

Vliv plniv na vlastnosti měkčených PVC směsí

Bc. Radovan Vašák

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radovan VAŠÁK**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vliv plniv na vlastnosti měkčených PVC směsí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Provedte přípravu vzorků dle zadání vedoucího
3. Vlastnosti připravených vzorků ohodnoťte pomocí dostupných metod
4. Diskutujte a zpracujte výsledky

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Mleziva, J. , Šňupárek, J. ; Polymery -- výroba, struktura, vlastnosti a použití; Sobotáles, 2000, 88-102, ISBN 80-85920-72-7, Brno, 2, 544
2. Wilkes, C., E., Summers, J. ,W., Daniels, C., A.; PVC Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich, 749, 1, ISBN 3-446-22714-8, 2006
3. Fenglin, Y.,Hlavacek, V.; Pocer technology, vol 103, 1999, 182--188, Improvement of PVC wearability by addition of additives
4. Rahman, M., Brazel, Ch., S.; Polymer degradation and stability, vol 91, 2006, 3371-- 3382, Ionic Liquids: New Generation stable plasticized for poly (vinyl chloride)

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jitka Zýková

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

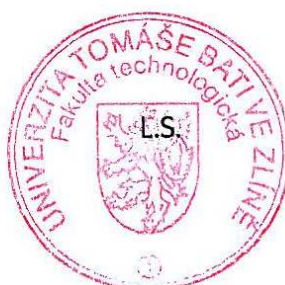
11. února 2009

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo sledování vlivu plniva a interkalčního činidla (dimetylsulfoxidu) na vlastnosti kompozitních materiálů typu PVC / jílu. Suspenzní a mikrosuspenzní typy PVC byly použity jako matrice. Dále jako plnivo byl aplikován komerčně vyrobený kaolin OT 76M, který byl interkalovaný za různých podmínek – zejména teploty. Následně suspenzní PVC a připravená plniva byly zpracovány interkalací v tavenině a mikrosuspenzní PVC byl smíchán v třecí misce. Z takto připravených směsí se lisováním vyrobily vzorky past PVC a válcováním PVC folie. Připravené kompozitní materiály byly podrobeny zkouškám tepelné degradace, tahovým zkouškám, měření tvrdosti – ve stupních Shore A a Shore, dále testu Congo Red, termogravimetrické analýze a také migraci změkčovadel.

Klíčová slova:

PVC, plniva, kompozit, kaolin, interkalace

ABSTRACT

The aim of this thesis was monitoring the influence of filler and intercalation reagent (dimethylsulfoxid) on composite materials features of PVC/clay type. Suspension and micro-suspension types of PVC were used as matrixes. Commercially – made kaolin OT 76M, which was intercalated under various conditions - particularly temperature, was applied as the filler. Further on suspension PVC and prepared fillers were processed in melt by intercalation and micro-suspension PVC was mixed up in a mortar. From such prepared mixtures the samples of PVC were made by pressing and PVC foils by calender. The disposed composite materials were put to the tests of thermal degradation, tension tests, hardness measuring - in Shore A and Shore D degrees, then to the test of Congo Red, TGA and plasticizer migration as well.

Keywords:

PVC, fillers, composite, kaolin, intercalation

Touto cestou děkuji slečně inženýrce Jitce Zýkové za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi ochotně udílela v době sestavování diplomové práce.

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

Ve Zlíně dne 6. 5. 2009

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 HISTORIE POLYVINYLCHLORIDU	10
2 POLYVINYLCHLORID	12
2.1 MONOMER VINYLCHLORID	13
2.1.1 Příprava vinylchloridu	15
2.2 VÝROBA POLYVINYLCHLORIDU	16
2.3 VLASTNOSTI POLYVINYLCHLORIDU	17
2.4 POUŽITÍ PVC.....	19
• Trubky a armatury pro rozvody pitné a odpadní vody	20
• Obalové materiály	20
• Využití PVC v medicíně	20
• Využití PVC ve stavebnictví	21
• Ostatní aplikace PVC	21
3 ADITIVA POUŽÍVANÁ PŘI ZPRACOVÁNÍ PVC	23
3.1 PLNIVA	23
3.2 KAOLÍN - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	24
3.2.1 Interkalace	25
3.2.2 Kompozitní materiály PVC / plnivo.....	26
4 ZDRAVOTNÍ ASPEKTY, EKOLOGIE A RECYKLACE	31
4.1 ZDRAVOTNÍ BEZPEČNOST	31
4.1.1 Ftaláty	31
4.1.2 Vinyl chlorid monomer	31
4.1.3 Dioxiny.....	32
4.2 EKOLOGIE.....	32
4.3 RECYKLACE	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
5 CÍL PRÁCE	37
6 POUŽITÉ MATERIÁLY	38
6.1 NERALIT 652	38
6.2 SOLVIN 385 NF	39
6.3 DIOKTYLFTALÁT DOP	39
6.4 LANKROMARK LZB 968	40
6.5 KAOLIN OT76M – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	40
6.6 PŘÍPRAVA A SLOŽENÍ PLNIV	40
6.6.1 Síťová analýza	41

6.7	PŘÍPRAVA PVC SMĚSÍ A ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	44
6.7.1	Příprava zkušebních vzorků ze suspenzního PVC	44
6.7.2	Příprava zkušebních vzorků z mikrosuspenzního PVC	47
7	MĚŘENÍ.....	51
7.1	RTG (RENTGENOGRAFIE)	51
7.1.1	Výsledky měření RTG.....	53
7.1.2	Diskuse výsledků.....	53
7.2	MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	54
7.2.1	Naměřené hodnoty okamžité tvrdosti zkušebních těles připravené válčováním z měkčeného PVC	56
7.2.2	Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních těles připravených z PVC past	57
7.2.3	Diskuse výsledků.....	59
7.3	ZKOUŠKY TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	59
7.3.1	Výsledky zkoušek tahových vlastností.....	64
7.3.2	Diskuse výsledků.....	68
7.4	TEPELNÁ DEGRADACE	70
7.4.1	Diskuse výsledků.....	71
7.5	STANOVENÍ TEPELNÉ STABILITY PVC METODOU CONGO RED.....	73
7.5.1	Výsledky testu Congo Red	75
7.5.2	Diskuse výsledků.....	77
7.6	STANOVENÍ MIGRACE ZMĚKČOVADEL	78
7.6.1	Výsledky testu migrace změkčovadel	80
7.6.2	Diskuse výsledků.....	82
7.7	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA)	82
7.7.1	Výsledky měření TGA	83
7.7.2	Diskuse výsledků.....	89
	ZÁVĚR	90
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	94
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	98
	SEZNAM OBRÁZKŮ	100
	SEZNAM TABULEK.....	104
	SEZNAM PŘÍLOH.....	106

ÚVOD

Výroba polymerních materiálů patří dlouhodobě k výrazným činnostem v průmyslových oblastech, zabývajících se kontinuálním výzkumem a vývojem daných produktů. Cílem tohoto snažení je zdokonalování vlastností polymerů, snižování nákladů na výrobu a výrobek, rozšiřování oblastí reálných aplikací polymerních materiálů, omezování zátěže životního prostředí a redukce negativních dopadů na život člověka. Jedna z oblastí tohoto výzkumu je zaměřena na zkoumání a vývoj kompozitních materiálů za použití polymerní matrice z PVC a plniva na bázi nerostných materiálů. [1]

Minerální plniva obecně patří k běžně používaným plnivům, využívaným zejména k redukci celkových nákladů na PVC směsi. Výběr nejvhodnějších minerálních plniv pro specifické aplikace musí být nastaven v závislosti na jejich čistotě, optických charakteristikách, distribuci částic a ostatních parametrech tak, aby došlo k dosažení optimálních vlastností při spojení s PVC matricí. Použití plniv na bázi minerálů má také přímý vliv na míchání PVC směsi, čas zpracování směsi, tepelnou stabilitu, tokové vlastnosti apod. S vývojem plastikářských technologií a s rostoucími požadavky na snižování cen, snižování hmotnosti, zvyšování pevnosti a flexibility PVC výrobků je zřejmé, že technický vývoj v oblasti zkoumání minerálních plniv a ztužení bude i nadále velmi aktuální a bude dále pokračovat.

Kompozitní materiály složené z PVC matrice a plniva na bázi kaolínu patří bezesporu k velmi zajímavým a významným materiálům, vyznačujících se především poměrně širokým uplatněním v mnoha zpracovatelských oblastech. Jejich předností je také materiálová dostupnost a výhodná cena.

Předmětem této práce je zhotovení kompozitních materiálů, a jejich vyhodnocování na základě normovaných testů. Cílem práce je dosažení co nejlepších vlastností u zhotovených kompozitních materiálů. Jedná se zejména o tepelnou stabilitu, poměrné protažení při přetržení, pevnost v tahu a tvrdost.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 HISTORIE POLYVINYLCHLORIDU

Průmyslové odvětví, zabývající se přípravou, výrobou a zpracováním PVC, má velmi bohatou historii v zajišťování a uspokojování společenských potřeb. [1]

PVC se s úspěchem začal využívat již v první polovině 20. století v době druhé světové války. Americké námořnictvo používalo nehořlavé izolace drátů a kabelů z PVC kvůli řešení problémů s nezvládatelně se šířícím ohněm na palubách lodí a v podpalubí. Když americké námořnictvo potřebovalo vyplachovací systém pro své válečné lodě a taktéž pevné a tvrdé nemagnetické potrubí s dodacím termínem 120 dní, odpovědí byl potrubní systém z PVC. [1]

Lidé žijící v městských aglomeracích s litinovými rozvody pitné vody vědí, že chladné počasí a studená voda s sebou přinášejí problémy s nevyhnutelným praskáním potrubí a následným prosakováním vlhkosti. Díky polyvinylchloridu se začaly pro rozvody pitné i odpadní vody používat pevné a odolné PVC trubky. Vinylové trubky mají dlouhou historii díky vysoké spolehlivosti a bezpečnosti při dodávkách vody po celém světě. [1]

PVC také poskytuje systémy s dobrou povětrnostní odolností a nehořlavostí. Díky těmto vlastnostem začal polyvinylchlorid postupně nahrazovat původní materiály jako je dřevo, kov, beton, azbest, textil, aj., a to zejména ve stavebním průmyslu, automobilovém průmyslu, oděvním průmyslu, také při výrobě hraček, sportovních potřeb, elektrických přístrojů, a podobně. Ve stavebním průmyslu se PVC začalo používat pro výrobu okenních profilů, podlahových a střešních krytin. V automobilovém průmyslu se PVC začalo uplatňovat v interiérech automobilů, zejména při výrobě přístrojových panelů a dveřních výplní. Mezi další aplikace, při kterých došlo k náhradě původních materiálů, patří izolace elektrických vodičů a kabelů elektrospotřebičů jak v domácnostech, tak v průmyslu. Původně se jako izolant používala pryž obalená textilní tkaninou. Tato kombinace byla však nahrazena PVC díky jeho dobrým elektrickým vlastnostem a nízké hořlavosti. Hračky a sportovní potřeby, které se ještě v první polovině 20. století vyráběly výlučně z pryže, se s rozmachem chemického průmyslu v 60. letech minulého století začaly produkovat téměř výhradně z PVC. [1]

Ve výčtu všech aplikací, ve kterých bylo za dobu jeho historie použito polyvinylchloridu jako ekvivalentu původních materiálů by bylo možno pokračovat dál. Zjistili bychom, že se změnou tržních podmínek v poválečném světě a zejména s rostoucí

spotřebou se význam PVC neustále zvyšoval. Díky dobrým zpracovatelským a užitným vlastnostem a také nízké ceně se PVC postupně stal jedním z nejvíce používaných polymerů ve všech oblastech moderního života. [1]

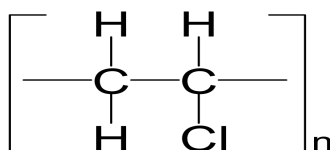
2 POLYVINYLCHLORID

Polyvinylchlorid, jehož základní stavební jednotku můžeme shlédnout na Obr. 1, obecně označovaný názvem PVC, je ve světovém měřítku třetím nejvíce používaným termoplastickým polymerem díky svým vlastnostem jako je odolnost vůči chemikáliím, mechanická odolnost, nízká hořlavost a dobrá zpracovatelnost, předchází jej pouze polyetylén a polypropylén. Z hlediska generovaných výnosů se jedná o jeden z nejhodnotnějších produktů chemického průmyslu. [2]

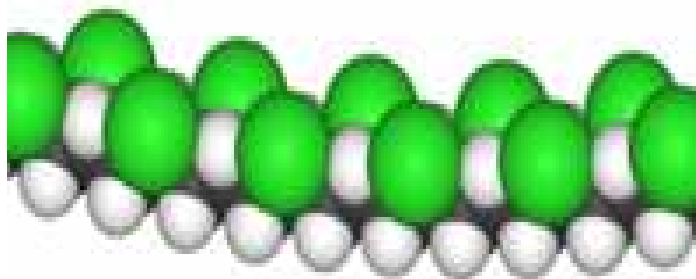
Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není obecně dosažitelná u jiných plastových materiálů. [4]

- vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím a organickým kyselinám
- nízká permeabilita vodních par, kyslíku a mnoha těkavých sloučenin
- vysoká tvrdost, odolnost proti oděru a vysoká mechanická pevnost
- dobré elektroizolační vlastnosti
- vysoký lesk a čírost
- samozhášivost jež je daná vysokým obsahem chloru (55,5± 1 %) [4]

V důsledku zátěže životního prostředí a toxicity vznikající při likvidaci výrobků z PVC se některé jeho aplikace začaly nahrazovat například polyolefiny, materiály na bázi silikonu, apod. Nicméně, světový trh s PVC roste v průměru o 5 % ročně s tím, že v roce 2016 by mohl dosáhnout výše výroby a zpracování cca 40 milionů tun. PVC může být vyráběno v tvrdé, měkčené, lehčené i houževnaté formě. PVC má širokou škálu použití např. v oděvním, stavebním, elektrotechnickém, elektronickém a automobilovém průmyslu. Běžně se také používá v nábytkářském průmyslu, při výrobě dětských hraček, sportovních potřeb a podobně. [2]



Obr. 1 Konstituční jednotka PVC [14]



Obr. 2 Molekula PVC [14]

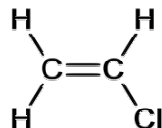
Tab.1 Charakteristické vlastnosti PVC [14]

Polyvinylchlorid	
Název IUPAC	Polychloroethene
Názvy ostatní	Polyvinylchlorid
Molekulová hmotnost	30000 - 150000
Vlastnosti	
Youngův modul (E)	2900-3300 MPa
Pevnost v protažení	50-80 MPa
Prodloužení s přetržením	20-40%
Notch test	2-5 kJ/m ²
Teplota tání T _m	212 °C
Teplota skelného přechodu T _g	87 °C
Nasákavost	0,04-0,4

2.1 Monomer vinylchlorid

Vinylchlorid, jehož strukturní vzorec je na Obr. 3, (podle IUPAC chloroethylen), je za normální teploty a tlaku bezbarvý plyn nepříjemně nasládlého aroma. Je běžně skladovatelný a zpracováván v kapalně formě. Je vysoce toxický a také je rozpustný v hydro-

karbonových olejích, alkoholech, chlorovaných rozpouštědlech a mnoha běžných organických kapalinách. [3] Fyzikální vlastnosti vinylchloridu jsou uvedeny v Tab. 2.

