

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Martina Sobková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLASTNOSTI VYFUKOVANÝCH FÓLIÍ NA BÁZI POLYETHYLENU V ZÁVISLOSTI NA JEJICH SLOŽENÍ

PROPERTIES OF POLYETHYLENE BLOWN-FILMS DEPENDENT ON THEIR COMPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martina Sobková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0963/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Martina Sobková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vlastnosti vyfukovaných fólií na bázi polyethylénu v závislosti na jejich složení.

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je posouzení vlivu obsahu technického recyklátu na fyzikální charakteristiky LDPE vyfukovaných fólií vyrobených v laboratorním měřítku a jejich porovnání s vlastnostmi folie vyrobené průmyslově.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martina Sobková
Student(ka)

doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem vlivu obsahu technického recyklátu na fyzikální charakteristiky vyfukovaných fólií. Cílem práce je laboratorní příprava série fólií s obsahem běžného fóliového LLDPE 0–100 % s přídavkem LDPE recyklátu a dále s přídavkem plniva, vápence. Na fóliích jsou provedeny následující zkoušky: tahová zkouška, diferenční kompenzační kalorimetrie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a konfokální laserová rastrovací mikroskopie. Stejná měření jsou provedena na fólii vyrobené průmyslově a je provedeno porovnání s vlastnostmi fólií vyrobených v laboratorním měřítku.

ABSTRACT

This work deals with the influence of quantity of recycled material on physical properties of blown-film. The task of this work is to prepare set of laboratory made films with amount of LLDPE granulate from 0 to 100 % with addition of LDPE recycled material and furthermore with addition of filler, calcite. The following methods were used for characterization of blown films: tensile test, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, confocal laser scanning microscopy. The same measurements were performed also on industrial made blown-film.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polyethylen, vyfukované fólie, extruze, recyklace, regranulát, tahová zkouška, diferenční kompenzační kalorimetrie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.

KEYWORDS

Polyethylene, blown-film, extrusion, recycling, regranulate, tensile test, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy.

CITACE

SOBKOVÁ, M. *Vlastnosti vyfukovaných fólií na bázi polyethylénu v závislosti na jejich složení*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 45 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za jeho ochotu, odborné vedení, cenné rady a čas, který se mnou strávil při řešení problematiky v experimentální části. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za pomoc při měření a vyhodnocování tahové zkoušky a konfokální mikroskopie. Nakonec děkuji paní Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za rady spojené s metodami DSC a FTIR.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Materiál na výrobu vyfukovaných fólií	8
2.1.1	Polyethylen	8
2.1.2	Jiné polymery	11
2.1.3	Aditiva	12
2.2	Technologie vyfukování	14
2.2.1	Výtlačné vyfukování.....	14
2.2.2	Vstřikovací vyfukování	17
2.3	Recyklace PE	18
2.3.1	Výroba regranulátu z PE odpadu.....	18
2.4	Metody testování fólií	20
2.4.1	Pevnost v tahu.....	20
2.4.2	Odolnost proti protržení.....	20
2.4.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).....	21
2.4.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	22
2.5	Využití PE fólií	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Materiál a příprava vzorků.....	23
3.1.1	Materiál.....	23
3.1.2	Příprava fólií	23
3.1.3	Příprava vzorků na tahovou zkoušku.....	24
3.2	Metody charakterizace	25
3.2.1	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací	25
3.2.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie	25
3.2.3	Tahová zkouška	25
3.2.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie	26
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	27
4.1	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací.....	27
4.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie.....	31
4.3	Tahová zkouška	35
4.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie	40

5	ZÁVĚR.....	42
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	43
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	45

1 ÚVOD

Po více než 50 let stále stoupá celosvětová produkce plastů, a to především ve formě obalových materiálů. S těmi se v běžném životě setkáváme denně, ať už se jedná o sáčky, tašky či fólie. Díky svým vlastnostem a především nízké ceně, začaly z trhu vytlačovat tradiční materiály jako je sklo a papír.

Vzhledem ke stále se prohlubujícímu problému s vyčerpáváním nerostných surovin a neudržitelným množstvím plastového odpadu se dnes člověk snaží najít jiné alternativy výroby plastů. Velká část výzkumu v oblasti obalových materiálů se tedy zaměřuje na výrobu biologicky odbouratelných materiálů. Zatím ale není tato oblast vědy schopná plně nahradit obalové materiály, jak je známe dnes. Druhou možností je recyklace. Recyklovaný materiál lze získat např. z odpadu vzniklého při výrobě nebo ze starých použitých plastů a poté ho znovu využít k výrobě nových plastových výrobků, např. obalů. Tyto výrobky mají svá omezení, přesto lze tímto způsobem významně šetřit přírodní zdroje, snížit ekologickou zátěž na prostředí a zároveň i náklady na výrobu. Recyklované suroviny jsou totiž levnější než nově vyrobené. Přesto recyklace a znovuoobnovování plastových výrobků zaostává za masovou produkcí a obrovské množství plastů končí ročně v přírodě a oceánech.

S ohledem na výše zmíněné skutečnosti se tato práce zabývá výrobou obalových fólií z recyklovaného materiálu. Metodou vyfukování budou připraveny fólie s různým obsahem recyklovaného LDPE regranulátu s přídavkem běžného fóliového LLDPE a dále s přídavkem plniva, vápence. V závislosti na složení jednotlivých fólií, budou charakterizovány jejich vlastnosti. Použitý LDPE regranulát je certifikovaný, což dává zákazníkovi jistotu, že recyklace a následné zpracování výrobku proběhlo s ohledem na životní prostředí a splňuje vysoké standardy. Vyrobené fólie by tedy se zvyšujícím se procentuálním množstvím recyklovaného LDPE, měly být šetrné k životnímu prostředí a navíc méně nákladné na výrobu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část se zabývá vhodnými materiály pro výrobu vyfukovaných polyethylenových (PE) fólií, jejich samotnou výrobou a následnou recyklací. Dále jsou zde představeny některé metody charakterizující vlastnosti jednotlivých fólií.

2.1 Materiál na výrobu vyfukovaných fólií

Mezi materiály na výrobu vyfukovaných fólií patří dvě velké skupiny a to polymery a aditiva. Přestože lze fólie vyrábět z mnoha typů polymerů, nejčastěji se vyfukují z různých druhů polyethylenu. Téměř vždy se k polymerům přidávají aditiva, která dodávají výrobkům požadovaný vzhled, vlastnosti nebo finanční výhody. [1]

2.1.1 Polyethylen

Vyfukované fólie se dnes využívají v mnoha odvětvích, ale největší zastoupení nacházejí v obalovém průmyslu. Takovéto produkty vyžadují vhodnou kombinaci zpracovatelských vlastností a nízkých nákladů, což činí z polyethylenu ideální polymer pro většinu aplikací. Jeho nízká cena je způsobena relativně snadným a levným získáváním petrochemických surovin, ropy a zemního plynu, ze kterých jsou monomery PE vyráběny rektifikací a krakováním. Dalším pozitivem je jeho snadná zpracovatelnost nejrůznějšími technologickými postupy. [2]

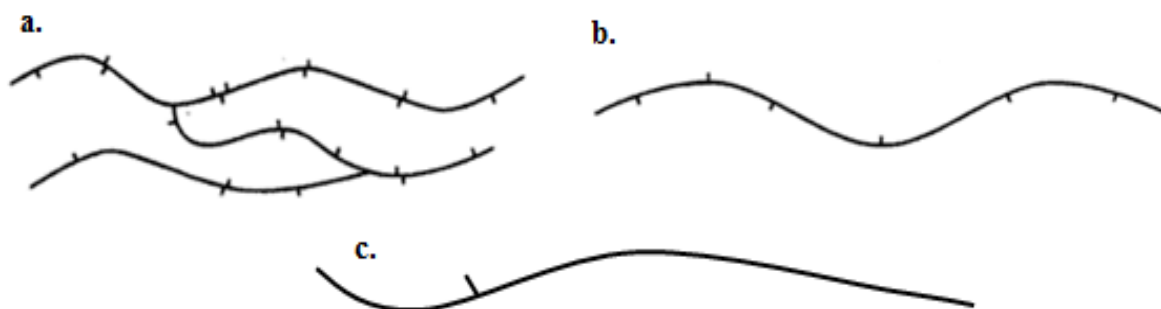
V případě PE má na rozmanitost vlastností vliv molární hmotnost a míra větvení řetězců, s čímž souvisí i rozdíly v obsahu krystalické fáze. Na základě různé krystalinity má každý typ PE jinou hustotu a právě hustota polymeru se spolu s charakterizací řetězce stala stavebním kamenem pro třídění polymerů, které je uvedeno v tabulce 1. S tím souvisí rozdíly ve tvaru polymerního řetězce (obr. 1), které se různí dle polymeračního mechanismu. [2]

Tabulka 1: Třídění PE podle hustoty [2]

Typ	Zkratka	Hustota (g/cm ³)
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (ultra-low density)	0,888–0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (low density)	0,910–0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (linear low density)	0,918–0,955
PE se střední hustotou	MDPE (medium low density)	0,925–0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (high density)	0,941–0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (high molecular weight HDPE)	0,944–0,954
PE s ultra vysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (ultra-high molecular weight HDPE)	0,955–0,957

PE je tuhá látka, která je v podobě fólie elastická s voskovitým charakterem a téměř průhledná. Transparentnost vzrůstá s rozvětveností. Teplota tání se pohybuje v rozmezí od 105 °C do 136 °. Za normální teploty odolává vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně

kyselin, zásad, solí jejich roztoků a polárním rozpouštědlům. PE nepropouští vodní páru a je mrazuvzdorný. Má výborné elektroizolační vlastnosti a je zdravotně nezávadný. Použitelnost PE je omezena nízkým bodem měknutí, sklonem k oxidaci, nízkou pevností v tahu a hořlavostí. Podléhá studenému toku, má malou odolnost vůči nepolárním rozpouštědlům a pod napětím praská. Se zvyšující se krystalinitou roste jeho chemická odolnost. [3]



Obr. 1: Struktura jednotlivých druhů PE: a. LDPE b. LLDPE c. HDPE [4]

Průlom ve výrobě PE nastal v roce 1955, kdy Karl Ziegler objevil způsob nízkotlaké polymerace ethyleny za použití katalyzátorů připravených z alkylderivátů hliníku a chloridu titaničitého. Do té doby panoval všeobecný názor, že ethylen lze polymerovat pouze za vysokého tlaku. Za průmyslovou aplikaci tohoto objevu se zasloužil Giulio Natta a později byla oběma pánům udělena Nobelova cena za chemii. Dnes se PE zpracovává nejčastěji dvěma způsoby a to buď za vysokého tlaku radikálovou polymerací, přičemž vzniká rozvětvený řetězec LDPE nebo koordinační polymerací na komplexech chromu, přičemž nedochází k větvení, reakce je stereospecifická a vzniká tedy lineární HDPE. Do procesu výroby lze zahrnout také aditiva, jako jsou například barevné pigmenty, antioxidanty, nukleární činidla aj. Další možností jak získat PE je z obnovitelných zdrojů, např. cukrové třtiny. Tento způsob je ale několikrát dražší než výroba z ropy. Má však velký potenciál do budoucna, jelikož zásoby ropy na planetě ubývají. [5]

Pro další využití PE je důležitá jednoduchost, se kterou lze polymer přeměnit z granulí na vstříkovaný nebo vyfukovaný výrobek atd. Všechny druhy PE se dodávají ve formě granulí, které se nejlépe zpracovávají. Prášek není vhodný, protože v násypkách vytváří takzvané mosty, které brání průchodu materiálu do stroje a práší. Dále je pro zpracovatele velmi důležitá kvalita dodaného PE granulátu, proto na trh přicházejí produkty v kvalitách přímo určených pro jednotlivé technologie zpracování – extruze, vstříkování, vyfukování. [2]

Každý typ PE nalézá své využití podle toho, zda je žádoucí vysoká vláčnost rozvětvených typů, která se využívá při vyfukování fólií nebo vyšší pevnost lineárního PE, což je vhodné pro vstříkování, kdy lze zhotovovat předměty s tenkými stěnami, tedy levnější. Převážná většina produkce rozvětveného PE je zpracovávána na fólie, od těžkých izolačních a technických obalů přes pigmentované fólie až k tenkým sáčkům. Dalším hospodářsky velmi významným aplikačním polem je opláštění vodičů a kabelů. Novinkou v oblasti využití PE jsou umělé klouby nebo neprůstřelné vesty, které se vyrábějí z UHMW-HDPE. [4]

Nízkohustotní polyethylen (LDPE)

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací za extrémně vysokého tlaku (150–300 MPa) a teploty (okolo 200 °C). Nejčastěji využívané typy reaktorů jsou – trubkový reaktor a autokláv. Charakteristickým znakem vysokotlaké radikálové polymerace ethyleny je přenos radikálu na polymer, což vede ke tvorbě dvojího typu polymerního řetězce. Intermolekulárním přenosem dochází k dlouhému větvení, které především v autoklávových reaktorech v důsledku široké distribuce rezistenčních časů probíhá ve větším rozsahu i na již vzniklých postranních větvích. [4]

LDPE je vysoce větvený polymer (v průměru lze na jedné molekule napočítat 3 dlouhé větve a asi 30 krátkých). Je tedy převážně amorfni s malým podílem krystalinity, což má za následek vyšší transparentnost a tažnost v porovnání s ostatními typy PE. Tyto a další vlastnosti zmíněné v tabulce 2 z něj dělají vhodný materiál pro výrobu fólií. [6]

V posledních letech roste spotřeba LLDPE a HDPE, zatímco výroba LDPE původní technologií klesá. Umožňuje totiž jen produkci omezeného sortimentu s omezeným rozsahem indexu toku a hustoty. Kvůli četnému větvení, jímž se LDPE liší od ostatních typů PE je však v některých oblastech jen těžko nahraditelný. [2]

Tabulka 2: Srovnání typických vlastností LDPE a LLDPE [2]

Vlastnosti	LDPE	LLDPE
Hustota [g/cm ³]	0,915–0,935	0,910–0,925
Teplota tání [°C]	106–112	125
Pevnost v tahu [MPa]	7–17	14–21
Prodloužení při přetržení [%]	100–700	200–1200
Modul pružnosti [MPa]	415–795	248– 365
Teplota skelného přechodu [°C]	-120	-120
Tažnost [%]	100–965	350–850

Lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE)

LLDPE je v podstatě lineární PE s velkým počtem krátkých větvení. Obvykle se vyrábí kopolymerací s delšími řetězci olefinů, např. 1-butenem, 1-hexenem, 4-methyl-1-pentenem nebo 1-oktenem za využití roztokových nebo fluidních procesů obdobně jako HDPE. Pro zjednodušení se vžilo pro některé komonomery označení jako C4 pro 1-buten, C6 pro 1-hexen atd. [4]

LLDPE se vyrábí buď polymerací v roztoku, což platí pro komonomer oktenu nebo v plynné fázi, kdy se takto polymerují komonomery butenu a hexenu. LLDPE z butenu se v současné době využívá především na výrobu sáčků nebo jako plnivo, protože je levnější v porovnání s ostatními kopolymerem. LLDPE vyrobený z hexenu nebo oktenu se vyznačuje lepší odolností proti protržení a lepší přilnavostí. Ve srovnání s LDPE má LLDPE vyšší tažnost a pevnost v tahu. Stupeň krystalinity výsledného LLDPE bývá menší než 45 % oproti LDPE, což je dáno vedlejšími řetězci α -olefinů. Má dobrou odolnost vůči chemikáliím

a dobré elektrické vlastnosti. Na druhou stranu je výroba LLDPE složitější a výsledný produkt má horší tepelně izolační vlastnosti a nižší lesk. [6]

Při výrobě hrají velkou roli použité katalyzátory, které mění výsledné mechanické vlastnosti výrobku. Bylo zjištěno, že při použití katalyzátoru na bázi chromu má tavenina LLDPE nejlepší vlastnosti na zpracování. Při vyfukování se vyznačuje vysokou stabilitou proti tvorbě bublin a lze ji velmi rychle odtahovat. Nevýhodou takto vyrobených fólií je jejich matnost a horší odolnost proti protržení. [7]

Dalšími katalyzátory jsou metallocenové sloučeniny, kde se na centrální kovový kation vážou dva cyklopentadienylové anionty. Tvarem připomínají sendvič, proto se někdy v literatuře vyskytují pod názvem sendvičové sloučeniny. Katalyzátory metallocenového typu umožňují polymeraci i kopolymeraci ethylenu a vyšších α -olefinů. Nevýhodou metallocenové vyfukované LLDPE taveniny je nutnost pomalého odtahu při zpracování a celkově má nižší rozsah zpracovatelnosti. Má však nejlepší optické a velmi dobré mechanické vlastnosti. Takovýto typ fólie umožňuje vizuální kontrolu stavu zboží a zároveň je výrobek chráněn díky dobré houževnatosti a vysoké pevnosti proti protržení. [7]

Vysokohustotní polyethylen (HDPE)

HDPE je označován jako lineární nebo nízkotlaký PE. Dnes se vyrábí třemi základními technologickými postupy – roztokovým, suspenzním a v plynné fázi. Nejstarším a dodnes využívaným postupem je suspenzní (slurry) proces, který spočívá ve srážecí polymeraci ethenu v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla, při teplotách, kdy je polymer v rozpouštědle nerozpustný. Stejně jako při výrobě LLDPE jsou využívány různé katalyzátory, které poskytují produkty specifických vlastností. [2]

HDPE fólie se používají pro balení širokého spektra výrobků, pro výrobu varných sáčků, izolačních lepenek a jako polotovar svařovaných produktů. Fólie z HDPE se vyznačují charakteristickou šustivostí, mléčným zabarvením, jsou bez zápachu a stejně jako ostatní druhy PE fólií jsou vhodné pro přímý styk s potravinami. Oproti LDPE fóliím mají matnější strukturu, vyšší pevnost, jsou více zakalené a nejsou smrštitelné. Obecně jsou HDPE fólie více chemicky odolné, což je dáno jejich lineární strukturou. [4]

Mimo fólie lze HDPE využít také na výrobu hraček, trubek pro plynové a odpadové rozvody a lahví. V poslední době se také začal používat při výrobě kompozitního materiálu na bázi dřeva – woodplastic, což jsou materiály používané v interiérech jako imitace dřeva. [8]

2.1.2 Jiné polymery

Polypropylen (PP) se vyrábí podobně jako HDPE v plynné fázi nebo v suspenzi. PP je v porovnání s PE více krystalický a má vyšší bod tání. Zároveň je pevnější a tužší. Využívá se na aplikace vyžadující větší tepelnou odolnost a pevnost. V dnešní době bývá PP syntetizován pomocí metallocenových katalyzátorů, které poskytují lepší vlastnosti produktu (vyšší pevnost, bod tání, transparentnost atd.). Vyrábí se i kopolymery PE/PP, které nacházejí uplatnění v obalovém průmyslu díky vyšší transparentnosti, způsobené nižší krystalinitou. [9]

