

Recyklace ozářených polymerů

Bc. Romana Lamborová

Diplomová práce
2009

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Romana LAMBOROVÁ

Studijní program: N 3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: Výrobní inženýrství

Téma práce: Recyklace ozářených polymerů

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerži na dané téma**
- 2. Připravte polymerní materiály mletím pro výrobu zkušebních tělísek**
- 3. Provedte výrobu zkušebních tělísek vstřikováním na stroji Arburg 420C**
- 4. Provedte mechanické zkoušky**
- 5. Vyhodnoťte naměřené výsledky**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1.vyd. Praha: SNTL, 1987. 308 s.

[2] HORÁK, Z., KRUPKA, F. Fyzika, svazek 2. 2.vyd. Praha: SNTL, 1976. 1130 s.

[3] SLAVÍČEK, E., WAGNER, J. Fyzika pro chemiky. 1.vyd. Praha: SNTL, 1971. 700 s.

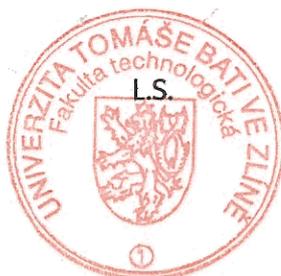
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Zdeněk Holík**
Ústav výrobního inženýrství

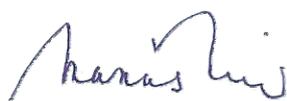
Datum zadání diplomové práce: **20. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **20. května 2009**

Ve Zlíně dne 16. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Náplní diplomové práce je studium možností využití výrobků z ozářených polymerů po skončení jejich životnosti.

Součástí studie je teoretická část zabývající se danou problematikou a praktická část popisující přípravu materiálu, jeho směsí s ozářeným materiálem, vstřikování zkušebních těles a samotné zkoušky. Základní materiál, nízkohustotní polyetylen (LDPE), byl smíchán s ozářeným LDPE v určených poměrech. Studie sleduje změnu mechanických vlastností u LDPE zejména proto, že se s výhodou využívá síťovatelnost polyolefinů, bez nutnosti použití síťovacího činidla.

Klíčová slova: polymery, nízkohustotní polyetylen, síťování, ozařování, recyklace, vstřikování, tahová zkouška

ABSTRACT

The master thesis concentrates on a study of the possible use of irradiated polymer products after their lifetime period. The thesis is divided into two parts. The theoretical part deals with the issue and the practical part describes the preparation of material and its mixture with the irradiated material, injection of specimens and the tests themselves. The basic material, a low density polyethylene (LDPE) was mixed with the irradiated LDPE in the given proportion. The main advantage of polyolefins is their crosslinking ability without the need of the crosslinking agent. As a result, the change of LDPE mechanical properties was studied.

Keywords: Polymer, Low Density Polyethylene, Crosslinking, Irradiation, Recycling, Injection Moulding, Tensile Test

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce, Ing. Zdeňku Holíkovi za odbornou pomoc a cenné rady při zpracování diplomové práce a vyhodnocování výsledků, dále Ing. Michalu Daňkovi, Dr. Alfredu Zyballovi a Dipl.-Ing. (BA) Udo Biedermannovi, za firmu BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG za odbornou konzultaci a seznámení s danou problematikou a v neposlední řadě Ing. Vladimíru Šumberovi za technickou podporu při zpracování praktické části diplomové práce.

*Pták je jeden, jenž rodí se znova a plodí sám sebe.
fénixem ho zvou. (...)
Ten, když století pět svým životem vyplní dlouhým,
na větvích temného dubu neb vršku houpavé palmy
hnízdo smrti si upraví drápy a zobákem čistým.
Kousky libého nardu a byliny vonné tam stele,
skořici rozdrobenou v ně s myrhou žlutavou vmísí,
nahoru ulehne sám a na vůních končí svůj život.
Potom prý z otcova těla se mladý fénix zas rodí,
který má žítí též po tolik let, co otec žil jeho.*

*(detailní technologický popis starověké recyklace, pravzoru všech recyklací: zrození
Fénixe z vlastního popela)*

Publius Ovidius Naso: Proměny (Metamorphoses). Praha: Svoboda, 1974, XV, 392nn.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ PLASTŮ	10
1.1 DĚLENÍ PLASTŮ	11
1.2 ZÁKLADNÍ POJMY	14
1.3 POLYOLEFINY.....	17
1.3.1 Polyetylén.....	18
2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	21
2.1 SÍŤOVÁNÍ ELEASTOMERŮ NA BÁZI 1, 3 – DIENŮ SÍROU.....	22
2.2 SÍŤOVÁNÍ POLYOLEFINŮ A POLYSILOXANŮ PEROXIDY.....	23
2.3 SÍŤOVÁNÍ KYSLÍKEM	24
2.4 DALŠÍ ZPŮSOBY SÍŤOVÁNÍ	24
2.5 RADIČNÍ SÍŤOVÁNÍ	25
2.5.1 Zlepšení mechanických vlastností radiačně síťovaných plastů.....	26
2.5.2 Zlepšení tepelných vlastností radiačně síťovaných plastů	27
2.5.3 Zlepšení chemických vlastností radiačně síťovaných plastů	28
3 DRUHY ZÁŘENÍ	30
3.1 ELEKTROMAGNETICKÉ SPEKTRUM	30
3.1.1 Radiové vlny a mikrovlny.....	31
3.1.2 Infračervené záření.....	31
3.1.3 Viditelné světlo	31
3.1.4 Ultrafialové záření.....	31
3.1.5 Rentgenové záření.....	32
3.1.6 Záření gama.....	32
3.1.7 Záření alfa	33
3.1.8 Záření beta.....	33
3.1.9 Neutronové záření	34
3.2 ROZDÍLY MEZI ZÁŘENÍM BETA A ZÁŘENÍM GAMA	34
4 PLNIVA	36
4.1 TVAR A VELIKOST ČÁSTIC, DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC.....	37
4.2 POUŽITÍ PLNIV PRO LDPE	37
4.2.1 Uhličitan vápenatý	38
4.2.2 Mastek	38
4.2.3 Skelná vlákna	38
4.2.4 Azbest.....	38
4.2.5 Další typy plniv	38
5 DRUHOTNÉ ZPRACOVÁNÍ ODPADU Z PLASTŮ	39
5.1 MECHANICKÉ ÚPRAVY ODPADU	39
5.2 TERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ PLASTOVÉHO ODPADU	41
6 MECHANICKÉ ZKOUŠKY MATERIÁLU	45
6.1 MECHANICKÉ ZKOUŠKY STATICKÉ	46
6.1.1 Zkouška tahem (trhací)	47
II PRAKTICKÁ ČÁST	53

7	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	54
8	POUŽITÝ MATERIÁL.....	55
8.1	VŠEOBECNÉ INFORMACE	55
8.2	APLIKACE A ZPRACOVÁNÍ	55
8.3	SKLADOVÁNÍ A MANIPULACE	55
8.4	SÍTOVÁ ANALÝZA.....	56
8.5	MLETÍ MATERIÁLU BRALEN VA 20-60 SE SÍTOVOU ANALÝZOU	57
9	SÍŤOVÁNÍ MATERIÁLU	58
9.1	PROČ SÍŤOVAT POLYETYLEN?.....	58
9.2	SÍŤOVÁNÍ PRÁŠKOVÉHO LDPE BRALEN VA 20 - 60.....	59
10	VSTŘIKOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	61
11	MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES	64
11.1	ZKOUŠKA TAHEM	64
12	STATISTICKÉ VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ.....	66
13	VYHODNOCENÍ ZKOUŠKY TAHEM A DISKUZE VÝSLEDKŮ	67
13.1	ZKOUŠKA TAHEM PŘI POKOJOVÉ TEPLOTĚ $T = 23^{\circ}\text{C}$	67
13.1.1	Diskuze výsledků tahové zkoušky při $T=23^{\circ}\text{C}$	68
13.2	ZKOUŠKA TAHEM PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ $T= 80^{\circ}\text{C}$	71
13.2.1	Diskuze výsledků tahové zkoušky při $T=80^{\circ}\text{C}$	72
13.3	ZKOUŠKA TAHEM PŘI SNÍŽENÉ TEPLOTĚ $T=-30^{\circ}\text{C}$	75
13.3.1	Diskuze výsledků tahové zkoušky při $T=-30^{\circ}\text{C}$	76
	ZÁVĚR	79
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	80
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	82
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK.....	88
	SEZNAM PŘÍLOH.....	89

ÚVOD

Se zvyšujícím se trendem využívání materiálů z plastů a požadavků na jejich vlastnosti, jak z ekonomického hlediska, tak z hlediska jejich použití, vyvstává otázka jejich opětovného využití po uplynutí doby jejich životnosti.

Recyklovatelnost těchto materiálů je však v některých případech omezená. U druhotného zpracování termoplastických materiálů, které jsou po zpracování opět tavitelné, existuje řada způsobů jejich dalšího využití. Problém nastává při druhotném zpracování materiálů, u kterých technologickým zpracováním na finální výrobek dochází k vytváření prostorové sítě, vytvrzování u reaktoplastů, nebo vulkanizace u kaučukových směsí.

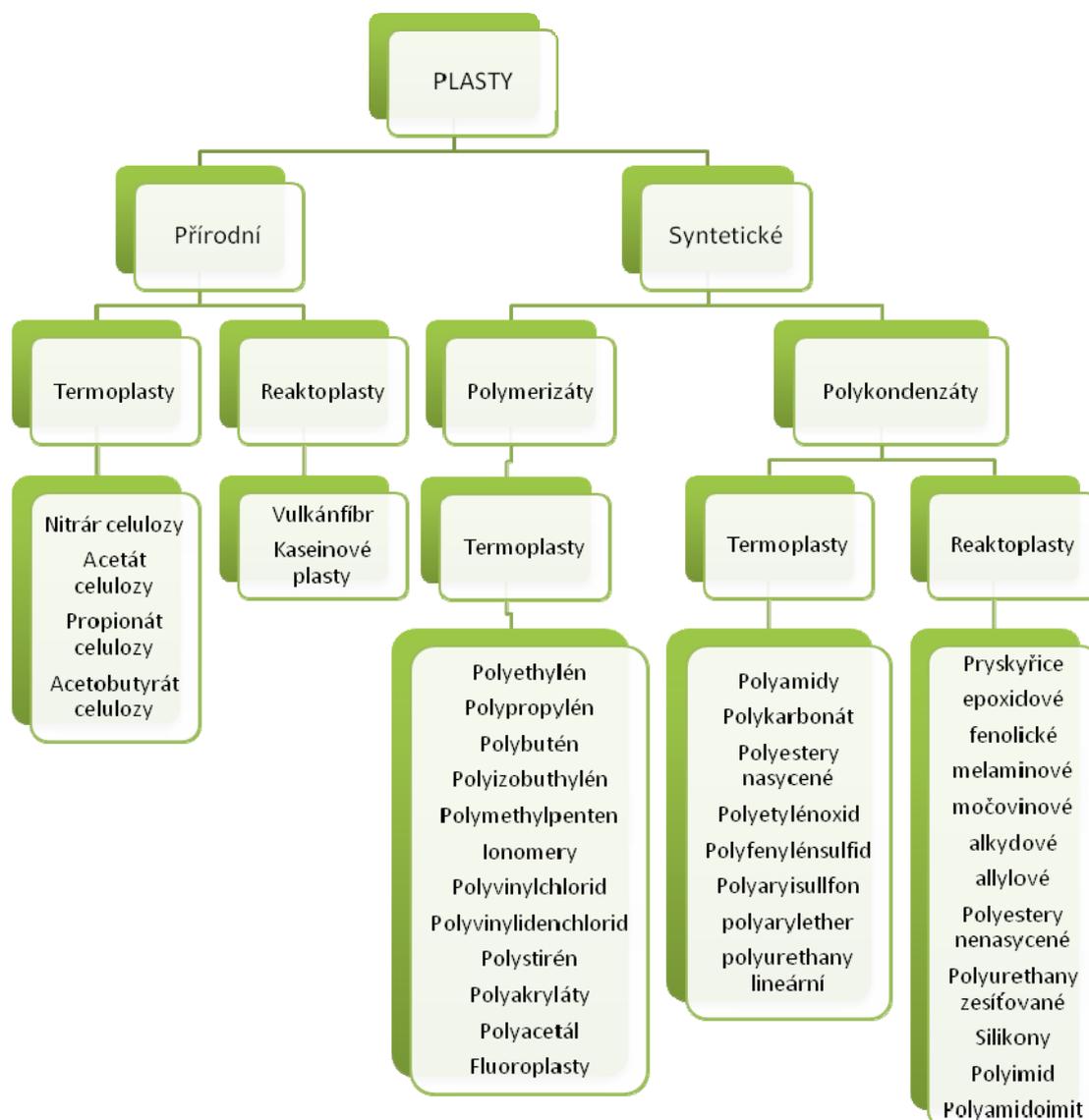
K vytváření prostorové sítě dochází i při použití radiačního síťování, které se využívá ke zvýšení celé řady vlastností polymerních materiálů, jak mechanických, chemických i teplotních. Toho lze s velkou výhodou využít k síťování běžně používaných materiálů a jejich následné náhradě za dražší materiály konstrukční a materiály pro speciální účely.

Změna vlastností po radiačním síťování s sebou nese otázku opětovného zpracování těchto materiálů. Jelikož vlivem zesíťování se původně termoplastický materiál stává termoelastickým, uzavírá se analogicky možnost přímé recyklace replastifikací.

Ze zkušeností z praxe lze tyto materiály úspěšně využívat ve formě jemně namletého prášku. Takto rozemletý materiál (výrobky), které prošli radiačním síťováním, lze přimíchávat do původního materiálu a ze vzniklých směsí vyrábět nové výrobky bez pozorovatelné ztráty kvality.

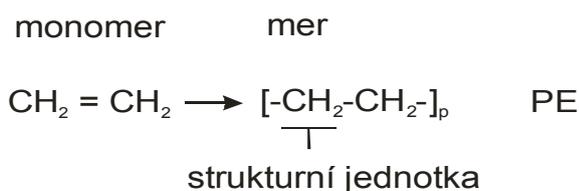
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ PLASTŮ



Obr. 1 Schéma rozdělení přírodních a syntetických polymerů

Polymer je název vycházející z řeckého POLY – mnoho a MEROS – část. Jde o látku vznikající z mnoha dílu jednodušší sloučeniny – MONOMER, z řeckého MONOS – jediný, která se pravidelně opakuje a vytváří tak makromolekulu. Makromolekulární látky se tedy skládají ze strukturní jednotky, což je nejjednodušší opakující se část řetězce a meru, tj. opakující se jednotka tvořící základní část struktury.



Obr. 2 Struktura makromolekulární látky

p – polymerační stupeň (počet merů v řetězci)

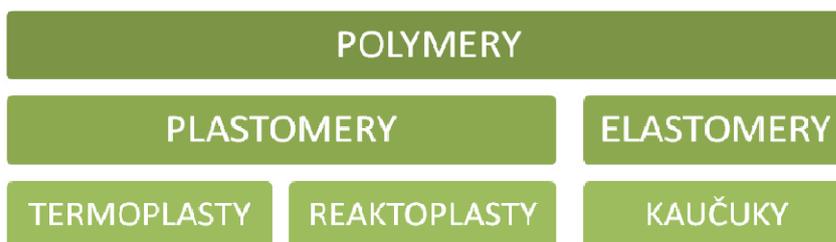
Výhodou použití polymerních materiálů je náhrada za dražší materiály a za materiály, které běžně používáme z přírodních zdrojů, jejichž nedostatek se však neustále zvyšuje. Díky jejich tvarovatelnosti lze dosáhnout požadovaný tvar výrobku snadným zpracováním. Mezi další jejich pozitivní vlastnosti patří malá měrná hmotnost, dobré izolační vlastnosti, odolnost proti korozi.

Nevýhodou je jejich omezená teplotní použitelnost, komplikovaná regenerace, tvorba a přetváření elektrostatického náboje, neekonomičnost oprav používaných výrobků, relativně nízká tuhost výrobků.

Přidáním aditiv do základního polymerního materiálu získáváme plast, jehož zpracováním vzniká plastový výrobek. Používáním a působením vnějších vlivů vznikne použitý plastový výrobek, jehož další využití je nutné řešit následně recyklací, regenerací, apod. [16]

1.1 Dělení plastů

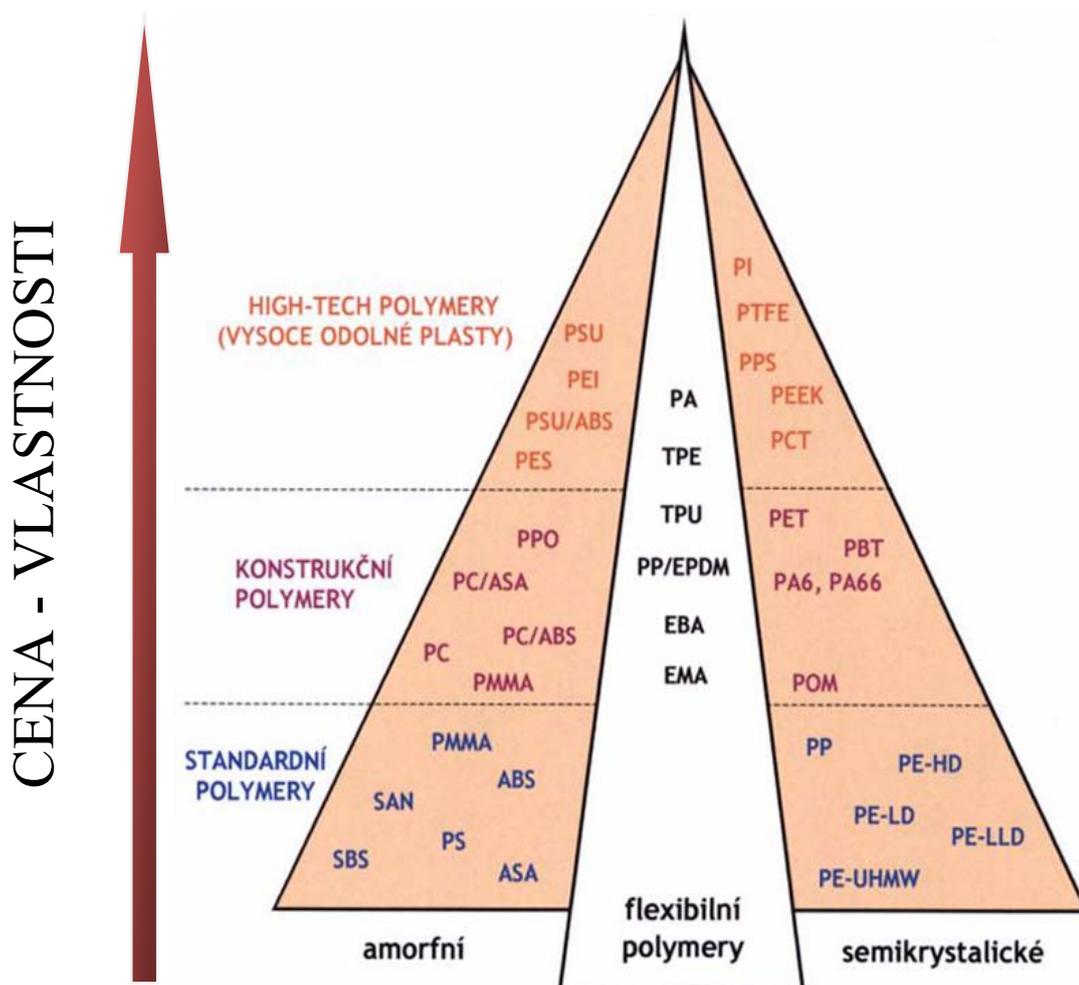
Podle technických vlastností rozdělujeme polymery na elastomery a plastomery. Podle změny vlastností s teplotou na termoplasty a reaktoplasty.



Obr. 3 Základní rozdělení polymerů

Podle modulu pružnosti na elastomery vykazující vysokou elasticitu a nízký modul, plasty s nízkým modulem pružnosti (do 1 GPa) ohebné a plasty s vyšším a vysokým modulem pružnosti – konstrukční a tuhé plasty.

Podle nejvhodnějšího použití dělíme plasty používané na výrobu běžných spotřebních předmětů různé tuhosti včetně konstrukčních dílů – lineární, zesítené, krystalické, amorfnní, polymery k výrobě vysoce elastických předmětů v teplotním rozsahu -80 až +140°C, polymery na výrobu vláken, polymery pro výrobu nátěrových hmot a polymery pro speciální účely.



Obr. 4 Rozdělení polymerů dle jejich aplikace, nadmolekulární struktury a ceny

Podle chemického složení můžeme polymery rozdělit:

Tab. 1 Polymery obsahující prvky C, H

Polyolefiny	Polyetylén	PE
	Polypropylén	PP
	Polybutén	PB
Polystyrény	Polystyrén	PS
	Houževnatý polystyrén	HIPS

Tab. 2 Polymery obsahující prvky C, H, Cl, F

Chlorované	Polyvinylchlorid	PVC
	Polyvinylidenchlorid	PVDC
Fluorované	Polyvinylidenfluorid	PVDF
	Polytetrafluoretylén	PTFE

Tab. 3 Polymery obsahující prvky C, H, O

Polyestery	Polyetyléntereftalát	PET
	Polykarbonát	PC
Akryláty	Polymethylmetakrylát	PMMA

Tab. 4 Polymery obsahující prvky C, H, O, N

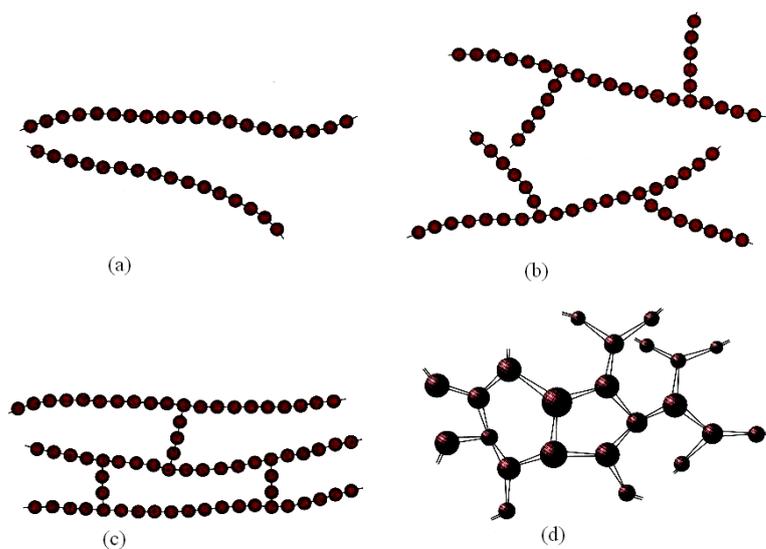
Polyamidy	Polyamid 6	PA 6
	Polyamid 66	PA 66
Polyuretany	Polyuretan	PUR

1.2 Základní pojmy

Spojováním strukturních jednotek vznikají makromolekulární látky. Děje se tak pomocí tzv. polyreakcí. Každá strukturní jednotka musí mít minimálně dvě místa schopná chemicky reagovat s dalšími molekulami. Reakce schopná je například karboxylová skupina - COOH nebo alkoholová skupina - OH. Při dvou reakčních místech v molekule jsou molekuly schopné chemicky se vázat se dvěma sousedními molekulami. Tak vznikají lineární molekuly ve tvaru řetězce a hmota se nazývá lineární polymer. Mezi těmito pružnými řetězci působí slabé Van der Waalsovy vazby (patří sem polyetylén, polyvinylchlorid, polystyrén, polymetylmakrylát, nylon a též např. fluorokarbyny).