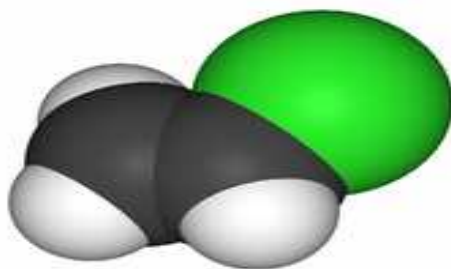


Obr. 3 Strukturální vzorec vinylchloridu [3]

Vinylchlorid se vyrábí dvěma způsoby, z nichž první způsob je založen na hydrochloraci acetylénu a druhý na dehydrochloraci dichloretylénu. Obě dvě metody jsou blíže popsány v kapitole 2.1.1. [3]

Tab.2 Charakteristické vlastnosti vinylchloridu [3]

Vinylchlorid	
Název IUPAC	chloroethene
Názvy ostatní	vinylchlorid
Vzorec molekuly	C ₂ H ₃ Cl
Molekulová hmotnost	62,4985 g/mol
Vzhled	bezbarvý plyn
Hustota	0,91 g/ml
Teplota tání T _m	-154 °C
Teplota varu	-13 °C
Rozpustnost ve vodě	nerozpustný



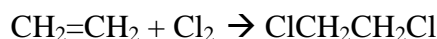
Obr. 4 Molekula vinylchloridu [3]

2.1.1 Příprava vinylchloridu

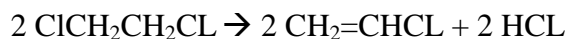
Vinylchlorid byl poprvé komerčně vyroben v roce 1930 reakcí kyseliny chlorovodíkové (HCL) s acetylénem (C_2H_2), jež byl získaný z karbidu vápníku. V 50. letech 20. století se začal vinylchlorid vyrábět z etylénu a chlóru. Tento proces zahrnoval přímou chloraci etylénu do formy dichlóretylenu (EDC) a následnou pyrolýzou EDC vznikl vinylchlorid, viz Obr. 3, 4. [1]

Jelikož při obou způsobech výroby vinylchloridu docházelo k nadměrné produkci HCL, nedocházelo k jejímu rozšíření okamžitě. Dalším vývojovým stupněm přípravy vinylchloridu byl proces, při kterém reagoval etylén s HCL za přítomnosti kyslíku, kdy vznikl EDC. Kombinací sloučenin vzniklých z procesů přímé chlorace, pyrolýzy EDC a oxychlorace vznikl vyvážený proces výroby vinylchloridu z etylénu a chlóru bez spotřeby anebo výroby HCL. I když malá část světové kapacity vinylchloridu je stále založená na acetylénu anebo směsi acetylénu a etylénu, veškerá zbývající produkce se nyní provádí tzv. vyváženým procesem z etylénu a chlóru. [1]

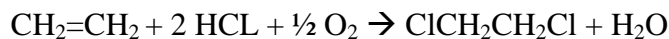
Reakce jednotlivých procesů jsou uvedeny v následujících rovnicích:



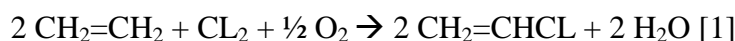
Obr. 5 Výroba vinylchloridu metodou přímé chlorace [1]



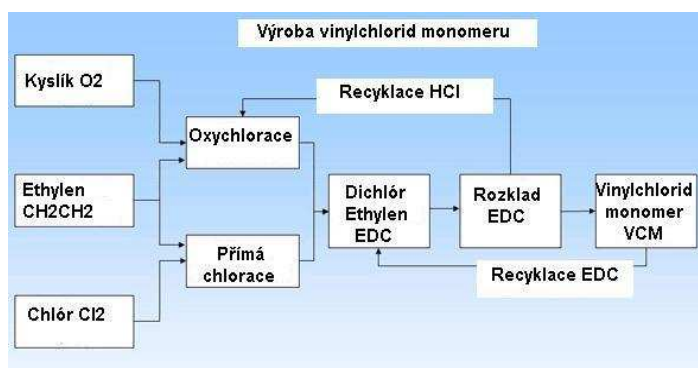
Obr. 6 Výroba vinylchloridu pyrolýzou EDC [1]



Obr. 7 Oxochlorace [1]



Obr. 8 Sumární reakce [1]



Obr. 9 Schéma výroby monomeru vinylchloridu [15]

2.2 Výroba polyvinylchloridu

K přípravě technicky použitelných vinylových polymerů byla vyvinuta řada technologických postupů patřících mezi radikálové polymerace. [4]

Polymerace v bloku – zde je rozpouštědlem samotný monomer. Takto získaný polymer vypadává ze systému ve formě jemné sraženiny. [4]

Polymerace v roztoku – monomer musí být rozpustný v použitém rozpouštědle, tzn., že polymer se získává ve formě roztoku (polyvinylchlorid v 1,2-dichlóretanu) anebo vypadává ve formě sraženiny (polyvinylchlorid v n-butanu). [4]

Polymerace v emulzi resp. v disperzi – monomer je emulgovaný ve vodě která obsahuje emulgátor a polymerací vzniká emulze – latex, resp. disperze (velikost částic je 0,01 – 3 μm) polymeru ve vodě. [4]

Polymerace v suspenzi – monomer je mechanicky dispergovaný ve vodě nebo jiné kapalině, do níž je přidáno malé množství stabilizátoru suspenze. Polymer vypadává z roztoku ve formě jemných částecek o velikosti 0,01 – 0,5 mm. [4]

V průmyslovém měřítku se převážná část vinylchloridu polymeruje ve vodě, přičemž se pracuje v emulzi anebo v suspenzi. Produkty získané suspenzí mají oproti emulzním polymerům některé přednosti, jako je menší nasákavost vody, lepší elektrické vlastnosti a schopnost vytvářet s vhodnými stabilizátory transparentní výrobky. Emulzní polymerací se získávají polymery vhodné na výrobky méně náročné na zpracování, hlavně na fólie, desky a trubky. V omezené míře se polyvinylchlorid vyrábí polymerací v bloku anebo v roztoku. [4]

2.3 Vlastnosti polyvinylchloridu

Polyvinylchlorid je syntetická termoplastická látka, vyráběná ve většině případů ve formě bílého prášku o molekulové hmotnosti 30 000 – 150 000. Makromolekuly nejsou uspořádány lineárně, nýbrž podle způsobu přípravy jsou částečně rozvětvené. Uspořádání atomů chlóru v makromolekule polvinylchloridu je v poloze 1, 3. Polyvinylchlorid připravený radikálovou polymerací má syndiotaktickou strukturu se sklonem k mírné krystalinitě. Ionovou polymerací můžeme získat polymery dokonce až s 30 % krystalického podílu. Pevné vazebné síly v tvrdém PVC jsou způsobeny přítomností atomů chlóru, které vyvolávají silný dipólový moment. Tato polarita způsobuje nesnášenlivost s nepolárními rozpouštědly (benzín), ve kterých je polyvinylchlorid prakticky nerozpustný. V polárních rozpouštědlech, jako je aceton, tetrahydrofuran, cyklohexanon a chlorbenzen, se polyvinylchlorid rozpouští. Velký obsah chlóru v makromolekule způsobuje nehořlavost polymeru. Polarita PVC má také rozhodující vliv při měkčení materiálu. Polární skupiny v molekule změkčovadla zajišťují dobrou snášenlivost s polvinylchloridem. Změkčovadlo zvětšuje vzdálenost mezi jednotlivými polymerními řetězci a umožňuje tak jejich dostatečnou pohyblivost. Se stoupajícím obsahem změkčovadla v polymeru stoupá i elastičnost produktu. [4]

V praxi se PVC zpravidla charakterizuje hodnotou K , odvozenou z Fikentscherovy rovnice. Tato hodnota závisí na tvaru a velikosti makromolekul a je téměř lineárně závislá na viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti :

$$\log \eta_r = \frac{75k^2 c}{1 + 1,5kc} + kc$$

Obr. 10 Viskozimetrické stanovení molekulové hmotnosti [4]

kde :

- η_r je relativní viskozita
- c je koncentrace cyklohexanonu v g/100 ml (obvykle 0,5 – 1,0 g)
- $k = K/1000$

Hodnota K se vypočte z měření η_r podle rovnice :

$$K = \frac{1,51g\eta_r - 1 + \sqrt{(1 + 200/c + 2 + 1,51g\eta_r) * 1,51g\eta_r}}{(150 + 3c) * 10^{-3}}$$

Obr. 11 Fikentscherova rovnice [4]

kde :

- $lg \eta_r$ je viskozimetricky stanovená molekulová hmotnost
- c je koncentrace cyklohexanonu v g/100ml (obvykle 0,5 – 1,0 g)

Pro neměkčené výrobky se používá polymer s K s hodnotami 55 – 65, pro měkčené s $K = 70 – 80$. PVC má teplotu skelného přechodu T_g okolo 80°C , což znamená, že výrobky z neměkčeného polymeru lze krátkodobě používat do teploty 75°C a dlouhodobě do 60 až 65°C . PVC měkne okolo 85°C . [5]

Jednou z nejdůležitějších proměnných veličin charakterizujících vlastnosti polyvinylchloridu je molekulová hmotnost, která má rozhodující vliv na zpracovatelnost polymeru. Polyvinylchlorid se delším zahříváním na teplotu $140 – 180^\circ\text{C}$ zabarvuje do hnědé barvy, odštěpuje se chlorovodík a tím se zhoršují mechanické vlastnosti materiálu. Rozklad PVC je podporován působením kyslíku a světla o krátkých vlnových délkách. Nižší stabilita polymeru může být dána v některých případech také přítomností zbytků pomocných látek přidávaných při polymeraci, např. peroxidů, vícemocných kovů, apod.

K zajištění dobré tepelné a světelné stability výrobků přidávají do polymerů tzv. stabilizátory (viz. 3.2) . Tyto vážou odštěpovaný chlorovodík a zároveň potlačují vliv kyslíku a světla na degradaci polymeru. [4]

Polvinylchlorid je v porovnání s PE, PP anebo PS těžce zpracovatelný termoplast. Vedle nízké tepelné stability je to dáno nevýhodnými tokovými vlastnostmi termoplastické taveniny. Toto vede k určitým odlišnostem při zpracování PVC a k nutnosti používat maziva, změkčovadla a stabilizátory. [5]

2.4 Použití PVC

Velmi dobré vlastnosti polyvinylchloridu předurčují tento materiál k použití v široké oblasti aplikací. PVC je chemicky a biologicky rezistentní, což je důležitý předpoklad pro jeho využití v domácnostech i v průmyslu.

- Oděvní průmysl

PVC doznává širokého uplatnění v oděvním průmyslu buď jako náhražka usňových materiálů anebo jednoduše kvůli svému vlastnímu lesklému a lehce strečovému efektu. Oděvy z PVC jsou součástí alternativních módních způsobů oblékání. Oděvní materiály z PVC jsou lesklé a jsou nepromokavé (Obr. 12). Z toho důvodu se používají na výrobu pláštěů, bund, pytlů a tašek. [2]



Obr. 12 Ukázka výrobku oděvního průmyslu – pláštěnka z PVC [39]

- Elektrotechnický průmysl

PVC je nejběžnějším plastem používaným k izolaci a opláštění elektrických drátů a kabelů. Použitý materiál musí být měkčený. [2]

- Trubky a armatury pro rozvody pitné a odpadní vody

Polyvinylchlorid se ve velké míře používá pro výrobu různých typů trubek a potrubí. Nízká hmotnost, vysoká pevnost, spolehlivost a nízká reaktivita jsou atributy řadíící PVC na první místo právě pro toto použití. Navíc, trubky PVC (Obr. 13) mohou být vzájemně spojovány za použití různých druhů lepidel, vytvářejících trvale těsnící spoje, které jsou zapotřebí zejména při instalaci sanitárního zařízení a sanitárních rozvodů. Odpadní trubky se vyrábějí z tvrdého PVC a trubky pro rozvod vody se zase zhotovují z měkčeného PVC. [2]



Obr. 13 Tvarovky z tvrdého PVC [40]

- Obalové materiály

PVC je jedním z nejstarších plastových obalových materiálů, který se používá pro balení jak spotřebního zboží, tak potravin. Nejznámějším PVC obalem v Česku je obal na polárkový dort. K výrobě obalových materiálů se nejčastěji používá měkčený PVC. [6]

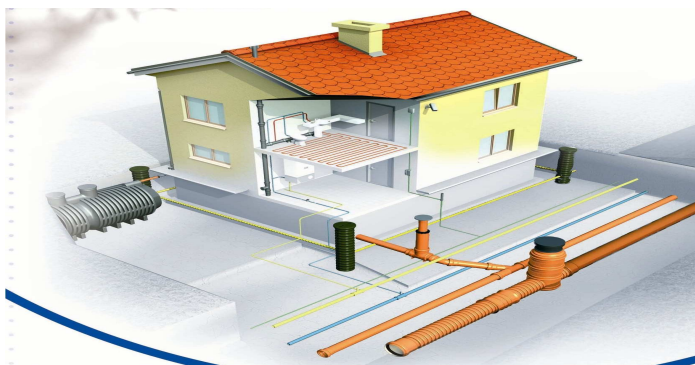
- Využití PVC v medicíně

Výzkumy v oblasti využití plastů v medicíně se zabývají výrobky na bázi flexibilních plastů, zejména PVC. Soupeření různých plastů přináší renesanci PVC. Směsi pro lékařské účely musejí odpovídat přísným zdravotnickým a hygienickým kritériím. Musejí

být odolné standardním sterilizačním procesům beze změny barvy nebo zhoršení fyzikálních vlastností. Jedním z hlavních směrů při vývoji nových směsí PVC, je vývoj materiálů, jež by byly odolné záření gama anebo elektronovým dávkám. PVC se v medicíně zcela běžně používá k uchovávání krve a krevní plazmy. [6]

- Využití PVC ve stavebnictví

Produkty z PVC jsou schopny díky svým vlastnostem nahradit dřevo, kámen, beton, pryž, apod. Snad nejznámějším ekvivalentem jsou okenní a dveřní rámy, které svým vzhledem, trvanlivostí a praktickou absencí údržby předčí své dřevěné předchůdce. První dochovaná a plně funkční plastová okna byla instalována v Mnichově před více než 50ti lety. K dalším výrobkům, používaným ve stavebnictví, patří podlahové krytiny pro nízko i vysoko zátěžové plochy, vnitřní a venkovní parapety, okapové systémy, střešní krytiny a podobně. [2]



Obr. 14 Ukázka aplikací PVC ve stavebnictví [40]

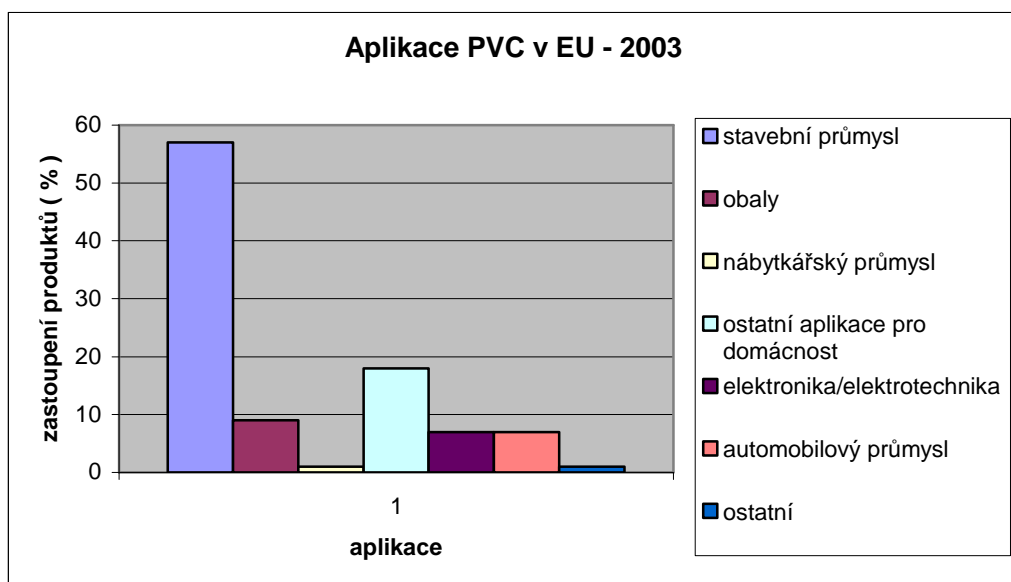
- Ostatní aplikace PVC

Mezi další výrobky z polyvinylchloridu patří různé desky a folie, které se dále zpracovávají například na ubrusy, obkladové materiály, pytle, sáčky, aj. (Obr. 15) . PVC se dá svařovat několika způsoby (VF, horkým vzduchem, zrcadlem), a díky tomu se z folií mohou vyrábět nafukovací hračky, sportovní potřeby a předměty pro volný čas. V nábytkářském a obuvnickém průmyslu se používají PVC výrobky jako náhrada usňových a textilních materiálů. Příkladem mohou být tzv. koženky, jež se zpracovávají na různé potahy anebo jako obuvnické svršky. PVC se v obuvnickém průmyslu také hojně využívá na výrobu podešví a hotové obuvi. K dalším aplikacím patří výroba těsnění a rukavic.

