

Výroba polymerních vzorků izotaktického polybutenu-1 s vybranými polymerními příměsemi pomocí technologie vstřikování

Bc. Matěj Girášek

Diplomová práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Matěj Girášek**
Osobní číslo: **T20106**
Studijní program: **N0788A270002 Výrobní inženýrství**
Specializace: **Stroje a nástroje pro zpracování polymerů a kompozitů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Výroba polymerních vzorků izotaktického polybutenu-1 s vybranými polymerními
příměsemi pomocí technologie vstřikování**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma vstřikování polymerů tisk a požadavky na používané materiály
2. Vyroberte zkušební tělesa z iPB-1 a jeho směsí a analyzujte faktory ovlivňující výrobu.
3. Analyzujte mechanické a další vlastnosti vyrobených zkušebních těles (tahová zkouška, ITT, DSC, RTG).
4. Stanovte základní vlastnosti směsí po uplynutí 1 měsíce od výroby.
5. Vyhodnoťte naměřená data a shrňte závěry.

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

Seznam doporučené literatury:

1. ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction methods in polymer science. New York: Wiley-Interscience, 1969. ISBN 04-710-2183-0.
2. Kaszonyiova, M, Rybnikar F., a Geil P.H. Crystallization and Transformation of Polybuten-1, Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2004, 43(5), 1095-1114
3. Kaszonyiova, M, Rybnikar F., a Geil P.H. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1), Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics, 2005, 44(3), 377-396

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **3. ledna 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 18. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Teoretická práce popisuje základní vlastnosti polymerů, jejich strukturu, morfologii, mísitelnost a celkové vlastnosti polyolefinů. Hlavním představitelem skupiny polyolefinů je izotaktický polybuten-1, jehož vlastnosti, historie, použití, polymorfismus a fázové přechody jsou zde popsány. Teoretická část se také zaměřuje na technologii vstřikování plastových výrobků, vysvětluje rentgenovou širokouhlovou difrakci a diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC), které jsou použité právě pro výrobu a zkoumání vzorků. Byla popsána také zkouška Indexu toku taveniny.

Praktická část se zabývá přípravou polymerních směsí, jejich výrobou pomocí vstřikování, mechanickými zkouškami výrobků, rentgenovou analýzou a diferenciální skenovací kalorimetrií, měřením viskozity směsí pomocí zkoušky stanovení indexu toku taveniny. Součástí je také zhodnocení získaných výsledků a diskuze.

Klíčová slova: izotaktický polybuten-1, fázové transformace, vstřikování plastů, směsi, polymorfismus

ABSTRACT

Theoretical part describes the basic polymer properties, structure, morphology, miscibility, and overall properties of polyolefines. It discusses an integral part of the polyolefin group is isotactic polybutene-1, specifically its properties, history, overall usage, polymorphism, and phase transitions. It is also concerned about injection molding as technology used for the production of the blends of iPB-1 and explains X-Ray wide-angled diffraction used for characterization of iPB-1 blends, Differential scanning calorimetry (DSC) and Melt Flow Index (MFR) as well.

The practical section deals with a sample preparation of the polymer blends, and it also introduces a setup of injection molding machine used for processing the samples.

Keywords: isotactic polybutene-1, phase transitions, injection molding, blends, polymorphism

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za její věcné rady a ochotu. Také bych chtěl poděkovat Markovi Richterovi za výpomoc během praktických měření. Největší poděkování patří mojí rodině, která mě neustále podporovala ve všech směrech, včetně vysokoškolského studia.

Děkuji také firmě ZEBR s.r.o. za příležitost pro ně pracovat již během studia.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	12
1.1 ELASTOMERY	12
1.2 PLASTY	13
1.2.1 Termoplasty.....	13
1.2.2 Reaktoplasty	13
2 STRUKTURA POLYMERŮ	14
2.1 KONFIGURACE.....	14
2.2 KONFORMACE	15
2.3 KRYSTALIZACE	15
3 MORFOLOGIE POLYMERŮ	16
3.1 AMORFNÍ POLYMERY	16
3.2 SEMIKRYSTALICKÉ POLYMERY.....	16
3.3 DÉLKA MAKROMOLEKUL	16
3.4 LINEARITA ŘETĚZCE.....	17
3.5 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	18
3.5.1 Ohebnost řetězce	18
3.6 KRYSTALINITA	18
4 POLYOLEFINY	19
4.1 MÍŠITELNOST A VLASTNOSTI POLYOLEFINNÍCH SMĚSÍ.....	20
5 IZOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1	21
5.1 HISTORIE IPB-1	22
5.2 VÝROBA	22
5.3 POUŽITÍ IZOTAKTICKÉHO POLYBUTENU - 1 V PRAXI	23
5.3.1 Obalový materiál	23
5.3.2 Potrubní systémy	24
6 POLYMORFISMUS PB-1 - FÁZOVÉ PŘEMĚNY	27
7 VSTŘIKOVÁNÍ POLYMERŮ	29
7.1 VSTŘIKOVACÍ STROJ.....	30
7.1.1 Druhy vstřikovacích strojů.....	31
7.2 NĚKTERÉ ASPEKTY OVLIVŇUJÍCÍ VSTŘIKOVACÍ PROCES	32
7.2.1 Rozdíly v chování během vstřikování.....	32
7.2.2 Vstřikovací tlak a vstřikovací čas	33
7.2.3 Počáteční vstřikovací rychlost.....	34

7.3	VADY VZNIKAJÍCÍ PŘI VSTŘIKOVÁNÍ.....	35
7.4	ODSTRANĚNÍ VAD	36
7.6	POLYMERNÍ SMĚSI.....	38
7.7	VSTŘIKOVÁNÍ IZOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1	38
8	MECHANICKÉ ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ.....	39
8.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	40
9	RTG DIFRAKCE	41
9.1	TVORBA RENTGENOVÝCH PAPRSKŮ	42
10	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	44
10.1	TYPY METODY	44
10.2	POPIS METODY	45
10.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ	46
10.4	RYCHLOST TEPLOTNÍHO ZAHŘÍVÁNÍ.....	46
10.5	DSC KŘIVKY	46
11	INDEX TOKU TAVENINY	48
11.1	OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY – MELT VOLUME RATE (MVR).....	48
11.2	HMOTNOSTNÍ INDEX TOKU TAVENINY – MELT MASS FLOW RATE (MFR)	48
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	50
12	ZÁKLADNÍ VZORKY	51
12.1	LYONDELLBASELL „TOPPYL“ PB 0110M	51
12.2	LYONDELLBASELL KOATTRO PB 0300M	52
12.3	UNIPETROL LITEN VB 33 (PND 33-300).....	53
13	PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	54
13.1	SMĚSI S PB 0110M	54
13.1.1	PB 0110M „čistý“	54
13.1.2	Směs – PB 0110M + 30 % HDPE.....	54
13.1.3	Směs – PB 0110M + 50 % HDPE.....	54
13.1.4	Směs – PB 0110M + 70 % HDPE.....	54
13.2	SMĚSI S PB 0300M	55
13.2.1	PB 0300M „čistý“	55
13.2.2	Směs – PB 0300M + 30 % HDPE.....	55
13.2.3	Směs – PB 0300M + 50 % HDPE.....	55
13.2.4	Směs PB – 0300M + 70 % HDPE.....	55
13.3	NAVÁŽKA SMĚSÍ.....	56
13.4	VZORKY PRO MECHANICKOU ZKOUŠKU.....	57
14	VSTŘIKOVÁNÍ SMĚSÍ.....	59
14.1	VSTŘIKOVACÍ FORMA.....	59

14.3	NASTAVENÍ VSTRÍKOVACÍCH HODNOT	61
14.4	PRVNÍ VZOROVÁNÍ	62
14.5	DRUHÉ VZOROVÁNÍ.....	63
15	TAHOVÁ ZKOUŠKA	65
15.1	PB 0110M „čistý“	66
15.2	PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	68
15.3	PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	70
15.4	PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	72
15.5	PB 0300M „čistý“	74
15.6	PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	76
15.7	PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	78
15.8	PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	80
15.9	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ TAHOVÉ ZKOUŠKY	82
16	INDEXU TOKU TAVENINY	84
16.1	HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	84
17	HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH RTG DIFRAKČÍ.....	88
18	VÝSLEDKY RTG DIFRAKCE.....	89
18.1	VZORKY SMĚSÍ OBSAHUJÍCÍ PB 0110M.....	89
18.1.1	PB 0110 „čistý“	89
18.1.2	Vzorek PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	90
18.1.3	Vzorek PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	91
18.1.4	Vzorek PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	92
18.1.5	Hodnocení směsí obsahující PB 0110M	93
18.2	VZORKY SMĚSÍ OBSAHUJÍCÍ PB 0300M.....	94
18.2.1	PB 0300M „čistý“	94
18.2.2	Vzorek PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	95
18.2.3	Vzorek PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	96
18.2.4	Vzorek PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	97
18.2.5	Hodnocení směsí obsahující PB 0300M	98
19	VÝSLEDKY DSC.....	99
19.1	HODNOCENÍ DSC ANALÝZY	101
20	ZÁVĚR.....	102
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	104
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	108
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	110
	SEZNAM TABULEK.....	112

ÚVOD

Výzkumem izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) se vzhledem k jeho úzké škále využitelnosti nezabývá mnoho výzkumů. Důvodem výběru tohoto tématu pro diplomovou práci byly výsledky získané z vlastní bakalářské práce, která se věnuje výrobě směsí izotaktického polybutenu - 1 s vybranými polymery. Jako slibné se jeví směsi s podílem vysokohustotního polyetyleny (HDPE). Tyto směsi obsahovaly největší podíl krystalinity po 1 měsíci od roztavení a zároveň nejvíce zkracovaly dobu přechodu fáze II na fázi I.

Hlavním cílem této diplomové práce bylo zjistit, zda lze vyrobit vzorky pomocí technologie vstřikování (tato metoda se pro výrobu iPB-1 používá zřídka), vyzkoušet nové variace směsí a určit jejich vlastnosti.

Směsi byly podrobeny zkouškám, které měly ověřit:

- mechanické vlastnosti pomocí tahové zkoušky,
- stanovit viskozity jednotlivých směsí,
- pomocí rentgenové analýzy a diferenciální skenovací kalorimetrie zjistit podíl krystalinity v dané směsi a vlastnosti jako teplotu tání dané směsi.

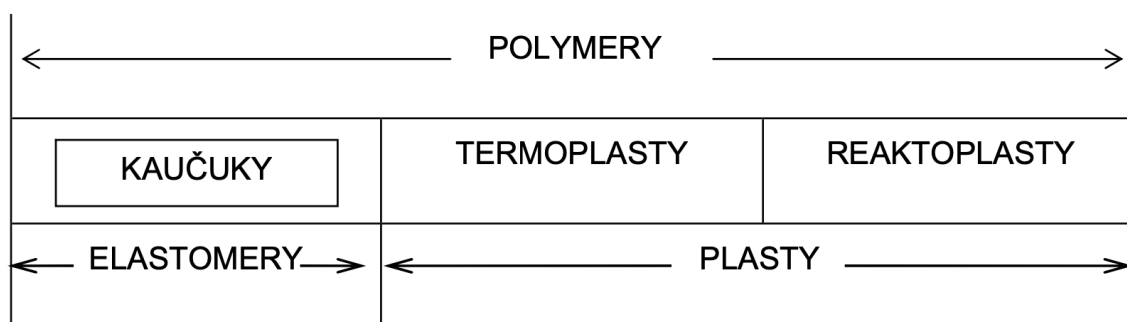
Jestliže vzorky vyrobené pomocí technologie vstřikování budou splňovat požadované mechanické vlastnosti, požadovaný podíl krystalinity a budou splňovat vzhledové požadavky, lze technologický proces vstřikování iPB-1 a jeho směsí považovat za vhodný.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ

Polymery jsou chemické látky s širokou škálou odlišných vlastností. Skládají se z obrovských molekul, které většinou obsahují atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru i jiných prvků. Polymery jsou ve formě finálního výrobku v tuhém stavu, ale během určité fáze zpracování ve stavu v podstatě kapalném. Tento stav dovoluje, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůzněji složitě tvary, v závislosti na budoucím použití. [1]

Zcela unikátní vlastnosti polymerů lze vysvětlit na základě jejich délky a vnitřní struktury. Elasticita, ohebnost a vysoká viskozita polymerů se odvíjí od molární hmotností, od lineární, rozvětvené nebo zesíťované struktury makromolekul, které jsou vytvořeny z jednoduchých základních stavebních jednotek (merů). [2]



Obrázek 1 Základní rozdělení polymerů [1]

1.1 Elastomery

Elastomer je vysoce elastický (pružný, tvárný, houževnatý) polymer, který je schopen vydržet velké deformace bez porušení vzniklé malou silou. Takováto deformace je často vratná. Velkou podmnžinou elastomerů jsou kaučuky. Z kaučuků se vyrábí pryž. [1]

1.2 Plasty

Plasty jsou polymery, které jsou za běžných podmínek většinou tvrdé a velice často křehké. Při zvýšené teplotě se plasty (kromě reaktoplastů) stávají plastickými snadno tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná a mnohdy vícekrát opakovatelná, nazýváme tyto plasty termoplasty. Existují i změny nevratné (neopakovatelné, trvalé). Ty jsou způsobené chemickou reakcí, která často probíhá za zvýšené teploty. Zde mluvíme o reaktoplastech. [1]

1.2.1 Termoplasty

Termoplasty jsou polymery, které lze zvýšením teploty, tedy účinkem tepelným neboli termickým, uvést do stavu plastického ze stavu tuhého, a že tato změna je vratná. [1]

Mezi základní termoplasty lze považovat např. polyetylen (PE), polypropylen (PP), nebo polystyren (PS). Mezi termoplasty patří také izotaktický polybuten – 1, který také patří do skupiny olefinů, respektive polyolefinů.

Pod pojmem polyolefiny rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. K nejdůležitějším patří homopolymery a kopolymery etylenu (ethenu) a propylenu (propenu) a homopolymer 1-butenu. [1]

1.2.2 Reaktoplasty

Reaktoplasty jsou polymery, které nevratnou chemickou reakcí přecházejí z lineárního do síťovaného stavu. Tento proces se označuje jako vytvrzování. Jsou to plasty, které zahřátím nebo přidáním vytvrzovacího prostředku přecházejí do nerozpustného a netavitelného stavu (ztrácejí termoplastický charakter). Používá se jich např. k výrobě lisovacích hmot, vrstvených materiálů, lehčených hmot, lepidel, nátěrových hmot, prostředků pro úpravu papíru, textilu, dřeva a syntetických úsní. [1]

Mezi typické zástupce reaktoplastů patří například fenol-formaldehydové pryskyřice (PF), epoxidové pryskyřice (EP) a polyuretanové (PUR) pěny.

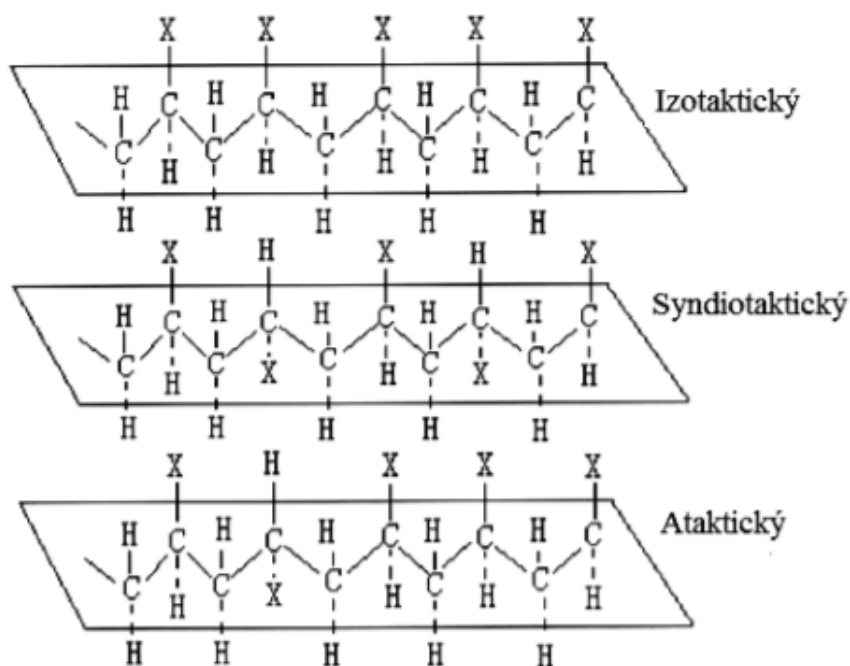
2 STRUKTURA POLYMERŮ

2.1 Konfigurace

Konfigurací rozumíme zejména prostorové uspořádání jednotlivých atomů v polymeru. Existují polymery mající shodné chemické složení, avšak mohou mít odlišné prostorové uspořádání atomů.

U polymerů rozlišujeme zejména konfiguraci izotaktickou, syndiotaktickou a ataktickou.

- Izotaktická konfigurace
 - všechny substituenty leží v řetězci pod jednou rovinou
- Syndiotaktická konfigurace
 - všechny substituenty se pravidelně střídají nad a pod rovinou řetězce
- Ataktická konfigurace
 - substituenty jsou rozmístěny zcela náhodně nad a pod rovinou řetězce



Obrázek 2 Uspořádání substituentů v řetězci [1]

2.2 Konformace

Řetězec polymerů může zaujímat, vzhledem k možnosti otáčení kolem jednoduchých pri – márních vazeb, různá prostorová uspořádání – konformace.

Konformace řetězců závisí na dvou hlavních faktorech [2]:

- a) energetických nárocích rotace kolem jednoduchých vazeb,
- b) mezimolekulárních silách.

Konformace je ovlivnitelná vnějšími vlivy, jako je například tlak a zvýšená teplota. [2]

2.3 Krystalizace

Krystalizace polymerů je důležitá vzhledem k jejich fyzickým a chemickým vlastnostem, které závisí na množství krystalinity. Krystalizace polymerů začíná tehdy, když je polymerní tavenina zchlazena na pokojovou teplotu mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání. Kinetika krystalizace polymerů je ovládaná a ovlivňovaná krystalizační teplotou, teplotní pamětí polymeru, tlaku, smykem atd.

Polymery také vykazují odlišné strukturální vlastnosti vzhledem k jejich délce řetězce. [6]

3 MORFOLOGIE POLYMERŮ

3.1 Amorfnní polymery

Materiály jako jsou PS, polykarbonát (PC), polymetylmetakrylát (PMMA) nebo akrylonitril-butadien-styren (ABS) jsou typickými zástupci amorfnních termoplastů. To znamená, že v pevném skupenství je jejich molekulární struktura náhodná a neuspořádaná. Jejich dlouhé řetězce jsou do sebe zcela náhodně, chaoticky zapletené. Kromě styrenových polymerů obsahujících butadien (ABS, SB) jsou amorfnní polymery průhledné. [14]

3.2 Semikrystalické polymery

Materiály jako jsou polypropylen (PP), izotaktický polybuten-1 nebo polyetylen (PE) mají větší pravidelnost uspořádaní struktury v pevném stavu. Dlouhé řetězce mají určitou pravidelnost. Tyto materiály nazýváme semikrystalickými. Semikrystalické z toho důvodu, že nikdy nelze dosáhnout 100% podílu krystalické fáze. Vzhledově mají semikrystalické polymery mléčné zbarvení (mléčný nádech), což znamená, že jsou neprůhledné. [14]

3.3 Délka makromolekul

Délka makromolekul je jednou z nejvýznamnějších molekulárních charakteristik, protože mimo mechanických a fyzikálních vlastností výrazně ovlivňuje zpracovatelské vlastnosti polymerů (viskozitu taveniny). Aby polymer dosáhl požadovaných fyzikálních a mechanických vlastností, musí polymerační reakce monomeru proběhnout tak, aby molekuly získaly určitou minimální velikosti. Velikost makromolekul se kvantitativně vyjadřuje tak jako u nízkomolekulárních látek, molární hmotností. [7]

Polymery však nemají na rozdíl od nízkomolekulárních sloučenin jednotnou velikost molekul, tedy molární hmotnost. Podle podmínek při polymeraci může mít vzniklý polymer různé poměrné zastoupení molekul dané velikosti, které je charakterizováno distribuční křivkou molárních hmotností. [7]

Materiály, které mají vysoký obsah nízkomolekulárního podílu jsou dobře zpracovatelné z taveniny, mají však nízké hodnoty vrubové houževnatosti. Polymery s úzkou distribuční křivkou, a tedy jednotnější velikostí molekul se vyznačují i jednotnějšími fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Naopak materiály s relativně vysokým obsahem vysokomolekulárního podílu jsou obtížněji zpracovatelné, protože mají vysokou hustotu

taveniny. Některé nelze ani zpracovávat vstřikováním a musí se slinovat z prášku (například ultravysokomolekulární polyetylen – UHMWPE). [7]

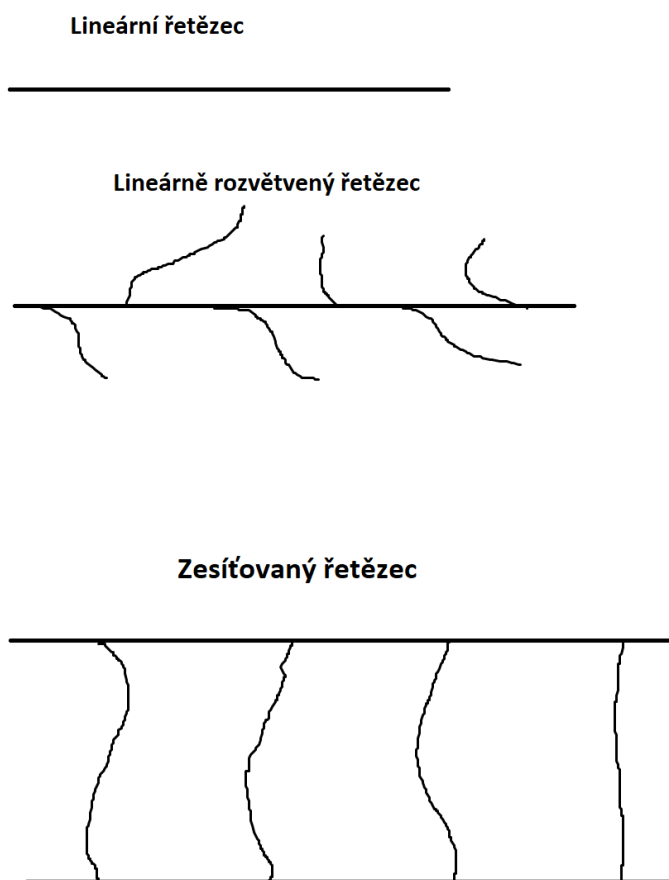
3.4 Linearita řetězce

Typ monomeru a druh reakčních podmínek při polymeraci má vliv na vznikající makromolekuly. Ty se potom dělí na tři základní druhy:

- lineární,
- rozvětvené,
- zesíťované.

Vlastnosti zesíťovaných polymerů jsou závislé na počtu vytvořených příčných vazeb. [7]

Původně rozpustný polymer se stává nerozpustným, s rostoucí hustotou síťování se zvyšuje jeho tuhost a tvrdost a snižuje stupeň botnání. [2]



Obrázek 3 Druhy síťování polymerů

3.5 Nadmolekulární struktura

Nadmolekulární strukturou se rozumí vzájemné uspořádání makromolekul a útvarů vzniklých agregací jejich největšího množství. [7]

3.5.1 Ohebnost řetězce

Předpokladem pro to, aby se makromolekulární řetězce mohly vzájemně uspořádat do vyšších útvarů, je jejich schopnost nabývat různých tvarů. Polymerní řetězce jsou různě tuhé a jejich geometrie se může měnit v závislosti na struktuře opakujících se konstitučních jednotek a na pravidelnosti jejich uspořádání v makromolekule. Pozice, které jednotlivé části molekul, tzv. segmenty zaujímají, se nazývají konformacemi. Makromolekuly mají snahu zaujmout polohy, které odpovídají minimální volné energii systému. [7]

Velmi důležitou roli přitom hrají substituenty, tj. atomy nebo skupiny atomů vázané na atomy uhlíků nebo jiných prvků tvořící páteř řetězce. [7]

3.6 Krystalinita

Polymery se vyznačují různou schopností krystalizovat. Navíc, pokud je polymer krystalizace schopný, nekystalizuje v celém svém objemu, ale určitý podíl vždy zůstává v neuspořádaném stavu – amorfním stavu. Takové polymery se nazývají semikrystalické. Důležitou strukturální charakteristikou je podíl krystalické fáze neboli krystalinita. Metody stanovení krystalinity jsou založeny na odlišných fyzikálních projevech krystalické a amorfní fáze. [7] Nejběžnějším způsobem je stanovení krystalinity z hustoty:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (1)$$

kde:

X_c – hmotnostní podíl krystalické fáze,

ρ – hustota vzorku o neznámé krystalinitě,

ρ_c – hustota ideálního krystalu, vypočtena z mřížkových parametrů elementární buňky, ve které polymer krystalizuje,

ρ_a – hustota ideální amorfní fáze získaná extrapolací z teplotní závislosti hustoty taveniny na laboratorní teplotu.

4 POLYOLEFINY

Skupina olefinů se skládá z nenasycených uhlovodíků s typickým vzorcem C_nH_{2n} . Polymery těchto olefinových skupin se nazývají polyolefiny. Komerční polyolefiny zahrnují zejména homopolymery olefinových monomerů jako jsou etylen, propylen, buten-1, isobuten a 4-methylpentan-1. [23]

Polyolefiny jsou, co do objemu výroby a spotřeby, největší skupinou běžně používaných komoditních polymerů. Ročně se po celém světě vyprodukuje a spotřebuje několik milionů tun těchto polymerů. Jejich obliba je díky nepřebornému množství různých variací použití, relativně nízké ceně, a široké škále vlastností této skupiny polymerů. Polyolefiny jsou recyklovatelné a jejich vlastnosti se dají vylepšit díky použití směsí nebo použití kompozitní technologie. [23]

Základní rozdělení polyolefinů je dle struktury řetězce a monomeru. Mezi základní polyolefiny patří polyolefiny na etylenové bázi (obsahují zejména etylenové skupiny), propylenové bázi (obsahují zejména propylenové skupiny), vyšší polyolefiny (obsahují zejména jednotky vyšších polyolefinů) a elastomerní polyetyleny. [23]

Polypropylen (PP), polybuten-1 (PB-1) a poly(4-methylpentan-1) (P4MP1) mají více forem takticity. Nejdůležitější komerční formou těchto polyolefinů jsou varianty s izotaktickou formou jako jsou iPP, iPB-1 a iP4MP1. [23]

Velice zajímavou otázkou je, proč se hojně používá pro komerční využití pouze těchto pět polyolefinů, když existuje výrazně mnohem více druhů polyolefinů. Odpovědí na tuhle otázku by mohla být teplota tání těchto polymerů, kdy polyetylen, polypropylen a izotaktický polybuten-1 mají optimální teplotu tání pohybující se v rozmezí teplot 120-180 °C. [23]

Také existuje mnoho polyolefinů, které nejsou homopolymerní, ale jsou kopolymery. Mezi nejznámější zástupce patří například lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE).