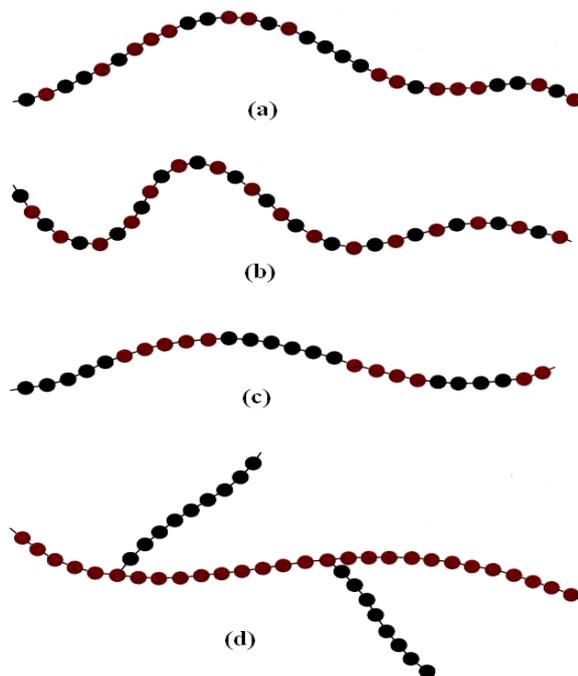
Polymery s makromolekulami, vyznačující se hlavním řetězcem, z něhož vystupují postranní větve, se nazývají rozvětvené polymery. Celá struktura má menší hustotu, než lineární polymery.

Sousední řetězce polymerů, které jsou mezi sebou propojeny články vázány pomocí silné kovalentní vazby, se nazývají polymery se zkříženými články. Sem patří různé elastické materiály, jako je např. přírodní i syntetický kaučuk. Při třech a více reakce schopných místech se mohou strukturní jednotky spojovat také směrem do prostoru a vznikají prostorově zesíťované molekuly, zesíťovaný polymer. Tyto polymery mají díky svým zesíťovaným molekulám jiné fyzikální a chemické vlastnosti než polymery lineární. Patří sem epoxidy a fenolformaldehydy.



Obr. 5 Struktura polymerů a) lineární; b) rozvětvená; c) se zkříženými články; d) zesíťovaná

Polymery vznikající polymerací více, než jednoho druhu monomerů, jsou nazývány kopolymery. Monomery se mohou střídát buď náhodně, nebo střídavě. Vznikají tak různé struktury kopolymerů – náhodná, alternující, statistická, roubovaná.



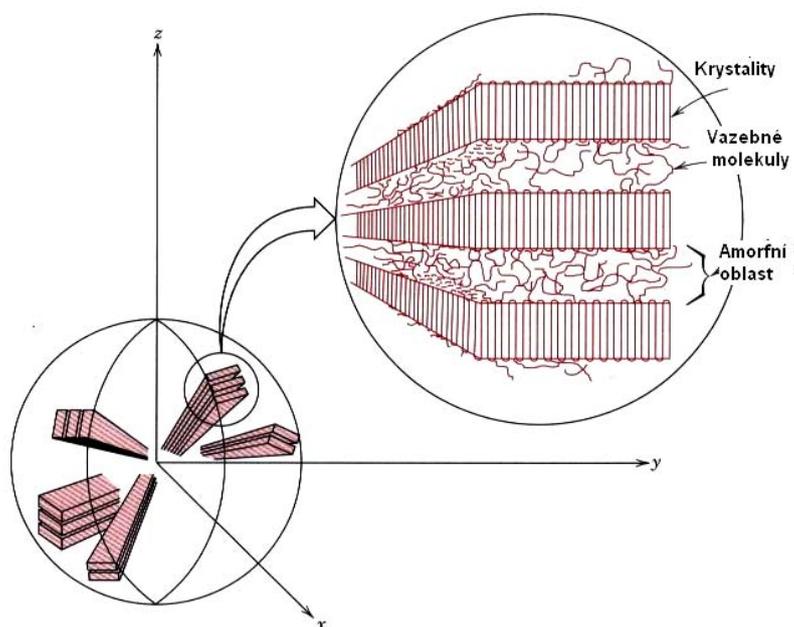
Obr. 6 Struktura kopolymerů- a) náhodná;
b) alternující; c) statistická; d) roubovaná

Důležitým pojmem při výrobě je rovněž polymerační stupeň. Toto číslo vyjadřuje počet opakujících se základních jednotek (monomerů) v řetězci molekuly a u pevných látek nabývá hodnot kolem stovek až tisíců. Samozřejmě všechny řetězce nejsou stejně dlouhé. Jejich polymerační stupeň kolísá kolem jedné hodnoty, které říkáme střední polymerační stupeň. Označujeme jej písmenem n .

Polymerační stupeň zásadně ovlivňuje vlastnosti dané látky. Čím je hodnota polymeračního stupně (molekulové hmotnosti) vyšší, tím je polymer tužší, odolnější proti nárazům, ale po roztavení je hůře tvárný.

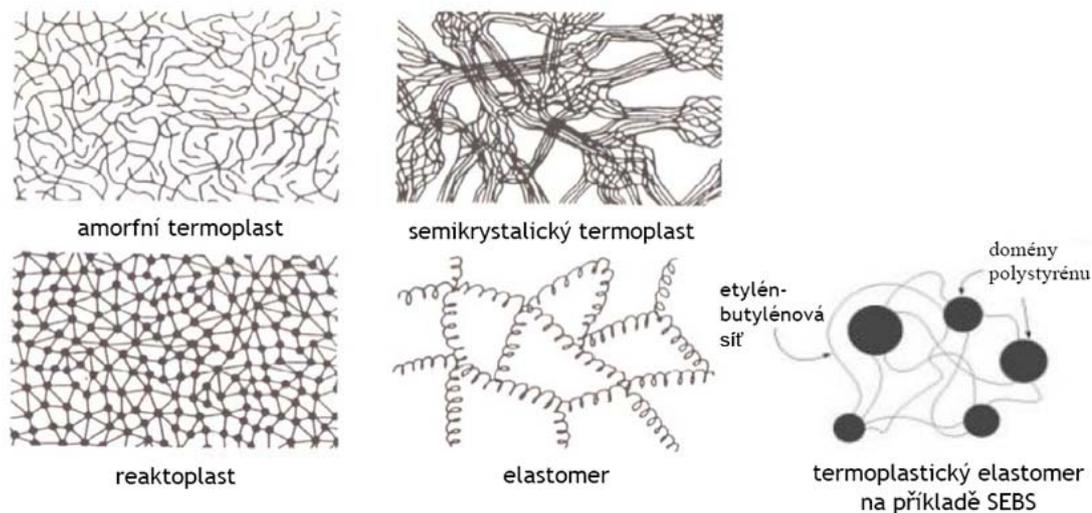
Velká délka makromolekul je na překážku jejich úplné krystalizaci. Přesto i u polymerů pozorujeme krystalický stav takový, že makromolekuly jsou pravidelně uspořádány v omezeném objemu. Plasty vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Ten se

označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí, uložených mezi oblastmi amorfními. Nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Patří sem PE, PP, PA, PTFE, POM, atd. Jsou mléčně zakalené, index lomu je větší oproti amorfním plastům, jsou charakterizovány houževnatostí materiálu, pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Použitelnost semikrystalických plastů je do teploty tání T_m . Mnohé polymery, krystalizující z taveniny, vytvářejí tzv. sférolity, které mají, jak zní jejich název, kulovitý tvar.



Obr. 7 Sférolit semikrystalického polymeru

Amorfni plasty jsou takové, kde makromolekuly zaujímají zcela nahodilou pozici. Patří sem např. PS, PMMA, PC, apod. Jsou charakteristické tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností, modulem pružnosti a jsou vzhledem k nízkému indexu lomu (1,4 až 1,6) průhledné, resp. dle propustnosti světla čiré (92 % propustnosti světla), transparentní anebo průsvitné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti α je menší než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfních polymerů je do teploty zesklnění T_g .



Obr. 8 Nadmolekulární struktura polymerů

Termoplasty jsou látky, které působením tepla měknou, stávají se plastické, mohou se tvarovat. Po ochlazení opět tvrdnou, beze změny jejich chemického složení. Tyto přeměny jsou vratné.

Reaktoplasty se působením tepla chemicky mění, tvrdnou, po vytvrzení se jejich tvar teplem nemění, do plastického stavu je již nelze převést. Tyto přeměny jsou tedy nevratné.

Elastomery působením tepla měknou a lze je tvářet, avšak jen omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci, prostorovému zesíťování struktury, tj. vulkanizaci.

U elastomerů na bázi termoplastů nedochází ke změnám chemické struktury, proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat teoreticky bez omezení, probíhá zde pouze fyzikální děj.

1.3 Polyolefiny

Pod pojmem polyolefinů rozumíme homopolymery a kopolymery olefinů neboli alkenů, tj. uhlovodíků, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. K nejdůležitějším patří homopolymery a kopolymery etylénu a propylenu a homopolymery 1-butenu.

1.3.1 Polyetylén

Polyetylén je bílá hořlavá látka, bez chuti a bez zápachu. Má vzhled parafínu a voskový omak. Za pokojové teploty je tuhý, v tenčí vrstvě ohebný. Suroviny pro výrobu etylénu jsou ropné benzinové frakce, zemní plyn, koksárenský plyn a hydrogenace acetylénu.

Mezi významné vlastnosti polyetylénu patří vysoká houževnatost a tažnost, velmi dobré elektroizolační vlastnosti, velmi nízká nasákavost, vysoká chemická odolnost, minimální vodopropustnost, homologace pro styk s potravinami.

Použití nachází jako obalový materiál, trubky na rozvod plynu, studené vody, homogenní desky k výrobě nádrží, sudů, přepravek, galvanizačních van, vysokonapěťových kabelů, stolů a obkladů stěn v hygienickém prostředí, zátěžových stolů, součásti dopravníků a přepravních linek, k opracování na CNC, vykládání rypadel, násypek, sil a tyče k dalšímu opracování.

Rozeznáváme dva základní typy polyetylénu:

- Lineární - vysokohustotní **HDPE** (High-Density Polyethylene)
- Rozvětvený - nízkohustotní **LDPE** (Low-Density Polyethylene)

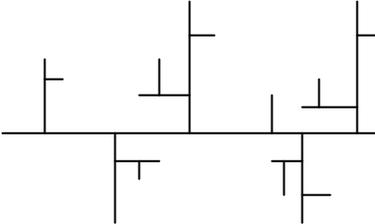
Dále se můžeme setkat s polyetylénem o střední hustotě **MDPE** (Middle-Density Polyethylene), lineárním nízkohustotním polyetylénem **LLDPE** (Linear-Low-Density Polyethylene) a polyetylénem o velmi vysoké hustotě **UHMWPE** (Ultra High Molecular Weight Polyethylene).

UHMWPE se používá například k výrobě kluzných vodících elementů, ložisek, šneků vytlačovacích strojů, součásti kloubních protéz, lisovacích forem na keramiku.

Krystalinita HDPE je 65 až 95% (LDPE 50 až 75%). Má dobré tokové vlastnosti, výborné dielektrické vlastnosti. Oproti LDPE vyšší mechanické vlastnosti, vyšší odolnost vůči rozpouštědlům (HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃) a vůči vroucí vodě.

Používá se pro vstřikované výrobky denní potřeby (nádoby, koše, lahve, atd.), dále pro trubky, desky, velkoobjemové nádoby, folie i velmi tenké – MIKROTEN, orientované pásy, pytle.

Tab. 5 Vlastnosti lineárního (HDPE) a rozvětveného (LDPE) polyetylénu

Typ polyetylénu a jeho vlastnosti	Schéma větvení makromolekul
LDPE – rozvětvený, nízkohustotní polyetylén	
<p>Měkčí, ohebnější</p> <p>Lepší rázová i vrubová houževnatost při nízkých teplotách</p> <p>Hustota $\rho = 915$ až 930 kg.m^{-3}</p> <p>Nížší teplota tání $T_m = 105$ až $110 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Nížší pevnost $\sigma = 8$ až 10 MPa</p> <p>Nížší modul pružnosti $E = 100$ až 200 MPa</p>	
HDPE – lineární, vysokohustotní polyetylén	
<p>Tvrďší, tužší, nepatrně křehčí</p> <p>Hustota $\rho = 940$ až 970 kg.m^{-3}</p> <p>Vyšší teplota tání $T_m = 130$ až $135 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>Vyšší pevnost $\sigma = 20$ až 30 MPa</p> <p>Vyšší modul pružnosti $E = 700$ až 1000 MPa</p>	

HDPE se zpracovává vstřikováním, vytlačováním a vyfukováním. Jeho nevýhodou je náchylnost ke korozi za napětí v tenzoaktivním prostředí, poměrně nízké mechanické vlastnosti (není konstrukční materiál). V ČR jej vyrábí Chemopetrol, a.s. Litvínov – LITEN. [1]



Obr. 9 Příklady použití LDPE a HDPE

2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Síťování polymerů je spojování polymerních řetězců v dlouhé makromolekuly, za použití síťovacího činidla. Potřebné množství síťujícího činidla je tím menší, čím větší je relativní molekulová hmotnost polymeru. Většina makromolekulárních látek je polydisperzní, což znamená, že jde o systém obsahující částice mnoha různých velikostí. Při zvyšování počtu míst zesíťení v systému se zmenšuje obsah rozpustného podílu.

Zesíťení makromolekulárních látek vede ke zhoršení rozpustnosti a tavitelnosti, zvýšení tvarové stálosti za tepla i odolnosti vůči chemikáliím, snížení permeability a zlepšení elektroizolačních vlastností, zvláště za zvýšené teploty. Čím hustší je zesíťení, tím obtížněji vnikají do polymeru nízkomolekulární látky. Klesá bobtnavost, navlhavost a extrahovatelný podíl.

Vznik prostorově zesíťených struktur vzniká různými způsoby, např.:

1. Polykondenzací nebo polyadící tří- a vícefunkčních monomerů
2. Kopolymerací monomerů, z nich alespoň jeden má vyšší funkčnost než 2
3. Zabudováním můstků mezi lineární makromolekuly
4. Zesíťováním vzájemnou reakcí makromolekul s vhodnými funkčními skupinami

Při přípravě zesíťených struktur polykondenzací nebo polyadící se v praxi zpravidla přerušuje reakce před dosažením takové konverze, která vede ke zgelovatění, a vlastní zesíťení se uskutečňuje až ve formě žádaného konečného vzorku (např. v lisu při lisování fenolformaldehydových nebo aminoformaldehydových lisovacích hmot). Toto síťování se také označuje jako vytvrzování.

V druhém případě je zapotřebí přítomnosti vícefunkčních monomerů jako divinylbenzenu, diallylftalátu, triallylisokyanurátu, glykoldimethakrylátu, aj. Za vícefunkční monomery pro zesíťení nelze považovat konjugované dieny, neboť u nich za obvyklých podmínek dochází k polymeraci jen jedné dvojně vazby.

V technické praxi se dodatečným síťováním makromolekulárních řetězců především vulkanizují různé kaučuky a vytvrzují syntetické pryskyřice.

2.1 Síťování elastomerů na bázi 1, 3 – dienu sírou

Síťování kaučuků je nutné pro dosažení podstatných vlastností pryží (schopnosti rychlého a úplného návratu z deformovaného stavu). V technické praxi se toto síťování označuje jako vulkanizace. Při vulkanizaci se původní převážně plastický kaučuk mění ve vysoce elastický vulkanizovaný kaučuk – pryž. Nejdůležitějším vulkanizačním činidlem pro polydienové kaučuky je síra. Při vulkanizaci vznikají podle množství vázané síry různé produkty:

1. Měkká pryž – vulkanizát obsahuje asi do 4 hmotnostních dílů síry na 100 hmotnostních dílů kaučuků (množství přísad vztažené na 100 hmotnostních dílů kaučuku se označuje *phr* nebo *dsk*)
2. Polotvrdá pryž (semiebonit) - obsahuje 12 až 25 *dsk* síry
3. Tvrdá pryž (ebonit) – obsahuje 25 až 50 *dsk* síry

Obsah vázané síry u vulkanizátů přírodního kaučuku se projevuje zvyšováním teplot skelného přechodu.

Tab. 6 Vliv obsahu vázané síry ve vulkanizátech přírodního kaučuku na T_g

Obsah vázané síry [dsk]	T _g [°C]
4	-58
8	-36
12	-13
16	13
20	36
24	58
28	80

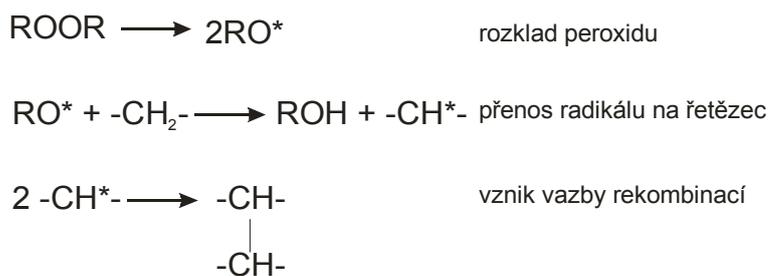
Vulkanizace polydienových kaučuků spočívá v reakci nenasycených řetězců se sírou za tepla, přičemž mezi těmito řetězci vznikají sírné můstky. Vulkanizace dienových polymerů zahříváním se sírou je velmi málo účinná a pouze asi každý

padesátý atom síry vnesený do polymeru způsobuje zesítnění. Průmyslová vulkanizace se provádí sírou za přítomnosti urychlovačů, jako tetraalkylthiuramdisulfidů, dithiokarbamatů a benzthiazolátů, ve směsi s aktivátory, jako je ZnO a kyselina stearová. S těmito urychlovači se při síťování dosahuje značně vyššího využití síry.

Přírodní kaučuk se obvykle vulkanizuje při 140 až 180 °C s 3 *disk* síry a jedním nebo více urychlovači (0,5 až 1,5 *disk*), ZnO (3 až 5 *disk*) a mastnými kyselinami (1 až 3 *disk*). Struktura urychlených vulkanizátů závisí na množství použité síry a na druhu urychlovače.

2.2 Síťování polyolefinů a polysiloxanů peroxidy

Polyetylen, kopolymery etylen-propylenové a polyorganosiloxany lze zesíťovat zahříváním s peroxidy. Používají se peroxidy s vysokou teplotou rozpadu, protože se peroxid musí rozkládat na radikály až po zamíchání v polymeru při vysoké teplotě. Vytvořené radikály mohou v nepřítomnosti monomerů pouze odtrhovat vodíkový atom z řetězce, nejspíše na terciárních uhlících. Nejdůležitější následnou reakcí je pak vznik můstků mezi řetězci rekombinací. Maximální účinnost zesítnění je zde jedno zesítnění na jednu molekulu peroxidu. Skutečná účinnost je vzhledem k vedlejším reakcím menší. Z peroxidů jsou nejvhodnějšími síťujícími činidly dikumenylperoxid a 1,4di (terc. butyl-peroxyisopropyl) benzen. Dikumenylperoxid má vysokou rozkladnou teplotu a velkou účinnost síťování, ale acetofenon vznikající jako vedlejší zplodina sekundárním rozpadem uděluje vulkanizátům trvalý zápach. Praktický význam má zesítnění polyetylenů a etylenpropylenových kopolymerů v kabelovém průmyslu.



Obr. 10 Síťování peroxidy

2.3 Síťování kyslíkem

Rozvětvené nenasycené polyestery připravené z trojfunkčního nebo čtyřfunkčního polyalkoholu (glycerolu, pentaerythritolu), dikarboxylové kyseliny (ftalanhydridu) a nenasycených mastných kyselin (linolové, linoleové kyseliny) se označují jako vysychavé alkydy. Alkydy se používají jako pojiva nátěrových hmot a v nátěrovém filmu podléhají zesíťování vzdušným kyslíkem. Tato reakce, která je katalyzována ionty Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , aj., bývá označována jako zasychání. Mechanismus síťování probíhajícího na nenasycených mastných kyselinách je odlišný u izolovaných a konjugovaných dvojných vazeb. Izolované dvojně vazby podléhají síťování přes stupeň hydroperoxidu, který se rozpadá na radikály, a sérií následných reakcí umožňuje zesíťování. Zesíťování systémů obsahujících mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami probíhá přes stupeň cyklického peroxidu.

Obdobným mechanismem síťují i tzv. vysychavé oleje (lněný, tungový, aj.) a z nich připravené fermeže a olejové nátěrové hmoty.

2.4 Další způsoby síťování

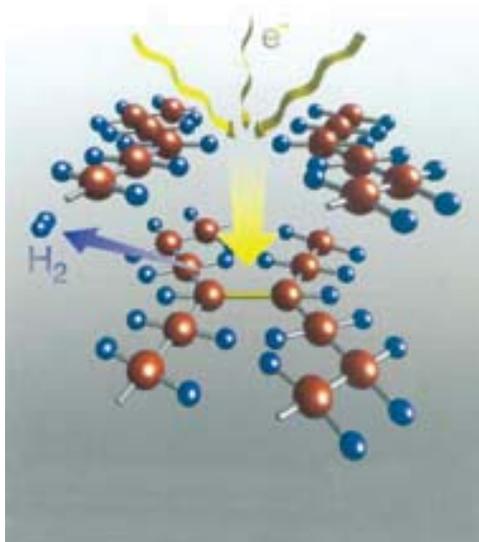
Významné je síťování nenasycených polyesterů styrenem. Jde o kopolymeraci styrenu s fumarátovými strukturálními jednotkami v nenasyceném polyesteru. Při tomto druhu síťování dochází k převedení kapalné pryskyřice v tuhý produkt, který po skončení kopolymerace není dále tepelně tvarovatelný a podržuje si formu, v jaké kopolymerace probíhala – desky, nátěrového filmu, konstrukce vyztužené skleněnými vlákny, apod. Podobně probíhá zesíťování nízemolekulárního polybutadienu kopolymerací se styrenem. V obou případech toto zesíťování probíhá radikálovým mechanismem po iniciaci vhodnými peroxidy, oxidačně redukčními systémy nebo účinkem ultrafialového záření.

K zesíťování některých polymerů lze použít také ionizačního záření - rentgenové paprsky a paprsky gama, proudy elektronů, aj.

Pro potlačení rozpustnosti polyvinylalkoholového vlákna ve vodě a pro zlepšení mechanických vlastností se řetězce polyvinylalkoholu zesíťují a současně se i blokují volné skupiny -OH. Vlákno se „formalizuje“ v teplé vodní lázni obsahující CH_2O , Na_2SO_4 a H_2SO_4 jako katalyzátor. [2]

2.5 Radiační síťování

Radiační síťování je nová rozvíjející se technologie zlepšování mechanických, chemických a teplotních vlastností plastů za použití beta nebo gama záření. To umožňuje v některých případech použití levnějších masových nebo konstrukčních plastů, které tímto zesíťováním dosahují vlastností drahých konstrukčních a speciálních termoplastů.



Obr. 11 Schéma radiačního síťování PE elektronovým zářením [5]

Toto zesíťování je dosaženo bombardováním molekul proudem vysokenergetických elektronů nebo paprsky gama. Tato energie je absorbována materiálem, dochází ke vzniku radikálů (rozpad vazeb C-H), které postupně vzájemně reagují a vytvářejí požadované spojení. Síť tak vzniká postupným spojením dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C.

