

# VLASTNOSTI OPĚTOVNĚ ZPRACOVANÉHO POLY(1-BUTENU)

Bc. Radomír Prajza

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2009/2010

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radomír PRAJZA**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vlastnosti opětovně zpracovaného poly(1-butenu)**

Zásady pro vypracování:

**Vypracujte literární rešerši na dané téma.  
Připravte vzorky vhodným způsobem.  
Navrhňte vhodné experimentální metody.  
Zhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Brydson, J. *Plastics Materials*. 7th ed., Elsevier, 1999, ISBN 978-0-7506-4132-6.
2. White, J.L. and Choi, D.D. *Polyolefins — Processing, Structure Development, and Properties*. Hanser Publishers, 2005, ISBN 978-1-56990-369-8.
3. Maring, D., et al. *J. Polym. Sci.* 2000, Vol. 38, p. 2611.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 10. 5. 2010

.....

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Abstrakt česky

Tato diplomová práce je zaměřena na prozkoumání změn vlastností a struktury poly(1-buten) při opětovném zpracování a porovnání těchto vlastností s původním materiálem.

Poly(1-buten) je v podstatě izotaktický polymer, který patří mezi stereoregulátory polyolefinů a má polyformní chování. Izotaktický poly(1-buten) krystalizuje do tří různých krystalografických modifikací. Vzhledem k jeho odolnosti proti korozi a chemické odolnosti má potenciálně široké spektrum aplikací.

Byly vybrány tři šarže poly(1-buten) a to PB 8640M, DP 0401M a PB 0300M, které byly postupně zpracovány při různých teplotách. Z těchto výrobků byly vytvořeny vzorky, u kterých se následně stanovoval index toku taveniny, toková křivka a teplota tání a krystalizace. Takto naměřené hodnoty se nakonec srovnávaly s čistým materiálem, přímo od výrobce.

Klíčová slova: poly(1-buten), reologické chování, viskozita, tepelné chování

## **ABSTRACT**

This diploma thesis is focused on examining changes in the structure and properties of poly(1-butene) during treatment and comparing these features with the original material. Poly(1-butene) is basically isotactic polymer, which is among stereoregulators polyolefins and has polyformous behavior. Isotactic poly(1-butene) crystallizes into three different crystallographic modifications. Due to its corrosion resistance and chemical resistance, it has a potentially wide range of applications.

Three lots of poly(1-butene) namely PB 8640M, DP 0401M and PB 0300M, which were successively treated at different temperatures. From these products were developed specimens, which are subsequently provided as the melt flow index, flow curve, melting and crystallization. Thus measured values are then compared with the pure material, directly from the manufacturer.

Keywords: poly(1-butene), rheological behavior, viscosity, thermal behavior

Rád bych poděkoval své rodině a zejména svojí manželce za její pochopení a podporu v průběhu celého studia.

Děkuji také mému vedoucímu diplomové práce Ing. Lubomíru Beníčkoví, Ph.D. za pečlivé vedení a vstřícnost i cenné rady při psaní této diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

V Popovicích 10. 5. 2010

.....

Jméno a podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 POLY(1-BUTEN)</b> .....	<b>13</b>
1.1 HISTORIE .....	13
1.2 MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA .....	13
1.3 VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ.....	15
1.4 VLASTNOSTI.....	15
1.4.1 Fyzikální vlastnosti PB-1 .....	18
1.4.2 Odolnost vůči chemikáliím .....	18
1.4.3 Požární ochrana .....	19
<b>2 POLYOLEFINY</b> .....	<b>20</b>
2.1 KRYSTALIZACE POLYOLEFINŮ .....	20
2.2 TOKOVÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ .....	22
2.3 DEGRADACE POLYMERŮ.....	22
2.3.1 Tepelná degradace .....	22
2.3.2 Termooxidativní degradace .....	23
<b>3 POUŽITÍ PB-1</b> .....	<b>24</b>
3.1 POTRUBNÍ SYSTÉMY .....	24
3.2 PLASTOVÉ OBALY .....	24
3.3 TAVNÁ LEPIDLA.....	24
3.4 DALŠÍ APLIKACE.....	24
3.5 HYGIENICKÁ NEZÁVADNOST .....	24
3.6 SROVNÁNÍ PB-1 S OSTATNÍMI PLASTOVÝMI MATERIÁLY .....	25
<b>4 RECYKLACE PLASTŮ A PB-1</b> .....	<b>27</b>
4.1 VLASTNOSTI RECYKLÁTŮ POLYOLEFINŮ .....	27
4.2 VLASTNOSTI RECYKLOVANÝCH SMĚSI PE/PP .....	29
4.3 ZMĚNA VLASTNOSTÍ RECYKLOVANÝCH POLYOLEFINŮ.....	30
<b>5 NAVRŽENÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY VHODNÉ K HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ POUŽITÉHO MATERIÁLU</b> .....	<b>31</b>
5.1 METODA STANOVENÍ INDEXU TOKU TAVENINY.....	31
5.2 METODA DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	34
5.2.1 Princip měření DSC .....	35
5.2.2 Konstrukce zařízení.....	36
5.3 METODA STANOVENÍ TOKOVÉ KŘIVKY S VÝPOČTEM VIZKOZITY .....	37
5.3.1 Reologie .....	37
5.3.2 Dynamická viskozita .....	37



5.3.3	Kinematická viskozita .....	38
5.4	NEWTONSKÉ KAPALINY .....	38
5.5	DĚLENÍ KAPALIN PODLE ZÁVISLOSTI NA VIZKOZITĚ (ČASOVĚ NEZÁVISLÉ) .....	39
5.6	BINGHAMOVA PLASTICKÁ KAPALINA .....	40
5.7	PSEUDOPLASTICKÁ KAPALINA .....	41
5.8	DILATANTNÍ KAPALINA .....	42
5.9	CASSONOVA PLASTICKÁ KAPALINA .....	42
5.10	PRINCIPY MĚŘENÍ PŘI KONSTRUKCI TOKOVÝCH KŘIVEK .....	42
5.10.1	Mocninný zákon .....	43
5.10.2	Weissenberg – Rabinowitschova rovnice .....	43
5.10.3	Tok kapilárou, Bagleyho korekce .....	43
5.10.4	Kapilární viskozimetr .....	44
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>VÝCHOZÍ VLASTNOSTI ZADANÉHO VZORKU MATERIÁLU .....</b>	<b>46</b>
6.1	MATERIÁL PB 8640M: .....	46
6.2	MATERIÁL DP 0401M .....	46
6.3	MATERIÁL PB 0300M .....	46
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	47
6.4.1	Vzorek čistý .....	47
6.4.2	Vzorek drcený .....	47
6.4.3	Vzorek 160 °C .....	47
6.4.4	Vzorek 190 °C .....	48
6.4.5	Lisování desek .....	48
6.4.6	Příprava kapslí pro měření DSC .....	48
6.4.7	Zařízení pro úpravu vzorků .....	49
<b>7</b>	<b>VLASTNÍ MĚŘENÍ .....</b>	<b>52</b>
7.1	STANOVENÍ HMOTNOSTNÍHO INDEXU TOKU TAVENINY (MFR) .....	52
7.1.1	Příprava .....	52
7.1.2	Měření .....	52
7.1.3	Výsledky měření .....	53
7.1.4	Diskuze výsledků .....	53
7.2	DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	54
7.2.1	Příprava .....	54
7.2.2	Měření .....	54
7.2.3	Výsledky měření .....	55
7.2.4	Diskuze výsledků .....	56
7.3	TOKOVÁ KŘIVKA .....	57
7.3.1	Příprava .....	57
7.3.2	Měření .....	57
7.3.3	Výsledky měření .....	58
7.3.4	Diskuze výsledků .....	65
<b>8</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>66</b>

<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>68</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>70</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>72</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>73</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>74</b>

## ÚVOD

Polymerní materiály se používají ve všech oblastech každodenního života. Jejich výroba a zpracování probíhají po celém světě. Jejich spotřeba se neustále zvyšuje. V dnešní moderní době je potkáváme na každém kroku a život bez nich si už nedokážeme představit.

Vznik polymerní vědy a techniky můžeme stanovit do poloviny 19-tého století, nicméně vlastní výroba polymerů začala v polovině 20-tého století.

Plasty jsou polymerní materiály. Světu plastických hmot dominují polyetylén a polypropylén - obecně nazývané polyolefiny, které se masivně využívají od počátku šedesátých let. Jejich výhodou je nízká cena, velká pevnost a universální použití. Tyto vlastnosti z nich činí produkt, který pokrývá zhruba polovinu trhu plastických hmot.

Výhodou takto vyrobených plastů je možnost jejich recyklace a možnost jejich opětovného zpracování, čímž se docílí menší zátěže odpadního materiálu do životního prostředí. Plasty je možno opětovně zpracovat nebo je použít jako přísad do dalšího zpracování nových výrobků, aniž by byla ohrožena jejich kvalita.

Polyolefiny se tradičně vyrábějí s využitím Ziegler - Nattova katalytického postupu, který Karl Ziegler a Giulio Natta objevili v roce 1953 (a dostali v roce 1963 za něj Nobelovu cenu). Tento katalyzátor využívá titanu, nebo vanadu jako katalyzátorů rozbíjejících dvojné vazby etylénu a propylénu, čímž umožňují vytváření dlouhých polouhlíkových řetězců. Mezi takto vyrobené polyolefiny patří i poly(1-buten) označován též PB-1 [1].

PB-1 je flexibilní lineární polyolefin (jako jsou PE a PP). Materiál je semi-krystalický a má vynikající odolnost proti tečení za vysokých teplot. Materiál lze snadno zpracovávat většinou konvenčními prostředky používaných při zpracování jiných polyolefinů .

PB-1 se používá buď jako homopolymer poly(1-buten), nebo jako jeden z řady kopolymerů poly(1-butene / ethylene). Tato skupina kopolymerů má poměrně široké vlastnosti, ale tato práce se zaměřuje hlavně na homopolymer.

PB-1 není na trhu zastoupen velkým množstvím, ale rychlý rozvoj používání potrubí PB-1 může tento materiál brzy dostat mezi ostatní masově používané polymery [1].

Tento materiál byl vybrán jako téma mé diplomové práce. Cílem této práce je posoudit, jak se změni vlastnosti opětovně zpracovaného PB-1 a srovnat tyto vlastnosti s originálním, výrobcem dodávaným materiálem.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLY(1-BUTEN)

### 1.1 Historie

Izotaktický Poly(1-buten) (PB-1) byl poprvé syntetizován v roce 1954, jeden rok po izotaktickém polypropylenu. Trvalo však dalších deset let, než německá firma Chemische Werke Huls začala první průmyslovou výrobu a PB-1 pod názvem Vestolen BT byl uveden na trh. Pro výrobní problémy byl však tento výrobek v roce 1973 stažen z trhu.

Nezávisle na Německu, vyvinula svůj PB-1 i Americká firma Mobil Oil, která v roce 1968 postavila svůj malý průmyslový závod v Luisianě ve městě Taft. Tento závod na počátku 70. let převzala a provozuje firma Witco Chemical Corporation .

V Evropě - Holandsku byla v roce 2000 založena firma Basell Polyolefines, která investovala do nového závodu, který využívá nové technologie vyvinuté touto firmou a je schopen zpracovat 45 000 tun PB-1 za rok. Kromě toho, správní rada firmy Basell inves Bassemdo prosadila výstavbu malého závodu v Italské Bassema, do kterého by se měla postupně přesunout výroba z USA pro EU. Firma Bassel hodlá svou výrobu dále rozšiřovat vzhledem k tomu, že u PB-1 se objevují zcela nové možnosti pro jeho využití jak v potravinářském tak průmyslovém a stavebním odvětví.

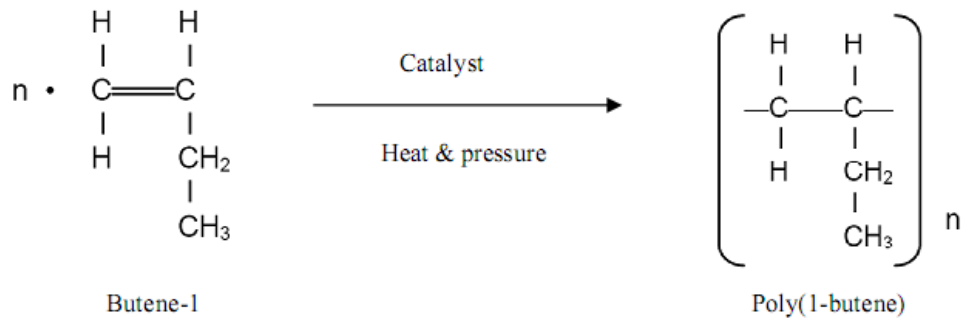
V současné době od roku 2007 vznikl joint-venture LyondellBasell. S rostoucí ekonomikou, roste i poptávka po výrobcích firmy LyondellBasell [1].

### 1.2 Molekulární struktura

Polymerace PB-1 probíhá polymerizací butenu-1 za přítomnosti Zieglerových - Nattových katalyzátorů. Tak vznikne většinou izotaktický polymer. Vyrábí se podobně jako polypropylen za vzniku převážně izotaktického polymeru. Podobně jako při výrobě polypropylenu se také zde odstraňuje ataktický podíl a katalyzátor se rozkládá. PB-1 má desetkrát větší molekulovou hmotnost než PE-HD a může existovat ve třech krystalických formách. Nestabilní krystalická forma vzniká ochlazením taveniny a za běžné teploty během deseti dní přejde samovolně do formy stabilní. Třetí forma vzniká krystalizací z roztoku. Obsah krystalické fáze pak činí kolem 50 %.

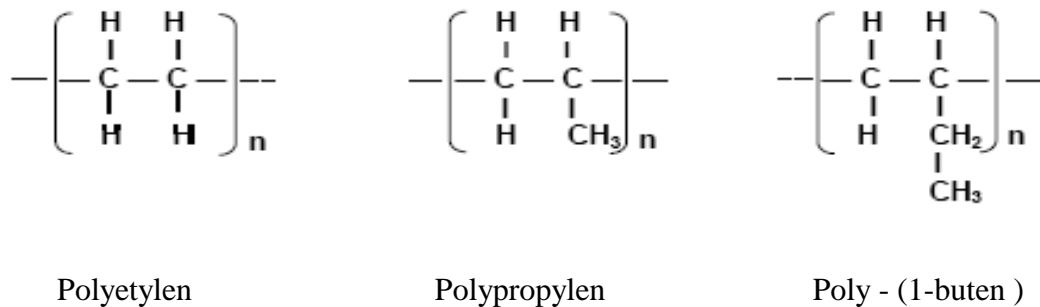
Existují tři varianty stereochemického uspořádání polymerních řetězců v PB:

Syndiotaktický; Izotaktický; Ataktický.



Obr. 1 Reakce výroby PB-1 [2].

V chemické struktuře se PB-1 odlišuje od polyetylenu a polypropylenu množstvím atomů uhlíku v molekule monomeru (Obr. 2).

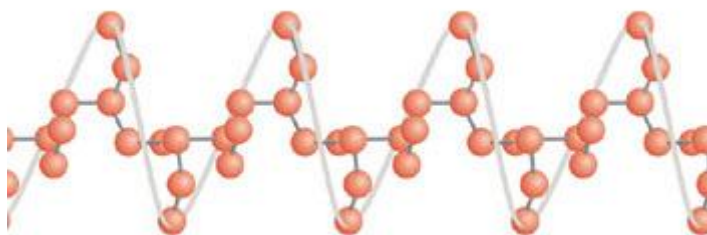


Obr. 2 Struktura různých polyolefinů [2].

### Struktura lineární izotaktický (šroubovice):

Tetragonální ( $h = 0,89$ ,  $T_m = 124 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$ (3-10 dnů)  $\rightarrow$ rombická ( $h = 0,915$ ,  $T_m = 135 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$T_g = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ , stupeň krystalinity  $\sim 50 \%$  (Obr. 3).



Obr. 3 Struktura lineární izotaktický (šroubovice) [1].

### 1.3 Výroba a zpracování

**Monomer:**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , b .v. =  $-6\text{ }^\circ\text{C}$ , z frakce ropy C4, cis-2 a trans-2 izomery se oddělí frakční destilací.

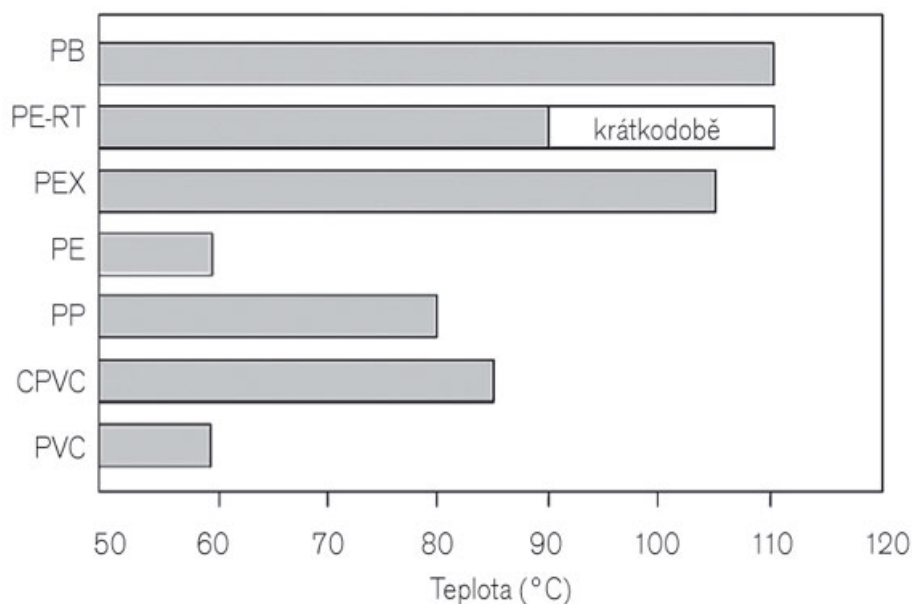
**Polymerace:** komplexně-koordinační („iontová“)

**Katalyzátor:** ZNK, Podmínky: teplota  $50-70\text{ }^\circ\text{C}$ , tlak  $0,7-1\text{ MPa}$ . Mw se reguluje množstvím zbylého  $\text{H}_2$  v monomeru [3].