4.1 Mísitelnost a vlastnosti polyolefinních směsí

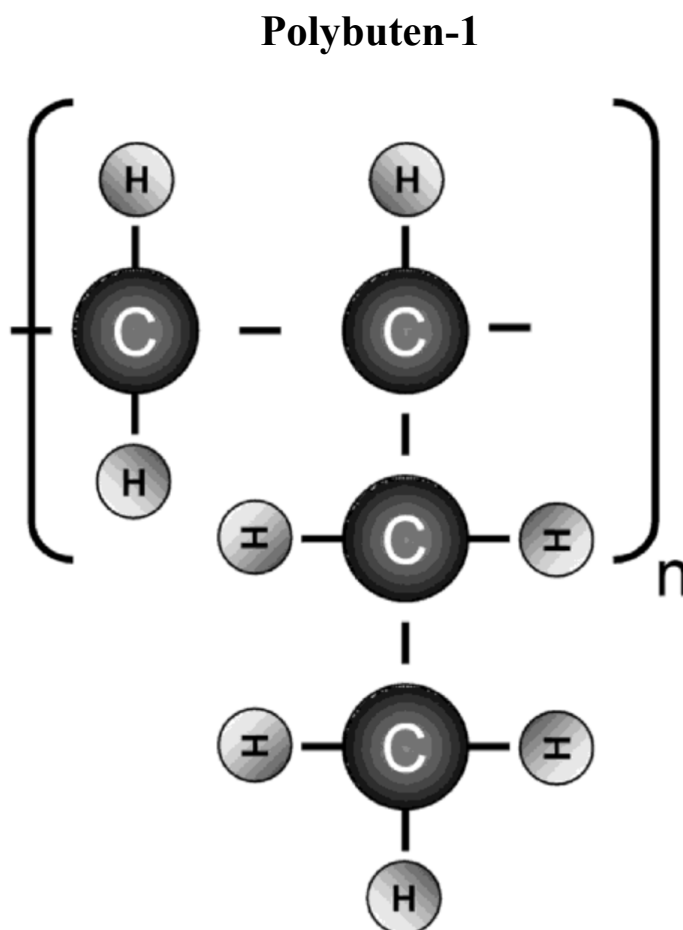
Zkoumání směsí polyolefinů má svou dlouhou historii. Mnoho těchto směsí nebylo připraveno se záměrem je vytvořit, nicméně byly vyrobeny většinou náhodně díky například neúplnému pochopení procesu polymerace. Takto vzniklé materiály mají většinou i velice zajímavé vlastnosti. [23]

Směsi polyolefinů umožňují dosáhnout požadovaných vlastností při zachování rozumných cen a také například udržet jejich jednoduchou výrobu. LLDPE je kopolymer etylenu s jiným olefinem, například s butenem, hexanem nebo oktanem. Díky tomu se vytvoří mnoho krátkých větví v řetězci. LDPE je syntetizován polymerizací volného radikálu za vysokého tlaku, přičemž vznikají krátké i dlouhé řetězce. Tyto parametry, tedy kromě molekulární hmotnosti jsou nejdůležitějšími a nejvýznamnějšími vlastnostmi polyetylenů. [23]

5 IZOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1

Přesněji poly-1-buten, protože dvojná vazba v molekule monomeru (1-butenu) vychází z prvního uhlíkového atomu, patří k novějším typům plastů. [1]

Izotaktický polybuten – 1 je polymer s výbornými mechanickými vlastnostmi, výbornou odolností proti chemickým, fyzickým a vnějším vlivům. Také vyniká svou odolností proti praskání za napětí a odolává vysokým teplotám. V důsledku je vhodný pro široké spektrum aplikací. Tyto všechny vlastnosti jsou ovlivněny zejména relativně pomalým, samovolným, nevratným procesem, kdy pevná krystalická fáze II se mění na fázi I za změny její struktury a vlastností. Izotaktický polybuten- 1 ovšem existuje ve čtyřech hlavních krystalických fázích, kde každá fáze má různé vlastnosti, různé tvary šroubovice – konformace. Nejběžnější fáze tohoto polymeru jsou fáze I, II a III. [8]



Obrázek 4 *Struktura polybutenu-1* [15]

5.1 Historie iPB-1

První syntetizace polybutenu-1 byla provedena v roce 1954, téměř rok po první úspěšné polymeraci polypropylenu (PP). Dalších zhruba 10 let trvalo než německé chemické závody HÜLS začaly první velkosériovou výrobu izotaktického polybutenu-1 pod obchodním názvem Vestolen BT. [4]

V roce 1968 nezávisle na evropském výzkumu, firma Mobil Oil vyvinula vlastní technologický postup výroby polybutenu-1 a pro tento druh technologického postupu postavila továrnu na výrobu tohoto druhu polymeru. Továrna sídlila ve městě Taft, v Lousianě. Na počátku sedmdesátých let byla tato továrna akvizována a provozovaná společností Witco Chemical Corporation. [4]

V průběhu roku 1973 společnost HÜLS stáhla polybuten-1 pod obchodním názvem Vestolen BT z trhu kvůli technologickým problémům během výrobního procesu.

Na počátku roku 1977 společnost Shell Chemicals USA koupila kompletní výrobní závod na výrobu iPB-1 od společnosti Witco. Shell investoval do továrny nemalé finance vedoucí ke zvýšení výsledné kvality a produkce. [4]

V dnešní době je výroba tohoto polymeru soustředěna především ve firmě LyondellBasell, továrna ve městě Moerdijk, Nizozemsko. Ovšem celosvětově se najde mnohem více výrobců tohoto polymeru.

5.2 Výroba

Polymerace probíhá v rozpouštědle za přítomnosti Ziegler-Natta katalyzátorů. Vzniká převážně izotaktický polymer. Podobně jako při výrobě polypropylenu se také zde odstraňuje ataktický podíl a katalyzátor se rozkládá. I další zpracování je podobné. iPB-1 má velmi vysokou molekulovou hmotnost ($M_w = 770\ 000 - 3\ 000\ 000$, což je desetinásobek hodnoty pro HDPE). [5]

5.3 Použití izotaktického polybutenu - 1 v praxi

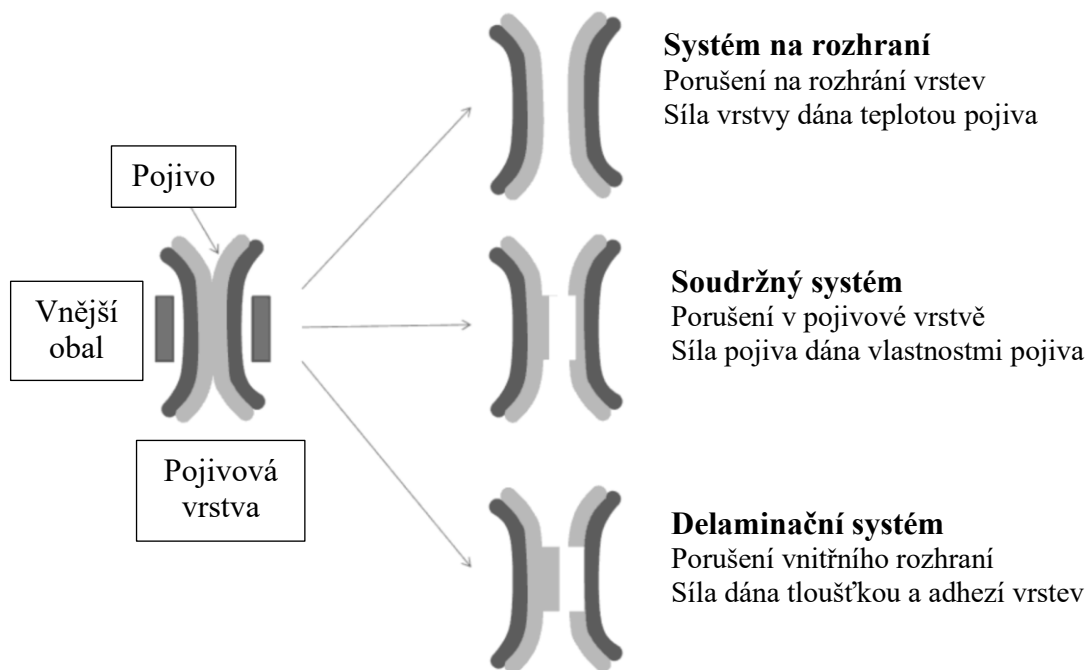
5.3.1 Obalový materiál

iPB-1 hraje významnou roli například v potravinářském průmyslu, kde je používán jako jedna z polymerních směsí pro tvorbu plastových obalů na potraviny, jako jsou například šunky nebo sýry, označované jako seal-peal bags, které mají vrchní stranu obalu snadno odlepitelnou od zbytku.

Existuje více variací směsí pro tyto obaly. Typické jsou varianty obsahující izotaktický polybuten-1 v kombinaci s jinými polyolefiny nebo s kopolymery etylenu. Nejčastější kombinací jsou směsi iPB-1 s etylenvinylacetátem (EVA), LDPE a etylenmethylacetátem (EMA). Zastoupení přísad je okolo 10–30 hmot. %, nicméně pokud je vzájemná mísitelnost polymerů na dobré úrovni, je možno tento poměr zvýšit. [22]

Vrstvy pojiva obalů dělíme na základní tři druhy:

- 1) Systém na rozhraní,
- 2) Soudržný systém,
- 3) Delaminační systém.



Obrázek 5 Druhy pojivových systémů [22]

Tyto druhy balení mají své výhody a nevýhody. Delaminační druhy obalů se typicky s časem nemění. Nicméně některé obaly obsahující iPB-1 mají tendenci stárnout díky změnám v krystalinitě izotaktického polybutenu-1. Soudržná část odleповací vrstvy změni barvu na bílou (vlivem napětí při otevírání obalu), což je také jeden z požadovaných důkazů o otevření takového obalu. [22]



Obrázek 6 Potravinářské obaly [24]

5.3.2 Potrubní systémy

Izotaktický polybuten-1 je posledních 40 let nedílnou součástí ve stavebním průmyslu. Používá se na vodovodní rozvody napříč celým segmentem staveb.

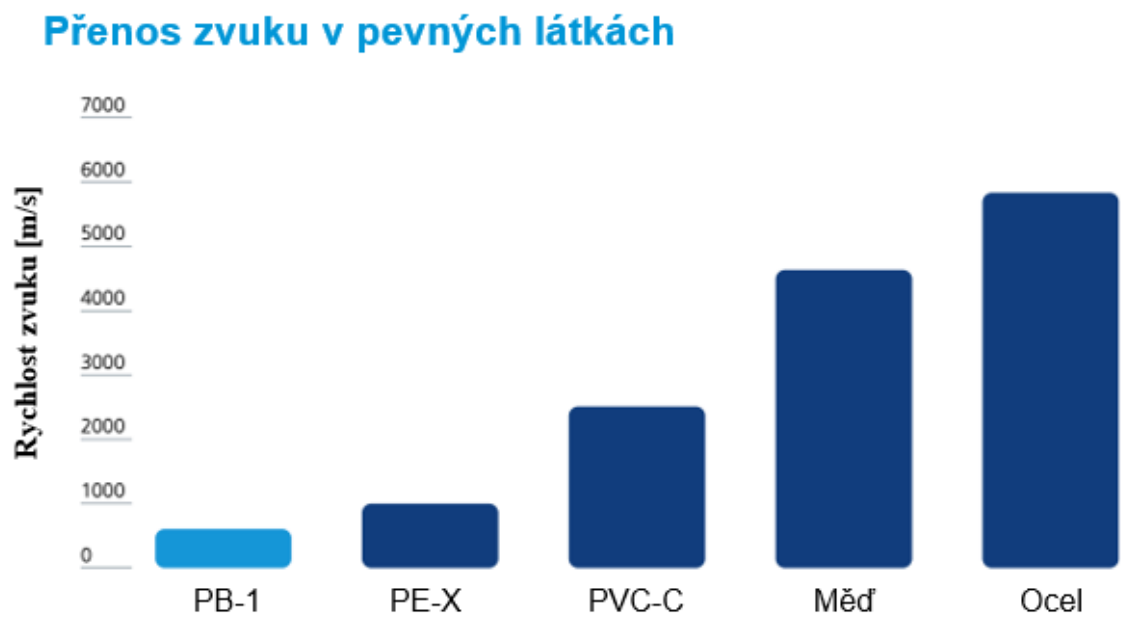
Použití polybutenu-1 pro tyto účely je díky jeho vlastnostem. V oblasti vodovodních rozvodů je potřeba vysoké odolnosti při zachování vysoké flexibility potrubí. Mezi další významné vlastnosti tohoto polymeru je jeho velká odolnost vůči creepovému chování a nízká tuhost. Kombinace vlastností předurčuje tento polymer jako ideální materiál pro rozvody studené a horké vody v domácnostech, ale i v nebytových prostorech. [25]

Dalšího využití tohoto polymeru lze dosáhnout při jeho kopolymerizaci s polyetylenem nebo polypropylenem za vzniku náhodných kopolymerů, které lze využít pro speciální případy ve stavebnictví, typicky trubice pro podlahové topení a vnitřní vrstvy tlakových nádob. [25]

Nejnovější generace s obchodním názvem Akoalit vykazuje zlepšení kvality protékající vody. Toto zlepšení se shledává s nejnovějšími požadavky na obsah potenciálně škodlivých látek ve vodovodním řádu. Zvýšený index toku taveniny (ITT) dovoluje až o 50 % rychlejší výrobu díky snížené citlivosti na výrobu ovlivňující podmínky. Akoafloor, homopolymer polybutenu-1, byl navržen pro zvýšenou poptávku flexibilních potrubí pro podlahové topení/chlazení. Tento náhodný kopolymer vykazuje vysokou flexibilitu, která ulehčuje instalaci potrubí. Poslední z významných výhod zmíněného homopolymeru je vysoká

tažnost, která dovoluje rychlou instalaci za snížených teplot s nižším rizikem poškození při montáži. [25]

Nespornou výhodou je snížení schopnosti přenášet zvuky v budově pomocí potrubí. V anglickém divadle Royal Albert Hall došlo po instalaci vodovodního potrubí z polybutenu-1 ke snížení přenosu nežádáných zvuků pomocí potrubí až o 90 %. [25]



Obrázek 7 Přenos zvuku v pevných látkách [25]



Obrázek 8 Vodovodní rozvody z iPB-1 [25]

Hmotnost potrubí a hydrodynamická účinnost

	PB-1	PE-X PE-RT II	PE-RT I	PP-R	PVC-C
Ohebnost	100%	50%	45%	32%	10%
Hmotnost potrubí	100%	140%	166%	166%	195%
Tlaková ztráta	18 mbar/m	33 mbar/m	50 mbar/m	80 mbar/m	24 mbar/m

Obrázek 9 Hmotnost potrubí a hydrodynamická účinnost [25]

6 POLYMORFISMUS PB-1 - FÁZOVÉ PŘEMĚNY

„Pojem polymorfie, resp. polymorfismus (z řeckého: polys = mnohý, morf = tvar) použil poprvé, v krystalografické souvislosti, Mitscherlich v roce 1822. Všiml si, že u některých arseničnanů a fosforečnanů může jedna sloučenina, určitého chemického složení, vykrytalovat ve více krystalových formách.“ [11]

Mnoho polymerů se vyznačuje schopností polymorfie, tedy že mohou existovat v krystalograficky rozlišných strukturách. Každá z těchto krystalických modifikací má teplotní a tlakové rozmezí, kde je stálá. Existují také krystalické struktury termodynamicky nestálé, ale kinetické důvody brání jejich přeměně ve stálé struktury. Změnou teploty (nebo tlaku) může dojít ke krystalickým přeměnám. Pokud jsou vratné, tyto přeměny se nazývají enantiotropní. Pokud jsou nevratné, nazývají se jako přeměny monotropními. [2]

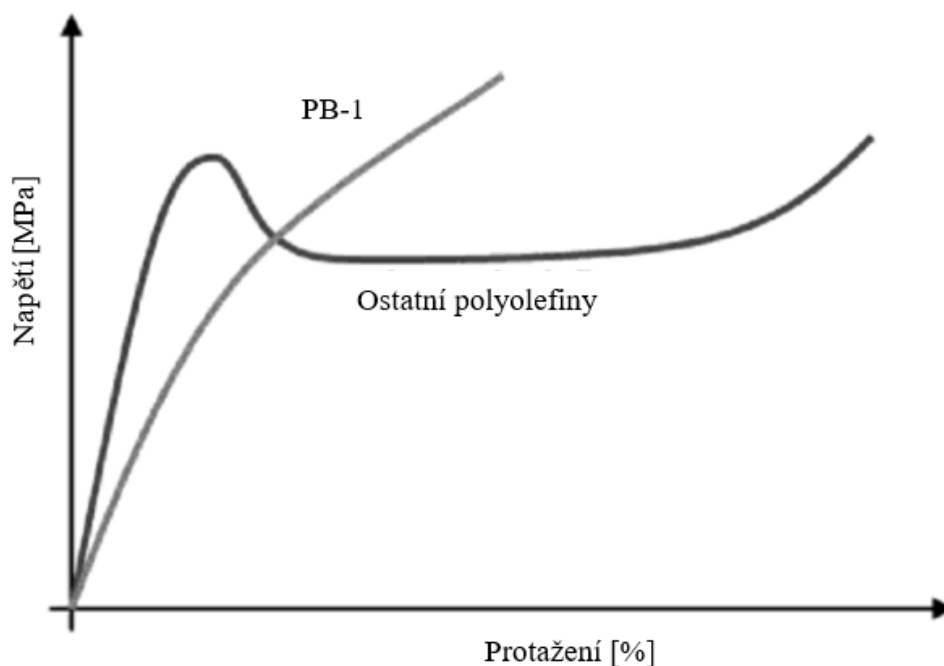
Řada polymerů vykazuje monotropní přeměny metastabilních struktur ve stabilní struktury. [2]

Izotaktický polybuten-1 existuje ve čtyřech hlavních fázích. Tři tyto fáze jsou metastabilní – jedná se o formy II, III a I'. Během tuhnutí z taveniny krystalizuje polymer do fáze II s tetragonální mřížkou, která je charakterizovaná šroubovicí 11/3. Tato nestabilní struktura se v průběhu několika málo dní samovolně transformuje na stabilní fázi I, která má hexagonální, nebo triklinickou šroubovici, která je charakterizovaná šroubovicí 3/1. [15,11] To je důvodem, proč je pro mnoho výzkumů tento polymer zajímavý. [11]

Stabilní fáze I má největší hustotu a výsledný produkt se liší od stejného produktu ve fázi II. Teplota tání, hustota, tvrdost, tuhost a mez v kluzu jsou výrazně lepší, nicméně hodnota konečného prodloužení (elongace) zůstává nezměněna. To znamená, že nejlepší mechanické vlastnosti vykazuje stabilní fáze I. Pokud by bylo použito jiné fáze než fáze stabilní, může nastat po určitém časovém úseku výrazná změna vlastností, což může vést k fatálním následkům. [15]

Cílem výzkumu izotaktického polybutenu-1 je zkrátit dobu fázových přeměn na co nejkratší možnou dobu. Výhodné by také bylo, aby urychlení fázové transformace probíhalo za pokojové teploty při atmosférickém tlaku – tedy bez přídatných operací/vlivů, které mohou negativně ovlivňovat cenu výroby, a tím i konečnou cenu výrobku samotného.

Existuje mnoho způsobů, které zrychlují přechod fáze II na fázi I. Mezi způsoby urychlení fázového přechodu patří například zvýšení napětí, které působí na samotný vzorek iPB-1, vzorek pod vlivem stlačeného oxidu uhličitého (CO₂), tlak a teploty v rozpouštědle. Nicméně všechny tyto metody jsou v praxi obtížně použitelné při výrobě, zvláště pokud jde o výrobu pomocí vstřikování plastů. [12]



Obrázek 10 Tahová křivka iPB-1 ve srovnání s ostatními polyolefiny [15]

Tabulka 1 Krystalické fáze

Krystalická fáze	Krystalická mřížka	Typ šroubovice	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]
I	Zdvojená šesterečná	3/1	0,950	126-128
I'	Šesterečná	3/1	0,950	95-100
II	Čtverečná	11/3	0,907	114-117
III	Kosočtverečná	4/1	0,897	96

7 VSTŘIKOVÁNÍ POLYMERŮ

Technologie vstřikování termoplastů se všemi svými modifikacemi má zásadní význam napříč různými technickými odvětvími. Technologie vstřikování začíná procesem plastikace, kdy granulát přechází na taveninu, která je dopravena do tvarové dutiny vstřikovací formy. Po ochlazení výstřiku (taveniny) v dutině formy je výstřik z formy vyhozen. Pokud výrobek splňuje všechny kvalitativní a kvantitativní kritéria, je připraven k použití. [3]

Technologie vstřikování termoplastů, včetně vstřikovacích strojů urazila značnou cestu. Od svých počátků, strmý rozvoj ve druhé polovině 20. století, až po dnešní adaptaci na moderní počítačové prostředky vedla nelehká cesta. Vývoj vstřikovacích materiálů, vývoj jejich směsí, adaptace na určité skupiny, modifikace vstřikovacího procesu, materiály forem, technologie forem a jejich výroba, to vše podléhá neustálému vývoji a pomáhá zjednodušit aplikaci do praxe. [2]

Zcela zásadní se u vstřikování termoplastů jeví především reologické vlastnosti polymerů tavenin. Reologické vlastnosti jsou odvozeny zejména od chemického složení a molekulární struktury konkrétního polymeru. [3]

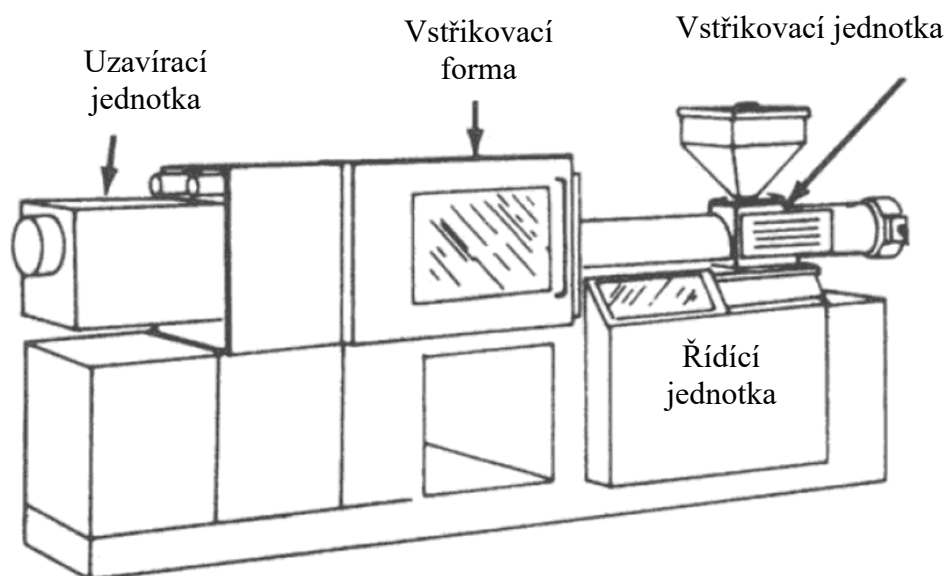
7.1 Vstřikovací stroj

Pod pojmem vstřikovací stroj se rozumí zařízení, které je schopno plně natavit materiál ve formě granulátů na potřebnou teplotu, která se liší podle použitého polymeru, danou taveninu vstříknout do dutiny ve formě a následně výsledný produkt z formy vyjmout.

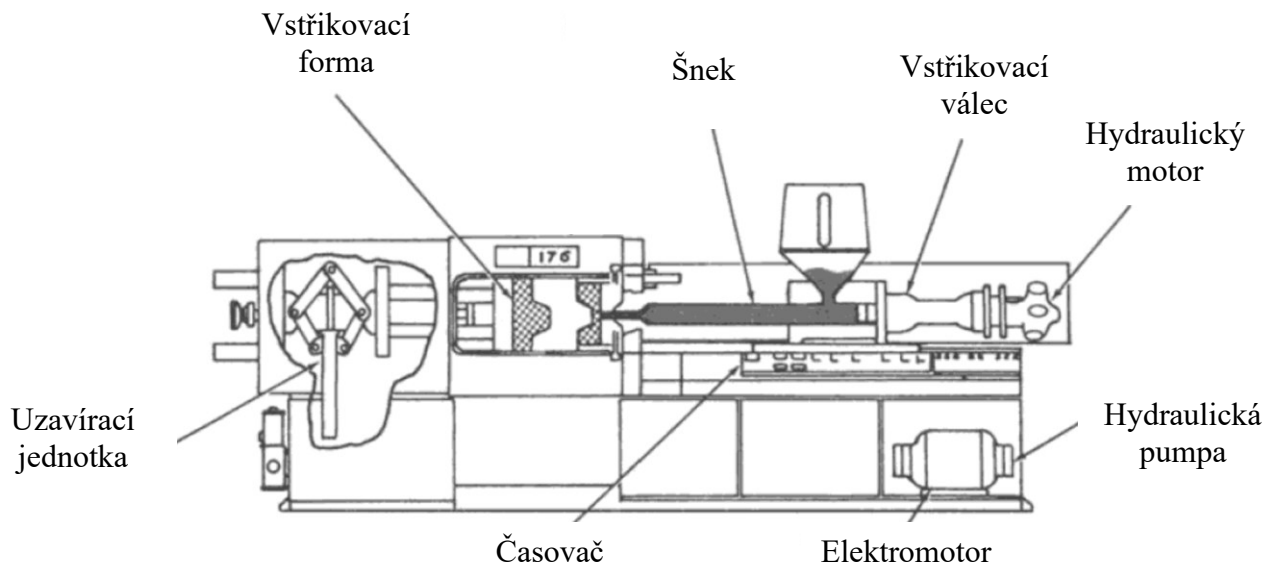
Vstřikovací stroje jsou charakterizovány zejména vstřikovací kapacitou. Vstřikovací kapacita je množství taveniny, kterou je stroj schopen pod tlakem vstříknout do dutiny formy. Obvykle se hodnota této kapacity pohybuje mezi 30 a 70 % kapacity plastikační jednotky. Jelikož polymery mají různé hustoty, nejlépe se tato veličina vyjadřuje pomocí objemu, který může být do dutiny formy vstříknutý za určitého tlaku. Rozmezí tlaků se pohybuje zhruba od 14 do 250 MPa. Vlastnosti polymerů určují, jakého tlaku je potřeba, aby výsledný produkt měl požadované vlastnosti. [13]

Vstřikovací proces se skládá z následujících fází:

- 1) Zahřátí granulátu v plastikační jednotce na požadovanou teplotu. Polymer musí pod tlakem dobře téct,
- 2) Vstříknutí polymeru do dutiny formy,
- 3) Zchladnutí polymeru do pevného skupenství uvnitř dutiny formy,
- 4) Vyhození hotového výrobku z formy,
- 5) Příprava stroje na opakování cyklu.