Radiační síťování má pozitivní efekt v oblastech, kde je potřeba výdrže materiálu na dlouhodobě vysokých provozních teplotách, zlepšují se creepové vlastnosti, odolnost proti otěru a tvarová paměť.

Tímto ozářením termoplastů mohou vznikat materiály, které mají za určitých teplotních podmínek vlastnosti elastomerů. Nejdůležitějšími vlastnostmi síťovaného systému je tažnost a pružnost. Proces ozařování probíhá až po zpracovatelském

procesu (vstřikování, vytlačování,...) bez dodatečného namáhání výrobku, při pokojové teplotě, obvykle bez potřeby dalších přísad. U některých receptur se však používají pomocná síťovací činidla. U komerčních směsí pro radiační síťování jsou v současné době používány síťovací činidla zvláště ke zlepšení výsledných vlastností materiálu, k redukci dávek záření, ke snížení hořlavosti, apod. Parametry ozařování lze regulovat dle požadavku zákazníka a docílit tak pomocí stínících prvků ozáření například jen části materiálu.

Použitím záření o energii menší než 10 MeV nepřichází v úvahu nebezpečí vzniku radioaktivity v ozařovacím zařízení ani v ozařovaném produktu.

Hlavním předpokladem pro ozáření materiálu je přítomnost tří a vícefunkčních monomerů.

Využití radiačního síťování nalézáme především pro izolace kabelů, trubkové profily a hadice, systémy podlahových topení, tvarované a vstřikované díly, kompozity, polymerní granuláty, kde cíleně měníme reologické vlastnosti.

Z celkového množství použití radiačního ozařování připadá 90% na síťování a zbylých 10% na sterilizaci produktů v medicíně a potravinářství.

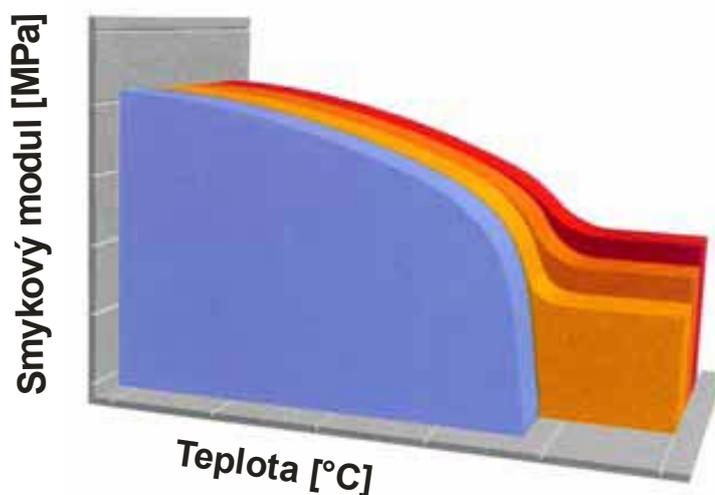
2.5.1 Zlepšení mechanických vlastností radiačně síťovaných plastů

Radiační síťování mění následující mechanické vlastnosti plastů:

- nárůst modulu
- zvýšení pevnosti (zejména z dlouhodobého hlediska)
- pokles poměrného prodloužení při přetržení (tažnosti)
- redukce studeného tečení – (creepu)
- nárůst tvrdosti (Shore)
- zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu)
- zlepšení povrchové pevnosti vůči otiskům a nespojitosti vstřikovaných dílů
- zlepšení odolnosti proti vnitřnímu pnutí a redukce přenosu a růstu
- zlepšení zotavení materiálu „memory effect“
- zlepšení otěruvzdornosti (podmíněně)
- zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem

Výrazně se ukazuje zlepšení vlastností například u smykového modulu jako funkce teploty. Parametrem je dávka ozáření odpovídající stupni zesílení. Smykový modul nezesíťovaných termoplastů klesne po překročení teploty přechodu téměř na

nulu, u zesíťovaného termoplastu lze naměřit menší modul, který se se stupněm zesíťování zvyšuje.



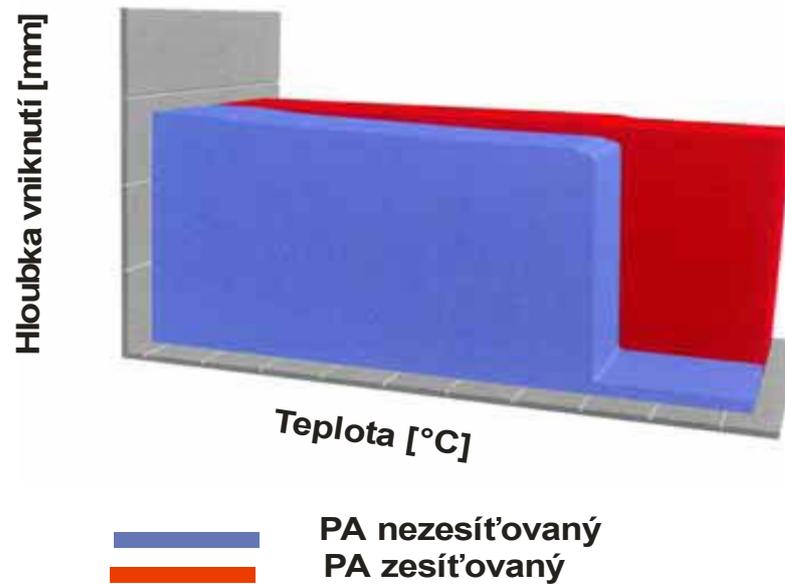
Obr. 12 Smykový modul radiačně zesíťovaného HDPE [5]

Tečení pod zatížením lze stanovit při zkoušce tečení v tahu, při které může být měřena také odolnost proti vzniku trhlin způsobených pnutí.

2.5.2 Zlepšení tepelných vlastností radiačně sít'ovaných plastů

U tepelných vlastností dochází v důsledku sít'ování k:

- zlepšení tvarové stálosti za tepla
- cílenému nastavení tepelné roztažnosti (Hot-Set / Hot-Modul)
- zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem)
- zvýšení tepelné odolnosti
- zvýšení odolnosti proti vniknutí žhavého drátu
- vyšší odolnost vůči stárnutí



Obr. 13 Termomechanická analýza (TMA) polyamidu [5]

2.5.3 Zlepšení chemických vlastností radiačně síťovaných plastů

Ke zlepšení chemických vlastností patří:

- snížení rozpustnosti
- zlepšení odolnosti proti bobtnání
- zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin způsobených pnutí
- zlepšení odolnosti vůči hydrolyze
- zvýšení olejovzdornosti

[5]

Tab. 7 Příklad vybraných aplikací v průmyslu a vlastností získaných po ozáření

Aplikace	Materiál	Zlepšené vlastnosti
Palivová potrubí pro automobilový průmysl	Polyamidy 6, 66, 11 a 12	Tepelná odolnost Odolnost proti hydrolýze Pevnost v tlaku Pevnost
Vlnité trubky Tlakové a sací potrubí Ochranné trubky	PE, EVA, TPE	Tepelná odolnost Pevnost v tlaku Odolnost proti okujím ze svařování
Smršťovací trubky Smršťovací hadice	PE	Zotavení materiálu „memory effect“
Těsnění Profily	PE, TPE	Odolnost proti chemikáliím Tvarová stálost za tepla Tlaková zpětná deformovatelnost Snížené studené tečení – (creep) Možný nárůst tvrdosti Shore
Kabely a izolace vodičů	PE, TPU, PUR, PVC	Tepelná odolnost Odolnost proti okujím ze svařování Odolnost proti chemikáliím Odolnost proti otěru

3 DRUHY ZÁŘENÍ

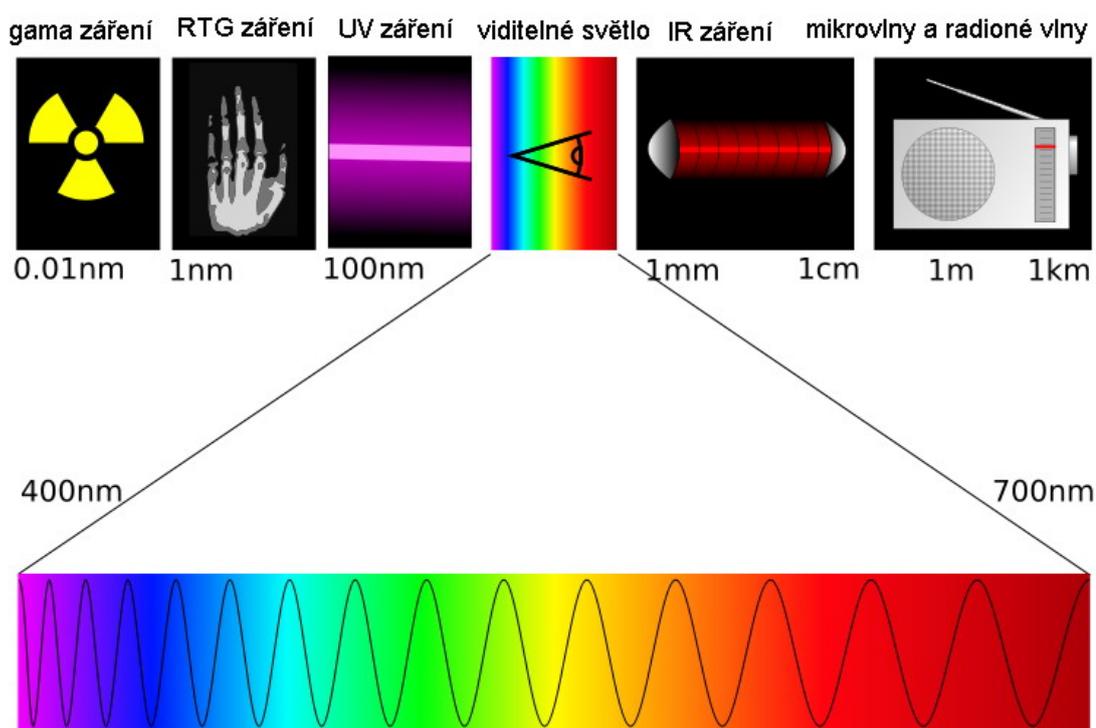
Existuje několik druhů záření. Elektromagnetické záření různých vlnových délek, záření alfa, záření beta a vesmírné záření.

Před vesmírným zářením nás částečně chrání atmosféra. Dále se v přírodě setkáváme se zářením radioaktivních prvků, které jsou obsaženy v půdě. Jde například o uran, radium, thorium. Vyskytují se proto ve stavebních materiálech, ropě, zemním plynu.

3.1 Elektromagnetické spektrum

Elektromagnetické spektrum je rozdělení záření o různých vlnových délkách λ a frekvencích f . Čím nižší je vlnová délka záření, tím vyšší je jeho frekvence a energie. Záření se pohybuje ve vakuu rychlostí světla c .

$$c = 3 \cdot 10^8 [m \cdot s^{-1}] \quad (1)$$



Obr. 14 Elektromagnetické spektrum [3]

3.1.1 Radiové vlny a mikrovlny

Radiové vlny mají nejvyšší vlnovou délku o velikosti až 1 km. Kmitají tedy nejpomaleji.

V oblasti vlnových délek od 1 mm po 1 dm se nacházejí vysokofrekvenční mikrovlny, podobné televizním a rozhlasovým vlnám. Jejich energie je mezi 3 až 300 GHz. Stejně jako denní světlo mají mikrovlny schopnost procházet papírem, sklem, plastickými hmotami a porcelánem. Jsou pohlcovány vodou, olejem a tuky. Molekuly těchto látek se nabíjí energií a způsobí tření, kterým vzniká teplo, využívané k mikrovlnnému ohřevu. Dále jsou mikrovlny využívány k přenosu signálu mobilních telefonů a Wi-Fi sítí.

3.1.2 Infračervené záření

Infračervené záření je pro lidské oko neviditelné, vnímáme jej však jako teplo a lze jej zobrazit pomocí brýlí pro noční vidění, které zobrazují různou teplotu zkoumaných objektů.

3.1.3 Viditelné světlo

Dále následuje velmi úzká hranice viditelného světla o vlnové délce 400 až 700 nm. Lze jej zaznamenat lidským okem. Toto záření o různých vlnových délkách vnímáme v různých spektrálních barvách, s klesající vlnovou délkou od červené, přes oranžovou, žlutou, zelenou, modrou, indigovou až po fialovou.

Následují ionizující záření. Ty mají dostatek energie, aby způsobili chemické změny v molekulách, které zasáhnou. Jde o záření ultrafialové, rentgenové a záření gama.

3.1.4 Ultrafialové záření

Vlnová délka vysokoenergetického ultrafialového záření se pohybuje v oblasti mezi 10 až 400 nm. Jde o záření od slunce, které může způsobit spálení lidské pokožky, poškození DNA nebo vznik rakoviny (rakovina kůže). Využívá se v soláriích nebo například při odhalování padělaných bankovek.

3.1.5 Rentgenové záření

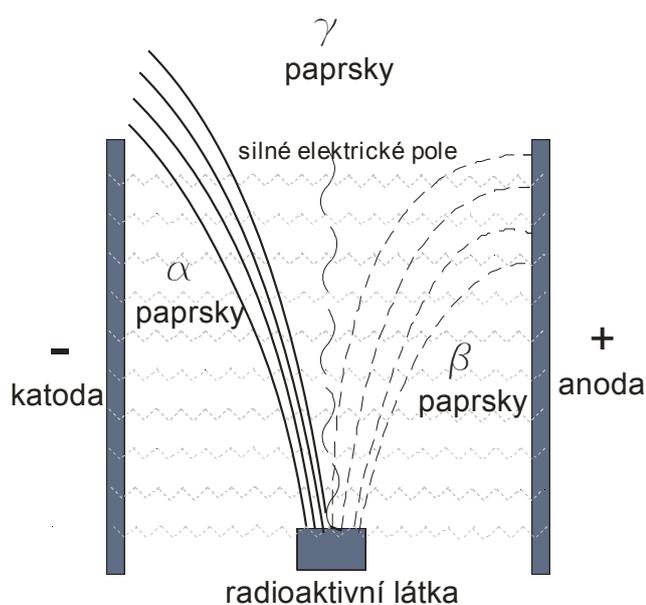
Vysoce energetické rentgenové záření je druh elektromagnetického vlnění o vlnových délkách 0,001 až 10 nm. Má schopnost vyrážet elektrony z atomových obalů a vysokou pronikavost, která je tím větší, čím kratší je vlnová délka. Proto se k jeho odstínění používá například olověné stěny. Velké využití nachází v medicíně (tomografie).

3.1.6 Záření gama

Vysoce ionizačními účinky a velkou pronikavostí se vyznačuje gama záření, které se pohybuje rychlostí světla. Lze jej odstínit betonovou vrstvou tloušťky desítek centimetrů, olověnou vrstvou, případně wolframovou deskou. Využívá se například v medicíně k hubení bakterií, sterilizaci nástrojů. Známý je Leksellův gama nůž, využívající řízený svazek paprsků k léčbě zhoubných i nezhoubných nádorů mozku, epilepsie, Parkinsonovi nemoci i zeleného zákalu.

Gama záření vzniká často spolu s alfa nebo beta zářením při radioaktivním rozpadu jader. Dceřiné jádro, které vzniká po vyzáření alfa nebo beta záření, se v mnoha případech nachází v excitovaném stavu. Jádro pak může přejít do stavu s nižší energií, což je doprovázeno vyzářením fotonu gama, přičemž nevzniká žádný izotop, jádro pouze ztrácí část své energie.

Čistý gama zářič musí být vyroben. Využívá se radionuklid molybdenu ^{99}Mo .



Obr. 15 Záření alfa, beta, gama

3.1.7 Záření alfa

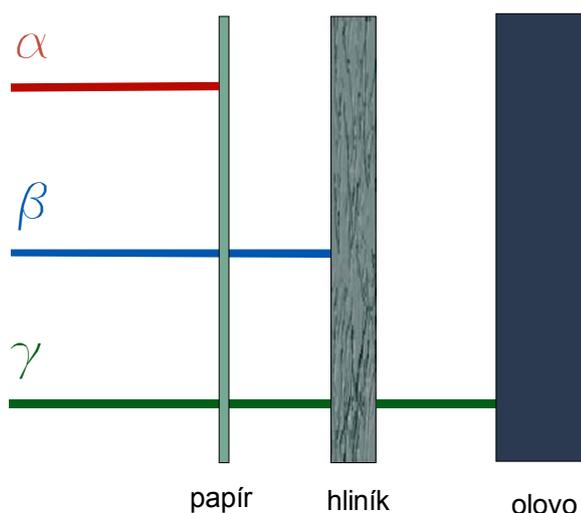
Záření alfa vzniká u těžkých atomů. Jde v podstatě o jádro helia, vysílající dva protony a dva neutrony. Tato částice se pohybuje velmi pomalu, asi 10 % rychlosti světla. Následkem ztráty dvou protonů se atom přemění na jiný prvek, který má atomové číslo snížené o dvě jednotky. Jeho pronikavost je velmi malá, lze jej zastavit listem papíru. Má krátký dolet. U vnějšího ozáření je zastaveno odumřelými buňkami na pokožce. Při pozření či vdechnutí je nebezpečné. Příkladem použití alfa záření jsou hlásiče požárů.

3.1.8 Záření beta

Záření beta vzniká v jádře radioaktivního prvku. Je tvořeno proudem záporných elektronů nebo kladně nabitých pozitronů. Jde o relativně rychlou částici s rychlostí až 99 % rychlosti světla. Ionizující schopnost má nižší než záření alfa, ale je pronikavější s vyšším doletem (v metrech). Zastaví ho vrstva vzduchu silná 1 m nebo kovu o šířce 1 mm (například deska hliníku).

Záření β^- je tvořeno proudem záporných elektronů. Během beta rozpadu dochází k přeměně neutronu na proton. Nové jádro má o jednotku zvýšený kladný náboj, přitom hmotnost jádra zůstává přibližně zachována.

Záření β^+ je tvořeno proudem kladně nabitých pozitronů a využívá se v medicíně.[4]



Obr. 16 Prostup záření materiálem

3.1.9 Neutronové záření

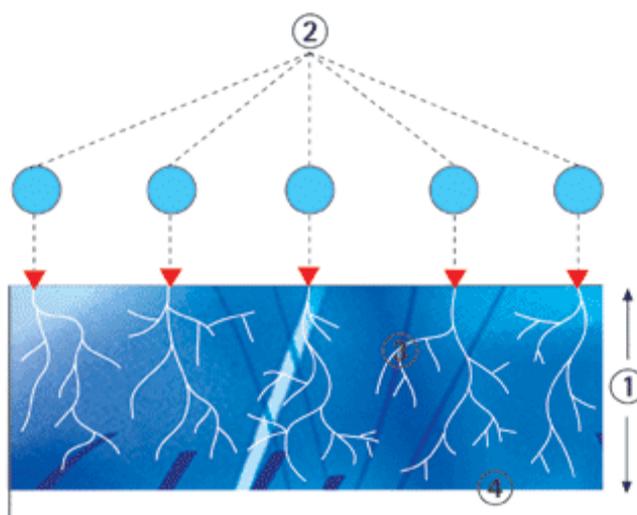
Neutronové záření je rychle letící proud neutronů. Nastává, když se velmi těžká nestabilní jádra samovolně štěpí rozpadem na dva velké úlomky a uvolňuje se několik volných neutronů. K jeho stínění je potřeba tří vrstev. První vrstva má za úkol neutrony zpomalit, druhá absorbovat a třetí absorbuje sekundárně vzniklé gama záření.

Pro ozařování materiálů se používá elektronové beta záření a elektromagnetické gama záření.

3.2 Rozdíly mezi zářením beta a zářením gama

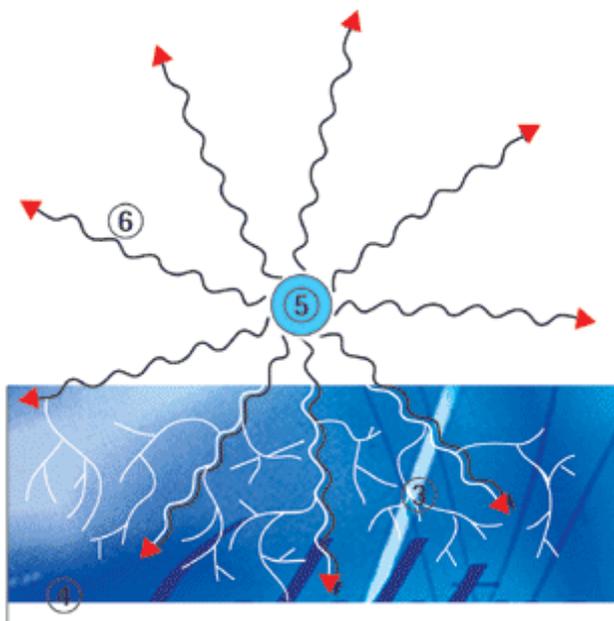
Hlavní rozdíl mezi zářením beta a zářením gama je ve schopnosti pronikání materiálem a v intenzitě dávky záření.

Záření beta má vysokou intenzitu, ale omezenou hloubku pronikání. Protože pro polymery je potřeba vysokých dávek záření, je využíváno pro síťování plastů. Další použití nalézá u kompozitních materiálů plněných částicovými plnivými, kde lze ovlivnit přilnavost matrice k vláknům. Soudržnost matrice s plnivem má velký vliv na přenos napětí z matrice na výztuž, a tedy i na výsledné mechanické vlastnosti.



Obr. 17 Elektronové záření beta 1 – hloubka vniknutí elektronů; 2 – primární elektrony; 3 – sekundární elektrony; 4 – ozářený materiál [5]

Oproti tomu má záření gama vysokou schopnost průniku a nízkou intenzitu dávky ozáření. Je tedy využíváno pro ozařování větších objemů materiálu současně, k ozařování složitých objemných tvarových dílů z plastů a k radiační sterilizaci zdravotních produktů a potravin. [5]



Obr. 18 Záření gama 3 – sekundární elektrony;
4 – ozářený materiál; 5 – zapouzdřený zdroj
záření Co^{60} ; 6 – γ kvanta [5]

4 PLNIVA

Plnění je kombinace polymerů s látkami částicového, plošného nebo vláknitého charakteru. Tyto látky mají za úkol daný materiál zlevňovat nebo zlepšovat některé z jeho vlastností mechanických, chemický anebo tepelných. Těmto látkám říkáme plniva. Makromolekulární látka zde tvoří funkci pojiva a udává materiálu základní fyzikální a mechanické vlastnosti. Pojivo tedy může být vyztužující (skleněná, uhlíková, textilní vlákna, apod.) nebo nevyztužující (kaolín, křída, apod.).

Vyztužující plniva mohou zlepšovat mechanické vlastnosti, jako například tvrdost, pevnost, rozměrovou stabilitu, odolnost vůči oděru a vyšším teplotám, zpracovatelské vlastnosti, regulovat hustotu materiálu, zlepšovat vzhledové vlastnosti, tepelnou vodivost, elektrické vlastnosti, magnetické vlastnosti, samozhášivost. Různé typy plniv mají rozličné vlastnosti. Ty jsou ovlivněny rozměry částic, jejich tvarem, chemickým složením povrchu.

Typy plniv můžeme rozdělit na saze, přírodní minerální plniva a syntetická minerální plniva. Saze jsou důležitým plnivem především v gumárenském průmyslu.

