

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická
ÚCHTML
Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie

Studium vlivu obsahu různých typů polyethylenu při zpracování metodou
rotomoulding na mechanické vlastnosti

Petr Janíček

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr Janíček**
Osobní číslo: **C16120**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Studium vlivu obsahu různých typů polyethylenu při zpracování metodou rotomoulding na mechanické vlastnosti**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

1. V literární rešerši se zabývejte problematikou polyolefinů se zaměřením na různé typy polyethylenů včetně vlastností a možností různých aplikací.
2. V teoretické části se dále zaměřte na oblast zpracování polyethylenu s důrazem na technologii rotomoulding.
3. Z polyethylenových vzorků připravených metodou rotomoulding nařežte zkušební tělíska daných rozměrů a proměřte jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti.
4. Studujte vliv obsahu různých typů polyethylenů v připravených vzorcích, vliv rubové a lícové strany tělísek vzhledem k technologii rotomoulding na sledované vlastnosti.
5. Srovnajte a diskutujte zjištěné výsledky mechanických vlastností v závislosti na typu polyethylenu a zkoumané strany tělíska.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

21. prosince 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 5. 2019

Petr Janíček

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Prokūpkovi, Dr. za pomoc a velmi cenné připomínky, které mi pomohly při tvorbě této práce.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

Naplní této bakalářské práce je porovnání mechanických vlastností vzorků o rozdílném složení polyethylenů vyrobených technologií rotomouldingu. Kromě závislosti mechanických vlastností na složení polyethylenů, byla sledovány změny mezi rubem a lícem vzorků vyrobených rotomouldingem a rozdílů mezi vzorky vyrobenými vstřikováním a rotomouldingem. Bylo připraveno 8 typů polyethylenů o rozdílném složení. Jednalo se o čistý polyethylen RX 102 a RX 102 BLACK 9003 s obsahem cca 25 % sazí, dalších 6 vzorků bylo připraveno jejich mísením v poměru 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 a 20:80. Z takto připravených granulátů byly vytvořeny rotačním tvarováním desky, které byly následně upraveny na vzorky, které byly testovány. V případě vstřikovací technologie byly vyrobeny přesné vzorky bez potřeby jejich úpravy. Vstřikováním byly vyrobeny pouze 3 vzorky. Jednalo se o polyethylen RX 102, RX 102 BLACK 9003 a polyethylen vzniklý jejich smísením v poměru 50:50. Vzorky byly testovány mechanickými zkouškami jako je pevnost v tahu, pevnost v ohybu, rázová houževnatost a tvrdosti dle Brinella, Vickerse a Knoopu.

KLÍČOVÁ SLOVA: polyolefiny, polyethylen, LDPE, HDPE, LLDPE, rotomoulding, vstřikování, fyzikálně – mechanické vlastnosti

TITLE

Study of the influence of various type of polyethylene produced by rotomoulding on mechanical properties

ANOTATION

The goal of this bachelor thesis is comparison of different mechanical properties of polyethylene's samples produced by rotomoulding. As well were explored differences between surface back and top by pieces which were produced by rotomoulding technology, next were explored the differences between pieces produced by rotomoulding and injection moulding.

There were prepared eight types of polyethylene with different composition. It was white polyethylene granulate without carbon black RX 102 and granulate RX 102 BLACK 9003 with amount about 25 % of carbon black. Next six samples were prepared by mixing from these two polyethylenes in ratio 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 and 20:80. From these granulates were prepared plates by rotomoulding technology. By injection moulding were prepared accurate samples. By this technology were prepared only three types of polyethylene, RX 102, RX 102 BLACK 9003 and polyethylene from this two types mixing in ratio

50:50. These pieces from polyethylene's plates were tested by mechanical tests as tensile strength, strength in bending, impact resistance or Brinell scale, Vickers scale and Knoop scale

KEYWORDS: polyolefins, polyethylene, LDPE, HDPE, LLDPE, rotomoulding, injection moulding, physical and mechanical properties

OBSAH

Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	13
Seznam grafů	14
Seznam zkratk	15
Úvod	16
1 Teoretická část	17
1.1 Polymery – rozdělení	17
1.2 Polyolefiny	18
1.2.1 Historie polyolefinů	18
1.2.2 Vlastnosti a použití polyolefinů	19
1.3 Polyethylen	21
1.3.1 LDPE (Nízko hustotní polyethylen)	22
1.3.2 HDPE (Vysoko hustotní polyethylen)	23
1.3.3 LLDPE (Lineární nízko hustotní polyethylen)	25
1.4 Kopolymery ethylenu	27
1.4.1 Kopolymery ethylenu s methylakrylátem a ethylakrylátem	27
1.4.2 Kopolymery ethylenu s vinylacetátem	27
1.4.3 Kopolymery ethylenu s kyselinou akrylovou a methakrylovou	28
1.4.4 Kopolymery s propylenem a propylenem + dienem.....	28
1.5 Polypropylen	28
1.6 Poly-1-buten.....	30
1.7 Polyisobutylen	30
1.8 Poly-4-methyl-1-penten	30
1.9 Zpracování polyethylenu	31
1.9.1 Rotomoulding	31
1.9.2 Historie technologie	31
1.9.3 Popularita procesu.....	32
1.9.4 Postup výroby	32

1.9.5	Vstřikování.....	35
1.9.6	Postup vstřikovací technologie	35
1.9.7	Popis stroje na vstřikování.....	36
1.9.8	Vyfukování	37
1.9.9	Vytlačování (extruze)	37
1.9.10	Svařování	38
2	Experimentální část	39
2.1	Přehled použitých látek a materiálů.....	39
2.1.1	Polyethylen RX 102.....	39
2.1.2	Polyethylen RX102 BLACK 9003	39
2.2	Technologie přípravy zkušebních vzorků a tělísek.....	40
2.2.1	Rotomoulding	40
2.2.2	Vstřikování.....	40
2.3	Použité zkušební metody a zařízení.....	41
2.3.1	Zkouška v tahu polyethylenových tělísek.....	41
2.3.2	Zkouška v ohybu polyethylenových tělísek.....	42
2.3.3	Rázová houževnatost Charpy.....	43
2.3.4	Stanovení tvrdosti dle Brinella	44
2.3.5	Stanovení tvrdosti dle Vickerse	44
2.3.6	Stanovení tvrdosti dle Knoop.....	44
2.3.7	Termomechanická analýza (TMA).....	45
2.3.8	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	46
2.3.9	Index toku taveniny (MFI).....	46
2.3.10	Mikroskopie	46
2.3.11	Obsah nespalitelných složek.....	47
3	Výsledky.....	48
3.1	Zkouška v tahu.....	48
3.2	Ohyb.....	50
3.3	Rázová houževnatost Charpy.....	54
3.4	Tvrdost.....	56
3.5	TMA.....	59

3.6	Infračervená spektroskopie	59
3.7	MFI	60
3.8	Mikroskopie	60
4	Závěr	65
	Použitá literatura	67

SEZNAM OBRÁZKŮ

OBR. 1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	17
OBR. 2 PŘÍKLAD ALPHA-OLEFINU	18
OBR. 1 POLYETHYLENOVÉ FÓLIE	20
OBR. 2 LABORATORNÍ NÁDOBÍ (PMP)	20
OBR. 3 PLASTOVÝ NÁRAZNÍK AUTA (PP)	20
OBR. 4 STAVEBNÍ TMEL (PB)	20
OBR. 5 STRUKTURA MAKROMOLEKUL RŮZNÝCH TYPŮ	22
OBR. 6 REAKTOR NA VÝROBU LDPE	23
OBR. 7 OBALOVÁ FÓLIE	23
OBR. 8 PYTLÍKY Z LDPE	23
OBR. 9 MIKROTEN	25
OBR. 10 PLASTOVÁ PALETA	25
OBR. 13 REAKTOR NA VÝROBU HDPE I LLDPE	26
OBR. 14 OBALY POTRAVIN	26
OBR. 15 PLASTOVÁ HRAČKA	26
OBR. 16 KRUHOVÉ TĚSNĚNÍ	28
OBR. 17 RŮZNÉ TYPY TĚSNĚNÍ	28
OBR. 18 A) ATAKTICKÝ PROPYLEN, B) IZOTAKTICKÝ PROPYLEN C) SYNDIOTAKTICKÝ PROPYLEN	29
OBR. 19 ZAHRADNÍ STŮL	30
OBR. 20 NÁDOBÍ	30
OBR. 21 GRANULÁT	33
OBR. 22 FORMA VJÍŽDĚJÍCÍ DO PECE	33
OBR. 23 FORMA NA VÝROBU	34
OBR. 24 DETAIL FORMY NA VÝROBU	34
OBR. 25 ADBLUE NÁDRŽ	34
OBR. 26 NÁDRŽE NA VODU	34
OBR. 27 VSTŘIKOVACÍ STROJ	35
OBR. 28 SCHÉMA PÍSTOVÉHO VSTŘIKOVACÍHO STROJE BEZ PŘEDPLASTIFIKACE	36
OBR. 29 SCHÉMA ŠNEKOVÉHO VSTŘIKOVACÍHO STROJE BEZ PŘEDPLASTIFIKACE	36
OBR. 30 VYFUKOVACÍ STROJ	37
OBR. 31 PRINCIP SVAŘOVÁNÍ	38
OBR. 32 VZORKY POLYETHYLENU VYROBENÉ ROTOMOULDINGEM	41
OBR. 33 VZORKY POLYETHYLENU VYROBENÉ VSTŘIKOVÁNÍM	42
OBR. 34 TRHACÍ STROJ MTS-4/M	42
OBR. 35 DETAIL TRHACÍHO STROJE MTS-4/M	42
OBR. 36 HLAVY NA MĚŘENÍ OHYBU	43
OBR. 37 KYVADLOVÉ Kladivo TYP PIT 501J-3	44
OBR. 38 UNIVERZÁLNÍ TVRDOMĚR NEMESIS 9000	45

OBR. 39 OPTICKÝ MIKROSKOP	47
OBR. 40 POLYETHYLEN BÍLÝ – HORNÍ SPEKTRUM, POLYETHYLEN ČERNÝ – DOLNÍ SPEKTRUM	60
OBR. 41 POLYETHYLEN LÍC BÍLÝ (ROTOMOULDING)	61
OBR. 42 POLYETHYLEN LÍC 50:50 (ROTOMOULDING)	61
OBR. 43 POLYETHYLEN LÍC ČERNÝ (ROTOMOULDING)	61
OBR. 44 POLYETHYLEN RUB BÍLÝ (ROTOMOULDING)	62
OBR. 45 POLYETHYLEN RUB 50:50 (ROTOMOULDING)	62
OBR. 46 POLYETHYLEN RUB ČERNÝ (ROTOMOULDING).....	62
OBR. 47 POLYETHYLEN BÍLÝ (VSTŘIKOVÁNÍ)	63
OBR. 48 POLYETHYLEN 50:50 (VSTŘIKOVÁNÍ).....	63
OBR. 49 POLYETHYLEN ČERNÝ (VSTŘIKOVÁNÍ)	63

SEZNAM TABULEK

TAB. 1: POUŽITÍ JEDNOTLIVÝCH POLYOLEFINŮ ^[8]	20
TAB. 2: POROVNÁNÍ PODMÍNEK A KONVERZE PŘI VÝROBNÍCH PROCESECH HDPE ^[8]	24
TAB. 3: NEJVÝZNAMNĚJŠÍ KOPOLYMERY ETHYLENU ^[8]	27
TAB. 4: MNOŽSTVÍ SAZÍ VE VZORKÁCH POLYETHYLENU	40
TAB. 5: HODNOTY ZKOUŠKY V TAHU PRO ROTOMOULDING	48
TAB. 6: HODNOTY ZKOUŠKY V TAHU PRO VSTŘIKOVÁNÍ	49
TAB. 7: HODNOTY ZKOUŠKY V OHYBU PRO LÍCOVOU STRANU ROTOMOULDINGU	51
TAB. 8: HODNOTY ZKOUŠKY V OHYBU PRO RUBOVOU STRANU ROTOMOULDINGU	51
TAB. 9: HODNOTY ZKOUŠKY V OHYBU PRO VSTŘIKOVÁNÍ	52
TAB. 10: HODNOTY ZKOUŠKY RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI PRO ROTOMOULDING	54
TAB. 11: HODNOTY ZKOUŠKY RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI PRO VSTŘIKOVÁNÍ	54
TAB. 12: HODNOTY TVRDOSTI DLE BRINELLA PRO ROTOMOULDING (LÍC)	56
TAB. 13: HODNOTY TVRDOSTI DLE BRINELLA PRO VSTŘIKOVÁNÍ	57
TAB. 14: HODNOTY TVRDOSTI DLE VICKERSE PRO ROTOMOULDING (LÍC)	58
TAB. 15: HODNOTY TVRDOSTI DLE VICKERSE PRO VSTŘIKOVÁNÍ	58
TAB. 16: HODNOTY TVRDOSTI DLE KNOOPA PRO ROTOMOULDING (LÍC)	58
TAB. 17: HODNOTY TVRDOSTI DLE KNOOPA PRO VSTŘIKOVÁNÍ	59
TAB. 18: HODNOTY TMA	59
TAB. 19: HODNOTY MFI	60

SEZNAM GRAFŮ

GRAF. 1 PRODUKCE JEDNOTLIVÝCH PLASTŮ PRO ROK 2015 ^[13]	21
GRAF. 2 VLIV SLOŽENÍ POLYETHYLENU NA MEZ PEVNOSTI.....	48
GRAF. 3 VLIV MNOŽSTVÍ SAZÍ V POLYETHYLENU NA PRODLOUŽENÍ.....	49
GRAF. 4 VLIV POUŽITÉ TECHNOLOGIE NA MEZ PEVNOSTI	49
GRAF. 5 PRODLOUŽENÍ V ZÁVISLOSTI NA POUŽITÉ TECHNOLOGII.....	50
GRAF. 6 VLIV RUBU A LÍCU NA MAXIMÁLNÍ SÍLU OHYBU.....	51
GRAF. 7 VLIV RUBU A LÍCU NA PRŮHYB V OHYBU	52
GRAF. 8 VLIV TECHNOLOGIE VÝROBY NA PEVNOST V OHYBU.....	53
GRAF. 9 VLIV TECHNOLOGIE VÝROBY NA PRŮHYB V OHYBU.....	53
GRAF. 10 VLIV SLOŽENÍ POLYETHYLENU NA RÁZOVOU HOUŽEVNATOST	55
GRAF. 11 VLIV POUŽITÉ TECHNOLOGIE NA RÁZOVOU HOUŽEVNATOST.....	55
GRAF. 12 VLIV SLOŽENÍ NA TVRDOST DLE BRINELLA	56
GRAF. 13 VLIV TECHNOLOGIE NA TVRDOST DLE BRINELLA.....	57

SEZNAM ZKRATEK

DSC-diferenciální skenovací kalorimetrie
EAA-kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové
EEA-kopolymer ethylenu a ethylacetátu
EMA-kopolymer ethylenu a methylakrylátu
EMAA-kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové
EPDM-kopolymer ethylenu, propylenu a dienu
EPM-kopolymer ethylenu a propylenu
EVA-kopolymer ethylenu a vinylacetátu
HDPE-vysoko hustotní polyethylen
HMWPE-vysokomolekulární polyethylen
LDPE-nízko hustotní polyethylen
LLDPE-lineární nízko hustotní polyethylen
MDPE-polyethylen se střední hustotou
MFI-index toku taveniny
MFR-hmotnostní index toku taveniny
MVR-objemový index toku taveniny
PB-polybutylen
PE-polyethylen
PP-polypropylen
PIB-polyisobutylen
PMP-polymethylepenten
 T_g -teplota skelného přechodu
 T_m -teplota tání
TMA-termomechanická analýza
TPE-termoplastické elastomery
VLDPE-polyethylen s velmi nízkou hustotou

ÚVOD

Polyolefiny jsou v dnešní době nejrozšířenější skupinou syntetických polymerů a jejich význam neustále roste. Jejich využití je opravdu široké od obalových materiálů, přes dětské hračky až po vysokopevnostní vlákna srovnatelná svou pevností s těmi uhlíkovými. Nejvýznamnějšími polyolefiny jsou polyethylen a polypropylen.

Existuje hned několik typů polyethylenu. Dělení probíhá podle jejich řetězců a hustoty. Těmi hlavními typy jsou nízko hustotní, vysoko hustotní a lineární nízko hustotní polyethylen. Vliv rozdílné struktury a hustoty způsobuje, že jednotlivé typy polyethylenů se od sebe liší i rozdílnými vlastnostmi, a tedy i použitím.

Současně vyráběné polyethyleny už dávno nejsou čisté homopolymery polyethylenu, často se využívá ke zlepšení jejich vlastností kopolymerace s α -olefiny. Většina polyolefinů, včetně polyethylenů vykazuje značnou náchylnost k degradaci. Tato degradace je nejčastěji způsobena povětrnostními vlivy, kyslíkem, změnami teplot či ozonem. Proto se do výrobní směsi přidávají různá aditiva, která mají za úkol degradaci zabránit nebo ji alespoň zmírnit. Mezi nejčastější aditiva patří stabilizátory, antioxidanty, antiozonanty a plniva.

Polyolefiny patří do skupiny termoplastů, jejich zpracování je poměrně jednoduché. I to přispívá k jejich širokému využití. Nejčastějšími zpracovatelskými technologiemi jsou vstřikování, vyfukování či vytlačování. Existuje také celá řada speciálních technologií, které nejsou tak často využívány. Mezi ty patří rotomoulding neboli rotační tvarování, kterých se využívá především pro zakázkovou výrobu, umožňuje vyrobit díly různorodých tvarů beze švů a spojů.