Obrázek 11 Rozdělení hlavních sekcí vstřikovacího stroje [13]



Obrázek 12 Řez částmi vstřikovacího stroje [13]

7.1.1 Druhy vstřikovacích strojů

Existuje mnoho druhů vstřikovacích strojů, které se liší zejména požadavky pro konkrétní aplikaci polymerů. Nejčastěji používanými vstřikovacími stroji jsou stroje horizontálně umístěné. Mezi další aspekty volby vstřikovacího stroje patří maximální objem vstřiku, velikost uzavírací síly, vzdálenost mezi vodícími sloupy, vstřikovací tlak, vstřikovací rychlost, velikost plastikační jednotky, cena stroje atp. [13]

Základní rozdělení vstřikovacích strojů:

- 1) vstřikovací stroje hydraulické,
- 2) vstřikovací stroje elektrické,
- 3) vstřikovací stroje hybridní.

Stroje se dělí zejména dle pohonu mechanismu ovládní vstřikovací formy.

Mezi nejběžněji používané vstřikovací stroje patří stroje s ovládním pohybů vstřikovací formy pomocí hydraulické sekce, která dokáže vytvářet konstantní uzavírací síly při jednoduché konstrukci. Mezi další výhody patří spolehlivost a značná univerzálnost.

Vstřikovací stroje elektrické jsou, co se konstrukce týče, mnohem složitější, dražší, nicméně vynikají vyšší přesností pohybů mechanismu a tišším provozem.

Hybridní vstřikovací stroje kombinují vlastnosti hydraulických a elektrických mechanismů. Spojují v sobě rychlost a přesnost elektrických vstřikovacích strojů se značnou silou a dynamikou, kterou se vyznačují hydraulické stroje. [14]

7.2 Některé aspekty ovlivňující vstřikovací proces

7.2.1 Rozdíly v chování během vstřikování

Hlavní rozdíly v chování mezi amorfními a semikrystalickými polymery v procesu vstřikování jsou [14]:

a) Tání a tuhnutí

Amorfní termoplasty dosahují výrazného změknutí v širokém teplotním pásmu, kdežto semikrystalické polymery vykazují rychlou změnu z pevné fáze do taveniny během úzkého teplotního rozsahu. Amorfní polymery tuhnou během fáze chlazení velice pomalu. Semikrystalické polymery změni svůj stav z taveniny na pevnou látku během úzkého rozsahu teplot.

b) Smrštění

Amorfní termoplastické polymery vykazují velice malé smrštění během fáze tuhnutí. Typicky jde o hodnoty mezi 0,5 % a 1 %. Semikrystalické termoplastické polymery se smršťují mnohem intenzivněji. Smrštění dosahuje 1,5 až 5 %, v závislosti na použitém materiálu.

Vyšší smrštění semikrystalických materiálů je způsobeno opakujícími se jednotkami dlouhých řetězců, které jsou uspořádány v určité formě tak, že mohou být vzájemně velice blízko. Za vhodných vstřikovacích podmínek lze docílit změny rozsahu krystalické fáze. Například když jsou semikrystalické termoplasty vstřikovány do vyhřáté dutiny formy, chlazení není tolik intenzivní a dovoluje molekulárním řetězcům zaujmout energicky nejvýhodnější konformaci (krystalické uspořádání). Výsledkem takového procesu je větší podíl krystalické fáze ve vyrobeném materiálu. Vyšší krystalinita znamená lepší mechanické vlastnosti, rozměrovou stabilitu, ale vyšší smrštění. Pokud stejný materiál je vstříknut do studené dutiny formy, dochází k rapidnímu chlazení, které způsobí zformování krystalické fáze. Výsledkem toho je nízký podíl krystalické fáze ve výsledném polymeru, mající vliv na mechanické vlastnosti. To je doprovázeno nízkými hodnotami smrštění a snahou pro rozměrovou nestabilitu.

7.2.2 Vstřikovací tlak a vstřikovací čas

Vstřikovací tlak a fáze dotlaku musí mít takové hodnoty, aby bylo zaručeno dostatečně rychlé, kompletní a efektivní zaplnění dutiny formy, nicméně zároveň musí být nejnižší možné, aby bylo dosaženo vzniku málo namáhaných vstřikovaných výrobků a předešlo se obtížnostem při vyhazování výrobku z dutiny formy. [14]

Vstřikovací čas (vstřikovací čas a časová výdrž), neboli vliv doby vstřikovacího tlaku, musí být dostatečně dlouhý, aby došlo k zatuhnutí vtokového ústí. Pokud je vstřikovací čas příliš krátký, může dojít k zpětnému toku taveniny z dutiny formy, objeví se vady výrobku a všeobecně dochází k velké variaci podoby výsledného produktu. Naopak příliš dlouhé vstřikovací časy jsou známkou neekonomičnosti provozu a zvyšují vnitřní napětí vstřikovaných výrobků, zejména v blízkosti vtokového ústí. Správné vstřikovací časy mohou být změřeny zvážením výsledného výrobku, který musí splňovat předepsanou hmotnost. [14]

Pokud je vstřikovací čas delší nebo roven času potřebnému k zatuhnutí výrobku v dutině formy, hmotnost výrobku zůstane prakticky nezměněna (nezvyšuje se). Pokud je vstřikovací čas kratší než doba potřebná k zatuhnutí výrobku v dutině formy, hmotnost vstřikovaného dílu klesá. Pokud dojde k zastavení toku taveniny před naplněním dutiny formy, výsledná hmotnost je nižší než referenční hmotnost výrobku. Při tomto ději vznikají vady výrobku. Nejčastěji vyskytovaná vada během tohoto procesu jsou propadliny. Tyto vady můžeme brát jako spolehlivého ukazatele nedostatečného vstřikovacího času neboli vliv výdrže tlaku na výrobek. [14]

U amorfních termoplastických polymerů je snížení dotlaku nezbytné. Díky tomu lze předejít obtížnostem ve vyhazování výrobků a je také nezbytné pro získání výrobků, které mají malé vnitřní pnutí. [14]

Semikrystalické termoplastické polymery vyžadují konstantní průběh dotlaku k zajištění optimálního krystalizačního procesu. [14]

7.2.3 Počáteční vstřikovací rychlost

Počáteční vstřikovací rychlost společně s rychlostí plnění by měla být volena co nejvyšší možná, aby se zajistilo, co nejrychlejší naplnění dutiny taveninou, o stejné teplotě. Snahou je naplnit dutinu rovnoměrným tokem taveniny směřujícím směrem od vtokového ústí. Vhodným návrhem vstřikovací formy lze předejít volnému proudu taveniny ve formě. [14]

Pro tenkostěnné výrobky je optimální rychlost plnění vyšší než pro tlustostěnné výrobky. Příliš nízká rychlost plnění způsobuje vyšší teplotní variaci mezi částí výrobku u vtokového ústí a částí výrobku v největší vzdálenosti od vtokového ústí. Vyšší viskozita chladnější části taveniny vyžaduje vyšší vstřikovací tlaky, což zvyšuje nároky na vstřikovací stroj v podobě nutnosti zvýšit uzavírací sílu působící na dělicí rovinu formy. [14]

Příliš dlouhá rychlost plnění může způsobit vady povrchu výrobku. Pokud je směs, která již ztuhla na stěně dutiny, vystavena postupnému plnění formy v důsledku nízké plnicí rychlosti a tlaku, dochází k vadě výrobku v podobě drážek, které jsou vertikální na směr toku. Jedná se o tzv. efekt gramofonové desky. [14]

7.3 Vady vznikající při vstřikování

Vadný vystříknutý výrobek lze definovat jako defekt, který se neshoduje s výchozím, předem stanoveným referenčním výrobkem, který neobsahuje žádné vady. Všechny vady na výrobku vznikající během vstřikování mají určitou příčinu, přestože ne vždy je snadné tuhle příčinu určit rychle. [3]

Vady vznikající při vstřikování lze rozdělit do dvou základních sekcí. Vady se dělí na vady zjevné a vady skryté. [3]

Zjevné vady lze detekovat pouhým pohledem na výrobek. Většinou se takto vyrobený výrobek porovnává s referenčním, správným výrobkem. Zjevné vady se dělí na [3]:

- Tvarové vady – propadliny, zvlnění, otřepy, rozměrové vady, přetoky, deformace atp.
- Povrchové vady – opalescence, matná místa, delaminace, žloutnutí, stopy po vlhkosti, černé tečky, spálená místa atp.

Skryté vady patří mezi vady, které nelze odhalit běžně odhalit lidským okem – vizuálně. Tyto vady mají velký vliv na fyzikální a mechanické vlastnosti výsledného produktu. Mezi tyto vady patří například [3]:

- studené spoje,
- lunkry,
- bubliny,
- vnitřní pnutí.

Mezi další vady, které se podílejí na defektu výsledného výrobku patří i vady vstřikovacího procesu. Jde o vady, které vznikají vlivem stroje, respektive součástí vstřikovacího stroje, vady formy nebo špatně nastaveného výrobního procesu. Mezi tyto vady patří například [3]:

- deformace výstřiku při vyhazování z formy,
- odvzdušnění formy,
- zůstávání výrobku na pevné části formy.

7.4 Odstranění vad

Nejjednodušší vady jsou vady vznikající na základě chyby v technologii procesu výroby. Tyto vady lze odstranit změnou technologického parametru, respektive kombinací technologických parametrů. Všechny vady ovšem nevznikají nesprávně nastaveným technologickým procesem. Příčiny lze najít například ve vstřikovací formě, vstřikovacím stroji, granulátu nebo může dojít k pochybení lidského faktoru. [3]

Základní rozdělení vad [3]:

- vada vstřikovaného materiálu,
- špatně nastavené technologické parametry vstřikovacího procesu,
- vada vstřikovací jednotky/stroje,
- vada vstřikovací formy,
- špatná konstrukce formy.

7.5 Optimalizace výrobního procesu

Primárním aspektem při hodnocení termoplastického výrobku vyrobeného pomocí technologie vstřikování je dosažení požadované úrovně kvalit daného výrobku. Neméně důležitým aspektem je také kvantitativní kritérium, protože bez stabilního výrobního procesu by nebylo možné takových výsledků dosáhnout. Vstřikování termoplastů je velice složitý sled operací, které jsou ovlivněny mnoha faktory. Mezi tyto faktory patří například vstřikovací forma, vstřikovací stroj, kvalita obsluhy, která nastavuje výrobní parametry, kvalita granulátu (například jeho dostatečné vysušení, pokud je potřeba) atp. Všeobecnou snahou je dosáhnout určitého stavu hodnot těchto proměnných – průniku těchto hodnot. Průnik takových hodnot zaručuje optimální kombinaci parametrů, které zaručí vznik dílu s nejlepšími vlastnostmi. Tento průnik hodnot je cílem optimalizace výrobního procesu vstřikování. [3]

Základní zásady optimalizace [3]:

- Při optimalizaci se postupně mění pouze jeden parametr, který musí projít vyhodnocením. Dopad jeho změny musí být znám. Teprve poté lze měnit a upravovat další parametry.
- Pokud je hlavním požadavkem rozměrová stálost a přesnost výrobku, optimalizuje se pouze bod přepnutí ze vstřikovacího tlaku na dotlak, úroveň dotlaku a časový průběh dotlaku.
- Pokud je hlavním požadavkem jakost výrobku, optimalizuje se plnicí fáze, tedy vstřikovací rychlost a tlak, respektive objemový profil vstřik. rychlosti.

Takto provedené změny musí být zaznamenány.

7.6 Polymerní směsi

Hlavní důvod pro tvorbu nových polymerních směsí je požadavek na neustálé zlepšování vlastností materiálů. Vhodnou kombinací dvou a více polymerů, které jsou navzájem odlišné, vzniká nový materiál s požadovanými vlastnostmi.

Tímto způsobem lze vytvořit nepřeberné množství kombinací materiálu se specifickými vlastnostmi. [3]

Kombinaci tvořící izotaktický polybuten-1 s vybranými polymerními příměsemi lze tedy jednoznačně označit za polymerní směs.

7.7 Vstřikování izotaktického polybutenu-1

Dobré vstřikovatelské vlastnosti nemá každý polymer. Vstřikování izotaktického polybutenu-1 je ovlivněno přísadami – zda je polymer smíchaný s jinými druhy polymerů. Ke zlepšení vstřikovatelských vlastností iPB-1 dochází při spojení iPB-1 s komonomery etylenu a propylenu a při velmi malých koncentracích propylenu dochází ke zvýšení izotakticity samotného polybutenu-1. [16]

Samotný polybuten-1 je mísitelný jak s PP, tak i s PE. Ačkoliv je plně mísitelný s jakýmkoliv množstvím polypropylenu, mísitelnost s vysokohustotním, normálním či nízkohustotním PP je omezená. Samotné smíchání izotaktického polybutenu-1 s PP zlepšuje odolnost proti praskání za napětím, pevnost a vstřikovatelské vlastnosti. [26]

Vstřikování čistého iPB-1 se v praxi téměř nevyskytuje. Důvodem pro toto nepoužívání polybutenu-1 je jeho polymorfní chování, kdy po vstřiknutí vzorku probíhá metastabilní fázová přeměna fáze II na stabilní fázi I.

8 MECHANICKÉ ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ

Zkoušek mechanických vlastností je celá řada. Řadíme je podle tří základních účinků:

- **Podle časového účinku**
 - Krátkodobé,
 - Dlouhodobé.
- **Podle charakteru působící síly**
 - Statické,
 - Dynamické.
- **Podle způsobu zatěžování**
 - Tahové,
 - Tlakové,
 - Ohybové,
 - Smykové,
 - Rázové.

Zkoušky dle časového účinku jsou krátkodobé – jednobodové, nebo dlouhodobé – vícebodové. Výsledkem krátkodobé zkoušky je jedna hodnota nezávislá na časovém rozpětí. Nezáleží tedy na dlouhodobě probíhajících relaxačních dějích. Dlouhodobé zkoušky (vícebodové) jsou vyjádřené závislostí na čase. Statické zkoušky jsou zkoušky, kdy těleso je zatěžováno statickou silou. Dynamické zkoušky jsou únavové zkoušky, kdy těleso je zatěžováno předem definovanou hodnotou časově proměnného namáhání. [3]

8.1 Tahová zkouška

Při tahové zkoušce je těleso protahováno ve směru své podélné osy konstantní rychlostí až do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu nebo poměrné prodloužení dosáhnou předem stanovené hodnoty. [3]

Výsledkem zkoušky je tahový diagram závislosti síly na prodloužení, obvykle ve tvaru napětí (poměrné prodloužení), z něhož se stanoví:

- napětí v tahu při přetržení,
- modul pružnosti v tahu E ,
- poměrné prodloužení.

9 RTG DIFRAKCE

Rentgenové záření je druh záření, jehož vlnová délka je v rozmezí přibližně od 10^{-3} nm do zhruba 10 nm. Záření bylo objeveno v roce 1895 Wilhelmem Röntgenem, podle něhož bylo i pojmenováno. V anglickém jazyce byly pojmenovány jako *X-rays*, protože v té době o vlastnostech tohoto záření nebylo nic známo. V dnešní době je využití tohoto záření široce rozšířeno zejména v medicínském odvětví, kde se používá jako prostředek pro zkoumání tkání, které nelze lidským okem rozlišit. Metody jako radiologie, počítačová tomografie nebo bezpečnostní skenování na letištích je nedílnou součástí dnešních životů. [17]

Rentgenové záření také umožňuje získat nebývalé množství informací o materiálech, krystalové struktuře, fázové přeměně, kvalitě krystalů, orientaci a vnitřním napětí. Všechny tyto informace je možné získat díky důsledku interakcí mezi rentgenovými paprsky a hmotou.

Rentgenové paprsky se dělí na:

- 1) brzdné rentgenové záření (*hard X-rays*),
- 2) charakteristické rentgenové záření (*soft X-rays*).

Brzdné rentgenové záření má vlnovou délku okolo 0,1 až 0,2 nm. Charakteristické rentgenové záření má vlnovou délku delší, než je rozpětí u brzdného. Pro analýzu materiálů je využíváno brzdného rentgenového záření. Toto záření se používá ze dvou důvodů. Prvním důvodem je, že rentgenové paprsky jsou natolik silné, že dokážou proniknout hluboko do většiny substancí, avšak hloubka pronikání se liší s každým materiálem. Například kovy jsou opticky neprůhledné (pro lidské oko neprůhledné), nicméně pro brzdné rentgenové záření jsou transparentní. Druhým důvodem je, že rentgenové paprsky mají mnohem kratší vlnovou délku, než je délka viditelného spektra. Tento fakt umožňuje identifikaci malých struktur, které za normálních okolností nelze pozorovat pod běžným mikroskopem. Zjednodušeně řečeno, vlnová délka rentgenového záření je podobná velikosti jednotlivých atomů. Z tohoto důvodu mohou tyto paprsky podléhat difrakci – ohybu světla, která je způsobena určitým uspořádáním atomů, jejich uspořádání se za daných podmínek opakuje – krystalická mřížka. [17]

Monitorování samotné difrakce, tedy směru difrakce a intenzity difrakce umožňuje zkoumání vnitřní struktury krystalických materiálů na atomové úrovni.

Difrakce světla byla všeobecně známa předtím, než byly rentgenové paprsky objeveny. Difrakce vzniká u všech vln, včetně zvukové vlny, u vodních vln a elektromagnetických vln, mezi něž se řadí i viditelné spektrum světla, rentgenové záření a rádiové vlny. Pokud světlo narazí na periodickou strukturu, je rozděleno do množství vln, kde každá směřuje jiným směrem. Toto chování nazýváme difrakcí, ve které hraje periodická struktura roli difrakčního roštu. Největšího difrakčního efektu se dosahuje, pokud vlnová délka pronikajících paprsků je shodná s periodou opakování difrakčního roštu. Velké množství materiálů má krystalickou mřížku s pravidelně uspořádanými atomy a rentgenové záření má podobnou vlnovou délku jako je meziatomová vzdálenost.

Krystalická hmota obsahuje mnoho atomových rovin s rozdílnou orientací a vzdáleností každé z nich, takže každá tato rovina hraje roli jako difrakční činitel při pronikání rentgenových paprsků. Difrakční vzorce, charakterizované směrem a intenzitou difrakčních paprsků, jsou ovlivněny přímo danou hmotou a její vnitřní strukturou. V neposlední řadě je tato metoda neinvazivní, nedestruktivní metodou zkoumání struktury materiálu. [17]

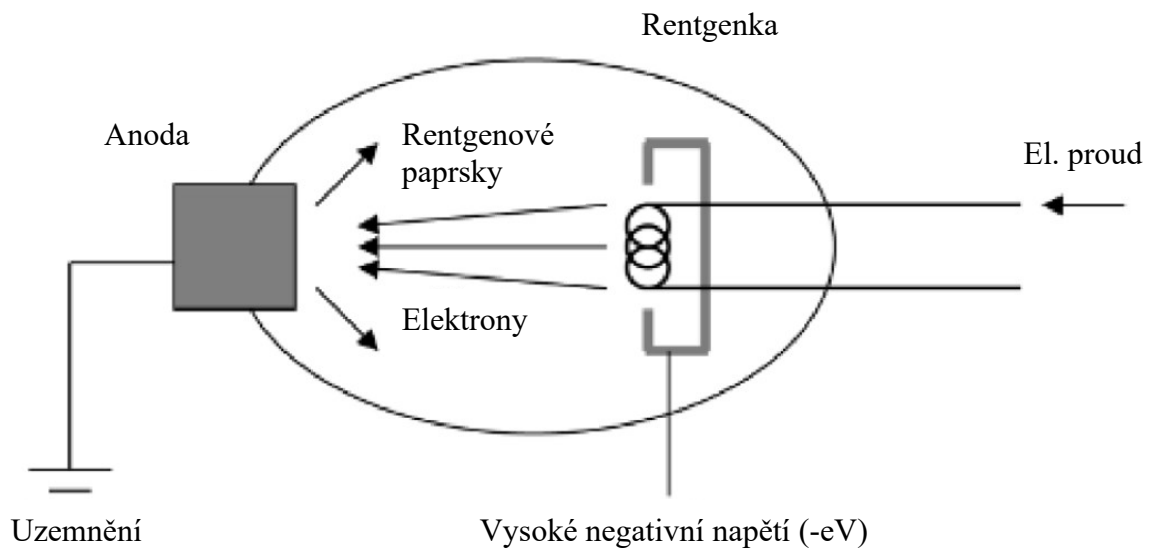
9.1 Tvorba rentgenových paprsků

Rentgenové paprsky jsou generovány tehdy, když jsou elektrony zrychlené na vysokou rychlost a náhle a prudce zpomaleny. Typicky jsou vytvořené pomocí rentgenky, což je speciální druh elektronky sloužící k tvorbě rentgenového záření. Rentgenka obsahuje dvě kovové elektrody: katodu a anodu. Katoda je udržovaná při vysokém negativní napětí (-V) a anoda je uzemněná. Wolframový filament je zahříván vlivem procházejícího elektrického proudu a uvolňuje elektrony. Vysoké elektrické napětí v rozpětí 20 kV – 60 kV zrychluje emitované elektrony z wolframového drátku směrem k anodě. Jakmile dojde ke kolizi elektronů s anodou, elektrony ztrácejí svou kinetickou energii, která je přeměněna na rentgenové záření. Celý tento proces probíhá uvnitř skleněné baňky, která obsahuje vakuum. Rentgenové paprsky jsou vyzařovány všemi směry, ovšem pouze úzkému spektru paprsků může projít skrze vakuum a skleněný obal. Sklo je vyrobeno z materiálu s nízkým absorpčním koeficientem pro rentgenové paprsky – obvykle obsahuje beryllium (Be). [17]

Kinetická energie elektronů je dána rovnicí:

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2)$$

kde m je hmotnost elektronu ($9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$) a v je jeho rychlost před kolizí.



Obrázek 13 Schéma vzniku rentgenového záření [17]

10 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je jedna z termických analýz, která měří rozdíl množství dodané energie ke zvýšení teploty zkoumaného vzorku vůči referenčnímu vzorku. Měří se energie, která je potřeba pro udržení nulového teplotního rozdílu mezi zkoumaným a referenčním vzorkem. Metoda může být použita ke zkoumání teplotních přestupů polymeru nebo polymerního vzorku při zahřívání. Zkoumá teplotní přestupy polymeru nebo polymerního vzorků při zahřívání. Zkoumané a referenční vzorky jsou udržovány na téměř stejné teplotě po celou dobu měření procesu. [18]

Kalorimetrie je metoda, při které se měří množství uvolněného nebo absorbovaného tepla během chemické reakce či fyzikálního jevu a zařízení pro takové měření se nazývá kalorimetr. Termická analýza byla vynalezena panem Watsonem a O'Neillem v roce 1960 a široké veřejnosti byla představena v roce 1963 na konferenci Analytické chemie a aplikované spektroskopie v Pittsburghu. [18]

10.1 Typy metody

Existují dvě základní metody diferenciální skenovací kalorimetrie.