Ethylenvinylacetát (EVA) je kopolymer PE, který se vyrábí radikálovou vysokotlakou polymerací. Vlastnosti kopolymeru závisí na obsahu vinylacetátové složky, obvykle okolo

5–20 %. Vinylacetátová složka dodává řetězci polaritu a adhezi, a tak zlepšuje kompatibilitu polymeru. Tato vlastnost se využívá u koextrudovaných produktů, na výrobu potravinářských a elektronických obalů. [1]

Ethylenvinylalkohol (EVOH) kopolymer je významný svou odolností vůči oxidaci. Proto se používá jako chránicí vrstva u potravinových fólií. Zároveň je rozpustný ve vodě, takže je vhodný jako obal pracích detergentů, který se postupně rozpouští a uvolňuje prášek. [1]

Mimo jiné lze vyfukovat fólie také z polyamidů, polyuretanů, polystyrenu, polyvinylchloridu atd. [1]

2.1.3 Aditiva

Jako aditiva se označuje široké spektrum chemikálií, které se přidávají do plastů. Téměř všechny polymery jsou dnes vyráběny v kombinaci s minimálně jedním typem aditiva. Tato důležitá část materiálu určuje konečné chování, vzhled a vlastnosti plastů jako je např. pevnost, barva, pružnost nebo cena. Zároveň hrají velkou roli při zlepšování kvality zpracování plastů. [10]

Aditiva mohou být do polymeru přidána dvěma způsoby, a to buď tak, že je výrobce polymeru přidá do surového materiálu nebo jsou smíchány s polymerem před extruzí. Mezi nejběžněji používaná aditiva při vyfukování PE fólií patří antioxidanty, antistatické prostředky, barviva, maziva aj. [1]

Antioxidanty

Vzdušný kyslík způsobuje degradaci polyolefinů. V makromolekulárních řetězcích vznikají hydroperoxidové skupiny O-O-H, které se snadno štěpí na radikály. Ty zahajují řetězovou oxidační reakci vedoucí k degradaci polymeru. Dlouhé řetězce se štěpí na kratší a materiál ztrácí mechanické vlastnosti. Protože oxidační chemické reakce se mohou různit, obsahují v sobě antioxidanty obvykle dva typy struktur. Primární, většinou fenoly nebo aminy, které přerušují řetězovou autooxidační reakci tím, že zachycují volné radikály vzniklé oxidací, a tak reakci terminují. Sekundární antioxidanty, např. thioestery, neutralizují již vzniklé reaktivní skupiny, na kterých by další oxidace mohla probíhat. [10]

Ve vyšších teplotách (při extruzi) se proces degradace rapidně zrychluje, proto jsou antioxidanty přidávány do polymeru už při jeho samotné výrobě. Zajišťují tak stabilitu polymeru v průběhu jeho zpracování a dlouhodobě chrání výrobek před degradací v průběhu jeho užívání. [1]

Antistatické prostředky

Antistatické prostředky slouží k odstranění povrchového elektrostatického náboje vzniklého třením. U mnohých polymerů dochází k vzniku statické elektřiny během zpracování, např. když fólie prochází systémem válců. Antistatika pomáhají rozptýlit statické náboje tím, že absorbují vlhkost ze vzduchu, a tak zvýší vodivost materiálu. [1]

Chemickou podstatou jsou antistatika silně hydrofilní nebo elektricky vodivé látky obsahující dusík, fosfor nebo kyslík. Mezi nejběžnější antistatika patří aminy (N-(3-dodecyloxy-2hydroxypropyl)ethanolamin) nebo organické fosfáty. [10]

Antiblokovací prostředky

Antiblokovací prostředky brání přilepení jednoho povrchu polymeru na druhý. K tomu nejčastěji dochází při vyfukování, kdy se fólie navíjí na válec a obě poloviny bubliny jsou stlačeny k sobě. [1]

Barviva

Dalším a asi nejpopulárnějším aditivem v plastovém průmyslu jsou barviva. Především jsou používána kvůli své estetické hodnotě, mohou ale nést i druhotné funkce, jako je např. absorpce ultrafialového záření. Nejběžnější formy barviv jsou předbarvené sloučeniny, barevné koncentráty, suchá nebo tekutá barviva. U předbarvených sloučenin bylo již při výrobě polymeru přidáno barvivo. Takovýto materiál slouží k přímému použití a je pro zpracování nejsnadnější, ale zároveň nejdražší. Druhou možností je barevný koncentrát, který je obvykle ve formě granulí. Ten obsahuje vysoké procento barviva v kompatibilním polymerním nosiči. Obvykle se k polymeru přidává 2–4 % barviva a společně se smíchají v extruderu. Tato metoda představuje nejpopulárnější barvení plastů, neboť je snadná a cenově dostupná. Třetím typem jsou suchá barviva, která v sobě nemají polymerní nosič a jsou tedy použitelná na velký rozsah polymerních materiálů. Jejich zpracování je však náročné. V neposlední řadě se na trhu objevují tekutá barviva, která se přidávají jen v 1 % celkové hmotnosti materiálu, na druhou stranu je třeba pumpa k jejich dávkování. [1]

Barviva se dále dělí na pigmenty a barvy. Pigmenty mohou mít jak organický tak anorganický charakter a jsou nerozpustné v běžných rozpouštědlech. Špatně se rozptylují v materiálu, jelikož mají tendenci k tvoření aglomerací pigmentových částic, které způsobují skvrny. Anorganické pigmenty byly kdysi založeny převážně na těžkých kovech, jako je olovo nebo kadmium. Byl však zjištěn jejich negativní efekt na zdraví a proto jsou dnes všechna barviva vyráběna bez těžkých kovů. Barvy jsou organického původu a poskytují širší škálu ostrosti a sytosti oproti pigmentům. Rozpouštějí se v polymeru a jsou tak dobře zpracovatelné. Jejich nevýhodou je teplotní nestabilita. [1]

Maziva

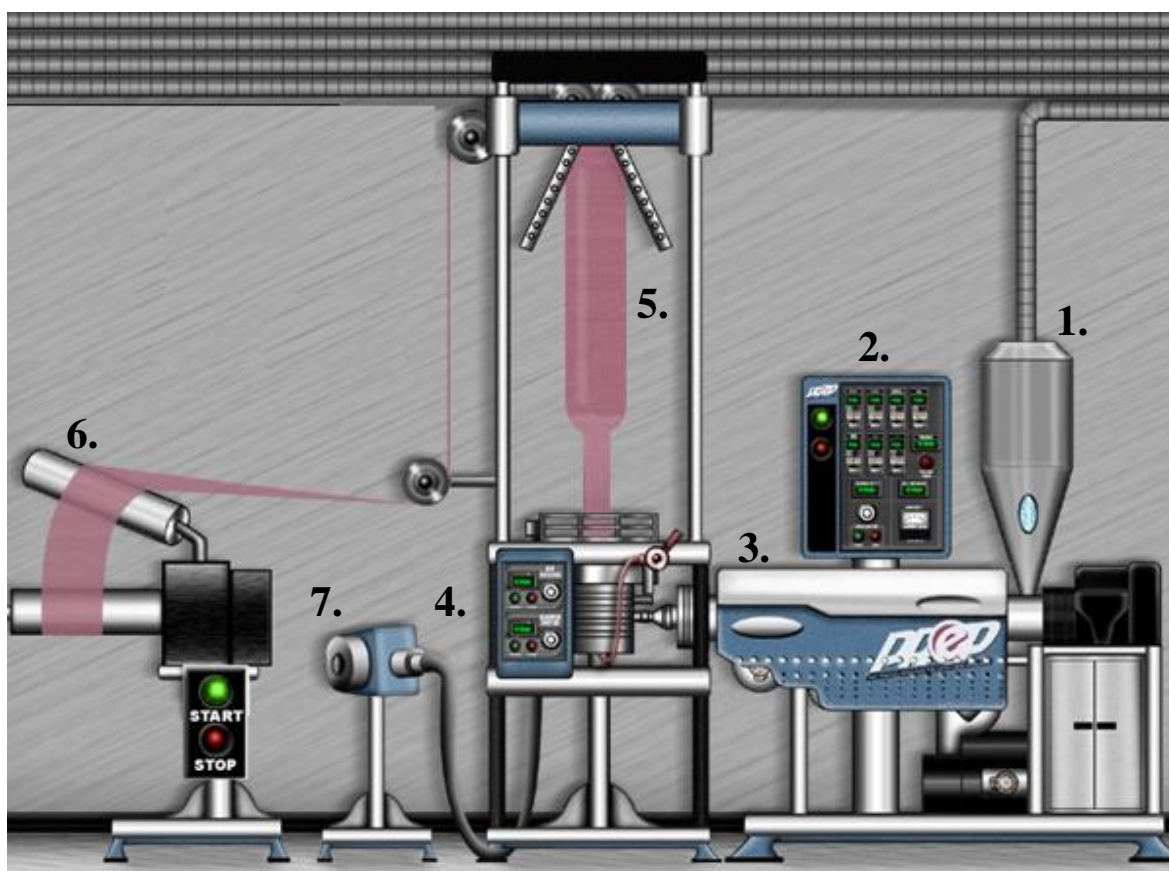
Při výrobě fólií se také často jako aditivum používají maziva pro vnitřní a vnější použití. Vnější snižuje tření mezi povrchem polymeru a zpracovatelským zařízením, a tak zabraňuje tvorbě povrchových prasklin. Vnitřní lubrikant snižuje tření mezi molekulami polymeru, a tím snižuje viskozitu taveniny. U těžko zpracovatelných polymerů tak maziva mohou snížit náklady na energii. Mezi běžně používané lubrikanty patří parafinové vosky. [10]

2.2 Technologie vyfukování

Vyfukování je technologický proces, při kterém vznikají duté a tenkostěnné výrobky (lahve, tuby, kanystry, fólie ...). Dá se provádět dvěma způsoby a to buď výtlačným, nebo vstřikovacím vyfukováním. Takto se zpracovává především PE, PP a polyethylentereftalát (PET). Materiál se musí zahřát do plastického stavu, kdy hmota vykazuje potřebnou tvarovatelnost, ale přitom si stále udržuje dostatečnou soudržnost. Vyfukováním lze vytvořit i vícevrstvé fólie, kdy se koextrudují různé polymerní materiály přes vícevrstvou vyfukovací hlavu. [11]

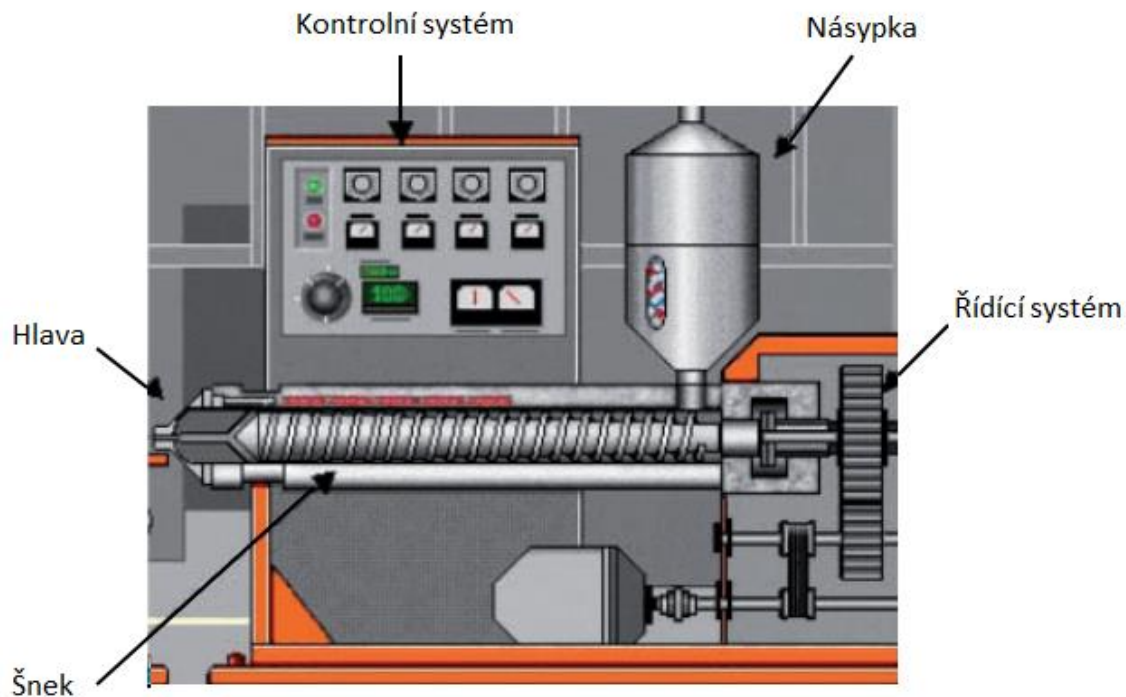
2.2.1 Výtlačné vyfukování

Tato technologie se dnes využívá převážně na produkci fólií z HDPE, LDPE, PP, PVC, PA a PET, které se vyrábějí na výtlačných linkách opatřených vyfukovací hlavou. Hlavní částí vytlačovacího procesu je extruder, který kontinuálně zahřívá a homogenizuje materiál přicházející do extruderu skrz násypku. Takto promíchaná tavenina je vytlačována extruderem do vyfukovací hlavy, kde dochází k rozfuku a tvarování fólie. Ta poté prochází přes systém válců a navíjí se na roli. Při výtlačném vyfukování můžeme nastavit teplotu taveniny, rychlost výstupu taveniny, rychlost odtahu, vnitřní objem taveniny a chlazení, čímž se primárně mění průměr fólie, její tloušťka (0,015–0,3 mm). Celý proces vyfukování PE fólie je zobrazen na obrázku 2. [1]



Obr. 2: Schéma procesu výtlačného vyfukování: 1. násypka, 2. kontrolní jednotka, 3. extruder, 4. vyfukovací hlava, 5. polymerní bublina, 6. systém válců, 7. chladicí jednotka [1]

Úkolem extruderu je dodávat do vyfukovací hlavy homogenní materiál při konstantní teplotě a tlaku. To znamená, že vystupující materiál musí mít minimální odchylky teplot a tlaku v tavenině v závislosti na čase i místě. Tyto aspekty mají velký vliv na výsledný produkt. Extruder se skládá z pěti hlavních komponentů, a to z řídicího systému, násypky, šneku, a kontrolního systému (obr. 3). Na extruder je dále napojena vyfukovací hlava. [12]

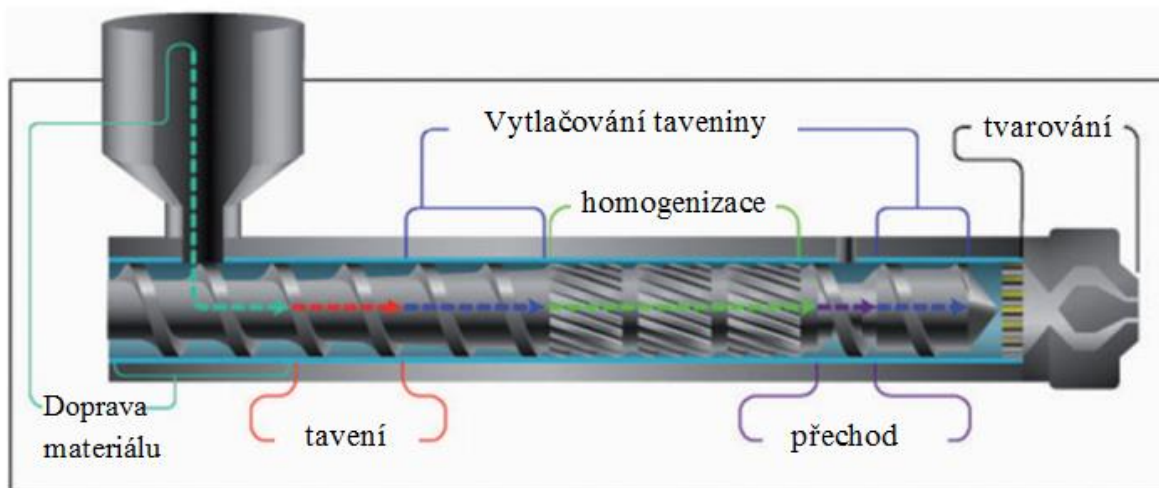


Obr. 3: Schéma extruderu [1]

Motor řídicího systému poskytuje energii, která pohání šnek. Energie se spotřebovává na vznik taveniny z granulovaného polymeru, dopravení viskózní taveniny přes šnek a k vhánění roztaveného polymeru do vyfukovací hlavy. Motory extruderu bývají obvykle elektrické a ty jsou neefektivnější ve vysokých otáčkách. Nominální rychlost motoru extruderu je 2000 ot/min. Takto vysoká rychlost otáčení šneku by však byla škodlivá pro polymerní materiál. Docházelo by k vysokému smykovému tření, tedy vysokým teplotám a tím pádem k degradaci polymeru. Z toho důvodu se rychlost otáčení snižuje převodovkou, která způsobuje, že nominální rychlost otáček šneku se sníží na 100 až 200 min^{-1} . [1, 13]

Šnek je rozdělený do tří geometrických částí: dopravní, přechodná a měřicí. Existuje mnoho designů šneků, ale hloubka závitů bývá obvykle největší v dopravní sekci a nejmenší v měřicí. Na obrázku 4 jsou vidět jednotlivé funkční zóny extruderu. Jak polymer prostupuje extruderem v různých formách (granule, tavenina), interaguje s jednotlivými komponenty (násypka, šnek, válec) a dochází k procesům (tavení, homogenizace, vytlačování), které vedou k finálnímu extrudovanému produktu. První transportní zóna zahrnuje transport polymeru z násypky do šneku a průchod šnekem, dokud nezačne tavení. Tavicí zóna slouží k přeměně polymeru z pevného do kapalného skupenství. Tato zóna začíná obvykle po třetím až pátém závitě šneku. Dodání tepla do polymeru probíhá dvěma způsoby a to vedením z válce, ve kterém je umístěn šnek a přestupem mechanického tepla vzniklého třením během