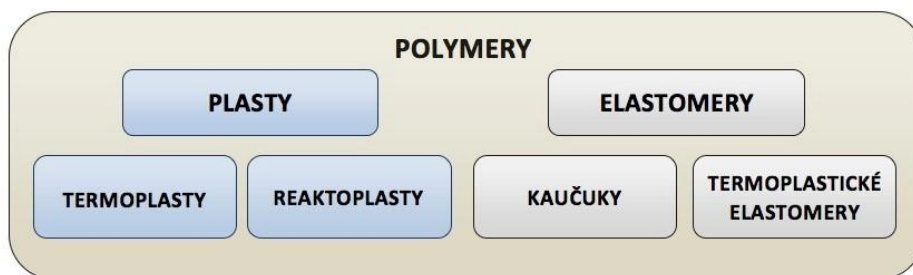
V rámci této bakalářské práce je zkoumán vliv přidaného množství sazí na výsledné vlastnosti, především ty mechanické. Zároveň je zkoumán rozdíl povrchu rubové a lícové strany u vzorků vyrobených rotačním tvarováním. Tyto odlišnosti povrchů jednotlivých stran jsou způsobeny technologií výroby, kdy jedna strana výrobku je v přímém kontaktu s výrobní formou, zatímco druhá strana je pouze v kontaktu s vzduchem. Práce také porovnává vzorky vyrobené rotačním tvarováním s vzorky vyrobenými vstřikovací technologií. Řeší, zda má použitá technologie vliv na výsledné vlastnosti výrobků.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polymery – rozdělení

Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, jež se skládají z makromolekul, ve kterých se mnohonásobně opakuje základní stavební jednotka – mer. Počet jednotlivých merů v makromolekule se označuje jako polymerační stupeň. ^[1] Za makromolekulární látku lze považovat sloučeninu, jejíž molekulová hmotnost je vyšší než 10^4 g/mol, zatímco molární hmotnosti nízkomolekulárních látek jsou mnohem nižší, pohybují se v řádech desítek až stovek g/mol.

Polymery se dělí podle charakteristických vlastností na dvě hlavní skupiny – plasty a elastomery, toto hlavní rozdělení je ukázáno na obr. 1. Jako elastomer se označuje vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek při použití malých sil značně deformovat. Důležité je, že tato deformace je reverzibilní, po ukončení působení deformujících sil se elastomer vrátí do původního stavu bez jakékoliv změny v jeho struktuře. ^[2] Dominantní skupinu elastomerů tvoří kaučuky. ^[1] Druhou hlavní skupinu tvoří plasty. Plasty jsou za běžných podmínek tvrdé, pevné, někdy však i křehké. Při zvyšování teploty se od určité teploty stávají plastickými čili tvarovatelnými. Právě odtud pochází označení plasty. Tato teplota se u jednotlivých druhů plastů liší. Pokud je tato tepelná změna z tuhého stavu do stavu plastického reverzibilní jedná se o termoplasty. Při zahřívání nedochází ke změně chemické struktury. Změny, ke kterým v polymeru dochází, jsou pouze fyzikálního charakteru. ^[3] Pokud se jedná o změnu ireverzibilní, polymer se nevrací do původního stavu, pak se tento typ plastů označuje jako reaktoplasty, dříve též termosety. ^[1]



Obr. 1 Základní rozdělení polymerů ^[3]

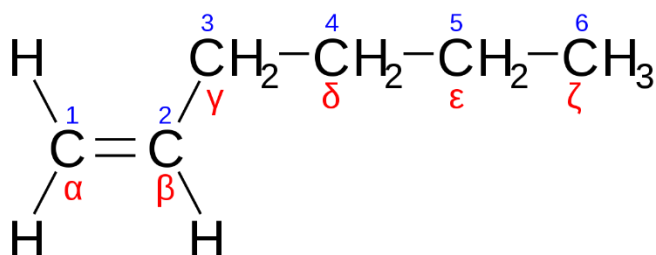
Existují také termoplastické elastomery (TPE), které leží na rozhraní elastomerů a plastů. Svými vlastnostmi se podobají pryžím. Struktura těchto polymerů je tvořena měkkými a tvrdými segmenty. Měkké segmenty TPE jsou tvořeny elastomery a tvrdé segmenty tvoří termo-

plasty. TPE vytváří zesíťované struktury, oproti pryžím se liší vlastnostmi uzlů sítě. U pryží mají uzly chemickou povahu, např. vulkanizace kaučuku sírou, u TPE je naopak povaha sítí fyzikální. Vytváří obvykle určité množství nemísitelných termoplastických segmentů rozptýlených ve spojitě elastomerní fázi. Nevýhodou termoplastických elastomerů jsou především nižší elastické vlastnosti oproti pryžím. Naopak velkým benefitem je možnost zpracování obdobnými metodami jako se využívá u termoplastů (vstřikování, vytlačování). Dalším benefitem je možnost recyklace. ^[3]

1.2 Polyolefiny

Polyolefiny tvoří nejpočetnější skupinu syntetických polymerů, které se v současnosti vyrábí. Existuje několik důvodů, proč jsou polyolefiny tak rozšířené, je to především nízká výrobní cena – monomery jsou snadno získatelné rektifikací či krakováním ropy nebo zemního plynu. Dále vykazují velmi dobrou chemickou odolnost, nízkou hustotu, tedy i hmotnost a jejich zpracování je poměrně jednoduché. Díky široké škále vlastností polyolefinů, vhodné kopolymeraci s jinými polymery či přidáním aditiv, se dá z polyolefinů získat polymery, které vykazují termoplastické nebo elastické vlastnosti. Vhodnými úpravami mohou být dokonce využívány jako vysokopevnostní vlákna. ^[4]

Z chemického hlediska se jako polyolefin označuje polymer vyrobený z olefinů (alkenů), které vystupují jako monomery. Alken je nenasycený uhlovodík s jednou dvojnou vazbou. Nejčastěji se k polymeraci používají α -olefiny, kdy je dvojná vazba na prvním uhlíku, tzv. α -uhlíku. Příklad α -olefinu je na obr. 2, jedná se o hex-1-en. ^[5]



Obr. 2 Příklad α -olefinu ^[6]

1.2.1 Historie polyolefinů

Přestože byl polyethylen prvně připraven na konci 19. století, jednalo se pouze o vedlejší produkt při termální analýze diazomethanu, jako polymer byl identifikovaný mnohem později. V roce 1920 vytvořil Hermann Staudinger koncept makromolekulárních látek, a tím položil

první základy nového oboru chemie – makromolekulární chemie. Zároveň také definoval proces polymerace jako spojování individuálních malých molekul dohromady pomocí kovalentních vazeb. Ve 40. letech 20. století v britské firmě Imperial Chemical Industries (ICI) ve Vinningtonu objevili vědci Eric Fawcett a Reginald Gibson postup průmyslové syntézy LDPE – nízko hustotního polyethylenu, tento postup si nechala firma v roce 1937 patentovat. Další výzkum v oblasti polyolefinů se týkal především katalytické výroby. Na začátku 60. let 20. století se staly na poli využití katalýzy dva hlavní objevy. Prvním úspěchem bylo zkapalnění plyných olefinů, druhým bylo provedení reakce za pomoci Ziegler – Nattových katalyzátorů, které umožnily výrobu polyolefinů s pravidelnou strukturou. Tento postup výroby se používá i v současnosti, i když do popředí se pomalu dostávají metallocenové, tzv. Kaminského katalyzátory. Výroba polyolefinů začala už ve 30. letech 20. století, důležité vylepšování týkající se výrobních procesů a mechanických vlastností se však provádí až dodnes, což potvrzuje význam polyolefinu v dnešní době. [7]

1.2.2 Vlastnosti a použití polyolefinů

Právě díky svým vhodným vlastnostem jsou polyolefiny v dnešní době tak rozšířené. Jedná se o pevné tuhé látky s hustotou v rozmezí $0,83 - 0,96 \text{ g/cm}^3$, mají tedy nižší hustotu než – li voda a mohou na ní plavat. Polyolefiny jsou složeny pouze z atomů uhlíku a vodíku, nevytváří polární části. Jedná se o nepolární sloučeniny a jsou proto odolné proti polárním rozpouštědům – olejům, alkoholům, vodě i většině ostatních organických rozpouštědel. Za zvýšené teploty se rozpouští v alifatických nebo aromatických uhlovodících. [8]

Mechanické vlastnosti, ale i stav, ve kterém se polyolefin nachází, silně ovlivňuje stupeň krystalinity. Do 20 % procent krystalické fáze jsou polyolefiny elastické, mezi 20–50 % se jedná o tažné termoplasty a nad 50 % je polymer tvrdý, pevný někdy křehký. Více se používají polyolefiny s vyšším stupněm krystalinity, nejčastěji když obsah krystalické fáze přesahuje alespoň 80 %. Obecně totiž platí, že rychlost degradace závisí na obsahu krystalické a amorfni fáze v polymeru. Degradace probíhá především v amorfni části, čím má tedy polymer nižší stupeň krystalinity, tím je náchylnější k degradaci. Nevýhodou polyolefinů je nižší odolnost proti povětrnostnímu vlivu, největší škody způsobuje sluneční záření, změny teplot a kyslík. Snaha této degradaci zabránit nebo ji alespoň zmírnit, spočívá v přidání různých aditiv. [2] Polyolefiny, se nejčastěji vyrábí radikálovou nebo iontovou polymerací při zvýšených teplotách a tlacích. Důležité je, že pomocí způsobu výroby, lze ovlivňovat konečné vlastnosti, čehož se využívá např. u polyethylenu. Stejně jako většina polymerů i polyolefiny jsou elektric-

ky nevodivé. Mezi nejrozšířenější polyolefiny patří v současnosti polyethylen, polypropylen, poly-1-buten, polyisobutylen a poly-4-methyl-1-penten. ^[8] Přehledné použití zástupců polyolefinů je uvedeno v tab. 1 a konkrétní výrobky jsou uvedeny na obr. 3, 4, 5 a 6.

Tab. 1: Použití jednotlivých polyolefinů ^[8]

polyethylen (PE)	fólie, duté předměty, opláštění kabelů a vodičů
polypropylen (PP)	fólie, interiér aut, plastové díly v elektrotechnice, vlákna, izolace
poly-1-buten (PB)	výroba trubek, fólií
polyisobutylen (PIB)	složka lepidel, lepící obalové fólie, báze pro žvýkačky
poly-4-methyl-1-penten (PMP)	laboratorní a zdravotnické nádoby na vodné roztoky



Obr. 3 Polyethylenové fólie ^[9]



Obr. 4 Laboratorní nádoby (PMP) ^[10]

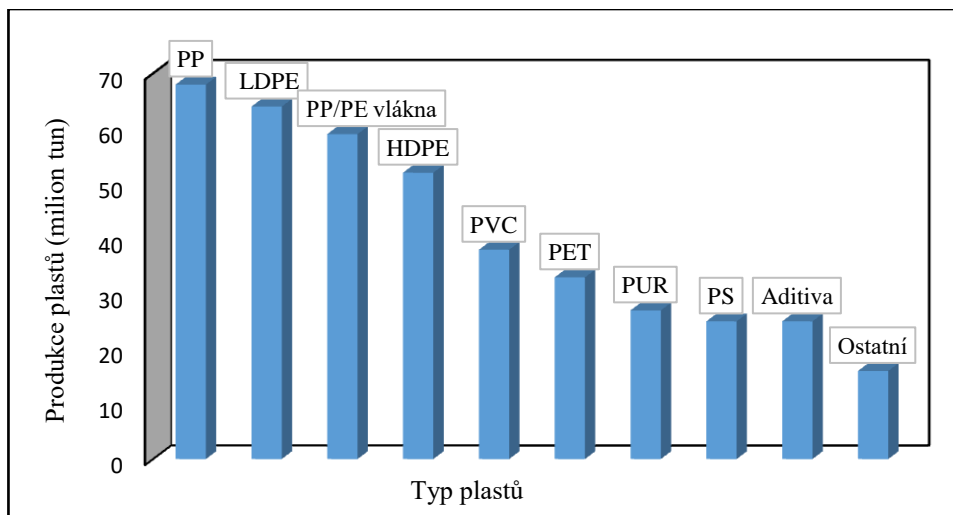


Obr. 5 Plastový nárazník auta (PP) ^[11]



Obr. 6 Stavební tmel (PB) ^[12]

Nejvyšší zastoupení při výrobě polyolefinů mají polyetylen (106 milionů tun ročně) a polypropylen (68 milionů tun ročně). Produkce polyolefinů v porovnání s ostatními významnými plasty jsou zaznamenány v grafu 1.



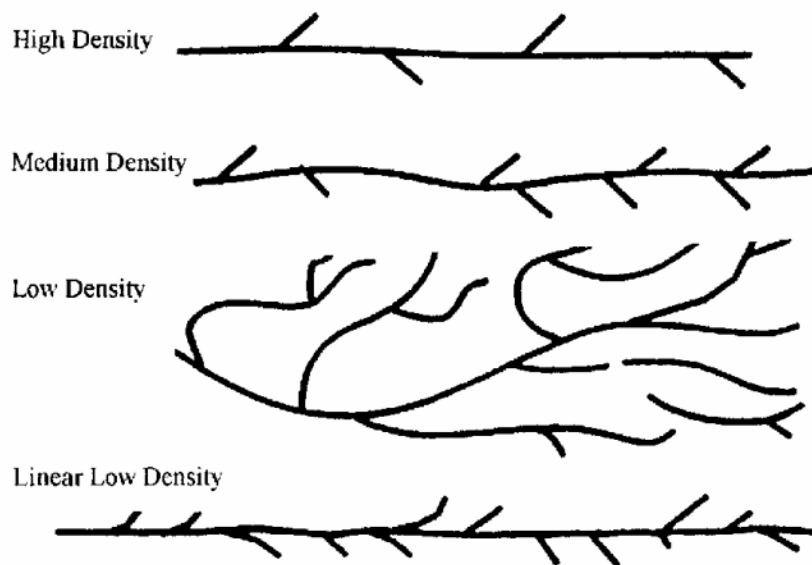
Graf. 1 Produkce jednotlivých plastů pro rok 2015 ^[13]

1.3 Polyetylen

Polyetylen je tvořen pouze jedním druhem výchozího monomeru, jedná se tedy o homopolymer. Jeho stavební jednotkou (část polymeru, která odpovídá výchozímu monomeru) je dimethylová skupina (CH_2CH_2), zatímco strukturální jednotka (nejmenší skupina atomů, která se v polymeru pravidelně opakuje) je tvořena pouze skupinou methylenovou (CH_2). ^[14]

Současné polyethyleny nejsou homopolymery polyethylenu, ale využívá se kopolymerace s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem, nebo 4-methyl-1-pentenem). ^[8] Vlastnosti polyethylenu jsou ovlivněny molekulovou hmotností, prostorovým uspořádáním, jednotlivých merů v řetězci a stupněm krystalinity. ^[2] Všechny tyto vlastnosti ovlivňuje způsob výroby. Velký vliv na vlastnosti má míra krátkého a dlouhého větvení polymeru, tím je také ovlivněno množství krystalické fáze i molekulová hmotnost. Typy větvení jsou zaznamenány na obr. 7. Polyethyleny s rozdílným množstvím krystalické fáze se liší hustotou, krystalická fáze má hustotu 1 g/cm^3 a amorfní fáze má hustotu $0,855 \text{ g/cm}^3$. Třídění polyethylenů probíhá právě podle hustoty a tvaru řetězce. Základní typy polyethylenů jsou LDPE, HDPE a LLDPE. Dalšími typy jsou ještě VLDPE – polyethyleny s hustotou menší než $0,915 \text{ g/cm}^3$, MDPE – poly-

ethyleny o hustotě 0,925-0,940 g/cm³ a HMWPE – polyethyleny s vysokou molekulovou hmotností. [8]



Obr. 7 Struktura makromolekul různých typů [15]

1.3.1 LDPE (Nízko hustotní polyethylen)

Nízko hustotní polyethylen je nejdéle vyráběný polyethylen. Jedná se o měkký, pevný a dobře ohebný typ polyethylenu, což je způsobeno jeho vysoce rozvětvenou strukturou. Hustota LDPE se pohybuje mezi 0,910 až 0,935 g/cm³. Taje v intervalu 105 až 115 °C. Je velmi odolný proti alkoholům, slabým zásadám i kyselinám, omezenou odolnost prokazuje proti aromatickým i alifatickým uhlovodíkům, minerálním olejům nebo oxidačním činidlům. Dlouhodobě odolává teplotám do 80 °C, krátkodobě do 95 °C. Vykazuje perfektní elektrickou odolnost, rázovou houževnatost i odolnost proti povětrnosti. [16]

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací za vysokých teplot a tlaků. Dnes jsou důležité dva postupy – polymerace v trubkových reaktorech (obr. 8) a polymerace v míchaných nádobách – autoklávech. Tlak se při výrobě v autoklávech pohybuje mezi 100 až 200 MPa, v trubkových reaktorech je to ještě více, až 350 MPa. Oběma technologiemi se produkují polymery odlišných molekulových struktur. Rozdíl mezi výrobami je také v indexu polydisperzity vyrobeného polyethylenu, při výrobě v autoklávech je až 3x vyšší. K modifikaci polymerů se používají různé iniciátory a modifikátory. Nejpoužívanějšími iniciátory jsou kyslík nebo organické peroxidy. [8]



Obr. 8 Reaktor na výrobu LDPE ^[17]

Objem produkce LDPE se v posledních letech snižuje, především kvůli omezenému rozsahu indexu toku a hustoty, přesto má LDPE stále velký význam. Používá se pro pevné, poddajné předměty. Dlouho sloužil jako jeden z nejpoužívanějších izolačních materiálů. V současnosti je nejvíce rozšířenou aplikací produkce fólií, dopravních pytlů nebo balících materiálů. ^[18] Existují také typy LDPE určené k nanášení tenkých povlaků na substráty. ^[8] Produkty vyrobené z LDPE jsou na obr. 9 a 10.