1) Heat Flux DSC

Tato metoda využívá změny teploty mezi zkoumaným a referenčním vzorkem dle určitého teplotního režimu. Rozdíl teplot mezi zkoumaným a referenčním vzorkem je funkcí tepla. [18]

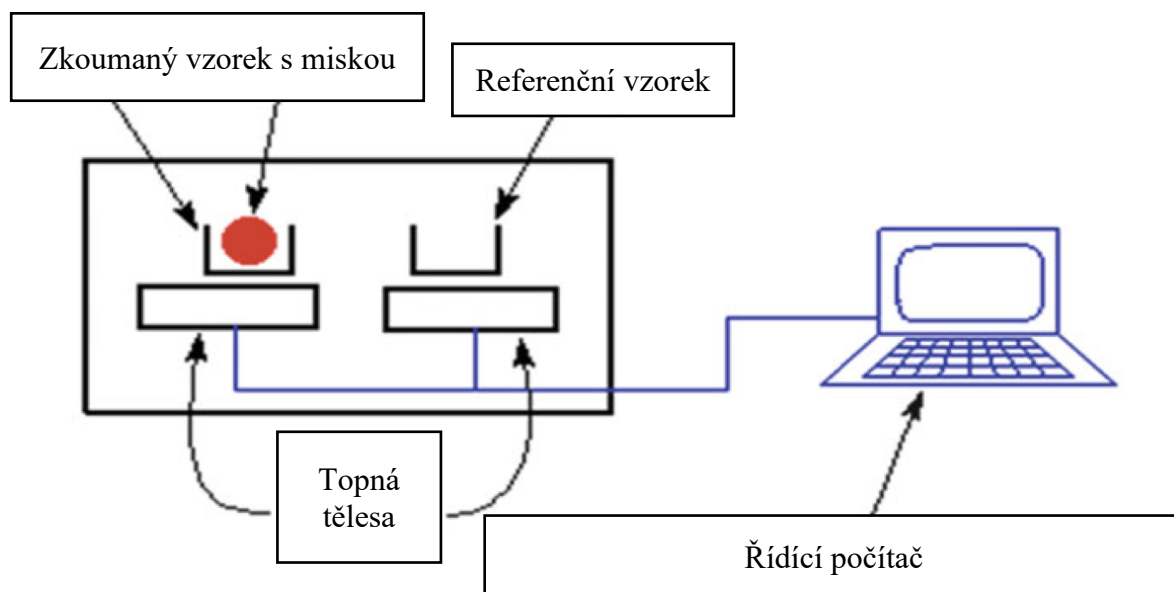
2) Power Compensated DSC

Tato metoda spočívá v měření rozdílu teplotní energie aplikované za jednotku času mezi zkoumaným a referenčním vzorkem. Je funkcí teploty. [18]

10.2 Popis metody

V DSC jsou použity dvě misky, jedna pro zkoumaný vzorek a druhá miska slouží jako referenční vzorek. Ve první misce je uložen zkoumaný polymer, zatímco referenční miska je prázdná. Každá z misek má pod sebou vlastní teplotní tělísko, které je napojené na počítač, který v určitých cyklech (zvolený teplotní program) zapíná topící tělesa, a tím pádem ohřívá obě misky. Typická rychlost ohřevu je $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 1 minutu. Počítač je tedy použit zejména k regulaci a k udržení konstantního přídatku tepla po čas celého měření. [18]

Teplotní tělesa nezvyšují teplotu konstantně. Je potřeba dodat více tepla do té misky, která obsahuje polymer, aby bylo dodrženo, že rozdíl teplot mezi miskami musí být po čas celého měření nulový. To znamená, že teplotní těleso pod zkoumaným vzorkem musí vykonat mnohem více práce než teplotní těleso druhé. Zkoumá se měrné skupenské teplo, respektive skupenské teplo transformace. Takto zaznamenané teplo je vykresleno do grafu, kde na ose x je teplota a na ose y je rozdíl teplot mezi oběma tepelnými tělesy. [18]



Obrázek 14 Schéma DSC [18]

10.3 Příprava vzorků

Příprava vzorků pro DSC analýzu je velice důležitá. Důležitá je zejména přesná hmotnost vzorků. Typický rozsah hmotnosti vzorků je okolo 3–20 mg. Miska, ve které je uložený zkoumaný vzorek je obvykle vyrobena z neželezných kovů, jako jsou například hliník, platina, nikl aj. Hliníkové misky se používají tehdy, pokud zkoumaný vzorek nereaguje s hliníkem a teplota vzorku nepřekročí 600 °C. [18]

Existuje mnoho druhů misek, například hermeticky uzavřené a otevřené. Je velice důležité, aby materiál zkoumané a referenční misky byl stejný. Také je důležité, aby materiál byl do misky dobře vložen a měl co největší plošný kontakt s miskou. Je doporučeno předejít přeplnění misky. [18]

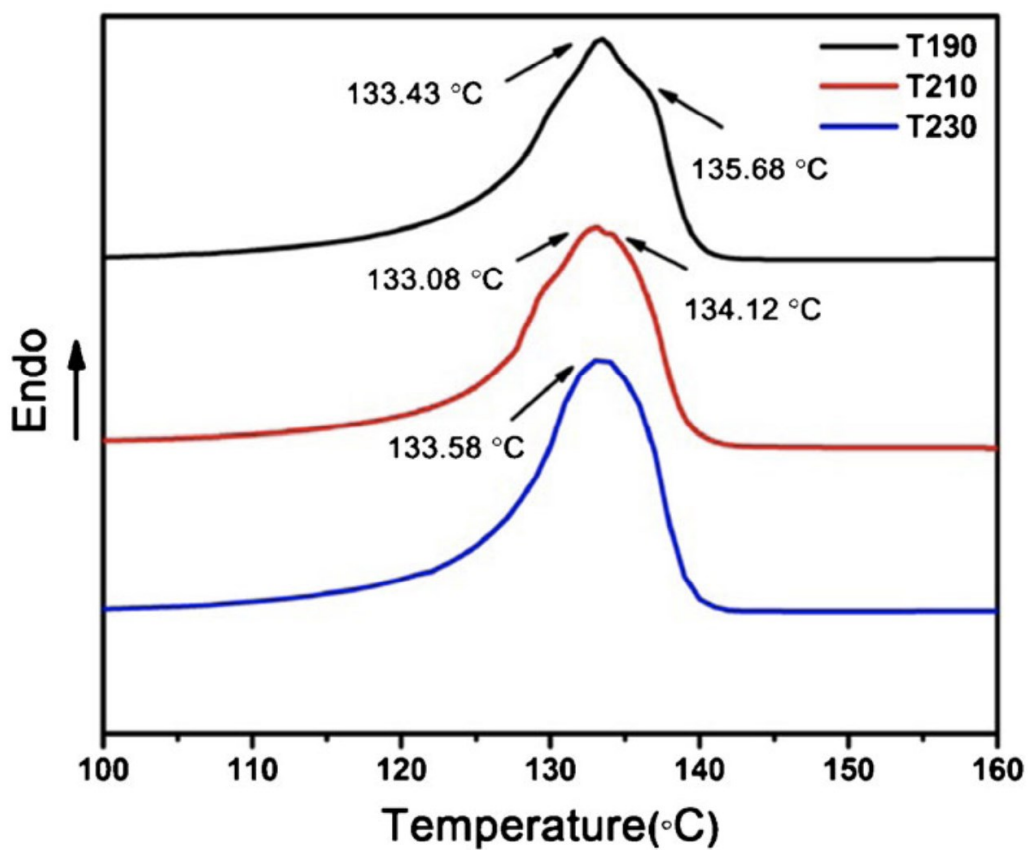
10.4 Rychlost teplotního zahřívání

Velice důležitý faktor, který může ovlivnit přesnost výsledků je míra, rychlost teplotního zahřívání. Rychlejší tempo ohřevu může zvýšit citlivost, nicméně sníží rozlišitelnost celého procesu, zatímco pomalé tempo ohřevu může snížit citlivost, ale zvýší rozlišitelnost procesu. Jako ideální tempo ohřevu se jeví zvýšení teploty o 10 °C za 1 minutu. [18]

10.5 DSC křivky

Výsledek DSC měření je zobrazen ve formě grafu nebo křivek, které jsou známy jako DSC křivky. Takovýto graf zobrazuje tepelný tok a teplotu nebo čas.

Existují dva druhy reakcí, exotermická a endotermická. Pokud v materiálu dojde k exotermické reakci, v grafu je tato reakce zobrazena jako kladné nebo záporné lokální maximum – peak. Záleží i na podmínkách experimentu.



Obrázek 15 DSC křivky [18]

11 INDEX TOKU TAVENINY

Index toku taveniny (z angl. Melt Flow Index/Rate, určena českou verzí normy ISO – 1133. Česká norma ČS EN ISO 1133-1:2012.) je jedna ze základních zkoušek vlastností polymerů v tomto odvětví. Index toku taveniny měří odpor taveniny vůči toku neboli měří viskozitu polymerní taveniny za dané teploty, tlaku a za určitý čas. [20]

Přímý vliv na index toku taveniny má zejména molekulová hmotnost a její distribuce. Čím vyšší je molekulová hmotnost polymeru, tím vyšší viskozita – čím méně polymer teče za daný čas, tím nižší je index toku taveniny. [20]

Čím širší je distribuce molekulové hmotnosti, tím nižší je odpor toku, což znamená, že více materiálu vyteče za daný čas. To vyústí ve vyšší číslo indexu toku taveniny. [20]

Index toku taveniny je rozdělen na dva základní druhy:

- 1) objemový index toku taveniny,
- 2) hmotnostní index toku taveniny.

11.1 Objemový index toku taveniny – Melt Volume Rate (MVR)

„Rychlost vytlačování roztaveného plastu tryskou definované délky a průměru za definované teploty, zatížení a polohy pístu ve válci vytlačovacího plastometru; rychlost se stanovuje jako objem vytlačený za určitou dobu. MVR se vyjadřuje v centimetrech krychlových za 10 min.“ [19]

11.2 Hmotnostní index toku taveniny – Melt Mass Flow Rate (MFR)

„Rychlost vytlačování roztaveného plastu tryskou definované délky a průměru za definované teploty, zatížení a polohy pístu ve válci vytlačovacího plastometru; rychlost se stanovuje jako hmotnost vytlačená za určitou dobu. MFR se vyjadřuje v gramech za 10 minut (g/10 min). Alternativní jednotkou akceptovanou SI je decigram za minutu (dg/min), kdy 1 g/10 min odpovídá 1 dg/min.“ [19]

Česká norma ČS EN ISO 1133-1:2012 uvádí následující:

„Hmotnostní index toku taveniny (MFR) a objemový index toku taveniny (MVR) se stanoví vytlačněním roztaveného materiálu z válce plastometru tryskou o specifikované délce a specifikovaném průměru, při dané teplotě a daném zatížení.

Při stanovení MFR (metoda A) se odřezky odřezávané v určitém časovém intervalu zvažují a vypočítá se rychlost vytlačování v g/10 min.

Při stanovení MVR (metoda B) se zaznamená dráha, kterou urazí píst za určitou dobu nebo doba potřebná k pohybu pístu po určité dráze a použije se k výpočtu rychlosti vytlačování v $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

MVR lze převést na MFR nebo naopak, je-li známa hustota materiálu při zkušební teplotě.“

[19]



Obrázek 16 Kapilární plastometr LMI 5000 [22]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

12 ZÁKLADNÍ VZORKY

Výběr vhodných kombinací vzorků, které by mohly přinést zajímavé výsledky, byl ovlivněn závěrem mojí bakalářské práce, na kterou tato diplomová práce úzce navazuje. Závěrem bakalářské práce bylo zjištění, že nejlepší požadované vlastnosti vykazovaly vzorky, které jako příměs k iPB-1 obsahovaly HDPE. Tyto vzorky vykazovaly nejrychlejší poločas přechodu z fáze II na fázi I a zároveň obsahovaly nejvyšší podíl krystalinity.

Všechny studované vzorky obsahují izotaktický polybuten – 1 v kombinaci s určitým množstvím hmotnostních procent jiného polymeru. Izotaktický polybuten – 1 je zde zastoupen dvěma vzorky lišícími se v délce makromolekulárních řetězců.

12.1 LyondellBasell „Toppyl“ PB 0110M

Izotaktický polybuten – 1 (iPB-1) od nizozemské firmy LyondellBasell je semikrystalický homopolymer. Je vysoce kompatibilní zejména s PP díky jejich velice vysoké podobnosti molekulární struktury. Dle výrobce je méně kompatibilní ve směsích s polyetyleny, nicméně stále pořád dobře dispergovatelný. Výrobce uvádí, že tento polymer není vhodný pro medicínské a farmaceutické aplikace. [28]

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti polymeru Toppyl PB 0110M [28]

Vlastnosti polymeru PB 0110M	
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	0,4 g/10 min
Hustota	0,914 g/cm ³
Teplota tání fáze I	128 °C
Napětí na mezi kluzu	35 MPa
Modul pružnosti v ohybu	450 MPa

12.2 LyondellBasell Koattro PB 0300M

Jedná se taktéž o izotaktický polybuten – 1 od nizozemské firmy LyondellBasell. Vlastnosti jsou v podstatě identické jako předešlý polymer PB 0110M. Jediný rozdíl mezi těmito polymery je ten, že PB 0300M má kratší makromolekulární řetězec, jak lze soudit z vyššího ITT. To způsobuje změnu mechanických chování, například při procesu vstřikování termoplastů.

Tabulka 3 *Vybrané vlastnosti polymeru PB 0300M* [29]

Vlastnosti polymeru PB 0300M	
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	4 g/10 min
Hustota	0,915 g/cm ³
Teplota tání fáze I	127 °C
Napětí na mezi kluzu	35 MPa
Modul pružnosti v ohybu	450 MPa

12.3 Unipetrol LITEN VB 33 (PND 33-300)

LITEN VB 33 (PND 33-300) je vysokohustotní polyetylen (HDPE) od českého výrobce se sídlem ve městě Litvínov. Jedná se o homopolymer, který je vyráběn technologií UNIPOL. [30].

Tento produkt taktéž splňuje [30]:

- EN 71-3/9 Bezpečnost hraček
- Evropský lékopis 8 (Ph.Eur. 8, čl. 3.1.3)

Tabulka 4 *Vybrané vlastnosti polymeru LITEN VB 33* [30]

Vlastnosti polymeru LITEN VB 33	
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	0,33 g/10 min
Hustota	0,956 g/cm ³
Teplota tání	135 °C
Napětí na mezi kluzu	26 MPa
Modul pružnosti v ohybu	1200 MPa

13 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Z výše uvedených základních vzorků bylo připraveno celkem 8 vzorků. 4 vzorky byly připraveny se základním polymerem PB 0110M a další čtyři vzorky byly připraveny se základním polymerem PB 0300M. K těmto vzorkům byl přidán určitý procentuální poměr HDPE LITEN VB 33.

13.1 Směsi s PB 0110M

13.1.1 PB 0110M „čistý“

Pro zhodnocení vlivu přísad ve směsi bylo potřeba mít vzorky čistých, referenčních základních vzorků polybutenu – 1.

13.1.2 Směs – PB 0110M + 30 % HDPE

Tato směs obsahovala 30 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 70 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0110M.

13.1.3 Směs – PB 0110M + 50 % HDPE

Tato směs obsahovala 50 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 50 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0110M.

13.1.4 Směs – PB 0110M + 70 % HDPE

Tato směs obsahovala 70 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 30 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0110M.

13.2 Směsi s PB 0300M

13.2.1 PB 0300M „čistý“

Zde se jedná o referenční vzorek s 100% hmot. podílem polymeru Koattro PB 0300M.

13.2.2 Směs – PB 0300M + 30 % HDPE

Tato směs obsahovala 30 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 70 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0300M.

13.2.3 Směs – PB 0300M + 50 % HDPE

Tato směs obsahovala 50 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 50 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0300M.

13.2.4 Směs PB – 0300M + 70 % HDPE

Tato směs obsahovala 70 hmotnostních % HDPE LITEN VB 33 a 30 hmot. % výchozího polymeru Toppyl PB 0300M.

Všechny procentuální hodnoty jsou vedené jako hmotnostní procenta. Na rozdíl od objemových procent zde lze vyloučit zkreslení navážky. Zkreslení u objemových procent vzniká vlivem vzduchu mezi jednotlivými granulami směsi. Proto se uvádí hmotnostní procenta, protože se započítává pouze samotná hmotnost granulátu.

Tabulka 5 Seznam směsí

Směsi s Toppyl PB 0110M	Směsi s Koattro PB 0300M
PB 0110M "čistý"	PB 0300M "čistý"
PB 0110M + 30 % HDPE	PB 0300M + 30 % HDPE
PB 0110M + 50 % HDPE	PB 0300M + 50 % HDPE
PB 0110M + 70 % HDPE	PB 0300M + 70 % HDPE

13.3 Navážka směsí

Zvolené směsi bylo potřeba smíchat a navážit pro další použití ve vstřikovacím stroji. Navážení a smíchání směsi bylo provedeno tak, že byl zvolený poměr dané směsi. Byla určena referenční optimální hmotnost směsi tak, aby se z daného množství dalo vyrobit potřebné množství zkušebních vzorků a zároveň aby nedošlo ke zbytečnému plýtvání materiálem.

Od každé směsi bylo ze statistických důvodů potřeba nejméně 10 vzorků. Z toho důvodu byla zvolená referenční hmotnost 200 g. 200 g je 100 % směsi. Podle podílů jednotlivých směsí byla navážena hmotnost jednotlivých složek s přesností na dvě desetinná místa. Pro jednotlivé směsi byly hmotnosti směsí následující:

- 1) **70 % PB-1 a 30 % HDPE** odpovídá **140 g PB-1 a 60 g HDPE**
- 2) **50 % PB-1 a 50 % HDPE** odpovídá **100 g PB-1 a 100 g HDPE**
- 3) **30 % PB-1 a 70 % HDPE** odpovídá **60 g PB-1 a 140 g HDPE**

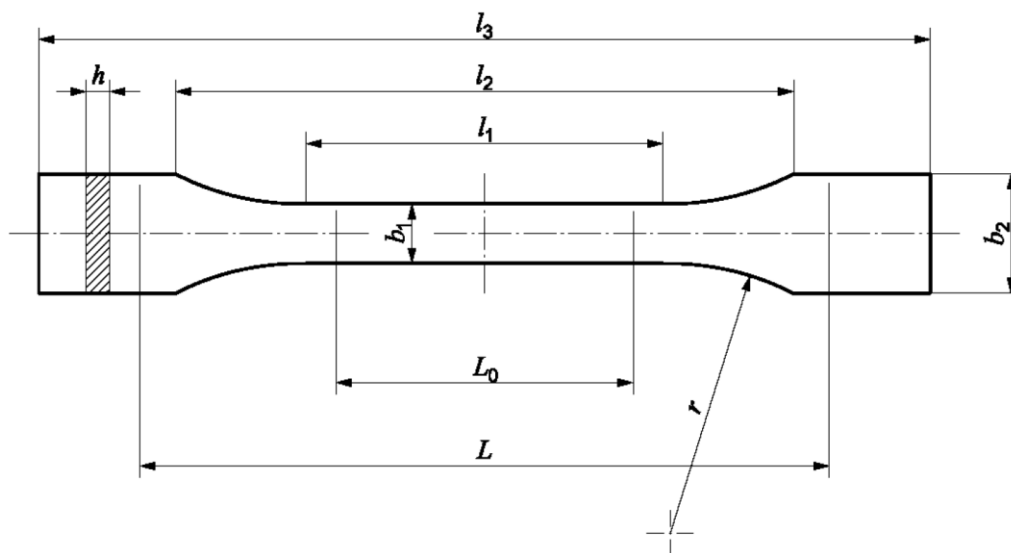
Přesné měření navážek probíhalo na analytické váze KERN ADB 100-4 (Kern and Sohn GmbH, Německo)

13.4 Vzorky pro mechanickou zkoušku

Pro tahovou mechanickou zkoušku byl zvolen typ zkušebního tělesa 1A. Těleso bylo vyrobeno pomocí technologie vstřikování.

Zkušební těleso typu 1A má následující tvar a rozměry:

ČSN EN ISO 527-2

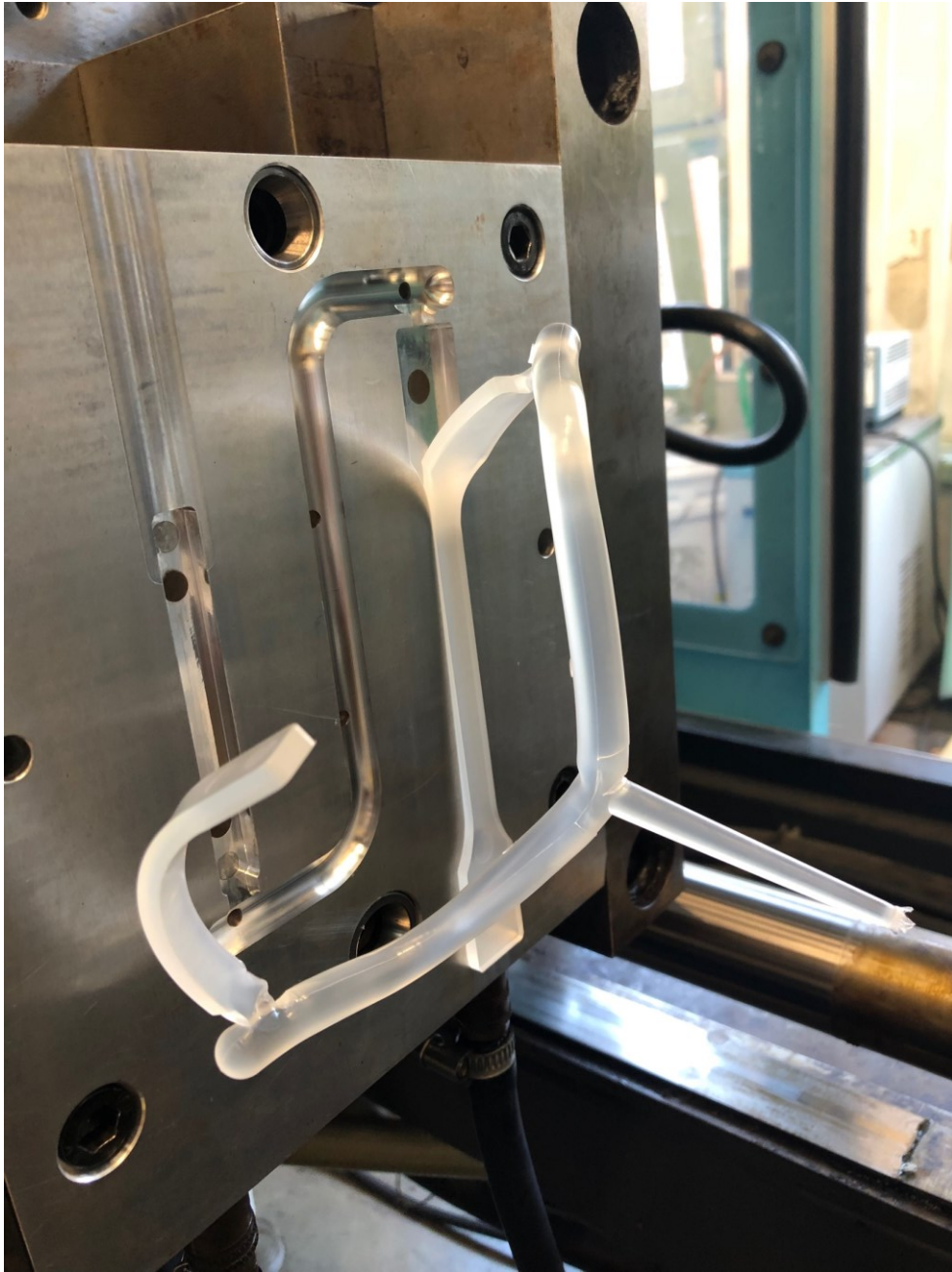


Obrázek 1 – Zkušební tělesa typu 1A a 1B

Obrázek 17 Zkušební těleso typu 1A [31]

Tabulka 6 Rozměry zkušebního tělesa 1A [31]

	Typ zkušebního tělesa	1A [mm]
l_3	Celková délka	170
l_1	Délka zúžené části s rovnoběžnými hranami	80 ± 2
r	Poloměr	24 ± 1
l_2	Vzdálenost mezi rozšířenými částmi s rovnoběžnými hranami	$109,3 \pm 3,2$
b_2	Šířka konců	$20,0 \pm 0,2$
b_1	Šířka zúžené části	$10,0 \pm 0,2$
h	Tloušťka	$4,0 \pm 0,2$
L_0	Počáteční měřená délka	$75,0 \pm 0,5$
L	Počáteční vzdálenost mezi čelistmi	115 ± 1



Obrázek 18 Zkušební těleso typu 1A ve vstříkovací formě

Pro mechanickou zkoušku tahovou je normou dán minimální počet zkušebních těles – 5 vzorků. [32] Z tohoto důvodu bylo od každé směsi vyrobeno 10 ks zkušebních těles.

14 VSTŘIKOVÁNÍ SMĚSÍ

Cílem diplomové práce je vyrobit směsi pomocí technologie vstřikování. iPB-1 je polymer, který se běžně nevstřikuje, protože jeho vlastnosti nejsou pro technologii vstřikování vhodné. Předpoklad byl takový, že vzorky obsahující čistý iPB-1 bude náročnější vyrobit než směsi s příměsí HDPE.

14.1 Vstřikovací forma

Na výrobu zkušebních těles byla použita, pro studenta FT UTB, běžně dostupná vstřikovací forma, která je určena pro výrobu zkušebních těles a zároveň se používá například při výuce některých praktik předmětů, kde se studenti učí pracovat se samotných vstřikovacím strojem.

Dle mého osobního názoru není tato forma optimálně řešená, minimálně po stránce velikosti vtokových kanálů, které jsou značně nadstandartní v poměru ke vstřikovanému tělesu. Takto velké vtokové kanály prodlužují vstřikovací cyklus, vyhození výrobků z dutiny se stává obtížnější a v neposlední řadě je nadbytečná spotřeba materiálu.

Můj návrh vtokového systému by obsahoval tunelové vtoky s hradítkem, kdy při vyhození výrobku z formy dojde zároveň k oddělení vtokového ústí, respektive vtokového systému přímo od samotného výrobku a usnadní se jeho následné použití. Aktuální forma má štěrbinové ústí, a proto se špatně odděluje vtokové ústí od samotného výrobku. Je zde hodně materiálu a je celkem obtížné dané části od sebe oddělit a nezanechat žádný nadbytečný materiál na zkušebním tělese.

Moje další výtka vede k vyhazovačům, respektive k jejich počtu. Na celou plochu zkušebního tělesa jsou dva vyhazovače. Oba vyhazovače jsou na krajních stranách zkušebního tělesa, v nejširších místech. V mém případě se stávalo, že výrobek se neodformoval, respektive odformovaly se pouze části výrobku, kde byly vyhazovače. To způsobilo deformaci zkušebního tělesa, neboť zúžená prostřední část zůstala v dutině formy a krajní široké části se odformovaly. Tato problematika lze vidět na Obrázku 18.

Můj návrh spočívá v přidání minimálně dvou vyhazovačů na zúženou část zkušebního tělesa, zhruba uprostřed vzdálenosti osy protínající zkušební těleso uprostřed a mezi počátkem rozšiřování zkušebního tělesa. Taková úprava by měla vyřešit problém s vyhazovem hotových produktů.

14.2 Vstříkovací stroj

Připravené směsi bylo potřeba vstříknout do připravené dutiny vstříkovací formy. Jako stroj pro vstříkování těchto směsí byl použit vstříkovací stroj značky Demag Ergotech 50-200 System (Sumitomo (SHI) Demag Plastics Machinery, Německo).

Parametry vstříkovacího stroje:

- Maximální vstříkovací objem: 106 cm³
- Maximální vstříkovací tlak: 199 000 kPa (1990 barů)
- Průměr šneku: 30 mm
- Uzavírací síla: 50 t
- Příkon: 24 kW
- Maximální rozměr formy: 320 x 320 mm

14.2.1 Nasazení vstříkovací formy na stroj

Vstříkovací forma byla na stroj nasazena ve spolupráci s proškoleným odborným pracovníkem fakulty. Upnutí formy probíhalo pomocí integrovaného jeřábu s kladkou na konci ramene jeřábu. Pomocí kladky se forma zahákla na řetěz a dopravila mezi vodící elementy stroje. Poté se pomocí upínek forma ustanovila v požadované poloze. Poté následovalo napojení temperace formy pomocí rychlospojek. Temperaci formy mělo na starosti externí zařízení, u kterého bylo potřeba nastavit požadovanou teplotu temperace a otevřít hlavní uzavěr vody z vodovodního řádu.

14.3 Nastavení vstřikovacích hodnot

Doporučené vstřikovací hodnoty pro samotný iPB-1 (PB 0110M a PB 0300M) neexistují. Izotaktický polybuten-1 se v technologii vstřikování příliš nepoužívá pro jeho vlastnosti. Pro výchozí hodnoty byly použity hodnoty pro polymer, který je relativně podobný izotaktickému polybutenu – 1 – iPP.