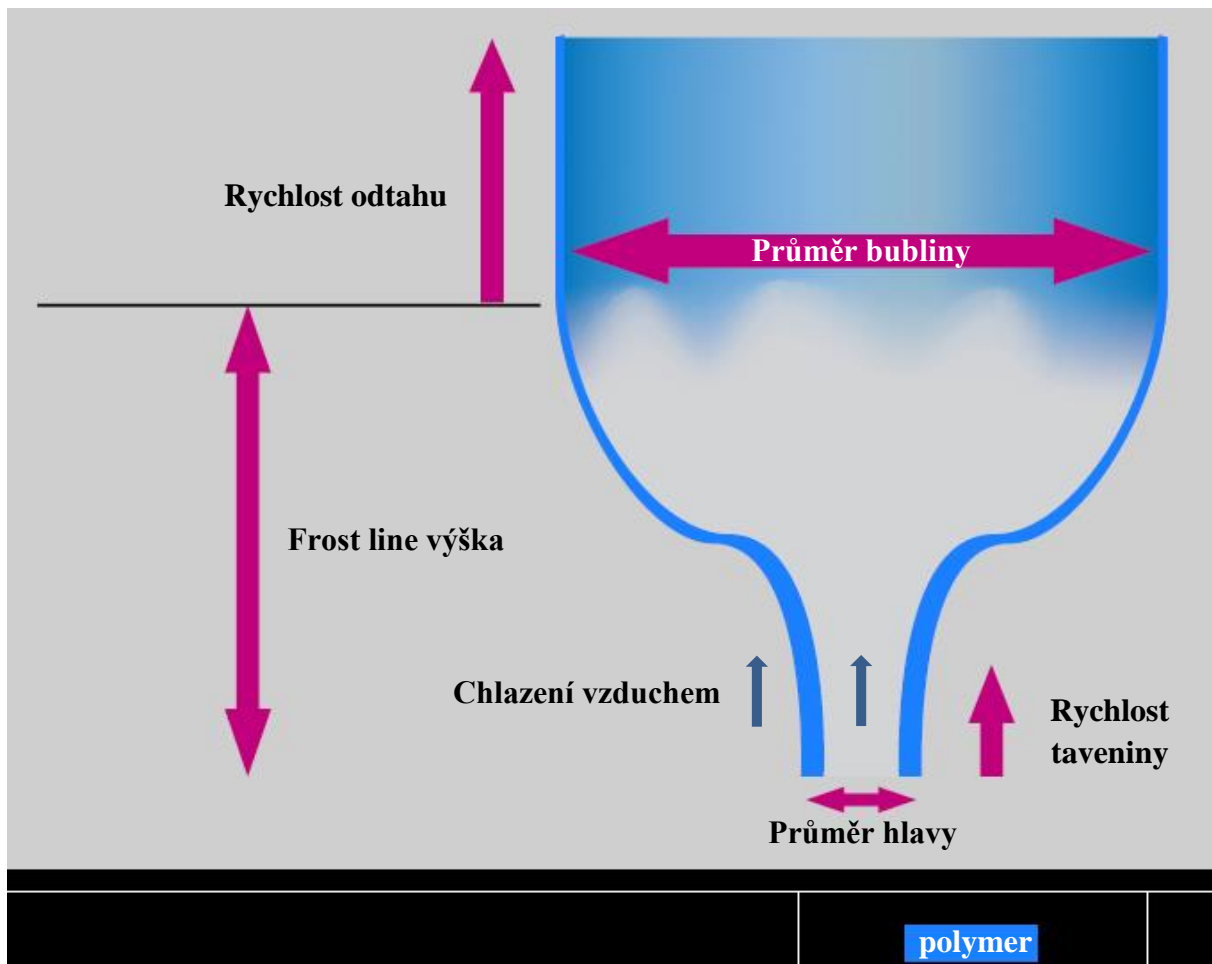
rotace šneku. Na větším extruderu dodává více než 80 % tepla třecí síla vzniklá rotací šneku. Je to způsobené tím, že k tavení dochází blízko válce a vzniká tak vrstva roztaveného materiálu, která odděluje stěnu válce od pevného polymeru. Přestup tepla k pevným částicím je tedy neefektivní, protože musí projít i přes už roztavenou vrstvu polymeru. Naopak třením z rotace vzniká na rozhraní pevné a kapalné fáze a maximum energie se koncentruje v místě, kde dochází k tavení. To znamená velkou energetickou úsporu, protože šnek musí rotovat tak jako tak, aby dopravil materiál do vyfukovací hlavy. Na konci přechodné sekce je tavení ukončeno a dochází k vytlačování. Smyslem je dopravit taveninu na konec extruderu a vytvořit tlak na překonání odporu proti toku v hlavě extruderu. V homogenizační zóně dochází k rozptýlení a změně velikosti částic v tavenině. Většina extruderů je vybavena speciálním homogenizačním hardwarem, jako je např. statický mixer, který je umístěn za šnekem mezi koncem válce a začátkem hlavy nebo homogenizační prvky, což jsou designové změny přímo na šneku. V přechodné části dochází k odstranění nežádoucích plynů z taveniny, které odcházejí odzdušňovacím ventilem. Smyslem tvarování je formovat taveninu do tvaru, který se blíží finálnímu výrobku. [1, 14, 15]



Obr. 4: Funkční zóny extruderu [1]

Účelem vyfukovací hlavy je dopravit roztavený polymer z extruderu ke konci hlavy ve formě tenkého filmu, který obvykle vystupuje vertikálně nahoru. Tavenina musí procházet hlavou hladce a bez zadržování, abychom dosáhli vysoce kvalitní fólie. Jinak by mohlo docházet k vizuálním nebo strukturním defektům. Bublina (obr. 5) má obvykle menší průměr a větší tloušťku na výstupu a jak se vyfukuje, postupně přechází k většímu průměru a tenčí fólii. Jak bublina putuje nahoru v tekutém stavu, dosáhne nakonec teploty, kde se z ní krystalizací stává pevná látka. Vzdálenost mezi výstupem z hlavy a místem ztuhnutí se nazývá frost line výška. Nad touto hranicí už nedochází k rozpínání polymeru a bublina má na pohled konstantní poloměr i tloušťku. Na konečném tvaru bubliny se podílí rychlost výstupu taveniny (řízená rychlostí otáčení šneku do vzniku pevné fólie), rychlost odtahu (od místa s konstantním průměrem je rychlost polymeru řízená rychlostí otáčení válců), vnitřní objem bubliny (objem vzduchu obsažený uvnitř bubliny od výstupu z hlavy k válci,

který způsobuje tlak na stěny fólie) a chlazení. Bublina je chlazená velkým množstvím vzduchu, který působí na fólii jak z vnitřní, tak z vnější strany. Tři procesy odpovědné za efektivní chlazení jsou rychlost, teplota a vlhkost vzduchu. Aby se stihla fólie ochladit před navinutím na válec, musí být chladicí věže na vyfukované PE fólie dostatečně vysoké. [1, 16]



Obr. 5: Charakteristika geometrie vyfukované polymerní bubliny [1]

2.2.2 Vstřikovací vyfukování

Vstřikovací vyfukování se používá při výrobě dutých těles menších rozměrů, které mají členitý tvar. Princip spočívá v tom, že se do formy nastříkne tavenina na speciálně upravený trn (obvykle z ocele). Takto je vytvořen předlisek neboli polotovar a to včetně dna i hrdla. V následující fázi se předlisek ohřeje do plastického stavu, ve formě se vyfoukne na požadovaný tvar a nakonec se nechá vychladnout. [3]

Výhodou takového technologického postupu je vysoká kvalita povrchu výrobku, jejich rovnoměrnost, co do hmotnosti i objemu a rozměrová přesnost. Dalším pozitivem je to, že takto vyrobené produkty jsou bezešvé a nevzniká mnoho technologického odpadu. Mezi nevýhody vstřikovacího vyfukování patří vyšší provozní náklady, potíže s nerovnoměrnostmi tloušťky stěny nádoby a navíc nelze vyrábět asymetrické předměty. Tímto způsobem lze

zpracovávat polyolefiny, polystyren, akrylonitrilbutadienstyrenové terpolymery, polykarbonáty, polyakryláty a polyestery. [3, 11]

2.3 Recyklace PE

S recyklací plastů jsou spojeny dva základní problémy: plasty se musí roztřídit a recyklace musí být ekonomicky výhodná. Mezi další komplikace patří mísení pigmentů a barev, obtížná kontrola kvality a změny ve struktuře plastu, ke kterým může dojít např. oxidací. Z těchto důvodů bude mít recyklovaný materiál téměř vždy nevýhody oproti čistému materiálu. Hlavní výhodou recyklovaného materiálu je nižší cena. [17]

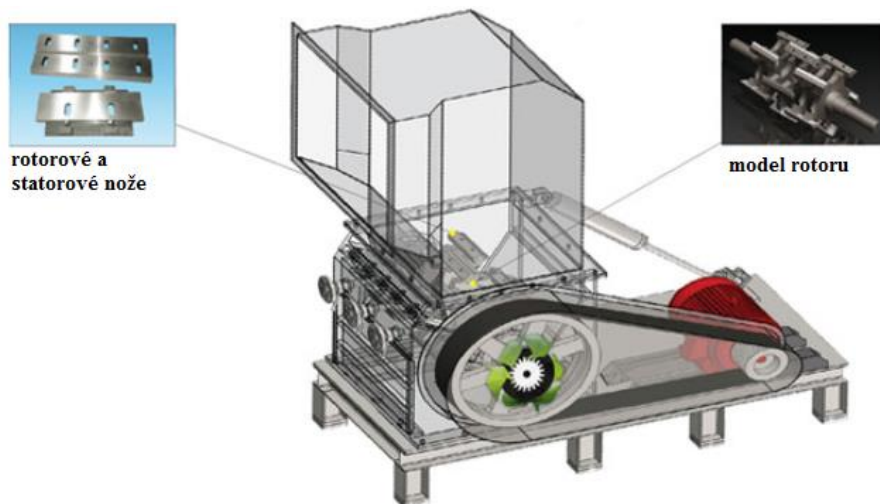
Při všech technologických zpracováváních PE, vzniká odpad. Vzhledem k tomu, že se PE využívá především v obalovém průmyslu, vzniká mnoho odpadu také u koncového zákazníka. Takovýto odpadní materiál lze zpracovat pomocí sekání, drcení a opětovné granulace, čímž vzniká regranulát, tedy recyklovaný PE. Takto připravený materiál se může a nemusí smíchat s čistým granulátem a opět použít ve výrobě. V závislosti na procentuálním složení regranulátu a čistého granulátu, může docházet ke snížení fyzikálně-mechanických vlastností i povrchového vzhledu. Silně namáhané plasty se obvykle negranolují, jelikož by nesplňovaly požadované vlastnosti. [10]

Z důvodu recyklace zavedla instituce Plastic Bottle Institute of the Society of the Plastics Industry v roce 1988 systém identifikace plastového odpadu. To bylo nezbytné kvůli zaměňování jednotlivých materiálů. Recyklační symbol se skládá z šipek ve tvaru trojúhelníku, které symbolizují recyklaci a z čísla označující jednotlivé materiály (HDPE má číslo dvě, LDPE čtyři). [10]

2.3.1 Výroba regranulátu z PE odpadu

Při zpracování je PE odpad nejprve podrcen na drtičích a mlýnech, kde dochází k rozmělnění materiálu. Velikost částic je přitom nahodilá a charakterizuje se distribuční křivkou. Rozměr částic lze měnit změnou tlaku, řezu nebo tření, případně jejich kombinacemi. Podle požadovaného účinku bylo vyvinuto několik typů drtičů a mlýnů.

Nožové mlýny rozmělnují materiál pomocí řezného účinku mlecích strojů. Schéma takového mlýnu je zobrazeno na obrázku 6. V mlecím prostoru se otáčí rotor, na kterém jsou upevněny nože, zatímco ve skříni jsou upevněny statorové nože. Jejich počet a rozložení musí být volen tak, aby řez statorových nožů proti nožům rotoru nenastával současně po celé délce. Rotor je sestaven z několika částí, které jsou na hřídeli proti sobě pootočené. Řezné úhly se mění dle druhu zpracovávaného materiálu a jemnost materiálu se reguluje volbou světlosti otvorů. Materiál vstupuje do mlecího prostoru prodlouženou násypkou, která je přístupná skrz zpětný závěs. V této části bývá obvykle umístěn magnetický odlučovač kovů, který z odpadu odděluje kovové částice. Kdyby v materiálu zůstaly, mohlo by dojít k poškození mlýnu a znehodnocení regranulátu. Rozemletý materiál se z mlecího prostoru odsává přes rošt nebo děrovaný plech. Na nožových mlýnech se obvykle zpracovává PE, PP, PVC atd. Získaný produkt je polydisperzní a proto se musí zpravidla pro další zpracování tředit. Mimo nožové mlýny existují např. tlukadlové nebo kladivové mlýny, které plní stejnou funkci. [18]



Obr. 6: Schéma nožového mlýnu [19]

Vzniklá drť se třídí tak, že se vše nasype do velkých nádrží s vodou a na základě hustoty se materiál oddělí. PE/PP zůstane plavat na hladině, zatímco kontaminující látky jako je písek, sklo, kameny nebo jiné plasty klesnou ke dnu. Dále je materiál dopravován do pračky a vyprán. Pomocí velkých rotujících pádel se PE/PP materiál tře o sebe, což způsobí, že se malé nečistoty jako je papír nebo lepenka rozpadnou na malá vlákna a spolu s vodou odcházejí přes síto. Poté je materiál odvodňován tlakem a dosušen horkým vzduchem. Vypraná a vysušená drť se shromažďuje v zásobním síle, odkud se potom dávkuje pomocí pásového dopravníku do šnekového granulovacího stroje, kde přechází v taveninu. [20]

Granulovací stroje slouží k přípravě granulátu tj. tělísek zhruba pravidelných tvarů, obvykle malých válečků nebo hranolků. V případě PE se nejčastěji využívá technologie granulace do vody. Nože rotoru odřezávají vytlačovaný materiál a vzniklé granule padají přímo do vody. Regranulát je unášen proudem a zároveň chlazen. Přímé chlazení čela vytlačovací hlavy způsobuje problémy při vytlačování struny, a proto se využívají různé varianty tohoto zařízení. To má zamezit nežádoucímu úniku tepla do chladicí kapaliny. [17]



Obr. 7: Fotografie PE/PP odpadu při jednotlivých fázích recyklace [19]

Při zpracování čistého technologického odpadu není proces praní a sušení zařazen, jelikož se nepředpokládá přítomnost nežádoucích materiálů. Výsledný produkt lze přímo při regranulačním procesu obarvit dle přání zákazníka. Vyrobený regranulát se potom dopravuje do zásobního síla, kde se mícháním homogenizuje a plní se do ventilových pytlů

nebo do vaků typu big-bag, a takto se dále distribuuje. Fotografie jednotlivých fází recyklace jsou zobrazeny na obrázku 7. [20]

2.4 Metody testování fólií

Producenti vyfukovaných fólií zkoumají mechanické, teplotní, optické, fyzikální, elektrické a reologické vlastnosti, které se projeví na pevnosti v tahu, tažnosti, odolnosti proti protržení, četnosti tvorby rybiho oka, transparentnosti ... Pro producenty stejně jako pro odběratele je nezbytné znát vlastnosti fólie, aby mohli skloubit její cenu a využití. [1]

2.4.1 Pevnost v tahu

Zkouška tahem neboli tahová zkouška (ASTM D882, ČSN ISO 6383 [21]) stanovuje tahové vlastnosti materiálu. Při tahové zkoušce je vzorek podroben tahové deformaci, jejíž velikost s časem rovnoměrně roste (rychlost deformace je konstantní) [1]. Zkoušky se provádí na zkušebních tělesech připravených obvykle vyřezáním do tvaru oboustranných lopatek. Stejně jako u jiných statických zkoušek vzniká v zatížené části napětí, což je míra vnitřních sil, které vznikají v materiálu působením sil vnějších. Rozlišujeme normálové σ a tečné τ napětí. Výsledkem trhací zkoušky je graf závislosti napětí materiálu na deformaci. [30]

Pevnost v tahu (mez pevnosti v tahu) σ_p je smluvní hodnota napětí daného podílem největší zatěžující síly F , kterou snese zkušební tyč a původního průřezu tyče S_0 :

$$\sigma_p = \frac{F_{\max}}{S_0} \text{ [Pa]}. \quad (1)$$

Poměrné prodloužení ε je dáno poměrem změny délky Δl k původní délce zkušební tyče l_0 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (2)$$

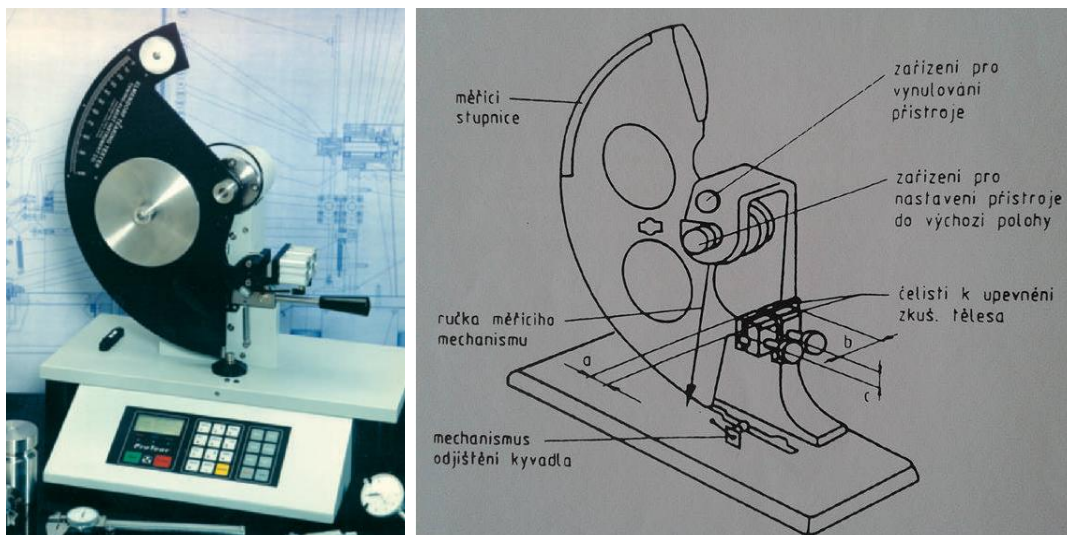
Tažnost δ je poměrné prodloužení vyjádřené v procentech původní délky:

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (3)$$

Jak pevnost v tahu tak prodloužení lze definovat v lokálních maximech, na mezi kluzu nebo při přetržení. Pevnost v tahu se měří na trhacím stroji, který umožňuje provádět deformaci vzorku různými rychlostmi až po jeho destrukci. [30]

