

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Jiří Špelda

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Charakteristika foliotvorných polyolefinů metodou DSC  
Bakalářská práce

---

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jiří Špelda**  
Osobní číslo: **C18014**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Téma práce: **Charakterizace fóliotvorných polyolefinů metodou DSC**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Zásady pro vypracování

1. V teoretické části práce prostudujte a popište termické a termomechanické způsoby měření vlastností polymerních materiálů s důrazem na metodu DSC.
2. Připravte vzorky 4 typy polyolefinů: LDPE, HDPE, PP, EVA, u každého materiálu vzorky: – čistý granulát, vzorek fólie vyrobené z daného granulátu a recyklovaný granulát z dané fólie.
3. Metodou DSC proměřte u každého vzorku oxidačně redukční čas (OIT) v kyslíkové atmosféře jako počátek degradace materiálu.
4. Sledujte změny OIT v závislosti na zpracování materiálu, změny vyhodnoťte a diskutujte.
5. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních  
látek

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem Charakteristika foliotvorných polyolefinů metodou DSC 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 05. 2021

Jiří Špelda

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych rád poděkoval celému oddělení syntetických polymerů a zejména panu Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc. za cenné rady, ochotu a skvělý přístup při zpracování práce. Dále bych rád poděkoval firmě MG ITALY CZECH DIVISION s.r.o. za to, že mi umožnila vypracovat experimentální část práce a že mi vyšla vstříc ve všech ohledech.

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se zabývá popisem termických a termochemických způsobů určenými k charakterizaci a měření vlastností foliotvorných polyolefinů běžně používanými v průmyslu. Největší důraz se klade na popis diferenciální skenovací kalorimetrie. Tato metoda je následně použita na experimentální měření vybraných foliotvorných polyolefinů

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polymer, fólie, diferenciální skenovací kalorimetrie, DSC, termická analýza, oxidačně-redukční čas.

## **TITLE**

Characterization of foil-forming polyolefins by DSC method.

## **ANNOTATION**

Bachelor thesis deals with description of thermal and thermochemical ways to characterization and measurement of properties of foil-forming polyolefins commonly used in industry. The biggest emphasis is placed on the method called differential scanning calorimetry. Thereafter, this method is used to experimental measurements of some of selected foil-formed polyolefins.

## **KEYWORDS**

Polymer, foil, differential scanning calorimetry, DSC, thermic analysis, oxidation-induction time.

# OBSAH

ÚVOD.....	12
1. Teoretická část.....	13
1.1. Polyolefiny.....	13
1.1.1. Polyetylen.....	13
1.1.1.1. Druhy polyethylenu.....	14
1.1.1.2. Vlastnosti polyethylenu.....	15
1.1.1.3. Výroba polyethylenu.....	15
1.1.1.4. Porovnání mechanických a termických vlastností PE.....	16
1.1.1.5. Využití polyethylenu.....	17
1.1.2. Polypropylen.....	17
1.1.2.1. Vlastnosti polypropylenu.....	18
1.1.2.2. Porovnání vlastností PP a HDPE.....	18
1.1.2.3. Využití polypropylenu.....	18
1.1.3. EVA kopolymer.....	18
1.1.3.1. Mechanické a termické vlastnosti EVA kopolymeru.....	19
1.1.3.2. Využití EVA kopolymeru.....	19
1.2. Výroba fólie z polyolefinů metodou extruze.....	20
1.2.1. Popis zařízení zpracovávající polyolefinové fólie metodou extruze.....	21
1.2.1.1. Vytlačovací stroj – šnek.....	22
1.2.1.2. Vyfukovací hlava.....	23
1.2.1.3. Odtahovací a navíjecí zařízení.....	23
1.3. Úvod do termické analýzy.....	24
1.3.1. Termodynamické vlastnosti polymeru.....	25
1.3.2. Nejvýznamnější termické metody.....	27
1.3.2.1. Termogravimetrická analýza.....	27
1.3.2.2. Termomechanická analýza.....	29
1.3.2.3. Dynamická mechanická analýza.....	31
1.3.2.4. Diferenční termická analýza (DTA).....	33
1.3.2.5. Diferenční skenovací kalorimetrie.....	34
2. Experimentální část.....	40
2.1. Laboratorní vybavení.....	40
2.2. Vzorky.....	41
2.3. Postup měření.....	42
2.4. Příprava vzorku.....	42
3. Výsledky a diskuze.....	44
3.1. Experiment 1.....	44



3.2. Experiment 2 .....	46
3.3. Experiment 3 .....	49
3.4. Experiment 4 .....	51
Závěr .....	53

# SEZNAM ILUSTRACÍ, TABULEK A GRAFŮ

## Seznam obrázků

Obrázek 1: vzorec polyethylenu a polypropylenu - nejrozšířenějších polyolefinů .....	13
Obrázek 2: druhy polyethylenu a jejich typy rozvětvení makromolekulových řetězců .....	14
Obrázek 3: Struktura uhlíkového řetězce ataktického, isotaktického a syndiotaktického polypropylenu .....	17
Obrázek 4: Obecný vzorec ethylenvinylacetátu .....	19
Obrázek 5: Vyfukovací hlava a "rukáv" folie – vyfukovací zařízení ve firmě M.G. Italy .....	20
Obrázek 6: Popsané schéma zařízení na výrobu polyolefinové fólie metodou extruze .....	21
Obrázek 7: Popsané schéma vytlačovacího stroje – šneku .....	22
Obrázek 8: Extruzní věže výrobní haly firmy M.G. Italy .....	23
Obrázek 9: DMA křivky .....	32
Obrázek 10: DSC 3 Mettler Toledo .....	41

## Seznam tabulek

Tabulka 1: rozdělení druhů polyethylenu podle jeho hustoty a stupně krystalinity .....	14
Tabulka 2: Porovnání mechanických a termických vlastností polyethylenu .....	16
Tabulka 3: stereoizomery polypropylenu a jejich stupeň krystalinity .....	17
Tabulka 4: porovnání mechanických a termických vlastností PP a HDPE .....	18
Tabulka 5: mechanické a termické vlastnosti EVA kopolymeru .....	19
Tabulka 6: druhy termické analýzy a jejich využití .....	24
Tabulka 7: variabilita jednotlivých termických metod .....	25

## Seznam grafů

Graf 1: závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorku na teplotě .....	27
Graf 2: Vyhodnocení křivky TGA pentahydrátu síranu měďnatého .....	28
Graf 3: Vyhodnocení DTG křivky .....	28
Graf 4: Závislost změny tloušťky vzorku na teplotě vzorku .....	29
Graf 5: Síla působící na vzorek .....	31
Graf 6: Obrázek 14: schéma DSC tepelného toku .....	34
Graf 7: příklad DSC křivky .....	35
Graf 8: Znázornění základních pojmů na DSC křivce .....	36
Graf 9: průběh DSC křivky při skelném přechodu .....	37
Graf 10: izotermická OIT křivka a její vyhodnocení .....	40
Graf 11: Teplotní program pro izotermu při 210 °C využívaný při měření OIT HDPE .....	43
Graf 12: Křivka OIT granulátu HDPE .....	44
Graf 13: Křivka OIT fólie HDPE .....	44
Graf 14: Křivka OIT recyklátu HDPE .....	45
Graf 15: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu HDPE .....	45
Graf 16: Křivka OIT granulátu LDPE .....	46
Graf 17: Křivka OIT fólie LDPE .....	47
Graf 18: křivka OIT recyklátu LDPE .....	47
Graf 19: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu LDPE .....	48
Graf 20: křivka OIT granulátu PP .....	49
Graf 21: křivka OIT fólie PP .....	49
Graf 22: Křivka OIT recyklátu PP .....	50
Graf 23: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu PP .....	50
Graf 24: křivka OIT granulátu EVA kopolymeru .....	51
Graf 25: křivka OIT fólie EVA kopolymeru .....	52
Graf 26: Porovnání křivek OIT granulátu a fólie EVA kopolymeru .....	52

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PE	polyethylen
PP	polypropylen
PIB	polyisobutylen
EPDM	ethylen propylen dien monomer
LDPE	nízkohustotní polyethylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
MDPE	středně-hustotní polyethylen
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HMW-HDPE	vysokohustotní polyethylen s vysokou molekulovou hmotností
MPa	megapascal
PET	polyethylen tereftalát
EVA	ethylen vinylacetát
TGA	termogravimetrická analýza
DTA	diferenciální termická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
TMA	termomechanická analýza
EGA	analýza uvolněných plynů
TOA	termooptická analýza
DMA	dynamická mechanická analýza
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_c$	teplota krystalizace
$T_f$	teplota tečení
MS	hmotnostní spektrometr
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DLTMA	Termomechanická analýza s dynamickým zatížením
$C_p$	tepelná kapacita
$\Delta H_c$	změna vnitřní entalpie při krystalizaci
$\Delta H_t$	změna vnitřní entalpie při tečení
UV	ultrafialové
OIT	oxidačně redukční čas

# ÚVOD

Polyolefiny se od konce 30. let minulého století staly nedílnou součástí našeho života. Vlivem snadné dostupnosti výchozích materiálů a výhodnými vlastnostmi, kterými polyolefiny disponují se téměř ihned rozšířily ve všech odvětvích průmyslu. Nejdůležitějším zlomem v syntéze polyolefinů se však stal objev Ziegler-Nattovu katalyzátoru v roce 1963, který výrazně ulehčil syntézu polyethylenu a umožnil syntézu tehdy nového polyolefinu, polypropylenu. V tomto roce polyolefiny téměř nahradily ostatní materiály v obalovém průmyslu.

Se vzrůstem uplatnění polyolefinů v průmyslu vzrostla také potřeba daný materiál analyzovat. Vlivem specifického termického chování polyolefinů tak vznikly termoanalytické metody, které fungují na principu zkoumání termického chování polymerů a ze získaných informací umožňují identifikaci polymeru, oxidační chování polymeru a získání důležitých parametrů při zpracování polymeru jako je teplota tečení, teplota krystalizace, teplota skelného přechodu a teplo potřebné k uskutečnění zmíněných jevů.

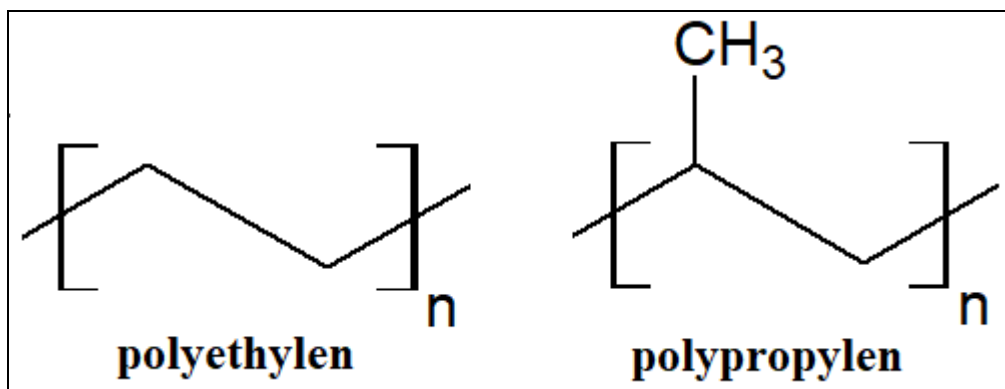
Nejvýznamnější termickou metodou pro charakterizaci materiálů je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). To, že DSC potkáme téměř v každé laboratoři zabývající se charakterizací materiálu je její využití – lze s ní identifikovat materiál, stanovit teplotu skelného přechodu, tečení a krystalizace nebo sledovat jeho oxidační chování.

Předmětem bakalářské práce je vypracování teoretického shrnutí o vybraných polyolefinech využívaných ve foliotvorném průmyslu, popisu metody zpracování polyolefinů na fólie metodou extruze a následném rozfuku a popisu jednotlivých metod termické analýzy využívaných při charakterizaci materiálů s důrazem na diferenciální skenovací kalorimetrii. V experimentální části je zkoumán dopad tepelného zpracování polymeru ve foliotvorném průmyslu na jeho oxidační chování. Vlivem tepla se snižuje schopnost polymeru odolávat oxidačnímu působení a tím se tak zkracuje jeho životnost. Technologickým cílem foliotvorného průmyslu by tak mělo být minimalizovat tento dopad a prodloužit tak životnost dané fólie.

# 1. Teoretická část

## 1.1. Polyolefiny

Polyolefiny, také nazývané polyalkeny, tvoří nejširší skupinu syntetických polymerů. Vznikají radikálovou polymerací uhlovodíků s dvojnou vazbou v řetězci, tzv. olefinů (alkenů). Výchozí látky, které se využívají na výrobu polyolefinů jsou produkty petrochemie, tj. zpracování ropy a zemního plynu a tedy ethen, propen, buten, penten a jejich kopolymery. Hlavní výhodou využití polyolefinů na výrobu syntetických polymerů je fakt, že jsou petrochemické suroviny levné a vzhledem k rozsáhlosti petrochemického průmyslu velice snadno dostupné. Z důvodu skvělých termických vlastností je zpracovatelnost polyolefinů relativně jednoduchá a to také přispívá k jejich hojnému využití. [1]



Obrázek 1: vzorec polyethylenu a polypropylenu - nejrozšířenějších polyolefinů

**Mezi nejčastěji vyráběné termoplastické polyolefiny patří:**

- Polyethylen (PE)
- Polypropylen (PP)

**Mezi nejčastěji vyráběné kaučukovité polyolefiny patří:**

- Polyisobutylen (PIB)
- Ethylen-propylen-dien monomer (EPDM) [1]

### 1.1.1. Polyethylen

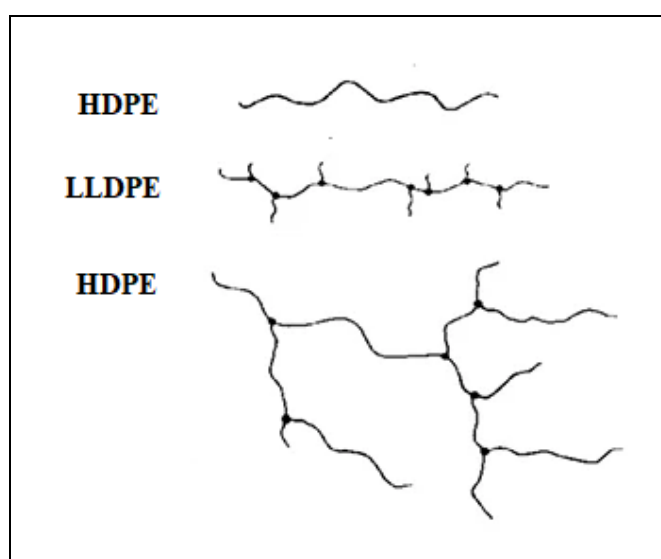
Polyethylen je nejvíce zastoupený syntetický polymer na Zemi. Lze ho připravit různými technologickými způsoby a tím připravit polyethylen s různým stupněm krystalinity. Právě podíl krystalické fáze udává polyethylenu hustotu, která se může pohybovat v rozmezí 0,888-0,955 g·cm<sup>-3</sup>. Různým stupněm krystalinity a tedy různou hustotou polyethylen dělíme na širokou škálu produktů. [2]

### 1.1.1.1. Druhy polyethylenu

Polyethylen se podle stupně krystalinity řadí na širší škálu produktů o různých hustotách a tedy různých mechanických a termických vlastnostech. Níže (viz. tabulka 1) jsou uvedeny základní druhy polyethylenu využívaný v průmyslu. [1]

Tabulka 1: rozdělení druhů polyethylenu podle jeho hustoty a stupně krystalinity [1]

Název	Zkratka	Stupeň krystalinity [%]	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
Nízkohustotní PE	LDPE	35-45	0,910-0,940
Lineární nízkohustotní PE	LLDPE	35-50	0,918-0,955
PE se střední hustotou	MDPE	45-55	0,926-0,940
Vysokohustotní PE	HDPE	50-63	0,935-0,955
Vysokohustotní PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE	60-65	0,945-0,955



Obrázek 2: druhy polyethylenu a jejich typy rozvětvení makromolekulových řetězců [3]

### **1.1.1.2. Vlastnosti polyethylenu**

Polyethylen se v průmyslu využívá zejména kvůli unikátním vlastnostem, kterými disponuje. Níže jsou uvedeny výhodné a nevýhodné vlastnosti polyethylenu jak z ekonomické, tak z praktické stránky.

#### **Výhodné vlastnosti a charakteristiky polyethylenu v průmyslu:**

- Nízká cena výchozích surovin
- Jednoduché ověřené technologické způsoby výroby a zpracování
- Výborné dielektrické vlastnosti
- Skvělé termické vlastnosti – široké spektrum zpracování a recyklace
- Chemická stálost při nízkých teplotách
- Odolnost vůči kyselinám i zásadám
- Odolnost proti rázovému namáhání
- Nízká nasákavost
- Transparentnost materiálu při výrobě fólií
- Dlouhá životnost

#### **Nevýhodné vlastnosti a charakteristiky polyethylenu v průmyslu**

- Chemická nestálost při vysokých teplotách
- Snadná oxidovatelnost
- Slabá odolnost proti UV záření
- Vysoká permeabilita plynů
- Hořlavost
- Křehkost [4]

### **1.1.1.3. Výroba polyethylenu**

Typ polyethylenu závisí na výběru technologie, pomocí které je polyethylen připravován. LDPE je nejstarší a prvně syntetizovaný polyethylen. Pro jeho výrobu se obvykle používají dva typy reaktorů: míchaný autokláv nebo trubkový reaktor. V obou případech je v reaktoru vysoký tlak (v míchaném autoklávu 100-210 MPa, v trubkovém reaktoru 200-350 MPa), proto se také někdy používá označení pro LDPE „vysokotlaký polyethylen“. V uvedených reaktorech vznikají produkty rozdílných molekulových struktur, proto výběr technologie výroby LDPE závisí na následné aplikaci produktu. Typickými

iniciátory, které se ve výrobě LDPE používají, jsou kyslík nebo organické peroxidy (např. benzoylperoxid). Tlak v reaktoru je moderován ventilem, který se nachází na výstupu z reaktoru. Je nutné směs na výstupu z reaktoru neustále chladit ve výměníku tepla, protože se směs ethylenu a polymeru ohřívá díky redukci tlaku (tzv. reverzní Joule-Thompsonův efekt). Za výměníkem tepla se nachází separátor, který pracuje při tlaku 25-30 MPa a odděluje produkt od nezreagovaného plynu. Ten je poté chlazen v sérii chladičů a vrací se do reaktoru.