Byly nastaveny pouze tyto základní parametry vstřikování:

- vstřikovací tlak [bar],
- vstřikovací rychlost [mm/s],
- dotlak [bar],
- doba působení dotlaku [s],
- čas chlazení [s],
- teploty:
 - pod násypkou,
 - trysky,
 - sekce 1,
 - sekce 2,
 - sekce 3.

Tabulka 7 Výchozí vstřikovací parametry

Nastavované hodnoty	Výchozí hodnoty	Jednotky
Vstřikovací tlak	1300	bar
Vstřikovací rychlost	50	mm/s
Dotlak	300	bar
Čas dotlaku	5	s
Čas chlazení	30	s
Celkový čas cyklu	110	s
Teplota sekce 1	150	°C
Teplota sekce 2	160	°C
Teplota sekce 3	180	°C
Teplota trysky	200	°C

Všechny hodnoty uvedené v Tabulce 7 byly nastaveny orientačně podle parametrů doporučených pro vstřikování iPP. V závislosti na vstřikovaných vzorcích se neměnily pouze parametry: Vstřikovací tlak a všechny teploty. Tyto výchozí parametry byly použity pro prvotní vstřikování.

14.4 První vzorování

Vzorování probíhalo na čistém vzorku PB 0110M, který má delší molekulové řetězce, a proto zde byl jistý předpoklad, že jeho vstřikovací vlastnosti budou horší než vlastnosti PB 0300M, který má kratší makromolekuly. Další z předpokladů byl, že jakákoliv procentuální příměs HDPE bude pozitivně ovlivňovat vstřikovatelské vlastnosti směsi.

První dvě vstřiknutí taveniny polymeru PB 0110M do formy byla chybná. Nedošlo k plnému zaplnění dutiny formy – nedotečení. Nedotečený výrobek bylo potřeba manuálně odformovat. Nedotečený výrobek byl po otevření formy příliš horký na dotek. Tento poznatek vedl k prodloužení času chlazení, a tedy prodloužení celého vstřikovacího cyklu.

Příčinou nedotečení bylo zřejmě způsobeno nadbytečnou velikostí samotné dutiny výrobku a vtokového systému. Z tohoto důvodu byla rapidně zvýšena vstřikovací rychlost. Z původní hodnoty 50 mm/s byla hodnota vstřikovací rychlosti zvýšena na hodnotu 80 mm/s.

Tabulka 8 Vstřikovací parametry po první úpravě

Nastavované hodnoty	Výchozí hodnoty	Jednotky
Vstřikovací tlak	1300	bar
Vstřikovací rychlost	80	mm/s
Dotlak	300	bar
Čas dotlaku	5	s
Čas chlazení	40	s
Celkový čas cyklu	120	s
Teplota sekce 1	150	°C
Teplota sekce 2	160	
Teplota sekce 3	180	
Teplota trysky	200	

14.5 Druhé vzorování

Vstřikovací parametry byly upraveny na hodnoty, které jsou uvedené v *Tabulce 8*.

Při tomto vzorování s upravenými hodnotami již byl díl plně dotečený, neobsahoval žádné nedotečená místa a vzorek po odformování měl na dotek snesitelnou teplotu.

Vada, která byla zřejmá na první pohled byla, že vzorek obsahoval viditelné propadliny. Zde bylo navrženo zvýšení dotlaku a zároveň i čas působení dotlaku.

Hodnota dotlaku byla zvýšena z 300 barů na 450 barů a čas dotlaku z 5 sekund na 10 sekund.

Úprava přinesla výrazné zlepšení, které bylo považováno jako vyhovující. Došlo k eliminaci propadlin, každý druhý vzorek se řádně odformoval a nebyly zde žádné jiné optické vady výrobku. Tyto parametry byly použity na všechny následující směsi. Důležité zde bylo, že všechny hodnoty musí být pro všechny směsi shodné, aby výsledné měření vlastností výrobků z různých směsí mělo vypovídající hodnotu.

Finální hodnoty nastavené na stroji jsou uvedeny v následující tabulce č.9.

Tabulka 9 *Finální vstřikovací parametry*

Nastavované hodnoty	Výchozí hodnoty	Jednotky
Vstřikovací tlak	1300	bar
Vstřikovací rychlost	80	mm/s
Dotlak	450	bar
Čas dotlaku	10	s
Čas chlazení	40	s
Celkový čas cyklu	120	s
Teplota sekce 1	150	°C
Teplota sekce 2	160	
Teplota sekce 3	180	
Teplota trysky	200	

Všechny ostatní směsi byly vyrobené s těmito parametry. Vzorování probíhalo v manuálním režimu ovládání cyklu, kdy jednotlivé fáze musely být potvrzeny operátorem. Vzorování probíhalo delší čas, nicméně po provedení kvalitního vzorování nebylo potřeba zasahovat do automatického cyklu, ve kterém byly vyrobeny vzorky pro měření.

15 TAHOVÁ ZKOUŠKA

Získané vzorky všech vyrobených směsí byly podrobeny mechanické zkoušce tahem. Zkouška byla provedena na univerzálním zkušebním stroji ZWICK 1456.

Každý vzorek směsi byl změřen v počtu pěti kusů, což je minimální počet, který udává norma jako vyhovující. Samozřejmě pro vyšší přesnost středních hodnot získaných dat by bylo lepší změřit dané směsi minimálně v počtu 10 vzorků/směs, nicméně z důvodů časových a finančních byl zvolen minimální počet, který stanovuje příslušná norma.

Měření probíhalo dle nastaveních, které specifikovala příslušná norma pro měření termoplastických polymerů ČSN EN ISO 527-2. Zkušební tělesa, která se přetrhla nebo posunula u čelisti byla vyřazena a měření se opakovalo.

15.1 PB 0110M „čistý“

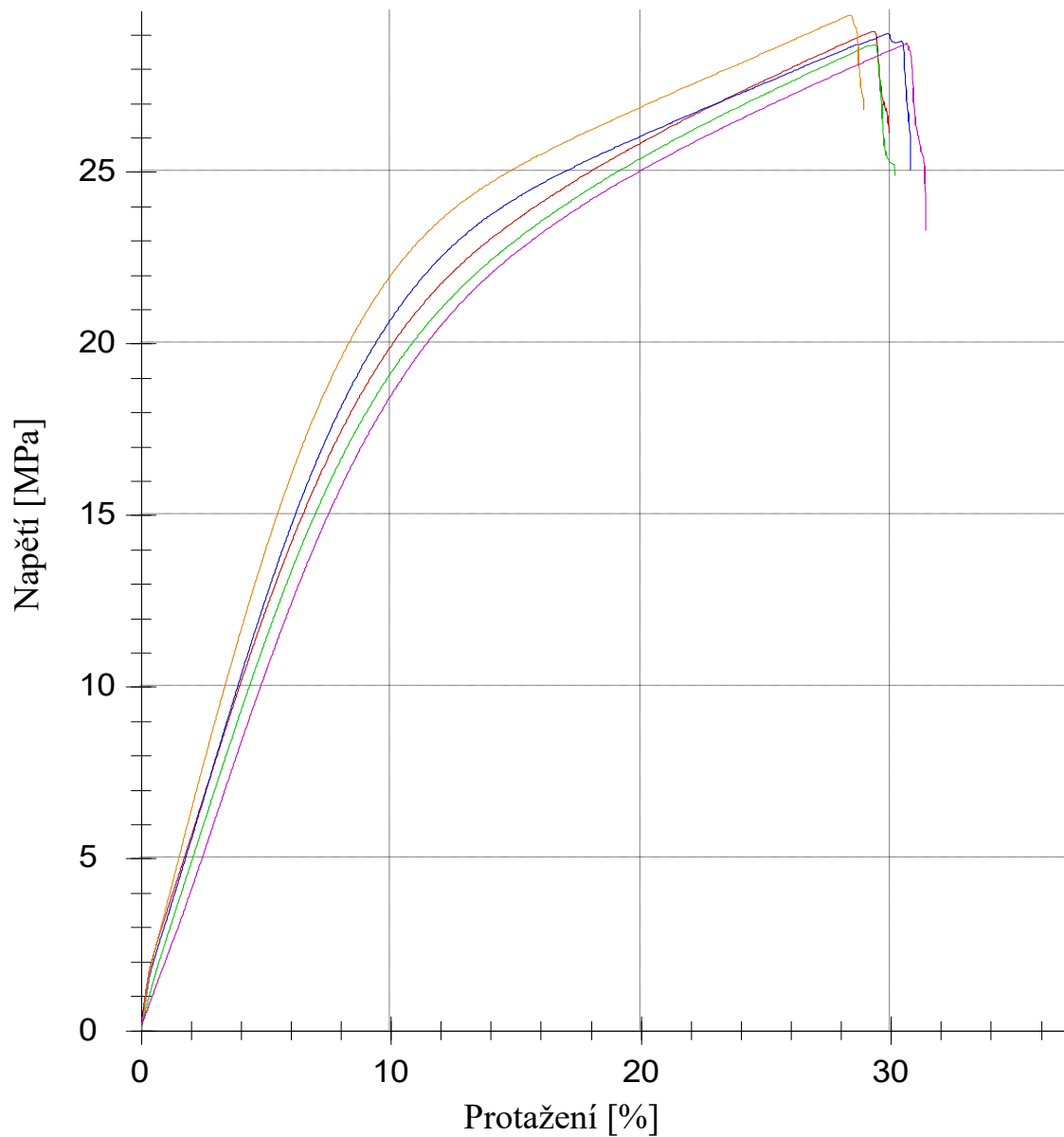
Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 10 Naměřené hodnoty pro PB 0110M

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	29,1	482,0	MPa
2.	28,7	449,0	
3.	29,1	419,5	
4.	29,6	514,1	
5.	28,8	331,5	
∅	29	439,2	
Směrodatná odchylka průměru σ	0,3	62,5	

Technický list výrobce uvádí hodnotu Meze pevnosti v tahu 35 MPa a Modul pružnosti v tahu E o hodnotě 450 MPa. Rozdíl hodnot mezi naměřenými hodnotami a hodnotami výrobce může být zapříčiněn způsobem výroby zkušebních těles, nicméně hodnoty nejsou od sebe příliš vzdálené.

Průměrná hodnota E je 439,2 MPa. Medián naměřených hodnot E je 419,5 MPa.



Obrázek 19 Tahová zkouška pro PB 0110M

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 29,5 % původní délky tělesa.

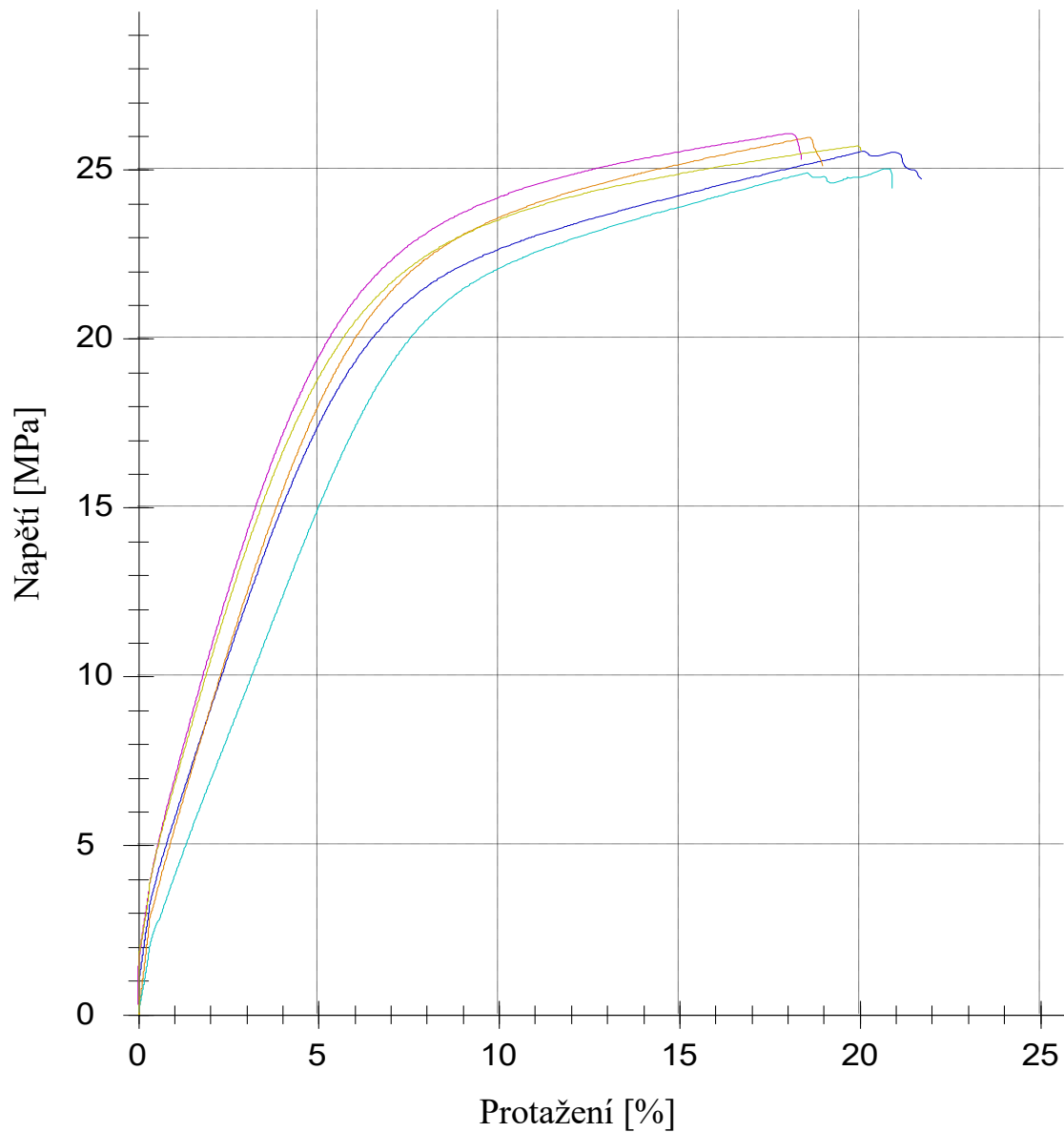
15.2 PB 0110M + 30 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 11 Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 30 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	25,6	736,3	MPa
2.	26,0	881,8	
3.	26,1	727,6	
4.	25,0	600,0	
5.	25,7	630,4	
∅	25,7	715,2	
Směrodatná odchylka průměru σ	0,4	110,5	

Průměrná hodnota E je 715,2 MPa. Medián naměřených hodnot E je 727,6 MPa. Hodnota je o 73,44 % vyšší než u čistého vzorků PB 0110M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0110M snížila o 3,3 MPa, což je pokles o 12,85 %.



Obrázek 20 Tahová zkouška pro PB 0110M + 30 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 19,5 % původní délky tělesa.

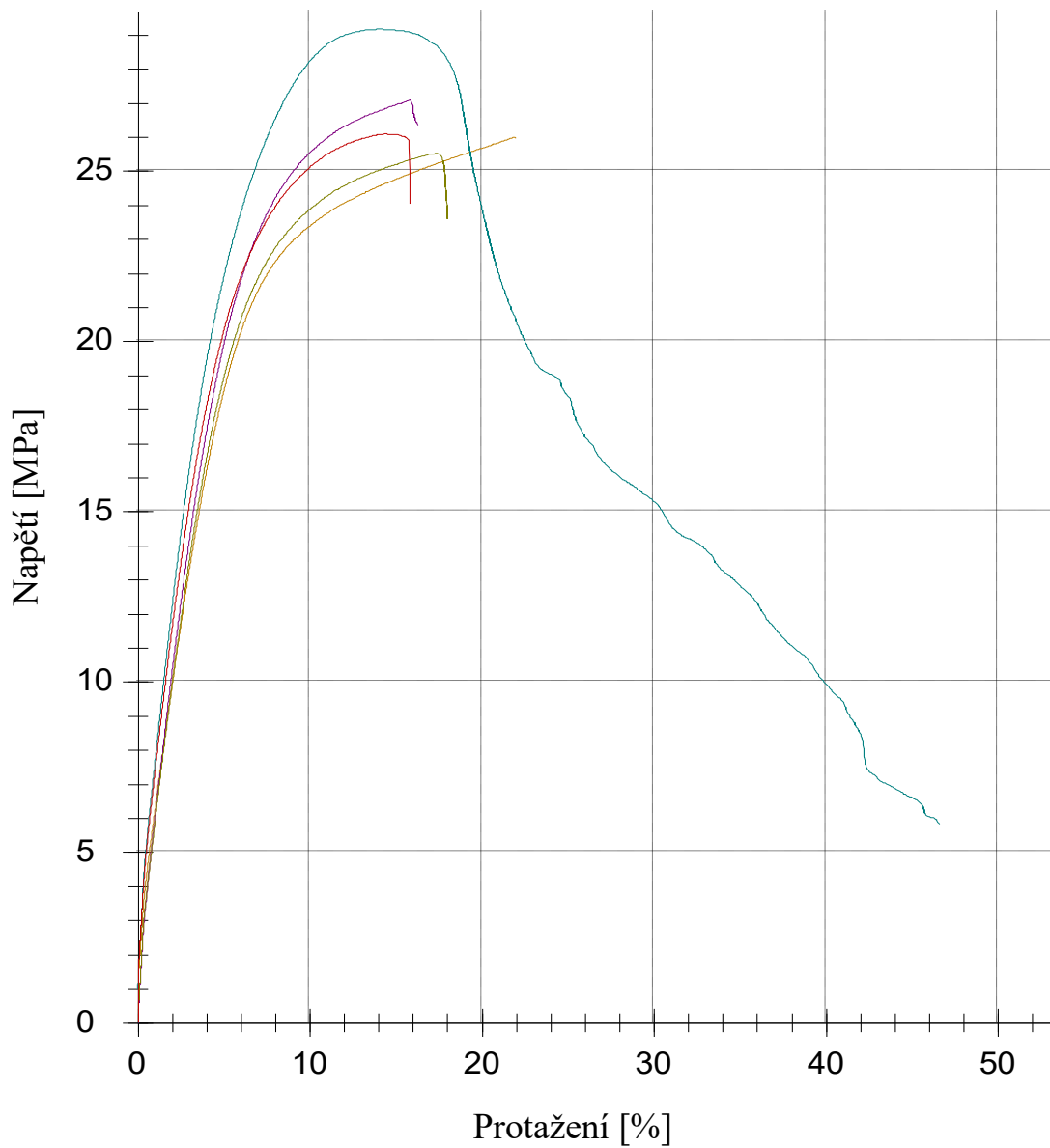
15.3 PB 0110M + 50 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 12 Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 50 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	26,0	696,2	MPa
2.	27,1	843,3	
3.	29,2	851,9	
4.	25,5	841,8	
5.	26,1	824,7	
∅	26,8	811,6	
Směrodatná odchylka průměru σ	1,5	65,2	

Průměrná hodnota E je 811,6 MPa. Medián naměřených hodnot E je 841,8 MPa. Hodnota je o 100,6 % vyšší než u čistého vzorků PB 0110M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0110M snížila o 2,2 MPa, což je pokles o 8,2 %.



Obrázek 21 Tahová zkouška pro PB 0110M + 50 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 16,7 % původní délky tělesa.

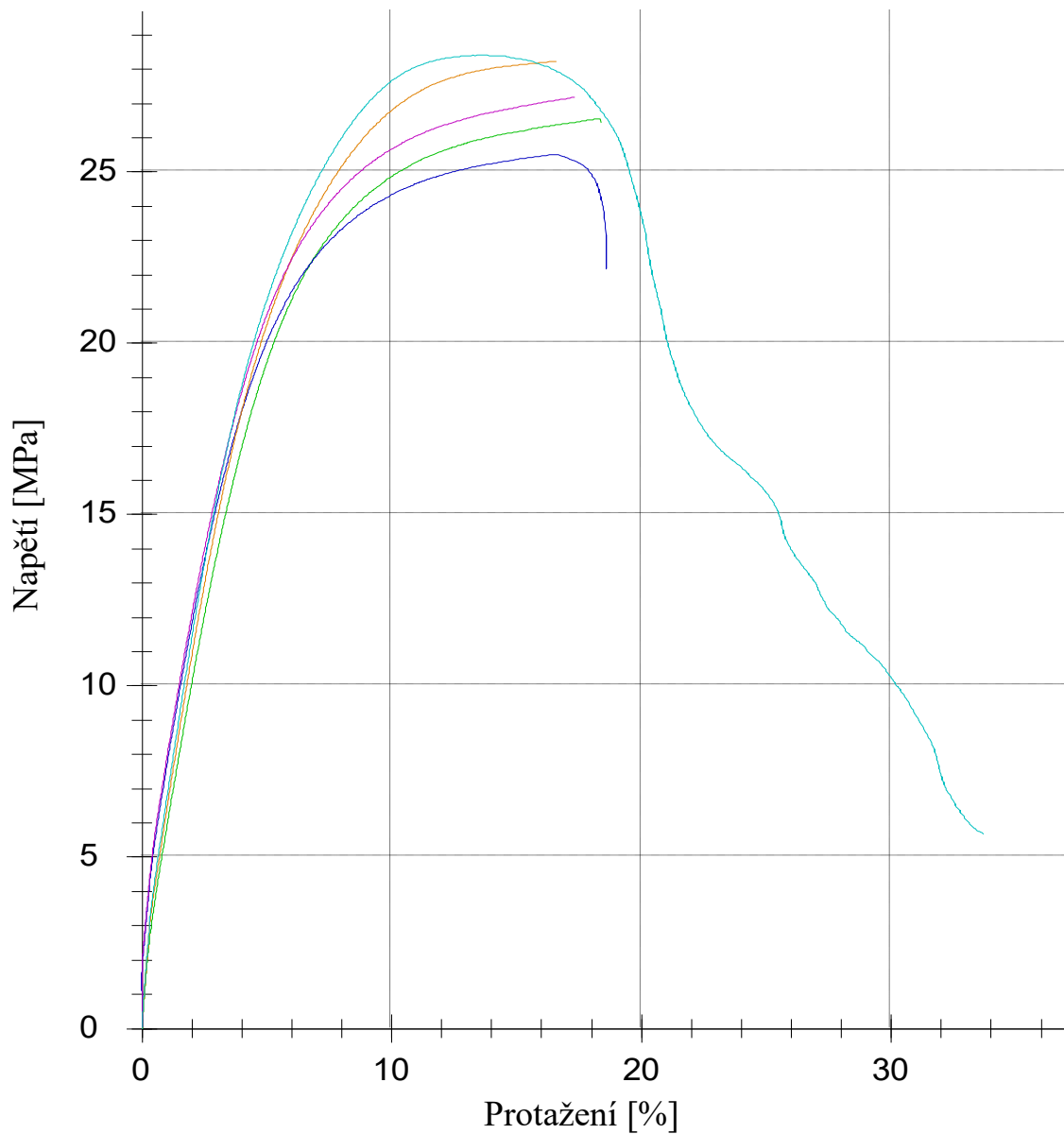
15.4 PB 0110M + 70 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 13 Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 70 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	26,6	845,3	MPa
2.	25,5	780,1	
3.	28,2	921,1	
4.	27,2	807,9	
5.	28,4	948,7	
∅	27,2	860,6	
Směrodatná odchylka průměru σ	1,2	72,3	

Průměrná hodnota E je 860,6 MPa. Medián naměřených hodnot E je 845,3 MPa. Hodnota je o 101,5 % vyšší než u čistého vzorků PB 0110M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0110M snížila o 1,8 MPa, což je pokles o 6,6 %.



Obrázek 22 Tahová zkouška pro PB 0110M + 70 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 16,5 % původní délky tělesa.

15.5 PB 0300M „čistý“

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

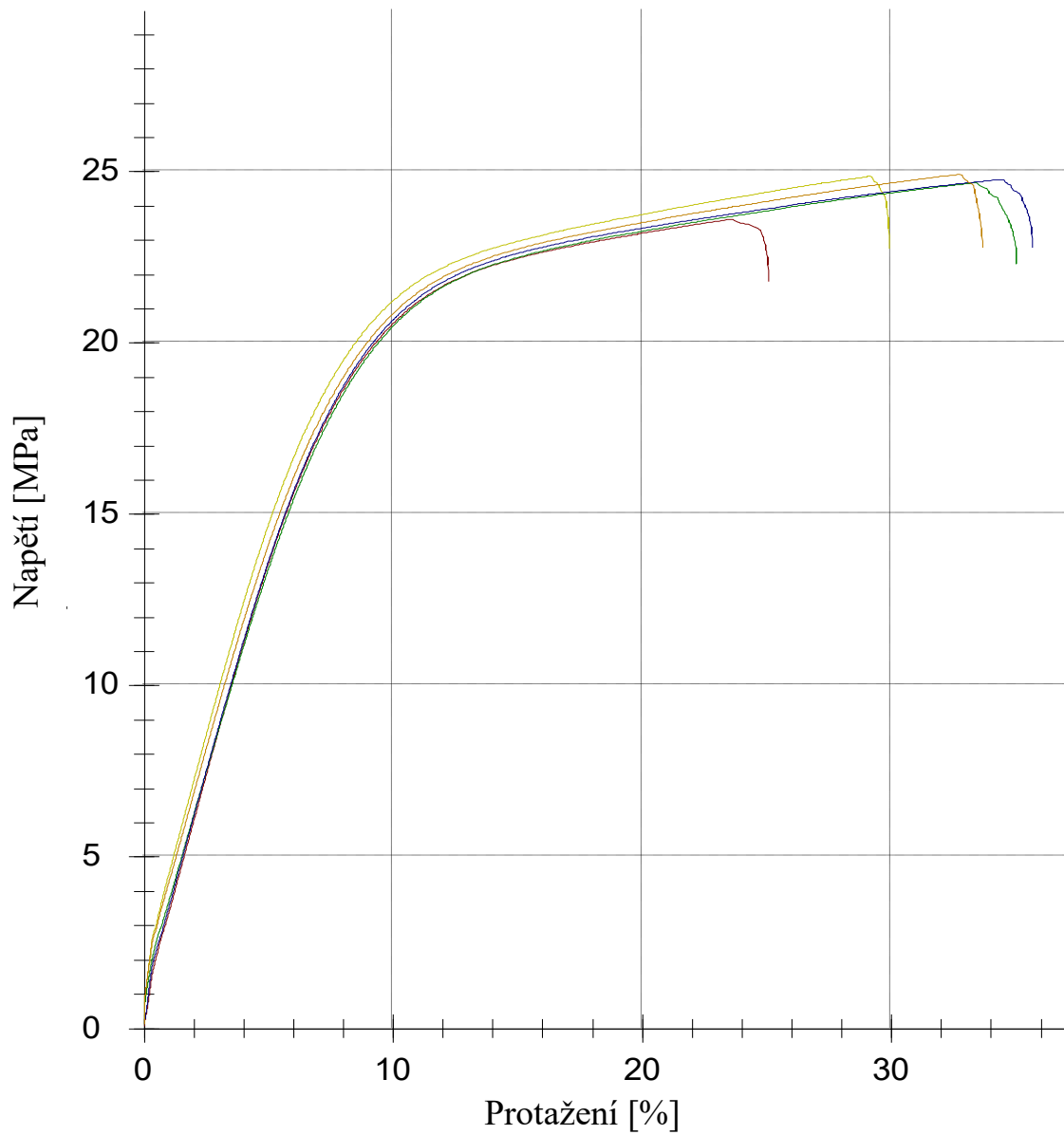
Tabulka 14 Naměřené hodnoty pro PB 0300M

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	24,9	580,0	MPa
2.	23,6	454,7	
3.	24,7	437,1	
4.	24,8	559,9	
5.	24,9	539,3	
∅	24,6	514,2	
Směrodatná odchylka průměru σ	0,6	64,3	

Technický list výrobce uvádí hodnotu Meze pevnosti tahu σ_M 35 MPa a Modul pružnosti v tahu E o hodnotě 450 MPa. Rozdíl hodnot mezi naměřenými hodnotami a hodnotami výrobce může být zapříčiněn způsobem výroby zkušebních těles a nepřesností měření.