Obr. 9 Obalová fólie ^[19]



Obr. 10 Pytlíky z LDPE ^[20]

1.3.2 HDPE (Vysoko hustotní polyethylen)

HDPE vykazuje vysoký stupeň krystalinity, proto je ze všech typů polyethylenů nejtvrďší, ale zároveň také nejméně ohebný. Vysoko hustotní polyethylen obsahuje ve své struktuře minimum postranních řetězců, což se projevuje vysokou hodnotou hustoty, okolo $0,940 \text{ g/cm}^3$, odtud název vysoko hustotní. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 120-140 °C. Vykazuje vysokou chemickou odolnost proti většině polárních látek – alkoholům, zředěným kyselinám a

zásadám, olejům či tukům. Naopak nižší odolnost vykazuje proti uhlovodíkům, ať už se jedná o alifatické, aromatické či halogenované. Stejně jako ostatní polyethyleny má HDPE velmi dobré izolační vlastnosti, zároveň má dobrou odolnost proti nižším teplotám a neabsorbuje do svých struktur téměř žádné molekuly vody. ^[16]

Výroba HDPE je v dnešní době prováděna třemi základními technologickými postupy – roztokovým, suspenzním a v plynné fázi. Jejich vzájemné porovnání je v tab. 2. ^[8]

Tab. 2: Porovnání podmínek a konverze při výrobních procesech HDPE ^[8]

proces	suspenzní	roztokový	v plynné fázi
teplota (°C)	85-110	140-300	90-100
tlak (MPa)	2-3	0,3-20	1-2
konverze (%)	95-98	95	2

Suspenzní technologie probíhá jako srážecí polymerace ethenu v uhlovodíkových rozpouštědlech, na rozdíl od roztokového způsobu však při teplotách, kdy polymer není rozpuštěný. ^[21] Teplota polymerace je tedy menší nežli teplota tání polymeru. Výsledné vlastnosti HDPE lze ovlivnit hned několika způsoby – polymerační teplotou, rozpouštědlem, tlakem. Hustotu lze upravovat pomocí reakční teploty, čím nižší bude, tím bude zároveň nižší i hustota výsledného polymeru. Molekulová hmotnost závisí na teplotě a tlaku, s teplotou se snižuje, s tlakem naopak roste.

Roztokový způsob využívá rozpustnosti HDPE ve vyšších uhlovodících v blízkosti bodu tání. Proces probíhá při teplotách okolo 140 až 300 °C. Důležité je, že hodnota tlaku závisí nejen na teplotě, ale i na použitém rozpouštědlu, typu komonomeru a monomeru. Kvůli tomu je rozmezí tlaků při výrobě velmi široké, pohybuje se od 0,3 do 20 MPa. V technologii se využívá Ziegler – Nattových katalyzátorů a H₂ k upravení výsledné molekulové hmotnosti. Polymerace probíhá v reaktoru přibližně 10 minut, konverze dosahuje až 95 %, po dokončení polymerace je důležité odstranit katalyzátor, rozpouštědlo i nezreagované monomery. Tímto postupem výroby se získávají polyethyleny s širokou škálou hustot.

Nejnovější způsob výroby HDPE je polymerace v plynné fázi. Tento způsob výroby byl vyvinut a patentován firmou Union Carbide a je označován jako Unipol proces. Výhodami této technologie jsou nízké pořizovací i provozní náklady, zároveň je proces flexibilní a umožňuje

použití různých typů katalyzátorů. Velkým benefitem je také, že odpadají problémy spojené s rozpustností a viskozitou, neboť v tomto případě probíhá polymerace v plynné fázi. Naopak nevýhodami toho procesu jsou velmi nízká konverze ethenu, pouze 2 % po jednom průchodu reaktorem a poměrně vysoká citlivost ke katalytickým jedům. Při tomto způsobu výroby je tedy velmi důležitá čistota v reaktorech. ^[8]

V současné době spotřeba HDPE roste. Tento typ polyethylenu je dostupný v mnoha odlišných variantách. Jednotlivé varianty se podle potřebné aplikace liší především hustotou (0,946-0,964 g/cm³), tedy i hmotností, a také MFI – indexem toku taveniny (0,25 - 40 g/10 min). ^[18] Zároveň vykazuje větší krystalinitu než LDPE, což se projevuje vyšším modulem pružnosti a tvrdostí, naopak dochází ke zhoršení odolnosti proti napětí. HDPE se nejvíce zpracovává vstřikováním a vyrábí se z něj duté předměty, trubky, ale i fólie. Vylučovací technologií se vyrábí z HDPE slabá fólie, známá pod názvem Mikroten, který je na obr. 11. Nejvíce se používá v obalové technice a při vyrábění přepravních ochranných předmětů. ^[8] Příkladem je plastová paleta na obr. 12.



Obr. 11 Mikroten ^[22]



Obr. 12 Plastová paleta ^[23]

1.3.3 LLDPE (Lineární nízko hustotní polyethylen)

Nejnovějším typem nízko hustotního polymeru je LLDPE. Má podobnou chemickou strukturu jako vysoko hustotní polyethylen, liší se však stupněm krystalinity, který je mnohem nižší. Ve své struktuře obsahuje velký počet krátkých řetězců, což je důvodem nižší hustoty. Tento typ polyethylenů má vysokou ohebnost a rázovou houževnatost. Je tedy vhodný k ochraně proti silným nárazům. Prokazuje dobrou chemickou odolnost, obdobně jako ostatní polyethyleny. Je odolný proti vodním parám i alkoholům.

K jeho výrobě se obdobně jako u HDPE využívá především roztokové polymerace a polymerace v plynné fázi. Může se dokonce vyrábět přímo ve stejných reaktorech. ^[8] Příklad takového reaktoru je na obr. 13.



Obr. 13 Reaktor na výrobu HDPE i LLDPE ^[24]

V současné době pokračuje velký nárůst podílu LLDPE v porovnání s LDPE, jehož objem se pomalu zmenšuje. Výrobní zařízení pro LLDPE jsou levnější, snáze se proces výroby ovládá a náklady na výrobu jsou mnohem nižší než u vysokotlakého procesu. To vše přispívá k nárůstu objemu výroby tohoto typu polyethylenu. ^[18] LLDPE se používá nejčastěji pro výrobu fólií. Asi tři čtvrtiny z celkové spotřeby připadají na tento obor. Největší část tvoří obalové fólie (obr. 14) tašky, sáčky, pytle, ale také hračky (obr. 15). ^[8]



Obr. 14 Obaly potravin ^[25]



Obr. 15 Plastová hračka ^[26]

1.4 Kopolymery ethylenu

V dnešní době silně roste význam kopolymerů ethylenu. Všechny kopolymery ethylenu lze vyjádřit vzorcem $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_2\text{CHR})_y$, kde R je označení pro substituent vnášený na řetězec polyethylenu. Nejvýznamnější kopolymery jsou zaznamenány v tab. 3. ^[8]

Tab. 3: Nejvýznamnější kopolymery ethylenu ^[8]

zkratka	komonomer	-R
EMA	methylakrylát	-COOCH ₃
EEA	ethylakrylát	-COOCH ₂ CH ₃
EVA	vinylacetát	-OCOCH ₃
EAA	kyselina akrylová	-COOH
EMAA	kyselina methylakrylová	-CH ₃ , -COOH
EPM	propylen	-CH ₃
EPDM	propylen + dien	-CH ₃ , -CH=CH-

1.4.1 Kopolymery ethylenu s methylakrylátem a ethylakrylátem

EMA a EEA obsahují okolo 20 % akrylátového monomeru. V porovnání s kopolymery EVA mají lepší tepelnou odolnost, nižší tuhost a vyšší odolnost proti oděru. Využívají se především jako aditiva do LDPE a LLDPE ke zlepšení rázové houževnatosti. ^[8]

1.4.2 Kopolymery ethylenu s vinylacetátem

EVA vzniká kopolymerací ethylenu s vinylacetátem. Množství vinylacetátové složky v kopolymeru ovlivňuje výsledné vlastnosti a jejich použití. Pokud je množství vinylacetátové složky do 20 %, jedná se o materiál s dobrou ohebností a tvrdostí. Nejčastější použití je výroba fólií, ohebných hadic nebo obalových materiálů. ^[27] Pokud je obsah vinylového monomeru v intervalu 20-40 %, využívají se k tvorbě nátěrů a povlaků proti korozi. Pokud přesahuje vinylová složka 50 %, vykazuje materiál vysokou tepelnou odolnost, čehož se využívá při tvorbě opláštěvání kabelů nebo těsnění. ^[8]

1.4.3 Kopolyмеры ethylenu s kyselinou akrylovou a methakrylovou

Vznikají kopolymerací ethylenu a malého množství (do 10 %) monomerů, které ve své molekule obsahují karboxylové skupiny. Materiály vykazují dobré mechanické vlastnosti a odolnost proti olejům. Používají se k výrobě lahví, trubek, hadic nebo dílů aut. ^[8]

1.4.4 Kopolyмеры s propylenem a propylenem + dienem

EPM je elastomer vznikající kopolymerací ethylenu a propylenu. Jeho výhodou je použitelnost v širokém teplotním intervalu a odolnost proti látkám, které způsobují u jiných typů elastomerů degradaci. Naopak omezením je nízká odolnost proti kapalným uhlovodíkům, tedy minerálním olejům či mazivům.

EPM je produkován pouze ze dvou polymerů, v případě EPDM se přidává třetí monomer dien (3-5 %). Ten poskytuje výslednému kopolymeru mnohem lepší odolnost proti horké vodě, páře, ale také fosfátovým esterům, které se nachází v hydraulických kapalinách. ^[28] Používají se jako těsnicí materiály (obr. 16 a 17) pro systémy s horkou vodou či párou, hadic, izolací nebo dveřních a okenních profilů u automobilů. ^[8]



Obr. 16 Kruhové těsnění ^[29]

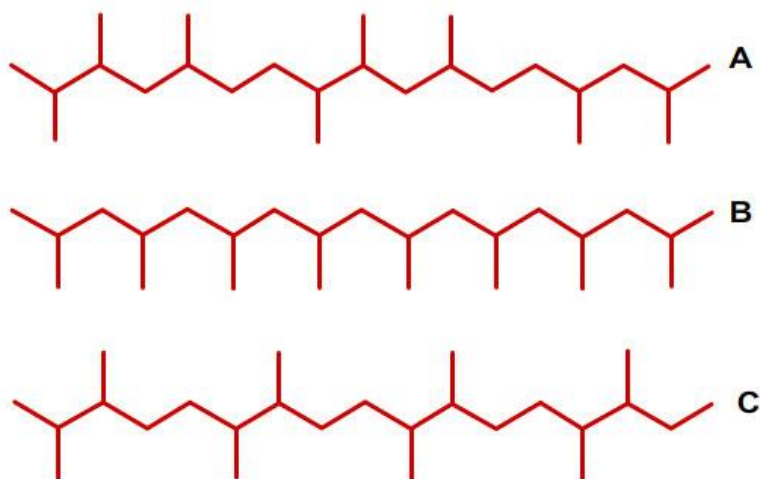


Obr. 17 Různé typy těsnění ^[30]

1.5 Polypropylen

Polypropylen je druhý nejrozšířenější polyolefin. V dnešní době se vyrábí polymerací Ziegler-Nattovými katalyzátory. ^[8] Struktura polymeru je ovlivněna uspořádáním výchozích monomerů. Tyto monomery jsou nesymetrické a existuje několik možností jejich uspořádání. Roz-

lišují se tři typy stereochemického uspořádání ve struktuře polypropylenu (obr. 18). Izotaktický polypropylen má všechny substituenty na atomu uhlíku ve stejné rovině, díky tomu může polypropylen vytvářet krystalické struktury. Syndiotaktický propylen má methylové skupiny střídavě pod a nad rovinou, což umožňuje částečnou krystalizaci. Ataktický polypropylen má nahodilou strukturu, vytváří pouze amorfni fázi. [2]



Obr. 18 a) ataktický propylen, b) izotaktický propylen c) syndiotaktický propylen [31]

Vlastnosti polypropylenu se odvíjí od jeho izotakticity, molekulové hmotnosti a indexu polydispersity. Polypropylen vykazuje nižší odolnost proti povětrnosti a rázovou houževnatost než polyethylen, naopak má vyšší tvrdost a pevnost v ohybu. [8]

Použití polypropylenu je velmi široké. Využívá se v obalové technice, automobilovém průmyslu i medicínské aplikaci. Díky svým vlastnostem je vhodným materiálem k výrobě sportovního vybavení nebo oblečení. [32] Konkrétní příklady jsou na obr. 19 a 20.



Obr. 19 Zahradní stůl ^[33]



Obr. 20 Nádobí ^[34]

1.6 Poly-1-buten

Polybuten je polymer vyráběný polymerací butenu Ziegler-Nattovými katalyzátory. Jeho primární aplikací jsou pružné obaly vyráběné smícháním s PE nebo EVA. ^[35]

1.7 Polyisobutylen

PIB se připravuje polymerací isobutylenu za přítomnosti kyselých katalyzátorů, nejčastěji se využívají Friedel-Craftsovy katalyzátory. Jedná se velmi rychlou samovolnou reakcí, z tohoto důvodu byl polyisobutylen prvním připraveným polyolefinem. Výsledný polymer je bezbarvý, zdraví nezávadný, svými vlastnostmi se podobá kaučuku. Používá se jako složka lepidel, tmelů obalových materiálů, báze žvýkaček nebo aditivum do olejů ke zvýšení viskozity. ^[8]

1.8 Poly-4-methyl-1-penten

Komerčně používaný PMP má nejčastěji izotaktickou strukturu. Vyrábí se polymerací monomeru, připraveného dimerací polypropylenu, Ziegler-Nattovými katalyzátory. Výsledný polymer má podobné vlastnosti jako ostatní polyolefiny. Rozdíly oproti ostatním polyolefinům jsou nižší hustota (okolo $0,830 \text{ g/cm}^3$), vyšší tepelná odolnost a lepší optické vlastnosti. Využívá se v osvětlovací technice, k výrobě forem na reaktoplasty. Zároveň má stejný koeficient roztažnosti jako voda, proto je vhodným materiálem k výrobě laboratorního nádobí. ^[8]

1.9 Zpracování polyethylenu

Polyethylen je jeden z nejvíce používaných polymerů současnosti. Dostáváme se s ním do kontaktu každý den. Existuje mnoho způsobů, kterými se dá polyethylen zpracovávat. Mezi ty hlavní patří vstřikování, vytlačování nebo svařování. V dnešní době nabírá na popularitě také rotační tvarování, známé také jako rotomoulding. Podrobněji budou popsány především technologie rotačního tvarování a vstřikování. Právě těmito postupy byly vyráběny vzorky, které byly testovány v rámci bakalářské práce.

1.9.1 Rotomoulding

Rotační tváření, rotomoulding nebo rotační odlévání je označení výrobního procesu, který se využívá především k výrobě dutých předmětů neomezených tvarů a velikostí. Řadí se k nejvíce efektivním metodám pro výrobu velkých plastických kusů. Polyethyleny představují jeden z nejvíce populárních materiálů využívaných pro rotomoulding. Hlavní důvody jejich velkého využití představují jednoduchá zpracovatelnost, široká škála použití a nízké náklady při výrobě. Hlavní dodavatelé termoplastických surových materiálů tvoří speciální upravené prášky přímo pro rotomouldingové zpracování, mezi tyto materiály patří kromě polyethylenu polypropylen, nylon, polykarbonát a PVC. Tyto prášky mohou být zpěněny nebo vyztuženy skleněnými vlákny. ^[36]

1.9.2 Historie technologie

Rotační tváření má dlouholetou historii vývoje, jejíž začátek je datován do doby Egyptanů, kteří využívali rotační tvarování k výrobě keramiky. Procesy tvarování byly využívány stovky let k výrobě dutých čokoládových vajíček. V minulosti, mezi roky 1940 až 1950 bylo v USA rotační tvarování vyvíjeno pro malé množství plastů, ale nezískalo popularitu, především kvůli nízké rychlosti procesu. Podle článku Noela Mansfielda Warda „A History of Rotational Moulding“ bylo původní využití technologie rotomouldingu na výrobu hlav dětských panenek během 50. let 20. století. Tvarování probíhalo v nikl-měďnatých formách a jako polymer bylo využíváno PVC. Výrobky z tohoto nového procesu brzy nahradily výrobky z papírnašé. Brzy byla spousta hraček pro děti vyráběna tímto procesem. Na konci 60. let 20. století, kdy byl lépe pochopen proces této technologie výroby a značně se rozšířila aplikace výrobků pro další odvětví, např. dopravní kužely, vodní bójky nebo plastové díly do interiéru aut. Engelův proces byl objeven v Evropě v 60. letech 20. století, jež se využívá dodnes pro

výrobu velkých dutých kontejnerů tvořených z LDPE. V roce 1976 v Chicagu vznikla Asociace rotačního tvarování, jedná se o celosvětově rozšířenou organizaci, která reprezentuje společnosti z 58 zemí. ^[36]

1.9.3 Popularita procesu

Od 80. let 20. století začal význam této technologie růst, což trvá až dodnes. Je to způsobeno především širší nabídkou produktů a novými materiály. Skladovací nádrže různých velikostí a tvarů dodnes dominují produktům vyrobeným rotačním tvarováním. Od roku 1984 se začalo využívat rotomouldingu k výrobě speciálních kvalitních kajaků. Studium na univerzitě v Belfastu vedlo k lepšímu pochopení tohoto procesu zahrnující rozvoj systému pro nepřetržitě míchání při tvarovací teplotě – rotolog systém.