Výroba HDPE a LLDPE byla umožněna až s objevem Ziegler – Nattových katalyzátorů v roce 1963. Zieglerovy katalyzátory se používají k syntéze produktů s širší molekulovou hmotností, které jsou vhodné pro zpracování folií nebo nádob vyfukováním (kanystry, nádrže apod.). Metallocenové katalyzátory se naopak používají k syntéze produktů s užší molekulovou hmotností, které jsou vhodné pro zpracování vstřikováním (přeppravky, trubky apod.).

V souladu s distribucí molárních hmotností HDPE se používají 2 typy syntézy HDPE: syntéza v **suspenzi** a syntéza v **plynné fázi**.

Výběr typu polyethylenu je závislý na konečném použití produktu. V závislosti na molekulové struktuře vykazují LDPE a HDPE značně odlišné termické i mechanické vlastnosti. [5]

#### 1.1.1.4. Porovnání mechanických a termických vlastností PE

Kvůli rozdílné krystalinitě a tedy rozdílné hustotě LDPE a HDPE vykazují tyto 2 materiály mírně odlišné mechanické a termické vlastnosti. V níže uvedené tabulce (viz. Tabulka 2) jsou uvedeny rozdíly základních mechanických a termických vlastností LDPE a HDPE. [4]

*Tabulka 2: Porovnání mechanických a termických vlastností polyethylenu [4]*

Mechanická, termická vlastnost	HDPE	LDPE
Pevnost v tahu [MPa]	18-30	7-17
Youngův modul [Mpa]	689-1654	415-795
Prodloužení při přetržení [%]	100-1000	100-700
Tvrdość dle Shorea D	60-70	45-60
Teplota skleného přechodu [°C]	-65	- 65
Teplota tání [°C]	125-135	100-110



### 1.1.1.5. Využití polyethylenu

**LDPE** nachází uplatnění ve výrobě „nešustivých“ folií, smršťovacích folií pro balení, elektroizolačních materiálů, umělohmotných tašek, košů a přepravek apod.

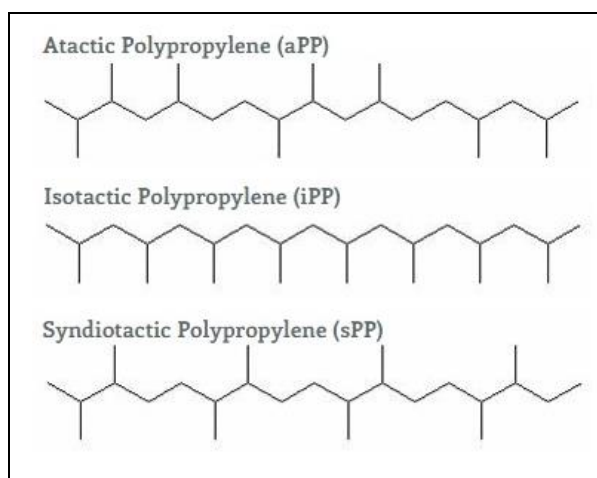
**HDPE** nachází uplatnění ve výrobě „šustivých“ folií (např. sáčky na pečivo v obchodech), víček PET lahví, potrubí, chemicky odolných kádí, palivových nádrží do aut apod. [4]

### 1.1.2. Polypropylen

Polypropylen obsazuje v žebříčku nejvíce vyskytovaných syntetických polymerů druhé místo. Z důvodu výskytu postranní methylové skupiny v řetězci lze polypropylen rozdělit dle stereoregularity na **isotaktický**, **syndiotaktický** a **ataktický**. Stereoregularita zásadně ovlivňuje krystalický podíl v polypropylenu (viz. Tabulka 3). [1]

Tabulka 3: stereoizomery polypropylenů a jejich stupeň krystalinity [1]

Typ PP	Způsob uspořádání methylových skupin	Stupeň krystalinity [%]
isotaktický	Všechny na jedné straně	40-60
syndiotaktický	Střídavě nad a pod rovinou	30-50
ataktický	náhodný	0



Obrázek 3: Struktura uhlíkového řetězce ataktického, isotaktického a syndiotaktického polypropylenů [6]

### 1.1.2.1. Vlastnosti polypropylenu

Polypropylen nachází široké uplatnění zvláště kvůli jeho dielektrickými vlastnostmi a skvělou chemickou odolností. Co se týče chemických, termických a mechanických vlastností, polypropylen je velice podobný HDPE, i když se v některých vlastnostech mírně liší:

- Vyšší pevnost v tahu
- Vyšší pevnost v tlaku
- Vyšší tvrdost
- Nižší hustota [4]

### 1.1.2.2. Porovnání vlastností PP a HDPE

Obdobně jako u LDPE, rozdíl stupně krystalinity u PP a HDPE a tudíž rozdíl hustoty zapříčiňuje mírně odlišné termické a mechanické vlastnosti. Níže (viz. Tabulka 4) jsou uvedeny rozdíly mechanických a termických vlastností PP a HDPE. [4]

*Tabulka 4: porovnání mechanických a termických vlastností PP a HDPE [4]*

Mechanická, termická vlastnost	HDPE	PP
Pevnost v tahu [MPa]	18-30	27,5
Youngův modul [Mpa]	689-1654	1200
Teplota skelného přechodu [°C]	-65	12,5
Teplota tání [°C]	125-135	165

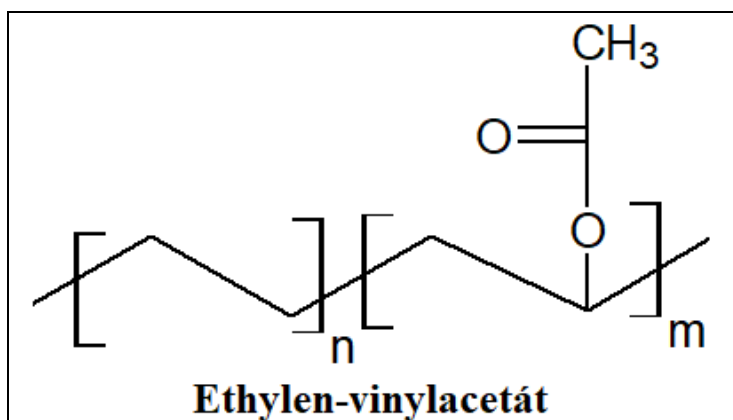
### 1.1.2.3. Využití polypropylenu

PP se využívá na izolaci elektrických kabelů, výrobu potrubních systémů a nádrží, které vyžadují vysokou chemickou odolnost. Používá se také k výrobě lan a provazů – díky nízké hustotě mohou lana plavat na hladině. [1]

## 1.1.3. EVA kopolymer

Ethylenvinylacetát (EVA) je kopolymer ethyleny a vinylacetátu. Hmotnostní podíl vinylacetátu v kopolymeru je obvykle 10-30 %, zbytek tvoří ethylen. EVA kopolymer (dále jen EVA) je význačný svojí vysokou elasticitou, jelikož je z molekulárního hlediska zesíťovaný (jedná se o elastomer). Vedle elasticity má EVA spoustu jiných užitečných vlastností jako například odolnost proti oděrům, vysoká permeabilita vůči plynům i vodním

parám a z ekonomického hlediska nízká cena materiálu. Klíčová vlastnost při výrobě fólií je jeho skvělá adheze k ostatním materiálům, proto nachází uplatnění ve výrobě vícevrstevných fólií. [7]



Obrázek 4: Obecný vzorec ethylenvinylacetátu

### 1.1.3.1. Mechanické a termické vlastnosti EVA kopolymeru

EVA kopolymer se kvůli obsahu acetátových skupin značně odlišuje od polyethylenu svými termickými a mechanickými vlastnostmi. Na rozdíl od polyethylenu, EVA kopolymer je pružnější, méně pevný a teplota tečení dosahuje menších hodnot. Níže (viz. Tabulka 5) jsou uvedeny termické a mechanické vlastnosti EVA kopolymeru. [8]

Tabulka 5: mechanické a termické vlastnosti EVA kopolymeru [8]

Mechanická, termická vlastnost	EVA kopolymer (10 % VA)
Pevnost v tahu [MPa]	19,6
Youngův modul [Mpa]	15,0
Prodloužení při přetržení [%]	740
Tvrдость dle Shorea D	15-45
Teplota skleného přechodu [°C]	-13
Teplota tání [°C]	95

### 1.1.3.2. Využití EVA kopolymeru

EVA nachází uplatnění jako materiál pro výrobu sportovních a rekreačních předmětů, např. lyžařské boty, rybářské pruty, cyklistická sedla, hokejové helmy, nafukovací pomůcky a

hračky apod. EVA se také používá v biomedicinském inženýrství, protože je v lidském těle inertní a není tak zdraví škodlivý. Ve foliotvorném průmyslu se EVA využívá při tvorbě vícevrstvých folií. Vnitřní vrstva (např. pytlíku) je složena z EVA a vnější vrstva je složena z LDPE či HDPE. Vrstva EVA slouží k tomu, aby byla folie permeabilní vůči plynům a vodním parám a nedošlo tak ke kontaktu produktu v pytlíku s vnějšími plyny. Tyto fólie se nejčastěji využívají v potravinářském průmyslu. [8]

## 1.2. Výroba fólie z polyolefinů metodou extruze

Polyolefinové fólie se vyrábějí procesem zvaným extruze (vytlačování). Za pomoci zvýšené teploty a tlaku v je části zařízení zvaném šnek výchozí materiál (nejčastěji ve formě granulátu) roztaven a dopraven k části zařízení zvané vyfukovací hlava. Zde se roztavený materiál vytlačuje skrz matici do výsledného tvaru. Následuje chlazení materiálů přes systém válců, skládání a navíjení na cívku.

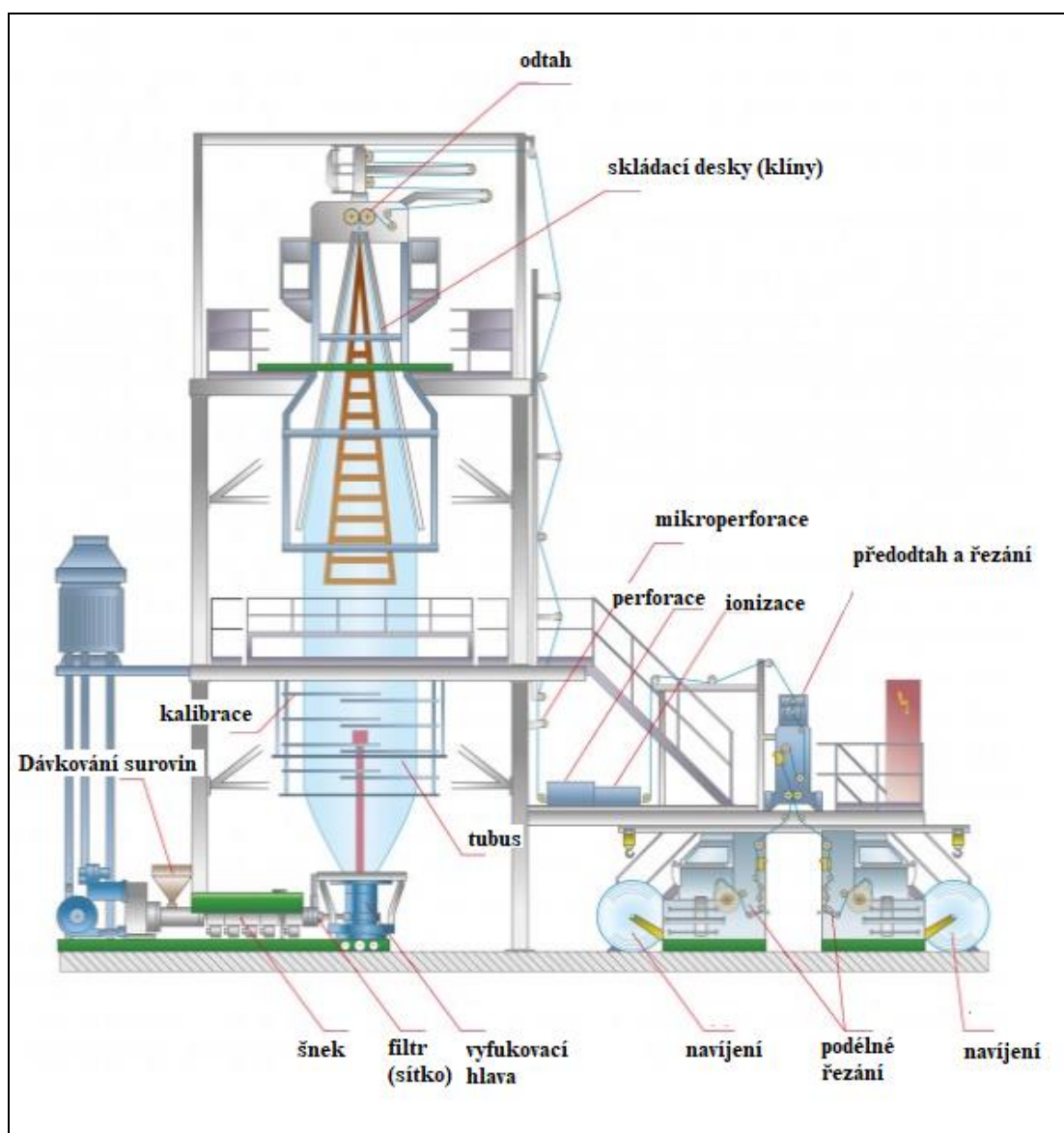
Běžně se používají dva druhy extrudérů. Těmi jednoduššími jsou extrudéry, které vyrábějí jednovrstvé fólie. Tyto fólie mají v celém svém objemu stejné složení, tzn. jsou homogenní. Druhý, v dnešní době více používaný je tzv. koextrudér. Koextruze je proces, kde je více šneků připojeno k jedné vyfukovací hlavě a technologie tedy umožňuje vyrábět nehomogenní, vícevrstvé fólie. Tyto fólie jsou při stejné tloušťce i materiálovém složení pevnější než jednovrstvé a umožňují úsporu neekonomických aditiv (aditiva se přidají pouze do jedné vrstvy, kde jsou potřeba). [9]



Obrázek 5: Vyfukovací hlava a "rukáv" folie – vyfukovací zařízení ve firmě M.G. Italy

### 1.2.1. Popis zařízení zpracovávající polyolefinové fólie

Na obrázku č. 6 je uveden popis zařízení, které zpracovává granulát a metodou extruze a následného vyfukování vytváří polyolefinovou folii. Zařízení se skládá ze třech částí: V první části se přivedený granulát roztaví a pomocí výtlačného šneku dopraví dále do druhé části, kde se tavenina vytlačuje skrz vyfukovací hlavu a vzniklý rukáv míří vertikálně směrem do třetí části, kde se pomocí válců chladí a navinuje na cívku. [9]



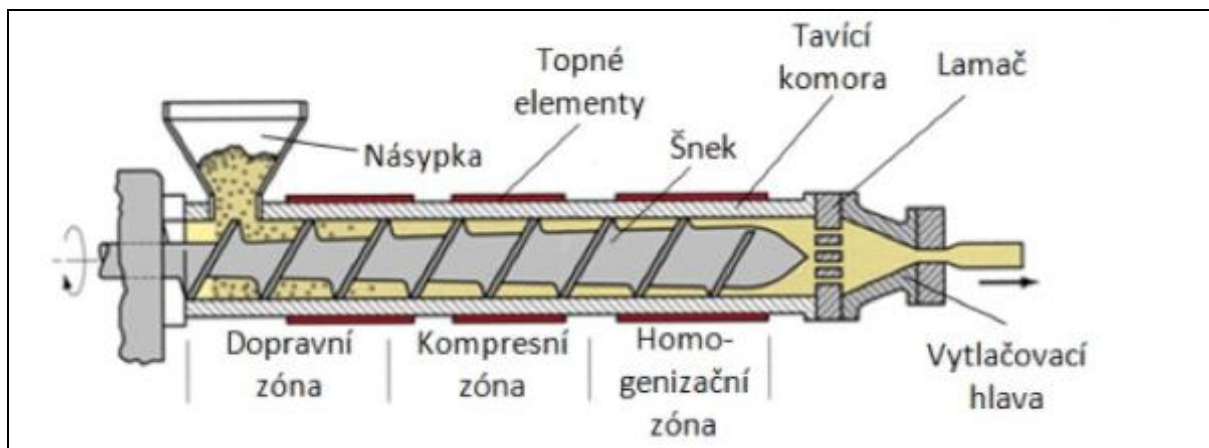
Obrázek 6: Popsané schéma zařízení na výrobu polyolefinové fólie metodou extruze [9]

### 1.2.1.1. Vytlačovací stroj – šnek

V moderních zařízeních jsou nejčastěji používány šnekové extrudéry. Materiál ve formě granulí je obsluhou dodáván do násypky, odkud je otáčejícím se šnekem dopravován do vyhřívané části tavicí komory. Zde se materiál působením vysoké teploty a třecí silou taví a vzniklá tavenina je dále dopravována až před čelo šneku. Působící tlak v této části je ovlivněn nastavenou rychlostí extrudéru, může však dosahovat až 40 MPa. Dále je tavenina dopravována až do vytlačovací hlavy, kde naopak dochází k poklesu tlaku až na hodnotu okolního prostředí hlavy.