2.4.2 Odolnost proti protržení

Oblíbená metoda využívaná na kontrolu kvality vyfukovaných fólií je Elmendorfova metoda (ASTM D1922), která měří odolnost proti šíření trhliny na danou vzdálenost, za daných podmínek zatěžování (obr. 8). Zkušební těleso s daným zářezem je vystaveno působení síly vzniklé energií kyvadla o známých rozměrech. Z energie vynaložené k roztržení zkušebního tělesa lze vypočítat odolnost materiálu proti dalšímu trhání. Metodu lze aplikovat na většinu druhů fólií. Odolnost proti protržení je úzce spjata s molekulovou orientací v průběhu vyfukování fólie. Často se zkouška provádí hned po výrobě fólie, především když je třeba změnit proces kvůli zvýšení odolnosti proti protržení. To se obvykle dělá tak, že se při výrobě zvýší zatížení ve svislém směru, čímž se změní orientace molekul. [1, 30]



Obr. 8: Fotografie (vlevo) a schéma (vpravo) zařízení na stanovení odolnosti proti dalšímu trhání Elmendorfovou metodou [1]

Další metodou na měření pevnosti proti protržení je dynamická zkouška dart impact test (ASTM D1709, ISO 7765). Těleso se zaoblenou špičkou (poloměr zakřivení 16 mm) a dlouhou stopkou, na které jsou umístěna kovová závaží, padá z výšky 660 mm kolmo k povrchu testované fólie. Fólie se zkouší při různém zatížení, dokud nedojde k jejímu částečnému nebo úplnému prasknutí. Jiná metoda (ASTM D4272) měří ztrátu kinetické energie hrotu při proražení fólie tak, že sleduje změnu času pádu hrotu bez přítomnosti fólie a při protržení fólie. Pokud kinetická energie hrotu převyší potřebnou práci na protržení testovaného vzorku, fólie se nejdříve protáhne a poté udělá hrot ve fólii kruhovou díru. Neporušená středová část vzorku přilne k povrchu hrotu. Rychlost natažení fólie se v průběhu testování snižuje a průměr natahované oblasti se zvětšuje. [1, 30]

2.4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie je jednou z nejpoužívanějších metod termické analýzy, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystaveného teplotnímu režimu. Při DSC se měří míra absorbovaného nebo uvolněného tepla vzorkem při fyzikálně-chemických změnách. V průběhu testu je vzorek společně se srovnávacím vzorkem ohříván a chlazen definovanou rychlostí. Přístroj vyrovnává momentální rozdíly teplot vzorku a referenčního vzorku, což způsobuje vygenerování signálu, který úzce souvisí s fázovou změnou ve vzorku. Měření obvykle probíhá v teplotních rozmezech od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ v inertní atmosféře dusíku. Vzorek je umístěn do pánvičky, která bývá obvykle vyrobena z hliníku, jako z vodivého kovového materiálu pro zaručení větší intenzity tepelného toku. V případě DSC s kompenzací příkonu se měří elektrický příkon a u DSC s tepelným tokem se měří rozdíl teplot mezi vzorkem a srovnávací látkou. [22, 23]

Metodou DSC lze získat hodnoty strukturních vlastností materiálu, jako jsou teplota skelného přechodu, teplota tání, druhy krystalizací, tepelná kapacita a teplota degradace. Výstupem měření je DSC křivka, která vyjadřuje závislost tepelného toku na teplotě nebo času. [23]

DSC je jedna z metod, kterou lze stanovit stupeň krystalinity značený w_c , dle rovnice 4.

$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 [\%], \quad (4)$$

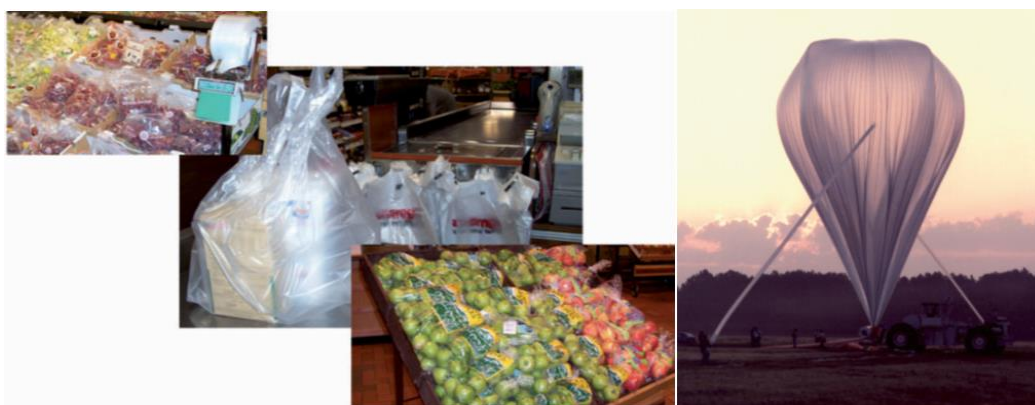
kde ΔH_m je entalpie tání polymeru a ΔH_m^0 je entalpie tání 100% čistého polymeru. [23]

2.4.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je analytická metoda, která poskytuje informace o složení organického i anorganického vzorku na základě určení charakteristických funkčních skupin a vazeb po absorpci infračerveného záření vzorkem. Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800–10 cm^{-1} . V praxi se obvykle používá rozsah vlnočtů 4000–400 cm^{-1} . Metoda je založena na principu absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, přičemž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem analýzy je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, obvykle vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem I , k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje I_0 . Absorbance A je záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance. [24]

2.5 Využití PE fólií

PE fólie nacházejí uplatnění především v obalovém průmyslu, kde se používají jako sáčky, odnosné tašky, košílky, odpadní pytle nebo obalové materiály (obr. 9). Stretch neboli smrštitelné fólie se používají na fixaci zboží, krycí fólie na jeho ochranu před vnějšími vlivy. Ve stavebnictví je lze využít k izolaci domů proti průniku vody a vlhkosti. PE fólie nachází další využití pro různé výseky a výztuhy nebo jako ochrana dřevin. Zdravotně a ekologicky nezávadnou PE fólii je možné použít jako těsnění do uzávěrů v lékařství, kosmetice či potravinářství [1]. Výhody použití PE fólií jsou: fixace zboží, chrání proti vlhkosti, omezuje přístup prachu, brání mechanickému poškození, průhledné fólie umožňují vizuální kontrolu stavu zboží, fólie jsou bez zápachu, neobsahují toxické látky, jsou vhodné k balení potravin a chemikálií, do cca $-70\text{ }^\circ\text{C}$ si zachovává tuhost a odolnost proti prasknutí. [9, 29]



Obr. 9: Možnosti aplikace PE vyfukovaných fólií [1]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál a příprava vzorků

3.1.1 Materiál

Materiál na výrobu vyfukovaných fólií určených primárně pro odnosné tašky byl dodán firmou Sapler a.s. a to LLDPE granulát, recyklovaný LDPE regranulát a vápenec ve formě granulátu spolu s referenční průmyslovou fólií vyrobenou firmou Sapler a.s.

Recyklovaný LDPE materiál je certifikovaný regranulát dle evropského standardu EN 15344, plasty [27] s obchodním názvem RYMO 210 od holandské společnosti Rymoplast. Certifikaci provedla německá společnost der Blaue Engel. Tato certifikace dává zákazníkovi jistotu, že recyklace a následné zpracování výrobku proběhlo s ohledem na životní prostředí a splňuje vysoké standardy stanovené národní legislativou. [28]

3.1.2 Příprava fólií

Dle zadání firmy Sapler a.s. bylo připraveno 12 vzorků vyfukovaných fólií na stroji PolyLab OS, jednošnek HAAKE 19 mm, L/D 30 (Thermo-Fisher Scientific) s nástavcem na vyfukované fólie (obr. 10). Testované fólie byly vyrobeny při teplotě extruderu 180 °C, otáčkách šneku 35 1/min a odtah byl nastaven na 250 cm/min. Kvůli menším odchylkám v tloušťce fólie byla uvolněna tryska o 1,25 otáčky od úplného dotažení. Při tomto nastavení vykazovaly fólie největší stabilitu, nedocházelo k defektům a vzorky měly konstantní tvar. Při každé změně receptury byla před odebráním vzorků dodržena dostatečně dlouhá prodleva. Tak bylo zajištěno požadované složení fólie. Tloušťka byla pro každou fólii desetkrát změřena pomocí mikrometru ve směru kolmém na směr vyfukování (TD), jelikož v tomto směru vykazovaly fólie výrazně vyšší nestálost, než ve směru odtahu (MD). Z naměřených hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

Pro přehlednost jsou připravené vzorky fólií rozděleny do tří sad. Sada 1 se skládá ze sedmi vzorků s různým procentuálním složením LLDPE granulátu a recyklovaného regranulátu RYMO 210 bez přídavku plniva (tabulka 3).

Tabulka 3: Výčet, složení a tloušťka jednotlivých testovaných fólií bez přídavku plniva

SADA 1								
Označení vzorku	A	B	C	D	E	F	G	
Složení	LLDPE [%]	100	90	80	60	40	19	0
	RYMO 210 [%]	0	10	20	40	60	81	100
Tloušťka [μm]	47 ± 7	37 ± 6	43 ± 4	48 ± 7	53 ± 7	49 ± 6	48 ± 7	

Do sady 2 patří pět vzorků s různým obsahem plniva, vápence (tabulka 4). Toto plnivo bylo vybráno společností Sapler a.s. z důvodu jeho nízké ceny na trhu. Zároveň byl v rámci této sady dodržen požadavek, aby se fólie skládaly minimálně z 81 % z certifikovaného regranulátu RYMO 210. Tímto fólie splňují hlavní požadavek společnosti der Blaue Engel na certifikaci pro odnosné tašky (stejně jako vzorky F a G ze sady 1).

Tabulka 4: Výčet, složení a tloušťka jednotlivých testovaných fólií s přidavkem plniva

SADA 2

Označení vzorku	I	II	III	IV	V
LLDPE [%]	16	14	9	4	0
Složení RYMO 210 [%]	81	81	81	81	81
Vápenec	3	5	10	15	19
Tloušťka [μm]	52 ± 4	46 ± 6	50 ± 5	51 ± 6	48 ± 6

Sada 3 zahrnuje průmyslově vyrobenou fólii dodanou společností Sapler a.s. K výrobě byl použit především materiál RYMO 210, ale přesná receptura je interní informací společnosti Sapler a.s. Průmyslová fólie má tloušťku $47 \pm 6 \mu\text{m}$.



Obr. 10: Fotografie přípravy vzorků vyfukovaných fólií

3.1.3 Příprava vzorků na tahovou zkoušku

Aby se zamezilo odebrání poškozeného vzorku, byl před každým odběrem odmotán z role asi 1 m fólie. Zkušební tělesa byla odebrána tak, aby byla odchylka tloušťky mezi jednotlivými vzorky co nejmenší. Zkušební tělesa byla nařezána pomocí řezacího nože na pásy o šířce 10 mm a délce více než 150 mm. Z každého typu fólie bylo vyříznuto 7 a více těles ve směru odtahu (MD).

3.2 Metody charakterizace

3.2.1 Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací

Měření infračervených spekter bylo provedeno na přístroji Tensor 27, Bruker při rozlišení 4 cm^{-1} a počtu skenů 32. Byla použita jak technika úplného odrazu na fázovém rozhraní vzorku a krystalu (ATR), tak transmisní technika. Při metodě ATR byl použit diamantový krystal a měření bylo provedeno ve vlnových délkách $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Při transmisní technice byl spektrální rozsah nastaven na $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Fólie byly měřeny s výhodou v jedné vrstvě.

3.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetrická měření proběhla na přístroji DSC F1 204, NETZSCH. Vzorky o hmotnosti 8–11 mg kruhového průřezu o průměru 5 mm byly naváženy do hliníkových pánviček a uzavřeny víčkem. Měření proběhlo v inertní atmosféře dusíku. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min . Po dosažení 180 °C byl vzorek ochlazen na 25 °C . U všech měření proběhly dva cykly ohřevu. Při prvním byla odstraněna tepelná historie vzorku. Druhý ohřev byl proveden kvůli charakterizaci vzorku.

3.2.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena na univerzálním měřicím zařízení v tahu a tlaku ZWICK Roell Z 010 (obr. 11).



Obr. 11: Vlevo detail upnutí vzorku v čelistech, vpravo fotografie měřicí hlavy a čelistí

Při měření byl použit snímač síly do 500 N, šroubovací čelisti do 2,5 N a dvě hliníkové konvexní hladké a dvě pogumované vložky. Počáteční vzdálenost čelistí byla nastavena na 50 mm. Zkušební těleso bylo upnuto do čelistí tak, aby podélná osa vzorku byla shodná a osou čelistí. Utažení bylo provedeno tak, aby nedošlo během zkoušky k vyklouznutí tělesa. Aby bylo zajištěno napnutí a pevné uchycení vzorku v čelistech, bylo před každým měřením na zkušební těleso aplikováno předpětí o síle 0,05 N. Vzorky byly měřeny při rychlosti deformace $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ v laboratorní teplotě a test byl ukončen při přetržení vzorku. Z každého typu fólie bylo měřeno sedm a více vzorků ve směru odtahu (MD), ze kterých bylo vybráno a dále zpracováno pět. U každého vzorku byla stanovena tloušťka a to vždy na třech místech. Z těchto hodnot byl vypočten aritmetický průměr, který byl zadán do vyhodnocovacího programu.

3.2.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, Olympus byl použitý z důvodu detekce heterogenit na povrchu vzorku. Vzorky byly měřeny v konfokálním módu.

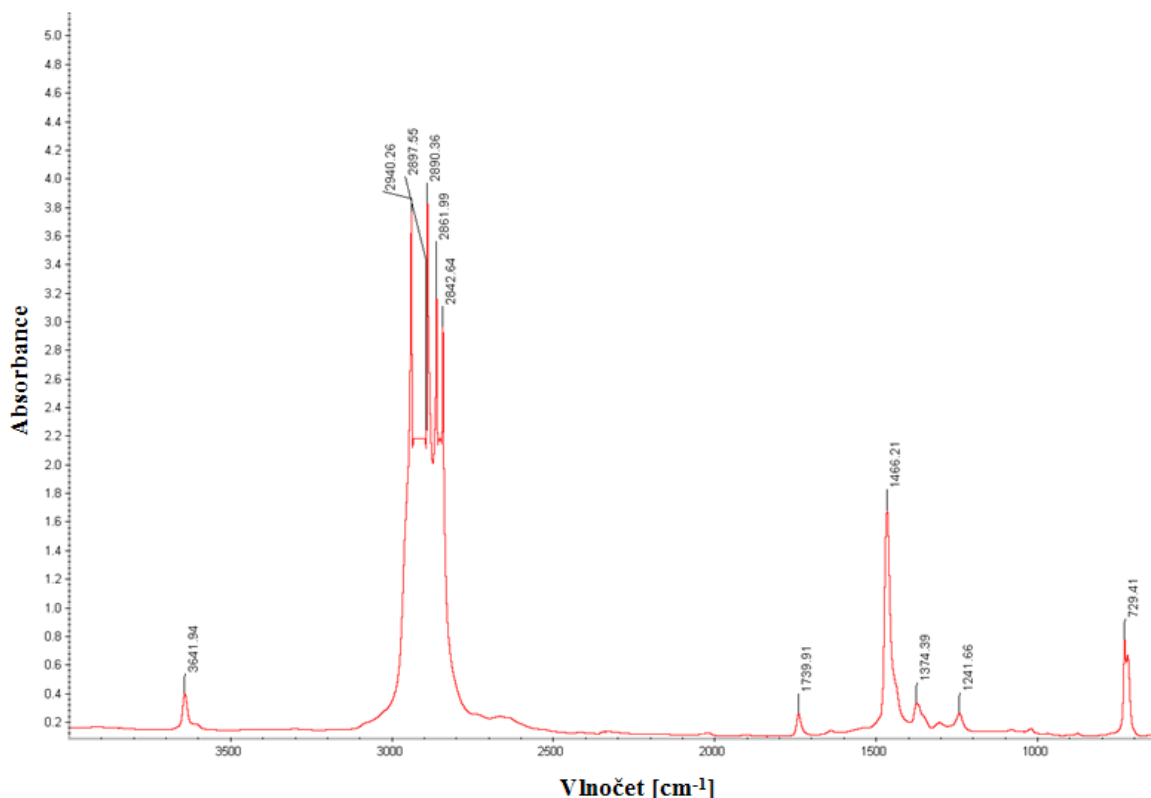
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací

Infračervená spektroskopie potvrdila majoritní přítomnost PE ve všech sledovaných vzorcích.

Sada 1:

Pro názornost je uvedeno na obrázku 12 infračervené spektrum vzorku G měřené na průchod. Všechna infračervená spektra naměřená transmisí technikou pro sadu 1 jsou uvedena na obrázku 13.

