



Detekce recyklátu v plastových dílech

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Jiří Tůma**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



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

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Tůma**
Osobní číslo: **S14000539**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Detekce recyklátu v plastových dílech**
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

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

1. Vypracování literární rešerše k dané problematice.
2. Volba materiálů, výroba vzorků s předem stanoveným podílem recyklátu.
3. Studium vzorků pomocí dostupných analytických metod.
4. Analýza podílu recyklátu na mechanické vlastnosti výstřiků.
5. Analýza podílu recyklátu na životnost výstřiků (životnost simulujte např. expozicí vzorků zvýšeným teplotám v definovaném čase).
6. Vyhodnocení a interpretace výsledků, závěr.

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

- [1] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL/ALFA, 1987. ISBN 04-634-87.
[2] MENCZEL, Joseph D. a Prime R. BRUCE. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 0471769177.
[3] BRYDSON, J.A. *Plastics materials*. London: Butterworths, 1989. ISBN 0-408-00721-4.
[4] KAISERBERGER, E. et al. The influence of recycled material on the crystallization kinetics of thermoplastic polymers. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 40 (1993) 821-829.

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

Datum zadání diplomové práce: 31. října 2015
Termín odevzdání diplomové práce: 31. března 2017

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. listopadu 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

Detekce recyklátu v plastových dílech

Detection of recycled material in plastic parts

Anotace

Diplomová práce se zabývá možnostmi aplikace fyzikálních metod k detekci recyklátu v plastových dílech z polypropylenu. K experimentálnímu měření byly použity standardní metody hodnocení mechanických vlastností materiálu při statickém namáhání v tahu a ohybu i při dynamickém rázovém namáhání metodou Charpy. Sledovány byly reologické vlastnosti materiálů metodou měření indexu toku taveniny, jejich termické vlastnosti i oxidační stabilita metodou diferenciální snímací kalorimetrie.

Klíčová slova: recyklát, detekce recyklátu, tahové vlastnosti recyklátu, ohybové vlastnosti recyklátu, tokové vlastnosti recyklátu, diferenciální snímací kalorimetrie, indukční doba oxidace

Annotation

The thesis is dealt with possibilities of application of physical methods for the detection of recycled material in plastic parts made of polypropylene. There were used standard evaluation methods of mechanical properties of material at tensile stress and flexural also at dynamic impact stress by Charpy method for the experimental measurements. There were observed rheological properties of materials by the method of measuring the melt flow index, their thermal properties and oxidation stability by the method of differential scanning calorimetry.

Key words: recycled material, detection of recycled material, tensile properties of recycled material, flexural properties of recycled material, flow properties of recycled material, differential scanning calorimetry, oxidation induction time

Poděkování

Tímto bych chtěl vyjádřit upřímné poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za jeho ochotu a odbornou pomoc během vypracování celé práce.

Za podporu nejen při studiu děkuji své rodině.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21122 „Výzkum fyzikálních, tepelných a technologických veličin pro aplikaci výrobních technologií“.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	- 8 -
1 Úvod.....	- 10 -
2 Teoretická část.....	- 12 -
2.1 Recyklace plastů	- 12 -
2.2 Technologie recyklace plastů.....	- 14 -
2.2.1 Materiálová recyklace	- 15 -
2.2.2 Chemická recyklace	- 17 -
2.2.3 Surovinová recyklace	- 19 -
2.2.4 Energetická recyklace	- 20 -
2.3 Zpracování a třídění plastového odpadu	- 21 -
2.3.1 Mletí a drcení	- 25 -
2.3.2 Sušení	- 27 -
2.3.3 Regranulace.....	- 30 -
2.4 Polymerní materiály s recyklátem	- 33 -
3 Experimentální část	- 34 -
3.1 Volba materiálu	- 34 -
3.2 Příprava recyklátu	- 35 -
3.3 Příprava zkušebních těles	- 37 -
3.4 Studium vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)...	- 38 -
3.4.1 Postup měření termických vlastností metodou DSC	- 42 -
3.4.2 Postup vyhodnocení termických vlastností metodou DSC	- 46 -
3.4.3 Studium oxidační stability vzorků metodou DSC	- 50 -
3.5 Studium reologických vlastností vzorků	- 53 -
3.5.1 Stanovení indexu toku taveniny	- 53 -
3.5.2 Studium vzorků stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR)	- 55 -
3.6 Studium mechanických vlastností vzorků.....	- 57 -
3.6.1 Stanovení tahových vlastností	- 57 -
3.6.2 Stanovení ohybových vlastností	- 60 -
3.6.3 Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy	- 61 -
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse.....	- 64 -
4.1 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením termických vlastností metodou DSC	- 64 -
4.2 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením indukční doby oxidace (OIT)	- 76 -

4.3 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR).....	- 77 -
4.4 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením mechanických vlastností	- 78 -
4.4.1 Vyhodnocení tahových vlastností	- 79 -
4.4.2 Vyhodnocení ohybových vlastností.....	- 85 -
4.4.3 Vyhodnocení vrubové houževnatosti Charpy	- 88 -
5 Závěr	- 90 -
Použitá literatura.....	- 92 -

Seznam použitých zkratek a symbolů

E_c	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení vzorku	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
MFR	hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	objemový index toku taveniny	[cm ³ /10 min]
OIT	indukční doba oxidace	[min]
S	průměrný průřez válce a pístu	[cm ²]
T	zkušební teplota taveniny	[°C]
T_0	počáteční teplota fázové přeměny	[°C]
T_1	konečná teplota fázové přeměny	[°C]
$T_{p,c}$	teplota krystalizace (pík teploty krystalizace)	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání (pík teploty tání)	[°C]
a_{cA}	vrubová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]
b_N	šířka vzorku pod vrubem	[mm]
h	tloušťka vzorku	[mm]
l	stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
m_{nom}	nominální zatížení	[kg]
t	doba potřebná k pohybu pístu po stanovené dráze	[s]
ϵ_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
ϵ_y	poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]
σ_1	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_1=0,05$ %	[MPa]
σ_2	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\epsilon_2=0,25$ %	[MPa]
σ_b	napětí při přetržení	[MPa]
σ_{f1}	napětí v ohybu při deformaci ohybem $\epsilon_{f1}=0,05$ %	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při deformaci ohybem $\epsilon_{f2}=0,25$ %	[MPa]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_y	napětí na mezi kluzu	[MPa]
ΔH	změna měrné entalpie vzorku	[J/g]
ΔH_c	změna měrné entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔC_p	změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku	[mW]
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie	

MFI	index toku taveniny
VW	Volkswagen
ABS	akrylonitril-butadien-styren
HCl	kyselina chlorovodíková
PE	polyethylen
PE-HD	vysokehustotní polyethylen
PE-LD	nízkohustotní polyethylen
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PET	polyethylentereftalát
PMMA	polymethylmetakrylát
POM	polyoxymethylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen
PUR	polyuretan
PVC	polyvinylchlorid
SAN	styren-akrylonitril

1 Úvod

Polymerní materiály, tedy plasty a kaučuky, představují v současnosti nejvýznamnější segment výroby a spotřeby podle objemu mezi všemi technickými materiály. S rostoucím použitím polymerních materiálů současně roste i množství vzniklého odpadu, jakožto i potřeba surovin pro jejich výrobu. Jak je všeobecně známo, plasty se rozkládají v přírodě desítky až stovky let, některé druhy se nerozloží nikdy. Ponechání plastového odpadu pouze napospas přírodě by tak mělo fatální následky. Ekonomická výhodnost plastových výrobků a současný trend velkosériové výroby vede k závažné myšlence, jak nakládat s odpadem při výrobě či jak naložit s výrobky, které se stanou neúčinnými. Většina velkých firem zpracovávající plasty se problematikou jejich recyklace zabývá jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska ekologického. Environmentální stránka problematiky obvykle zahrnuje snahu o zmírnění ekologické zátěže na Zemi, která vzniká řešením současných potřeb každodenního života. Ekonomická stránka problematiky je výrazně jednodušší. Ve všech úrovních výrobního procesu je snaha moderními postupy docílit využití co největšího množství vstupní suroviny. Jakýkoliv odpad ve formě přetoků, vtokových soustav a vadných výrobků představuje pro firmu finanční ztrátu. V dnešní době jsou v téměř každém průmyslovém odvětví kladeny stále vyšší nároky na kvalitu konečného produktu. Využití přídatku recyklátu v polymeru nemusí mít vždy za následek zhoršení užitečných vlastností výrobku. Závisí na jeho kvalitě resp. podmínkách zpracování, které mu předcházely, případně na samotném užívání dílů. Vlivem nevhodných podmínek zpracování plastů, případně dalších faktorů, které je provázejí, mohou nastat nevratné procesy v chemické struktuře polymeru, způsobující změnu jeho fyzikálních a mechanických vlastností. Způsob využití tohoto odpadu prostým drcením a přidáváním k originálnímu materiálu nelze považovat za vhodný, neboť znehodnotí jakost výroby polymerních dílů, a proto je v zájmu každého odběratele v průmyslové praxi umět na vstupní kontrole detekovat recyklát v polymerním materiálu.

Cílem této diplomové práce, která vznikla ve spolupráci s oddělením managementu kvality ve firmě Škoda Auto a.s., je studium možnosti aplikace běžných fyzikálních metod k detekci recyklátu v plastových dílech

z neplněného polypropylenu. Vzhledem k tématu práce se literární řešerše zabývá obecně možnostmi recyklace plastového odpadu a popisem technologií, které se v současné době k recyklaci využívají. V experimentální části je pro studium detekce recyklátu v polypropylenových výstřicích aplikována metoda diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), která umožňuje strukturní a termickou analýzu materiálu, dále jsou hodnoceny mechanické a reologické vlastnosti vzorků v závislosti na hmotnostním poměru recyklátu v panenském materiálu. Cílem diplomové práce je analyzovat vhodnost dané metody k detekci recyklátu.

2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se s ohledem na řešenou problematiku zabývá popisem základních druhů recyklací plastových materiálů.

2.1 Recyklace plastů

Rozmach výroby a aplikace plastů v poslední době nemá jen pozitivní dopad pro různá průmyslová odvětví, ale i negativní pro společnost. Ten nastává ve chvíli, kdy plastový produkt splní svou funkci, skončí jeho životnost a stává se z něj užitný odpad (viz obr. 2.1). Plastový odpad nevzniká pouze vyřazením produktu, ale již při jeho výrobě. Při výrobním procesu plastových dílů dochází ke vzniku tzv. technologického odpadu (viz obr. 2.2), mezi který patří například přebytečný materiál při vstřikování (přetoky, vtoky, odřezky), vadné výrobky a podobně [1]. Jako nejlepší cesta využití plastových odpadů se jeví recyklace. Recyklace, neboli opětovné zpracování, je obecně vzato postup, kterým se buď dospěje zpětného využití energie nebo materiálové podstaty výrobku (viz kap. 2.2). Považuje se za strategii, která využitím odpadů šetří přírodní zdroje a zároveň eliminuje zatěžování životního prostředí škodlivými látkami. Recyklace dále zajišťuje snížení výrobních nákladů při stoupajících cenách vstupních surovin [2].

Proces recyklace ve výrobním závodě je snaha eliminovat plastový odpad pomocí tzv. bezodpadových technologických postupů. Jedná se o způsob výroby, při kterém dochází ke komplexnímu využití surovin a energií v cyklu tak, že žádný vliv na životní prostředí nenarušuje jeho normální funkci. Tato snaha o napodobení přírodního koloběhu v plánování a řízení průmyslových podniků vyžaduje i změny v hospodářském systému. Bezodpadová technologie zatím zůstává na úrovni teoretických úvah, nebo se uplatňuje při projektování a následné realizaci nových výrobních procesů. Proto zůstává současným trendem uplatnění zásad recyklace ve smyslu zpracování a opětovného využití již vzniklých odpadů. Touto rychlejší a zatím jednodušší variantou je rozvoj a zavádění recyklačních technologií. Hlavním znakem recyklační technologie je její relativní nezávislost v technologickém layoutu. Zatímco u bezodpadových technologií musí být určité postupy

zpracování odpadu součástí výrobní technologie, jsou recyklační technologie obvykle realizovány samostatně. Realizace bývá zpravidla ve formě dodatečných investic pro zvýšení ekologie a ekonomiky existujících výrobních procesů [2].



Obr. 2.1 Užitiný odpad – PET lahve [3]



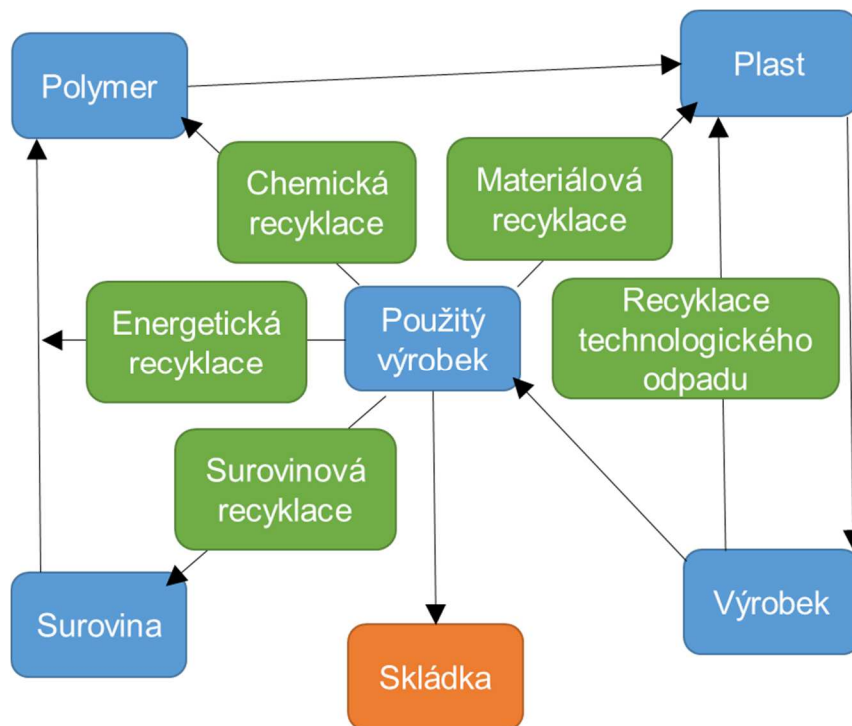
Obr. 2.2 Technologický odpad [4]

2.2 Technologie recyklace plastů

Zpětné zpracování technologického odpadu spočívá v rozemletí odpadu na drť či plastikaci polymeru s jeho následnou regranulací. Drť nebo regranulát se poté přidává do základního materiálu v určitém množství tak, aby nedošlo k ovlivnění užitečných vlastností finálního produktu. V polymerním materiálu může ovšem dojít k nežádoucím změnám původních vlastností vlivem nevhodných podmínek zpracování a u odpadu z použitých výrobků také vlivem následného stárnutí působením vnějších faktorů, kterými mohou být například: světlo, chemické či mechanické zatížení apod. Právě takovéto procesy stárnutí mohou v konečném důsledku zamezit opětovnému využití polymerního materiálu. Dále je nutné zmínit nebezpečí kontaminace materiálu k recyklaci s nečistotami, které by mohly zkomplikovat jeho opětovné využití. Významný ekonomický efekt má recyklace materiálu s velkým rozdílem mezi energetickou náročností na jejich výrobu a na opakované využití. Tyto výborné předpoklady pro recyklaci jsou však komplikovány tím, že každý druh plastu má jiný průběh a délku recyklačního cyklu. Recyklace, jako taková, je většinou stěžována skutečností, že větší část objemu vstupní suroviny pochází z druhově netříděného komunálního odpadu a skládá se tedy z velkého počtu polymerů, které jsou vzájemně nemísitelné. Nedílnou součástí recyklace plastového odpadu je proto z ekonomického a technologického hlediska samotná úprava před zpracováním tzv. třídění [2], [5].

V závislosti na čistotě plastového odpadu lze odpad zpracovávat čtyřmi možnými způsoby recyklace (viz obr. 2.3) [5]:

- materiálová recyklace,
- chemická recyklace,
- surovinová recyklace,
- energetická recyklace.



Obr. 2.3 Schéma recyklačního cyklu [5]

2.2.1 Materiálová recyklace

Pro co nejúčinnější využití surovinového a energetického vkladu do panenského polymerního materiálu je předurčena materiálová recyklace. Materiálová recyklace se vyplatí v tom případě, je-li k dispozici velmi čistý odpad. Pokud se jedná o odpad kontaminovaný, je nezbytné do procesu zařadit mytí, popřípadě plavení drtě. Tato technologie recyklace je vhodná zejména pro termoplasty. Jedná se o náročnější recyklační postup, který zahrnuje procesy od mletí opotřebovaných výrobků a následného tepelně mechanického zpracování meliva pro výrobu nových výrobků, až po kompatibilizační postupy v tavenině, které slouží k přípravě vícesložkových materiálů ze směsí odpadních plastů. Obecně je materiálová recyklace založena na dodávání tepelné a mechanické energie pro přetvoření odpadního materiálu na materiál nový s užitnými vlastnostmi podobnými panenskému polymeru. Ekonomický efekt této recyklace je příznivý, pokud má recyklát požadovanou jakost, to znamená, pokud jím lze zaměnit původní nerecyklovaný plast v dané aplikaci. Kvalita recyklátu i ekonomický efekt recyklace je značně závislý na charakteru vstupní suroviny [5].

Pravděpodobnost získání kvalitního recyklátu klesá v řadě:

- typově tříděná vstupní surovina,
- druhově tříděná vstupní surovina,
- částečně tříděná vstupní surovina,
- netříděná surovina.

Materiálovou recyklaci lze dle čistoty plastového odpadu rozdělit do dvou základních skupin, a sice na recyklaci jednodruhového odpadu a recyklaci směsného odpadu [6], [7].

Recyklace jednodruhového odpadu

Tento typ recyklace je někdy také označován jako primární recyklace. Jedná se o recyklaci neznečištěného odpadu jediného druhu nebo typu plastu. Tato recyklace je často využívána již ve výrobních procesech, kdy při výrobě a zpracování plastů vedle samotných plastových výrobků vzniká také technologický odpad (např. ve formě vtokových soustav, ořezů hran, odřezků fólií či trubek, vyřazených výrobků při kontrole, granulí nevyhovujících rozměrů apod.). Odpadní surovina je znovu namleta a případně regranulována. Následně se získaný recyklát (v podobě drtě nebo regranulátu) přidává k původnímu panenskému plastu a je znovu zpracováván na finální výrobek. Při zpracování plastů probíhají různé chemické reakce uvnitř struktury, které ovlivňují vlastnosti plastů a tím i kvalitu výrobku. Z tohoto důvodu jsou k recyklátu při jeho regranulaci přidávány i různé stabilizátory [8], [9].

Recyklace směsného odpadu

Recyklace směsného odpadu zpracovává často odpadní plasty, které pochází z komunálního, tedy netříděného odpadu. Tento odpad se zpracovává speciálními technologiemi, která v první řadě spočívá v oddělení nepolymerních nečistot od odpadních plastů a v následném míchání taveniny ve speciálním extruderu s vysokou hnětací účinností. Bezprostředně poté se vytvořená tavenina vytlačuje přes hlavu s požadovaným tvarem. Výhodou této technologie je, že lze získat výrobky relativně velkého objemu (latě,

prkna, obkladové desky, hranoly i kulatiny), nevýhodou jsou horší mechanické vlastnosti recyklátu. Ty jsou způsobeny vzájemnou nemísitelností polymerů různého chemického složení, která vede ke vzniku vícefázových systémů se špatnou přilnavostí. Významného zlepšení vzájemné mísitelnosti a tedy i užitečných vlastností recyklátu, lze dosáhnout přidáním kompatibilizátorů, které snižují mezifázovou energii a zabraňují separaci jednotlivých typů plastů během dalšího zpracování na konečné plastové výrobky [8], [9].

2.2.2 Chemická recyklace

Náchylnost některých polymerů k degradaci při opakovaném zpracování ztěžuje technologické provedení mechanické recyklace a významně snižuje kvalitu recyklátu. Další faktor, který může znemožňovat efektivní využití mechanické recyklace, je požadavek na čistotu vstupní suroviny. Pro polymery, které nelze zpracovávat mechanickou recyklací, přichází v úvahu recyklace chemická. Ta je založena na chemickém rozkladu polymeru na produkty o podstatně nižší molární hmotnosti – tzv. oligomery nebo až na monomerní jednotky, které jsou dále chemicky zpracovávány. Nejvýznamnější výhodou tohoto způsobu recyklace jsou poměrně nízké nároky na vstupní čistotu odpadních plastů. Nevýhodou jsou naopak poměrně vysoké počáteční náklady na technologická zařízení a praktická uskutečnitelnost jen v podmínkách chemického průmyslu ve spojení s již existujícími procesy. Ekonomická bilance chemické recyklace je z velké míry negativně ovlivněna velmi vysokými investičními náklady na specializovanou recyklační jednotku. Takováto investice je ekonomicky schůdná pouze v případě zajištění dostatečného objemu vstupní suroviny a příslušného objemu odběru recyklátu. Mezi základní způsoby chemické recyklace patří následující druhy [5], [6]:

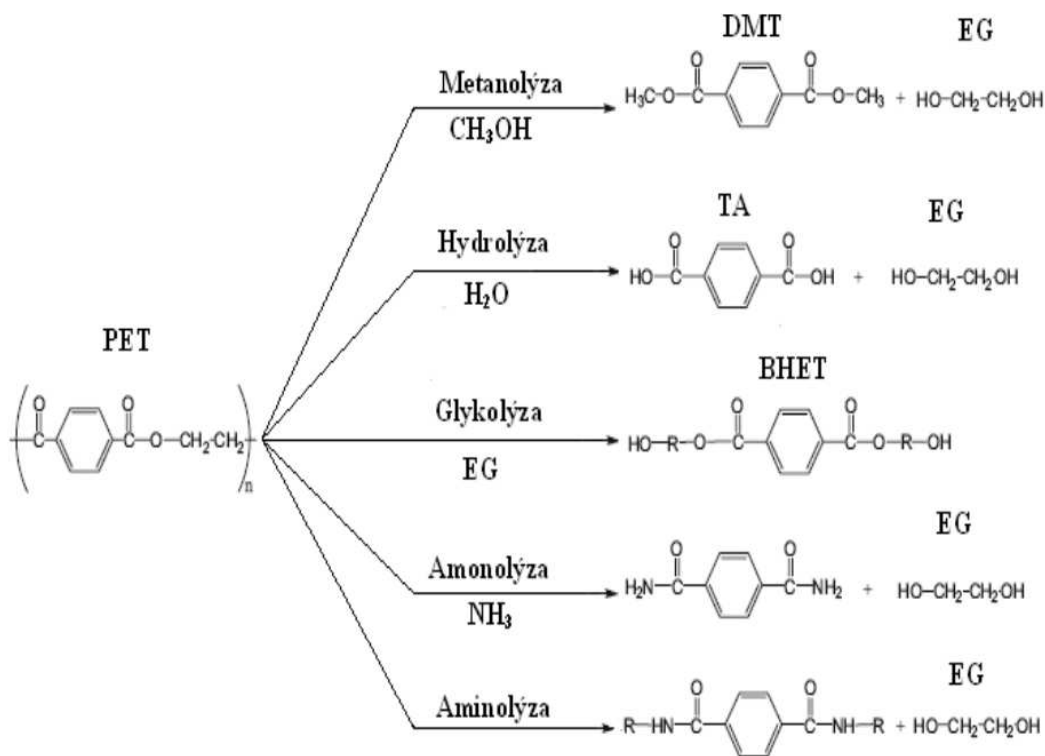
Tepelná depolymerace

Tepelná depolymerace funguje na principu vystavování polymerní směsi vysokým teplotám, při kterých dochází u některých polymerů k degradaci tzv. zipovým mechanismem, kdy se z konců polymerních řetězců

pozvolna odštěpují jednotlivé monomery. Takto získané monomery lze po vyčištění opět polymerizovat na polymer původní kvality. Tímto způsobem lze recyklovat PMMA či PS. Poměrně malá spotřeba těchto materiálů a tedy i jejich malý podíl v plastovém odpadu, nevede k rozšiřování tohoto recyklačního postupu [6], [8].

Solvolýza

Principem tohoto typu recyklace je obrácení vratné polykondenzační reakce účinkem nízkomolekulárních látek směrem k odbourávání monomerních jednotek z polymerního řetězce. Takto lze recyklovat různé typy polyamidů, polykarbonátů, polyuretanů a lineárních polyesterů. Jedná-li se o solvolýzu ve vodě, tzn. k rozkladu chemické látky dochází účinkem vody, je tento proces nazýván hydrolyzou, rozklad účinkem alkoholu je nazýván alkoholýzou, dalšími typy solvolýzy je pak např. methanolýza, glykolýza apod. Praktický význam má solvolýza zejména v recyklaci PET (viz obr. 2.4) [6], [8].



Obr. 2.4 Způsoby chemické recyklace PET [10]

Reestrifikace

Reestrifikace se používá k rozkladu lineárních polyesterů přebytkem příslušného diolu. Tím vzniká směs oligomeru, jejíž vlastnosti lze upravovat dávkováním diolu do reakční směsi. Tento princip je prakticky využíván při glykolýze PET na oligomerní polyoly, tj. surovinu pro výrobu nového PET, polyesterových pryskyřic nebo polyuretanových lehčených materiálů. Ekonomická bilance je opět negativně ovlivněna počátečními náklady na specializovanou recyklační jednotku [6].

2.2.3 Surovinová recyklace

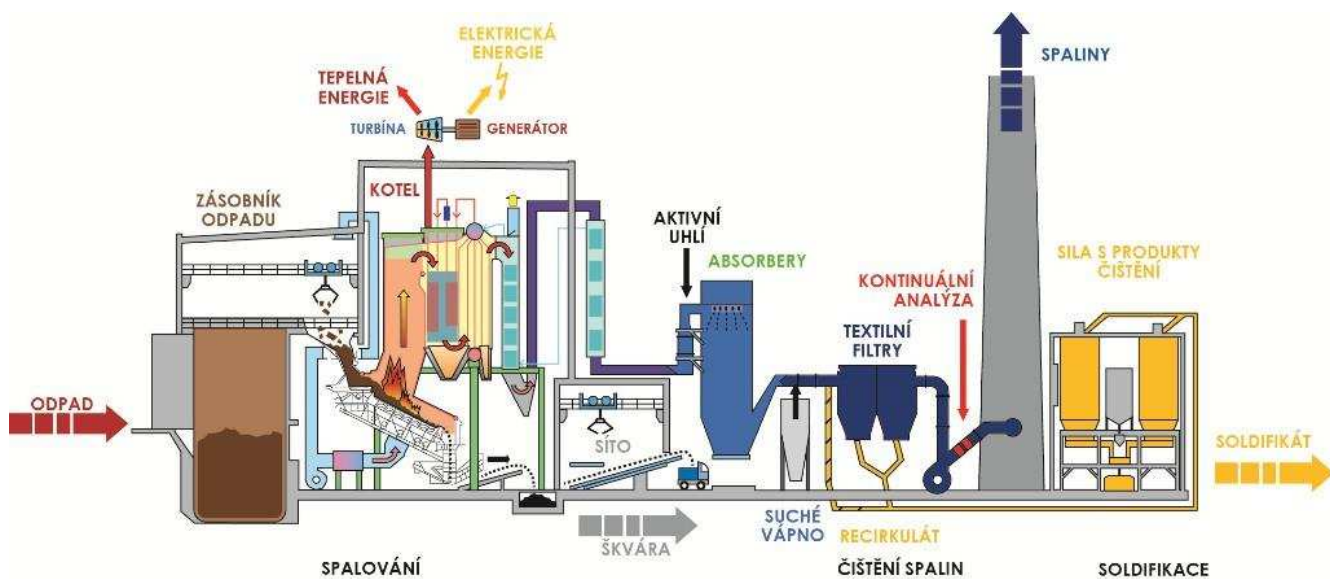
Ze silně znečištěných směsí různorodých polymerních složek není už téměř možné získat jinou formou recyklace hodnotnější materiál, než vlastní surovinovou bázi. Jediným východiskem je tedy surovinová recyklace. Principem je termicky destrukční proces rozkládající jednotlivé polymerní složky vstupní suroviny na směs plyných a kapalných uhlovodíků. Výstupním produktem surovinové recyklace jsou tedy energeticky využitelný plyn a směs kapalných uhlovodíků, které je možné využít jako topné oleje nebo jako petrochemickou surovinu k výrobě nového produktu [2], [5].

Surovinové zhodnocení odpadních plastů může být provedeno chemicky, na základě hydrogenace nebo pyrolýzy. Hydrogenace je vysokotlaký katalytický proces, jehož produktem jsou převážně kapalné uhlovodíky. Na druhé straně pyrolýza je tepelný rozklad polymerů probíhající za nízkého tlaku a zvýšených teplot bez přítomnosti kyslíku. Produkt pyrolýzy závisí zejména na vstupním materiálu a reakčních podmínkách, avšak obecně se jedná o plyné produkty a koks. Technologicky i ekonomicky jsou výhodné postupy založené na společném zpracování odpadních polymerů s uhlím, kde se využívá schopnosti uhlí předávat vodík. Společné zpracování uhlí a odpadních polymerů je možné hned několika způsoby: pyrolýzou, zplyněním, zkapalněním. Společná pyrolýza je z uvedených způsobů nejméně náročná na vstupní investice do technologie a na provozní náklady. Tímto způsobem surovinové recyklace lze získávat kromě plyných produktů i poměrně nízký podíl kapalných produktů, např. koks. Takto vyrobený koks se vyznačuje obzvláště velkým specifickým povrchem, má velmi vysoké

adsorpční účinky a je velice vhodný pro čištění odpadních vod a vzduchu. Za způsob zpracování s velkým potenciálem se dnes považuje společné zkapalnění odpadních polymerů s uhlím a to i přes skutečnost, že je jedná o velmi nákladnou technologii. Produkuje však převahu nasycených uhlovodíků, v podstatě lehkou nasycenou ropu. Velkou výhodou surovinové recyklace je, že proces dokáže zpracovat teoreticky veškeré plasty, které běžně končí na skládkách. Zejména je však vhodný polypropylen, polyetylen a polystyren. Díky nízkým nárokům na kvalitu vstupního materiálu mohou být netříděné odpadní plasty zpracovávány přímo bez předchozího zpracování a to i když obsahují zeminu, hliník, zbytky olejů a podobně [2], [5].