Vlastnosti „ideálního“ plniva lze definovat takto:

- Výrazné zlepšení požadovaných vlastností (fyzikálně – chemických) polymeru
- Nízká navlhavost
- Přiměřená hustota
- Nízký obsah nečistot
- Zanedbatelný vliv na opotřebení materiálů zpracovatelských zařízení
- Dostupnost a nízká cena
- Bezzápachovost
- Vyhovující barevné vlastnosti, barevná stabilita během zpracování, zanedbatelný vliv na barvicí schopnost použitých barevných pigmentů
- Chemická stabilita
- Tepelná stabilita
- Nehořlavost
- Dobrá dispergovatelnost
- Nízká rozpustnost ve vodě a v organických rozpouštědlech
- Dostupnost z hlediska velikosti částic a distribuce velikosti částic

4.1 Tvar a velikost částic, distribuce velikosti částic

Důležitým hlediskem pro výběr plniva je tvar částic, jejich rozměr, distribuce velikosti částic a způsob jejich uložení ve zvoleném objemu.

Rozlišujeme několik idealizovaných druhů tvarů částic plniva – sférický (kulovitý), kubický (krychlový), pinakoidální (hranolový), lamelový (šupinkovitý), jehlicovitý (fibrilární, vláknitý).

Většina reálných plniv má však částice, které se navzájem liší tvarem i velikostí. Tvar částic se mění od pravidelných krystalických forem až po nepravidelné zrnité a vláknité formy.

Základními rozměrovými charakteristikami částic plniva jsou délka, šířka a tloušťka, resp. průměr částic.

Distribuce velikostí částic (zrnitost) je charakterizována kvantitativním zastoupením jednotlivých velikostí částic ve vzorku plniva. Granulometrické složení plniva se znázorňuje obvykle distribuční křivkou.

Velikost částic a jejich distribuce lze určit několika způsoby. Jednou z nejjednodušších metod je síťová analýza, používaná pro určení velikosti částic větších než 40 μm . Pro stanovení velikosti a distribuce velikosti částic od 2 do 50 μm se používá metoda sedimentační analýzy. Měří se zde sedimentační rychlost částic ve zvoleném disperzním prostředí. Na analýzu materiálů s velikostí částic od 1 do 2 μm je vhodná aplikace ultracentrifugy. Velikost, tvar a rozložení částic o rozměrech přibližně 0,5 μm a o rozměrech menších než 0,1 μm lze stanovit optickými, resp. elektronovými mikroskopy.

4.2 Použití plniv pro LDPE

Rozvětvený polyetylén je používán v případech, kde se vyžaduje lepší tvarovatelnost i za nižších teplot. Změna tvarovatelnosti, tekutosti a dalších vlastností přídavkem plniva je funkcí typu použitého plniva, jeho množstvím a tvarem.

Plniva používaná pro rozvětvený polyetylén jsou uhličitán vápenatý, skelná vlákna, mastek a azbest.

4.2.1 Uhlíčitan vápenatý

Přídavkem křídý do rozvětveného polyetylénu se získá materiál s vyšší hustotou, tvrdostí, tuhostí, tvarovou stabilitou, s vyššími hodnotami modulu pružnosti, s lepšími zpracovatelskými vlastnostmi, kvalitou povrchu a vhodností pro potisk, snižuje se však tažnost a index toku taveniny.

Zlepšení fyzikálně-mechanických směsí polyetylénu s křídou lze dosáhnout přídavkem nebo náhradou polyetylénu kopolymery etylénu s polárními monomery (vinylacetát, etylakrylát, kyselina akrylová, kyselina metakrylová) přídavkem síťovacího činidla (peroxydy), přídavkem určitého množství terpolymeru etylén-propylén-dienů s peroxydy, respektive povrchovou úpravou křídý.

Křída i ostatní uhličitany vápenaté se přidávají do polyetylénu v množství do 40 hmot. %.

4.2.2 Mastek

Přídavkem mastku (do 30 hmot. %) si většina mechanických vlastností zachovává své původní hodnoty v rozsáhlém intervalu teplot. Směsi na základě rozvětveného polyetylénu a mastku mají vyhovující elektrické vlastnosti.

4.2.3 Skelná vlákna

Přídavkem skelných vláken do rozvětveného polyetylénu v množství do 20 hmot. % se získá vyšší tuhost materiálu a nižší stupeň smrštění výrobků. Adhezi skelných vláken k polymerní matici etylénu lze zvýšit jejich povrchovou úpravou.

4.2.4 Azbest

Přídavkem azbestu do rozvětveného polyetylénu v množství do 20 až 40 hmot. % se získá materiál s vyšší pevností v ohybu, tvarovou stabilitou za tepla a vyšší hodnotou modulu pružnosti.

4.2.5 Další typy plniv

Z ostatních plniv se v kombinaci s rozvětveným polyetylenem používá kaolín, saze (zlepšují elektrickou vodivost, chrání před působením ultrafialového záření), wollastonit (zlepšuje elektrické a tepelné vlastnosti, zvyšuje odolnost proti úderu), hydratovaný oxid hlinitý a jiné plniva se speciálním účinkem.[6]

5 DRUHOTNÉ ZPRACOVÁNÍ ODPADU Z PLASTŮ

Plasty jsou materiály, které jsou pro své výhodné vlastnosti v dnešní době stále více používány. Nárůst jejich množství na skládkách a ve spalovnách rok od roku neúměrně narůstá. Recyklace výrobků z plastů, po uplynutí jejich funkce, je proto významnou otázkou, nejen pro výrobce těchto materiálů, ale i pro firmy zpracovávající tyto materiály na výrobky či produkty k dalšímu zpracování a v neposlední řadě i pro spotřebitele.

Tab. 8 Úspory energie při využívání druhotných surovin

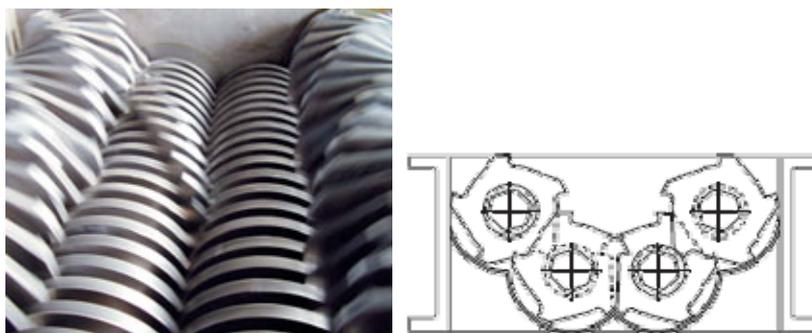
Materiál	Spotřeba elektrické energie v kWh/t		Úspora
	z primárních surovin	z druhotných surovin	
Ocel	4 270	1 666	61 %
Hliník	65 000	2 000	97 %
Zinek	10 000	500	95 %
Papír	5 700	4 200	26 %
Sklo	5 000	2 860	43 %
Pryž	13 310	2 770	79 %
Plasty	11 900	700	94 %

Recyklovat plasty, však vzhledem k jejich postupné degradaci vlastností v důsledku stárnutí, nelze donekonečna.

5.1 Mechanické úpravy odpadu

Otázku druhotného zpracování odpadu je třeba klást si především u plastových obalů a pneumatik. Odpadní plasty a pryže ze sběrové i zpracovatelské sféry jsou většinou použitelné až v rozdrčeném stavu. Potřeba energie pro drcení je dána vlastnostmi polymerních materiálů a požadovanou jemností drtě. Při drcení dochází k destrukci nejdříve ve slabších místech struktury materiálu a jeho částic. K další destrukci jemnějších částic jsou nutné silnější impulzy, čímž se při zmenšování rozměrů částic zvětšují nároky na spotřebu energie. Současně se zvětšuje přeměna mechanické energie na teplo, které přejímá drť, drticí zařízení a nejbližší okolí. Odváděním tepla, které vzniká při drcení, lze zabránit povrchové degradaci částic polymeru a dosáhnout efektivního využití drticího zařízení. Proto u polymerních materiálů s viskoelastickými až elastickými vlastnostmi se uplatňuje kryogenní drcení (drcení v podchlazeném stavu). Vlivem podchlazení dochází k přeměně

většího podílu práce na energii drcení, a tím k vzrůstu výkonnosti drtícího zařízení. Mimo dosažení větší jemnosti konečného produktu drcení a větší výkonnosti mlecích zařízení jsou významné ještě další okolnosti. Na rozdíl od drcení za obvyčejné teploty vznikají při podchlazení hladké plochy lomů částic. Následkem toho je jejich lepší smáčivost při mokré separaci a větší sypná hmotnost.



Obr. 19 Čtyřhrádelový drtič odpadu [7]

Podle stupně obtížnosti mechanického zpracování polymerních materiálů je nutno volit vhodnou technologii při drcení či mletí polymerního odpadu. Především u elastomerů je specifická spotřeba energie velká, zejména pro jejich jemné drcení. Obecně je rozsah využití kryogenní techniky charakterizován požadovaným rozměrem částic polymerní drtě. V této oblasti se nejvíce uplatňuje podchlazení kapalným dusíkem.

Možnosti recyklace termoplastů jsou běžně dostupné díky možnosti je opakovaně přetavit a díky rostoucímu množství firem, které se touto problematikou zabývají.

U recyklace reaktoplastů, které jsou po zpracování dále nepřetavitelné, již nastává problém. Reaktoplasty odolávají teplu a účinkům chemikálií, jsou značně tuhé, vykazují povrchovou tvrdost, rozměrovou stabilitu a nízkou hořlavost. I když reaktoplasty jsou velmi trvanlivé z hlediska jejich stability (neměknou ani netají při zahřívání), jsou také součástí odpadu. Jejich využití jako druhotné suroviny jsou v rozdrceném stavu plniva nebo ztužovadla pro nové plastové výrobky a stavební materiály. Po velmi jemném mletí je lze přidávat ve formě plniva do původního materiálu, v množství 15 až 30 %, aniž by došlo k významným změnám jeho fyzikálních vlastností. Pyrolýzní rozklad reaktoplastů za vysokých teplot a

nepřítomnosti kyslíku vede k produkci plyných organických látek, které je možno využít jako náhrada ropy nebo nové suroviny pro chemický průmysl. Energetické využití spalováním reaktoplastů ve směsných odpadech podporuje jejich vysoká výhřevnost cca 20 MJ.kg^{-1} . Část tohoto odpadu (asi 5 %), se zpětně využívá přímo ve výrobních a zpracovatelských podnicích, tj. vrací se do výrobního procesu přímo nebo po úpravě směsí v určitém poměru jako náhrada za původní polymer (asi 35 000 t ročně). [8]

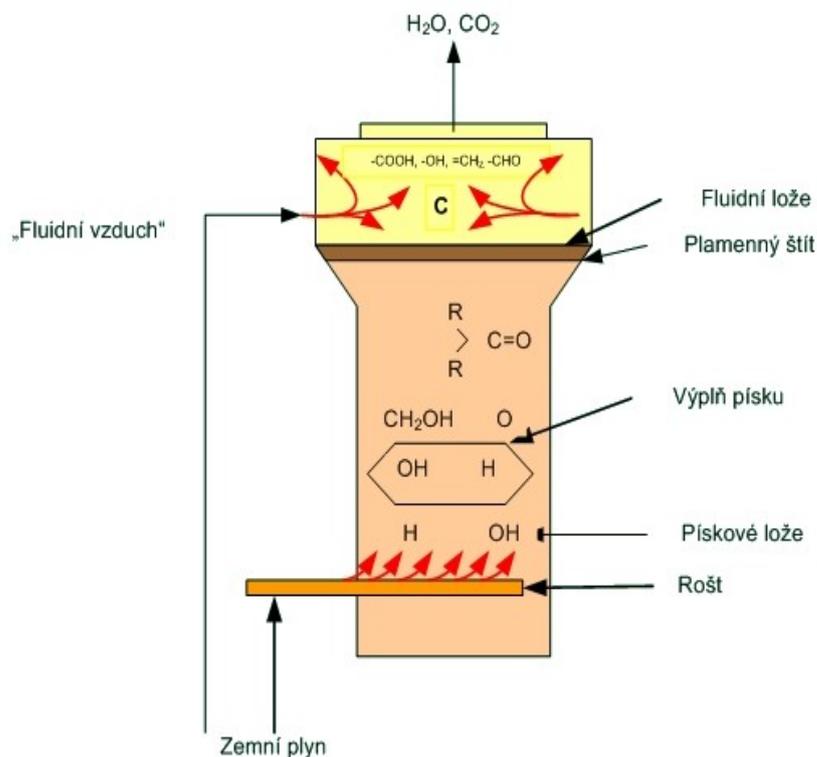
5.2 Termické zpracování plastového odpadu

Plastový odpad představuje též zdroj energie i surovin. Pod pojmem termické zpracování plastového odpadu je zahrnuto jeho spalování, pyrolýza a dále různé způsoby zplyňování a zkapalňování.

Při spalování plastového odpadu je uplatněna jeho vysoká výhřevnost. Plasty (5 až 7 %) ve směsi v komunálním odpadu představují důležitou energetickou surovinu. Spalování plastového a souběžně i komunálního odpadu nebo přidavného paliva, je prováděno v pecích na posuvném roštu nebo při fluidním spalování.

Fluidní topeniště má obvykle tvar svislého válce. Ve spodní části topeniště je instalován tryskový nebo keramický rošt. Tímto roštem je do spalovacího prostoru uváděn vzduch. Na roštu je uložena vrstva písku, která je při provozu topeniště uvedena vstupujícím vzduchem do vznosu a vytvoří ve spalovacím prostoru nad roštem vířivý mrak, ve kterém probíhá spalování.

Tato technologie spalování vyžaduje účinné rozprášení odpadní suroviny do spalovacího prostoru. Aby rozprášení na dostatečně jemné částičky bylo vůbec možné, musí být odpad velmi dobře odvodněn resp. vysušen. Rozprášení vhodně upraveného odpadu do spalovacího prostoru zajišťují rozmetávací zařízení. Odpad je uváděn do prostoru nad rošt a je unášen proudem vzduchu do horní části spalovacího prostoru, který zpravidla funguje i jako prostor pro dodatečné tepelné zpracování. Spaliny jsou odváděny z horní části topeniště a unášejí s sebou jemnozrný popel. Do spodní části topeniště je zaveden plynový nebo olejový hořák pro případ nutnosti uvádění přidavného paliva. [9]



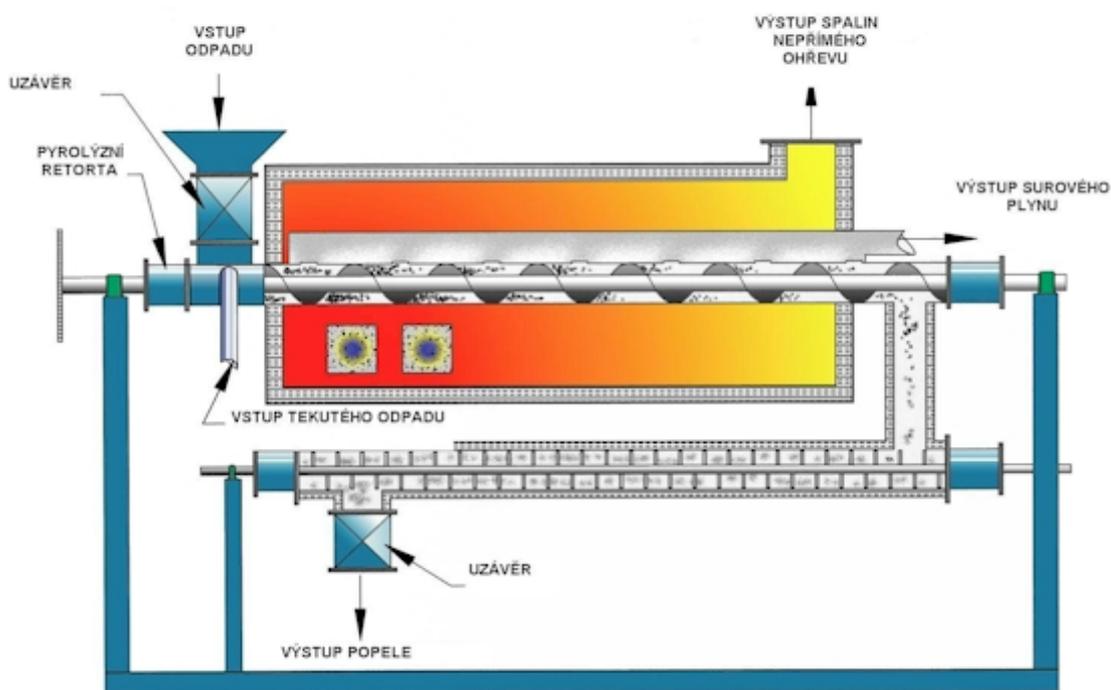
Obr. 20 Schéma fluidního spalování [9]

Polymerní odpad tvoří ve spalování paliv samostatnou oblast, která je dána jeho odlišnými vlastnostmi ve srovnání s klasickými palivy, ať tuhými, kapalnými nebo plynnými. Zatímco klasická paliva, snad kromě popelnatého a mokrého hnědého uhlí, hoří poměrně snadno a ve značné míře je dokonalé vyhoření zajištěno dostatečným přívodem vzduchu a jeho dokonalým smísením, nacházíme v odpadu složky, jejichž spalováním můžeme při nekvalifikované obsluze způsobit i těžko napravitelné škody. Jsou to zvláště nebezpečné sloučeniny (HCl, karcinogenní dioxiny a furany, toxické plyny obsahující CO, SO₂, NO_x, HF a těžké kovy), které mohou v exhalacích ze spalovny značně ohrozit okolí. Proto je nutné, aby při spalování odpadů byly dodrženy základní podmínky:

- dostatek spalovacího vzduchu (je přiváděn s 1,5 až 2,0 násobným přebytkem),
- dostatek tepla (k rychlému zahřátí odpadu na zápalnou teplotu, podle druhu odpadu 250 až 400 °C),
- dostatečná teplota hoření (nad 850 °C),
- dostatečné zdržení spalin v pásmu vysokých teplot (1 až 2 s).

Zplyňování plastového odpadu spočívá v přeměně polymeru tepelným štěpením a nedokonalým spalováním na plynné palivo. Jsou vhodné šachtové pece, trubkové reaktory, rotační pece, pražicí bubny a fluidní reaktory. Předností postupů jsou nižší investiční i provozní náklady než při spalování, menší objem spalin, možnost a kumulace a rozvodu produktu, nepatrné emise do ovzduší apod. Pro zplyňování odpadních plastů se využívá řada technologií. Zplyňování čistých plastů je nevýhodné, naopak se velmi osvědčilo při zpracování TKO s nízkým obsahem plastů, pro směsi netříděných plastů s oleji, bitumeny, papírem, pryží a jinými zplyňovatelnými odpady. V ČR se tento postup ověřuje v Tlakové plynárně Ústí nad Labem.

Pyrolýza plastového odpadu je tepelné štěpení makromolekulárních sloučenin při zachování hodnotných vazeb mezi uhlíkem a vodíkem. Při dlouhodobé pyrolýze se používají tavicí kotle, šachtové pece, komorové pece, šnekové reaktory a rotační bubnové pece. Krátkodobá pyrolýza pracuje s fluidními reaktory nebo s reaktory s tekutým ložem taveniny solí.



Obr. 21 Schéma pyrolýzní retorty [10]

Produkty pyrolýzy jsou benzín, plynový olej, těžký olej, oleje s vysokým obsahem alkanů, vodík, metan aj. Technologický proces představuje bezodpadový uzavřený cyklus. Toto surovinové zpracování polymerních odpadů probíhá bez možnosti úniku škodlivých emisí do atmosféry a bez znečištění půdy a vody.[8]

6 MECHANICKÉ ZKOUŠKY MATERIÁLU

Abychom mohli správně a hospodárně používat materiály, musíme dobře znát jejich vlastnosti a umět je co nejpřesněji zjišťovat. Často o použití materiálu rozhoduje více vlastností najednou.

Na celém světě velmi rychle vzrůstá spotřeba technických materiálů. Aby se naše výrobky mohly dobře uplatnit na trhu, je nutné stále zlepšovat výchozí vlastnosti materiálů a omezovat jejich provozní degradaci, ke které dochází zejména únavou, opotřebením a korozí strojních součástí. Proto musíme lépe využívat technických materiálů (např. zmenšování hmotnosti strojů a zařízení). Je nutné nahrazovat klasické materiály novými hmotami, správně hospodařit s odpadem. K tomu je nutné dobře znát a správně chápat vlastnosti materiálů a umět je zjišťovat.

Materiály jsou při zpracování i při používání vystaveny různému namáhání, jako je tah, tlak, krut, stříh a ohyb. Tato jednotlivá namáhání obvykle nepůsobí samostatně (jednotlivě), ale v různých kombinacích. Materiál je tedy vystaven složenému namáhání. Například materiál je namáhán současně tahem, ohybem i krutem.

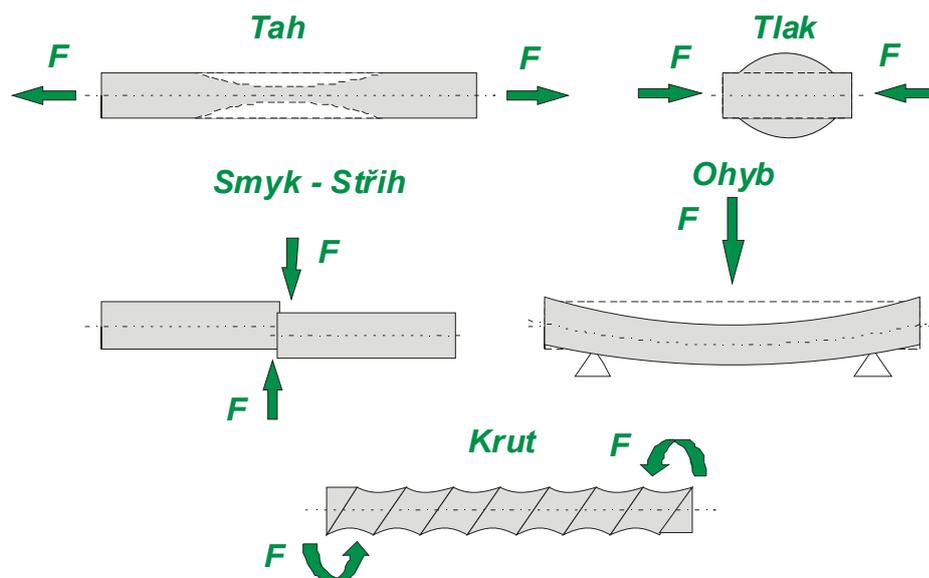
Z hlediska působení síly na zkušební těleso rozdělujeme mechanické zkoušky:

- Statické, při nichž zatížení zvětšujeme poměrně zvolna. Působí obvykle minuty, při dlouhodobých zkouškách dny až roky.
- Dynamické zkoušky rázové a cyklické, při kterých působí síla nárazově po zlomek sekundy. Při cyklických zkouškách (tzv. zkoušky únavy materiálu) se proměnné zatížení opakuje od několika cyklů za sekundu až po mnoho miliónů jejich celkového počtu.
- Zvláštní technické zkoušky, z nichž nejdůležitější jsou zkoušky tvrdosti.
- Podle teplot, při kterých zkoušky provádíme, je dělíme na zkoušky za normálních, vysokých a nízkých teplot.

