

Vliv koncentrace a typu TiO₂ v polymerní MB na její vlastnosti

Hana Michálková

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Michálková**
Osobní číslo: **T16128**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv koncentrace a typu TiO₂ v polymerní MB na jeho vlastnosti**

Zásady pro vypracování:

Na základě literární rešerže ohledně materiálů týkající se oxidu titaničitého a jeho použití v polymerních materiálech, připravte masterbatch z vybraných polymerních matric a vybraných typů TiO₂ o různé koncentraci. Popište vliv koncentrace a typu TiO₂ a použitého polymeru na přípravu masterbatche, podmínky zpracování a vhodnými metodami zdiskutujte získané poznatky. V závěru práce zhodnoťte optimální podmínky zpracování a navrhněte vhodný poměr koncentrace TiO₂ pro jeho použití v masterbatchi.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití.. [s.l.]:[s.n.], 2006. 280s. ISBN 80-7080-617-6.

STOLÍN, Petr, Milan LASKAFELD a kolektiv. Titanová běloba PRETIOX. Přerov: GRASPO CZ, 2014.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Hana Michálková


Obor: N2808/Inženýrství polymerů

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 16.5.2018



.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou masterbatchí. V teoretické části jsou popsány vybrané polymerní matrice (PP a PVC) a zvolený pigment - oxid titaničitý. Dále je pak diskutováno, k čemu se masterbatche neboli barevné koncentráty používají a proč. V praktické části je popsáno, jakým způsobem se masterbatche vyráběly, v jakých koncentracích a stanovovaly se zvolené parametry. Cílem je porovnat různá plnění oxidu titaničitého i jednotlivé druhy mezi sebou. V závěru jsou shrnuty získané poznatky a výsledky a porovnány různé typy oxidu titaničitého.

Klíčová slova:

Oxid titaničitý, masterbatch, polypropylen, polyvinylchlorid

ABSTRACT

The diploma thesis deals with preparation of masterbatch. In the theoretical part, selected polymer matrices (PP and PVC) and selected pigment - titanium dioxide are described. It is then discussed what masterbatch or color concentrates are used and why. The practical part describes how masterbatch was produced, at what concentrations and the parameters chosen. The aim is to compare different titanium dioxide fillings and individual species among themselves. In conclusion, the acquired knowledge and results are summarized and different types of titanium dioxide are compared.

Keywords:

Titanium dioxide, masterbatch, polypropylene, polyvinyl chloride

Ráda bych vyjádřila upřímné poděkování své vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., za její vedení, odborné rady a trpělivost při vypracovávání diplomové práce. S pokorou se skláním před jejími znalostmi v oblasti polymerních materiálů.

Můj dík patří i RNDr. Petru Pikalovi vedoucímu výzkumu a vývoje a Ing. Blance Pinkové Ph.D. za poskytnuté materiály a spolupráci.

Poděkování patří i mé rodině za podporu a také mé švagrové Mgr. Lence Michálkové za korekci.

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

OBSAH

ÚVOD	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1 MASTERBATCH (MB)	12
2 POLYMERNÍ MATERIÁL	15
2.1 POLYPROPYLEN PP.....	15
2.1.1 Vlastnosti.....	15
2.1.2 Výroba.....	16
2.1.2.1 Suspenzní polymerace	17
2.1.2.2 V plynné fázi.....	18
2.1.2.3 Katalyzátory	19
2.1.3 Použití	20
2.2 POLYVINYLCHLORID PVC	21
2.2.1 Vlastnosti.....	21
2.2.2 Výroba.....	22
2.2.2.1 Suspenzní polymerace	23
2.2.2.2 Emulzní polymerace	24
2.2.2.3 Blokovaná polymerace	25
2.2.2.4 Pomocné látky pro zpracování PVC	26
2.2.3 Použití	27
3 PLNIVA	28
3.1 OXID TITANIČITÝ TiO ₂	28
3.1.1 Historie titanové běloby	29
3.1.2 Výroba.....	31
3.1.2.1 Chloridový způsob	31
3.1.2.2 Sulfátový způsob.....	32
3.1.3 Použití	40
4 METODY ZPRACOVÁNÍ	41
4.1 HNĚTENÍ, VYTLAČOVÁNÍ.....	41
4.2 GRANULACE.....	41
4.3 VSTŘIKOVÁNÍ.....	42
5 METODY VYHODNOCENÍ	44

5.1	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	44
5.2	INDEX TOKU TAVENINY	45
5.3	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI	46
5.4	BAREVNÉ SOUŘADNICE	47
5.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE	48
5.6	TEPELNÁ DEGRADACE	49
5.7	MECHANICKÉ VLASTNOSTI	49
II	PRAKTICKÁ ČÁST	51
6	CÍL PRÁCE	52
7	POUŽITÉ LÁTKY, CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ	53
7.1	POUŽITÉ LÁTKY	53
7.2	ZAŘÍZENÍ.....	53
8	PŘÍPRAVA VZORKŮ A PROCESNÍ PODMÍNKY.....	55
8.1	PŘÍPRAVA PRVNÍ SÉRIE MB	55
8.1.1	Termogravimetrická analýza	57
8.1.2	Stanovení ITT a reologických vlastností	57
8.2	PŘÍPRAVA VYBRANÝCH VZORKŮ TiO ₂	58
8.2.1	Příprava zkušebních tělísek	59
8.2.2	Tepelná degradace	60
8.2.3	Barevné vlastnosti	60
8.2.4	Infračervená spektroskopie.....	60
8.2.5	Mechanické vlastnosti	60
9	VÝSLEDKY	61
9.1	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	61
9.2	INDEX TOKU TAVENINY	64
9.3	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI	66
9.4	BAREVNÉ PARAMETRY	70
9.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	74
9.5.1	Mechanické vlastnosti	76
	ZÁVĚR	80
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	81
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	85
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87
	SEZNAM TABULEK.....	89
	SEZNAM PŘÍLOH.....	90

ÚVOD

Velmi málo polymerů se používá technologicky ve své chemicky čisté formě. Často se používají různé přísady a výztuže, které pomáhají jak při zpracování tak i k dosažení požadovaných vlastností. Bohužel tyto složky způsobují nežádoucí zabarvení, které je nežádoucí a snižují potenciální prodej daného výrobku na trhu. Je tedy vhodné nežádoucí zabarvení maskovat a proto se polymerní materiál barví, aby se zlepšila atraktivita konečného výrobku. Dostupné jsou organické pigmenty a barviva nebo anorganické pigmenty a tyto jsou syntetické i přírodní. V polymerech se barvicí aditiva používají samostatně jako pigmenty (a barviva) nebo jako koncentráty v pevné nebo kapalné formě. Jelikož při zpracování může dojít k tomu, že se barvivo obtížněji zpracovává a nemusí být dobře rozdispergováno v celém objemu, používají se tzv. masterbatche, neboli barevné koncentráty [1,2].

Barevné koncentráty jsou důkladně promísené disperze pigmentů v základním nosném polymeru s různou (většinou hodně vysokou) koncentrací pigmentu. Obvykle se používá stejný typ polymeru, ke kterému bude koncentrát přidáván. Tyto masterbatche nejen že zjednodušují dávkování pigmentu, ale i výrobu konečného produktu a zlepšují jeho probarvení. K dispozici jsou v kapalné i pevné formě. Hlavní forma prodeje barviv v koncentrátech je v pevné formě a dodává se v peletách, krychlích a granulované formě. Je však nutné zajistit, aby nosič pigmentu a další složky masterbatche byly odolné vůči teplu, světlu, základním fyzikálním vlastnostem a i reologické kompatibilitě polymeru [1,2].

Koncentráty se vyrábí v široké škále barev. Jednou ze základních barev je bílá a jedním z nejpoužívanějších bílých pigmentů je titanová běloba, odborně oxid titaničitý. Oxid titaničitý vykazuje nejvyšší barvicí a krycí schopnost a snáší se se všemi pojivy a pigmenty. Použití bílého pigmentu je důležité pro pastelové barvy, kterých se docílí přidávkem právě bílého pigmentu [1,2].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MASTERBATCH (MB)

Úplně chemicky čisté polymery se v běžném provozu většinou nepoužívají, přidávají se k nim různé přísady, které zlepšují zpracování a pomáhají k dosažení požadovaných vlastností. Bohužel tyto složky nezdědk způsobují nežádoucí zbarvení. Tato změna negativně ovlivňuje tržní potenciál. Pro zvýšení tohoto potenciálu a dosažení úspěchu na trhu, se přidávají barviva a pigmenty. Přidání barviv a pigmentů zásadně neovlivňuje vlastnosti ani stabilitu polymerů. Jsou přírodní i syntetické. Barvivo se aplikuje v roztoku nebo rozpuštěné v médiu, ve kterém se používá. Pigmenty jsou obecně nerozpustné ve vodě. Barviva jsou obecně silnější, jasnější a transparentnější než pigmenty. V důsledku vlastní rozpustnosti mají barviva špatnou migrační stálost, a to omezuje jejich použití jako polymerního barviva. Anorganické pigmenty jsou převážně oxidy kovů s obecně dobrou až vynikající světelnou stálostí a tepelnou stabilitou. Organické pigmenty a barviva jsou převážně průhledné s dobrým jasnem. Tepelná stabilita a světelná stálost se pohybuje od špatné až po velmi dobrou. Barviva se používají jako samotné suroviny nebo jako koncentráty. Optimalizační vývoje se došlo k závěru, že nevhodnější je, aby velikost částic pigmentu nebo aglomerátu byla snížena a potažena vhodným polymerem. Většina konečných barev je složena z více pigmentů, a to vyžaduje vysoké nároky na homogenní míchání k vytvoření jednotné barvy. Je zapotřebí přesného dávkování do zpracovávacího stroje k vytvoření konzistentních barev, protože některé složky pigmentového systému, byť přítomny v malých množstvích, mají silné barvicí vlastnosti. Čisté barvy nebo pigmenty mohou být levnější, ale mohou být obtížněji rozptýleny a mohou mít za následek nekonzistentní vybarvení [2].

Proto se vyrábí barevné koncentráty, což jsou důkladně promísené disperze pigmentů v základní nosné matrici. Obsah pigmentu v koncentrátu je obvykle 2 až 30 %, ale vyvíjejí se vyšší plnění, aby se zvýšila univerzálnost a přínosy z hlediska nákladů a výkonu. Během míchání jsou pigment i pryskyřice vystaveny vysokému namáhání, aby se podpořila důkladná disperze barviva. Smíchává se v přesně stanoveném hmotnostním poměru, známém jako „poměr uvolnění“, aby se dosáhlo požadované barvy a opacity v dávce koncentrátu nebo konečném produktu. Obecně je masterbatch vyrobena ze stejného polymeru, ve kterém bude později zpracovávána, ale s vyšším indexem toku taveniny, aby se podpořilo rovnoměrné míchání. Koncentrát se dávkuje buď kontinuálně dávkovacím zařízením anebo diskontinuálně konkrétní hmotnost na jednu dávku a zařízení musí být schopno přeměnit

směs granulí na taveninu. Barevné čmouhy se vytváří, pokud roztavení není rovnoměrné nebo MB není dokonale rozdispergována do nosného polymeru [2].

Koncentráty se dodávají v kapalně nebo pevně formě. V pevně formě jsou ve formě granulí, krychliček nebo peletek. Obvykle se skládají z pigmentu a aditiv zapouzdřených v základním nosiči (polymeru, pryskyřice). Disperze a kontrola barev jsou vynikající, dobrá tekutost zaručuje snadné dávkování. Je ale nutné zajistit, aby nosič pigmentu a další složky koncentrátu nebyly více náchylné vůči odolnosti proti teplotě, světlu, základním fyzikálním vlastnostem a reologickým vlastnostem nosného pigmentu [2].

MB v kapalně formě mají mnoho výhod oproti pevným MB, ale jsou obvykle nákladnější. Na pigmenty se nemusí vynaložit tak velký tlak, aby byly dokonale rozdispergovány, někdy mohou být použity menší koncentrace, protože mají lepší kryvost. Nevyžadují velký manipulační prostor a výroba nezahrnuje předchozí tepelnou historii a odolnost vůči ní všech komponent. Nevýhodou je, že některé polymery nejsou schopny absorbovat vysoké procento kapaliny [2].

V současnosti je trend aplikovat multifunkční barevné koncentráty, které zlepšují požadované vlastnosti. To zvyšuje flexibilitu koncentrátu při uspokojování přání zákazníků a zároveň snižuje potřebu skladovat velké množství „jednofunkčních“ koncentrátů. Tyto masterbatche poskytují během procesu míchání jediný zdroj barvy a to eliminuje potřebu míchání během zpracování a poskytuje velmi přesné ovládání barev. Například při realizaci velkých konstrukčních dílů, kde proudění taveniny nemusí být rovnoměrné nebo kde zařízení není schopno zajistit rovnoměrné míchání, tyto MB nabízejí nejlepší způsob výroby barevně konzistentního dílu [2, 3].

Při výběru barviva pro konkrétní aplikace je potřebné vzít v úvahu určitá základní kritéria. Patří sem schopnost barviva poskytnout požadovaný barevný efekt a odolávat podmínkám při zpracování, a to, zda-li pevnost splňuje požadavky na konečné použití. Tudíž je při výběru barviva důležité zhodnotit, zda bude poskytovat požadovanou barvicí kryvost - samostatně anebo v kombinaci s jinými složkami/příměsemi. Na barvivo jsou kladeny dva důležité typy vlastností - ty, které se týkají zpracování a ty, které se týkají konečného použití. Nejdůležitější vlastnost je tepelná stabilita barviva. Musí odolat teplotám během výroby, ale také teplotám během dlouhodobého použití [2, 4].

Další důležitou vlastností barviva je jeho stálost migrace související s rozpustností barviva v pigmentu. Nežádoucí migrací barviva je tzv. krvácení a vykvétání. Krvácení je difúze pigmentu z barevného polymerního filmu směrem k povrchu a uvolnění pigmentu do rozpouštědla či jiné složky (hnací síla je koncentrační gradient). Vykvétání je migrace barvy, rekrystalizace a tvorba prachového povlaku na povrchu polymeru, hnací síla není jasně známá. Krvácení je zapříčiněno špatnou stálostí vybarvených výrobků v rozpouštědle, vykvétání je důsledek špatné stálosti v otěru [2,4].

Důraz je kladen i na světelnou stálost barviva, nedostatečná stálost se projevuje ve formě blednutí, v případě některých barev naopak tmavnutí. Rychlost změny barvy závisí na chemické struktuře barviv, na koncentraci v dané části a její tloušťce [2, 4].

Nedílnou součástí je i kompatibilita barviva. Posuzuje se na základě snadnosti, s níž se smíchá s nosnou pryskyřicí za vzniku homogenní hmoty, a aby nebyla degradovaná pryskyřicí. Ve vztahu k funkčním vlastnostem produktu může nekompatibilita barviva ovlivnit mechanické vlastnosti, zpomalovat hoření, odolnost vůči povětrnostním vlivům, chemikáliím a UV záření, tepelnou stabilitu polymeru prostřednictvím interakce barviva s polymerem a jeho přísadami [2].

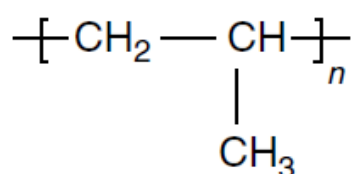
2 POLYMERNÍ MATERIÁL

Polymerní materiály (polymery) jsou chemické látky složené ze základní jednotky (meru), která se mnohonásobně opakuje (poly). Jejich častou devizou je široká škála vlastností, kterou lze ovlivnit různými přísadami, jako jsou stabilizátory, UV absorbéry, retardéry hoření, změkčovadly, pigmenty atd. Specifikace vlastností je také dána předpokládaným použitím konečného výrobku. Pro tuto práci byly vybrány dva polymerní materiály - polypropylen a měkčené PVC.

2.1 Polypropylen PP

2.1.1 Vlastnosti

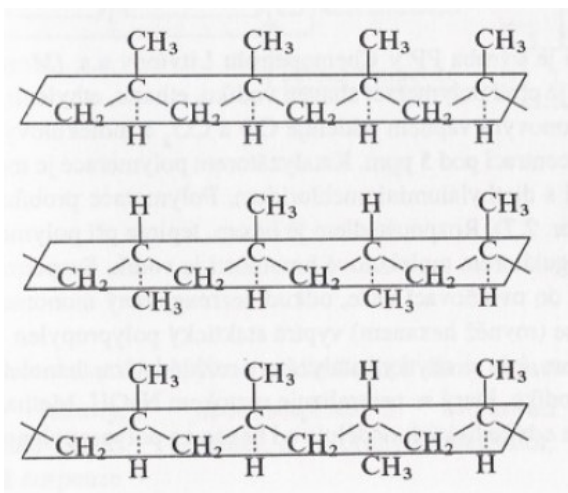
Polypropylen je už několik let po sobě nejpoužívanějším polymerem na světě, patří mezi komoditní polymery díky jeho širokému použití. Jeho vlastnosti jsou podobné polyetylenu, a proto je s ním často porovnáván. Je to krystalický polymer, který dosahuje stupně krystalinity 60 až 70 %. Při výrobě se upřednostňuje izotaktický PP, jehož metylové skupiny se ukládají na stejné straně roviny. Komerční homopolymery jsou z 90 až 95 % izotaktické (zbylé ataktické a syndiotaktické) Míra izotakticity je určována dle tzv. „indexu izotakticity“ - určuje, kolik procent polymeru je nerozpustných v heptanu. Izotaktický PP je v podstatě lineární s uspořádanými molekulami polypropylenu v polymerním řetězci [5,6].



Obr. 1: Strukturní vzorec PP [6]

Krystalizuje ve šroubovicové formě se třemi monomerními jednotkami na jednu otočku šroubovice v důsledku sférické překážky z poměrně objemových metylových skupin. Čím vyšší je stupeň izotakticity, tím vyšší je stupeň krystalinity, a tím je i vyšší teplota měknutí, tuhost, pevnost v tahu, modul a tvrdost a je neprůhledný. Čistý izotaktický PP má bod tání 176 °C, ale obchodní produkty mají rozmezí od 160 °C do 170 °C. Vyšší teplota měknutí dovoluje použití při vyšších teplotách, odolává vroucí vodě (dlouhodobá aplikační teplota je 100 °C) a mnoha operacím s parní sterilizací (krátkodobě lze použít teplotu do 135 °C).

Nevýhodou PP je menší odolnost proti mrazu a proto je vhodné ho používat nad 10 °C, pro modifikované typy je teplota použití možná od – 7 °C. Při větší povětrnosti podléhá rychlejší oxidaci a nestabilizované produkty podléhají degradaci na slunci již po několika týdnech (křehnutí a praskání). Tato nestabilita je způsobena terciálními atomy uhlíků. Stabilitou PP se může pomoci absorbérů UV- záření, tepelných stabilizátorů a antioxidantů prodloužit životnost skoro na 5 let [5,6].



Obr. 2: Stechiometrická struktura polypropylenu- izotaktický (preferovaný), syndiotaktický a ataktický [5]

Prozatím se jeví nejúčinnější použití sazí jako stabilizátoru proti atmosférickému stárnutí, už přídavek 2,5 % zvyšuje životnost na povětrnosti na 6 let a více. Má nižší hustotu než PE (0,90 až 0,92 g/cm³) a má nepolární strukturu. Typické pro nepolární polymery jsou vynikající elektrické a izolační vlastnosti a chemická odolnost. PP bobtná v ketonech a esterech a při teplotách nad 80 °C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících [5,6].

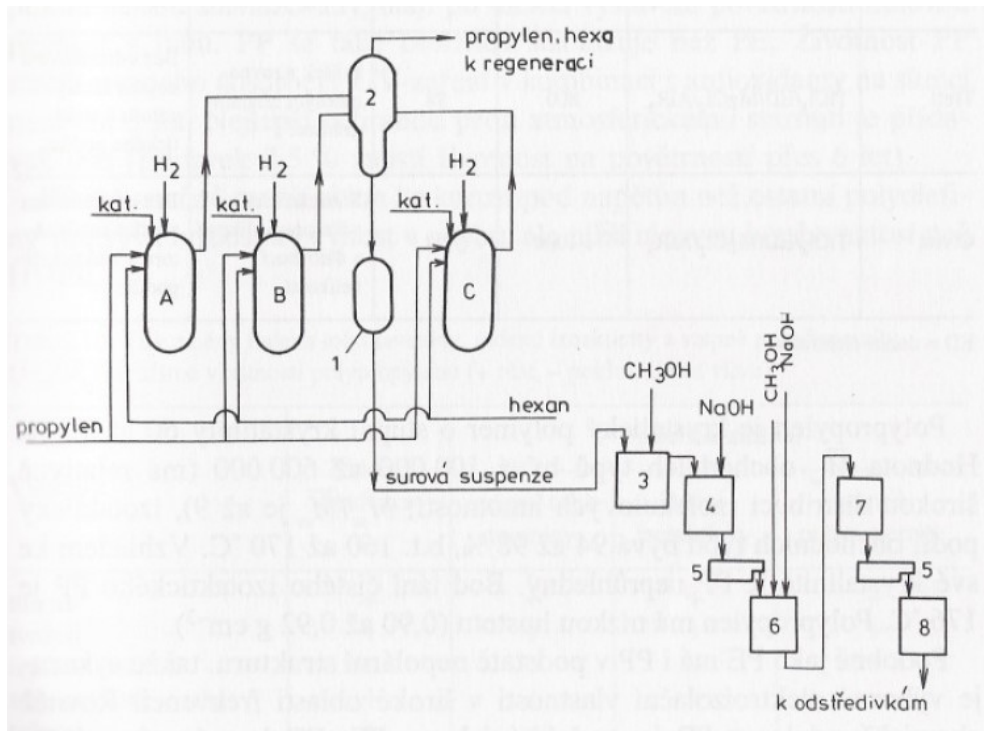
2.1.2 Výroba

Původní výroba byla radikálovou nebo kationtovou polymerací. Vznikl nízkomolekulární ataktický produkt s měkkým, parafinickým až blátivým charakterem. V roce 1954 Giulio Natta zjistil, že lze připravit vysokomolekulární polymer s pravidelnou strukturou, s vysokým bodem tání a také s dobrými mechanickými vlastnostmi. Tohoto pokroku v před bylo docíleno použitím katalyzátorů Zieglerova typu. Vznikl produkt velmi podobný HDPE, ale i přesto se v určitých vlastnostech liší. V současnosti se používají tři typy výrob polymeru, a to v suspenzi, v plynné fázi a v roztoku [5,6].

2.1.2.1 Suspenzní polymerace

Proces výroby polymerace v suspenzi probíhá v kapalném uhlovodíku jako rozpouštědlo (hexan, heptan). Polymerace se provádí v míchaných nebo kontinuálních reaktorech. Vysocce čistý propylen (> 99,5 %) se přivádí do reaktoru obsahujícího rozpouštědlo a součástí je i katalyzátor v pevné fázi (dnes modifikované Ziegler-Natta katalyzátory). Reakce probíhá při teplotě 50 až 80 °C a tlaku 5 až 20 atmosfér. Vyroběný krystalický polymer je nerozpustný a tvoří jemně rozmělněnou zrnitou, pevnou látku obklopující tuhé částice katalyzátoru. Přidává se monomer, dokud suspenze nedosahuje 20 až 40 % pevných částic. Doba polymerace se pohybuje od několika minut až několika hodin v závislosti na koncentraci a aktivitě katalyzátoru a specifických reakčních podmínkách. Distribuce molekulové hmotnosti je řízena přidáním vodíku. Suspenze PP vstupuje do uvolňovací věže, kde se odděluje monomer a recykluje se. Velká část rozpouštědla, rozpuštěného katalyzátoru a ataktického polypropylenu se odstředí. Krystalický polymer se čistí parní destilací, následuje filtrace a centrifugace a dále se polymer suší. Ziegler - Natta katalyzátory mají účinnost řádově 15 kg vyrobeného PP na gram přechodového kovu katalyzátoru. Zbytkový katalyzátor má nepříznivé účinky na degradaci, barvu a světelnou stabilitu a pro jeho odstranění se používá extrakční proces. Použitím nejmodernějších katalyzátorů s vysokou účinností lze dosáhnout výtěžku až 3000 kg PP/ g kovu. Použitím těchto katalyzátorů se dostaneme na 3 ppm zbytkového kovu, který není nutný odstraňovat. Tento krok neodpadá pro výrobky vyráběné staršími katalytickými systémy Ziegler [5,6].

Touto technologií vyrábí PP firmy Shell, Phillips a El Paso a výhodou této technologie je, že polypropylen se snadno polymeruje ve velkém objemu, čili v samotném kapalném monomeru. Celý systém pracuje v míchaných nebo smykových reaktorech. V obou případech je kapalný propylen nepřetržitě dávkován do polymerizačního reaktoru společně s katalytickým systémem s vysokou aktivitou a vysokou stereospecifitou. Teplota polymerace se pohybuje v rozmezí 45 až 80 °C a s tlakem 1,7 až 3,5 MPa pro udržení propylenu v kapalně fázi. K regulaci hmotnosti se používá vodík. Polymerní suspenze (cca 30 až 50 % pevných látek v kapalném polymeru) je kontinuálně vypouštěna z reaktorů do uvolňovací věže, která obsahuje ukončovací činidla. Tato technologie se může použít i pro výrobu blokových kopolymerů propylenu a etylenu [5,6].



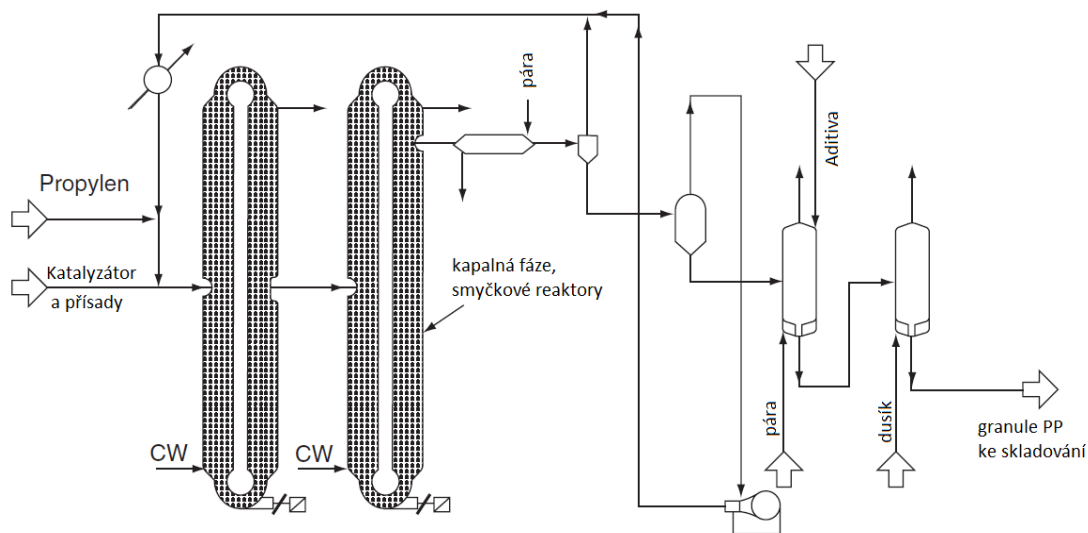
Obr. 3: Výroba PP dle licence firmy AMOCO [5]

Na obrázku 3 výše je znázorněna technologie PP v Chemopetrolu dle licence firmy AMACO, kde se z propylenu nejprve destilací odstraní etan, etylen a propan a dále pak voda. Katalyzátorem je modifikovaný chlorid titanitý s diethylaluminiumchloridem. Rozpouštědlem je hexan. Používají se tři reaktory a v uvolňovací věži je oddělen hexan s monomerem k recyklaci a vypírá se ataktický PP. Suspenze pokračuje do deaktivátoru, zde se rozkládá katalyzátor metanolem na alkoholáty Ti a Al a HCl (g), který se neutralizuje NaOH. Zbytek metanolu se oddělí dekantací a v odstředivkách se oddělí hexan. Vzniklý polypropylenový prášek se suší ve fluidní sušárně [5].

2.1.2.2 V plynné fázi

Tento proces používá spirálový nebo dvojitéspirálový reaktor pro míchání polymerního lože. Chlazení lože je udržováno kontinuálním vstřikováním čerstvého propylenu s vysokou čistotou v kapalném nebo částečně zkapalněném stavu do reakční zóny. Nezareagovaný propylen je odváděn během polymerace vrchem reaktoru, kondenzuje a znovu se vstříkuje do reaktoru s čerstvým propylenem. Odpařený nezareagovaný propylen absorbuje teplo polymerace a zvyšuje intenzitu míchání pevných polymerních částic s plynnou fází. Výhodou této technologie jsou ekonomicky atraktivní energetické náklady a dostatečně vysoký výtěžek polymeru na jednotku katalyzátoru. Přestože výrobky obsahují poměrně

vysoké titanové a hliníkové zbytky, jednoduchou povrchovou úpravou během paletizace se redukuje aktivní chloridy na neškodnou úroveň [5,6].