### 1.4 Vlastnosti

Mimořádně vysoká molekulová hmotnost ve spojení s krystalinitou, je příčinou mimořádné odolnosti PB-1 vůči korozi za napětí a tečení. Trubky z tohoto materiálu proto mohou mít menší tloušťku stěn než trubky polyethylenové nebo polypropylenové. Poly(1-buten) je také za běžné teploty (nikoli za mrazu) houževnatější než polypropylen. Dlouhodobě odolává teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Jeho chemická odolnost a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u jiných polyolefinů. Také se podobně zpracovává.

Jedinečná krystalická struktura, kombinovaná s molekulárními parametry dává PB-1 ideální vlastnosti vhodné ke konečným aplikacím, které vyžadují vysokou pevnost, ohebnost a teploty až  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (Obr. 4) [1].



Obr. 4 Srovnání tepelné odolnosti PB-1 s ostatními polymery [1].

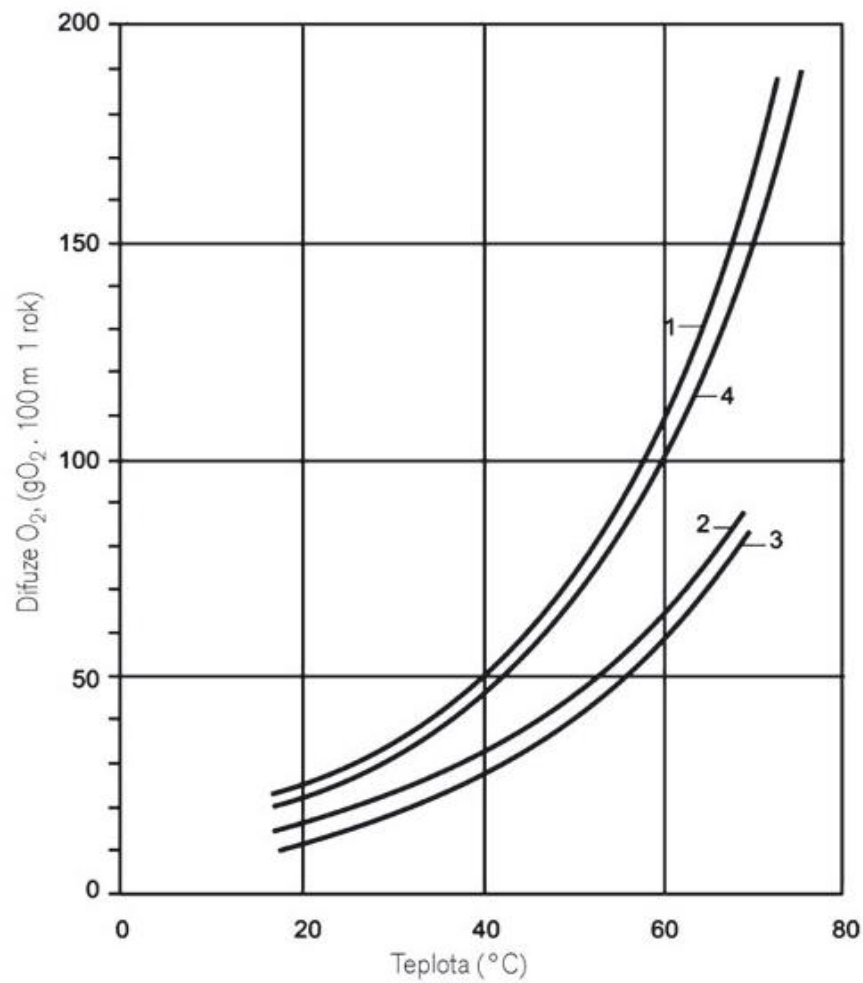
Vysvětlivky (obr. 4): (PB-potrubí z poly(buten-1), PE-RT-vícevrstvá trubka z polyethylénu se zvýšenou odolností na vysokou teplotu, PEX-polyethylénová trubka s vnitřní vložkou, PE-potrubí z polyethylénu, PP-potrubí z polypropylénu, PVC-polyvinyl chlorid, CPVC-potrubí z polyvinylchloridu s odolností proti chemickým sloučeninám).

Zahřátý na 190 °C a více se PB-1 může snadno pod tlakem tvarovat, vstříkovat, lisovat popřípadě použít pro vyfukované a protlačované výrobky. Jeho další předností je snadná svařitelnost. Díky své krystalické struktuře a vysoké molekulové hmotnosti nemá tendenci k popraskání. Odolává hydrostatickému tlaku a vykazuje nízké tečení i při vyšších teplotách. Je pružný, odolává nárazu a má dobré elastické zotavení. Má dobré elektroizolační vlastnosti. Je přirozeně mléčný, ale může být snadno barvený v široké škále barev. PB-1 má index lomu, který se podle druhů liší, ale pro většinu druhů je v oblasti 1,52 až 1,53.

PB-1 má velmi dobrou odolnost vůči chemickým látkám, jako jsou čisticí prostředky, oleje, tuky, kyseliny, alkoholy. Vykazuje však nižší odolnost vůči aromatickým a chlorovaným uhlovodíkům.

Další výhodou PB-1 je velmi dobrá odolnost proti otěru za mokra, výborná tekutost taveniny, odolnost proti difundování kyslíku. Srovnání s jinými polyolefiny vidíme na (Obr. 5). PB-1 je kompatibilní s PP a jinými termoplastickými elastomery [1].





Obr. 5 Odolnost proti difundování kyslíku 1-polypropylen, 2-rozvětvený polyetylen, 3-polybuten, 4 tepelně rezistentní polyetylen [1].

PB-1 je k dispozici v několika variantách v závislosti na aplikaci a zvolené metodě zpracování.

### 1.4.1 Fyzikální vlastnosti PB-1

<b>Pevnost v tahu</b>	<b>40 - 80 MPa</b>
<b>Modul pružnosti v tahu</b>	<b>2 - 3 GN/m<sup>2</sup></b>
<b>Prodloužení při přetržení</b>	<b>50 - 100 %</b>
<b>Pevnost v ohybu</b>	<b>50 - 100 MPa</b>
<b>Specifické teplo</b>	<b>2.15 - 2.6 kJ /kg ° C</b>
<b>Teplota deformace horkem</b>	<b>&gt;100 ° C</b>
<b>Koeficient tepelné roztažnosti</b>	<b>10 - 20 x 10<sup>-5</sup> / ° C</b>
<b>Dlouhodobá teplota</b>	<b>&gt;100 ° C</b>
<b>Specifická hustota</b>	<b>0.91 - 0.95</b>
<b>Smrštění</b>	<b>0.025-0.05 m/m</b>
<b>Absorpce vody</b>	<b>&lt;1 % (50% rh )</b>
<b>Transparentnost</b>	<b>Neprůhledné –mléčně zakalené</b>

Tab. 1 Fyzikální vlastnost PB-1 [4].

### 1.4.2 Odolnost vůči chemikáliím

Zředěné kyseliny \*\*\*\*

Zředěné louhy \*\*\*\*

Oleje a tuky \*\*\*\*

Alifatické uhlovodíky \*\*\*\*

Aromatické uhlovodíky \*\*

Halogenované uhlovodíky \*\*

Alkoholy \* - \*\*\*\*

**klíč:** \* stupeň odolnosti: chudé \*\* středně dobrá\*\*\* velmi dobrá \*\*\*\*

PB-1 je obecně odolný vůči kyselinám, zásadám, rozpouštědlům, olejům, parafinům, ale stejně jako u většiny polymerů, tato odolnost klesá s rostoucí teplotou. Má velmi dobré vlastnosti nepropouštět vlhkost a to vede k použití v balení horkých jídel [4].

### 1.4.3 Požární ochrana

Trubky, vyrobené z polybutenu, jsou schváleny podle třídy hořlavosti IV. 2 dle VKF klasifikace – normální hořlavost. V ČR byl PB-1 testován v technickém ústavu požární techniky v Praze dle CSN 730862 a zařazen do stupně hořlavosti C3 hořlavé lehce (č . j. PO=228/TÚ96 z 19.4 1996) a je tudíž srovnatelný s PE, PP a PEX. Stejně jako PEX má menší sklon k odkapávání během hoření než PE a PP).

## 2 POLYOLEFINY

PB-1 je členem rodiny polyolefinů. Pod pojmem polyolefiny rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. Jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, a to především díky objemu výroby polyethylenu a polypropylenu. Celosvětová spotřeba v roce 2001 dosáhla přes 30 mil. tun polypropylenu [1]. Důvodem jsou dostupné petrochemické suroviny, jako zemní plyn a ropa, z nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací a specifické užité vlastnosti polyolefinů. Jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy (vstřikování, vytlačování, lisování nebo tváření) a relativně výhodné uživatelské vlastnosti, mezi které patří odolnost proti korozi za napětí, vyšší pevnost v tahu a v tlaku, vyšší tvrdost a vyšší odolnost proti oděru a menší propustnost par a plynů. Mezi nejvýznamnější polyolefiny patří polyetylen, polypropylen, poly(1-buten), polyisobuten, poly-4-methyl-1-penten [5].

### 2.1 Krystalizace polyolefinů

Chování termoplastických polymerů při krystalizaci je silně ovlivněno podmínkami při zpracování. Stupeň krystalizace a velikost výsledného spektra závisí na teplotě a rychlosti ochlazování. Dále je známo, že průtok výrazně posílí kinetiku krystalizace a produkce vysoce orientované morfologie. Globální vliv průtoku na krystalizaci, je často označován jako průtok indukované krystalizace.

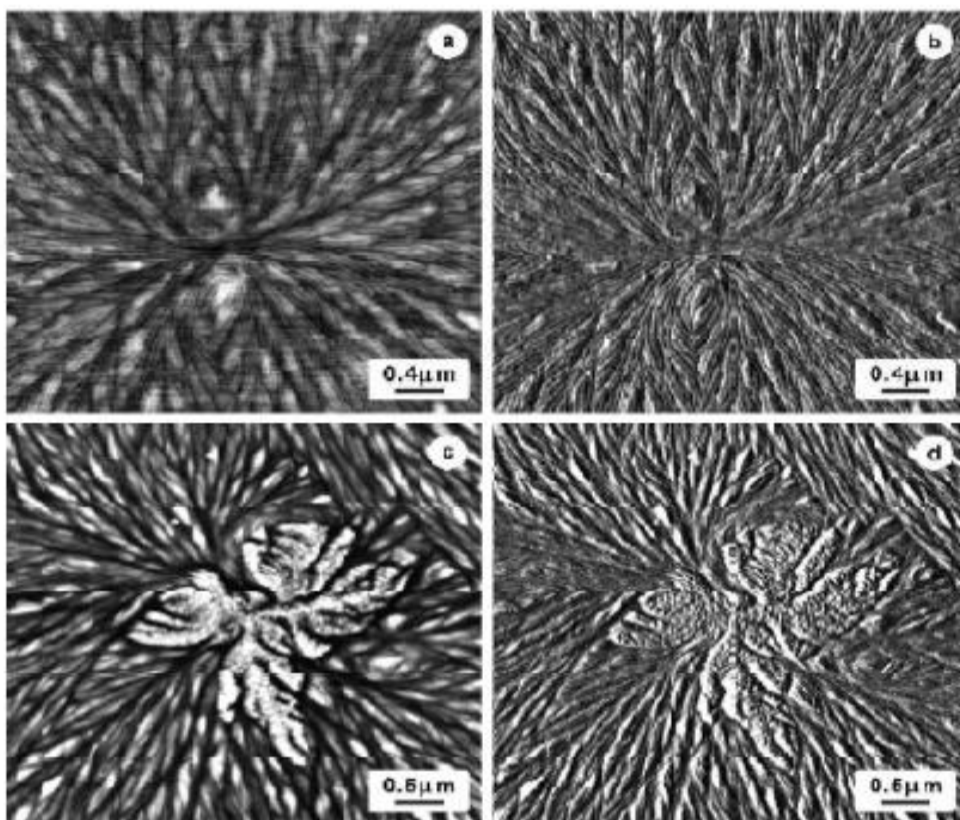
Kvalita a množství krystalizace, tj. počet, velikost a krystalické tvary závisí na mnoha různých parametrech a materiálových vlastnostech. Mezi nimi na molekulové hmotnosti (MW) a molekulárním rozložení hmotnosti (MWD) u kterých je známo, že hrají důležitou roli při zvažování (FIC).

Morfologie tání krystalického PB-1 tenkých vrstev byla zkoumána pomocí AFM.

Bylo zjištěno, že záleží pozoruhodně na teplotě krystalizace. Kdy byly pozorovány krystalizační spektrické struktury PB-1 při teplotách nižších než 60 °C. Ploché krystaly mohly vzniknout při teplotách vyšších než 90 °C.

V teplotním rozmezí 60 °C až 90 °C, struktury koexistovaly ve stejném vzoru. AFM snímky PB-1 tenkých filmů (Obr. 6). PB-1-vzorku, byly tepelně ošetřené při 160 °C po dobu 5 min a následně ochlazeny na pokojovou teplotu vzduchu. Jak je patrné z (Obr. 6).

(a) a (c)) a fáze (Obr. 6), (b) a (d)) je velikost lamel 10-20  $\mu\text{m}$  a vytváří krystalické jádro, které vzrůstá a nadále se větví. Boční šířka PB-1 lamel se pohybuje od stovek až tisíc nanometrů, zatímco průměrná tloušťka PB-1 lamel měří cca 30 nm. Navíc, existují dva různé typy jader v PB-1. Jak je znázorněno na (Obr. 6) (a) a (b), první typ spektra exponátů dvě typické spektra 'očí' na obou stranách z krystalických jader. Ve druhém typu spektra, (Obr. 6). (c) a (d), jako strukturu lze nalézt v centru „list“s různými tvary. Tento druh konstrukce byl také pozorován v roztoku - obsazení tenkých vrstev [5].



Obr. 6 AFM výška (a, c) a fáze (b, d) obrázky ukazují dva různé druhy PB-1 spektra. Exmplář byl tepelně upravován při 160 °C po dobu 5 minut a pak ochlazen na pokojovou teplotu vzduchu [5].

Polymorfni přeměny PB-1 zvyšuje počet možných využití tohoto polymeru. Za první, správně navržené a zpracované výrobky z PB-1 ukazují velmi dobrou odolnost proti tečení a popraskání. Za druhé, extrudovaný PB-1 se obvykle používá při výrobě trubek, protože její dopad a odolnost proti korozi je markantní.

## 2.2 Tokové vlastnosti polymerů

Polymery vykazují různé vlastnosti podle podmínek, ve kterých se právě nachází. K nejvýraznějším změnám jejich vlastností dochází při jejich ohřevu. Pokud teplota nedosáhne charakteristické teploty  $T_m$ , respektive  $T_f$ , pak přechází do stavu zjevně tekutého. Jejich chování můžeme pak popisovat analogicky jako u kapalin. Přesto polymery tvoří poměrně samostatnou skupinu látek považovaných za spojovací článek mezi látkami tuhými a kapalnými. Komplexní popis jejich chování je proto výrazně složitější než u obou předchozích. Zabývá se jím vědní disciplína – reologie [1], [5].

## 2.3 Degradace polymerů

Nevratné změny vlastností polymerů charakterizující stárnutí, jsou dány změnami jeho struktury na všech úrovních. Stárnutí dané chemickými změnami zahrnují výsledek štěpení řetězců (pokles střední molekulové hmotnosti), větvení, síťování, vznik peroxidů, aldehydů, ketonů, alkoholů, kyselin a dalších kyslíkatých sloučenin. Vedle chemických změn dochází také k tzv. fyzikálnímu stárnutí, kdy např. degradace vede u semikrystalických polymerů ke změnám v krystalinitě či ovlivňuje relaxační procesy v materiálu. Tak se mění jeho struktura v nadmolekulární úrovni, tedy morfologie. Protože moderní polymerní materiály téměř vždy obsahují aditiva různých typů, je také jejich přítomnost někdy důvodem jejich stárnutí [6].

### 2.3.1 Tepelná degradace

Tepelná degradace vede ke změnám struktury polymeru v důsledku zvýšené teploty bez přítomnosti dalších degradačních vlivů. Je to případ, kdy chemické vazby v polymeru absorbují tolik tepelné energie, že dochází k jejich spontánnímu roztržení. Tento způsob degradace je nevýznamný při dlouhodobém používání polymerního materiálu, kde v důsledku kontaktu se vzdušným kyslíkem je dominantní oxidativní degradace. Hraje ale důležitou roli při zpracování některých polymerů v tavenině. V makromolekule mohou vznikat funkční skupiny, které se projeví zbarvením nebo mají vliv na dlouhodobou oxidační stabilitu. Primární rozkladné produkty pak mohou dále reagovat a podle podmínek vytvářet další nežádoucí sloučeniny. Reakce probíhají v pevném stavu nebo ve velmi viskózní kapalině a jsou řízeny difusí. V zásadě dochází buď ke štěpení řetězců,

nebo k reakcím funkčních skupin. V prvním případě klesá molární hmotnost polymeru, ve druhém případě se polymerační stupeň nemění, ale tvoří se nové struktury [6].