Dnes je hlavním cílem snaha snížit počet cyklů a zlepšit kvalitu jednotlivých částí. Tlakové technologie nabízí naději ve snížení cyklů pomocí malého tlaku ve správných místech, při zahřívací fázi může zvýšit rychlost koalescence části polymerů. Tento postup umožňuje produkovat části s menším množstvím bublin v kratším časovém intervalu než za atmosférického tlaku. Hlavní nevýhodou tlakové technologie je problém spojený s hrozcí explózí částí, ve kterých působí tlak. Z tohoto důvodu ještě není tento způsob výroby rozšířen. ^[36]

1.9.4 Postup výroby

Základem pro výrobu je dutá forma naplněná plastovým práškem či granulátem. V této formě vzniká pomocí gravitace, tepla, tvaru formy a pomalého, nejčastěji dvouosého otáčení dutý výrobek. Jeho výhodou je, že neobsahuje žádné švy, a naopak má tvarovou paměť. Samotný postup výroby se skládá ze čtyř hlavních kroků – přípravy formy, zahřátí a následné spojení granulátu, ochlazení formy a její rozebrání.

A. Příprava formy

Proces začíná naplněním duté formy předem určeným množstvím prášku či granulátu daného polymeru. Příklad možného granulátu pro použití je na obr. 21. Do granulátu může být navíc přidáno barvivo, aby bylo dosaženo výrobku požadované barvy. Následně je předehřáta pec, nejčastěji prouděním teplého vzduchu, na teplotu 260–370 °C. Tato teplota není přesně dána a silně závisí na použitém materiálu. Forma naplněná polymerem je uzavřena a vsunuta do pece. ^[37]



Obr. 21 Granulát ^[38]

B. Zahřátí a spojení granulátu

Uvnitř trouby je forma (obr. 22) dvou osově otáčena, díky tomu se tající polymer dostává na vnitřní stěny formy. Rotační rychlost není příliš velká, během jedné minuty proběhne méně než 20 otáček, proces tedy není odstředivý. U této fáze výroby je velmi důležité časové naplánování. Pokud by polymer strávil více času v peci, než je potřeba, zdegradoval by, což by se projevilo zhoršenou rázovou houževnatostí. Kdyby naopak byla doba v peci příliš krátká, došlo by k nedokonalému spojení polymeru a špatnému přilnutí k povrchu stěny. A v celém výrobku by došlo ke tvorbě bublin a výsledný produkt by neměl požadovanou kvalitu. ^[36]



Obr. 22 Forma vjíždějící do pece ^[39]

C. Ochlazení formy

Po roztátí a dokonalém spojení granulátu je forma (obr. 23 a 24) vytažena z pece a ochlazená. Chlazení je nejčastěji prováděno pomocí vzduchu nebo vody, někdy se využívá kombinace obou těchto variant. Chlazení umožňuje polymeru ztuhnout v požadovaném tvaru, zároveň také dochází k jeho nepatrnému smrštění. Díky tomu se dá polymer snadno vyjmout z formy. Typická doba chlazení je okolo 10 minut. Důležité je, aby nebyl stupeň chlazení příliš rychlý, hrozilo by totiž zkroucení výsledného produktu. ^[37]



Obr. 23 Forma na výrobu ^[40]



Obr. 24 Detail formy na výrobu ^[40]

D. Rozebrání formy

Na závěr je forma otevřena a její jedna část přemístěna. Následně je výrobek vyndán z formy. Konkrétní výrobky jsou na obr. 25 a 26. Po opětovném vložení granulátu se může proces výroby opakovat. ^[36]



Obr. 25 Adblue nádrž ^[40]



Obr. 26 Nádrže na vodu ^[40]

Rotační tvarování je technologie, která se využívá k výrobě menších sériích výrobků či dokonce k výrobě konkrétních jednotlivých dílů. Velkým benefitem tohoto proces je široká variabilita tvarů a velikostí výsledných produktů. Rotomoulding také umožňuje ovlivňovat šířku stěny daného výrobku. Na výsledném produktu se nenachází žádné spoje a nedochází k vnitřnímu pnutí. Nevýhodou této technologie je především rychlost, proto se nevyplatí pro kontinuální masovou výrobu. Celkové náklady na výrobu jsou oproti jiným technologiím vyšší. Pro výrobky z práškových materiálů platí, že mají horší mechanické vlastnosti než výrobky vyrobené vstřikovací technologií. ^[41]

1.9.5 Vstřikování

Vstřikování je výrobní proces, kterým se produkují výrobky ve velkém množství. Tato technologie je nejvíce využívána v kontinuální výrobě, kde se neustále vyrábí ty samé díly v tisícových až milionových sériích. Využívá se v kontinuální výrobě, ale samotný proces je diskontinuální, kdy dochází k roztavení granulátu, jeho vstříknutí do formy, ochlazení ve formě a vyjmutí hotového výrobku z formy. ^[42]

Počátky jeho historie spadají do konce 19. století. Vstřikování je v dnešní době jedním z nejvýznamnějších způsobů zpracování termoplastů. Téměř jedna čtvrtina polymerů je zpracovávána touto technologií a její význam stále roste. Velkou výhodou této technologie je možnost produkovat kvalitní a rozměrově přesné výrobky při nižších nákladech než u ostatních technologií. ^[2] Vstřikovací stroj je zobrazen na obr. 27.



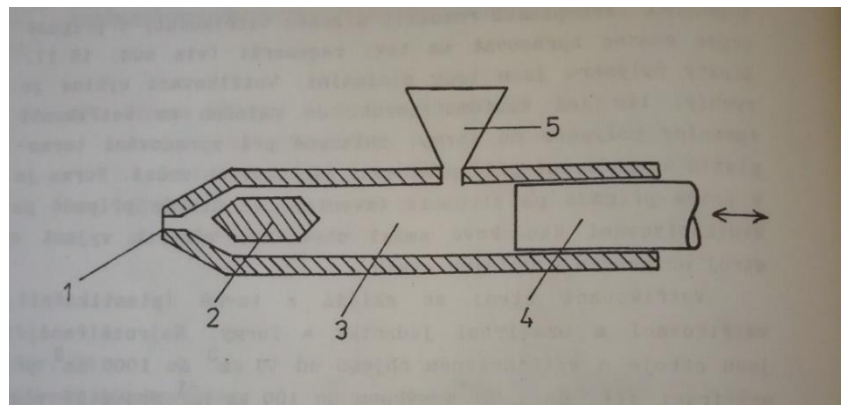
Obr. 27 Vstřikovací stroj ^[43]

1.9.6 Postup vstřikovací technologie

Vstřikovací proces začíná naplněním vstřikovací jednotky tvarovacího stroje granulátem ze zásobníku. Granulát je třeba roztavit, k tomu se využívá zvýšené teploty a tlaku. Následně je tavenina naplněna do vstřikovací hlavy za teploty okolo skelného přechodu pro amorfní polymer a okolo teploty tání pro semikrystalické polymery. Tavenina je vstříknuta skrz systém skládající se z trysky, kanálu a příchodu do vyhřáté formy (má teplotu T_g nebo T_m). Poté, co tavenina ve formě ztuhne, je forma otevřena a vyjmut výsledný produkt. Tento postup je neustále opakován pro každý vstřikovací cyklus ^[44]

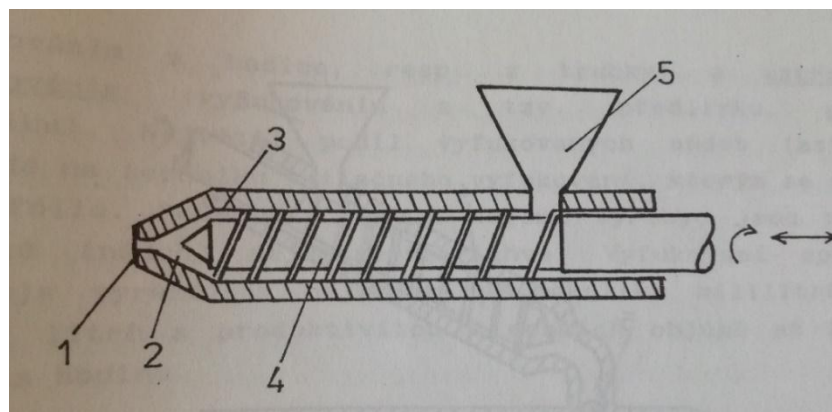
1.9.7 Popis stroje na vstřikování

Vstřikovací stroj je složen ze čtyřech hlavních částí – plastifikační, vstřikovací, uzavírací jednotky a formy. Nejvíce používané jsou stroje o vstřikovaném objemu od 10 cm^3 do 1000 cm^3 . Ty největší mohou mít objem až $25\,000 \text{ cm}^3$ a vážit přes 30 kg. Podle konstrukce se rozlišují dva základní typy vstřikovacích strojů, bez předplastifikace a s předplastifikací. Stroje, které nemají plastifikaci, využívají k plastifikaci tavnou komoru a do formy se materiál vstřikuje pístem (obr. 28) nebo se plastifikuje i vstřikuje za pomoci šneku (obr. 29). Vstřikovací stroje s plastifikací mají od sebe oddělenou jednotku plastifikační a vstřikovací, používají se pro vstřikování většího množství taveniny. Vstřikovací stroje bez plastifikace jsou účinné pouze do 500 g. Větší množství vystříknutého materiálu by nebylo dostatečně homogenní. ^[2]



Obr. 28 Schéma pístového vstřikovacího stroje bez předplastifikace ^[2]

1- vstřikovací tryska, 2- torpédo, 3- válec, 4- vstřikovací píst, 5- násypka



Obr. 29 Schéma šnekového vstřikovacího stroje bez předplastifikace ^[2]

1- vstřikovací tryska, 2- zásobník taveniny, 3- válec, 4- šnek, zároveň fungující jako vstřikovací píst, 5- násypka

Vstřikování je velmi všestranná metoda na produkci plastových dílů a má mnoho výhod oproti ostatním technologiím. K těmto výhodám nepatří pouze jednoduchost procesu, ale také vysoká efektivnost celého procesu. Rychlost procesu závisí na komplexnosti a velikosti formy, ale většinou není mezi jednotlivými cykly delší prodleva než 2 minuty. Výrobky vykazují jednotvárnost a komplexnost, bez jakýchkoliv svárů či spojů. Důležitá je také výsledná pevnost. Lze ji nastavit už před samotným procesem, dle požadavků zákazníka pomocí podmínek výroby (teplota, tlak). Technologie poskytuje možnost vyrobit miliony identických výrobků, zároveň také umožňuje vyrábět jak pevné, tvrdé díly, tak i měkké a flexibilní produkty. Celý proces poskytuje možnost širokého výběru materiálů i jejich barevností. ^[45]

1.9.8 Vyfukování

Technologický způsob zpracování termoplastů využívaný k výrobě dutých předmětů, jako jsou lahve, kanystry nebo barely. Samotný proces se uskutečňuje dvěma způsoby – výtlačným vyfukováním (vyfukování z trubek) a vstřikovacím vyfukováním (vyfukování z výstřiku). ^[2] Vyfukovací stroj je na obr. 30.



Obr. 30 Vyfukovací stroj ^[46]

1.9.9 Vytlačování (extruze)

Jako vytlačování nebo extruze se označuje technologie, při které je plast vytlačovaný hubicí do volného prostoru. Je to častá metoda využívaná k výrobě produktů z termoplastů ve formě trubek, desek a fólií. Nejdříve dochází ve šneku k plastifikaci materiálu teplem, jeho promíchání a pak je vytlačen hubicí, která dává výslednému produktu tvar. Po vytlačení z trubice

materiál ztuhne. Pomocí vyfukování vytlačované hadice se vyrábí fólie, často tato technologie slouží k výrobě dutých těles. ^[8]

1.9.10 Svařování

Svařování termoplastů je technologie jejich spojování pomocí tepla a tlaku v požadovaném místě spojení. Existuje mnoho způsobů ohřevu svařovaných částí, např. svařování indukční (vedením tepla), radiační (sáláním tepla), svařování třením, horkým plynem nebo ultrazvukem. ^[2] Princip svařování je na obrázku 31.



Obr. 31 Princip svařování ^[47]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Přehled použitých látek a materiálů

Použité byly dva typy polyethylenů, RX 102 a RX 102 BLACK 9003. Jedná se o stejný typ polyethylenů lišící se pouze množstvím přidaných sazí. Přesné množství sazí v polyethylenů RX 102 BLACK 9003 byly zjištěno spálením vzorku v peci a určením hmotnosti nespalitelných složek (viz. 2.3.11).

2.1.1 Polyethylen RX 102

RX 102 je LLDPE dodávaný firmou Resinex, využívaný je především k výrobě produktů rotačním tvarováním. Vykazuje dobrou odolnost proti napětí, rázovou houževnatost kombinovanou s malým ohybem. Jeho zpracovatelnost je velmi dobrá. Hustota je $0,935 \text{ g/cm}^3$. MFI (index toku taveniny) je 7 g/10 min. Bod tání stanovený DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie) je $124 \text{ }^\circ\text{C}$. Modul pružnosti udávaný výrobcem je 628 MPa, mez kluzu udává 18 MPa a natažitelnost až 419 %. Ve výsledcích je označován jako bílý polyethylen.

2.1.2 Polyethylen RX102 BLACK 9003

RX102 BLACK 9003 je ten samý typ polyethylenů jako polyethylen RX 102 se stejnými fyzikálně – mechanickými vlastnostmi (viz. 2.1.1). Liší se pouze množstvím sazí. Na rozdíl od polyethylenů RX 102 obsahuje cca 25 % sazí. Ve výsledcích je označován jako černý polyethylen.

Kombinací těchto dvou polyethylenů bylo připraveno dalších 6 zkušebních vzorků o různých poměrech jejich složení (tab. 4). První je v poměru u vzorků udáváno množství polyethylenů RX 102.

Tab. 4: Množství sazí ve vzorkách polyethylenu

vzorek polyethylenu
RX 102 (bílý)
90:10
80:20
60:40
50:50
40:60
20:80
RX 102 BLACK 9003 (černý)

2.2 Technologie přípravy zkušebních vzorků a tělísek

Polyethylenové vzorky byly připraveny dvěma technologiemi – rotačním tvarováním a vstřikováním. V obou případech byly použity granuláty polyethylenů RX 102 a RX102 BLACK 9003.

2.2.1 Rotomoulding

Polyethylenové vzorky byly vyrobeny rotačním tvarováním z prášku od firmy Resinex ve firmě CZ PLAST spol. s.r.o. Kostěnice. Všechny typy byly vyráběny za stejných podmínek. Pečení probíhalo 19 minut při 280 °C, doba chlazení trvala 30 minut (15 minut staticky + 15 minut foukáním vzduchu z ventilátoru). Rychlost otáčení formy byla 6,1 otáček za 2 minuty. Touto metodou bylo připraveno všech 8 typů polyethylenů lišících se složením.

2.2.2 Vstřikování

Polyethylenové vzorky byl vyrobeny vstřikovací technologií z granulátu od firmy Resinex ve společnosti RADKA spol. s r.o. Pardubice. Všechny typy polyethylenů byly vyráběny za stejných podmínek. Granulace probíhala ve 4 sekcích za teplot 170 °C, 180 °C, 190 °C, 190 °C při 180 otáčkách za minutu. Podmínky vstřikování byly následující. Teploty na jednotlivých sekcích byly 170 °C, 180 °C, 180 °C, 180 °C. Sušení probíhalo 4 hodiny. Vstřikovací tlak byl 40 barů, forma na vstřikování byla vyhřáta na 50 °C. Doba chlazení ve formě byla 30 sekund. Vstřikováním byly vyrobeny pouze 3 vzorky, polyethylen RX 102, RX 102 BLACK 9003 a polyethylen vzniklý jejich smícháním granulátu v poměru 50:50. Desky vzniklé technologií rotomouldingu byly rozřezány na tělíska požadovaných rozměrů k jednotlivým zkouškám. V případě vstřikování byly vyrobeny vzorky požadovaných rozmě-

rů, které nebylo třeba dále upravovat. Na obr. 32 a 33 jsou připravené vzorky k mechanickým zkouškám: rázové houževnatosti a zkoušce v ohybu pro různou technologii výroby.



Obr. 32 Vzorky polyethylenu vyrobené rotomouldingem



Obr. 33 Vzorky polyethylenu vyrobené vstřikováním

2.3 Použité zkušební metody a zařízení

2.3.1 Zkouška v tahu polyethylenových tělísek

Měření bylo provedeno na trhacím stroji MTS-4/M, který je na obr. 34 a 35. Maximální síla tohoto přístroje je 20 kN. Zkouška byla prováděna dle normy ČSN ISO 527-1, 2. Principem zkoušky je zatěžování zkoušeného tělíska tahem, které je svíráno mezi dvěma mechanickými

čelistmi stroje s upínací délkou 100 mm. Zatěžování probíhalo tahem s rychlostí posunu čelistí 20 mm/min. Měření bylo pro každý vzorek 5x opakováno. Před samotným měřením bylo nutno nařezat z polyethylenových desek připravených rotačním tvarováním tělíska o rozměrech 150x10x4 mm. Polyethylenová tělíska, která byla připravená vstříkováním, už měly požadovaný tvar. Touto metodou byla zjištěna mez pevnosti v tahu (N, MPa) a prodloužení při maximu – tažnost (%).