2.2.4 Energetická recyklace

Pokud se plastový odpad nedá využít některým z doposud uvedených způsobů recyklace, přichází vhod alespoň možnost využít energetický obsah odpadního polymeru pomocí spalování (viz obr. 2.5). Jedná se nepochybně o lepší variantu než zavážet plastový odpad na skládky. Užitečným výstupem spalování je tepelná energie. Běžná paliva hoří poměrně snadno a ve velké míře je spalování dokonalé (bez vzniku škodlivin), zatímco energetická recyklace je často označována jako ekologicky nepřijatelná kvůli možnému toxickému znečištění ovzduší závadnými plynnými produkty (HCl, karcinogenními dioxiny, toxickými plyny, apod.), které mohou při spalování plastů vznikat. Proto se plastový odpad spaluje pouze ve speciálních fluidních topeništích či pecích, kde je dostatek spalovacího vzduchu, vysoká teplota hoření a dostatečné zdržení spalin v pásmu vysokých teplot. Ekologicky závadné produkty spalování jsou vhodně neutralizovány zejména na pevnou formu. Pro tento způsob využití plastového odpadu jsou příznivé i poměrně vysoké hodnoty spalného tepla polymerů. Energetická využitelnost plastů zejména polyolefinů je vyšší, než u černého uhlí a je blízká ropným palivům [8], [9], [11].



Obr. 2.5 Spalovna odpadu [12]

2.3 Zpracování a třídění plastového odpadu

Náklady spojené s primárními surovinovými zdroji lze snížit zavedením bezodpadové technologie, která spočívá ve zpětném zpracovávání odpadu ve výrobním procesu. Hlavním důvodem, který vede výrobce plastový dílů ke zpracování odpadu a recyklaci neshodných výrobků, je do jisté míry vysoká cena panenského plastu.

Samotnému zpracování odpadu musí předcházet poctivé roztřídění dle druhu a separace cizího materiálu, aby nedošlo ke kontaminaci (viz obr. 2.6). V odlišném případě je nutno najít jiný způsob likvidace polymerního odpadu. Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, vstupním materiálem pro recyklaci může být jak technologický odpad, tak i odpad užitný. Je v zájmu každého výrobce vrátit nepoškozený technologický odpad zpět do výroby, jako vstupní materiál s ohledem na energetickou náročnost výroby polymerů. Tato kategorie odpadu poskytuje relativně hodnotný materiál, který je srovnatelný s doposud nezpracovaným materiálem. Užitný odpad naopak obsahuje výrobky po uplynutí své životnosti. V této kategorii odpadu se vyskytují polymery, které jsou více či méně znehodnoceny stárnutím a bývají kontaminovány. Způsob, jakým se bude s polymerním odpadem nakládat, je závislý na stupni jeho znečištění. Odpad, který se hodí pro zpracování na průmyslové aplikace, musí být z hlediska čistoty a roztřídění specifikován

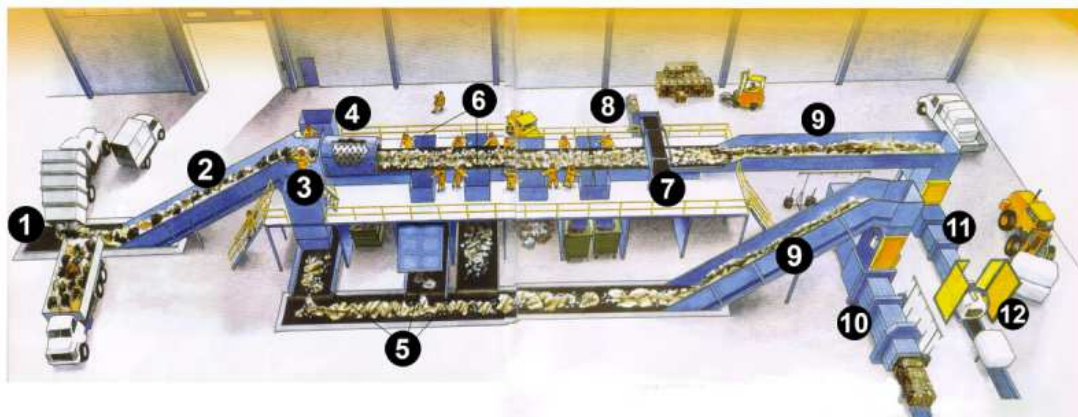
jako čistý tříděný odpad. Pokud je však odpad k výrobě plastových dílů nakupován od externích dodavatelů, musí se dbát na jeho čistotu a chemické složení (viz tab. 2.1). Podle čistoty a míry roztřídění jsou rozlišovány čtyři základní kategorie odpadu [13], [14]:

Čistý tříděný odpad – Jde o nejkvalitnější vstupní surovinu, jakou lze pro recyklaci získat. Jedná se o odpad shodného složení, který není znehodnocen nečistotami a jeho recyklace není příliš energeticky náročná. Pověštinou jde o technologický odpad získaný z výrobních podniků. Mnoho firem má tuto recyklaci zahrnutou přímo ve svém výrobním procesu [15], [16].

Znečištěný tříděný odpad – Tento druh odpadu je získán ze sběru a bohužel je znehodnocen nečistotami. Proto je recyklace znečištěného materiálu procesně složitější. Hlavní odlišností je zařazení výrobního procesu praní a sušení plastové drti. Při zpracování metodou regranulace je to obzvláště nutné, protože výstupní kvalita recyklovaného polymeru silně závisí na množství příměsi. Ve výsledku může být i tato výstupní surovina velmi kvalitní [15], [16].

Čistý netříděný odpad – Odpadní suroviny tohoto typu obsahují různé druhy polymerů, které nemají shodné vlastnosti ani složení a jsou často i vzájemně nemísitelné. To se velmi projevuje při plastikaci a homogenizaci materiálu. Tento odpad se zpracovává nejčastěji na diskontinuálním hnětači. Materiál již není tak kvalitní a neprovádí se ani jeho následná regranulace. Vyrábí se z něj například lisované podlahové krytiny či protihlukové stěny [15], [16].

Znečištěný netříděný odpad – Recyklace této skupiny odpadů je velmi složitá a ekonomicky nákladná, přičemž výsledný recyklát se špatnými vlastnostmi často převyšuje cenu čistého materiálu. Takovýto odpad představuje obrovský problém pro společnost, protože ve většině případů končí na skládkách, kde zatěžuje životní prostředí [15], [16].



- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1) přijímací dopravník | 4) bubnové sito | 7) magnetický separátor | 10) balíčka netříděného odpadu |
| 2) plnicí dopravník | 5) zásobníkový dopravník | 8) kovový lis | 11) balíčka tříděného odpadu |
| 3) předtřídovací stanoviště | 6) třídící stanoviště | 9) plnicí dopravník | 12) balíčka fólie |

Obr. 2.6 Třídící linka plastového odpadu [4]

Tab. 2.1 Piktogramy pro třídění plastů [4]

Piktogram	Polymer	Příklad aplikace
	PET	lahve, folie
	PE-HD	lahve na mléko, obaly na kosmetiku, automobilový průmysl, hračky
	PVC	obaly na jídlo, lahve, folie, okenní profily, hračky
	PE-LD	nádržky, nádoby, folie
	PP	krabičky na jídlo, exteriérové a interiérové díly, hračky
	PS	misky v potravinářském průmyslu, izolace, obaly v elektrotechnice
	Ostatní	dle typu polymeru

Nutným předpokladem pro funkční využití polymerního odpadu je z pohledu technologie a ekonomiky procesu dobrá znalost jeho výroby a zpracování. Je zapotřebí být obeznámen s původem a stupněm recyklace odpadu, zda byl materiál jen drcený (viz obr. 2.7) nebo i následně regranulovaný (viz obr. 2.8). Použití drceného polymerního odpadu k opětovnému zpracování je výhodné u tepelně citlivých materiálů, jelikož

nedochází k dalšímu tepelnému ovlivnění při regranulaci. Nevýhodou je však odlišná velikost nadrcených (případně namletých) částic a určitý procentuální obsah prachových částí. Regranulát je možné použít tam, kde předchozí tepelné namáhání neovlivňuje požadované vlastnosti výrobku. Z pohledu tvaru částic je regranulát vhodným ekvivalentem k panenskému granulátu, avšak vyžaduje dokonalé vysušení namletého odpadu a je tak energeticky náročnější. Výhodou regranulátu je, že může být během procesu regranulace doplněn přísadami ke zlepšení užitných a zpracovatelských vlastností (stabilizátory, plnivem, mazivem, barvivem, retardéry apod.). Pro zpracování polymerního odpadu je v dnešní době k dispozici celá škála zařízení umožňující jeho zpracování na drť, případně regranulát v požadované kvalitě a za přijatelné náklady (mlýny, drtiče, sušárny, regranulační linky, manipulátory, dopravníkové systémy, mísiče atd.) [13], [14].



Obr. 2.7 Drcený plastový odpad [17]

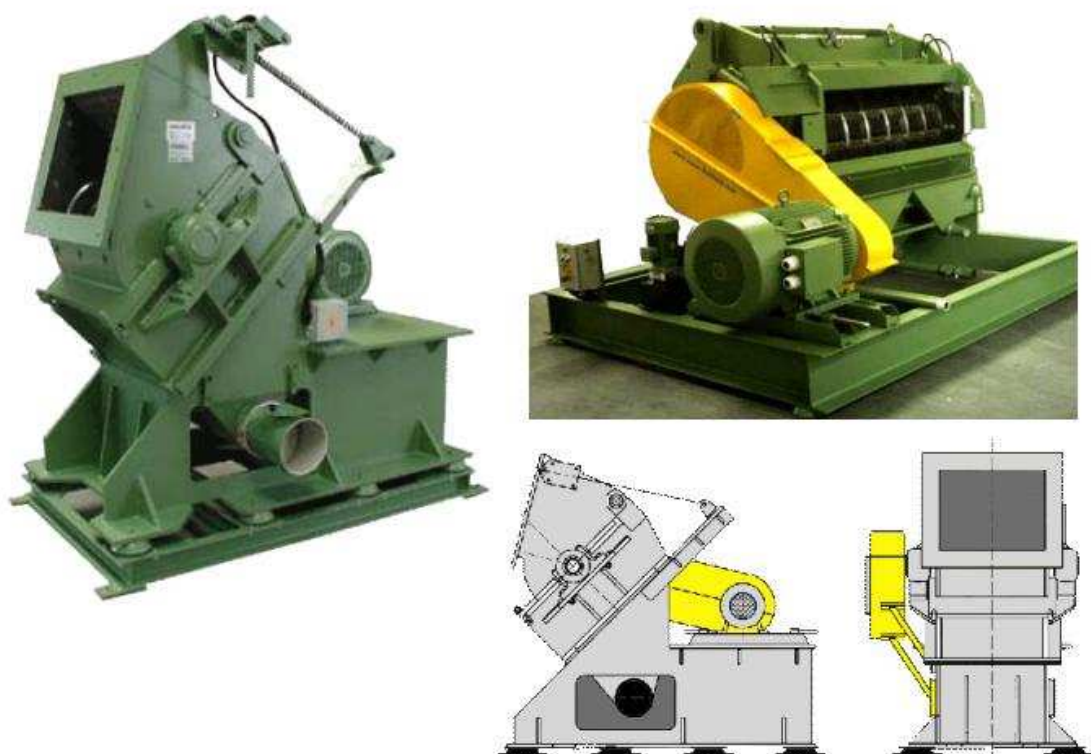


Obr. 2.8 Regranulovaný plastový odpad [18]

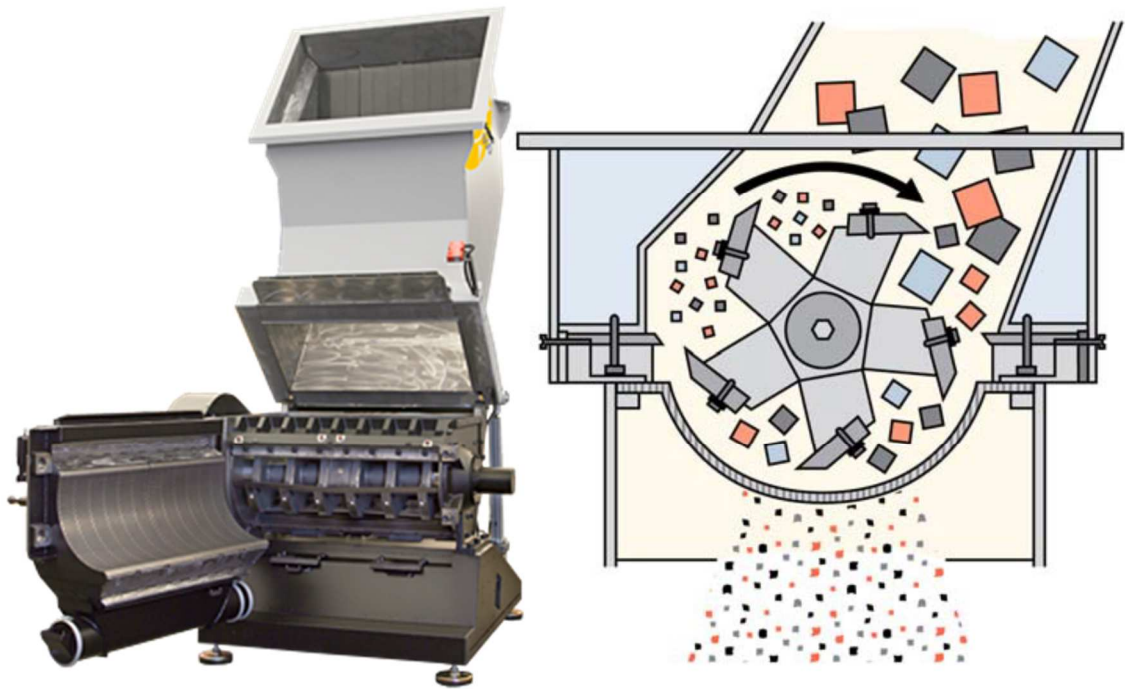
2.3.1 Mletí a drcení

Pro výrobu regranulátu se používají převážně odpadní plasty, které není možné přímo zpracovat v granulačních strojích. Z tohoto důvodu je třeba tyto plasty upravit na drť o velikosti, kterou je možné dále zpracovávat. Mletí a drcení má také velký význam při zpracovávání technologického odpadu, kde se zachraňuje značné množství použitelného materiálu. Rozemletý materiál může být následně zpracováván na vytlačovacích strojích na granulát resp. regranulát (případně vlákna – v případě odpadu z PET lahví). Postup, při kterém je materiál rozměňován na prášek se nazývá mletí, drcením jsou získávány větší částice neboli drtě. Rozdíl mezi mletím a drcením není nijak významný, a proto často dochází k zaměňování těchto pojmů. Technologie využívají tlaku, řezu resp. smyku, přičemž síla může působit klidně nebo nárazem. Správná volba technologie závisí na fyzikálních vlastnostech materiálu (tvrdosti, charakteru lomu atd.), ale také na tom, jakého výsledku má být dosaženo. Pokud se upravený materiál dále mísí s panenským granulátem, je důležité, aby obě složky měly relativně stejnou velikost a tvar. Vyhneme se tím případným problémům při plastikaci dalšího zpracování, jako může být např. prodloužení doby

plastikace. K mletí a drcení se používají různé druhy mlýnů. Ke zpracování velkých částí plastového odpadu se využívají kladivové mlýny (viz obr. 2.9), díky nimž dochází k rozdrčení odpadu a tím i k usnadnění jeho dalšího zpracování, případně likvidace. Pro drcení menších částí plastového odpadu nebo již zmenšených částí hrubším mlýnem se použije mlýn nožový (viz obr. 2.10). Tento mlýn „rozstříhá“ materiál několika pracovními noži uloženými radiálně na rotoru nebo i přímo na statoru. Velikost a tvar výsledné drtě je dána velikostí otvorů v sítu, které je umístěno pod pracovní dráhou rotoru na dně mlýnu. Pokud je potřeba rozemlít materiál na velmi malé částice vhodné i pro nanášení vrstev, používá se talířový nárazový mlýn [13], [14].



Obr. 2.9 Kladivový mlýn [19]



Obr. 2.10 Nožový mlýn [20]

2.3.2 Sušení

Se sušením, jako přípravnou operací, se musí počítat v případech, kdy odpad přišel v předchozím zpracování do styku s vodou, např. při regranulaci materiálu prochází vytlačovaný profil vodní chladicí lázní. Některé plasty jsou samy o sobě navlhavé (viz tab. 2.2) a je nutné je před vlastním zpracováním dostatečně vysušit, aby se zabránilo znehodnocení jakosti a kvality dílů. Sušení je technologický proces, během kterého dochází ke snížení obsahu absorbované vlhkosti. Neodstraněná vlhkost může v průběhu zpracování přejít do plynného skupenství a projevit se zhoršenou kvalitou povrchu např. vlhkostními šmouhami nebo může mít za následek hydrolytický rozklad (štěpení) makromolekul, jehož důsledkem je pokles mechanických vlastností materiálu [4].

Tab. 2.2 Rozdělení plastů dle obsahu vlhkosti [4]

Skupina plastů	Příklad plastů	Obsah vlhkosti
Nenavlhavé	PE, PP, PS PTFE	méně než 0,1%
Málo navlhavé	ABS, SAN, PC	0,1 až 0,5%
Středně navlhavé	POM, PMMA, PVC, PA11	0,5 až 2%
Silně navlhavé	PA6, PA66, PUR	více než 2%

Sušení materiálu může probíhat buď v samostatných sušících zařízeních anebo přímo v plastikačních jednotkách s odplyněním. Rozdíl je v tom, že teplota v sušících zařízeních je od (70 do 120) °C při současném nízkém parciálním tlaku vodních par, kdežto v plastikačních jednotkách s odplyněním je teplota od (190 do 350) °C při vysokém parciálním tlaku vodních par [4]. Pokud by vlhkost zůstala v materiálu i po plastikaci ve formě vodních par, dojde k znehodnocení vytlačovaného materiálu. Průběh sušení závisí na charakteru spojení vlhkosti s materiálem. Z technologického hlediska je nejdůležitější určení doby sušení k dosažení přípustné hodnoty zbytkové vlhkosti materiálu, jejíž hodnota má být standardně nižší než (0,1 ÷ 0,2) % obsahu vlhkosti. Tato hodnota se může ovšem měnit v závislosti na daném typu plastu a aplikaci. Současné sušárny umožňují sušit až na hodnotu zbytkové vlhkosti 0,01 % [4].

Protože sušení a navlhání jsou vratné děje a vysušený materiál je nutné chránit před vlhkostí okolního ovzduší, instalují se do násypky zpracovatelských strojů výhřevy, díky kterým se teplota materiálu udržuje na potřebné výši proudem horkého vzduchu. Kromě vyhřívaných násypek strojů se používají i stacionární sušárny, které pracují v nepřetržitém nebo periodickém provozu. Podle vzájemného pohybu sušeného materiálu a sušícího média se dělí na souproude, protiproude nebo s kříženým proudem. Souproude sušárny se hodí k sušení polymerů, které snášejí intenzivní sušení a jsou málo navlhavé. Výhodou je, že teplota odcházejícího polymeru je relativně nízká, protože proces je zakončen ochlazeným vzduchem. Protiproude sušárny jsou vhodné pro polymery, které nesou velkou rychlost sušení. Křížený proud je kombinací souproudu a protiproudu. Další dělení je podle oběhu vzduchu, sušárny mohou být

s otevřeným nebo uzavřeným oběhem. K sušení může být použit vzduch čerstvý, suchý, horký nebo tlakový. Na základě použitého typu vzduchu se mění i doba sušení materiálu. Podle tlaku se sušárny dělí na atmosférické a vakuové (viz obr. 2.11). Vakuové sušárny se používají u polymerů, u kterých vzniká nebezpečí termické oxidace za zvýšených teplot (změna barvy, zhoršení mechanických vlastností atd.). Sušení ve vakuových sušárnách je nezávislé na okolních podmínkách. V důsledku sníženého tlaku v sušicím prostoru lze docílit i kratších dob sušení [4].

U sušení plastů je nutné dodržet doporučenou teplotu a hlavně dobu sušení, jinak vzniká nebezpečí tzv. termooxidačního stárnutí polymeru, které se projevuje změnou barvy, ztrátou lesku a hlavně změnou mechanických vlastností [4].



Obr. 2.11 Vakuová sušárna [21]

2.3.3 Regranulace

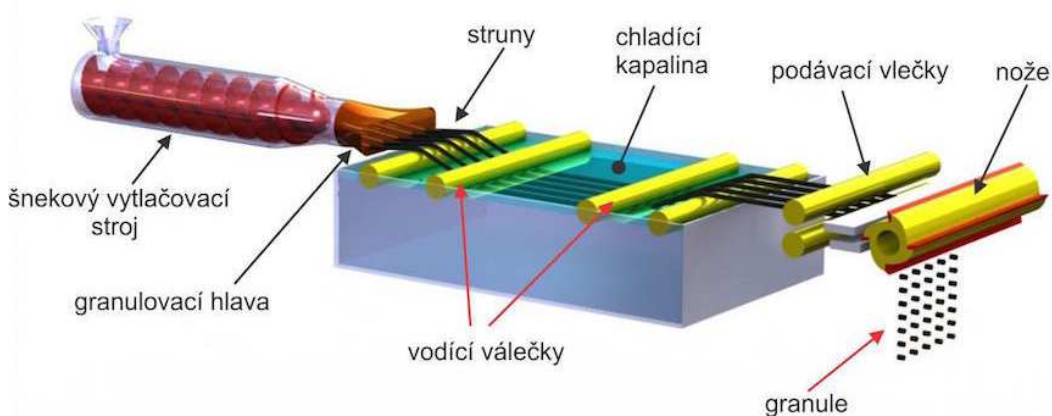
Plast se v technologických procesech používá v různém tvaru, který je potřebný pro samostatný proces zpracování. Vstupním tvarem mohou být granule, kaše, pasty, premixy, kapaliny, drtě, ale i polotovary základních geometrických tvarů. Jedním z nejpoužívanějších tvarů pro technologické procesy zpracování jsou granule, které mohou mít tvar krychlí, čoček, válečků, kuliček atd. (viz obr. 2.12). Přednost granulí spočívá v nenáročném míchání např. s jinými materiály či barvami a v jejich nízké sypané hmotnosti, což vede k dobrému dávkování. Získá-li se granulát z jednou již použitého materiálu k výrobě nového, případně stejného produktu, nazývá se regranulátem. Technologie, která se používá pro výrobu regranulátu z polymerního odpadu se nazývá technologie regranulace. Při procesu regranulace je důležité, aby došlo k rovnoměrnému prohřátí materiálu v plastikační komoře stroje a tavenina byla homogenní. Lze předpokládat, že různé velikosti vstupních částic budou mít v důsledku nerovnoměrného prohřátí negativní vliv na homogenitu taveniny. To může vést ke změnám mechanických vlastností polymeru, proto je žádoucí zajistit stejnoměrnou velikost částic drtě. Existují dvě základní metody regranulace plastů: regranulace z pásu a regranulace ze strun (za studena a za tepla). Výběr technologie regranulace závisí na vlastnostech zpracovávaného materiálu, na požadovaném výkonu a na ekonomii celého procesu [4], [13], [14].



Obr. 2.12 Příkladů tvaru granulí [4]

Technologie regranulace za studena

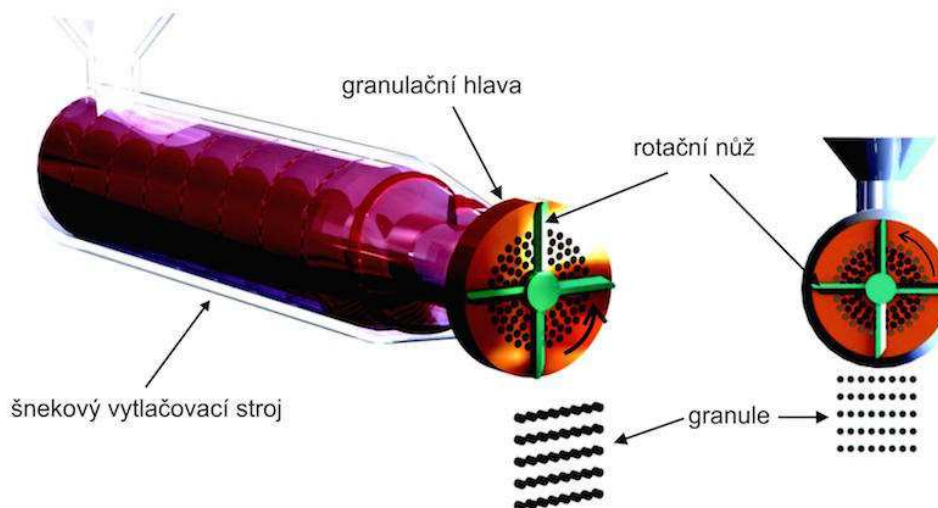
Technologie regranulace za studena umožňuje granulovat polymer v tuhém stavu ihned po jeho ochlazení. Používá se pro většinu termoplastů s výjimkou velmi křehkých polymerů. Linka tohoto druhu je vybavena jednošnekovým vytlačovacím strojem, ve kterém dochází k plastikaci a homogenizaci odpadního plastu. Vzniklá tavenina je následně vytlačována skrz granulační hlavu s velkým množstvím kruhových otvorů. Díky tomu získává tavenina tvar strun, které jsou ochlazeny ve vodní lázni. V konečné fázi jsou vytlačené struny sekány na granule pomocí válcové frézy (viz obr. 2.13). Takto získané granule se musí sušit v důsledku styku plastu s chladicí kapalinou (důsledek nasákavosti). Hotový granulát ještě prochází vibračním zařízením se sítí pro vyloučení granulí nevyhovujících rozměrů. Nevýhodou této technologie je velké množství strun, které se mohou během procesu slepovat, trhat nebo lámat [4].



Obr. 2.13 Granulace za studena [4]

Regranulace za tepla

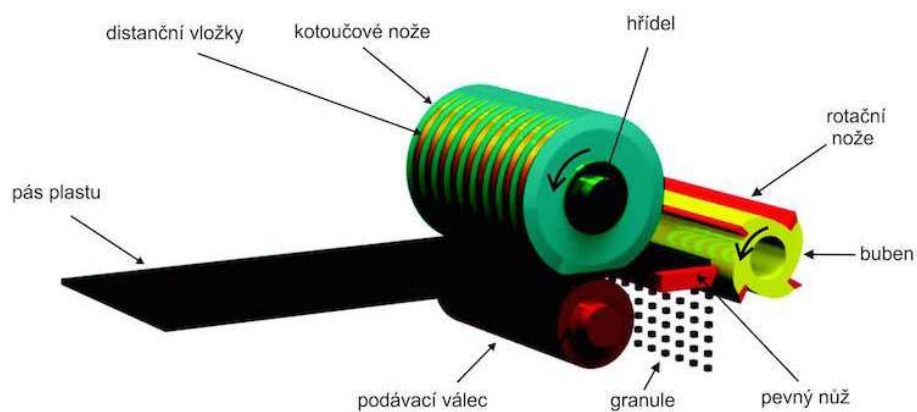
Při regranulaci ze strun za tepla se granule odřezávají bezprostředně po vytlačení taveniny plastu z granulační hlavy (viz obr. 2.14). Délka granulátu je regulována rychlostí otáček nožů, které spolu s pohonem tvoří nožovou jednotku. Odřezávání granulí probíhá buď za současného účinku vody anebo s následným chlazením vodní mlhou. Tato technologie není vhodná pro plasty s velkou tekutostí resp. nízkou viskozitou taveniny. Technologie se používá pro většinu termoplastů [4].



Obr. 2.14 Granulace za tepla [4]

Regranulace z pásu

Regranulace z pásu (viz obr. 2.15) je nevhodná pro tvrdé materiály. Princip technologie je založen na rozřezání vstupního materiálu ve formě desky na proužky pomocí kotoučových nožů. Tyto proužky jsou následně sekány válcovou frézou na granule [4].



Obr. 2.15 Pásová granulace [4]

2.4 Polymerní materiály s recyklátem

Rozemleté nebo regranulované plastové odpady a výrobky lze ve výrobním procesu zpracovávat buď samostatně anebo jako určitý procentuální podíl ve směsi s panenským materiálem. Použití určitého procentuálního objemu nebo 100 % recyklátu a regranulátu se řídí požadavky na konečné užité vlastnosti plastových dílů. Použití recyklátu nebo regranulátu, jako příměsi o určitém procentuálním objemu k originálnímu materiálu, je na základě odborných studií doporučováno 20 hm. %. Při vyšších procentuálních objemech může docházet k nežádoucí změně užitečných vlastností a kvality plastových dílů, zvláště při vícenásobné recyklaci, kdy materiál prochází opakovaně zpracovatelským procesem [4].

Kvalita dílů se musí sledovat zejména u namáhaných konstrukčních součástí, u kterých by mohlo dojít ke zhoršení mechanických vlastností, změně tvaru či destrukci. Mezi jedny z nejvíce kontrolovaných dílů patří díly automobilového průmyslu, kde jakékoliv zaváhání při konstrukci automobilu může mít nedozírné následky při jeho provozu. Z tohoto důvodu je pro zajištění maximální jakosti automobilových dílů podíl regenerátu v panenském materiálu zpravidla nižší. Z dosavadních studií provedených na téma recyklace vyplývá, že polypropylen (PP) je materiál vhodný pro recyklaci. Způsob jeho recyklace však závisí na množství a druhu přísad, jako jsou různé druhy plniv, změkčovadel, retardérů hoření atd. Způsob recyklace polypropylenu je ovlivněn také skutečností, že v řadě technických aplikací se jedná o kopolymery, v automobilovém průmyslu často modifikované elastomerem [13], [14], [22].