Průměrná hodnota E je 514,2 MPa. Medián naměřených hodnot E je 539,3 MPa. Tato hodnota je o 89,3 MPa vyšší než hodnota udávaná výrobcem.

Průměrná hodnota Meze pevnosti v tahu je 24,6 MPa, což je o 10,4 MPa nižší, než udává výrobce.



Obrázek 23 Tahová zkouška pro PB 0300M

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 30,6 % původní délky tělesa.

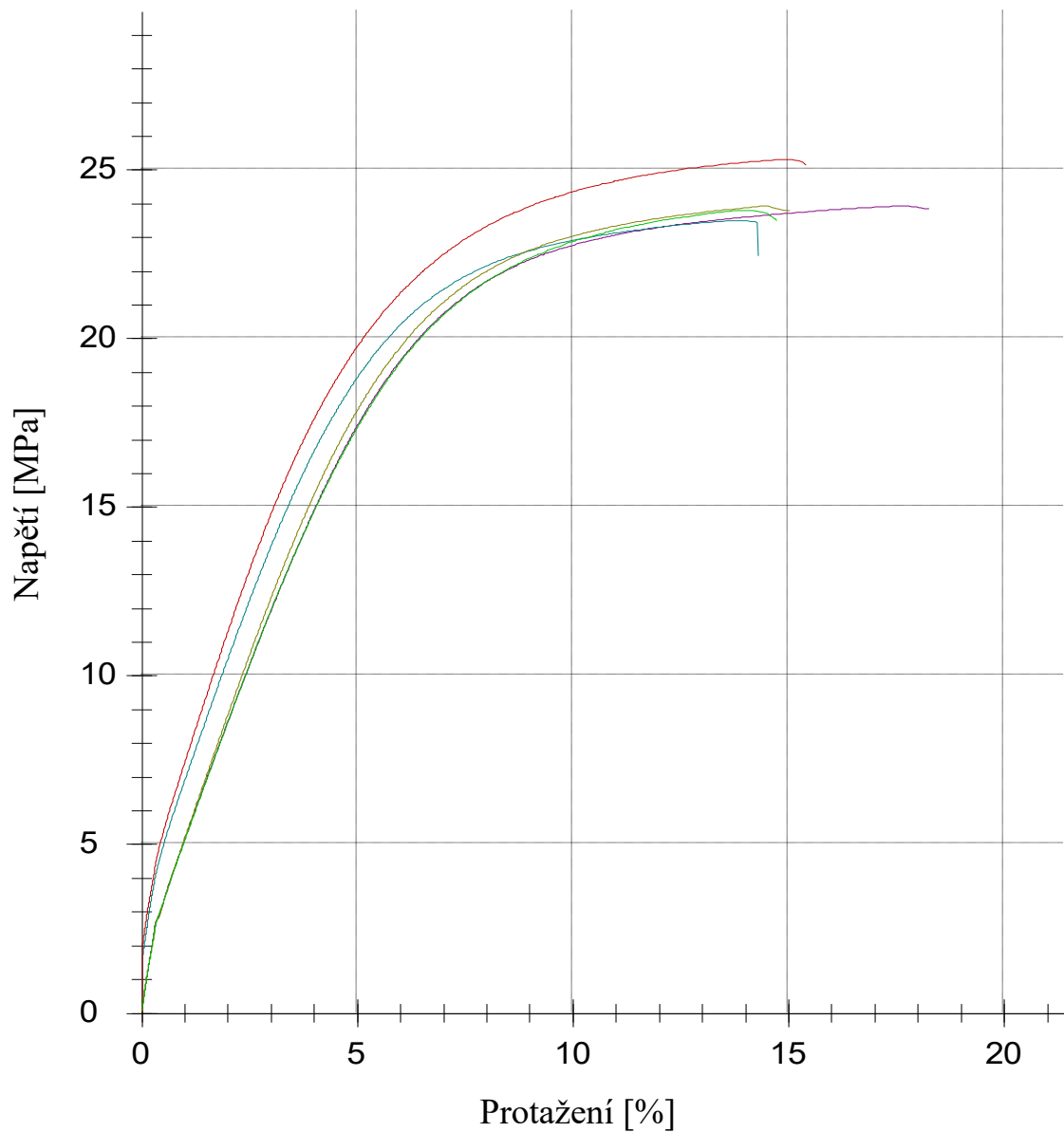
15.6 PB 0300M + 30 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 15 Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 30 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	23,9	804,6	MPa
2.	23,5	813,8	
3.	23,9	790,3	
4.	25,3	773,4	
5.	23,8	774,6	
∅	24,1	791,3	
Směrodatná odchylka průměru σ	0,7	17,3	

Průměrná hodnota E je 791,3 MPa. Medián naměřených hodnot E je 790,3 MPa. Hodnota je o 46,5 % vyšší než u čistého vzorků PB 0300M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0300M snížila o 0,5 MPa, což je pokles o 2,1 %.



Obrázek 24 Tahová zkouška pro PB 0300M + 30 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 15 % původní délky tělesa.

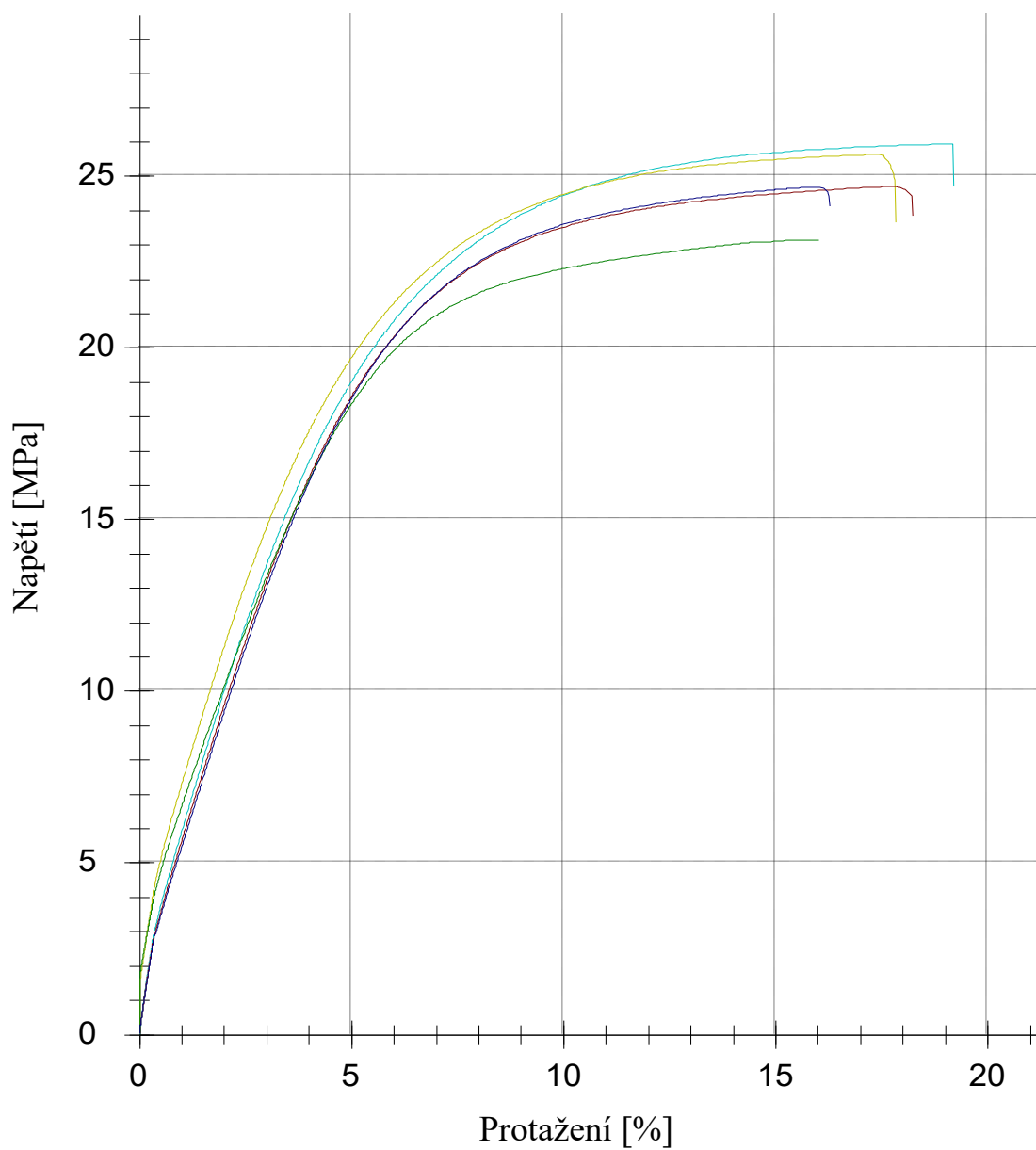
15.7 PB 0300M + 50 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 16 Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 50 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	25,9	860,7	MPa
2.	25,6	813,6	
3.	24,7	839,2	
4.	23,1	692,2	
5.	24,7	804,4	
∅	24,8	802,0	
Směrodatná odchylka průměru σ	1,1	65,2	

Průměrná hodnota E je 802,0 MPa. Medián naměřených hodnot E je 813,6 MPa. Hodnota je o 50,9 % vyšší než u čistého vzorků PB 0300M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0300M zvýšila o 0,2 MPa, což je navýšení o 0,8 %.



Obrázek 25 Tahová zkouška pro PB 0300M + 50 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 17,2 % původní délky tělesa.

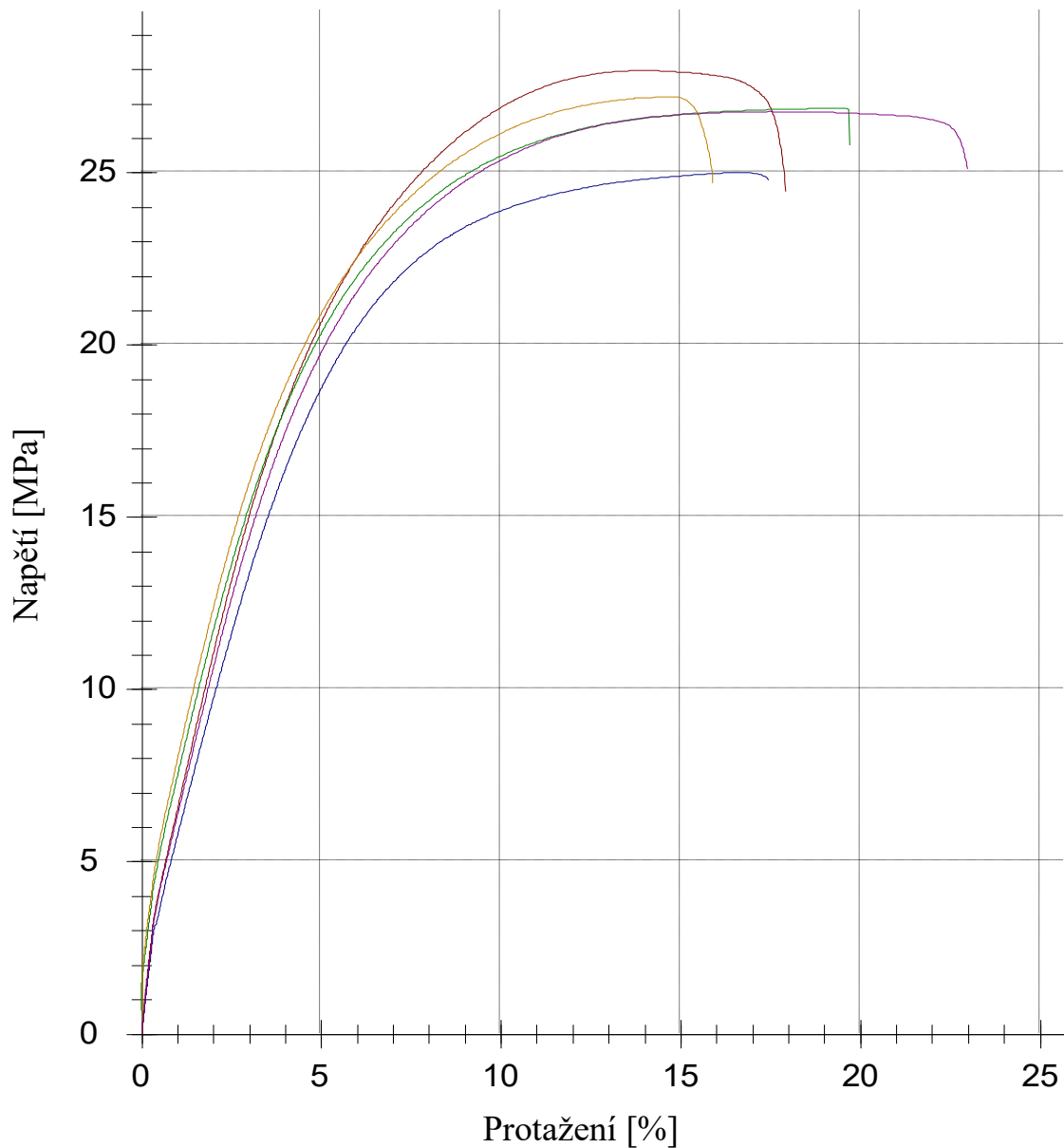
15.8 PB 0300M + 70 hmot. % HDPE

Bylo naměřeno pět vzorků zkušebních těles typu 1A. Základní vyhodnocované hodnoty byly Mez pevnosti v tahu σ_M a Modul pružnosti v tahu E . Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 17 Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 70 hmot. % HDPE

Zkušební těleso	σ_M Mez pevnosti v tahu	E Modul pružnosti v tahu	
1.	28,0	1004,1	MPa
2.	26,9	806,1	
3.	25,0	878,4	
4.	27,2	843,3	
5.	26,8	914,7	
∅	26,8	889,3	
Směrodatná odchylka průměru σ	1,1	75,8	

Průměrná hodnota E je 889,3 MPa. Medián naměřených hodnot E je 878,4 MPa. Hodnota je o 62,9 % vyšší než u čistého vzorků PB 0300M. Hodnota Meze pevnosti v tahu se v porovnání s čistým PB 0300M zvýšila o 2,2 MPa, což je navýšení o 8,9 %.



Obrázek 26 Tahová zkouška pro PB 0300M + 70 hmot. % HDPE

Průměrné protažení všech zkušebních vzorků ΔL na Mezi pevnosti v tahu σ_M je rovno 16,3 % původní délky tělesa.

15.9 Zhodnocení výsledků tahové zkoušky

Tabulka 18 Průměrné protažení zkušebních vzorků ΔL v %

	$\emptyset \Delta L$ na Mezi pevnosti v tahu σ_M [%]	
	PB 0110M	PB 0300M
"Čistý"	29,5	30,6
+ 30 hmot. % HDPE	19,5	15,0
+ 50 hmot. % HDPE	16,7	17,2
+ 70 hmot. % HDPE	16,5	16,3

V Tabulce 18 jsou zobrazeny průměrné hodnoty jednotlivých směsí obsahující základní polymer PB 0110M a PB 0300M. Hodnoty homopolymerů nejsou od sebe výrazně odlišné a dá se všeobecně soudit, že průměrné protažení u PB 0110M a PB 0300M je shodné. Přídavek HDPE k oběma homopolymerům významně snížil průměrné protažení vzorků z 29,5 na 16,5 % pro PB 0110M a z 30,6 na 16,3 % pro PB 0300M.

Tabulka 19 Tabulka průměrných naměřených hodnot modulu pružnosti a meze pevnosti

	Průměrný modul pružnosti v tahu E [MPa]	Průměrná mez pevnosti v tahu σ_M [MPa]
PB 0110M "Čistý"	439,2	29,0
PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	715,2	25,7
PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	811,6	26,8
PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	860,6	27,2
PB 0300M "Čistý"	514,2	24,6
PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	791,3	24,1
PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	802,0	24,8
PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	889,3	26,8

V Tabulce 19 jde vidět u všech směsí rostoucí trend u průměrného modulu pružnosti v tahu E . Všechny směsi vykazovaly rostoucí hodnoty modulu pružnosti v tahu se zvyšující se hmotnostním podílem HDPE ve směsi. Přidání 30 hmot. % HDPE k základnímu homopolymeru (PB 0110M nebo PB 0300M) znamenalo výrazný nárůst modulu pružnosti v tahu. V obou případech lze zcela konstatovat, že modul pružnosti v tahu E narostl o více jak 50 % vůči čistému vzorku polybutenu PB 0110M/PB 0300M.

PB 0300M má kratší makromolekulární řetězec, a tedy molární hmotnost, než PB 0110M. To se potvrdilo, protože vzorky směsi obsahující základní polymer PB 0300M mají nižší hodnoty průměrné meze pevnosti v tahu σ_M . Naopak vzorky obsahující základní polymer PB 0110M mají tyto hodnoty vyšší.

Co se hodnot průměrného modulu pružnosti E týče, lze vlastnosti směsí považovat za téměř shodné. Patrný rozdíl je zde pouze u čistých polymerů PB 0110M a PB 0300M, kde je výraznější rozdíl. Vzorky s příměsemi HDPE jsou skoro totožné.

16 INDEXU TOKU TAVENINY

Kapitola pojednává o hodnocení viskozity směsí pomocí metody zvané Index toku taveniny. Vyhodnocování probíhalo na plastoměrech SVIT. Měření probíhalo podle příslušné normy ČSN EN ISO 1133, metoda A.

Zařízení bylo potřeba vyčistit a poté zapnout a nechat válec zahřát na požadovanou teplotu 190,2 °C. Zvolené závaží bylo o hmotnosti 2,16 kg. Minimální délka odřezku 10 mm.

16.1 Hodnocení výsledků

Hodnoty ITT naměřené pro čistý PB 0110M se shodují s údajem technického listu výrobce, který udává $MFR_{(190\text{ °C}/2,16\text{ kg})} = 0,4\text{ g}/10\text{ min}$.

Hodnoty ITT naměřené pro čistý PB 0300M jsou mírně nižší, než je údaj z technického listu výrobce, který udává $MFR_{(190\text{ °C}/2,16\text{ kg})} = 3,185\text{ g}/10\text{ min}$.

Hodnoty ITT naměřené pro čistý LITEN PND 33-300 HDPE jsou mírně vyšší – $MFR_{(190\text{ °C}/2,16\text{ kg})} = 0,47\text{ g}/10\text{ min}$.

Výrobce udává pro LITEN PND 33-300 HDPE hodnotu $MFR_{(190\text{ °C}/2,16\text{ kg})} = 0,33\text{ g}/10\text{ min}$.

Odlišnosti vůči technickému listu výrobce mohou být způsobeny nepřesností provedeného měření, a to z toho důvodu, že moderní zařízení si odřezávají strunu v předem nastavených časových intervalech s vysokou přesností. Odebírání bylo závislé na pečlivosti v odměřování času a rychlosti ukrojení struny.

Z tabulek s naměřenými daty (Tab. 20–22) lze zcela jednoznačně určit, že s rostoucím podílem polymeru HDPE klesají hodnoty ITT, respektive přidavek HDPE ve směsi s iPB-1 snižuje viskozitu dané směsi. Snížení viskozity dané směsi může být přínosné, nicméně pro účely metody vstřikování termoplastů je snížení viskozity neefektivní, protože rostoucí viskozita znamená zvýšený odpor vůči toku.

Tabulka 20 Tabulka naměřených hodnot ITT pro PB 0110M

Vzorek	PB 0110M "Čistý"	PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	
1.	0,0570	0,0460	0,0273	0,0241	[g]
2.	0,0569	0,0480	0,0288	0,0236	
3.	0,0663	0,0475	0,0275	0,0199	
4.	0,0598	0,0484	0,0279	0,0237	
5.	0,0609	0,0476	0,0304	0,0193	
6.	0,0639	0,0470	0,0282	0,0246	
7.	0,0697	0,0459	0,0303	0,0231	
8.	0,0613	0,0471	0,0278	0,0189	
9.	0,0575	0,0455	0,0279	0,0254	
10.	0,0583	0,0460	0,0280	0,0200	
∅	0,0612	0,0469	0,0284	0,0223	
Směrodatná odchylka σ [-]	0,0041	0,0009	0,0010	0,0023	
MFR (190 °C /2,16 kg)	0,408	0,313	0,189	0,148	[g/10 min]

Tabulka 21 *Tabulka naměřených hodnot ITT pro PB 0300M*

Vzorek	PB 0300M "Čistý"	PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	
1.	0,4302	0,2156	0,2110	0,0592	[g]
2.	0,4572	0,2325	0,1850	0,0666	
3.	0,4860	0,2134	0,1920	0,0597	
4.	0,4944	0,2075	0,2125	0,0573	
5.	0,4800	0,2218	0,1860	0,0645	
6.	0,5328	0,2353	0,1740	0,0618	
7.	0,4824	0,2500	0,1710	0,0605	
8.	0,5022	0,2481	0,1705	0,0599	
9.	0,4848	0,2506	0,1695	0,0580	
10.	0,4278	0,2625	0,1875	0,0547	
∅	0,4778	0,2337	0,1859	0,0602	
Směrodatná odchylka σ [-]	0,0304	0,0178	0,0150	0,0033	
MFR (190 °C /2,16 kg)	3,185	1,558	1,239	0,401	[g/10 min]

Tabulka 22 Tabulka naměřených hodnot ITT pro LITEN PND 33-300

Vzorek	LITEN PND 33-300 HDPE	
1.	0,0706	[g]
2.	0,0724	
3.	0,0709	
4.	0,0710	
5.	0,0699	
6.	0,0703	
7.	0,0697	
8.	0,0672	
9.	0,0680	
10.	0,0687	
∅	0,0699	
Směrodatná odchylka σ [-]	0,0015	
MFR (190 °C /2,16 kg)	0,466	[g/10 min]

17 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ ZÍSKANÝCH RTG DIFRAKČÍ

17.1 Příprava vzorků lisováním

Vzorky pro měření fázového přechodu fáze II na fázi I izotaktického polybutenu-1 bylo potřeba před měřením roztavit do vhodných destiček, které lze v zařízení pro měření rentgenové difrakce použít. Pro vhodné změření změn podílů fází v dané směsi bylo potřeba směs roztavit a následně nechat ztuhnout a ihned zahájit měření. Tavení vzorků na destičky bylo provedeno pomocí vyhřátého ručního lisu o teplotě 160 °C a času tavení 5 minut. Tloušťka vylisované destičky byla zhruba 1 mm a rozměry destičky zhruba 5 x 5 cm. Vylisované vzorky byly ochlazeny na pokojovou teplotu za běžných podmínek, tedy teplota 20 °C, atmosférický tlak a standardní vlhkost.