Obr. 34 Trhacím stroj MTS-4/M



Obr. 35 Detail trhacího stroje MTS-4/M

2.3.2 Zkouška v ohybu polyethylenových tělísek

Měření bylo provedeno na trhacím stroji MTS-4/M dle normy ČSN EN ISO 178. Principem zkoušky je zatěžování zkoušeného tělíska, které je položeno na podpěrách se vzdáleností 64 mm. Zatěžování probíhá přesně uprostřed mezi podpěrami. Rychlost posunu příčnicku byla 2 mm/min. Použité hlavy jsou na obr. 36. Měření bylo pro každý vzorek 5x opakováno. Testovaná tělíska o rozměrech 80x10x4 mm byla nařezána kotoučovou řezačkou z polyethylenových desek připravených rotačním tvarováním. U vzorků připravených rotomouldingem byly testovány vzorky z rubu i lícu. V případě vstříkovaného polyethylenu byly obě strany stejné. Vzorky byly testovány pouze z jedné strany. Touto metodou byla určena mez pevnosti v ohybu (N, MPa) a průhyb při maximu (%).



Obr. 36 Hlavy na měření ohybu

2.3.3 Rázová houževnatost Charpy

Podstatou zkoušky je určení rázové práce nutné k porušení zkušebního tělíska, na které dopadne nos nárazového kladiva. Rázová houževnatost se vztahuje na plochu průřezu tělesa. U zkoušky se měří rozdíl mezi nulovým kyvem kladiva a kyvem při nárazu na testované tělísko. Měření bylo provedeno pomocí kyvadlového kladiva typu PIT 501J-3 (obr. 37) a normy ČSN EN ISO 179-1. Pomocí kotoučové řezačky byla připravena pro zkoušku tělíska o rozměrech 80x10x4 mm. Polyethylenová tělíska však byla příliš houževnatá a při nárazu kyvadla nedošlo k jejich porušení. Pro zkoušku byly nutno na vrubovačce vytvořit 2 mm vruby, aby po nárazu došlo k porušení vzorků. Nedalo se tedy testovat, zda má rozdílný povrch rub a lícu vliv na rázovou houževnatost. Měření bylo 5x opakováno pro každý vzorek.



Obr. 37 Kyvadlové kladivo typ PIT 501J-3

2.3.4 Stanovení tvrdosti dle Brinella

Principem této metody je vtlačování ocelové kuličky do zkoušeného materiálu. U všech měření bylo použito zatížení 31,25 kgf, tedy 306,5 N. Pro toto měření byla použita polyethylenová tělíska připravená vstřikováním a rotačním tvarováním. Jejich tloušťka byla 5 mm (rotomoulding) a 4 mm (vstřikování). Měření bylo opakováno 5x pro každý vzorek.

2.3.5 Stanovení tvrdosti dle Vickerse

Princip je téměř identický jako u stanovení tvrdosti dle Brinella. Namísto kuličky se vtlačuje pravidelný čtyřboký jehlan o vrcholovém úhlu 136° . Pro měření byla použita polyethylenová tělíska o tloušťce 5 mm (rotomoulding) a 4 mm (vstřikování). U všech měření bylo použito zatížení 5 kgf, tedy 49 N. Měření bylo opakováno 5x pro každý vzorek.

2.3.6 Stanovení tvrdosti dle Knoop

Do zkoušeného materiálu je vtlačován čtyřboký jehlan. Jeho geometrie je však odlišná, má poměr délky a šířky 7:1 a úhly 130° a $172,5^\circ$. Použité zatížení bylo 2 kgf, tedy 19,6 N. Pro

měření byla použita polyethylenová tělíska o tloušťce 5 mm (rotomoulding) a 4 mm (vstřikování). Měření bylo opakováno 5x pro každý vzorek.

Všechna měření tvrdosti byla prováděna na univerzálním tvrdoměru Nemesis 9000, který je na obr. 38. U tvrdosti byly zkoumány nejen rozdíly mezi jednotlivými polyethyleny v rámci jejich složení, ale také rozdíly způsobené odlišným povrchem rubu a lícu jednotlivých materiálů.



Obr. 38 Univerzální tvrdoměr Nemesis 9000

2.3.7 Termomechanická analýza (TMA)

Tato metoda je založena na měření změn výšky studovaného materiálu v závislosti na teplotě, čase a vložené síle. Touto metodou lze stanovit teplotu skelného přechodu T_g , koeficient teplotní roztažnosti (α) v daném teplotním intervalu i jeho průběh v závislosti na teplotě, bod měknutí a tání daného materiálu. Zkušební vzorky o přibližných rozměrech 5 x 5 x 2 mm se proměří za daného teplotního režimu. Stanovení teploty skelného přechodu T_g se provede z grafické závislosti výšky vzorku na teplotě (proložení tečny ve skelné a kaučukovité fázi). Hodnoty byly měřeny na přístroji CX04R firmy R.M.I. Použitá síla byla 50 mN.

1. krok -90 °C / 3 °C
2. krok 25 °C / 3 °C
3. krok -90 °C / 3 °C
4. krok 25 °C / 3 °C

Odečet byl proveden z křivky (kroku) č. 4–2 ohřev.

2.3.8 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Měří se absorpce infračerveného záření, o různých vlnových délkách, analyzovanou látkou umístěnou v kyvetě, kdy dochází ke změně rotačně vibračních stavů molekul. Tato metoda slouží k identifikaci látek a určení jejich struktury. Výsledkem je infračervené spektrum, které odpovídá závislosti transmitance na absorbanci. Zkouška byla provedena na přístroji FTIR Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA). K měření byl použit rozsah vlnových délek 4000–500 cm^{-1} a spektrální rozlišení 2 cm^{-1} . Měření bylo provedeno u dvou vzorků polyethylenu RX 102 a RX 102 BLACK 9003.

2.3.9 Index toku taveniny (MFI)

Index toku taveniny popisuje, jak velké množství taveniny proteče tryskou za dobu 10 minut při předepsaných podmínkách. Tok polymeru může být vyjádřen v gramech, jedná se o MFR – hmotnostní index toku ($\text{g}/10 \text{ min}$) nebo v cm^3 , mluvíme o MVR – objemovém index toku ($\text{cm}^3/10 \text{ min}$). Zkouška spočívá v měření času, během kterého je vytlačeno určité množství roztaveného plastu z tavicí komory. Na závěr se vytlačený materiál zváží. Hodnoty MFR a MVR se vypočtou dle následujících vzorců:

$$MFR = \frac{2,54 \cdot 427 \cdot d}{t}$$

$$MVR = \frac{2,54 \cdot 427}{t}$$

$$d = \frac{m}{1,804}$$

kde t je čas, d je hustota a m je hmotnost.

2.3.10 Mikroskopie

Struktura jednotlivých vzorků polyethylenu byla zkoumána mikroskopem (obr. 39). Použité zvětšení okuláru bylo 12,5x, objektiv měl zvětšení 4x. Celkové zvětšení bylo 50x. Vzorky byly vyfoceny pomocí fotoaparátu CANON EOS 60D a převedeny do počítače.



Obr. 39 Optický mikroskop

2.3.11 Obsah nespalitelných složek

Tato metoda byla použita ke zjištění množství sazí u polyethylenu RX 102 BLACK 9003. Do předem vyžíhaných a zvážených porcelánových kelímků bylo naváženo na analytických vahách přibližně po 1 g granulátu. Vzorky byly spáleny v elektrické peci při teplotě 450 °C do konstantní hmotnosti. Po vyjmutí z pece byly kelímky vloženy do exsikátoru, kde vychladly. Následně byly zváženy a vypočteno množství nespalitelných složek. Měření bylo provedeno pro dva vzorky. Obsah nespalitelných složek se vypočítá dle následujícího:

$$\% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100$$

kde m_1 je hmotnost vzorku před spálením a m_2 je hmotnost vzorku po spálení

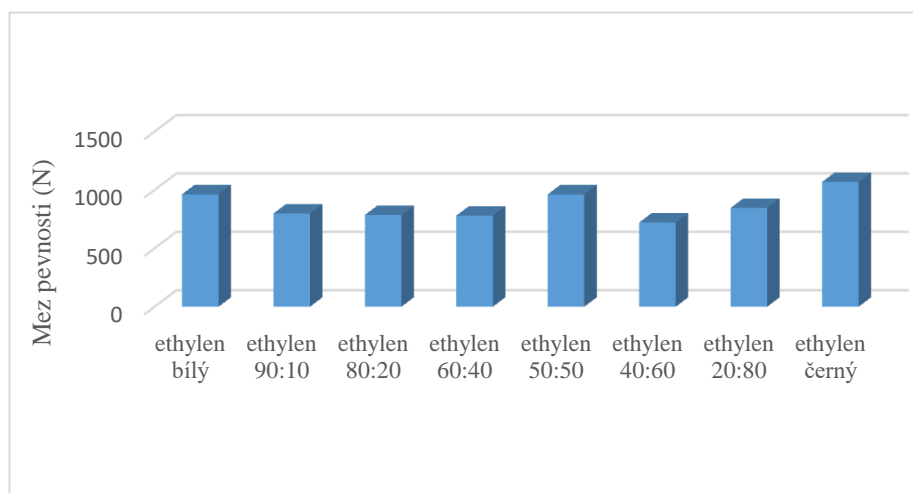
3 VÝSLEDKY

3.1 Zkouška v tahu

Pro zkoušku tahem byla vytvořena polyethylenová tělíska, jak technologií rotomouldingu (8x), tak vstřikováním (3x). Výsledné hodnoty pro technologii rotomoulding jsou zaznamenány v tab. 5, z ní jsou následně vytvořeny 2 a 3. Hodnoty získané z měření vzorků vyrobených vstřikováním jsou v tab. 6 a grafech 4 a 5.

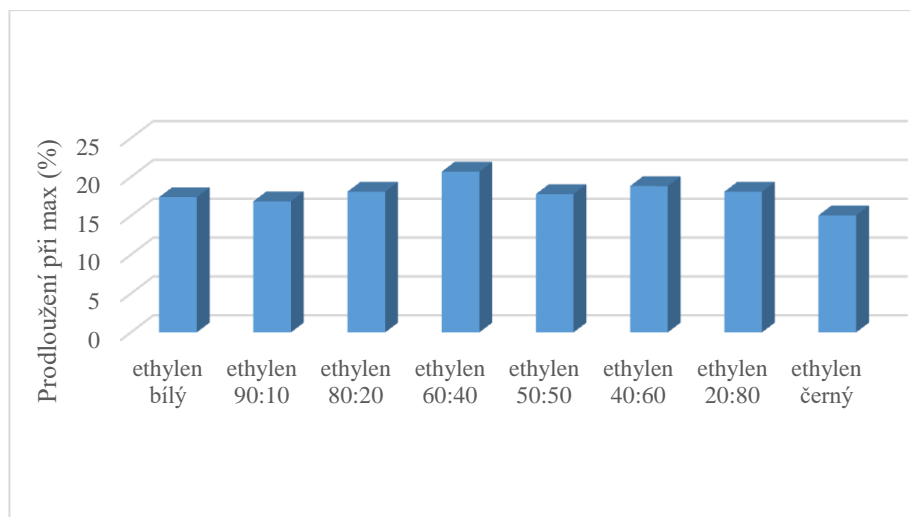
Tab. 5: Hodnoty zkoušky v tahu pro rotomoulding

vzorek	mez pevnosti (N)	±	mez pevnosti (MPa)	±	prodloužení při max (%)	±
ethylen bílý	962,55	3,89	15,32	0,40	17,41	1,95
ethylen 90:10	797,80	27,49	15,62	0,42	16,87	2,72
ethylen 80:20	785,76	33,68	15,22	0,57	18,12	3,65
ethylen 60:40	780,20	78,86	14,80	0,68	20,69	1,22
ethylen 50:50	962,60	13,56	15,39	0,18	17,81	1,25
ethylen 40:60	721,44	8,30	13,92	0,67	18,84	3,39
ethylen 20:80	846,32	35,48	15,38	0,54	18,11	3,83
ethylen černý	1068,36	19,34	15,85	0,53	15,07	0,97



Graf. 2 Vliv složení polyethylenu na mez pevnosti

Z tab. 5 a jí příslušného grafu je patrné, že množství sazí nijak neovlivňuje mez pevnosti. Hodnoty meze pevnosti nevykazují žádnou závislost na množství sazí ve vzorku. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky byly způsobeny především odlišnostmi během výroby a chybami v měření.

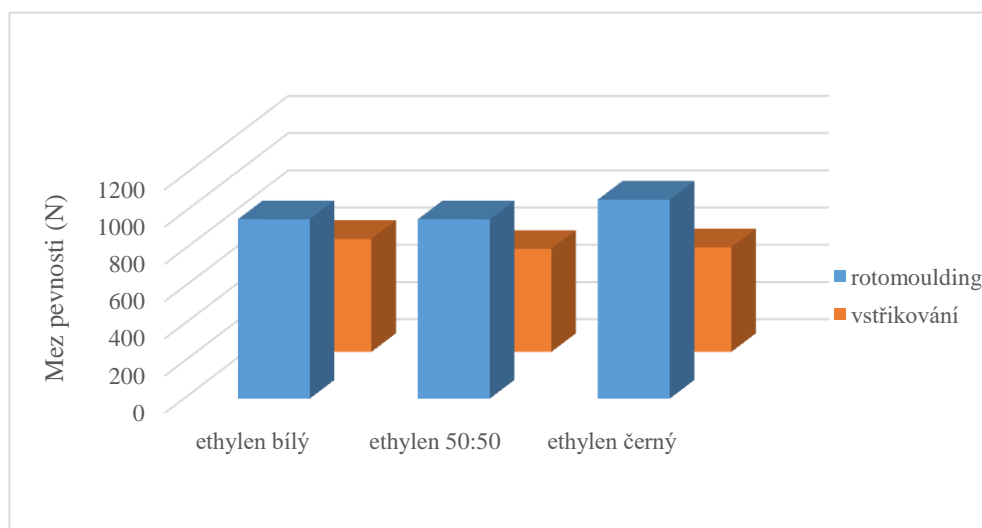


Graf. 3 Vliv množství sazí v polyethylenu na prodloužení

Obdobně tak jako u meze pevnosti, ani prodloužení není výrazně ovlivněno přidáním sazí do polyethylenu. Většina vzorků vykazovala velmi podobné prodloužení okolo 17 %, pouze polyethylen o složení 60 % bílého a 40 % černého vykazoval prodloužení přes 20 %. To bylo nejspíše způsobeno chybou při měření.

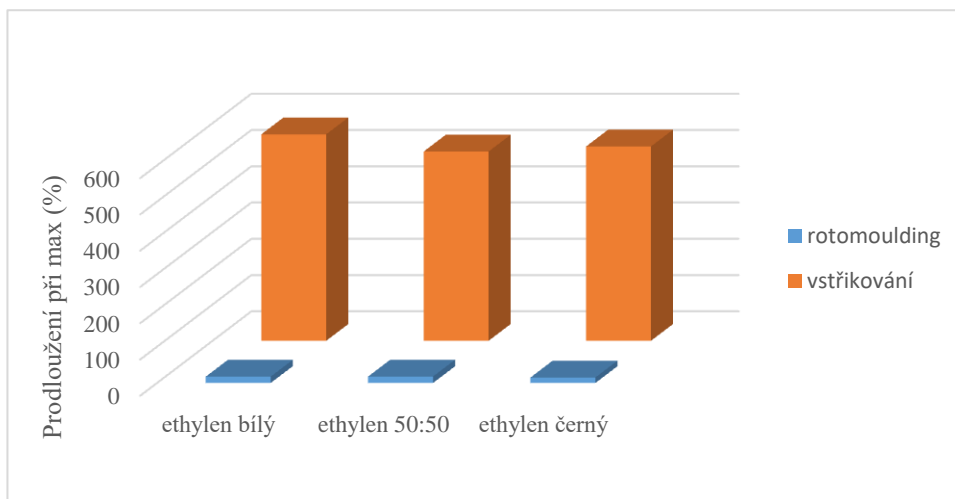
Tab. 6: Hodnoty zkoušky v tahu pro vstřikování

vzorek	mez pevnosti (N)	±	mez pevnosti (MPa)	±	prodloužení při max (%)	±
ethylen bílý	606,87	51,3	15,45	1,5	569,39	89,24
ethylen 50:50	553,4	11,6	15,1	0,5	521,85	21,15
ethylen černý	561,47	7,22	14,75	0,4	535,82	3,19



Graf. 4 Vliv použité technologie na mez pevnosti

V případě porovnání obou výrobních technologií jsou rozdíly poměrně značné. Tělíška vyrobená rotačním tvarováním mají o více jak 1/3 vyšší hodnotu meze pevnosti. To jasně dokazuje, že použitá výrobní technologie má mnohem větší vliv na mez pevnosti nežli množství přidávaných sazí. Rotačním tvarováním vznikají pevnější vzorky, které vykazují vyšší odolnost proti deformaci tahu.



Graf. 5 Prodloužení v závislosti na použité technologii

Prodloužení bylo v případě tělíšek vyrobených vstřikováním téměř 28x větší než u vzorků rotačním tvarováním. Projevila se tedy silná závislost na použité technologii stejně jako u meze pevnosti.