### 2.3.2 Termooxidativní degradace

Reálně dochází k čisté tepelné degradaci polymerů jen zřídka. Současně se zvýšenou teplotou působí obvykle i další činitele, např. mechanické namáhání ve zpracovatelských strojích, a téměř vždy je přítomen vzdušný kyslík. Z toho důvodu je dlouhodobá stabilita polymerních materiálů určována především odolností vůči oxidaci. Oxidace polymerů je radikálová reakce probíhající autokatalyticky. Stejně jako ostatní radikálové reakce zahrnuje řetězová autooxidace tři kroky: iniciaci, propagaci a terminaci. Znalost rozpustnosti kyslíku (sorbční koeficient), a rychlosti jeho transportu (difúzní koeficient) v daném polymeru jsou nezbytným předpokladem pro posouzení oxidačních procesů v polymerech [6].

### **3 POUŽITÍ PB-1**

#### **3.1 Potrubní systémy**

Hlavní použití PB-1 je v potrubních systémech, hlavně pro studenou a teplou vodu, kde vynikne pružnost materiálu. Nejvýraznější vlastností je zvýšená odolnost teplotní, proti otěru a hydrostatickému tlaku. Homopolymery PB mají modul pružnosti cca 450 MPa. K dalším funkcím patří nízký přenos hluku, nízká tepelná roztažnost a koroze. PB-1 potrubní systémy jsou již ve velké míře prodávány v Severní Americe. Celkový podíl na trhu v Evropě je poměrně malý, ale PB-1 potrubní systémy prokázaly v posledních letech trvalý nárůst. I v České republice se tento materiál začal používat v neobvykle zvýšené míře [2].

#### **3.2 Plastové obaly**

Další uplatnění PB-1 nachází v potravinářství. Zde jsou jejich vlastnosti uplatněny při výrobě obalů. Vyhovují zejména u spotřebních obalů léků a potravin [1].

#### **3.3 Tavná lepidla**

PB-1 je kompatibilní s širokou škálou pryskyřic. Nabízí vysokou soudržnost, přilnavost a čas lepení, který lze prodloužit až na 30min díky pomalé kinetice krystalizace. Zlepšuje tepelnou stabilitu a viskozitu lepidla [1].

#### **3.4 Další aplikace**

Vyrobený materiál z PB-1 nachází uplatnění i při výstelce domácích spotřebičů jako jsou domácí ohřívače vody, obaly drátů a kabelů, na výrobu podrážek a jiných výrobků, kde se ocení hlavně tepelná odolnost a ohebnost materiálu [1].

#### **3.5 Hygienická nezávadnost**

Společnost SHELL producent granulátu k výrobě trubek armatur polybutenu 4137 má doloženou absolutní hygienickou bezpečnost v kontaktu s pitnou vodou. Výzkumné centrum DVGW v Engler -Bunte Institutu university v Karlsruhe certifikovalo polybuten jako materiál plně vyhovující doporučením KTW německého úřadu zdraví. Polybuten má



rovněž certifikáty pro Českou republiku vydané Hygienickou stanicí hl. m. Prahy pro styk s pitnou vodou (HV/9738/223.1-35/96 ze dne 9. 10. 1996).

Kvalita polybutylenu závisí hlavně na výrobním postupu a správném načasování nanášení dalších technických vrstev. Z tohoto důvodu ho nemůže vyrábět kdokoli [1].

### 3.6 Srovnání PB-1 s ostatními plastovými materiály

Jednou z nejdůležitějších předností materiálu PB je jeho životnost a tepelná odolnost. Právě díky tepelné odolnosti si materiál PB může zachovat poměrně tenkou stěnu trubky. To vede ke skutečnosti, že potrubní rozvod z PB lze prakticky projektovat o jednu dimenzi níže než potrubní rozvod např. z PP-R. To vede k úspoře nejen na potrubním materiálu, ale také na uchycení a izolaci. Díky většímu vnitřnímu průměru se snižuje rychlost průtoku a tím i tlakové ztráty a také díky tenkým stěnám si materiál PB může zachovat svoji pružnost. Další plus pro PB znamená nízká tepelná roztažnost a vysoká flexibilita. Tepelná roztažnost pro PB je  $0,13\text{mm}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , což je jedna z nejnižších hodnot u plastu (nižší má pouze PVC-C, ale ten je na rozdíl od PB velice křehký a neflexibilní). Pokud porovnáme tepelnou roztažnost PB, plastu a kovových materiálů zjistíme, že kovy mají nepoměrně nižší koeficient roztažnosti. Tepelnou roztažnost materiálů je proto nutno řešit kompenzací. Proto se při montáži plastových rozvodů používají kompenzační ramena. Délky kompenzačních ramen se vypočítají na základě již zmíněných koeficientů roztažnosti, ale zároveň počítají s modulem pružnosti, který je u kovových materiálů vysoký, u plastových materiálů nižší a u materiálu PB-1 absolutně nejnižší. Výsledkem je skutečnost že pro kompenzaci tepelné roztažnosti potřebuje materiál PB-1 nejkratší kompenzační rameno. Materiál PB má dokonce tu výhodu, že ho lze ukotvit pomocí „tuhé montáže“ a použít ho tak bez použití kompenzačních ramen. V některých případech, kdy je rozvod v úzkém kanále, nebo je nízký tlak vody a každé kompenzační rameno by tlak vody snižoval na neúnosnou mez je tuhá montáž při použití materiálu PB jediným řešením [1]. Srovnání základních vlastností různých materiálů najdeme v (Tab. 2).

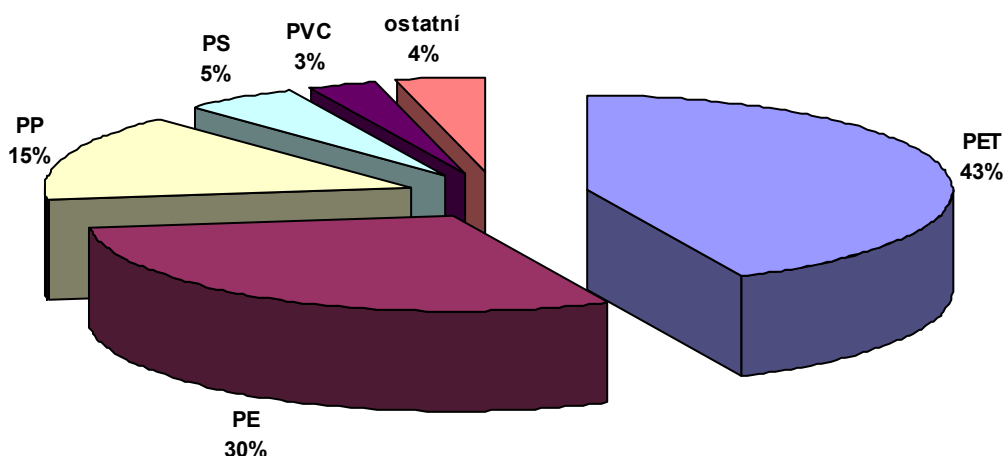
Materiál	PB	PVC-C	PEX	PP-R
rozměr d 40x [mm]	3,7	4,5	5,5	6,7/8,0
vnitřní průměr [mm]	32,6	31	29	26,6/24,0
průtočný průřez[mm <sup>2</sup> ]	834	754	660	555/462
Tlaková třída	PN16	PN25	PN20	PN20/PN25
rychlost toku při průtoku V = 2 l/s	2,4	2,7	3	3,6/4,4
Tlaková ztráta při průtoku V = 2 l/s [mbar/m]	18,4	23,6	32,5	49,5/81,3
E- modul pružnosti [MPa]	350	3500	600	

Tab. 2 Srovnání PB-1 s vybranými materiály [1].

## 4 RECYKLACE PLASTŮ A PB-1

Pod pojmem recyklace rozumíme opětovné využití energie a materiálové podstaty výrobku po ukončení jeho životnosti. Posuzován není tedy jen ekologický přínos, ale také přínos ekonomický (Graf 1).

Na prvním místě každé recyklace je dotřídění sebraného druhového odpadu. Do kontejnerů na plast je totiž dnes možné vložit plasty vyrobené z mnoha materiálů jako například polyethylénu (PE), polypropylénu (PP), polyethylentereftalátu (PET) či polystyrénu (PS). Z této směsi je nutné vybrat jednotlivé plasty podle materiálové příslušnosti proto, aby byla zajištěna jejich efektivní recyklace.



Graf 1 Složení domovního plastového odpadu (zdroj: Ústav makromolekulární chemie AV ČR) [7].

S ohledem na roční produkci PB-1 a jeho dá se říct 100% využití jeho odpadu tak zanedbatelné množství, že se při opětovném zpracování smíchává s ostatními polyolefiny, jelikož má hustotu blízkou k iPP [7].

### 4.1 Vlastnosti recyklátů polyolefinů

Vlastnosti směsí termoplastů jsou ovlivňované hlavně jejich molekulovou strukturou. Mezimolekulární síly vytvářejí polární vazby mezi molekulami, takže při nízkých teplotách

je materiál křehký a snadno praská. V důsledku dlouhodobého působení tepla, světla, vzdušeného kyslíku a jiných činitelů dochází ještě ke stárnutí polymerů. Je to celý soubor změn fyzikálních vlastností těchto látek, např. vzrůstá tvrdost a křehkost, klesá pevnost, polymer měkne, stává se lepkavým atd. Příčinou změn těchto fyzikálně mechanických vlastností, jsou chemické pochody, konkrétněji je to tvorba radikálů a degradace řetězců makromolekul ve strukturách materiálů.

Aplikační možnosti recyklátů, jsou zásadním způsobem omezeny jejich mechanickými a dalšími užitnými vlastnostmi. Pro většinu aplikací je zvláště ceněnou vlastností recyklátů jejich houževnatost. Recyklát o vyšší houževnatosti umožňuje subtilnější konstrukci výrobku a tím i dosažení vyšší prodejní ceny zpracovaného materiálu. Houževnatý recyklát směsi odpadních plastů však není možné vyrobit doposud zavedenou technologií.

Vysoká houževnatost směsí nemísitelných polymerů je podmíněna vysokou mezifázovou adhezí a co nejmenšími částicemi dispergované fáze. Separační tendence polymerních složek směsi je možné potlačit kompatibilizací, tedy vytvořením vazeb (fyzikálních nebo chemických) na mezifázovém rozhraní. Výsledkem kompatibilizace je stabilizace vzniklé struktury materiálu. Tyto vazby se vytváří obvykle přidávkou další složky, tzv. kompatibilizátoru.

Aplikační možnosti směsných plastových recyklátů vyplývají z porovnání poměru jejich vlastností a objemové ceny s konkurenčními materiály, např. měkkým dřevem, nebo betonem. Pro celou řadu aplikací pak tento poměr vychází příznivě pro plastové recykláty .

Hlavní výhody výrobků z recyklátů jsou:

- isotropní mechanické vlastnosti materiálu (pevnost a tuhost materiálu je nezávislá na směru namáhání); při extrémním namáhání tedy nedochází ke štípání nebo odlupování
- materiálu;
- zanedbatelná absorpce vody; výrobky nevykazují změny rozměrů ani při dlouhodobé
- expozici ve vodě;
- vysoká chemická odolnost, zvláště proti působení vodných roztoků kyselin a zásad;
- odolnost vůči působení mikroorganismů včetně půdních bakterií;

- nízká povrchová energie; na výrobcích neulpívají znečišťující látky a jejich povrch
- se snadno čistí (výhodné při odstraňování graffiti).

Mezi vlastnosti, které naopak nejvíce omezují praktické využití těchto recyklátů, je nutné především uvést:

- poměrně nízký modul pružnosti (v porovnání se dřevem výrazně nižší tuhost
- v ohybu);
- poměrně vysoká hustota (v porovnání se smrkovým dřevem až dvojnásobná); projevuje
- se ve vyšší objemové ceně výrobků;
- nízký frikční koeficient (výrobky jsou v porovnání se dřevem kluzké, zvláště na
- mokra, což komplikuje aplikaci recyklátů na pochůzná plochy);
- nestlačitelnost materiálu znemožňuje spojování výrobků prvky zavedenými pro dřevo [7].

## 4.2 Vlastnosti recyklovaných směsí PE/PP

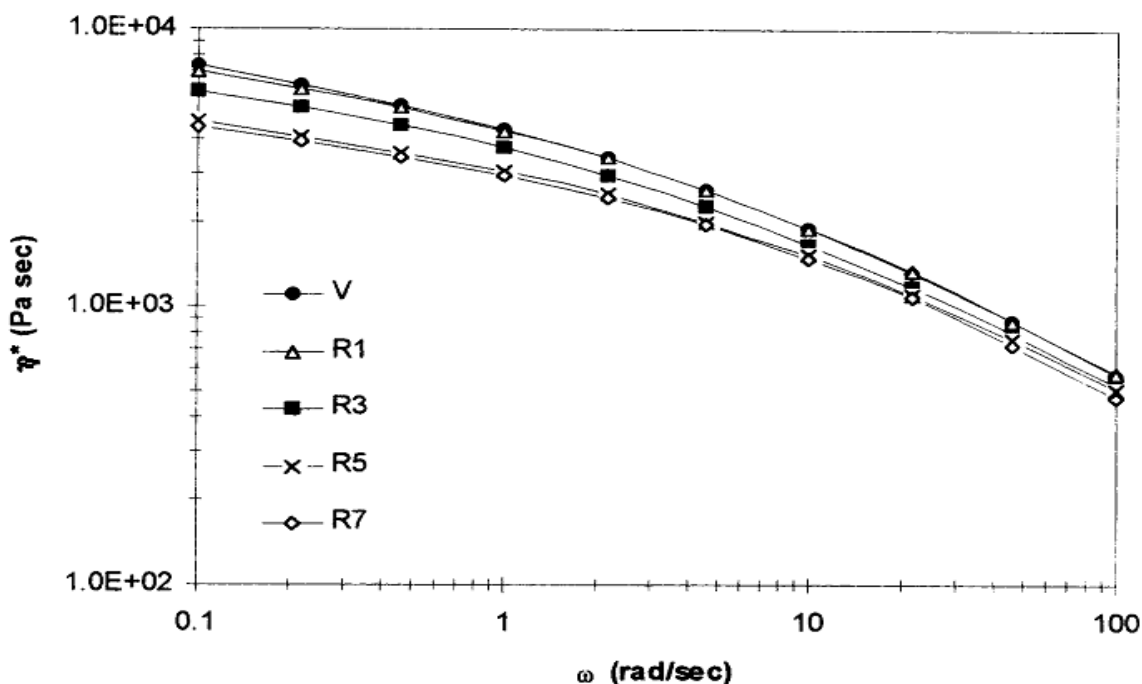
Z ekonomických důvodů je tedy někdy nezbytné uvažovat jako vstupní surovinu pro recyklaci polyolefinů jejich dále netříděnou směs. To se týká zejména směsí polyolefinů z komunálního sběru, které je možné poměrně snadno oddělit (na základě jejich hustoty nižší než hustota vody) od všech dalších složek směsného plastového komunálního odpadu, avšak vzájemná separace jednotlivých druhů polyolefinů by již byla technicky komplikovaná a ekonomicky neúnosná.

Největší překážkou pro dosažení aplikačně využitelných vlastností směsného polyolefinického materiálu (příp. recyklátu) je termodynamicky podmíněná nemísitelnost PE a PP a jejich vzájemná velmi nízká kompatibilita. Všechny materiálové vlastnosti závislé na přenosu napětí (pevnost v tahu, tažnost, houževnatost) zůstávají v případě takových směsí hluboko pod úrovní odpovídající pravidlu aktivity. Takové materiály jsou prakticky nevyužitelné. Uvedené negativní vlastnosti směsí PE/PP se však týkají směsí obsahujících více než přibližně 5 % příměsi druhého polymeru. Příměs méně než asi 5% druhé složky se na užitných vlastnostech směsí PE/PP téměř neprojevuje a vlastnosti takových směsí jsou blízké vlastnostem matrice.

Užitné vlastnosti recyklátů směsí PE/PP je možné zásadním způsobem zlepšit užitím kompatibility, z nichž jako nejvhodnější (i z ekonomického hlediska) se osvědčily kopolymery etylenu a propylenu. Kromě těchto aditivních kompatibility byly též úspěšně testovány i reaktivní systémy založené na iniciovaných radikálových reakcích polyolefinických složek směs [7].

### 4.3 Změna vlastností recyklovaných polyolefinů

Studie na změnu vlastností recyklovatelných polyolefinů, byla provedena na polypropylenu. Polymer byl přepracován pomocí extruderu při teplotním profilu 210-240-240 °C a hmotnostní míry hodnoty 0,35g/s. Po každém cyklu byl materiál nadrcen a znovu zpracován. Toto se opakovalo sedmkrát. Výsledky měření viskozity prokázaly snížení viskozity s nárůstem recyklace. Pokles viskozity je zřetelně vidět na tokových křivkách viskozity (Obr. č. 7). Tento efekt je spojen s poklesem molekulové hmotnosti po recyklaci. Ve skutečnosti viskozita taveniny u polymeru závisí jednak na váze průměrné molekulové hmotnosti a na molekulárním rozložení váhy MWD materiálu. Tokové vlastnosti recyklovaného PB-1 nebyly zatím v žádné literatuře popsány, tudíž lze předpokládat podobné vlastnosti jako u recyklovaného PP [8].



Obr. 7 Tokové křivky při teplotě 240 °C původního (V) a recyklovaného (R1, R3, R5, R7) PP [8].

## 5 NAVRŽENÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY VHODNÉ K HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ POUŽITÉHO MATERIÁLU

### 5.1 Metoda stanovení indexu toku taveniny

Index toku taveniny je měření snadnosti toku taveniny termoplastického polymeru. ITT je definován jako hmotnost polymeru v gramech vytlačeného za 10 minut skrz kapiláru o specifickém průměru a délce za předepsaného tlaku (zátěže) a teploty.