Obr. 4: Technologie v plynné fázi [6]

Bez ohledu na použitý výrobní proces, musí být PP stabilizován, aby se zabránilo degradaci. Obecnou praxí je dávkování malého množství stabilizátoru do polymeru před prvním vystavením vyšších teplot při sušení nebo před dlouhodobým skladováním. K podpoření stabilizace polymeru se také využívá inertní atmosféry plynu, např. dusíku. A i při závěrečné peletizaci se do polymeru přidávají stabilizátory maximálně do 1 % [5,6].

2.1.2.3 Katalyzátory

Při výrobě PP je nutné použít katalyzátory. V posledních 50 letech došlo k vývoji těchto katalyzátorů a je k dispozici několik odlišných „generací.“ Nejpoužívanější komerční katalyzátor tzv. **první generace** je chlorid titanitý. Připraví se jednoduchou redukcí $TiCl_4$ s alkylalumiinem za vzniku hnědého (β) $TiCl_3$, který se zahřeje, aby se převedl na stereospecifickou fialovou (γ) formu.

Zlepšené nebo také katalyzátory **druhé generace** byly vyvinuty v 70. letech. Jedná se o $AlCl_3$ nebo $AlEtCl_2$. Tento katalyzátor rekrystalizuje nebo se absorbuje na katalyzátoru $TiCl_3$. Odstraní se použitím dialkyléterů. **Třetí generace** katalyzátorů je objevena o deset let později a jedná se o průlom ve vývoji jejich použití - jsou na nosiči. Jde o kombinaci $TiCl_4$ se speciálně připraveným $MgCl_2$. Komerčně dostupný

MgCl_2 se převede na „aktivní MgCl_2 “ působením aktivačních činidel, což jsou donory elektronů (Lewisovy báze), např. ethylbenzoát nebo diisobutylftalát. Ty se také používají ve spojení s kokatalyzátorem (trialkylalumiinem) jako „činitel pro kontrolu selektivity“ [5-8].

Rozdíl mezi katalyzátory první a třetí generace je drasticky vyšší v jejich aktivitě, kdy dojde k 100 násobnému navýšení efektivity polymerace (z 15 kg PP/ g Ti na 1500 kg PP/ g Ti) a navíc stereospecifičnost umožnila plné využití výhod polymerace bez rozpouštědla, ale také podstatné zjednodušení suspenzního procesu. Naopak nejsou vhodné pro technologii v plynné fázi [5-8].

Katalyzátory **čtvrté generace** mají největší přednost v řízené morfologii, která je činní vhodnými pro všechny komerční polymerizačními procesy. Jsou to jediné katalyzátory vhodné pro plné využití výhod polymerace bez rozpouštědel včetně polymerace v plynné fázi. Mají pravidelný tvar (kulovitý, krychlový nebo válcový) jako jednotlivé částice nebo seskupení částic a jsou charakterizovány velmi úzkou distribucí rozměrů s minimálními jemnými nebo hrubými částicemi. Díky specifikaci tvaru katalyzátoru (např. kulovitý tvar) dojde k předspecifikaci tvaru polymeru (taktéž kulovitý tvar)- přejímá ho a odpadá následná úprava jako je peletizace apod. Z ekonomického hlediska jsou velmi atraktivní z důvodu vynechání náročné vytlačovací energie. Nevýhodami jsou obtížnost dávkování homogenních aditiv/stabilizátorů, ztráta možnosti modifikace molekulových hmotností pomocí extrudéru a skutečnost, že tento postup produkuje částice menší velikosti, než jsou preferovány v průmyslu, protože příliš velké částice nemohou být během polymerace udržovány v suspenzi. Ale i zde již došlo k modifikaci katalyzátoru [5-8].

2.1.3 Použití

PP se zpracovává stejnými technologickými procesy podobně jako PE, tj. vstřikování, vyfukování, výtlačné vyfukování, lze lisovat z granulí, ale na rozdíl od PE se široce využívá k výrobě vláken. Vytlačované výrobky se zpracovávají při teplotě od 200 °C až do 270 °C na trubky, desky a fólie. Desky a bloky lze lisovat z granulí v rozmezí teplot 180 °C až 220 °C. Desky a trubky lze spojovat svařováním polypropylenovým drátem, fólie se svařují sálavým teplem nebo tepelným impulsem. Trubky se používají v kanalizačních systémech a díky své chemické odolnosti i v chemickém průmyslu. Polypropylenové fólie našly využití jako obalový materiál. PP dílce můžeme v automobilovém průmyslu najít

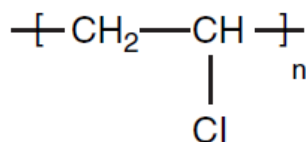
jako přístrojové desky nebo ventilátory. Spotřební průmysl nachází uplatnění v součástech do domácích spotřebičů jako je fén, vysavač či mixér. Sterilizační teplota se pohybuje v rozmezí od 121 °C do 135 °C, a proto se PP používá jako vhodný materiál na dílce injekčních stříkaček. Uplatnění je i pro zpěnovatelné typy PP, které se používají pro výrobu strukturních lehčených dílců. Mechanická vlastnost polypropylenových vláken je srovnatelná s polyamidovými vlákny, jsou elastická a schopná absorbovat deformační energii. Chemická odolnost PP vláken je předurčuje, aby odolal kyselinám i zásadám. Jejich nevýhodou je, že se špatně barví, ale i přesto se stříž z PP používá při výrobě potahových a dekoračních látek, technických tkanin, ale i koberců a všívaných a vpichovaných podlahovin. Zefektivnění a modifikování výroby polypropylenů dokazuje širokou škálu aplikací [5,6].

2.2 Polyvinylchlorid PVC

2.2.1 Vlastnosti

V porovnání s PP je PVC amorfni termoplastický polymer. Sloučeniny PVC se vyrábějí v širokém spektru, což ztěžuje generalizaci jejich vlastností. Mechanické vlastnosti jsou silně ovlivněny typem a množstvím změkčovadla. V menší míře plniva ovlivňují fyzikální vlastnosti. Vyrábí se ve formě bílého prášku, který ho limituje a nelze např. z něho stanovit index toku taveniny. Je nerozpustný ve vodě, v olejích a odolává koncentrovaným anorganickým kyselinám a zásadám. Je lehký a silný. Odolává ohni. Teplota skelného přechodu je 80 °C, proto se mohou výrobky z neměkčeného polymeru krátkodobě používat do teploty 75 °C. Dlouhodobé použití je 60 až 65 °C. Kolem 80 °C začíná PVC měknout. Nad 100 °C povolna dochází k dehydrochloraci, v řetězci vznikají dvojně vazby, které jsou náchylné k další degradaci polymeru. Vlastnosti PVC jsou ovlivňovány jeho viskozitou, která se značí jako K-hodnota. Tato hodnota dělí PVC pro použití na tvrdý typ (K=56-65) a měkčený typ (K=70-80). Tvrdé PVC je tuhý materiál, zatímco měkké PVC je při vysokém zatížení tvrdé, pružné a dokonce i gumové. Poměrně vysoký obsah změkčovadla je nezbytný k dosažení významného zlepšení nárazové pevnosti. Pokud je obsah menší, než 20 %, není podstatný rozdíl mezi oběma typy. Měkčený typ se lépe zpracovává, tvrdý je na tom o poznání hůře. I mechanické vlastnosti se mezi oběma typy liší, s rostoucí K-hodnotou se zvyšují. Díky těmito dvěma rozdílným typům PVC lze vyrobit výrobky od měkkých, ohebných až po tvrdé a pevné. PVC je dobrý elektrický izolátor v širokém rozmezí frekvencí, ale nad

teplotou skelného přechodu je jako izolátor omezen na aplikace s nízkou frekvencí. Objemová schopnost se snižuje se zvyšujícím se množstvím změkčovadla. Kvůli 57%nímu obsahu chloru je výborný retardér hoření [5,6].



Obr. 5: Vzorec PVC [6].

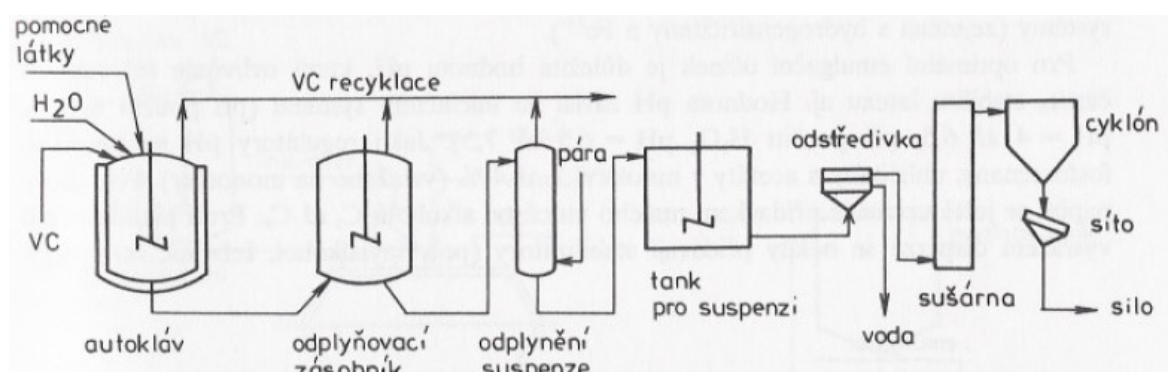
Další označení, které se v praxi používá, je ISO viskozitní číslo pro charakterizaci molekulové hmotnosti. Nejběžnější PVC, které se používá, má číslo ISO 125. Typické ISO číslo pro PVC použité pro potrubí je 105, 85 až 95 se používá pro tuhé desky a 70 je pro vstříkovací hmoty. Toto označení už je ale více odborné. U komerčních PVC jsou hlavní rozdíly v charakterizaci částic, tj. ve tvaru, velikosti a pórovitosti. Tyto rozdíly významně ovlivňují chování polymeru při zpracování. PVC je tuhý materiál s omezenou tepelnou stálostí a s tendencí přilnout ke kovovým povrchům při zahřátí. Z těchto důvodů je nutné polymer smíchat s dalšími složkami, aby vznikly užitečné produkty. Obsahuje následující složky nebo jejich kombinace - stabilizátory, plastifikátory, plniva, maziva, pigmenty a pomocné prostředky pro zpracování. Příležitostně se používají i modifikátory nárazu, zpomalovače hoření (ty už častěji), optická bělicí činidla a nadouvadla. Mnoho pigmentů je už komerčně dostupné pro barvení PVC. Nároky na pigment a jeho odolnost jsou ovlivněny nejen tím, zdali je schopen odolat procesním podmínkám, ale také jeho vlivem na stabilizátory a maziva a také na jeho konečném použití, jako je např. elektrická izolace [5,6].

2.2.2 Výroba

Vinylchlorid polymeruje velmi snadno a za různých podmínek - radikálovým a aniontovým mechanismem. Průmyslová výroba využívá radikálový mechanismus a volí se mezi suspenzní, emulzní nebo blokovou polymerační technikou. Radikálová polymerace se díky snadnému homolytickému štěpení vazby C – Cl vyznačuje vysokou hodnotou přenosové konstanty na monomer v řádech 10^{-3} . Polymerační stupeň se ovlivňuje polymerační teplotou, eventuálně přidavkem přenašeče [5,6].

2.2.2.1 Suspenzní polymerace

Průmyslová výroba využívá nejčastěji suspenzní techniku. Pracuje se diskontinuálním způsobem v nerezových reaktorech. Intenzivním mícháním se rozptýlí monomer ve vodě s ochranným koloidem (polyvinylalkohol, ve vodě rozpustné deriváty celulózy nebo želatina). Jako iniciátory reakce se používají peroxidy rozpustné v monomeru (dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid aj.). Hodnota pH se nejčastěji upravuje pomocí Na_2HPO_4 . Polymerace probíhá při konstantní teplotě, která ovlivňuje hodnotu molekulové hmotnosti. Celý proces probíhá v inertní atmosféře. Teplota polymerace se pohybuje od 45 do 75 °C, tomu odpovídají tlaky 0,5 až 1,4 MPa a reakční čas je 8 až 14 hodin. Pokles tlaku neodpovídá průběhu reakce, a proto se polymeruje do konverze 75 až 90 %, při 50 °C a tlaku 0,07 až 0,13 MPa, aby vznikaly produkty s pórovitým jádrem dobře žlatinující se změkčovadly. Celý systém se následně odplyní a unikající monomer z měkkých částic vytvoří pórovitou strukturu [5].



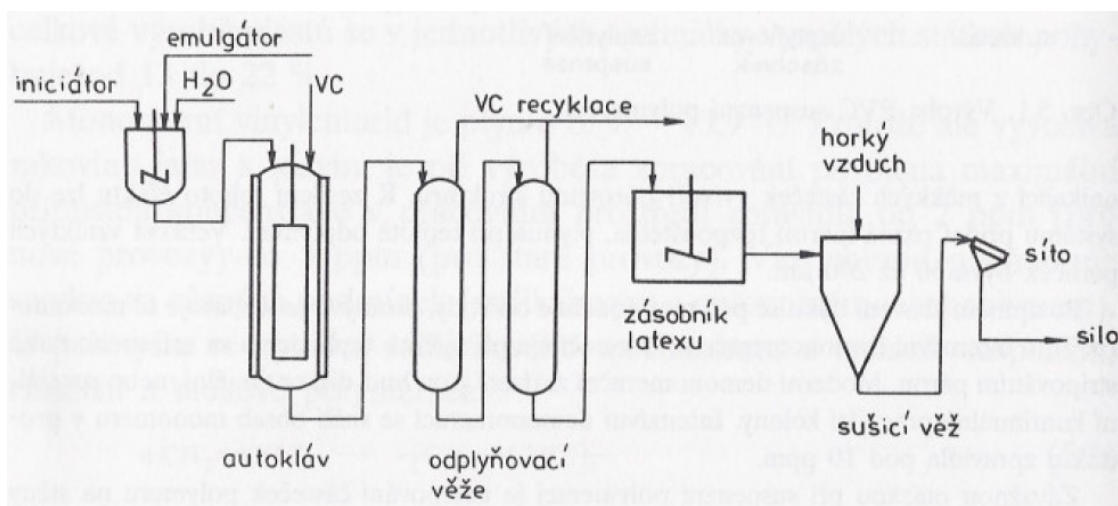
Obr. 6: Orientační schéma suspenzní polymerace PVC [5]

Efekt lze zesílit přidáním inertních rozpouštědel, která se zplynují při teplotě odplynění systému a velikost perliček se pohybuje 50 až 200 μm . Po odtlakování se polymer zbavuje vody, promývá a odstraňuje zbylý monomer. Pro lepší účinek demonomerace se pracuje při vyšší teplotě a za sníženého tlaku stripováním párou. Produkt obsahuje max. 10 ppm monomeru. Obrovskou nevýhodou této technologie bylo nalepování částic polymeru na stěny reaktoru, které se musely čistit po každé šarži. Pokud prošly i druhou polymerací, vznikaly tvrdé, těžce zpracovatelné hrudky. Proto se s ohledem na zdraví pracovníků (výskyt rakoviny jater) začaly používat obrovské autoklávy (s malým počtem ventilů pro možný únik monomeru) s hladkými stěnami a stabilním, mechanickým, čistícím zařízením. Dalšímu nalepování se dá předejít použitím speciálních přísad, změnou proudění v reaktoru a volbou iniciátoru, a tak se čistící operace prodlouží až na 10 šarží za sebou. Např. pou-

žitím peroxydikarbonátů jako iniciátorů se zamezuje tvorbě těchto krust. Modifikací této technologie nabývá jejího rozšíření v průmyslu a produktem je čistší a snáze zpracovatelný polymer oproti dříve všeobecně rozšířené emulzní polymeraci [5].

2.2.2.2 Emulzní polymerace

Při emulzní polymeraci se vinylchlorid emulguje ve vodě obsahující emulgátor, iniciátor a stabilizátor emulze. Používá se voda destilovaná nebo měkčená. Hmotnostní poměr vody k monomeru se pohybuje v rozmezí 60 až 80 : 40 až 20. Dávka emulgátoru odpovídá 1 – 2 % hmotnosti polymeru. Vysoké nároky jsou kladeny na výběr emulgátoru, který zlepšuje výrobu a zpracování produktu a určuje i dosažitelnou koncentraci vzniklého latexu. V praxi se používají alkylarylsulfonany, sulfchlorované alakny, alkylsulfonany a jiní [5,6].



Obr. 7: Schéma emulzní polymerace PVC kontinuální [5]

K iniciaci se volí peroxid vodíku, peroxodisíran draselný a jiné redoxní systémy (hlavně hydrogensířičitany a Fe^{2+}). Optimální emulgační účinek ovlivňuje hodnota pH, která také ovlivňuje velikost částic, stabilitu latexu aj. Zvolená hodnota pH závisí také na iniciačním systému, např. pro $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ je $\text{pH} = 4$ až $6,5$ a pro H_2O_2 $\text{pH} = 6,5$ až $7,5$. Používají se regulátory pH v množství 2 až 4 % na monomer, např. fosforečnany, uhličitany nebo acetáty. Navíc se upravuje povrchové napětí přidávkem malého množství alkoholů C_5 až C_8 a proti předčasnému vysrážení disperze se přidávají stabilizátory (škrob, želatina, polyvinylalkohol). Polymerace probíhá při teplotách v rozmezí 20 až 60 °C, tlacích 0,3 až 0,8 MPa diskontinuálně v horizontálních rotačních autoklávech po dobu 1 až 2 hodiny, nebo častěji kontinuálně ve svislých reaktorech. Roztok emulgátoru, iniciátoru a monomeru se kontinu-

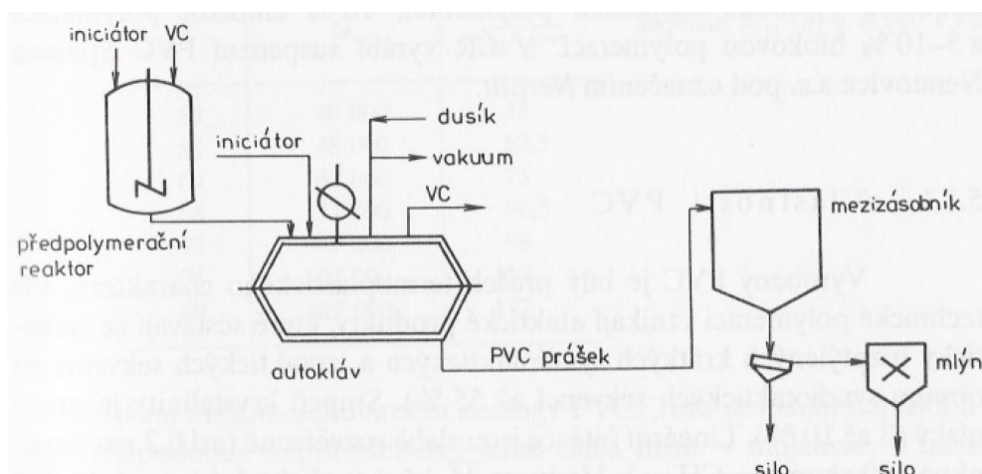
álně dávkuje do autoklávu s míchadlem a chladícím pláštěm. Polymerující směs postupně prochází reaktorem. Na dně reaktoru se kumuluje latex, který se plynule odebírání. Obsahuje 40 až 50 % sušiny a do 10 % monomeru. Volný monomer se odstraní odplyněním ve zvláštních odplyňovačích, v nichž se latex nejprve smísí s vodní párou a pak se zbavuje tlaku. Největší problém při odplynění je sklon latexu k pění. Jakmile se přidá stabilizátor, polymerní latex se dále zpracovává [5,6].

Nejčastější zpracování PVC latexu je rozprašování v horkém vzduchu v rozprašovacích sušárnách, produktem je PVC v podobě bílého prášku. Vlastní latexové částice mají kulovitý tvar o velikosti 0,1 až 2 μm . Dle způsobu sušení se částice spojují v sekundární o velikosti 10 až 150 μm . Rozprašovacím sušením zůstává v produktu emulgátor i zbytky solí a tudíž vzniká produkt s nižší transparentí a horšími elektroizolačními vlastnostmi. Stejně kvality se dosáhne i použitím izolace produktu na sušících válcích. Proto je emulzní produkt PVC méně kvalitní než produkt vyrobený suspenzní polymerací. Další možnost jak získat polymer z latexu je koagulací roztokem síranu hlinitého, následným promytím a vysušením. Získáme čistý produkt, ale méně ekonomickou cestou [5,6].

2.2.2.3 Bloková polymerace

Staro-nová technologie zavádějící se do průmyslové výroby v poslední době. Byť je tato technologie investičně a provozně nejvýhodnější, byly velké obtíže ve zvládnutí odvodu tepla, což se podařilo zvládnout až v posledních letech. Vyrábí se produkt s minimálním obsahem nečistot. Polymerace probíhá bez přítomnosti rozpouštědla a vyrobený produkt je nerozpustný ve svém monomeru. Už při konverzi 15 až 20 % se zbylý monomer úplně absorbuje do vytvořených zrn PVC, ve kterých probíhá další polymerace. Dle postupu firmy Pécheney – Saint Gobain se pracuje dvoustupňově pro zajištění kontroly velikosti vznikajících částic polymeru. V prvním stupni probíhá polymerace monomeru do konverze asi 10 % ve vertikálním autoklávu. Vzniklá polymerní zrna určují velikost zrn produktu a jeho sypnou hmotnost. Pro dosažení konverze 10 % - tzv. *polymerace do mrtvého bodu*, se používají speciální iniciátory, jejichž účinnost trvá právě do tohoto bodu. Ve druhém stupni se ještě kapalná směs převede do horizontálního autoklávu se spirálovými míchadly o objemu až 25 m^3 , přidá se druhý nízkoteplotní iniciační systém a za pomalého míchání se polymeruje při teplotě -10 až -20 $^{\circ}\text{C}$ a do konverze 80 až 85 %. Polymerační teplo se odvádí stěnami reaktoru, chladícím pláštěm a také kondenzací odpařeného vinylchloridu a

jeho zpětným dávkováním do autoklávu. Nejnovější vylepšení bylo provedeno tak, že se 2. stupeň uskutečňuje ve speciálním vertikálním autoklávu se dvěma nezávisle poháněnými míchadly (jednodušeji se čistí) a kde produktivita dosahuje přes 400 t na 1 m³ objemu autoklávu ročně. Splnění velmi nízkého obsahu monomeru je zajištěno intenzivním odplyněním přímo v autoklávu, provádí se zvýšením teploty při současné redukci tlaku. Tento zbytkový obsah závisí na pórovitosti PVC, tlaku, teplotě a odplyňování. Polymer zbavený monomeru se odvádí z autoklávu a třídí se proséváním. Odpadá filtrace, resp. odstředování a sušení, které je nutné při suspenzní polymeraci. Produktem technologie je nejčistší PVC o vysoké sypné hmotnosti, úzké distribuci velikosti zrn (60 až 150 μm) a vysoké pórovitosti, což má značné praktické výhody oproti předchozím postupům [5,6].



Obr. 8: Schéma blokové kontinuální polymerace PVC do úplné konverze [5]

2.2.2.4 Pomocné látky pro zpracování PVC

100 % PVC prakticky neexistuje, obsahuje další pomocné látky pro jeho lepší zpracování a stabilizaci. Používají se stabilizátory, které brání odštěpování HCl. Mají několik mechanismů, fungují jako akceptor HCl, jako antioxidant, jako absorbér UV záření nebo tak, že se vážou na dvojnou vazbu vzniklou odštěpením HCl. Používají se organické i anorganické látky. Příkladem organického typu jsou kovová mýdla Ba, Ca nebo Zn, organické dusíkaté sloučeniny nebo organocínicité sloučeniny. Ve složení PVC najdeme i tzv. **kostabilizátory**, mezi které patří organofosfity nebo epoxidovaný sójový olej. Použití těchto stabilizátorů je nezbytné pro termoplastické zpracování PVC. Dále se používají látky na ochranu proti slunečnímu záření, např. modifikované benzofenony a benzotriazoly. Tvrdé PVC pro své zpracování nutně potřebuje maziva. Zlepšují tokové vlastnosti a přesné tvarování. Požívají

se kovová mýdla, hlavně stearan vápenatý a různé vosky. Dále se používají změkčovadla, která ovlivňují vlastnosti i zpracování, např. estery kyseliny ftalové a fosforečné a chlorované parafiny [5,6,9].

2.2.3 Použití

Polyvinylchlorid je třetí nepoužívanější, komoditní polymer na světě. Jeho rozsah použití se pohybuje od stavebnictví, přes hračky až k obuvi. Tvrdý typ se používá na trubky a tvarovky, jako střešní krytina. Okenní rámy a potrubí nekoroduje a je nepropustné. Používá se jako imitace dřeva, počáteční náklady a instalace jsou příznivé z ekonomického hlediska. Specifickou aplikací jsou sedací lavice na stadionech, okenní kování, nástěnné obklady a oplocení. Láhve mají lepší čistotu, odolnost vůči oleji a bariérové vlastnosti než polyetylenové. V porovnání se sklem je lehčí, méně křehký a má lepší flexibilitu při návrhu. Pytle vyrobené výhradně z PVC umožňují skladování hnojiv a jiných produktů ve venkovním prostředí [5,6].

Použití měkkého typu se preferuje na izolaci kabelů a drátů, jako fólie a „plechy.“ PVC má velkou odolnost jak pro nosiče stejnosměrného proudu, tak i nízkofrekvenčního střídavého proudu. Dále se používá na výrobu podlahové krytiny, kůže, trubek i profilů, vstřikovacích forem a laminátů. Pokud je laminována tenká vrstva měkkého PVC na kovový plech, vznikne dostatečně pevná vazba a takto vzniklý materiál může být řezán nebo děrován bez rozdělení vrstev. Tento materiál se používal k výrobě krycích skříní, např. psacích strojů. Kůže z PVC slouží na výrobu dámských kabelek, čalounictví, závěsy do koupelny apod. Omyvatelné tapety obsahují krom PVC i papír. Speciální typy se používají na aplikace pro povrchovou úpravu kovů, např. skládací židle. Kalandrované fólie se používají na výrobu nepromokavého oblečení a plen. Dále se z něho vyrábí plážové oblečení a obuv, ale i běžná obuv a podešve bot, kde vykazuje vynikající odolnost proti oděru. Produkty jsou i hračky, těsnění, rukavice a prostředky protikoroze ochrany. PVC lepidla našla uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích [5,6].

3 PLNIVA

3.1 Oxid titaničitý TiO_2

Oxid titaničitý je anorganický, bílý pigment. Slangově se mu říká titanka. Je to nejstabilnější sloučenina kyslíku a titanu díky ideální elektronové soustavě obou prvků. Nejznámější ruda titanové běloby je ilmenit. Ruda je pojmenována podle místa objevu - Ilmenké hory nacházející se v jižní části pohoří Ural. Často je nesprávně nazýván jako titanát (titaničitan) železnatý, ale jeho správný název je trioxid železnato-titaničitý. I když se ilmenit zapisuje jako FeTiO_3 , v tomto složení může existovat pouze na Měsíci, kde není volný kyslík. Na Zemi mluvíme o podvojném oxidu $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ s obsahem 30 až 70 % dle naleziště. Mimo těchto dvou oxidů obsahuje i oxidy Si, Mn, Al, Mg, Cr, V, Al, Ca, P, Ni, Nb, aj. Proto je vhodnější ho pojmenovat jako ilmenitová ruda [1,10,11].



Obr. 9: Krystal ilmenitu [10]

Ilmenit je tmavě šedý až černý minerál, neprůhledný, nevýrazně lesklý, na lomných plochách kovově lesklý a má černošedý vryp. Je chemicky velmi odolný, podléhá však zvětrání a to způsobuje vznik oxidů, ale mnohdy za účelem zvýšení obsahu titanu na úkor rozpustného železa [1,10,11].

Vyskytuje se ve dvou krystalových modifikacích - tetragonální (anatas a rutil), odlišujících se navzájem jiným poměrem os, a romboedrická (brookit). Ale pouze anatasová a rutilová forma má pigmentové vlastnosti a je významná pro pigmentářské účely [1,10-12].

Je charakterizován jako universální bílý pigment. Dle barevného vjemu (bílý, černý) ho zařazujeme do achromatického pigmentu, naopak barevné pigmenty charakterizujeme jako chromatické. Po chemické stránce jde o nejstabilnější sloučeninu titanu s kyslíkem [1,10,11].