Mechanické zkoušky většinou neprovádíme na součásti samé, ale na zvláštních vzorcích (nejčastěji ve tvaru zkušebních tělísek) zhotovených buď přímo ze součásti, nebo z téhož materiálu.

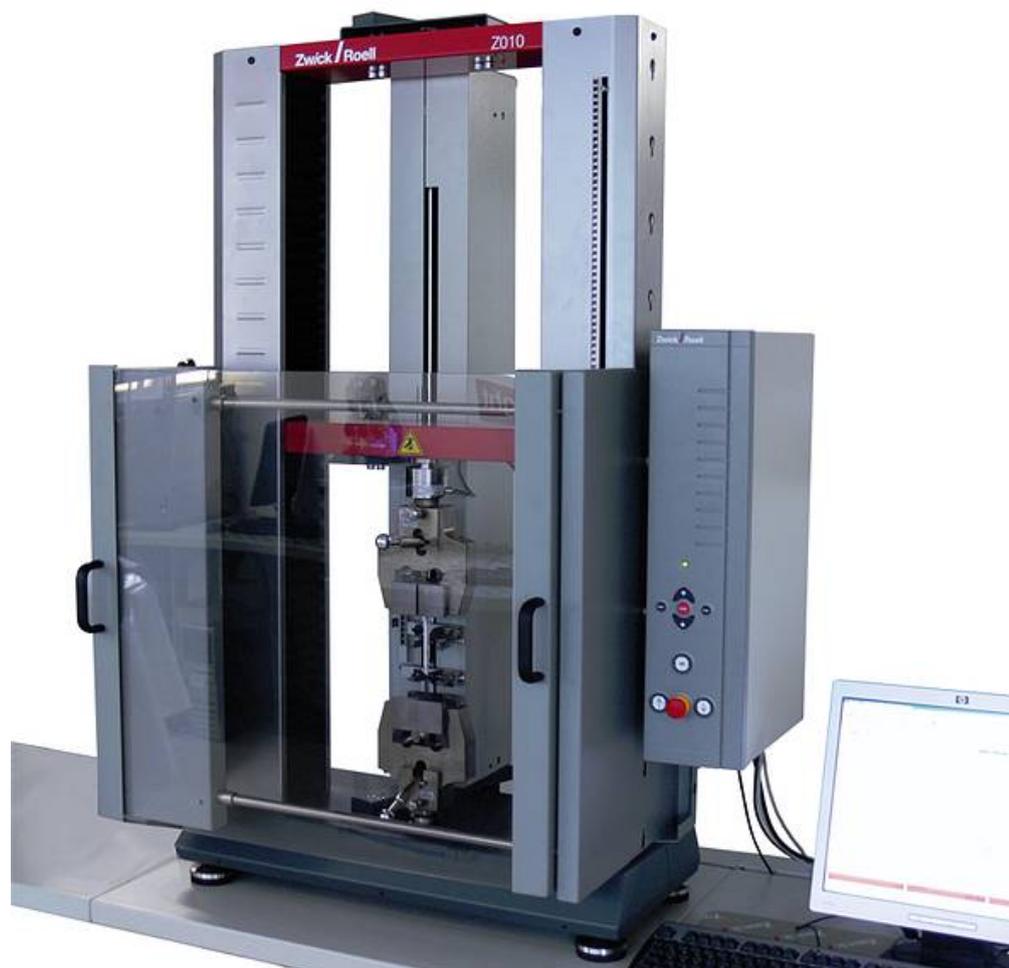
6.1 Mechanické zkoušky statické

Tyto zkoušky jsou základem mechanického zkoušení materiálu. Materiál zatěžujeme pozvolna bez rázu, a to buď pouze jednou, nebo zatěžování několikrát opakujeme. Základem těchto zkoušek jsou zkoušky pevností. Podle způsobu působení zatěžující síly rozdělujeme tyto zkoušky na zkoušky pevnosti v tahu, tlaku, ohybu, krutu a stříhu.



Obr. 22 Základní druhy namáhání materiálu

Zkušební stroje jsou buď jednoúčelové (pro jeden druh zkoušek), nebo univerzální (pomocí vhodných přípravků lze provádět různé druhy zkoušek). Univerzální zkušební stroj se skládá z rámu, upínacího ústrojí, zatěžovacího ústrojí, z měřicího a registračního zařízení. Zkušební tělíska pro zkoušku pevnosti v tahu se upínají do upínacích hlav. Zkouška pevnosti v tlaku se koná na zkušební kostce nebo válečku, položeném na desce pohyblivého rámu. Při zkoušce pevnosti v ohybu se pokládá zkušební vzorek na dvě podpěry a namáhání je vyvozeno ohýbacím trnem připevněným na horní desku pevného rámu. [17]

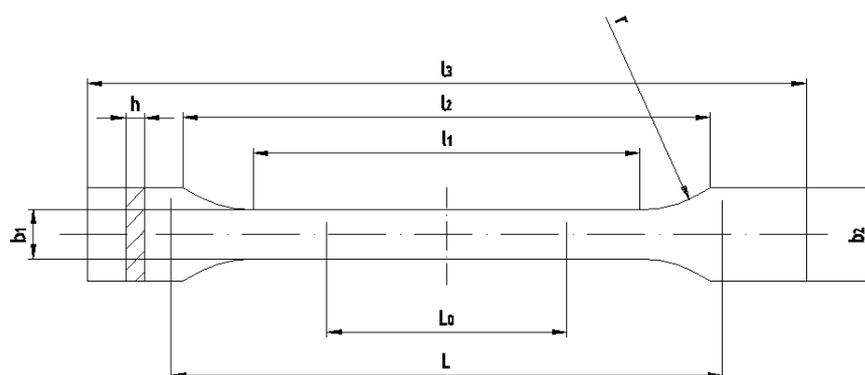


Obr. 23 Univerzální zkušební stroj [10]

6.1.1 Zkouška tahem (trhací)

Stanovení tahových vlastností plastů se provádí dle ČSN EN ISO 527. Zkoušky se provádí na zkušebních tělesech, připravených tvářením na potřebné rozměry nebo mechanickým opracováním, vyřezáním nebo vysekáním z vstřikovaných nebo lisovaných desek. Zkušební tělesa jsou tvaru oboustranných lopatek.

V případě použití zkušebních těles 1A a 1B a v případě použití malých zkušebních těles je rychlost zkoušení 1 mm/min.



Obr. 24 Zkušební tělísko pro zkoušku tahem, typ 1A a 1B

Typ 1A je preferován pro přímo tvářená tělesa, typ 1B pro mechanicky obrobena zkušební tělesa. Pro některé materiály může být celková délka prodloužena ($l_3 = 200\text{mm}$) pro omezení lámání nebo vyklouzávání v upínacích čelistech.

Tab. 9 Rozměry zkušebních těles typu 1A a 1B, pro trhací zkoušku plastů

		Rozměry v mm	
	Typ tělesa	1A	1B
l_3	Celková délka	≥ 150	
l_1	Délka zúžené rovnoběžné části	80 ± 2	$60 \pm 0,5$
r	Poloměr	20 až 25	≥ 60
l_2	Rozpětí mezi širokými rovnoběžnými částmi	104 až 113	106 až 120
b_2	Šířka konců	$20,0 \pm 0,2$	
b_1	Šířka zúžené rovnoběžné části	$10,0 \pm 0,2$	
h	Doporučená tloušťka	$4,0 \pm 0,2$	
L_0	Počáteční měřená délka	$50,0 \pm 0,5$	
L	Počáteční vzdálenost čelistí	115 ± 1	$l_2 + 5$ 0

Při všech statických zkouškách vzniká v zatížené součásti napětí. Je to míra vnitřních sil, které vznikají v materiálu působením sil vnějších. Rozeznáváme napětí normálové σ a napětí tečné τ . Podíl síly a skutečné plochy průřezu v kterémkoli stadiu zkoušky nazýváme skutečným napětím. Běžně však používáme hodnoty smluvních napětí, protože neuvažujeme změnu průřezu tyče a zatížení vztahujeme na původní průřez.

Výsledkem trhací zkoušky je graf závislosti napětí na deformaci. Z tohoto grafu zjišťujeme mez kluzu, mez pevnosti, modul pružnosti, tažnost a celkové chování materiálu při deformaci. Mez kluzu σ_e určujeme pro materiály houževnaté, homogenní, semikrystalické. Mez pevnosti σ_p u materiálů plněných, křehkých, amorfních plastů a reaktoplastů. Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti v tahu se snižují s rostoucí teplotou a při dlouhodobém zatížení. Orientací struktury při zpracování dochází obecně ke zvýšení pevnosti ve směru orientace a snížení ve směru příčném.

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

$$\sigma_{Pt} = \frac{F_{\max}}{S_0} \quad (2)$$

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

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3)$$

Tažnost δ je poměrné prodloužení vyjádřené v procentech původní délky:

$$\delta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100[\%] \quad (4)$$

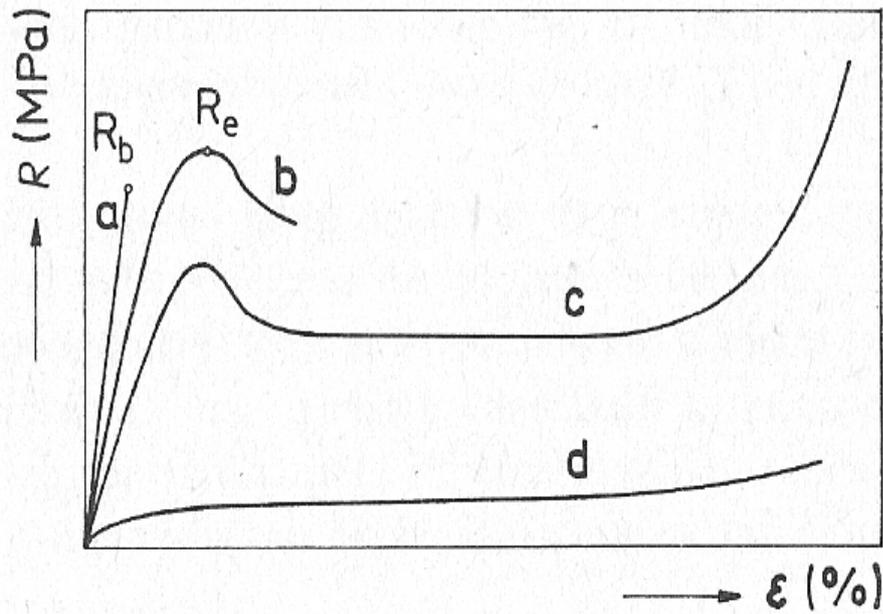
Kontrakce (zúžení průřezu) ψ je dána poměrem zúžení průřezu tyče po přetržení ($S_0 - S$) k původnímu průřezu tyče S_0 . Vyjadřujeme ji v procentech:

$$\psi = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

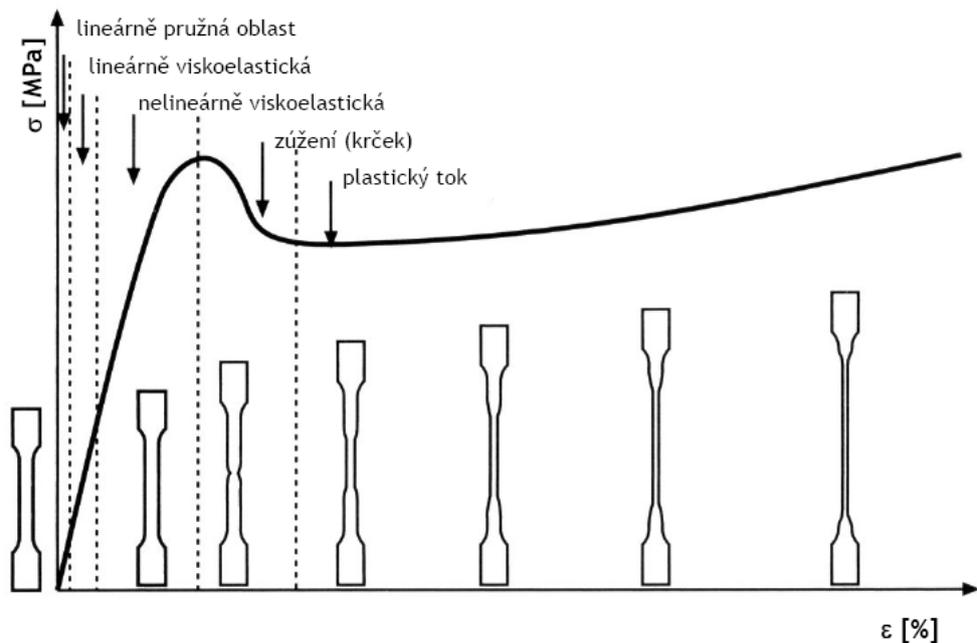
Pevnost v kluzu (mez kluzu v tahu) σ_e je napětí, při němž se zkušební tyč počne výrazně prodlužovat, aniž by stoupala zatěžující síla, nebo při němž nastává prodlužování doprovázené poklesem zatěžující síly. Stanovíme ji ze vztahu:

$$\sigma_e = \frac{F_e}{S_0} \quad (6)$$

Trhací stroje kreslí v průběhu trhací zkoušky pracovní diagram, udávající závislost poměrného prodloužení ε na napětí σ (nebo změny délky Δl na zatěžující síle F). V pružnosti a pevnosti má význam jen diagram $\varepsilon - \sigma$. Z diagramu vidíme, že zpočátku je prodloužení tyče přímo úměrné vzrůstajícímu zatížení, a to až do bodu U (mez úměrnosti).



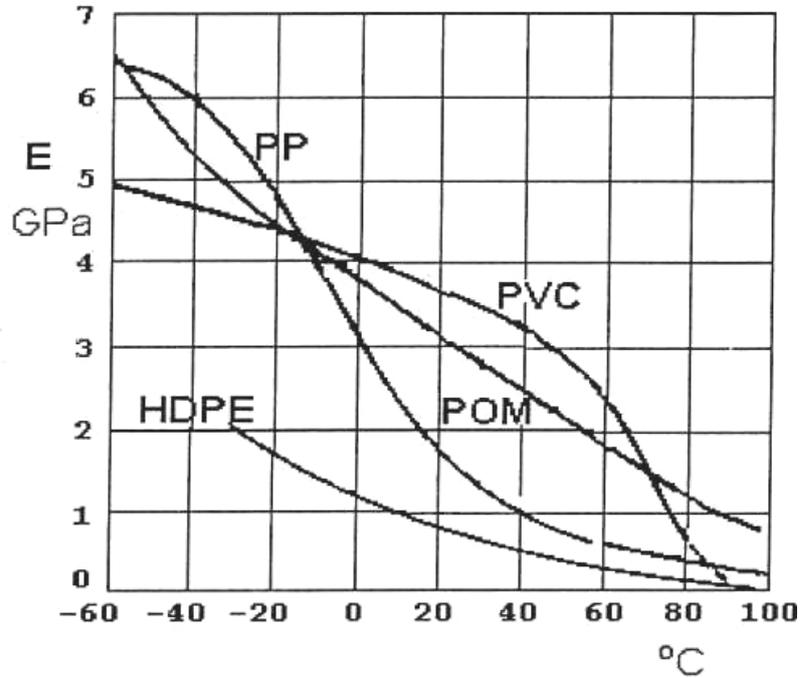
Obr. 25 Charakteristické křivky napětí – poměrné prodloužení plastů a pryží; a – křehké reaktoplasty a amorfní termoplasty, b – termoplasty s omezenou možností orientace makromolekul a střední houževnatostí, c – termoplasty s dobrou možností orientace makromolekul a větší houževnatostí (zejména semikrystalické), d – nekrytalizující praxe a blokové polymery



Obr. 26 Deformační křivka semikrystalického termoplastu

Modul pružnosti je mírou tuhosti materiálu. Se vzrůstající teplotou klesá, mění se v závislosti na době zatěžování, teplotě a vlhkosti vzduchu.

[11]



Obr. 27 Závislost modulu pružnosti na teplotě

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je stanovit možnost druhotného využití výrobků z nízkohustotního polyetylenu LDPE modifikovaného radiačním zářením.

Z materiálu LDPE byl mletím vyroben jemný prášek, který byl dále radiačně zesíťován zářením urychlených elektronů o energii 10 MeV a dávce 165 kGy. Z ozářeného LDPE a původního, neozářeného LDPE byli připraveny směsi v poměrech, dle následující tabulky.

Tab. 10 Poměry směsí ozářeného LDPE s neozářeným LDPE

číslo směsi	množství ozářeného LDPE [%]	množství neozářeného LDPE [%]
1	0	100
2	5	95
3	10	90
4	20	80
5	30	70
6	40	60
7	50	50
8	60	40
9	75	25
10	100	0

Z takto připraveného materiálu byly na vstřikovacím stroji vyrobeny zkušební tělíska pro zkoušku tahem za normální, zvýšené i záporné teploty. Všechna naměřená data byla zpracována a vyhodnocena.

8 POUŽITÝ MATERIÁL

8.1 Všeobecné informace

Pro diplomovou práci byl použit nízkohustotní polyetylen BRALEN VA 20 – 60 firmy Slovaft Petrochemicals, s.r.o. Jde o vstřikovací typ nízkohustotního polyetylenu s dobrými tokovými vlastnostmi. Tento typ neobsahuje žádná aditiva.

Tab. 11 Vlastnosti materiálu BRALEN VA 20 -60

Vlastnosti	Hodnota	Jednotka
Index toku taveniny (ITT)	22	g/10 min
Měrná hmotnost (23°C)	0,914	g/cm ³
Teplota tání	102 až 115	°C
Mrazuvzdornost	max. – 65	°C
Bod měknutí podle Vicat	83,5	°C
Modul pružnosti v tahu	8,9	MPa
Tvrdost Shore D	41	-

8.2 Aplikace a zpracování

BRALEN VA 20 – 60 je určený na výrobu výrobků pro domácnost a technických výrobků i komplikovaných tvarů. Je vhodný na výrobu hraček. Není doporučován na výrobky vystavené účinkům korozivních medií a mechanickému namáhání. Je vhodný na výrobky přicházející do kontaktu s potravinami a vyhovuje předpisům o kontaktu s potravinami. Je vhodný na výrobu výrobků pro farmaceutický průmysl.

BRALEN VA 20 – 60 je dobře zpracovatelný na klasických extruzních linkách. Doporučené zpracovatelské teploty jsou 130 - 150 °C.

8.3 Skladování a manipulace

Granulát se balí po 25 kg do sáčků z LDPE a přepravuje se na paletách zafixovaný smrštiteľnou folií s volitelnou hmotností polymeru 1250 nebo 1375 kg. Běžným způsobem dopravy je volné uložení v autopřepravníku anebo ve vlakové cisterně.

Je - li polymer skladován v podmínkách vysoké vlhkosti a změn teplot, může atmosférická vlhkost zkondenzovat dovnitř obalu. V tom případě se doporučuje granulát před zpracováním vysušit. Polyetylén nesmí být při skladování vystaven přímému slunečnímu světlu, protože degraduje. Polymer je třeba skladovat mimo dosah přímého plamene a jiných zápalných zdrojů. [14]

8.4 Sítová analýza

Sítová analýza slouží k určení rozdělení velikosti částic práškových materiálů. Rozměry částic práškových materiálů se pohybují od molekulárních rozměrů až po mm nebo cm. Pro měření tak širokého rozsahu velikostí částic je potřeba také široký rozsah druhů měření.

Přehled základních metod s přibližným rozsahem velikostí částic udává následující tabulka. [15]

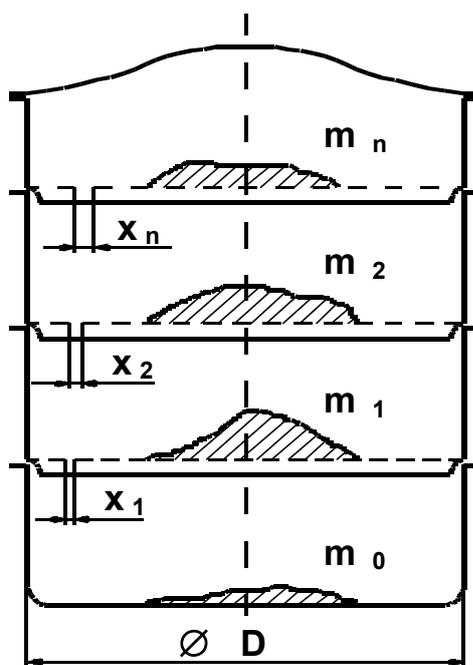
Tab. 12 Přehled metod měření velikosti částic

	Metoda	Použití [μm]
	Sítová analýza	mm až 40 μm
Mikroskopické metody	Světelná mikroskopie	250 až 0,5
	Elektronová mikroskopie	10 až 0,001
	Sedimentační a vyplavovací metody	
	Sedimentace v kapalině	300 až 1
	Sedimentace v plynu	100 až 1
	Sedimentace v odstředivém poli	5 až 0,05
	Rozplavování	200 až 1
Metoda založená na ohybu a rozptylu světla		nm až 1000 μm
Metoda založená na změně elektrické vodivosti		Nadmikronové velikosti [nm]

Při sítové analýze se sestaví řada sít o vhodném rozměru ok nad sebe tak, že síto s nejmenšími rozměry ok je nejnižší a postupně nahoru jsou síta s většími oky. Pod síty se umístí miska na zachycení propadu.

Navážka vzorku se nasype na horní síto a uzavře, aby při střásání nedošlo k rozprášení vzorku. Střásání (sítování) se provádí ručně nebo strojně na střásacích

strojích. Doba střešání je závislá na počtu sít nad sebou. Bývá 30 minut až 3 hodiny. Dle ČSN 015030 je síťování skončeno, když propad sítem průměru 0,2 mm za jednu minutu síťování je menší než 0,1 % navážky vzorku. Po skončení střešání se váží propad m_0 a vzorky na sítích m_1, m_2, \dots, m_n . Zrna zachycená na sítích se opatrně stírají štětcem tak, že zrna ze spodní strany síta se zahrnou do propadu a ostatní zrna do zbytku na síti.



Obr. 28 Síťová analýza

8.5 Mletí materiálu BRALEN VA 20-60 se síťovou analýzou

Materiál byl mletím zpracován do formy pojícího prášku firmou MEL-BAX Roman Odstrčilík, zabývající se výrobou práškových plastů (fluidní a ruční nanášení, nosiče pojiva) a byla provedená síťová analýza pojícího prášku LDPE P-20 MEL-BAX.

Tab. 13 Výsledek síťové analýzy

Specifikace	Požadavek	Výsledek
< 400 μm	Min. 60%	65%
400 – 500 μm	Max 40%	35%

9 SÍŤOVÁNÍ MATERIÁLU

9.1 Proč sít'ovat polyetylen?

Všechny druhy polyetyleny (HDPE, LDPE, UHMWPE,...), bez plniv nebo s plnivými mohou být radiačně zesít'ovány bez přídavku aditiv. Jako semikrystalický materiál je polyetylen obvykle zesít'ován ve svých amorfních oblastech. V důsledku toho zůstává stupeň krystalinity a tudíž i hustota téměř nezměněny. Někteří výrobci materiálů toho využívají k úpravě indexu toku taveniny.

Sít'ováním se rozšiřuje spektrum aplikací těchto plastů a vhodnost k použití za vyšších teplot, což umožňuje vyhovět přísnějším mechanickým a chemickým požadavkům.