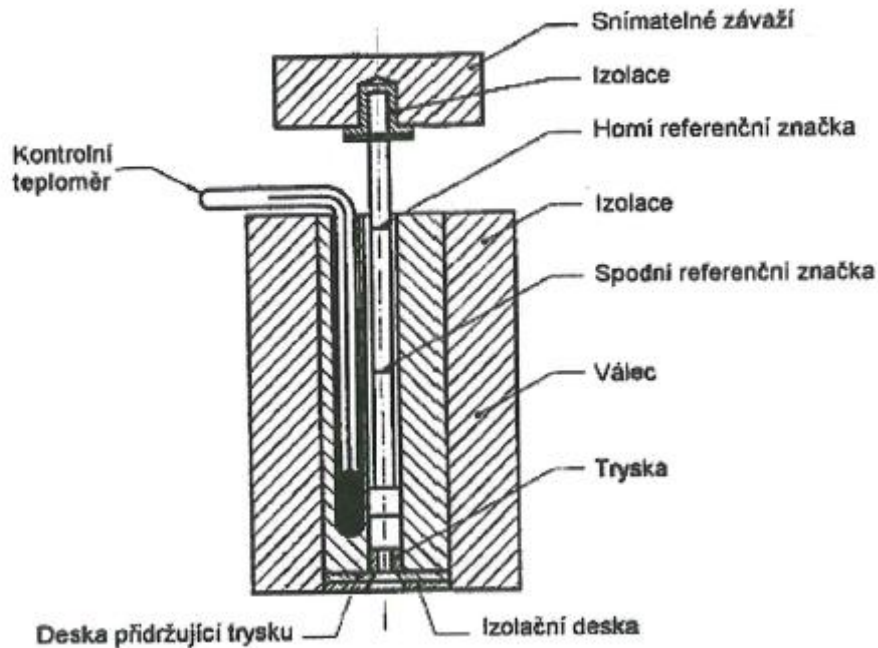
ITT nám dává představu o molekulové hmotnosti, přičemž vysoký ITT odpovídá nízké molekulové hmotnosti. Index toku taveniny odpovídá též míře schopnosti taveniny téct pod tlakem.

ITT je inverzí viskozity taveniny při nízkých smykových rychlostech. Je důležitý pro rozlišování polymerů různých typů, nicméně může být poněkud zavádějící, a to z toho důvodu, že dva polymery mohou mít stejný ITT, ale rozdílné viskozity. ITT je běžně používán pro polyolefiny, PE se měří při 190 °C, PP při 230 °C, PB-1 při 190 °C.



Obr. 8 Kapilární viskozimetr Melfflaxer MT

Pro měření ITT se používá velmi jednoduchá forma kapilárního viskozimetru (Obr. 9).



Obr. 9 Konstrukce přístroje pro stanovení indexu toku taveniny [9].

Dle normy ČSN EN ISO 1133, jsou dvě metody vyhodnocení ITT.

Metodu „A“, kde se po naplnění zkušební válce a jeho zahřátí zatíží píst a tavenina se nechá vytékat tryskou. Zde se ve stejném časovém intervalu odřezávají vzorky. Tyto odřezané vzorky se následně postupně zvaží a z této navážky se vypočítá hmotnostní průměr.

Hmotnostní index toku taveniny (MFR) [g/10 min] je dán rovnicí:

$$\text{MFR}(\theta, m_{\text{nom}}) = t_{\text{ref}} \cdot m / t$$

Kde

$\theta$  = zkušební teplota [°C]

$m_{\text{nom}}$  = nominální zatížení [kg]

$m$  = průměrná hmotnost odřezků [kg]

$t_{\text{ref}}$  = referenční čas [s] (10min= 600s)

$t$  = interval odřezávání [s]



Výsledek se vyjadřuje na dvě platné číslice a zaznamenávají se použité zkušební podmínky (např. 190/2,16).

Metodu „B“, kde se hmotnostní (MFR) a objemový (MVR) index toku taveniny stanoví jedním z následujících postupů:

- a) měřením vzdálenosti po které se píst pohybuje stanovený čas,
- b) měřením času, po který se píst pohybuje na stanovenou vzdálenost. Tato vzdálenost je určena na pístu ryskami. Měření času započne při srovnání dolní referenční značky s horní plochou viskozimetru a skončí při srovnání horní referenční značky s horní plochou viskozimetru.

Pro vyjádření výsledků se použijí vzorce:

Pro objemový (MVR) [ $\text{cm}^3/10\text{min}$ ] index toku taveniny:

$$\text{MVR}(\theta, m_{\text{nom}}) = A \cdot t_{\text{ref}} \cdot l / t = 427.1 / t$$

Kde

$\theta$  = zkušební teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$m_{\text{nom}}$  = nominální zatížení [kg]

$A$  = průměrný průřez pístu a válce [ $\text{cm}^2$ ] (= 0,711  $\text{cm}^2$ )

$t_{\text{ref}}$  = referenční čas [s] (10min= 600s)

$t$  = stanovený čas měření, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření času [s]

$l$  = stanovená vzdálenost, kterou urazí píst, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření vzdáleností [cm]

Pro hmotnostní (MFR) index toku taveniny:

$$\text{MFR}(\theta, m_{\text{nom}}) = A \cdot t_{\text{ref}} \cdot l \cdot \rho / t = 427.1 \cdot \rho / t$$

Kde

$\theta$  = zkušební teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$m_{\text{nom}}$  = nominální zatížení [kg]

$A$  = průměrný průřez pístu a válce [ $\text{cm}^2$ ] (= 0,711  $\text{cm}^2$ )

$t_{\text{ref}}$  = referenční čas [s] (10min= 600s)

- t = stanovený čas měření, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření času [s]
- l = stanovená vzdálenost, kterou urazí píst, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření vzdáleností [cm]
- p = hustota taveniny při zkušební teplotě [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] a je dána rovnicí  $p = m / V$
- m = hmotnost, stanovená zvážením výtlačku vytlačeného pohybem pístu po dráze v cm

Další pomůcky: analytické váhy, stopky, misky, pinzeta, skalpel.

Na základě zjištěných výsledků se napíše protokol o zkoušce dle ČSN EN ISO 1133 [9].

## 5.2 Metoda diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) vychází z původního principu DTA. Neměří se však diference teplot  $\Delta T$ , ale elektrická energie přídavného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek.

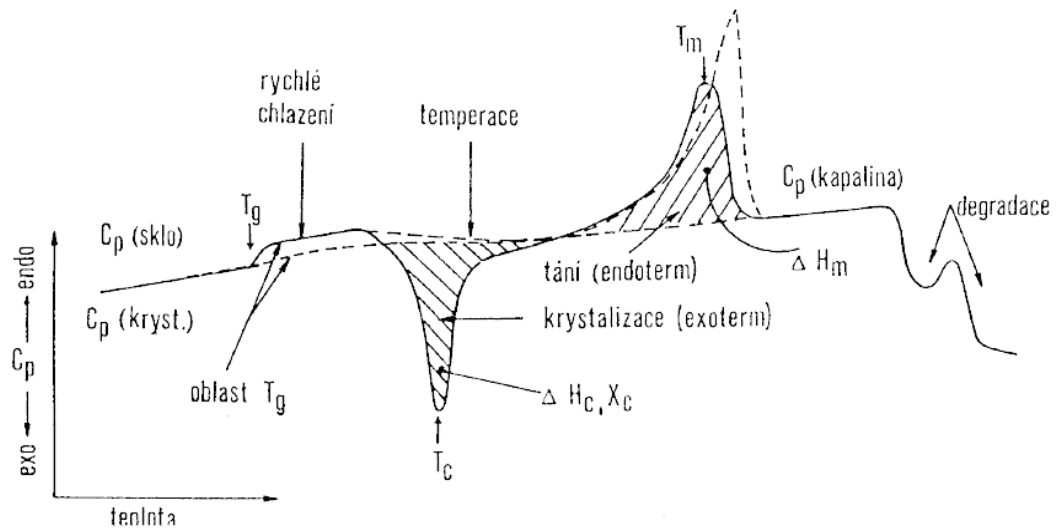
Termická analýza je experimentální metodika posuzující změny fyzikálně chemických vlastností látek v závislosti na čase nebo na teplotě, při jejich ohřevu. Metody termických analýz (TGA, DSC, TMA, DMA) jsou založeny na indikaci změn entalpie studovaného materiálu.

Základní stavovou funkcí kalorimetrických měření je tepelná kapacita, tedy teplo „Q“ absorbované uzavřeným systémem při změně teploty o 1K:

$$c_p = \frac{dQ}{dT} = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p ; \quad H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T c_p \cdot dT$$

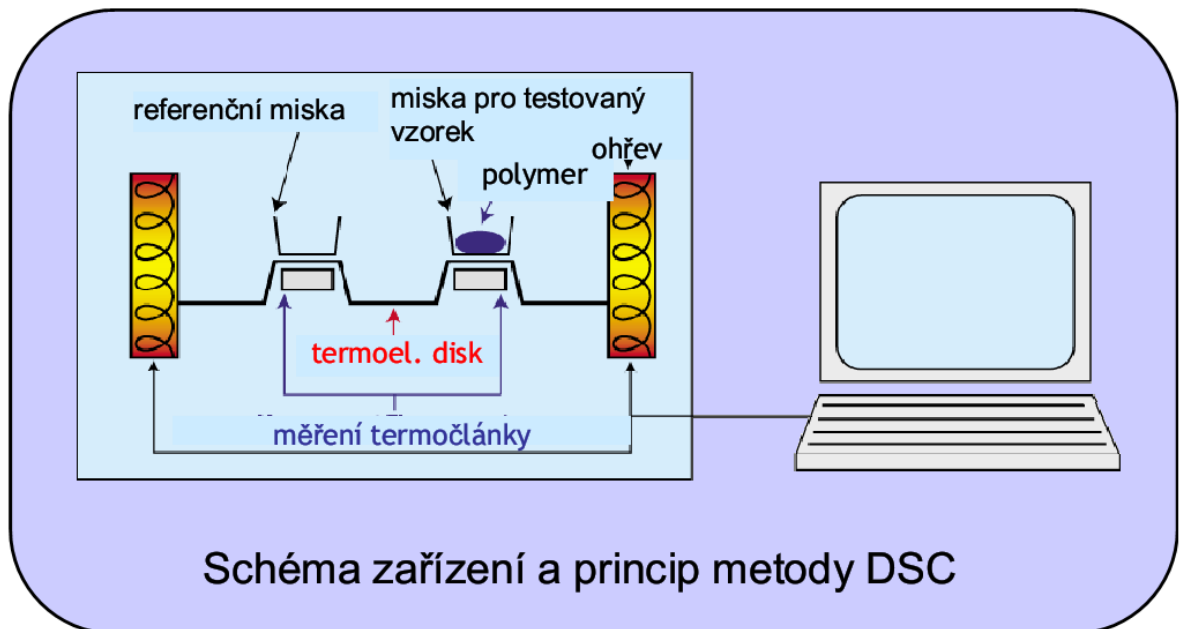
$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} \cdot dT ; \quad G(T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

Z experimentálního měření závislosti  $c_p = f(T)$  lze vypočítat při libovolné teplotě hodnoty entalpie „H“, entropie „S“ a volné entalpie „G“ (Obr. 10).



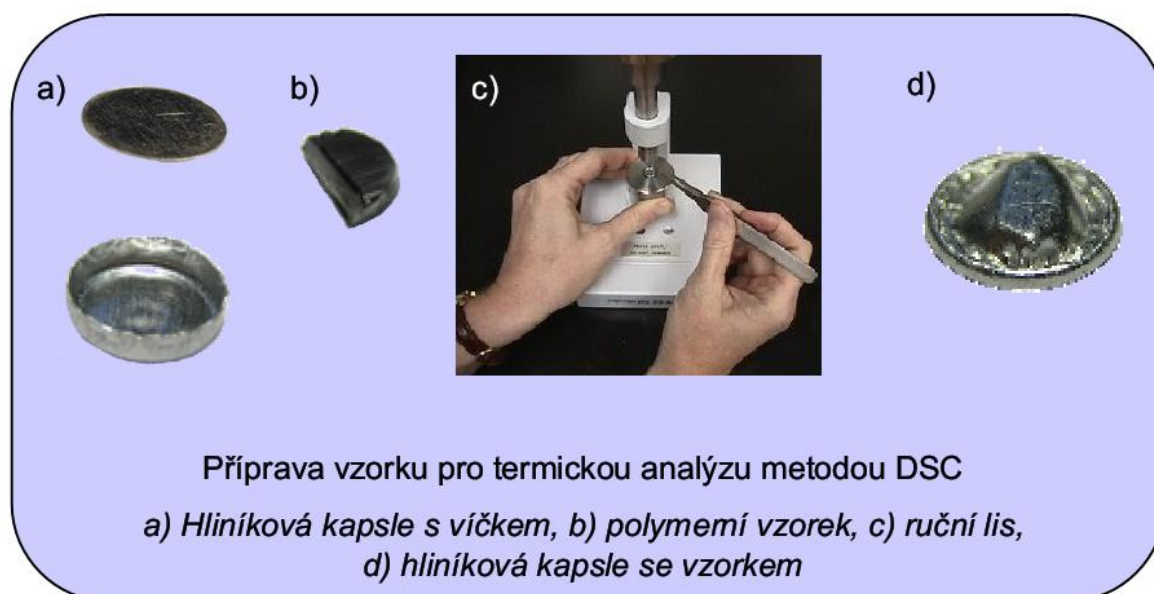
Obr. 10 Modelová DSC křivka polymeru [10].

### 5.2.1 Princip měření DSC



Obr. 11 Princip měření DSC [10].

Tak jak ukazuje výše uvedený (Obr. 11). podstatou metody je ohřev vzorku a referenční látky ( standartu) konstantní rychlostí, registrace rozdílu tepelného příkonu pro vzorek a pro standart  $d\Delta H/dt$  [ J/s ], potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu  $\Rightarrow$  termogram, tedy závislost  $d\Delta H/dt = f(T)$ , která dává informaci o teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_c$ , tání  $T_m$ , rozkladu  $T_r$ , závislosti  $c_p$  na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn (plocha pod maximem) [10].



Obr. 12 Příprava vzorku pro termickou analýzu metodou DSC [10].

### 5.2.2 Konstrukce zařízení

Jedná se o dvojici měřících cel, které mají tvar mělkých misek o průměru 10 mm. Měřící cely mají vlastní zdroj tepla. Cely jsou od okolí tepelně odizolovány pláštěm umožňující také ohřev v prostředí plynného dusíku za konstantního tlaku, který zabraňuje degradaci, ale slouží také k odvodu plynných produktů i vlhkosti (Obr. 12).

Do jedné cely se vkládá hliníková kapsle se vzorkem o hmotnosti 5 až 20 mg, do druhé kapsle referenční látka, u níž je teplotní závislost specifické tepelné kapacity známa.

Základní faktory ovlivňující měření.

Faktor instrumentálního charakteru

- je to způsob ohřevu, druh a rozměry termoelektrického článku, umístění termočlánku a způsob jeho upevnění, rychlost a citlivost registračního zařízení, konstrukce vlastní kalorimetrické části apod.

Faktory metodické

- rychlost ohřevu, vliv atmosféry, velikost vzorku, úprava vzorku, jeho homogenita apod.

Vlastnosti zpracovávaných látek

- fyzikální a chemické vlastnosti vzorku, interního vzorku. U srovnávacího vzorku nesmí ve sledovaném teplotním intervalu docházet k žádným změnám standartu [10].

### 5.3 Metoda stanovení tokové křivky s výpočtem viskozity

#### 5.3.1 Reologie

Reologie je v širokém smyslu slova věda, která studuje tvarové změny látek při působení vnějších sil. V užším slova smyslu se reologií rozumí nauka o toku látek. Reologie - nauka o deformaci látek v závislosti na čase.

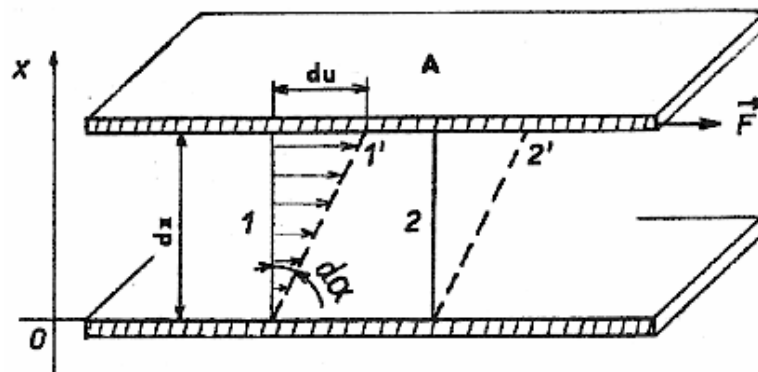
Mírou tření a zároveň charakteristikou dané kapaliny je viskozita. V jednoduchém případě existuje přímá úměra mezi smykovou rychlostí  $\gamma$  a smykovým napětím  $\tau$ . Konstanta úměrnosti mezi těmito dvěma veličinami je právě dynamická viskozita  $\eta$  [11].

#### 5.3.2 Dynamická viskozita

V případě ideálně viskozního materiálu platí pro tečné napětí klasický Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot \gamma$$

kde součinitel  $\eta$  je dynamická viskozita charakterizující vnitřní tření newtonské kapaliny, to je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o  $dx$  a  $\gamma$  je tzv. gradient rychlosti (rychlost deformace, rychlost smyku), který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině viz. (Obr. 13).