3.1.1 Historie titanové běloby

Kolem roku 1870 se o první pigmentové využití sloučenin titanu pokusil Dr. John Overton v USA. Použil přírodní rutil, který pouze mlel a přidával do nátěrové hmoty pro ošetření námořních lodí. Odolnost proti slané vodě byla menší, než technické problémy při mletí s velmi tvrdým rutilem. Pro průmyslové využití byl zvolen titan. Prvním cílem bylo z ilmenitu vyrábět železo, ale to se ukázalo jako nepraktické. Výzkum se zaměřil na druhou složku - oxid titanu (od 1908) [13].

V této době byl v USA a v Norsku veden dvojí výzkum nezávisle na sobě. V USA to byli pánové A. Rossi a L. E. Barton a v Norsku pak Dr. Jebsen a prof. Furap. Již od počátku byl prvotní cíl využití oxidu titanu v nátěrových hmotách. Získané znalosti o pigmentových vlastnostech zaměřil vývoj na ekonomicky výhodnou průmyslovou výrobu. Přestože laboratorní testy trvaly zhruba šest let, první patent byl přihlášen v roce 1909 v Norsku. Roku 1914 započalo převádění do průmyslového měřítka a úspěchy z laboratorních testů pomohly v roce 1919 k vybudování výrobní s roční kapacitou 8000 tun pigmentu. Byla to pravděpodobně první továrna na světě na výrobu oxidu titaničitého. V této době týmy z USA a Norska navázaly spolupráci, výzkum se prohloubil a zefektivnil [13].

Technologie výroby spočívala v mechanickém čištění ilmenitu od příměsí minerálů jako magnetit a apatit. Získal se koncentrát s obsahem přibližně 44,5 % oxidu titaničitého, který se pomlel v kulovém mlýně a následně rozkládal koncentrovanou kyselinou sírovou. Meziproduktem výroby byly rozpustné sírany obou kovů, jejichž roztok se zahříval po dobu několika hodin k bodu varu. Došlo k hydrolýze síranu titaničitého na bílou sraženinu, která se odfiltrovala a promývala. Po vysušení vznikl další meziprodukt obsahující hydratovaný amorfni oxid titaničitý, malý obsah kyseliny titaničité a volné kyseliny sírové. Kalcinací se získal produkt s pigmentovými vlastnostmi. Následovalo mletí a třídění. Bohužel v té době

byla kalcinace hydratovaného meziprojektu prakticky neřiditelná. Bylo nezbytné přidat síran barnatý, které usnadnil řízení kalcinačního procesu a ekonomicky zlepšil výrobu. Důraz byl kladen na podmínky přípravu síranu barnatého, jelikož prosté mísení nebylo účinné. Musel být čerstvě vysrážený společně s oxidem titaničitým, proto se připravoval samostatně. Jeho sraženina se přidávala při hydrolyze, kdy se oxid titaničitý srážel na síran a poté byly obě sloučeniny společně odfiltrovány. Neoptimálnější bylo použití ekvivalentního poměru obou složek, tzn., že hmotnostní vyjádření v produktu bylo 26,5 % oxidu titaničitého a 73,5 % barytu. Tak vysoké množství barytu nevadilo, protože se často samotný používal jako bílý pigment. Tato směs se nazývala „standardní běloba“, ale vyráběla se i „extra běloba“, která obsahovala co nejmenší možný obsah síranu barnatého. Vyrobený pigment měl žlutý podtón. Předpokládalo se, že je to způsobeno ionty železa, ale pečlivý výzkum to vyvrátil. Způsobovala to rutilová struktura. K zamezení žloutnutí stačilo přidat malé množství fosforu během kalcinace. Výsledný produkt (anatas s barytem) byl dokonale bílý a brilantní [13].

Ve Francii byl údajně vyroben v roce 1924 s obsahem 98 – 99 % oxidu titaničitého. V tomto roce byl započat výzkum TB i v Československu [13].

První rutilová struktura TB byla vyrobena v Německu v roce 1939. Avšak některé prameny uvádějí, že ji mezi léty 1930 – 1933 vyrobil Dr. J. Srbek ze Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem. Taktéž patent z roku 1939 zaměřující se výrobou rutilu se odkazuje na pracoviště jako původce patentu Prahu, tehdy Protektorát Čechy a Morava. Podstatou je oddělená příprava hydrolyzačních zárodků. Roztok titaničité soli se neutralizuje za vzniku hydroxidu-oxidu titaničitého, který se peptizuje silnou minerální kyselinou (HCl). Podpoří se také výchozím rozkladem ilmenitu směsí kyselin sírové a fosforečné. Dle patentu jsou zárodky stabilní [13].

Dle amerického patentu z roku 1942 se rutilový typ vyrábí dvěma základními postupy. První možnost je hydrolyza roztoků halogenů titanu kalcinující přímo na rutil. Technologie je náročná na silně korozivní prostředí a separaci produktu hydrolyzy, neboť je velice jemný a prochází tkaninou filtru. Druhá možnost, tedy podstata patentu, je katalyzovat změnu fázové modifikace anatasu na rutil. Využívá se katalytického účinku např. orthotitanátu zinečnatého ($Zn_2TiO_4 \cdot TiO_2$), který při tepelném rozkladu nemění svou krystalickou strukturu. Dosažený účinek je už od 0,5 %, zajímavější výsledky jsou při 2 %. Optimalizace procesu je teplota 825 – 950 °C a doba kalcinace 3 – 6 hodin [13].

Chloridový postup je podstatně jednodušší po technologické stránce oproti sulfátovému způsobu výroby, a proto není třeba jej inovovat. V roce 1959 se započalo s průmyslovým využitím [13].

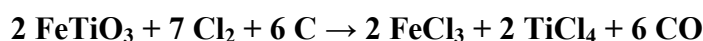
V České republice bylo několik provozů, které se zabývaly výrobou titanové běloby. První výrobní byla v Ústí nad Labem a byla provozována od roku 1923 až do roku 1964. Druhá výrobní byla v Ostravě provozována v letech 1940 až 1977. Poslední a v současnosti stále prosperující je továrna v Přerově fungující od roku 1968. Původní jméno továrny byly Moravské chemické závody, které se transformovaly na akciovou společnost Precheza. Titanová běloba má obchodní název Pretiox. Precheza a.s. pracuje se sulfátovým způsobem technologie, která také dominuje v celé Evropě. Podrobněji je popsána dále [13].

3.1.2 Výroba

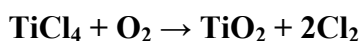
Pro výrobu oxidu titaničitého se celosvětově využívají dva druhy technologií. Jeden z nich je chloridový, kdy se k rozkladu používá plynný chlor a druhý je sulfátový, kdy se k němu používá kyselina sírová. Ve firmě Precheza a. s. se preferuje sulfátový způsob. Liší se od sebe jak použitím rozkladové suroviny, tak i výrobním zařízením.

3.1.2.1 Chloridový způsob

Vstupní surovina pro výrobu chloridovým způsobem je syntetický nebo přírodní rutil s obsahem 95 % TiO_2 , nebo obohacený ilmenit (struska) s obsahem 85 - 95 % TiO_2 . Princip výroby spočívá v chloraci rutilu (titanové rudy) v redukčním prostředí (ve směsi s koksem) a teplotě 800 – 1200 °C, kdy se připraví surový chlorid titaničitý dle rovnice:



Druhá rovnice je při použití obohaceného ilmenitu. Problémem je, že reakce je slabě exotermická. Je nutné dodat teplo a to je podpořeno přidávkem kyslíku. Musí být ale zachována redukční atmosféra. Vzniklá plynná směs se ochladí pro oddělení nepotřebných chloridů (přejdou do pevné fáze). Ochlazením pod 0 °C kondenzuje TiCl_4 , který se čistí frakční destilací. Čistý TiCl_4 se oxiduje kyslíkem při teplotě 900 – 1400 °C, dle následující rovnice:



Vzniklý oxid titaničitý je potřeba zbavit chlóru, dále se kalcinuje a vzniká neutrální oxid titaničitý s pigmentovými vlastnostmi [1,10,11].

Nevýhodou této technologie jsou vysoké materiálové nároky na zařízení (silné korozivní prostředí), vysoký obsah titanu (přírodní rutil, titanová struska) a získaný produkt je pouze rutilového typu. Naopak výhodou je jednoduchost celého procesu, produktem je pigment s vysokou čistotou, bělostí a stejnou velikostí částic [1,10,11].

3.1.2.2 Sulfátový způsob

Sulfátový způsob výroby upřednostňuje i Precheza a.s. a prozatím i celosvětově je tato technologie rozšířenější, i přesto že je vyvíjen tlak na výrobce, aby byli šetrnější k životnímu prostředí při likvidaci kyselého odpadu. Princip výroby spočívá v rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou za vzniku oxo - síranu titaničitého (techn. titanisulfát) a síranu železnatého dle rovnice:



V prvním kroku se převedou sloučeniny titanu do roztoku. Následně se oddělí velká část sloučenin železa, následuje hydrolýza, filtrace, kalcinace na produkt s pigmentovými vlastnostmi. Součástí výroby je i řada dalších nezbytných látek, které napomáhají během celého procesu. Výrobní proces je složen z následujících dílčích operací:

- a) Úprava ilmenitu,
- b) Rozklad ilmenitu kyselinou sírovou,
- c) Rozpuštění reakční hmoty a číření roztoku vzniklých síranů,
- d) Vylučování zelené skalice a její oddělování,
- e) Hydrolýza matečného louhu,
- f) Oddělení hydrolyzátu a jeho propírání,
- g) Kalcinace,
- h) Mletí a konečné úpravy pigmentu,
- i) Balení, skladování a expedice,
- j) Zpracování vedlejších odpadních produktů [1,10,11].



Obr. 10: Blokové schéma výroby titanové běloby [10]

3.1.2.2.1 Úprava výchozí suroviny

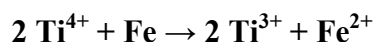
Ilmenit se skladuje na venkovní skládce, kde dosáhne až 5% vlhkosti. Proto se musí ilmenit, nebo jeho koncentrát vysušit. Vlhkosti se zbavíme nejčastěji v rotačních souproudých sušárnách s vestavbou. Před vstupem bývají opatřeny síty pro zadrž nežádoucího příliš velkého materiálu. Vysušená surovina (max. 0,5 %) se dále mele. Mletím se materiál homogenizuje, zvýší reakční plocha částic a podpoří se reakce s kyselinou sírovou. Mletí se provádí v kulových mlýnech s ocelovými koulemi. K rozemílání dochází třením a nárazy ocelovými koulemi. Ilmenit má tvrdost dle Mohse 5-6 a proto se ocelové koule velmi opotřebovávají a musí se často doplňovat, aby se udržel mlecí efekt na vysoké úrovni. Pomletý materiál je dopraven do třídiče, kde se hrubý podíl vrací zpět do mlýna a jemný podíl dopravuje k dalšímu procesu. Norma je maximálně 10 % částic větších jak 44 μm [1,10,11].

3.1.2.2.2 Rozklad ilmenitu

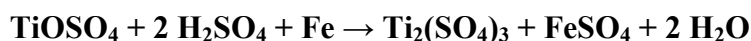
Pomletý ilmenit je rozkládán koncentrovanou kyselinou sírovou. I když je reakce exotermická, musí se zahřátím iniciovat. Tepelné iniciace se dosáhne zředěním koncentrované kyseliny startovací kapalinou (cca 25% kyselina sírová) a ohřevem přímou párou. Počáteční teplota reakce se pohybuje od 80 °C a stoupá až do minimálních teplot 180 až 200 °C a stupně konverze 95 - 97 %. V průběhu exotermního rozkladu uniká velké množství páry, která odvádí teplo a brání vzniku kompaktní rozkladné hmoty, ve které by se další reakce zastavila. Ukončení reakce je vznik tuhé, olivově zelené, porézní hmoty. Uniklé kapičky rozkladného roztoku jsou skrápěny velkým množstvím vody. Rozkladná hmota se nechává zrát a po vychlazení se rozpouští ve vodě. Obsahuje především titanilsulfát, síran železitý a sírany dalších kovů a také zbytky nerozloženého ilmenitu [1,10,11,14].

3.1.2.2.3 Redukce titanových roztoků

Cílem redukce je všechny ionty Fe^{3+} zredukovat na ionty Fe^{2+} . Musí proběhnout dokonalá redukce, neboť se Fe^{3+} ionty nedají v následných operacích vymýt a také i velmi malé množství těchto iontů by způsobilo neodstranitelné narušení optických vlastností výsledného pigmentu. Reakce probíhá v rozkladných reaktorech s adekvátním přídatkem železných odstřížků. Po zredukování Fe^{3+} iontů, redukce má tendenci probíhat dál na iontech Ti^{4+} na Ti^{3+} . Tento proces se využívá pro stanovení konce redukce Fe^{3+} iontů [1, 10,11,15]. Průběh reakcí můžeme popsat následujícími rovnicemi:



Respektive:



3.1.2.2.4 Číření

V tomto operačním procesu je nutné oddělit zbytky nerozloženého ilmenitu a možné mechanické nečistoty, které by svou přítomností znehodnotily vedlejší produkt ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zelenou skalici) získaný v následujícím provozním uzlu. Během čerpání se k roztoku přidává flokulant (organická látka podporující shlukování jemných částic), jehož působením sedimentují pevné částice ke dnu čířících nádrží rychleji a vyčířený roztok (obsah kalu je max $0,5 \text{ kg/m}^3$) je odčerpáván k další operaci. Kalý se rozplaví a rozmíchají, obsahují 5 % rozpustných sloučenin titanu vztažených na TiO_2 . Roztok se zpracovává na membránových kalolisech a pak se vrací zpět do výroby jako součást rozpouštěcích vod při rozpouštění rozkladné vody [1,10,11].

3.1.2.2.5 Krystalizace, odstředování a kontrolní filtrace

Titanový roztok se ochladí na teplotu $15 \text{ }^\circ\text{C}$, zredukované ionty Fe^{2+} se vylučují ve formě zelené skalice $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Používají se vakuové krystalizátory a vyloučená skalice se odděluje krystalizací nebo odstředěním, přičemž teplota nesmí přesáhnout $70 \text{ }^\circ\text{C}$, aby nedocházelo k předčasné hydrolyze. Zakoncentrovaný filtrát se dále zpracovává. V tomto kroku se oddělí kolem 70 % železa. Následuje kontrolní filtrace, která zajišťuje úplné dočištění a odstranění mechanických nečistot a kalů z titanového roztoku. Provádí se na rámových kalolisech [1,10,11].

3.1.2.2.6 Hydrolýza

Zahuštěný titanový roztok z předchozí operace, který obsahuje značné množství kyseliny a to i ve vázané formě jako oxosíran titaničitý, se zpracovává. Tato operace se nazývá hydrolýza a vzniká při ní hydratovaný gel TiO_2 , který má být pokud možno co nejčistší. Chemismus hydrolýzy je poněkud složitý a nelze ho popsat jednoznačně, ale často se používá následující rovnice:



Kvalita je dána historií předcházejících operací. Roztok se přivede k varu (až k 109°C) v nádobách opatřených míchadly v přítomnosti zárodků jako krystalizačních center. Zárodky jsou připravovány odděleně – **zárodková či termická hydrolýza** (v Precheza a.s.) nebo v průběhu hydrolýzy přímo v reaktoru- **zřed'ovací nebo bezzárodková hydrolýza**. Druh a způsob přípravy zárodků ovlivňuje druh i jakost konečného produktu [1,10,11,16,17].

Postup při výrobě anatasového typu je takový, že se zárodky připraví odděleně v malé části matečního roztoku neutralizací např. NaOH. Vzniklá suspenze se zahřeje na teplotu mezi 80 a 90°C . Velikost krystalků je okolo 1nm v přítomnosti síranových iontů. V množství $0,5$ až 1% na TiO_2 se přidávají k matečnému roztoku jdoucímu k hydrolýze trvající 3 až 6 hodin [1,10,11,16,17].

Naopak při výrobě rutilového typu se připravují zárodky v kyselině chlorovodíkové (či jiné jednosytné kyselině) se strukturou hydrosolů. Jejich použitím při hydrolýze vzniká hydratovaný gel TiO_2 , který se snáze kalcinuje na titanovou bělobu. Teplota nutná při kalcinaci pro tvorbu rutilového typu se pohybuje okolo 1000°C . Použitím těchto zárodků se sníží na 900 až 930°C a získají se zárodky o velikosti 200 až 400nm . Při teplotách kalcinace nad 950°C velikost částic příliš vzrůstá a bohužel nevzniká produkt s pigmentovými vlastnostmi. Podmínkou je použití desetinásobku množství zárodků (cca 6%) oproti anatasovému produktu, ale o to se zkrátí vlastní hydrolýza, max. 1 hodina [1,10,11,16,17].

3.1.2.2.7 1. filtrace a promývání, bělení

Filtrace a promývání gelu TiO_2 probíhá na listových vakuových filtrech. Oddělí se zbytková štěpná kyselina (mohla by gel částečně zpětně rozpouštět), zbytková část železnatých sloučenin a ostatních přítomných prvků, které jsou v rozpustné formě. Konec operace

promývání je indikován titračně - manganometricky – stanovením spotřeby roztoku KMnO_4 o přesné koncentraci, od obsahu přítomných Fe^{2+} iontů ve filtrátech [1,10,11].

Hydratovaný gel TiO_2 by mohl adsorbovat kationty těžkých kovů (jsou přítomny ve výchozí surovině a i ve štěpné kyselině) a proto je zařazeno bělení. Bělením se redukuje kationty těžkých kovů, zbytky Fe^{3+} (vzniklé možnou zpětnou oxidací Fe^{2+}) a také jako při operačním procesu redukce titanového roztoku i malá část Ti^{4+} na Ti^{3+} , to zajistí nepřítomnost Fe^{3+} . Bělení se provádí přidávkem koncentrované kyseliny sírové k suspenzi titanového gelu, redukčního činidla (Al) při teplotě 80 °C. Dochází k výše zmíněné redukci těžkých kovů a urychluje se desorpce nečistot z povrchu. Konec operace je indikován obsahem Ti^{3+} titrací [1,10,11].

3.1.2.2.8 2. filtrace a promývání, impregnace

Filtrace a promývání probíhají na svíčkových filtrech. Vymývají se zbytky železnatých sloučenin a nečistoty po bělení. Díky perfektnímu utěsnění, k promývanému materiálu nemá přístup vzdušný kyslík, a proto je po celou dobu filtrace udrženo redukční prostředí. Konec operace promývání je indikována měřením vodivosti ve filtrátech odcházejících z promývání [1,10,11].

Promytý filtrační koláč (s vodivostí $< 500 \mu\text{S}$) se rozplaví a přidá se k němu odpovídající množství impregnačních přísad, pro každý typ se používá jiný. Jsou to tzv. **mineralizátory** (soli alkalických kovů), které podporují růst krystalů a další pigmentové vlastnosti jako bělost, světlostálost apod. Dávkují se ve formě roztoků připravených z látek jako je KOH , H_3PO_4 nebo $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2$. Taktéž ovlivňují typ krystalové mřížky a kalcinační teplotu. Na vysokotlakém membránovém kalolise se odstraní přebytečná voda z naimpregnované suspenze a vzniká pevný filtrační koláč [1,10,11].

3.1.2.2.9 Kalcinace a chlazení

Titanová pasta se dávkuje do rotační bubnové kalcinační pece s protiproudým vytápěním. Vytápí se zemním plynem. Pec můžeme rozdělit na tři části. První část je tzv. sušící, kdy se při teplotě 100 až 150 °C pasta vysuší a dochází ke granulaci. Ve druhé části dochází při teplotě 350 - 550 °C k uvolňování oxidů síry a začíná znatelný růst krystalů. Třetí, tzv. kalcinační pásmo, je nejdůležitější a teplota se pohybuje od 800 až do 930 °C, dle volby krystalového typu produktu. Zvolení teploty pro anatasový typ je 800 až 850 °C a pro rutilový

typ je 900 až 930 °C. Nejen příprava kalcinovaného gelu, ale i dodržení optimálních kalcinačních podmínek ovlivňuje konečnou kvalitu produktu. Z pece vypadává horký materiál zvaný kalcinát, který se chladí a upravuje se další operací [1,10,11].

3.1.2.2.10 Mletí kalcinátu

Od operace hydrolyzy se už klade důraz na to, jaký produkt se bude vyrábět. I zde se rozlišuje, který typ se jak pomele. Vypadlý kalcinát je v podobě agregátů, shluků primárních částic. Anatasový kalcinát se mele suchou cestou v kyvadlových mlýnech. Rutilový kalcinát se také mele kyvadlovými mlýny, pro rutilové speciály se používá přítlačný válcový mlýn. Pro rutilové speciály musí navíc proběhnout další úpravy fyzikálního a chemického charakteru pro úpravu rutilových krystalů. Tyto děje jsou popsány níže [1,10,11].

3.1.2.2.11 Rozplav kalcinátu a mokré mletí

Pomletý kalcinát z válcových mlýnů je rozplavován ve vodě na suspenzi o vysoké koncentraci TiO_2 , rovnající se hodnotě 65 – 70 hm. %. Aby byly lepší tokové vlastnosti a dispergovatelnost částic v suspenzi, přidává se při rozplavu do uvedené suspenze malé množství dispergačního činidla. Následně se suspenze prohání mokkými mlýny, aby se narušily aglomeráty pigmentových částic a zlepšila dispergovatelnost částic v suspenzi. Takto pomletá suspenze je naředěna vodou na koncentraci cca. 25 % TiO_2 a vedena na technologii povrchové úpravy [1,10,11].

3.1.2.2.12 Povrchová úprava

Povrchová úprava se používá pro stabilitu a zlepšení pigmentových vlastností oxidu ve zpracovatelských aplikacích, jedná se hlavně o odolnost proti křídování, stálost barevných odstínů, zlepšení dispergovatelnosti a hlavně zabránění žloutnutí vlivem fotoaktivity. Tyto vlastnosti negativně ovlivňují vlhkost, ovzduší a také ultrafialové záření. Požadavky pro dobrou povrchovou úpravu jsou voleny tak, aby byly co nejlépe a nejstejněji pomleté částice a byla dobrá dispergovatelnost. V procesu povrchové úpravy se provádí anorganická úprava za přesně daných technologických podmínek, jako teplota, pH, posloupnost dávkování činidel, doba dávkování atd. Vysrážené sloučeniny (např. SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , atd.) pokryjí povrch částic pigmentu a chrání ho před přímým kontaktem ovzduší a UV světlem a takto upravený pigment se dále zpracovává [1,10,11,23].

3.1.2.2.13 Filtrace a promývání

Povrchově upravený TiO₂ se ze suspenze získává ve formě koláče, filtrací na listových vakuových filtrech. Promýváním vodou se oddělují zbytky nezreagovaných činidel povrchové úpravy. Velkým problémem při promýváním může být nežádoucí chování filtračního koláče – tixotropie. Tixotropie (ztekucování) je častým jevem TiO₂ vedle vodní fáze, která zabraňuje průtoku promývací vody filtračním koláčem. Konec operace promýváním je indikován měřením vodivosti ve filtrátech odcházejících z promýváním. Podle typu produktu se provádí promýváním o různé intenzitě a konečná hodnota se pohybuje v rozmezí vodivostí 120 – 300 μS [1,10,11].

3.1.2.2.14 Sušení a mikronizace

Upravená běloba se suší do obsahu vlhkosti maximálně 2 %. V Precheze a.s. jsou používány tři typy provozních sušáren: pásová, vířivá a vibrofluidní. Materiál se následně mele vysokotlakou přehřátou párou v parním tryskovém mlýně - mikronizéru. Jak už nastiňuje název operace, dostaneme se na velikost částic mikronů. Střední velikost částic pigmentu d₅₀ je 0,30 – 0,45 μm. Mlecí medium je přehřátá pára o tlaku 2,0 MPa. Aby materiál v procesu mikronizace nezvlhl, mikronizace TiO₂ probíhá až po přehřátí mlecí linky nad 115 °C. Pro lepší mlecí účinek a zvýšení kapacity mletí se podle typu rutilového produktu používají přísady různých druhů organických činidel. Tyto tzv. intenzifikátory mletí slouží dále jako povrchová úprava pro daný typ produktu a jsou vyhotoveny na bázi organických silanů, siloxanů a fosfátů. Podmínkou kvalitní mikronizace je rovnoměrné dávkování pigmentu i organických přísad a optimální dávkování přehřáté páry (dávkovací i mlecí) [1,10,11,19,24].

3.1.2.2.15 Balení a expedice

Posledním krokem ve výrobě titanové běloby je balení. Vyrobený produkt je možné balit přímo za prvním mletím, kdy se titanová běloba neupravuje, čili za kyvadlovými mlýny. Nebo se balí až po povrchové úpravě. Konečný produkt s požadovanými vlastnostmi se nejprve shromažďuje v zásobnících a poté je dle potřeby balen do pytlů nebo vaků. Následuje paletizace, skladování a expedice ke konkrétnímu zákazníkovi [1,10,11].

Nedílnou součástí výroby je i zpracování a likvidace odpadních produktů a dodržování emisních limitů. Například zelená skalice se používá na výrobu červeného pigmentu (oxid železitý α - hematit). Dalším zajímavým aspektem výroby titanové běloby je, že se v technologii používají fyzikální a chemické úpravy, které se mezi sebou střídají [1,10,11,20].

3.1.3 Použití

Je to nejrozšířenější a nejdůležitější pigment na světě. Díky jeho opravdu skvělým vlastnostem (nejvyšší kryvost a vyjasňovací schopnost) ho můžeme najít v podstatě kdekoliv. Jeho obrovskou devizou je použití především v nátěrových hmotách, ale také i pro plastické hmoty, papírenský průmysl, nedílnou součástí je i kožedělní a gumárenský průmysl, dále se používá při výrobě smaltu, keramiky, v potravinářství, farmacii a kosmetice a také ve výrobě vláken a dalších odvětví [1,10,11].

4 METODY ZPRACOVÁNÍ

Pro přípravu masterbatchí bylo použito několik různých metod. Pro výrobu prvních MB se použila hnětací komůrka, a z těchto MB se dále stanovil ITT pro vzorky s PP, reologické vlastnosti pro vzorky s PVC a pro oba polymery termogravimetrická analýza. Dále se používal dvoušnek na výrobu MB granulátu, ze kterého se dále vstříkovala tělíska.

4.1 Hnětení, vytlačování

Vytlačování je jedním z technologických postupů pro výrobu polymerních materiálů. Jedná se o kontinuální proces, který probíhá ve vytlačovacích strojích neboli extrudérech. Vytlačovací stroj se skládá z mechanicky velice pevného rámu (frémy), ve kterém je uložen pohonný elektromotor s plynule říditelným počtem otáček a převodovka na pracovní šnek. Šnek se otáčí v ocelovém válci (plastikační komora), zahříváném v několika regulovaných zónách elektrickými topnými pásy. Na začátku komory je násypka na zpracovávaný granulát (případně přípojkou na pneumatický přívod materiálu ze zásobníku) a na opačném konci příruba pro nasazení vytlačovací hlavy. Délka šneku, udávaná jako násobek jeho průměru, bývá 20 – 40 D. Šnek surovinu dopravuje od násypky do ohříváných pásem a dále k vytlačovací hlavě. Válec, v němž se šnek pohybuje, má minimálně tři pásma, vstupní, přechodové a výstupní, každé se samostatným topením a teplotní regulací. Při průchodu válcem se materiál promíchává, homogenizuje, převádí do plastického stavu, zhutňuje (zbavuje strženého vzduchu), temperuje na potřebnou teplotu a pod tlakem vytlačuje přes tzv. lamač, který provádí další homogenizaci, do hubice. Lamač obvykle podpírá síto zachycující případně neroztavený granulát a náhodné pevné nečistoty. V rostoucí míře se také uplatňují dvoušnekové extrudéry, které mají dva šneky pohybující se souhlasným směrem, a jejichž závity do sebe zasahují. Pro malé objemy se používají hnětací komůrky, které pracují na stejném principu [6,21,22].

4.2 Granulace

Vytlačený polymer se ve většině případů zpracovává pomocí granulace. Princip granulace spočívá v převedení materiálu na granule. Získává se tvar granulí, který je vhodný pro další zpracování, neboť granule mají lepší sypnou hmotnost, lze je dobře směšovat s dalšími materiály (např. barvivy) a lze je také lépe dávkovat. Tvar granulí jsou válečky, čočky,

krychličky nebo kuličky. Výběr granulační linky závisí na vlastnostech zpracované taveniny, na prostoru, požadovaném výkonu, a také na ekonomické stránce. Používá se granulace z pásu, za horka a za studena [21].