V automobilovém průmyslu se PVC uplatňuje jak v interiéru automobilů, tak v exteriéru.
[2]



Obr. 15 Ubrus PVC [41]



Obr.16 Procentní zastoupení PVC výrobků v jednotlivých aplikacích [19]

3 ADITIVA POUŽÍVANÁ PŘI ZPRACOVÁNÍ PVC

K průmyslovému zpracování se dostává čistý polyvinylchlorid ve formě bílého prášku. Při teplotách vyšších jak 170°C se polyvinylchlorid rozkládá za uvolňování chlórovodíku. Toto je jedním z důvodů, proč je nutno k PVC přidávat při jeho zpracování další vhodné přídatné látky. Dalším důvodem je úprava jeho různých chemických, fyzikálních, optických a mechanických vlastností. K těmto přídatným látkám patří změkčovadla, plniva, různé stabilizátory, pigmenty, barviva, nadouvadla, separátory, maziva, apod. [4]

Přítomnost těchto látek ovlivňuje přípravu i technologii zpracování PVC. V praxi se PVC zpracovává na tvrdé a měkčené výrobky. Tvrdý PVC může být zpracováván buď bez změkčovadel, anebo může také obsahovat nepatrné množství změkčujících látek. Množství změkčovadel v tvrdém PVC se může pohybovat v množství 2 – 4 %. I toto téměř nepatrné množství může ve svém důsledku ovlivňovat jednak zpracovatelské, ale také užité vlastnosti. [4]

Další důležitou součástí směsi PVC jsou stabilizátory. Tyto zabraňují rozkladu polymeru při vlastním zpracování, a také při jeho užívání ve formě výrobku. Plniva jsou materiály, jejichž přítomnost upravuje některé fyzikálně mechanické vlastnosti za předpokladu, že ekonomické výhody skladby receptury respektují technické požadavky na výrobek. Pigmenty slouží k vybarvení směsi PVC. Nadouvadla jsou důležitá pro výrobu lehčeného PVC. Při tepelném namáhání zpracovávaného materiálu dochází k rozkladu nadouvadla na plynné produkty a při současném vytvrzování výrobku se vytváří jeho požadovaná struktura. [4]

3.1 Plniva

Plniva patří k několika základním složkám, které jsou přidávány do směsí PVC v různých poměrech. Vyšší podíl plniva mají tvrdé materiály a naopak měkčené směsi vykazují nižší procento obsažených plniv. Důvodem používání plniv jsou ekonomická hlediska a modifikace fyzikálně mechanických vlastností polotovarů a výrobků. Jedná se zejména o snižování nákladů na výrobu a výrobek a úpravu vlastností výrobků dle aplikace (tvrdý, měkčený, houževnatý, apod.). Obecně rozdělujeme plniva následovně:

- Plniva používaná jako základní složky – pigmenty a stabilizátory

- Plniva dodávající výrobkům specifické vlastnosti – tvrdost, tuhost, elektroizolační vlastnosti
- Plniva používaná z důvodu snížení nákladů na výrobu směsí [4]

Fyzikální povaha plniv má vliv na měkčící účinky změkčovadel. Molekuly změkčovadel jsou ve značné míře ovlivňovány velikostí částic a absorpční schopností plniva. Plniva mohou mít dále vliv na ostatní složky PVC směsi. Z tohoto důvodu jsou na plniva kladeny následující požadavky:

- plnivo musí dobře dispergovat a minimálně absorbovat změkčovadlo
- nesmí způsobovat ani katalyzovat degradaci polymeru
- nesmí se vyluhovat vodou ani jinými kapalinami
- částice plniva by měly být pokud možno stejně velké a málo těkavé
- nesmí zhoršovat zpracovatelské vlastnosti směsi a nesmějí způsobovat opotřebení zpracovatelského zařízení [4]

Plniva jsou podle původu dělena na organická a anorganická. Jako organická plniva můžeme používat různá textilní vlákna a stříže, dřevěný a usňový prach. K anorganickým, čili minerálním plnivům patří kaolín, plavená křída, jemně mletý vápenec, srážený uhličitán vápenatý mletý křemen, klouzek, síran barnatý, baryt, mletá břidlice, saze, apod. Hodně často se používají minerální plniva, která jsou povrchově upravena organickými sloučeninami, například kaolín interkalovaný dimethylsulfoxidem anebo kaolinit a plniva upravovaná stearanem vápenatým. [4]

3.2 Kaolín - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Název kaolín vznikl podle čínské oblasti výskytu tohoto minerálu – Kao-Ling. Kaolín lze definovat jako jílu, vzniklý rozkladem v průběhu zvětrávání hlinitých minerálů bohatých na slídu, živec a zejména kaolinit (Obr.17). Kaolín je dihydrát křemičitanu hlinitého, který je dostupný v přírodě ve vodné i bezvodé formě. Základní struktura tohoto jílu se skládá z tetraedrické (SiO_2) a oktaedrické (Al_2O_3) sítě v poměru 1 : 1. Tetraedrické a oktaedrické sítě jsou spojeny třemi atomy kyslíku, čímž jsou vytvořeny vrstvy 1 : 1. Kalcinovaný kaolín je jedním z nejdůležitějších plniv, používaných při zpracování PVC, zejména u typů, které se používají na izolace elektrických vodičů a kde je vyžadován dobrý elektrický

odpor. V závislosti na zdroji jílu a zpracování, nabízí kalcinovaný kaolin širokou škálu charakteristik v oblasti světlosti, absorpce a elektrických vlastností. Částečně kalcinovaný kaolin nabízí zlepšení elektrických vlastností v porovnání s plně kalcinovaným kaolinem. I když plně kalcinovaný kaolin nabízí poněkud nižší hodnoty měrného odporu, jeho předností je lepší světlost u barevně citlivých aplikací PVC. Pokud se do směsi PVC přidá kalcinovaný kaolin používaný pro zlepšení elektrických vlastností v poměru 1 – 50 pph, zvýší se pevnost při přetržení, sníží se elongace, pevnost v tahu však zůstává nezměněna. Kaolin obsahující vodu je typicky používán v PVC směsích k optimalizaci tixotropie, neboli přechodu z jednoho skupenství do druhého a naopak, a to zejména kvůli svým jemným částicím s velkým povrchem. Mezi další aplikace, při kterých se používá kaolin, patří výroba těsnění, dlaždic, obkladů, střešních tašek a podlahových krytin. [1]



Obr. 17 Kaolinit [18]

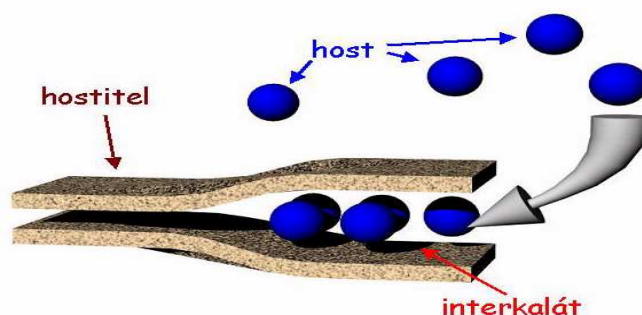
V České republice se výrobou a zpracováním kaolínu zabývá společnost Sedlecký kaolin a.s.. Kaolín, jež byl použit pro přípravu vzorků v kalcinované i interkalované podobě je vyráběn touto firmou a nese označení OT 76M. [32]

3.2.1 Interkalace

Pojem *interkalace* představuje proces, při němž je molekula, nebo také iont (host), umísťován do hostitelské mřížky. Struktura hostitelské části zůstává v komplexu host – hostitel, čili v interkalární sloučenině (interkalátu) stejná, nebo pouze mírně odlišná od původního hostitele. Cílem interkalace je změna fyzikálních a chemických vlastností hostitele, v tomto případě kaolínu. Probíhající interkalace je tepelně anebo chemicky reverzibilní. Pro interkalaci se občas používají také termíny jako např. inzerce, inkluze nebo topotaktická reakce. Interkalační chemie patří do oblasti supramolekulární, čili nadmoleku-

lární chemie. Interkalární reakce poskytují cestu k syntéze nových pevných látek a umožňují řízené systematické změny jejich vlastností, zejména fyzikálních. Takto vzniklé materiály mají celou řadu aplikací, například jako katalyzátory, senzory, sorbety, displeje, elektrody pro sekundární a palivové články. [8]

Jedním z nejvhodnějších materiálů pro interkalaci jsou právě výše uvedené jíly a kaolin. Zejména jílové materiály, čili vrstevnaté silikáty jsou vhodnou hostitelskou strukturou pro interkalaci a to z toho důvodu, že jsou tvořeny vrstvami. [9]



Obr. 18 Princip interkalace [8]

Zatímco v přírodních kaolinech jsou v mezivrstevním prostoru kationy kovů a proměnlivý obsah vody, v interkalovaných kaolinech je mezivrstevní prostor vyplněn molekulami, respektive komplexními ionty inerkalantu, čili hosta. Interkalační reakce probíhají podle druhu výplně při laboratorních nebo vyšších teplotách a při běžných anebo vyšších tlacích, případně v mikrovlnných polích. Do hostitelské struktury jež je v pevné fázi, difundují molekuly či ionty hosta z roztoku nebo z plynné fáze. Fyzikální a chemické vlastnosti interkalátu, čili konečného produktu, se řídí koncentrací a typem hosta a zejména vhodnou kombinací hosta a hostitele. [9]

3.2.2 Kompozitní materiály PVC / plnivo

Součástí teorie je vypracování rešerše, zabývající se problematikou plniv použitých v PVC směsích. Na základě daných parametrů byla vybrána a prostudována odborná zahraniční literatura, zaměřená na toto téma.

Autoři L. E. Pimentel, a kol. podrobili čtyři rozdílné směsi PVC ve formě válcovaných fólií, určených pro venkovní použití, účinkům umělého stárnutí pod různými zdroji záření, se skrápěním vodou a bez vody a dalším přírodním vlivům. Vliv rozdílných foto-oxidačních podmínek byl hodnocen pomocí povrchové analýzy za použití rentgenové fotoelektronové (XPS) a infračervené spektroskopie (FTIR). Produkty vznikající při fotooxidačních reakcích PVC byly sledovány FTIR za pomoci formování oxidačních produktů karbonylového typu. Tyto vznikající produkty jsou příčinou napadání dvojné vazby v PVC struktuře a tudíž urychlují průběh degradačních procesů. Bylo zjištěno, že relativní rychlosti degradačních reakcí PVC byly rozdílné v závislosti na rozdílných foto-oxidačních podmínkách. Dále spektroskopické výsledky ukázaly, že k měření degradace PVC je lepší používat měření zlomků iontů chlóru, zachycených v anorganickém plnivu, než měření celkového zůstatku anebo úbytku chlóru na povrchu materiálu. Pokud totiž metody měření stárnutí zahrnují smáčení povrchu vodou, horní degradovaná vrstva, která je tvořena anorganickými plnivy a organickými látkami je odstraněna a pod sebou zanechává mnohem více homogenní vrstvu, jež je více odolná vůči stárnutí, než horní vrstva, jež obsahuje defekty z válcovacího procesu. [21]

Hui Wang a kol. zkoumali účinky vlhkosti a zrnitosti bambusových částic a množství poměrů mezi bambusem a PVC na stabilitu a mechanické vlastnosti kompozitních materiálů, složených ze směsi bambus – PVC. Kompozit je složen z čistého polyvinylchloridu a z plniva zastoupeného bambusovými granulemi. Kompozitní desky, obsahující bambusové granule s velkou vlhkostí a zpracované lisováním, vykazovaly vynikající rozměrovou stabilitu. Tahové a ohybové vlastnosti kompozitu byly optimální a rozměrové vlastnosti a pevnost se daly zlepšit navýšením obsahu polymeru. [22]

Hirshaw A. Essawy a kol. použili do směsi PVC interkalovaný jílový materiál Laponit a zjišťovali jeho vliv na zvýšení odolnosti PVC kompozitu vůči UV záření. Laponit byl interkalován dvěma různými amidovými polymery, založenými na alifatických a aromatických aminech. Rozdílné typy Laponitu (i v neupravené formě), byly do roztaveného PVC přimíchány tak, aby vznikl lístkový kompozit PVC – Laponit. Stabilizační účinky Laponitu proti UV záření byly potvrzeny různými zkušebními metodami (EPR, DSC).

Zvýšení odolnosti proti UV záření je vysvětlováno schopností jílových materiálů rozptylovat světlo a jejich schopností pohlcovat vznikající volné radikály, absorbovat světelné záření a převádět světlo na tepelnou energii. [23]

Jun Liu, Guangming Chen a Jiping Yang vyrobili nanokompozit s PVC matricí a plnivem z vrstveného dvojitého hydroxidu (PVC/LDH). Tento kompozit byl připraven interkalací LDH za použití dodecyl sulfátu (DS) a aniontu stearátu. Laboratorní zkoušky přinesly jasné důkazy o tom, že se částice LDH dramaticky rozvrstvyly a homogenně rozdispergovaly v PVC matrici. Congo Red testem byla potvrzena zvýšená tepelná stabilita kompozitu. Nanokompozit obsahující Mg_3Al -LDH stearát dosáhl 15krát vyšší stability než čistý PVC a více než 2krát vyšší tepelné stability než kompozit PVC/LDH- NO_3 a PVC/LDH-DS již při plnění 5 hm. %. Dále bylo zjištěno, že tepelná stabilita se zvyšuje se zvyšujícím se obsahem LDH. Při plnění 10 hm. % Mg_3Al -LDH stearátu se odolnost zvyšuje až 20krát. Důvodem může být absorpce uvolňovaného chlorovodíku v průběhu degradace dispergovanými částicemi LDH a anionty stearátu. [24]

Autoři Rocha N. a kolektiv se pustili do studie vlivu charakteru a složení materiálů na vlastnosti kompozitu PVC / dřevěný prášek. Směs byla zpracovávána na dvouválcích. Konečný produkt byl získán řízeným lisováním. Výsledky výzkumu ukázaly, že vlastnosti jako povrchové napětí a pružnost se významně neměnily se změnou směsi ve zvoleném rozsahu. Barva se dala jednoduše řídit změnou obsahu a typem dřevěného prášku. Tepelná a morfologická analýza byla provedena s původními materiály a kompozity ke stanovení účinků dřevěného prášku na stabilitu kompozitních materiálů. Bylo zjištěno, že přítomnost dřevěného prachu v PVC matrici vede ke snížení tahových vlastností. Tento efekt byl vysvětlen nedostatečným spojením dřevěného prachu a PVC. [25]

E.S. Zainudin a kol. studovali tepelné chování kompozitu s PVC (tvrdé) matricí a plnivem ve formě nepravých banánových stvolů (BPS). Kompozit byl podroben TGA. Byly vyhodnoceny účinky různých plnění směsi plnivem a PVC. Matrice byla modifikována akrylem kvůli zlepšení adheze mezi ní a plnivem. Bylo zjištěno, že tato kombinace má

mnohem vyšší tepelnou stabilitu než samostatná směs PVC/BPS. Ukázalo se, že začlenění plniva BPS snižuje tepelnou stabilitu směsi, pokud není přítomen akryl. [26]

Autoři Baltazar M. A. Pedro a kol. si dali za úkol charakterizovat a vyhodnotit účinky minerálního plniva Agalmonit v kompozitu PVC/Agalmonit. Kompozit byl podroben tepelné analýze a měření mechanických vlastností. Teplota skelného přechodu a některé mechanické vlastnosti byly vyhodnocovány pomocí metod, srovnatelných s metodami shodnými s vyhodnocováním kompozit PVC/uhličitan vápenatý. Kompozity byly připraveny stejnými zpracovatelskými metodami a za stejných podmínek. Výsledky DSC ukázaly lehké snížení teploty skelného přechodu u kompozitu s obsahem plnění Agalmonitu zvýšeného z 10 phr na 40 phr. Stejný efekt nebyl zaznamenán u kompozitu PVC/uhličitan vápenatý, kde se vlastnosti neměnily s obsahem plniva. Ostatní mechanické vlastnosti, měřené při teplotě prostředí 25°C (Youngův modul, přetržení při protažení) byly lehce vyšší než u PVC/uhličitan vápenatý. Totéž se týká odolnosti vůči elastické deformaci. Použitím Agalmonitu jako minerálního plniva dochází ke zlepšování mechanických vlastností. [27]

Autoři Walid H. Awad a kol. zkoumali kompozitní materiály na bázi PVC a organicky modifikovaných jílu. Morfologie systémů byla zkoumána za použití rentgenových paprsků a elektronového mikroskopu. Ukázalo se, že tyto interkalované a rozvrstvené systémy jsou skutečnými nanokompozity. Při vyhodnocování mechanických vlastností se zjistilo, že se zvýšil modul pružnosti, bez zhoršujícího se vlivu na pevnost v tahu a přetržení při protažení. Dále byla provedena tepelná analýza za použití TGA , DSC a DMA. Tepelná stabilita systému PVC byla vyhodnocena s použitím standardních tepelných procesů vývoje HCL a barevných změn. Kuželová kalorimetrie byla použita k měření hořlavosti a zejména k vyhodnocení vývoje kouře. Bylo zjištěno, že použitá plniva redukuje vznik kouře a snižují dobu, po kterou se kouř vytváří. [28]

Fenglin Yang a Vladimír Hlaváček zkoumali odolnost proti opotřebení u PVC plněného různými anorganickými a organickými aditivami v různých poměrech a kombinacích. Součástí testování bylo porovnání s čistým neplněným PVC. Na zkoušení oděru byl použit brusný papír č. 60. Výsledky oděru ukázaly, že plniva mají různé účinky na odolnost PVC

kompozitních materiálů v závislosti na vlastnostech použitých aditiv (plniv) a jejich přidaném množství. Plniva jako SiC a Al₂O₃ jednoznačně zvýšily odolnost proti opotřebení u PVC kompozit. Křemík a wollastonit vykazovaly obdobné výsledky. Popílek a B₄C redukovaly oděr pouze v případě, že se přidalo více než 10% popílku a více než 7 % B₄C. Ukázalo se, že běžná plniva jako CaCO₃ nebo SiO₂ zvyšovaly odolnost vůči oděru velmi málo. Na základě tohoto experimentu lze charakteristiky oděru PVC kompozit rozdělit do čtyř kategorií: a) obroušený materiál ve formě rozpadlého tenkého a souvislého filmu, b) velmi tlustý a souvislý film, volně vázaný na kluznou dráhu, c) slabě lnoucí drobné kousky a částice materiálu roztroušené okolo kluzné stopy, d) velmi málo obroušeného materiálu. [29]

A.A.Basfar připravil několik různých vzorků PVC vzniklých radiační polymerací, s cílem zlepšit retardaci hoření. Výsledné produkty by našly uplatnění při výrobě elektrického vedení a izolací kabelů. K charakterizaci vyvíjených vzorků bylo použito limitního kyslíkového indexu (LOI). Součástí výzkumu bylo vyhodnocování hořlavosti a mechanických vlastností s použitím různých změkčovadel a různých kombinací rozdílných zpomalovačů hoření. Vliv dávky radiace na mechanické vlastnosti byl minimální při pokojové teplotě, nicméně při tepelném stárnutí se tento vliv výrazně projevil. [30]

4 ZDRAVOTNÍ ASPEKTY, EKOLOGIE A RECYKLACE

Dnešní společnost je výrazně ekologicky a environmentálně orientovaná. Jakákoliv zmínka o škodlivosti čehokoli je okamžitě široce diskutovaná odbornou, ale zejména laickou veřejností. Z tohoto důvodu se dostalo mimořádné popularity i polyvinylchloridu.