3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá možnostmi aplikace běžných fyzikálních metod k detekci recyklátu v polymerních výrobcích z polypropylenu, používaného k výrobě dílů automobilového průmyslu. V souladu s vytčenými cíli jsou v experimentální části práce hodnoceny mechanické, reologické, termické a strukturní vlastnosti polypropylenových vzorků v závislosti na hmotnostním poměru záměrně degradovaného recyklátu, přidávaného k panenskému materiálu. Sledován byl také vliv podílu recyklátu na životnost výstřiků metodou jejich expozice zvýšené teplotě v definovaném čase dle předpisu koncernu VW.

3.1 Volba materiálu

Pro experimentální výzkum možnosti studia detekce recyklátu v polymerních výstřících byl na základě konzultací s pracovníky oddělení managementu kvality firmy Škoda Auto a.s. vybrán polypropylen s obchodním označením SABIC® PP CX02-82.

Jedná se o emisně optimalizovaný vysoce krystalický kopolymer propylen – ethylen, který nabízí vysokou tuhost v dokonalé rovnováze s vysokou teplotní a rozměrovou stabilitou, rázovou houževnatostí a tokovými vlastnostmi. Tento materiál má vynikající estetické vlastnosti, díky kterým je využíván pro výrobu interiérových dílů automobilů. Materiál představuje alternativu k běžným kopolymerům plněným talkem a jeho výhodou je značná úspora hmotnosti dílu. Přehled základních vlastností výše uvedeného kopolymeru polypropylenu je uveden v tab. 3.1 [23].

Tab. 3.1 Typické vlastnosti kopolymeru polypropylenu SABIC® PP CX02-82 [23]

Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Metoda ASTM
Hustota	0,905	g/cm ³	ISO 1183
Hmotnostní index toku taveniny (230 °C; 2,16 kg)	15	g/10 min	ISO 1133
Objemový index toku taveniny (230 °C; 2,16 kg)	19	cm ³ /10 min	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	27	MPa	ISO 527/1A/50
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	4	%	ISO 527/1A/50
Modul pružnosti v tahu	1550	MPa	ISO 527/1A/1
Vrubová houževnatost Charpy (23°C)	13	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Tvrdost Shore D	65	-	ISO 868

3.2 Příprava recyklátu

Pro experimentální měření detekce recyklátu v polypropylenu byly simulovány podmínky, kdy k panenskému materiálu je nevhodně přidáván degradovaný polypropylen a to v důsledku špatně nastavených technologických parametrů vstřikování. Pro stanovení vlastností polypropylenu SABIC® PP CX02-82 mají být v souladu s mezinárodním předpisem ČSN EN ISO 1873-2 zhotoveny zkušební tělesa při teplotě taveniny 200 °C (s ohledem na hodnotu indexu toku taveniny, viz tab. 3.1), tak aby nedošlo k nežádoucímu štěpení řetězců makromolekul vlivem tepelné degradace materiálu [24].

Pro přípravu degradovaného materiálu byla postupně zvyšována teplota taveniny až na 330 °C. Tepelná degradace materiálu byla ověřena následným měřením indexu toku taveniny z připravené drtě výstřiků, zhotovených za různé teploty taveniny. Při přípravě degradovaného materiálu z polypropylenu se vycházelo z poznatku, že ke štěpení řetězců makromolekul jednoznačně dochází v případech, kdy se měřená hodnota indexu toku taveniny zvýší o více než 1,5 násobek její původní hodnoty (viz ČSN EN ISO 1873-2). Měření indexu toku taveniny bylo provedeno v souladu s ČSN EN ISO 1133-1 a to stanovením tzv. objemového indexu toku taveniny (MVR) [25]. Obecný princip a postup metody stanovení MVR je popsán v kap. 3.5. Je všeobecně známo, že štěpení řetězců v důsledku

degradace polymeru má za následek pokles jeho molekulové hmotnosti a nárůst tekutosti. Vliv teploty taveniny na hodnotu MVR je zaznamenán v tab. 3.2. Na základě naměřených hodnot byla pro přípravu degradovaného recyklátu v rámci experimentálního výzkumu použita teplota taveniny 310 °C. Technologické podmínky vstřikování vzorků pro přípravu recyklátu jsou uvedeny v tab. 3.3. Připravené vzorky byly následně drceny na nožovém mlýnu.

Tab. 3.2 Změna hodnoty MVR v závislosti na teplotě taveniny

Teplota taveniny [°C]	MVR [cm ³ /10min]	Nárůst MVR
200	19,7 ± 0,1	
280	23,2 ± 0,1	1,2 x
300	32,3 ± 0,2	1,6 x
310	50,4 ± 0,4	2,6 x
330	75,7 ± 0,6	3,8 x

Tab. 3.3 Technologické podmínky vstřikování vzorků na recyklát

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny resp. topných těles tavící komory	310	°C
Teplota temperačního média formy	40	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	40	MPa
Velikost dávky	40	cm ³
Bod přepnutí na dotlak	16	cm ³
Vstřikovací rychlost	30	cm ³ /s

3.3 Příprava zkušebních těles

Před experimentálním měřením bylo nutné provést přípravu vzorků, spočívající ve smíchání degradovaného recyklátu ve formě drti a panenského granulátu. Smíchání složek bylo provedeno ručně a to ve stanoveném množství, odpovídající zastoupení recyklátu v panenském materiálu 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 50 % a 100 %. Z takto připravené směsi materiálu byly následně vstříkovány víceúčelová tělesa typu A dle ČSN EN ISO 3167, resp. 1A dle ČSN EN ISO 527-2 [26], [27].

Při výrobě víceúčelových zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek bylo postupováno dle ČSN EN ISO 294-1 za podmínek specifikovaných v mezinárodním předpisu ČSN EN ISO 1873-2 [28]. Podmínky vstříkování jsou uvedeny v tab. 3.4. Vlastní proces vstříkování se prováděl na standardním vstříkovacím stroji sloupové konstrukce Arburg 270 S 400-100 s univerzální dvoudeskovou vstříkovací formou (viz obr. 3.1). Po ukončení výrobního cyklu byla všechna zkušební tělesa kondicionována při standardních podmínkách 23/50 po dobu min. 40 hodin dle ČSN EN ISO 1873-2. Polovina vzorků byla ještě před studiem jejich užitných vlastností vystavena zvýšené teplotě 150 °C v horkovzdušné sušárně s nucenou cirkulací vzduchu po dobu 500 hod k simulaci hodnocení živostnosti výstřiku v závislosti na obsahu recyklátu.

Tab. 3.4 Technologické podmínky vstříkování zkušebních vzorků

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny resp. topných těles tavící komory	200	°C
Teplota temperačního média formy	40	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	40	MPa
Velikost dávky	40	cm ³
Bod přepnutí na dotlak	16	cm ³
Vstříkovací rychlost	30	cm ³ /s



Obr. 3.1 Vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100 (vlevo), univerzální dvoudesková vstřikovací forma pro výrobu víceúčelových zkušebních těles (vpravo)

3.4 Studium vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

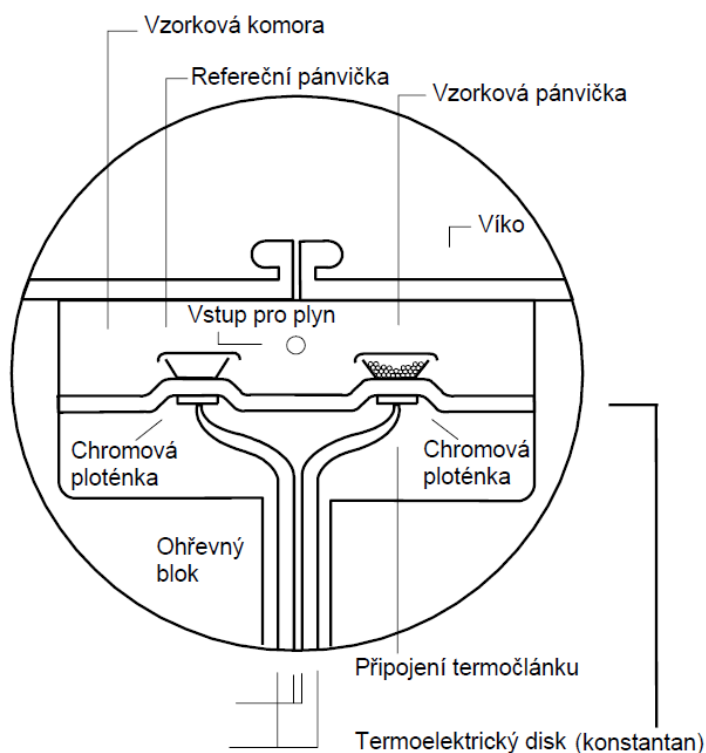
Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je nejpoužívanější metodou termických analýz pro charakterizaci plastů, která nachází své uplatnění nejen ve výzkumu a vývoji, ale také v průmyslové praxi v oblasti vstupní a výstupní kontroly. Sledovaný vzorek je spolu s referenčním vzorkem vystavován lineárnímu ohřevu (až do roztavení) a následnému chlazení, přitom se plynule mění rychlosti tepelných toků ve vzorcích, které jsou úměrné okamžitému měrnému teplu daného materiálu. Podstatou metody je měření difference tepelných toků při ohřevu nebo chlazení vzorků pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi a to v závislosti na teplotě nebo čase. Výsledkem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou plastu, jeho morfologií a podmínkami při jeho výrobě [29].

Pokud se teplo uvolňuje, dochází k tzv. exotermickému ději, při kterém se entalpie snižuje. Naopak, pokud se teplo spotřebovává, nastává tzv. endotermický děj a entalpie se zvyšuje. Entalpická změna vyjadřuje změnu vnitřní energie, ke které dochází se změnou teploty ve sledovaném vzorku.

V praxi se využívají dva základní typy diferenciální snímací kalorimetrie: s tepelným tokem a s kompenzací příkonu, jejichž principy jsou popsány v následujících odstavcích [30], [31].

Diferenciální snímací kalorimetrie s tepelným tokem

U této metody jsou referenční a zkušební vzorek umístěny do společné kalorimetrické cely v pánvičkách na samostatných teplotních čidlech, spojených tepelným mostem (viz obr. 3.2). Při zahřívání vzniká rozdíl teplot mezi referenčním a zkušebním vzorkem, který je vyvolán endotermickými nebo exotermickými ději. Tento rozdíl teplot je přístrojem zaznamenáván jako tepelný tok mezi oběma pánvičkami a je převeden na energetický ekvivalent, díky kterému jsou výstupy z obou teplotních čidel analogické a vzájemně srovnatelné [32].

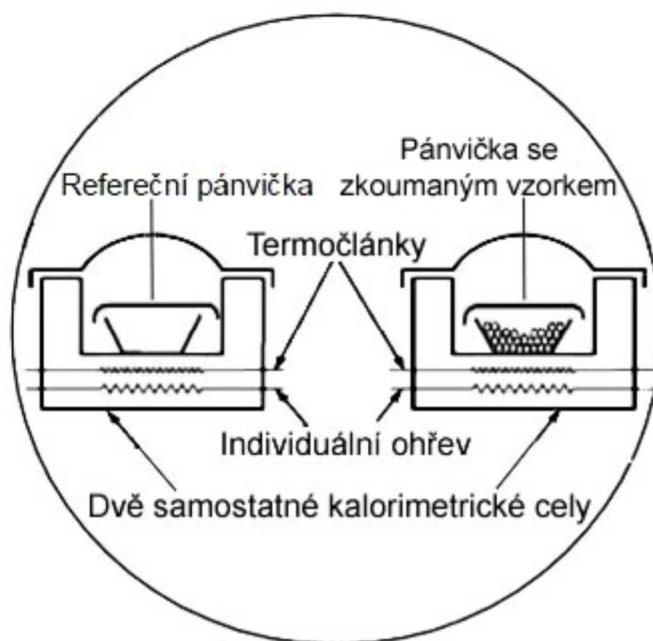


Obr. 3.2 Schéma kalorimetrické cely zařízení DSC s tepelným tokem [33]

Diferenciální snímací kalorimetrie s kompenzací příkonu

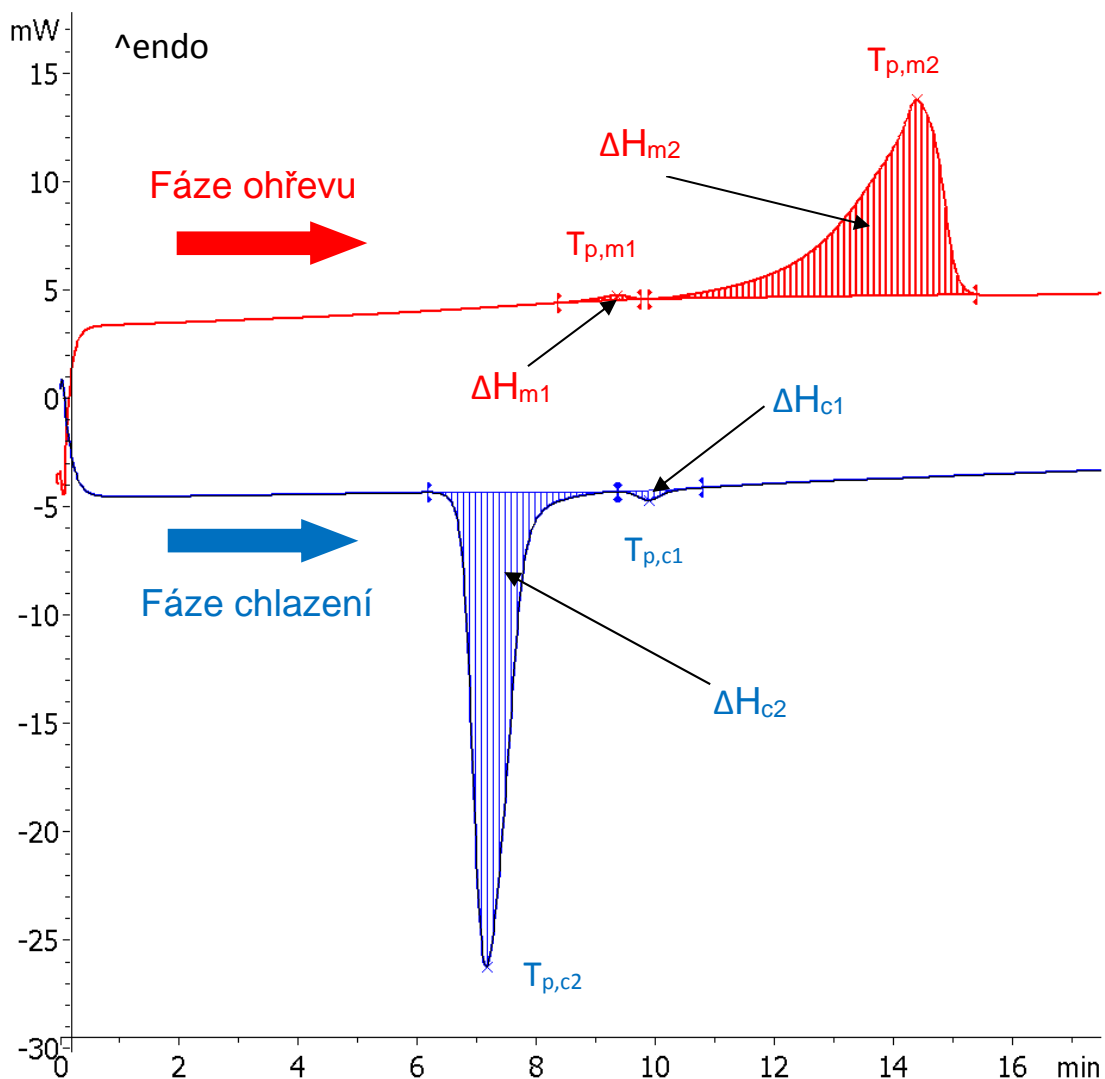
Měřicí systém této metody se skládá ze dvou identických kalorimetrických cel (viz obr. 3.3), které jsou umístěny v termostatickém hliníkovém bloku. Každá cela obsahuje vlastní měřící termočlánky a ohřivací odporové zařízení. Během zahřívání je přes řídicí obvod dodáván stejný tepelný výkon do obou kalorimetrických cel s cílem změnit jejich průměrné

teploty v souladu s předem nastavenou rychlostí ohřevu. V případě ideální tepelné symetrie je teplota obou cel vždy stejná. Dojde-li k teplotnímu rozdílu, například v důsledku endotermické nebo exotermické reakce vzorku, kontrolní okruh kompenzuje většinu reakčního tepelného toku úměrným zvýšením nebo snížením tepelného výkonu cely se zkušební vzorkem [34].



Obr. 3.3 Schéma kalorimetrické cely pro DSC s kompenzací příkonu [33]

Výstupem diferenciální snímací kalorimetrie je množství energie, které se musí do systému dodat nebo odvést, ať už se jedná o referenční nebo zkušební vzorek. Graficky je vše zaznamenáno ve formě tzv. DSC termogramu (viz obr. 3.4), kde je zobrazena závislost tepelného toku na čase, případně na teplotě [35]. Důležitá je přitom informace nejen o teplotě a čase, při kterých dochází k fázovým přeměnám ve vzorku, ale významná je také informace o intenzitě pozorovaných tepelných efektů.



Obr. 3.4 DSC termogram – fáze ohřevu a chlazení

Měření probíhá v prostředí inertního plynu (nejčastěji dusíku), aby se zabránilo degradaci materiálu při jeho ohřevu. Pro správné měření a vyhodnocení dat je potřeba vzít v potaz faktory ovlivňující měření, např. hmotnost vzorku, příprava vzorku, rychlost ohřevu, typ plynu a jeho průtokovou rychlost atd. Hlavním faktorem, který u DSC analýzy ovlivňuje citlivost jednotlivých fázových přechodů, je hmotnost zkušební vzorku [35].

Aplikační možnosti DSC metody jsou velmi rozsáhlé a jsou definovány v jednotlivých částech předmětové normy ČSN EN ISO 11357 [36].

Nejdůležitějšími případy jsou [32]:

- určení přechodových teplot polymeru (zeskelnění, tání a krystalizace),
- hodnocení kvality dílů a procesů zpracování stanovením stupně krystalinity,
- studium kinetiky krystalizace polymerů,
- rychlá identifikace polymeru,
- hodnocení kopolymerů a polymerních směsí,
- studium nerovnovážných stavů a přeměn,
- poruchová analýza, během níž se hledají odpovědi např. na otázky: „proč se výrobek při mechanickém zatěžování chová jinak, než se od něj očekává“ nebo „proč výrobek praská“ apod.

3.4.1 Postup měření termických vlastností metodou DSC

Pro metodu DSC byly z připravených zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek odebrány ze středové části vzorky o velmi malé hmotnosti, v našem případě ($10,5 \pm 0,4$) mg, které byly váženy na laboratorních analytických vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range s přesností 0,01 mg (viz obr. 3.5). Tolerance hmotnosti vzorků respektuje skutečnost, že větší odchylky hmotnosti vzorků by mohly výsledky zatížit systematickou chybou, neboť jak bylo již uvedeno, hmotnost vzorků je jedním z metodických faktorů ovlivňující výsledky měření. Po navážení se vzorky vložily do hliníkové pánvičky a zalisovaly pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.6). Hliníkové pánvičky zaručují inertnost vůči zkoumanému vzorku, velkou tepelnou vodivost a dobrou distribuci tepla do zkušebního vzorku.



Obr. 3.5 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range [37]



Obr. 3.6 Postup přípravy vzorků pro DSC analýzu

Hliníkové pánvičky se zkušebními vzorky se umístily do zásobníku DSC kalorimetru Mettler Toledo DSC 1/700 (viz obr. 3.7), odkud byly pomocí automatického podavače postupně odebírány a vkládány do měřící cely zařízení, kde společně s referenčním vzorkem (teplotně inertním standardem) podstoupily měření (viz obr. 3.8). Teplotně inertním standardem byl vzduch, resp. prázdná hliníková pánvička.



Obr. 3.7 DSC kalorimetr Mettler Toledo DSC 1/700 [38]

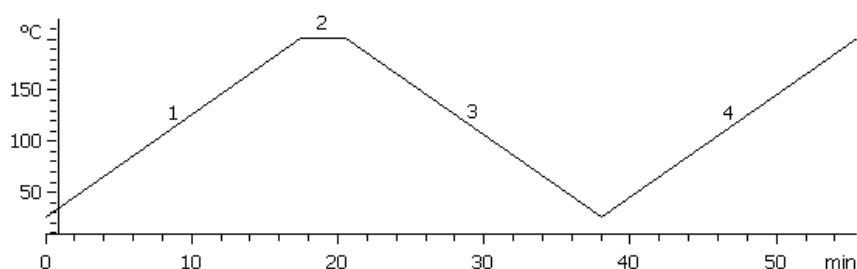


Obr. 3.8 Zásobník kalorimetru Mettler Toledo DSC 1/700 s automatickým podavačem vzorků

Před samotným měřením byl nastaven příslušný teplotní program (viz tab. 3.5), který zahrnoval počáteční a konečnou teplotu, rychlost ohřevu i chlazení a rychlost průtoku inertního plynu (dusíku). Dusík zamezil oxidativní degradaci vzorku a také zajistil odvod plynných produktů, které mohou vznikat při zahřívání vzorků a ovlivnit tak průběh měření. Zkušební vzorky byly v souladu s předpisem ČSN EN ISO 11357 vystaveny dvěma fázím ohřevu. První fáze ohřevu měla za cíl odstranit tepelnou historii materiálu v důsledku jeho zpracování (vstřikováním) a provádí se do roztavení polymeru, kdy materiál dosáhne rovnovážného stavu, zatímco druhá fáze ohřevu, která se provádí po ochlazení vzorku, umožnila charakterizovat skutečné termické vlastnosti materiálu, včetně jeho strukturního stavu (viz obr. 3.9).

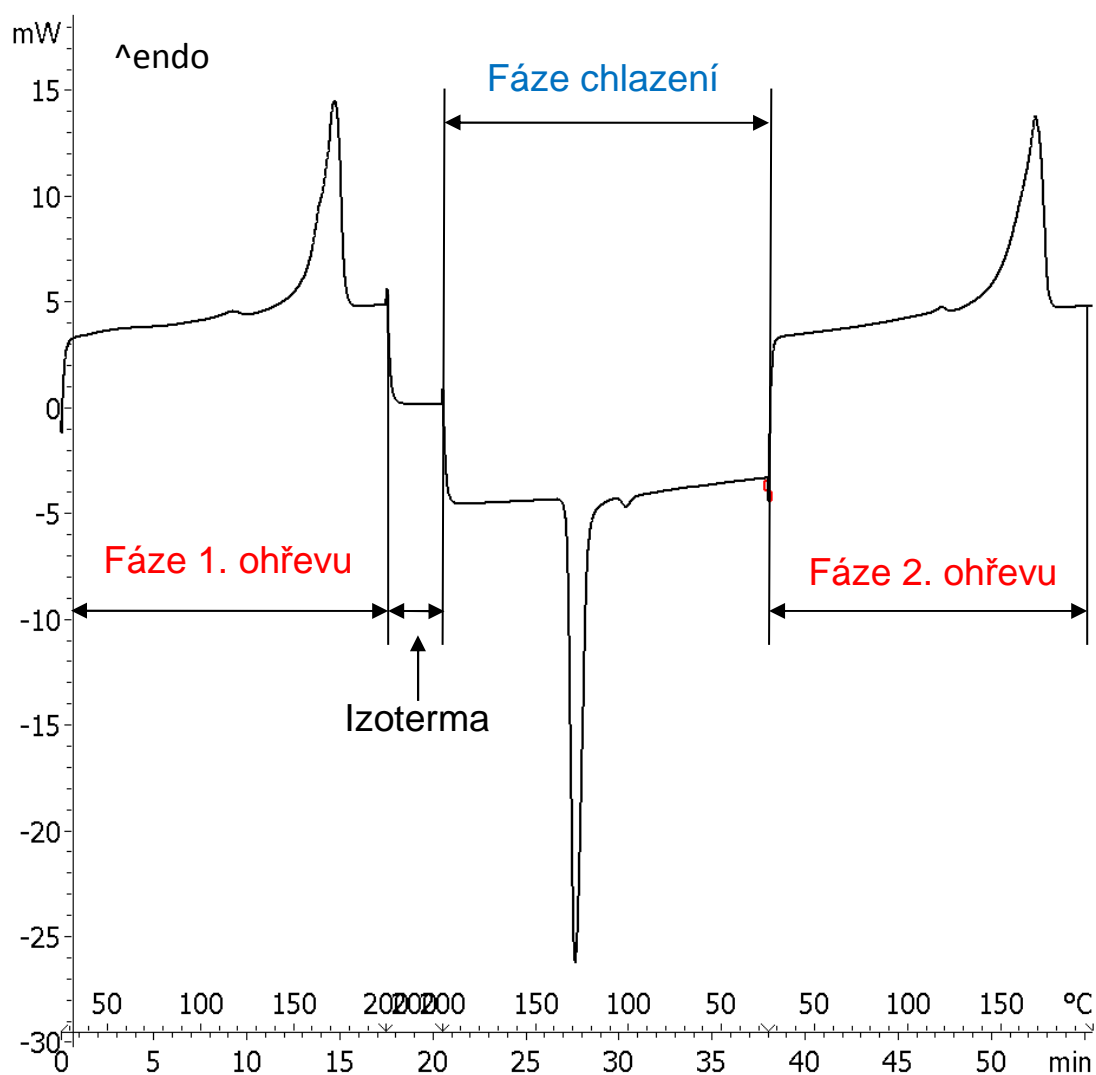
Tab. 3.5 Teplotní program při DSC analýze

I. Fáze ohřevu	
Počáteční teplota	25 °C
Konečná teplota	200 °C
Rychlost ohřevu	lineární, 10 °C/min
Inertní plyn	dusík
Průtok inertního plynu	50 ml/min
II. Izoterma: 200 °C / 3 min	
III. Fáze chlazení	
Počáteční teplota	200 °C
Konečná teplota	25 °C
Rychlost ohřevu	lineární, 10 °C/min
Inertní plyn	dusík
Průtok inertního plynu	50 ml/min
IV. Fáze ohřevu: shodná s fází I.	



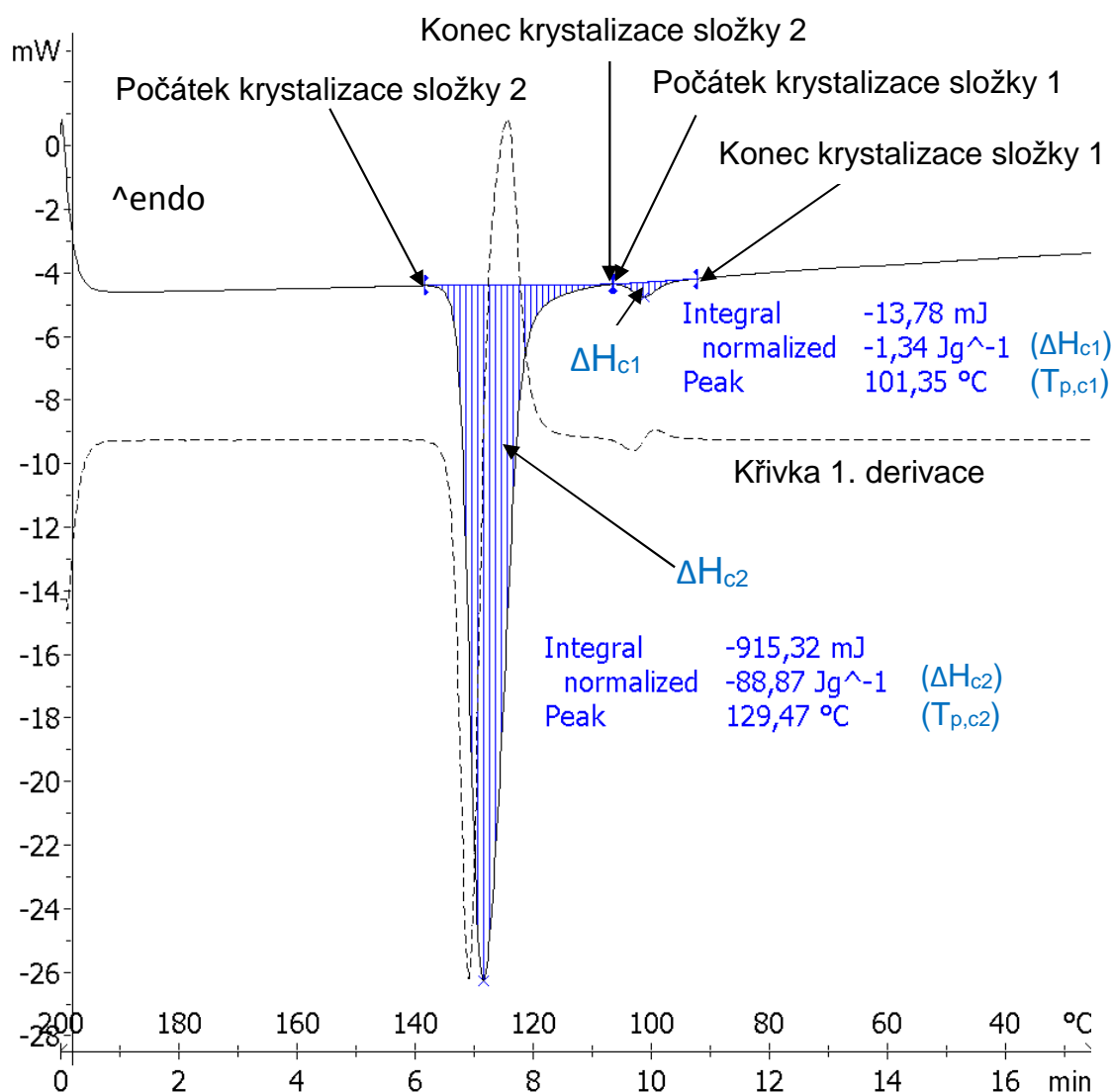
3.4.2 Postup vyhodnocení termických vlastností metodou DSC

Výsledkem měření diferenciální snímací kalorimetrie je kalorimetrická křivka tzv. termogram, neboli teplotní, popřípadě časová závislost difference tepelných příkonů mezi zkušebním a referenčním vzorkem. Z termogramu lze získat informace o přechodových teplotách polymeru (teplotě skelného přechodu, teplotě tání a teplotě krystalizace), kvantitativní údaje o teplech fázových přeměn, jakož i změně krystalického podílu v důsledku technologických parametrů zpracování polymeru, apod. Kompletní vyhodnocení zaznamenaných křivek probíhalo ve volně dostupném programu STARe Evaluation Software (viz obr. 3.9) [30].