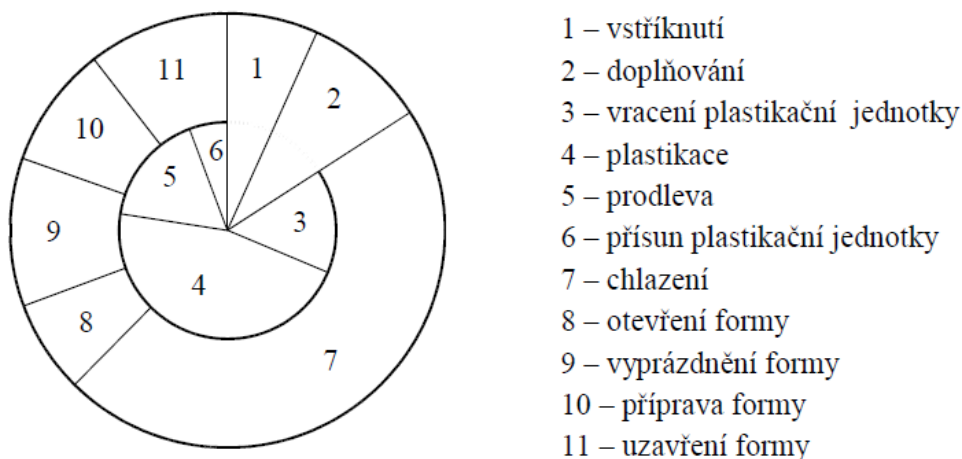
Princip granulace z pásu je založen na rozřezání materiálu na proužky, které jsou následně rozsekány na granule. Tato metoda je nevhodná pro tvrdé materiály a je málo produktivní.

Princip granulace za studena je, že přes granulační hlavu s mnoha otvory jsou vytlačovány struny, které jsou ochlazeny ve vodní lázni a po odstranění přebytečné vody jsou sekány na granule pomocí různých nožových bubnů. Nevýhodou je, že takto vytlačené velké množství strun se může slepovat nebo lámat [21].

U granulace za horka jsou granule seřezávány přímo z výtlačné hlavy. Podle účinku chladící vody na nožích rozeznáváme granulaci suchou a granulaci pod vodou. Při suché granulaci je materiál seřezáván za sucha nožovým zařízením, které se otáčí velkou rychlostí a odhazuje granule od čela hlavy, které jsou potom chlazeny ve vodní lázni. Při granulaci pod vodou (pro polymery, které mají tendenci se roztírat) jsou nože i granule bezprostředně chlazeny vodou. Nevhodná je pro materiály s velmi nízkou viskozitou taveniny [21].

4.3 Vstřikování

Vstřikování je způsob tváření plastů, při kterém se zpracováváný materiál ve formě taveniny vstříkuje do dutiny vstřikovací formy. Forma má podstatně nižší teplotu než roztavený polymer a ve které se pod tlakem ochladí a nechá ztuhnout. Časový průběh se popisuje pomocí vstřikovacího cyklu, viz obrázek na další straně [6,21,23].



Obr. 11: Časový průběh vstřikovacího cyklu [25]

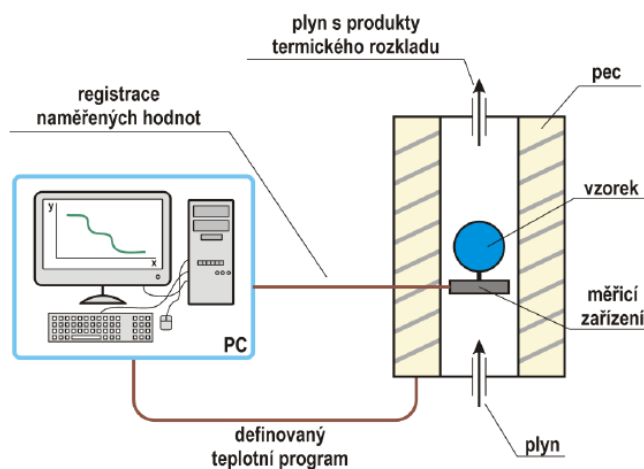
Celý proces probíhá následovně - na počátku vstřikovacího cyklu je dutina formy prázdná a forma je otevřená. V nulovém čase dostane stroj impuls k zahájení vstřikovacího cyklu, pohyblivá část formy se přisune k pevné, uzavře se a uzamkne. Uzavírací síla je třikrát větší než přisunovací, neboť je nutné, aby se forma vlivem tlaku neotevřela. Z násypky vstřikovacího stroje se dávkuje materiál do plastikační jednotky (šnekové), kde se materiál plastikuje zpravidla účinkem tepla. Po přisunutí plastikační jednotky k formě se tavenina pod tlakem dopraví vtokovým systémem do dutiny formy. Doba plnění je čas, po který se forma plní. Po zaplnění dutin formy se dále působí tlakem, kterému se říká dotlak a dosáhne maximální hodnoty. Tento krok se nazývá doba plnění. Během chladnutí se hmota smršťuje a zmenšuje svůj objem, a aby se na výstřiku netvořily propadliny a staženiny, je nutno zmenšování objemu kompenzovat dotlačením taveniny do dutiny formy - dotlak. Délka doplňování je omezena zatuhnutím materiálu ve vtokovém systému. Po doplňování zůstává forma po určitou dobu uzavřena, probíhá chlazení výstřiku. Délka závisí na velikosti výrobku, hlavně na tloušťce a na teplotě formy. Čím jsou obě hodnoty větší, tím je chlazení pomalejší. Jakmile dojde k zatuhnutí výrobku, forma se v dělicí rovině otevře a výstřik, čili hotový výrobek lze vyjmout, obvykle se používá automatických vyhazovačů nebo stírací desky [6,21,23].

5 METODY VYHODNOCENÍ

Pro vyhodnocení vlastností MB se použilo několik různých metod. Po vystříknutí tělísek se stanovovala barevnost, mechanické vlastnosti a FTIR. Část tělísek se podrobila tepelné degradaci. Opět se změřily mechanické vlastnosti, barevnost a FTIR pro porovnání vlastností před a po tepelné degradaci.

5.1 Termogravimetrická analýza

Pod pojmem termická analýza nalezneme skupinu metod, které analyzují změny složení a vlastností látek a jejich směsí působením definovaných teplotních změn a jejichž výsledky jsou zaznamenávány společně s teplotou. Mezi termické analýzy patří právě termogravimetrická analýza, která sleduje změnu hmotnosti studovaného vzorku. Používá se statické uspořádání, kdy se sleduje okamžitá hmotnost v závislosti na čase při konstantní teplotě, nebo dynamické uspořádání, kdy je teplota lineární funkcí času [26-28].



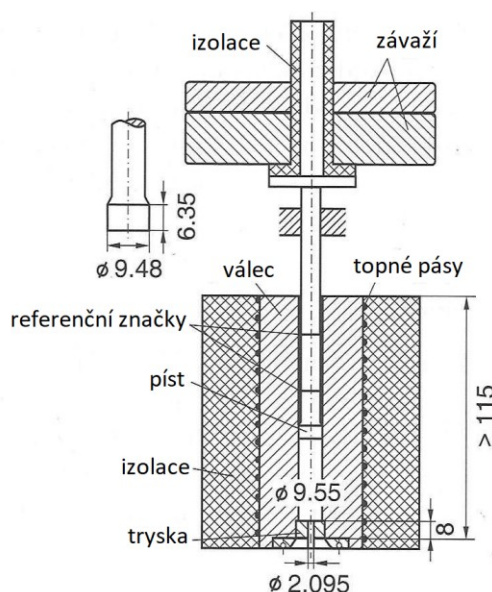
Obr. 12: Obecné schéma termického analyzátoru [27]

Analyzovaný vzorek je umístěn v kelímku v peci s předem zvolenou atmosférou na měřícím zařízení. Počáteční teplota a teplotní program během experimentu jsou nastaveny prostřednictvím počítače, který zaznamená průběh experimentu a výsledek analýzy. Pro reprodukovatelnost, je nutné nakalibrovat teplotu i hmotnost. Většinou se měří při konstantním tlaku. První se provede analýza samotného kelímku, která se pak softwarově upraví pro eliminaci např. nárůstu hmotnosti během analýzy, která by zkreslovala výsledky. Kalibrace teploty probíhá pomocí standardů (In, Zn nebo Au) a kalibrujeme pomocí teplotních dějů, při kterých dochází ke změně hmotnosti, to jsou teplota tání nebo rozkladné děje [26-28].

Výsledkem analýzy je termoanalytická křivka (termogram), kde je studovaná veličina graficky znázorněna jako funkce teploty [26-28].

5.2 Index toku taveniny

Index toku taveniny se stanovuje dle české technické normy ČSN EN ISO 1133- „Plasty- Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) Indexu toku taveniny termoplastů. Součástí normy je popis zařízení, kondicionování, příprava vzorků, vlastní stanovení a výpočet indexu toku taveniny [29].



Obr. 13: Typické zkušební zařízení pro stanovení ITT

Zkušební zařízení je výtlačný plastometr pracující při konstantní teplotě, viz obrázek výše. Zařízení se vyčistí a nastaví se teplota pro testovaný polymer. Pro sérii zkoušek je nutno zajistit, aby byl válec ponechán při zvolené teplotě alespoň 15min. Válec se naplní 3 až 8 g vzorku podle předpokladu ITT. Během plnění se vzorek stlačuje pýchovací tyčkou. Plnění nesmí přesáhnout 1 min. Zatížený nebo nezatížený píst se vloží do válce a nechá se 4 min přehřívát. Po uplynutí doby, se na píst vloží závaží, pokud nebylo, a nechá se samovolně klesat vlastní hmotností až do vytlačení struny bez bublin. Po dosažení spodní referenční značky se řezacím nástrojem odřízne struna a zapnou se stopky. Ideální délka odřezku se pohybuje od 10 mm do 20 mm a interval odřezávání struny max. 240 s. Odřezávání se zastaví po dosažení horní referenční značky. Píst, tryska i válec se vyčistí. Všechny odřezky obsahující viditelné bubliny se vyřadí, vypočte se průměrná hmotnost odřezků a zní pak index toku taveniny dle vzorce:

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (1)$$

Kde:

- θ je zkušební teplota [°C];
 m_{nom} nominální zatížení [kg];
 m průměrná hmotnost odřezků [kg];
 t_{ref} referenční čas [s] (10 min = 600 s);
 t interval odřezávání [s].

Výsledek se vyjadřuje na dvě platné číslice a zaznamenávají se použité zkušební podmínky [29].

5.3 Reologické vlastnosti

Reologie je věda zabývající se chováním polymerních tavenin během toku, tj. během deformace. Řeší vztah mezi napětím, deformací a časem s cílem porozumět chování polymerního materiálu v průběhu jeho zpracování (např. vytlačování) a kvantifikovat reakci materiálu na tok. Jednou z měřených reologických veličin je smyková viskozita. Je to odpor kapaliny proti aplikované smykové síle. Jednotka je Pa·s. Vypočítá se dle následujícího vztahu:

$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{\gamma} \quad (2)$$

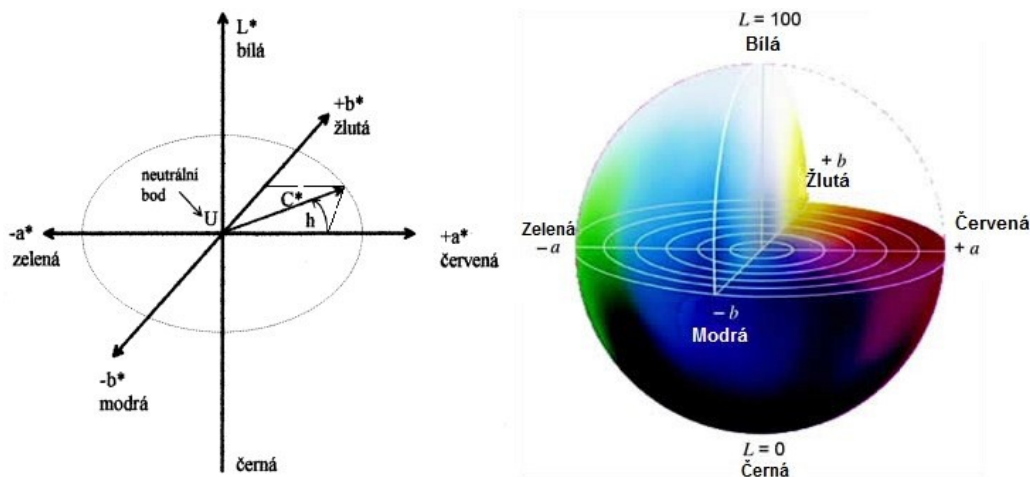
Kde:

- η je smyková viskozita [Pa·s];
 τ_{xy} je smykové napětí [Pa];
 γ je smyková deformace [s⁻¹].

Viskozita se vyjadřuje jako závislosti viskozity na rychlosti smykové deformaci. Vyjádřením této závislosti je toková křivka. Polymerní taveniny jsou pseudoplastické látky a při zvyšující se rychlosti smykové deformace se snižuje jejich viskozita [30-32].

5.4 Barevné souřadnice

Kolorimetrie je věda, která se zabývá měřením barev. Vychází se ze standardů Mezinárodní osvětlovací komise (CIE- Commission Internationala de l'Éclairage). Měří se barevné prostory závislé i nezávislé na zařízení. Pro barevné prostory nezávislé na zařízení CIE vytvořila celou řadu standardních barevných prostorů, jako jsou CIE XYZ, CIE xyZ, CIE $L^*u^*v^*$ a hlavně CIE $L^*a^*b^*$. Systém CIE $L^*a^*b^*$ je navržen tak, aby se co nejvíce blížil podmínkám ideálního barevného prostoru, využívá k popisu tři základní barvy, barevný tón, sytost a jas. Parametr L^* charakterizuje prostor jasu a nabývá hodnot 0 (černá) až 100 (bílá). Parametr a^* charakterizuje odstín barev mezi červenou (+a) a zelenou (-a) a nabývá hodnot -128 až +127. Parametr b^* je pro odstín barev mezi žlutou a modrou a nabývá hodnot -128 až +127. Souřadnice jednotlivých barev jsou definovány matematicky. I když se tento systém často využívá, má určité nedostatky a proto se zavedla barevná diference, která dává větší nebo menší váhu hodnotám $L^*a^*b^*$. Jednou z používaných barevných diferencí je i CMC (ΔE_{CMC}). Analýza se provádí spektrofotometry, které měří odrazivost a absorpci (případně propustnost) pro různé vlnové délky viditelného spektra. Systém je tvořen optickou mřížkou, která rozkládá bílé světlo na jednotlivé spektrální barvy a většinou také vícenásobným senzorem [33,39,40].



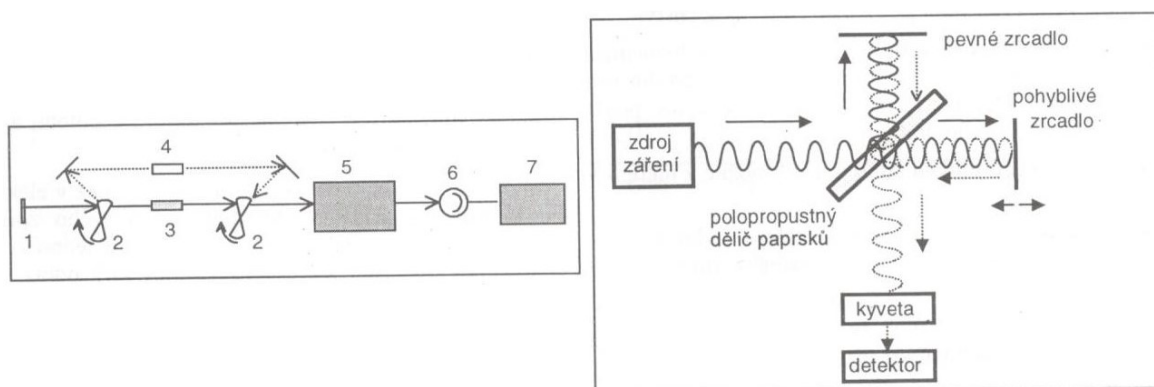
Obr. 14: Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$ [39]

Odrazivost, čili reflektanci měříme pro všechny vlnové délky. Výstupní data charakterizují měřený objekt a jmenují se reflexní spektrum [33,39,40].

5.5 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která slouží pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických sloučenin. Je to spektrofotometrická metoda, která využívá infračervené záření v rozsahu vlnových délek 0,78 až 1000 μm , což odpovídá vlnočtu 12800 až 10 cm^{-1} . Infračervenou oblast spektra rozdělujeme na tři části, blízká infračervená oblast (12800 až 4000 cm^{-1}), nejpoužívanější střední infračervená oblast (4000 až 200 cm^{-1}) a vzdálená infračervená oblast (200 až 10 cm^{-1}). Metoda je založena na absorpci IR záření, které způsobuje vibrační a rotační změny molekul. Energetické hladiny rotačních stavů jsou si podstatně blíže než energetické hladiny vibračních stavů. Nastávají-li změny vibračních stavů, jsou doprovázeny i změnami rotačních stavů. Analytickým výstupem je infračervené spektrum sledující závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové a jednotlivé pásy odpovídají různým typům vibračních přechodů. Absorbuje se jen takové záření, které odpovídá energii příslušným vibračním a rotačním přechodům [26,28,34].

V dnešní době se používají IR spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Spektrometr může být konstruován tak, že pomocí rotujících zrcadlových segmentů (2) je zřízení zdroje (1) střídavě pouštěno přes kyvetu se vzorkem (3) a přes srovnávací prostředí (4) - V monochromátoru (5) se vymezuje vlnočť záření, které se měří v detektoru (6). Ve vyhodnocovacím zařízení (7) se signál zpracuje do podoby záznamu spektra [26,28,34].



Obr. 15: Vlevo- schéma IR spektrometru, vpravo- spektrometr FTIR [28]

FTIR spektrometry používají místo monochromátoru Michelsonův interferometr, který na principu interference zesiluje, resp. zeslabuje polychromatické záření. Jedna část paprsků, která dopadá na polopropustný dělič paprsků (z KBr), se od něj odráží na pevné zrcadlo (na

obrázku nahoru), tady se odráží a vrací zpět (dolů) k děličce paprsků. Druhá část paprsku jíím prochází, odráží se od pohyblivého zrcadla zpět (doleva) a od polopropustného děliče se odráží dolů. V tomto místě se setkává s první částí paprsku a interferuje s ní. Interferencí se zesilují paprsky, které se setkávají ve fázi. Postupně se mění vzdálenost zrcadla, a tím i vlnové délky zesíleného záření. Počítač upraví matematickým postupem zpracovávaný signál pomocí Fourierovy transformace na absorpční infračervené spektrum. Zdrojem záření je žhavená tyčinka z karbidu křemíku (globar) [28].

Vyhodnocuje se kvantitativní i kvalitativní analýza. Kvantitativní analýza odpovídá vlnočtu absorbovaného záření. Nejdůležitější je ale identifikace látek, která se porovnává v knihovně spekter v paměti počítače [26,28,34].

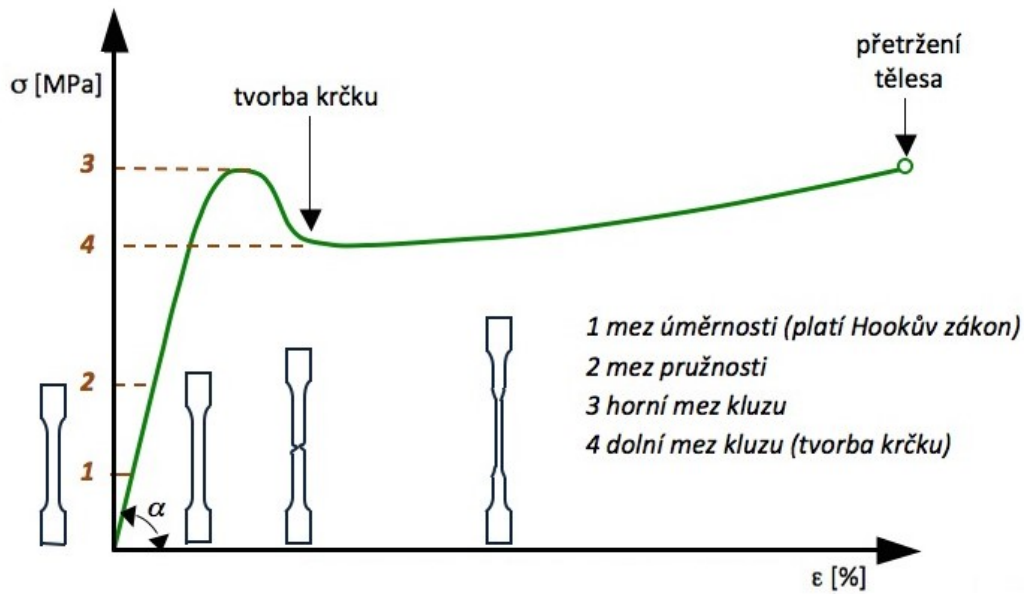
5.6 Tepelná degradace

Obecně degradace je nevratná změna vlastností polymeru. Probíhá ve struktuře polymeru na všech jeho úrovních. Tepelná degradace je způsobena v důsledku zvýšené teploty nebo vystavení vzorku dlouhé expozici při stejné teplotě. Jedná se o absorpci tak velké tepelné energie, že dochází ke spontánnímu roztržení chemických vazeb. Nejvýznamnější je při zpracování polymerních tavenin. Během degradace mohou vznikat funkční skupiny, které snižují dlouhodobou stabilitu nebo se projeví nevhodným zbarvením. Vznikají rozkladné produkty, které za vhodných podmínek dále reagují a vytváří nevhodné prostředí nebo sloučeniny. Ve své podstatě dochází ke štěpení polymerních řetězců nebo k reakcím funkčních skupin. Projevuje se to klesáním hmotnosti polymeru nebo se tvoří nové struktury[27, 28].

5.7 Mechanické vlastnosti

Mezi mechanické vlastnosti patří stanovení tahové zkoušky. Tahová zkouška se stanovuje dle normy ČSN EN ISO 527- „Plasty- Stanovení tahových vlastností“. První částí normy je popis zařízení, definice, kondicionování, vlastní postup stanovení a výpočet. Druhá část se věnuje definici, popisu a výběru zkušebního tělíska. Bylo použito tělísko 1BA, které je definováno normou. Podstatou zkoušky je protahování zkušebního tělesa ve směru hlavní osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení (poměrné prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. Výsledkem zkoušky je

tahová křivka znázorňující závislost napětí σ na poměrném prodloužení ε . Těleso má tvar oboustranných lopatek. Velikosti tělesa odpovídá vzdálenost čelist pro uchycení zkušebního tělesa [33,34].



Obr. 16: Tahová křivka s vysvětlením [28]

Mez pevnosti v tahu σ [MPa]

- Maximální napětí v tahu působící na zkušební těleso během zkoušky

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Kde F je příslušná naměřená hodnota síly [N];

A je plocha počátečního příčného průřezu zkušebního tělesa [mm^2].

Poměrné prodloužení ε [%]

- hodnota poměrného prodloužení, vyjádřená jako bezrozměrný poměr nebo v procentech

$$\varepsilon \% = 100 \cdot \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (4)$$

Kde ΔL_0 je zvětšení délky zkušebního tělesa mezi značkami vyznačujícími počáteční měřenou [mm];

L_0 je počáteční měřená délka zkušebního tělesa [mm].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Cílem práce je namíchat polymerní masterbatche za dvou polymerů - PP a PVC. Celkem se míchalo 10 různých vzorků TiO_2 . Pro každý polymer byly předem zvoleny vždy dvě různé koncentrace, pro PP koncentrace 50 a 70 % a pro PVC 20 a 30 % plnění TiO_2 . Během přípravy MB se sledovalo, jak se TB zapracovává do polymerního materiálu a podmínky zpracování. Pomocí vybraných metod - termogravimetrické analýzy, FTIR, a mechanických zkoušek, ITT a barevných vlastností se pak vybraná část porovnávala před tepelnou a po tepelné degradaci.

7 POUŽITÉ LÁTKY, CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ

7.1 Použité látky

- Polypropylen, šarže PP FK 003 1124 2004 0933, MOSTEN
- Polyvinylchlorid, šarže ZVL-2015-158, fa FATRA
- Vzorky titanové běloby
 - Poloprovozní vzorky
 - PV 1
 - PV 2
 - PV 3
 - PV 4
 - Provozní vzorky
 - Pretiox 1
 - Pretiox 2
 - Pretiox 3
 - Pretiox 4
 - Pretiox 5
 - Konkurenční vzorek
 - Compare 1

7.2 Zařízení

- Hnětací komůrka Brabender, objem 40 cm³,
- Nožový drtič,
- Výtlačný reometr, Meltflicker,
- Vytlačovací dvoušnek, Scientific- LabTech,
- Granulační zařízení,

- Vstřikovací stroj ARBURG 170 U Allrounder,
- Vysokotlaký kapilární reometr RHEOFLIXER,
- Trhací stroj GALDABINI QUASAR 25,
- Sušárna
- Spektrometr AVATAR 320 FT-IR.,
- Termogravický analyzátor,
- Přístroj pro stanovení optických parametrů Ultrascan XE

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ A PROCESNÍ PODMÍNKY

8.1 Příprava první série MB

Pro praktickou část se testovalo 10 vzorků TiO_2 , z toho 5 vzorků je z provozu, 4 vzorky z poloprovozu a jeden neznámý vzorek. Polymerním materiálem byly zvoleny PP a měkký PVC. Vzorky TiO_2 se míchají s PP v koncentraci 50% a 70% plnění TiO_2 při teplotě 220 °C a pro PVC je 20% a 30% plnění TiO_2 v PVC při teplotě 170 °C. V následující tabulce jsou shrnuty jednotlivé typy TB

Tabulka 1: Testované vzorky TiO_2

Vzorek	Typ mletí	% Al_2O_3	% SiO_2	Povrchová úprava		Typ
				Anorganická	organická	
Pretiox 1	jemně mletý typ	0	0	Ne	Ano	Hydrofilní
Pretiox 2	mikronizovaný typ	2,3	1,8	Ano	Ano	Hydrofobní
Pretiox 3	mikronizovaný typ	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
Pretiox 4	mikronizovaný typ	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
Pretiox 5	mikronizovaný typ	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
PV 1	poloprovozní vzorek	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
PV 2	poloprovozní vzorek	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
PV 3	poloprovozní vzorek	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
PV 4	poloprovozní vzorek	1	0	Ano	Ano	Hydrofobní
Compare 1	---	---	---	---	Ano	Hydrofobní

V následující tabulce jsou šarže vybraných polymerních materiálů.

Tabulka 2: Šarže polymerního materiálu

Polymer	Šarže
Polypropylen	PP FK 003 1124 2004 0933
Polyvinylchlorid	ZVL-2015-158

Součástí přílohy je materiálový list PP. Bohužel společnost Chemopetrol ukládá materiálové listy maximálně 10 let, proto je použit nejstarší možný materiálový list tohoto typu PP, a to z roku 2006. PP FK se po materiálové stránce výrazně nemění.



Obr. 17: Míchací komůrka BRABENDER

Vzorky TiO_2 se míchaly na hnětací komůrce BRABENDER PlastiCorder s celkovou vsádkou 40g. Počáteční rychlost hnětadel je 15 ot/min, nasypaly se oba materiály a pak se zvýšil počet otáček na 30 ot/min. Pro nižší koncentrace plnění u obou polymerů se nejprve sypalo cca $\frac{3}{4}$ polymeru, poté se přisypával vzorek TiO_2 a pak zbylá část polymeru. Pro vyšší koncentrace plnění se sypala celá navážka polymeru a poté se přisypával vzorek TiO_2 . Vzorky se míchaly do shora viditelné homogenizace, ale i přesto se objevilo u vzorků s PP, že se část TiO_2 homogenně nezamíchala a minimální množství při demontáži hnětací komůrky vypadlo. U vzorků s PVC tento problém nenastal a TiO_2 se kvantitativně zamíchalo do polymerního materiálu. PVC masterbatche se po vytažení nastříhaly na menší kousky. Bylo vidět, že je použité měkké PVC, vzniklé MB byly „gumového“ charakteru, měkké, ohebné a celkem příjemné na dotek. PP MB se táhly jako rozpálený asfalt na slunci, po zchladnutí byly tvrdé a nepoddajné. Všechny vzorky se nadrtily na drtiči pro následnou lepší manipulaci při dalších stanoveních. Vzorky smíchané s PVC se během drcení zahřívaly, jelikož

vznikalo tření mezi kousky vzorku, sítlem a řezacími noži. Při drcení tak vznikaly přestávky, aby se další masterbatch dobře nadrtila.