Obr. 13 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou[11].

Dynamická viskozita je látkovou charakteristikou jejíž hodnota závisí na teplotě a tlaku. U plynů s teplotou roste, u kapalin naopak klesá. V soustavě SI je jednotkou pascal sekunda [Pa.s = kg/m.s].

Reciproká hodnota viskozity se označuje jako fluidita (tekutost) kapaliny:  $\sigma = 1/\eta$ .

Kapaliny, které se chovají podle rovnice dynamické viskozity a mají tedy jedinou dobře definovanou hodnotu viskozity, se nazývají newtonovské kapaliny. Ve skutečnosti jsou daleko běžnější takzvané ne-newtonovské kapaliny, jejichž chování je mnohem složitější [10].

### 5.3.3 Kinematická viskozita

Je to podíl dynamické viskozity a hustoty měřené kapaliny při téže teplotě:  $\nu = \eta / \rho$ . Je to míra odporu kapaliny k tečení působenému gravitační silou. Rozměrem kinematické viskozity v SI soustavě je  $\text{m}^2/\text{s}$ . Výhodné je používání násobných jednotek  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

## 5.4 Newtonské kapaliny

Uvedme hned na začátku této kapitoly souhrnné základní vlastnosti a charakteristiky newtonovských kapalin a provedme jejich některá srovnání s Newtonovou kapalinou. Jako Newtonova kapalina se obecně označují ty kapaliny, jejichž viskozita je v každém časovém okamžiku nezávislá na napětovém a deformačním stavu kapaliny. U těchto kapalin dochází k disipaci energie v důsledku viskózních vlastností kapaliny, tj. dochází k

vzájemné interakci poměrně malých molekul uvažované kapaliny. Prakticky všechny běžné plyny, kapaliny a nízkomolekulární roztoky, u kterých lze v laboratorních podmínkách dosáhnout smykové rychlosti (rychlosti smyku)  $g$ , až do řádu  $10^6$  [ $s^{-1}$ ], patří do skupiny newtonských kapalin.

U Newtonovy kapaliny je smykové napětí lineárně závislé na smykové rychlosti  $g$ . Newtonská viskozita  $h$  se nejčastěji se označuje jako smyková, popř. dynamická viskozita, závisí pouze na okamžité teplotě a tlaku v kapalině a nezávisí naopak na smykové rychlosti kapaliny. Diagramem „tečení“, který graficky znázorňuje závislost mezi smykovým napětím a rychlostí smyku u dané kapaliny, tj. zobrazuje tzv. tokové křivky (nebo také křivky tečení), je proto přímka procházející počátkem souřadnicových os a jejíž směrnice je potom rovna viskozitě. Chování a vlastnosti newtonovské kapaliny jsou tudíž zcela jednoznačně charakterizovány pouze jedním skalárním parametrem, dynamickou viskozitou  $h$  (při daném tlaku a teplotě).

Kapaliny, které se chovají podle této jednoduché rovnice  $\tau = \gamma \cdot \eta$  a mají tedy jedinou dobře definovanou hodnotu viskozity, se nazývají newtonské kapaliny. Ve skutečnosti jsou daleko běžnější takzvané neneutronské kapaliny, jejichž chování je mnohem složitější.

Na základě předchozího výkladu můžeme neneutronské kapaliny definovat také jako takové kapaliny, jejichž křivky tečení nejsou přímkou procházející počátkem souřadnicového systému  $\tau / \gamma$ . Jejich viskozita  $\eta$  není konstanta při daném tlaku a teplotě, neboť závisí na dalších faktorech jako je např. smyková rychlost kapaliny, okrajové a počáteční podmínky anebo také na historii předchozí deformace kapaliny. V zásadě se rozlišují tři základní třídy [11].

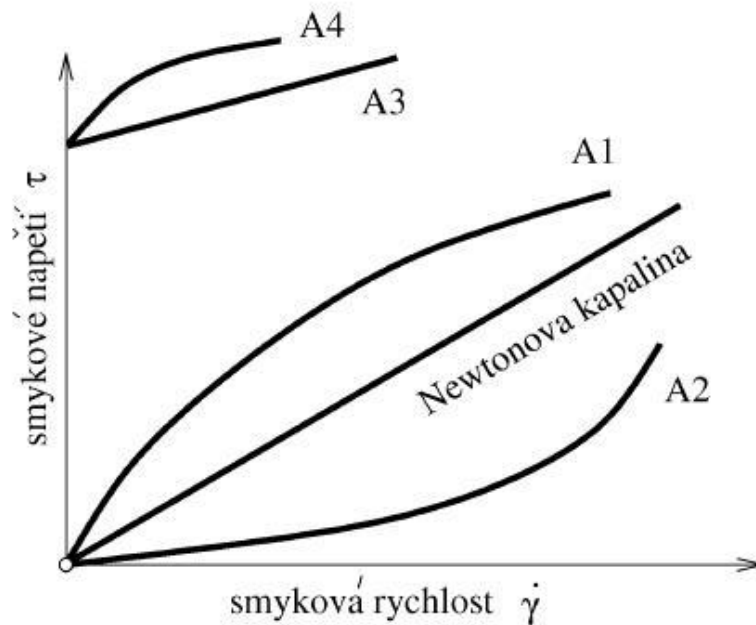
## 5.5 Dělení kapalin podle závislosti na viskozitě (časově nezávislé)

Další dělení kapalin je pro viskózní neneutronské kapaliny, které nejsou závislé na času. Von Ostwald předložil pro popsání vlastností této skupiny neneutronských kapalin empirickou relaci ve tvaru tzv. mocninového zákona:

$$\tau = k \cdot \gamma^n$$

$k$  (konzistentní index) a  $n$  (neneutronský index) jsou pro uvažovanou kapalinu charakteristické materiálové konstanty (minimálně v jistém intervalu smykových rychlostí, ve kterém se předpokládá použití kapaliny). Absolutní hodnota rozdílu  $|n - 1|$  bývá potom u

těchto kapalin používána jako měřítko pro vyjádření odchylky charakteristik dané kapaliny od vlastností newtonské kapaliny (Obr. 14).



Obr. 14 Tokové křivky kapalin [11].

Popis k (Obr. 14):

A1–pseudoplastická kapalina, A2–dilatantní kapalina, A3–Binghamova kapalina, A4–Cassonova kapalina [11].

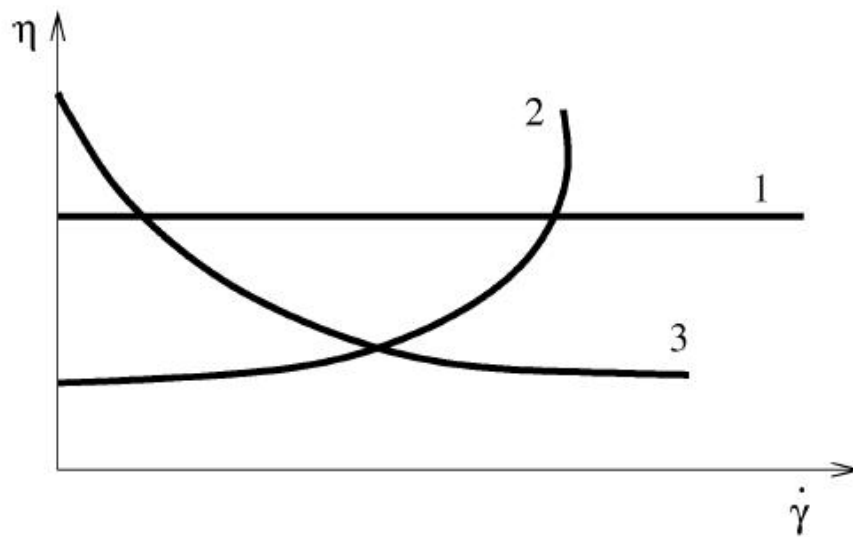
## 5.6 Binghamova plastická kapalina

Binghamova plastická neneutonská kapalina je charakterizována křivkou tečení ve tvaru přímky, která vykazuje nenulové kritické smykové napětí  $\tau_y$  (mez tečení,  $n = 1$ ,  $\tau_y > 0$ ). Typickými představiteli této třídy kapalin jsou např. olejové barvy, zubní pasta, bláto, bahno atd. V klidovém stavu je tato kapalina „seskupena“ do 3D odporu schopné struktury, která nevykazuje žádné měřitelné deformační pohyby až do té doby, dokud napětí v kapalině nedosáhne kritického smykového napětí. Po dosažení této kritické hodnoty napětí, resp. po překročení hodnoty napětí  $\tau_y$ , začne kapalina plně téci a systém vykazuje „newtonské“ smykové napětí, popř. vykazuje redukované smykové  $\tau - \tau_y$ . Naznačený pokles smykového napětí o hodnotu  $\tau_y$  bývá obvykle vyvolán celkovou makroskopickou restrukturalizací neneutonské kapaliny.



## 5.7 Pseudoplastická kapalina

Pseudoplastická (nebo také strukturně viskózní, „smykové“ řidnoucí) neneutonská kapalina nevykazuje žádnou mez tečení, její neneutonská (zdánlivá) viskozita klesá se vzrůstající smykovou rychlostí ( $n < 1$ ,  $\tau_y = 0$ ) a při vysokých smykových rychlostech se viskozita kapaliny blíží k jisté hraniční hodnotě. Představitelé tohoto typu kapaliny jsou suspenze s nekulovými tuhými částicemi, hrubší disperzní roztoky, vysokomolekulární polymery (např. deriváty celulózy). Při fyzikálním zdůvodnění tohoto jevu se předpokládá, že v proudu kapaliny lze najít jisté specifické uspořádání molekul, přičemž toto uspořádání molekul se odehrává na časové škále, která je malá ve srovnání s nejmenší dobou měření v běžně používaných viskozimetrech. Tento jev tedy není v běžných viskozimetrech pozorovatelný, a tudíž odpovídající kapalina je potom klasifikována jako časově nezávislá kapalina (Obr. 15) [11].



Obr. 15 Závislost smykové rychlosti na viskozitě [11].

Popis k (Obr. 15):

1-Newtonova kapalina, 2-dilatantní neneutonská kapalina, 3-pseudoplastická (strukturně viskózní) neneutonská kapalina

## 5.8 Dilatantní kapalina

Dilatantní („smykově“ houstnoucí) neneutonská kapalina má, stejně jako pseudoplastická kapalina, nulovou mez tečení, ale její zdánlivá viskozita se vzrůstající smykovou rychlostí zvyšuje ( $n > 1$ ,  $\tau_y = 0$ ). Takové chování kapalinového systému bylo poprvé pozorováno Reynoldsem na suspenzi s velkými částicemi (hrubé disperzní roztoky). Jeho vysvětlení spočívá v tom, že se zvyšující se smykovou rychlostí v systému se zvyšuje i podíl uspořádaných částic, které v rozpouštědle zaujmou jistou rovnovážnou polohu a strukturu. Tento stav v roztoku potom vede k tomu, že pro „volné“ mezery mezi částicemi není při vyšší smykové rychlosti k dispozici dostatečné množství rozpouštědla (disperzního prostředí). Toto chybějící rozpouštědlo následně potom způsobí zvýšení tření mezi ne zcela volně a libovolně rozptýlenými částicemi [11].

## 5.9 Cassonova plastická kapalina

Cassonova plastická neneutonská kapalina je nakonec charakterizována materiálovými parametry s hodnotami ( $n < 1$ ,  $\tau_y > 0$ ). Typickým představitelem této třídy kapalin je např. krev.

## 5.10 Principy měření při konstrukci tokových křivek

Tokové chování neneutonských kapalin můžeme při určité teplotě objektivně charakterizovat pouze závislostí smykové rychlosti na smykovém napětí – tokovou křivkou, která se též nazývá reogram. Je-li polymerní tavenina nebo roztok podroben smykovému napětí, toková křivka je zpravidla nelineární.

Při nízkých smykových rychlostech vykazuje polymer konstantní viskozitu  $\eta_0$ . Při určité kritické smykové rychlosti přejde tokové chování do pseudoplastické oblasti, charakterizované poklesem zdánlivé viskozity. To se projeví změnou směrnice tokové křivky v logaritmických souřadnicích. Při dalším zvyšování smykového napětí přechází toková křivka do třetí lineární části, charakterizované viskozitou, kterou označujeme  $\eta_\infty$ . Typická toková křivka polymerní taveniny nebo koncentrovaného roztoku se tedy skládá z dolní a horní newtonské oblasti a ze střední oblastí pseudoplastického chování [11].

### 5.10.1 Mocniný zákon

Mocniný zákon je nejjednodušší aproximací pseudoplastického (i dilatantního) chování kapalin:

$$\tau = k \cdot \gamma^n, \quad \eta_z = \frac{\tau}{\gamma} = k \cdot \gamma^{n-1}$$

$$\log \tau = \log k + n \cdot \log \gamma$$

$$\log \gamma = \log k + m \log \tau$$

kde k, n jsou empirické konstanty, závislé na teplotě, které nazýváme: k – index konzistence, n – index tokového chování nebo tokový index [11].

### 5.10.2 Weissenberg – Rabinowitschova rovnice

Je to vztah mezi zdánlivou smykovou rychlostí  $\gamma_z$  a skutečnou smykovou rychlostí  $\gamma_s$ .

$$\gamma_s = \frac{3 \cdot \gamma_z}{4} + \frac{1 \cdot \tau}{4} = \gamma_z \cdot \frac{3+m}{4} = \frac{Q \cdot (3+m)}{\pi \cdot R^3}$$

Velikost exponentu m zjistíme z mocniného zákona jako směrnici zdánlivé tokové přímky vynesené jako  $\log \gamma_z = f(\log \tau)$  [11].

### 5.10.3 Tok kapilárou, Bagleyho korekce

Celkový použitý tlakový rozdíl  $P_c$  se při toku viskoelastické taveniny kapilárou spotřebuje nejen na překonávání viskózních odporů v kapiláře, ale i na překonávání elastického odporu taveniny při jejím vytlačování do kapiláry a na její vytlačení z kapiláry:

$$P_c = P_k + P_0$$

$$P_k = \frac{2 \cdot \tau \cdot L}{R}$$

Při konstantním  $\tau$ ,  $P_0$  je  $P_c$  lineární funkcí geometrie kapiláry  $L/R$ . Bylo zjištěno, že  $P_0$  na délce kapiláry nezávisí. Tlakový spád  $P_k$  však s délkou kapiláry roste. Na tom je založeno stanovení  $P_0$ , tzv. Bagleyho korekce.

U kratších kapilár s malým poměrem  $L/R$  (zpravidla když  $L/R < 0$ ) se koriguje vliv koncových efektů pomocí efektivní délky kapiláry ( $L+z R$ ), která je větší, než skutečná délka kapiláry:

$$\tau = \frac{P_c \cdot R}{2 \cdot (L + z \cdot R)}$$

Při konstrukci Bagleyových přímek se vynáší tlakový spád jako funkce poměru  $L/R$  a experimentální hodnoty se extrapolují na hodnotu  $P_c = 0$ , čímž se určí hodnota koeficientu  $z$ . Extrapolací na hodnotu  $L/R = 0$  lze určit velikost tlakového spádu pro nulovou délku kapiláry [11].

#### 5.10.4 Kapilární viskozimetr

K měření viskozity se běžně používají průtokové, pádové a rotační viskozimetry, z nichž však pouze poslední typ a speciální kapilární viskozimetry umožňují dostatečně charakterizovat tokovou křivku neneutonských kapalin (Obr. 16). Podmínkou správného měření je vždy laminárnost proudění v celém rozsahu měření a dobře definovaná geometrie toku (možnost určování  $\gamma$  a  $t$ ) v případě neneutonských kapalin. Měřicí princip spočívá v průtoku kapaliny působením hydrostatického tlaku vlastní tíhy nebo vnějšího tlaku kapilárou o poloměru  $R$  a délce  $L$  [11].



Obr. 16 Kapilární viskozimetr – Rheoflizer

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 VÝCHOZÍ VLASTNOSTI ZADANÉHO VZORKU MATERIÁLU

### 6.1 Materiál PB 8640M:

PB-1 PB 8640M je random kopolymer butenu-1 s nízkým obsahem ethylenu. Ve směsích s PE polymery, tvoří samostatné, ale dobře-disperzní fáze.

Jeho použití, je především jako obalový materiál a foukané fólie. Pomalu krystalizuje [12].

### 6.2 Materiál DP 0401M

PB-1 DP 0401M je semi-krystalický homopolymer, s výbornou odolností a zvýšenou teplotou tečení, která je jeho hlavní předností.

Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny kvůli jeho podobnosti molekulární struktury. Je méně kompatibilní ve směsích s polyetylénem [12].

### 6.3 Materiál PB 0300M

PB-1 třída PB 0300M je semi-krystalický homopolymer. Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropyleny, kvůli jeho podobnosti molekulární struktury. Je méně kompatibilní ve směsích s polyetylénem. Jeho relativní pomalá kinetika krystalizace umožňuje vynikající chování za vlhka. Je velmi citlivý na tzv. smyk-flow, což znamená, že nebude termoplastickým polymerem [12].

Výchozí vlastnosti zadaných materiálů PB-1			
Materiál	PB 8640M	DP 0401M	PB 0300M
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	0,906	0,915	0,915
Průtok taveniny (MFR) [190 °C/2.16 kg]	1	15	4
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	250	450	450
Teplota tání [°C]	97	114	116
Pevnost v tahu na mezi kluzu [MPa]	20	22	19,5
Mez pevnosti při přetržení [MPa]	30	29	35
Prodloužení při přetržení [%]	300	300	300

Tab. 3 Výchozí vlastnosti zadaných materiálů PB-1 [12]

## 6.4 Příprava vzorků

Abych zajistil korektní měření vlastností jednotlivých materiálů každého druhu, byl použit materiál jednotlivých šarží tzv. originál (čistý) přímo od výrobce, a již jednou zpracovaný materiál. Tyto materiály jsem dále zpracoval. Materiál tzv. čistý se upravoval na vytlačovací stroji a materiál již jednou použitý, protože byl ve větších kusech, jsem musel nožovým mlýnem podrtit do sypkého stavu.