Šnek v tavicí jednotce vykonává pouze rotační pohyb a profil šneku je individuálně zkonstruován podle typu materiálu, který se ve šneku zpracovává a podle konkrétních požadavků, které mohou být různé (např. možnost odplynění taveniny, rovnoměrné rozložení aditiv apod.).

Tlak taveniny ve vytlačovací hlavě musí být rovnoměrně rozložen, aby byla vytlačovací rychlost na všech místech v čase konstantní. Pro tuto podmínku slouží část zařízení zvaná lamač, která rozrušuje rotační pohyb taveniny vzniklý průchodem šnekem. Tavenina se tak po průchodu lamačem pohybuje pouze přímočaře se stejnou rychlostí ve všech jejích částech. Za lamačem se ještě nachází síto, které zachytává případné nečistoty v tavenině. [2]



Obrázek 7: Popsané schéma vytlačovacího stroje – šneku [2]

### 1.2.1.2. Vyfukovací hlava

Vyfukovací (vytlačovací) hlava je část zařízení, ve kterém získává materiál definitivní tvar. Hlava musí mít takový profil, aby zaručovala kontinuální tok taveniny. V případě nepravidelného toku taveniny přes hlavu by materiál, který by byl v kontaktu s vyhřívacím zařízením vyfukovací hlavy, degradoval a tloušťka vzniklé fólie by ve všech místech nebyla stejná.

V trnu vyfukovací hlavy se nachází tryska, kterou je přiváděn vzduch a v tubusu (rukávu) fólie tak vzniká přetlak. Ten způsobuje zvětšení průměru rukávu a ztenčení tloušťky polotovaru dvakrát až čtyřikrát. [2]

### 1.2.1.3. Odtahovací a navíjecí zařízení

Z konstrukčního hlediska se odtahové zařízení dělí na horní, dolní a horizontální odtah.

Nejvyužívanější způsob zařízení je horní odtah. Zařízení s horním odtahem je výhodné z důvodu ušetření prostoru výrobní haly a dobrému přístupu k navíjecímu zařízení. Nevýhoda tkví ve značném nároku na výšku výrobní haly (až 20 m), to je však často řešené konstrukcí tzv. extruzních věží. [2]



Obrázek 8: Extruzní věže výrobní haly firmy M.G. Italy

### 1.3. Úvod do termické analýzy

Termická analýza zahrnuje skupinu metod, jejichž základem je monitorování vlastností určitého vzorku v závislosti na čase nebo teplotě, zatímco je u daného vzorku nastaven určitý teplotní program. Teplotní program zahrnuje ohřívání nebo chlazení při konstantní rychlosti změny teploty nebo držení konstantní teploty za určitý čas. Mezinárodní konfederace pro termální analýzu a kalorimetrii však v roce 2004 shrnula tento pojem tím, že ho definovala takto:

*„Termická analýza zahrnuje skupinu metod, které studují vztah mezi chemickými a fyzikálními vlastnostmi vzorku a jeho teplotou.“ [10]*

Metody termické analýzy jsou rozděleny podle vlastnosti, kterou umožňují změřit. Studovaná vlastnost může být například hmotnost, rozměr, změna vnitřní entalpie, optické vlastnosti, elektromagnetické vlastnosti. Níže (viz. tabulka 6) jsou uvedeny základní metody termické analýzy a vlastnost, kterou umožňují studovat.

*Tabulka 6: druhy termické analýzy a jejich využití [10]*

<b>Metoda termické analýzy</b>	<b>Studovaná vlastnost</b>
Termogravimetrická analýza (TGA)	Hmotnost
Diferenční termická analýza (DTA)	Teplota
Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	Teplo (entalpie)
Termomechanická analýza (TMA)	Rozměr
Dilatometrická termická analýza	Rozměr
Dielektrická termická analýza	Dielektrická konstanta
Termooptická analýza	Optické vlastnosti
Magnetická termická analýza	Magnetické vlastnosti
termomagnetometrie	Magnetismus
termoelektrometrie	Elektrické vlastnosti
Emanační termická analýza	Analýza uvolněných sytících plynů
Analýza uvolněných plynů (EGA)	Analýza plynných produktů rozkladu



Různé metody termické analýzy jsou často navrhovány pro co nejpřesnější změření určité vlastnosti, je však časté, že jedna metoda zvládne naměřit více termických vlastností. Následující tabulka (viz. tabulka 7) znázorňuje variabilitu termických metod na měření vybraných vlastností polymeru. „•••“ značí perfektní využitelnost metody na měření určité vlastnosti, „•“ značí částečnou využitelnost metody na měření určité vlastnosti. [10]

Tabulka 7: variabilita jednotlivých termických metod [10]

Vlastnost, aplikace	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	EGA
Měrná tepelná kapacita	•••	•					
Změna entalpie	•••	•					
Krystalinita	•••	•					
Bod tání	•••	•		•		•••	
Čistota krystalických látek	•••		•••			•	
Chování krystalizace	•••	•				•••	
Vypařování, sublimace	•••	•	•••			•••	•••
Teplota skelného přechodu	•••	•		•••	•••	•	
Depolymerace, degradace	•	•	•••	•		•	•••
Kinetika	•••	•	•••				•
Oxidační degradace	•••	•••	•••	•			
Kompoziční analýza	•••	•	•••				•••
Modul pružnosti					•••		

### 1.3.1. Termodynamické vlastnosti polymeru

Abychom rozuměli jednotlivým metodám termické analýzy, je potřebné rozumět nadmolekulární strukturu a chování polymerů. Polymery se dle této struktury dělí na **krystalické** a **amorfní**. Amorfnní struktura polymerů je specifická spletenými řetězci, které jsou volně vázané. Bez vnějších sil tedy neexistuje vzájemná orientace molekul. Krystalická struktura polymerů je specifická schopností řetězců polymeru vytvářet pravidelná uspořádání. Řetězce jsou schopny k sobě doléhat a krystalické polymery jsou tedy zpravidla hustší než polymery amorfní. Stoprocentní krystalinity polymer dosáhnout nemůže, protože některé segmenty molekul zůstanou v neuspořádaném stavu a tvoří tak amorfní část polymeru. Tyto polymery se nazývají **semikrystalické**. [11]

Amorfnní polymer se může v závislosti na teplotě vyskytovat ve třech stavech – sklovitém, viskoelastickém (kaučukovitém) a plastickém. Na rozmezí těchto stavů existují dvě teploty – teplota skelného přechodu (glass transition temperature-Tg) a teplota tání (flowing temperature – Tf)

**Sklovitý stav** je rozmezí teplot (pod  $T_g$ ), kdy je amorfní polymer tvrdý, křehký a vykazuje tak vlastnosti podobné sklu. Makromolekuly nevykonávají relativně žádný pohyb, jelikož mezi nimi působí silné mezimolekulární síly. Pokud je polymer ve sklovitém stavu vystaven napětí, mění se pouze valenční úhly a mezimolekulární vzdálenost. Deformace vzniklé napětím dosahují řádu pouze několika procent a jsou vratné – platí zde Hookův zákon. [11]

**Viskoelastický (kaučukovitý) stav** je rozmezí teplot (mezi  $T_g$  a  $T_f$ ), kdy makromolekuly polymeru začínají vykazovat kmitavý a rotační pohyb (Brownův mikropohyb) a polymer tak přestává mít vlastnosti podobné sklu a stává se elastickým. Deformace vzniklé napětím dosahují řádu desítek až stovek procent a při relaxaci napětí se původně klubkovitý tvar makromolekuly mění do protaženějšího tvaru. [11]

**Plastický stav** je rozmezí teplot (nad  $T_f$ ), kde se makromolekuly začínají pohybovat v plné míře z důvodu přerušení mezimolekulových sil tepelným pohybem – nastává tečení polymeru. Deformace vzniklé napětím jsou bezlimitní a nevratné. S rostoucí teplotou se viskózní tok neustále zvyšuje až do teploty, kdy polymer začíná degradovat. [11]

U semikrystalických polymerů se teplotní křivka značně odlišuje. Čím vyšší je stupeň krystalinity, tím menší je rozmezí teplot  $T_g$  a  $T_f$  (kaučukovitá fáze) a tím je tedy prudší přechod skelné fáze do taveniny. Při vysokém stupni krystalinity se viskoelastický stav nemusí vůbec projevit a polymer tak přechází z amorfní fáze rovnou do taveniny. [1]

#### **Vnější projevy krystalizace**

- Vzhled – amorfní polymery jsou transparentní, krystalické obvykle projevují zákal a jsou neprůhledné
- Hustota – krystalický podíl má díky své uspořádanosti větší hustotu než podíl amorfní. Např. HDPE, který má vyšší podíl krystalické fáze než LDPE má zároveň vyšší hustotu.
- Teplota tání – se zvyšující se krystalinitou roste energie potřebná k rozrušení struktury a tedy teplota tání. Např. teplota tání LDPE (nízká krystalinita) je cca 115 °C, teplota tání PP (vysoká krystalinita díky isotakticitě) je cca 160°C. [12]

## 1.3.2. Nejvýznamnější termické metody

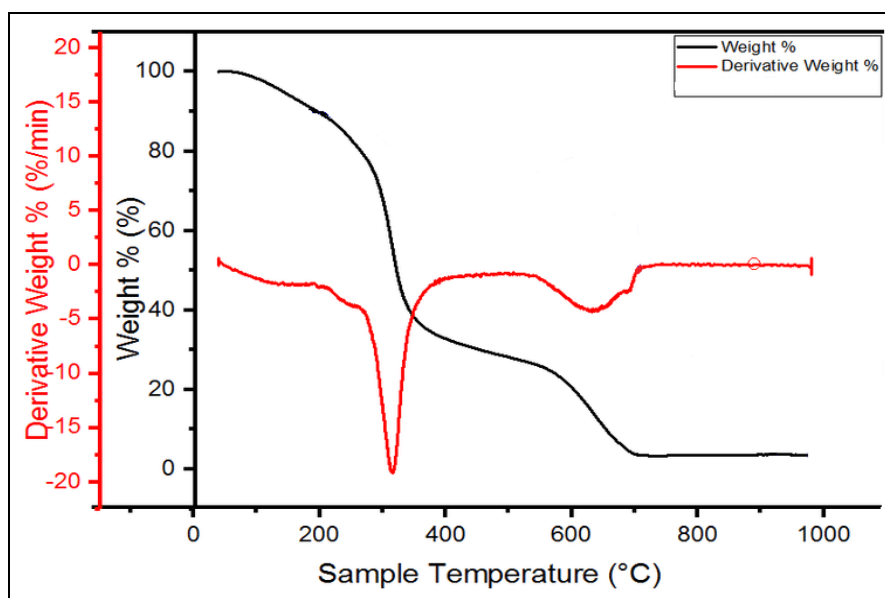
### 1.3.2.1. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA – thermogravimetric analysis) je velice významnou metodou termické analýzy. TGA funguje na principu měření hmotnosti vzorku během jeho ochlazování či zahřívání v atmosféře s předem stanovenými známými vlastnostmi. Hlavním účelem TGA je charakterizace materiálu s ohledem na jeho složení. Kombinované přístroje TGA s jinou termickou metodou (nejčastěji DSC) dokonce umožňují sledovat termické jevy, které nezpůsobují změnu hmotnosti vzorku (například tání, teplota skelného přechodu nebo jiné přechody v pevném skupenství.) [10]

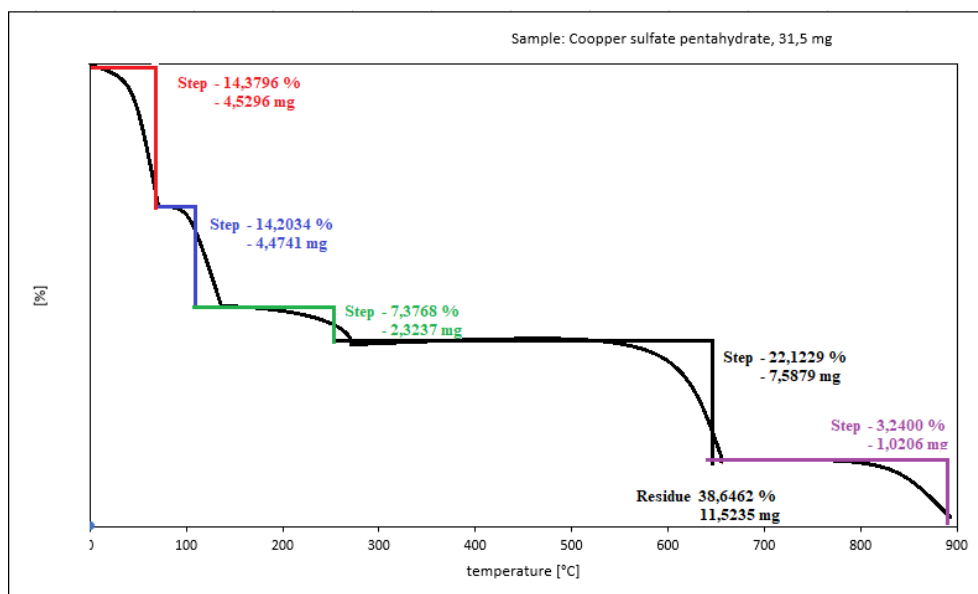
TGA umožňuje:

- Sledovat změny hmotnosti vzorku
- Stanovit postupné změny ve hmotnosti, obvykle jako procentuální úbytek počáteční hmotnosti
- Stanovit teplotu, při které dochází k význačnému úbytku či nárůstu hmotnosti

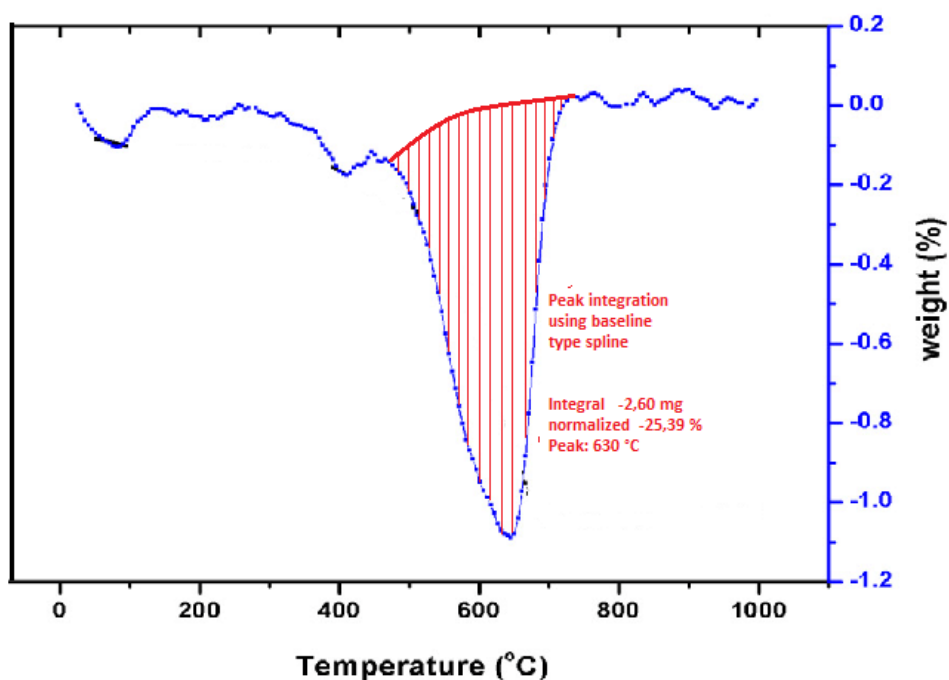
Výsledky měření TGA jsou vyobrazeny jako tzv. TGA křivka, která ukazuje změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Zderivováním této TGA křivky vznikne tzv. Diferenční TGA křivka, která ukazuje rychlost, za kterou se mění hmotnost vzorku. [10]



Graf 1: závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorku na teplotě - TGA křivka (černá), diferenční (zderivovaná) TGA křivka (červená). [13]



Graf 2: Vyhodnocení křivky TGA pentahydrátu síranu měďnatého. Každý "schod" reprezentuje eliminaci segmentu:  $2H_2O$ ,  $2H_2O$ ,  $1H_2O$ ,  $SO_3$ ,  $0,5 O_2$ . Zbytek vzorku je  $CuO_2$ . [10]



Graf 3: Vyhodnocení DTG křivky. Peak vyobrazuje jeden "schod" TGA křivky. Integrací plochy peaku dostaneme úbytek hmotnosti segmentu. [14]

Termogravimetrická analýza se využívá ke stanovení chemických a fyzikálních vlastností materiálu v závislosti na teplotě v předem definované atmosféře. Toto stanovení poskytuje užitečné informace pro kontrolu kvality, vývoj a výzkum.

Mezi aplikační oblasti se řadí výzkum elastomerů, termoplastů, kovových a keramických materiálů, ale i analýzy v potravinářském, stavebním nebo farmaceutickém průmyslu.