Radiační sít'ování je běžný proces pro polyetylenové potrubí a hadice, např. pro podlahové vytápění, pro přívod vody a plynu. Mezi další výhody patří delší životnost (lepší mez tečení, necitlivost k trhlinám za napětí a odolnost vůči tvoření trhlin) a zlepšená ohnivzdornost. Potrubí, které bylo radiačně zesít'ováno, může být položeno bez výkopů či písečného lože.

Díky širokému spektru energie a progresivní technologii elektronového urychlovače používaného firmou BGS Beta-Gamma-Service lze sít'ovat již hotové výrobky dopravené ve formě kotoučů v lepenkových krabicích nebo ve formě tyčí do 12 m délky. [5]



Obr. 29 Použití radiačního sít'ování – potrubí z polyetyleny [5]

9.2 Síťování práškového LDPE BRALEN VA 20 - 60

Připravený materiál ve formě jemně mletého prášku LDPE byl ozářen německou firmou BGS Beta–Gama-Servise GmbH & Co, KG v pobočce Saal am Donau, elektronovým beta zářením o energii 10 MeV a dávkou 165 kGy.

Pro dosažení co nejpřesnějších výsledků měření bylo potřeba materiál rovnoměrně rozmístit v tenké vrstvě na palety, aby byl při průchodu ozařovacím zařízením rovnoměrně ozářen.



Obr. 30 Vzorčky prášku LDPE připravené k radiačnímu síťování

Jednotky

Dosažitelná modifikace vlastností je v radiační technologii určena dávkou ozáření, tj. množstvím absorbované radiační energie na jednotku hmoty.

Absorbovaná dávka je měřena v jednotkách Gray (Gy), dříve rad (radiation absorbed dose).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ Joule/kg}$$

$$10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad}$$

Energie elektronů je kinetická energie elektronů v elektronovém svazku. Jeden elektronvolt (eV) je kinetická energie udělená samotnému náboji postupující potenciálem jeden volt. K dosažení velké hloubky penetrace je nutná velká energie elektronů do 10 MeV.

$$1 \text{ MeV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ Joule}$$

Výkon zdroje radioaktivního záření je charakterizován jeho aktivitou. Jednotkou pro aktivitu je Becquerel (Bq), dříve Curie (Ci). Jeden Becquerel je jeden rozpad za sekundu.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ rozpad/sec.}$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

[5]

10 VSTŘIKOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Pro vstřikování zkušebních těles byl použit vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420 C s inovačním 32-bitovým multiprocessorovým systémem řízení SELOGICA.



Obr. 31 Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420 C a řídicí systém SELOGICA

Kromě standardních způsobů zpracování v oblasti vstřikování lze tento stroj použít také pro speciální oblasti zpracování plastů, jako např. pro vícekomponentní vstřikování.

Systém řízení pracuje na principu grafického zobrazení všech pracovních cyklů stroje ve formě symbolů postupového diagramu a tyto symboly přehledně zobrazuje na obrazovce výklopného terminálu, což umožňuje jednoduché ovládání pracovních cyklů stroje.

U všech směsí byly použity vstřikovací parametry uvedené v následující tabulce. Pro vstřikování zkušebních tělísek, kde množství plniva ozářeného LDPE představuje 100%, bylo nutné pro úspěšné vystříknutí zvýšit vstřikovací tlak na 1200 MPa a dotlak na 800 MPa.

Tab. 14 Technické parametry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420 C

Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420 C		
Uzavírací jednotka		
Uzavírací síla	1000	max. kN
Otevření	500	max. mm
Výška formy	250	min. mm
Světlost mezi upínacími deskami	750	max. mm
Vzdálenost mezi vodícími sloupy	420x420	mm
Velikost upínací desky (hor. x vert.)	570x570	mm
Vyhazovací síla	40	max. kN
Zdvih vyhazovače	175	max. mm
Hydraulika, pohon, všeobecně		
Výkon čerpalda	15	kW
Doba cyklu nasucho při otevření	1,8-294	s- mm
Celkový příkon stroje	23,9	kW
Vstřikovací jednotka		
Průměr šneku	30/35/40	mm
Poměr šneku	23,3/20/17,5	L/D
Objem dávky	106/144/188	max. cm ³
Hmotnost vstřikovací dávky	97/132/172	max. g PS
Kapacita zpracování materiálu	17/20,5/24,5	max. kg/h PS
	8,5/10,5/12,5	max. kg/h PA 6.6
Vstřikovací tlak	2500/2000/1530	max. bar
Vstřikovací rychlost (objemová)	102/140/182	max. cm ³ /s
Krouticí moment šneku	320/380/430	max. Nm
Přítlačná síla trysky	60	max. kN
Olejová náplň a hmotnost		
Množství oleje	235	L
Hmotnost stroje bez oleje	3700	kg

Tab. 15 Parametry nastavení vstřikovacího stroje

Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420 C		
Vstřikovací rychlost	60	mm.s ⁻¹
Vstřikovací tlak	800	MPa
Doba vstřikování	2	s
Doba chlazení	35	s
Teplota formy	40	°C
Dráha dávkování	28	mm
Tlak při přepnutí	439	MPa
Dotlak	500	MPa
Uzavírací síla	950	kN
Doba plnění	5	S
Celkový čas dotlaku	8	s
Doba cyklu	42	s
Teploty pásem plastikací jednotky		
Teplota pod násypkou	40	°C
Teplotní pásmo 2	150	°C
Teplotní pásmo 3	160	°C
Teplotní pásmo 4	180	°C
Teplotní pásmo 5	190	°C
Teplota trysky	200	°C

11 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES

11.1 Zkouška tahem

Tahové vlastnosti zkušebních vzorků byly měřeny na zkušebním stroji ZWICK ROELL 1456, který díky teplotní komoře umožňuje měřit vlastnosti nejen za pokojové, ale i za zvýšené nebo záporné teploty podchlazením kapalným dusíkem. Součástí zkušebního stroje je extenzometr, měřící protažení zkušebních vzorků a počítač se softwarem testXpert, který slouží k řízení stroje, měření a zpracování naměřených dat.



Obr. 32 Zkušební stroj ZWICK/ROELL s teplotní komorou a extenzometrem

Tab. 16 Technické parametry zkušebního stroje ZWICK/ROELL 1456

Zkušební stroj ZWICK/ROELL 1456		
Rozměry stroje a hmotnost		
Strojová výška	1284	mm
Celková výška	2012	mm
Celková šířka	630	mm
Šířka pracovního prostoru	420	mm
Hmotnost	150	kg
Dynamika stroje		
Maximální zkušební síla	20	kN
Maximální rychlost posuvu příčnicku	750	mm.min-1
Ostatní parametry		
Extenzometry pro měření protažení	Macro	
	Přídavný	
Vyhodnocovací software	Master – tah	
	Standard – ohyb a tlak	
	Standardní hysterezní (cyklické) zkoušky	

12 STATISTICKÉ VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

K vyhodnocení výsledků měřených zkoušek bylo použito následujících vztahů statistického vyhodnocování.

Aritmetický průměr \bar{x} je ukazatel polohy, který označuje těžiště všech naměřených hodnot n .

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (9)$$

Rozptyl s^2 (nebo směrodatná odchylka s) charakterizuje, jak jsou výsledky měření (náhodné chyby) rozptýleny. Její hodnota (nebo násobek) však není hodnotou chyby, ale pouze hranicí, kterou může náhodná chyba s určitou pravděpodobností překročit nebo nepřekročit.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 10 \cdot \bar{x}^2) \quad (10)$$

Směrodatná odchylka s vyjadřuje kvadratický průměr odchylek hodnot od jejich aritmetického průměru.

$$s = \sqrt{s^2} \quad (11)$$

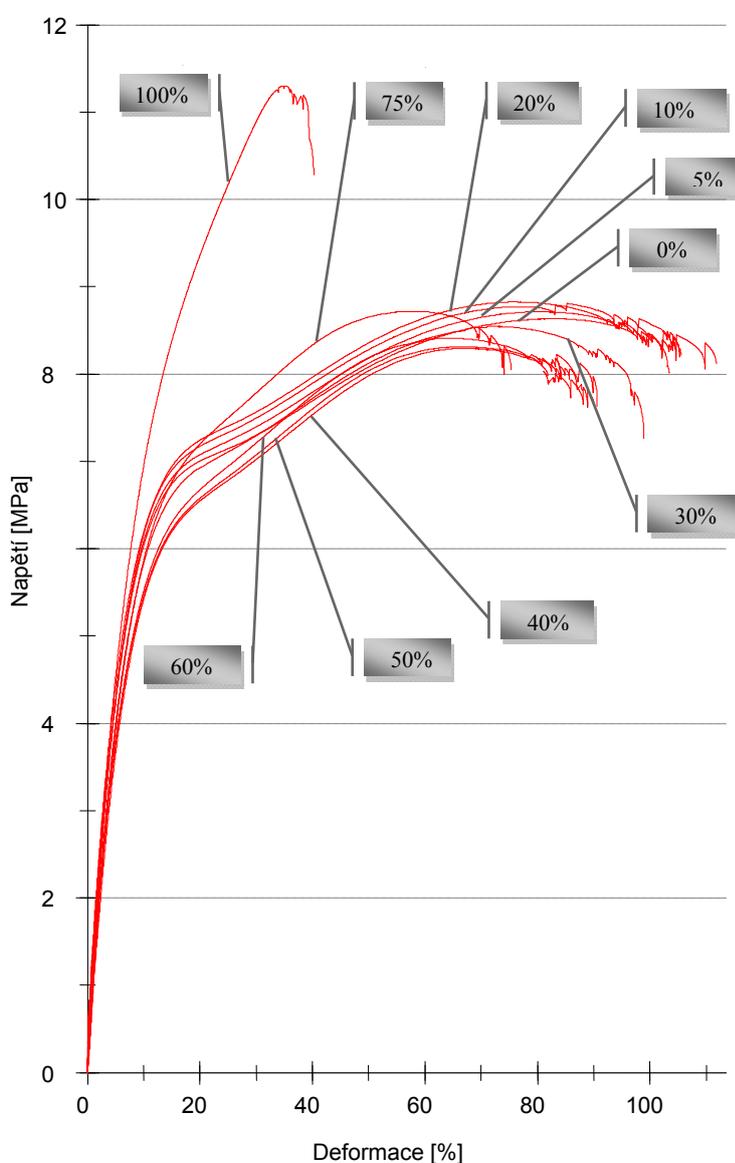
Střední kvadratická chyba aritmetického průměru σ vyjadřuje nejistotu, s jakou přesností jsme aritmetickým průměrem stanovili měřenou veličinu.

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^2 - 10 \cdot \bar{x}^2)}{n(n-1)}} \quad (12)$$

13 VYHODNOCENÍ ZKOUŠKY TAHEM A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Sledovanými veličinami byly modul pružnosti v tahu, mez pevnosti v tahu a poměrné prodloužení při přetržení, které byly získány z měřicí aparatury použitého stroje. Získané hodnoty byly zpracovány do tabulek v závislosti na teplotě měření a množství plniva ozářeného LDPE. Pro každou směs bylo provedeno testování deseti zkušebních tělísek.

13.1 Zkouška tahem při pokojové teplotě $T = 23^{\circ}\text{C}$



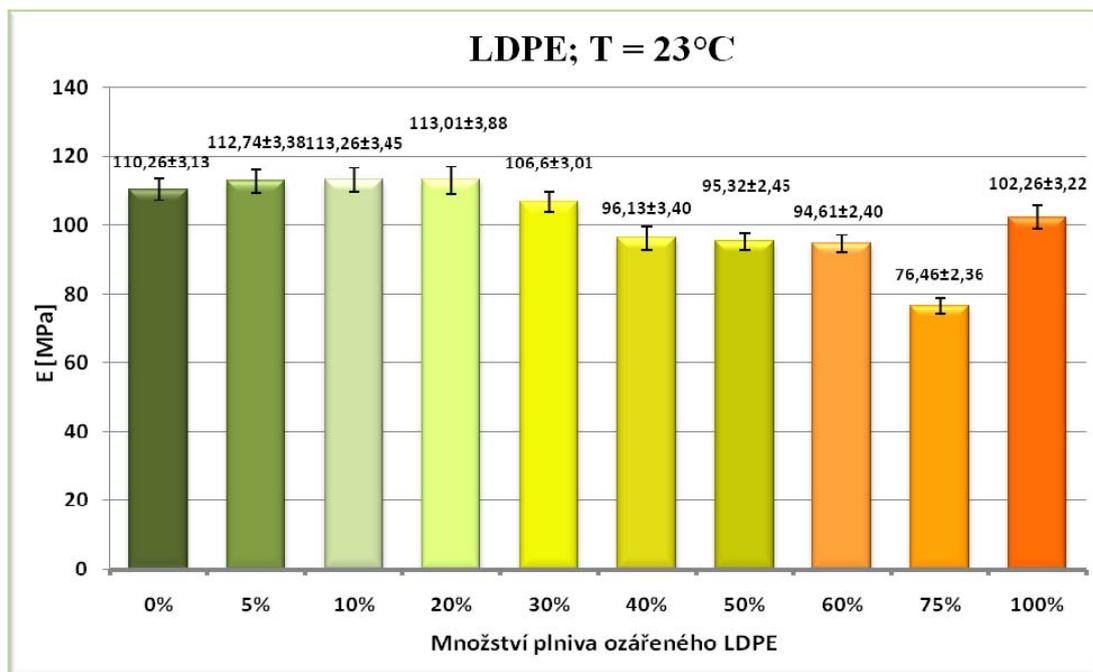
Obr. 34 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE

Tab. 17 Hodnoty tahové zkoušky při 23°C

		Množství přídatku radiačně zesíťovaného LDPE									
		0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	75%	100%
σ_p [MPa]	\bar{x}	8,64	8,72	8,78	8,83	8,55	8,32	8,3	8,41	8,72	11,32
	s	0,10	0,12	0,15	0,05	0,13	0,1	0,08	0,09	0,05	0,2
	σ	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,06
ΔL_{op} [mm]	\bar{x}	82,42	79,71	78,30	75,77	71,72	67,58	67,09	64,2	57,44	35,44
	s	1,70	1,22	2,51	1,46	1,33	2,41	2,4	1,57	1,37	0,96
	σ	2,06	1,52	3,21	1,93	1,86	3,57	3,58	2,45	2,38	2,71
E [MPa]	\bar{x}	110,26	112,74	113,26	113,01	106,60	96,13	95,32	94,61	76,46	102,26
	s	3,13	3,38	3,45	3,88	3,01	3,4	2,45	2,4	2,36	3,22
	σ	0,99	1,07	1,09	1,23	0,95	1,08	0,78	0,76	0,75	1,02
ε_{op} [%]	\bar{x}	82,32	79,61	78,19	75,68	71,62	67,5	67,01	64,12	57,47	35,36
	s	1,69	1,22	2,50	1,46	1,33	2,41	2,4	1,57	1,37	0,96
	σ	2,06	1,53	3,20	1,93	1,86	3,58	3,58	2,45	2,38	2,72
ε_{Fp} [%]	\bar{x}	103,41	100,56	100,23	98,13	92,43	85,33	84,83	82,63	71,77	37,23
	s	4,56	3,94	4,46	3,81	3,55	3,06	3,34	3,06	2,34	1,64
	σ	1,44	1,25	1,41	1,21	1,12	0,97	1,06	0,97	0,74	0,52

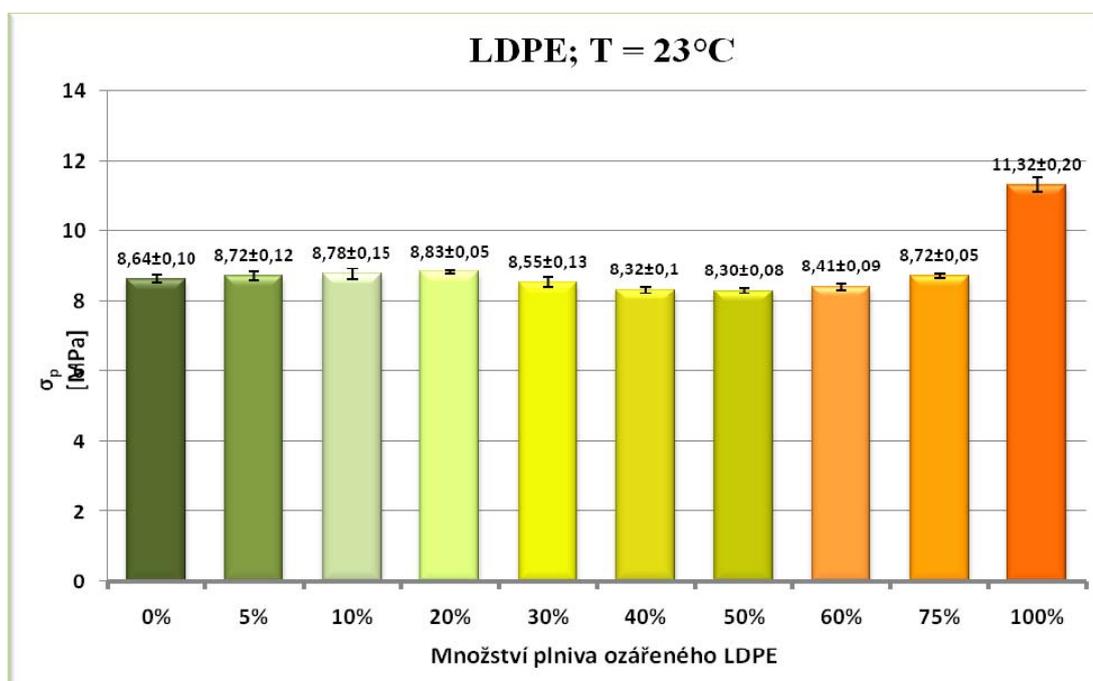
13.1.1 Diskuze výsledků tahové zkoušky při T=23°C

Při porovnání hodnot modulu pružnosti v tahu (viz Obr. 34) neplněných zkušebních tělísek s plněnými je patrné, že modul pružnosti se při množství plniva do 30% výrazně nemění. Při zvyšování množství plniva nad 30% dochází k postupnému poklesu modulu pružnosti, kde nejnižší hodnota byla naměřena u zkušebních tělísek plněných 75% ozářeného LDPE, jejichž hodnota je o **30 %** nižší oproti neplněným.



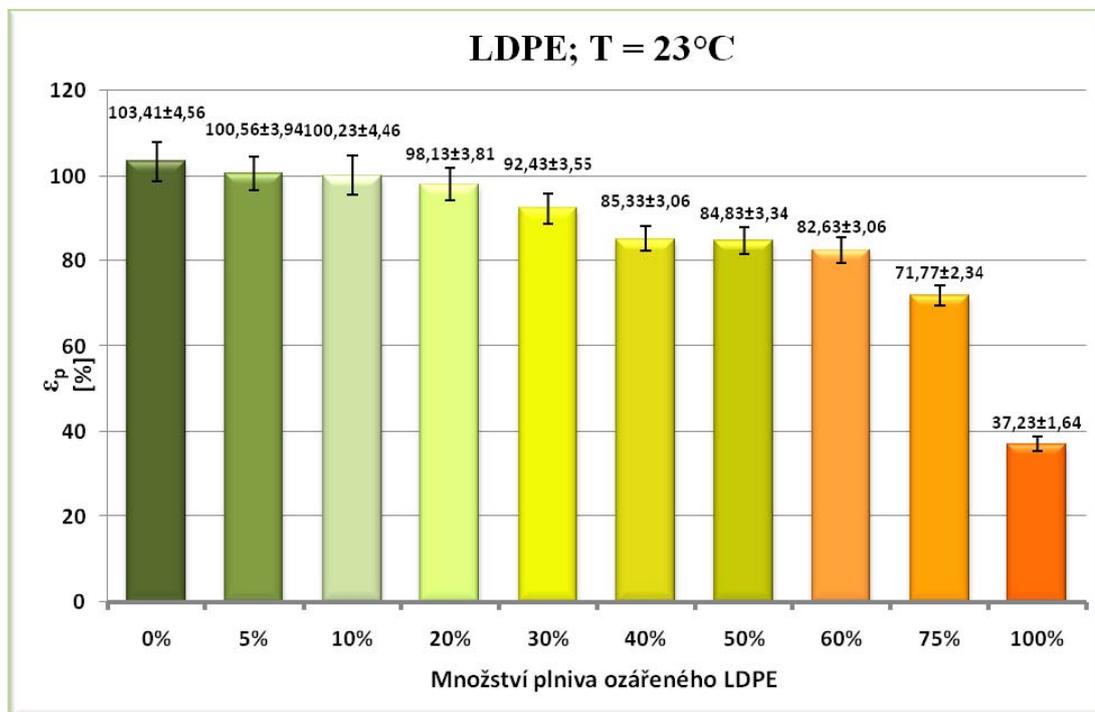
Obr. 35 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při 23°C

V následujícím grafu pro mez pevnosti v tahu (viz Obr. 35) je situace odlišná, mez pevnosti se v celém intervalu plniv od 5 do 75 % mění minimálně. Výjimku tvoří zkušební tělíska vystříknuté z ozářeného LDPE, kde nárůst meze pevnosti tvoří 24%.

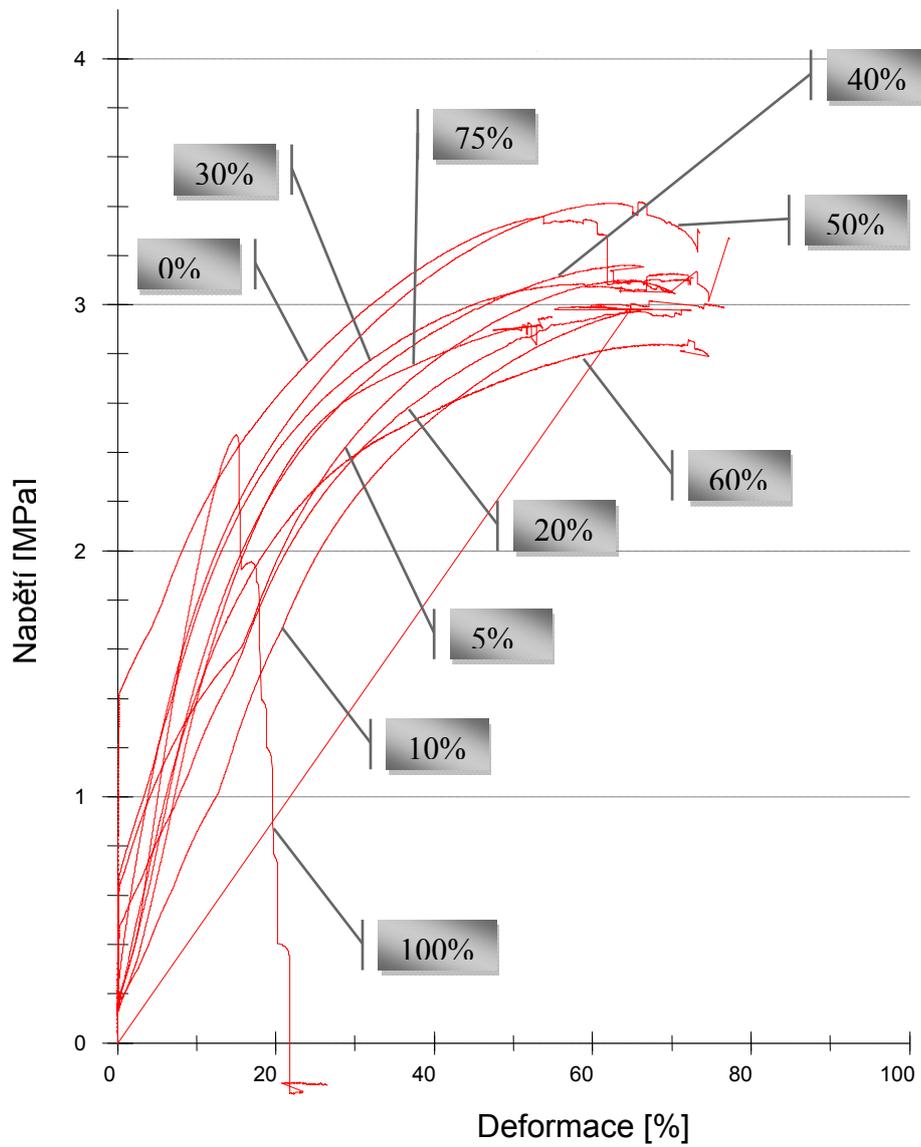


Obr. 36 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při 23°C

Následující graf (viz Obr. 36) ukazuje klesající trend poměrného prodloužení při přetržení, při zvyšujícím se množství plniva. Nejnižší pokles vykazuje hodnota poměrného prodloužení pro zkušební tělíska ze zesíťovaného prášku LDPE (100%), kde hodnota byla o 64% nižší než v případě neplněných tělísek.