### 6.4.1 Vzorek čistý

Tyto vzorky byly ponechány v původní kvalitě, ve formě granulátu tak jak byly dodány výrobcem. Na těchto vzorcích nebyly prováděny žádné úpravy. V této práci jsou popisovány jako vzorek „čistý“.

### 6.4.2 Vzorek drcený

Tento vzorek byl z již použitého materiálu, který byl použit pro vypracování diplomové práce Kristýny Montákové [13], kdy její vzorky byly zpracovány na vytlačovací stroji s teplotou na hlavě 150 °C a byly použity k tahovým zkouškám. Materiál jsem zpracovával do sypkého stavu na nožovém mlýnu. Drcením se získávají částice větších rozměrů–tzv. drť. Vzorek byl sekán a propadával přes síto čtvercové velikosti ok 7mm. Menší síto se mi neosvědčilo, neboť materiál byl při drcení zahříván, měkl a rozsekané kusy se začaly spojovat v plastelinovou hmotu, která se nedala dále upravovat. V této práci je tento vzorek popisován jako vzorek „drcený“

### 6.4.3 Vzorek 160 °C

Tento vzorek byl vyroben z materiálu čistého na vytlačovací stroji Collin E 20 P (Obr. 17), při teplotě vytlačování na hlavě 160 °C a rychlosti šneku 30 ot/min. Vzniklá struna byla chlazená na pásu a pak na granulovacím stroji (Obr. 18) opět nasekána na granule. Tento vzorek je popisován jako vzorek „160 °C“

Vytlačovací podmínky:

· ø šneku 20 mm, rozsah otáček 10-100 ot/min, ø trysky 3 mm, délka hubice 20 mm.

Teplotní režim nastavení vytlačovacího stroje:

· 135 °C, 145 °C, 155 °C, 160 °C

#### 6.4.4 Vzorek 190 °C

Vznikl rovněž z originálu tak jako předchozí vzorek, s tím rozdílem že teplota na hlavě vytlačovacího stroje Collin, byla 190 °C a rychlosti šneku 30 ot/min . Vytlačená struna byla rovněž chlazená na pásu následně na granulovacím stroji upravena na granule. Tento vzorek je popisován jako vzorek „190 °C“

Vytlačovací podmínky:

ø šneku 20 mm, rozsah otáček 10-100 ot/min, ø trysky 3 mm, délka hubice 20 mm.

Teplotní režim nastavení vytlačovacího stroje:

· 140 °C, 165 °C, 180 °C, 190 °C

#### 6.4.5 Lisování desek

Pro přípravu vzorků na DSC měření jsem z každého materiálu vylisoval desky o tloušťce 0,5 mm, při teplotě lisování 180 °C (Obr. 19) a ochladil ve studeném lise.

#### 6.4.6 Příprava kapslí pro měření DSC

Pro měření DSC, bylo zapotřebí pro každý vzorek vytvořit zalisovanou kapsli s materiálem. Pro tyto účely slouží hliníkové kapsle, do kterých se naváží potřebné množství měřeného materiálu. V našem případě jsem připravoval vzorky s navázkou cca 7 mg. Vzorky byly váženy na analytických váhách. Po navážení byl vzorek v hliníkové kapsli zalisován na lisovacím přípravku viz. (Obr. 20).



### 6.4.7 Zařízení pro úpravu vzorků



Obr. 17 Vytlačovací stroj Collin



Obr. 18 Granulování stroj



Obr. 19 Lisování desek pro vzorky DSC



Obr. 20 Lisování kapslí pro DSC



Obr. 21 Příklad přístroje Perkin Elmer Pyris 1, USA

## 7 VLASTNÍ MĚŘENÍ

### 7.1 Stanovení hmotnostního indexu toku taveniny (MFR)

#### 7.1.1 Příprava

Pro měření byly připraveny 3 druhy materiálů PB-1 a to PB 8640M, DP 0401M a PB 0300M, každý v úpravě vzorků - čistý, drcený, vytlačovaný při teplotě 160 °C a 190 °C. Celkem jsem tedy měřil 12 vzorků.

#### 7.1.2 Měření

Měření bylo provedeno na kapilárním výtlačném reometru Melfliker MT, který je zobrazen na (Obr. 8).

Podmínky pro měření byly stanoveny dle ČSN EN ISO 1133 (64 0861) následující:

Hmotnost navážky	8 g
Zatížení pístu	2,16 kg
Průměr kapiláry D	2,095 mm
Teplota T	190 °C
Referenční čas S	600 s

Hmotnostní index toku taveniny (MFR) [g/10 min] je dán rovnicí:

$$\text{MFR}(0, m_{\text{nom}}) = t_{\text{ref}} \cdot m / t$$

Z naměřených hodnot jednotlivých vzorků byl vypočítán průměr a dále z těchto hodnot byla vytvořena tabulka (Tab. 4) hmotnostního indexu toku taveniny.

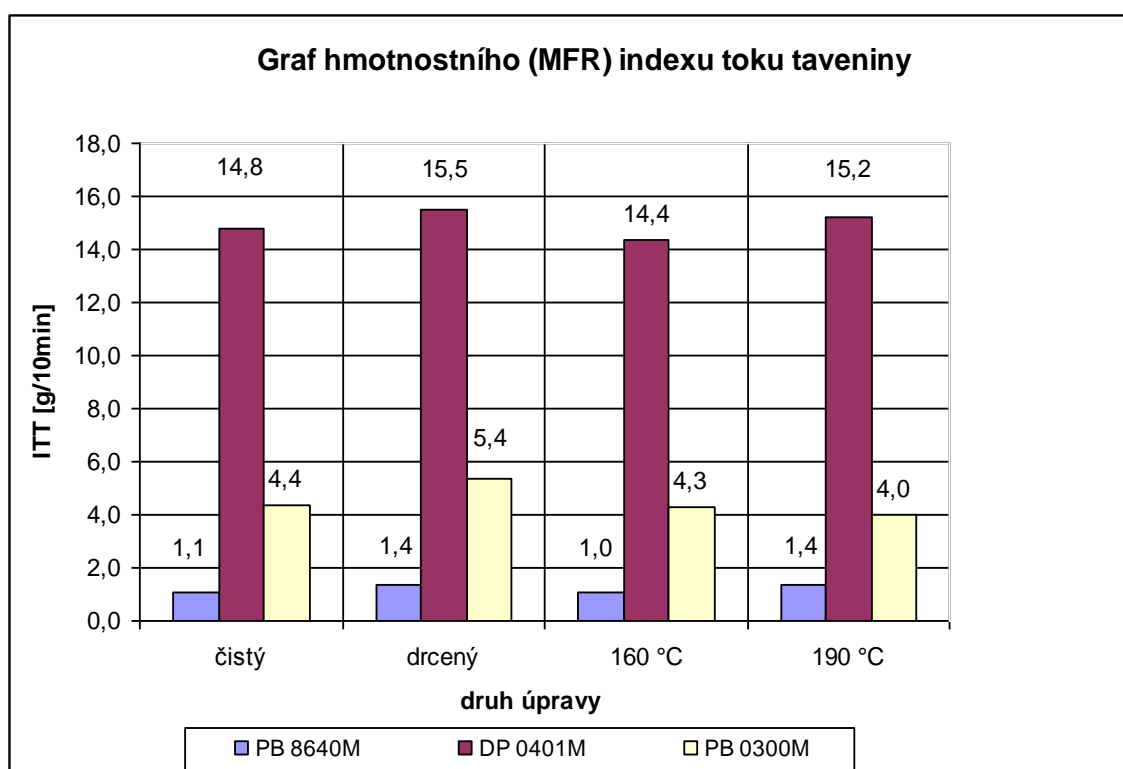
Z této tabulky pro potřeby vyhodnocení jsem vytvořil (Graf 2), který názorně ukazuje rozdíly ITT, jak jednotlivých skupin materiálů tak i rozdíly vzniklé při tepelném zpracování jednotlivých šarží.



### 7.1.3 Výsledky měření

Tabulka výpočtu hmotnostního indexu toku taveniny MFR [g/10min]			
druh úpravy	Materiál		
	PB 8640M	DP 0401M	PB 0300M
čistý	1,1	14,8	4,4
drcený	1,4	15,5	5,4
160 °C	1,0	14,4	4,3
190 °C	1,4	15,2	4,0

Tab. 4 Hodnoty hmotnostního indexu toku taveniny



Graf 2 Hmotnostní index toku taveniny jednotlivých materiálů

### 7.1.4 Diskuze výsledků

Naměřené hodnoty v (Tab. 4) a (Grafu 2) ukazují výsledek zkoušky. Jak je patrné z grafu a při porovnání s hodnotami ITT od výrobce, musím konstatovat, že moje měření se u materiálu čistého shoduje s hodnotami udávaných výrobcem materiálu. Malá odchylka, která nedosahuje ani 10% je způsobena nepřesnostmi při měření.

Když zanedbám procentuelní odchylky jednotlivých tepelných úprav, můžu pozorovat, že největších změn bylo dosaženo ve všech skupinách materiálů u vzorku „drceného“, u kterého se zvýšila hodnota ITT nejvíce. Za ním následuje materiál s úpravou „190 °C“.

Závěrem můžu konstatovat, že mnou navržené technologické procesy, resp. zpracování vzorků, neovlivnily nijak významně tokové vlastnosti zkoumaných materiálů. U drceného materiálu, který měl odchylku největší ve všech případech můžu toto přisoudit tahové zkoušce k dloužení, což mělo za následek protahování řetězců makromolekul a jejich trhání.

## 7.2 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

### 7.2.1 Příprava

Pomocí DSC měření jsem sledoval tepelné chování všech vzorků. Pro tento účel byl použit přístroj Perkin Elmer Pyris 1, USA ( Obr. 21), který je vybaven dvěma oddělenými pískami. Pro měření byly připraveny 3 druhy materiálů PB-1 a to PB 8640M, DP 0401M a PB 0300M, každý v úpravě vzorků - čistý, drcený, vytlačovaný při teplotě 160 °C a 190 °C. Celkem jsem tedy měřil 12 vzorků. Vzorky byly váženy na analytických váhách a jejich hmotnost byla cca 7 mg.

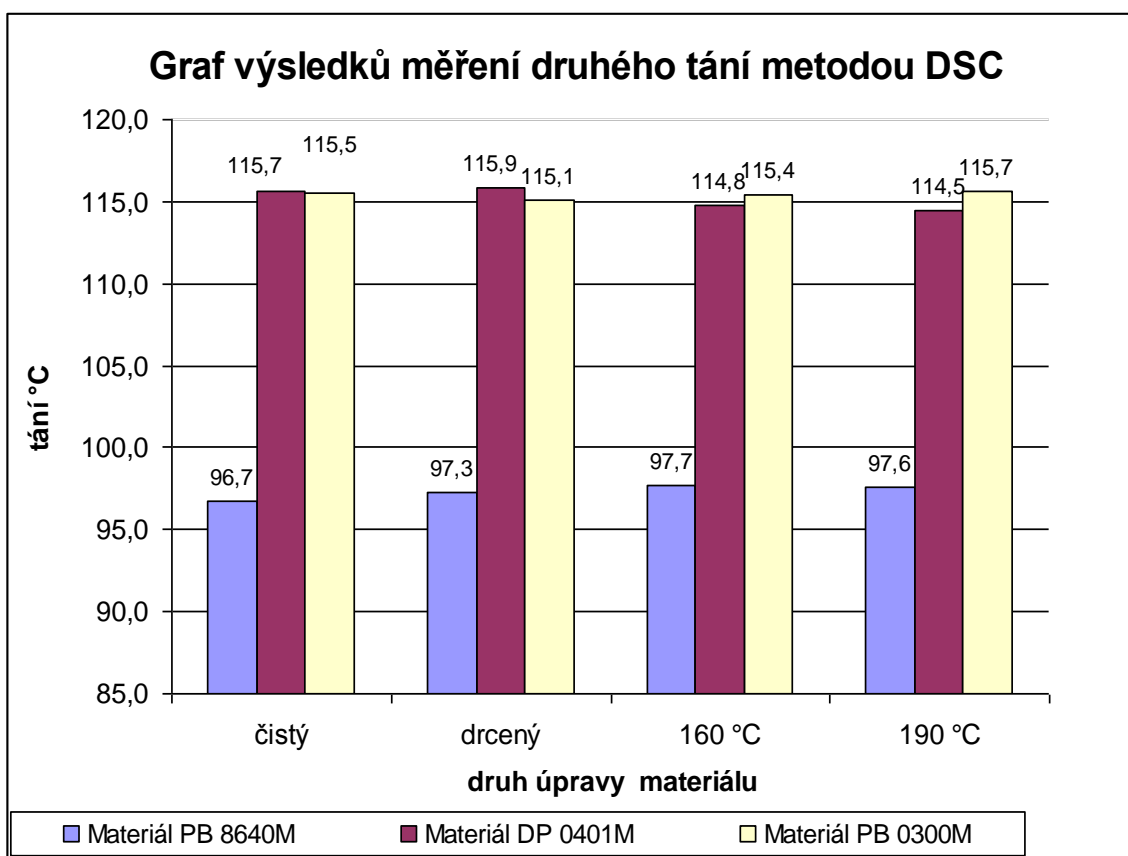
### 7.2.2 Měření

Kalibrace teploty byla provedena za pomoci india jako standartu ( $T_m = 156,6$  °C). Všechna DSC měření probíhala v inertní atmosféře dusíku. Vzorky byly ohřívány z 50 °C na 170 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min, následně ochlazovány na 30 °C, znovu ohřáty na 170 °C a opět ochlazovány na 30 °C. Během 1. ohřevu se vyruší vlivy zpracování a stabilizují se tepelné vlastnosti. Jelikož je PB-1 polymorfní, tak první tání odpovídá teplotě tání termodynamicky stabilní fáze I. Během druhého tání, kterému předchází bezprostředně krystalizace, se objevuje pouze jeden pík odpovídající kineticky preferované fázi II. Tato fáze II v čase transformuje do fáze I. Pro účely srovnání, bylo zvoleno porovnání teplot tání fáze II tj. druhého tání, jelikož po transformaci do fáze I dojde pouze k posunu do vyšších teplot aniž by se projevil jiné změny [14]. Výsledky měření byly zpracovány do tabulky (Tab. 5 a 6) a z těchto tabulek byly vytvořeny grafy (Graf 3 a 4).

## 7.2.3 Výsledky měření

Tabulka teplot druhého tání [°C]			
druh úpravy	Materiál		
	PB 8640M	DP 0401M	PB 0300M
čistý	96,7	115,7	115,5
drcený	97,3	115,9	115,1
160 °C	97,7	114,8	115,4
190 °C	97,6	114,5	115,7

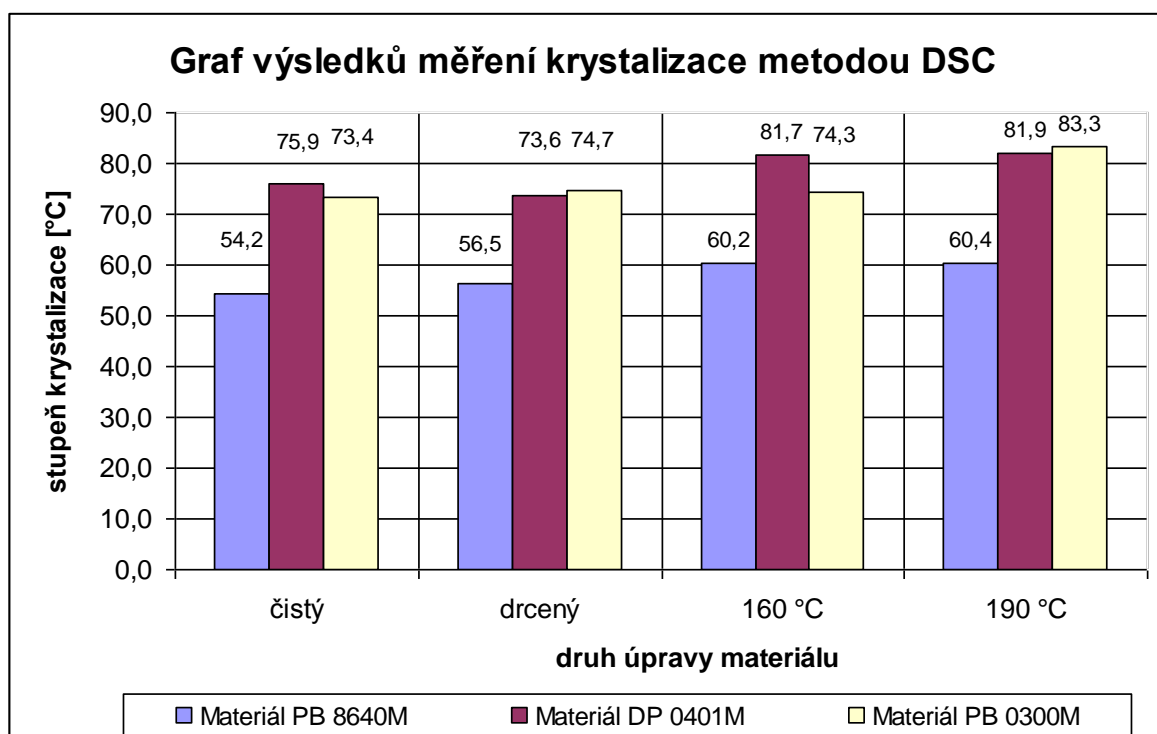
Tab. 5 Tabulka teplot druhého tání



Graf 3 Grafické výsledky měření druhého tání metodou DSC

Tabulka výsledků krystalizačních teplot [°C]			
druh úpravy	Materiál		
	PB 8640M	DP 0401M	PB 0300M
čistý	54,2	75,9	73,4
drcený	56,5	73,6	74,7
160 °C	60,2	81,7	74,3
190 °C	60,4	81,9	83,3

Tab. 6 Tabulka výsledků krystalizačních teplot.