System DSC/TGA (termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie) je ještě více univerzální, protože poskytuje širší rozsah analýz právě z důvodu kombinace těchto dvou metod. System lze zkombinovat k MS (hmotnostní spektrometr) nebo FTIR (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) a lze tak sledovat povahu plynných produktů reakce. V kombinaci s generátorem vlhkosti lze systém použít ke studiu sorbčních procesů. [10]

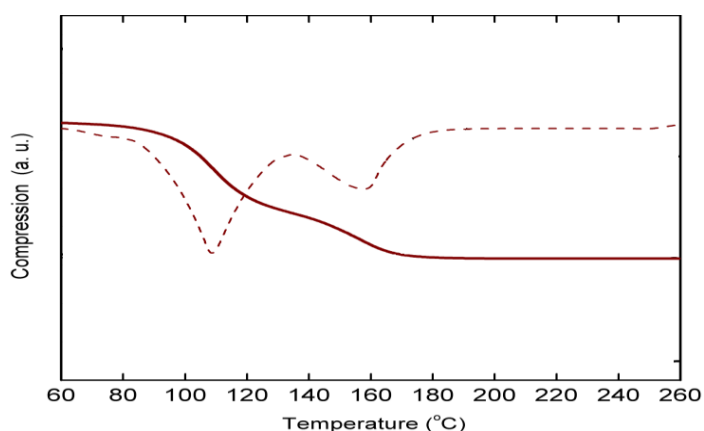
### 1.3.2.2. Termomechanická analýza

Další stěžejní termická metoda se nazývá Termomechanická analýza (TMA –). Princip TMA je měření změny rozměru v závislosti na jeho mechanickém namáhání při předem nastaveném teplotním programu. Přístroj určený k měření TMA se nazývá termomechanický analyzátor. [10]

TMA umožňuje:

- Sledovat termické efekty stanovovaného vzorku (měkčení, změny koeficientu teplotní roztažnosti, botnění v rozpouštědlech apod.)
- Stanovit teploty, které charakterizují daný termický efekt
- Stanovit koeficient teplotní roztažnosti
- Stanovit Youngův modul pružnosti

Výsledky měření TMA jsou vyobrazeny jako tzv. TMA křivka, která ukazuje změnu tloušťky vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. Zderivováním této TMA křivky vznikne tzv. Diferenční TMA křivka. [10]



Graf 4: Závislost změny tloušťky vzorku na teplotě vzorku - TMA křivka (plná čára), zderivovaná TMA křivka (přerušovaná čára) [15]

Podle tvaru vzorku, vlastností vzorku a požadované informace z měření se rozlišují čtyři režimy měření TMA:

- **Kompresce neboli dilatometrický režim**

Paralelně umístěný vzorek je zakrytý mramorovým diskem za účelem rozložení síly na vzorek rovnoměrně po jeho celém povrchu (například síla 1 N působící na vzorek 3 x 3 mm způsobí kompresi o tlakové hodnotě 0,11 N/m<sup>2</sup> neboli 0,11 MPa).

- **Penetrační režim**

Cíl tohoto měření je stanovit teplotu, při které se vzorek za konstantního napětí začne deformovat. Pro toto napětí se používá kuličková sonda. Při vzrůstající teplotě se vlivem měknutí vzorku kuličková sonda zarývá do vzorku a to způsobí zmenšení tlakové síly působící na vzorek.

- **Třibodový ohyb**

Tento režim je vhodný pro obzvláště tuhé vzorky, jako například kovy nebo vlákny vyztužené plasty, které nejde změřit výše zmíněnými režimy. Optimální tloušťka vzorku pro tento druh měření je mezi 0,1 – 2 mm a šíře mezi 2 – 5 mm.

- **Tahový režim**

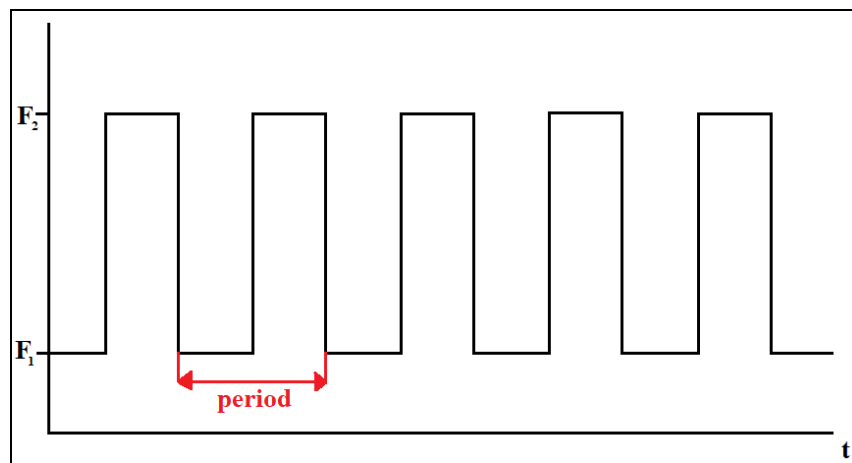
Tato metoda je využívána pro vzorky ve formě vláken nebo filmů (fólie). Zařízení pro uchycení filmu produkuje konstantní napětí a umožňuje smrštění nebo prodloužení plastové nebo kovové fólie při daném teplotním programu o 2 až 4 mm.

Zařízení pro testování vláken umožňuje měřit prodloužení daného vlákna tloušťky od 0,01 do 0,5 mm. Vlákno je uchyceno na zařízení a pomocí závaží uchyceném na druhé straně vlákna je způsobováno potřebné napětí. [6]

### **Termomechanická analýza s dynamickým zatížením (DLTMA)**

DLTMA (Dynamic Load Thermomechanical Analysis) se od TMA liší tím, že napětí působící na testovaný vzorek není po dobu měření konstantní, ale mění se s časem periodicky podle zvoleného silového programu. Běžně se používá periodický cyklus 12 sekund, pro specifické účely může být však silový program nastaven jinak.

DLTMA je velice citlivá na změny Youngova modulu pružnosti způsobená termickými jevy jako je tání nebo skelný přechod, proto se používá na jeho stanovení. Tato metoda se používá zejména pro stanovení Youngova modulu měkkých materiálů jako například gely, elastomery a lepidla, ale i pro stanovení času gelace při vytvrzování lepidel. [6]



Graf 5: Síla působící na vzorek alternuje mezi  $F_1$  a  $F_2$ . Každá síla je konstantní po dobu 6 s s celkovou periodou 12 s

### 1.3.2.3. Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je další ze skupiny termických metod. Řadí se však k nejcitlivějším technikám, které jsou schopné charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí, kdy dokáže rozdělit viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu – jeho reálnou část prezentovanou elastickým modulem  $E'$  a imaginární část představující útlumovou nebo viskozitní složku  $E''$ . Celkový modul je potom roven součtu obou složek.

Dynamická mechanická analýza (DMA) je další hojně využívanou metodou termické analýzy. Je označována jako jedna z nejcitlivějších technik, které jsou schopné analyzovat a interpretovat termické a mechanické chování materiálu. Princip DMA je založen na sledování viskoelastického chování materiálu v závislosti na dodávanému mírnému oscilačnímu napětí. Tuto odezvu dokáže DMA rozdělit na dvě komponenty modulu – reálnou část (označovanou jako elastickým modulem  $E'$ ) a imaginární část (označovanou jako útlumovou nebo viskozitní složku  $E''$ ). Celkový modul  $E$  je potom roven součtu obou složek. [10]

$$E^*(\omega) = E' + E''$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \gamma(t)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$$

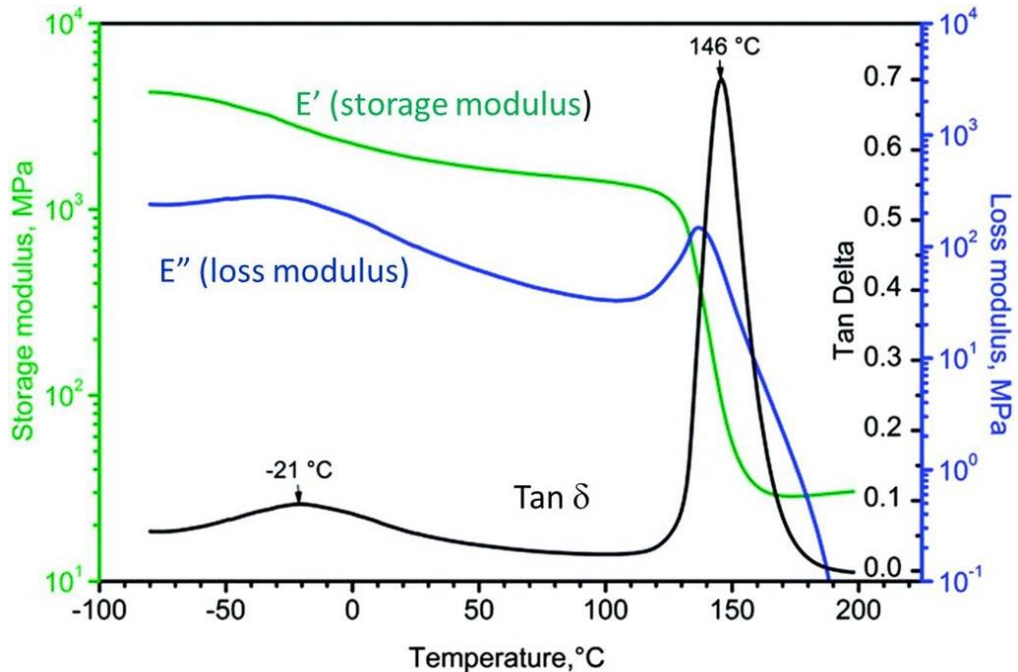
kde

$\sigma_0$  = maximální amplituda

$\delta$  = fázový úhel, o který se deformace zpožďuje (ztrátový úhel) [10]

Toto rozdělení modulu na dvě komponenty popisuje dva na sobě nezávislé procesy – elasticitu (vratný proces) a viskozitu (disipační – ztrátová energie), což je jedinečná funkce DMA oproti ostatním metodám testování mechanických a termických vlastností látek.

Zařízení DMA obsahuje dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních torzních pružinách. Mezi ramena se do držáku upíná testovaný vzorek, který vytváří rezonanční systém (rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrickém uspořádání vzorku). Toto zařízení je umístěno v temperovaném prostředí schopného měřit v rozsahu teplot od  $-150$  do  $500$  °C, ale také při určené izotermně. Při dosažení určitého teplotního programu nastává deformace vzorku, která je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti vytvořenými rameny, které působí na protilehlé konce testovaného vzorku. DMA umožňuje charakterizovat materiál závislostí modulu a ztrátového úhlu na teplotě, popř. na čase (v případě izotermického teplotního programu). Metoda také umožňuje popis základních mechanických a termických vlastností, které je důležité znát při zpracování a použitelnosti daného materiálu. Metodou DMA lze stanovit teplotu skelného přechodu, teplotu tání, teplotu měknutí, stupeň krystalizace, míru orientace, bod zesíťování, stárnutí materiálu apod. [10]



Obrázek 9: závislost elastické složky, viskózní (útlumové složky) a  $\text{Tan } \delta$  na teplotě – DMA křivky [10]



#### **1.3.2.4. Diferenční termická analýza (DTA)**

Diferenční termická analýza (DTA – differential termic analysis) je předchůdce nejvýznamnější termické metody, DSC (Diferenční skenovací kalorimetrie). Tato metoda funguje na principu sledování rozdílu (proto diferenční) teplot stanovovaného vzorku a referenčního vzorku v závislosti na čase při konstantním tepelném toku dodávanému do obou vzorků. Metodou DTA lze sledovat pochody, při kterých dochází k fyzikálním a chemickým změnám vlastností stanovovaného vzorku. Tyto změny jsou charakteristické spotřebou (endotermní pochod) nebo uvolňováním (exotermní pochod) tepelné energie. Rozdíl teploty zkoumaného vzorku a referenčního vzorku ( $\Delta T$ ) se vynáší na křivku jako časová závislost, která se také nazývá křivka přímého ohřevu ( $\Delta T = f(t)$ ). Zderivováním této křivky dostaneme tzv. DTA křivku, jejíž píky definují exotermní a endotermní pochody. [10]

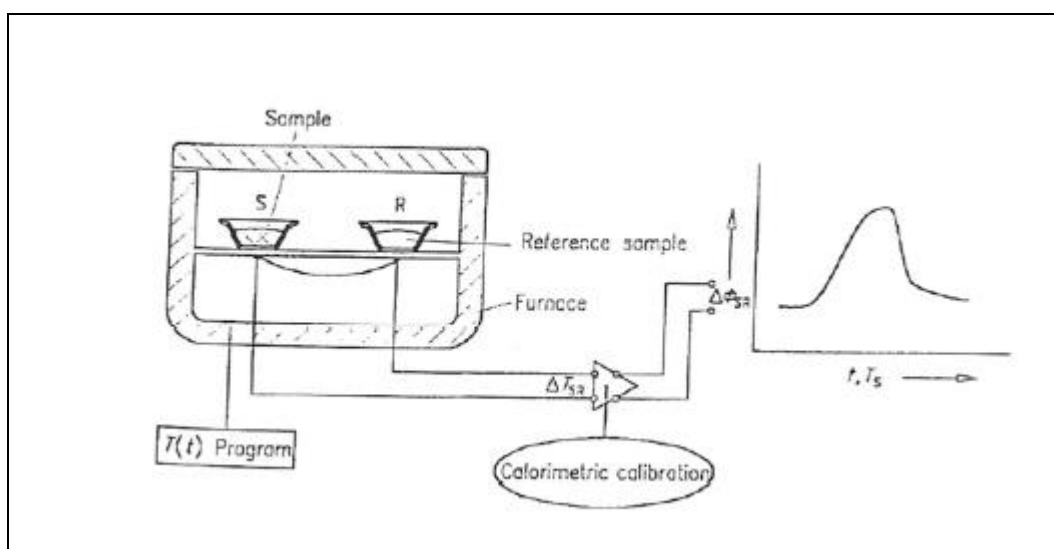
### 1.3.2.5. Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC – differential scanning calorimetry) je nejvýznamnější metodou termické analýzy. Tato metoda, podobně jako DTA, funguje na principu sledování fyzikálních, popř. chemických změn při lineárním ohřívání zkušebního a referenčního vzorku, avšak od DTA se odlišuje tím, že u zkušebního a referenčního vzorku nesleduje změnu teplot, ale tepelného toku (Heat flow), přičemž změna teplot obou vzorků je po dobu měření konstantní. Při lineárním ohřívání obou vzorků dojde po čase k fázovým změnám vzorku (skelný přechod, tání, krystalizace, ...), přičemž dojde k výrazné změně uvolňování (exotermní proces) nebo spotřebě (endotermní proces) tepla. Systém se snaží vyrovnávat teplotu zkoumaného vzorku tím, že zvýší nebo sníží tepelný tok dodávaný do vzorku.

Existují 2 typy DSC, a to DSC tepelného toku a DSC s kompenzací příkonu.

**DSC tepelného toku** má jedno topné těleso pro oba vzorky (zkoumaný a referenční). Systém zaznamená rozdíl tepelného toku obou vzorků a ten zaznamená v závislosti na čase nebo teplotě referenčního vzorku.

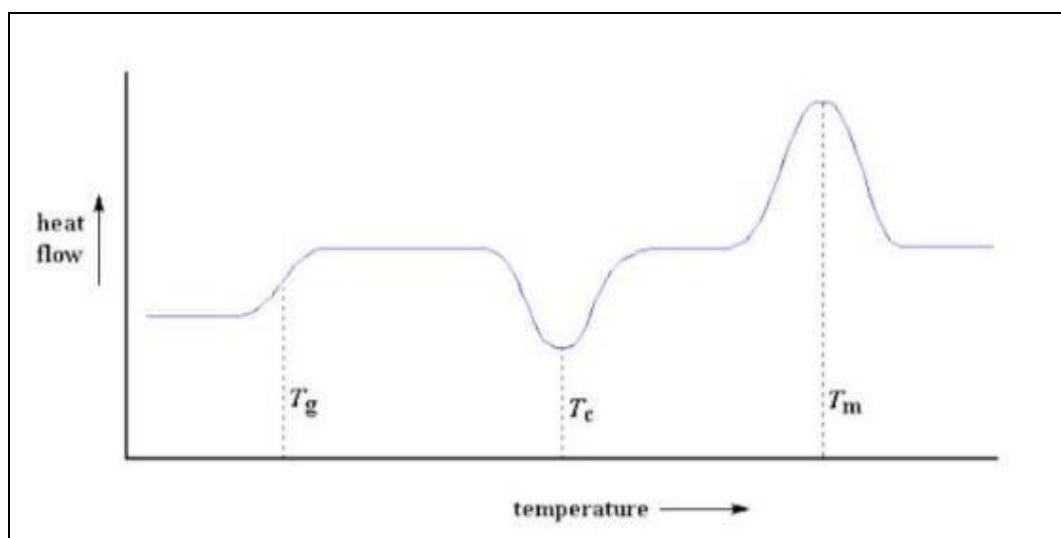
**DSC s kompenzací příkonu** disponuje dvěma topnými tělesy, jedno pro zkoumaný vzorek a druhé pro referenční vzorek. Systém zaznamenává změnu elektrického příkonu, která je potřebná pro udržení stejné teploty u obou vzorků a tuto změnu zaznamená v závislosti na čase. [10]



Graf 6: Obrázek 14: schéma DSC tepelného toku [17]

## DSC křivka

Výsledkem měření DSC je tzv. DSC křivka. Tato křivka vyjadřuje závislost změny tepelného toku zkoumaného a referenčního vzorku na čase nebo teplotě. Z průběhu křivky je možné stanovit fázové přechody vzorku jako je teplota tání, krystalizace nebo skelný přechod. Je však nutné znát jaký systém je měřen, jaké fázové děje mohou nastat a přibližnou teplotu, kdy děj nastane. [18]



Graf 7: příklad DSC křivky [18]

Při pohledu na DSC křivku jsou zjevné termofyzikální změny ve vzorku. Při teplotě, při níž dochází ke krystalizaci (na obrázku  $T_c$ ) a teplotě, při níž dochází k tání (na obrázku  $T_m$ ) dochází ke spotřebování nebo uvolnění tepla a tento proces se na křivce projeví vzniklým peakem. Tyto procesy se zařazují do přechodu prvního řádu. Při teplotě, při níž dochází k přechodu vzorku ze sklovitého na elastický (na obrázku  $T_g$ ) dochází k trvalému zvýšení spotřeby tepla při ohřevu a tento proces se projeví rostoucím trendem křivky.[18]

Následující pojmy jsou základní části DSC křivky.