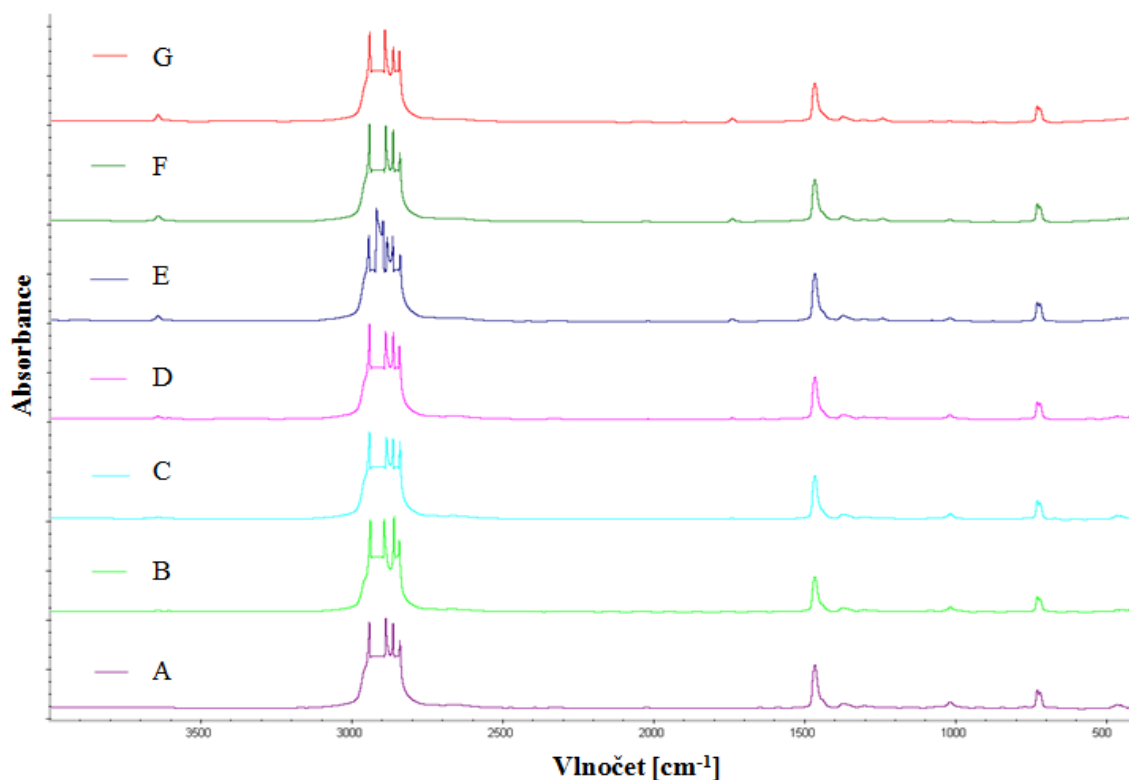


Obr. 12: FTIR spektrum měřené transmisí technikou pro vzorek G

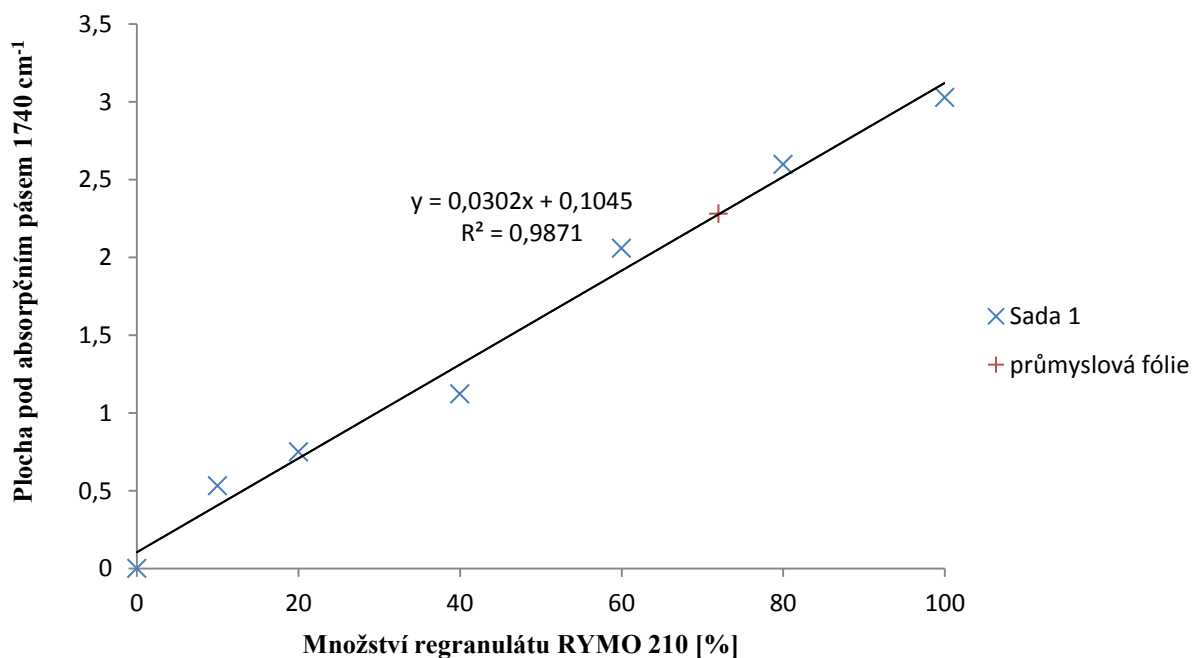
Rozštěpené pásy mezi vlnovými délkami 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} a pásy deformačních vibrací 1466 cm^{-1} a 1374 cm^{-1} přísluší skupině CH_2 a potvrzují přítomnost dlouhého lineárního řetězce. Rameno prvního pásu svědčí také o přítomnosti skupin CH_3 . Charakteristické pásy valenčních vibrací při 729 cm^{-1} a 720 cm^{-1} přísluší také skupině CH_2 a poslední pás udává krystalický podíl PE fáze. Odezva při 3642 cm^{-1} přísluší skupině OH, která by mohla být součástí fenolické skupiny. Pás nízké intenzity 1740 cm^{-1} , se kterým souvisí valenční pás 1242 cm^{-1} , přísluší esterové vazbě.

Pásy nízké intenzity přísluší aditivům. OH skupiny a esterové vazby objevující se ve spektru tedy naznačují přítomnost stabilizátoru ve vzorku. Ten je pravděpodobně součástí recyklátu RYMO 210, jelikož s jeho zvyšujícím se obsahem plocha pod absorpčním pásem 1740 cm^{-1} lineárně rostla (obr. 14). Stejný trend vykazuje plocha pod absorpčním pásem 3642 cm^{-1} (obr. 15). Tyto hodnoty byly porovnány s hodnotami pro sadu 3 a ze spojnice trendu bylo vypočteno orientační procentuální zastoupení regenerátu RYMO 210 v průmyslové fólii. Po vypočtení aritmetického průměru činí tato hodnota 74 %. Průmyslová

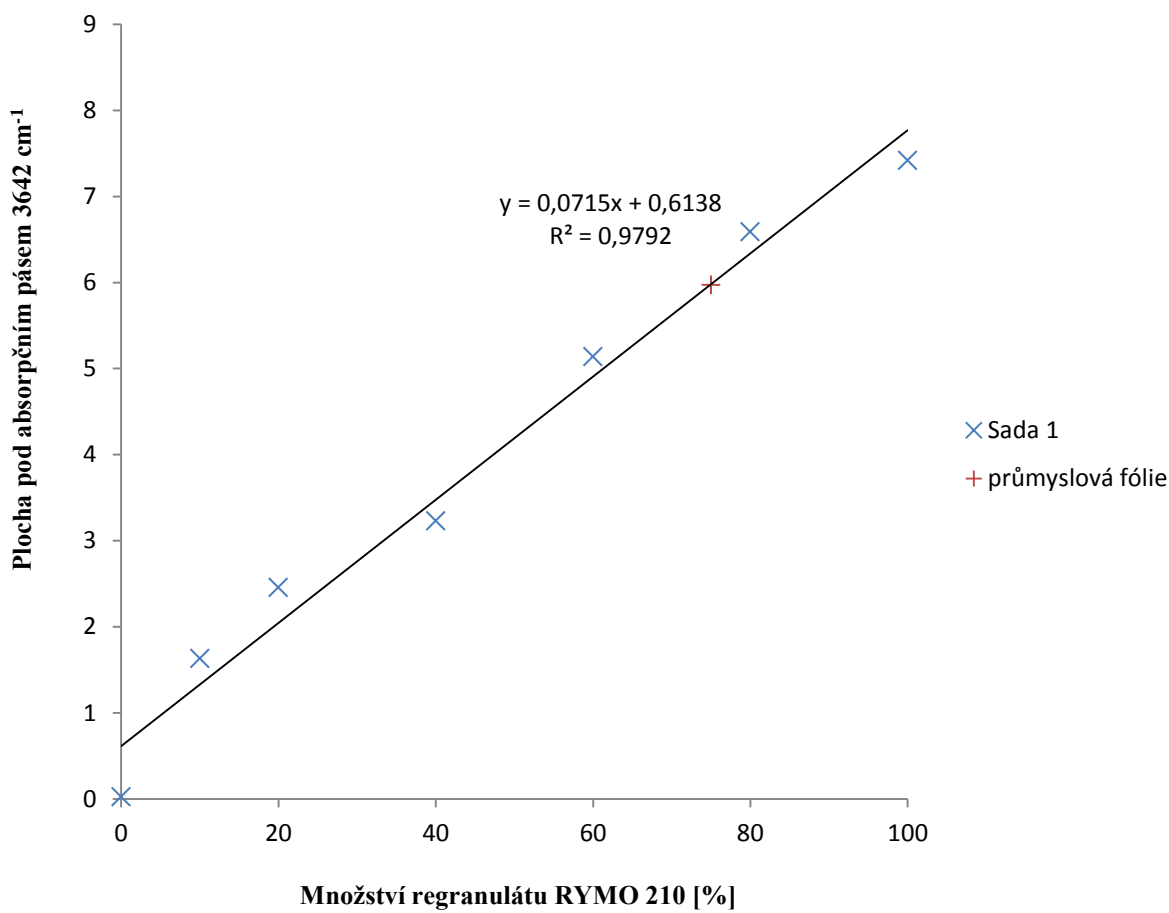
fólie se vyznačuje vyšším stářím oproti ostatním vzorkům a je také pravděpodobné, že se skládá z více než 74 % regranulátu RYMO 210.



Obr. 13: FTIR spektra měřená transmisí technikou pro sadu 1



Obr. 14: Graf závislosti procentuálního zastoupení regranulátu RYMO 210 ve vzorku na velikosti plochy pod absorpčním pásem příslušícím esterové skupině

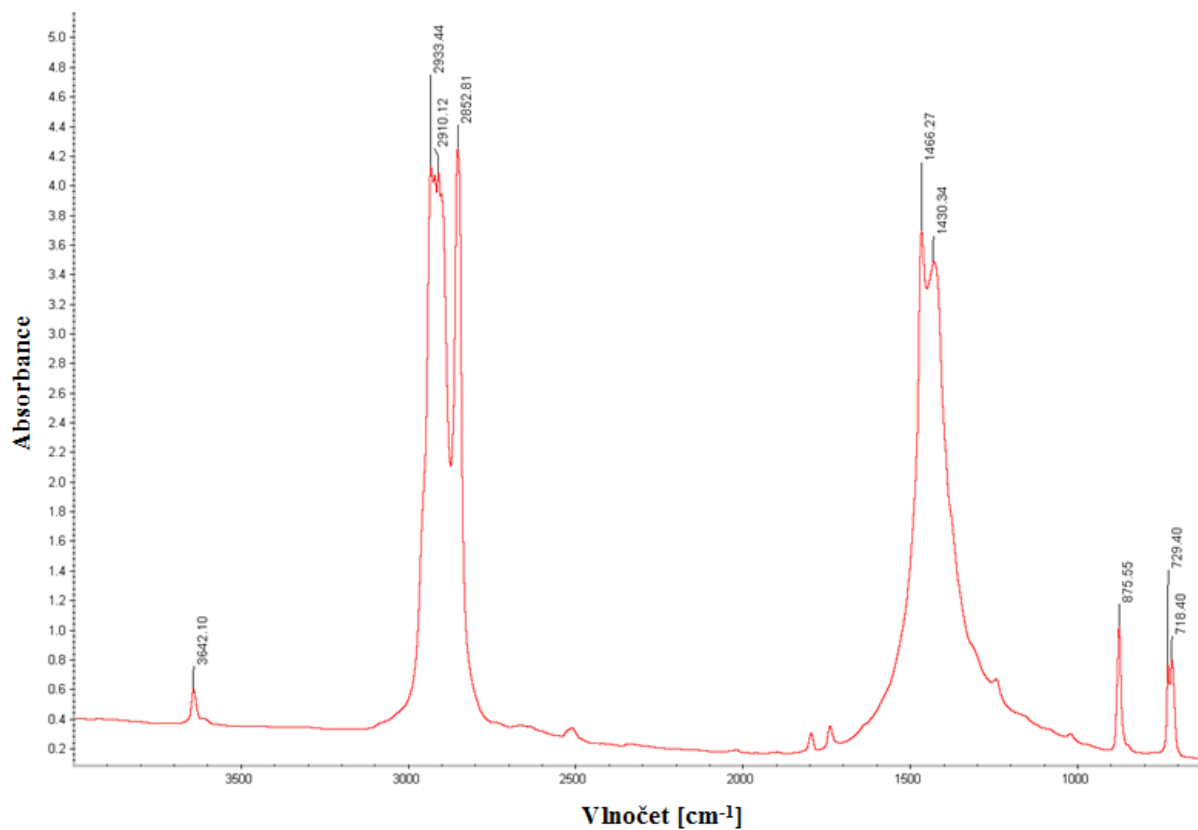


Obr. 15: Graf závislosti procentuálního zastoupení regranulátu RYMO 210 ve vzorku na velikosti plochy pod absorpčním pásem příslušícím OH skupině

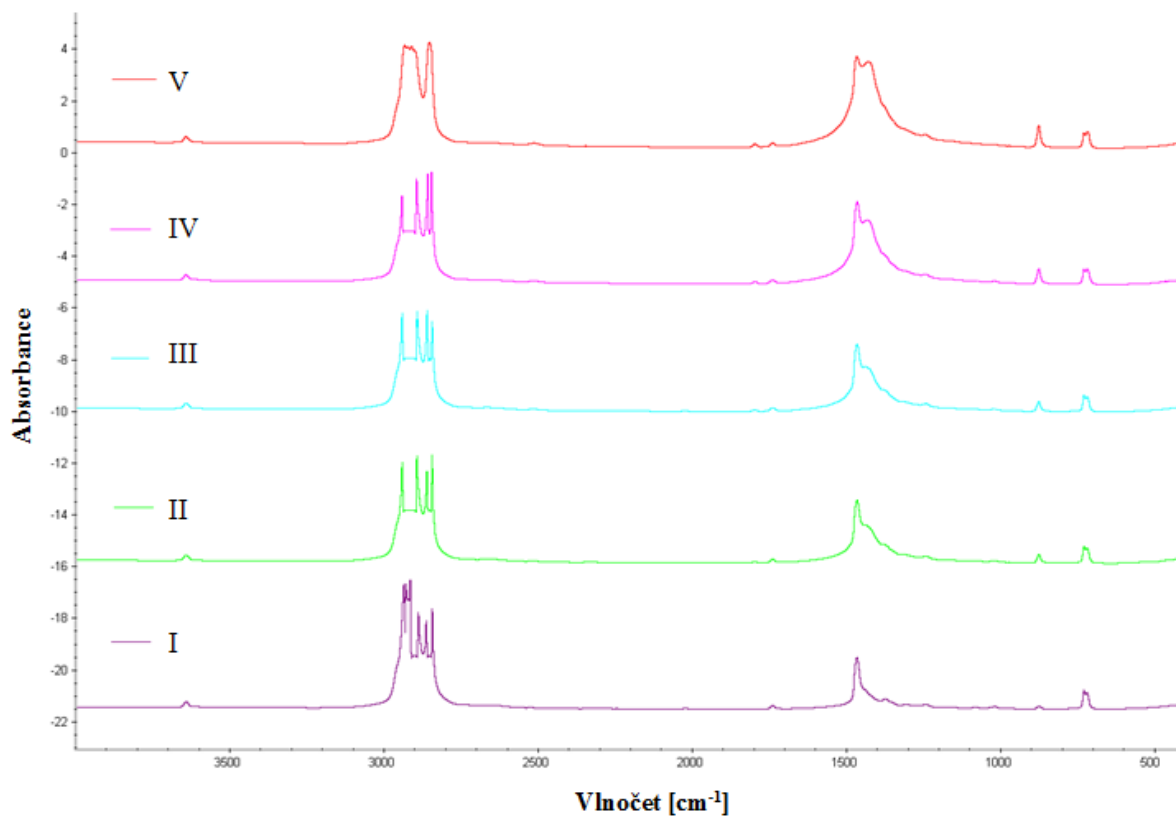
Sada 2:

Pro názornost je uvedeno na obrázku 16 infračervené spektrum vzorku V měřené transmisí technikou. Všechna infračervená spektra naměřená transmisí technikou pro sadu 1 jsou uvedena na obrázku 17.

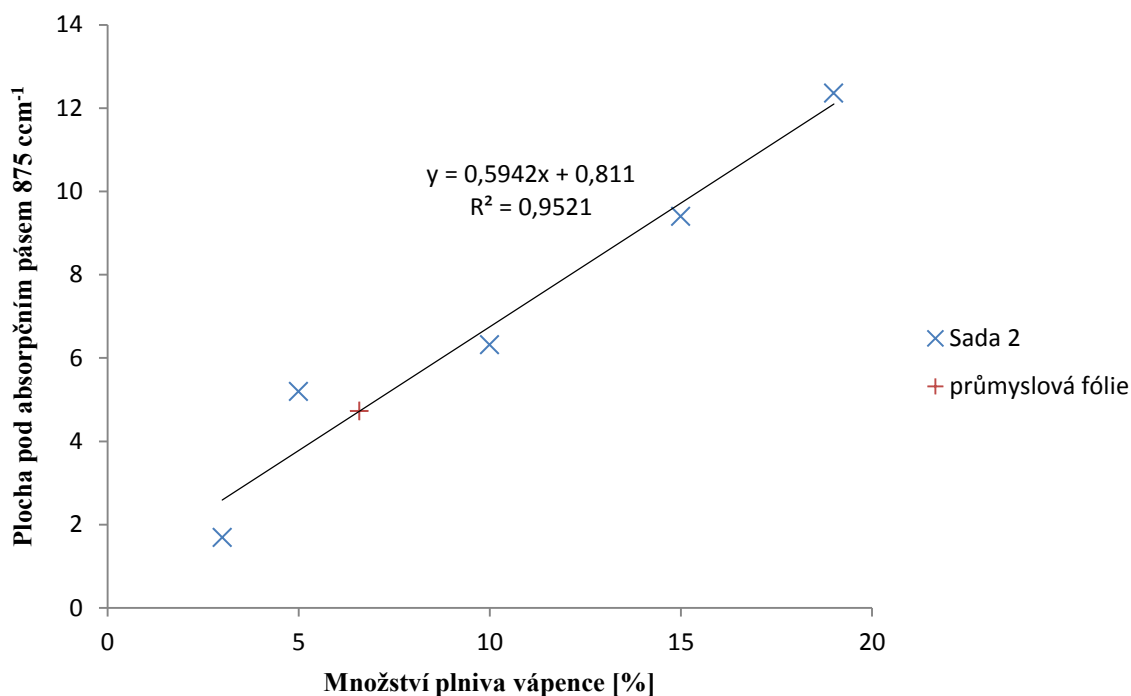
U všech vzorků se objevují charakteristické valenční pásy pro skupiny CH₂, CH₃, OH a esterové vazby. Spektrum prokázalo, že základem je opět PE tentokrát plněný vápencem. Vápenci přísluší valenční pás 1430 cm⁻¹ a pás deformačních vibrací 875 cm⁻¹. Opět byly hodnoty plochy pod valenčním pásem 875 cm⁻¹ pro jednotlivé vzorky ze sady 2 vyneseny do grafu a porovnány s průmyslově vyrobenou fólií, která také vykazovala přítomnost vápence (obr. 18). Množství vápence v průmyslově vyrobené fólii bylo orientačně určeno na 7 %. Plocha pod absorpčním pásem opět lineárně rostla. Tento trend lze pozorovat také na obrázku 17.