V posledních dvaceti letech se v médiích hodně hovoří o nebezpečí, která vyplývají z výroby, používání a likvidace produktů z PVC. Některé z těchto příspěvků mají vyloženě populistický podtext, mnohé jsou zaměřeny lobbysticky a některé jsou vystavěny na reálných základech. Skutečnost je taková, že pokud jsou dodržována pravidla zpracování, používání a likvidace PVC výrobků, tento materiál zatěžuje naše prostředí a zdraví živých organismů minimálně.

4.1 Zdravotní bezpečnost

4.1.1 Ftaláty

Mnoho vinylových produktů obsahuje chemická aditiva, jež mění výsledné vlastnosti konečného produktu. Některé z těchto přísad mohou být v průběhu používání výrobku vyluhovány. Jednou z těchto přísad může být také změkčovadlo. Jako nejběžnější změkčovadla se používají ftaláty. Změkčovadla se ve velké míře používají při výrobě měkčeného PVC, a to se používá mimo jiné pro výrobu hraček pro děti. Vzhledem k jasně prokázaným negativním účinkům některých typů ftalátů na zdraví člověka, vydala EU v roce 2006 zákaz používání šesti typů ftalátových změkčovadel ve výrobcích z PVC. Podobný proces proběhl i v USA. [2]

4.1.2 Vinyl chlorid monomer

Již v šedesátých letech bylo Dr. J. Creechem a Dr. M. Johnsonem prokázáno spojení mezi rakovinou jater a vinyl chlorid monomerem u pracovníků polymerizační sekce v americkém závodě B. F. Goodrich. Další zkoumání tohoto spojení probíhala v dalších letech u pracovníků vystavených účinkům VCM v Austrálii, Itálii, Německu a Velké Británii. Přímý vliv na onemocnění angiosarkomem (rakovina jater) bylo potvrzeno u pracovníků dlouhodobě vystavených účinkům VCM. [2]

4.1.3 Dioxiny

Dioxiny vznikají jako vedlejší produkt při výrobě VCM a při spalování odpadového PVC jako součásti komunálního odpadu. Dioxiny jsou spojovány s poruchami imunitního systému, reprodukčního systému, různými druhy rakoviny a endometriózou. Dioxiny jsou schopny negativně ovlivňovat globální zdraví z toho důvodu, že jsou schopny vydržet v prostředí velmi dlouhou dobu a mohou se přemísťovat na dlouhé vzdálenosti. [2]

4.2 Ekologie

Existuje nemalá skupina lidí, pro kterou jsou plasty i po padesátiletém, u PVC sedmdesátiletém používání, stále ještě novými materiály. Tato skupina je ochotna snadno přejímat rozličné „fundované“ argumenty, které mají dokazovat ekologickou hrozbu plynoucí z používání plastových výrobků. Pokud některé z těchto argumentů podrobíme bližšímu zkoumání z hlediska technického, zjistíme, že tyto populistické argumenty stojí na poněkud vratkých základech. [6]

Vlastní výroba většiny syntetických polymerů probíhá v hermeticky uzavřených systémech, při teplotách, jež jsou v porovnání s výrobou oceli, skla, nebo kameniny velmi nízké. Navíc některé z polymeračních reakcí jsou exotermní, což znamená, že se při nich uvolňuje teplo jež je možno dále využít. Proces zpracování polymerů je vlastně také ekologicky nezávadný a ve většině případů probíhá při teplotách 170°C - 210°C. Při těchto teplotách se neuvolňují žádné škodliviny, jež by mohly ohrožovat zdraví živých organismů. Totéž se vlastně dá říci i o recyklaci plastových výrobků. Ve valné většině lze plasty téměř stoprocentně recyklovat, což umožňuje získat zpět výchozí suroviny, z nichž je možno vyrábět stejné anebo podobné výrobky. V důsledku této skutečnosti není prostředí zatěžováno spotřebou další energie a nových surovin. V případě, že je plastový odpad znečištěn natolik, že jej nelze opětovně zpracovat, může být rozštěpen na výchozí chemikálie, použitelné pro opětovnou výrobu polymerů. Jednou z dalších možností využití znečištěných plastů je spálení v odpovídajícím zařízení, přičemž se využije jejich energetický obsah. Prášky a granuláty PVC jsou za běžných podmínek zdravotně naprosto nezávadné. Tuto skutečnost lze zjistit v bezpečnostních listech jednotlivých materiálů. PVC, v posledních několika letech velmi diskutovaný materiál z hlediska zdravotní závadnosti, má ve svých bezpečnostních listech uvedeno, že se jedná o netoxický materiál, jež může způsobovat pouze mechanicky slabé dráždění sliznice (prášek PVC). Nejsou známy informace o nepříznivých

účincích na živý organismus při dlouhodobém působení. PVC je z hlediska ekotoxicity klasifikován jako látka neohrožující vodu. Z hlediska přepravy a manipulace také není klasifikován jako nebezpečné zboží. Při zpracování materiálu PVC jsou součástí směsi různá aditiva. V dnešní době jsou pro veřejnost synonymem negativních vlivů. Při výrobě a zpracování plastů nesmí být v zemích EU používány přísady směsí, jež by mohly negativně ovlivňovat životní prostředí anebo ohrožovat živé organismy. Konkrétně u PVC se jedná o tři diskutabilní aditiva, a sice stabilizátory, pigmenty a změkčovadla. V minulosti se používaly stabilizátory na bázi těžkých kovů, konkrétně soli kadmia nebo olova. Z tohoto důvodu PVC upadlo v nemilost u některých ekologů. V současné době je v Evropě používání kadmia a olova zakázáno a stabilizátory se používají na bázi vápníku a zinku. V případě pigmentů se používají pouze schválené sloučeniny a barvicí přísady na bázi těžkých kovů se používat nemohou. Změkčovadla na bázi ftalátů byla v zemích EU nahrazena jinými, k životnímu prostředí šetrnými ekvivalenty. Dále je potřeba si uvědomit, že veškerá aditiva jsou v polymeru pevně vázána, to znamená, že nedochází k vyluhování do vody ani jiných běžných kapalin. PVC se například dlouhodobě používá v medicíně, kde přichází do těsného styku s živými tkáněmi bez jakýchkoliv zdravotních následků. V některých tzv. odborných člancích je možno se dočíst, že se PVC na skládkách rozkládá, a do prostředí (země, voda, vzduch) se uvolňuje HCL. Skutečnost je ovšem taková, že zemina plast chemicky nenapadá a pokud probíhá běžný proces stárnutí materiálu, dochází pouze k praskání a zkracování polymerních řetězců, nikoliv však k uvolňování nebezpečných látek. To znamená, že skládkování odpadního PVC za běžných podmínek je sice nevzhledné a na pohled nepříjemné, nicméně ne nebezpečné. [6]

Pochopitelně vždy existují nějaká „ale“. Jedním z nich je likvidace odpadního PVC spalováním. Pokud je PVC likvidováno spalováním v odpovídajícím zařízení za správných podmínek, potom je životní prostředí zatěžováno stejně jako při spalování dřeva, papíru, apod. Pokud ovšem dochází k likvidaci PVC odpadu spalováním v nezajištěných podmínkách, může vzniknout problém. PVC totiž kromě uhlíku a vodíku obsahuje cca 57 % chloru. Chlor je těžko hořlavý, samozhášivý prvek a pro své hoření potřebuje přítomnost trvalého plamene jiného hořlavého zdroje. Při hoření PVC se může do ovzduší uvolňovat oxid uhličitý, oxid uhelnatý, voda a HCL v množství 0,1 – 40 ppm. Dále podle podmínek hoření může do ovzduší unikat malé množství chlorovaných uhlovodíků a dioxinů. Nicméně dvě poslední jmenované sloučeniny se váží na saze, takže po jejich odstranění se riziko nega-

tivních účinků na zdraví lidí a zvířat minimalizuje. Ovšem stejné látky do ovzduší unikají i při hoření jiných materiálů obsahujících uhlík, vodík a chlor. [6]

Největší podíl na vzniku nebezpečných zplodin mají podmínky spalování. Nejdůležitějším faktorem je teplota hoření. Největší množství nebezpečných látek vzniká při spalování za teplot 300°C - 700°C, což je teplota běžně dosahovaná v domácích kamnech, kotlích, apod.. Pokud tedy dochází k likvidaci PVC v řízených, k tomu určených spalovnách, míra tvorby nebezpečných zplodin se minimalizuje anebo úplně vylučuje. [6]

4.3 Recyklace

Recyklace patří k formám zhodnocování použitých, znehodnocených a neupotřebitelných plastových výrobků. Prostřednictvím plnohodnotné recyklace jsme schopni šetřit zdroje surovin, snižovat zatížení skládek odpadu, šetřit životní prostředí a recyklované materiály opět využít ke zpracování. Použitý PVC nebývá běžně recyklován z důvodu příliš vysokých nákladů na jeho zpracování v porovnání s náklady na výrobu z původních surovin. Někteří výrobci PVC začleňují recyklační programy přímo do svých technologií s tím, že recyklují jednak svůj vlastní procesní odpad, a také i použité PVC konstrukční materiály z důvodu redukce závážek na skládkách. Tepelný depolymerizační proces je schopen bezpečně a efektivně přeměnit PVC na oleje a minerály. Nicméně, tento způsob recyklace není zatím příliš rozšířen. [2]

Zcela nový způsob recyklace PVC byl vyvinut v Evropě a nazývá se Texiloop. Tento proces je založen na již aplikované průmyslové technologii vyvinuté v Evropě a Japonsku. Tato technologie se nazývá Vinyloop a její princip spočívá v získávání PVC z kompozitních materiálů prostřednictvím rozpouštění a následného srážení. Vinyloop je uzavřený systém, tzv. smyčka, ve které koluje stejné rozpouštědlo a z níž vypadávají jemné perličky čistého PVC. [2]

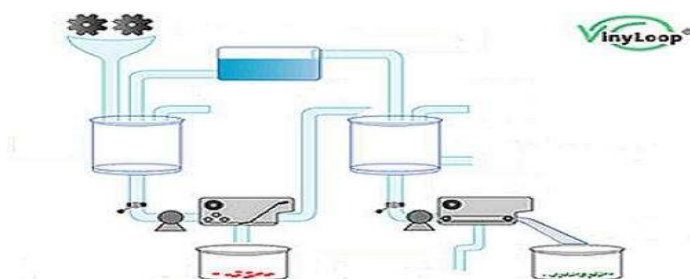


Obr.19 Mikrogranule - Vinyloop [13]

Vinyloop je mechanická recyklační technologie s velkou schopností vyčleňování použitelného PVC z jiných materiálů. Nicméně, je to relativně velmi mladá technologie. Pokrok této technologie zasahuje tři důležité oblasti – ekonomiku, prostředí a společnost.

Ekonomické oblasti se týká snižování nákladů na spotřebu použitých energií (pára a elektrická energie) a možnost rozpouštění většího množství PVC při optimalizaci použitého rozpouštědla. Dalším výrazným kladem této technologie je snižování obsahu kovů (měď) z recyklovaného PVC, a tím dochází ke zlepšování fyzikálně mechanických vlastností výsledného produktu. Šetrnost k životnímu prostředí se projevuje zejména v nízkých spotřebách energií a také ve vlastním čištění technologických odpadních vod a spalování odpadních plynů, vzniklých při procesu zpracování. Společenský význam systému Vinyloop spočívá v tom, že díky zcela nové technologii vznikla nová, bezpečná a zdraví neohrožující pracovní místa. [11]

Technologický cyklus Vinyloop (Obr. 20) sestává z následujících kroků: příprava suroviny, rozpouštění, separace, srážení, sušení, cezení, úprava kapalného odpadu, balení sraženého PVC a regenerace rozpouštědla – uzavření smyčky. [12]



Obr. 20 Schéma technologie Vinyloop [11]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

- Vypracujte literární rešerši na dané téma
- Proveďte přípravu vzorků dle zadání vedoucího
- Vlastnosti připravených vzorků ohodnoťte pomocí dostupných metod
- Diskutujte a zpracujte výsledky

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Skladba použitých materiálů se vztahuje k přípravě vzorků měkčeného polyvinylchloridu. Použity byly dva typy prášku PVC. V prvním případě se jednalo o suspenzní typ PVC, který byl použit pro výrobu válcovaných folií, a ve druhém případě o mikrosuspenzní PVC, z něhož byly připraveny PVC pasty. U obou typů byl použit stejný druh stabilizátoru a změkčovadla. Jako základ pro přípravu plniva byl použit nemodifikovaný ale i modifikovaný kaolin OT 76M.

6.1 Neralit 652

Neralit 652 je suspenzní PVC homopolymer. Základem procesu výroby tohoto typu PVC je suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti iniciátorů a stabilizátorů. Po odstředění a sušení je výsledným produktem jemný, bílý prášek, tvořený zrnky s úzkou distribucí částic. Vyráběné typy S-PVC Neralit ve formě prášku jsou označeny trojmístným číslem, jehož první dvě číslice udávají hodnotu K, jež je mírou střední molekulové hmotnosti polymeru. Kvalita polymeru je na vysoké úrovni. Všechny vyráběné typy Neralitu splňují podmínky pro použití na předměty přicházející do styku s potravinami. Část Neralitu se zpracovává a distribuuje ve formě suchých směsí s aditivou (kvůli zpracovatelnosti), respektive ve formě granulí. Výrobce je společnost Spolana a.s., Neratovice. [20]

Charakteristika: Neralit 652 je středněmolekulární typ PVC s porézní strukturou zrn, vhodný pro zpracování na měkčené výrobky. Jedná se o vysoce čistý polymer s dobrou tepelnou stabilitou, umožňující výrobu transparentních produktů. Velmi dobře absorbuje změkčovadla a lze jej zpracovávat technologií suchých směsí. Také má velmi dobré tokové vlastnosti. [20]

Aplikace: Neralit 652 je určen pro zpracování na měkčené výrobky vytlačováním, válcováním a vstřikováním. Je také vhodný na kašírování. Připravuje se z něj granulát měkkých typů. [20]

Výrobky: hadice, profily, folie, polotovary pro výrobu hraček. [20]

Tab. 3 Parametry Neralitu 652 [20]

Jakostní parametry	Garantované hodnoty
K – hodnota	65 ± 1
Sypná hmotnost	0,520 ± 0,030 g/ml
Sítová analýza – částice	
> 0,063 mm, min.	95%
> 0,250 mm, min.	0,50%
0,315	0,05%
Těkavé látky	0,30%
Nečistoty, max.	3 ks/15g
Nečistoty o velikosti nad 0,250 mm, max.	3 ks/50g
Etyleterový extrakt, max.	1,00%
Absorpce změkčovadla, min.	20g / 100g PVC
Zbytkový VCM, max.	1 ppm

6.2 Solvin 385 NF

Solvin 385 NF je mikrosuspenzní polyvinylchlorid pro přípravu past PVC. Dodávaný ve formě prášku. Bez zápachu. Teplota skelného přechodu je v intervalu 75 - 85°C. Hustota materiálu je 300 - 650 kg/m³. Specifická hmotnost – 1,38 kg/m³. Rozpustný v ketonech, DMSO a tetrahydrofuranu. Nerozpustný ve vodě. Velikost částic < 180µm. Výrobce je Solvay S.A. – Belgium. [42]

6.3 Dioktylfthalát DOP

Chemický název DOP je di-2-ethylhexylftalát. Vyrábí jej DEZA Valašské Meziříčí.

Charakteristika: viskózní kapalina, bezbarvá anebo mírně nažloutlá. Používá se jako změkčovadlo do PVC a jako přísada do nátěrových hmot.

Aplikace: podlahoviny, tapety, kabelářské výrobky, PVC potrubí, profily, hadice, folie, filmy, obuv, rukavice, plastisolové natahovací potahy, tmely. [31]

6.4 Lankromark LZB 968

Lankromark LZB 968 se používá jako stabilizátor, zajišťující PVC materiálu dobrou stabilitu a barvu. Aplikuje se v kapalně formě a má vysokou viskozitu. Základem stabilizátoru jsou sloučeniny na bázi baria a zinku. [33]

6.5 Kaolin OT76M – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Jemně mletý kaolin který se používá v papírenském průmyslu, pro výrobu glazur a smaltů a jako plnivo do gumárenských směsí a plastů. [32]

Složení:	SiO_2 – 47 %
	Al_2O_3 – 37 %
	Fe_2O_3 – 1,1 %
	H_2O – 0,7 % [32]

6.6 Příprava a složení plniv

Pro přípravu plniv byl ve všech případech použit jako základní surovina kaolin OT 76M. Plniva jsou označena číslicemi 1 – 4 a liší se navzájem způsobem přípravy, zejména teploty.

- **plnivo č. 1**

Čistý, jemně mletý, průmyslově vyrobený kaolin OT 76 M.