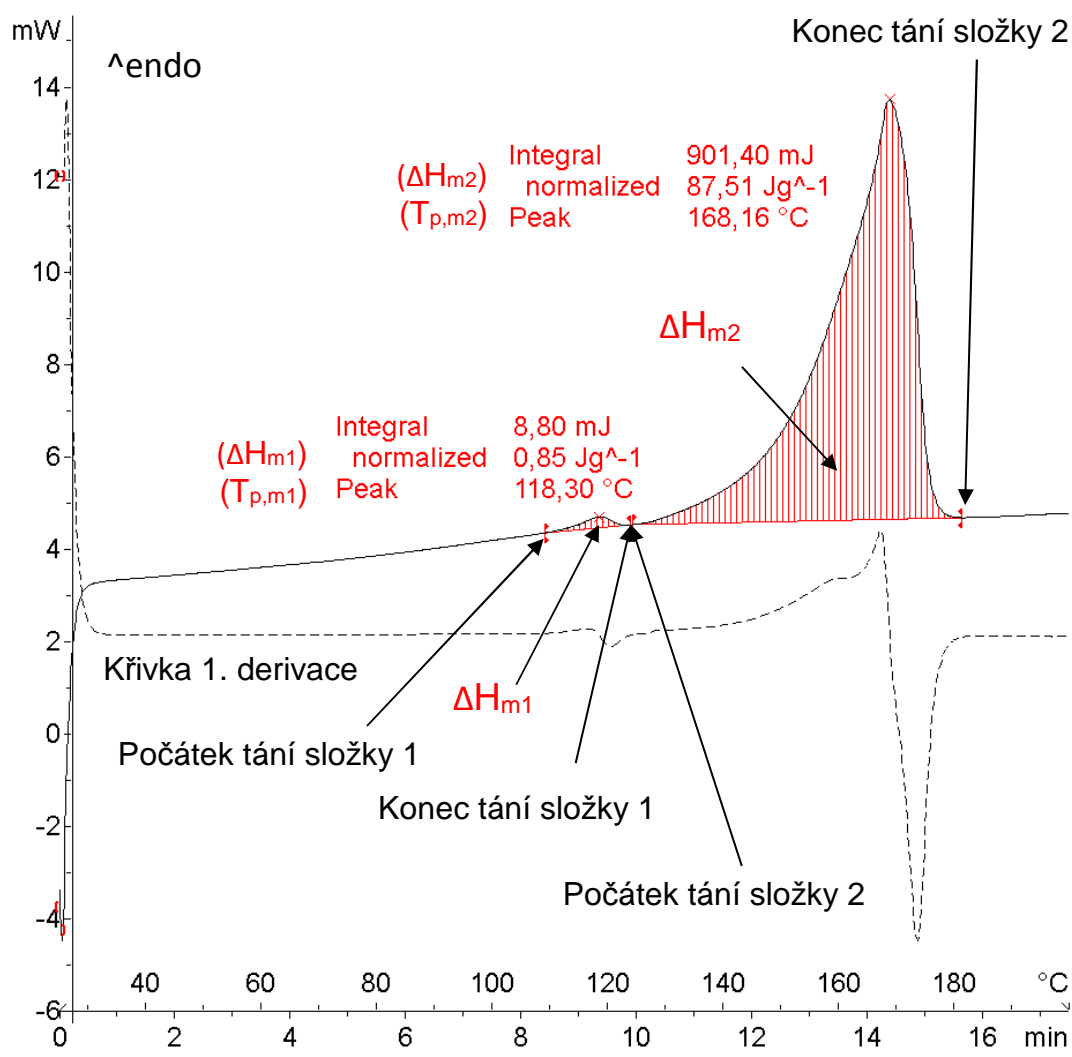


Obr. 3.9 DSC termogram teplotního cyklu materiálu SABIC® PP CX02-82

Z DSC termogramu byla zvlášť vyhodnocena fáze chlazení (viz obr. 3.10) a fáze druhého ohřevu (viz obr. 3.11). Z DSC termogramů byly zjišťovány charakteristické teplotní vlastnosti, jako jsou teploty píků endotermního maxima (teplota tání $T_{p,m}$) a exotermního minima (teplota krystalizace $T_{p,c}$), dále plocha úměrná teplotě tání a teplotě krystalizace, tedy velikost změn entalpie tání (ΔH_m) a entalpie krystalizace (ΔH_c), viz obr. 3.10 a obr. 3.11. Vzhledem ke skutečnosti, že k experimentálnímu měření byl vybrán kopolymer ethylen – propylen, jsou fázové přeměny hodnoceny jak pro složku tvořenou ethylenovými jednotkami (složka 1), tak pro složku tvořenou propylenovými jednotkami (složka 2).



Obr. 3.10 DSC termogram materiálu SABIC® PP CX02-82 (fáze chlazení)



Obr. 3.11 DSC termogram pro materiál SABIC® PP CX02-82 (fáze ohřevu)

Pro zjištění velikosti změny entalpie tání a krystalizace, která je úměrná ploše pod píkem příslušné reakce, je nutné zjistit teplotní počátky a konce těchto reakcí, které byly definovány na základě první derivace DSC křivky, detekující změny měřeného signálu, tedy i fázových přeměn materiálu. Změna entalpie fázové přeměny se následně zjistila integrací části DSC křivky píku, ohraničeného teplotou počátku a konce reakce, viz rovnice (3.1). Výsledné průměrné hodnoty změn entalpií tání a krystalizace, jakož i teplot tání a krystalizace, jsou pro zkoumané materiály uvedeny v závislosti na procentuálním zastoupení recyklátu v tab. 3.6 až tab. 3.9.

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (3.1)$$

Kde je:

ΔH změna měrné entalpie vzorku [J/g],

Δc_p změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku [mW],

T_0 počáteční teplota fázové přeměny [°C],

T_1 konečná teplota fázové přeměny [°C].

Tab. 3.6 Hodnoty změny entalpie a teploty krystalizace před expozicí vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Fáze chlazení před expozicí			
		1. složka		2. složka	
		$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]
Recyklát	0 %	101,4	1,3	129,5	88,9
	10 %	101,7	1,4	129,6	88,5
	20%	101,5	1,4	129,0	88,1
	30%	102,3	1,4	129,3	88,2
	50%	102,2	1,4	128,9	85,2
	100 %	102,5	1,7	129,2	86,7

Tab. 3.7 Hodnoty změny entalpie a teploty krystalizace po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Fáze chlazení po expozici			
		1. složka		2. složka	
		$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]
Recyklát	0 %	101,3	0,5	131,3	84,8
	10 %	92,8	0,7	120,7	80,4
	20%	105,2	0,2	120,4	85,0
	30%	-	-	120,3	82,4
	50%	-	-	120,0	84,0
	100 %	106,7	0,1	119,6	81,9

Tab. 3.8 Hodnoty změny entalpie a teploty tání před expozicí vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Fáze 2. ohřevu před expozicí			
		1. složka		2. složka	
		$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]
Recyklát	0 %	118,3	0,9	168,2	87,5
	10 %	118,1	0,9	167,8	87,2
	20%	118,8	1,0	167,6	86,4
	30%	118,3	0,9	167,6	86,7
	50%	118,8	0,9	167,4	83,6
	100 %	119,5	1,2	168,0	84,9

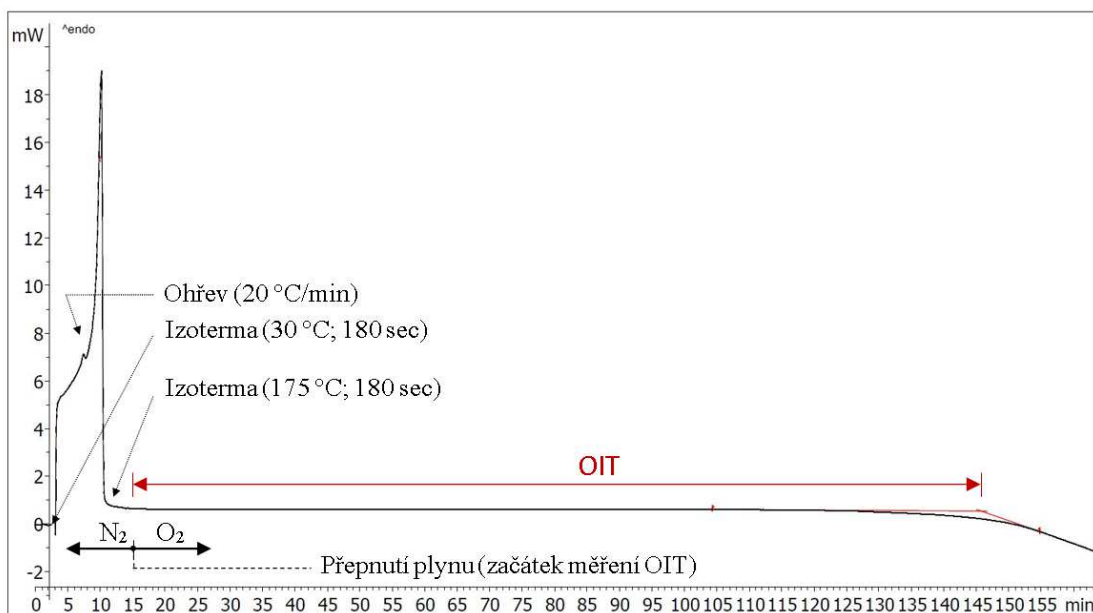
Tab. 3.9 Hodnoty změny entalpie a teploty tání po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Fáze 2. ohřevu po expozici			
		1. složka		2. složka	
		$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]
Recyklát	0 %	116,5	0,9	166,5	85,0
	10 %	110,2	0,5	161,1	81,2
	20%	66,2	0,3	160,8	85,8
	30%	109,3	0,1	159,7	82,4
	50%	-	-	155,7	84,4
	100 %	-	-	157,0	84,6

3.4.3 Studium oxidační stability vzorků metodou DSC

V rámci možností využití DSC kalorimetru byly studované vzorky podrobeny také studiu oxidační stability stanovením tzv. indukční doby oxidace (OIT) izotermickou metodou. Pro účely tohoto měření byl DSC kalorimetr opatřen přepínačem plynů, umožňující změnu plynné atmosféry, neboť OIT je stanovována v atmosféře kyslíku. Izotermická indukční doba oxidace je doba, při které dojde za konstantní teploty a atmosférického tlaku k exotermní reakci, tedy k poklesu dodávaného teplotního příkonu do vzorku vlivem oxidačního rozkladu. Lze předpokládat, že u více degradovaného materiálu, resp. u materiálu obsahující větší množství degradovaného recyklátu, dojde k poklesu tepelného příkonu dříve.

Vzorky pro stanovení OIT byly připravovány obdobným způsobem jako při DSC analýze, přičemž velikost navážky vzorků byla $(10,0 \pm 0,4)$ mg a hliníková pánvička, do níž byl vzorek vložen, se neuzavřela víčkem, ale ponechala se otevřená. Měření OIT bylo provedeno v souladu s předmetovou normou ČSN EN ISO 11357-6 [39]. Po vložení vzorku v hliníkové pánvičce a etalonu (prázdné hliníkové pánvičky) do měřicí cely kalorimetru s proudícím inertním plynem – dusíkem (rychlost průtoku 50 ml/min), byl zahájen ohřev z teploty 30 °C na teplotu 175 °C (viz obr. 3.12). Obklopení vzorku inertní atmosférou zabraňuje předčasnou oxidaci materiálu vlivem kyslíku přítomného v okolní atmosféře. Ohřev probíhal rychlostí 20 °C/min až do okamžiku dosažení požadované teploty měření OIT, tj. teploty 175 °C, která byla stanovena experimentálně dle ČSN EN ISO 11357-6. Po dosažení požadované teploty byl vzorek temperován po dobu tří minut. Po ukončení tohoto izotermického ohřevu byl inertní plyn (dusík) přepnut na kyslík, při stejné rychlosti průtoku. Během měření se zaznamenával tepelný tok v závislosti na čase po dobu 150 min (viz obr. 3.12).

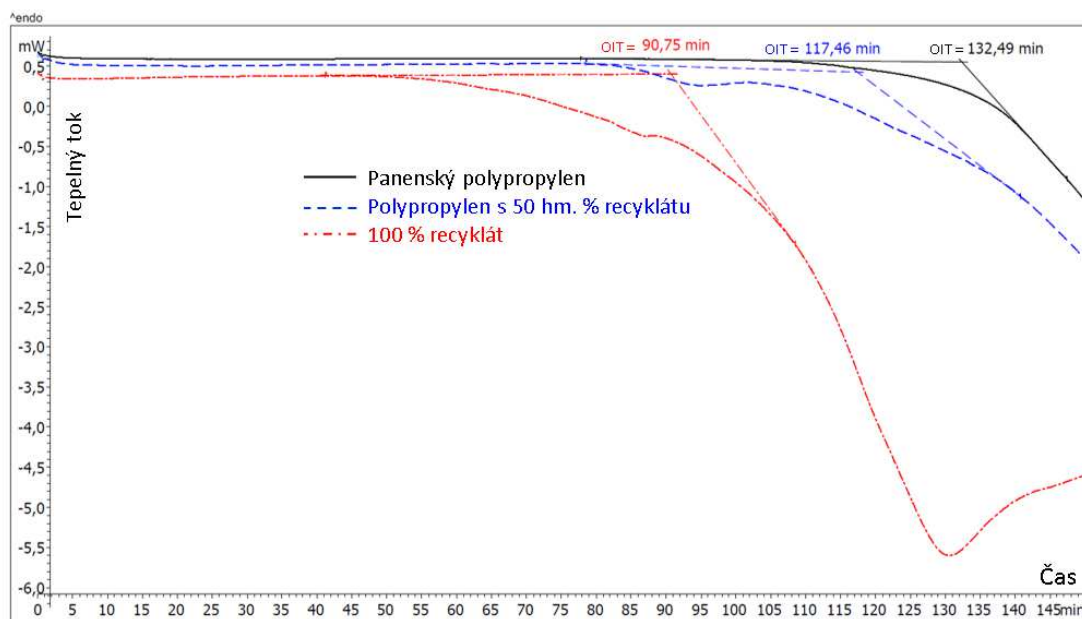


Obr. 3.12 Záznam průběhu měření při stanovení OIT

Vyhodnocení OIT bylo provedeno z části DSC termogramu, která začíná okamžikem přepnutí dusíku na kyslík, tedy z části, kdy byly zkoumané vzorky vystaveny teplotě 175 °C a atmosféře kyslíku. Pomocí průsečíků tečen přímé a klesající části křivky OIT byl určen čas, kdy dojde k exotermní reakci a poklesu tepelného příkonu vlivem oxidace materiálu, viz obr. 3.13. Indukční dobu oxidace v závislosti na množství recyklátu v panenském materiálu bylo možné stanovit pouze pro vzorky, které nebyly exponovány zvýšené teplotě z hlediska analýzy vlivu recyklátu na jejich životnost. V průběhu expozice vzorků teplotě 150 °C po dobu 500 hodin došlo k značné degradaci výstřiků, která neumožnila kvalitativní hodnocení OIT. Naměřené hodnoty OIT pro vzorky před expozicí zvýšené teplotě jsou v závislosti na obsahu recyklátu v materiálu uvedeny v tab. 3.10. Příklad DSC křivek pro stanovení OIT je u vybraných vzorků znázorněn na obr. 3.13.

Tab. 3.10 Hodnoty OIT před expozicí vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Před expozicí
		OIT [min]
Recyklát	0 %	132,5
	10 %	129,2
	20%	125,1
	30%	121,6
	50%	117,5
	100 %	90,8



Obr. 3.13 Ukázka vyhodnocení indukční doby oxidace

3.5 Studium reologických vlastností vzorků

Tokové vlastnosti polymeru ovlivňuje hned několik faktorů. Mezi nejvýznamnějšími patří chemická a molekulová struktura polymeru. Stanovením viskozity taveniny lze tedy nepřímou hodnotit stupeň degradace polymeru. Vzhledem ke skutečnosti, že tavenina polymeru je pseudoplastická látka, je výhodnější namísto viskozity hodnotit u polymerů tekutost taveniny. V průmyslové praxi se na vstupní kontrole výrobních závodů pro tyto účely osvědčila metoda stanovení indexu toku taveniny [25].

3.5.1 Stanovení indexu toku taveniny

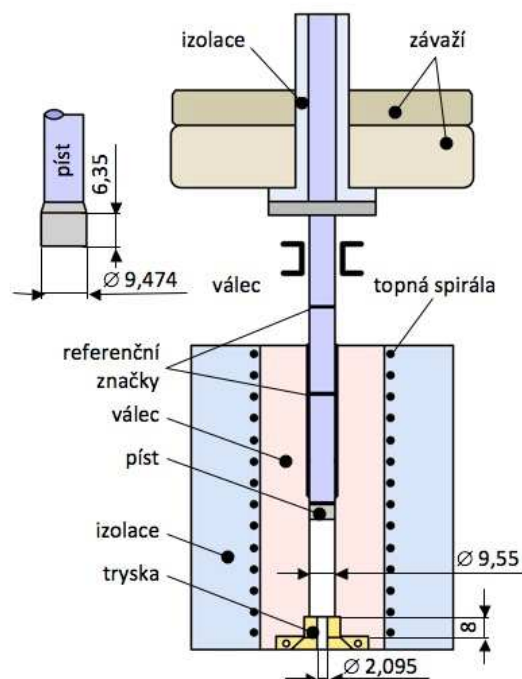
Index toku taveniny (MFI, z anglického překladu Melt Flow Index) je normalizovanou technologickou zkouškou termoplastů, sloužící pro hodnocení tokových vlastností. Z hlediska procesu zpracování úzce souvisí s délkou jejich makromolekul. Se snižující se délkou makromolekul polymeru se zvyšuje tekutost taveniny, resp. index toku taveniny a naopak se snižuje pevnost a tuhost materiálu. V praxi se metoda stanovení indexu toku taveniny používá ke sledování případného kolísání molární hmotnosti polymeru dodávaného z chemických závodů. Na jejím základě lze rychlým

měřením zhodnotit kvalitu vstupního materiálu a eliminovat tak výrobu neshodných dílů. Metodu lze však užít i pro sledování nežádoucích vlivů vysokých teplot zpracování a smykového namáhání na molekulovou strukturu výrobku. Zkouška se provádí za použití měřicího zařízení tzv. výtlačného plastometru (viz obr. 3.14).



Obr. 3.14 Výtlačný plastometr MeltFlow Index Tester Model 6932
1) řídicí panel; 2) válec; 3) píst; 4) závaží [40]

Principem metody je stanovení hmotnosti nebo objemu polymerní taveniny, která je vytlačována z válce plastometru tryskou definovaných rozměrů za předem stanovených podmínek teploty a zatížení (viz obr. 3.15). Index toku taveniny se vyjadřuje v gramech za deset minut (g/10 min) a označuje se jako hmotnostní (MFR, z anglického překladu Melt Flow Rate) nebo v centimetrech krychlových za deset minut ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$) a je označován jako objemový (MVR, z anglického překladu Melt Volume Rate). Způsob stanovení hmotnostního, případně objemového indexu toku taveniny je podrobně popsán v mezinárodním standardu ČSN EN ISO 1133-1 [25], [40].



Obr. 3.15 Řez výtlačným plastometrem [40]

3.5.2 Studium vzorků stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR)

Vzorek od každé měřené šarže byl rozdrcen na částice menších rozměrů tak, aby se vešly do válce výtlačného plastometru. Před začátkem měření se nechal pracovní válec zařízení vyhřát na teplotu 230 °C po dobu nejméně 15 min. Následovala kalibrace zařízení pomocí kalibračního válečku. Poté se rozdrcený materiál dávkovoval do válce a pro zabránění přítomnosti atmosférického kyslíku ručně pěchoval tyčkou (viz obr. 3.16). Předehřev probíhal za působení pístu se závažím o hmotnosti 2,16 kg po dobu 5 min. Po uplynutí této doby byla otevřena tryska a hodnocený polymer se nechal volně vytéct. Měřicí zařízení zaznamenávalo dobu potřebnou k pohybu pístu po stanovené dráze, která se použila pro výpočet indexu toku taveniny dle rovnice (3.2). Všechna měření byla prováděna shodně za podmínek uvedených v tab. 3.11. Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny jsou pro všechny zkoumané šarže uvedeny v tab. 3.12.

$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{S \times 600 \times l}{t} \quad (3.2)$$

Kde je:

MVR objemový index toku taveniny [cm³/10 min],

T zkušební teplota taveniny [°C],

m_{nom} nominální zatížení [kg],

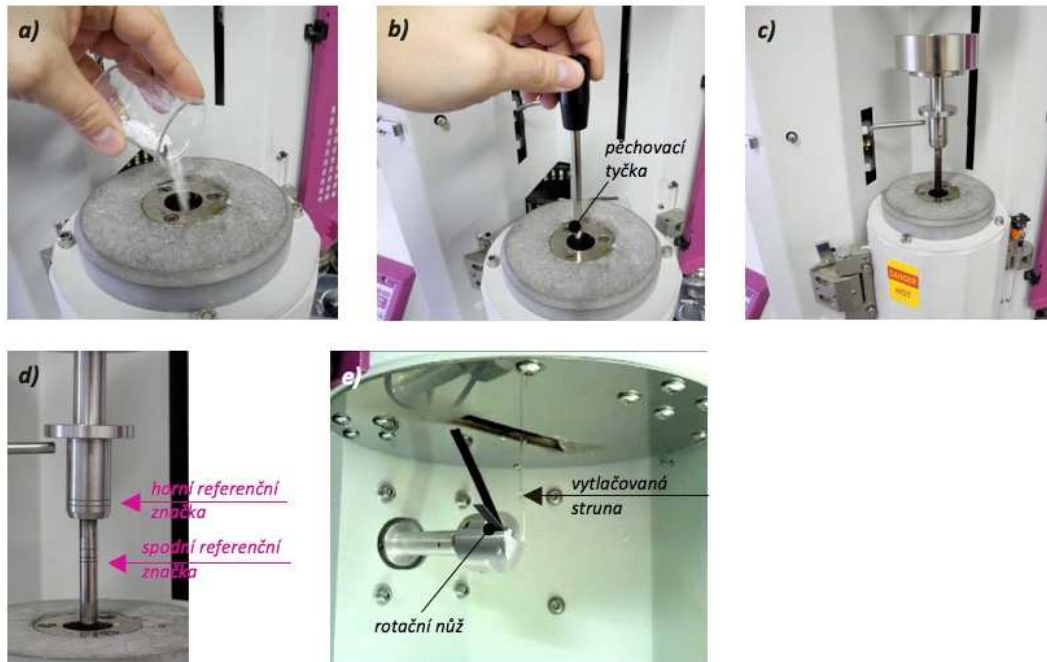
S průměrný průřez válce a pístu [cm²] (=0,711 cm²),

l stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm],

t doba potřebná k pohybu pístu po stanovené dráze [s].

Tab. 3.11 Podmínky měření objemového indexu toku taveniny MVR

Parametr	Hodnota	Jednotka
Zkušební teplota	230	°C
Zatížení při předehřevu	2,16	kg
Doba předehřevu	300	s
Nominální zatížení	2,16	kg
Stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	3	cm
Počet měření v dané dávce	5	-



Obr. 3.16 Postup měření indexu toku taveniny

a) plnění válce materiálem; b) pěchování materiálu; c) předehřev materiálu a jeho vytlačování; d) referenční značky na pístu; e) vytlačovaný materiál [40]

Tab. 3.12 Střední hodnoty objemového indexu toku taveniny před a po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Před expozicí	Po expozici
		MVR [cm ³ /10min]	MVR [cm ³ /10min]
Recyklát	0 %	19,7 ± 0,1	64 ± 6
	10 %	21,9 ± 0,1	595 ± 117
	20%	23,9 ± 0,1	1419 ± 72
	30%	26,8 ± 0,2	neměřitelné
	50%	31,8 ± 0,1	neměřitelné
	100 %	49,2 ± 3,8	neměřitelné

3.6 Studium mechanických vlastností vzorků

Procentuální zastoupení degradovaného recyklátu v panenském materiálu ovlivňuje více či méně jeho užité vlastnosti a podílí se na změně kvality budoucího výstřiku. Z důvodu bezpečnosti finálního produktu a požadavků výrobce na jeho kvalitu musí výstřiky splňovat vždy předem stanovené hodnoty fyzikálních a mechanických vlastností. Hodnocení mechanických vlastností výstřiků je tedy jeden z možných nástrojů detekce recyklátu v polymeru. Mechanické vlastnosti výstřiků v závislosti na hmotnostním poměru přidaného recyklátu se v experimentální části provádělo v souladu s platnými mezinárodními předpisy.

3.6.1 Stanovení tahových vlastností

Tahová zkouška se používá k vyhodnocení chování zkušebních těles při namáhání tahovou silou a pro stanovení meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a dalších tahových charakteristik ze závislosti napětí v tahu a poměrného prodloužení. Zkouška probíhá při stanovených podmínkách předběžné úpravy, klimatu a rychlosti na zkušebních tělesech definovaných normou ČSN EN ISO 527-1/2 [27]. Zkušební tělesa z neplněného polypropylenu daných rozměrů se protahují ve směru své hlavní podélné osy až do porušení konstantní rychlostí 50 mm/min. Během zkoušky se zaznamenávají hodnoty působícího zatížení a zvětšení počáteční měřené

délky vzorku. Pro každou šarži danou procentuálním zastoupením recyklátu, bylo zkoušeno na trhacím zařízení TiraTest 2300 (viz obr. 3.17) vždy min. 10 zkušebních vzorků. Zkušební těleso se umístilo a upevnilo do čelistí trhacího zařízení tak, aby podélná osa tělesa byla shodná s osou stroje a nedošlo k jeho uvolnění. Stanovení modulu pružnosti v tahu probíhalo dle ČSN EN ISO 1873-2 za snížené rychlosti zkoušení 1 mm/min pomocí průtahoměru Epsilon – model 3542-010M-025-ST (viz obr. 3.17). Modul pružnosti v tahu se vypočítal dle rovnice (3.3) z hodnot napětí naměřených při daném poměrném prodloužení. Střední hodnoty všech měřených tahových vlastností společně se směrodatnými odchylkami jsou zobrazeny v tab. 3.13 a tab. 3.14.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \times 100 \quad (3.3)$$

Kde je:

- E_t modul pružnosti v tahu [MPa],
- σ_1 napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_1=0,05$ % [MPa],
- σ_2 napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_2=0,25$ % [MPa].

Tab. 3.13 Střední hodnoty tahových vlastností před expozicí vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Před expozicí				
		E_t [MPa]	σ_y [MPa]	σ_b [MPa]	ε_y [%]	ε_b [%]
Recyklát	0 %	1586±11	26,0±0,4	16,4±0,8	4,1±0,2	71,4±31,6
	10 %	1581±7	26,0±0,1	16,4±0,4	4,4±0,1	80,0± 22,3
	20%	1575±11	25,8±0,1	16,5±0,2	4,3±0,1	92,4±13,2
	30%	1562±14	25,8±0,1	16,1±0,5	4,4±0,1	77,3±13,4
	50%	1545±4	25,5±0,1	16,0±0,4	4,5±0,1	79,7±13,0
	100 %	1494±14	24,9±0,2	14,9±1,0	5,1±0,1	56,0±8,8

Tab. 3.14 Střední hodnoty tahových vlastností po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Po expozici				
		E_t [MPa]	σ_y [MPa]	σ_b [MPa]	ε_y [%]	ε_b [%]
Recyklát	0 %	2135±7	18,2±4,1	15,1±4,6	1,5±0,5	1,7±0,5
	10 %	2097±23	7,2±0,8	5,0±0,9	0,3±0,1	0,4±0,2
	20%	2010±189	4,0±0,7	3,2±0,4	0,2±0,0	0,2±0,1
	30%	1894±131	2,6±0,7	2,1±0,6	0,2±0,0	0,2±0,0
	50%	1303±99	2,8±0,7	2,0±0,7	0,2±0,0	0,2±0,0
	100 %	*	2,5±0,2	2,3±0,3	0,1±0,0	0,1±0,0

* neměřitelné



Obr. 3.17 Trhací zařízení TiraTest 2300, vpravo zařízení TiraTest 2300 s použitím průtahoměru Epsilon

3.6.2 Stanovení ohybových vlastností

Zkouška pro stanovení ohybových vlastností se prováděla za určených podmínek a zásad dle normy ČSN EN ISO 178 [41]. Tento druh zkoušky se používá ke zjištění chování zkušebních vzorků při namáhání ohybem a pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších vztahů mezi napětím a deformací. Pro zkoušku jsou předepsané přednostní rozměry vzorků (80 x 10 x 4) mm, které byly připraveny ze střední části standardního víceúčelového zkušebního tělesa. Zkušební vzorky obdélníkového průřezu byly postupně vkládány na dvě podpory víceúčelového zařízení HOUNSFIELD H10KT. Takto symetricky umístěné těleso bylo zatěžováno trnem působícím uprostřed těchto podpěr s konstantní rychlostí 2 mm/min dle ČSN EN ISO 1873-2. Zkouška se prováděla do porušení zkušebního tělesa nebo do dosažení smluvního průhybu za mezí pevnosti v ohybu. V průběhu zkoušky byly zaznamenány hodnoty meze pevnosti v ohybu a napětí v ohybu při daných hodnotách deformace ohybem, z nichž byl následně dle rovnice (3.4) stanoven modul pružnosti v ohybu. Průměrné hodnoty spolu se směrodatnými odchylka modulu pružnosti v ohybu a pevnosti v ohybu jsou uvedeny v tab. 3.15 a 3.16.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \times 100 \quad (3.4)$$

Kde je:

E_f modul pružnosti v ohybu [MPa],

σ_{f1} napětí v ohybu při deformaci ohybem $\varepsilon_{f1}=0,05$ % [MPa],

σ_{f2} napětí v ohybu při deformaci ohybem $\varepsilon_{f2}=0,25$ % [MPa].