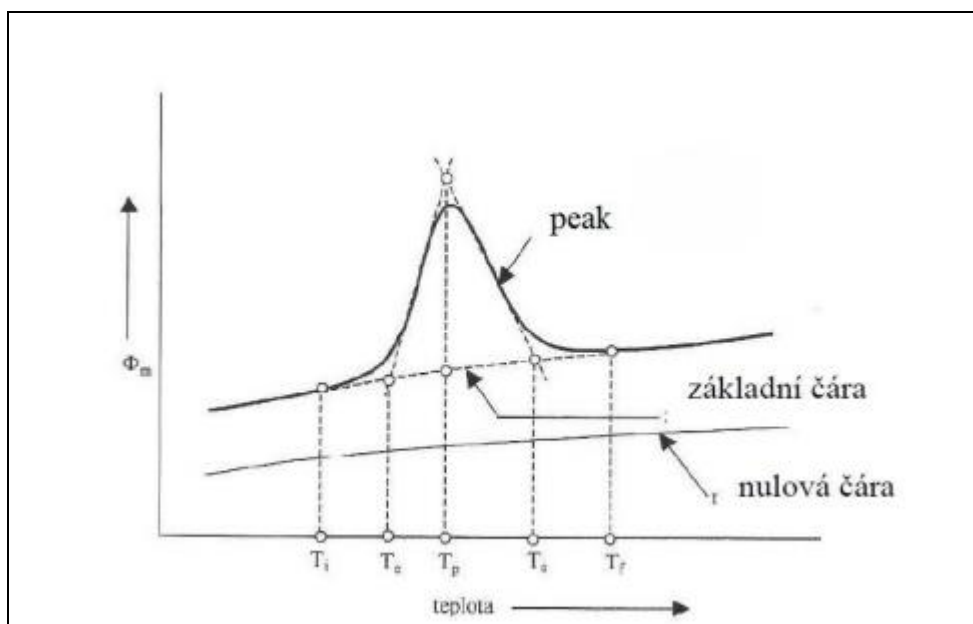
**Nulová čára** (zeroline, instrument baseline) je naměřená křivka v DSC zařízení bez vložení vzorku (nejčastěji jen s prázdnými kelímky). Stanovení Nulové čáry je důležité pro měření a následný výpočet tepelné kapacity.

**Základní čára vzorku** (baseline) je ta část křivky, na které nedochází k žádným reakcím nebo přechodům 1. a 2. řádu. Základní čára vzorku je zpravidla mimo oblast nárůstu křivky nebo peaku, proto bývá její průběh lineární.

**Virtuální základní čára** (virtuál baseline) je čára, která se nenachází na křivce, ale vzniká při extrapolaci základní čáry při vyhodnocení plochy pod peakem.

**Peak** je taková oblast křivky, která narůstá (klesá) do určitého maxima (minima) a poté se vrací na původní hladinu (baseline). Peak vzniká při fázových procesech ve vzorku jako je tání, krystalizace nebo skelný přechod a je tak důležitý při stanovení jejich teplot.

**Skok** je část křivky, na které dochází k trvalému nárůstu nebo poklesu základní čáry vzorku. Běžně se tak děje například při teplotě skelného přechodu. Vyhodnocuje se výška skoku, což je rozdíl mezi výškou baseline před a po skoku.[18]



Graf 8: Znázornění základních pojmů na DSC křivce [18]

### Vyhodnocení DSC křivky

Diferenciální skenovací kalorimetrie nám umožňuje měřit tepelné přechody a vlastnosti široké škály materiálů. Z naměřené DSC křivky je možné stanovit charakteristické vlastnosti materiálů, jako je teplota tání, teplota krystalizace, teplota skelného přechodu. Způsoby vyhodnocení daných vlastností jsou uvedeny níže.

## Teplota skelného přechodu

Skelný přechod je fázový přechod 2. druhu, který nastává v amorfní části polymeru. Pod teplotou skelného přechodu se polymer nachází ve skelném stavu – makromolekuly vykazují pouze vibrační pohyb a segmenty makromolekul se nepohybují. Materiál je zpravidla křehký a tvrdý. Nad teplotou skelného přechodu dochází k uvolnění vazeb mezi segmenty makromolekul, což jim umožní jistou úroveň pohybu. Materiál se nachází v elastickém stavu a stává se pružným.

Skelný přechod je obvykle detekován jako nárůst základní čáry, tzn. Skok. Při teplotě skelného přechodu se zvýší tepelná kapacita vzorku  $c_p$  a tedy změna vnitřní entalpie  $H$ .

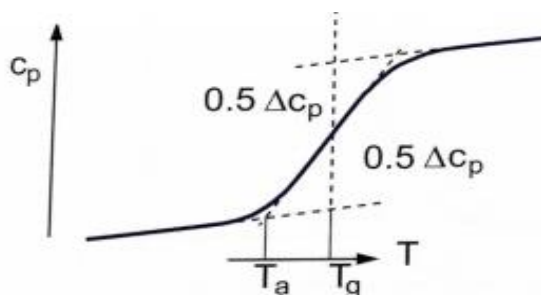
Teplota skelného přechodu se vyhodnocuje třemi způsoby. Jako norma vyhodnocení teploty skelného přechodu slouží ČSN EN ISO 11357-2.

První způsob měření teploty skelného přechodu se nazývá metoda poloviční výšky. Teplota skelného přechodu je při této metodě průsečíkem DSC křivky a obou extrapolovaných základních linií.

Druhý způsob měření teploty skelného přechodu se nazývá metoda inflexního bodu. Teplota skelného přechodu je při této metodě inflexní bod DSC křivky v oblasti skelného přechodu.

Třetí způsob měření teploty skelného přechodu se nazývá metoda stejných ploch. Teplota skelného přechodu je stanovena pomocí vertikální přímkou umístěné tak, aby plochy, které vznikly mezi DSC křivkou a základní křivkou byly obsahově totožné.

Výška skelného přechodu je další důležitá informace, kterou lze z DSC křivky určit. Její hodnota se vypočítá rozdílem tepelných toků před a po skelném přechodu. V případě semikrystalického polymeru je výška skelného přechodu přímo úměrná jeho amorfnímu podílu. [19]



Graf 9: průběh DSC křivky při skelném přechodu [18]

## **Krystalizace**

Krystalizace je fázový přechod 2. druhu, který nastává v krystalickém nebo semikrystalickém polymeru. Teplota krystalizace se nachází mezi amorfním stavem a krystalickým, nebo částečně krystalickým stavem. V amorfním stavu makromolekuly netvoří žádné nadmolekulární struktury, což se projevuje na výsledných vlastnostech tím, že je materiál křehký. V krystalickém stavu tvoří makromolekuly nadmolekulární struktury ( u polyolefinů často sférolity) a to se projevuje na výsledných vlastnostech tím, že se materiál stává tvrdším a pevnějším.

Krystalizace se projeví na DSC křivce jako záporný peak. Teplota krystalizace se vyhodnotí jako lokální minimum peaku. Další důležitý parametr krystalizace je změna entalpie krystalizace  $\Delta H_c$ , která udává množství tepla, které je při krystalizaci uvolněné. Hodnota  $\Delta H_c$  se získá vytvořením virtuální základní čáry nad peakem a poté integrací, tzn. výpočtem plochy peaku [20]

## **Tečení**

Tečení je fázový přechod 1. druhu, který nastává téměř v každém polymeru. Teplota tání se nachází mezi pevným skupenstvím polymeru, a stavem, kdy polymer teče. Při teplotě tečení se uvolňují spleťtá klubka makromolekul a dochází k vyšší úrovni pohybu makromolekul – systém absorbuje teplo z okolí. Při teplotě tečení se výrazně mění vlastnosti polymeru – polymer ztrácí stálý tvar a Youngův modul pružnosti klesá až k nulovým hodnotám.

Tečení se projeví na DSC křivce jako kladný peak. Teplota tečení se vyhodnotí jako lokální maximum peaku. Obdobně jako u krystalizace, změna entalpie tečení  $\Delta H_t$ , se vyhodnotí jako integrace peaku, tzn. Výpočtem plochy peaku.  $\Delta H_t$  udává množství tepla, které bylo absorbováno z okolí při přechodu. [20]

## **Oxidace**

Oxidace polymeru je jeden ze druhů degradace polymerů. Na rozdíl od předešlých jevů, u oxidace probíhá krom nadmolekulární změny zejména chemická změna daného polymeru. Oxidace probíhá samovolně na vzduchu (působením kyslíku) nebo působením jiného oxidačního činidla. Důsledek oxidace je štěpení makromolekulových řetězců, tzn. pokles molekulové hmotnosti, vznikem vedlejších chemických produktů a postupně může dojít až k depolymeraci polymeru. V makroskopické struktuře se oxidace projevuje zežloutnutím materiálu a poklesu mechanických vlastností materiálů (pevnost, houževnatost, pružnost). [1]

Důležitý parametr u polymerů je rychlost oxidace. Ten závisí na:

- Chemické struktury polymeru
- Druhu oxidačního činidla
- Způsobu zpracování polymeru (viz. Experimentální část)
- Teplotě
- Působení UV záření
- Působení mechanického namáhání

Každý polymer disponuje antioxidačním stabilizačním systémem, který zabraňuje polymeru oxidovat v přítomnosti oxidačního činidla. Tento systém je působením oxidace spotřebováván a když dojde k jeho vyčerpání, polymer začne v přítomnosti oxidačního činidla oxidovat.

Stanovení parametrů oxidace popisuje norma ČSN EN ISO 11357-6. Zmíněné parametry se nazývají:

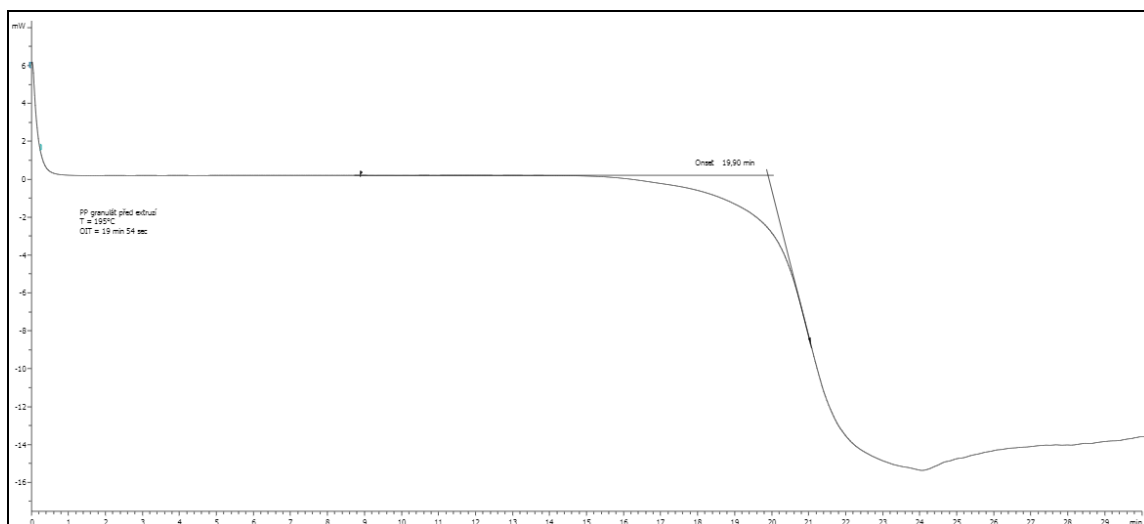
**Oxidačně indukční čas** (Oxidation Induction Time – izotermický OIT) – čas, za který se vyčerpá antioxidační stabilizační systém polymeru při definované atmosféře a konstantní teplotě.

**Oxidačně indukční teplota** (Oxidation Induction temperature – dynamická OIT) - Teplota, při které se vyčerpá antioxidační stabilizační systém polymeru při definovaném teplotním programu a atmosféře. [21]

#### **Izotermická OIT křivka**

Měření izotermického OIT probíhá v předem definované atmosféře a teplotě. Jako atmosféra se využívá čistý kyslík, avšak norma umožňuje použít jako atmosféru i vzduch. Teplota se vybere tak, aby byl oxidačně indukční čas v rozmezí 5-60 minut (pro foliotvorné polyolefiny je to rozmezí teplot 180-220 °C). Vzorek se vyhřeje na určenou teplotu v inertní atmosféře (dusík), poté se přepne přívod plynu na kyslík – v tomto okamžiku se začíná měřit čas.

Tepelný tok dodávaný do vzorku zůstává konstantní (křivka je lineární) až do doby, než je vyčerpán antioxidační stabilizační systém polymeru – poté začne tepelný tok klesat až do určité hodnoty, kdy se tepelný tok opět ustálí. Konec oxidačně indukčního času se vyhodnotí metodou Onset – průsečík směrnic křivky před a po poklesu značí zmiňovaný konec času (viz. Obrázek). [21]



Graf 10: izotermická OIT křivka a její vyhodnocení

## 2. Experimentální část

Cílem práce je zkoumat vliv tepelného zpracování foliotvorných polyolefinů na jejich oxidačně – indukční čas. K experimentu byly dodávány vzorky polyolefinů které byly vystaveny i opakovanému zpracování pomocí ohřevu – konkrétně se jedná o extruzi a následnou recyklaci. Ve všech experimentech byl kladen důraz na to, aby byl při zpracování používán stejný extrudér i recyklátor pro co nejpřesnější výsledky.

### 2.1. Laboratorní vybavení

V laboratoři firmy MG Italy je pro měření termických metod folií používán přístroj DSC 3 značky Mettler Toledo s rozsahem teplot 20-500 °C. Přístroj funguje na principu kompenzace tepelného příkonu, kdy je registrován tepelný příkon k udržení nulového teplotního rozdílu vzorku a referenčního kelímku při zvoleném teplotním programu.

Přístroj je vhodný pro rychlou identifikaci polymerů změřením jejich bodu tečení, určení množství tepla potřebného k fázové přeměně vzorku nebo k určení stupně krystalizace semikrystalického polymeru. Přístroj disponuje přívodem dusíku i kyslíku, což umožňuje měření oxidačně – indukčního času a oxidačně – indukční teploty polymeru.





Obrázek 10: DSC 3 Mettler Toledo

## 2.2. Vzorky

### Experiment 1

V prvním experimentu byl zkoumáný materiál vysokohustotní polyethylen (HDPE). Charakteristika HDPE je uvedena v kapitole 1.1.1.2. Pro experiment byl použit čistý granulát HDPE, fólie vyrobená z daného granulátu a recyklovaný granulát vyrobený z dané fólie. HDPE fólie se vyrábějí metodou extruze, kdy je výchozí materiál roztaven ve vytlačovacím šneku a poté vyfukován do tvaru polohadice, která je následně ochlazena a pomocí odtahovacího zařízení navijena do cívek (viz. kapitola 1.2.). Zbytková fólie z výroby se dále v recyklátoru roztaví a zpětně vytvoří na granule. Cílem experimentu bylo zkoumat vliv zpracování těchto dvou procesů na výsledný antioxidační stabilizační systém polymeru, který by měl být po každém zpracování slabší, což se projeví snížením oxidačně – indukčního času polymeru.

### Experiment 2

V druhém experimentu byl zkoumáný materiál nízkohustotní polyethylen (LDPE). Charakteristika LDPE je uvedena v kapitole 1.1.1.2. Pro experiment byl použit čistý granulát LDPE, fólie vyrobená z daného granulátu a recyklovaný granulát vyrobený z dané fólie. LDPE fólie se vyrábějí obdobně jako HDPE fólie, jsou však použity nižší teploty. Cílem experimentu bylo zkoumat vliv zpracování těchto dvou procesů na výsledný antioxidační

stabilizační systém polymeru, který by měl být po každém zpracování slabší, což se projeví snížením oxidačně – indukčního času polymeru.

### **Experiment 3**

V druhém experimentu byl zkoumáný materiál polypropylen (PP). Charakteristika PP je uvedena v kapitole 1.1.2. Pro experiment byl použit čistý granulát PP, fólie vyrobená z daného granulátu a recyklovaný granulát vyrobený z dané fólie. PP fólie se vyrábějí obdobně jako HDPE fólie, jsou však použity vyšší teploty. Cílem experimentu bylo zkoumat vliv zpracování těchto dvou procesů na výsledný antioxidační stabilizační systém polymeru, který by měl být po každém zpracování slabší, což se projeví snížením oxidačně – indukčního času polymeru.