Tabulka 3: Navážky vzorků

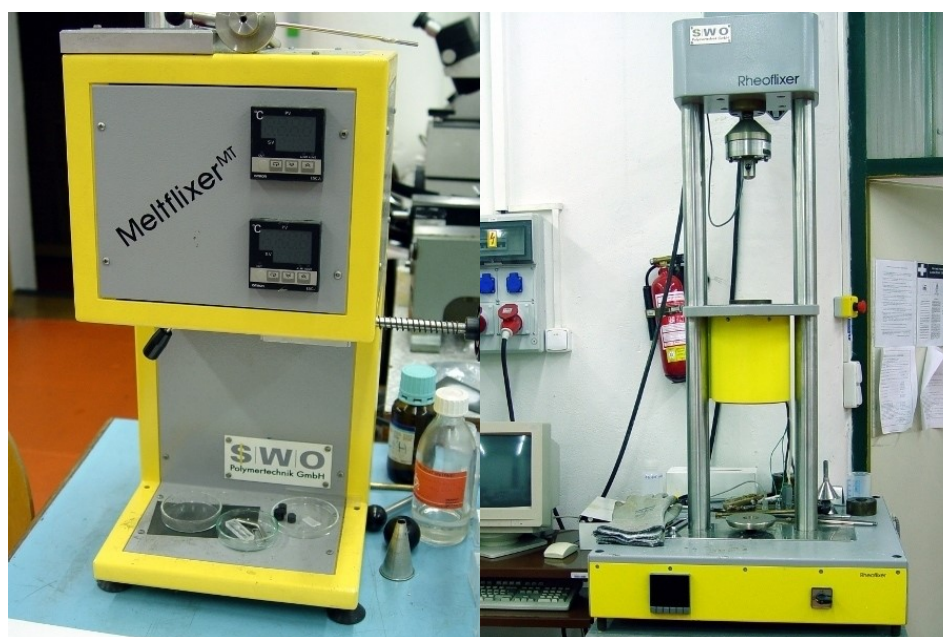
Polymer	Koncentrace [%]	TiO ₂ [g]	Polymer [g]
PVC	20	8	32
	30	12	28
PP	50	20	20
	70	28	12

8.1.1 Termogravimetrická analýza

Při termogravimetrické analýze se hmotnost vzorků pohybovala od 45 mg do 100 mg MB. To bylo ovlivněno nadrcením MB v drtiči. Teplotní program byl nastaven v rozmezí 40 až 1000 K, rychlost ohřevu 40 K/min, pracovalo se v inertní atmosféře dusíku při průtoku 15 ml/min.

8.1.2 Stanovení ITT a reologických vlastností

U PP koncentrátu se stanovoval index toku taveniny dle normy ČSN EN ISO 1133. Reometr byl nastaven na 230 °C, kapilára měla průměr 2,095 mm a závaží 2,16 kg.



Obr. 18: Vlevo- přístroj na měření ITT Meltflixx, vpravo- přístroj na měření reologických vlastností. RHEOFLIXER

Celkově je problém stanovovat index toku taveniny PVC a i u jeho koncentrátů. Proto se zvolila alternativa v podobě měření reologických vlastností při zvyšujících, snižujících se a opět zvyšujících se změnách rychlostí smykových deformací. Předem nastavené smykové rychlosti byly zvoleny 100 s^{-1} , 200 s^{-1} , 400 s^{-1} a 700 s^{-1} , teplota nastavena na $170 \text{ }^\circ\text{C}$, byla zvolena kapilára o průměr $1/20 \text{ mm}$ a bylo použito čidlo 500 barů. Navážilo se 16g MB, ty se kvantitativně převedly do válce, kde se vzorek natavil. Po natavení, kompresi a dekompresi, které jsou součástí softwaru, se započalo měření. Při každé rychlosti smykové deformace se počkalo, dokud se křivka neustálí a přepnul se program na měření při vyšší rychlosti smykové deformace, respektive pak při nižší. Všechny vzorky při vytlačování řetízkovaly.

8.2 Příprava vybraných vzorků TiO_2

Po zhodnocení těchto výsledků, se dále pokračovalo ve stanovování jen provozních vzorků Pretiox 1, 2, 3 a 5 a vzorek Compare 1. U těchto vzorků se připravily opět koncentráty, ale tentokrát na dvou šneku Scientflic pro přípravu většího množství. Teplotní profil byl nastaven dle následující tabulky:

Tabulka 4: Teplotní profil na dvoušneku

Teplotní čidla [$^\circ\text{C}$]	220	219	215	194	180
Výstup	Dvoušnek				Násypka
Teplotní čidla [$^\circ\text{C}$]	220	202	215	190	175

Předem se spolu smíchaly PP a TB pro požadovanou koncentraci. Takto připravená směs se promíchala, oxid titaničitý se nalepil na granule PP a nasypala do násypky dvoušneku. Vždy mezi jednotlivými MB se cca 6 minut nechala projít další směs, aby se dvoušnek vyčistil. Jediný problém, který nastal, byl u směsi Pretiox 1 plnění 70 %. Při takto namíchané směsi, se dvoušnek ucpal a k vytlačení MB nedošlo. Proto je dále vynechaná 70 % MB se vzorkem Pretiox 1. Tato jemně mletá forma tímto způsobem připravit nešla.

Vytlačená struna se ochladila ve vodní lázni a déle se zgranulovala na připraveném granulacním stroji.

8.2.1 Příprava zkušebních tělísek

Po přípravě cca 1,5 kg MB s koncentrací 50 a 70 % TB se vystříkla tělíska na vstřikovacím stroji ARBURG 170 U Allrounder. Technické parametry přístroje jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 5: Technické údaje ARBURG 170 U Allrounder

Uzavírací síla	150 kN
Maximální rozměry formy	170x170x200 mm
Průměr šneku	22 mm
Maximální vstřikovací objem	34 cm ³
Teplota formy	40 °C
Pořízeno za podpory: PROJEKT FRV3 č. 2690	

Po ustálení vstřikovacího cyklu se pracovalo podle procesních podmínek shrnutých v následující tabulce č. 9.

Tabulka 6: Procesní podmínky

Teploty válce				
Teplotní zóny	180 °C	215 °C	240 °C	240 °C
Chlazení násypky	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C
Dávkování	Zpoždění	0 s	Obvodová rychlost	7 m/min
Stupeň 1	Zpětný tlak	10 bar	Dráha dávkování	44 mm
Dekomprese	Doba chlazení	15 s	Zpoždění	0 s
	Rychlost	40 mm/s	Zdvih šneku	3 mm
Dotlak	Rychlost	40 mm/s	Doba rampování	0,1 s
	Základní bod 1	1000 bar	Čas	10 s

	Základní bod 2	500 bar	-	-
Vstřikování Stupeň 1	Dráha dávkování	44 mm	Zpoždění	0 s
	Vstřikovací rychlost	25 mm/s	Vstřikovací tlak	1200 bar
	Bod přepnutí	5 mm	-	-

8.2.2 Tepelná degradace

Pro porovnání dále zvolených parametrů se část tělísek podrobila tepelné degradaci. Po předchozí zkoušce, se zvolila alternativa, že se každý vzorek pevně zabalil do alobalu, aby byl co nejvíce zachován tvar lopatek, které se dále použily na stejné analýzy. Současně se zachovala i předchozí historie při vstřikování. Zabalené lopatky se položily na plech a podrobily se hodinovému namáhání při 220 °C. Po hodině se vzorky vytáhly a odbalily.

8.2.3 Barevné vlastnosti

Barevné vlastnosti se měřily na přístroji ULTRAscan. Měřilo se v rozsahu 360 až 720 nm. Měřila se vždy série pěti vzorků. Výsledkem je jak reflexní spektrum tak i 2D barevné spektrum.

8.2.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie se měřila na spektrometru AVATAR 320 FT-IR. V grafu jsou **vždy** nahoře vzorky po tepelné degradaci a **dole** vzorky před tepelnou degradací.

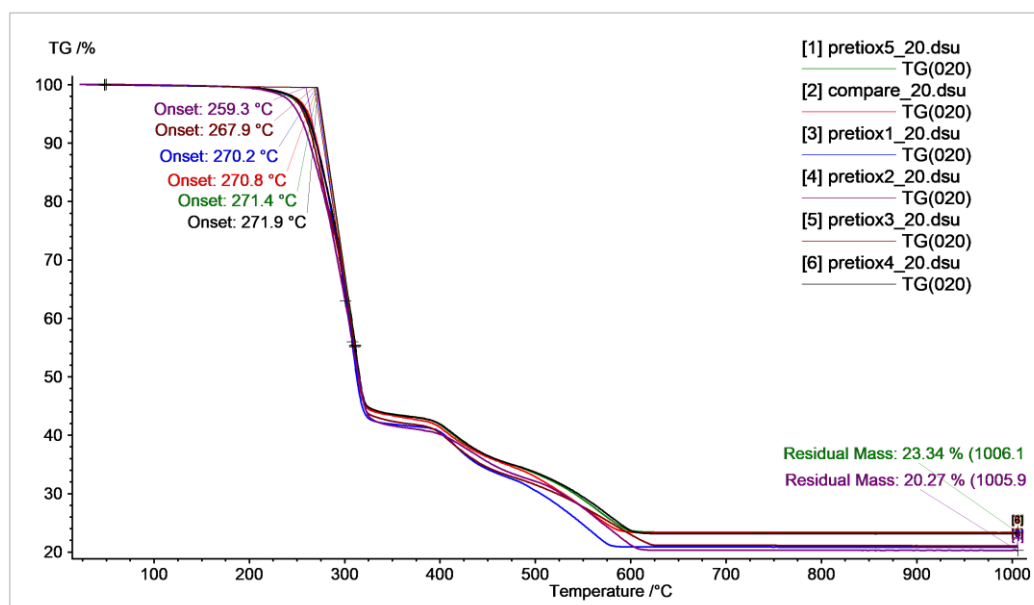
8.2.5 Mechanické vlastnosti

Na trhacím stroji GALDABINI QUASAR 25 se dle normy ČSN EN ISO 527 u deseti vzorků měřila tahová zkouška. Rychlost byla nastavena na 2mm/min a vzdálenost čelistí byla 5 cm.

9 VÝSLEDKY

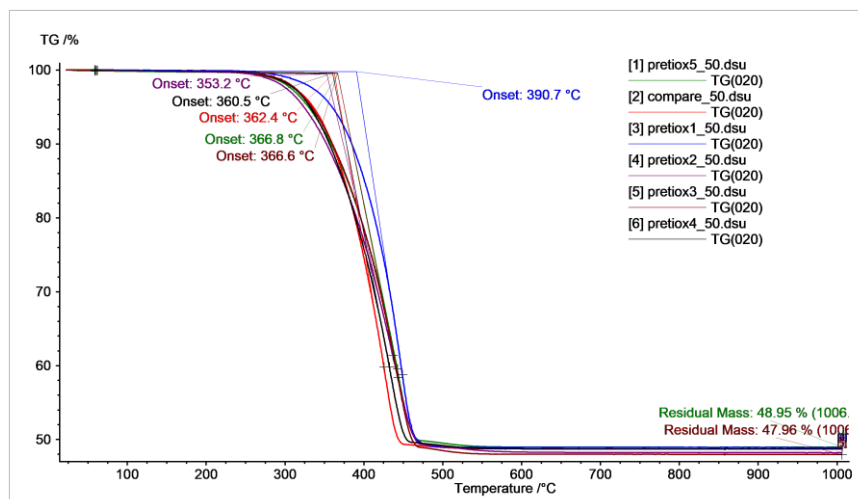
9.1 Termogravimetrická analýza

Jak bylo psáno výše, termogravimetrická analýza byla měřena v inertní atmosféře dusíku s průtokem 15ml/min a teplotním gradientem 40 K/min.



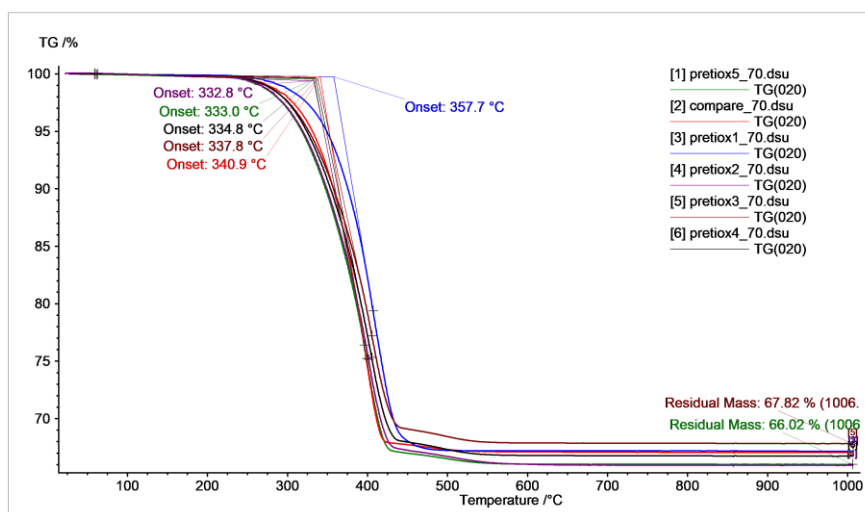
Obr. 19: Termoanalytické křivky 20 % MB PVC

Na obrázku 19 jsou termoanalytické křivky 20 % MB z PVC. Termoanalytické křivky pro vyšší plnění TB mají stejný průběh jako na obrázku 19. U 20% MB se teplota prvního hmotnostního úbytku pohybuje v rozmezí 259 až 272 °C. U 30% MB se teplota pohybuje v rozmezí 260 až 279 °C, teplotní průběh je zcela stejný. Jak je vidět na obrázku, postupně začíná degradace u vzorku Pretiox 2, 3 a 1, Compare 1, Pretiox 5 a 4. U 30% MB je průběh od MB Pretiox 2, Compare a následují Pretiox 1, 5, 4 a 3, nicméně mezi masterbatchemi Pretiox 4 a 3 je rozdíl o 13 °C. U obou analýz mají naprosto stejné hodnoty dvě MB, první je Pretiox 2 s teplotou 260 °C a druhá je MB Pretiox 1 s teplotou 270 °C. Typ Pretiox 1 je jemně mletý, ostatní vzorky jsou mikronizované, dle grafu velikost částic titanové běloby nemá vliv na termickou analýzu. V porovnání jednotlivých MB v rámci povrchových úprav a procentuálního obsahu oxidů hliníku a křemíku, ani tento aspekt výrazným způsobem neovlivňuje průběh termické analýzy.



Obr. 20: Termoanalytické křivky 50 % MB PP

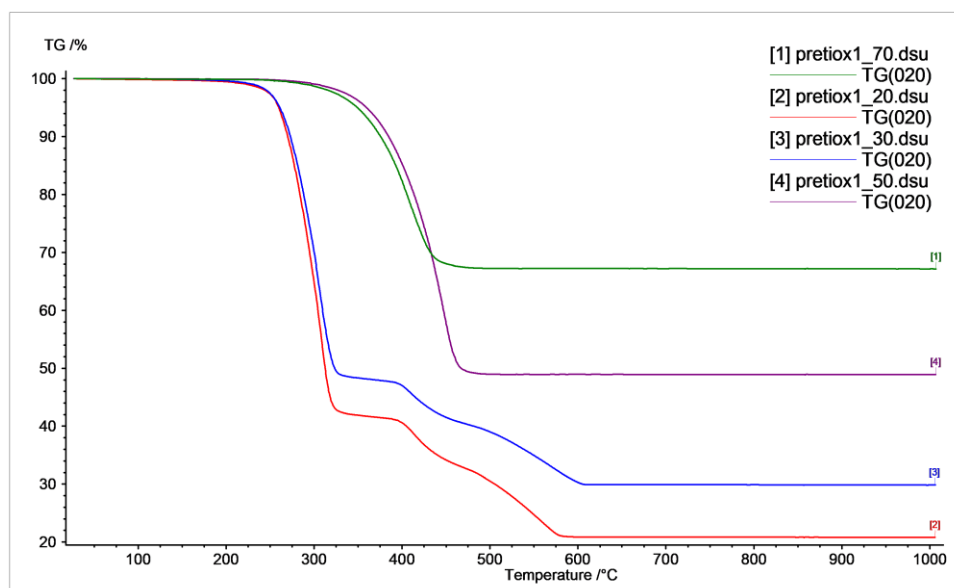
Jak je vidět na obrázku 20, u vzorků plněných 50 % TiO_2 je rozmezí teplot 353 až 366,6 °C, což je rozdíl 13 °C a platí pro první skupinku pěti MB. První se rozkládá Pretiox 2, s odstupem 7 °C následuje Pretiox 4 a pak MB Compare 1. Koncentráty Pretiox 3 a 5 mají stejnou teplotu. Tyto MB nemají mezi sebou rozdíly, struktura částic ani povrchová úprava nevykazují odchylky mezi jednotlivými typy. Velký odskok je u koncentrátu Pretiox 1 a to o 23 °C na teplotu 391 °C, což může být způsobeno tím, že tento vzorek je právě jemně mletý na rozdíl od předchozích, které jsou mikronizované. Dále Pretiox 1 je bez anorganické povrchové úpravy a Al_2O_3 a SiO_2 . Zůstatkový obsah TB je 47,96 až 48,95 %. Jak je zmíněno výše, při míchání TB do PP se jí nepodařilo kvantitativně přimíchat a při demontáži hnětací komůrky malé množství TB vypadlo a nezpracovalo se, tím může být způsobena nižší zůstatková hmotnost v testovaných masterbatchích.



Obr. 21: Termoanalytické křivky 70 % MB PP

Na předchozím obrázku 21 jsou vyhodnoceny termoanalytické křivky polypropylenových masterbatchí se 70% plněním titanové běloby. V těchto masterbatchích se vyskytuje už jen 30 % polypropylenu a výsledkem jsou přibližně o 20 °C nižší teploty prvního hmotnostního úbytku v polypropylenových masterbatchích. Rozmezí teplot je 7 °C a začíná od 333 do 340 °C. Podobně jako při plnění 50 % TB, MB Pretiox 2 jako první začíná s hmotnostním úbytkem. Následuje vzorek Pretiox 5 a Pretiox 4. S menším odskokem degradace jsou Pretiox 3 a Compare 1. Mezi těmito koncentráty není rozdíl, který by ovlivňovala struktura a velikost částic nebo povrchová úprava. Stejně jako u plnění s 50 % je opět odskok (jen o 17 °C), který reprezentuje vzorek Pretiox 1, který je jemně mletý. Zbytkový obsah TB se pohybuje od 66,02 do 67,82 %. Zde je pokles větší od požadovaných 70 % TB než u předchozího míchání. Při takto vysokém plnění se TB hůře rozdispergovává do polymerního materiálu, ale nemožné to není.

Zajímavostí termické analýzy je fakt, že u obou polymerních materiálů začíná první s hmotnostním úbytkem MB připravená se MB TB Pretiox 2. Tento typ titanové běloby má vyšší obsah Al_2O_3 (2,3 %) a SiO_2 (1,8 %), nicméně dle dostupných informací nelze určit, proč k tomu dochází. Jak bylo napsáno výše, u PVC MB nemá vliv velikost částic, naopak tomu je u polypropylenových MB, kde má odskok od mikronizovaných typů jemně mletý Pretiox 1.



Obr. 22: Termoanalytické křivky vzorku Pretiox 1

Na obrázku 23 je reprezentativní MB Pretiox 1, která potvrzuje zhodnocení předchozích výsledků. Pro PVC masterbatrče je průběh stejný a teploty se neliší a konečný zbytkový obsah odpovídá 20 a 30 % titanové běloby. U PP koncentrátů je vidět, že při nižším plnění, je teplota prvního hmotnostního úbytku vyšší než při 70% TB, zbytkový obsah titanové běloby odpovídá 50 a 70 % TB.

9.2 Index toku taveniny

Dle normy ČSN EN ISO 1133 se stanovoval hmotnostní index toku taveniny při teplotě 230 °C, zatížení 2,16 kg a průměru kapiláry 2,095 mm.

Tabulka 7: ITT PP MB- naměřené hodnoty

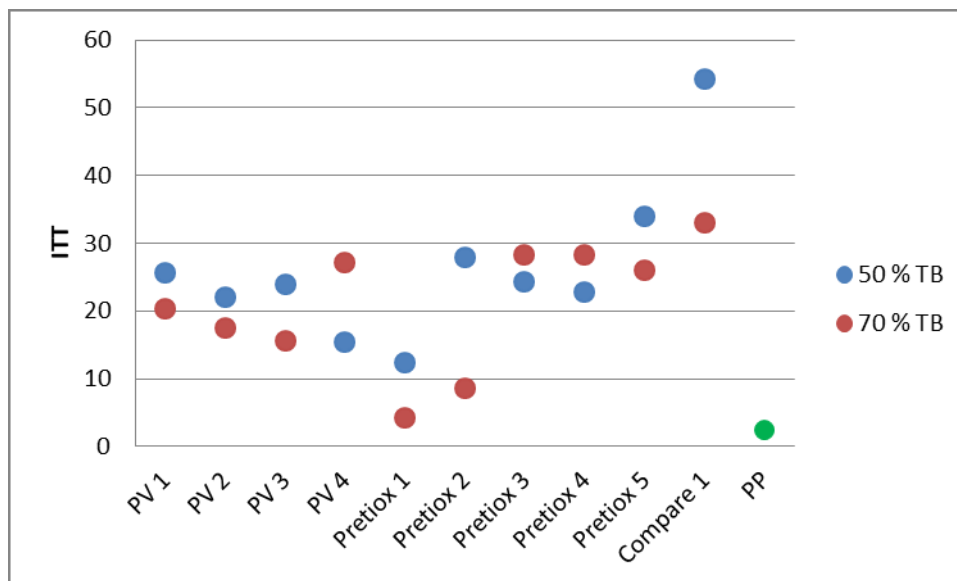
Vzorek	Koncentrace [%]	MFR [g/10min]	Vzorek	Koncentrace [%]	MFR [g/10min]
PV 1	50	25,61	Pretiox 1	50	12,29
	70	20,35		70	4,22 ³
PV 2	50	21,99	Pretiox 2	50	27,87
	70	17,4		70	8,51
PV 3	50	23,98	Pretiox 3	50	24,36 ¹
	70	15,52		70	28,34 ¹
PV 4	50	15,4 ¹	Pretiox 4	50	22,83 ¹
	70	27,24 ¹		70	28,34 ¹
Compare 1	50	54,2	Pretiox 5	50	34,04 ²
	70	33,04		70	26,09 ²
PP	čistý	2,41			

¹- MB byla připraven celá nová a znovu změřen MFR - výsledek vyšel stejně, zapsán výsledek druhé analýzy.

²- po přípravě MB na dvoušneku se změřil ITT, výsledek vyšel stejně.

³- kvůli netečení taveniny a možné degradaci, zvýšeno zatížení na 5 kg.

Index toku taveniny čistého PP má menší hodnotu (2,41), než udává materiálový list (2,5 – 5). Tento pokles ITT může být způsoben stářím použitého polymeru a možné degradace.



Obr. 23: Indexy toků tavenin polypropylenových MB

Na obrázku 23 jsou porovnány jednotlivé MB a jejich indexy toku tavenin a čistého PP. Dle grafu, lze obecně říct, že se zvýšeným obsahem titanové běloby se snižuje ITT. Odchylku ale vykazují tři MB, a to jsou PV 4, Pretiox 3 a 4. Je pravděpodobné, že vzorek mohl být odebrán právě z místa s nižší koncentrací, jelikož TB nebyla kvalitně rozdispergována. Proto byly pro všechny tři vzorky TiO_2 připraveny nové MB, které však nevyvrátily odchylku. Řešením by mohlo být příprava koncentrační křivky s 5% přídatkem TB, ze které by mohl vyplynout tzv. kritický bod, který by řekl, že právě tato koncentrace je ideální pro plnění tímto typem TB a další už není relevantní. Provozní MB Pretiox 3 a 4 mají stejnou povrchovou úpravu, to potvrzuje i ITT. Nicméně odchylku se také nepodařilo vyvrátit. Klíč k opačnému chování by opět mohla přinést kalibrační křivka. Pretiox 5 má inovovanou povrchovou úpravu. Po přípravě MB ze dvou-šneku byl taktéž stanoven ITT, který potvrdil předchozí měření. MB Pretiox 1 má nejnižší ITT. Při 70 % TB muselo být zvýšeno závaží na 5kg, neboť délka měření přesáhla 20 min. Příčinou těchto nízkých hodnot je jemně mletá struktura TB. Extrémní chování vyazuje MB Compare 1. Jak bylo v teorii popsáno, přidávají se k pigmentům látky, které při přípravě MB zvyšují index toku taveniny. U tohoto typu titanové běloby se to podařilo prokázat.

9.3 Reologické vlastnosti

Pro masterbatche s PVC se stanovovaly reologické vlastnosti. Během přípravy PVC MB byla tendence připravit i MB s vyšším plněním. Bohužel tato zkouška nevyšla. TB se do PVC nezpracoval, polymer se nenatavil a celý systém se rozpadl, vysypal. Jelikož se plnění zvyšovalo po 10 %, skončilo se u 30 % plnění, které se zapracovalo do PVC, 40 % TB bylo tímto způsobem mísení nereálné.

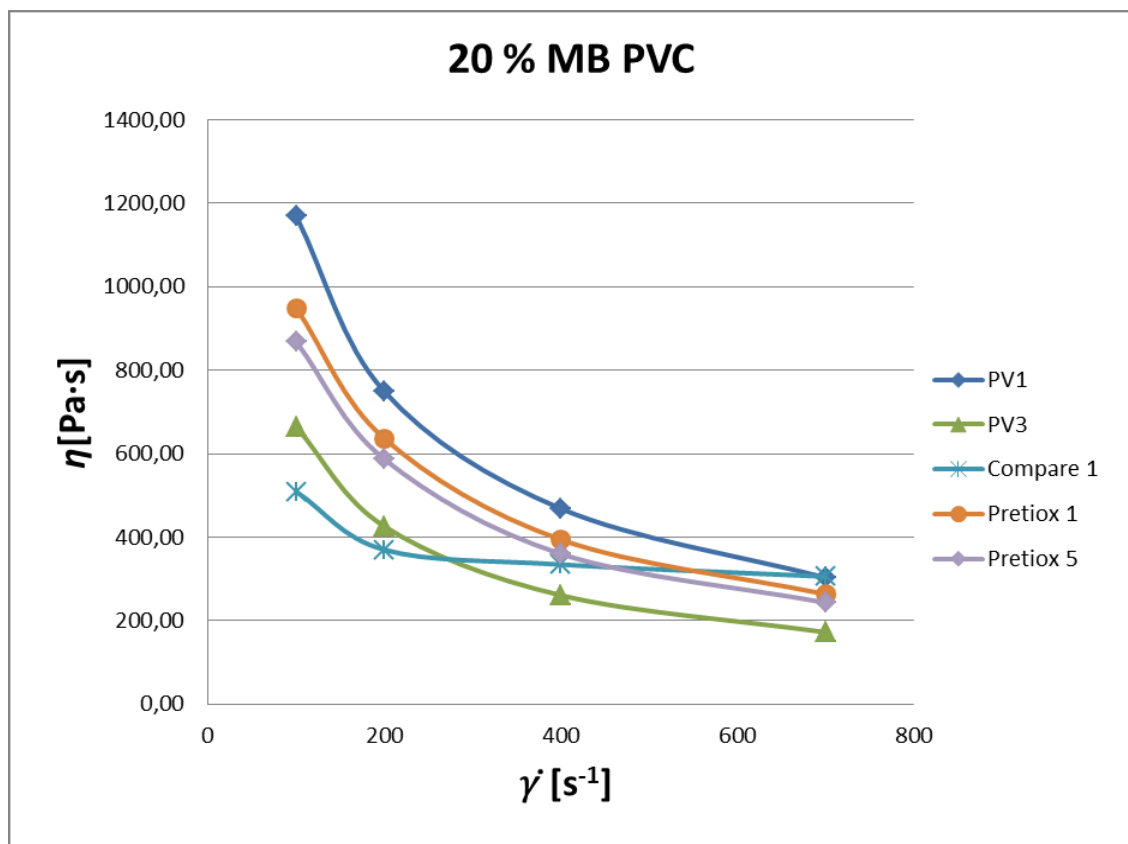
Tabulka 8: Reologické vlastnosti PVC MB

$\dot{\gamma} [s^{-1}]$	s^{-1}	100	200	400	700
PV 1	20%	1169	748,46	468,23	302,73
	30%	946,3	623,71	390,59	266,47
PV 2	20%	941,31	630,34	376,89	251,99
	30%	869,63	580,56	390,29	243,05
PV 3	20%	663,81	425,54	260,46	171,9
	30%	1026,4	659,03	398,03	262,44
PV 4	20%	859,05	609,1	389,48	269,91
	30%	802,61	577,93	367,96	248,44
Compare 1	50%	508,96	369,58	334,42	305,45
	70%	869,14	569,15	352,57	233,66
Pretiox 1	50%	949,27	636,06	393,95	263,17
	70%	1074,62	704,25	432,61	286
Pretiox 2	50%	956,9	625,64	381,3	253,35
	70%	972,82	626,38	381,29	255,34
Pretiox 3	50%	965	616,71	374,68	250,49
	70%	1055,66	676,19	413,91	270,84
Pretiox 4	50%	650,7	442,05	286,6	197,92
	70%	851,28	587,93	345,03	234,24
Pretiox 5	50%	868,46	586,49	359,77	242,93
	70%	927,36	607,02	374,54	250,02

Pro porovnání obou polymerů se naměřilo i několik vzorků s PP, jejich hodnoty jsou v následující tabulce 9.