Obr. 16: FTIR spektrum měřené transmisí techniku pro vzorek V



Obr. 17: FTIR spektra měřená transmisí techniku pro sadu 2



Obr. 18: Graf závislosti procentuálního zastoupení vápence ve vzorku na velikosti plochy pod absorpčním pásem příslušícím vápenci

4.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Pomocí DSC analýzy byly vyhodnoceny teploty tání a stupně krystalinity prvního a druhého ohřevu, které jsou pro jednotlivé sady shrnuty v tabulkách 8, 9 a 10. Pro názornost byly vybrány křivky DSC pro vzorky A, G, V a průmyslovou fólii, které by se díky svému složení měly nejvíce lišit (obr. 19 a 20). Identifikace polymerů byla provedena na základě teploty tání druhého ohřevu. Pro výpočet krystalinity (rovnice 4) byla pro PE použita hodnota měrné entalpie tání 293 J/g [26].

Molekulová struktura LDPE a LLDPE se od sebe liší typem postranních řetězců. LDPE má delší postranní řetězce, což vede k větší distribuci molekulových hmotností a nižší teplotě tání. LLDPE má kratší postranní řetězce vzniklé kopolymerací, díky kterým je teplota tání vyšší a polymer má větší snahu krystalovat [31].

Při prvním ohřevu se okolo teploty 40 °C u všech vzorků projevilo tzv. temperační rameno (angl. annealing shoulder), které je vidět na obrázku 19. V této oblasti tají malé krystalinity, které se ve fólii uspořádaly během skladování. Temperační rameno se při druhém ohřevu již neobjevuje, protože složky obsažené ve vzorcích jsou mísitelné. Toto je jev typický pro polyolefiny.

Na základě teploty tání druhého ohřevu bylo složení u vzorku A (100 % LLDPE) vyhodnoceno jako LLDPE, zároveň nelze vyloučit přítomnost LDPE. U vzorku G (100 % RYMO 210) byla také potvrzena přítomnost LLDPE, ačkoli se předpokládalo, že se jedná o LDPE. U všech ostatních vzorků byla potvrzena přítomnost jak LDPE, tak LLDPE. S tím souvisí také tvar píků druhého ohřevu. LDPE náleží mělký pík s teplotou tání 111 ± 1 °C. LLDPE náleží ostrý pík s teplotou tání 123,2 ± 0,5 °C. Přítomnost LLDPE u všech vzorků

potvrzuje také DSC křivka prvního ohřevu, kde lze vidět u ostrého LLDPE píku postranní rameno, projevující se okolo 117 °C.

Se zvyšujícím se množstvím LDPE lze předpokládat pokles krystalinity. To se však nestalo, pravděpodobně protože LDPE recyklát obsahoval příměs LLDPE. Nejvyšší krystalinity 46 % dosáhl vzorek G a to jak v prvním, tak v druhém ohřevu (tabulka 8). Vzorky ze sady 2 vykazovaly nižší krystalinitu oproti vzorku F, který také obsahuje 81 % regranulátu RYMO 210, což bylo způsobeno přidavkem vápence na úkor LLDPE (tabulka 9).

Tabulka 8: DSC analýza vzorků ze sady 1

SADA 1						
	1. ohřev			2. ohřev		
	T_{m1} [°C]		w_{c1} [%]	T_{m2} [°C]		w_{c2} [%]
A	–	122,4	42	113,4	123,5	43
B	–	122,5	43	113,2	123,5	40
C	–	122,5	44	112,1	123,6	43
D	–	122,5	42	112,0	123,5	44
E	118,2	122,9	41	111,0	123,7	43
F	117,6	122,8	41	110,5	123,7	45
G	117,1	123,0	46	110,5	123,6	46

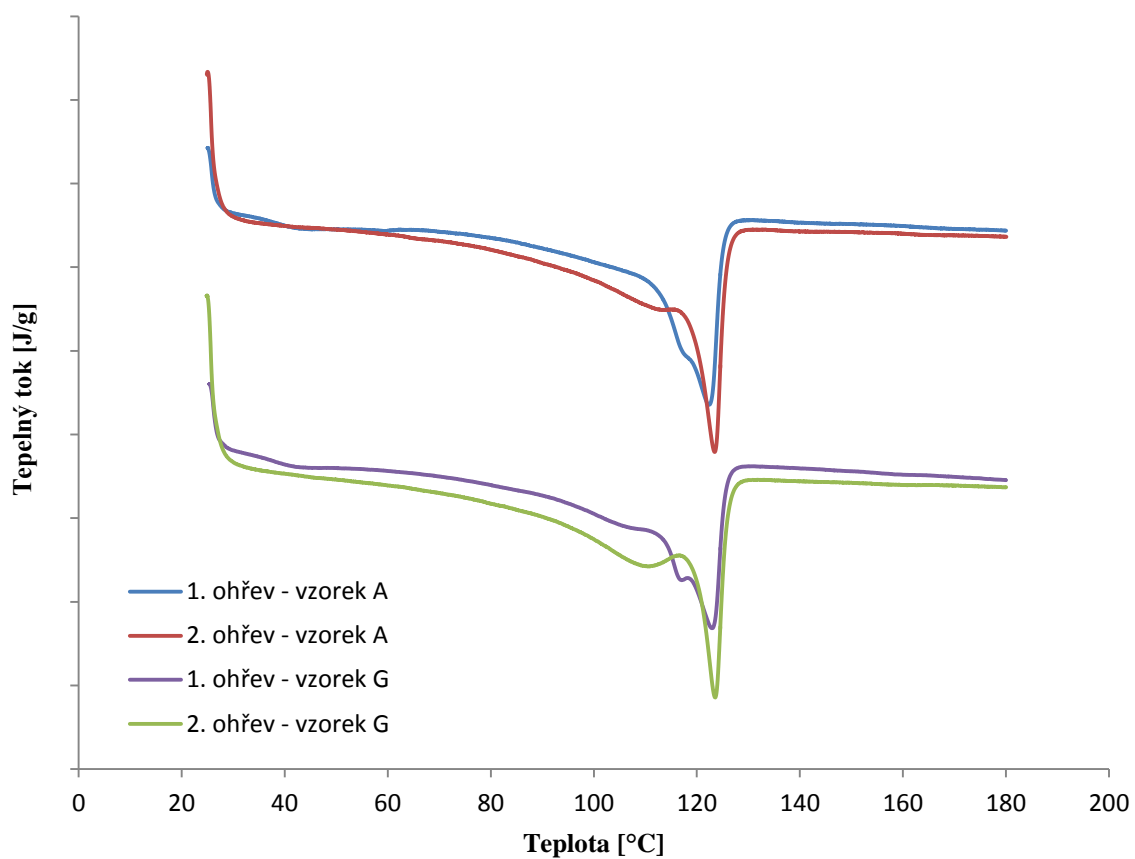
T_{m1} – teplota tání 1. ohřevu, T_{m2} – teplota tání 2. ohřevu, w_{c1} – krystalinita 1. ohřevu, w_{c2} – krystalinita 2. ohřevu

Tabulka 9: DSC analýza vzorků ze sady 2

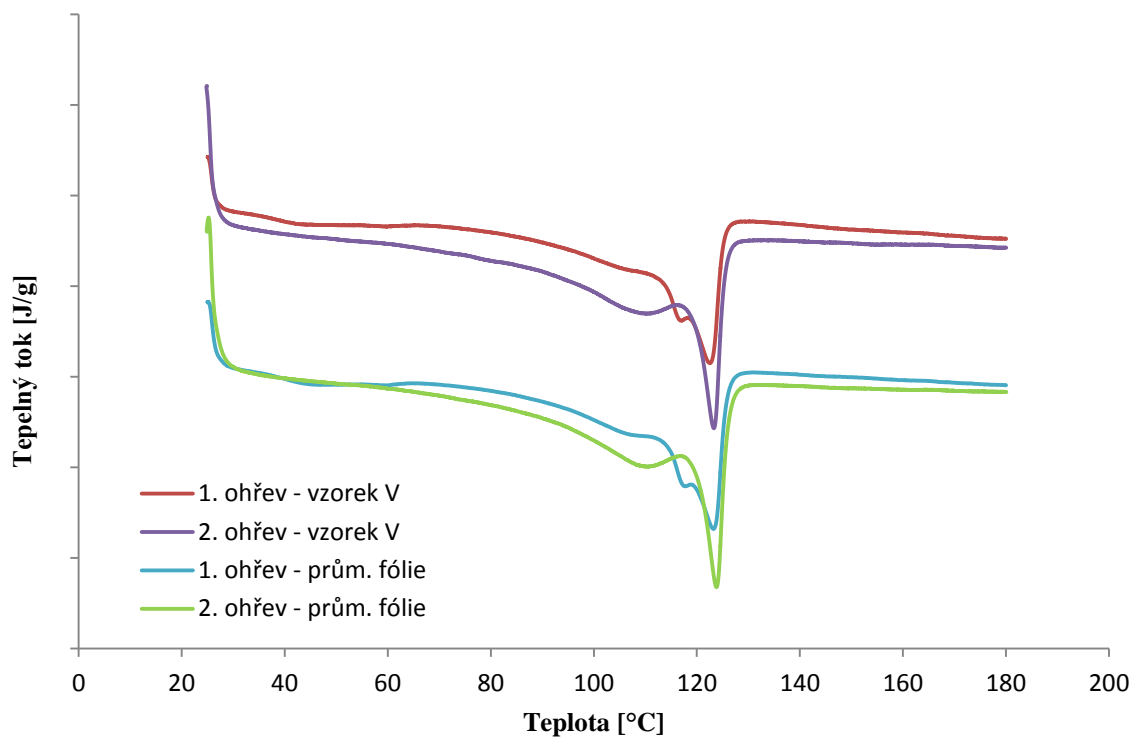
SADA 2						
	1. ohřev			2. ohřev		
	T_{m1} [°C]		w_{c1} [%]	T_{m2} [°C]		w_{c2} [%]
I	118,0	123,2	43	110,8	123,9	42
II	115,3	122,7	38	111,0	123,2	36
III	117,2	122,7	35	110,7	123,7	40
IV	117,3	122,9	38	111,3	123,7	40
V	116,9	122,5	32	110,3	123,3	36

Tabulka 10: DSC analýza průmyslové fólie

SADA 3						
1. ohřev			2. ohřev			
T_{m1} [°C]		w_{c1} [%]	T_{m2} [°C]		w_{c1} [%]	
117,8	123,2	42	110,4	123,8	39	



Obr. 19: DSC křivky vzorků A a G pro 1. a 2. ohřev

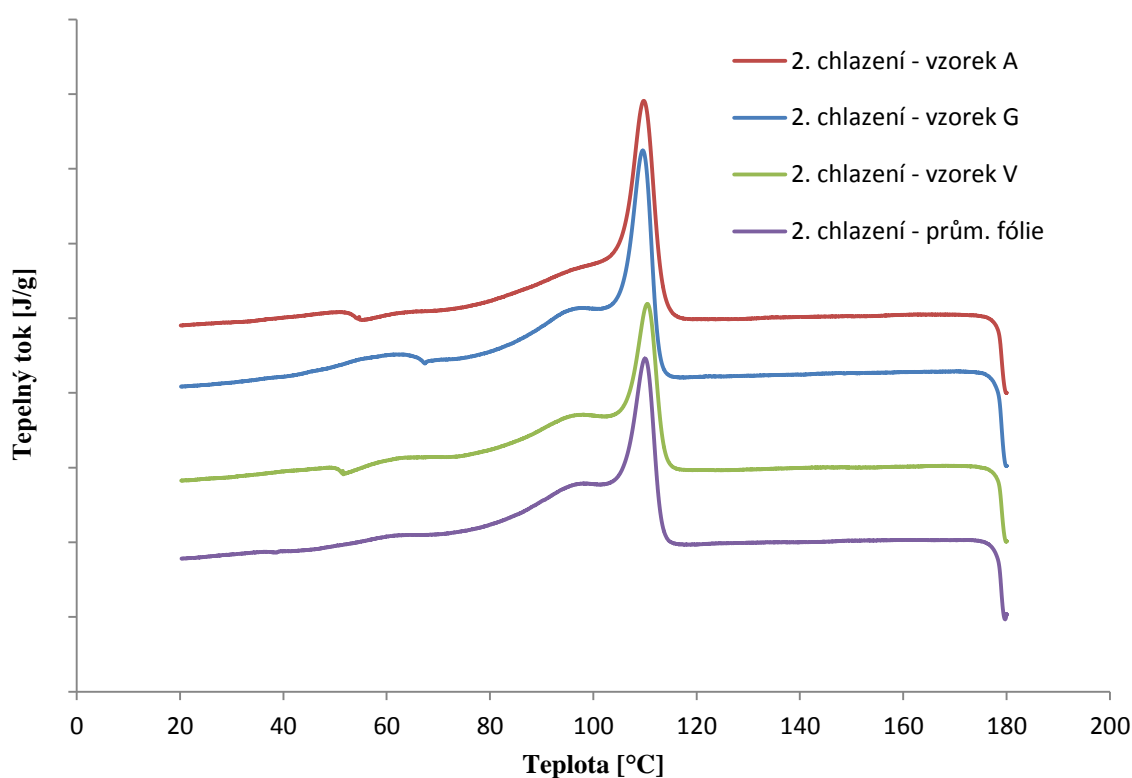


Obr. 20: DSC křivky vzorků V a průmyslové fólie pro 1. a 2. ohřev

U krystalizace se při teplotě $109,9 \pm 0,3$ °C (tabulka 11) objevil u všech vzorků ostrý pík příslušící LLDPE (obr. 21). Okolo 95 °C krystaluje nelineární LDPE. A dále se snižující teplotou krystalují krátké a rozvětvené řetězce, především okolo 60 °C [25]. Krystalizační křivky prvního i druhého chlazení byly pro jednotlivé vzorky téměř shodné.

Tabulka 11: Teplota krystalizace prvního chlazení pro všechny vzorky

SADA 1	T_c [°C]		SADA 2	T_c [°C]	
A	109,7	51,6	I	109,7	62,5
B	109,8	65,3	II	110,4	–
C	109,8	64,6	III	110,0	69,5
D	109,9	66,6	IV	110,1	–
E	109,7	63,9	V	110,5	51,4
F	109,8	63,9	SADA 3	T_c [°C]	
G	109,6	64,9	Prům. fólie	110,1	58,1



Obr. 21: DSC křivky krystalizace vzorků A, G, V a průmyslové fólie

Kvantitativní množství LDPE a LLDPE v jednotlivých vzorcích nelze metodou DSC určit z důvodu jejich nelineární mísitelnosti. Přítomnost LDPE tedy nelze u vzorku A vyloučit. Při kontinuálním chlazení rychlostí 10 °C k separaci nedošlo, jak je zřejmé z exotermických křivek (obr. 21). Prokázat by ho bylo možné izotermickou krystalizací, kdy by došlo k separaci LLDPE a LDPE.

4.3 Tahová zkouška

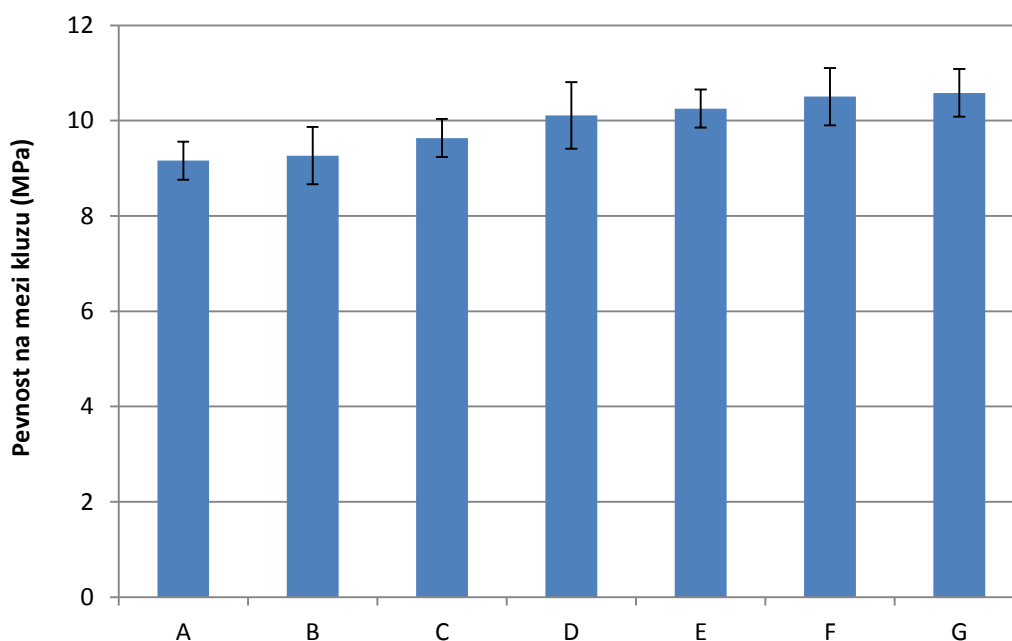
Z tahové zkoušky byly zjištěny hodnoty pevností a tažností na mezi kluzu a v maximu síly. Tyto hodnoty jsou zaznamenány pro jednotlivé sady v tabulkách 12, 13 a 14.