### **Experiment 4**

Ve čtvrtém experimentu byl zkoumáný materiál kopolymer ethylenu a vinyl – acetátu (EVA). Charakteristika EVA kopolymeru je uvedena v kapitole 1.1.3. Pro experiment byl použit čistý granulát EVA kopolymeru, fólie vyrobená z daného granulátu a recyklovaný granulát vyrobený z dané fólie. Fólie z EVA kopolymeru se vyrábějí stejně jako předchozí polyolefiny metodou extruze, z uvedených materiálů jsou zde však použity nejnižší teploty.

## **2.3. Postup měření**

Měření OIT bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 11357-6. Postup měření byl pro všechny experimenty totožný.

## **2.4. Příprava vzorku**

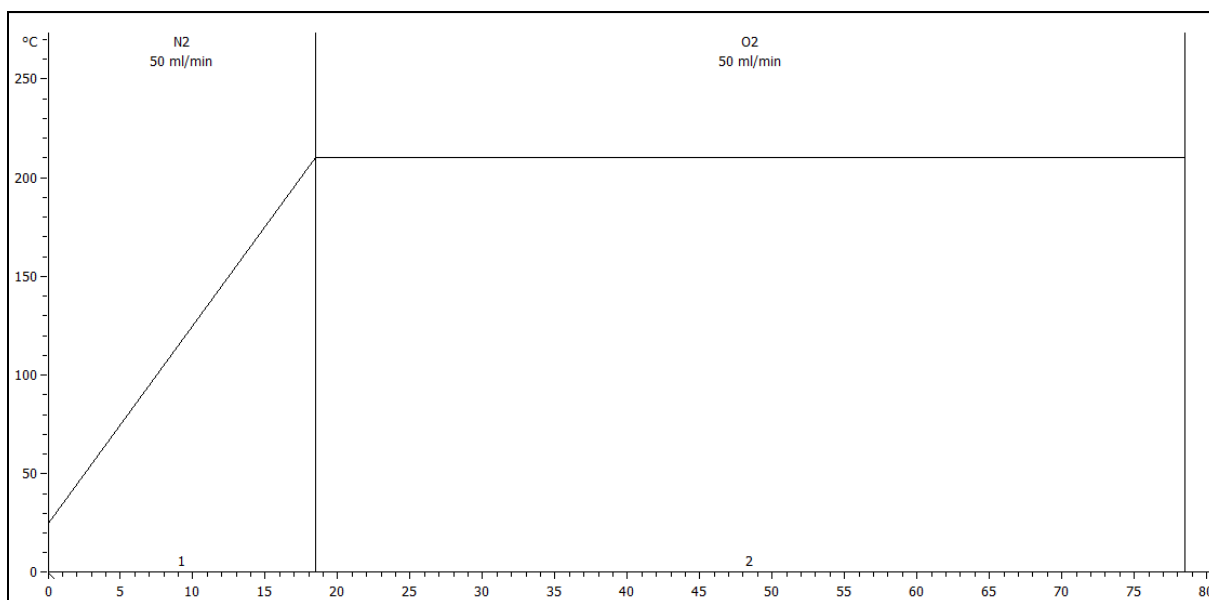
Nejprve byly připraveny vzorky granulátu. Z granule materiálu byl odříznut proužek o hmotnosti 5 – 10 mg, který byl přesně zvážen a údaj zapsán do softwaru. Vzorek byl pomocí pinzety vložen řezem navrch do hliníkového kelímku, přikryt pokličkou a zalisován ve speciálním lisu. V pokličce bylo jehlou vytvořeno 6 děr pro snadnou migraci plynu ke vzorku.

Vzorky fólie byly vytvořeny pomocí speciálních kleští, které vymačkávají kroužek fólie, který přesně pasuje do kelímku. Těchto kroužků fólie bylo vytvořeno tolik, aby hmotnost vzorku byla stejná jako hmotnost měřeného granulátu. Kroužky byly vykrajovány po celé šíři fólie.

Vzorky recyklátu byly vytvořeny stejným způsobem jako vzorky granulátu, jelikož se jedná opět o formu granulí. Zkoumaný vzorek byl poté pomocí pinzety vložen do ohřivací komory vedle referenčního (prázdného) kelímku. V softwaru DSC byl nastaven teplotní program, kterému byl zkoumaný vzorek podroben. Teplotní program obsahoval dva kroky – ohřev a izoterma. Rychlost ohřevu byl nastaven dle normy a hodnota teploty izotermy byla nastavena podle materiálu, který je zkoumán.

**Ohřev** – Teplotní program byl nastaven lineárně rychlostí ohřevu 15 K/min z 25 °C na požadovanou hodnotu teploty, při které měření OIT probíhalo. Jako plyn při ohřevu byl použit dusík

**Izoterma** – Teplotní program byl nastaven na konstantní teplotě po dobu 60 minut. Jako plyn při izotermně byl použit kyslík.



*Graf 11: Teplotní program pro izotermu při 210 °C využívány při měření OIT HDPE*

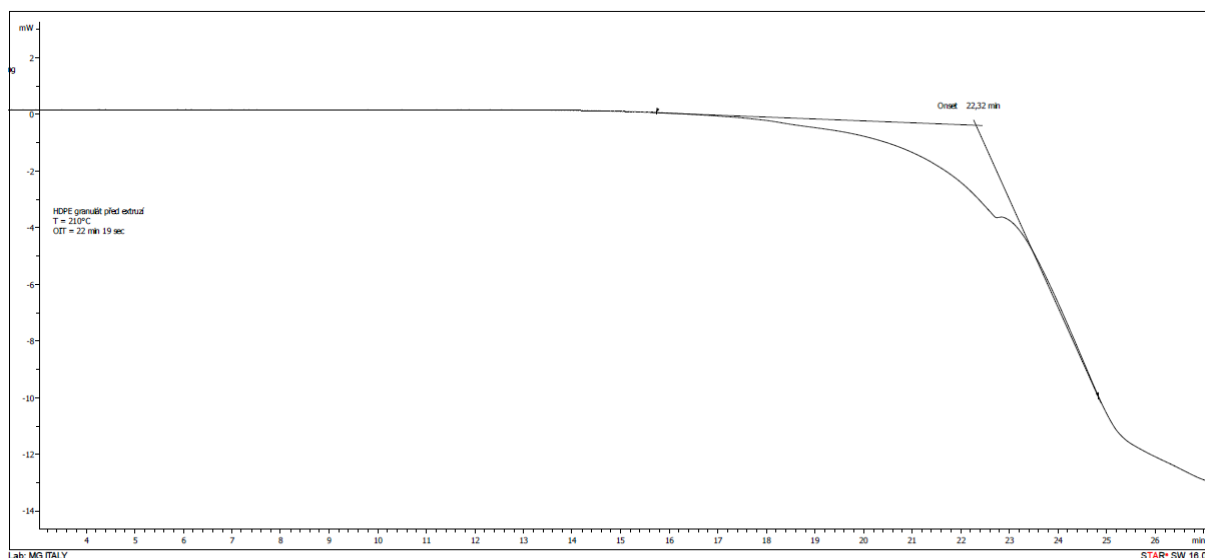
Po dokončení měření byla OIT křivka vyhodnocena. Pokud křivka klesla po méně než pěti minutách od začátku měření OIT, bylo třeba dle normy měření opakovat a zvolit nižší teplotu izotermy. Pokud křivka neklesla po celou dobu měření (60 minut) bylo třeba dle normy měření opakovat a zvolit vyšší teplotu. Pro všechny tři měření daného experimentu byla použita jedna teplota – pro HDPE 210 °C, pro LDPE 180 °C, pro PP 195 °C, pro EVA kopolymer 180°C. Pokud bylo měření úspěšné, byla křivka vyhodnocena metodou Onset (viz. kapitola 1.3.2.4). Po dokončení všech třech měření daného experimentu byly křivky vsazeny do jednoho grafu pro porovnání a diskusi.

### 3. Výsledky a diskuze

#### 3.1. Experiment 1

V prvním experimentu byly zkoumány vzorky vysokohustotního polyethylenu (HDPE) ve třech stádiích zpracování. Popis jednotlivých vzorků a zpracování je popsán v kapitole 2.2. Pro měření OIT byla po několika neúspěšných pokusech vybrána teplota 210°C. Jako oxidační atmosféra při měření byl použit kyslík.

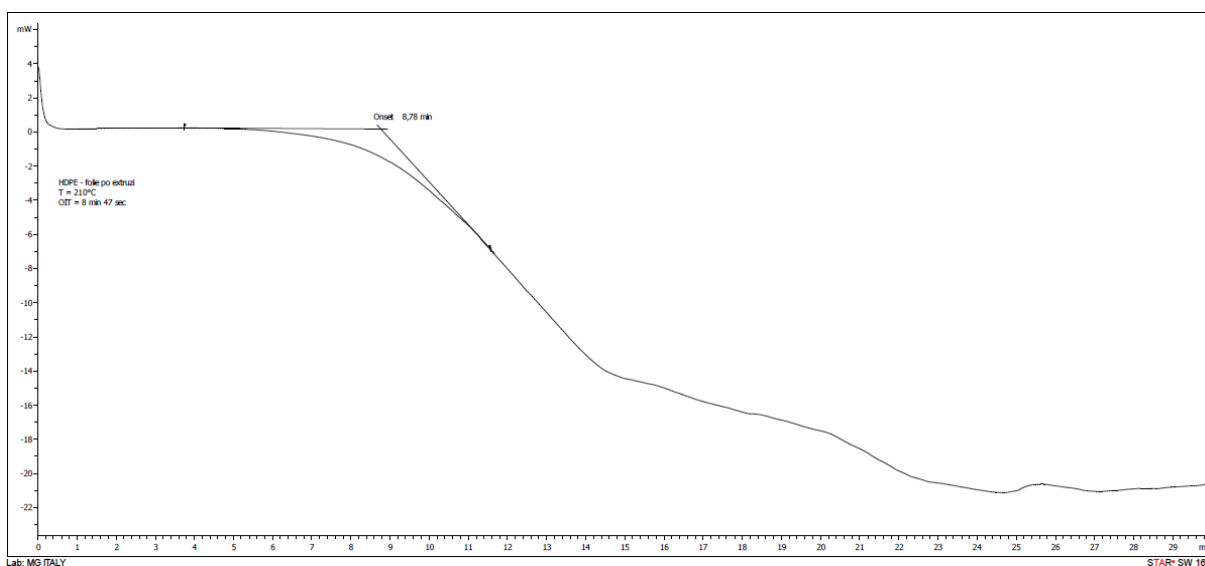
Prvním testovaným vzorkem byl vzorek granulátu (viz. obrázek.).



Graf 12: Křivka OIT granulátu HDPE

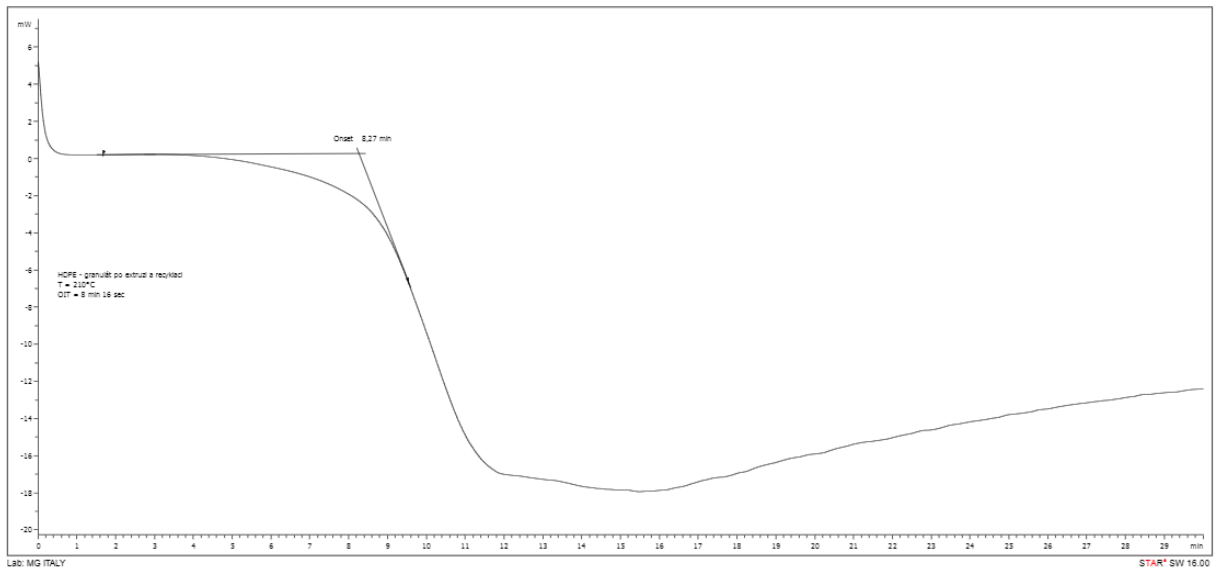
Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas granulátu, který činil: 22 minut a 19 sekund.

Druhým testovaným vzorkem byla folie granulátu (viz. obrázek).



Graf 13: Křivka OIT folie HDPE

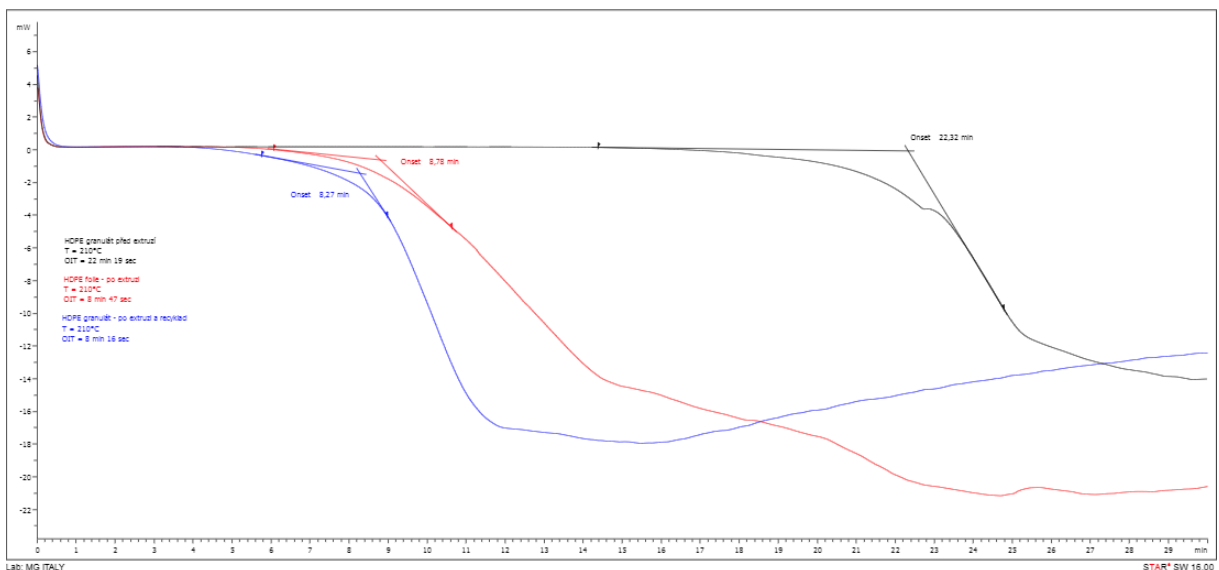
Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku folie, který činil: 8 minut, 47 sekund. Třetím testovaným vzorkem byl recyklát fólie (viz. obrázek).



Graf 14: Křivka OIT recyklátu HDPE

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku recyklátu, který činil: 8 minut, 16 sekund.

Křivky byly vloženy do jednoho grafu pro porovnání a diskuzi (viz. obrázek)



Graf 15: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu HDPE

- Z porovnání hodnot naměřených křivek jednotlivých vzorků vyplývá:
- S postupným tepelným zpracováním HDPE klesá jeho OIT
- Největší pokles OIT nastal po extruzi materiálu
- Rozdíl mezi extrudovaným materiálem a extrudovaným + recyklovaným materiálem je nepatrný

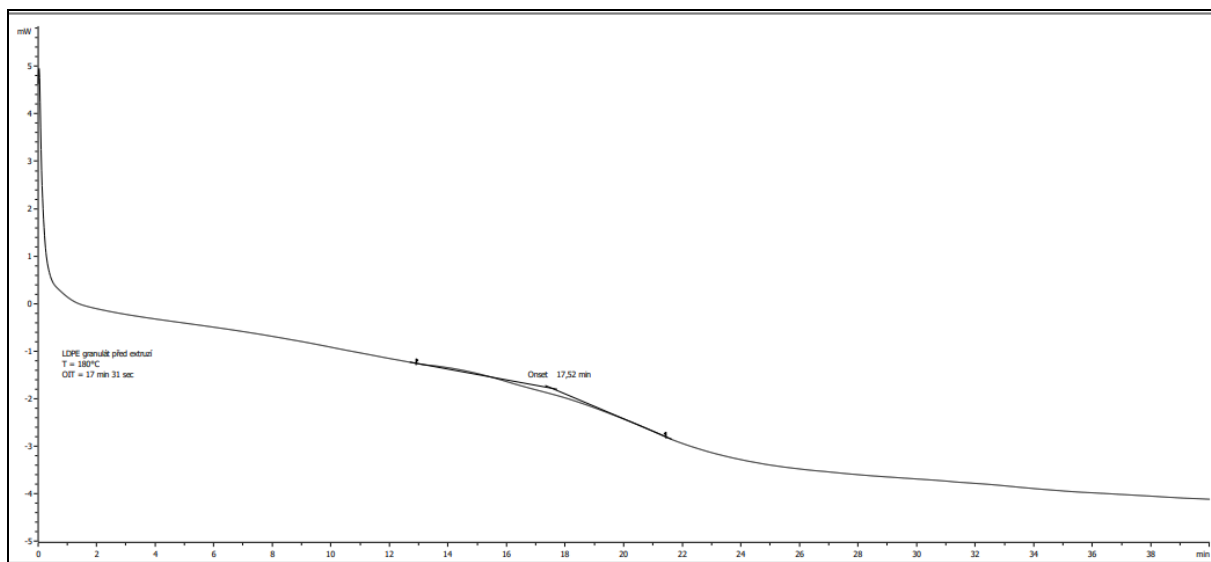
## Diskuse

Z porovnání naměřených křivek a vyhodnocených hodnot lze usoudit, že vlivem zahřívání materiálu při zpracování postupně klesá jeho OIT a tedy odolnost proti oxidaci. Nejvíce je tento postih patrný při extruzi materiálu, kdy je materiál roztaven ve výtlačném šneku, setrvává několik minut (záleží na rychlosti vyfukování fólie) a je tedy vystaven vyšším teplotám a tlakům. Při tomto procesu kleslo OIT (rozdíl hodnot granulátu a fólie) o 13,5 minut, což je skoro polovina celkového času. Takto vysoký pokles je zapříčiněn díky vysokému času, kdy je materiál roztaven v extrudéru. To je zapříčiněno tím, že rychlost vyfukování HDPE fólie je pomalá a tedy čas, po který je roztavený materiál ve extrudéru je vysoký. Rozdíl mezi fólií a recyklátem je naopak pouze 31 sekund, což je zanedbatelný rozdíl. Tento jev je zapříčiněn díky nízkému času, kdy je materiál roztaven (recyklátor jede kvůli vytíženosti vysokou rychlostí).