3.2 Ohyb

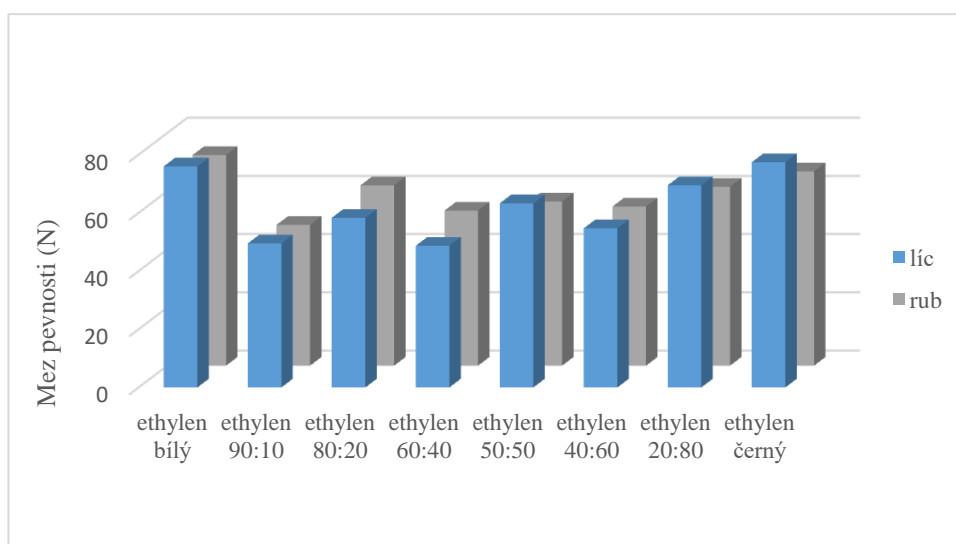
Tato zkouška byla provedena pro vzorky polyethylenu o všech složení (8x rotomoulding, 3x vstřikování). V rámci vzorků rotačním tvarováním byl zkoumán vliv rubu a lícu. Zároveň byly také porovnávány odlišnosti mezi vzorky rotomouldingu a vstřikování. Výsledné hodnoty jsou v tab.7, 8 a 9 a příslušných grafech 6, 7, 8 a 9.

Tab. 7: Hodnoty zkoušky v ohybu pro lícovou stranu rotomouldingu

vzorek	mez pevnosti (N)	±	mez pevnosti (MPa)	±	průhyb při max (%)	±
ethylen bílý	76	4,7	21,13	1,26	10,92	0,22
ethylen 90:10	49,5	5	19,33	0,63	9,28	0,28
ethylen 80:20	58,3	2,5	19,33	2,20	9,81	0,24
ethylen 60:40	48,7	5,7	16,76	0,54	9,51	0,54
ethylen 50:50	63,3	4,5	18,98	0,96	9,92	0,50
ethylen 40:60	54,7	2,4	18,13	0,47	9,68	0,49
ethylen 20:80	69,5	7,5	22,05	2,20	10,67	0,29
ethylen černý	77,4	8,3	23,00	2,37	10,28	0,67

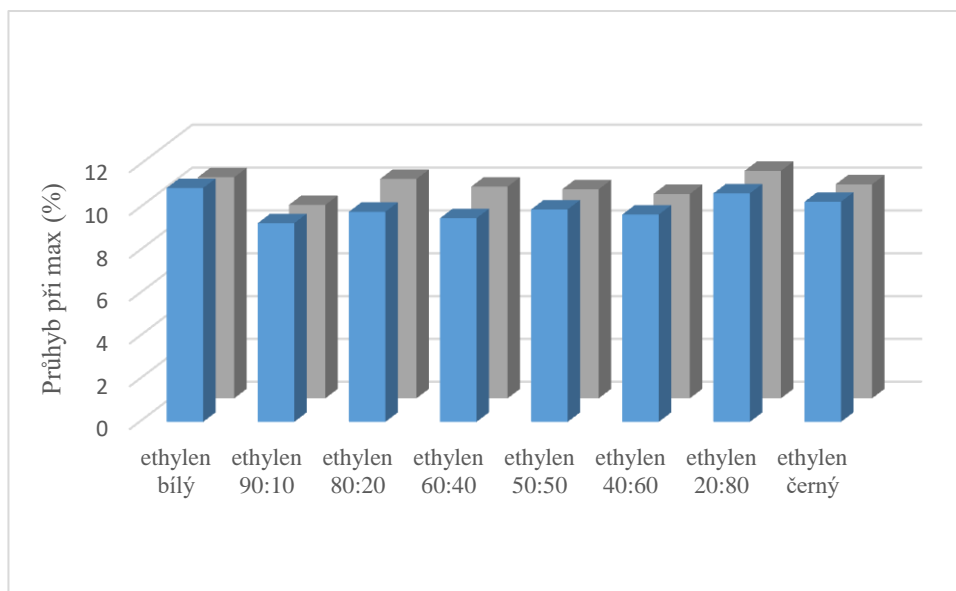
Tab. 8: Hodnoty zkoušky v ohybu pro rubovou stranu rotomouldingu

vzorek	mez pevnosti (N)	±	mez pevnosti (MPa)	±	průhyb při max (%)	±
ethylen bílý	72,4	6,1	19,33	0,70	10,32	0,44
ethylen 90:10	48,4	4,4	17,99	1,05	9,03	0,13
ethylen 80:20	62	5,2	20,44	1,12	10,24	0,47
ethylen 60:40	53,3	3	18	0,92	9,88	0,39
ethylen 50:50	56,4	4,5	18,84	1,00	9,76	0,34
ethylen 40:60	54,7	4,2	19,32	1,05	9,54	0,26
ethylen 20:80	61,5	3,8	20,47	0,71	10,62	0,81
ethylen černý	66,8	6	20,5	1,29	9,99	0,63



Graf. 6 Vliv rubu a lícu na maximální sílu ohybu

Výsledné hodnoty ukazují, že není dána závislost mezi pevností v ohybu a množstvím sazí ve směsi. Nejvyšších hodnot dosahují bílý a černý polyethylen. Dle grafu nemá rozdílný povrch rubu a lícu vliv na pevnost v ohybu

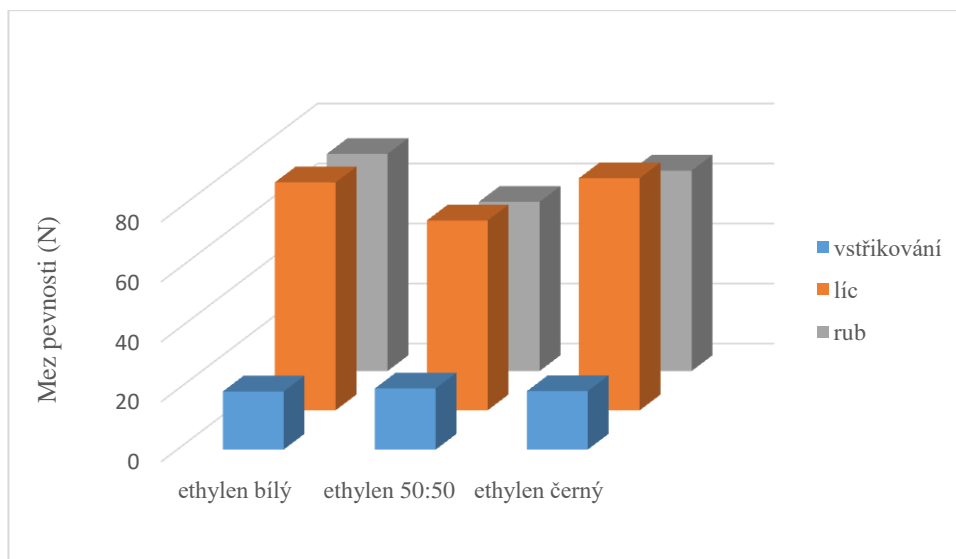


Graf. 7 Vliv rubu a lícu na průhyb v ohybu

Hodnoty průhybu při ohybu jsou u všech polyethylenů velmi podobné, průhyb se pohybuje mezi 10 až 12 %. Z grafu vyplývá, že rozdílné množství sazí v jednotlivých typech polyethylenů nemá na průhyb velký vliv.

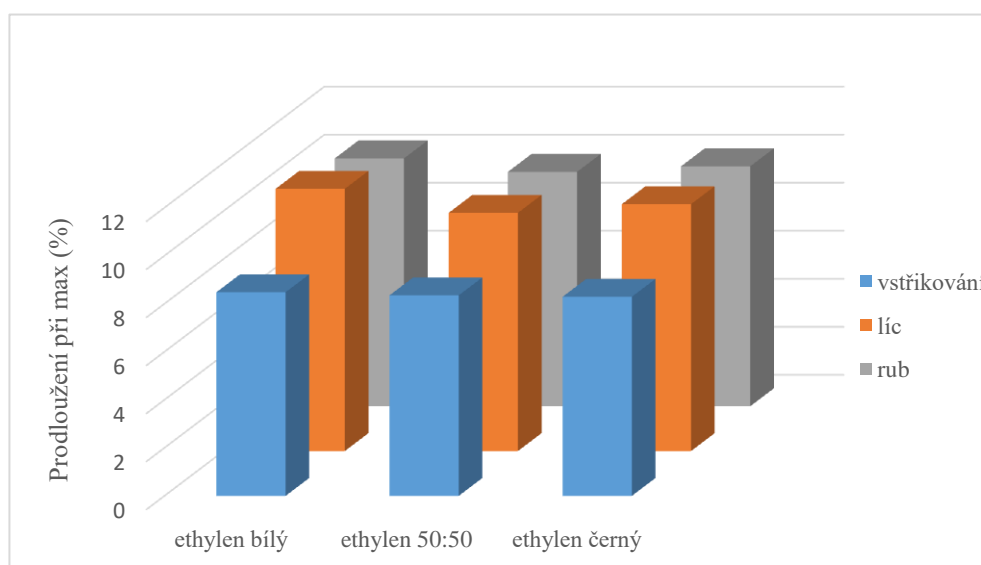
Tab. 9: Hodnoty zkoušky v ohybu pro vstřikování

vzorek	mez pevnosti (N)	±	mez pevnosti (MPa)	±	průhyb při max (%)	±
ethylen bílý	19,4	0,5	11,57	0,57	8,48	0,44
ethylen 50:50	20,4	0,6	12,14	0,61	8,35	0,63
ethylen černý	19,5	0,5	12,39	0,84	8,29	0,33



Graf. 8 Vliv technologie výroby na pevnost v ohybu

Z výsledných hodnot je patrné, že tělíska vyrobená rotačním tvarováním vykazují mnohem vyšší pevnost v ohybu nežli vzorky vyrobené vstřikováním. Rozdíl je poměrně značný, mez pevnosti je téměř 3x vyšší.



Graf. 9 Vliv technologie výroby na průhyb v ohybu

Při porovnání vzorků v závislosti na použité technologii se ukazuje, že vzorky vyrobené vstřikováním mají o pár procent nižší průhyb v ohybu než vzorky vyrobené rotačním tvarováním. U vzorků vyrobených rotačním tvarováním naopak nezáleží na tom, zda je tělísko ohýbáno z rubu nebo lícu.

3.3 Rázová houževnatost Charpy

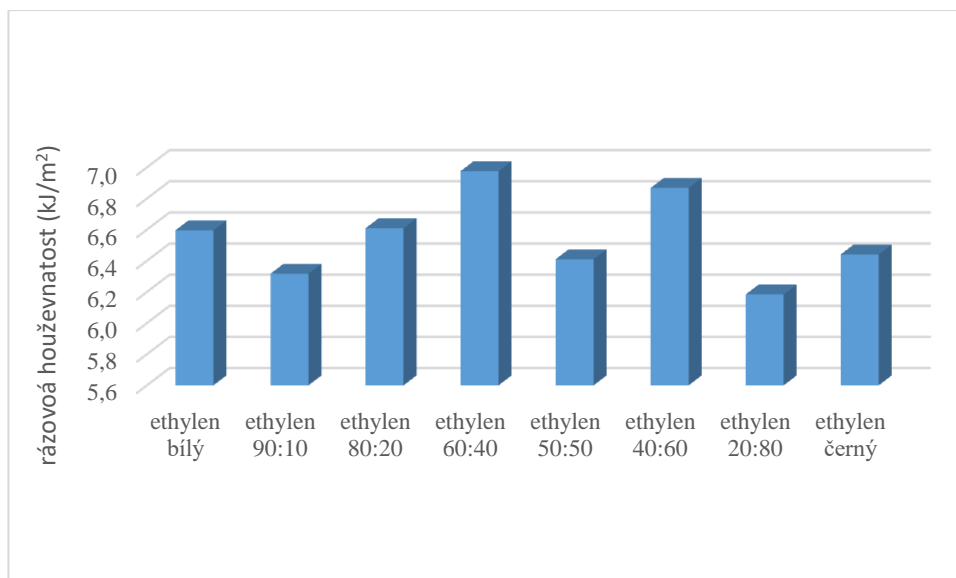
Hodnota rázové houževnatosti byla změřena pro všechny předem připravená tělíska (8x rotomoulding, 3x vstřikování). Tělíska byla v obou případech příliš houževnatá a nedošlo k jejich porušení při nárazu, proto na nich byly vytvořeny vruby o velikosti 2 mm, takto upravená tělíska byla následně testována. Výsledky měření pro vzorky vyrobené rotomouldingem jsou zaznamenány v tab. 10 a grafu 10, vzorky vyrobené vstřikovací technologií jsou uvedeny v tab. 11 a grafu 11.

Tab. 10: Hodnoty zkoušky rázové houževnatosti pro rotomoulding

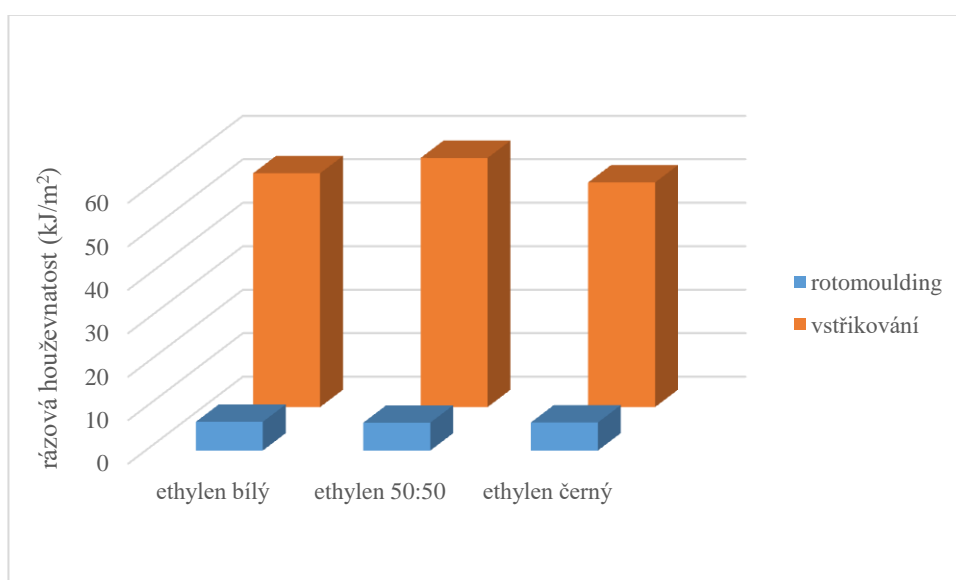
vzorek (rotomoulding)	rázová houževnatost (kJ/m ²)	±
ethylen bílý	6,60	0,55
ethylen 90:10	6,31	0,38
ethylen 80:20	6,61	0,22
ethylen 60:40	6,98	0,54
ethylen 50:50	6,41	0,15
ethylen 40:60	6,87	0,70
ethylen 20:80	6,18	0,27
ethylen černý	6,44	0,44

Tab. 11: Hodnoty zkoušky rázové houževnatosti pro vstřikování

vzorek (vstřikování)	rázová houževnatost (kJ/m ²)	±
ethylen bílý	53,76	3,84
ethylen 50:50	57,29	4,55
ethylen černý	51,66	2,75



Graf. 10 Vliv složení polyethylenu na rázovou houževnatost



Graf. 11 Vliv použité technologie na rázovou houževnatost

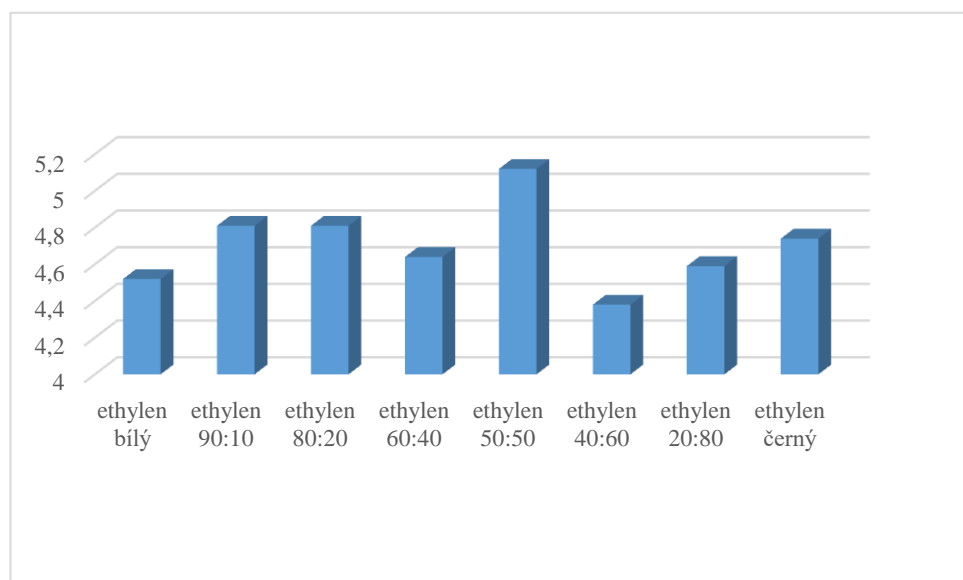
Ze získaných hodnot je patrné, že přídavek sazí nemá na rázovou houževnatost velký vliv. To dokazují velmi podobné hodnoty jak v rámci vzorků vyrobených rotomouldingem, tak vzorků vyrobených vstřikováním. Naopak velké rozdíly vykazuje srovnání vzorků o stejném složení vyrobených odlišným technologickým procesem. Vzorky vyrobené vstřikováním vykazovaly 8x vyšší hodnotu rázové houževnatosti oproti vzorkům vyrobených rotačním tvarováním. Polyethyleny vyrobené vstřikováním mají tedy mnohem lepší odolnost proti nárazům nežli vzorky vyrobené rotačním tvarováním.

