů,“ 2016. [Online]. Available: <https://publi.cz/books/183/19.html>.

- [19] „SUEZ - oběhové hospodářství, zpracování a využití zdrojů,“ [Online]. Available: <https://www.suez.cz/cs-cz>.
- [20] J. Pecháček, Vliv vstupního materiálu na kvalitu výrobku, Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2017.
- [21] O. Šírek, Vliv procesních parametrů na zatékavost polymerního materiálu, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011.
- [22] M. Kubišová, Srovnání Splitting index a Indexu toku taveniny polymerů, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012.
- [23] E. Kubíčková, *Strukturní a morfologická charakterizace polyamidových spon*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2016.
- [24] G. W. Ehrenstein, G. Riedel a P. Trawiel, „Thermal analysis of plastics: theory and practice.,“ *Hanser Garden Publications*, 2004.
- [25] F. Renger a J. Kalous, Analytická chemie I, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technická v Pardubicích, 1991.
- [26] S. V. z. a.s., *PE-LD Regranulát (technical data sheet)*, Němčice nad Hanou: Suez Využití zdrojů a.s., 2018.
- [27] SLOVNAFT, *Technical data sheet POLYETHYLENE BRALEN RB 03-23 LDPE for general purposes*, Bratislava: MOLGROUP, 2015.
- [28] ExxonMobil, *Produkt Datasheet LLDPE LL 6101 Series Wire&Cable*, Springwoods Village : ExxonMobil, 2017.
- [29] H. S. Lee a M. M. Denn, „Blends of Linear and Branched Polyethylenes,“ *Materials Sciences Division*, pp. 1132-1142, May 2000.
- [30] B. Wang a H.-X. Huang, „Formation Mechanism of Crystal Morphologies in LLD/PE/HDPE Blends Investigated via Water-Assisted and Conventional injection Molding,“ *Polymer engineering and science*, pp. 117-124, 2012.
- [31] S.-R. Hu, T. Kyu a R. S. Stein, „Charakterization and Properties of Polyethylene Blends I. Linear Low-Density Polyethylene with high-Density Polyethylene,“ *Journal of Polymer Science*, pp. 71-87, 1987.
- [32] G. D. Wignall, J. D. Londono a J. S. Lin, „Morphology of Blends of Linear and Long-Chain-Branched polyethylenes in the Solid State: A Study by SANS, SAXS, and DSC,“ *Macromolecules*, pp. 3156-3167, 1995.
- [33] M. L. Arnal, E. Canizales a A. J. Muller, „Thermal and Morphological Evaluation of Very Low Density polyethylene/High Density Polyethylene Blends,“ *Polymer engineering and science*, pp. 2048-2063, 2002.
- [34] A. Prasad, „A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform infrared Spectroscopy Methods,“ *Polymer engineering and science*, pp. 1716-1728, October 1998.

- [35] X. Wu, J. Chen a X. Zeng, „The application of DSC in identification of LDPE/LLDPE blends mulching film,“ *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, pp. 183-193, 1991.
- [36] T. Kyu, S. Hu a R. S. Stein, „Characterization and Properties of Polyethylene Blends II. Linear Low-Density with Convention Low-Density Polyethylene,“ *Journal of Polymer Science*, pp. 89-103, 1987.
- [37] A. Ajji, P. Sammut a A. Huneault, „Elongation Rheology of LLDPE/LDPE Blends,“ *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 3070-3077, 2003.
- [38] M. Asteasuain a A. Brandolin, „Rigorous Dynamic Model of the High-Pressure Polymerization of Ethylene in Tubular,“ *Planta Piloto de Ingeniería Química, Bahía Blanca*, 2008.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AB	Tažnost při přetržení
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
F_y	Mez kluzu
HDPE	Vysoko-hustotní polyetylén
HDPE	Vysoko hustotní polyetylén
Ch3	Regranulát vyrobený z vytríděných fólií od dodavatele Chlebičova a jedná se o pořadí třetího měřeného vzorku odebraného v rámci tříměsíční výroby
LDPE	Nízko-hustotní polyetylén
LLDPE	Velmi nízko-hustotní polyetylén
MFI	Index toku taveniny (angl. Melt flow index)
MW	Molekulární hmotnost (angl. Molecular weight)
MWD	Distribuce molekulární hmotnosti
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
RB	Pevnost při přetržení
rE	rPE o MFI asi 1,0 g/10 min použitých pro přípravu směsí s LLDPE
rPE	Regranulát (recyklovaný polyetylén)
TGA	Termogravimetrie