Tab. 3.15 Střední hodnoty ohybových vlastností před expozicí vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Před expozicí	
		E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
Recyklát	0 %	1661 ± 12	42,8 ± 0,1
	10 %	1297 ± 59	37,7 ± 0,8
	20%	1224 ± 48	36,8 ± 0,2
	30%	1207 ± 17	36,3 ± 0,1
	50%	1168 ± 29	35,8 ± 0,2
	100 %	1154 ± 10	34,5 ± 0,1

Tab. 3.16 Střední hodnoty ohybových vlastností po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Po expozici	
		E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
Recyklát	0 %	1781 ± 65	35,6 ± 5,3
	10 %	1639 ± 46	6,6 ± 0,3
	20%	1592 ± 66	6,3 ± 0,2
	30%	1173 ± 41	3,8 ± 0,2
	50%	1016 ± 119	3,2 ± 0,4
	100 %	neměřitelné	4,3 ± 0,2

3.6.3 Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy

Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy bylo provedeno za podmínek specifikovaných normou ČSN EN ISO 179-1 [42]. Podstatou zkoušky je přeražení zkušebního tělesa umístěného vodorovně na podpěrách úderem rázového kladiva na užší stranu, přičemž se sleduje energie spotřebovaná k přeražení vzorku za předem stanovených podmínek. Zkušební tělesa typu 1 byla zhotovena obrobením ze střední části víceúčelových zkušebních těles tak, aby splňovaly požadované rozměry (80 x 10 x 4) mm dle ČSN EN ISO 179-1 [42]. Zkušební tělesa byla opatřena vrubem typu A pomocí mechanického vrubovacího zařízení CEAST s digitálním mikrometrem (viz obr. 3.18) v souladu s ČSN EN ISO 1873-2. Po zhotovení vrubu následovala vizuální kontrola vzorku a kondicionace

v prostředí 23/50. Před samotným zahájením zkoušky bylo nastaveno rozpětí podpěr a kalibrován přístroj. Následovalo spuštění kladiva na prázdno pro stanovení ztrát třením. Také byla provedena kontrola, zda byl přístroj Ceast Resil 5.5 (viz obr. 3.19) schopen provést zkoušku předepsanou rázovou rychlostí a zda se nalézal ve správném rozsahu absorbované energie. Pro experimentální měření bylo použito rázové kladivo s nominální energií 0,5 a 2 J, dle zkoušené šarže. Rázové kladivo zkušebního přístroje bylo zvednuto a aretováno do výchozí pozice. Před započítáním zkoušky byl vždy zkušební vzorek umístěn vodorovně na podpory tak, aby vrub ležel v dráze kladiva a ráz působil proti vrubu. Po uvolnění kladiva a přeražení vzorku se zaznamenávala absorbovaná rázová energie, z níž se následně pomocí rovnice (3.5) stanovila vrubová houževnatost. Takto se postupovalo u všech 10 vzorků od každé šarže. U všech vzorků byl zaznamenán úplný typ přeražení (C). Výsledné hodnoty vrubové houževnatosti včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.17.

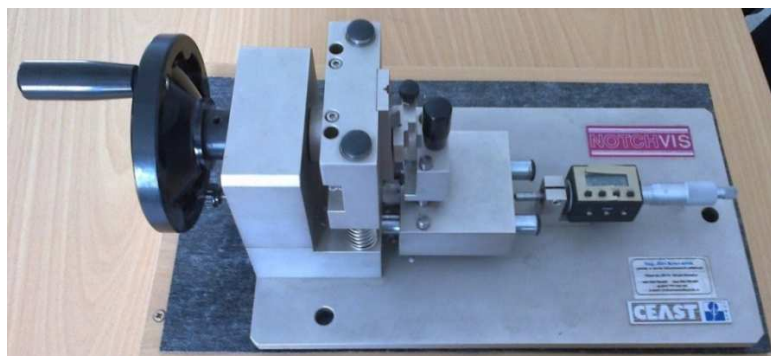
$$a_{cA} = \frac{E_c}{h \times b_N} \times 10^3 \quad (3.5)$$

Kde je:

- a_{cA} vrubová houževnatost Charpy vzorku s vrubem typu A [kJ/m²],
- E_c korigovaná energie spotřebovaná při přeražení vzorku [J],
- h tloušťka vzorku [mm],
- b_N šířka vzorku pod vrubem [mm].

Tab. 3.17 Střední hodnoty vrubových houževnatostí před a po expozici vzorků zvýšené teplotě

Šarže		Před expozicí	Po expozici
		a_{cA} [kJ/m ²]	a_{cA} [kJ/m ²]
Recyklát	0 %	9,1 ± 0,2	11,0 ± 2,4
	10 %	10,2 ± 0,4	1,2 ± 0,5
	20%	9,5 ± 0,3	0,6 ± 0,3
	30%	9,4 ± 0,4	0,5 ± 0,1
	50%	8,1 ± 0,2	0,3 ± 0,0
	100 %	5,1 ± 0,2	0,4 ± 0,0



Obr. 3.18 Mechanické vrubovací zařízení CEAST s digitálním mikrometrem



Obr. 3.19 Zkušební přístroj Ceast Resil 5.5

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

V této kapitole je diskutována možnost ověření přítomnosti recyklátu v polymeru studiem vzorků metodou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), tj. stanovením termických vlastností materiálu i jeho oxidační stability, dále stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR) a analýzou mechanických vlastností výstřiků. Hodnocen je také vliv přítomnosti recyklátu na životnost vzorků, která je simulována expozicí materiálu zvýšené teplotě 150 °C po dobu 500 hodin dle interních předpisů koncernu VW.

4.1 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením termických vlastností metodou DSC

Posouzení možnosti studia recyklátu v polypropylenu stanovením termických vlastností metodou DSC je založeno na sledování fázových přeměn materiálu během chlazení taveniny a tání materiálu. V rámci vyhodnocení experimentálního měření byla hodnocena změna entalpie krystalizace (ΔH_c) a změna entalpie tání (ΔH_m), jejíž hodnota je přímo úměrná krystalickému podílu ve struktuře materiálu. Dále byla hodnocena teplota píku krystalizace ($T_{p,c}$) a teplota píku tání ($T_{p,m}$), jejíž hodnota je dle teoretických předpokladů nejvíce závislá na molekulové hmotnosti polymeru. Pro vytvoření grafických závislostí byla použita data z tab. 3.6 až tab. 3.9. Jednotlivá grafická znázornění na obr. 4.1 až obr. 4.20 popisují změnu entalpických hodnot a teplotních píků ve fázi druhého ohřevu a chlazení zkoumaných vzorků v závislosti na hmotnostním poměru recyklátu. Vzhledem k tomu, že panenský materiál je kopolymer, objevují se na termogramech dvě složky odpovídající ethylenovým a propylenovým jednotkám v řetězci makromolekuly (po expozici je první složka více či méně potlačena či vykazuje nahodilé hodnoty). Z naměřených hodnot změny entalpie krystalizace a tání pro první složku ve vzorku tvořené ethylenovými jednotkami před expozicí zvýšené teplotě je patrné, že změna hmotnostního poměru recyklátu nemá téměř žádný vliv na změny entalpie tání a krystalizace (viz obr. 4.1, 4.6). Nepatrné nuance se pohybují v rámci statistické chyby měření.

Vzhledem k naměřeným termickým vlastnostem druhé složky ve vzorku (tvořenou propylenovými jednotkami) před jejich expozicí (viz obr. 4.2 a obr. 4.7) lze konstatovat, že v případě změn entalpie krystalizace a tání dochází k poklesu těchto hodnot při obsahu recyklátu 50 hm. % a více. V případě poklesu hodnot změn entalpie tání lze konstatovat, že výstřiky s větším hmotnostním poměrem recyklátu vykazují nižší krystalinitu. Rozdíly entalpií tání a krystalizace mezi panenským materiálem a materiálem s 50 hm. % recyklátu však nepřekračuje hodnotu 5 %. Z hlediska praktických zkušeností a s ohledem na metodické faktory ovlivňující způsob stanovení hodnot entalpií je tak diskutabilní, nakolik by jej bylo možné ve skutečnosti použít při prokazování detekce recyklátu v polymeru. Rozdíl do 5 % lze oprávněně považovat pod hranicí statistické významnosti. Rovněž hodnoty teploty tání a krystalizace první i druhé složky ve vzorku před expozicí zvýšené teplotě jsou totožné, rozptyl naměřených hodnot je pod hranicí 2 % (viz obr. 4.3, obr. 4.4, obr. 4.8 a obr. 4.9).

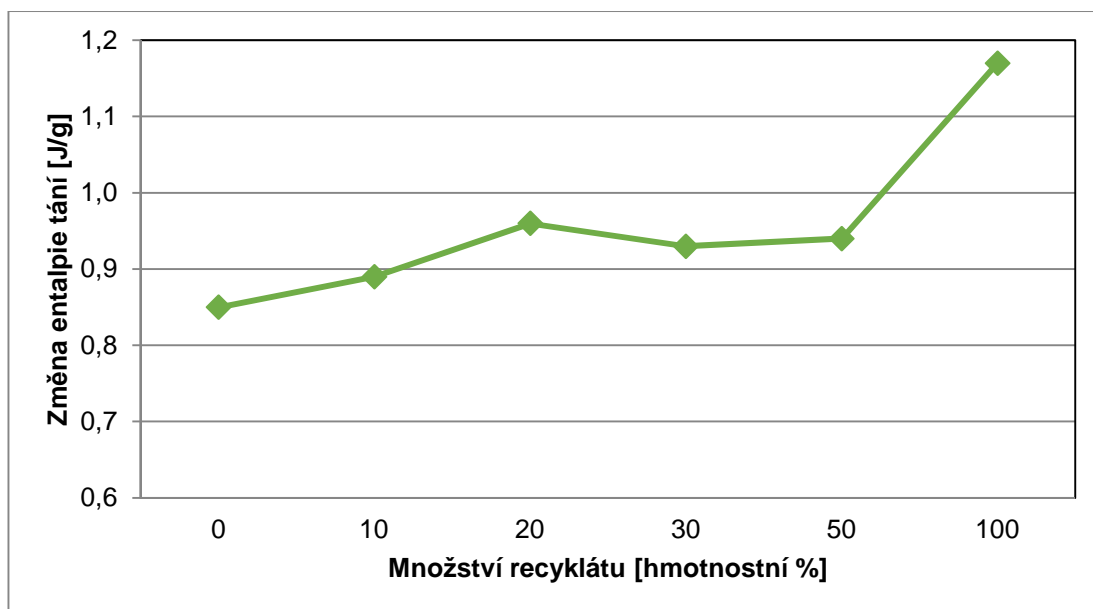
Naopak u vzorků, které byly vystaveny zvýšené teplotě 150 °C po dobu 500 hod lze konstatovat, že s rostoucím přídatkem recyklátu dochází k poklesu hodnoty teploty krystalizace materiálu a to již při obsahu 10 hm. % recyklátu, kdy byl u druhé i první složky ve vzorku zaznamenán pokles teploty krystalizace o 8 % (viz obr. 4.18 a obr. 4.19). V případě pevné krystalické složky ve vzorku, tvořené ethylenovými jednotkami, jsou však měřené hodnoty teploty krystalizace nestabilní, pravděpodobně v důsledku možné nehomogenity degradace materiálu (viz tab. 3.7). U druhé krystalické složky tvořené propylenovými jednotkami lze konstatovat, že se zvyšujícím se přídatkem recyklátu nad 10 hm. % se hodnota teploty krystalizace materiálu již nemění (viz obr. 4.19). Obdobně je tomu při hodnocení změny entalpie krystalizace, avšak její změna je v rozmezí statistické chyby měření (viz obr. 4.16 a obr. 4.17).

Obdobně lze konstatovat u exponovaných vzorků také při hodnocení teploty tání a změny entalpie tání (viz obr. 4.11, obr. 4.12, obr. 4.13 a obr. 4.14). Se zvyšujícím se podílem recyklátu dochází u exponovaných vzorků k poklesu teploty tání a v případě druhé krystalické složky činí rozdíl např. při 50 hm. % recyklátu ca 6,5 % (viz obr. 4.14). Výsledky termických vlastností vzorků po expozici (zejména teplota tání krystalických oblastí tvořených

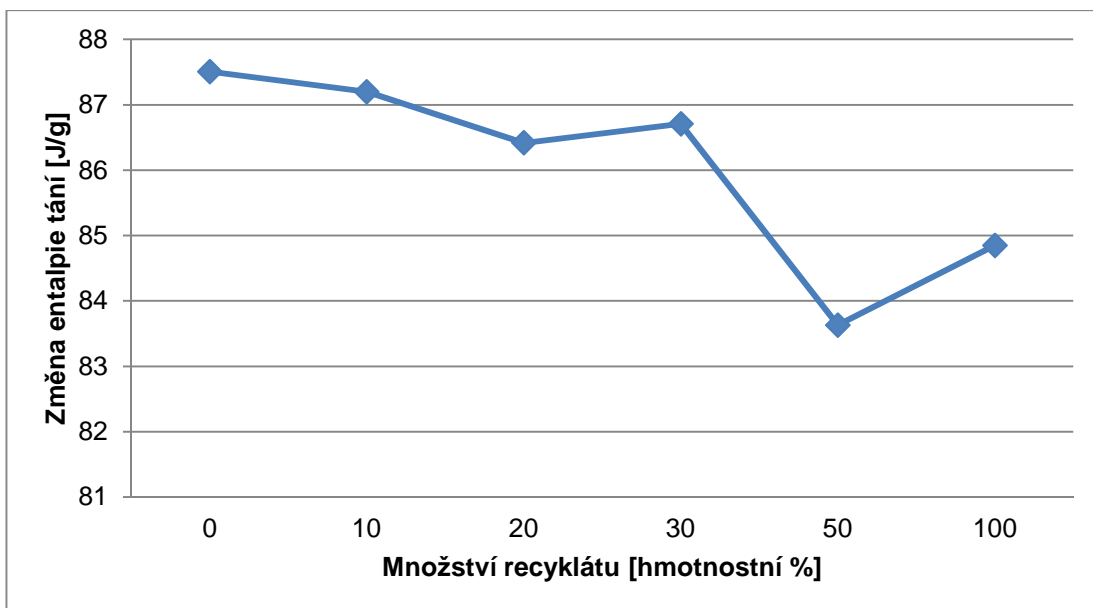
propylenovými jednotkami) poukazuje na sníženou životnost dílu s rostoucím obsahem recyklátu v panenském materiálu.

Pro porovnání změn při fázi ohřevu a chlazení taveniny v závislosti na množství recyklátu v materiálu jsou na obr. 4.5, obr. 4.10, obr. 4.15 a obr. 4.20 znázorněny DSC termogramy pro dané šarže materiálu. Při porovnávání nelze brát v úvahu snížení či zvýšení polohy křivky termogramu a snížení či zvýšení píků reakcí v ose tepelného toku vůči ostatním, neboť je to dáno velikostí stykové plochy vzorku v měřící pánvičce a případně hmotností navážky vzorku.

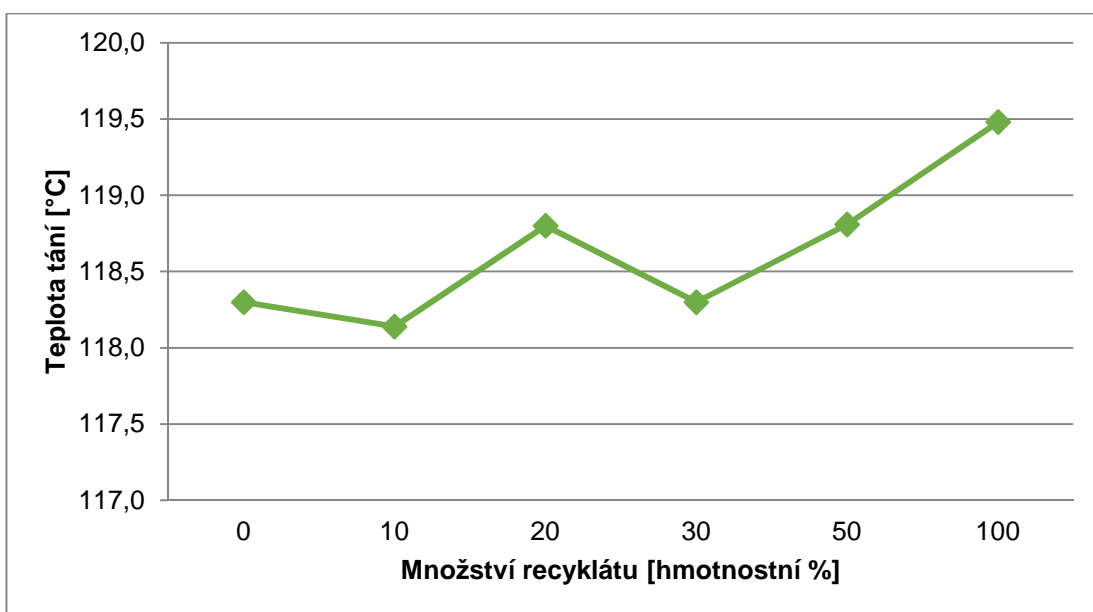
Na základě teoretických poznatků byl předpoklad, že degradovaný recyklát, resp. štěpení makromolekulárních řetězců (pokles molekulové hmotnosti) bude možné identifikovat poklesem teploty tání ($T_{p,m}$). Z výsledků experimentálního výzkumu lze konstatovat, že ke změně teploty tání nedošlo, výjimkou jsou vzorky vystavené expozici zvýšené teplotě, u nichž je pokles teploty tání do 8 % a jednoznačně vypovídá o snížení životnosti výstřiků s rostoucím podílem recyklátu.



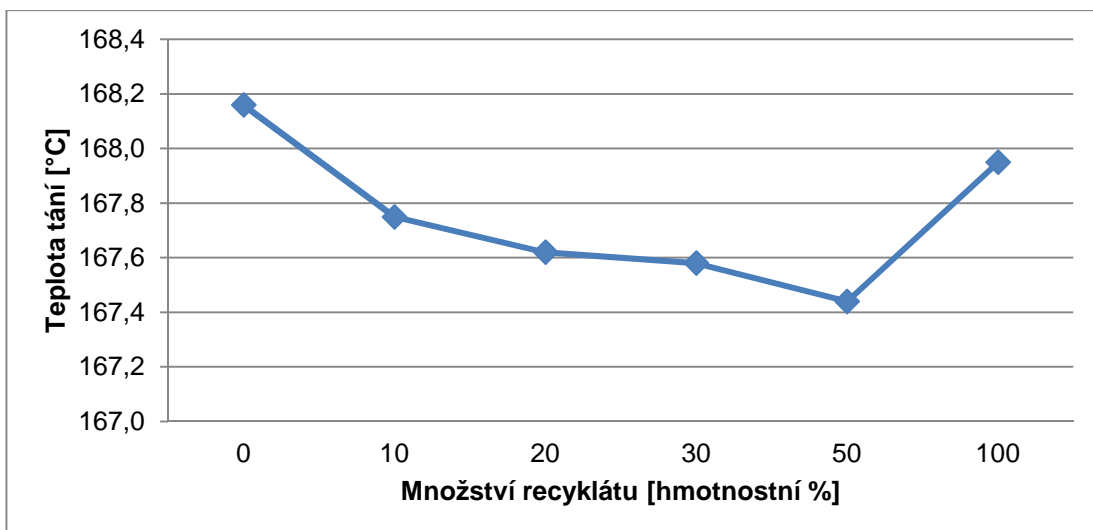
Obr. 4.1 Závislost změny entalpie tání na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



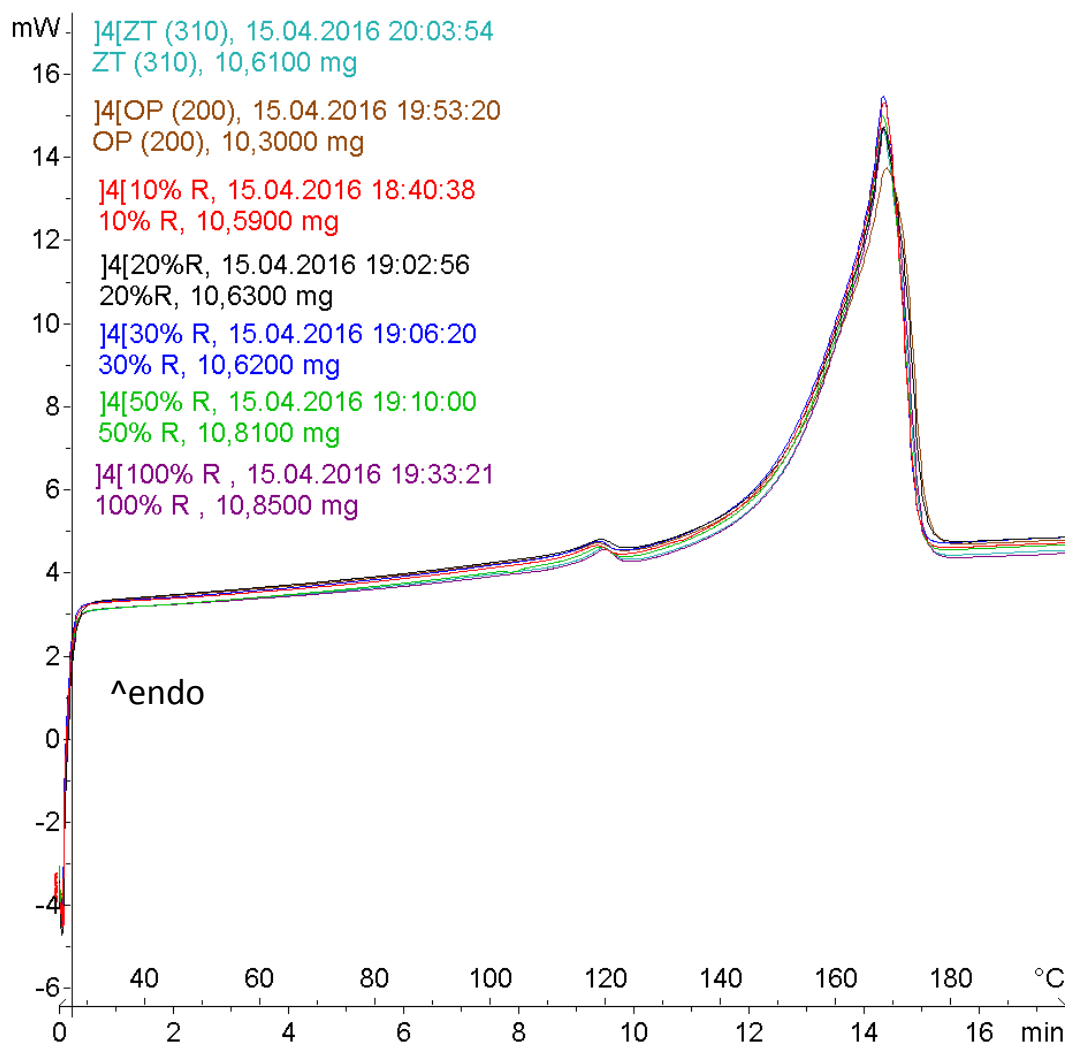
Obr. 4.2 Závislost změny entalpie tání na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



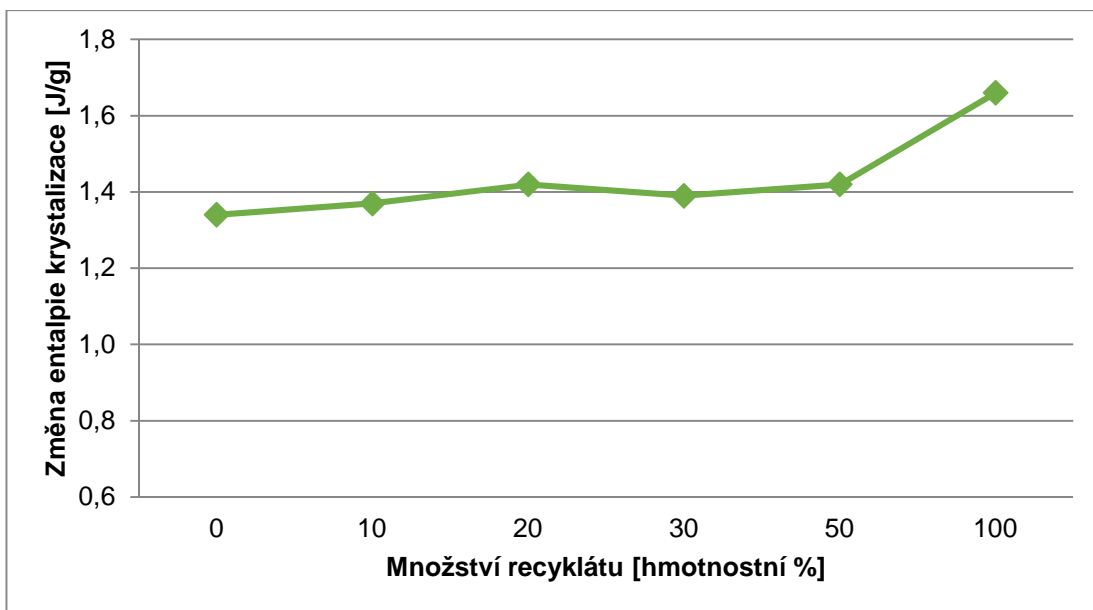
Obr. 4.3 Závislost teploty tání na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



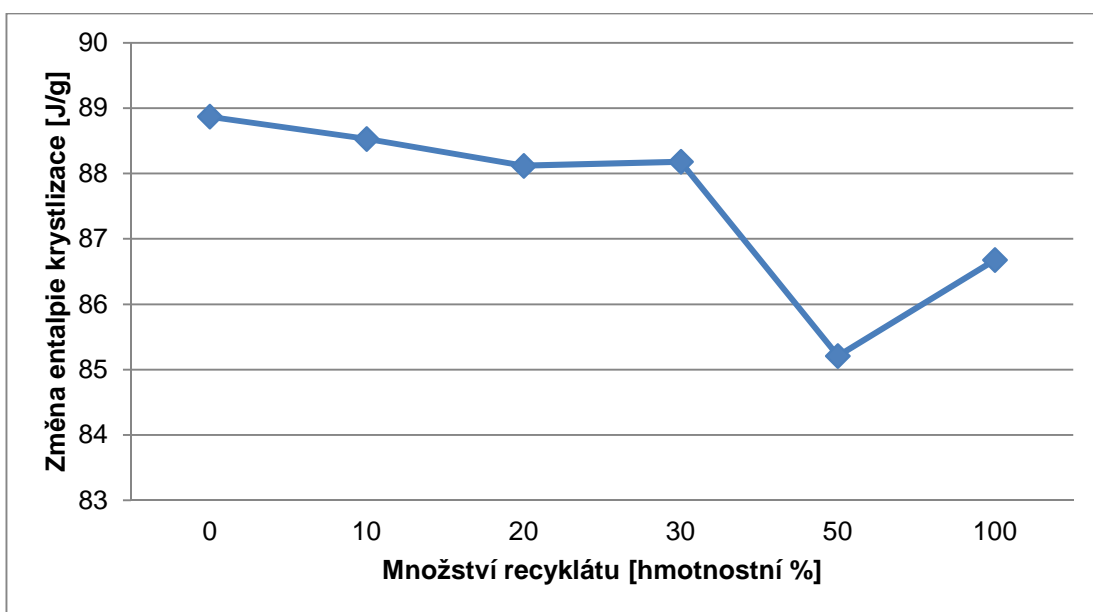
Obr. 4.4 Závislost teploty tání na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



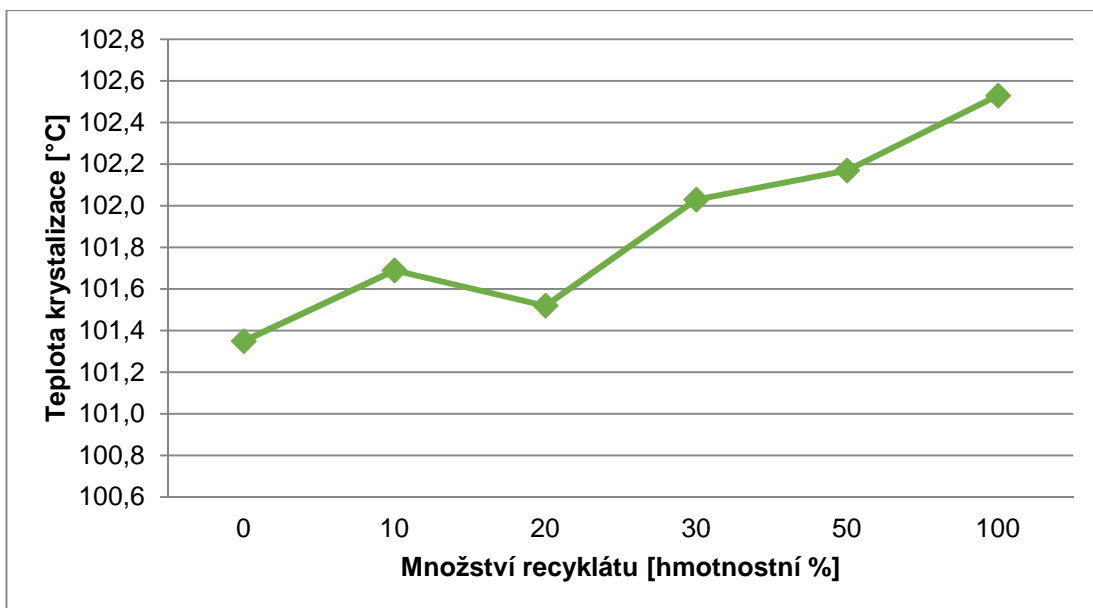
Obr. 4.5 Porovnání termogramů fáze 2. ohřevu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