3.4 Tvrdost

U vzorků byly měřena tvrdost dle Brinella, Vickerse a Knoop. Výsledky měření tvrdosti dle Brinella jsou zaznamenány v tab. 12 a 13 a grafech 12 a 13. Měření tvrdosti z rubové strany nebylo možné. Důvodem byla hrubá struktura povrchu a optická metoda nebyla schopna rozoznat vtlačenou kuličku ani jehlan. Hodnoty získané z měření tvrdosti dle Brinella ukazují, že množství sazí v jednotlivých polyethylenech nemá vliv na tvrdost. Větší vliv na tvrdost má použitá technologie, vzorky vyrobené vstřikováním mají menší tvrdost než vzorky vyrobené rotačním tvarováním.

Tab. 12: Hodnoty tvrdosti dle Brinella pro rotomoulding (líc)

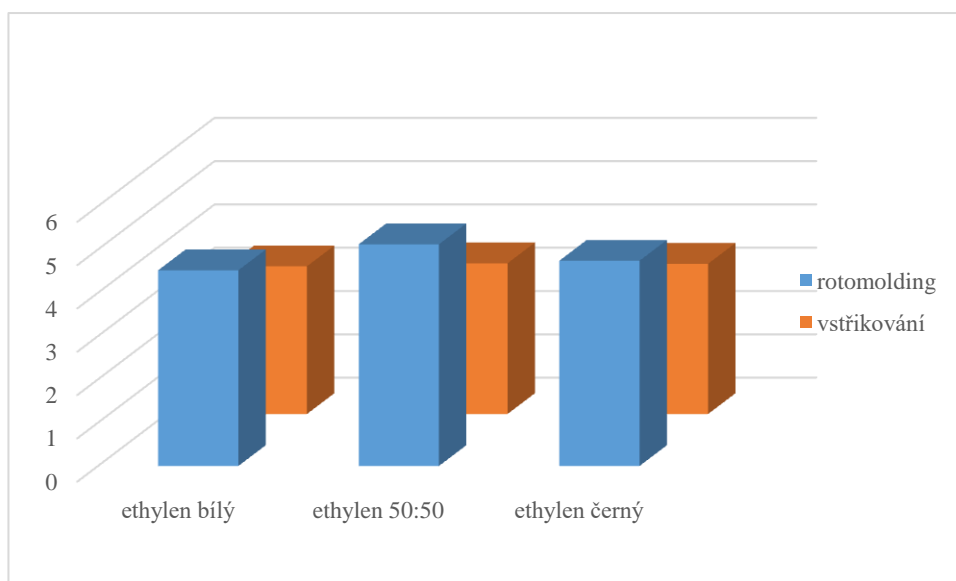
vzorek	Brinell (31,25 HB)	±
ethylen bílý	4,52	0,06
ethylen 90:10	4,81	0,09
ethylen 80:20	4,81	0,02
ethylen 60:40	4,64	0,07
ethylen 50:50	5,12	0,06
ethylen 40:60	4,38	0,07
ethylen 20:80	4,59	0,08
ethylen černý	4,74	0,05



Graf. 12 Vliv složení na tvrdost dle Brinella

Tab. 13: Hodnoty tvrdosti dle Brinella pro vstřikování

vzorek	Brinell (31,25 HB)	±
ethylen bílý	3,41	0,07
ethylen 50:50	3,48	0,04
ethylen černý	3,47	0,15



Graf. 13 Vliv technologie na tvrdost dle Brinella

Hodnoty získané měřením tvrdosti dle Vickerse se nachází v tab. 14 a 15. Vzorky vyrobené rotačním tvarováním vykazovaly vyšší hodnotu tvrdosti než vzorky vyrobené vstřikovací technologií. Změna tvrdosti byla ještě nižší než v případě tvrdosti dle Brinella.

Tab. 14: Hodnoty tvrdosti dle Vickerse pro rotomoulding (lic)

vzorek	Vickers (5 HV)	±
ethylen bílý	4,08	0,1
ethylen 90:10	4,22	0,12
ethylen 80:20	4,09	0,05
ethylen 60:40	4,15	0,13
ethylen 50:50	4,21	0,13
ethylen 40:60	4,05	0,15
ethylen 20:80	4,06	0,16
ethylen černý	4,12	0,03

Tab. 15: Hodnoty tvrdosti dle Vickerse pro vstřikování

vzorek	Vickers (5 HV)	±
ethylen bílý	3,99	0,05
ethylen 50:50	4,01	0,05
ethylen černý	4,00	0,07

Hodnoty tvrdosti dle Knoopu jsou zaznamenány v tab. 16 a 17. U tvrdosti dle Knoopu se opět potvrdila menší tvrdost vzorků vyrobených vstřikováním oproti vzorkům vyrobeným rotačním tvarováním.

Tab. 16: Hodnoty tvrdosti dle Knoopu pro rotomoulding (lic)

vzorek	Knoop (2 HK)	±
ethylen bílý	21,59	0,58
ethylen 90:10	22,16	1,00
ethylen 80:20	22,17	0,65
ethylen 60:40	22,02	0,6
ethylen 50:50	20,48	0,77
ethylen 40:60	22,60	0,60
ethylen 20:80	21,28	1,03
ethylen černý	22,11	0,9

Tab. 17: Hodnoty tvrdosti dle Knoopa pro vstřikování

vzorek	Knoop (2 HK)	±
ethylen bílý	20,8	1,51
ethylen 50:50	20,1	0,99
ethylen černý	20,3	1,01

Výsledky všech měření byla téměř identická. Vzorky vyrobené vstřikováním měly nižší tvrdost než lícová strana vzorků vyrobených rotačním tvarováním. U tvrdosti dle Vickerse a Knoopa nebyly rozdíly příliš velké. V případě tvrdosti dle Brinella byla změna výraznější jednalo se o pokles tvrdosti u vstřikovaných vzorků o 1/4 oproti lícu vzorků vyrobených rotačním tvarováním.

3.5 TMA

Měřicí metoda TMA byla využita k určení teploty skelného přechodu pro bílý polyethylen, černý polyethylen a polyethylen o složení 50 % bílého a 50 % černého, jak v rámci výrobků z rotačního tvarování, tak i vstřikování. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 18.

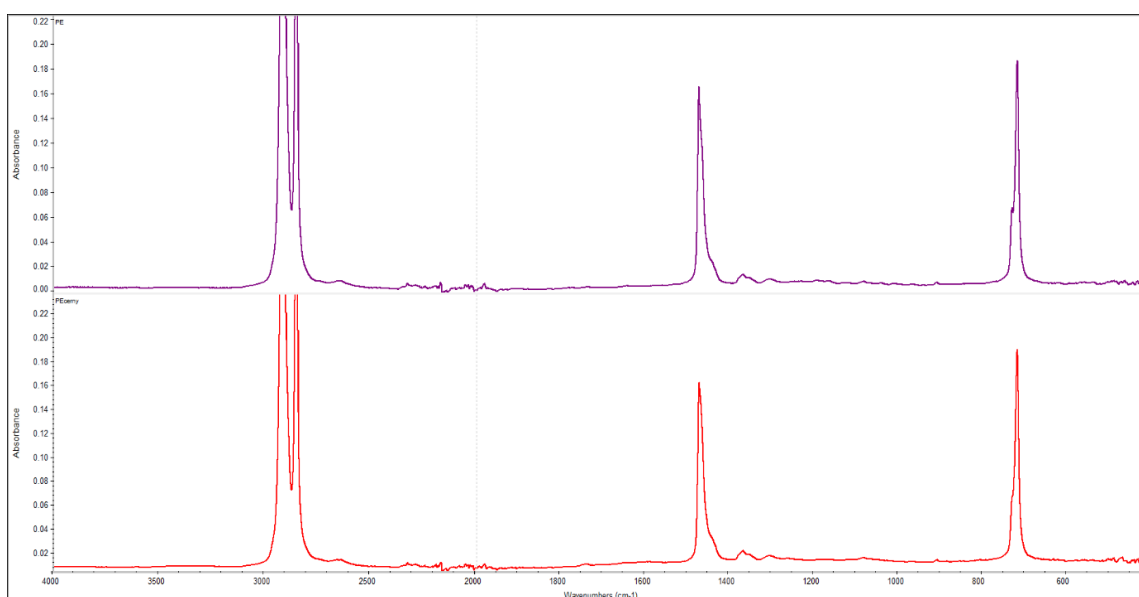
Tab. 18: Hodnoty TMA

vzorek	T _g rotomoulding (°C)	T _g vstřikování (°C)
ethylen bílý	-69,0	-66,9
ethylen 50:50	-71,5	-72,4
ethylen černý	-76,7	-79,2

Nejvyšší hodnotu T_g prokazovaly vzorky černého polyethylenu, které měly nejvyšší obsah sazí. Naopak nejmenší hodnotu teploty skelného přechodu měly bílé polyethylen. Přidané množství sazí zvyšovalo T_g polyethylenu. Obdobné závislosti T_g byly pro vzorky vyrobené oběma technologiemi, u vstřikování byl pouze širší interval teplot skelného přechodu.

3.6 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla použita pro analýzu granulátu bílého a černého polyethylenu. Výsledná spektra jsou na obr. 40.



Obr. 40 Polyethylen bílý – horní spektrum, polyethylen černý – dolní spektrum

Ze získaných spekter je patrné, že rozdíl mezi oběma polyethyleny je minimální. Saze tedy nemají velký vliv na absorbanci.

3.7 MFI

Naměřené hodnoty MFI u obou typů polyethylenů jsou zaznamenány v tab. 19.

Tab. 19: Hodnoty MFI

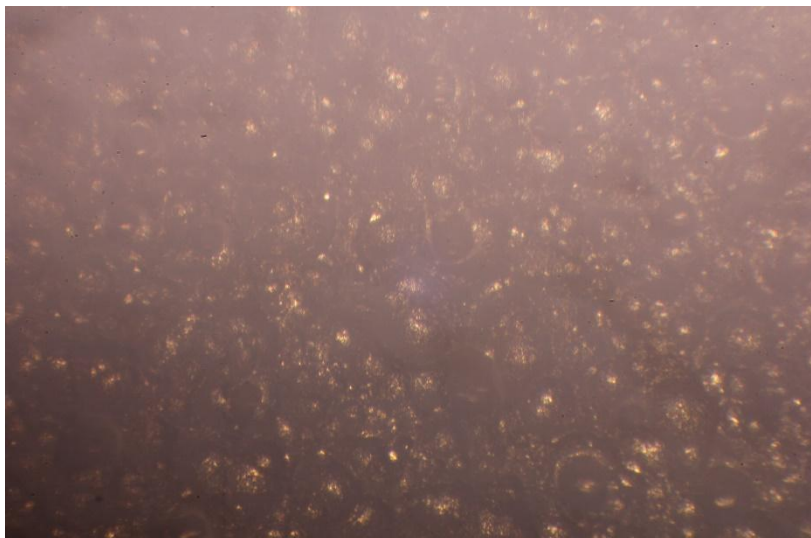
vzorek	MFR (g/10 min)	±	MVR (cm ³ /10 min)	±
bílý polyethylen	7,56	0,10	9,97	0,11
černý polyethylen	6,79	0,10	9,41	0,23

Hmotnostní index toku taveniny byl pro bílý polyethylen o téměř jeden gram vyšší. Dle očekávání saze snižují tekutost polyethyleny a tím zhoršují jeho zpracovatelnost. Ovšem v tomto případě není změna příliš velká a neměla by se významně projevit na zpracovatelnosti. Objemové indexy toku taveniny vykazují ještě nižší rozdíl způsobený přidavkem sazí než u MFR.

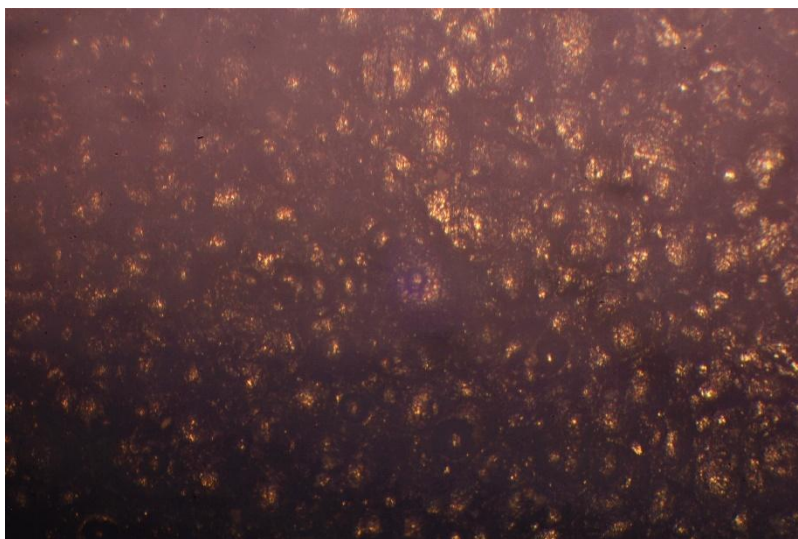
3.8 Mikroskopie

Pomocí fotoaparátu propojeného s mikroskopem byly vytvořeny fotky struktur povrchů jednotlivých vzorků. V případě vzorků rotomouldingu byly zkoumány vzorky z rubu a lícu,

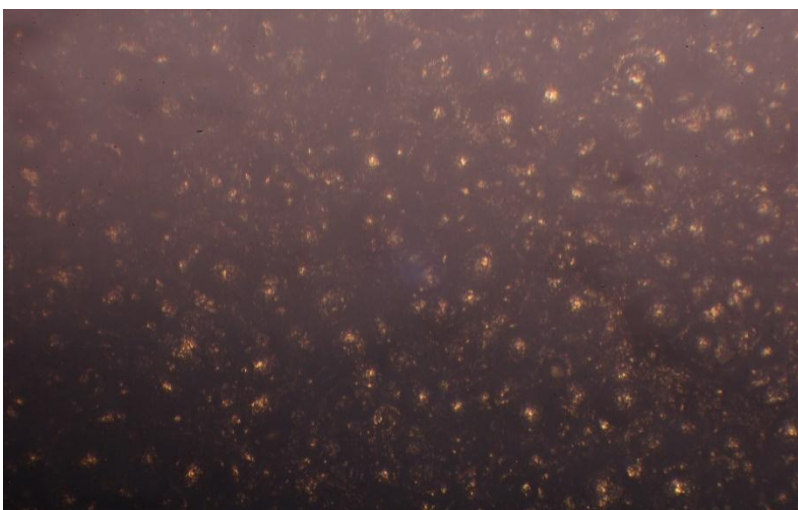
z důvodu odlišnosti povrchu rubové a lícové strany. U vzorků vyrobených vstřikováním byl rub i líc stejný, povrch byl tedy vyfocen pouze z jedné strany. Tyto fotky jsou na obr. 41-49.