- **plnivo č. 2**

Kaolin OT 76M interkalovaný dimetylsulfoxidem (DMSO) v hmotnostním poměru 1:2 (50g:100g). Míchání směsi bylo provedeno v třecí misce za laboratorní teploty cca 23 °C po dobu 1 hodiny. Plnivo se sušilo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů.

- **plnivo č. 3**

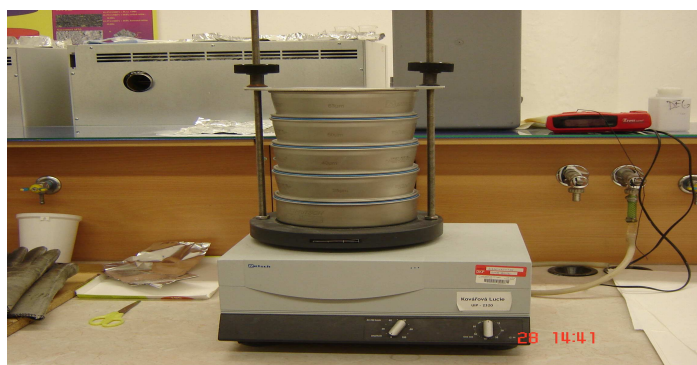
Kaolin OT 76M interkalovaný DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g:100g). Míchání probíhalo v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 50°C. Sušení probíhalo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů.

- **plnivo č. 4**

Kaolin OT 76M interkalovaný DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g:100g). Směs byla míchána v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 100°C. Směs se sušila 21 dní v sušárně při teplotě 100°C.

6.6.1 Sítová analýza

Po vysušení se jednotlivé typy plniv rozemlely v analytickém mlýnku IKA A11 Basic (25000 ot/min.), byla změřena jejich vlhkost, tak aby neobsahovaly více jak 0,1 % vlhkosti a byly podrobeny sítové analýze. Mletí vzorků trvalo vždy 8 minut. Sítová analýza byla prováděna na prosévacím zařízení AS 200 Basic (obr. 21).



Obr. 21 Prosévačka AS 200 Basic

- **Podmínky sítové analýzy:**

Zařízení	-	Prosévačka AS 200 Basic
Síta	-	> 63 μ m, >50 μ m, >40 μ m, >25 μ m, <25 μ m
Čas	-	60 minut
Kmity	-	100 / s
Vlhkost	-	1 %

Výsledky sítové analýzy jsou uvedeny v Tab. 4, 5, 6 a 7 a také na Obr.22.

Tab. 4 Plnivo č. 1 – distribuce částic

Velikost zrn (μm)	Hmotnost (g)	Obsah (hm. %)
> 63	0,58	0,60
> 50	1,06	1,10
> 40	1,07	1,10
> 25	11,6	12,0
< 25	82,3	85,2

Tab. 5 Plnivo č. 2 – distribuce částic

Velikost zrn (μm)	Hmotnost (g)	Obsah (hm. %)
> 63	1,20	0,90
> 50	5,90	4,4
> 40	15,3	11,3
> 25	30,7	22,7
< 25	82,3	60,8

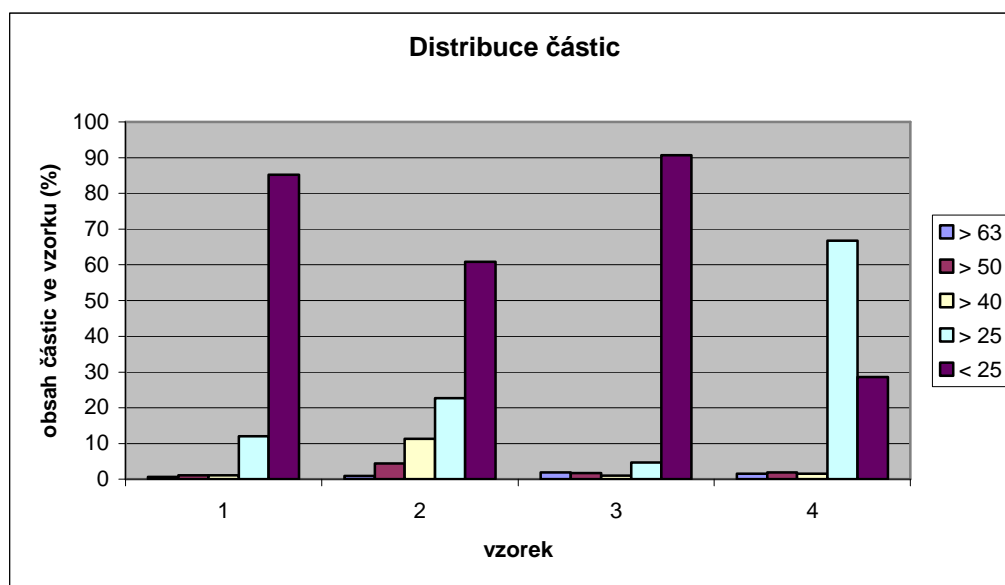
Tab. 6 Plnivo č. 3 – distribuce částic

Velikost zrn (μm)	Hmotnost (g)	Obsah (hm. %)
> 63	2,10	1,90
> 50	1,90	1,70
> 40	1,167	1,00
> 25	5,30	4,70
< 25	101,3	90,7

Tab. 7 Plnivo č. 4 – distribuce částic

Velikost zrn (μm)	Hmotnost (g)	Obsah (hm. %)
> 63	1,55	1,50
> 50	1,97	1,90
> 40	1,57	1,50
> 25	70,8	66,7
< 25	30,3	28,6

Výsledky síťové analýzy u plniv 1 – 4 jsou graficky znázorněny na Obr. 22.



Obr. 22 Graf výsledků síťové analýzy vzorků plniv

Na Obr. 22 vidíme zastoupení jednotlivých skupin velikostí částic u vzorků 1 – 4. Ve vzorcích 1, 2 a 3 převládají částice menší než $25\mu\text{m}$. Další nejvíce zastoupenou skupinou částic jsou částice o velikosti větší než $25\mu\text{m}$ a menší než $40\mu\text{m}$. Ostatní skupiny částic jsou zde zastoupeny pouze minimálně. Vzorek č.4 naopak obsahuje nejvyšší procentuelní podíl částic $> 25\mu\text{m}$ a to plných $66,7\%$. Druhý nejvyšší podíl zaujímají částice $< 25\mu\text{m}$.

Ostatní částice u vzorku č. 4 představují pouze 5 % podíl. Velikost částic má vliv na výsledné vlastnosti plniv z důvodu velikosti měrného povrchu a s tím související interkalací.

6.7 Příprava PVC směsí a zkušebních vzorků

Pro přípravu směsí byly použity dva typy PVC prášku. Pro směs určenou ke zpracování válcováním byl použit suspenzní PVC Neralit 652 (Tab. 3) a pro pastu PVC mikro-suspenzní polyvinylchlorid Solvin 385 NF. Při přípravě pasty PVC byl použit jako změkčovadlo DOP, a jako stabilizátor Lankromark LZB 968. Plniva byla do směsi přidávána v množství 5 hm. % a 10 hm. % a to tak, že byly postupně vyráběny vzorky obsahující vždy jiný typ plniva v obou množství variantách. Srovnávací vzorky byly vyrobeny z PVC směsí bez přísad plniv.

6.7.1 Příprava zkušebních vzorků ze suspenzního PVC

Směs pro přípravu vzorků válcováním byla připravena tak, že se na laboratorních vahách navážil Neralit 652 a plnivo ve stanoveném množství (viz.Tab. 8 a 9). Obě suroviny byly postupně nasypány do PE sáčku a třepáním byly promíchány. Po řádném promíchání byla směs vsypána do laboratorního dvouválce Collin W 100 T (Obr.23), kde byla směs zhomogenizována. Po řádné homogenizaci ve stanoveném čase byla z dvouválce vytažena folie měkčeného PVC. Folie byla označena pořadovým číslem shodným s číslem plniva a číslem určujícím hmotnostní zastoupení plniva v procentech. Každý vzorek byl zhotoven dvakrát.



Obr. 23 Dvouválec COLLIN W 100 T

Podmínky zpracování:*Tab. 8 Složení PVC směsi určené pro válcování při zastoupení 5 hm. % plniva*

Složení směsi / 5	hmotnost (g)	hm. %
Neralit 652	47,5	95
Plnivo	2,5	5,0
Celkem	50	100

Tab. 9 Složení PVC směsi určené pro válcování při zastoupení 10 hm. % plniva

Složení směsi / 10	hmotnost (g)	hm. %
Neralit 658	45	90
Plnivo	5,0	10
Celkem	50	100

- Homogenizační zařízení:

Dvouválec Collin W 100 T

Rychlost otáček 20/min.

Teplota válců 160°C

Doba míchání 15 min.

Šířka štěrby při sypání směsi 0,1mm

Šířka štěrby při homogenizaci 0,3mm

Šířka štěrby při vytahování folie 0,1mm

- Příprava lisovaných vzorků:

Z PVC folií byly lisováním v laboratorním lisu (Obr. 24) vyrobeny desky, ze kterých byly postupně připravena zkušební tělesa sloužící k měření hodnot. Část folie byly nastříhány na malé kousky a ty byly vkládány do formy připravené z ocelových desek a rámečku o rozměrech 125x125x2 mm. Forma byla uzavřena a vložena do lisu. Materiál ve formě byl nejprve předehříván a následně byl zalisován. Po uplynutí doby stanovené k zalisování byla forma z lisu vyňata a umístěna do chladícího lisu k ochlazení. Po ochlazení byla forma rozevřena a hotová deska byla z formy vyňata, zkontrolována a označena.

- Lisovací zařízení:

Laboratorní lis mechanický

Chladicí lis hydraulický

2 ks ocelových podkladových desek

Rámeček o rozměrech 125x125x2 mm

- Podmínky lisování:

Teplota lisování	170°C
Teplota chlazení	23°C
Čas předehřevu	2 minuty
Čas ohřevu	2 minuty
Čas chlazení	5 minut
Hmotnost navážky	47,4g



Obr. 24 Laboratorní lis

6.7.2 Příprava zkušebních vzorků z mikrosuspenního PVC

Pasta pro výrobu vzorků byla připravena z mikrosuspenního PVC Solvin 385 NF, změkčovadla DOP, stabilizátoru Lankromark LZB 968 a jednotlivých typů plniv, jejichž složení můžeme vidět v Tab. 10 a 11.

- Postup:

Na laboratorních vahách bylo naváženo množství plniva (5 hm. % nebo 10 hm. %), které bylo přidáno do změkčovadla připraveného v třecí misce. Při laboratorní teplotě (23°C) byla tato směs míchána v třecí misce po dobu 15 minut. Po 15 minutách intenzivního míchání byla směs ponechána k vychladnutí. Po vychladnutí bylo přidáno odměřené množství stabilizátoru. Směs byla opět promíchána. Do zamíchané směsi bylo přidáno navážené množství prášku PVC. Takto připravená směs byla míchána dalších 15 minut.

Následovalo zalisování do tvaru desky. Rozměry desky – 125 x 125 x 2 mm.

Tab. 10 Složení PVC směsi při zastoupení 5 hm. % plniva

Složení směsi	hmotnost (g)	hm. %
Solvin 385NF	35	47,1
DOP	35	47,1
Lankromark LZB968	0,6	0,8
Plnivo	3,7	5
Celkem	74,3	100

Tab. 11 Složení PVC směsi při zastoupení 10 hm. % plniva

Složení směsi	hmotnost (g)	hm. %
Solvin 385NF	35	44,6
DOP	35	44,6
Lankromark LZB968	0,6	0,8
Plnivo	7,8	10
Celkem	78,4	100

Tab. 12 Složení pasty PVC-čistá

Složení směsi	hmotnost (g)	hm. %
Solvin 385NF	35	49,6
DOP	35	49,6
Lankromark LZB968	0,6	0,8
Plnivo	0	0
Celkem	70,6	100

- Příprava zkušebních vzorků lisováním:

Zpracování pasty PVC bylo prováděno na stejném laboratorním zařízení jako u předchozích vzorků (viz. Obr. 24). Nejprve byla zhotovena forma z ocelových desek, PE folií a rámečku. Do takto připravené formy byla nalita pasta. Odvzdušnění pasty bylo prováděno skleněnou tyčinkou tak, že jemným poklepáváním na pastu byl uvolněn vzduch z přítomných vzduchových bublin. Dále byl vzduch z pasty odstraňován při pokládání PE folie na rámeček. Po uzavření byla forma vložena do laboratorního lisu a proběhlo lisování. Po ukončení lisování byla forma umístěna do chladicího lisu a materiál ochlazen na laboratorní teplotu. Potom byla forma vyňata z chladicího lisu (Obr. 25), rozevřena a vyrobená PVC deska z formy vyňata. Deska byla zkontrolována a označena.

- Lisovací zařízení:

Laboratorní lis mechanický

Chladicí lis hydraulický – vodní chlazení

2 ks ocelových podkladových desek

Rámeček o rozměrech 125x125x2 mm

PE folie – 2 ks

- Podmínky lisování:

Teplota lisování 170°C

Teplota chlazení 23°C

Čas ohřevu 8 minut

Čas chlazení 10 minut

Hmotnost navážky 47,4g



Obr. 25 Chladicí hydraulický lis

- Označení vzorků:

Neplněné PVC - neobsahuje žádná plniva

1/5 - PVC / 5 hm. % nemodifikovaný OT 76M

1/10 - PVC / 10 hm. % nemodifikovaný OT 76M

2/5 - PVC / 5 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného dimetylsulfoxidem (DMSO) v hmotnostním poměru 1:2 (50g:100g). Míchání směsi bylo provedeno v třecí misce za

laboratorní teploty cca 23°C po dobu 1 hodiny. Plnivo se sušilo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů

2/10 - PVC / 10 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g:100g). Míchání směsi bylo provedeno v třecí misce za laboratorní teploty cca 23°C po dobu 1 hodiny. Plnivo se sušilo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů

3/5 - PVC / 5 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g : 100g). Míchání probíhalo v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 50°C. Sušení probíhalo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů

3/10 - PVC / 10 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g : 100g). Míchání probíhalo v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 50°C. Sušení probíhalo v sušárně při teplotě 100°C po dobu 21 dnů

4/5 - PVC / 5 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g : 100g). Směs byla míchána v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 100°C. Směs se sušila 21 dní v sušárně při teplotě 100°C

4/10 - PVC / 10 hm. % kaolinu OT76M interkalovaného DMSO v hmotnostním poměru 1:2 (50g : 100g). Směs byla míchána v elektrickém mixeru Thermomix (Vorwerk) po dobu 1 hodiny, při teplotě 100°C. Směs se sušila 21 dní v sušárně při teplotě 100°C

7 MĚŘENÍ

7.1 RTG (rentgenografie)

Jednou z oblastí studia molekulové struktury látek je metoda difrakce rentgenových paprsků. Podrobné údaje o struktuře materiálu lze získat pouze u vzorků s dobrou krystalickou strukturou, tzn. u vzorků, jejichž řetězce jsou uspořádány v pravidelné prostorové mřížce. Většina polymerů sice nedisponuje pravidelným prostorovým uspořádáním, nicméně je zde reálný předpoklad získání podrobných údajů o jejich struktuře. U orientovaných krystalických vzorků je rentgenová difrakční analýza schopna dát podrobný obraz o struktuře krystalických oblastí, který zahrnuje určení polohy jednotlivých molekul a také prostorové uspořádání atomů v molekule. Díky tomu lze získat údaje o délce opakující se jednotky molekulového řetězce, o mezirovinných vzdálenostech, apod. [47]

Údaje o krystalové struktuře materiálů lze získat prakticky pouze z rozptylu rentgenových paprsků. Trojrozměrnou krystalovou mřížkou můžeme proložit nekonečný počet rovnoběžných rovin. Tyto osnovy rovin se navzájem liší orientací a vzdáleností s označením d . Aby nastal na osnově rovin s Millerovými indexy hkl „odraz“ monochromatického RTG paprsku o délce vlny λ , musí úhel Θ , pod kterým paprsek odpadá na rovinu osnovy, splňovat Braggovu podmínku: $n\lambda = 2d \sin\theta$. Pokud existuje velké množství krystalitů, jež jsou vzhledem k dopadajícímu svazku orientovány tak, že je pro ně splněna Braggova podmínka, nastane reflex. Při velkém počtu náhodně orientovaných krystalitů dostaneme reflexy pro všechny možné osnovy atomových rovin, pokud ovšem je jejich vzdálenost větší než $\lambda/2$. To je základ všech rentgenových difrakčních metod zkoumání struktury polykrystalických a práškových látek. Touto metodou byla zkoumána struktura použitých plniv. [47]

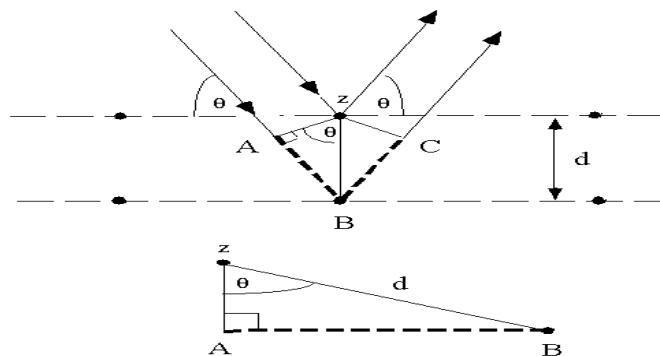
Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Obr. 26 Braggova rovnice [46]

kde

- n - celé číslo (1,2,3...)
- λ - vlnová délka paprsku
- d - vzdálenost rovnoběžných rovin (mezirovinná vzdálenost)
- θ - úhel dopadu paprsku