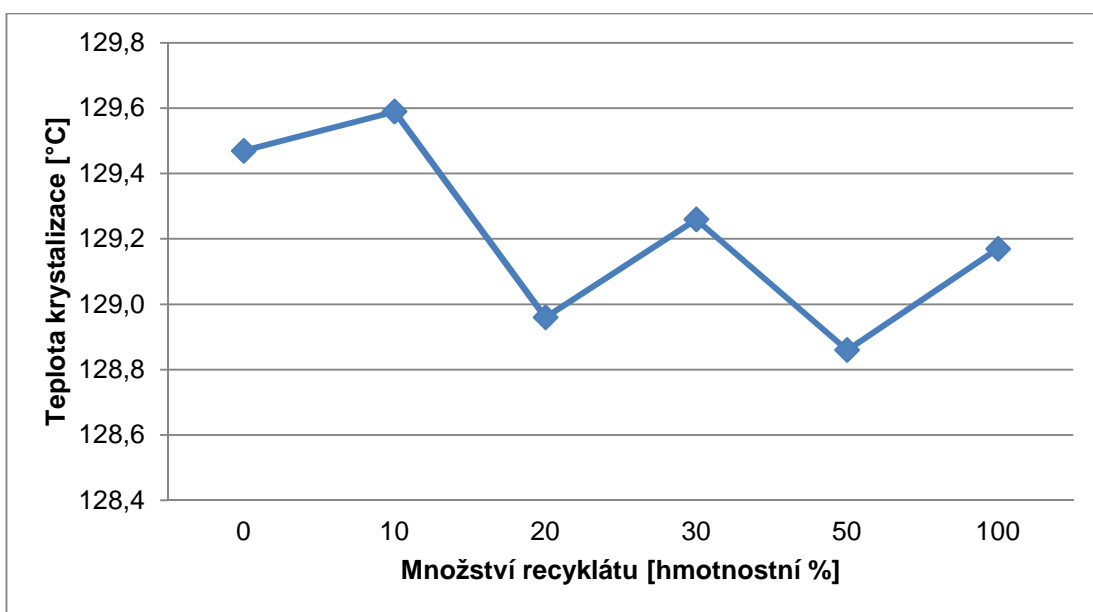
Obr. 4.6 Závislost změny entalpie krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



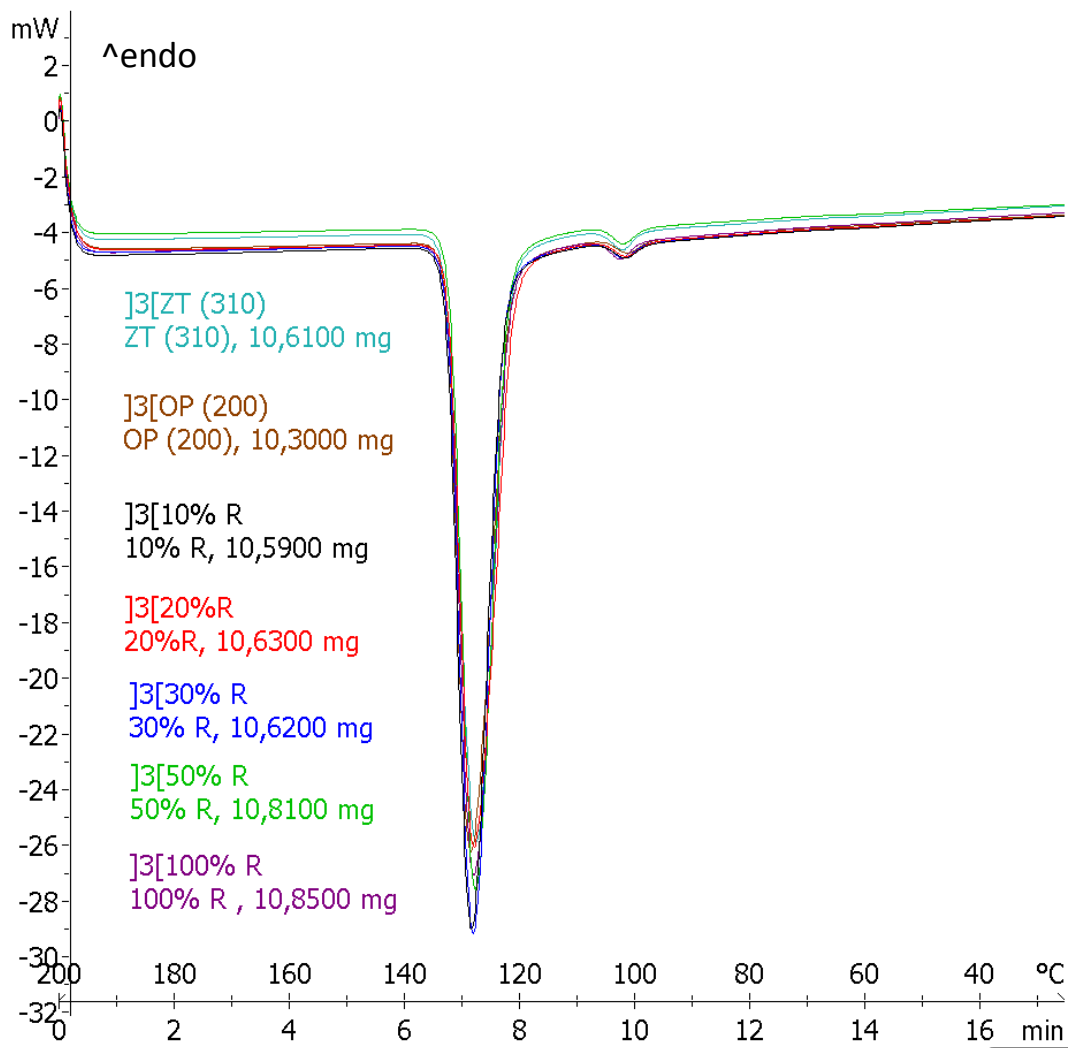
Obr. 4.7 Závislost změny entalpie krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



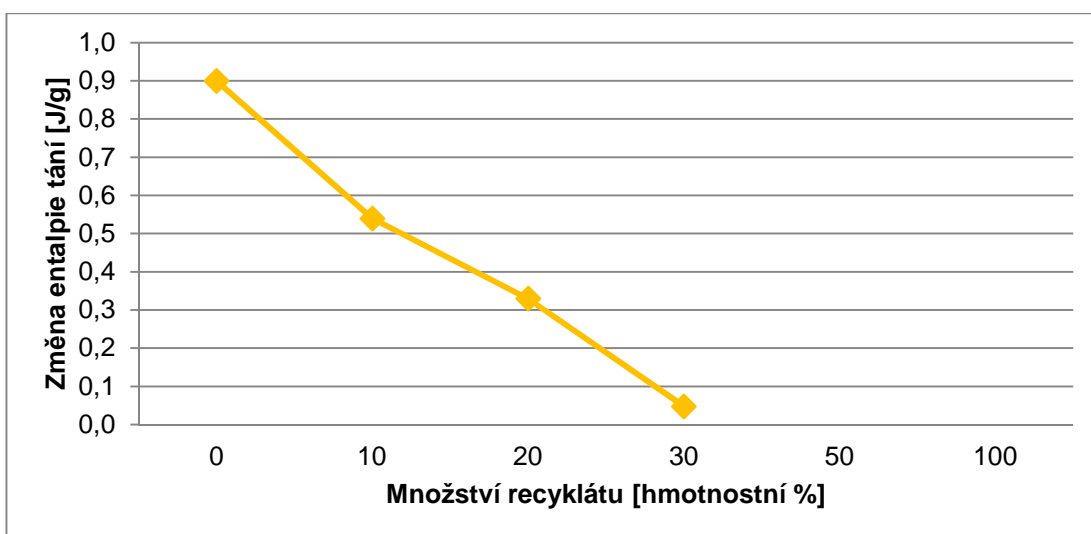
Obr. 4.8 Závislost teploty krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



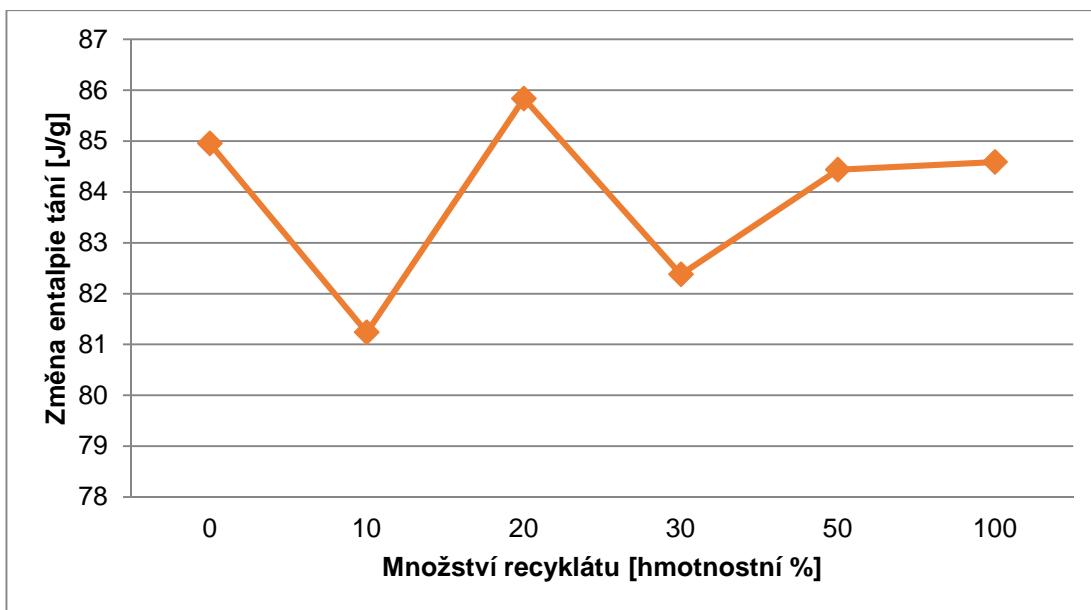
Obr. 4.9 Závislost teploty krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



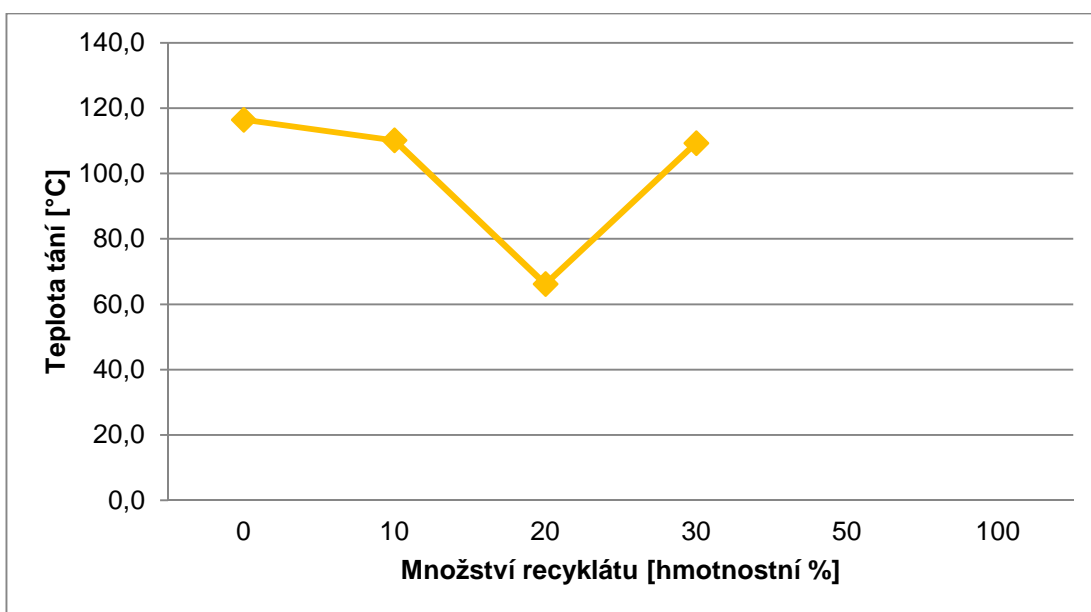
Obr. 4.10 Porovnání termogramů fáze chlazení před expozicí vzorků zvýšené teplotě



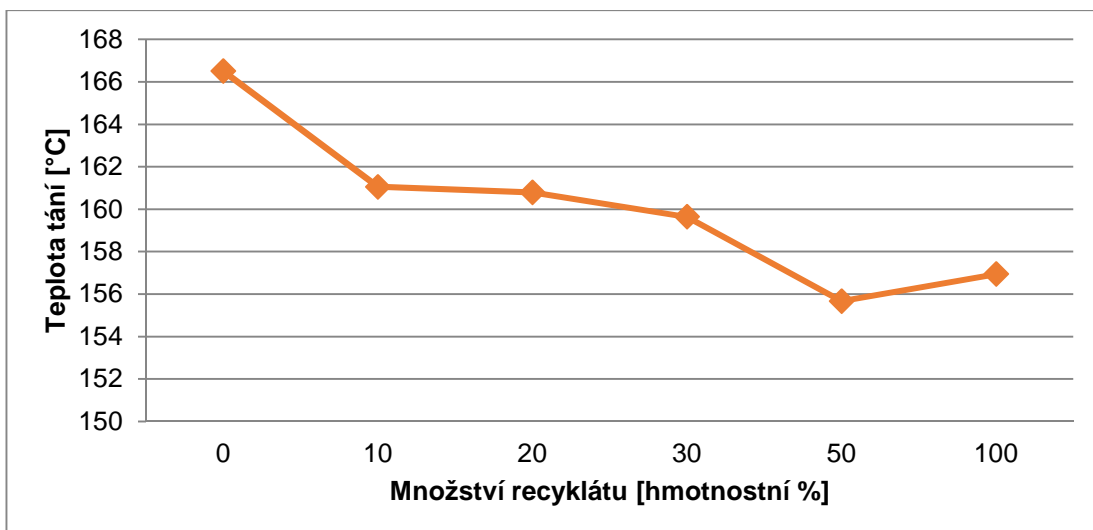
Obr. 4.11 Závislost změny entalpie tání na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



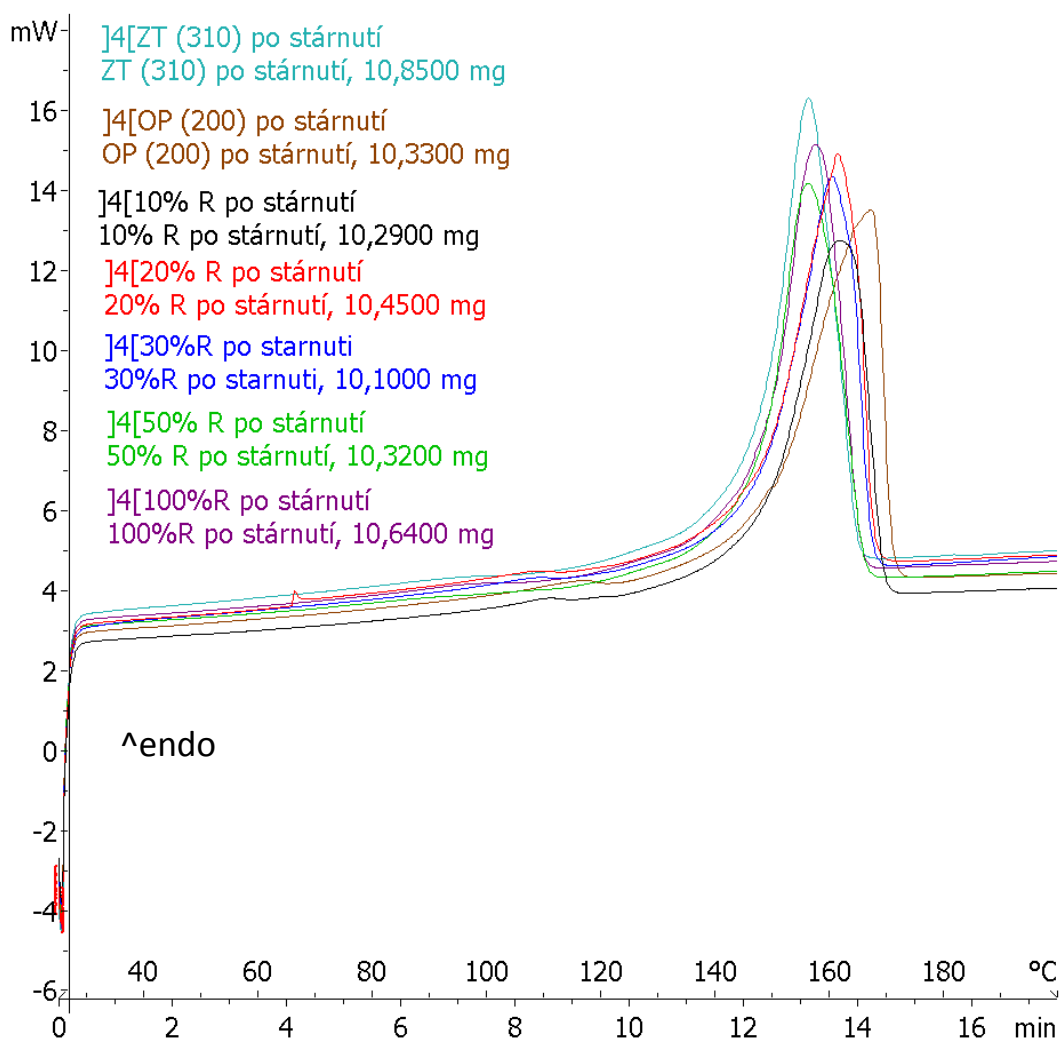
Obr. 4.12 Závislost změny entalpie tání na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



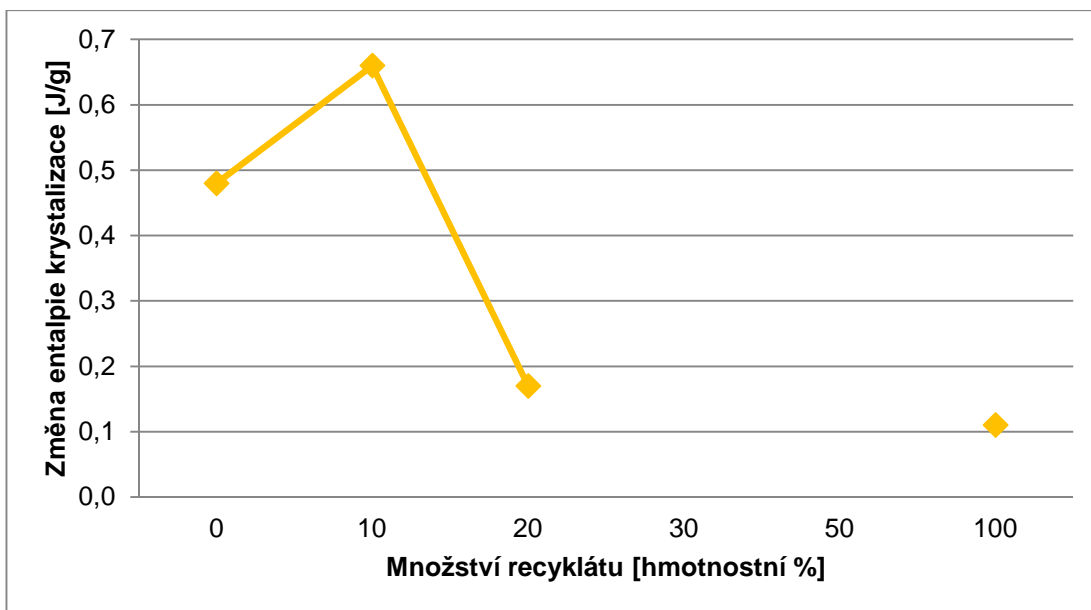
Obr. 4.13 Závislost teploty tání na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



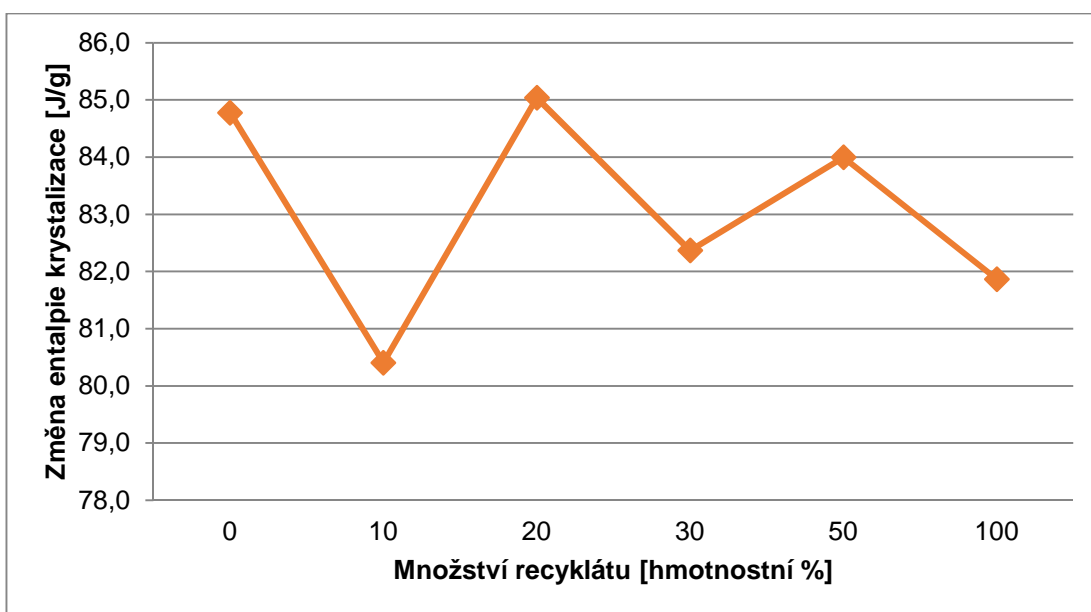
Obr. 4.14 Závislost teploty tání na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



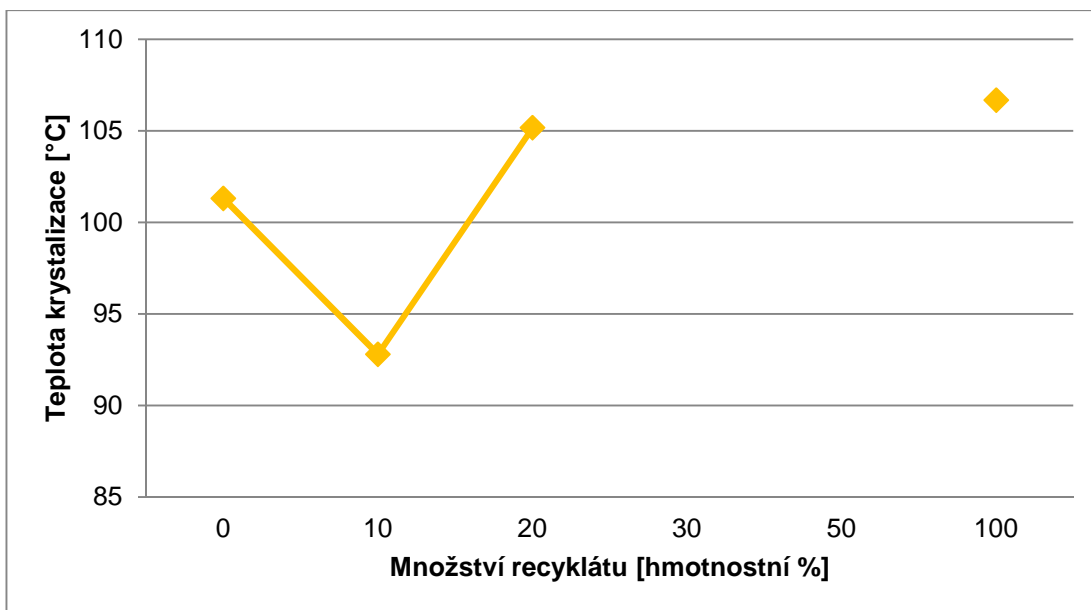
Obr. 4.15 Porovnání termogramů fáze 2. ohřevu po expozici vzorků zvýšené teplotě



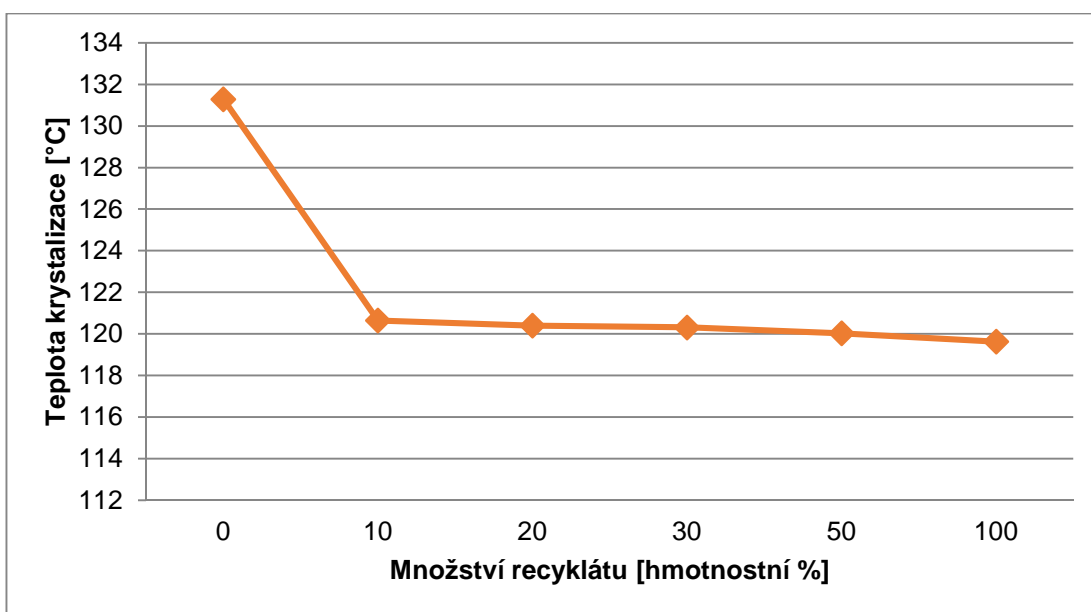
Obr. 4.16 Závislost změny entalpie krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



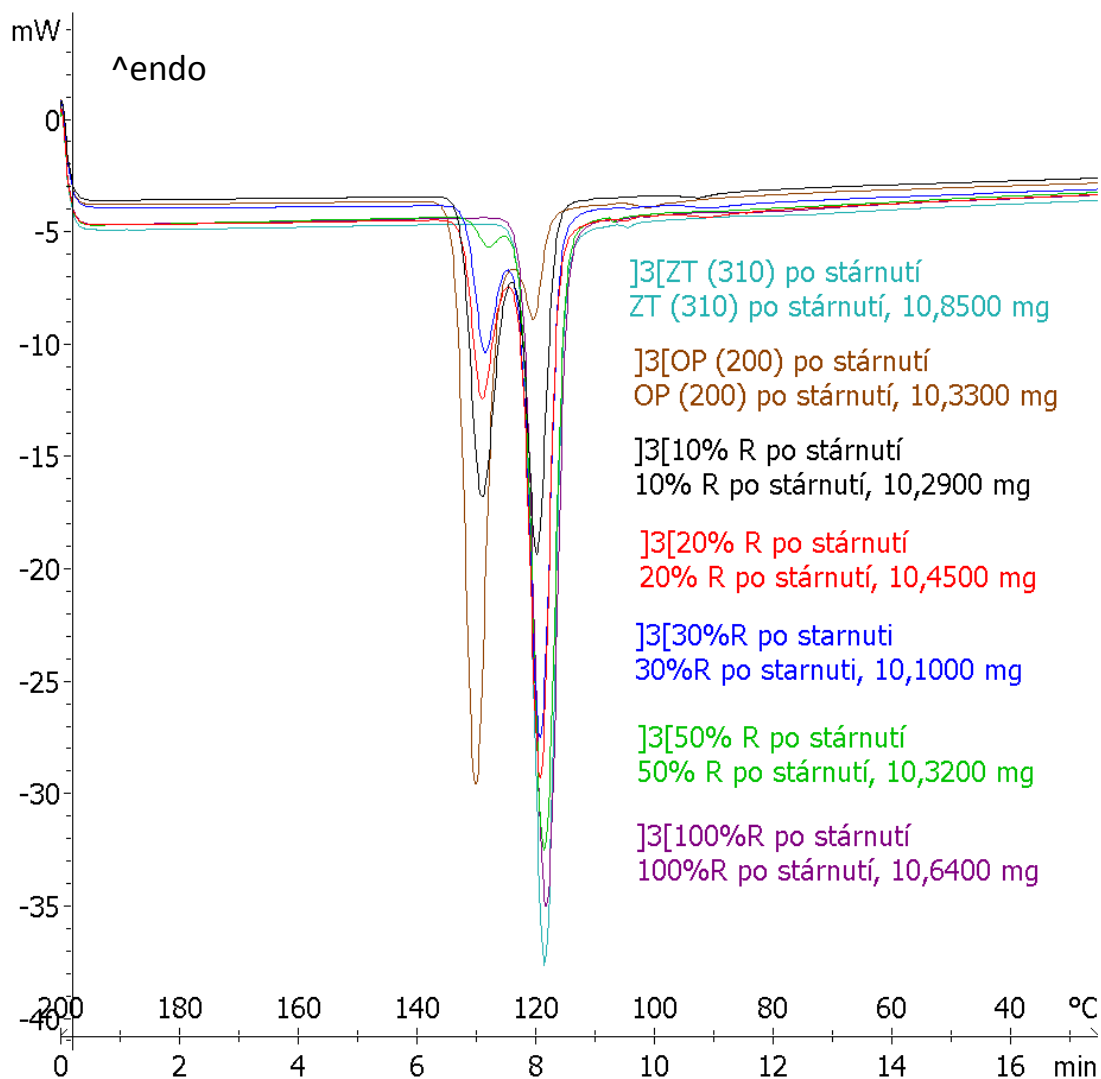
Obr. 4.17 Závislost změny entalpie krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



Obr. 4.18 Závislost teploty krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 1. složka



Obr. 4.19 Závislost teploty krystalizace na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě – 2. složka



Obr. 4.20 Porovnání termogramů fáze chlazení po expozici vzorků zvýšené teplotě

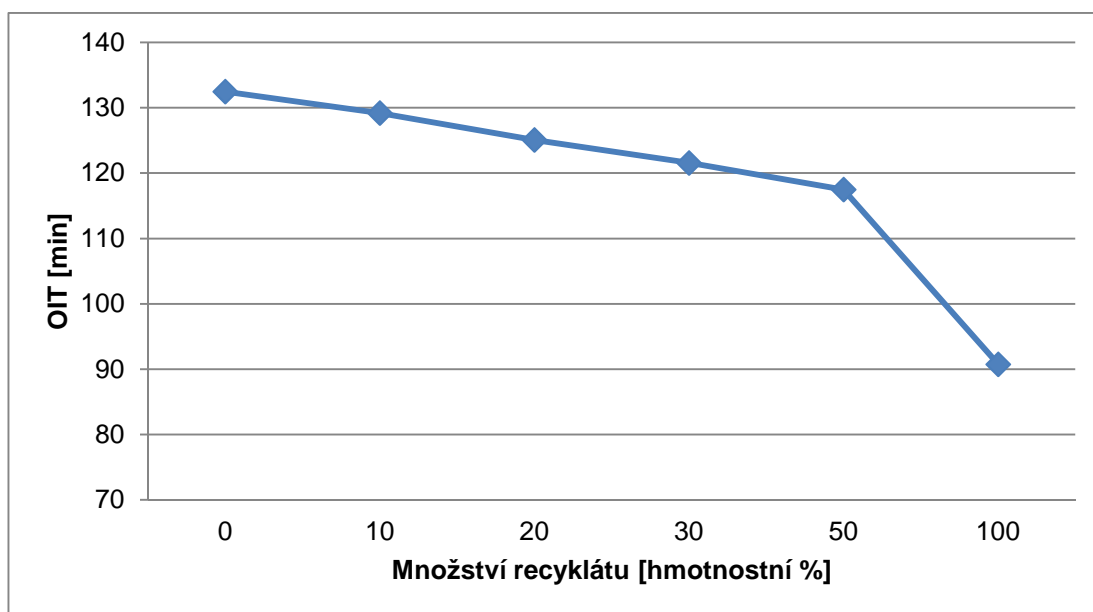
4.2 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením indukční doby oxidace (OIT)

Stanovení indukční doby oxidace (OIT) bylo provedeno v souladu s předmětovou normou ČSN EN ISO 11357-6. Měření OIT probíhalo izotermickou metodou za konstantní teploty 175 °C v atmosféře kyslíku, při rychlosti průtoku 50 ml/min. Ze získaných hodnot OIT (viz tab. 3.10) byla sestavena grafická závislost indukční doby oxidace na hmotnostním poměru recyklátu obsaženého v polymerním materiálu (viz obr. 4.21).