Tabulka 9: Reologické vlastnosti PP MB

$\dot{\gamma} [s^{-1}]$	s^{-1}	100	200	400	700
Compare 1	50%	2276,2	1734,4	1249,4	942,8
	70%	2480,7	1890,4	1342,2	1014,4
PV 3	50%	2509,1	1906,1	1374,2	1011,6
	70%	2850,1	2076,1	1476,6	1085,6
PV 4	70%	2631	1911,8	1352,8	969,1



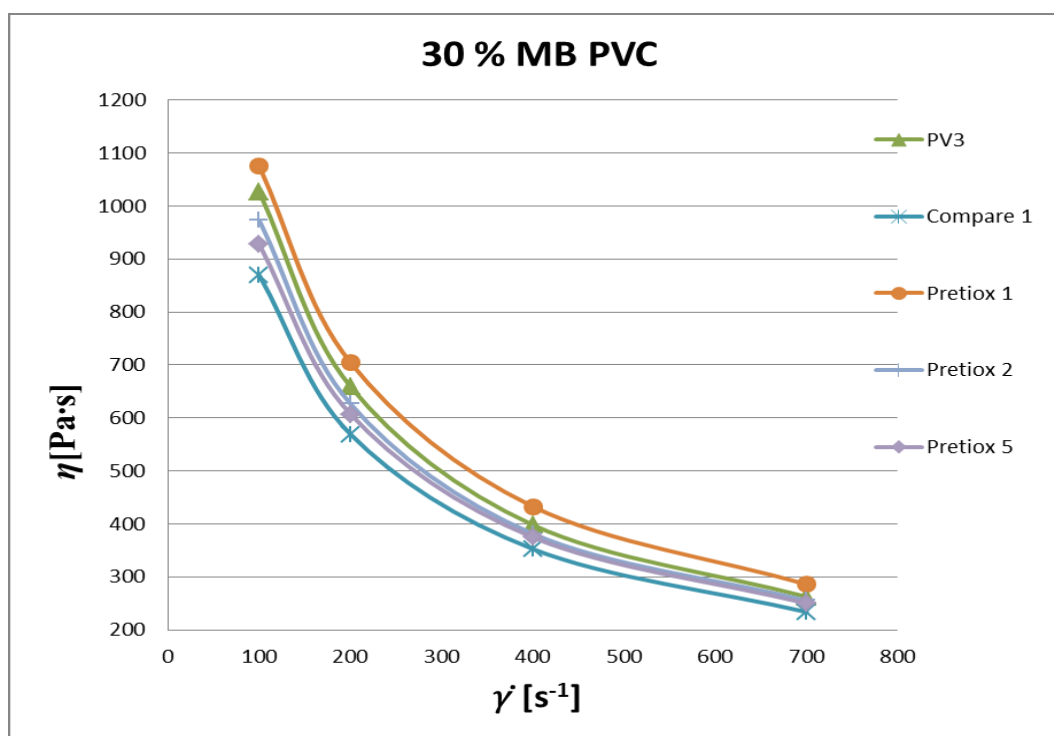
Obr. 24: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě 20 % MB PVC

Na obrázku 28 jsou křivky závislosti rychlostí smykových deformací na viskozitě pro 20 % MB z PVC. Pro lepší orientaci jsou zastoupeny jen MB PV 1 a 3, Pretiox 1 a 5 a MB Compare 1. MB s 20% plnění vykazují mezi sebou menší rozdíly. To může být způsobeno zvolenou povrchovou úpravou titanové běloby. Vyšší hodnoty jsou naměřené u koncentrátu PV 1, které mohou být způsobeny povrchovou úpravou, která způsobuje větší odpor toku

proti aplikované síle. Dále je v grafu zastoupena křivka MB Pretiox 5, která má stejný průběh jako MB PV 4. Tyto vzorky mohou mít přibližně stejnou povrchovou úpravu.

Další reprezentující křivkou je MB Pretiox 1, která má stejný průběh jako MB PV 2 a Pretiox 2 a 3. Je zajímavé, že tyto 4 MB mají podobné vlastnosti při tomto plnění. Tyto 4 typy titanové běloby mají společnou pouze organickou povrchovou úpravu, která funguje stejně jak na jemně mletém materiálu (Pretiox 1), tak i na mikronizovaném (ostatní 3). Typ Pretiox 1 je navíc bez anorganické povrchové úpravy a bez přídavku Al_2O_3 a SiO_2 , zatím co Pretiox 2 má zvýšený obsah Al_2O_3 a SiO_2 i anorganickou úpravu. Anorganickou úpravou jsou ošetřeny i vzorky Pretiox 3 a PV 2.

Další vzorek, který má poněkud jiné chování je Compare 1. Je zajímavé, že mezi rychlostmi smykové deformace 200, 400 a 700 s^{-1} má minimální rozdíly. Křivka má tvar, jako by dosáhla druhého newtonského plata, což by znamenalo, že při zvyšující se rychlosti smykové deformace nedochází k výrazným změnám chování MB.

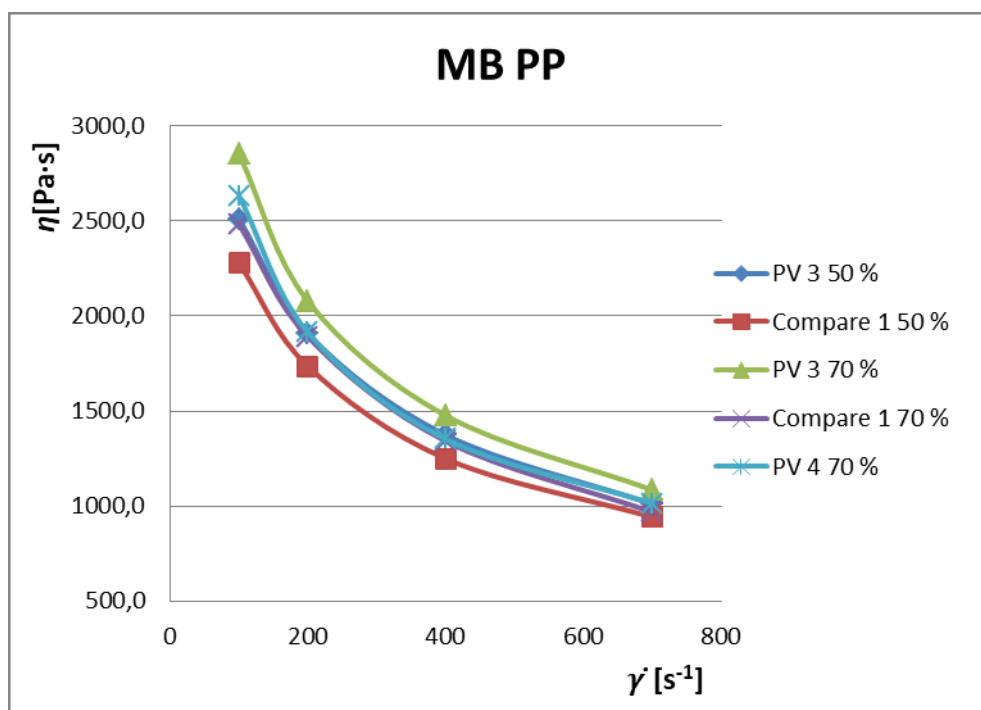


Obr. 25: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě 30 % MB PVC

Jak je vidět na obrázku 29 na předchozí straně, MB s 30% plnění mají minimální odchylky oproti předchozímu plnění (20 %). Opět jsou uvedeny jen vybrané křivky, jelikož po vložení všech MB do grafu se křivky překrývají. Rozdíly jsou minimální jak u poloprovozních

vzorků, tak i provozních a i vzorku Compare 1. U MB Compare 1, v porovnání s 20 % TB, nepřechází křivka do newtonského plató, a chová se jako ostatní koncentráty. Plnění 30 % TB eliminuje rozdíly mezi jednotlivými typy a i jemně mletý vzorek má podobné vlastnosti jako mikronizované typy. Také povrchová úprava je při 30 % TB zanedbatelná.

Během měření se objevili dvě anomálie, a to u MB PV 3 s 20 % titanové běloby a MB PV 2 s 30 % titanové běloby. U obou MB byla naměřena řádově o 1000 Pa·s vyšší viskozita. Opakovaným měřením se tato vyšší viskozita neprojevila a v diplomové práci jsou uvedeny výsledky z opakovaného měření.



Obr. 26: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě pro PP MB

Na obrázku 30 je graf polypropylenových MB. Pro porovnání s PVC masterbatchemi se analyzovalo i několik koncentrátů s PP. U polypropylenových MB jsou obě koncentrace v jednom grafu. Byly použity poloprovozní MB a MB Compare 1. Oproti PVC je viskozita vyšší, to je ale dáno jiným typem polymeru. Křivky jsou strmější než u směsí z PVC a to může být dáno jak polymerní maticí, tak i vyšším stupněm plnění. Nicméně velké rozdíly mezi oběma koncentracemi nejsou. Největší viskozitu má koncentrát PV 3 se 70 % TB. Naopak nejnižší má MB Compare 1. Zajímavé ale je, že MB PV 3 s 50 % TB má stejný průběh jako MB Compare 1 a PV 4 se 70 % plněním TB. To lze i porovnat s ITT, které

dává podobné hodnoty, takže lze očekávat, že tyto MB se budou chovat podobně. Všechny vybrané PP MB jsou mikronizovaný typ. Tento aspekt nebude mít vliv na reologické chování. Ovlivňovat ho bude spíše povrchová úprava a struktura povrchové úpravy, která bude zlepšovat reologické vlastnosti.

Zhodnocením všech tří grafů lze potvrdit typické neneutonské chování koncentrátů, čili se zvyšující se rychlostí smykové deformace dochází ke snižování viskozity.

9.4 Barevné parametry

Jak bylo napsáno výše, barevné parametry se měřily v rozmezí vlnových délek 360 až 720 nm a měřilo se 5 vzorků MB. Vybrány byly Pretiox 1, 2, 3 a 5 a Compare 1. Po dohodě s pracovníky firmy Precheza a.s. byl vynechán vzorek titanové běloby Pretiox 4 pro další analýzy. Vlivem tepelné degradace některé vzorky nabotnaly. Proto se část vzorků vložila do hydraulického lisu a po dobu 5 min se lisovaly při teplotě 170 °C, aby měly hladkou plochu, která je nutná pro kvalitní měření barevných vlastností.

Tabulka 10: Barevné parametry

		50 %			50 % Degradované		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Pretiox 1	Průměr	97,12	-0,23	2,09	94,38	0,23	4,19
	Sm. Odchylka	0,089	0,007	0,018	0,39	0,09	0,27
	Min	97	-0,24	2,07	93,73	0,14	3,98
	Max	97,22	-0,22	2,12	94,77	0,40	4,71
Pretiox 2	Průměr	97,75	-0,25	1,72	95,62	-0,07	2,94
	Sm. Odchylka	0,077	0,016	0,032	0,471	0,049	0,148
	Min	97,64	-0,27	1,68	94,84	-0,15	2,69
	Max	97,84	-0,22	1,76	96,18	-0,01	3,13
Pretiox 3	Průměr	97,46	-0,21	1,60	94,16	0,00	2,80
	Sm. Odchylka	0,108	0,016	0,031	0,398	0,091	0,358
	Min	97,34	-0,23	1,55	93,8	-0,12	2,38
	Max	97,62	-0,19	1,64	94,67	0,1	3,24
Pretiox 5	Průměr	97,59	-0,27	1,55	95,06	-0,02	2,74
	Sm. Odchylka	0,094	0,007	0,034	0,344	0,045	0,172
	Min	97,44	-0,28	1,52	94,6	-0,08	2,52
	Max	97,72	-0,26	1,61	95,56	0,05	2,95
Compare1	Průměr	97,61	-0,35	1,24	94,61	-0,13	2,67
	Sm. Odchylka	0,064	0,016	0,045	0,456	0,136	0,279
	Min	97,52	-0,38	1,19	94,09	-0,29	2,3
	Max	97,7	-0,34	1,32	95,21	0,1	3,16

		70 %			70 % Degradované		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Pretiox 2	Průměr	96,74	-0,18	2,00	95,20	-0,04	2,78
	Sm. Odchylka	0,122	0,008	0,026	0,139	0,031	0,067
	Min	96,62	-0,19	1,96	94,99	-0,08	2,68
	Max	96,97	-0,17	2,03	95,43	0,01	2,86
Pretiox 3	Průměr	96,10	-0,07	1,99	94,25	0,10	2,84
	Sm. Odchylka	0,048	0,023	0,078	0,536	0,042	0,046
	Min	96,04	-0,1	1,9	93,63	0,07	2,77
	Max	96,16	-0,04	2,09	94,89	0,18	2,89
Pretiox 5	Průměr	96,80	-0,21	1,85	94,53	-0,07	2,58
	Sm. Odchylka	0,093	0,012	0,040	0,398	0,023	0,092
	Min	96,65	-0,23	1,79	94,02	-0,1	2,44
	Max	96,92	-0,2	1,89	94,95	-0,04	2,71
Compare1	Průměr	96,43	-0,20	2,16	94,97	0,03	3,08
	Sm. Odchylka	0,104	0,030	0,067	0,418	0,035	0,092
	Min	96,25	-0,24	2,04	94,31	-0,02	2,96
	Max	96,55	-0,15	2,24	95,47	0,07	3,21

Pro orientaci v následujících obrázcích 27 – 30 je upřesněno, pod kterým vzorkem, se skrývá která MB.

Vzorek 1- Pretiox 2;

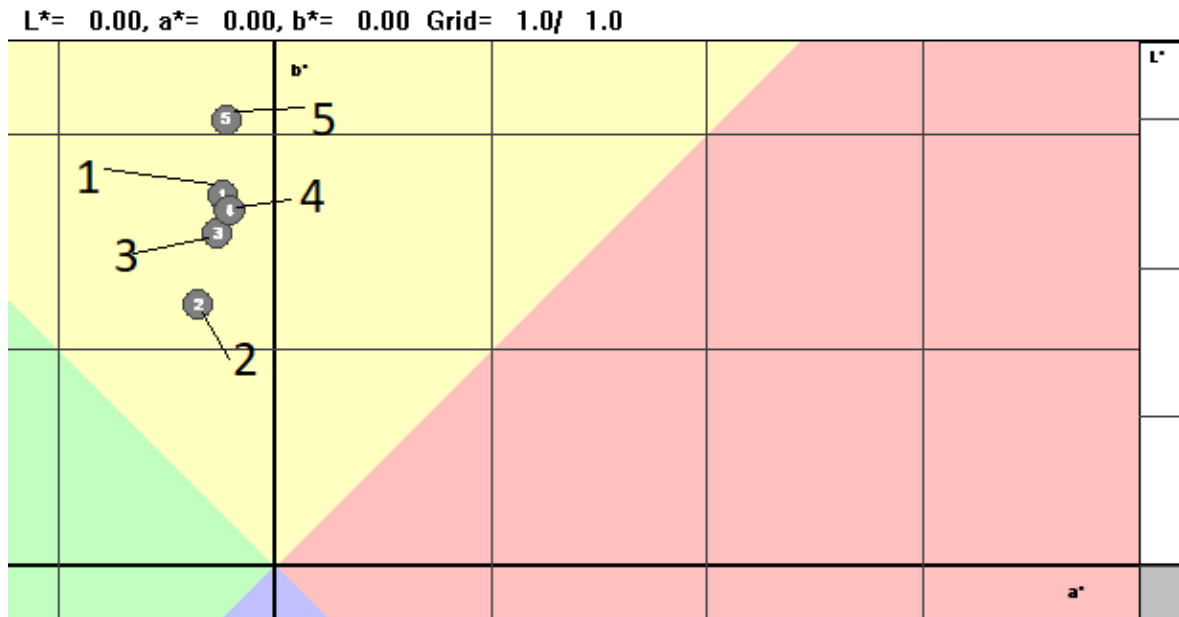
Vzorek 2- Compare 1;

Vzorek 3- Pretiox 5;

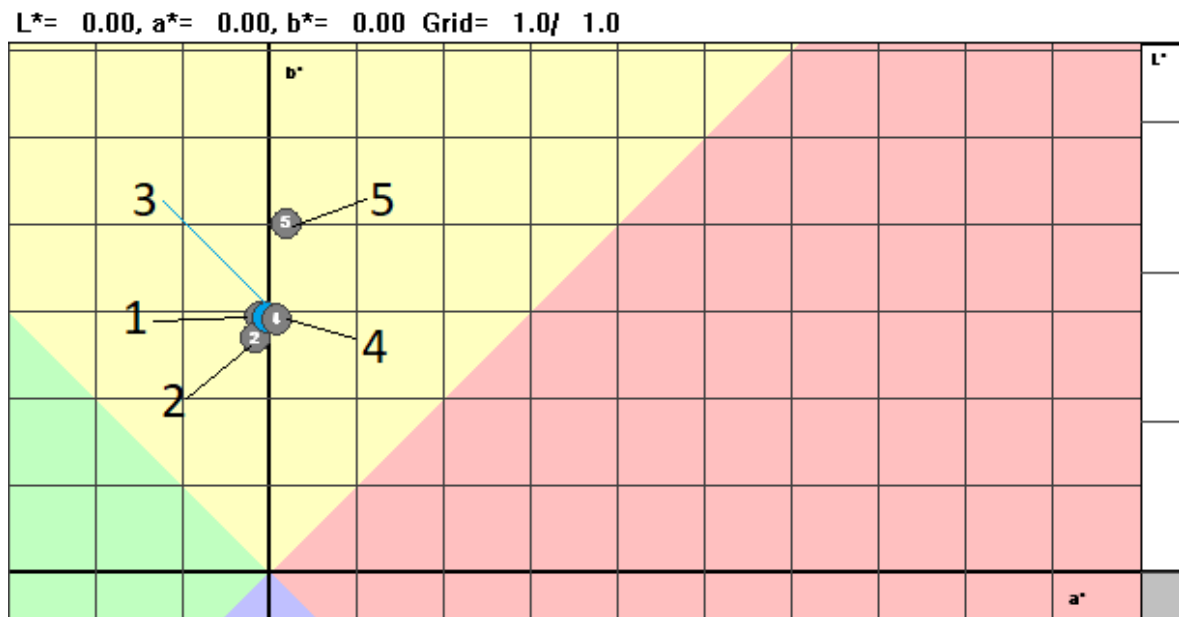
Vzorek 4- Pretiox 3;

Vzorek 5- Pretiox 1.

Jak bylo popsáno výše v teorii a pro lepší orientaci - parametr L* charakterizuje jas (L* = 100 = bílá), parametr a* nabývá hodnot od červené (+) po zelenou (-) a parametr b* nabývá hodnot od žluté (+) domodra (-).

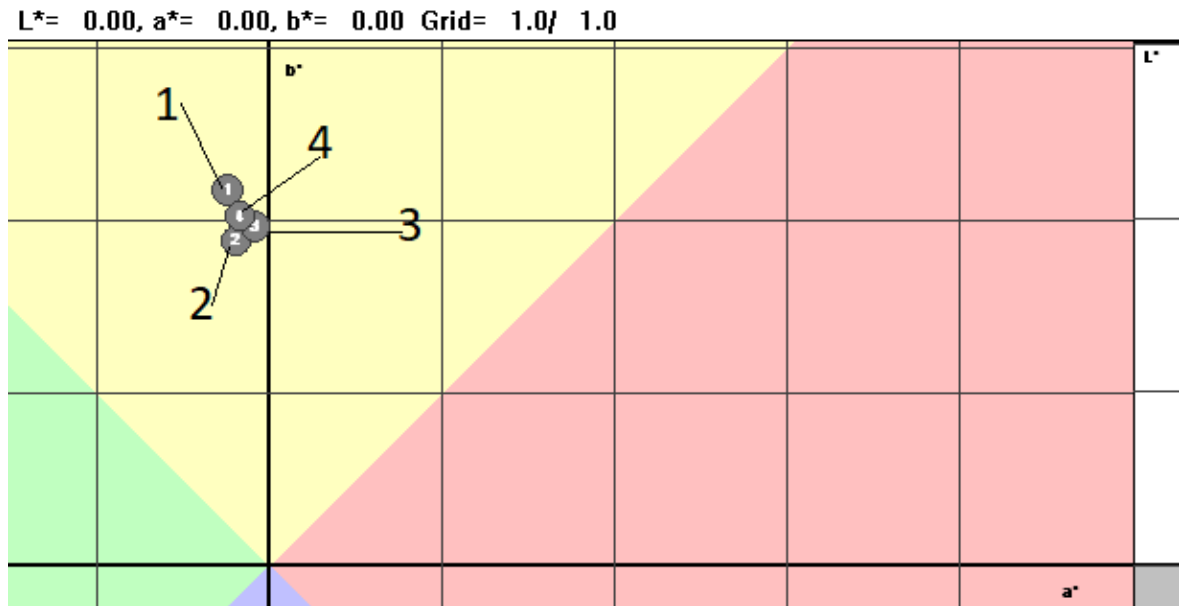


Obr. 27: Barevné spektrum 50 % MB PP

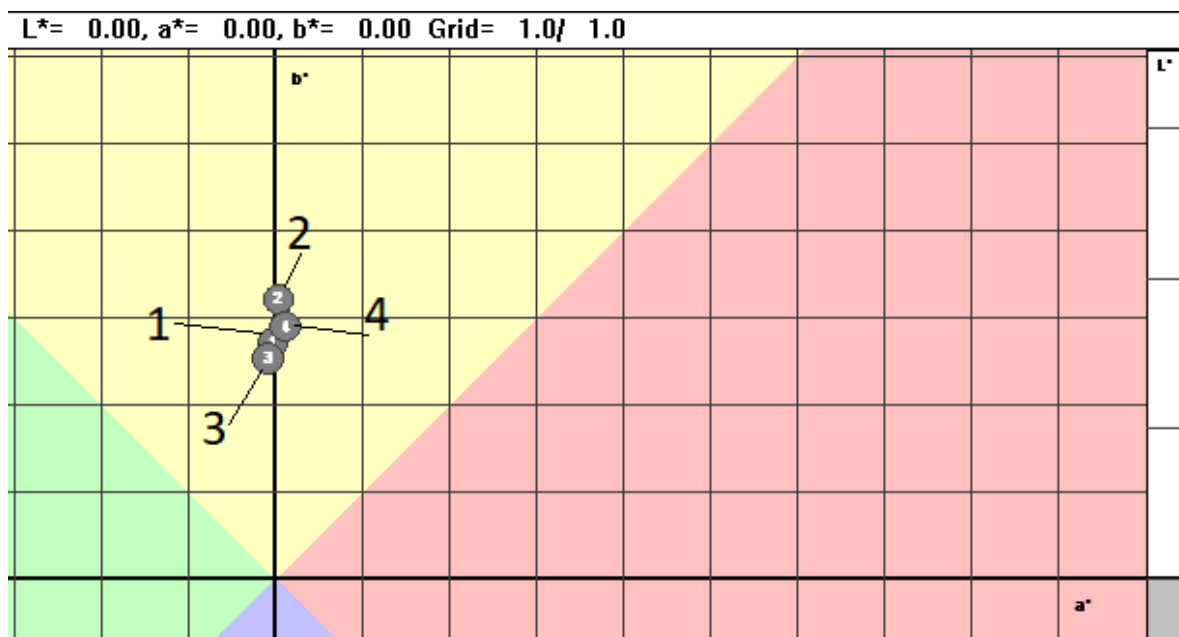


Obr. 28: Barevné spektrum 50 % MB PP po degradaci

Na obrázcích 27 a 28 jsou porovnány 50% MB před a po tepelné degradaci. Před tepelnou degradací má nejlepší vybarvení MB Compare 1. MB Pretiox 2, 3 a 5 mají přibližně stejné vybarvení. Nejhorší parametry má vzorek Pretiox 1. Po tepelné degradaci se všem vzorkům hodnoty o něco zhoršily. Nicméně přesto opět nepatrně je na tom lépe vzorek Compare 1. Nejhorší barevné vlastnosti i po tepelné degradaci vykazuje jemně mletý vzorek Pretiox 1. Pretiox 1 je bez povrchové úpravy, která by ho lépe chránila před tepelnou degradací.



Obr. 29: Barevné spektrum 70 % MB PP



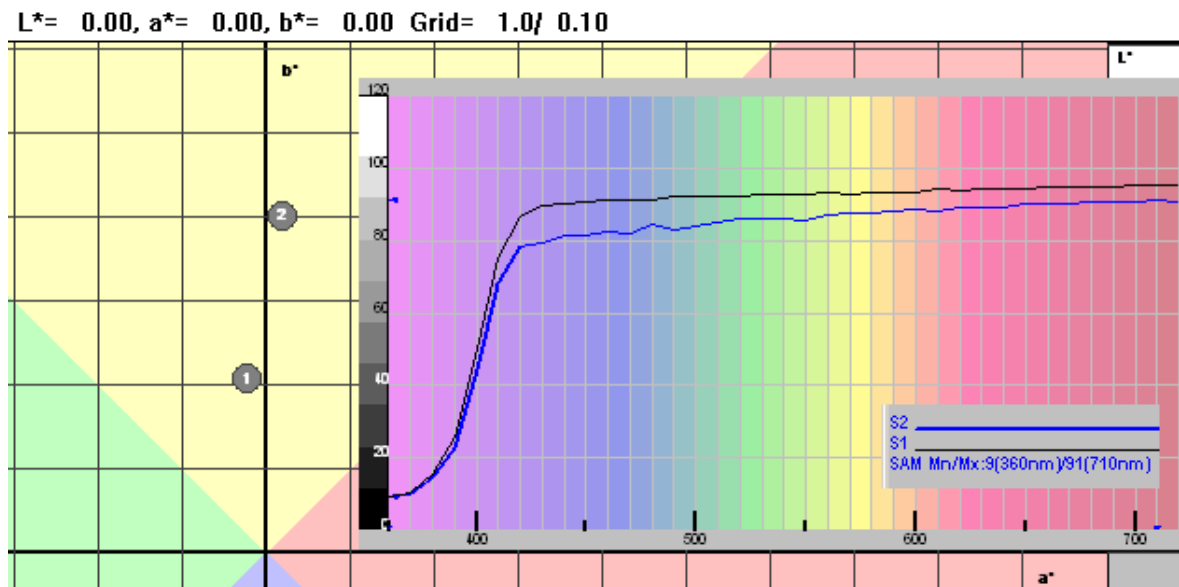
Obr. 30: Barevné spektrum 70 % MB PP po degradaci

Na obrázcích 29 a 30 jsou porovnány barevné parametry 70% MB před a po tepelné degradaci. Při tomto měření se už nepokračuje se vzorkem Pretiox 1, jelikož se ho nepodařil připravit.

Při vyšším plnění TiO_2 , tj. 70 %, má opět nejlepší barevné parametry vzorek Compare 1. Opomene-li se při plnění 50 % vzorek Pretiox 1, pak má Pretiox 2 také nejhorší barevné parametry při 70 % plnění TB v porovnání s ostatními vzorky. Naopak po tepelné degrada-

ci poprvé vykazuje vzorek Compare 1 nejhorší vlastnosti oproti ostatním MB. Nejlepšími parametry v tomto případě je Pretiox 5.

Porovnáním komplexně všech vzorků, dojde vždy po tepelné degradaci ke zhoršení barevných parametrů. Parametr L^* se všech případech zhorší, nejvíce o 4 jednotky, parametr a^* se posouvá k nulovým hodnotám a parametr b^* nabývá vyšších hodnot a MB posouvá do žluté oblasti.