Obr. 37 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE s přísávkem ozářeného LDPE při 23°C

13.2 Zkouška tahem při zvýšené teplotě $T=80^{\circ}\text{C}$ 

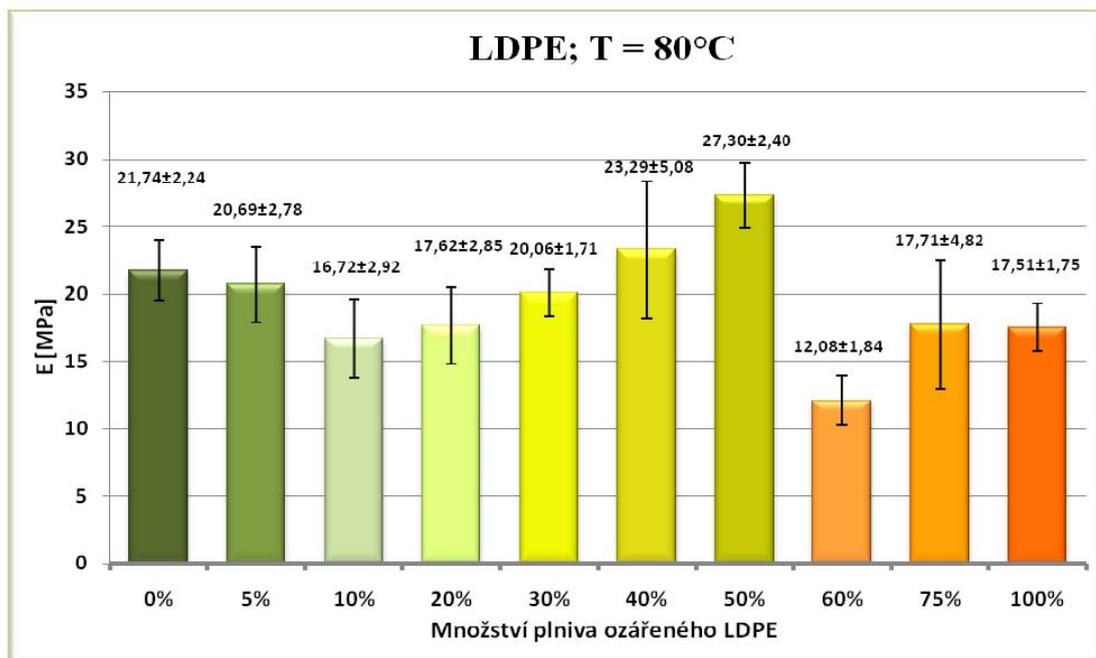
Obr. 38 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při 80°C

Tab. 18 Hodnoty tahové zkoušky při 80°C

Množství přídatku radiačně zesíťovaného LDPE											
		0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	75%	100%
σ_p [MPa]	\bar{x}	3,36	3,17	3,04	3,01	3,11	3,13	3,39	2,84	2,93	2,59
	s	0,19	0,08	0,04	0,05	0,06	0,16	0,10	0,07	0,17	0,16
	σ	0,06	0,03	0,01	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02	0,05	0,05
$\Delta L_{\sigma p}$ [mm]	\bar{x}	67,29	65,91	64,75	62,14	61,46	63,44	62,94	67,78	51,98	14,72
	s	2,57	2,16	2,73	3,27	3,65	3,06	1,23	0,65	2,22	1,03
	σ	3,82	3,28	4,21	5,27	5,94	4,82	1,95	0,95	4,28	7,01
E [MPa]	\bar{x}	21,74	20,69	16,72	17,62	20,06	23,29	27,3	12,08	17,71	17,51
	s	2,24	2,78	2,92	2,85	1,71	5,08	2,4	1,84	4,82	1,75
	σ	0,71	0,88	0,92	0,90	0,54	1,61	0,76	0,58	1,53	0,55
$\varepsilon_{\sigma p}$ [%]	\bar{x}	67,3	65,88	64,71	62,11	61,42	63,39	62,88	67,74	51,93	14,67
	s	2,58	2,17	2,73	3,27	3,65	3,05	1,22	0,65	2,22	1,03
	σ	3,83	3,29	4,23	5,27	5,95	4,82	1,95	0,96	4,28	7,05
ε_s [%]	\bar{x}	74,1	73,19	75,44	75,81	74,41	71,65	69,51	74,45	56,25	18,01
	s	3,66	3,02	4,38	4,31	4,32	4,19	3,67	2,18	2,11	0,92
	σ	1,16	0,96	1,39	1,36	1,37	1,33	1,16	0,69	0,67	0,29

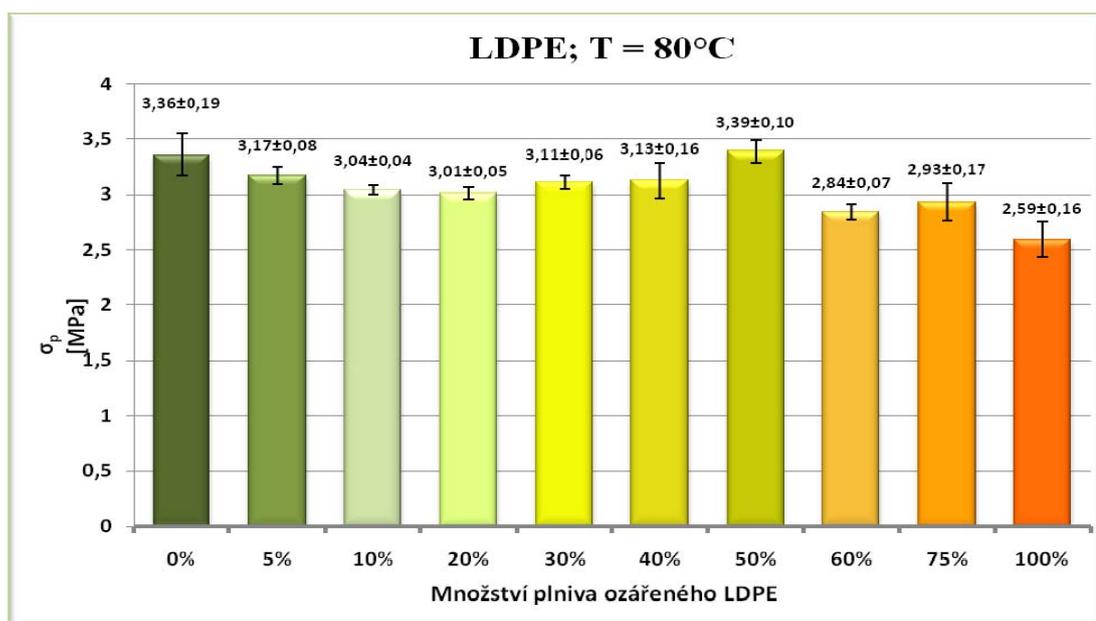
13.2.1 Diskuze výsledků tahové zkoušky při T=80°C

Jak je patrné z grafu pro modul pružnosti v tahu při zvýšené teplotě (viz. Obr. 38), naměřené hodnoty vykazovali vyšší chybu měření, přesto lze říci, že se modul pružnosti do 30% množství plniva v rámci statistické chyby výrazně neměnil.



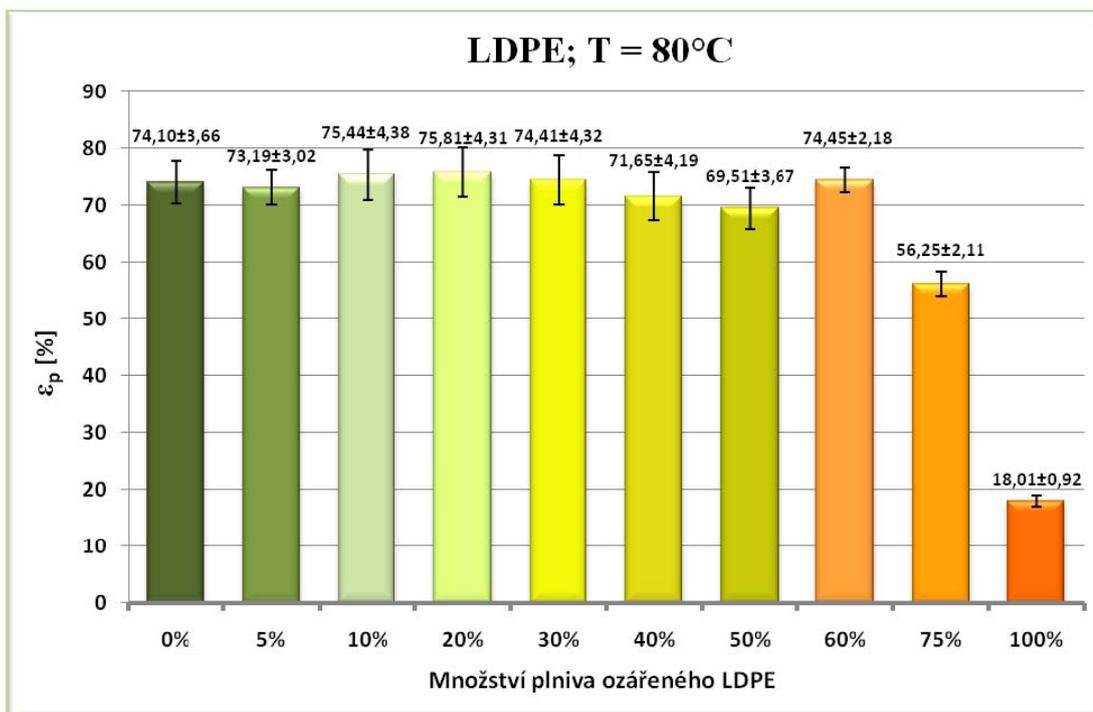
Obr. 39 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při 80°C

Následující graf popisuje vliv množství plniva na mez pevnosti v tahu. Hodnoty meze pevnosti plněných zkušebních tělísek vykazují nižší hodnoty než neplněné, kde nejnižší pokles je 24% v případě zkušebních tělísek tvořených výhradně plnivem. Jedinou výjimku tvoří tělíska plněné z 50%, kde hodnota vykazuje nepatrný nárůst, který je však v rámci odchylky měření zanedbatelný.

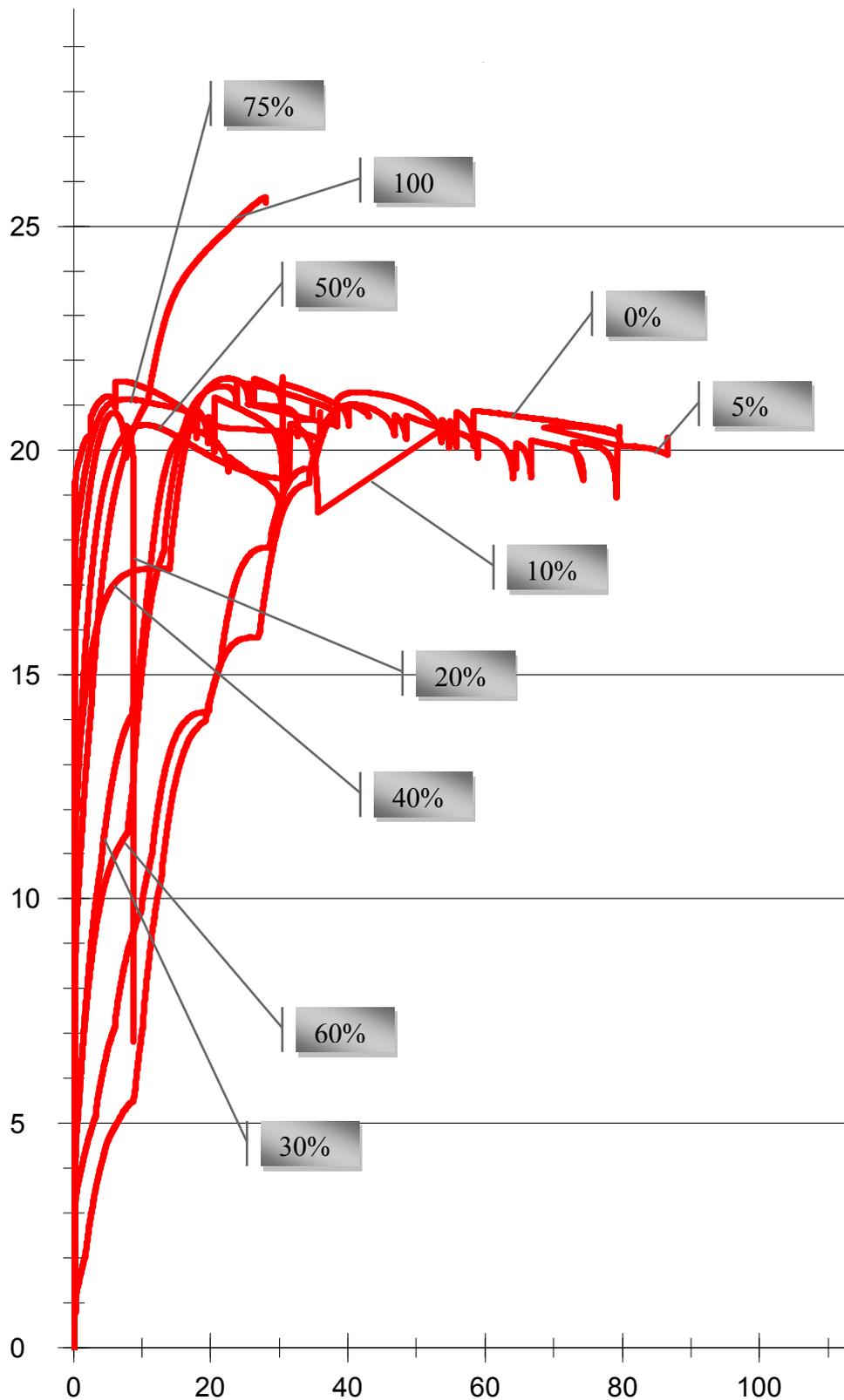


Obr. 40 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při 80°C

Závislost poměrného prodloužení při přetržení na množství plniva (viz Obr.40) ukazuje, že do 60% plniva se poměrné prodloužení výrazně nemění. Při zvyšování množství plniva následuje prudký pokles, kde nejnižší hodnotu poměrného prodloužení vykazují zkušební tělíska ze zesíťovaného prášku LDPE (100%), kde hodnota byla o **76%** nižší než v případě neplněných tělísek.



Obr. 41 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE s přísávkem ozářeného LDPE při 80°C

13.3 Zkouška tahem při snížené teplotě $T=-30^{\circ}\text{C}$ 

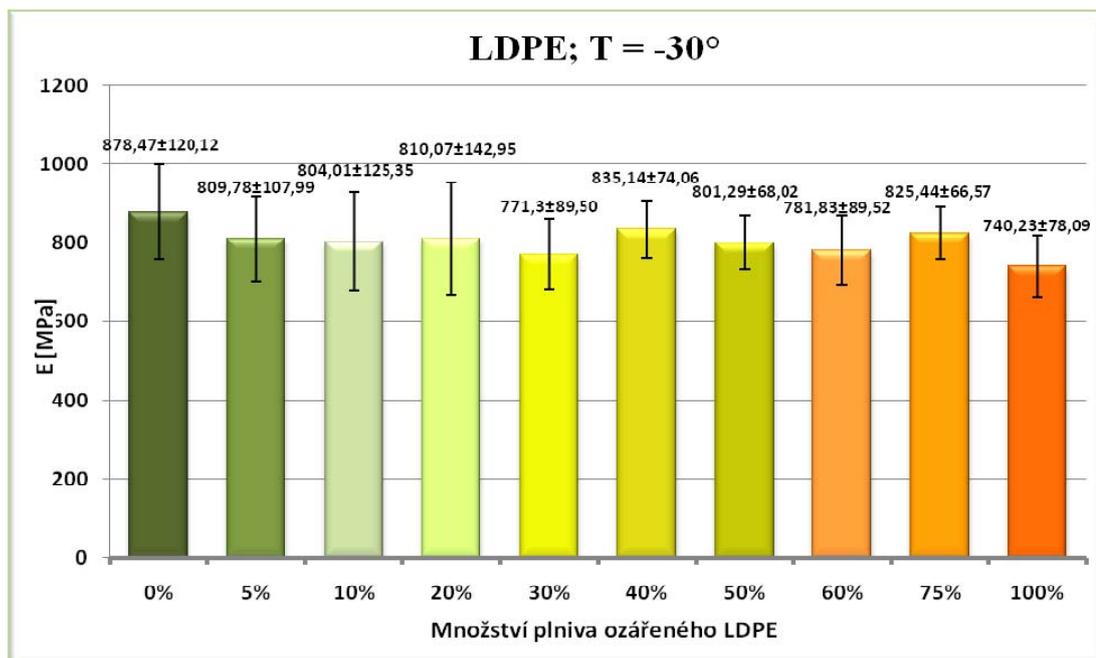
Obr. 42 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při -30°C

Tab. 19 Hodnoty tahové zkoušky při -30°C

Množství přídatku radiačně zesíťovaného LDPE											
		0%	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	75%	100%
σ_p [MPa]	\bar{x}	22,87	22,39	22,62	25,37	23,46	22,4	20,66	21,8	21,7	26,15
	s	0,35	0,61	0,64	0,92	0,92	0,34	0,85	0,66	0,56	0,37
	σ	0,11	0,19	0,20	0,20	0,29	0,11	0,27	0,21	0,18	0,18
$\Delta L_{\sigma p}$ [mm]	\bar{x}	11,16	11,83	12,02	8,93	10,7	12,67	12,49	14,25	13,08	32,89
	s	0,21	0,72	0,92	1,22	1,17	0,84	0,84	1,04	1,1	1,19
	σ	1,91	6,11	7,66	13,62	10,91	6,64	6,69	7,28	8,4	3,6
E [MPa]	\bar{x}	878,47	809,78	804,01	908,05	771,3	835,14	801,29	781,83	825,44	740,23
	s	120,12	107,99	125,35	178,94	89,5	74,06	68,02	89,52	66,57	78,09
	σ	38,01	34,17	39,67	45,24	28,32	23,44	21,53	28,33	21,07	24,71
$\varepsilon_{\sigma p}$ [%]	\bar{x}	10,88	11,56	11,78	8,41	10,41	12,37	12,07	13,91	12,72	32,63
	s	0,22	0,68	0,98	1,45	1,22	0,82	0,83	1,01	1,13	1,19
	σ	2,06	5,91	8,35	17,19	11,72	6,64	6,89	7,24	8,87	3,63
ε_s [mm]	\bar{x}	62,05	48,08	43,07	23,66	34,03	46,94	48,98	43,24	47,08	34,52
	s	13,37	12,11	11,46	9,16	6,44	11,6	4,75	10,3	11,33	1,57
	σ	4,23	3,83	3,63	2,90	2,04	3,67	1,50	3,26	3,59	0,50

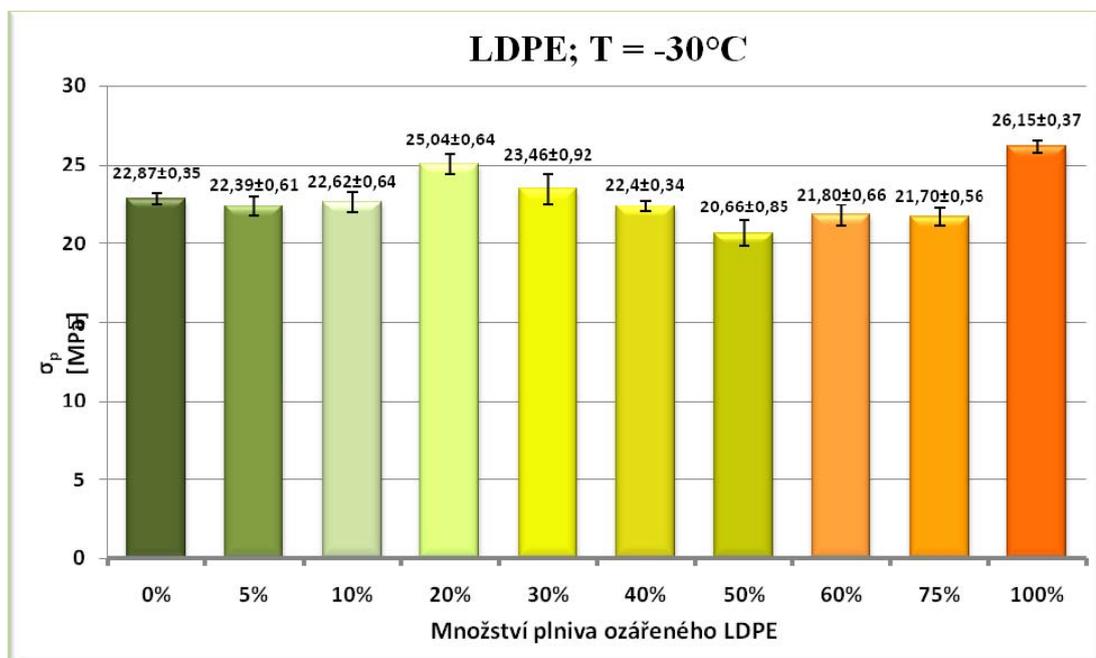
13.3.1 Diskuze výsledků tahové zkoušky při $T=-30^{\circ}\text{C}$

Z grafu Obr. 42 je zřejmé, že množství plniva ozářeného LDPE, nemá téměř žádný vliv na hodnotu modulu pružnosti v tahu při záporných teplotách (-30°C).