Výsledky získané širokoúhlovou rentgenovou difrakcí byly hodnoceny v programu Malvern PANalytical B.V. Zařízení pracovalo s rentgenkou $\text{CuK}\alpha$ a Ni filtrem. Rozsah měření byl $2\Theta = 5\text{--}30^\circ$, pokojová teplota a tlak. Celkové množství krystalinity, které vzorek obsahuje se vypočítal z poměru celkové intenzity všech peaků krystalů vůči celkovému rozptylu včetně amorfního pozadí. Finální podíl celkové krystalinity ve vzorcích byl změřen 30 dní po tavení vzorků. [8]

Poločas fázové transformace (přeměny) je značen jako r (hod.). Udává dobu, za kterou se množství fáze I v % rovná netransformované fázi II. V grafech lze vidět jako průnik dvou křivek podílů fáze I a II. [8]

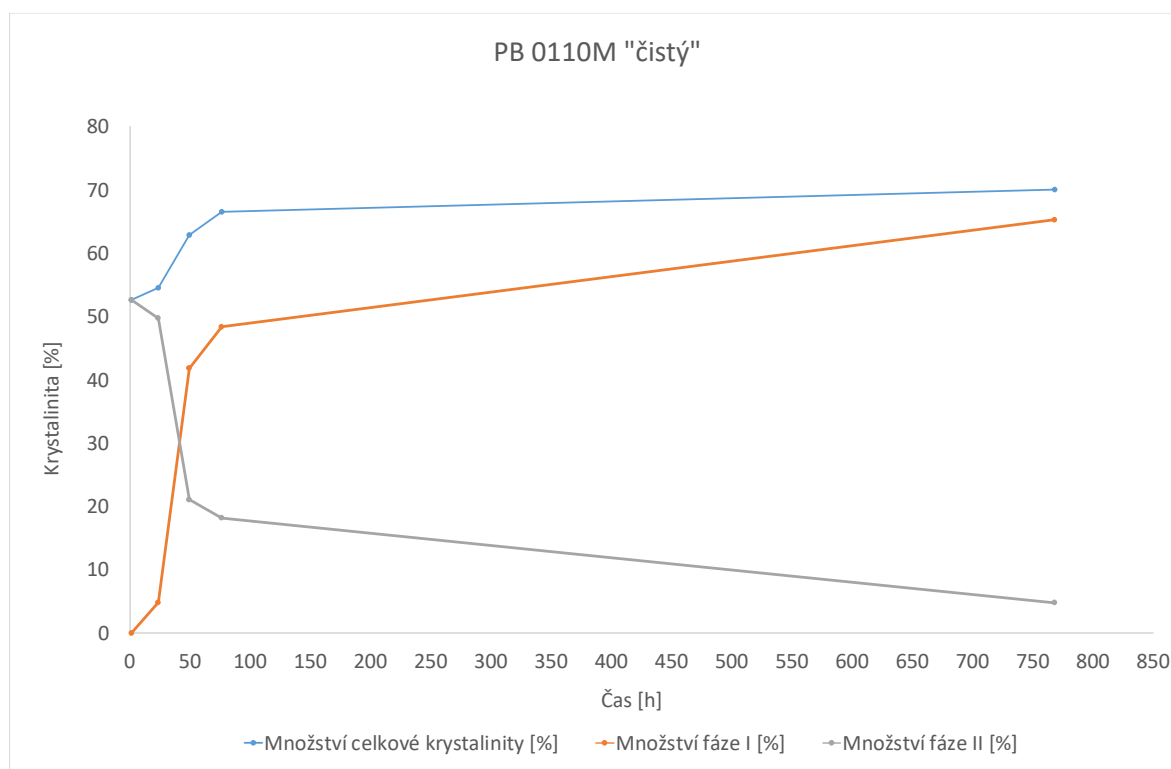
Indukční perioda (IP, hod.) je časová hodnota, která je potřebná pro seskupení transformačních zárodků fáze I, poté co byl vzorek směsi ochlazen po lisování. Je to iniciační čas, který se projevuje nezměněnou hodnotou krystalinity. Měření jednotlivých vzorků probíhalo každých 24 hodin. [8]

18 VÝSLEDKY RTG DIFRAKCE

18.1 Vzorčky směsí obsahující PB 0110M

18.1.1 PB 0110 „čistý“

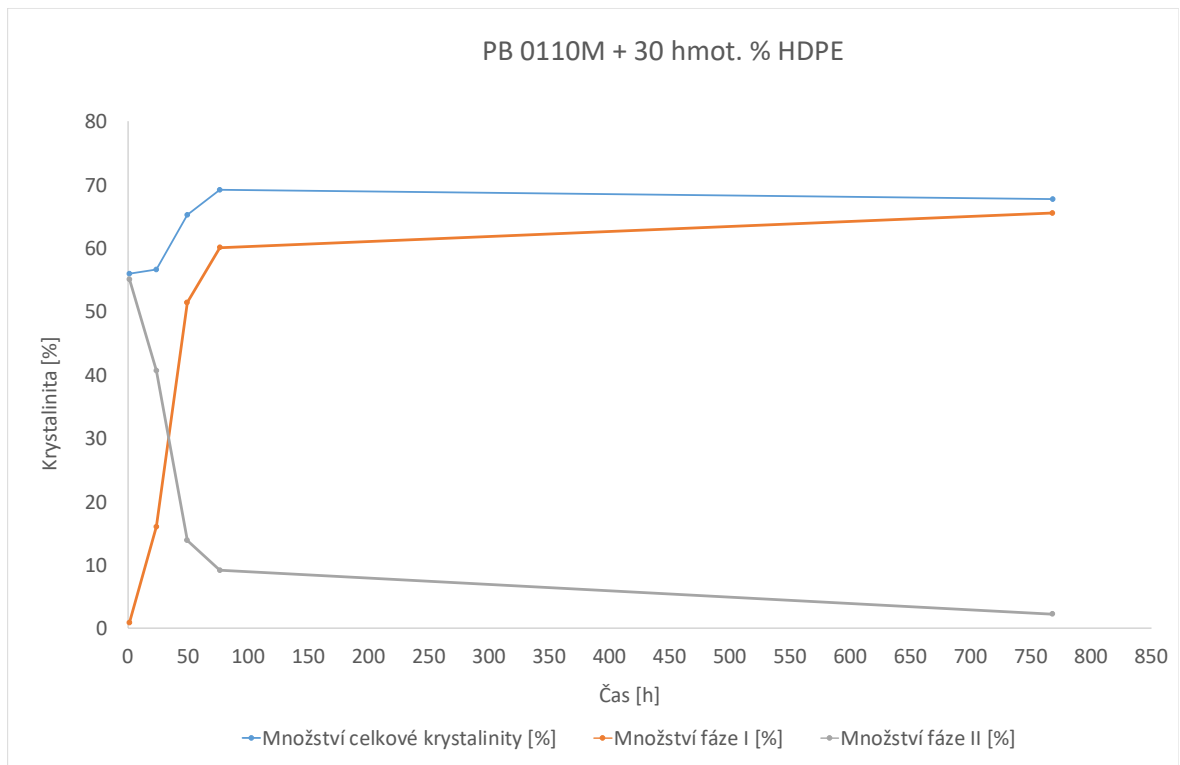
Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypočteno, že homopolymer PB 0110M nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 40 hodin. Podíl amorfní fáze ihned po roztavení byl 53 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 70 %.



Obrázek 27 Podíl fází směsi PB 0110M "čistý"

18.1.2 Vzorek PB 0110M + 30 hmot. % HDPE

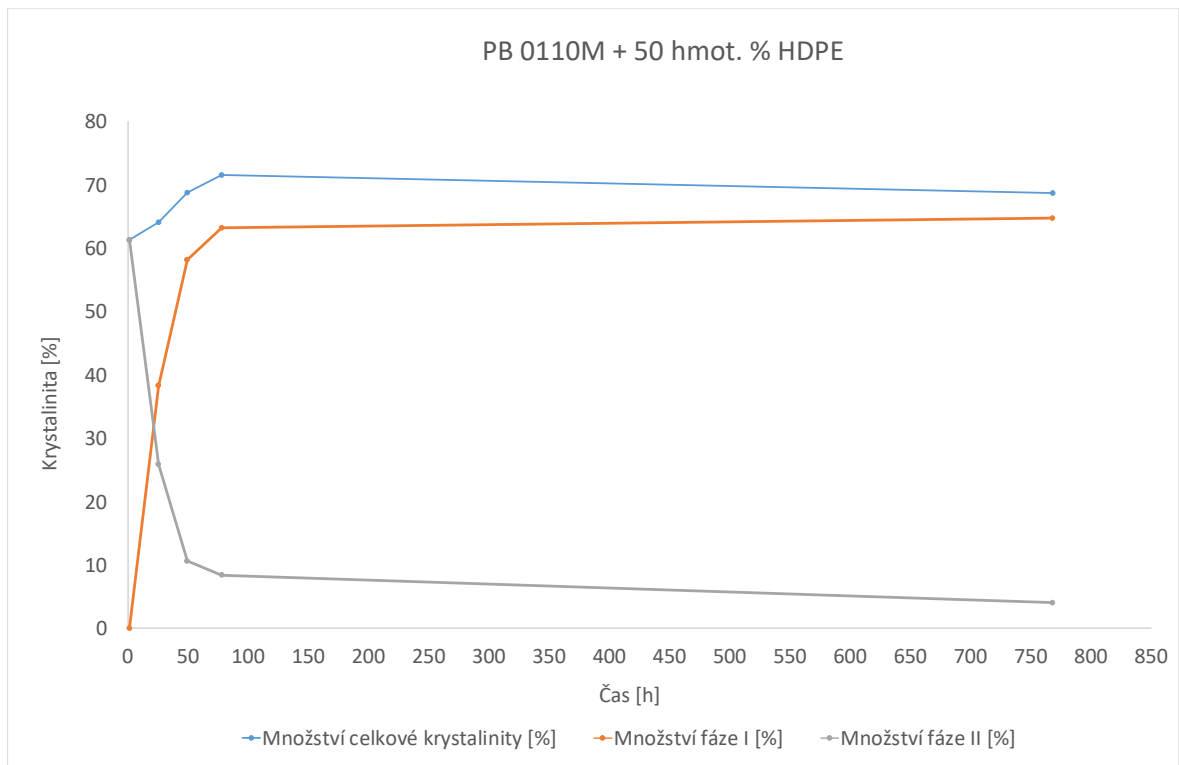
Směs je tvořena směsí polymeru PB 0110M a 30 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 40 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 57 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 67 %.



Obrázek 28 Podíl fází směsi PB 0110M + 30 hmot. % HDPE

18.1.3 Vzorek PB 0110M + 50 hmot. % HDPE

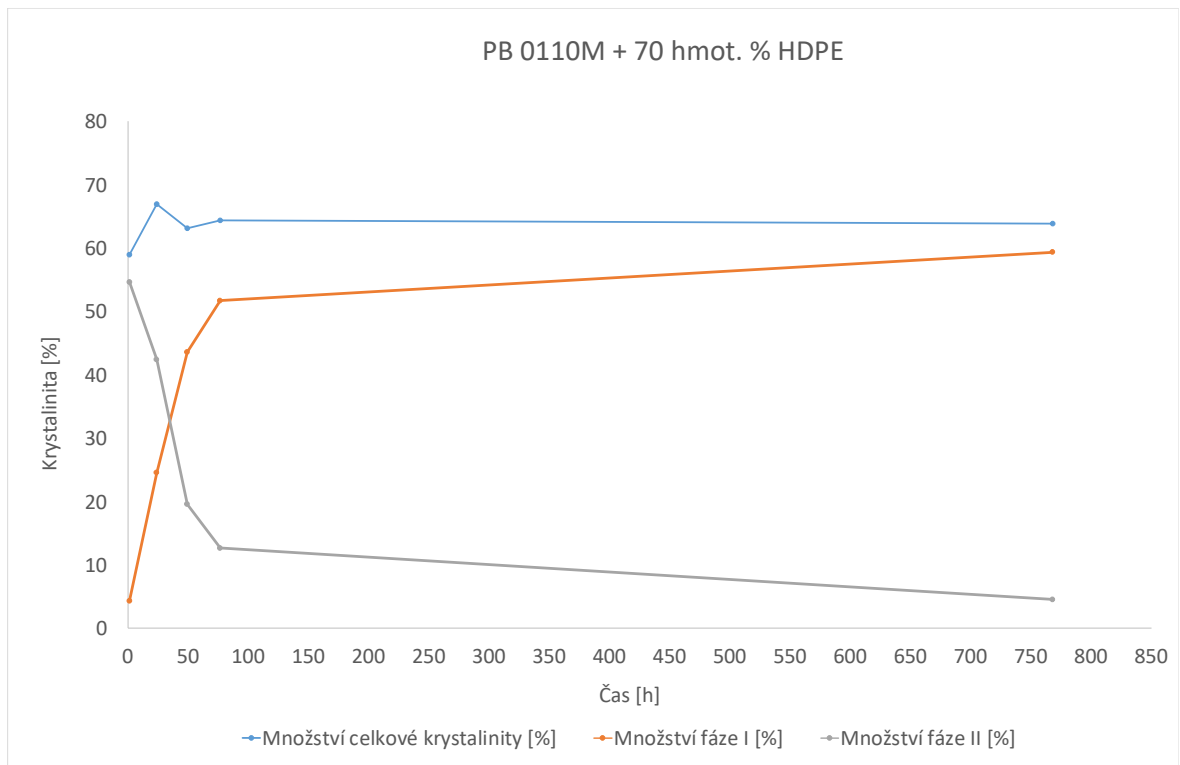
Směs je tvořena směsí polymeru PB 0110M a 50 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 25 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 60 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 69 %.



Obrázek 29 Podíl fází ve směsi PB 0110M + 50 hmot. % HDPE

18.1.4 Vzorek PB 0110M + 70 hmot. % HDPE

Směs je tvořena směsí polymeru PB 0110M a 70 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 40 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 55 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 64 %.



Obrázek 30 Podíl fází směsi PB 0110M + 70 hmot. % HDPE

Tabulka 23 Naměřené hodnoty pro směsi obsahující PB 0110M

Vzorek	Poločas fázové transformace r [h]	Indukční perioda IP [h]	Celková krystalinita po 30 dnech [%]
PB 0110 "čistý"	40	0	70
PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	40	0	67
PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	25	0	69
PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	40	0	64

18.1.5 Hodnocení směsí obsahující PB 0110M

Z naměřených dat vyplynulo, že směsi obsahující základní polymer PB 0110M nevykazují indukční periodu IP , a tedy všechny tyto přeměny jsou označeny jako přeměny typu P.

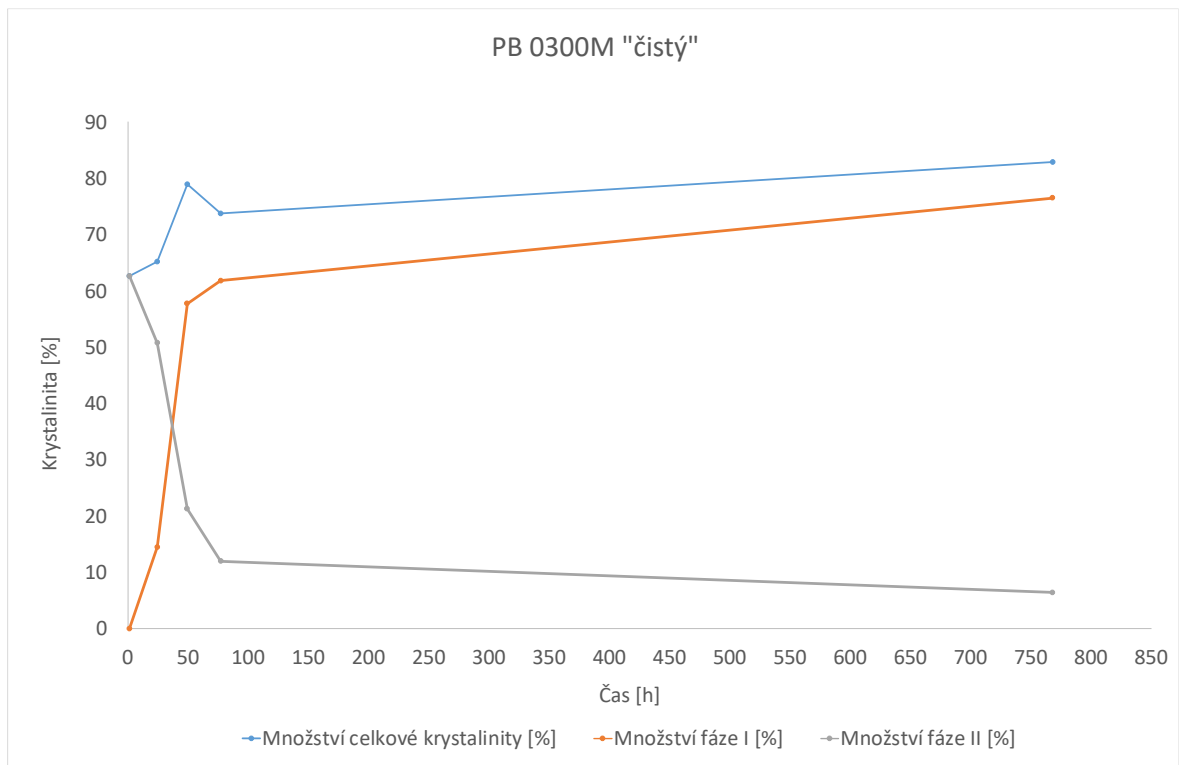
Celková krystalinita po 30 dnech od měření vzorků oscilovala okolo hodnoty 70 %. Přidání 30 hmot. % HDPE snížilo krystalinitu o 3 % a poločas fázové transformace zůstal nezměněn. Směs s obsahem 50 hmot. % HDPE vykazovala výrazné snížení poločasu fázové transformace r z původních 40 hodin na 25 hodin. Rozdíl 15 hodin znamená, že tyto směsi dosáhnou končené fáze I nejrychleji, což je všeobecnou snahou při aplikaci těchto polymerních směsí obsahující izotaktický polybuten – 1. Celková krystalinita zůstala na hodnotě 69 %, což lze označit jako za hodnotu nezměněnou vůči čistému PB 0110M.

Směsi se 70 hmot. % HDPE nevykazovaly žádné zlepšení, co se poločasu fázové transformace a indukční periody týče, a navíc u těchto směsí došlo k již znatelnému snížení krystalinity ze 70 % na 64 %.

18.2 Vzorčky směsí obsahující PB 0300M

18.2.1 PB 0300M „čistý“

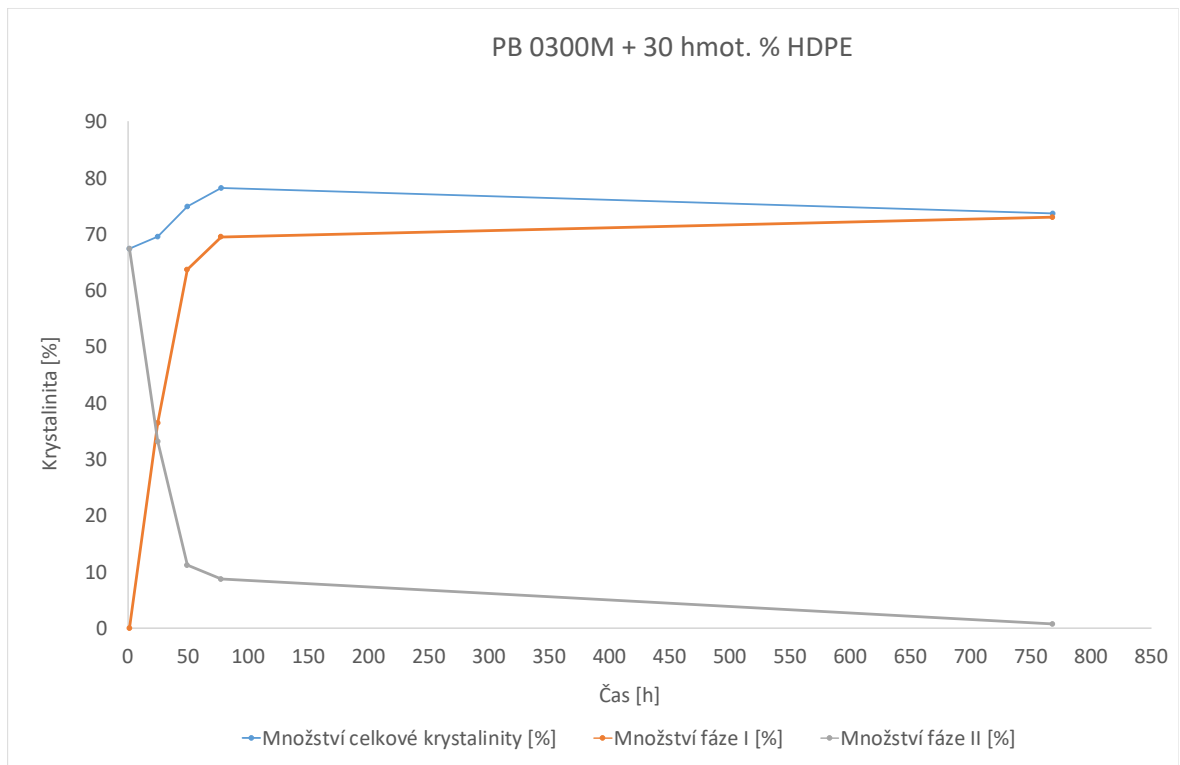
Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypočteno, že čistý polymer nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace je P. Poločas transformace r je 36 hodin. Podíl amorfní fáze ihned po roztavení byl 62,5 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 83 %.



Obrázek 31 Podíl fází polymeru PB 0300 "čistý"

18.2.2 Vzorek PB 0300M + 30 hmot. % HDPE

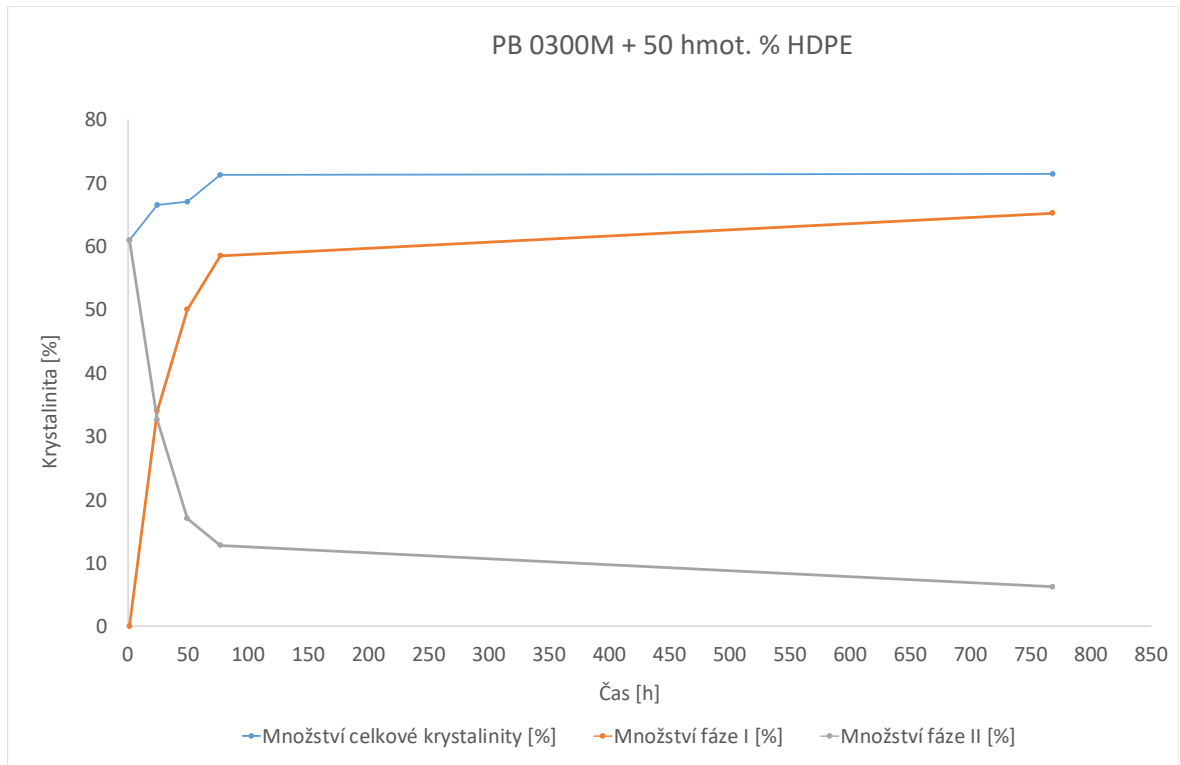
Směs je tvořena směsí polymeru PB 0300M a 30 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 24 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 67 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 74 %.



Obrázek 32 Podíl fází směsi PB 0300M + 30 hmot. % HDPE

18.2.3 Vzorek PB 0300M + 50 hmot. % HDPE

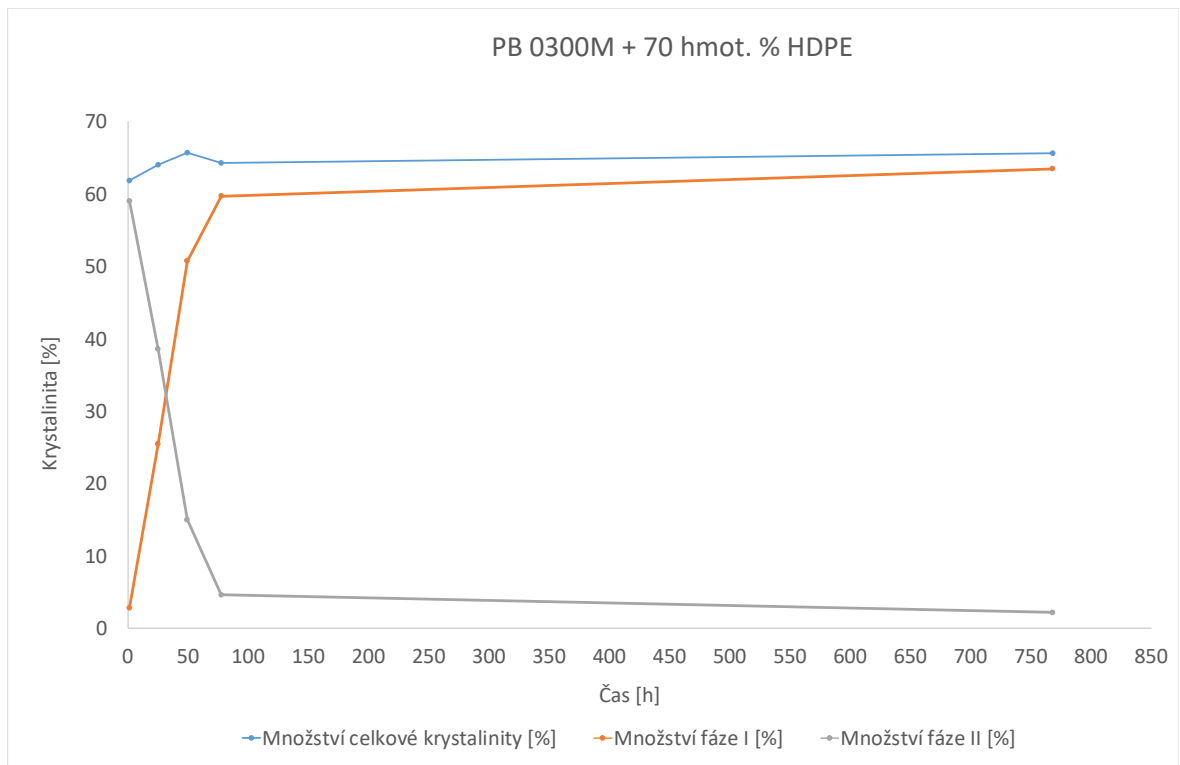
Směs je tvořena směsí polymeru PB 0300M a 50 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 24 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 61 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 72 %.



Obrázek 33 Podíl fází směsi PB 0300M + 50 hmot. % HDPE

18.2.4 Vzorek PB 0300M + 70 hmot. % HDPE

Směs je tvořena směsí polymeru PB 0300M a 70 hmot. % HDPE. Z naměřených a zpracovaných dat bylo vypořádováno, že směs nevykazuje indukční periodu IP , a tedy typ transformace P. Poločas transformace r je 32 hodin. Podíl amorfni fáze ihned po roztavení byl 59 %, nicméně konečný obsah krystalinity po 30 dnech od měření byl 65,5 %.



Obrázek 34 Podíl fází směsi PB 0300M + 70 hmot. % HDPE

Tabulka 24 Naměřené hodnoty pro směsi obsahující PB 0300M

Vzorek	Poločas fázové transformace r [h]	Indukční perioda IP [h]	Celková krystalinita po 30 dnech [%]
PB 0300 "čistý"	36	0	83
PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	24	0	74
PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	24	0	72
PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	32	0	65,5

18.2.5 Hodnocení směsí obsahující PB 0300M

Z naměřených dat vyplynulo, že směsi obsahující základní polymer PB 0300M taktéž nevykazují indukční periodu IP . Všechny tyto přeměny jsou označeny jako přeměny typu P.