Obr. 27 Ukázka principu odrazu RTG paprsků na dvou rovinách krystalu [46]

- zařízení:

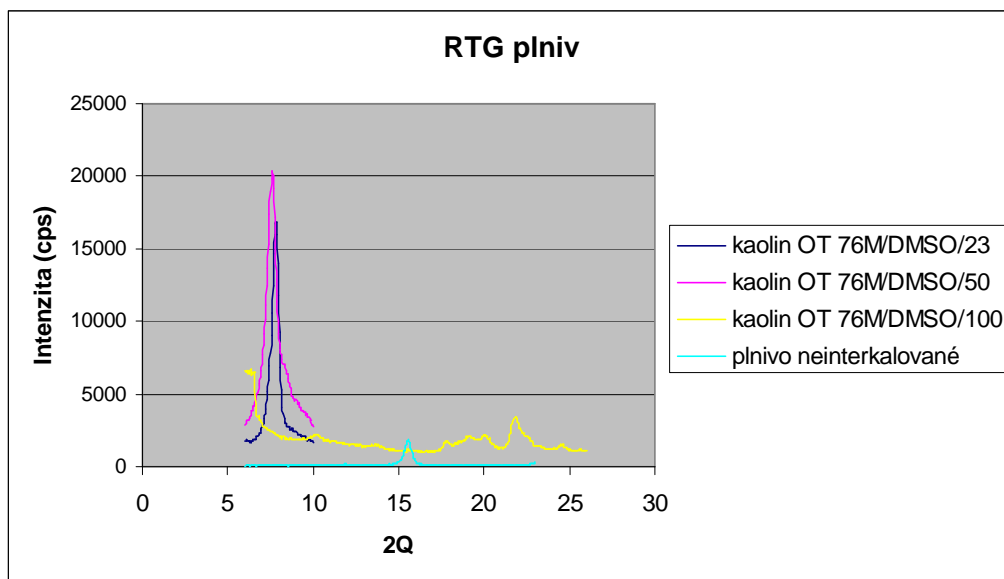
HZG 4 Diffractometer

- podmínky zkoušky:

- krok - 0,5
- časová výdrž - 10s
- vlnová délka - 0,154nm
- interval - 0 – 30 2θ (°)

Pro výpočet hodnoty d (vzdálenost rovnoběžných rovin) byl použit první peak z levé strany.

7.1.1 Výsledky měření RTG



Obr. 28 Výsledky RTG měření použitých plniv

Tab. 13 Výsledky RTG

plnivo	2	3	4	neinterkalované
d(nm)	1,1	1,26	0,07	0,77
2θ (°)	7,85	7,6	21,95	15,7

7.1.2 Diskuse výsledků

Při hodnocení výsledků RTG bylo zjištěno, že nejlepších hodnot dosáhl vzorek č.3 (Tab. 13) připravený z OT 76M interkalovaného DMSO při teplotě 50°C. Mezirovinná vzdálenost d je u vzorku č.3 nejvyšší, což odpovídá výsledkům síťové analýzy neboť právě toto plnivo obsahuje nejvyšší počet malých částic, tzn. částic s největším měrným povrchem. Důvodem vysoké hodnoty d mohou být také optimální podmínky interkalačního procesu, který byl proveden DMSO při teplotě 50°C. Nejnižších hodnot dosáhl pravděpodobně vzorek plniva č. 4, jenž byl připraven z OT 76M interkalovaného DMSO při 100°C. Zde může být příčinou nevyhovujícího výsledku právě vysoká teplota interkalace. Křivka vzorku č. 4, viz. Obr. 28 vypadá velmi neobvykle a možná by bylo vhodné tento vzorek

ještě jednou přeměřit. Obdobných hodnot jako vzorek č. 4 dosáhl vzorek neinterkalovaného plniva. Tento výsledek je pochopitelný vzhledem k absenci interkalace.

7.2 Měření tvrdosti

Tvrdost představuje odolnost tělesa proti vnikání jiného tělesa. V podstatě se jedná o odpor jednoho materiálu vůči pronikání jiného materiálu do jeho struktury. Při měření tvrdosti se do materiálu definovanou silou vtlačí tuhé těleso určitého tvaru. Hloubka průniku závisí jak na tvrdosti materiálu, tak na tvaru pronikajícího tělesa. Dalšími faktory, jež mohou ovlivnit výsledky měření mohou být nerovnosti povrchu měřeného tělesa, kazy, bubliny apod. Z těchto důvodů je nutno dodržet při srovnávání tvrdosti stejné podmínky měření.

Pro měření měkkých materiálů se používá stupnice Shore A a pro materiály tvrdší, stupnice Shore D. [48]

Obecně měření tvrdosti představuje vcelku jednoduchý způsob, jak zjistit anebo odhadnout některé další vlastnosti materiálu, jako jsou například elasticita, pevnost v tahu, modul pružnosti apod.. Měření tvrdosti nemůže být považováno za spolehlivou metodu pro charakterizaci materiálů, nicméně má dostatečně velké vypovídací schopnosti o rozdílech u hodnocených materiálů. [48]

- Podmínky zkoušky

Zkouška byla provedena podle ČSN EN ISO 868 pro zkušební tělesa připravená válcováním z měkčeného PVC a dle ČSN ISO 7619 pro PVC pasty. Tloušťka zkušebního tělesa byla 5mm. Rozměry zkušebního tělesa umožňovaly měření tvrdosti vždy minimálně po 5ti mm a okrajová měření probíhala ve vzdálenosti více jak 15mm od okraje zkoušeného tělesa.

Zkušební tělesa připravená z pasty PVC a pasty PVC/plnivo byla odečítána na stupnici Shore A. U těles připravených válcováním byla použita stupnice Shore D.

- Měření tvrdosti

Měřicí zařízení - Přenosný tvrdoměr HHP-2001

Stojan - BS 61 II

Tvrдост byla měřena pomocí digitálního tvrdoměru se stojanem (obr. 29). Měření bylo prováděno ve dvou časech. Pro hodnoty Shore A i Shore D byl použit čas 1 a 15 sekund. Každý vzorek byl změřen na 5ti různých místech ve vzdálenostech ne menších než 5mm. Zatížení bylo 5kg. Pro měření hodnot Shore A a Shore D byly použity předepsané nástavce a na digitálním tvrdoměru byly nastaveny parametry odpovídající dané stupnici. Zápis jednotlivých naměřených hodnot byl prováděn ručně.

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 14, 15, 16 a 17.



Obr. 29 Digitální tvrdoměr se stojanem

Naměřené průměrné hodnoty tvrdosti pro stupnice Shore A a Shore D jsou vyjádřeny na Obr. 30 a 31. Modrá barva udává hodnotu získanou v čase 1s a žlutá hodnotu po 15 s měření.

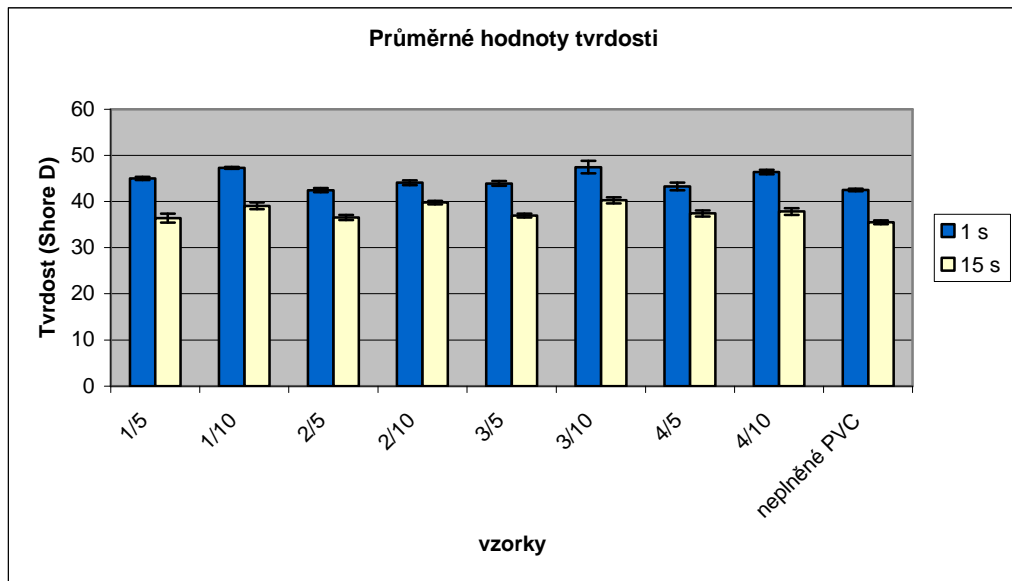
7.2.1 Naměřené hodnoty okamžité tvrdosti zkušebních těles připravené válcováním z měkčeného PVC

Tab. 14 Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s – Shore D

PVC válcované 1s	maximum	minimum	průměr	median	Δ
1/5	45,6	44,4	45,0	45,0	0,4
1/10	47,6	47,0	47,3	47,3	0,2
2/5	42,9	41,5	42,5	42,6	0,5
2/10	44,8	43,2	44,1	44,1	0,5
3/5	44,5	43,0	43,9	44,0	0,5
3/10	49,6	45,4	47,4	47,5	1,4
4/5	44,4	41,6	43,3	43,3	0,8
4/10	47,3	45,7	46,4	46,4	0,5
neplněné PVC	42,9	42,1	42,5	42,6	0,3

Tab. 15 Průměrné hodnoty tvrdosti po 15s – Shore D

PVC válcované 15s	maximum	minimum	průměr	median	Δ
1/5	37,2	34,3	36,4	36,7	1,0
1/10	39,7	37,6	39,0	39,3	0,7
2/5	37,3	35,6	36,5	36,5	0,5
2/10	40,3	39,1	39,8	39,7	0,4
3/5	37,8	36,4	36,9	36,9	0,4
3/10	41,2	39,3	40,3	40,1	0,7
4/5	38,5	36,3	37,4	37,4	0,7
4/10	38,7	36,4	37,8	37,9	0,7
neplněné PVC	36,0	34,8	35,5	35,7	0,4



Obr. 30 Graf průměrných hodnot tvrdosti zkušebních těles připravených válcováním

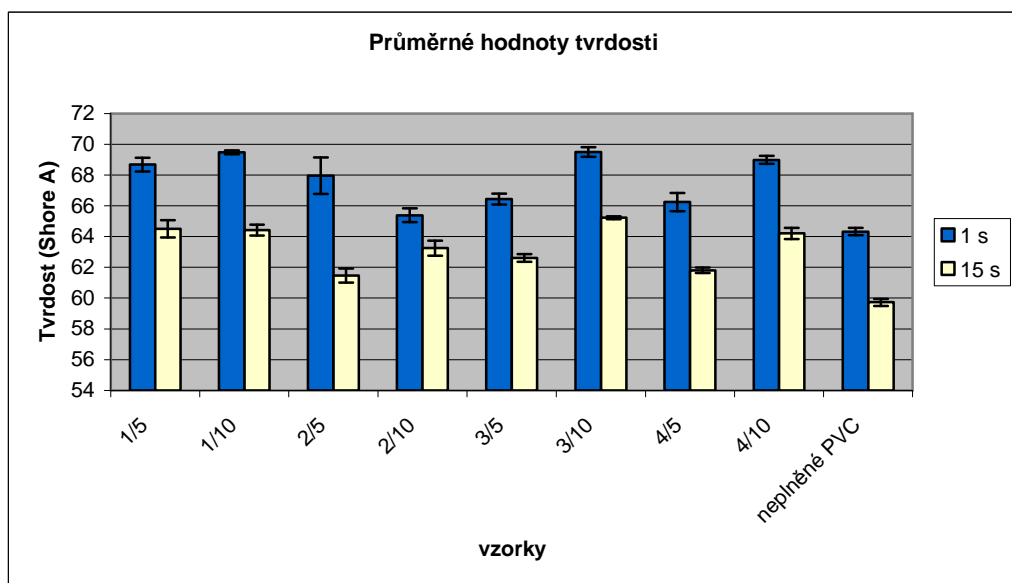
7.2.2 Naměřené hodnoty tvrdosti zkušebních těles připravených z PVC past

Tab. 16 Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s – Shore A

PVC pasta 1s	maximum	minimum	průměr	median	Δ
1/5	69,2	68,5	68,7	68,8	0,5
1/10	69,7	69,3	69,5	69,4	0,1
2/5	69,2	65,6	68,0	68,3	1,2
2/10	66,2	64,9	65,4	65,2	0,5
3/5	66,9	65,8	66,4	66,5	0,4
3/10	70,0	69,0	69,5	69,5	0,3
4/5	67,1	65,1	66,2	66,3	0,6
4/10	69,4	68,5	69,0	69,0	0,3
neplněné PVC	64,8	64,1	64,3	64,3	0,2

Tab. 17 Průměrné hodnoty tvrdosti po 15s – Shore A

PVC pasta15s	maximum	minimum	průměr	median	Δ
1/5	64,9	63,4	64,5	64,6	0,6
1/10	65,0	63,8	64,4	64,5	0,4
2/5	62,3	60,7	61,5	61,4	0,5
2/10	64,1	62,5	63,2	63,2	0,5
3/5	63,1	62,3	62,6	62,6	0,2
3/10	65,4	65,1	65,2	65,2	0,1
4/5	62,1	61,5	61,8	61,8	0,2
4/10	64,8	63,7	64,2	64,2	0,4
neplněné PVC	60,0	59,3	59,7	59,7	0,2



Obr. 31 Graf průměrných hodnot tvrdosti zkušebních těles připravených z past PVC

7.2.3 Diskuse výsledků

Měření tvrdosti bylo provedeno na digitálním tvrdoměru, za stabilní laboratorní teploty, ve stejném čase a za stejných zkušebních podmínek. Vlastní zkušební vzorky byly před měřením vizuálně zkontrolovány z hlediska přítomnosti nečistot a kazů na testovaném povrchu. Můžeme tedy konstatovat, že by výsledky měly být z tohoto hlediska objektivní.

Při zběžném prozkoumání naměřených průměrných hodnot tvrdosti zjistíme, že nejnižšími hodnotami tvrdosti disponuje neplněná směs PVC jak v případě pasty PVC tak v případě válcovaného PVC. Naopak nejvyšších hodnot ve všech případech dosáhl vzorek PVC obsahující 10 hm. % neinterkalovaného kaolínu (1/10) a také interkalovaného DMSO při 50°C s označením 3/10, viz Tab. 14-17. Hodnoty ostatních zkušebních vzorků se pohybují v rámci normy.

V případě měření tvrdosti na stupnici Shore D (válcované PVC) jsou dosažené hodnoty víceméně rovnoměrné a nikde nedochází k velkému rozptylu. Při měření tvrdosti po dobu 15s je rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší naměřenou hodnotou 11,8 % a u měření po 1s je tento rozdíl 10,5 %.

U měření na stupnici Shore A (pasty PVC) jsou rozdíly v naměřených hodnotách rovněž celkem vyrovnané. Při měření tvrdosti po dobu 15s je rozdíl mezi nejnižší a nejvyšší průměrnou hodnotou 8,43 % a u měření po dobu 1s je tento rozdíl 7,45 %.

Po výpočtu směrodatné odchylky u jednotlivých typů vzorků nebyly zjištěny žádné výrazné difference, jež by vyhodnotily některý vzorek jako nevyhovující (Tab. 14-17).

Jednoznačně se ukázalo, že vyšší obsah plniva ve směsi ovlivňuje úroveň tvrdosti. Vzorky obsahující 10 hm. % plniva mají ve všech případech vyšší tvrdost než vzorky s obsahem 5 hm. % plniva a také samozřejmě vzorky neplněné. Jednoznačný vliv interkalčního činidla a teploty interkalace na tvrdost vzorků nebyl prokázán.

7.3 Zkoušky tahových vlastností

Podstatou této zkoušky je zjištění a vyhodnocení pevnosti zkoušeného materiálu.

Zkušební těleso je protahováno ve směru své 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. [37]

Zkouška probíhala podle ČSN EN ISO 527-3.

Zkušební tělesa:

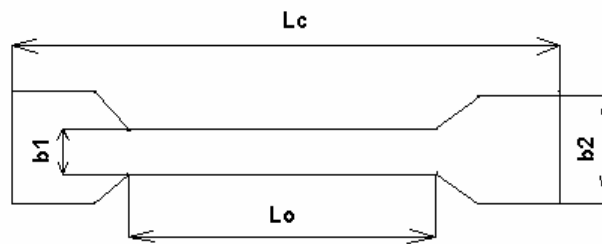
Zkušební tělíska byla vyseknuta na vysekávacím stroji Obr. 32 sekacím nožem z předem připravených vylisovaných destiček, viz. kapitola 6.7.1, 6.7.2. Tělíska byla vizuálně zkontrolována tak, aby neobsahovala žádné kazy, vruby, bubliny, škrábance a jiná viditelná mechanická poškození.