Tabulka 12: Naměřené hodnoty pevností a tažností pro vzorky bez přídavku plniva

SADA 1

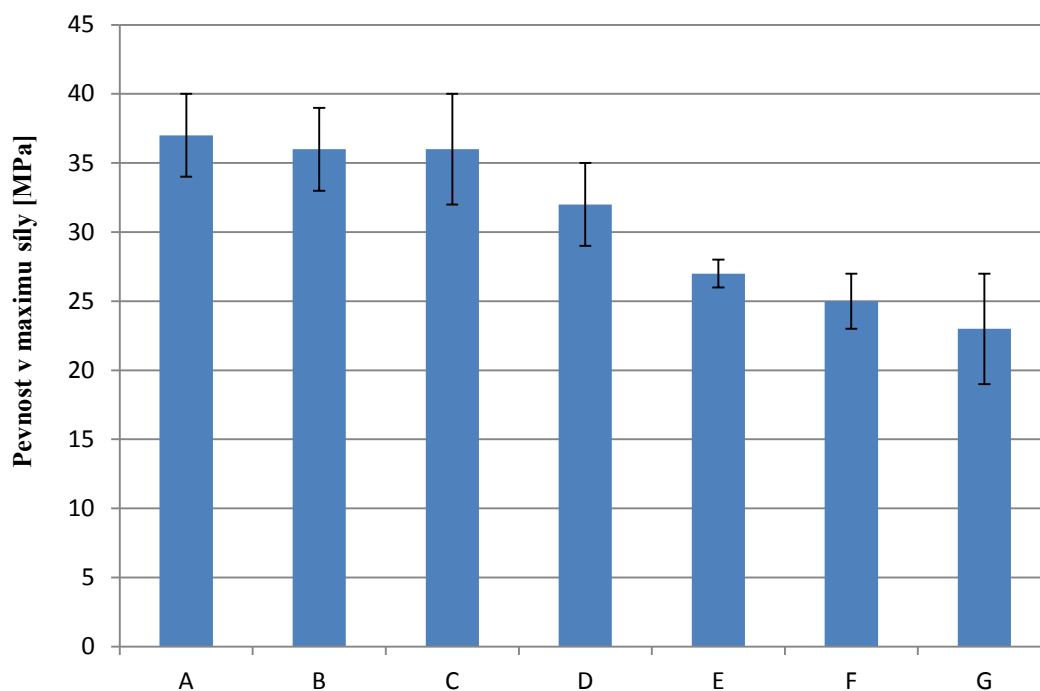
vzorek	pevnost na mezi kluzu [MPa]	pevnost v maximu síly [MPa]	tažnost na mezi kluzu [%]	tažnost v maximu síly [%]
A	9,2 ± 0,4	37 ± 3	46 ± 4	670 ± 50
B	9,3 ± 0,6	36 ± 3	56 ± 5	570 ± 20
C	9,6 ± 0,4	36 ± 4	57 ± 8	600 ± 20
D	10,1 ± 0,7	32 ± 3	59 ± 9	590 ± 30
E	10,3 ± 0,4	27 ± 1	66 ± 1	600 ± 30
F	10,6 ± 0,6	25 ± 2	71 ± 5	560 ± 20
G	10,6 ± 0,5	23 ± 4	91 ± 6	520 ± 50

Z naměřených dat na obrázku 22 je zřejmé, že pevnost na mezi kluzu se zvyšujícím množstvím regranulátu RYMO 210 mírně rosla. Mezi vzorky A a G došlo k 13% nárůstu.



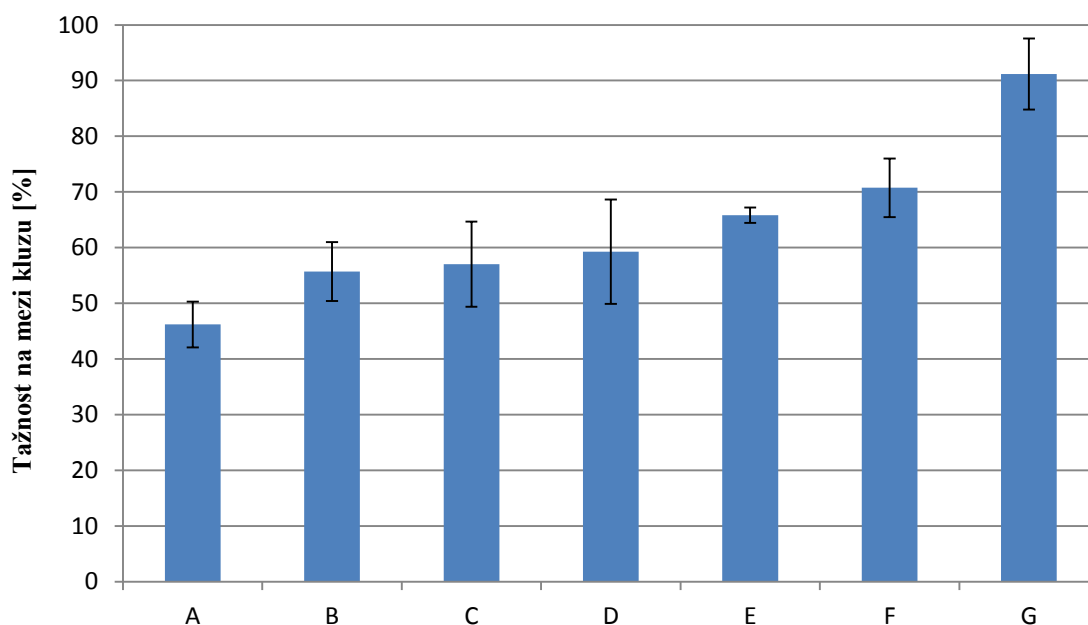
Obr. 22: Graf hodnot pevností na mezi kluzu pro vzorky ze sady 1

Naopak pevnost v maximu síly se se zvyšujícím množstvím regranulátu RYMO 210 snižovala (obr. 23). Mezi vzorkem A a G došlo ke 38% snížení. Toto snížení, stejně jako rozptýl dat, bylo pravděpodobně zapříčiněno zvyšujícím se obsahem nečistot obsažených v RYMO 210 a rozdílným charakterem dvou použitých materiálů. Nečistoty v recyklátu se projeví jako heterogenity ve fólii, viditelné i lidským okem.

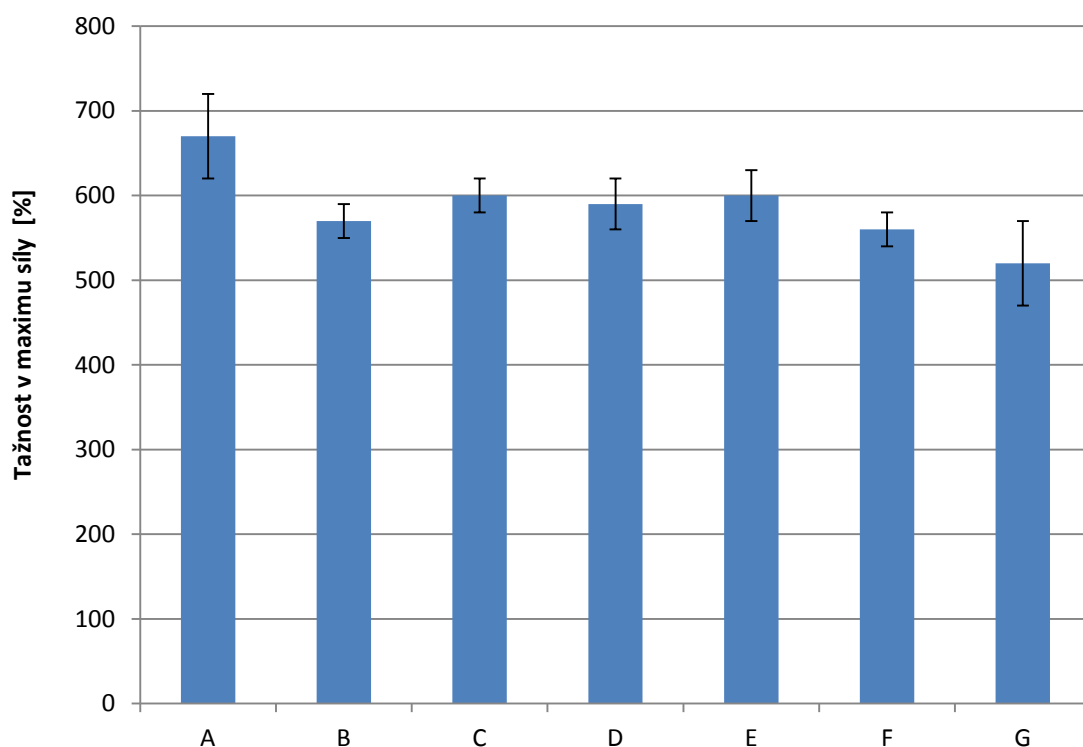


Obr. 23: Graf hodnot pevností v maximumu síly pro vzorky ze sady 1

Tažnost na mezi kluzu se zvyšujícím se množstvím regranulátu RYMO 210 rostla. Mezi vzorky A a G došlo k 49% nárůstu (obr. 24). Nejvyšší tažnost v maximumu síly vykazoval vzorek A složený ze 100 % LLDPE granulátu, zatímco nejnižší tažnost v maximumu síly projevil vzorek G obsahující 100 % regranulátu RYMO 210 (obr. 25). Rozdíl tažností mezi těmito vzorky činí 22 %. Ostatní vzorky vykazovaly poměrně stálou tažnost okolo 590 MPa, z čehož můžeme vyvodit, že zvyšování procentuálního množství regranulátu RYMO 210 nemělo výrazný vliv na tažnost vzorků v maximumu síly.



Obr. 24: Graf hodnot tažností na mezi kluzu pro vzorky ze sady 1



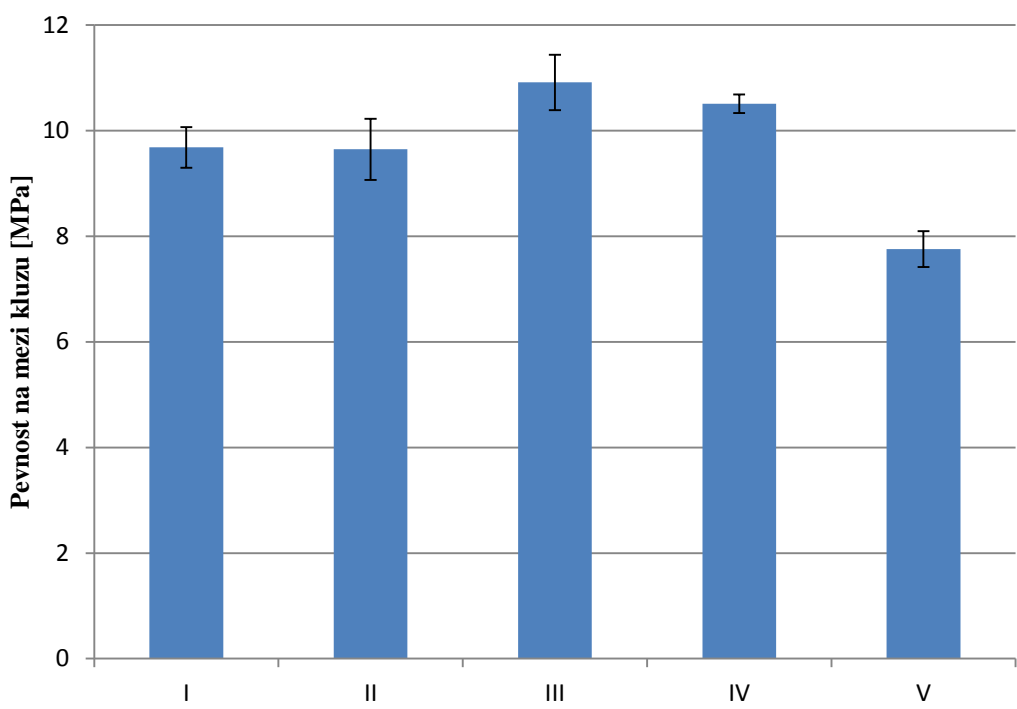
Obr. 25: Graf hodnot tažností v maximu síly pro vzorky ze sady 1

Tabulka 13: Naměřené hodnoty pevností a tažností pro vzorky s přídavkem plniva

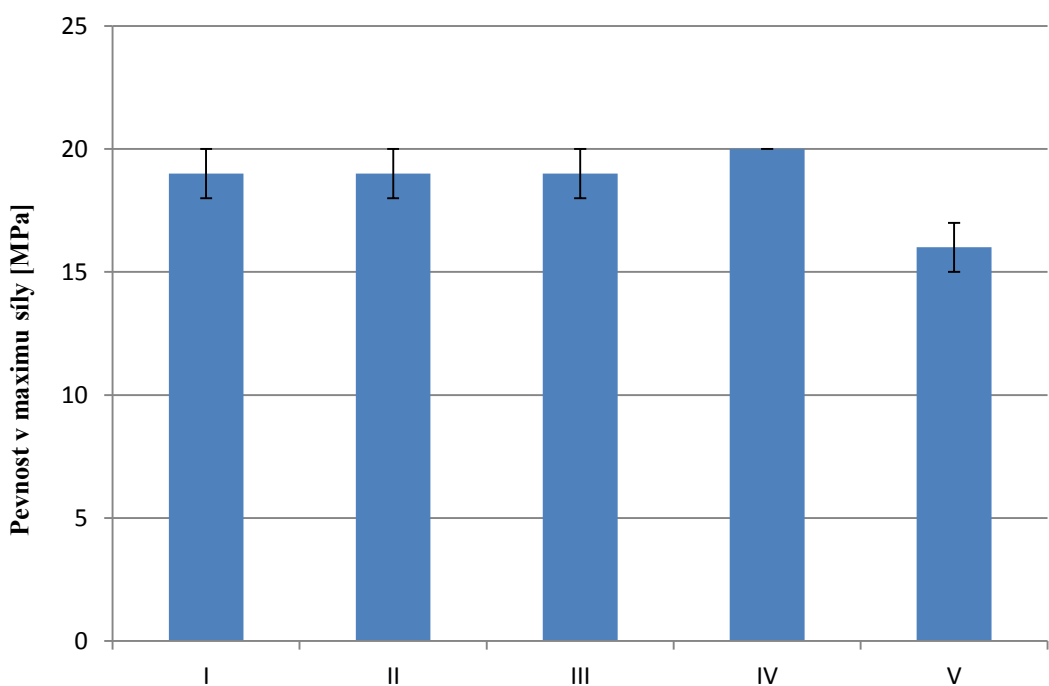
SADA 2

vzorek	pevnost na mezi kluzu [MPa]	pevnost v maximu síly [MPa]	tažnost na mezi kluzu [%]	tažnost v maximu síly [%]
I	9,7 ± 0,4	19 ± 1	74 ± 2	500 ± 20
II	9,6 ± 0,6	19 ± 1	79 ± 9	490 ± 30
III	10,9 ± 0,5	19 ± 1	78 ± 2	470 ± 40
IV	10,5 ± 0,2	20 ± 0	77 ± 5	520 ± 10
V	7,8 ± 0,3	16 ± 1	10 ± 1	450 ± 30

U vzorků ze sady 2, tedy s přídavkem plniva vápence, vykázal nevyšší pevnost na mezi kluzu vzorek III (obr. 26), a to i v rámci všech zkoumaných vzorků. Výrazný pokles pevnosti na mezi kluzu oproti všem ostatním vzorkům projevilo vzorek V. V porovnání se vzorkem III došlo k 28% snížení a oproti vzorku F ze sady 1, který rovněž obsahoval 81 % regranulátu RYMO 210 se pevnost na mezi kluzu snížila o 26 %. Pevnost v maximu síly byla pro všechny vzorky ze sady 2 konstantní, pouze u vzorku V došlo k mírnému poklesu (obr. 27). Oproti vzorku F došlo u všech vzorků s přídavkem plniva ke znatelnému snížení, největší pokles se projevil opět u vzorku V a to o 36 %.



Obr. 26: Graf hodnot pevností na mezi kluzu pro vzorky ze sady 2

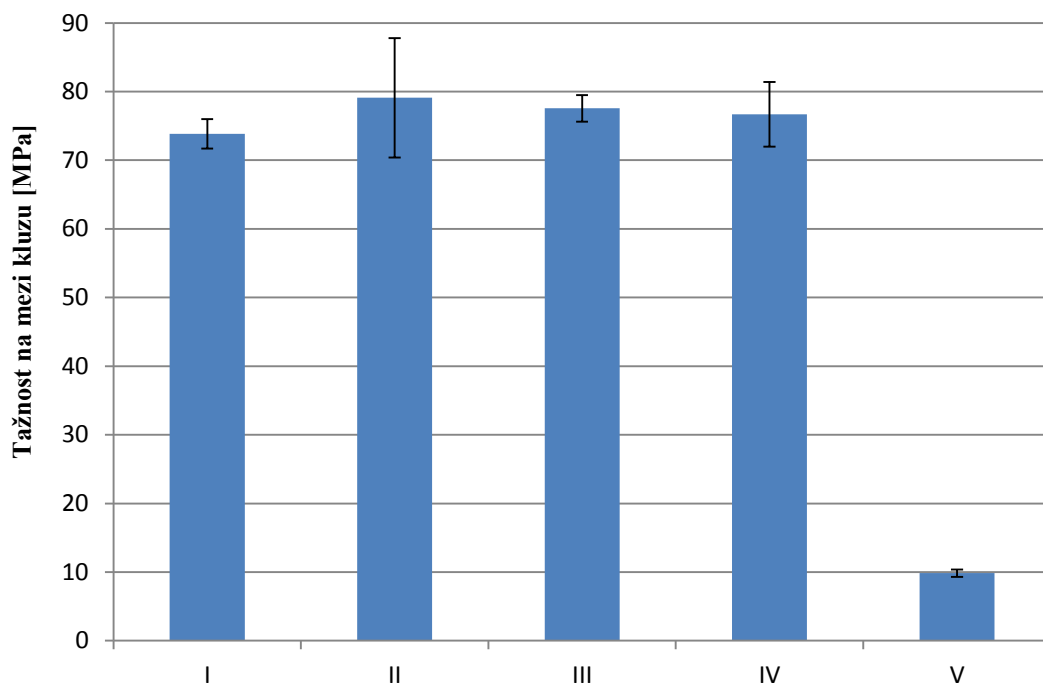


Obr. 27: Graf hodnot pevností v maximu síly pro vzorky ze sady 2

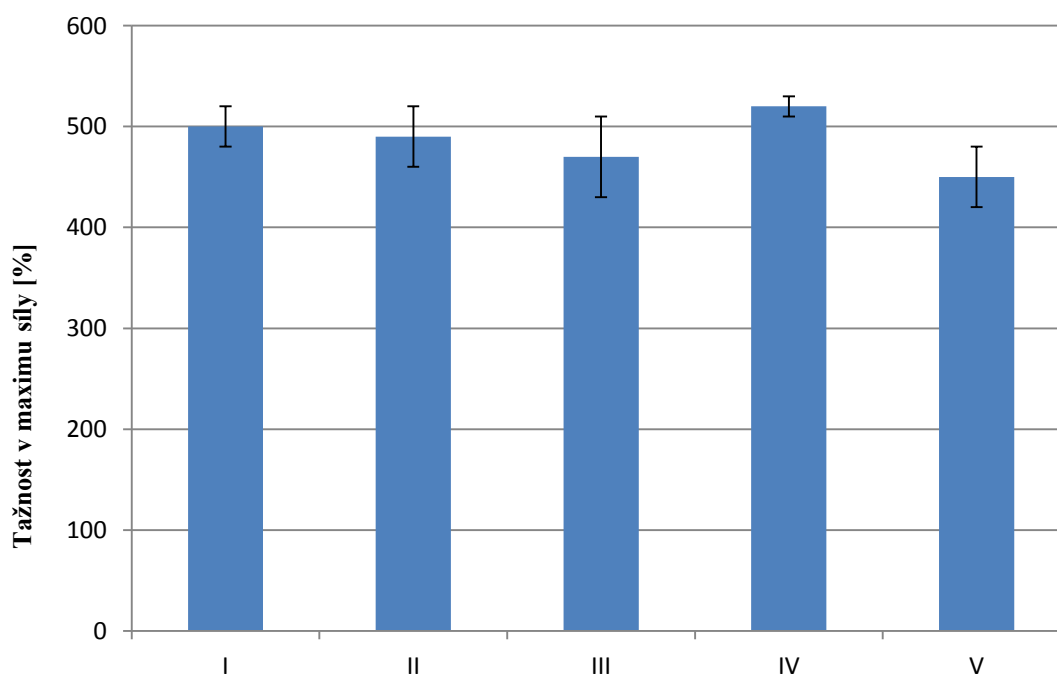
Negativní změna nastala i v případě tažnosti na mezi kluzu (obr. 28), kdy bylo u vzorku V zaznamenáno největší snížení, o 86 %, v porovnání se vzorkem F. Ostatní vzorky ze sady 2 vykazovaly podobné hodnoty tažností na mezi kluzu, jako vzorek F. Bereme-li v úvahu směrodatné odchylky, neměl přídavek vápence výrazný vliv na tažnost v maximu síly

(obr. 29). V porovnání se vzorkem F došlo u všech vzorků k poklesu. Nejnižší hodnoty tažnosti v maximu síly byly opět naměřeny u vzorku V.