## 3.2. Experiment 2

Ve druhém experimentu byly zkoumány vzorky nízkohustotního polyethylenu ve třech stádiích zpracování. Popis jednotlivých vzorků a zpracování je popsán v kapitole 2.2. Pro měření OIT byla po několika neúspěšných pokusech vybrána teplota 180°C. Jako oxidační atmosféra při měření byl použit kyslík.

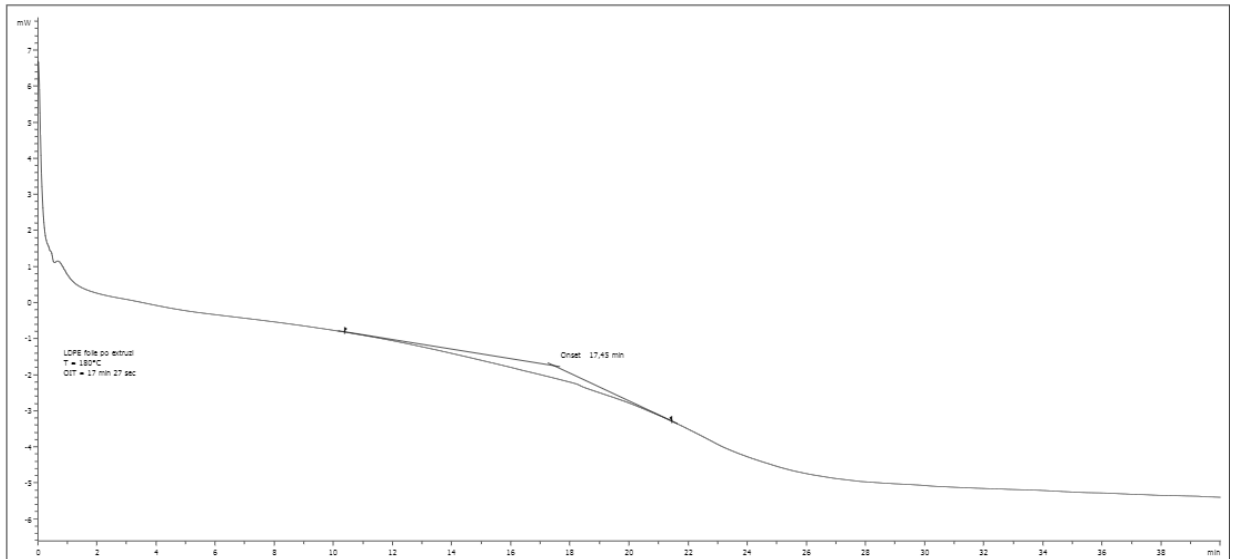
Prvním testovaným vzorkem byl vzorek granulátu (viz. obrázek.).



Graf 16: Křivka OIT granulátu LDPE

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas granulátu, který činil: 17 minut, 31 sekund.

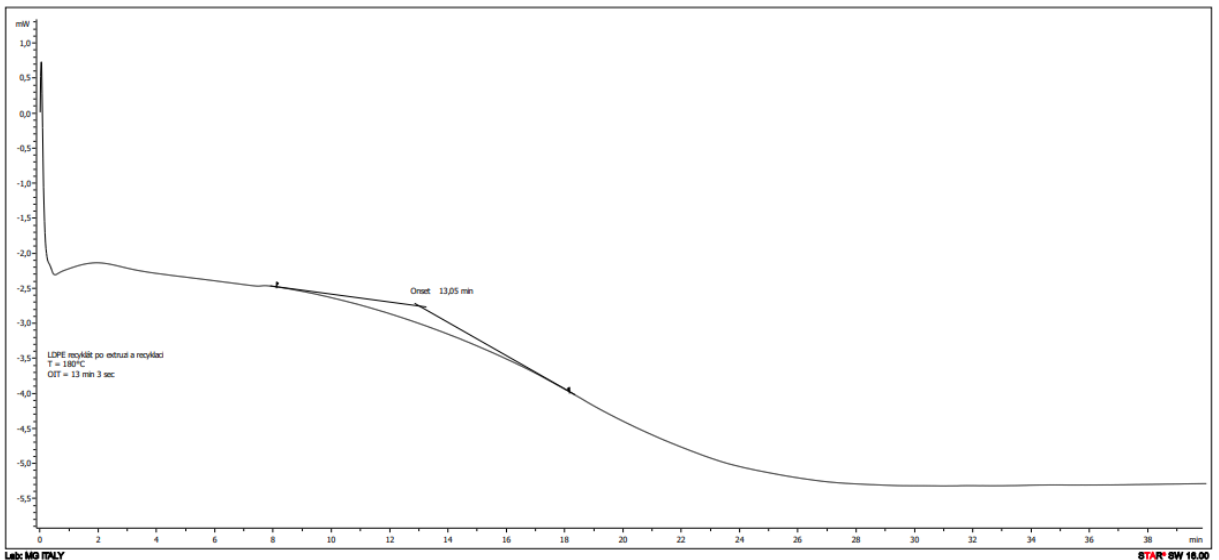
Druhým testovaným vzorkem byl vzorek fólie (viz. obrázek.).



Graf 17: Křivka OIT fólie LDPE

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku folie, který činil: 17 minut, 27 sekund.

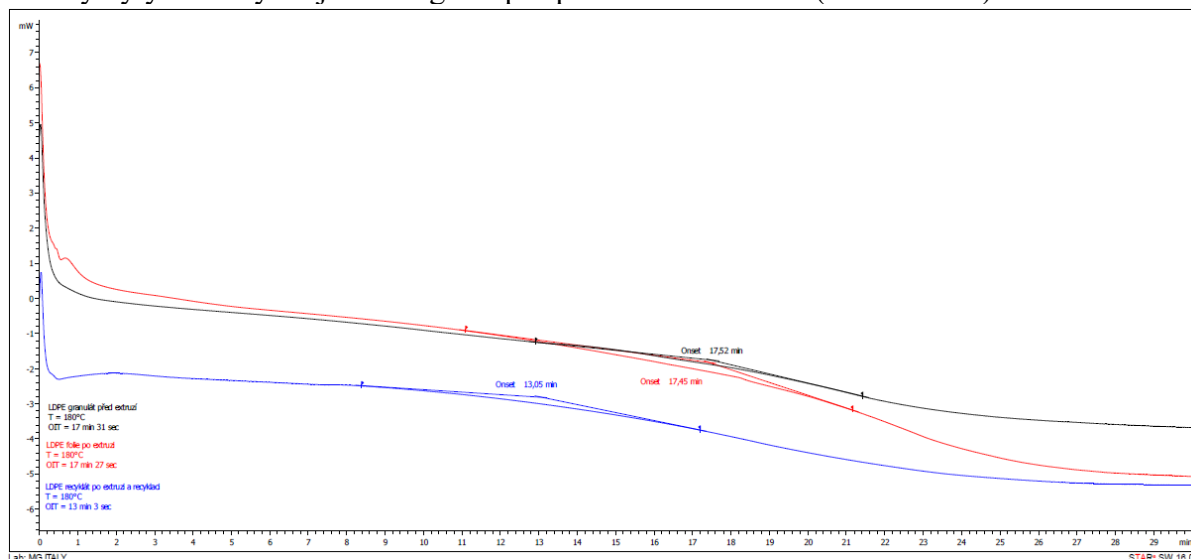
Třetím testovaným vzorkem byl vzorek recyklátu (viz. obrázek).



Graf 18: křivka OIT recyklátu LDPE

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku recyklátu, který činil: 13 minut, 3 sekundy

Křivky byly vloženy do jednoho grafu pro porovnání a diskusi (viz. obrázek).



Graf 19: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu LDPE

Z porovnání hodnot naměřených křivek jednotlivých vzorků vyplývá:

- Pokles křivky, resp. tepelného toku u LDPE je velmi postupný, což znesnadňuje vyhodnocení exaktního OIT.
- Rozdíl OIT mezi granulátem a fólií je nepatrný
- Rozdíl OIT mezi fólií a recyklátem je značný
- Spotřeba tepla na udržení teploty v recyklátu je nižší než ostatní vzorky v celkovém rozsahu měření

## Diskuse

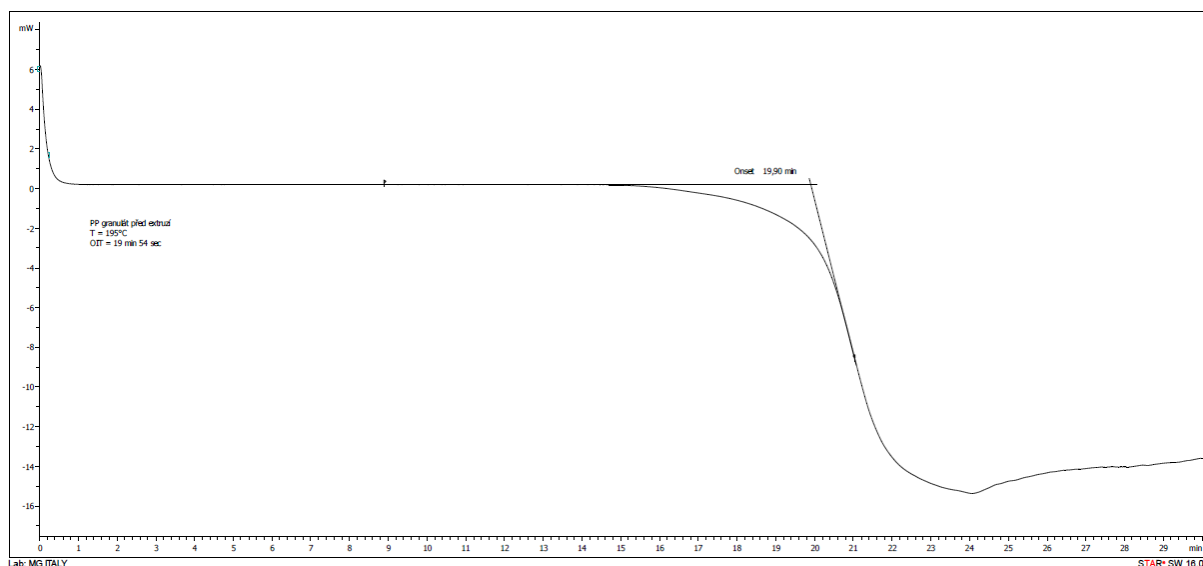
Z porovnání naměřených křivek a vyhodnocených hodnot lze usoudit, že v případě LDPE opět OIT klesá s množstvím tepelného zpracování a tím tak klesá celková oxidační stabilita materiálu. Na rozdíl od HDPE, pokles křivky všech vzorků LDPE je velmi postupný. Tento jev přisuzují možnému přidavku aditiva LFH (Low Fire Hazard) v granulátu, které zpomaluje proces oxidace výrobce granulátu. Výrobce však toto aditivum v technické kartě granulátu neuvedl. Tento postupný pokles zapříčiňuje větší odchylky naměřeného OIT. Rozdíl OIT mezi granulátem a fólií téměř zanedbatelný. Je to nejspíše tím, že LDPE se vyfoukává rychleji než HDPE a materiál je tak v extrudéru podstatně kratší čas a antioxidační stabilizační systém se tak nemá čas vyčerpat. Křivka recyklátu se oproti předchozím dvou křivkách značně liší jak časem poklesu, tak celkovým umístěním. Spotřeba tepla, resp. tepelný tok byl nižší v celém rozsahu křivky, což indikuje možné chemické přeměny materiálu v procesu recyklace – materiál již zoxidoval. To by značilo velmi slabý antioxidační stabilizační systému LDPE.



### 3.3. Experiment 3

Ve třetím experimentu byly zkoumány vzorky polypropylenu ve třech stádiích zpracování. Popis jednotlivých vzorků a zpracování je popsán v kapitole 2.2. Pro měření OIT byla po několika neúspěšných pokusech vybrána teplota 195 °C. Jako oxidační atmosféra při měření byl použit kyslík.

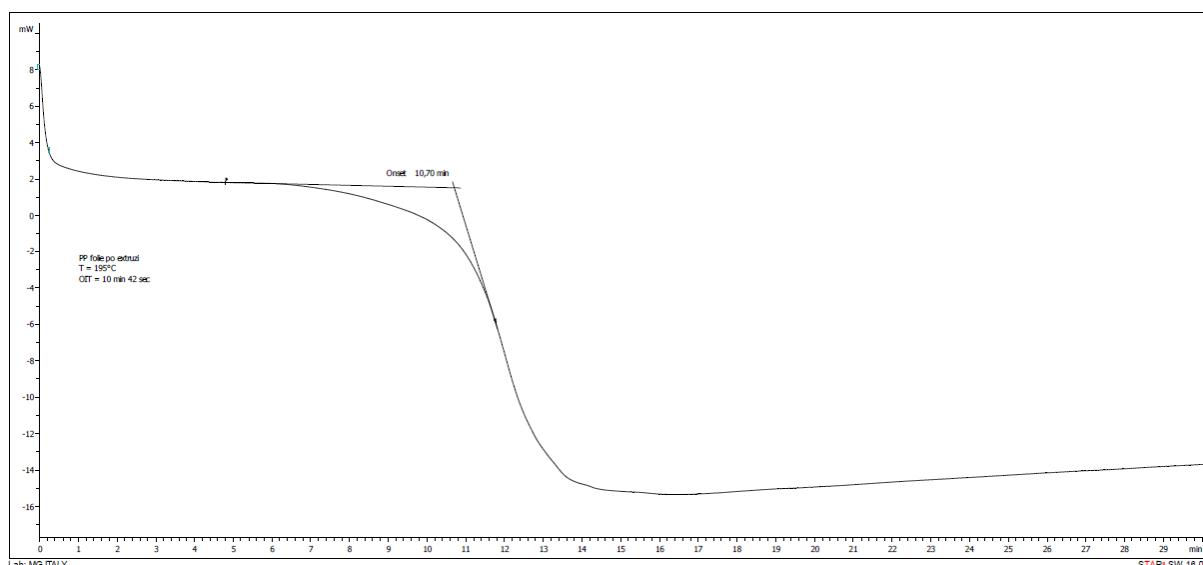
Prvním testovaným vzorkem byl vzorek granulátu (viz. obrázek.).



Graf 20: křivka OIT granulátu PP

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku granulátu, který činil: 19 minut, 54 sekund.

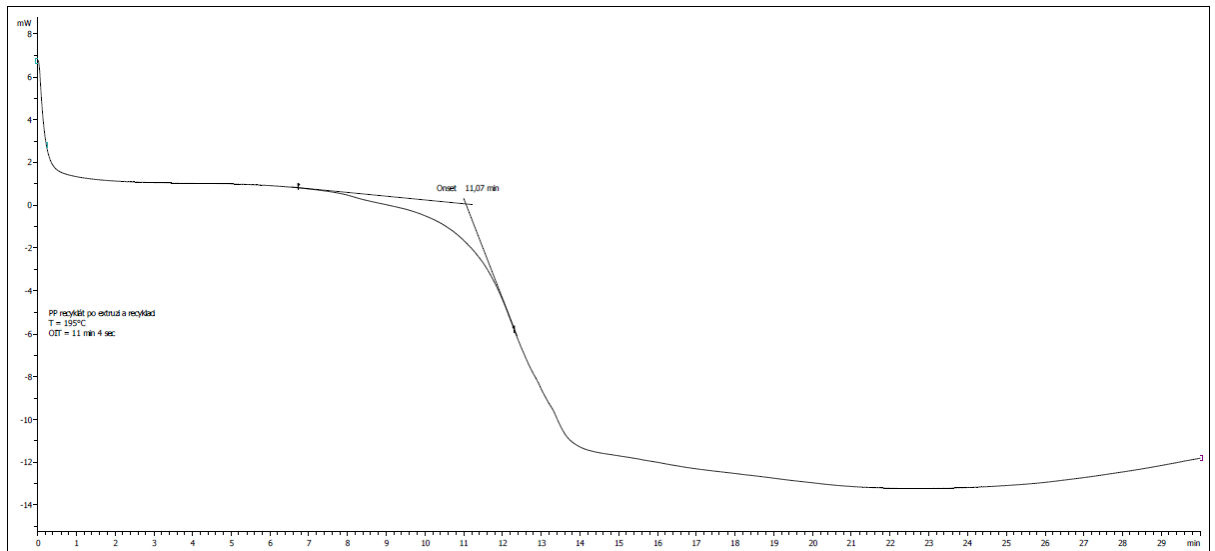
Druhým testovaným vzorkem byl vzorek folie (viz. obrázek.).