Obr. 32 Vysekávací stroj

Tělíska mají přesně definovaný tvar oboustranné lopatičky o rozměrech (Obr. 33):

b1 - šířka zúžené rovnoběžné části	$4 \pm 0,4$ mm
b2 - šířka konců	$25 \pm 1,0$ mm
h - tloušťka	≤ 2 mm
Lo - počáteční měřená délka	$25 \pm 0,25$ mm
l1 - délka zúžené rovnoběžné části	$33 \pm 2,0$ mm
L - počáteční vzdálenost čelistí	23 ± 1 mm
Lc - celková délka	≥ 50 mm [38]



Obr. 33 Schematický náčrt zkušebního tělesa [34]

Zkušební zařízení:

- Trhací stroj - Alpha Technologies Tensometer 2000
- Trhací stroj - INSTRON 8871 (VB)
- Měření tloušťky - ruční tloušťkoměr s přesností na 0,02 mm

Postup zkoušení:

Zkušební vzorky byly kondicionovány na laboratorní teplotu 23°C a u všech vzorků byla postupně změřena jejich tloušťka. Údaje o typu vzorku a jeho tloušťce byly zaznamenány do připojeného počítače. Potom byly vzorky upínány do upínacích čelistí trhacího stroje (Obr. 34) tak aby nedošlo k jejich deformaci či zkroucení. Vzorky se zásadně nepředpínaly. Při vlastním upínání vzorků do stroje se dbalo na to, aby podélná osa tělesa byla shodná s osou stroje. Při zkoušení vzorků ve stroji na ně působí síla 500N při konstantní rychlosti 500 mm/min. Zkušební tělesa byla napínána až do konečného přetržení.

Hodnoty jsou zaznamenány v připojeném počítači ve formě číselné i grafické.



Obr. 34 Trhací stroj Alpha Technologies Tensometer 2000

Výpočty některých parametrů:

- Výpočty napětí

Hodnoty napětí jsou vztaženy k počáteční ploše příčného průřezu zkušebních těles:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Obr. 35 Rovnice tahového napětí [34]

kde

- σ - vyhodnocovaná hodnota tahového napětí, vyjádřená v MPa
- F - naměřená hodnota síly, vyjádřená v N
- A - plocha počátečního příčného průřezu tělesa, vyjádřená v mm^2

- Výpočty poměrného prodloužení

Všechny hodnoty poměrného prodloužení se vypočítají na základě počáteční naměřené délky:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

Obr. 36 Rovnice výpočtu poměrného prodloužení [34]

$$\varepsilon\% = 100 * \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

Obr. 37 Výpočet poměrného prodloužení vyjádřený v % [34]

kde

- ε - vyhodnocovaná hodnota poměrného prodloužení, vyjádřená jako bezrozměrný poměr nebo v procentech
- L_0 - počáteční měřená délka zkušebního tělesa, vyjádřená v mm
- ΔL_0 - zvětšení délky tělesa mezi značkami vyznačujícími počáteční měřenou délku, vyjádřená v mm

Hodnoty jmenovitého poměrného prodloužení musí být vypočítány na základě počáteční vzdálenosti mezi čelistmi:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L}$$

Obr. 38 Jmenovité poměrné prodloužení [34]

$$\varepsilon_t(\%) = 100 * \frac{\Delta L}{L}$$

Obr. 39 Jmenovité poměrné prodloužení vyjádřené v % [34]

kde

- ε_t - jmenovité poměrné prodloužení, vyjádřené jako bezrozměrný poměr nebo v procentech
- L - počáteční vzdálenost mezi čelistmi, vyjádřená v mm
- ΔL - zvětšení vzdálenosti mezi čelistmi, vyjádřené v mm

- Výpočet modulu pružnosti

Výpočet modulu pružnosti v tahu vychází ze dvou daných hodnot poměrného prodloužení:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Obr. 40 Výpočet modulu pružnosti [34]

kde

- E_t - modul pružnosti v tahu, vyjádřený v MPa

σ_1 - napětí v MPa, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1=0,0005$

σ_2 - napětí v MPa, naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2=0,0025$ [34]

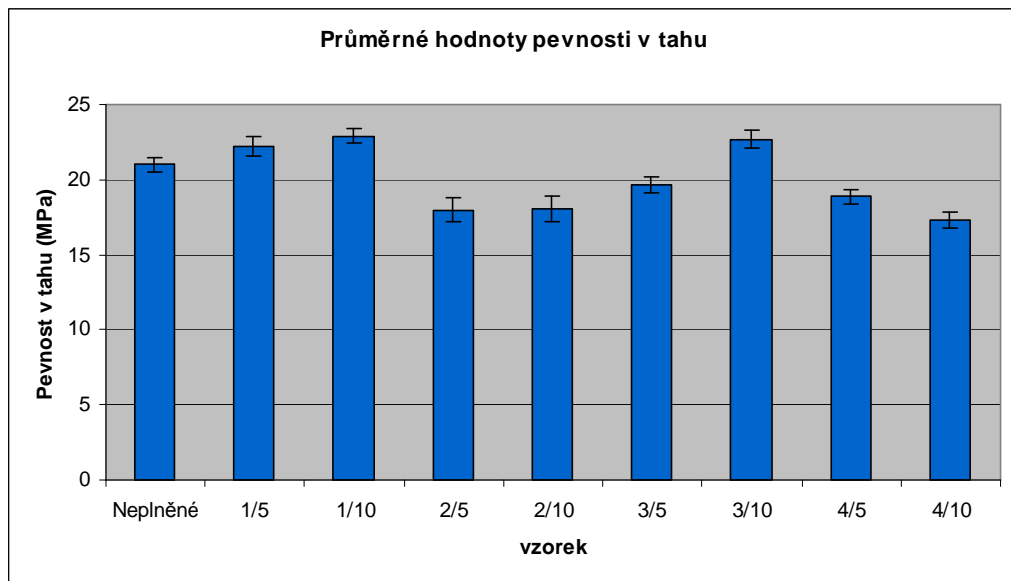
7.3.1 Výsledky zkoušek tahových vlastností

- Výsledky tahových zkoušek pro válcované PVC

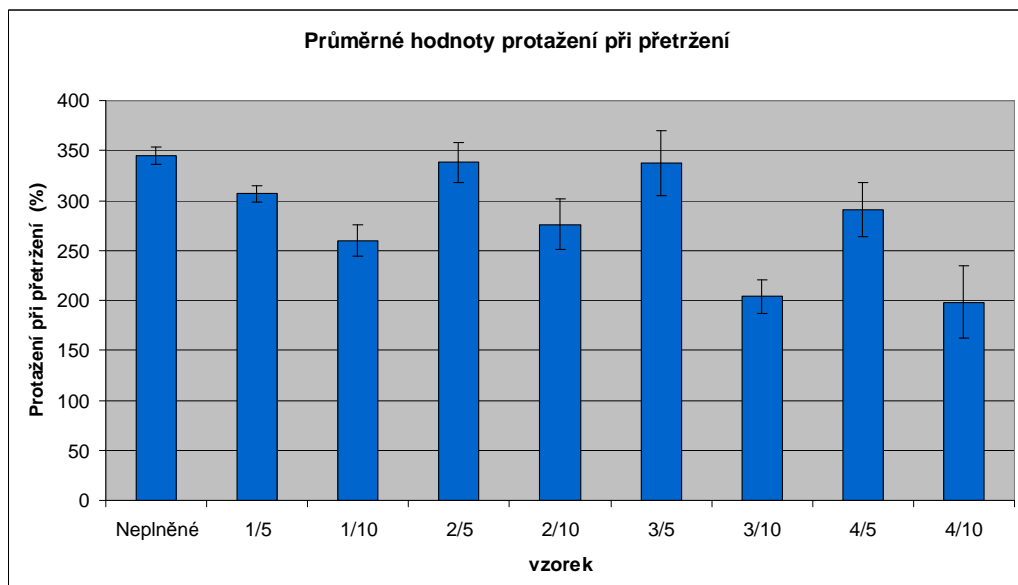
Tab. 18 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků PVC válcované

vzorek	pevnost v tahu (MPa)	Δ	protažení při přetržení (%)	Δ	Youngův modul-modul (Mpa)	Δ
Neplněné	21,0	0,47	344	9,03	105	17,2
1/5	22,2	0,67	307	8,09	98,7	13,5
1/10	22,9	0,51	260	15,8	270	25,5
2/5	18,0	0,85	338	19,9	94,6	8,80
2/10	18,1	0,86	276	25,4	122	26,0
3/5	19,7	0,53	337	32,6	105	8,53
3/10	22,7	0,54	204	16,9	143	20,7
4/5	18,9	0,49	291	26,9	99,7	13,9
4/10	17,3	0,53	198	36,1	160	5,03

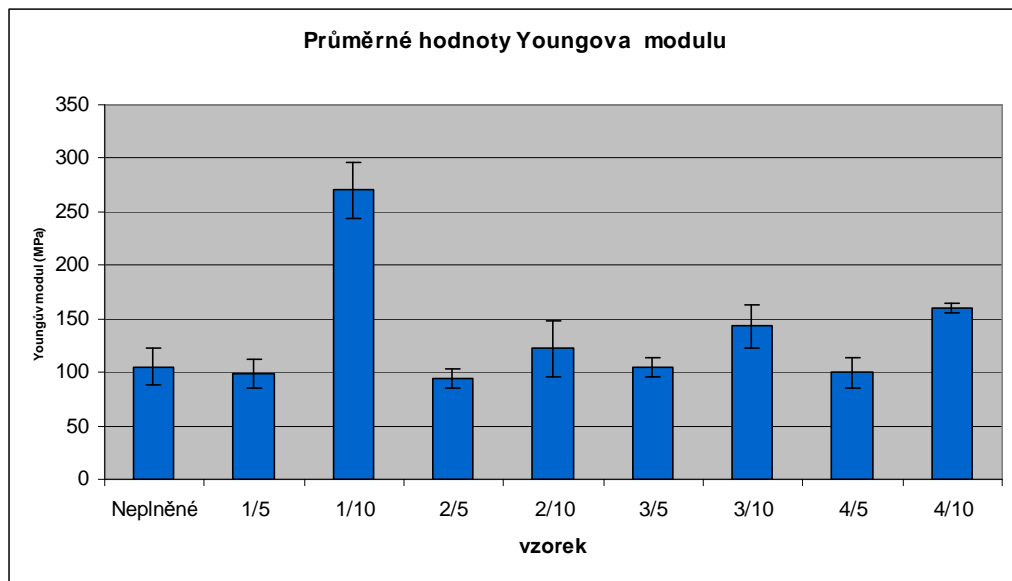
Grafické vyhodnocení vybraných průměrných hodnot tahových vlastností válcovaného PVC :



Obr. 41 Graf Průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z válcovaného PVC



Obr.42 Graf průměrných hodnot poměrného protažení při přetržení u zkušebních vzorků připravených z válcovaného PVC



Obr.43 Graf průměrných hodnot Youngova modulu u vzorků připravených z válcovaného PVC

- **Výsledky tahových zkoušek pro pasty PVC**

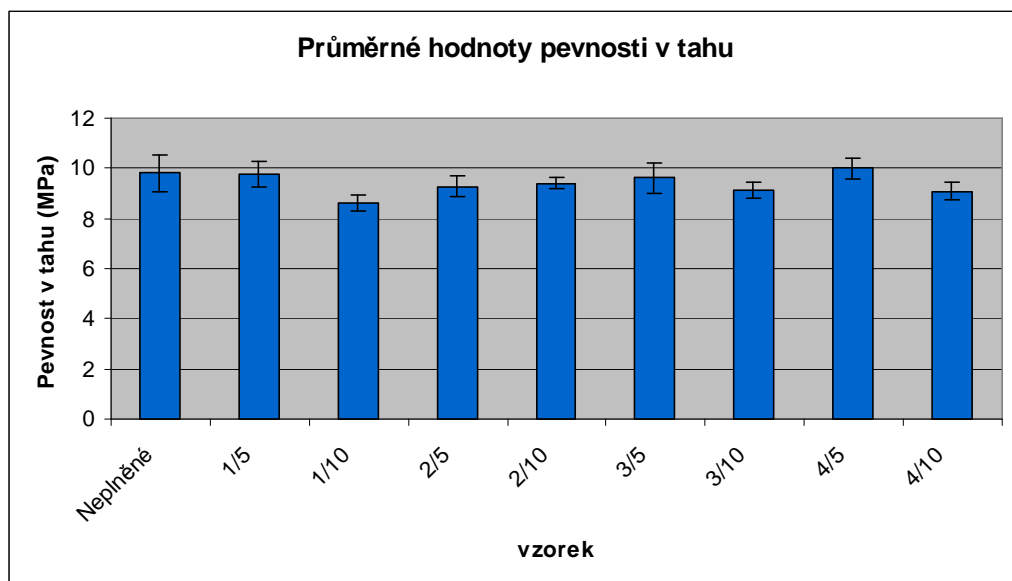
Tab. 19 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků z past PVC

vzorek	pevnost v tahu (Mpa)	Δ	protažení při přetržení (%)	Δ
Neplněné	9,8	0,72	380	28,3
1/5	9,74	0,51	335	8,09
1/10	8,6	0,33	312	11,3
2/5	9,28	0,43	386	12,8
2/10	9,39	0,23	338	6,38
3/5	9,61	0,62	378	17,2
3/10	9,12	0,34	299	6,62
4/5	9,99	0,44	394	16,9
4/10	9,09	0,36	369	9,01

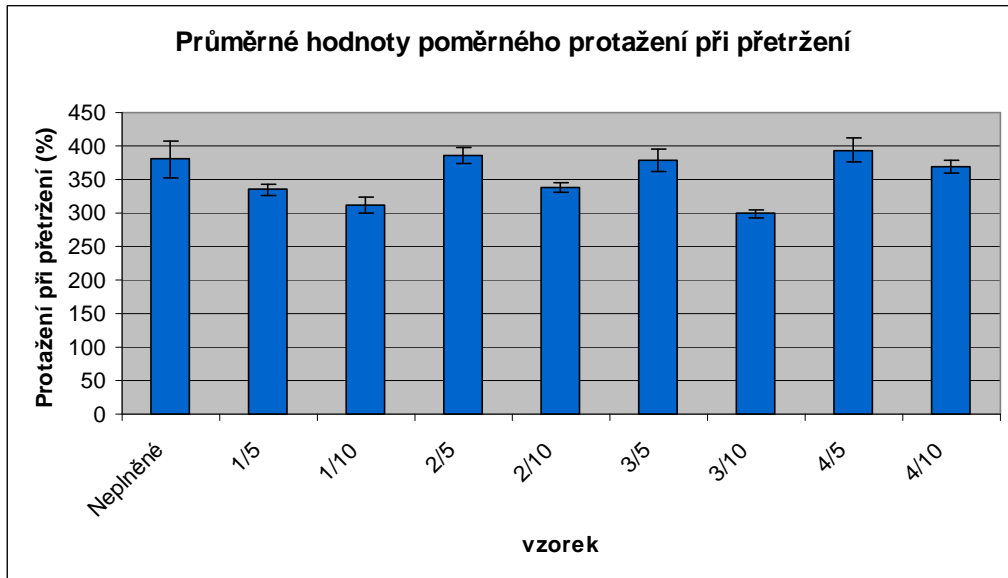
Tab. 20 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků z past PVC

vzorek	Modul 50% (Mpa)	Δ	Modul 100% (Mpa)	Δ	Modul 200% (Mpa)	Δ	Modul 300% (Mpa)	Δ
Neplněné	2,32	0,09	3,65	0,06	5,55	0,13	7,79	0,17
1/5	2,64	0,06	3,99	0,08	6,28	0,1	9	0,12
1/10	2,55	0,05	3,8	0,05	5,98	0,08	8,6	4,06
2/5	2,21	0,08	3,34	0,06	5,05	0,12	7,25	0,21
2/10	2,4	0,07	3,66	0,09	5,77	0,17	8,47	0,26
3/5	2,3	0,05	3,51	0,04	5,35	0,06	7,72	0,11
3/10	2,66	0,1	4,08	0,14	6,63	0,27	9,25	4,36
4/5	2,2	0,07	3,42	0,07	5,29	0,18	7,71	0,32
4/10	2,49	0,1	3,55	0,08	5,33	0,12	7,72	0,16

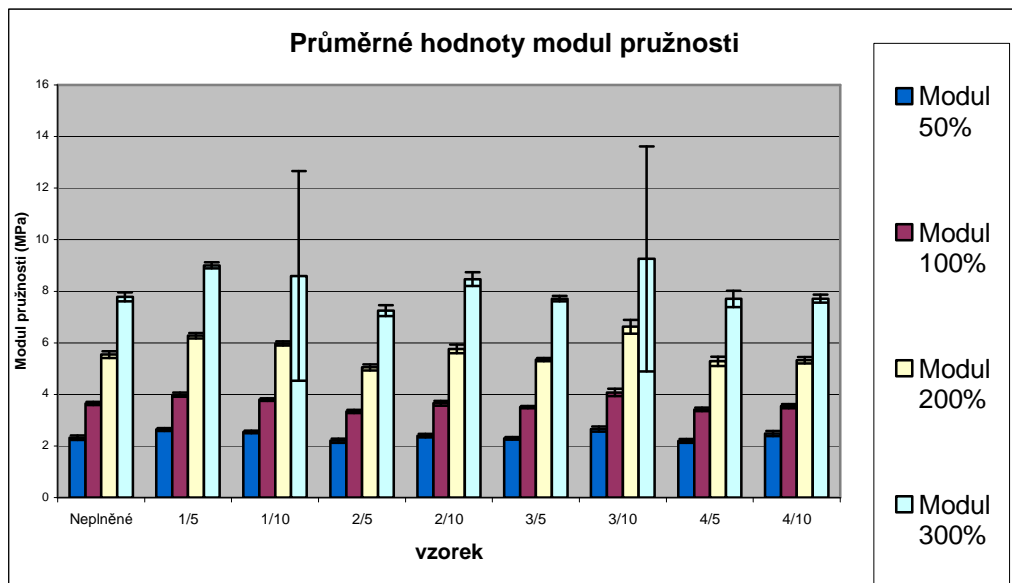
Grafické vyhodnocení vybraných průměrných hodnot tahových vlastností PVC past:



Obr.44 Graf průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z past PVC



Obr. 45 Graf průměrných hodnot napětí při přetržení u zkušebních vzorků připravených z pasty PVC



Obr.46 Graf průměrných hodnot modulu pružnosti při postupném protažení u pasty PVC

7.3.2 Diskuse výsledků

Zkoušení mechanických vlastností, tzn. tahových vlastností bylo uskutečněno na dvou rozdílných zkušebních zařízeních. Pro vzorky PVC z válcovaného PVC byl použit trhací stroj INSTRON 8871 a pro zkušební tělesa z pasty PVC se uplatnilo zařízení

ALPHA TECHNOLOGIES TENSOMETER 2000. Z tohoto důvodu budou vzorky obou skupin hodnoceny v některých parametrech samostatně.