Graf 4 Výsledky měření krystalizačních teplot

#### 7.2.4 Diskuze výsledků

Jak je patrné z příložených grafů, ani při tomto měření vzorky nevykazovaly markantních rozdílů. Je vidět, že tepelná úprava vzorků nemá na materiálové vlastnosti prakticky žádný vliv a materiál si ponechává své původní vlastnosti. Z grafu je patrné, že se vzorky nechovají stejně, některé hodnoty u jednotlivých vzorků kolísají, někde stoupají zároveň s tepelnou úpravou. Můžu tedy konstatovat, že u vzorků s tepelnou úpravou jsou rozdíly větší, čím je teplota zpracování vyšší. Toto konstatování lze uplatnit i u měření



krystalizace, kde výsledky měření jsou ještě srozumitelnější a rozdíly na grafu jsou vidět na první pohled. I tady lze konstatovat, že se zvyšující se teplotou úprav se hodnoty krystalizace ve vzorcích zvyšují a to souměrně u všech druhů materiálů. V případě komonomeru u PB 8640M došlo během zpracování k nárůstu od materiálu čistého o 6 °C při 160 °C a 190 °C, což může být způsobeno vytvořením pravidelnější krystalické struktury. Obdobně je tomu u DP 0401M, který má oproti PB 8640M největší index toku taveniny resp. nižší molekulovou hmotnost, kdy opět došlo k nárůstu o cca 6 °C, což potvrzuje pozitivní efekt zpracování na rychlost krystalizace. Naopak u drceného DP 0401M došlo k mírnému poklesu krystalizační teploty způsobené dloužením a drcením, kdy dochází k porušování makromolekulární řetězců a rychlost krystalizace klesá. V materiálu PB 0300M je hlavní rozdíl jen u zpracování při teplotě 190 °C, kde je nárůst krystalizační teploty o 10 °C. Obdobný nárůst byl u tohoto materiálu pozorován při fotooxidaci, kdy během počátečních 5 hodin ozařování došlo k nárůstu krystalizačních teplot a následoval rychlý pokles až k 60 °C [14].

## 7.3 Toková křivka

### 7.3.1 Příprava

Pro měření byly připraveny 3 druhy materiálů PB-1 a to PB 8640M, DP 0401M a PB 0300M, každý v úpravě vzorků - čistý, drcený, vytlačovaný při teplotě 160 °C a 190 °C. Celkem jsem tedy měřil 12 vzorků. Měření jsem prováděl na kapilárním viskozimetru SWO—Rheofliker (Obr. 16). Tlakové čidlo jsem použil GEFTRAN 35 model M30-B-M-B350 s maximálním tlakem do 35 MPa.

### 7.3.2 Měření

Měření probíhalo dle následujícího pracovního postupu:

- 1) Namontujeme tlakové čidlo a kapiláru (kapilára pro první měření:  $R = 0,5$  mm,  $L = 10$  mm a pro druhé  $R = 0,5$  mm,  $L = 30$  mm)
- 2) Pomocí trychtýře naplníme vzorkem válec, tak aby byl plný a udusaný.
- 3) Zvolíme teplotu 190 °C a rozmezí rychlostí 50 – 5000 m/s
- 4) Počkáme, až se nám ustálí tlak a poté spustíme vlastní měření.

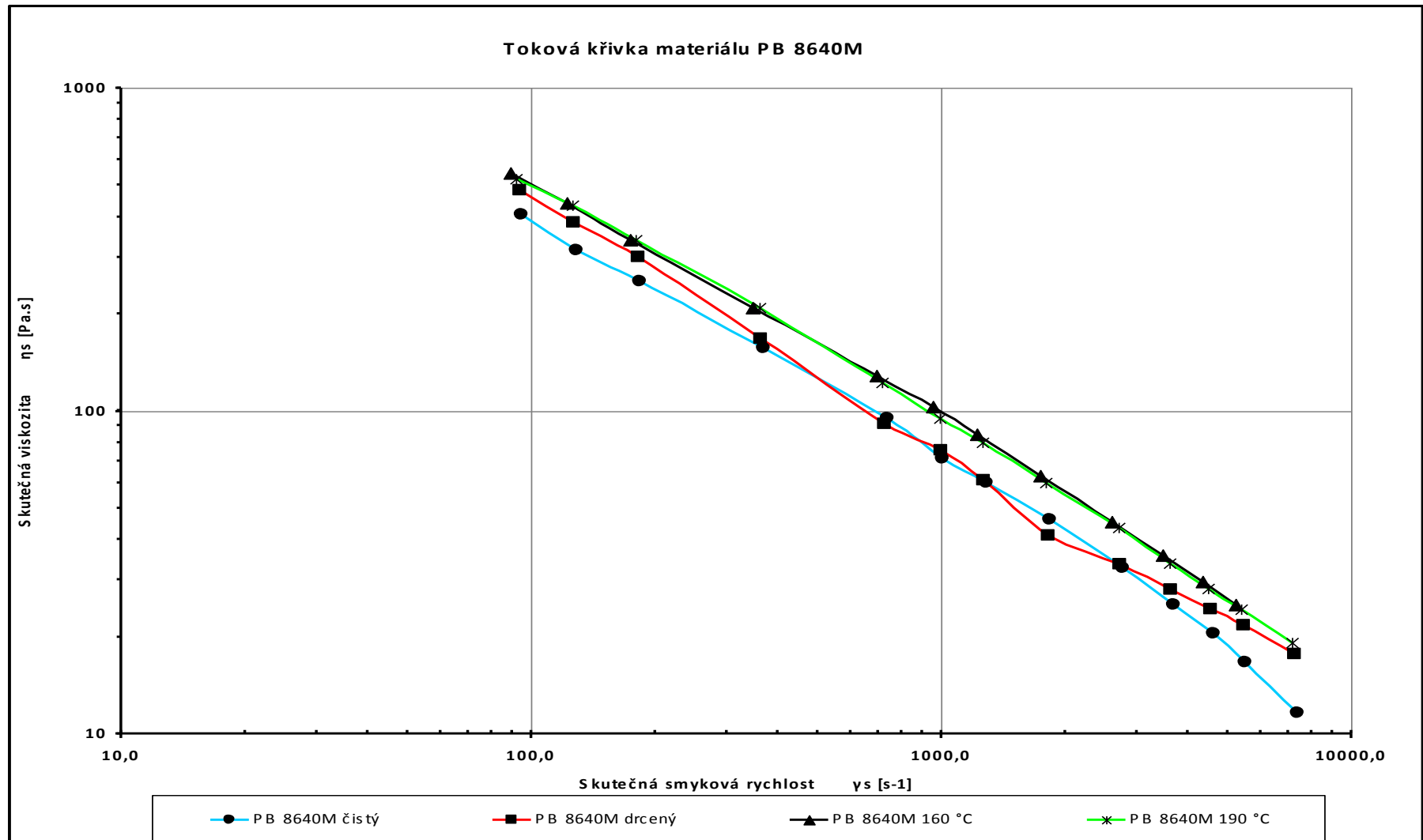
5) Zapišeme si hodnoty celkového tlakového spádu a smykové rychlosti.

Z naměřených hodnot jsem vypočítal smykové napětí a tlak na čidle. Přes Bagleyho korekci na nulovou délku kapiláry a Rabinowitschovu korekci jsem dostal skutečnou viskozitu, z které jsem udělal přehlednou tabulku pro srovnání výsledků (Tab. 7, 8, 9). Pro jednoduché porovnání jsou tyto výsledky zpracovány graficky (Graf 5, 6, 7).

### 7.3.3 Výsledky měření

Materiál PB 8640M												
Tokové vlastnosti pro $t = 190\text{ °C}$ a kapiláru $L=10$ a $30$												
	PB 8640M čistý			PB 8640M drcený			PB 8640M $160\text{ °C}$			PB 8640M $190\text{ °C}$		
Zdánlivá smyková rychlost $\gamma_z$ [ $s^{-1}$ ]	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s$ [ $s^{-1}$ ]	Skutečná viskozita $\eta_s$ [Pa.s]	Smykové napětí $\tau$ [Pa]	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s$ [ $s^{-1}$ ]	Skutečná viskozita $\eta_s$ [Pa.s]	Smykové napětí $\tau$ [Pa]	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s$ [ $s^{-1}$ ]	Skutečná viskozita $\eta_s$ [Pa.s]	Smykové napětí $\tau$ [Pa]	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s$ [ $s^{-1}$ ]	Skutečná viskozita $\eta_s$ [Pa.s]	Smykové napětí $\tau$ [Pa]
51,3	94,6	404	38250	94,0	481	44926	89,3	545	48693	92,2	523	48187
70	129	313	40411	127	384	48911	122	441	53809	126	432	54304
100	184	252	46519	182	298	54251	174	339	59014	180	339	60925
200	369	156	57576	364	166	60573	348	208	72583	359	208	74666
400	738	94,4	69660	728	90,7	66038	696	128	89486	719	122	87724
550	1010	71,1	72152	1000	75,3	75353	958	103	98593	988	95,2	94078
700	1290	60,1	77599	1270	60,9	77578	1220	84,8	103310	1260	79,6	100111
1000	1840	46,2	85195	1820	40,9	74471	1740	63,1	109910	1800	60,1	107990
1500	2770	32,6	90161	2730	33,5	91392	2610	45,3	118211	2700	43,3	116834
2000	3690	25,1	92656	3640	27,8	101222	3480	35,6	124053	3600	33,8	121323
2500	4610	20,3	93825	4550	24,3	110504	4350	29,6	128981	4490	28,0	125950
3000	5530	16,6	91890	5460	21,6	117894	5220	25,1	131084	5390	24,3	131253
4000	7380	11,6	85790	7280	17,6	127976				7190	19,1	137508

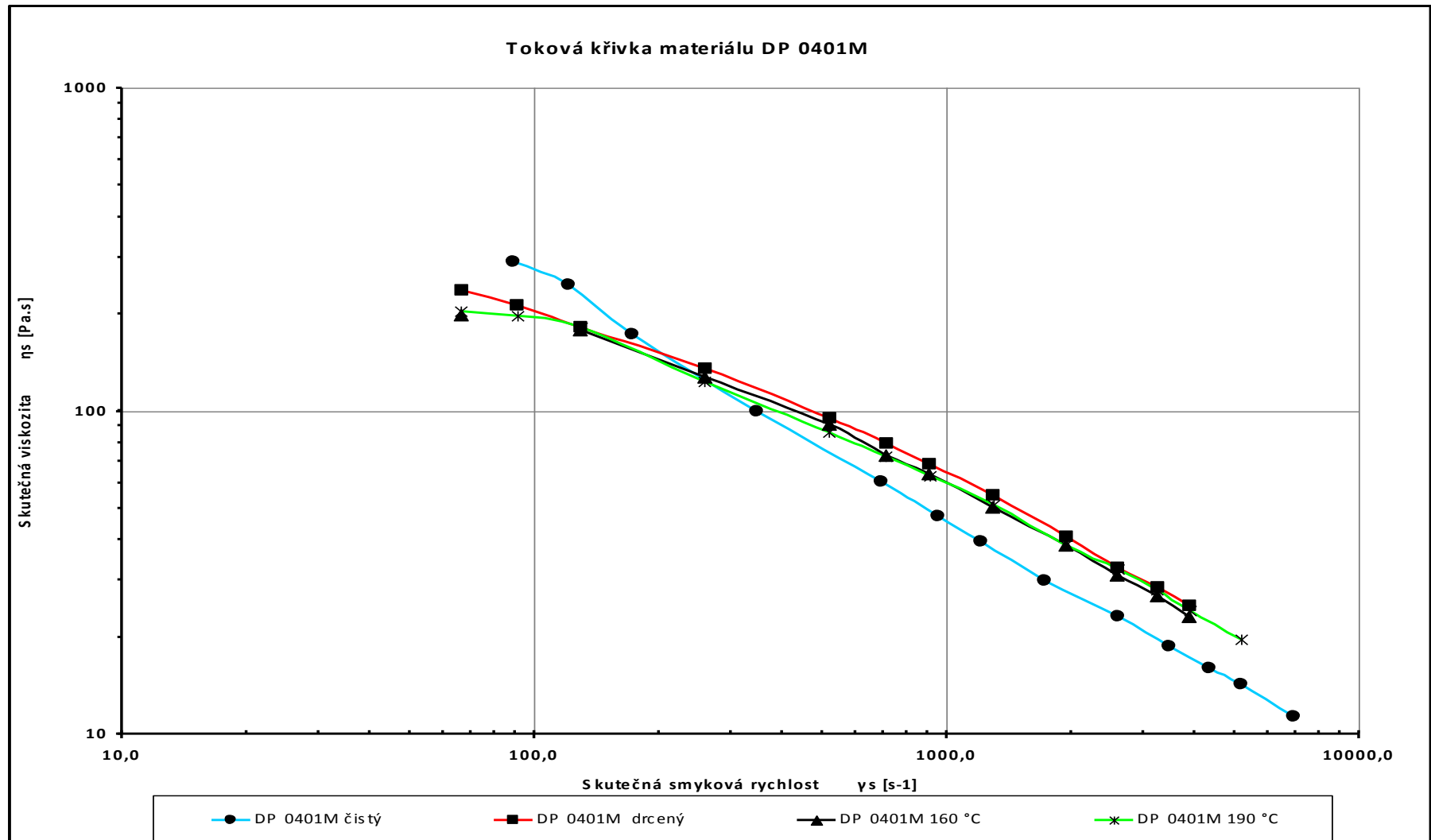
Tab. 7 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů PB 8640M



Graf 5 Toková křivka jednotlivých materiálů PB 8640M

Materiál DP 0401M												
Tokové vlastnosti pro $t = 190\text{ °C}$ a kapiláru $L=10$ a $30$												
	DP 0401M čistý			DP 0401M drcený			DP 0401M $160\text{ °C}$			DP 0401M $190\text{ °C}$		
Zdánlivá smyková rychlost $\dot{\gamma}_z [\text{s}^{-1}]$	Skutečná smyková rychlost $\dot{\gamma}_s [\text{s}^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Smykové napětí $\tau [\text{Pa}]$	Skutečná smyková rychlost $\dot{\gamma}_s [\text{s}^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Smykové napětí $\tau [\text{Pa}]$	Skutečná smyková rychlost $\dot{\gamma}_s [\text{s}^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Smykové napětí $\tau [\text{Pa}]$	Skutečná smyková rychlost $\dot{\gamma}_s [\text{s}^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Smykové napětí $\tau [\text{Pa}]$
51,3	88,9	290	25752	66,9	236	15814	66,3	199	13180	66,6	203	13533
70	121	245	29769	91,3	212	19306				90,8	197	17878
100	173	173	29960	130	182	23736	129	178	22987	130	182	23600
200	347	99,8	34588	261	135	35301	258	127	32904	260	123	31942
400	693	60,4	41872	522	94,9	49488	517	90,6	46830	519	86,1	44710
550	953	47,2	45029	717	79,4	56922	711	73,1	51934	714	72,6	51817
700	1210	39,4	47780	913	68,4	62393	904	64,2	58046	908	62,7	56996
1000	1730	29,7	51491	1300	54,5	71058	1290	50,4	65113	1300	51,1	66352
1500	2600	23,0	59860	1960	40,6	79501	1940	38,5	74595	1950	38,6	75053
2000	3470	18,7	64940	2610	32,5	84846	2580	31,1	80478	2600	32,4	84205
2500	4330	15,9	69059	3260	28,3	92374	3230	26,8	86406	3240	28,0	90794
3000	5200	14,2	73869	3910	24,9	97574	3880	23,1	89369	3900	24,1	93930
4000	6930	11,3	78404							5200	19,6	101968