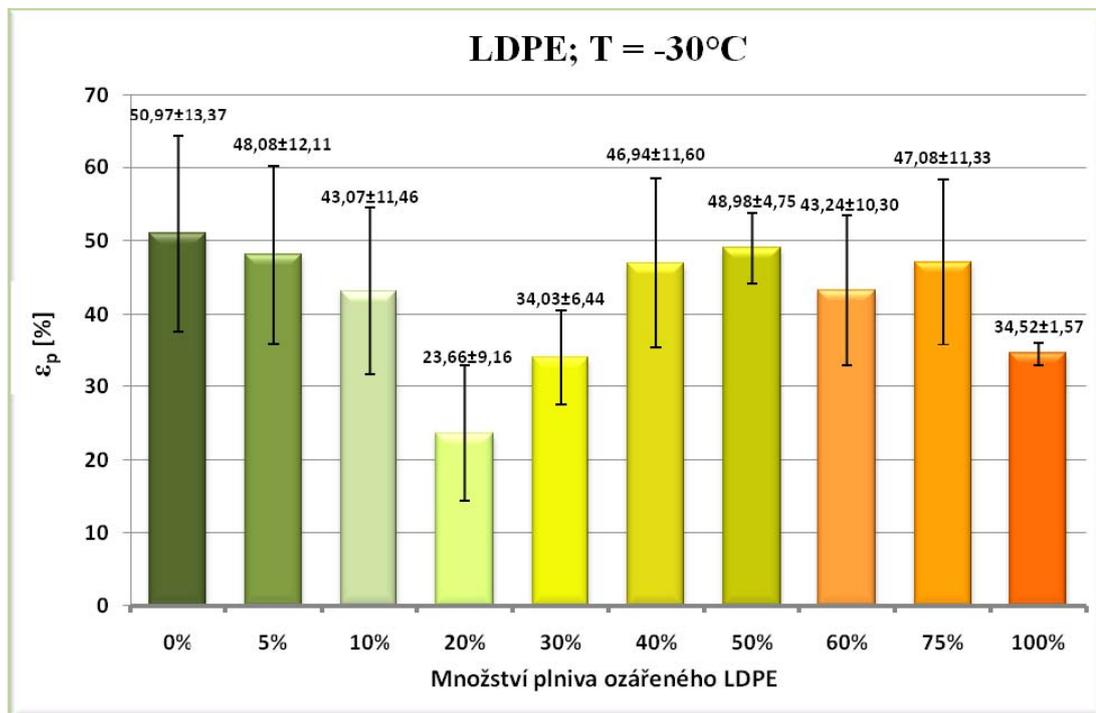
Obr. 43 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při -30°C

Naměřené hodnoty meze pevnosti se se zvyšujícím se množstvím plniva až do 40% výrazně nemění. Nad 40% následuje nepatrný pokles. Nejlepší zlepšení vlastností vykazují zkušební tělíska ze zesíťovaného prášku LDPE (100%), kde hodnota narostla o 14% než v případě neplněných tělísek.



Obr. 44 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při -30°C

Výsledky poměrného prodloužení při přetržení při -30°C se pohybují ve srovnatelných hodnotách, vykazují však vyšší chybu při měření (viz Obr. 44).



Obr. 45 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE s přidavkem ozářeného LDPE při -30°C

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem možností využití radiačně zesíťovaných výrobků z polymerů po skončení doby jejich životnosti jako plniva, v našem případě nízkohustotního polyetylenu LDPE. Tento materiál byl zvolen na základě výhody jeho síťovatelnosti bez přídavku síťovacího činidla a s ohledem na jeho široké možnosti využití.

Ze všech naměřených výsledků (viz kap. 13) vyplývá, že takto použité materiály lze znovu zpracovat ve formě plniv v koncentracích do 30 - 40% bez znatelné ztráty sledovaných mechanických vlastností. Při dalším zvyšování množství plniva pak klesá tažnost a také se snižuje hodnota modulu pružnosti v tahu. Tyto výsledky mají obrovský význam nejen pro technickou praxi, kde můžeme přidáváním plniva zlevnit výrobky bez výrazné ztráty vlastností a zároveň tak přispět k možnosti recyklace radiačně zesíťovaných výrobků, ale i v konečném důsledku pro spotřebitele.

Zajímavým zjištěním byla dále možnost vystříknutí samotného radiačně zesíťovaného plniva, kde bylo pouze nutné, pro úspěšné vystříknutí tělísek, změnit parametry vstřikovacího stroje (zvýšit vstřikovací tlak a dotlak) (viz kap. 10). Takto vystříknutá tělíska projevila zvýšení mechanických vlastností zejména za pokojové a snížené teploty. Za zvýšené teploty vystříknutá tělíska vykazovala naopak zhoršení mechanických vlastností (snížení modulu pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení).

Princip tohoto jevu a jeho případný dopad na možnosti využití radiačně zesíťovaného recyklátu by měl být objektem dalších studií v této oblasti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Lamborová, R. Bakalářská práce – *E-learning výrobních procesů*. Zlín: UTB, 2007.
- [2] Mleziva, J., Kálal, J.: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, SNTL / Bratislava, n. p. Alfa, 1986.
- [3] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie*. [online]. [cit. 2008-11-07]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki>>
- [4] *Identifikace typu záření: Fakulta biomedicínského inženýrství*. [online]. [cit. 2008-11-10]. Dostupný z WWW: <<http://nw.fbmi.cvut.cz/e/04-identifikace-typu-zareni/1937.pdf>>
- [5] *BGS - Beta-Gamma-Service*. [online]. [cit. 2008-11-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.bgs.de>>
- [6] Čaučík, P. - kol.: *Prísady do plastov*. Bratislava, Alfa, 1985.
- [7] *ODES – Zařízení pro ekologii*. [online]. [cit. 2009-02-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.odes.cz>>
- [8] *Nekovový odpad: Skripta ČZU*. [online]. [cit. 2008-02-12]. Dostupný z WWW: <http://etext.czu.cz/img/skripta/64/tf_43c-1.pdf>
- [9] *Lyčková, B., Fečko, P., Kučerová, R.: Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů*. [online]. [cit. 2009-22-03]. Dostupný z WWW: <<http://homen.vsb.cz/hgf/546/Materialy2005/Bara/>>
- [10] *ZWICK material testing*. [online]. [cit. 2009-02-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.zwick.com>>
- [11] Technická norma: ČSN EN ISO 527.(640604)
- [12] Technická norma: ČSN EN ISO 179. (640612)
- [13] *Hnutí DUHA: Lepší recyklační služby*. [online]. [cit. 2009-01-07]. Dostupný z WWW: <http://www.hnutiduha.cz>
- [14] *SLOVNAFT PETROCHEMICALS*. [online]. [cit. 2009-04-22]. Dostupný z WWW: <http://www.slovnaft.cz>
- [15] *Křištof M.: Analýza velikosti částic*. [online]. [cit. 2008-12-02]. Dostupný z WWW: <http://chemlink.cz>
- [16] ČERMÁK, R. *Konstrukční polymery (přednáška)* Zlín: UTB Zlín, 17. 10. 2007.

-
- [17] DVOŘÁK, Z. *Základy výrobních procesů* (přednáška) Zlín: UTB Zlín, 19. 12. 2004..

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

n	Střední polymerační stupeň [-]
λ	Vlnová délka [m]
f	Frekvence [Hz]
c	Rychlost světla ve vakuu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
T_m	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	Teplota skelného přechodu [$^{\circ}\text{C}$]
α	Součinitel teplotní roztažnosti [-]
PE	Polyetylen
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
UHMWPE	Ultravysokomolekulární polyetylen
PA	Polyamid
TPE	Termoplastický elastomer
TPU	Termoplastický polyuretan
PP	Polypropylen
EPDM	Etylen propylen dienový kaučuk třídy M
PSU	Polysulfon
PES	Polyethersulfon
PI	Polyimid
PTFE	Polytetrafluoretylén
PPS	Pěnový polystyrén
PEEK	Polyéteréterketon
PET	Polyetyléntereftalát
PBT	Polybutyléntereftalát
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
POM	Polyoxymetylén
PMMA	Pomymetylmatakrylát
ABS	Akrylonitrilbutadiénstyren
SAN	Styrenakrylonotril

PS	Polystyren
ASA	Akrylonitrilakrylátstyren
PP	Polypropylen
HIPS	Houževnatý polystyrén
PB	Polybuten
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PC	Polykarbonát
PUR	Polyuretan
- COOH	Hydroxylová skupina
- OH	Alkoholická skupina
ρ	Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
σ	Pevnost [MPa]
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
HCl	Kyselina chlorovodíková
HF	Kyselina fluorovodíková
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
HNO ₃	Kyselina dusičná
phr, dsk	Množství přísad vztažené na 100 hmotnostních dílů kaučuku
ZnO	Oxid zinečnatý
Na ₂ SO ₄	Síran sodný
TMA	Termomechanická analýza
TKO	Tuhý komunální odpad
l	délka [mm]
r	poloměr [mm]
b	šířka [mm]
h	výška [mm]
τ	smykové napětí [MPa]
σ_e	mez kluzu v tahu [MPa]
σ_p	mez pevnosti v tahu [MPa]
F	síla [N]

S_0	původní průřez zkušební tyče [mm ²]
F_{max}	maximální působící síla v tahu [N]
ε	poměrné prodloužení (deformace) [%]
Δl	změna délky zkušební tyče [mm]
l_0	původní délka zkušební tyče [mm]
δ	tažnost [%]
ψ	kontrakce [%]
S_0	původní průřez zkušební tyče [mm ²]
U	mez úměrnosti
m_0	hmotnost propadu [g]
m_1, m_2, \dots, m_n	hmotnost vzorků na sítích [g]
ITT	index toku taveniny
\bar{x}	aritmetický průměr
s^2	rozptyl
s	směrodatná odchylka
σ	střední kvadratická chyba aritmetického průměru

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Schéma rozdělení přírodních a syntetických polymerů</i>	10
<i>Obr. 2 Struktura makromolekulární látky</i>	11
<i>Obr. 3 Základní rozdělení polymerů</i>	11
<i>Obr. 4 Rozdělení polymerů dle jejich aplikace, nadmolekulární struktury a ceny</i>	12
<i>Obr. 5 Struktura polymerů a) lineární; b) rozvětvená; c) se zkříženými články; d) zesíťovaná</i>	14
<i>Obr. 6 Struktura kopolymerů- a) náhodná; b) alternující; c) statistická; d) roubovaná</i>	15
<i>Obr. 7 Sférolit semikrystalického polymeru</i>	16
<i>Obr. 8 Nadmolekulární struktura polymerů</i>	17
<i>Obr. 10 Síťování peroxidy</i>	23
<i>Obr. 11 Schéma radiačního síťování PE elektronovým, zářením [5]</i>	25
<i>Obr. 12 Smykový modul radiačně zesíťovaného HDPE [5]</i>	27
<i>Obr. 13 Termomechanická analýza (TMA) polyamidu [5]</i>	28
<i>Obr. 14 Elektromagnetické spektrum [3]</i>	30
<i>Obr. 15 Záření alfa, beta, gama</i>	32
<i>Obr. 16 Prostup záření materiálem</i>	33
<i>Obr. 17 Elektronové záření beta 1 – hloubka vniknutí elektronů; 2 – primární elektrony; 3 – sekundární elektrony; 4 – ozářený materiál [5]</i>	34
<i>Obr. 18 Záření gama 3 – sekundární elektrony; 4 – ozářený materiál; 5 – zapouzdřený zdroj záření Co^{60}; 6 – γ kvanta [5]</i>	35
<i>Obr. 19 Čtyřhřídelový drtič odpadu [7]</i>	40
<i>Obr. 20 Schéma fluidního spalování [9]</i>	42
<i>Obr. 21 Schéma pyrolýzní retorty [10]</i>	43
<i>Obr. 22 Základní druhy namáhání materiálu</i>	46
<i>Obr. 23 Univerzální zkušební stroj [10]</i>	47
<i>Obr. 24 Zkušební tělísko pro zkoušku tahem, typ 1A a 1B</i>	48
<i>Obr. 25 Charakteristické křivky napětí – poměrné prodloužení plastů a pryží; a – křehké reaktoplasty a amorfni termoplasty, b – termoplasty s omezenou možností orientace makromolekul a střední houževnatostí, c – termoplasty s dobrou možností orientace makromolekul a větší</i>	

<i>houževnatostí (zejména semikrystalické), d – nekrytalizující praže a blokové polymery</i>	51
<i>Obr. 26 Deformační křivka semikrystalického termoplastu</i>	51
<i>Obr. 27 Závislost modulu pružnosti na teplotě</i>	52
<i>Obr. 28 Síťová analýza</i>	57
<i>Obr. 29 Použití radiačního síťování – potrubí z polyetyleny [5]</i>	58
<i>Obr. 30 Vzorky prášku LDPE připravené k radiačnímu síťování</i>	59
<i>Obr. 31 Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420 C a řídicí systém SELOGICA</i>	61
<i>Obr. 32 Zkušební stroj ZWICK/ROELL s temperační komorou a extenzometr</i>	64
<i>Obr. 33 Porovnání grafů dané závislosti pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při 23°C</i>	67
<i>Obr. 33 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při 23°C</i>	67
<i>Obr. 34 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 23°C</i>	69
<i>Obr. 35 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 23°C</i>	69
<i>Obr. 36 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 23°C</i>	70
<i>Obr. 37 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při 80°C</i>	71
<i>Obr. 38 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 80°C</i>	73
<i>Obr. 39 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 80°C</i>	73
<i>Obr. 40 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při 80°C</i>	74
<i>Obr. 41 Porovnání grafů závislosti napětí na deformaci pro různé množství plniva ozářeného LDPE v neozářeném LDPE prášku při -30°C</i>	75
<i>Obr. 42 Porovnání modulu pružnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při -30°C</i>	77
<i>Obr. 43 Porovnání meze pevnosti pro směsi LDPE s přídavkem ozářeného LDPE při -30°C</i>	77

*Obr. 44 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení pro směsi LDPE
s přídavkem ozářeného LDPE při -30°C78*

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Polymery obsahující prvky C, H</i>	13
<i>Tab. 2 Polymery obsahující prvky C, H, Cl, F</i>	13
<i>Tab. 3 Polymery obsahující prvky C, H, O</i>	13
<i>Tab. 4 Polymery obsahující prvky C, H, O, N</i>	13
<i>Tab. 5 Vlastnosti lineárního (HDPE) a rozvětveného (LDPE) polyetylénu</i>	19
<i>Tab. 6 Vliv obsahu vázané síry ve vulkanizátech přírodního kaučuku na Tg</i>	22
<i>Tab. 7 Příklad vybraných aplikací v průmyslu a vlastností získaných po ozáření</i>	29
<i>Tab. 8 Úspory energie při využívání druhotných surovin</i>	39
<i>Tab. 9 Rozměry zkušebních těles typu 1A a 1B, pro trhací zkoušku plastů</i>	48
<i>Tab. 10 Poměry směsí ozářeného LDPE s neozářeným LDPE</i>	54
<i>Tab. 11 Vlastnosti materiálu BRALEN VA 20 -60</i>	55
<i>Tab. 12 Přehled metod měření velikosti částic</i>	56
<i>Tab. 13 Výsledek síťové analýzy</i>	57
<i>Tab. 14 Technické parametry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420 C</i>	62
<i>Tab. 15 Parametry nastavení vstřikovacího stroje</i>	63
<i>Tab. 16 Technické parametry zkušebního stroje ZWICK/ROELL 1456</i>	65
<i>Tab. 17 Hodnoty tahové zkoušky při 23°C</i>	68
<i>Tab. 18 Hodnoty tahové zkoušky při 80°C</i>	72
<i>Tab. 19 Hodnoty tahové zkoušky při -30°C</i>	76

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I	Formulář jednotlivých dávek záření
PŘÍLOHA II	Dodací list – 1/2
PŘÍLOHA III	Dodací list – 2/2
PŘÍLOHA IV	Certifikát – 1/2
PŘÍLOHA V	Certifikát – 2/2
PŘÍLOHA VI	Materiálový list

PŘÍLOHA P I: FORMULÁŘ JEDNOTLIVÝCH DÁVEK ZÁŘENÍ

BGS Saal Single Dose Sheet (Aer'ODE Vers.4.4.1j) (Current data)

Sheet ID: S2009/03/06-01
Operator: Schmaus
Mode: Measure (Indiv. BGD)
Entry/Order N°:
Calibration ID: C2009/01/09-00
Batch (Type): 1086 (FWT 60-510)
W. L. (nm): 510
Range-L (kGy): 2
Range-H (kGy): 70
Ref. mean BGD: 0.0
Curr. mean BGD: 12714
Ref. UCTY (%): 5.0
Mode of fitting R=f(Log(D))

RMS of fitting: 3.05 %
C5 =
C4 =
C3 = 26.63570157015
C2 = -41.99689158889
C1 = 37.20595972934
C0 = -5.012992859541
Measure T ? No
Mean T(μm): 50.5
Control mode: Beep-beep
Standard T:
Temperature (°C):

Note:

Sample-N°	BGD	ABS	[A-B]/T (1/cm)	Dose (kGy)	UCTY (kGy, k=2)	Measurement time
14027	0.064	0.313	49.306	34.13	4.08	20090306@07h53m07
14028	0.058	0.315	50.891	35.43	4.21	20090306@07h53m22
14029	0.059	0.316	50.891	35.43	4.21	20090306@07h53m37
14030	0.058	0.302	48.316	33.32	3.97	20090306@07h53m47
14031	0.062	0.314	49.900	34.62	4.13	20090306@07h54m04
14032	0.063	0.310	48.910	33.81	4.04	20090306@07h54m16

PŘÍLOHA P II: DODACÍ LIST – 1/2

BGS

IDEEN PLUS ENERGIE

BGS Industriestraße 9 93342 Saal

BGS Werk Saal
Industriestrasse 9
93342 Saal/DonauTelefon +49 (9441) 1777-0
Telefax +49 (9441) 1777-44Internet: www.bgs.eu
E-Mail: info@bgs.eu**Original**Kunden-Nr. : 339999
Datum : 06.03.2009 / sg
Seite : 1 von 2**Lieferschein-Nr.: 29300493**

BGS-Auftrags-Nr.: 293.00365.01

Ihre Bestell-Nr.: Herr Danek

Artikel:

Charge: TPE/PA 200 Stück
Prüfstäbe

Artikel:

Liefermenge: 200 Stück

BGS-Auftrags-Nr.: 293.00365.02

Ihre Bestell-Nr.: Herr Danek

Artikel:

Charge: PA / jTPE 200 Stück
Prüfstäbe

Artikel:

Liefermenge: 200 Stück

BGS-Auftrags-Nr.: 293.00365.03

Ihre Bestell-Nr.: Herr Danek

Artikel:

Charge: PA / TPE 200 Stück
Prüfstäbe

Artikel:

Liefermenge: 200 Stück

BGS-Auftrags-Nr.: 293.00365.04

Ihre Bestell-Nr.: Herr Danek

Artikel:

Charge: LDPE Pulver 1 Stück
Charge: TPE 200 Stück
Prüfstäbe

Artikel:

Liefermenge: 201 Stück

BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG · Sitz Wiehl · Registergericht Köln HRA 16938 · USt.-IdNr.: DE 122 533 721
Persönlich haftender Gesellschafter BGS Beteiligungs GmbH · Sitz Wiehl · Registergericht Köln HRB 38648 · Geschäftsführer: Dr. Andreas OstrowickiVolksbank Oberberg eG
Kto. 6 433 014 · BLZ 384 621 35
IBAN Nr. DE 54 38462135 0006433014
BIC Nr. GENODE33WILDeutsche Bank Gummersbach
Kto. 0 123 430 · BLZ 384 700 91
IBAN Nr. DE 61 38470091 0012343000
BIC Nr. DEUTDE33 384Commerzbank Gummersbach
Kto. 7 865 777 · BLZ 384 400 16
IBAN Nr. DE 96 38440016 0786577700
BIC Nr. COBADE33 384

PŘÍLOHA P III: DODACÍ LIST – 2/2

BGS

Lieferschein-Nr. : 29300493
Seite : 2 von 2

BGS-Auftrags-Nr.: 293.00365.05

Ihre Bestell-Nr.: Herr Danek

Artikel:

Charge: TPE
Prüfstäbe

200 Stück

Artikel:

Liefermenge:

200 Stück

Gesamt Mengen:

Karton(s)

Die Ladungssicherung wurde nach den anerkannten Regeln der Technik VDI 2700 f.f. vom Fahrer durchgeführt und vom Verlader geprüft

Datum	Name	Unterschrift (Fahrer)
-------	------	-----------------------

Datum	Name	Unterschrift (Verlader)
-------	------	-------------------------

Ware und dazugehörige Papiere ordnungsgemäß erhalten

Spedition	Uhrzeit	Kfz-Kennzeichen
-----------	---------	-----------------

Datum	Name	Unterschrift
-------	------	--------------

PŘÍLOHA P IV: CERTIFIKÁT – 1/2



EN ISO 9001
DIN ISO 13485

Zertifikat

BGS Industriestraße 9 93342 Saal
BGS Werk Saal
Industriestrasse 9
93342 Saal/Donau



Customer-no. : 339999
Date : 06.03.2009
Page : 1 of 2

Certificate-no.: 9000474

BGS-order-no.: 293.00365.01

Your order.: Herr Danek...

Batch: TPE/PA
Prüfstäbe

200 piece(s)

Type of irradiation: Electrons
Energy [MeV]: 10,00
Min. dose [kGy]: 66,00
Irradiation date: 05.03.2009

BGS-order-no.: 293.00365.02

Your order.: Herr Danek...

Batch: PA / jTPE
Prüfstäbe

200 piece(s)

Type of irradiation: Electrons
Energy [MeV]: 10,00
Min. dose [kGy]: 99,00
Irradiation date: 05.03.2009

BGS-order-no.: 293.00365.03

Your order.: Herr Danek...

Batch: PA / TPE
Prüfstäbe

200 piece(s)

Type of irradiation: Electrons
Energy [MeV]: 10,00
Min. dose [kGy]: 132,00
Irradiation date: 05.03.2009

BGS-order-no.: 293.00365.04

Your order.: Herr Danek...

Batch: LDPE Pulver
Batch: TPE
Prüfstäbe

1 piece(s)
200 piece(s)

Type of irradiation: Electrons
Energy [MeV]: 10,00
Min. dose [kGy]: 165,00
Irradiation date: 06.03.2009

PŘÍLOHA P V: CERTIFIKÁT – 2/2



EN ISO 9001
EN ISO 13485

Zertifikat

Certificate-no.: 9000474
Page : 2 of 2

BGS-order-no.: 293.00365.05

Your order.: Herr Danek...

Batch: TPE

Prüfstäbe

200 piece(s)

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10,00

Min. dose [kGy]:

200,00

Irradiation date:

06.03.2009

Bestrahlungszertifikat · Certificate of irradiation · Bestrahlungszertifikat
BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE

PŘÍLOHA P VI: MATERIÁLOVÝ LIST

MEL-BAX
ROMAN ODSTRČILK
Záhlinice 42
Hulín 768 24

Tel. : 573 350 346

IČO : 18162835

Tel/Fax : 573 350 431

DIČ : CZ6604042489

Atest kvality č.03022009

Materiál : Pojící prášek LDPE P-20 MEL-BAX
: nízkohustotní polyetylen VA 20 – 60

Barva : šedý – natur, bezbarvý

Kvalita : I.

Index toku tečeniny (ITT) : 22,00 g / 10 min

Měrná hmotnost : 0,914 g / cm³

Teplota tání : 102 – 115 °C

Mrazuvzdornost : max. – 65 °C

Bod měknutí podle Vicat : 83,5 °C

Mechanické nečistoty : 0

Prachové podíly jiné barvy : 0

Modul pružnosti v tahu : 8,9 Mpa

SPECIFICATIONS		RESULT
<400	Min. 60%	65%
400 - 500	Max. 40%	35%

Odběratel : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Odběr – váha, netto : 100kg

Odběr – váha, brutto : .

Počet Big – Bag : 0ks

Počet palet : 0ks

Datum odběru : 11.2.2009

Hulín 11.2.2009


Roman Odstrčilka