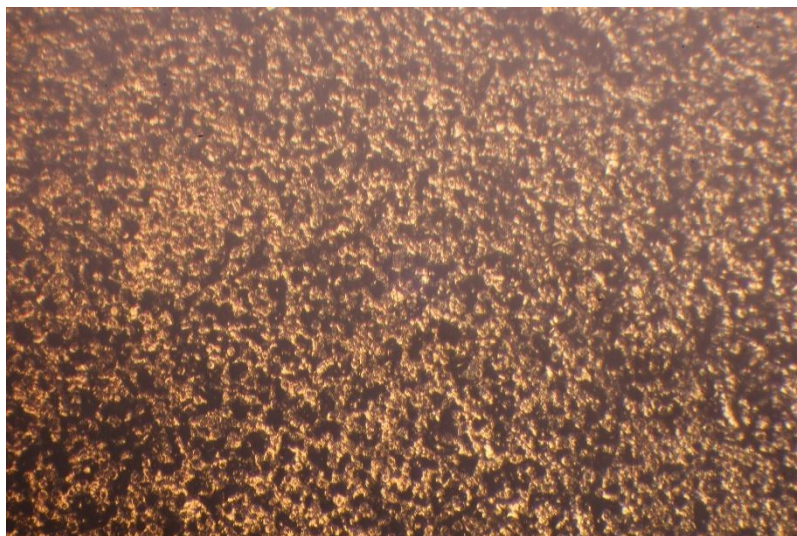
Obr. 41 Polyethylen rub bílý (rotomoulding)



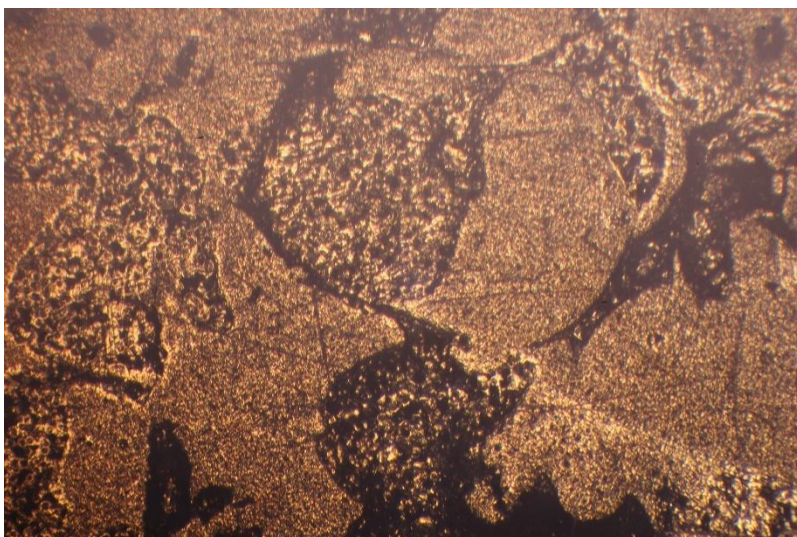
Obr. 42 Polyethylen rub 50:50 (rotomoulding)



Obr. 43 Polyethylen rub černý (rotomoulding)



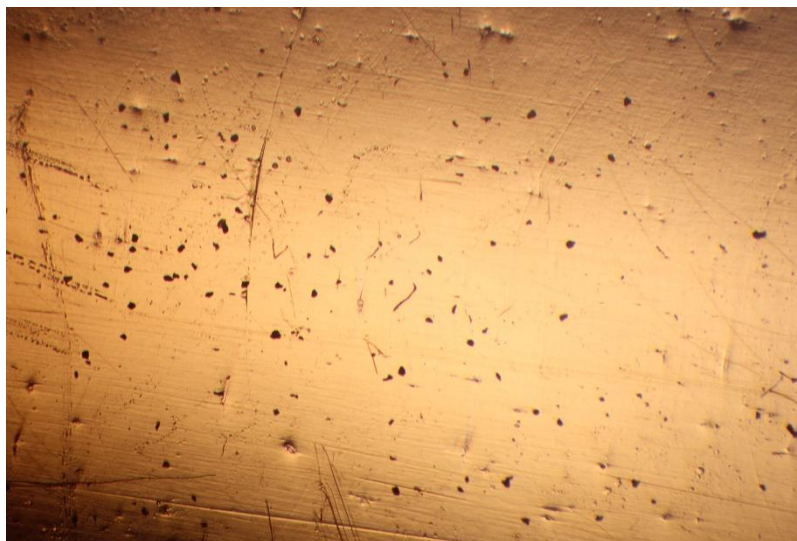
Obr. 44 Polyethylen líc bílý (rotomoulding)



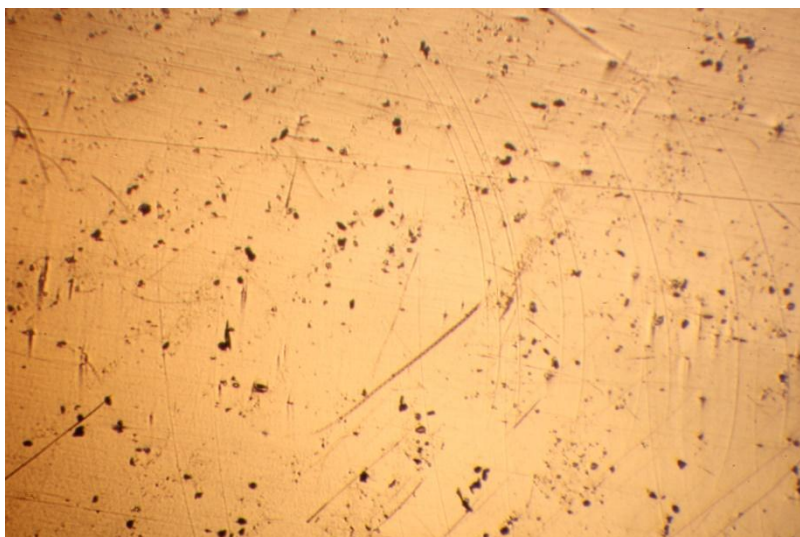
Obr. 45 Polyethylen líc 50:50 (rotomoulding)



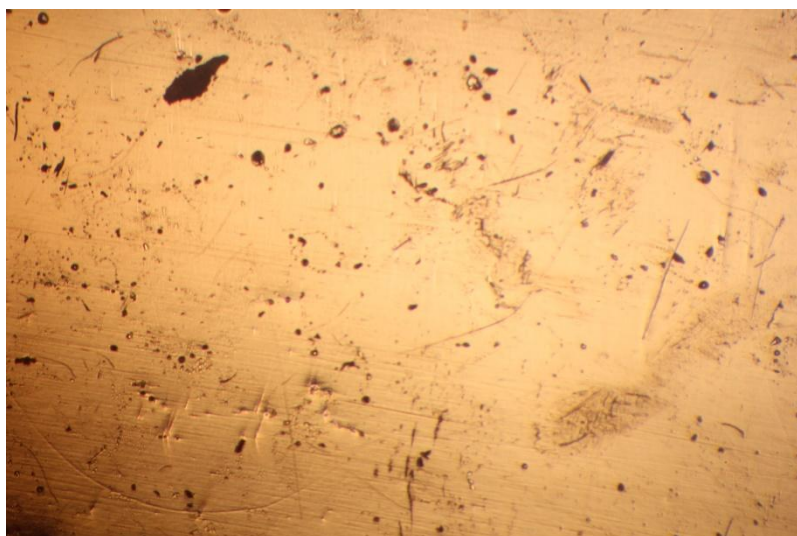
Obr. 46 Polyethylen líc černý (rotomoulding)



Obr. 47 Polyethylen bílý (vstřikování)



Obr. 48 Polyethylen 50:50 (vstřikování)



Obr. 49 Polyethylen černý (vstřikování)

Struktury povrchů u rubu, lícu i vstřikování si jsou velmi podobné nezávisle na složení polyethylenu. Rub vzorků vyrobených rotomouldingem obsahuje větší shluky sazí oproti lícu těch samých vzorků. Zvláštním případem je líc vzorku o složení 50 % bílého a 50 % černého polyethylenu. Na něm jsou vidět velké shluky sazí, způsobené nedokonalou homogenizací granulátu a sazí. Povrch vstřikovaných vzorků je více hladký a materiál se zdá více jednotvárný, částečně podobající se lícové straně u vzorků vyrobených rotomouldingem.

4 ZÁVĚR

V teoretické části byla rozebrána problematika polyolefinů se zaměřením na polyethylen a jeho zpracování. První část teoretické části se zabývala především charakterizací jednotlivých zástupců polyolefinů. Podrobněji byl popsán polyethylen, u kterého byly charakterizovány jeho nejvýznamnější typy, postupy výroby a použití. Druhá část teoretické části byla zaměřena na metody zpracování polyethylenů. Zde byly podrobněji popsány především postupy zpracování rotomouldingem a vstřikováním, tedy technologie, kterými byly připraveny vzorky, jež byly testovány.

Experimentální část popisovala použité vzorky. Jednalo se o granulovaný polyethylen RX 102 a RX 102 BLACK 9003, které se lišily pouze množstvím přidaných sazí jako aditiva. Smísením jejich granulátu v poměru 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 a 20:80 bylo vyrobeno šest dalších vzorků polyethylenů. Celkově tedy bylo testováno 8 vzorků o rozdílném množství přidaných sazí. Dále byly v experimentální části popsány podmínky a výroby vzorků rotačním tvarováním a vstřikováním. Experimentální část také zahrnovala popis podmínek a norem pro jednotlivé použité zkoušky, mezi které patřily zkouška v tahu, zkouška v ohybu, rázová houževnatost Charpy, tvrdosti dle Brinella, Vickerse a Knoop, ale také MFI, infračervená spektroskopie a zkoumání struktury povrchu mikroskopem.

Poslední část byla zaměřena na zpracování naměřených hodnot a získaných informací. Ve všech případech se ukázalo, že přidané množství sazí nemá vliv na mechanické vlastnosti. Rozdíl se projevil u MFR, kdy dle očekávání saze zhoršily tekutost polyethylenů, a tím také jeho zpracovatelnost. Tato změna však nebyla příliš velká. Mnohem větší vliv na mechanické vlastnosti měla technologie, kterou byly desky polyethylenů vyrobeny. Vzorky vyrobené vstřikováním vykazovaly mnohem vyšší prodloužení. Jednalo se téměř o 28x vyšší hodnoty než u vzorků vyrobených rotomouldingem. Naopak průhyb v ohybu bylo u vstřikování o několik procent nižší než u vzorků vyrobených rotačním tvarováním. Vzorky vyrobené vstřikovacími technologiemi byly také méně tvrdé. Odlišnosti se projeví i u rázové houževnatosti, závislost na množství sazí se neprojevila, za to vzorky vyrobené vstřikováním byly 8x houževnatější nežli vzorky vyrobené rotačním tvarováním. Vstřikované vzorky tedy vykazovaly mnohem vyšší odolnost proti nárazu. Rozdíl byl také v površích jednotlivých vzorků. Zde se projevila změna nejen u povrchu vzorků vyrobených odlišnými technologiemi, ale také u povrchu rubu a lícu vzorků, které byly vyrobeny rotomouldingem. To bylo způsobeno odlišným kontaktem povrchu během výroby. Jedna strana byla v přímém kontaktu s výrobní formou, zatímco druhý povrch byl pouze v kontaktu se vzduchem. Strana, která byla

v kontaktu se vzduchem byla hrubší než strana u formy. Byla také zkoumána hodnota skelného přechodu pro vzorky vyrobené rotomouldingem a vstřikováním, zde se projevilo přidané množství sazí zvýšenou hodnotou T_g oproti polyethylenu bez sazí. Tato změna byla necelých 10 °C.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav; VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT, 2005, s. 70-71. ISBN 80-7080-568-4.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : VŠCHT, 2005, s. 12-87. ISBN 80-7080-241-3.
- [3] Rozdělení a charakteristika polymerů. Publi.cz – platforma pro multimediální eBooky neboli mKnihy [online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/04.html>
- [4] LOHSE, David. Polyolefins. CLAVER, Clara; Charles, CARRAHER. *Applied Polymer Science: 21st Century* [online]. Oxford: Elsevier Science, 2000, s. 73-91 [cit. 2019-05-12]. ISBN 9780080527352.
- [5] POSCH, Werner. Polyolefins. MEYER, Kutz. *Applied Plastics Engineering Handbook Processing and Materials* [online]. Oxford: Elsevier Science, 2011, s. 23-48 [cit. 2019-05-12]. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [6] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha-olefin> Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha-olefin>
- [7] SAUTER, Dominique; Mostafa, TAOUFIK; Christophe, BOISSON. Polyolefins, a Success Story. *Polymers* [online]. 2017, [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/317776786_Polyolefins_a_Success_Story
- [8] MLEZIVA, Josef; ŠNUPÁREK, Jaromír. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha: Sobotáles, 2000, s. 20-485. ISBN 80-85920-72-7.
- [9] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://www.obaly-pasky.cz/stretch-folie-ipb/316-stretch-folie-500-mm-2-3-kg-300-m-15-m-pruhledna.html?gclid=EAIAIQobChMI-9fKhr2W4gIVhp3VCh3bXwiqEAQYAiABEgIfOvD_BwE

- [10] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <http://www.medicalexpo.es/prod/vitlab/product-112294-742204.html>
- [11] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: http://www.mrbodykit.com/index.php?main_page=product_info&products_id=3702
- [12] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <http://www.stavebninyokolo.cz/produkt/polybutylenovy-plasticky-tmel-butyrub-600-ml-sedy-10827/>
- [13] BECKMAN, Eric. The world of plastics, in numbers. *The Conversation* [online]. 2018 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291>
- [14] ŠNUPÁREK, Jaromír. *Úvod do makromolekulární chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003, s. 10-15.
- [15] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: http://www.researchgate.net/figure/2-Structure-of-polyethylene-4_fig2_279640781
- [16] What is Polyethylene (PE) plastic ?. *Omnexus* [online]. [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>
- [17] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <http://www.idinspections.com/online-acoustic-emission-inspection-of-tubular-low-density-polyethylene-reactors/>
- [18] RONCA, Sara. Polyethylene. GILBERT, Marianne. *Brydson's Plastics Materials* [online]. 8th Edition. Oxford: Elsevier Science, 2017, s. 247-278 [cit. 2019-05-12]. ISBN 978-0-323-35824-8. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBPME0001/brydsons-plastics-materials/brydsons-plastics-materials>
- [19] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.novplasta.cz/index.php>
- [20] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <http://www.packagingplace.com.au/Bags/resealable-ldpe-bags/resealable-ldpe-bag-205-100>

- [21] SPALDING, Mark A.; CHATTERJEE Ananda. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*[online]. Hoboken: Scrivener Publishing, 2017 [cit. 2019-05-12]. ISBN 978-1-119-15976-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011R5M91/handbook-industrial-polyethylene/high-pressure-process>
- [22] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.papir.cz/taska-mikroten-5kg-200ks-role>
- [23] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <http://cz.blowingplastic.com/plastic-pallet/double-sided-plastic-pallets/hdpe-plastic-pallet.html>
- [24] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <http://hdpestorage tank.com/>
- [25] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/06/9076161/polyethylene-linear-low-density-lldpe-uses-and-market-data/>
- [26] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: https://rotationalmould.en.ecplaza.net/products/roto-molded-babys-toy-childrens-swing_2941312
- [27] SELKE, Susan E. M.; CULTER, John D. (2016). *Plastics Packaging - Properties, Processing, Applications, and Regulations (3rd Edition) - 4.8 Nylon*. (pp. 104-105). Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CRG9J2/plastics-packaging-properties/nylon>
- [28] FLITNEY, Robert. (2014). *Seals and Sealing Handbook (6th Edition) - 5.1.4.13 Fluorocarbon (FKM)*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U13OF4/seals-sealing-handbook/fluorocarbon-fkm>
- [29] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.premiersafety.com/respiratory/accessories/o-rin-epm-epdm>

- [30] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/ethylene-propylene-epm-epdm-ep-epr-rubber-washers-14821185848.html>
- [31] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://nptel.ac.in/courses/116102026/synthetic%20fibers-m7/polypropylene%20fibres.htm>
- [32] [online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://totebagfactory.com/blogs/news/common-uses-of-polypropylene>
- [33] [online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.ebay.com/itm/Outdoor-Patio-Propylene-Garden-Home-Furniture-Sofa-Set-Gray-White-Table-/352606731609>
- [34] [online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.amazon.com/slp/microwave-safe-polypropylene-plates/pxswxpwu4obq5bk>
- [35] MORRIS, Barry A. (2017). *Science and Technology of Flexible Packaging - Multilayer Films from Resin and Process to End Use - 4.2.4.2 Cyclic Olefin Copolymers*. (pp. 85). Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0114C0H5/science-technology-flexible/cyclic-olefin-copolymers>
- [36] *All About Rotational Molding* [online]. [cit. 2019-05-18]. Dostupné z <http://www.rotationalmoulding.ca/default.htm>
- [37] Rotational Molding. DROBNY, George. *Handbook of Thermoplastic Elastomers* [online]. 2nd Edition. Oxford: Elsevier Science, 2004, s. 116-129 [cit. 2019-05-18]. ISBN 9780323221689. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpHTEE0001/cid:kt00U984L4/viewerType:khtml//root_slug:handbook-thermoplastic/url_slug:operation-rotomolding?b-q=rotomolding&sort_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&page=5&b-sort-on=default&b-content-type=pe=all_references&include_synonyms=no&view=collapsed&zoom=1&q=rotomolding

- [38] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: https://plasticker.de/Kunststoff_News_22874_Special_f14_Grafe_Composite_Granulate_fuer_den_Leichtbau?special=f14
- [39] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.globaltanks.com.au/rotational-moulding-and-injection-moulding-design-and-project-differences/>
- [40] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <http://www.czplast.com/cs/technologie>
- [41] Rotational molding. BIRON, Michel. Thermoplastics and Thermoplastic Composites [online]. 2nd Edition. Oxford: Elsevier Science, 2012, s. 725-726 [cit. 2019-05-18]. ISBN 9781455730353. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpTTCE0001/cid:kt00AVXHU1/viewerType:khtml//root_slug:thermoplastics-thermoplastic/url_slug:rotational-molding-or?b-q=rotomolding&sort_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&page=11&b-sort-on=default&b-content-type=pe=all_references&include_synonyms=no&view=collapsed&zoom=1&q=rotomolding
- [42] Wiley-VCH. (2016). Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set - 9.4.5 Injection Molding. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011CADU8/ullmanns-polymers-plastics/injection-molding>
- [43] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://all3dp.com/2/injection-molding-companies-the-best-companies-on-the-market/>
- [44] Injection Molding. MALKIN, Alexander Ya.; ISAYEV I Avraam. Rheology – Concepts, Methods, and Applications [online]. 2nd Edition. Oxford: Elsevier Science, 2012, s. 414-416 [cit. 2019-05-19]. ISBN 978-1-895198-49-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9781895198492/rheology-concepts-methods-and-applications>

- [45] The Rodon Group [online]. [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <https://www.rodongroup.com/blog/6-major-advantages-of-plastic-injection-molding>
- [46] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://www.drevoplast.com/vyfukovani-plastu.html>
- [47] [obrázek-online]. [cit. 2019-05-22] Dostupné z: <https://publi.cz/books/183/13.html>