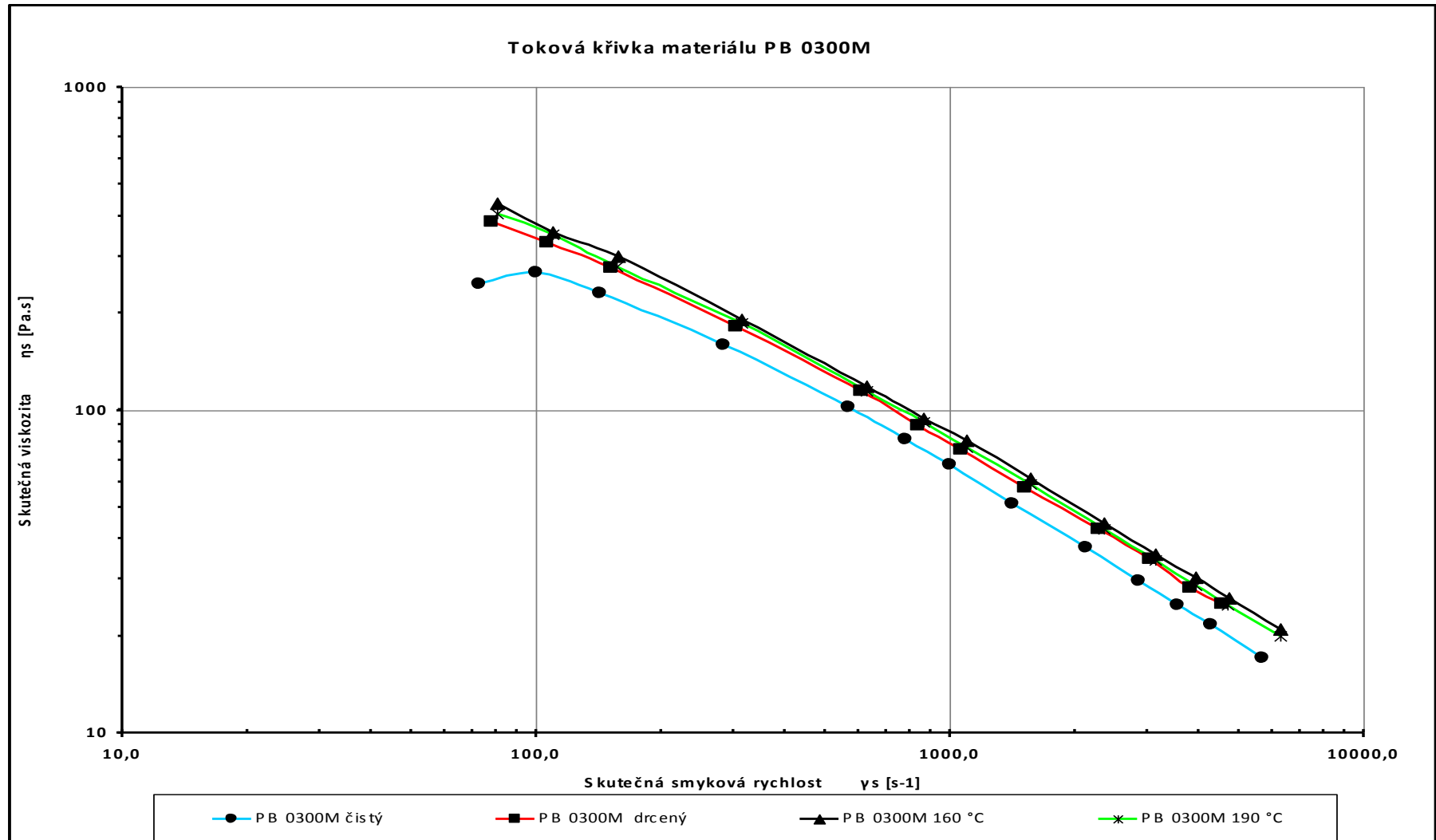
Tab. 8 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů DP 0401M



Graf 6 Toková křivka jednotlivých materiálů DP 0401M

Materiál PB 0300M												
Tokové vlastnosti pro $t = 190\text{ °C}$ a kapiláru $L=10$ a $30$												
	PB 0300M čistý			PB 0300M drcený			PB 0300M $160\text{ °C}$			PB 0300M $190\text{ °C}$		
Zdánlivá smyková rychlost $\gamma_z [s^{-1}]$	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s [s^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [Pa.s]$	Smykové napětí $\tau [Pa]$	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s [s^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [Pa.s]$	Smykové napětí $\tau [Pa]$	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s [s^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [Pa.s]$	Smykové napětí $\tau [Pa]$	Skutečná smyková rychlost $\gamma_s [s^{-1}]$	Skutečná viskozita $\eta_s [Pa.s]$	Smykové napětí $\tau [Pa]$
51,3	73,1	246	17992	77,9	382	29748	80,7	437	35249	80,4	406	32629
70	99,7	266	26504	106	331	35182	110	357	39275	110	349	38326
100	142	229	32685	152	275	41747	157	298	46928	157	279	43669
200	285	158	45145	304	181	55024	314	190	59738	313	185	58127
400	570	102	58106	608	114	69500	629	118	74238	627	115	72070
550	783	80,9	63385	836	89,8	75037	865	94,0	81298	862	91,9	79228
700	997	67,7	67459	1060	75,2	79930	1100	80,2	88228	1100	76,6	83983
1000	1420	51,4	73223	1520	57,6	87556	1570	61,5	96755	1570	59,0	92498
1500	2140	37,4	79896	2280	42,8	97445	2360	44,5	104914	2350	42,9	100827
2000	2850	29,6	84259	3040	34,5	104703	3150	35,8	112665	3130	34,3	107486
2500	3560	24,9	88529	3800	28,1	106876	3930	30,2	118860	3920	28,6	112035
3000	4270	21,7	92606	4560	25,0	114071	4720	26,1	122973	4700	24,9	117263
4000	5700	17,0	97068				6290	20,9	131682	6270	19,8	124418

Tab. 9 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů PB 0300M



Graf 7 Toková křivka jednotlivých materiálů PB 0300M



### 7.3.4 Diskuze výsledků

Sestavil jsem tabulku s výpočty jednotlivých veličin potřebných k vykreslení tokové křivky daných materiálů. Z tokových křivek jsou změny viskozity u jednotlivých druhů minimální, což se dokázalo i u předchozích zkoušek. Je patrné, že určité změny proběhly. Můžu konstatovat, že tepelnou úpravou dochází ke změně viskozity, ale s porovnáním s čistým materiálem je tato změna téměř zanedbatelná.

Pokud však vyhodnotím vzorky mezi sebou tak největších rozdílů od čistého materiálu prokázal materiál DP 0401M, pak následoval materiál PB 8640M. Materiál PB 0300M se prokázal jako nejstabilnější, jelikož změny u tohoto materiálu byly nejmenší.

U všech měřených materiálů vykazuje čistý materiál nižší viskozitu prakticky v celém spektru měřených smykových rychlostí, přičemž bychom předpokládali, že bude nejvyšší a v případě drceného jako nejnižší. Pokud se tyto výsledky srovnají s měřením ITT, tak by pravděpodobně stálo za to změřit tyto materiály v nízkých smykových rychlostech a příp. i při jiných teplotách měření.

Co se týče jednotlivých vzorků.

Jak je patrné z grafů u materiálu PB 8640M největších změn viskozity bylo docíleno u vzorku PB 8640M 160 °C. Následoval vzorek PB 8640M 190 °C a vorek PB 8640M čistý a drcený si udržely viskozitu takřka stejnou.

U materiálu DP 0401M se vzorky drcený, 160 °C a 190 °C slily v jeden celek. Zato jejich odstup od vzorku čistého byl největší ze zkoumaných vzorků. Je vidět že tento materiál změny teplot ovlivní, ale na stejnou úroveň viskozity.

Materiál PB 0300M se jeví viskózně nejstabilnější. Tokové křivky těchto vzorků jsou takřka identické a můžu konstatovat, že tento materiál je co do tepelných úprav nejstabilnější.

## 8 ZÁVĚR

Tato diplomová práce měla za úkol prověřit změnu vlastností PB-1 po jeho opětovném zpracování. K prověření těchto vlastností byly zadavatelem diplomové práce vybrány k posouzení tři druhy materiálů a to materiálu PB 8640M, DP0401M a materiálu PB 0300M.

Tyto materiály byly podrobeny zkouškám v těchto úpravách. Vzorek čistý (tedy originál od výrobce), vzorek drcený (použitý k tahovým zkouškám) vzorek 160 °C (tento vzorek byl zhotoven z materiálu čistého a na vytlačovací stroji vytlačen při teplotě 160 °C a následně nadrcen a vzorek PB 0300M (tento vzorek byl upraven obdobně jako předešlý materiál při teplotě vytlačovacího stroje na hlavě 190 °C)

Zkoušky, kterými byly výše uvedené vzorky materiálů podrobeny byly: index toku taveniny, teploty tání, krystalizace a stanovení viskozitní křivky.

Při pohledu na grafické znázornění měření indexu toku taveniny musím konstatovat, že materiály podrobené teplotním změnám nevykazovaly žádných významných odchylek od materiálu čistého. Je patrné, že index toku taveniny se se zvýšenou tepelnou úpravou materiálů zvyšuje, i když u námi zkoušených materiálů celkem zanedbatelně. Dle výsledků se jednotlivé materiály jeví i po tepelných úpravách jako stabilní.

Na grafickém znázornění výsledků měření DSC je situace obdobná. Jednotlivé vzorky vykazovaly tak malé změny krystalizace a teplot tání, že se jejich hodnoty prakticky nezměnily. Tato metoda prokázala, že zvyšující se teploty úprav, nemají na materiálové vlastnosti prakticky žádný vliv. Hodnoty krystalizace se zvyšovaly se stoupající teplotou úprav materiálů a to souměrně u všech materiálů. I tak lze ale konstatovat, že měřené materiály prokázaly schopnost stability i po tepelných úpravách.

Nakonec zkouška tokových vlastností. I zde se potvrdily poznatky z předchozích měření a výsledky prakticky korespondovaly s předešlým měřením. Z grafů lze jednoznačně rozpoznat změnu viskozity od materiálu čistého, kde materiály tepelně upravené zvětšovaly i když nepatrně svou viskozitu. Rozdíly viskozity však byly malé. Materiály i zde prokázaly svou stabilitu po tepelných úpravách.

Na závěr po zvážení všech zde uvedených měření, můžu říct, že opětovně zpracované vzorky vybraných materiálů PB-1 a to materiálu PB 8640M, DP 0401M a materiálu PB 0300M nemění významně své vlastnosti a materiály i přes různé tepelné úpravy zůstávají

stabilní. Nicméně další studium s hodnocením výsledných vlastností, jako je tahová zkouška by bylo vhodnou metodou k ověření těchto výsledků. Rovněž bych doporučil při dalším studiu mnou zkoušených materiálů, upravovat tyto při teplotě 240 °C a přesvědčit se při viskozitních zkouškách, zda se námi zkoušený materiál zachová tak, jak je zmíněno v článku 4.3. Změna vlastností recyklovaného materiálu, kde se zkoušený materiál PP zachoval obráceně a recyklovaný svou viskozitu s počtem recyklací zmenšoval.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Basell Polyolefins: Polybutene-1* [online]. © 2008, [cit. 2009–04–23]. Dostupný z WWW: <<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>>
- [2] SCHEMM, F., VLIET, F., KÖNNECKE, K., GRASMEDER, J. *Polybutene-1: entering the next generation* [online]. © 2005, [cit. 2009–03–16].
- [3] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie*. I. Interní studijní materiály UTB Zlín.
- [4] *Consulting Engineers for Plastics Products* [online]. [cit. 2009–02–16]. Dostupný z WWW: <<http://www.tangram.co.uk/index.htm>>
- [5] YAN, S., JIANG, S., DUAN, Y., ET AL. *Polymer*. 2004, Vol. 45, p. 6365.
- [6] HORAK, Z. *Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie*. UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2006.
- [7] *Možnosti recyklace plastů* [online]. [cit. 2009–3–16]. Dostupný z WWW: [http://www.pruhledy.unas.cz/pruhledy2006/moznosti\\_recyklace\\_plastu.doc](http://www.pruhledy.unas.cz/pruhledy2006/moznosti_recyklace_plastu.doc)
- [8] *BNET: Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene* [online]. [cit. 2009–05–10]. Dostupný z WWW: <[http://findarticles.com/p/articles/mi\\_hb3367/is\\_4\\_39/ai\\_n28732249/](http://findarticles.com/p/articles/mi_hb3367/is_4_39/ai_n28732249/)>
- [9] EN ISO 1133 zavedena v ČSN EN ISO 1133 (64 0861) *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*.
- [10] *Morfologie* [online]. [cit. 2009–03–01]. Dostupný z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>
- [11] SCHÁTZ, M., VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. Skriptum, VŠCHT Praha 1988
- [12] *LyondellBasell: Polybutene-1* [online]. © 2008, [cit. 2009–04–05]. Dostupný z WWW: <[https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/menuitem.81bd1022b7c8ec5bbaabbd10e5548a0c/?VCMChannelID=9a76746516cf4110VgnVCM100000646f3c14\\_\\_\\_\\_&productQueryText=&filterType=resin&resin=2&market=&region=>](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/menuitem.81bd1022b7c8ec5bbaabbd10e5548a0c/?VCMChannelID=9a76746516cf4110VgnVCM100000646f3c14____&productQueryText=&filterType=resin&resin=2&market=&region=>)>
- [13] MONTÁGOVÁ, K. *Evolution of physical and mechanical properties during phase transformation in poly(1-butene)*. Diplomová práce, 2009.

- [14] BENÍČEK, L., CHVÁTALOVÁ, L., ČERMÁK, R., VERNEY, V. *ANTEC 2008 - Society of Plastic Engineers*. Milwaukee, WI, USA, 2008.
- [15] BRYDSON, J. *Plastics Materials*. 7th ed., Elsevier, 1999, ISBN 978-0-7506-4132-6.
- [16] OBADAL, M., ČERMÁK, R. AND STOKLASA, K. *MACROMOL. Rapid. Commun.* 2005, Vol. 26, p. 1253.
- [17] WILKES, G., L. *Polymers, mechanical behavior in Encyclopedia of physical science and technology*. Elsevier, 2001.
- [18] WHITE, J., L. AND CHOI, D., D. *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Plastics Design Library Staff*. Handbook of Plastics Joining.
- [19] STOKLASA, K. *Přednášky z předmětu Vlastnosti polymerních materiálů*.
- [20] *ČSN 64 0111*. Český normalizační institut, Praha. Brno, s. p. Print, 1993.
- [21] *Wikipedia: Wide Angle X-ray Diffraction* [online]. [cit. 2009–05–05]. Dostupný z WWW: < [http://en.wikipedia.org/wiki/Wide\\_angle\\_X-ray\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Wide_angle_X-ray_scattering) >

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PB-1	poly(1-buten)
ZNK	Zieglerových-Nattových katalyzátor
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
MFR	hmotnostní index toku taveniny
MFR	objemový index toku taveniny
ITT	index toku taveniny
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu (°C)
RTG	Rentgenografie
TGA	Termogravimetrická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
MPa	Megapascal
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
T <sub>m</sub>	Teplota tání
iPP	Izotaktický polypropylen
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
PVC	Polyvinilchlorid
ITT	Index toku taveniny
TG	Termogravimetrická křivka
dTG	První derivace termogravimetrické křivky
E*	Komplexní modul
E'	Elastický modul
E''	Ztrátový modul
d	Mezivrstvová vzdálenost

n	Celé číslo
F	Síla
l	Délka po deformaci
°	Stupeň
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
$\gamma_s$ [s <sup>-1</sup> ]	Skutečná smyková rychlost
$\eta_s$ [Pa.s]	Skutečná viskozita
$\tau$ [Pa]	Smykové napětí

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Reakce výroby PB-1 [2].....	14
Obr. 2 Struktura různých polyolefinů [2].....	14
Obr. 3 Struktura lineární izotaktický (šroubovice) [1].....	15
Obr. 4 Srovnání tepelné odolnosti PB-1 s ostatními polymery [1].....	16
Obr. 5 Odolnost proti difundování kyslíku 1-polypropylen, 2-rozvětvený polyetylen, 3-polybuten, 4 tepelně rezistentní polyetylen [1]. .....	17
Obr. 6 AFM výška (a, c) a fáze (b, d) obrázky ukazují dva různé druhy PB-1 spektra. Exemplář byl tepelně upravován při 160 °C po dobu 5 minut a pak ochlazen na pokojovou teplotu vzduchu [5]. .....	21
Obr. 7 Tokové křivky při teplotě 240 °C původního (V) a recyklovaného (R1, R3, R5, R7) PP [8]. .....	30
Obr. 8 Kapilární viskozimetr Melfflxer MT .....	31
Obr. 9 Konstrukce přístroje pro stanovení indexu toku taveniny [9]. .....	32
Obr. 10 Modelová DSC křivka polymeru [10]. .....	35
Obr. 11 Princip měření DSC [10]. .....	35
Obr. 12 Příprava vzorku pro termickou analýzu metodou DSC [10]. .....	36
Obr. 13 Rychlostní profil toku v kapalině mezi nepohyblivou a pohybující se deskou[11]. .....	38
Obr. 14 Tokové křivky kapalin [11]. .....	40
Obr. 15 Závislost smykové rychlosti na viskozitě [11]. .....	41
Obr. 16 Kapilární viskozimetr – Rheofliker .....	44
Obr. 17 Vytlačovací stroj Collin .....	49
Obr. 18 Granulovaný stroj .....	49
Obr. 19 Lisování desek pro vzorky DSC .....	50
Obr. 20 Lisování kapslí pro DSC.....	50
Obr. 21 Přístroj Perkin Elmer Pyris 1, USA .....	51



**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Fyzikální vlastnost PB-1 [4]. .....	18
Tab. 2 Srovnání PB-1 s vybranými materiály [1]. .....	26
Tab. 3 Výchozí vlastnosti zadaných materiálů PB-1 [12] .....	46
Tab. 4 Hodnoty hmotnostního indexu toku taveniny.....	53
Tab. 5 Tabulka teplot druhého tání .....	55
Tab. 6 Tabulka výsledků krystalizačních teplot.....	56
Tab. 7 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů PB 8640M.....	59
Tab. 8 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů DP 0401M .....	61
Tab. 9 Vypočtené reologické vlastnosti jednotlivých materiálů PB 0300M.....	63

**SEZNAM GRAFŮ**

Graf 1 Složení domovního plastového odpadu (zdroj: Ústav makromolekulární chemie AV ČR) [7]. .....	27
Graf 2 Hmotnostní index toku taveniny jednotlivých materiálů.....	53
Graf 3 Grafické výsledky měření druhého tání metodou DSC .....	55
Graf 4 Výsledky měření krystalizačních teplot.....	56
Graf 5 Toková křivka jednotlivých materiálů PB 8640M .....	60
Graf 6 Toková křivka jednotlivých materiálů DP 0401M .....	62
Graf 7 Toková křivka jednotlivých materiálů PB 0300M .....	64