Z průběhu OIT lze konstatovat, že přidavkem teplotně poškozeného recyklátu dochází k oxidačnímu rozkladu v kratším čase. V případě dílu

vyrobeného pouze z recyklovaného materiálu se zkrátila indukční doba oxidace vzhledem k panenskému materiálu až o 32 % (viz obr. 4.21).

Z experimentálního měření lze konstatovat, že při studiu detekce recyklátu se metoda stanovení indukční doby oxidace osvědčila, ale pro materiály obsahující 30 hm. % recyklátu a více.

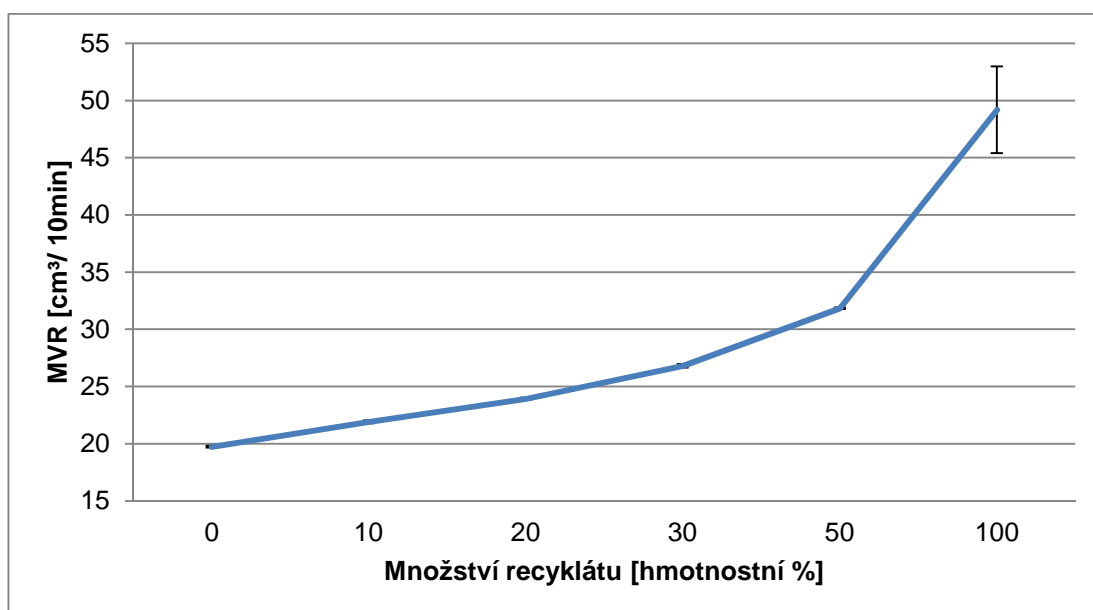


Obr. 4.21 Závislost OIT na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě

4.3 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR)

Objemový index toku taveniny (MVR) byl měřen v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1. Ze získaných hodnot MVR (viz tab. 3.12) byla sestavena grafická závislost MVR na hmotnostním poměru degradovaného recyklátu v panenském materiálu (viz obr. 4.22). Z obr. 4.22 je zcela evidentní, že s rostoucím hmotnostním poměrem recyklátu ve směsi dochází k značnému nárůstu hodnot objemového indexu toku taveniny, kdy u stoprocentního recyklátu se tekutost materiálu před expozicí zvýšila 2,5krát. Nárůst hodnot je v tomto případě logický, neboť degradace materiálu má za následek štěpení a zkracování makromolekulárních řetězců, jejichž důsledkem je zvyšování tekutosti taveniny materiálu. Z experimentálního

měření MVR, které je úzce spjato s molekulovou hmotností, je zřejmé, že tato metoda je jednoznačně vhodná pro detekci recyklátu v panenském materiálu a to nejen ve vztahu k naměřeným výsledkům, ale také z hlediska praktického, neboť zařízením pro stanovení indexu toku taveniny disponují zpravidla všichni větší zpracovatelé plastů anebo si alespoň toto měření zajišťují externě s ohledem na požadavky svých zákazníků. Pokles životnosti dílů v důsledku přítomnosti recyklátu je z naměřených hodnot MVR u výstřiků exponovaných zvýšené teplotě více než zřejmý (viz tab. 3.12).



Obr. 4.22 Závislost objemového indexu toku taveniny na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí

4.4 Vyhodnocení detekce recyklátu stanovením mechanických vlastností

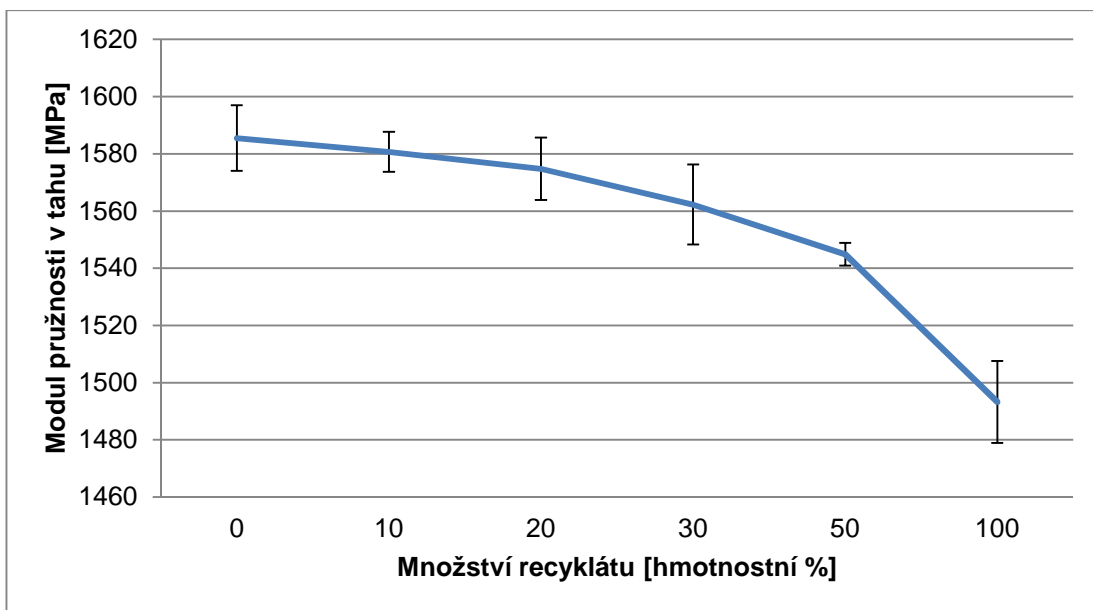
Hodnocení mechanických vlastností vzorků v závislosti na hmotnostním poměru recyklátu v polymerním materiálu je provedeno na základě výsledků získaných tahovou, ohybovou a rázovou zkouškou v souladu s mezinárodními předpisy.

4.4.1 Vyhodnocení tahových vlastností

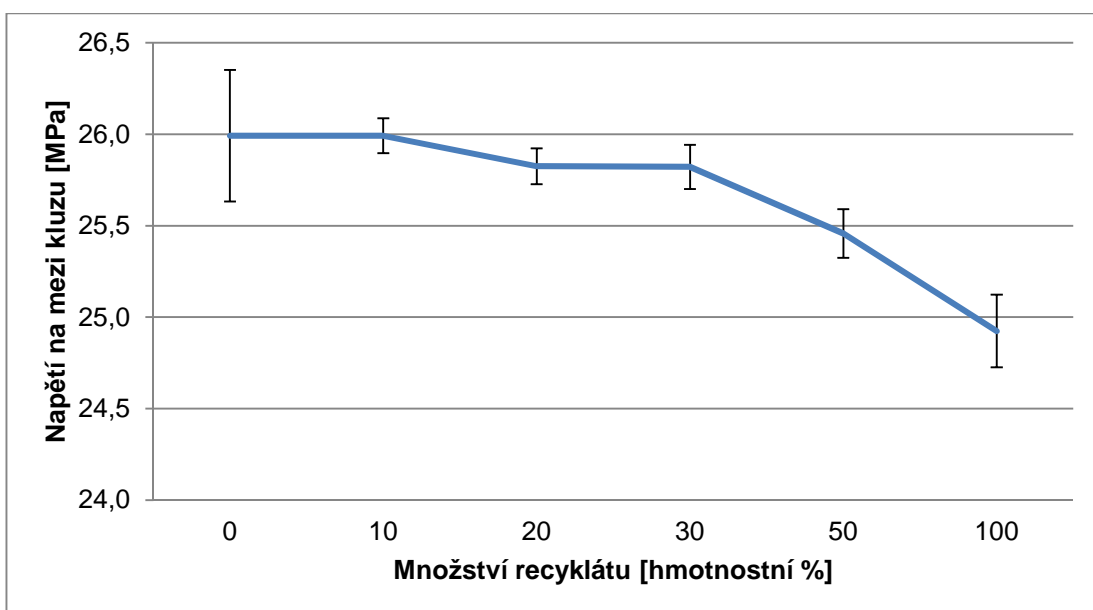
Stanovení a hodnocení vlastností získaných zkouškou tahem proběhlo dle normy ČSN EN ISO 527-1/2. Během zkoušky byla zaznamenávána závislost napětí v tahu na poměrném prodloužení. Z této závislosti byly stanoveny hodnoty napětí na mezi kluzu a při přetržení včetně odpovídajících deformací. Vzhledem k tomu, že maximálního napětí v tahu bylo u všech zkoušených vzorků dosaženo na mezi kluzu, jsou tyto hodnoty shodné. V diskuzi je věnována pozornost také hodnotám modulu pružnosti v tahu. Všechny tyto hodnoty jsou v závislosti na hmotnostním poměru recyklátu v panenském materiálu v tab. 3.13 a tab. 3.14 a graficky na obr. 4.23 až obr. 4.32.

Z průběhu tahových vlastností a s ohledem na rozptyl měřených hodnot, vyjádřený směrodatnou odchylkou lze konstatovat, že přidavkem teplotně poškozeného recyklátu do 50 hm. % je změna tahových vlastností zanedbatelná. Tažnost materiálu, resp. poměrné prodloužení při přetržení, je neměnná (viz obr. 4.27). V případě dílu vyrobeného pouze z recyklovaného materiálu dochází k poklesu modulu pružnosti vzhledem k panenskému materiálu pouze o 6 % (viz obr. 4.23), pevnosti v tahu (resp. napětí na mezi kluzu) o 4 % (viz obr. 4.24) a k nárůstu poměrného prodloužení na mezi kluzu o 24 % (viz obr. 4.26). Z výsledků tahových vlastností na vzorcích exponovaných podmínkách 150 °C / 500 hodin lze jednoznačně konstatovat, že již přidavkem 10 hm. % recyklátu dochází ke změně těchto vlastností, např. napětí na mezi kluzu klesá o 60 % (viz obr. 4.29), napětí při přetržení až o 67 % (viz obr. 4.30) a jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu a při přetržení, tedy i celková tažnost (viz obr. 4.31 a obr. 4.32) až téměř o 80 %.

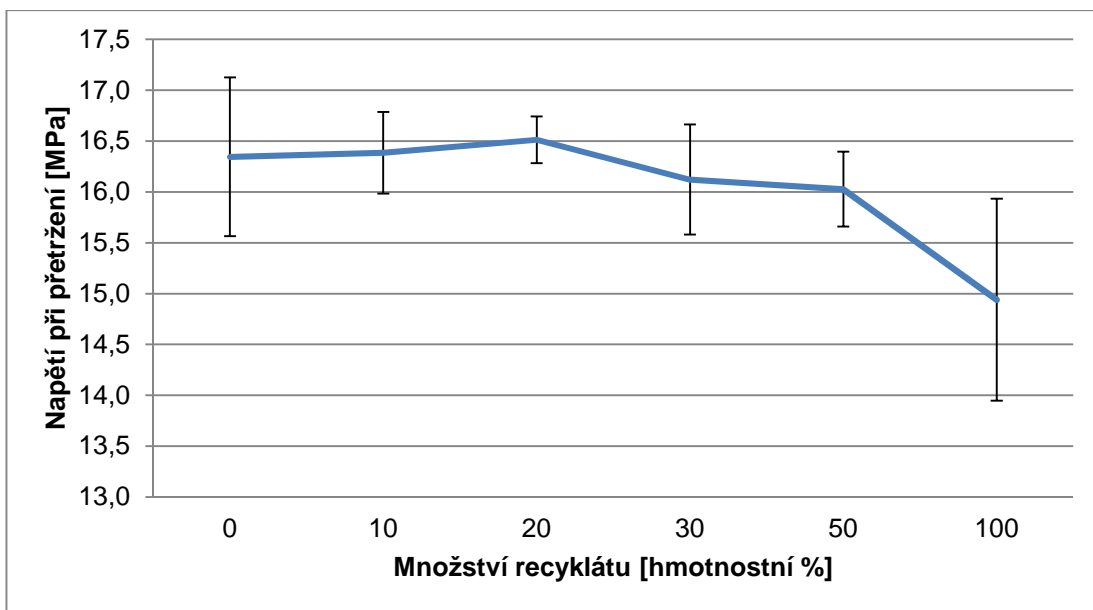
Z výsledků těchto vlastností je zřejmé, že z krátkodobého hlediska nedochází přidavkem recyklátu k panenskému materiálu ke změně tahových vlastností, avšak výrazným způsobem ovlivní životnost součásti.



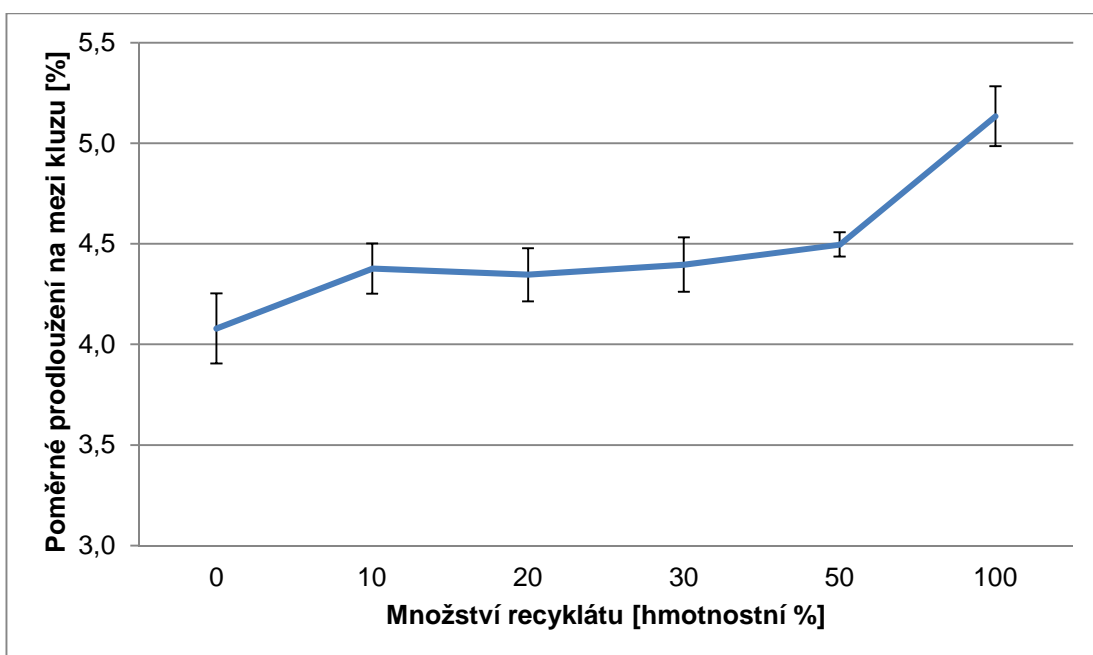
Obr. 4.23 Závislost modulu pružnosti na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



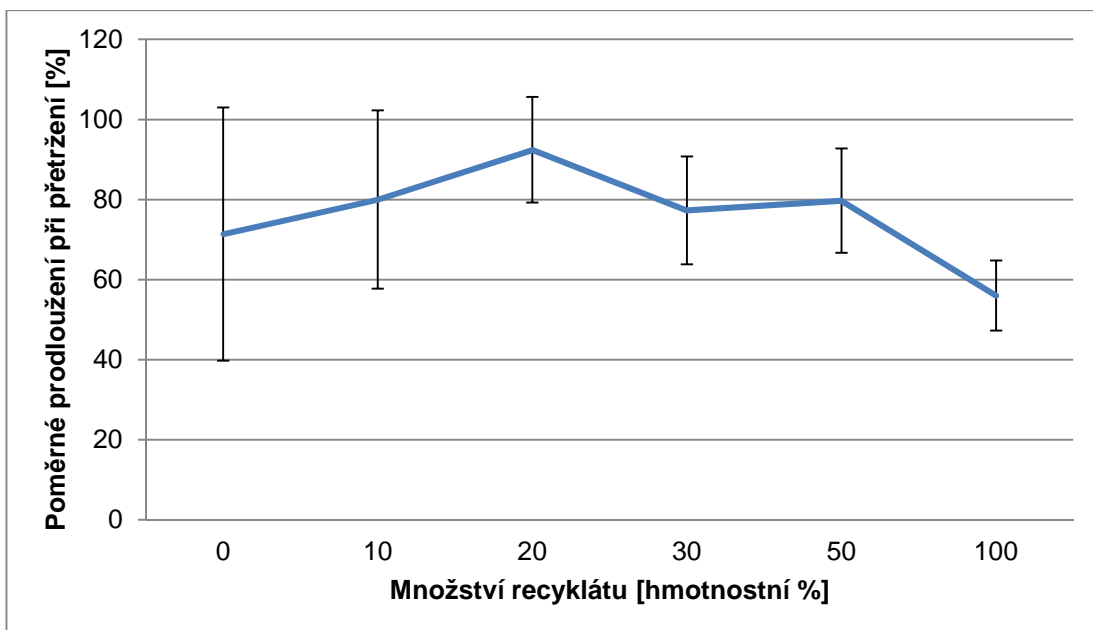
Obr. 4.24 Závislost napětí na mezi kluzu (meze pevnosti) na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



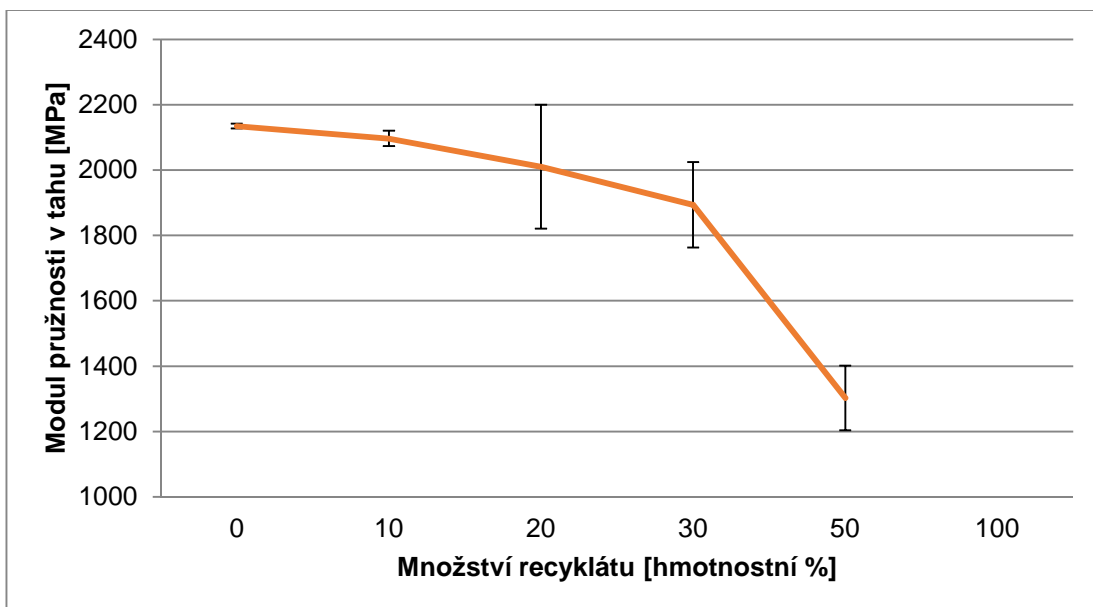
Obr. 4.25 Závislost napětí při přetržení na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



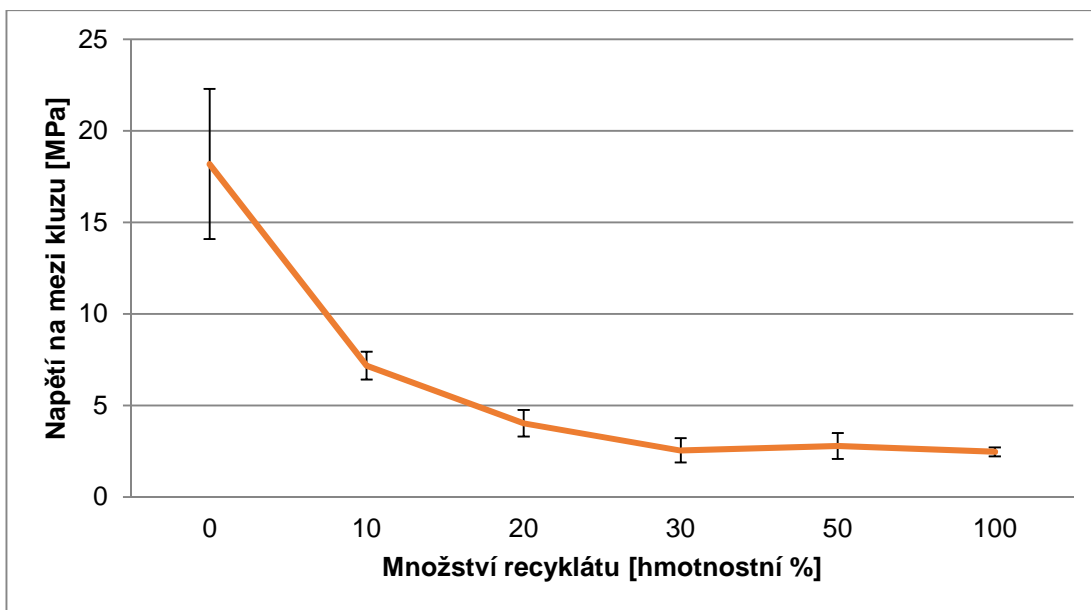
Obr. 4.26 Závislost poměrného prodloužení na mezi kluzu na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



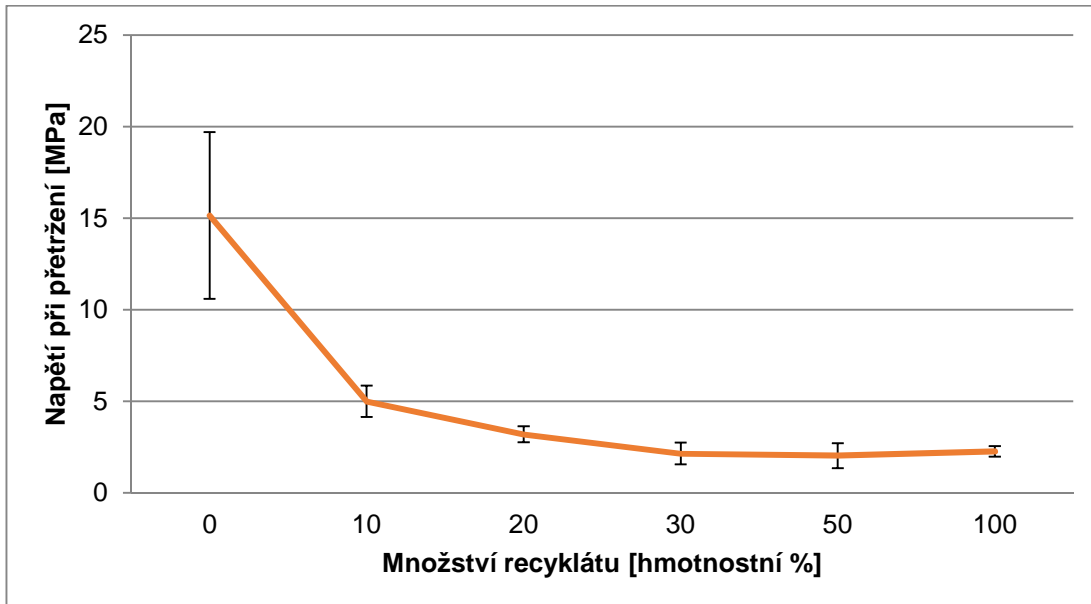
Obr. 4.27 Závislost poměrného prodloužení při přetržení na hmotnostním poměru recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



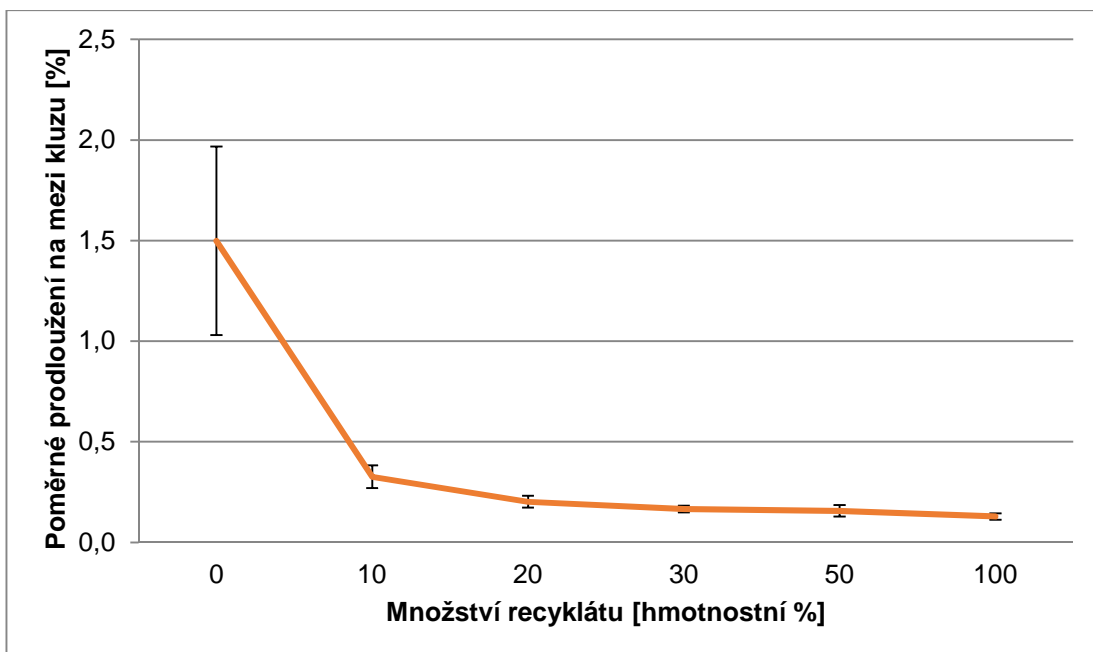
Obr. 4.28 Závislost modulu pružnosti na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě



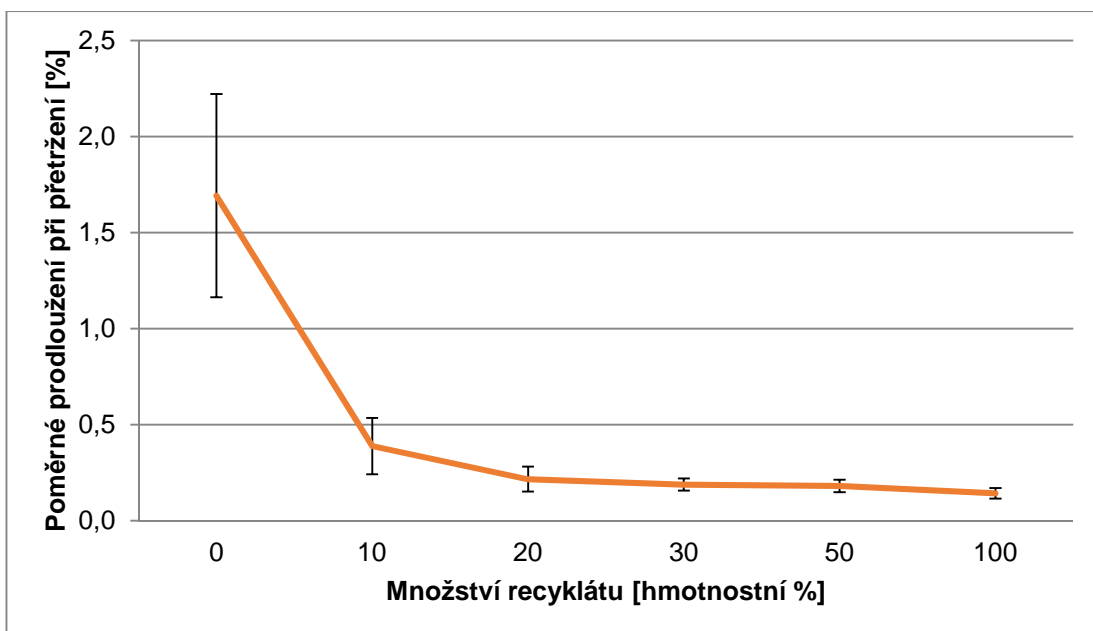
Obr. 4.29 Závislost napětí na mezi kluzu (meze pevnosti) na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě



Obr. 4.30 Závislost napětí při přetržení na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě



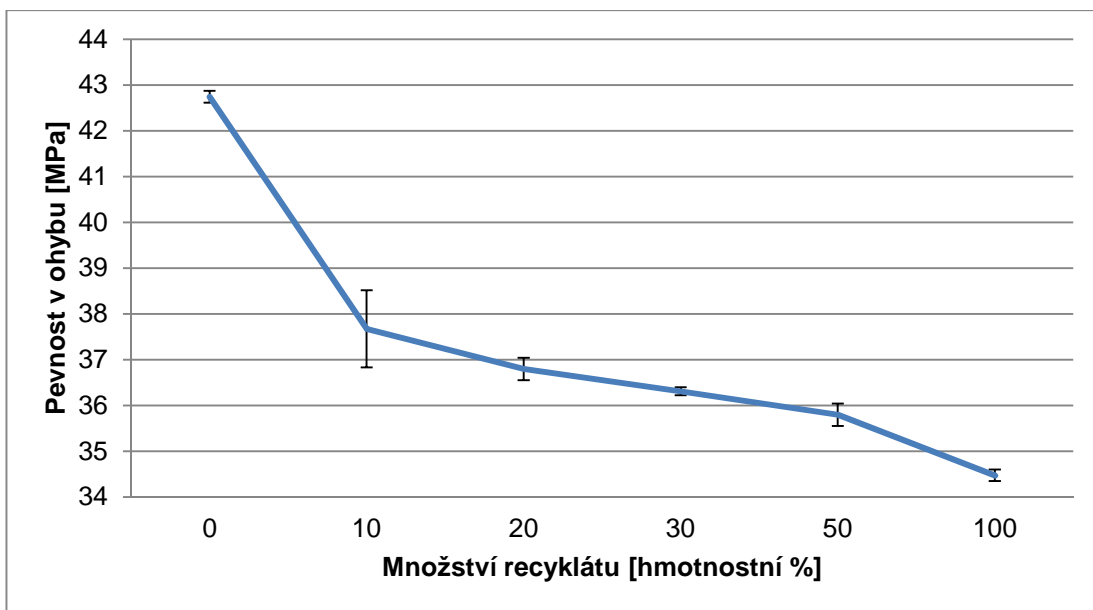
Obr. 4.31 Závislost poměrného prodloužení na mezi kluzu na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě



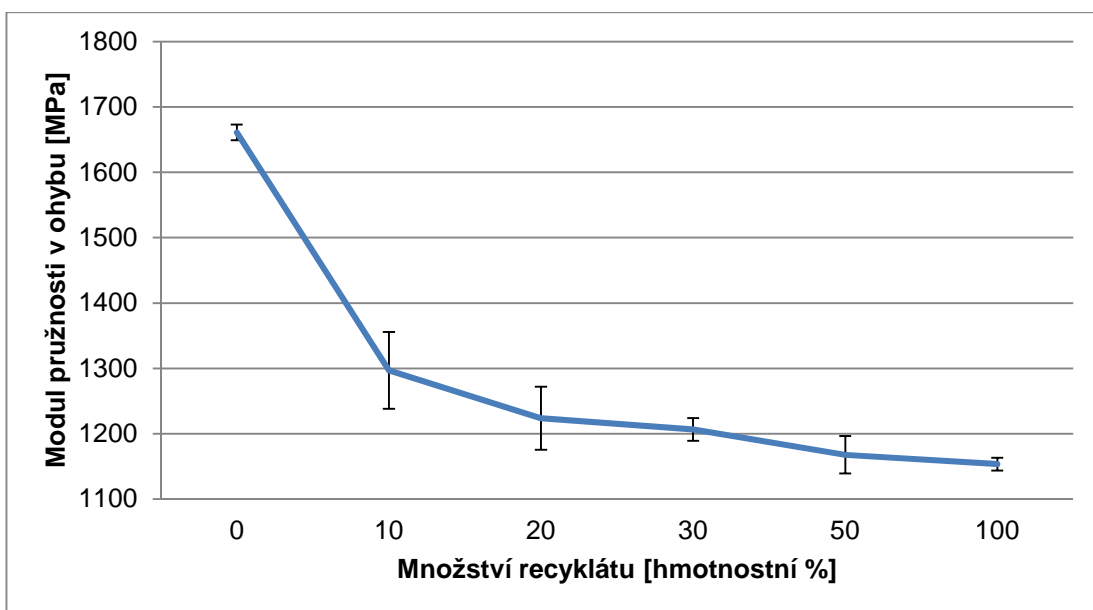
Obr. 4.32 Závislost poměrného prodloužení při přetržení na hmotnostním poměru recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě

4.4.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

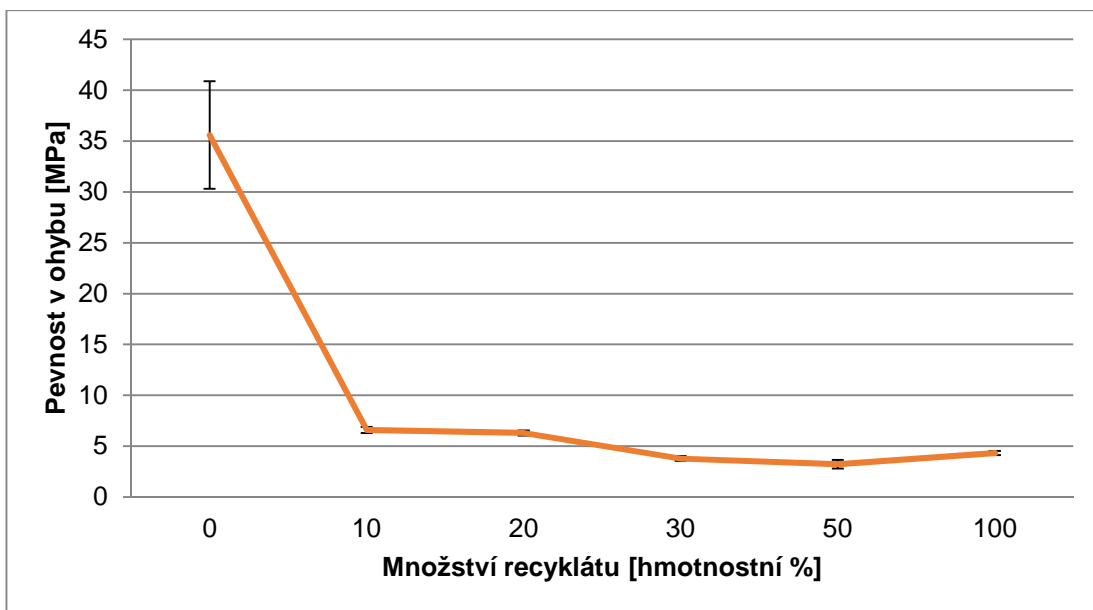
Stanovení ohybových vlastností a následné vyhodnocení bylo provedeno v souladu s ČSN EN ISO 178. Z hodnot uvedených v tab. 3.15 a tab. 3.16 byly vytvořeny grafické závislosti pevnosti a modulu pružnosti v ohybu na hmotnostním poměru recyklátu obsaženého v polymerním materiálu (viz obr. 4.33 až obr. 4.36). Uvedené grafické závislosti jednoznačně vypovídají o tom, že obsah recyklátu ve směsi zásadním způsobem snižuje hodnoty ohybových charakteristik výstřiků a to již při malém množství 10 hm. %. U dílů s 10 hm. % degradovaného recyklátu dochází k poklesu pevnosti v ohybu téměř o 12 % (viz obr. 4.33) a modulu pružnosti až o 22 % (viz obr. 4.34). Při srovnání hodnot modulu pružnosti v tahu (viz obr. 4.23) a modulu pružnosti v ohybu (viz obr. 4.34) je zřejmé, že pro detekci recyklátu v polymeru je vhodnější sledovat modul pružnosti v ohybu, u něhož docházelo k poklesu již při 10 hm. % recyklátu v polypropylenu, zatímco modul pružnosti v tahu zaznamenal pokles až u výstřiků s obsahem 30 hm. % recyklátu. Také z výsledků ohybových vlastností výstřiků exponovaných podmínkám 150 °C / 500 h je zřejmé, že přidavkem recyklátu dochází k výraznému zkrácení životnosti součásti. Tato skutečnost je zřejmá z poklesu hodnot pevnosti v ohybu. U dílu vyrobeného z panenského materiálu a exponovaného zvýšené teplotě 150 °C po dobu 500 hodin klesá pevnost v ohybu téměř o 17 %, zatímco u dílu s 10 hm. % recyklátu již o 82 % a u dílu vyrobeného z čistého recyklátu až o ca 88 % (viz obr. 4.35).



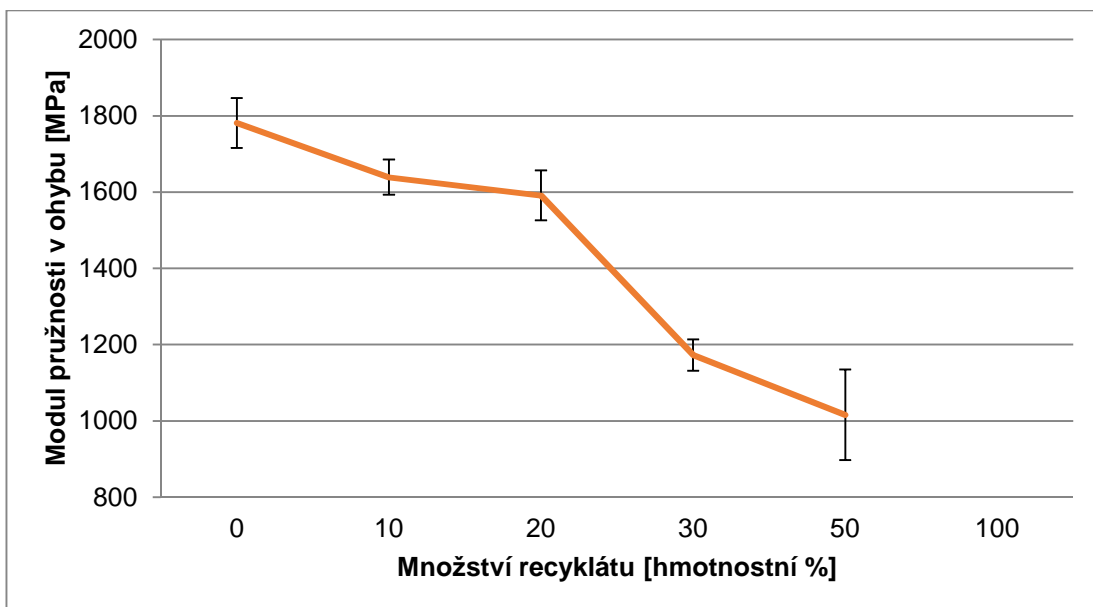
Obr. 4.33 Závislost pevnosti v ohybu na množství recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



Obr. 4.34 Závislost modulu pružnosti v ohybu na množství recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



Obr. 4.35 Závislost pevnosti v ohybu na množství recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě

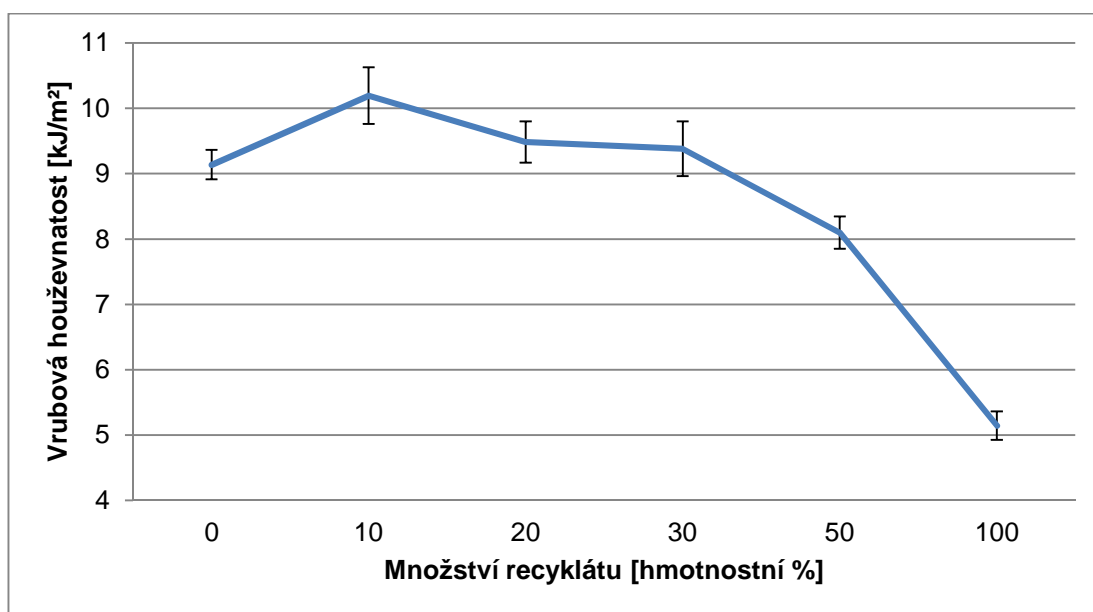


Obr. 4.36 Závislost modulu pružnosti v ohybu na množství recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě

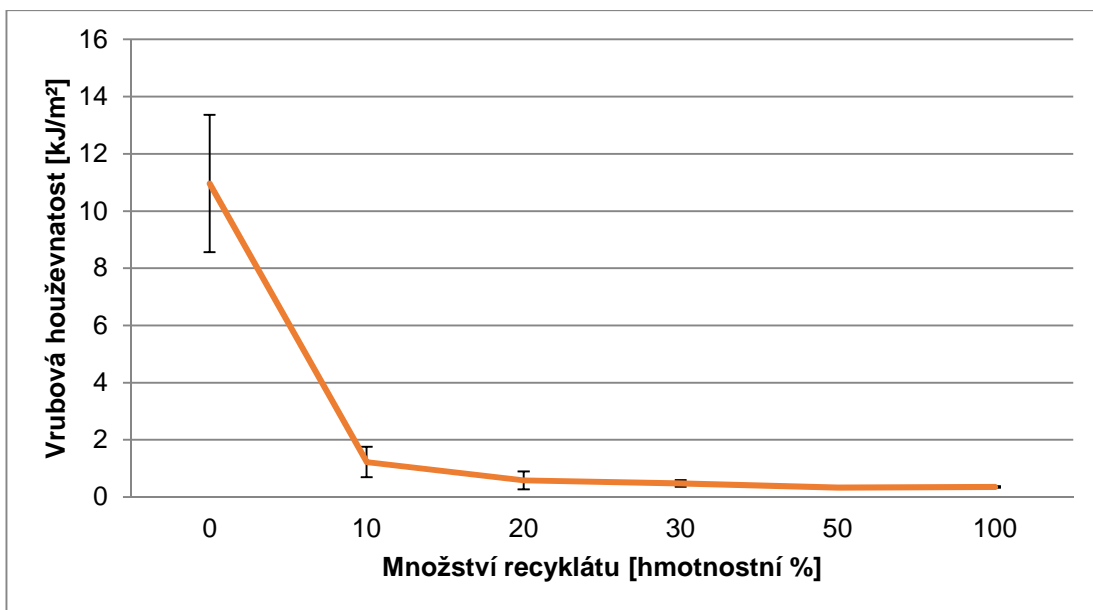
4.4.3 Vyhodnocení vrubové houževnatosti Charpy

Vrubová houževnatost Charpy byla zjišťována na zkušebních tělesech s normalizovaným vrubem typu A v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.17 a jejich grafické závislosti na hmotnostním poměru recyklátu v materiálu na obr. 4.37 a obr. 4.38.

V případě vrubové houževnatosti Charpy byl přídavek teplotně poškozeného recyklátu v materiálu detekován až při množství větším jak 50 hm. %, kdy byl zaznamenán pokles vrubové houževnatosti ca o 11 % (viz obr. 4.37). V případě dílu vyrobeného pouze z recyklátu je pokles hodnoty vrubové houževnatosti Charpy o 44 %. Z výsledků vrubové houževnatosti Charpy u vzorků vystavených teplotě 150 °C po dobu 500 hodin (simulující životnost součástí), lze konstatovat, že přidavkem recyklátu dochází výrazně k snížení životnosti dílu. Zatímco u výstřiku vyrobeného z panenského materiálu je po jeho expozici vrubová houževnatost Charpy neměnná (s ohledem na rozptyl měřených hodnot), u výstřiků s 10 hm. % recyklátu klesá o 88 % (viz obr. 4.38).



Obr. 4.37 Závislost vrubové houževnatosti na množství recyklátu před expozicí vzorků zvýšené teplotě



Obr. 4.38 Závislost vrubové houževnatosti na množství recyklátu po expozici vzorků zvýšené teplotě

5 Závěr

Diplomová práce se zabývá možnostmi detekce recyklátu v polymeru na bázi polypropylenu, resp. kopolymeru ethylen – propylen. Na základě konzultací s pracovníky oddělení managementu kvality akciové společnosti Škoda Auto byl pro experimentální měření vybrán polypropylen SABIC® PP CX02-82. Z daného materiálu byl připraven recyklát, který byl pro účely experimentálního výzkumu záměrně degradován zvýšenou teplotou taveniny při vstřikování (ověřeno nárůstem indexu toku taveniny o 2,5 násobek vzhledem k panenskému materiálu). Recyklát byl ve stanoveném hmotnostním poměru přidáván k panenskému materiálu a z takto připravené suroviny byla následně vstřikována víceúčelová zkušební tělesa za podmínek odpovídající předpisům ČSN EN ISO 1873-2 a ČSN EN ISO 294-1.

Ke studiu byly použity běžně užívané experimentální techniky v průmyslové praxi, které umožnily stanovit tokové vlastnosti tavenin materiálu, jeho oxidační stabilitu, ale také tepelné a mechanické vlastnosti. Na základě použitých metod lze jednoznačně konstatovat, že k detekci teplotně poškozeného recyklátu v polypropylenu je nejvhodnější technikou metoda stanovení indexu toku taveniny dle ČSN EN ISO 1133. Při obsahu recyklátu 10 hm. % došlo k nárůstu hodnoty objemového indexu toku taveniny (MVR) ca o 14 % a při 20 hm. % recyklátu o 24 % (v důsledku změny molekulové struktury materiálu, resp. v důsledku snížení jeho molekulové hmotnosti).

K detekci recyklátu měřením mechanických vlastností materiálu se jako nejvhodnější metoda jeví ohybová zkouška (ČSN EN ISO 178). Obdobně totiž jako u metody MVR bylo možné při měření ohybových vlastností jednoznačně detekovat přítomnost již malého množství recyklátu v materiálu. Při 10 hm. % teplotně poškozeného recyklátu v polypropylenu byl u studovaných vzorků zaznamenán pokles pevnosti v ohybu o 12 % a modulu pružnosti v ohybu o 22 % (při 20 hm. % recyklátu klesá pevnost v ohybu o 14 % a modul pružnosti o 26 %). Žádná jiná z použitých technik (pro hodnocení mechanických vlastností) neumožnila jednoznačnou detekci recyklátu do obsahu 20 hm. %. Změny tahových vlastností studovaných

vzorků jsou s ohledem na rozptyl měřených hodnot zanedbatelné a jednoznačná změna vrubové houževnatosti Charpy byla zaznamenána až při podílu recyklátu v panenském materiálu nad 50 hm. %.

Technika diferenciální snímací kalorimetrie byla využita pro měření tepelných vlastností materiálu, jež jsou odrazem jeho struktury a také pro stanovení indukční doby oxidace při konstantní teplotě v atmosféře kyslíku. Na základě získaných poznatků lze konstatovat, že pro sledování přítomnosti recyklátu, resp. degradace materiálu je vhodnější metoda stanovení OIT než klasické měření DSC, jehož výsledkem jsou přechodové teploty a hodnoty entalpií fázových přeměn (tání a krystalizace). Měřením hodnoty OIT byla jednoznačná přítomnost recyklátu detekována až při jeho obsahu 30 hm. %. U klasické metody DSC byl sledován pokles hodnoty entalpie tání, která značí nižší stupeň krystalinity výstřiku, až při obsahu recyklátu 50 hm. %.

Všechny použité techniky jednoznačně prokázaly, že přidavkem degradovaného recyklátu dochází ke snížení životnosti dílu a to již při obsahu 10 hm. %. Tato skutečnost byla simulována teplotní expozicí vzorků po dobu 500 hodin při teplotě 150 °C, kde např. u dílu vyrobeného z panenského materiálu klesá pevnost v ohybu téměř o 17 %, zatímco u dílu s 10 hm. % recyklátu již o 82 % a u dílu vyrobeného z čistého recyklátu až o ca 88 %. Z výsledků je zřejmé, že z krátkodobého hlediska nemusí docházet ke změně užitných vlastností dílů, z dlouhodobého hlediska však přítomnost degradovaného recyklátu bude mít nepříznivé důsledky na jejich životnost.

Doporučení pro další směr výzkumu: experimentální studium detekce recyklátu v polypropylenu bylo provedeno pro materiál obsahující degradovaný recyklát. V dalším směru výzkumu by bylo proto vhodné využít doporučené techniky k detekci recyklátu (MVR, měření modulu pružnosti v ohybu a stanovení OIT) a aplikovat je na případ polypropylenu plněného běžným technologickým odpadem (termicky nepoškozeným) nebo na případ vyztuženého polypropylenu, obsahující např. tolik používané minerální plnivo na bázi talku.

Použitá literatura

- [1] ŠKEŘÍK, J. *Plasty v elektrotechnice a elektronice*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991, 516 s.
- [2] HORÁČEK, J. *Zpracování nekovových odpadů*. Praha : ČZU v Praze, 2001.
- [3] *PET lahve* [online]. aa.ecn.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: http://aa.ecn.cz/img_upload/e6ffb6c50bc1424ab10ecf09e063cd63/pet_lahev_recyklace.jpg
- [4] LENFELD, P. *Technologie vstřikování* [online]. 2015 [2016-05-15]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/184/Cover.html>
- [5] SOVA, A.; KREBS, J. *Termoplasty v praxi*. Praha : Verlag Dashöfer Nakladatelství spol. s r.o. v Praze, 1999-2004.
- [6] KOHOUT; BOSÁK. *Recyklace autoplastů a možnosti jejich využití*. Pardubice, 2001.
- [7] KUDLÁČEK, I. *Ekologie průmyslu*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1997, 209 s.
- [8] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. 544 s.
- [9] KUČEROVÁ, E. *Elektrotechnické materiály*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2002. 174 s.
- [10] TOBOLÍK, R. *MW ohřev v chemické recyklaci*. Zlín, 2008. 53 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [11] KURAŠ, M. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha: ČEÚ pro VŠCHT, 1994, 243 s.
- [12] *Spalovna odpadu* [online]. sako.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.sako.cz/upload/1376039422.jpg>
- [13] LENFELD, P. *Technologie II (Zpracování plastů)*. Liberec : TU v Liberci.
- [14] KREBS, J. *Teorie a technologie zpracování plastů*. Liberec : VŠST v Liberci, 1981.
- [15] KUTA, A. *Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 1999, 203 s.
- [16] STRADĚJ, J. *Vliv typu a množství recyklátu na vlastnosti plastového výrobku*. Zlín, 2013. 107 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- [17] *Drť* [online]. spektrumzdravi.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: http://www.spektrumzdravi.cz/w/spektrumzdravi/files/fotolia_57763044_xs.jpg
- [18] *Regranulát* [online]. regranulaty.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.regranulaty.cz/content/8-p1020314.jpg>
- [19] *Kladivový mlýn* [online]. ksp.tul.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/03-pripravne%20zpracovani%20plastu/35-kladivovy.jpg
- [20] *Nožový mlýn* [online]. kubousek.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.kubousek.cz/divize-periferie/rapid/nozove-mlyny/nozove-mlyny-rada-600.html>
- [21] *Vakuová sušárna* [online]. bvv.cz. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.bvv.cz/msv/msv-2014/zlata-medaile/ocenene-exponaty1/vakuova-susarna-vbd-150/>
- [22] MIKOLAŠ, J. *Recyklace průmyslových odpadů*. Praha : Nakladatelství technické literatury v Praze, 1988.
- [23] *PRODUCT DATASHEET SABIC* [online]. sabic.com [2016-05-15]. Dostupné z: https://www.sabic.com/europe/en/products-services/plastics/datasheet/product_datasheets?doc=92e735fa-2af7-4aa4-b3a9-02a0576a0798&gcp=21627621-1a1a-48e7-bb8d-8f1b1a970ea1
- [24] ČSN EN ISO 1873-2. *Plasty – Polypropylen (PP) pro tváření – Část 2: Příprava zkušebních těles a stanovení vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008. Třídící znak 64 3050.
- [25] ČSN EN ISO 1133-1. *Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [26] ČSN EN ISO 3167. *Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Třídící znak 64 0209.
- [27] ČSN EN ISO 527-1,2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. Třídící znak 64 0604.
- [28] ČSN EN ISO 294-1. *Plasty – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů - Část 1: Obecné principy a vstřikování víceúčelových zkušebních těles a zkušebních těles tvaru pravoúhlého hranolu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999. Třídící znak 64 0210.
- [29] KLOUŽKOVÁ, A.; KLOUŽEK, J.; ZEMENOVÁ P. a PABST, W. *Termická analýza*. Praha: VŠCHT v Praze. 2012

- [30] HORSKÁ, P. *Optimalizace povrchových úprav polymeru pro mikroskopická pozorování* [online]. 2011 [2016-05-15]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/15464>
- [31] 6. Kapitola: Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. [2016-05-15]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [32] ŠTARHA, P.; TRÁVNÍČEK Z. *Termická analýza* [online]. 2011 [2016-05-15]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [33] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy*. [Online]. 2015 [2016-05-15] Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [34] HÖHNE, G. W.; HEMMINGER, W. F. a FLAMMERSHEIM, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [35] EHRENSTEIN, G. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Hanser, 2004.
- [36] ČSN EN ISO 11357 *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0748.
- [37] *Analytické váhy* [online]. images.images-hcs.com. [2016-05-15]. Dostupné z: http://images.images-hcs.com/images/big/Mettler_Toledo_XSE_Analytical_Balance_Large.jpg
- [38] *DSC kalorimetr* [online]. photos.labwrench.com. [2016-05-15]. Dostupné z: <http://photos.labwrench.com/equipmentPhotos/7000/7518-5742.jpg>
- [39] ČSN EN ISO 11357-6. *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 6: Stanovení indukční doby oxidace (izotermická OIT) a teploty počátku oxidace (dynamická OIT)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. Třídící znak 64 0748.
- [40] BĚHÁLEK, L. *Polymery* [online]. 2015 [2016-05-15]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [41] ČSN EN ISO 178. *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. Třídící znak 64 0607.
- [42] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0612.