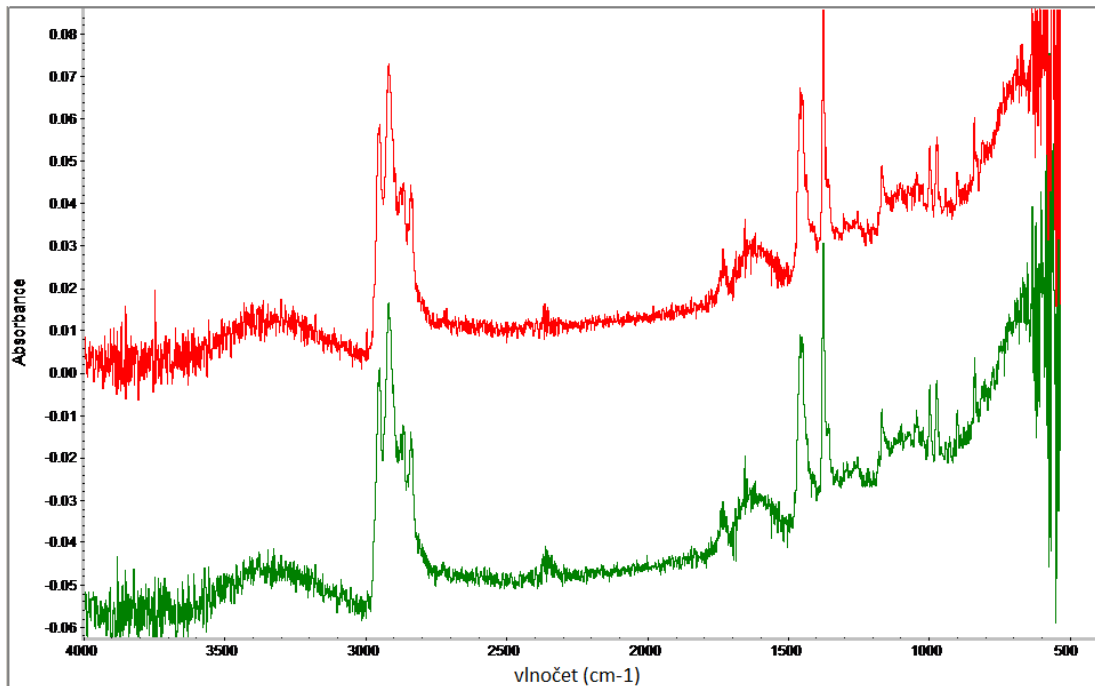


Obr. 31: Barevné spektrum Pretiox 1, v pravé části reflexní spektrum

Na obrázku 31 jsou porovnány vzorky před a po tepelné degradaci. Vzorek 1 je před a vzorek 2 je po tepelné degradaci. Nejen barevné parametry, ale i reflektance se vlivem tepelné degradace zhoršuje. Ostatní vzorky mají obdobný charakter spektra.

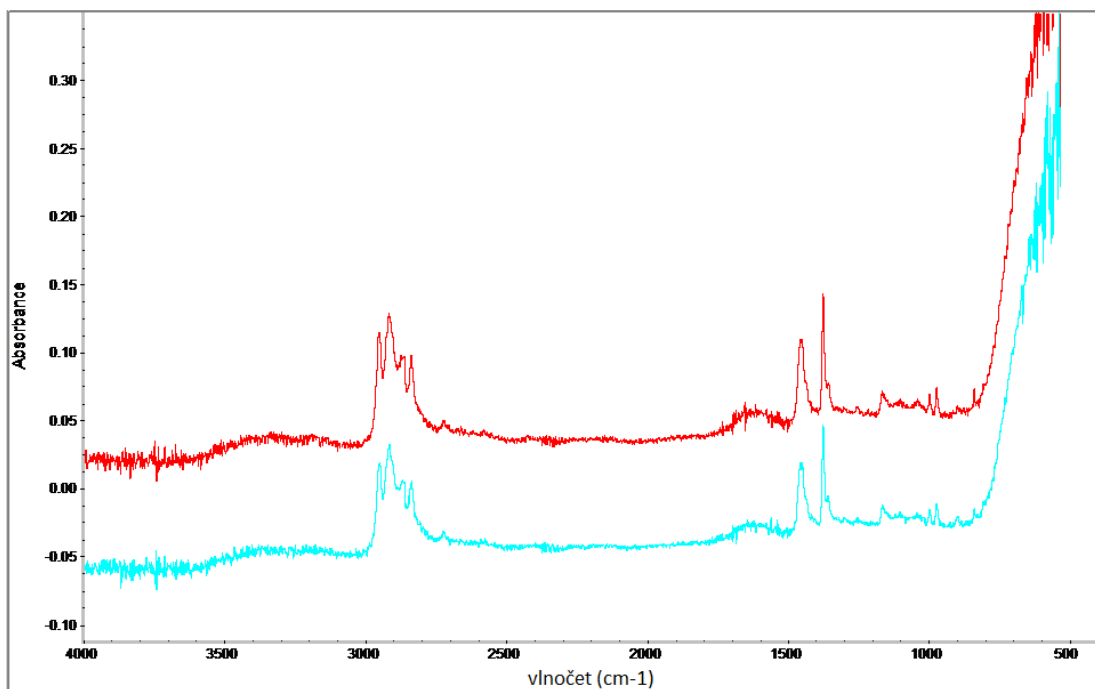
9.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie se měřila na spektrometru AVATAR 320 FT-IR. Pro orientaci jsou v grafu **vždy** nahoře vzorky po tepelné degradaci a **dole** vzorky před tepelnou degradací.



Obr. 32: Čistý polypropylen- nahoře po degradaci, dole před degradací

Na obrázku 32 je vidět spektrum čistého PP v nedegradované formě a po tepelné degradaci. V porovnání obou polypropylenů nedochází k žádné degradaci obou vzorků během hodinového namáhání při 220 °C. Nezanikly ani nevznikly nové vazby.

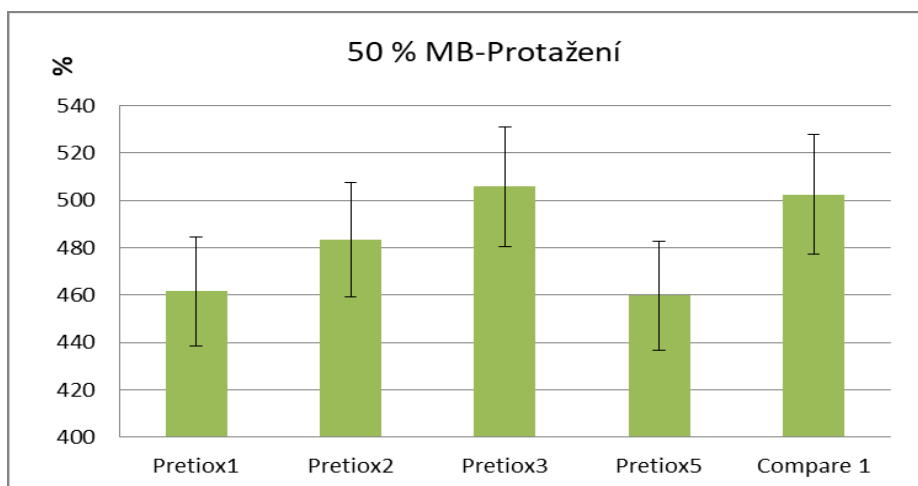


Obr. 33: Pretiox 1- 50 % MB- nahoře po degradaci, dole před degradací

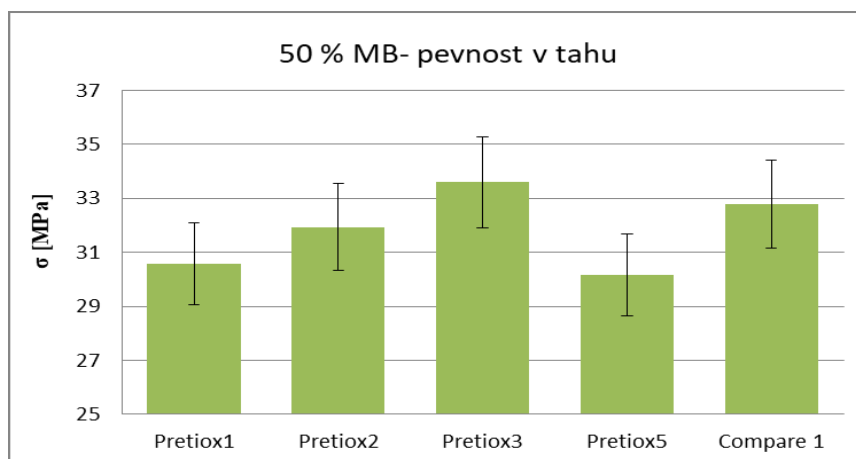
Pomocí IR spektroskopie se mělo ověřit, zdali povrchová úprava nebo samotný polymer neslouží jako iniciátor degradace. Na obrázku 32 je spektrum čistého PP a na obrázku 33 je reprezentující MB Pretiox 1 s 50 % TB. Všechna ostatní spektra měla stejný průběh a nelišila se od sebe ani před a po tepelné degradaci. Jak je vidět, obě spektra jsou ostrá, velikost píků je stejná a objevují se při stejných hodnotách vlnočtů. S jistotou můžeme říci, že během hodinového namáhání při 220 °C nedošlo k zániku vazeb a ani vzniku těch nových. Touto metodou se změna nepotvrdila. Spektra ostatních vzorků jsou součástí přílohy č. 2.

9.5.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti se měřily na trhacím zařízení GALDABINY QUASAR 25. Dle normy ČSN EN ISO 527 se měřilo vždy 10 vzorků od jedné MB.

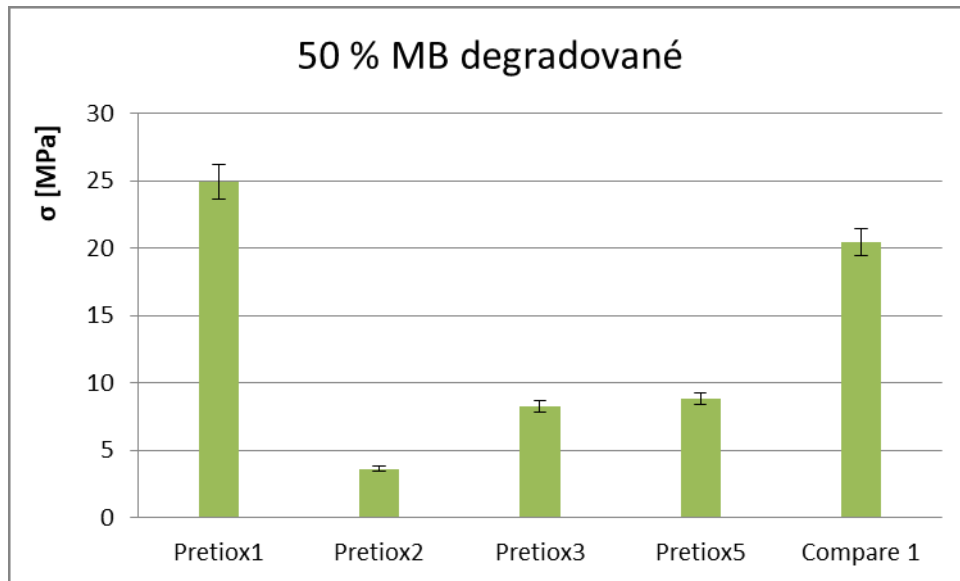


Obr. 34: 50 % MB- protažení



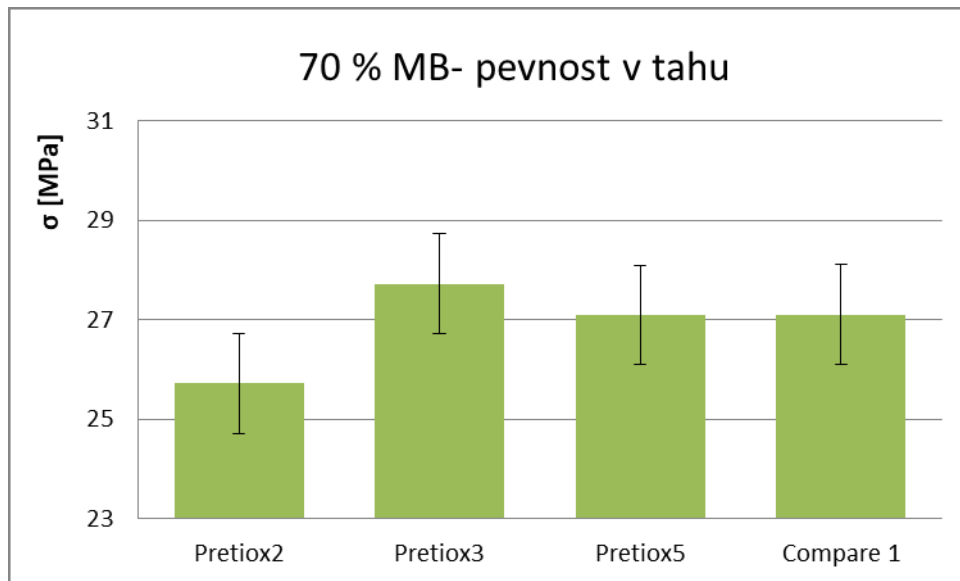
Obr. 35: 50 % MB- pevnost v tahu

Na obrázcích 42 je vidět protažení 50% masterbatchí. Na obrázky 43 je vidět pevnost v tahu těchto MB. Pevnost v tahu má stejný trend, jaký je u protažení. Jak je vidět na grafu, největší protažení (pevnost v tahu) vykazuje MB se vzorkem Pretiox 3. Nejmenším protažením disponuje vzorek Pretiox 5. Na tuto materiálovou vlastnost nebude mít vliv velikost částic. Spíše ji budou ovlivňovat povrchové úpravy vybraných typů TiO_2 .



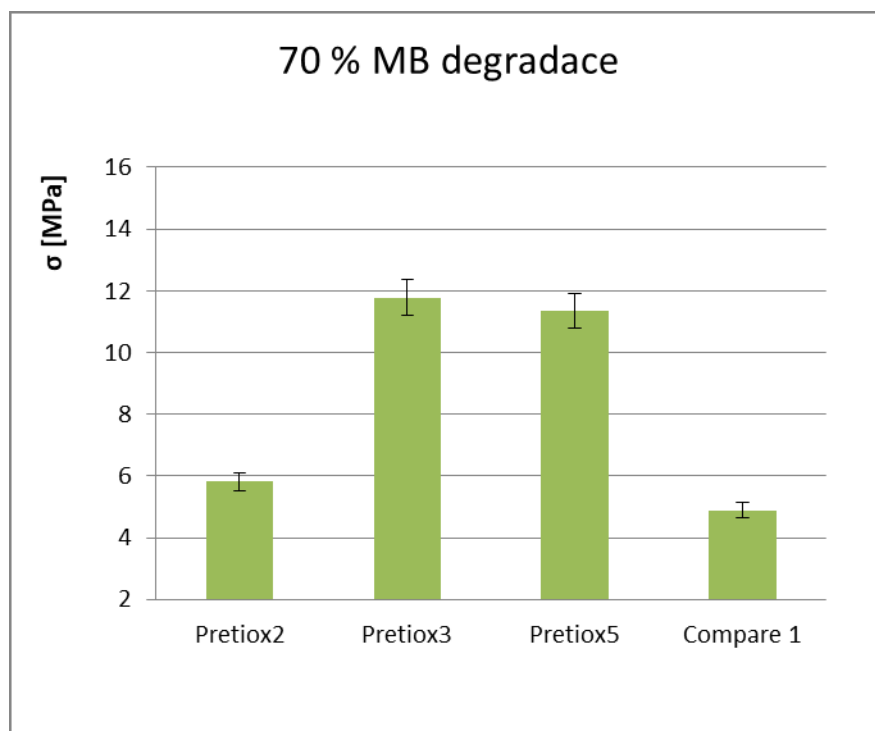
Obr. 36: 50 % MB po degradaci- pevnost v tahu

Jak je vidět na obrázku 44, po tepelné degradaci se pevnost v tahu u některých vzorků podstatně změnila. Největším zhoršením pevnosti v tahu disponují vzorky Pretiox 2 a 3, kterým klesla z 32 MPa (resp. 33,5 MPa) na 4 MPa (resp. 9 MPa). Naopak Pretiox 1, i když je jemně mletý, má nejlepší pevnost tahu v porovnání s ostatními vzorky a i v porovnání před tepelnou degradací se po tepelné degradaci snížila jen o 4 MPa a tuto vlastnost si zachoval. Vzorek Compare 1 tak velký skok nemá, je možné, že je to způsobené povrchovou úpravou, která není známá, nicméně i tato MB nejeví takové zhoršení po tepelné degradaci.



Obr. 37: 70 % MB

Na obrázku 45 je graf pevnosti v tahu pro 70% MB. V takto vysokém plnění TB není rozdíl v pevnosti v tahu a měřené MB mají podobné výsledky. Vliv PP už bude více zanedbatelný, neboť jeho obsah je pouze 30 % a bude ovlivňována vlastnostmi titanové běloby.



Obr. 38: 70 % MB po degradaci

Na obrázku 46 je pevnost v tahu pro 70% MB. V Porovnání s předchozím grafem výsledky měření nejsou tak podobné. Největší zhoršení mechanických vlastností má MB Compare 1.

MB Pretiox 3 a 5 mají přibližně stejné zhoršení, u těchto dvou MB se může vycházet, že jejich podobné výsledky jsou dány ve stejném základu povrchové úpravy. Všechny vzorky jsou mikronizované, tzn. že velikost částic nebude ovlivňovat mechanické vlastnosti, rozdíl bude opět projevem rozdílných povrchových úprav.

Vzorky před tepelnou degradací celkově vykazují lepší vlastnosti, ať už mechanické nebo barevné. Po tepelné degradaci dochází u některých vzorků k výrazným skokům, ale nelze jednoznačně určit, který vzorek je opravdu špatný. Jejich vlastnosti se se napříč koncentracemi i typy liší. Zajímavostí je, že byl testován jeden jemně mletý vzorek (Pretiox 1), který měl po tepelné degradaci, v porovnání s ostatními vzorky, nejlepší vlastnosti, je bez povrchové úpravy a navíc je jako jediný hydrofobní. Bylo by zajímavé porovnat jeho chování se 70 % TB s ostatními vzorky, zda by se i pro tuto MB potvrdila tato vlastnost. Po celkovém zhodnocení má nejlepší vlastnosti vzorek Compare 1, mimo při plnění 70 % TB má po tepelné degradaci největší zhoršení barevných parametrů.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit masterbache z polymerů PP a PVC a vybraných typů TiO₂. Testovalo se 5 provozních vzorků, 4 poloprovozní a jeden vzorek srovnávací. Pomocí vybraných metod zhodnotit jejich vlastnosti.

První sada MB byla připravena s PVC. U těchto MB se měřily reologické vlastnosti a termogravimetrická analýza. Obě analýzy přinesly podobné výsledky. Reologické vlastnosti mají při plnění 20 % TB mezi jednotlivými MB menší rozdíly, které mohou ovlivňovat povrchové úpravy jednotlivých typů. Při plnění 30 % TB se tyto rozdíly mohou zanedbat. Závislost viskozity na rychlosti smykové deformaci je pro všechny MB při 30 % TB stejná, a to platí i pro termickou analýzu, kdy dochází k rozkladu při stejných teplotách jako u 20% plnění. V tomto případě nemá velikost částic TB ani povrchová úprava vliv na chování MB.

Druhá sada MB byla připravena s PP. Poloprovozní vzorky mají podobné výsledky u měření ITT, dále se s nimi nepracovalo. MB Pretiox 3 je svými hodnotami velmi blízká MB Pretiox 5 a výsledky jsou srovnatelné po celou dobu měření. MB Pretiox 1 je jako jediná jemně mletá oproti ostatním mikronizovaným typům. Tomu odpovídá i nejnižší hodnoty ITT i barevné parametry. Ale nejlepších hodnoty má v pevnosti v tahu po tepelné degradaci.

Nejlepších hodnot v porovnání s ostatními MB dosáhla MB Compare 1, která oplývá i lepšími barevnými vlastnostmi oproti ostatním vzorkům i pevností v tahu. I ITT má naprosto vyšší hodnoty oproti ostatním MB (50% = 54,20; 70% = 33,04). Po tepelné degradaci se vlastnosti zhoršují, a nejvíce je to zřejmé u barevných vlastností při 70 % TB. MB Pretiox 5 moc velkých odchylek nemá. Napříč všemi analýzami si udržuje své vlastnosti, avšak při 70 % TB má po degradaci právě nejlepší barevné parametry.

FTIR měření neprokázalo u všech MB, že by došlo k chemické změně během tepelné degradace. Mikronizací produktu se neprojevila výrazná odchylka. Vzniklé odchylky spíše budou volbou povrchových úprav.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LASKEFELD, Milan, Pikal, P., Stolín, P., Tůma, Z. *PRETIOX Titanová běloba*, Přerov, 2014.
- [2] EBWELE, Robert O. *Polymer Science and Technology*, Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 978-1-4200-5780-5.
- [3] *Additive Masterbatches Provide Solution in Novel Applications*. *Plastics Additives and Compounding*, 2004, July/August. ISSN 464-39 XI/04.
- [4] MARKARIAN Jennifer. *Design Trends in Colour and Effects Push Plastics Forward*. *Plastics Additives and Compounding*, 2006, May/June.
- [5] MLEZIVA, Josef, Šňupárek J. *Polymer- výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha 2000, SOBOTÁLES. ISBN 80-85920-72-7.
- [6] MANAS, Chandal, Salil, K., R. *Plastics Engineering: Plastics Technology Handbook*. Amsterdam, CRC Press, 2009. ISBN 978-1-4200-0636-0.
- [7] DUANGKAMON Jiraroj, Arisara, Ch., Narumol, K., Supot H., Duangamol, N. *Catalytic Cracking of Polypropylene Using Aluminosilicate Catalysts*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vyd. 120, str. 529-539.
- [8] BRZOZOWSKA-STANUCH, Anna, Rabiej, S., Fabia, J., Nowak, J. *Changes in thermal Properties of Isotactic Polypropylene with Different Additives During Aging Process*. *Polymer*, 2014, vyd. 54, str. 302-307. DOI: 10.14314/polymer.2014.302.
- [9] SHNAWA, Hussein Ali, Jahani, Y., Khalaf, M. N. *Rheological Properties of PVC Stabilized with Tanin Based Epoxy as Non Metallic Thermal Stabilizer*. *Polymer Bulletin*, 2017, vyd. 74, str. 1077-1099. ISSN 1436-2449.
- [10] KUNDRÁT, Ladislav. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby*. Pardubice, 2003.
- [11] TROJAN, Miroslav, Kalenda, P., Šolc Z. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice, 1991. VŠCHT Pardubice. ISBN 80-85113-39-2.

- [12] THOMAS, G. Andrew, Syres K. L. *Adsorption of Organic Molecules on Rutile TiO₂ and Anatase TiO₂ Single Crystal Surfaces*. Chem. Soc. Rev., 2012, vyd. 41, str. 4207-4217.
- [13] ZAVADIL, Michal. *Povrchová úprava titanové běloby*. Pardubice, 2007. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta technologická.
- [14] ZHENGE, Li, Zhencui, W., Ge, L. *Preparation of Nano-Titanium Dioxide from Ilmenite Using Sulfuric Acid-Decomposition by Liquid Phase Method*. Powder Technology, 2016, vyd. 287, str. 256-263. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.09.008.
- [15] GUANGQING, Zhang, Ostrowski, O. *Effect of Preoxidation and Sintering on Properties of Ilmenite Concentrates*. Int. J. Miner. Process., 2002, vyd. 64, str. 201-218.
- [16] YAHUI Liu, Fancheng, M., Fyqiang, F., Weijing, W., Jinglong, Ch., Tao, Q. *Preparation of Rutile Titanium Dioxide Pigment from Low-grade Titanium slag Pretreated by the NaOH Molten Salt Method*. Dyes and Pigment, 2016, vyd. 125, str. 384-391.
- [17] FANG, Fu-qiang, Liu, Y., Meng, F., Wang, W., Xue, T., QI, T. *Influence of Magnesium and Aluminium Salts on Hydrolysis of Titanil Sulfate solution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, vyd. 25, str. 3475-3483.
- [18] PETRONELLA Francesca, Truppi, A., Sibillano, T., Giannini, C., Striccoli, M., Comparelli, R., Curri, L. M. *Multifunctional TiO₂/FeXOY/Ag Based Nanocrystalline Heterostructures for Photocatalytic Degradation of Recalcitrant Pollutant*. Catalysis Today, 2017, vyd. 284, str. 100-106.
- [19] LI, Yiheng, Chen, G., Peng, J., Srinivasakannan, C., Ruan R. *Study of the Oxygen Reduction of Low Valent Titanium in High Titanium Slag by Microwave Rapid Heating*. Powder Technology, 2017, vyd. 315, str. 318-321.
- [20] BELARDI, G., Piga, L., Quaresima, S., Shehu, N. *Application of Physical Methods for the Upgrading of Titanium Dioxide Contained in a Fine Waste*. Int. J. Miner. Process., 1998, vyd. 58, str. 145-156.
- [21] TOMIS, František. *Gumárenská a plastikářská technologie: Zpracovatelské procesy*. 2. přeprac. vyd. Brno: Ediční středisko VUT, 1987.