Celková krystalinita po 30 dnech od měření vzorků se pohybovala v rozsahu hodnot 65-83 %. Přidání 30 hmot. % HDPE snížilo krystalinitu o nezanedbatelných 9 % a poločas fázové transformace se snížil o 12 hodin. Směs s obsahem 50 hmot. % HDPE vykazovala taktéž snížení poločasu fázové transformace r na 24 hodin. Rozdíl 12 hodin znamená, že tyto směsi dosáhnou končené fáze I nejrychleji, což je všeobecnou snahou při aplikaci těchto polymerních směsí obsahující izotaktický polybuten – 1. Celková krystalinita vykazovala hodnotu 72 %, což lze označit jako za hodnotu výrazně nižší než hodnota čistého PB 0110M.

Směsi s 70 hmot. % HDPE nevykazovaly žádné výrazné zlepšení, co se poločasu fázové transformace a indukční periody týče, a navíc u těchto směsí došlo k již znatelnému snížení krystalinity ze 83 % na 65,5 %.

19 VÝSLEDKY DSC

Termické charakteristiky směsí byly změřeny metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Přístroj pro měření byl od společnosti Mettler Toledo (USA), pomocí kterého lze stanovit charakteristiky materiálu jako je teplota skelného přechodu, teplota tání a teplot krystalizace. Přístroj používá proplachovací plyn – dusík a rozsah měření tohoto stroje je v rozmezí teplot -80 °C až 600 °C.

Naměřená data byla vyhodnocena v programu STARe Evaluation Software. Bylo potřeba oddělit získané křivky, označit jejich peaky a pomocí funkcí programu zjistit patřičné teploty peaků a spotřebovanou energii, čímž byly stanoveny teploty krystalizace/tání.

Křivky pro čisté polymery vykazují pouze jeden peak, a křivky směsí vždy vykazují dva peaky – jeden pro základní polymer PB 0110M/0300M a druhý peak označuje HDPE

Tabulka 25 Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace vzorků homopolymerů iPB-1

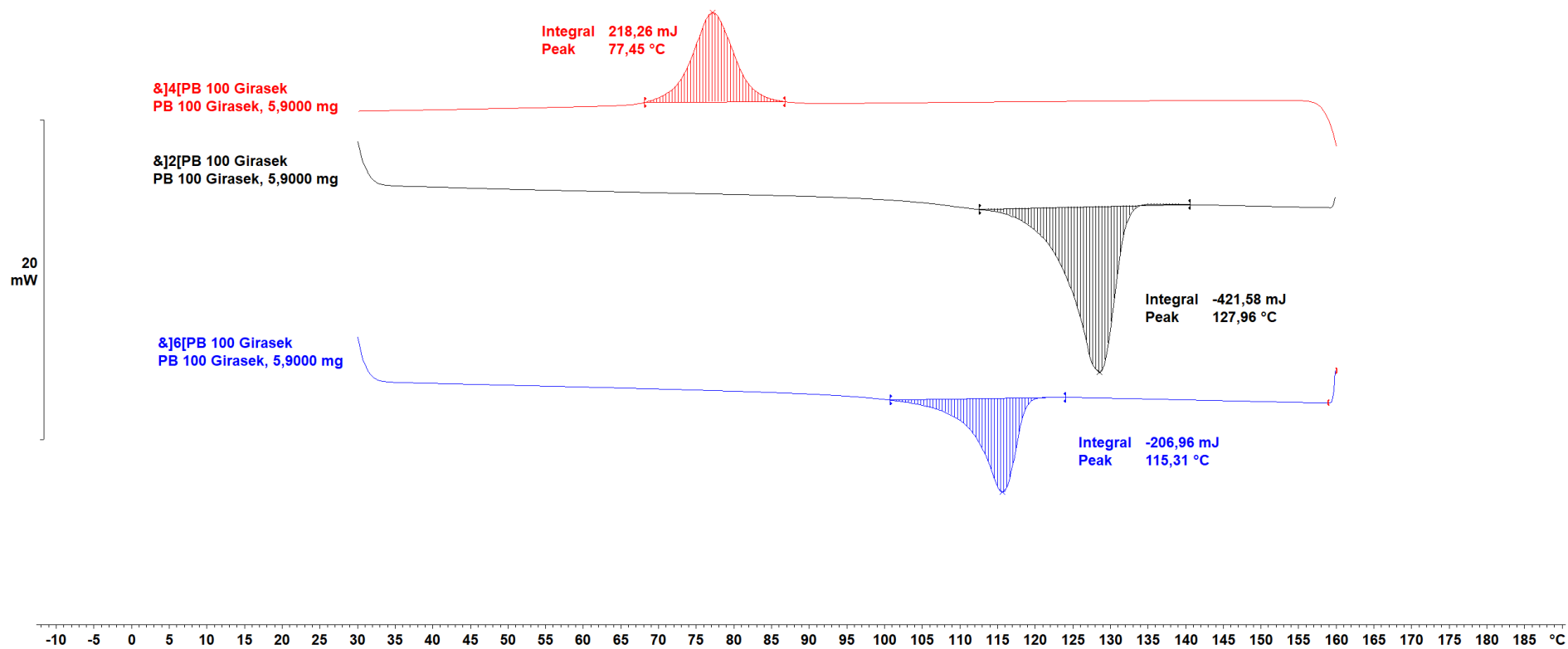
Vzorek	Teplota tání fáze I iPB-1 [°C]	Teplota tání fáze II iPB-1 [°C]	Teplota krystalizace iPB-1 [°C]
PB 0110M "čistý"	128,0	115,3	77,5
PB 0300M "čistý"	130,8	116,4	82,1

Teplota tání fáze I u homopolymeru PB 0110M byla nižší o 2,8 °C než u homopolymeru PB 0300M. Hodnoty se shodují s hodnotami udávanými technickým listem výrobce tohoto homopolymeru. Pro homopolymer PB 0300M výrobce udává teplotu tání fáze I 127 °C. Naměřená hodnota byla o 3,8 °C vyšší.

Teplota tání fáze II u homopolymeru PB 0110M byla 115,3 °C. U homopolymeru PB 0300M byla změřena teplota 116,4 °C.

Teplota krystalizace fáze II pro homopolymer PB 0110M je 77,5 °C. Pro homopolymer PB 0300M je tato hodnota 82,1 °C.

Na Obrázku č.35 červená křivka reprezentuje teplotu krystalizace fáze II, černá křivka reprezentuje teplotu tání fáze I a modrá křivka reprezentuje teplotu tání fáze II.



Obrázek 35 DSC záznam PB 0110M vyhodnocený pomocí programu STARe Evaluation Software

Tabulka 26 Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace pomocí DSC

Vzorek	Teplota tání fáze II iPB-1 [°C]	Teplota tání fáze I iPB-1 [°C]	Teplota tání HDPE [°C]	Teplota krystalizace iPB-1 [°C]	Teplota krystalizace HDPE [°C]
PB 0110M + 30 hmot. % HDPE	117,5	132,5	129,5	82,6	115,8
PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	116,6	131,2	131,9	82,3	115,1
PB 0110M + 70 hmot. % HDPE	115,9	133,3	132,6	84,5	115,1
PB 0300M + 30 hmot. % HDPE	116,4	130,4	131,7	77,5	115,5
PB 0300M + 50 hmot. % HDPE	117,4	132,0	131,0	79,3	116,2
PB 0300M + 70 hmot. % HDPE	116,9	134,5	134,4	84,3	113,4

Teplota tání HDPE udávaná výrobcem je 135 °C. S rostoucím hmotnostním podílem HDPE ve směsi s homopolymerem iPB-1 lze vidět trend v podobě růstu teploty tání HDPE. Teplota krystalizace HDPE se v závislosti na procentuálním zastoupení ve směsi s homopolymerem PB 0110M takřka nemění, v zastoupení ve směsi s homopolymerem PB 0300M klesá. Teplota tání iPB-1 u směsí obsahující homopolymer PB 0110M klesá s rostoucím hmotnostním podílem HDPE. U směsí obsahující homopolymer PB 0300M nebyl shledán žádný trend, který by byl ovlivněn přítomností HDPE ve směsi. Teplota krystalizace iPB-1 vykazuje rostoucí trend u všech směsí. Čím vyšší je podíl HDPE ve směsi, tím vyšší je teplota krystalizace iPB-1.

19.1 Hodnocení DSC analýzy

Výsledky získané metodou diferenciální skenovací kalorimetrie zaznamenaly podstatné rozdíly v krystalizačních teplotách zkoumaných směsí. S rostoucím podílem obsahu HDPE ve směsi roste krystalizační teplota iPB-1. Tento fakt znamená, že přítomnost HDPE ve směsi s iPB-1 má negativní vliv na teplotu krystalizace. Přítomnost HDPE ve směsi s iPB-1 znesnadňuje pravidelné uspořádání segmentů řetězců iPB-1. Stejný průběh je i s teplotami tání, kdy s rostoucím podílem HDPE roste teplota tání tohoto polymeru. Rostoucí teplota tání HDPE se zvyšujícím se procentuálním zastoupením značí rostoucí velikost krystalů tohoto polymeru. Dle záznamů z RTG analýzy se zvyšujícím se procentuálním zastoupením HDPE ve směsi klesala celková krystalinita vzorků. Výsledky získané z obou metod značí pravděpodobný růst samotných krystalů, ovšem celkové množství krystalinity klesá.

Pro širší pochopení dějů odehrávajících se ve směsích by bylo dále potřeba provést mikroskopickou analýzu směsí tak, aby byly vidět sférolity iPB-1 i HDPE.

20 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vyrobit směsi obsahující jako základní polymer izotaktický polybuten – 1 a jako příměs polymer HDPE. Polymerní příměs byla vybrána na základě naměřených dat, které jsem vypracoval ve své bakalářské práci. HDPE vykazovalo zlepšení vlastností, zejména množství konečné krystalinity ve vzorku a urychlení fázového přechodu fáze II na fázi I.

Namíchané směsi byly vyrobené pomocí technologie vstřikování za stanovených podmínek. Hodnocení výrobků vyrobených vstřikováním bylo založeno na základně mechanické zkoušky – tahové zkoušky, ITT, RTG analýze a DSC analýze. Vlastním subjektivním dojmem mohu konstatovat, že vzorky obsahující základní polymer typu PB 0300M se na vstřikovacím stroji chovaly výrazně lépe, zejména co se vyhození výrobku z dutiny týče. Tento fakt byl určitým předpokladem, jaké výsledky lze očekávat.

Co se modulu pružnosti v tahu E týče, tak všechny příměsi HDPE zvyšovaly tuto hodnotu modulu pružnosti v tahu. Přidání 30 hmot. % k základnímu polymeru PB 0110M/PB 0300M znamenalo zvýšení modulu pružnosti v tahu o více jak 50 % vůči čistému vzorku PB 0110M/PB 0300M. Tato změna vlastností při pouhém přidání 30 hmot. % HDPE má také ekonomický dopad, protože se v podstatě dá říct, že vyšší hodnoty jsou, co se modulu pružnosti v tahu týče, zbytečné, a tím pádem šetří náklady na výrobu této směsi.

Rozdíly mezi směsí obsahující PB 0110M a PB 0300M lze vysvětlit tak, že PB 0300M má kratší makromolekulární řetězec, a tedy molární hmotnost. To se potvrdilo, protože vzorky směsi obsahující základní polymer PB 0300M mají nižší hodnoty průměrné meze pevnosti v tahu σ_M . Naopak vzorky obsahující základní polymer PB 0110M mají tyto hodnoty vyšší. Zkouška pro stanovení indexu toku tavenin tuto tézi taktéž potvrdila. Vzorky obsahující PB 0300M vykazovaly vyšší hodnoty ITT než vzorky obsahující PB 0110M jako základní polymer. Vyšší hodnoty ITT znamenají nižší viskozitu polymeru, která se kladně projeví například u technologie výroby plastových dílů pomocí vstřikování.

Fázové přechody směsí PB 0110/PB 0300M do stabilní fáze I vykazovaly jednu společnou vlastnost, a to absenci indukční periody, tedy prodlevy před počátkem výrazných změn v celkové krystalinitě daného vzorku. Nedochozí ke zpomalení fázové transformace vlivem této indukční periody.

Hodnoty naměřené pomocí metody DSC jsou uvedeny v Tabulce 25 a Tabulce 26. Nejzásadnější změnou napříč všemi směsi je zvýšení teploty krystalizace iPB-1. S rostoucím podílem HDPE roste teplota krystalizace iPB-1.

Poločas fázového přechodu z fáze II na fázi I byl nejkratší u vzorků PB 0300M + 30 hmot. % HDPE. Příměs HDPE snížila tuto dobu přechodu z 36 hodin na 24 hodin. Jde o nejnižší hodnotu ze všech vzorků. Čistý polymer PB 0300M má o 4 hodiny nižší poločas fázového přechodu a dosahuje vyšších hodnot celkové krystalinity po 30 dnech od změření – 83 %. Tato hodnota je téměř o 20 % vyšší než PB 0110M.

Čisté vzorky izotaktického polybutenu-1 nebylo možné dostatečně vhodně odformovat z dutiny formy a bylo potřeba po každém cyklu manuálně vzorky vyjmout. Pro velkosériovou, automatizovanou výrobu různých produktů z tohoto druhu polymeru je to zásadní problém. Směsi s HDPE mají pozitivní vliv na výrobu produktů z iPB-1. Zlepšují také mechanické vlastnosti a zkracují dobu fázového přechodu z fáze II na fázi I iPB-1.

Jeden z cílů diplomové práce bylo ověřit, zda je možné čistý homopolymer iPB-1 vyrobit pomocí technologie vstřikování. Čistý homopolymer vyrobit lze, avšak automatizace výroby není možná. Pro plně automatizovanou výrobu produktů z iPB-1 navrhuji používat směsi s HDPE. Jako základní homopolymer PB 0300M a k homopolymeru bych volil HDPE v rozsahu příměsi 20-50 hmot. %. Vyšší hodnoty jak 50 % nezpůsobují výrazné zlepšení vlastností a výrazně neurychlují fázovou transformaci z fáze II na stabilní fázi I.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] RYBNIKÁŘ, František. Makromolekulární chemie. Brno: Vysoké učení technické, 2000. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1556-8.
- [3] ZEMAN, Lubomír. Vstřikování plastů: teorie a praxe. Praha: Grada Publishing, 2018. ISBN 9788024728186.
- [4] BRITISH PLASTICS FEDERATION. Polybutene-1 (PB-1). British Plastics Federation [online]. London [cit. 2021-09-16]. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/>
- [5] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [6] ERDEM, Hacı Bayram. The crystallization behaviour of isotactic polybutene-1. Ankara, 2002. Diplomová práce. The Institute of Engineering and science of Bilkent University. Vedoucí práce Asst. Prof. Dr. Gürhan Kalay.
- [7] PTÁČEK, Luděk, 2002. Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM. ISBN 8072042483.
- [8] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(8), 689-721 [cit. 2021-9-23]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1642549
- [9] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2007, 44(3), 377-396 [cit. 2021-9-23]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-200057353
- [10] KALAY, G. a C. R. KALAY. Structure and physical property relationships in processed polybutene-1. Journal of Applied Polymer Science [online]. 2003, 88(3), 814-824 [cit. 2021-9-23]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.11639
- [11] KRATOCHVÍL, Bohumil et al., 2014. Chemie a fyzika pevných léčiv. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-917-4.

- [12] QIU, Xing, Cunliang HU, Jingqing LI, Dinghai HUANG a Shichun JIANG. Role of conformation in crystal formation and transition of polybutene-1. CrystEngComm [online]. 2019, 21(29), 4243-4249 [cit. 2021-10-3]. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C9CE00576E
- [13] ROSATO, D.V. a Marlene G. ROSATO. Injection Molding Handbook. 3., ilustrované vydání. Berlín: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9781461545972.
- [14] ARBURG. Vstřikovací stroje - ARBURG: Spektrum služeb [online]. Brno, 2021, 2021 [cit. 2021-10-3]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/cs/cz/spektrum-sluzeb/vstrikovani/vstrikovaci-stroje/>
- [15] KUTZ, Myer. Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials. 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2017. ISBN 9780323390408.
- [16] OLABISI, Olagoke a Kolapo ADEWALE, ed., 2016. Handbook of Thermoplastics [online]. 2. Boca Raton: CRC Press, 1012 s. [cit. 2022-01-16]. ISBN 9780429101625. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/b19190>
- [17] MYEONGKYU, Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications. Oakville: CRC Press, 2017. ISBN 9781315361970.
- [18] AKASH, Muhammad Sajid Hamid a Kanwal REHMAN. Essentials of Pharmaceutical Analysis. Faisalabad, Pakistán: Springer Nature Singapore Pte, 2020. ISBN 978-981-15-1546-0.
- [19] ČSN EN ISO 1133-1, 2011. Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- [20] RILEY, A., EMBLEM, Anne a Henry EMBLEM, ed., 2012. 14 - Plastics manufacturing processes for packaging materials. Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes [online]. Sawston: Woodhead Publishing, s. 310-360 [cit. 2021-10-23]. ISBN 9781845696658. Dostupné z: doi.org/10.1533/9780857095701.2.310.
- [21] Kapilární plastometr LMI 5000, 2021. Azurr-Technology, s.r.o.: Laboratorní systémy [online]. Dolní Bečva [cit. 2021-10-23]. Dostupné z: <https://www.azurr-tech.cz/produkty/dynisco/polymer-test/laboratorni-systemy/kapilarni-plastometr-lmi-5000>
- [22] MORRIS, Barry A., 2016. The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use. Oxford, UK: William Andrew, 744 s. ISBN 9780323243254.

[23] NWABUNMA, Domasius a Thein KYU, ed., 2008. Polyolefin Blends: Wiley Series on Polymer Engineering and Technology. Hoboken (New Jersey): John Wiley. ISBN 9780470198971.

[24] LYONDELLBASELL, 2021. PB-1 GRADES IN SEAL PEEL AND RECLOSABLE PACKAGING. Polybutene-1: LyondellBasell [online]. Rotterdam [cit. 2021-11-22]. Dostupné z: https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/polymers-technical-literature/pb_1toppyl_brochure_eu.pdf

[25] LYONDELLBASELL, 2021. PB-1 PIPE BROCHURE. Polybutene-1: LyondellBasell [online]. Rotterdam [cit. 2021-11-22]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/polymers-technical-literature/pb-1-pipe-brochure.pdf>

[26] KALAY, G. a C. R. KALAY, 2003. Compounding and Injection Molding of Polybutene-1/Polypropylene Blends. Journal of Applied Polymer Science. 2003(88), 806-813. Dostupné z: doi:10.1002/app.11617

[27] NEUHÄUSL, Emil, 2010. Vady výstříků: 3. díl: Vady vzhledové. MM Průmyslové spektrum [online]. Praha [cit. 2021-12-04]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vady-vystriku-3-dil-vady-vzhledove>

[28] Technical Data Sheet of Topyl PB 0110M Polybutene-1. LyondellBasell Industries | LyondellBasell [Materiálový list ve formátu PDF]. [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Topyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>

[29] Technical Data Sheet of Koattro PB 0300M Polybutene-1. LyondellBasell Industries | LyondellBasell [Materiálový list ve formátu PDF]. [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://productsafety.lyondellbasell.com/DirectRequest?ResponseTypeGuid=f1e32c20-d810-4db0-b25e-8e23a59f3733&ProductGuid=c56b4d40-fd97-4f33-8d06-a7f66537e1d6>

[30] PE-HD LITEN® VB 33. ORLEN Unipetrol [Materiálový list ve formátu PDF]. [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: https://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/PetrochemickeProdukty/Polyolefiny/Technical%20datasheet/Technical%20datasheet%20LITEN%20VB%2033_cz_01.pdf

[31] ČSN EN ISO 527-2 (640604), 2012. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

[32] ČSN EN ISO 527-1 (640604), 2020. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Obecné principy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Akrilonitril-butadien-styren	
Be	Berilium	
CO ₂	Oxid uhličitý	
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie	
EVA	Etylenvinylacetát	
EMA	Etylen-methakrylát	
E	Modul pružnosti v tahu	[Pa]
EP	Epoxidová pryskyřice	
HDPE	Vysokohustotní polyetylen	
ITT	Index toku taveniny	[g/10 min]
IP	Indukční perioda	[h]
iPB-1	Izotaktický polybuten – 1	
iPP	Izotaktický polypropylen	
KE	Kinetická energie	[J]
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen	
M _w	Molekulová hmotnost	[kg·mol ⁻¹]
MVR	Melt Volume Rate	
MFR	Melt Flow Rate	
PB 0110M	Izotaktický polybuten-1, delší mol. řetězec	
PB 0300M	Izotaktický polybuten-1, kratší mol. řetězec	
P4MP1	poly(4-methylpentan-1)	
PF	Fenolformaldehydová pryskyřice	
PE	Polyetylen	
PS	Polystyren	
PP	Polypropylen	

PMMA	Polymethylmetakrylát	
PC	Polykarbonát	
PUR	Polyuretan	
RTG	Rentgen	
r	Poločas fázového přechodu	[h]
UHMWPE	Ultravysokomolekulární polyetylen	
σ_M	Modul pevnosti v tahu	[Pa]
Θ	Difrakční úhel	[°]
X_c	Hmotnostní podíl krystalické fáze	[kg/m ³]
ρ	Hustota vzorku o neznámé krystalinitě	[kg/m ³]
ρ_c	Hustota ideálního krystalu	[kg/m ³]
ρ_a	Hustota ideální amorfni fáze	[kg/m ³]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Základní rozdělení polymerů [1]	12
Obrázek 2 Uspořádání substituentů v řetězci [1]	14
Obrázek 3 Druhy síťování polymerů.....	17
Obrázek 4 Struktura polybutenu-1 [15].....	21
Obrázek 5 Druhy pojivových systémů [22]	23
Obrázek 6 Potravinářské obaly [24].....	24
Obrázek 7 Přenos zvuku v pevných látkách [25]	25
Obrázek 8 Vodovodní rozvody z iPB-1 [25]	26
Obrázek 9 Hmotnost potrubí a hydrodynamická účinnost [25].....	26
Obrázek 10 Tahová křivka iPB-1 ve srovnání s ostatními polyolefiny [15].....	28
Obrázek 11 Rozdělení hlavních sekcí vstřikovacího stroje [13].....	30
Obrázek 12 Řez částmi vstřikovacího stroje [13]	31
Obrázek 13 Schéma vzniku rentgenového záření [17].....	43
Obrázek 14 Schéma DSC [18]	45
Obrázek 15 DSC křivky [18].....	47
Obrázek 16 Kapilární plastometr LMI 5000 [22].....	49
Obrázek 17 Zkušební těleso typu 1A [31]	57
Obrázek 18 Zkušební těleso typu 1A ve vstřikovací formě	58
Obrázek 19 Tahová zkouška pro PB 0110M	67
Obrázek 20 Tahová zkouška pro PB 0110M + 30 hmot. % HDPE.....	69
Obrázek 21 Tahová zkouška pro PB 0110M + 50 hmot. % HDPE.....	71
Obrázek 22 Tahová zkouška pro PB 0110M + 70 hmot. % HDPE.....	73
Obrázek 23 Tahová zkouška pro PB 0300M	75
Obrázek 24 Tahová zkouška pro PB 0300M + 30 hmot. % HDPE.....	77
Obrázek 25 Tahová zkouška pro PB 0300M + 50 hmot. % HDPE.....	79
Obrázek 26 Tahová zkouška pro PB 0300M + 70 hmot. % HDPE.....	81
Obrázek 27 Podíl fází směsi PB 0110M "čistý"	89
Obrázek 28 Podíl fází směsi PB 0110M + 30 hmot. % HDPE.....	90
Obrázek 29 Podíl fází ve směsi PB 0110M + 50 hmot. % HDPE	91
Obrázek 30 Podíl fází směsi PB 0110M + 70 hmot. % HDPE.....	92
Obrázek 31 Podíl fází polymeru PB 0300 "čistý"	94
Obrázek 32 Podíl fází směsi PB 0300M + 30 hmot. % HDPE.....	95
Obrázek 33 Podíl fází směsi PB 0300M + 50 hmot. % HDPE.....	96
Obrázek 34 Podíl fází směsi PB 0300M + 70 hmot. % HDPE.....	97

Obrázek 35 *DSC záznam PB 0110M vyhodnocený pomocí programu STARe Evaluation Software* 100

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 <i>Krystalické fáze</i>	28
Tabulka 2 <i>Vybrané vlastnosti polymeru Toppyl PB 0110M [28]</i>	51
Tabulka 3 <i>Vybrané vlastnosti polymeru PB 0300M [29]</i>	52
Tabulka 4 <i>Vybrané vlastnosti polymeru LITEN VB 33 [30]</i>	53
Tabulka 5 <i>Seznam směsí</i>	55
Tabulka 6 <i>Rozměry zkušebního tělesa 1A [31]</i>	57
Tabulka 7 <i>Výchozí vstřikovací parametry</i>	62
Tabulka 8 <i>Vstřikovací parametry po první úpravě</i>	63
Tabulka 9 <i>Finální vstřikovací parametry</i>	64
Tabulka 10 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0110M</i>	66
Tabulka 11 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 30 hmot. % HDPE</i>	68
Tabulka 12 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 50 hmot. % HDPE</i>	70
Tabulka 13 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0110M + 70 hmot. % HDPE</i>	72
Tabulka 14 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0300M</i>	74
Tabulka 15 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 30 hmot. % HDPE</i>	76
Tabulka 16 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 50 hmot. % HDPE</i>	78
Tabulka 17 <i>Naměřené hodnoty pro PB 0300M + 70 hmot. % HDPE</i>	80
Tabulka 18 <i>Průměrné protažení zkušebních vzorků ΔL v %</i>	82
Tabulka 19 <i>Tabulka průměrných naměřených hodnot modulu pružnosti a meze pevnosti</i> .	82
Tabulka 20 <i>Tabulka naměřených hodnot ITT pro PB 0110M</i>	85
Tabulka 21 <i>Tabulka naměřených hodnot ITT pro PB 0300M</i>	86
Tabulka 22 <i>Tabulka naměřených hodnot ITT pro LITEN PND 33-300</i>	87
Tabulka 23 <i>Naměřené hodnoty pro směsi obsahující PB 0110M</i>	93
Tabulka 24 <i>Naměřené hodnoty pro směsi obsahující PB 0300M</i>	98
Tabulka 25 <i>Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace vzorků homopolymerů iPB-1</i>	99
Tabulka 26 <i>Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace pomocí DSC</i>	101