Ze všech vzorků s přídavkem vápence vykázaly nejlepší tahové vlastnosti vzorky III a IV. Přesto byla většina těchto hodnot nižší než pro vzorky ze sady 1. Výrazně nejhorší tahové vlastnosti projevil vzorek V, což bylo pravděpodobně způsobeno nulovým přídavkem LLDPE granulátu.



Obr. 28: Graf hodnot tažností na mezi kluzu pro vzorky ze sady 2



Obr. 29: Graf hodnot tažností v maximu síly pro vzorky ze sady 2

Průmyslově vyrobená fólie byla podrobena tahovým zkouškám jak ve směru odtahu (MD), tak ve směru kolmém na odtah (TD). Hodnoty pevností a tažností ve směru TD pro sady 1 a 2 nejsou v práci uvedeny z důvodu velkých odchylek měření. Ty byly způsobeny kolísající tloušťkou fólie ve směru TD, což je patrné z tabulky 3 a 4.

Tabulka 14: Naměřené hodnoty pevností a tažností pro průmyslově vyrobenou fólii

SADA 3

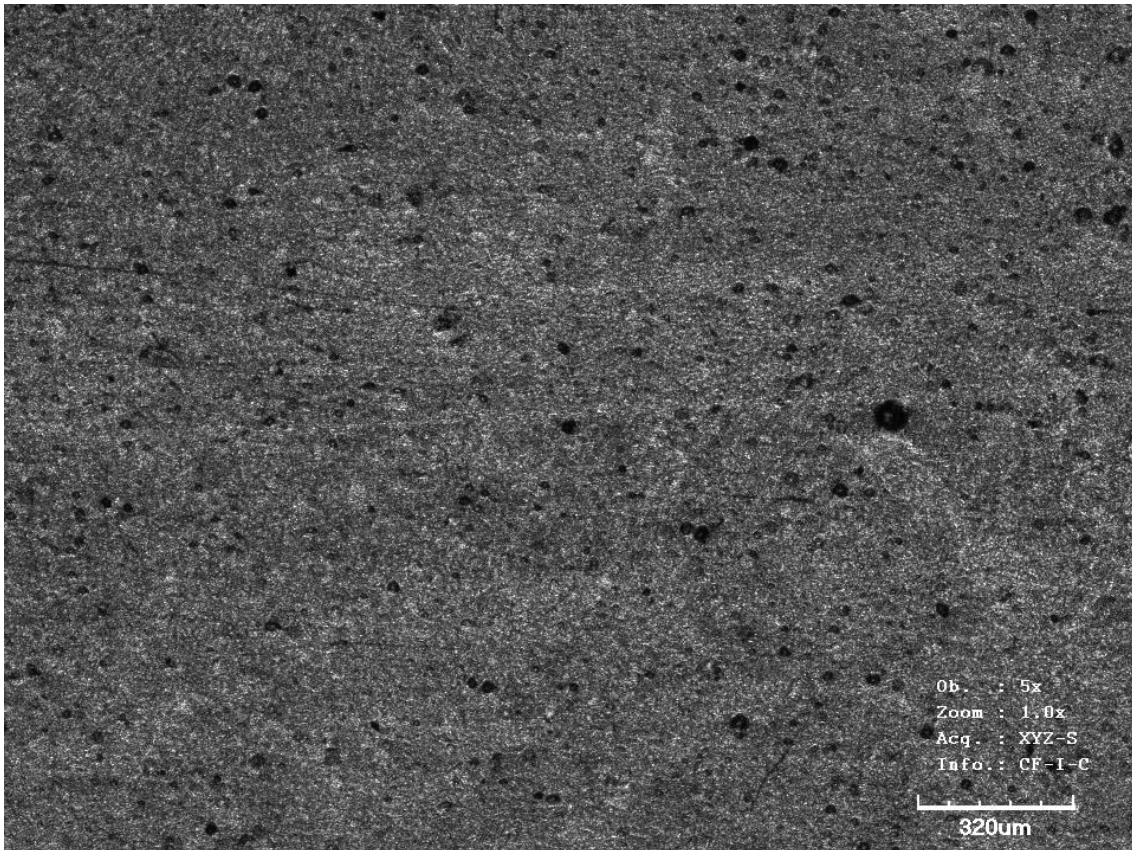
Průmyslová fólie	pevnost na mezi kluzu [MPa]	pevnost v maximu síly [MPa]	tažnost na mezi kluzu [%]	tažnost v maximu síly [%]
Směr MD	10,4 ± 0,5	16 ± 1	82,7 ± 5,6	440 ± 20
Směr TD	7,1 ± 0,5	14 ± 2	7,4 ± 0,2	590 ± 40

Naměřené hodnoty pevností a tažností v maximu síly průmyslové fólie se nejvíce blíží vzorku IV. Tyto vzorky se však liší v hodnotách pevnosti a tažnosti v maximu síly, což nasvědčuje vyššímu přídavku vápence. Na naměřené hodnoty mohlo mít negativní negativní vliv stáří fólie, které bylo u průmyslově vyrobeného vzorku vyšší, než u všech ostatních vzorků. Další aspekty, které mohly ovlivnit naměřené hodnoty, jsou změny teplot a manipulace při uskladnění.

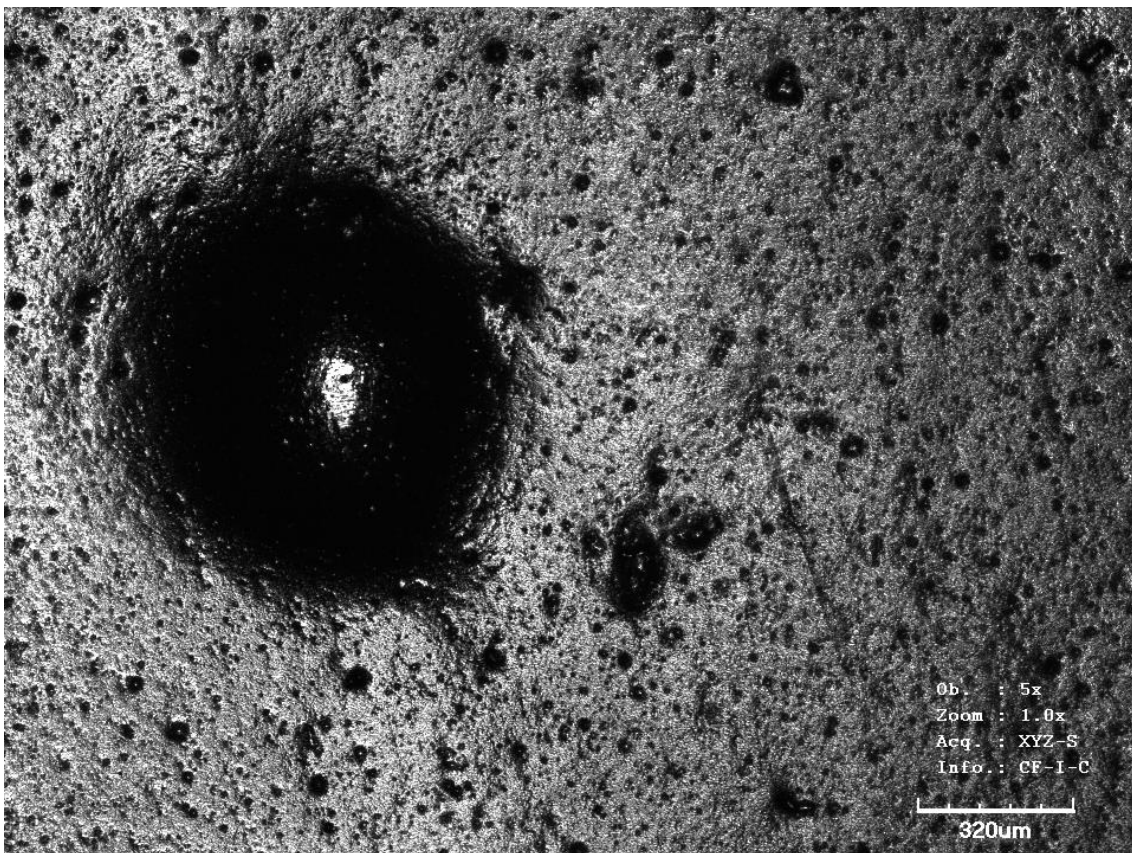
Vzhledem ke způsobu výroby, kdy je materiál nestejně namáhán ve směru odtahu a ve směru rozfukování, lze předpokládat anizotropní vlastnosti vyfukované folie. Tento předpoklad byl potvrzen na základě snížení pevností ve směru TD oproti směru MD.

4.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Heterogenity ve vzorcích byly pozorovány pod mikroskopem a byly pořízeny snímky v konfokálním módu. Tyto heterogenity byly jedním z důvodů odchylek v měření tahové zkoušky. Nečistoty byly obsaženy především v recyklovaném regranulátu RYMO 210 a jejich četnost se se zvyšováním recyklátu ve vzorcích zvyšovala. Heterogenita na obrázku 31 byla dobře viditelná i lidským okem, zatímco vzorek A (obr. 30) se zdál být na pohled homogenní. Po pozorování nečistoty pod mikroskopem lze konstatovat, že je zapuštěná do vzorku a vytváří v něm takzvané důlek.



Obr. 30: CLSM snímek povrchu vzorku A



Obr. 31: CLSM snímek povrchu vzorku G

5 ZÁVĚR

Na základě této bakalářské práce bylo technologií vyfukování připraveno dvanáct vzorků fólií na bázi polyethylenu. Na těchto vzorcích byl sledován vliv obsahu technického recyklátu na fyzikální charakteristiky LDPE vyfukovaných fólií a výsledky byly porovnány s průmyslově vyrobenou fólií.

Metodou FTIR byla potvrzena majoritní přítomnost PE ve všech vzorcích. Dále bylo u recyklátu RYMO 210 potvrzeno minoritní množství esterové a OH skupiny, což naznačuje přítomnost stabilizátoru. U všech vzorků ze sady 2 byla potvrzena přítomnost plniva, vápence. V průmyslově vyrobené fólii byla prokázána převažující přítomnost PE s minoritním přídavkem vápence. Tento fakt se shoduje s tím, co uvádí výrobce.

Připravené vzorky fólií byly zkoumány pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie, kdy u vzorku A (100 % LLDPE) byla potvrzena přítomnost LLDPE. Přítomnost LDPE u tohoto vzorku nebyla prokázána, ale nelze ji vyloučit. U vzorku G (100 % RYMO 210) byla vedle LDPE prokázána také přítomnost LLDPE, ačkoli se předpokládalo, že se jedná o LDPE regranulát. U všech ostatních vzorků byla potvrzena přítomnost jak LDPE, tak LLDPE. Z důvodu nelineární mísitelnosti LDPE a LLDPE nebylo možné metodou DSC určit kvantitativní množství ve vzorcích.

Na základě tahových zkoušek bylo pro vzorky ze sady 1 zjištěno, že se tažnost a pevnost na mezi kluzu se zvyšujícím se množstvím regranulátu RYMO 210 mírně zvyšuje, zatímco v maximu síly mají klesající tendenci. U vzorků obsahujících 81 % regranulátu RYMO 210 bylo prokázáno, že přídavek vápence jako plniva měl negativní vliv na téměř všechny sledované tahové vlastnosti. Nejlepších hodnot z této sady dosáhly vzorky III a IV. Naopak výrazně nejhorší měřené vlastnosti projevil vzorek V, což bylo pravděpodobně způsobeno nulovým přídavkem LLDPE granulátu. Průmyslová fólie se na základě sledovaných tahových vlastností nejvíce blížila vzorku IV. Tento fakt se shoduje s výsledky naměřenými metodou FTIR.

Morfologie povrchu vzorku byla sledována pomocí konfokální laserové rastrovací mikroskopie. Byla potvrzena přítomnost heterogenit, které byly obsaženy především v recyklovaném regranulátu RYMO 210.

Bylo prokázáno, že recyklovaný regranulát RYMO 210 je plně zpracovatelný a lze z něj vyrobit vyfukované fólie i bez přídavku jakékoli jiné složky. Navzdory mírnému snížení některých tahových vlastností se zvyšujícím se přídavkem regranulátu RYMO 210 jsou tyto fólie plně využitelné, šetrné k životnímu prostředí a méně nákladné na výrobu. Mohou tedy nalézt uplatnění v obalovém průmyslu.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CANTOR, Kirk. *Blown Film Extrusion An Introduction*. Cincinnati: Hanser-Gardner Publications, 2006. ISBN 34-462-2741-5.
- [2] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 525 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [4] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000, 535 p. ISBN 0-8247-9546-6.
- [5] HROMÁDKO, J., J. HROMÁDKO, P. MILER, V. HONIG a M. CINDR. TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE. *Chem. Listy* 104. 2010.
- [6] ELLIS, B. a R. SMITH. *Polymers: a property database*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor, 2009, xxii, 1106 p. ISBN 978-084-9339-400.
- [7] SUKHADIA, Ashish M. *Trade-offs in Blown Film Processing-Structure-Property Behavior of LLDPE Type Resins from Chromium, Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts*. 1999.
- [8] THOMAS, S., K. SANDEEP, N. KALARIKKAL, S. ALAVI, J. VARGHESE a S. YARAGALLA. *Polymers for packaging applications*. xviii, 467 pages. ISBN 1926895770.
- [9] ABDEL-BARY, E. *Handbook of plastic films*. Shropshire, UK: Rapra, 2003, xiv, 404 p. ISBN 9781859573389.
- [10] LOKENSGARD, Erik. *Industrial Plastics: Theory and Applications*. 5th Edition. Cengage Learning, 2008. ISBN 1428360700.
- [11] KUTA, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 1999, 203 s. ISBN 80-708-0367-3.
- [12] RAUWENDAAL, Chris. *Polymer extrusion*. Munich: Hanser Gardner Pubns, 2001. ISBN 9781569901403.
- [13] CHUNG, Chan. *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*. 2. Munich: Carl Hanser, 2010. ISBN 978-1569904596.
- [14] WILSON, David H. *Feeding technology for plastics processing*. Munich [u.a.]: Hanser, 1998. ISBN 978-344-6186-859.
- [15] RAUWENDAAL, Chris. *Polymer Mixing: A Self Study Guide*. Munich: Carl Hanser, 1998. ISBN 978-1569902233.
- [16] TADMOR, Z., a I. KLEIN. *Engineering principles of plasticating extrusion*. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1970. ISBN 04-421-5635-9.

- [17] Recycling and resource recovery. RODRIGUEZ, Ferdinand. *Encyclopedia Britannica* [online]. [cit. 2016-02-09]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/science/plastic/Recycling-and-resource-recovery>
- [18] MAŇAS, M., M. STANĚK a D. MAŇAS. *Výrobní stroje a zařízení*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007, 264 s. ISBN 9788073185961.
- [19] *Plastis recycling machine: Professional manufacturer of PE film washing lines* [online]. ASG RECYCLING MACHINERY. [cit. 2015-11-26]. Dostupné z: <http://www.pefilmwashingline.com/>
- [20] *RECYKLACE PLASTŮ REGRANULACÍ* [online]. JELÍNEK-TRADING SPOL.S R.O. [cit. 2016-02-09]. Dostupné z: <http://www.jelinek-trading.cz/cz/kategorie/recyklace-plastu-regranulaci.aspx>
- [21] ČSN ISO 6383. *PLASTY. FÓLIE A DESKY STANOVENÍ ODOLNOSTI PROTIDALŠÍMU TRHÁNÍ*. 1994. První vydání. Český normalizační institut.
- [22] KISSIN, Yury V. *Dart Impact Testing of Polyethylene Film: Mechanical Interpretation and Model*. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008, vol. 293, issue 1, s. 66-77. DOI: 10.3403/00832974.
- [23] VANÍČEK, Jiří. KATEDRA TEXTILNÍCH MATERIÁLŮ. *Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)* [online]. TF Liberec, 2014 [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf
- [24] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [25] EHRENSTEIN, G., G. RIEDEL a P. TRAWIEL. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Hanser Gardner Publications, 2004. ISBN 978-1569903629.
- [26] MOHAMMADI, M., A. A. YOUSEFI a M. EHSANI. *Study of the thermal and mechanical properties of blown films of high- and low-density polyethylene blends*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 125(1), 755-767. DOI: 10.1002/app.36246. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.36246>
- [27] *EN 15344: Plasty - Recyklované plasty - Charakterizace polyethylenových (PE) recyklátů*. Wien: ON Österreichisches Normungsinstitut, 2008.
- [28] *Blue Angel: Products made from Recycled Plastics | RAL-UZ 30a* [online]. 2012 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <https://www.blauer-engel.de/en/products/home-living/recycled-plastics/carrier-bags-edition-may-2012>
- [29] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001. ISBN 34-462-1461-5.
- [30] GRELLMANN, W. a S. SEIDLER. *Polymer testing*. 2nd edition. Munich: Hanser Publishers, 2013. ISBN 978-156-9905-487.
- [31] WU, X., J. CHEN a X. ZENG. *The application of DSC in identification of LDPE/LLDPE blends mulching film*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 189(1), 183-193. DOI: 10.1002/apmc.1991.051890117. ISSN 00033146.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PE	polyethylen
LDPE	nízkohustotní polyethylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
MDPE	polyethylen se střední hustotou
HDPE	vysokohustotní polyethylen
PP	polypropylen
EVA	ethylenvinylacetát
EVOH	ethylenvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PET	polyethylentereftelát
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
CLSM	konfokální laserová rastrovací mikroskopie