- [22] HOPMANN, Christian, Michaeli, W. *Extrusion Dies for Plastics and Rubber*. Hanser: Esevier Inc., 2017, 4. vyd. ISBN 978-1-56990-623-1.
- [23] YI, Yang, Chen, X., Ningyun, L., Furong, G. *Injection Molding: Process Control, Monitoring, and Optimization*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2015. ISBN 978-1-56990-592-0.
- [24] Letter. *Rapid Synthesis of Rutile TiO₂ Powders Using Microwave Heating*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, vyd. 651, str. 503-508.
- [25] Plastikářská technologie- laboratorní cvičení úloha č. 2- Vstřikování.
- [26] AYDEMIR, Deniz, Uzun, G., Gumus, H., Yildiz S., Gumus, S., Bardack, T., Gunduz, G. *Nanocomposites of Polypropylene/Nano Titanium Dioxide: Effect of Loading Rates of Nano Titanium Dioxide*. Materials Science, 2016, vyd. 22, str. 364-369. ISSN 2029-7289.
- [27] ŠTRHA, Pavel, Trávníček Z. *Termická analýza*. Olomouc, 2011.
- [28] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [29] ČSN EN ISO 1133. *Plasty- Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologie a zkušebnictví, 2000.
- [30] MEISSNER, Bohumil, Zilvar, V. *Fyzika polymerů- Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [31] MIRANDA, Cristian, Rodriguez-Llaazares, S., Castano, J., Mondaca, M. A. *Cu nanoparticles/PVC Composites: Thermal, Rheological, and Antibacterial Properties*. Advances in Polymer Technology, 2018, vyd. 37. DOI 10.10002/adv.21740.
- [32] PÁSZTOR, J., Šec, K. *Integrace Ramanovy spektroskopie s dalšími technikami získávání informací pro průmyslovou on-line analýzu i laboratorní aplikace*. Chemagazín, 2017, vyd. 27, str. 14-16.
- [33] JOST, Sophie, Cauwerts, C., Avouac, P. *CIE 2017 Colour Fidelity Index Rf: a Better Index to Predict Perceived Colour Difference?* Journal of the Optical Soci-

- ety of America A, 2018, vyd. 35, str. B202-B213. DOI: 10.1364/JOSAA.35.00B202.
- [34] WORKMAN, Jerry, Jr., Weyer L. *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4398-7526-1.
- [35] KEMP, Terence, J., McIntyre, R., A. *Mechanism of Action of Titanium Dioxide Pigment in the Photoderadation of Poly(vinyl chloride) and Other Polymers*. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 2000, vyd. 26, str. 337-374.
- [36] BĚHÁLEK, Luboš. *Polumery*. Code Creator, s.r.o., 2016. ISBN 978-80-88058-68-7.
- [37] ČSN EN ISO 527. *Plast- Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologie a zkušebnictví, 1996. [14*] HAMIDI Ahmed. *Handbook of Polymer Dagradaation*. Boca Raton: CRC Press, 2000, 2. Vyd. ISBN 978-14-82270-18-1.
- [35] JMAL, Hamdi, Bahlouli, N., Wagner-Kocher, Ch., Leray, D., Nardin, M. *Influence of the Grade on the Variability of the Mechanical Properties of Polypropylene Waste*. Waste Management, 2018, vyd. 75, str. 160-173
- [39] NADAL, Maria E., Wyble, D., Zarobila, C. J. *Chapter 10. Color and Appearance*. Experimentel Methods in the Physical Sciences, 2014, vyd. 46, str. 367-407. DOI: 10.1016/B978-0-12-386022-4.00010-8.
- [40] CHOUDHURY, Asim, Kumar R. *Principles of Colour Appearance and Measurement*. Kidlington: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-85709-924-2.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	polypropylen.
PE	polyetylen.
UV	ultrafialový.
HDPE	Vysokohustotní polyetylen.
Ti	titan.
Al	hliník.
HCl (g)	chlorovodík.
NaOH	hydroxid sodný.
TiCl ₄	chlorid titaničitý.
AlCl ₃	chlorid hlinitý.
AlEtCl ₂	etanchlorid hlinitý
MgCl ₂	chlorid hořečnatý
K ₂ S ₂ O ₈	peroxodisíran draselný
HCl	kyselina chlorovodíková
Ba	baryum
Ca	vápník
Zn	zinek
Si	křemík
Mn	mangan
Mg	hořčík
Cr	chrom
V	vanad
P	fosfor
Nb	niob

KMnO_4	manganistan draselný
KOH	hydroxid draselný
H_3PO_4	kyselina fosforečná
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	síran hlinitý
SiO_2	oxid křemičitý
Al_2O_3	oxid hlinitý
P_2O_5	oxid fosforečný
ZrO_2	oxid zirkoničitý
MB	masterbatch
ITT	index toku taveniny
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
D	průměr
KBr	bromid draselný
ČSN	česká státní norma
MFR	hmotnostní index toku taveniny
Na_2HPO_4	hydrogenfosforečnan sodný

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Strukturní vzorec PP [6]	15
Obr. 2: Stechiometrická struktura polypropylenu- izotaktický (preferovaný), syndiotaktický a ataktický [5].....	16
Obr. 3: Výroba PP dle licence firmy AMOCO [5]	18
Obr. 4: Technologie v plynné fázi [6].....	19
Obr. 5: Vzorec PVC [6].	22
Obr. 6: Orientační schéma suspenzní polymerace PVC [5].....	23
Obr. 7: Schéma emulzní polymerace PVC kontinuální [5]	24
Obr. 8: Schéma blokové kontinuální polymerace PVC do úplné konverze [5].....	26
Obr. 9: Krystal ilmenitu [10]	28
Obr. 10: Blokové schéma výroby titanové běloby [10]	33
Obr. 11: Časový průběh vstřikovacího cyklu [25]	42
Obr. 12: Obecné schéma termického analyzátoru [27].....	44
Obr. 13: Typické zkušební zařízení pro stanovení ITT	45
Obr. 14: Barevný prostor CIE L*a*b* [39]	47
Obr. 15: Vlevo- schéma IR spektrometru, vpravo- spektrometr FTIR [28]	48
Obr. 16: Tahová křivka s vysvětlením [28]	50
Obr. 17: Míchací komůrka BRABENDER.....	56
Obr. 18: Vlevo- přístroj na měření ITT Meltfliker, vpravo- přístroj na měření reologických vlastností. RHEOFLIXER	57
Obr. 19: Termoanalytické křivky 20 % MB PVC.....	61
Obr. 20: Termoanalytické křivky 50 % MB PP	62
Obr. 21: Termoanalytické křivky 70 % MB PP	62
Obr. 22: Termoanalytické křivky vzorku Pretiox 1	63
Obr. 23: Indexy toků tavenin polypropylenových MB	65
Obr. 24: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě 20 % MB PVC	67
Obr. 25: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě 30 % MB PVC	68
Obr. 26: Závislost rychlosti smykové deformace na viskozitě pro PP MB	69
Obr. 27: Barevné spektrum 50 % MB PP	72
Obr. 28: Barevné spektrum 50 % MB PP po degradaci.....	72
Obr. 29: Barevné spektrum 70 % MB PP	73

Obr. 30: Barevné spektrum 70 % MB PP po degradaci.....	73
Obr. 31: Barevné spektrum Pretiox 1, v pravé části reflexní spektrum.....	74
Obr. 32: Čistý polypropylen- nahoře po degradaci, dole před degradací.....	75
Obr. 33: Pretiox 1- 50 % MB- nahoře po degradaci, dole před degradací.....	75
Obr. 34: 50 % MB- protažení	76
Obr. 35: 50 % MB- pevnost v tahu.....	76
Obr. 36: 50 % MB po degradaci- pevnost v tahu.....	77
Obr. 37: 70 % MB.....	78
Obr. 38: 70 % MB po degradaci	78
Obr. 38: Vzorek Pretiox 2- 50 % MB.....	92
Obr. 39: Vzorek Pretiox 2- 70 % MB.....	92
Obr. 40: Vzorek Pretiox 3- 50 % MB.....	93
Obr. 41: Vzorek Pretiox 3- 70 % MB.....	93
Obr. 42: Vzorek Pretiox 5- 50 % MB.....	94
Obr. 43: Vzorek Pretiox 5- 70 % MB.....	94
Obr. 44: Vzorek Compare 1- 50 % MB.....	95
Obr. 45: Vzorek Compare 1- 70 %	95

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Testované vzorky TiO ₂	55
Tabulka 2: Šarže polymerního materiálu	55
Tabulka 3: Navážky vzorků	57
Tabulka 4: Teplotní profil na dvoušneku	58
Tabulka 5: Technické údaje ARBURG 170 U Allrounder	59
Tabulka 6: Procesní podmínky	59
Tabulka 7: ITT PP MB- naměřené hodnoty	64
Tabulka 8: Reologické vlastnosti PVC MB	66
Tabulka 9: Reologické vlastnosti PP MB	67
Tabulka 10: Barevné parametry	70

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1- Materiálová list PP

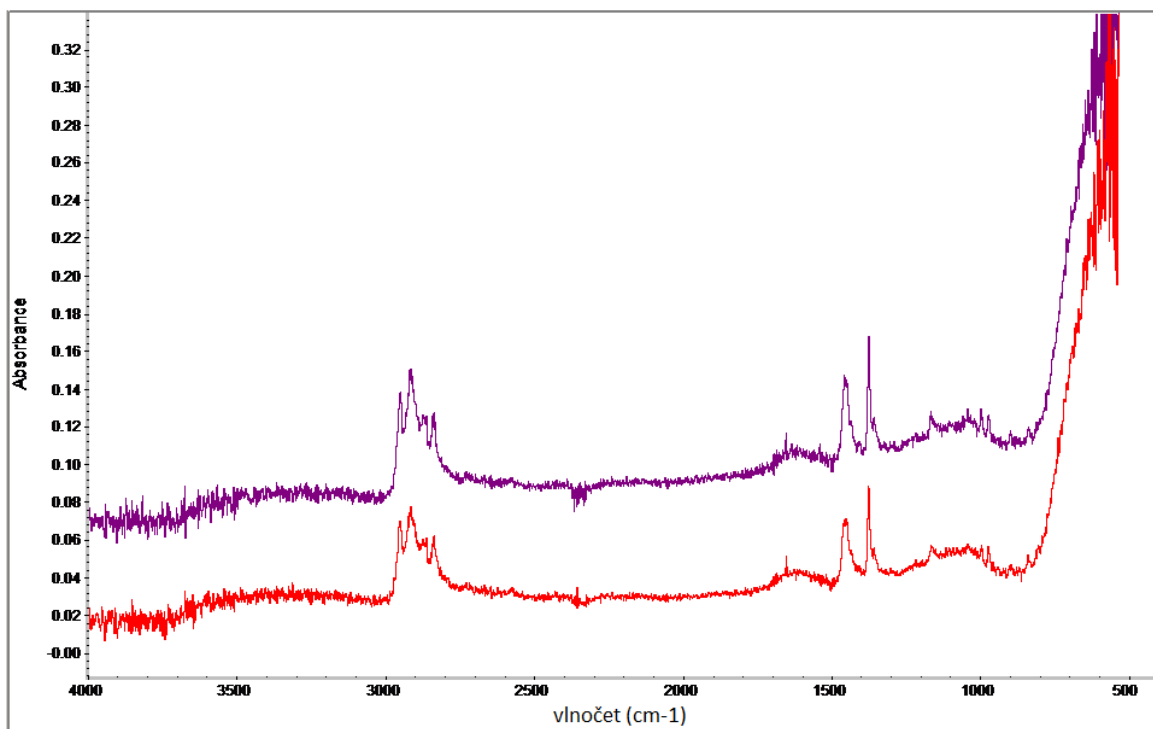
Příloha 2- Spektra FTIR

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST POLYPROPYLENU

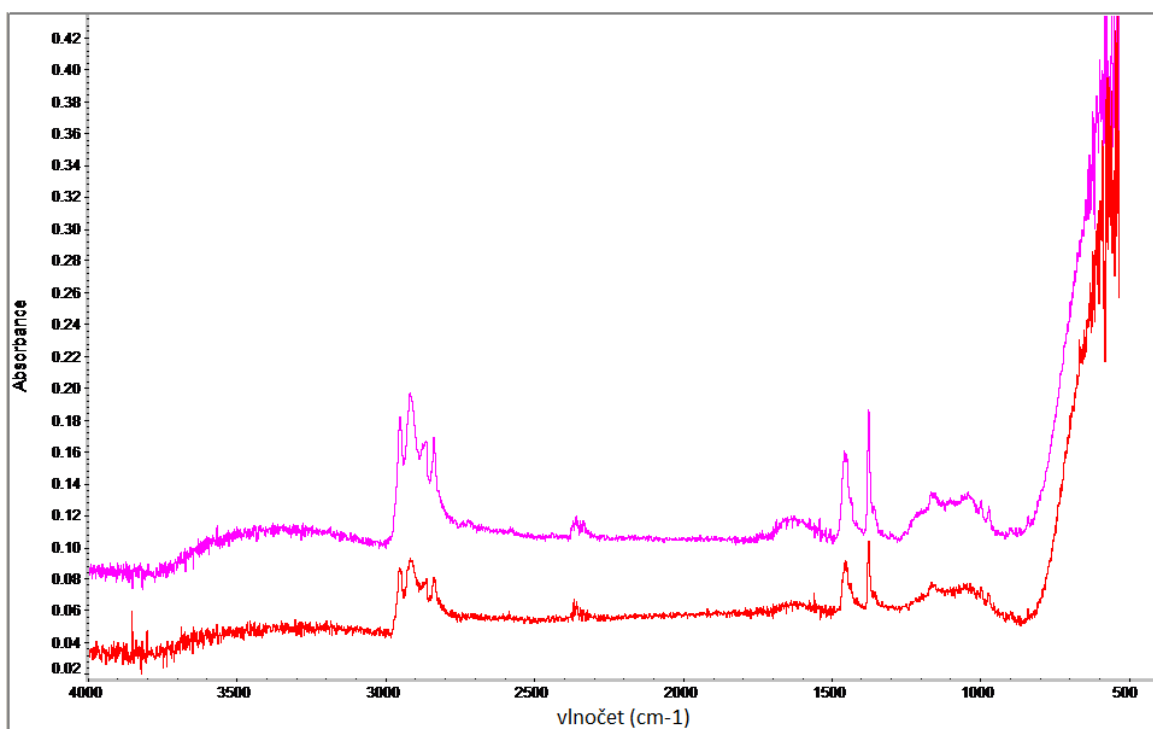
CHEMOPETROL, a. s. Litvínov	Polypropylen MOSTEN Část 2: Materiálové listy	PND 33-301
		SKP 24.16.51

HOMOPOLYMER PRO TERMOFORMING			
MOSTEN FK 003			
<i>Charakteristika</i> MOSTEN FK 003 je homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností a obsahem antistatického a nukleárního činidla. Typ je určen pro výrobu transparentních fólií s antistatickou úpravou pro následné tvarování. Typickou aplikací je výroba obalů především pro potravinářský průmysl, jako jsou jogurtové kelímky, obaly tuků, jednorázové nápojové kelímky, apod.			
<i>Zdravotní nezávadnost</i> MOSTEN FK 003 splňuje požadavky vyhlášky MZ ČR č. 38/2001 Sb., v platném znění, o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmami. Typ splňuje rovněž požadavky Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1935/2004 a Směrnice Komise 2002/72/ES, v platném znění.			
<i>Poznámka</i> Stupeň hořlavosti C-3 dle ČSN 73 0823 Mezinárodní označení ISO 1873-PP-H,FTZ,16-02-045			
<i>Ukazatel jakosti</i>	<i>Jednotka</i>	<i>Hodnoty</i>	<i>Zkušební norma</i>
Index toku taveniny (230/2,16)	g/10 min	2,5 - 4,0	ČSN EN ISO 1133
Obsah těkavých látek	%	max. 0,1	ISO 1296
Obsah jinobarevných granulí	ks/kg	nepřítomny	čl. 4.3.1.1
Žlutost přírodního granulátu	standard	max. B	ČSN 64 0532
Granulometrie	ks/g	20 - 55	čl. 4.3.1.2
Napětí na mezi kluzu v tahu	MPa	min. 36	ČSN EN ISO 527-1, 2
Modul pružnosti v ohybu	MPa	min. 1700	ČSN EN ISO 178
Teplota průhybu při zatížení (HDT)	°C	min. 58	ČSN EN ISO 75-1, 2

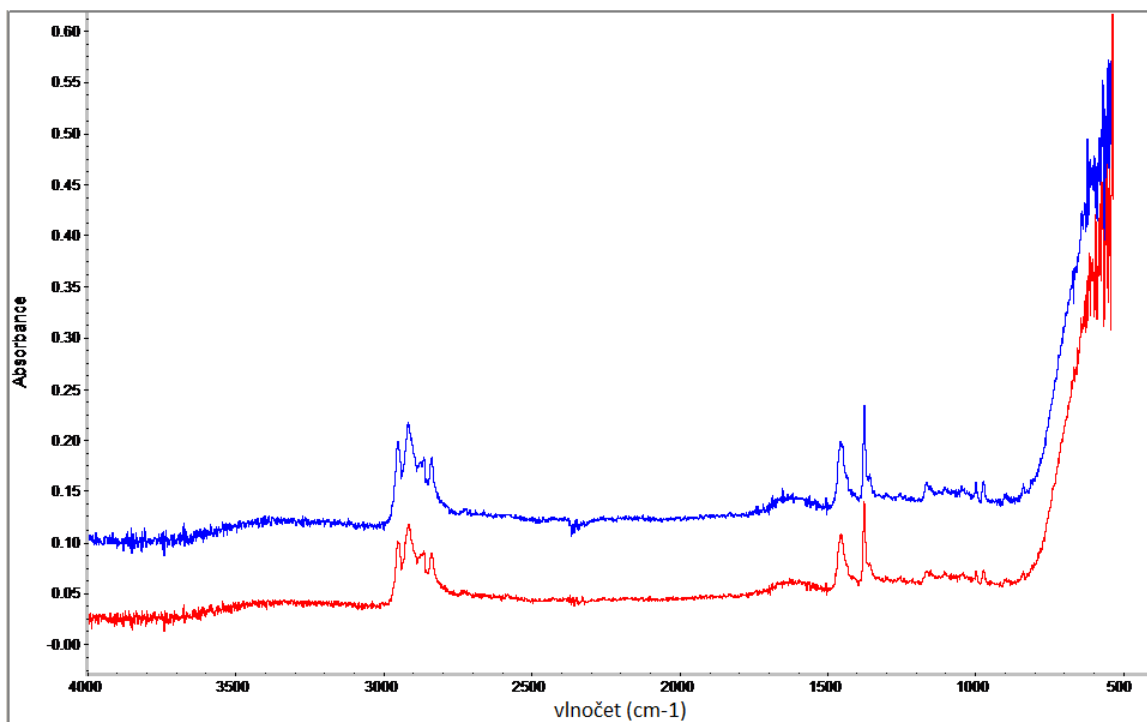
Nahrazuje materiálový list: 10.03.2005	Materiálový list platný od: 12.06.2006
--	--



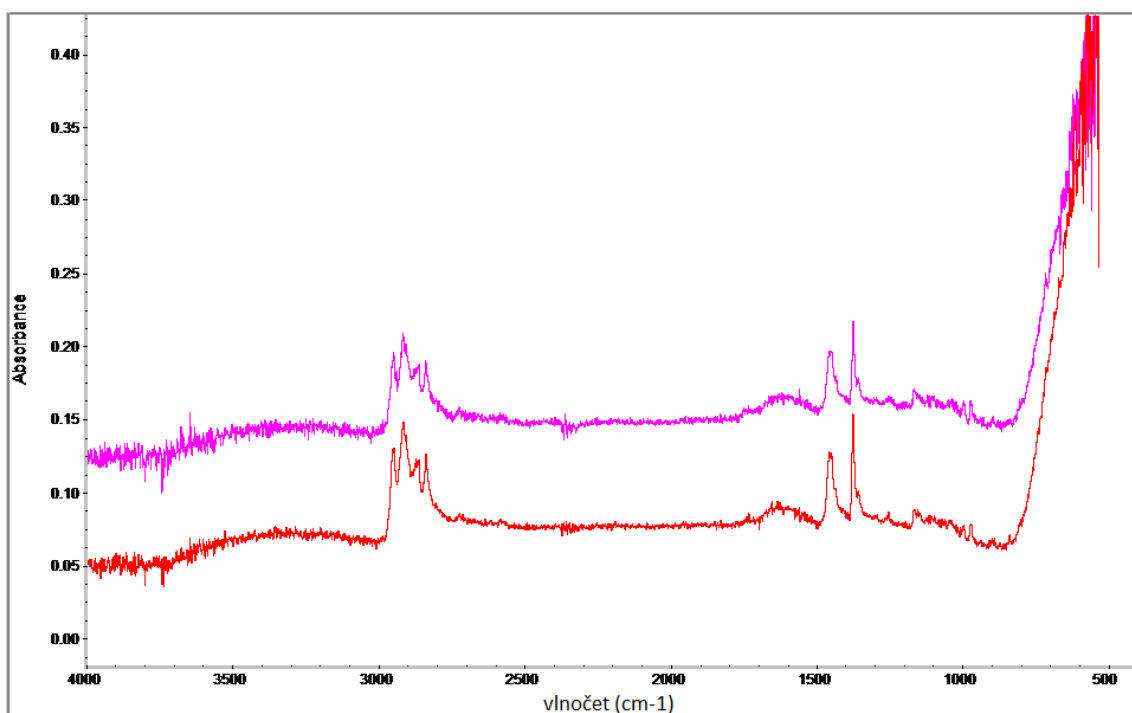
Obr. 39: Vzorek Pretiox 2- 50 % MB



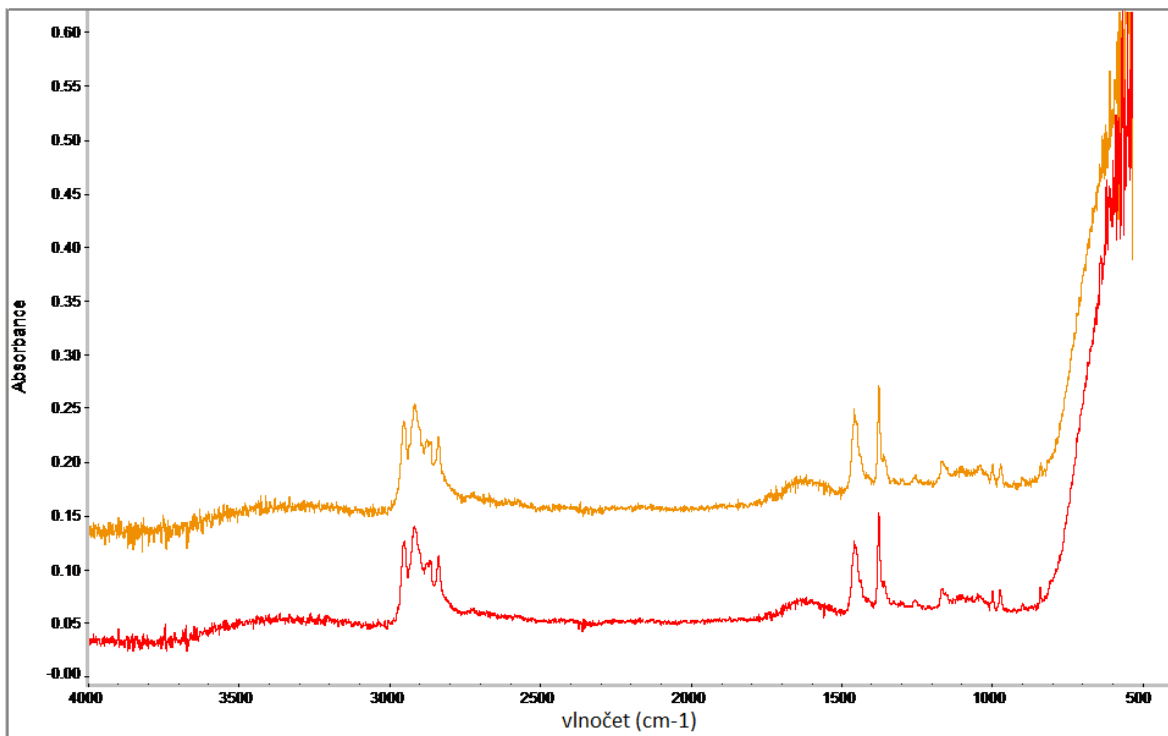
Obr. 40: Vzorek Pretiox 2- 70 % MB



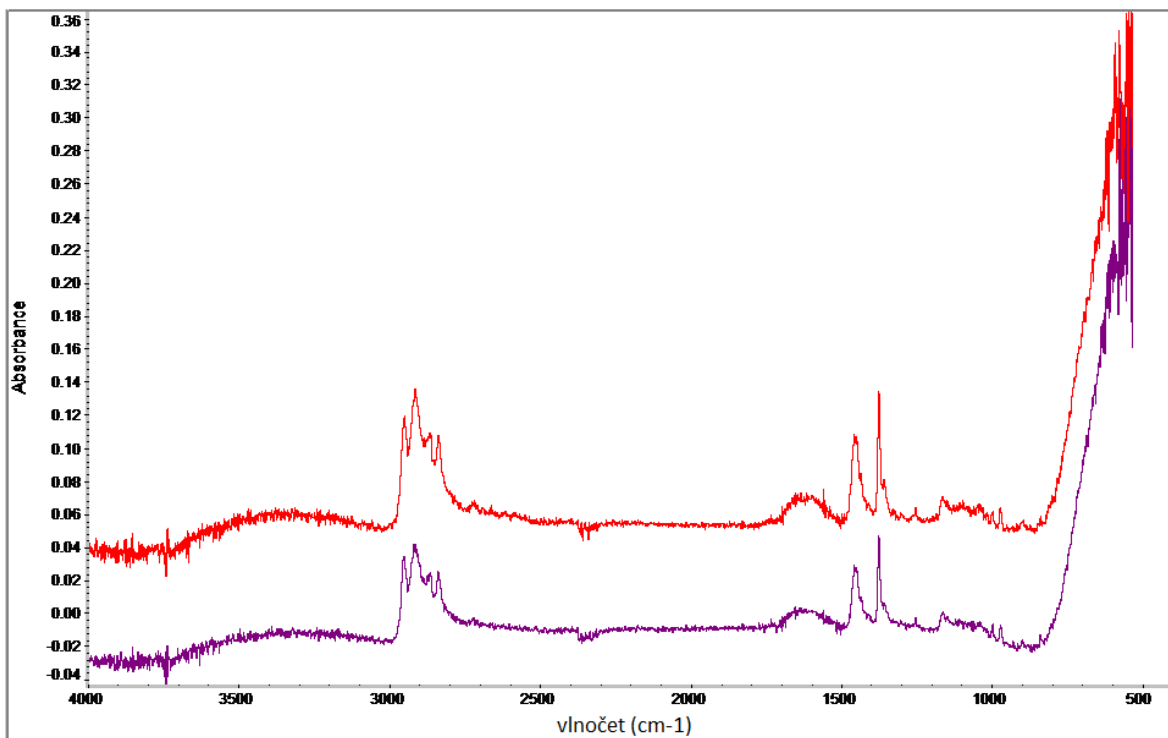
Obr. 41: Vzorek Pretiox 3- 50 % MB



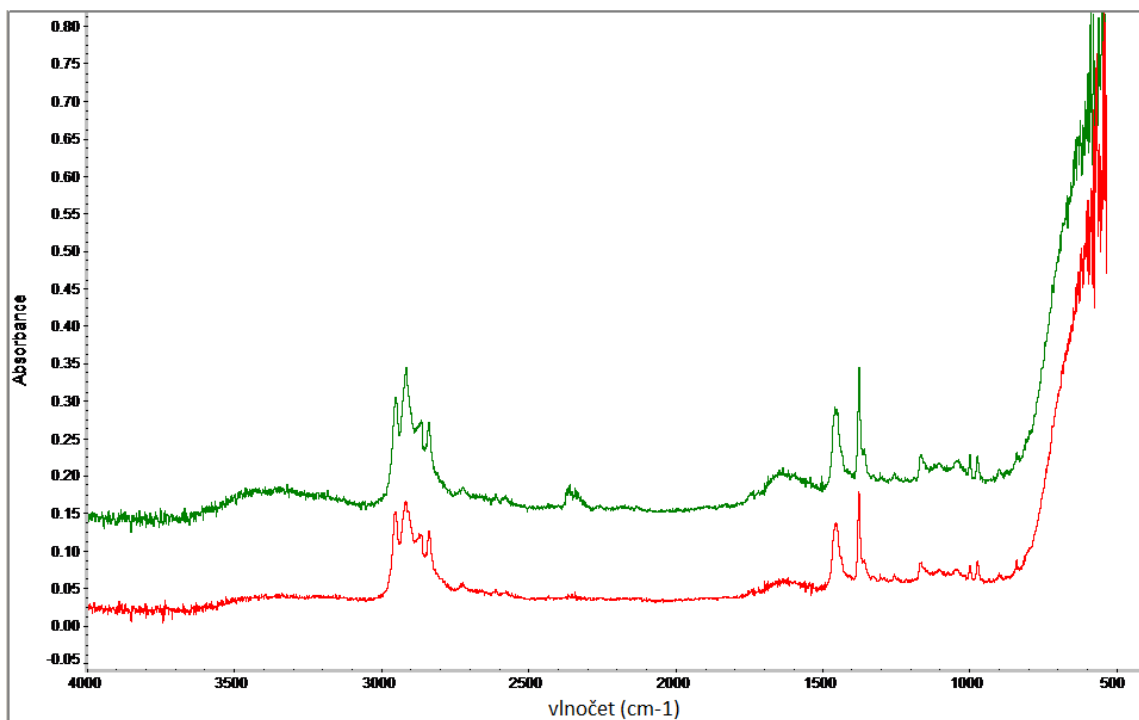
Obr. 42: Vzorek Pretiox 3- 70 % MB



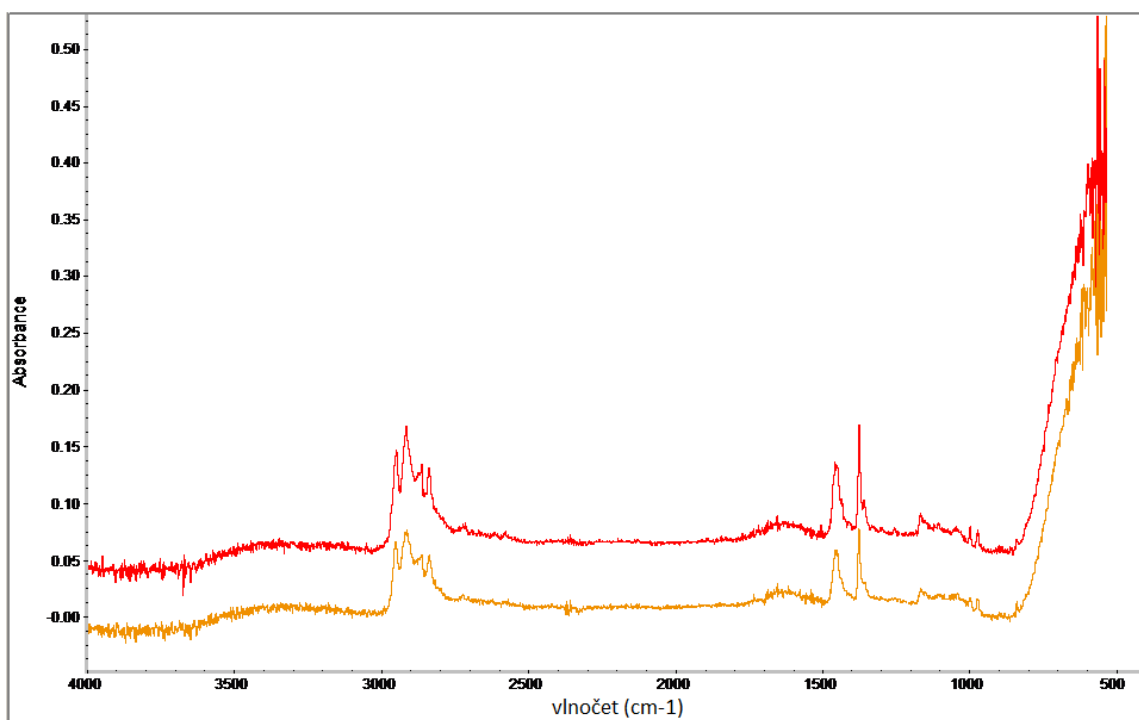
Obr. 43: Vzorek Pretiox 5- 50 % MB



Obr. 44: Vzorek Pretiox 5- 70 % MB



Obr. 45: Vzorek Compare 1- 50 % MB



Obr. 46: Vzorek Compare 1- 70 %