Graf 21: křivka OIT folie PP

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně-indukční čas vzorku folie, který činil: 10 minut, 42 sekund

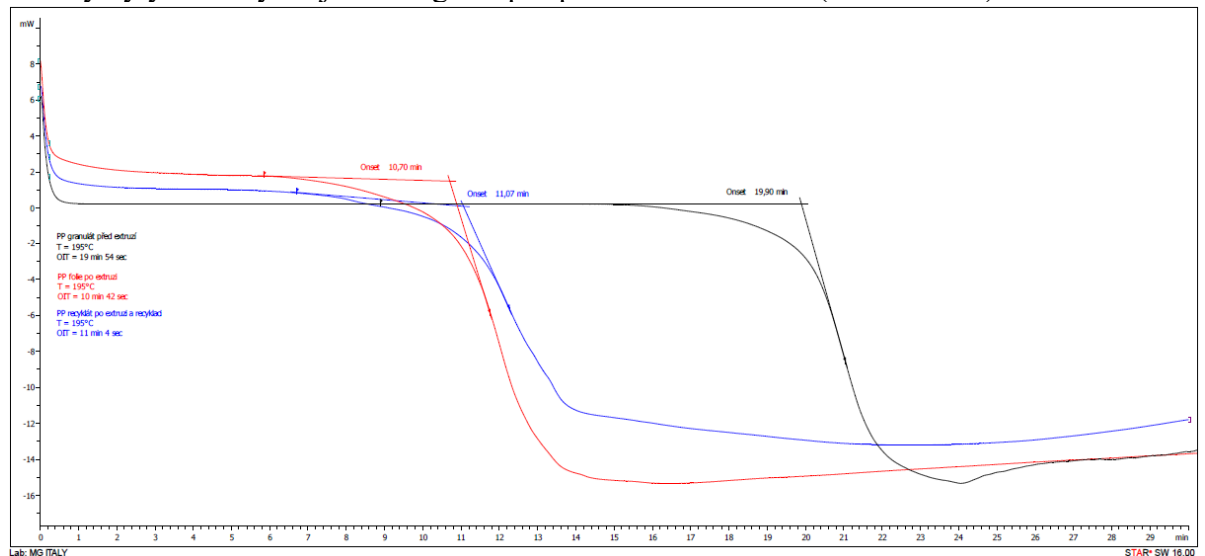
Třetím testovaným vzorkem byl vzorek recyklátu (viz. obrázek)



Graf 22: Křivka OIT recyklátu PP

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně – redukční čas vzorku recyklátu, který činil: 11 minut, 4 sekundy.

Křivky byly vloženy do jednoho grafu pro porovnání a diskusi (viz. obrázek).



Graf 23: porovnání křivek OIT granulátu, fólie a recyklátu PP

Z porovnání hodnot naměřených křivek jednotlivých vzorků vyplývá:

- Pokles OIT křivky vzorků PP je strmý, což umožňuje vyhodnocení exaktní hodnoty OIT
- Největší pokles OIT nastal po extruzi materiálu
- Po recyklaci materiálu nastal mírný pokles OIT

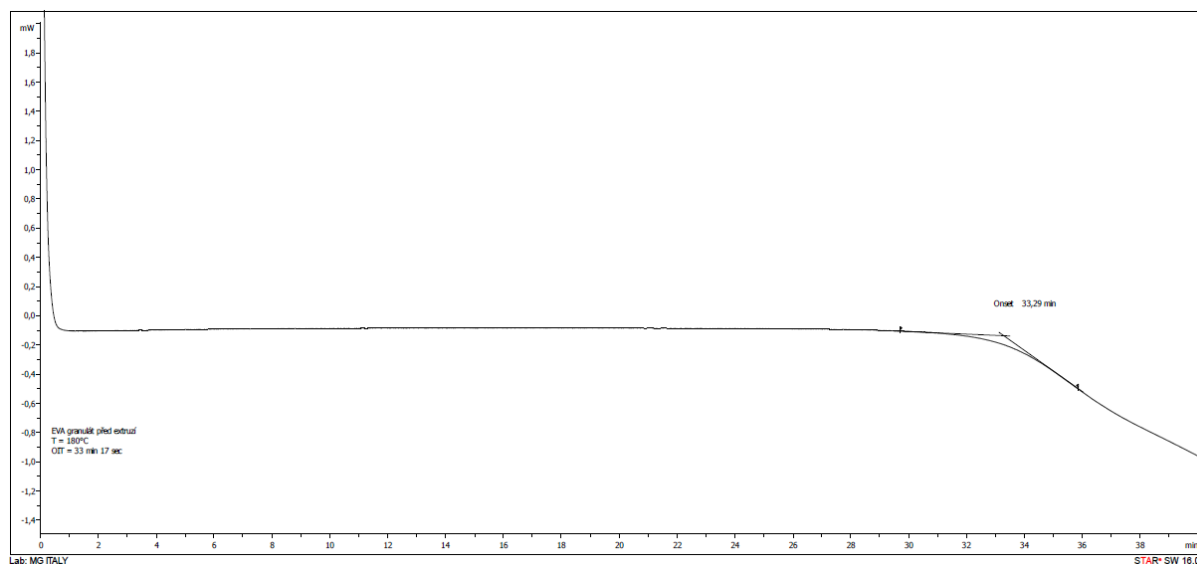
## Diskuse

Z porovnaných křivek a vyhodnocených hodnot OIT lze usoudit, že v případě PP opět klesá OIT s postupným zpracováním materiálu. V tomto případě pokles nastal pouze po extruzi. Rozdíl OIT před a po extruzi je markantní. Tento vysoký rozdíl byl odůvodněn díky vysoko nastavené teplotě v extrudéru (na roztavení PP je třeba značně vyšší teploty než například u PE – viz. kapitola 1.1.2.2.). Vysoká teplota urychluje oxidaci a tím i tedy vyčerpání antioxidačního stabilizačního systému. Po recyklaci materiálu OIT mírně vzrostlo, což je v rozporu s teorií, ale hodnota vzrůstu je velice nízká a může to tak být odchylka měření přístroje – hodnota OIT tedy zůstala po recyklaci folie stejná.

### 3.4. Experiment 4

Ve třetím experimentu byly zkoumány vzorky EVA kopolymeru ve třech stádiích zpracování. Popis jednotlivých vzorků a zpracování je popsán v kapitole 2.2. Pro měření OIT byla po několika neúspěšných pokusech vybrána teplota 180 °C. Jako oxidační atmosféra při měření byl použit kyslík. Při zpracovávání experimentální části bohužel nebyl dostupný vzorek recyklátu EVA kopolymeru, proto je experiment 4 pouze porovnání dvou stádií zpracování EVA kopolymeru – granulát a fólie.

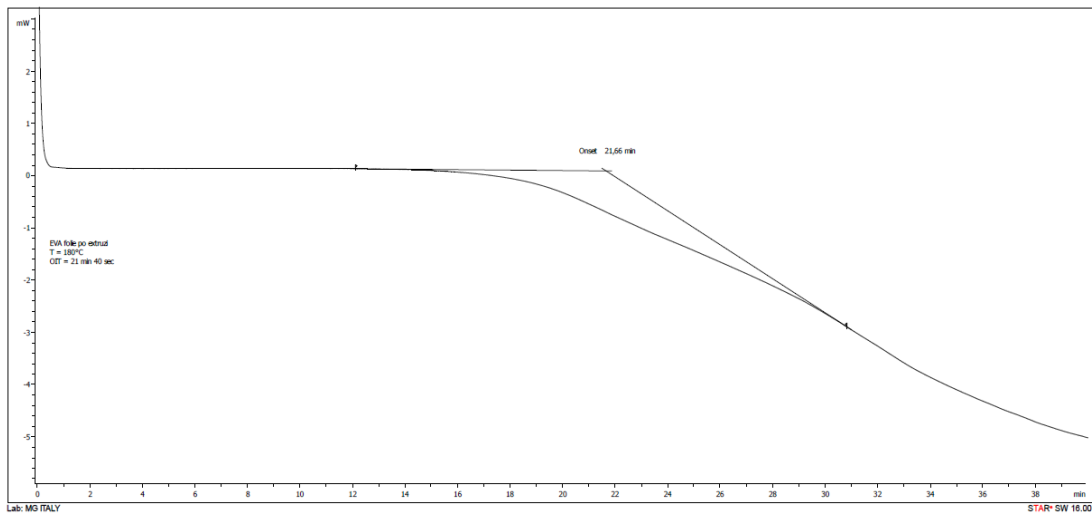
Prvním testovaným vzorkem byl vzorek granulátu (viz. obrázek).



Graf 24: křivka OIT granulátu EVA kopolymeru

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně – redukční čas vzorku granulátu, který činil: 33 minut, 17 sekund.

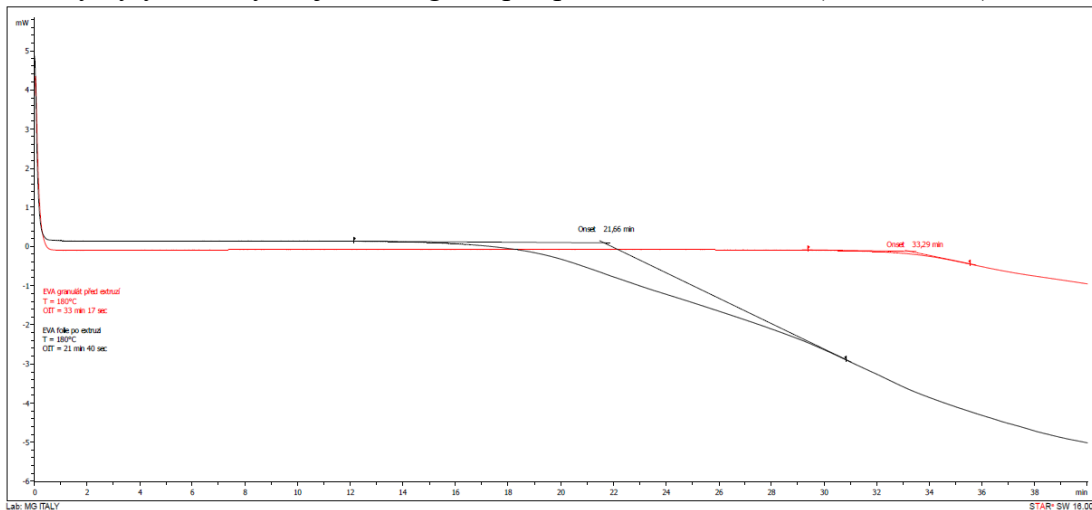
Druhým testovaným vzorkem byl vzorek folie (viz. obrázek.).



*Graf 25: křivka OIT fólie EVA kopolymeru*

Z křivky byl vyhodnocen oxidačně – redukční čas folie, který činil: 21 minut, 40 sekund.

Křivky byly vloženy do jednoho grafu pro porovnání a diskuzi (viz. obrázek).



*Graf 26: Porovnání křivek OIT granulátu a fólie EVA kopolymeru*

Z porovnání hodnot naměřených křivek jednotlivých vzorků vyplývá:

- Pokles OIT křivky, resp. tepelného toku je velmi postupný, ale začátek a konec poklesu je značný a vyhodnocená hodnota OIT je tak exaktní
- Po extruzi materiálu nastal pokles OIT, což odpovídá teoretické úvaze problému

### **Diskuze**

Z porovnaných křivek a vyhodnocených hodnot lze usoudit, že v případě EVA kopolymeru OIT klesá s postupným zpracováním materiálu. V tomto experimentu byl porovnán OIT pouze před a po extruzi materiálu. Rozdíl hodnot OIT je značný, ne však markantní. Je tomu nejspíše tak, protože teplota potřebná na roztavení materiálu a tedy teplota nastavená v extrudéru není tak vysoká, jako například u PP.

## Závěr

V rámci bakalářské práce byla nejprve vypracována literární rešerše na téma „Využití foliotvorných polyolefinů metodou diferenciální skenovací kalorimetrie“. V první část rešerše byl poskytnut přehled o foliotvorných polyolefinech využívaných při vyfukování folií a o popisu technologického zpracování polyolefinů na folie metodou extruze a následného vyfukování. Druhá část rešerše byla věnována základům termického chování polymerů a popisu využívaných termických metod k jejich identifikaci, přičemž byl kladen důraz na diferenciální skenovací kalorimetrii a měření oxidačního chování polymerů. Tuto metoda byla využita při experimentální části bakalářské práce.

Experimentální část bakalářské práce studuje dopad průmyslového zpracování foliotvorných polyolefinů na jeho oxidační vlastnosti, resp. schopnost odolávat proti oxidaci. Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že s postupným tepelným zpracováním materiálu klesá jeho schopnost odolávat proti oxidaci. Stěžejními faktory důsledku snížení této schopnosti byla teplota použitá při roztavení materiálu a čas, po který byl materiál této teplotě vystaven. Z výsledků lze usoudit, že čím vyšší teplota se při zpracování použije a čím déle je materiál teplotě vystaven, tím jeho schopnost odolávat oxidaci klesá. Z výsledků může být dále konstatováno, že tepelné zpracování má větší dopad na polyolefiny s větším podílem krystalické fáze (polypropylen a HDPE) než na polyolefiny s menším podílem krystalické fáze (LDPE a EVA kopolymer).

## Použitá literatura

- [1] MLEZIVA, Josef. Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [2] DUCHÁČEK, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005.s.354. ISBN 80-7080-241-3
- [3] Types of branching PE. Ptonline.com [online]. Cincinnati: Gardner Bussiness Mesia, 2021 [cit. 2021-5-28]. Dostupné z: <https://www.ptonline.com/articles/materials-performance-in-polyethylene-density-matters> (Types of branching PE”, 2021)
- [4] STUHLÍK, Petr. Polymery jako konstrukční materiály. Zlín, 2011. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [5] AGGARWAL, Sundal L. a Orville J. SWEETING. Polyethylene: Preparation, Structure, And Properties. *Chemical Reviews*. 1957, 57(4), 665-742. ISSN 0009-2655. Dostupné z: doi:10.1021/cr50016a004
- [6] QUIRK, Roderic P. Stereochemistry and macromolecules: Principles and applications. *Journal of Chemical Education*. 1981, 58(7). ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi: 10.1021/ed058p540
- [7] GHEYSARI, Djafar a Abbas BEHJAT. The effect of high energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA copolymer. *European Polymer Journal*. 2002, 38(6), 1087-1093. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(01)00281-6
- [8] Výroba PE fólie. Merylplast [online]. Pohořelice: MERYL PLAST, 2015 [cit. 2021-5-28]. Dostupné z: <https://www.merylplast.cz/o-pe-foliich/technologie-jak-se-pe-folie-vyrabeji>
- [9] LENFELD, P. Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti [online]. [cit. 2010-11-11]. Dostupný z WWW: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm)
- [10] WAGNER, M. Thermal Analysis in practise: Collected applications. Sonnenbergstrasse 74 Dchwarzenbach, Switzerland: Mettler-Toledo AG, Analytical, 2018. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [11] Encyclopedia of polymer science and technology: plastics, resins, rubbers, fibers. New York: Wiley, 1970. ISBN 978-047-1440-260.
- [12] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. b.r. [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

- [13] SURYANTO, Bryan H. R., Tim FANG, Soshan CHEONG, Richard D. TILLEY a Chuan ZHAO. From the inside-out: leached metal impurities in multiwall carbon nanotubes for purification or electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, 6(11), 4686-4694. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA11257B
- [14] VIKRAM BABU, B., K. VIJAYA BABU, G. TEWODROS AREGAI, L. SEETA DEVI, B. MADHAVI LATHA, M. SUSHMA REDDI, K. SAMATHA a V. VEERAI AH. Structural and electrical properties of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material for lithium-ion batteries: leached metal impurities in multiwall carbon nanotubes for purification or electrocatalysis. *Results in Physics*. 2018, 9(11), 284-289. ISSN 22113797. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinp.2018.02.050
- [15] KALOGERAS, Ioannis M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. *Encyclopedia of Polymer Blends*. Weinheim, Germany, 2016, 2016-06-10, , 1-134. ISBN 9783527653966. Dostupné z: doi:10.1002/9783527653966.ch1
- [16] Principle of Thermomechanical Analysis (TMA). *Hitachi-hightech* [online]. Čijoda, Prefektura Tokio, Japonsko: HITACHI, 1994 [cit. 2021-5-28]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/tma.html>
- [17] ZERNEROVÁ, Alena. DSC analýza léčiv. Hradec Králové, 2006. Diplomová práce. UK v Praze.
- [18] MAZÁČOVÁ, Veronika. Možnosti aplikace metody DSC. Praha, 2017. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [19] ČSN EN ISO 11357-2. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu. 2016.
- [20] [ČSN EN ISO 11357-3. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace. 2016.
- [21] ČSN EN ISO 11357-6. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 6: stanovení izotermního oxidačně indukčního času a oxidačně indukční teploty. 2016