- válcované PVC

Při hodnocení pevnosti v tahu u válcovaných vzorků dosáhla nejvyšších hodnot dvojice 1/10 a 3/10. Vzorek 1/10 je připraven z prášku Neralit 652 a OT 76m a 3/10 obsahuje plnivo interkalované při teplotě 100°C. Jejich hodnoty pevnosti v tahu jsou téměř shodné (viz. Tab. 18) a oproti celkovému průměru jsou vyšší o 14 %. Vysoká pevnost v tahu by se dala vysvětlit vysokou adhezí plniva a PVC matrice. Nejnižších hodnot naopak dosáhla dvojice vyrobená z PVC a OT 76M interkalovaného DMSO za laboratorní teploty v třecí misce s označením 2/5 a 2/10. Rozdíly oproti průměru zde činí -10 %. Zde došlo pravděpodobně k nedokonalé interkalaci kaolinu z důvodu nedostatečné mechanické homogenizace plniva. Druhou nejhorší skupinou byly vzorky 4/5 a 4/10 připravené z interkalovaného kaolinu při teplotě 100°C. Rozdíl oproti průměru je cca 13,5 %.

Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení prokázaly, že pokud směs obsahuje plniva, zvyšují se sice její mechanické vlastnosti jako tvrdost, tuhost, modul pružnosti, ale naopak se snižují pružnost, elasticita, apod. Obecně lze z Obr. 42 vyčíst, že všechny vzorky obsahující 10 hm. % plniva mají nižší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení v porovnání s neplněným PVC anebo se vzorky obsahujícími 5 hm. % plniva. Nejvyšších hodnot dosáhl zkušební vzorek neplněného PVC. Tento výsledek je pochopitelný z toho důvodu, že při absenci plniv se snižuje hodnota modulu pružnosti a naopak vzrůstá elasticita. Naopak nejnižší hodnoty měl vzorek obsahující interkalované plnivo při teplotě 100°C (4/10). Naměřené hodnoty Youngova modulu (Obr. 43) ukazují pozitivní vliv plniv ve směsi PVC. Všechny vzorky s 10 hm. % plniva vykazují vyšší hodnoty než vzorky s 5hm% plniva anebo bez plniv. Nejlepších výsledků při měření Youngova modulu docílil vzorek o obsahu 10 hm. % kalcinovaného OT 76M (1/10) a nejnižší hodnoty měl vzorek s plnivem interkalovaným za laboratorní teploty (2/5).

- pasta PVC

Obr.44 ukazuje naměřené průměrné hodnoty pevnosti v tahu u zkušebních vzorků PVC pasty. Hodnoty jednotlivých vzorků tohoto grafu jsou téměř shodné a nevykazují žádné mimořádné diference. Důvodem bude pravděpodobně použitá matrice (pasta PVC) a také malý rozdíl v množství použitého plniva ve vzorcích a také nízký obsah plniva.

Nejvyšších hodnot dosáhla skupina s označením 4/5 a 4/10, což jsou vzorky obsahující plnivo interkalované DMSO při teplotě 100°C a nejnižšího výsledku docílil vzorek neplněného PVC a vzorek 1/10. Rozdíly ovšem nejsou velké, neboť mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou je pouze 13,9 %. Hodnoty poměrného prodloužení (Obr. 45) při přetržení jsou ve všech případech vyšší u zkušebních vzorků s obsahem 5 hm. % plniva anebo bez plniva. Z testovaných dvojic dosáhla nejvyšších hodnot skupina s plnivem interkalovaným při 100°C (4/5 a 4/10) a nejnižších hodnot dvojice 1/5 a 1/10 s komerčně připraveným OT 76M.

Modul pružnosti (Obr. 46) byl měřen při napětí 50 %, 100 %, 200 % a 300 %. Hodnoty pro každý testovaný vzorek jsou znázorněny na Obr. 46. Nejvyšších hodnot dosáhl vzorek s plnivem interkalovaným při 50°C (3/10). Ostatní vzorky dosáhly téměř shodných výsledků.

7.4 Tepelná degradace

Podstatou této zkoušky je stanovení tepelné stability výrobků a směsí na bázi homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu na základě stupně odbarvení testovaných vzorků. Zkouška se provádí na vzorcích ve tvaru čtverečků (desek), které jsou po určitou dobu vystaveny zvýšeným teplotám a sledují se barevné změny vzorků. Tato metoda zkoušení je vhodná pro stanovení odolnosti PVC k tepelné degradaci, která se projeví změnou barvy zkoušeného materiálu v závislosti na době zahřívání za stanovené teploty. Slouží pouze pro účely srovnávání a nelze ji použít pro barevné materiály. [39]

Podmínky zkoušky:

Teplota	-	170°C
Čas	-	60 minut v intervalech 5 minut
Vzorky	-	desky o rozměrech 15 x 15 x 2 mm
Zařízení	-	horkovzdušná sušárna s regulací času a teploty

Postup zkoušení:

Zkušební vzorky byly připraveny z předem vyrobených, lisovaných destiček PVC (viz. Obr. 50, 51), nastříháním na tělíška o velikosti cca 15 x 15 x 2 mm. Z každého

testovaného materiálu bylo připraveno 12 kusů zkušebních těles. Tělíska byla naskládána na hliníkovou podložku do matice 12 x 9 ks pro testování PVC připraveného válcováním a 12 x 9 ks pro testování past PVC. Takto připravené zkušební vzorky byly vloženy do sušárny vytemperované na teplotu 170°C. Celý proces trval 60 minut. V průběhu zkoušky byl důsledně dodržován čas ohřevu a předepsaná teplota.

Princip zkoušky spočívá v tom, že se vždy jeden sloupec vzorků odebírá po 5 minutách temperance a sledují se barevné změny vzorků v závislosti na době zahřívání.

Zkouška je pouze orientační a slouží pro účely srovnávání tepelné odolnosti PVC materiálů.

7.4.1 Diskuse výsledků

Výsledky testu jsou celkem zřetelně viditelné na Obr. 50 a Obr. 51.

Obr. 50 zachycuje zkušební vzorky PVC směsí připravené válcováním. Nejvýraznějšími změnami byly deformace jednotlivých tělísek. Tyto tvarové deformace byly na zkušebních tělesech zaznamenány již po 5ti minutách tepelné zátěže a zůstaly nezměněny téměř po celou dobu zkoušky. Na Obr. 47, 48, 49 byl zachycen průběh deformace zkušebních tělísek před vložením do sušárny (Obr. 47), po 5 minutách tepelné zátěže (Obr. 48) a po 60 minutách (Obr. 49).



Obr.47 0 minut



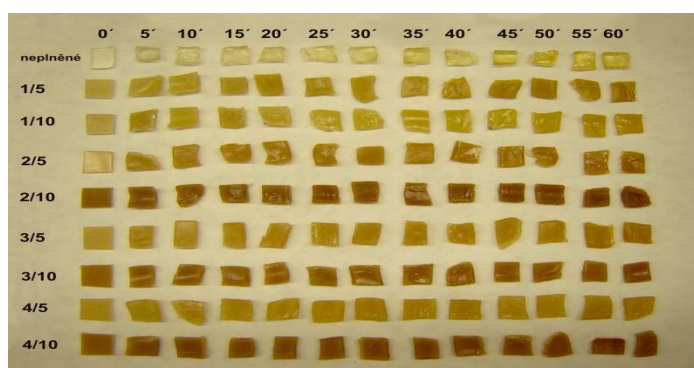
Obr.48 5 minut



Obr.49 60 minut

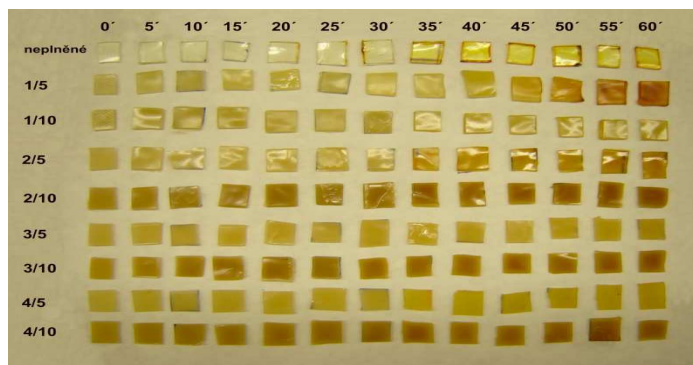
Deformace je způsobena návratem napřimených polymerních řetězců do původního stavu, tzn. do tvaru statistických klubek. Ke změnám zabarvení začalo docházet až cca v druhé polovině testu, tj. po 30ti minutách. Nejvýznamnějších barevných změn bylo doznáno u čistého polyvinylchlorid bez plniva s označením neplněné PVC. Od 30. minuty zkoušky se začala projevovat změna barvy okraje testovaných tělísek v sytější hnědou

barvou a postupně se jejich původně transparentní vzhled změnil na světle oranžový až hnědý. Dalším typem vzorku, u kterého byly zaznamenány barevné změny ve větší míře, byl typ 1/5. Změna barvy se zřetelně začala projevovat po 40. minutě temperace. U ostatních vzorků byla shledána změna barvy vzorků až téměř v závěru testu, tzn. okolo 50. minuty.



Obr. 50 Ukázka výsledků tepelné degradace válcovaného PVC

Na Obr. 51 jsou výsledky tepelné degradace vzorků připravených PVC past. Deformace se zde neprojevily v takové míře jako u předchozí sady testovaných tělísek, ale došlo v daleko větší míře k jejich zabarvení. Nejvýraznější změna byly zaznamenána u vzorku z čisté pasty s označením neplněné PVC. Zde začalo docházet k barevným změnám již po 10. minutě, kdy byly zabarvovány lehce do oranžova okraje vzorků. Od 35. minuty byly vzorky sice transparentní, ale již sytě žluté. Vzorek 1/5 začal lehce žloutnout již po 15 minutě a po 50 minutě získal sytě oranžovou barvu. U vzorku 2/5 byla nalezena až do 30 minuty původní, stabilní barva a od 35 minuty byla náhle změněna na oranžovou. U ostatních vzorků byla doznána změna barvy pouze lehce, nikoliv skokově, ale postupně. Vzorky s obsahem 10 hm. % plniva vykazovaly vyšší tepelnou stabilitu než vzorky s obsahem 5 hm. % a než vzorky neplněné.



Obr. 51 Ukázka výsledků tepelné degradace PVC past

Závěrem lze říci, že vzorky, které neobsahovaly žádná plniva, se ukázaly podstatně náchylnějšími vůči tepelnému namáhání v porovnání se vzorky, jež obsahovaly plniva. Zkušební vzorky připravené z prášku Neralit 652 a plniv a zpracované válcováním byly shledány mnohem odolnějšími vůči tepelnému namáhání, než materiály připravené z pasty a plniv. U válcovaných vzorků nebyly téměř prokázány žádné difference mezi vzorky s rozdílnými typy plniv, tak jako bylo shledáno u pasty PVC. Při pohledu na Obr. 51 bylo možno zjistit, že vzorky obsahující 10 hm. % podíl plniv mají vyšší tepelnou stabilitu než vzorky s nižším obsahem plniva. Dalším docela zřetelným rozdílem byly viditelné barevné změny u typů 1/5 a 2/5. První z nich obsahoval jako plnivo kalcinovaný kaolin OT 76M a druhý kaolin interkalovaný za laboratorní teploty. V ostatních vzorcích byla obsažena plniva interkalovaná při určité tepelné zátěži (50°C a 100°C). Z testu tedy vyplývá, že takto upravená plniva mohou poskytovat polyvinylchloridu mnohem vyšší odolnost vůči tepelnému zatížení.

7.5 Stanovení tepelné stability PVC metodou Congo Red

Tato metoda určuje tepelnou stabilitu PVC a chlorovaných polymerů nebo kopolymerů a jejich směsí, kterou potřebujeme znát z důvodu jejich dalšího zpracování u všech procesů, při kterých se používá vysokých teplot. Tepelnou stabilitou látek na bázi polyvinylchloridu se rozumí čas v minutách, za který vzorek vystavený tepelnému namáhání začne uvolňovat HCL vznikající při tepelné degradaci polymeru PVC. [37]

Smyslem metody je v první řadě jednoduchá a rychlá kontrola kvality PVC materiálu v průběhu jeho zpracování. Metoda může být také použita pro charakterizaci

PVC sloučenin a výrobků. Doporučuje se pouze pro výrobky a nikoliv pro sloučeniny ve formě suchých směsí z důvodu nedostatečné homogenizace. [36]

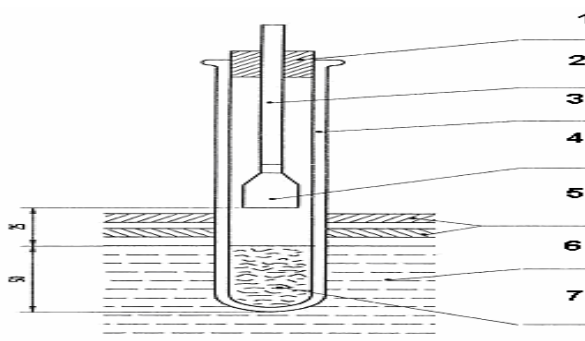
- Princip zkoušky:

Testované vzorky PVC jsou udržovány při dohodnuté teplotě a bez přístupu vzduchu dokud se barva indikačního papírku Congo red nezmění z červené na modrou. Pokud je použit originální testovací indikační papírek, odpovídá změna barvy pH 3. Čas potřebný ke změně barvy můžeme označit jako čas tepelné stability t_s . [36]

- Pomůcky:

- 1 - silikonové zátky
- 2 - skleněná trubička
- 3 - zkumavka
- 4 - indikační papírek Congo red
- 5 - tepelný štít
- 6 - vyhřívaná lázeň - 210°C
- 7 - testovaný vzorek

Ukázka sestavení testovací zkumavky ve vyhřívané lázni na Obr. 52.



Obr. 52 Uspořádání testovací zkumavky ve vyhřívané lázni [36]

- Zařízení:

stopky

váhy

teploměr

stojan aparatury

držáky zkumavek

- Příprava zkušební vzorku:

PVC folie a vylisované destičky z pasty PVC byly nastříhány na tělíška o rozměrech maximálně 2 mm. [36]

- Postup zkoušení:

Nejprve každá testovací zkumavka byla označena dvěma ryskami na vnější stěně. První ryska byla ve vzdálenosti 5cm od spodního okraje zkumavky a druhá ryska byla umístěna 2,5 cm od rysky první. Každá zkumavka byla samostatně zvážena a hodnoty zaznamenány. Připravený testovací materiál byl nasypán do označené zkumavky tak, že zaplnoval prostor po první rysce (5 cm). Zkumavka i s testovacím materiálem byla opět zvážena. Zkušební zkumavka byla uzavřena silikonovou zátkou, jejímž středem procházela skleněná trubička, v níž byl uchycen indikační papírek. Spodní okraj papírku musel korespondovat s druhou ryskou, tzn., že byl ve vzdálenosti 2,5 cm od navážky. Následně byla zkumavka umístěna do vyhřívané lázně tak, aby horní okraj materiálu byl shodný s horním okrajem zkušebního zařízení. Teplota byla udržována na konstantní hodnotě 210°C. Čas byl měřen od doby vložení zkumavky do doby první změny barvy indikačního papíru na barvu fialovou a potom byl měřen čas kdy došlo ke změně barvy z fialové na modrou. [36]

7.5.1 Výsledky testu Congo Red

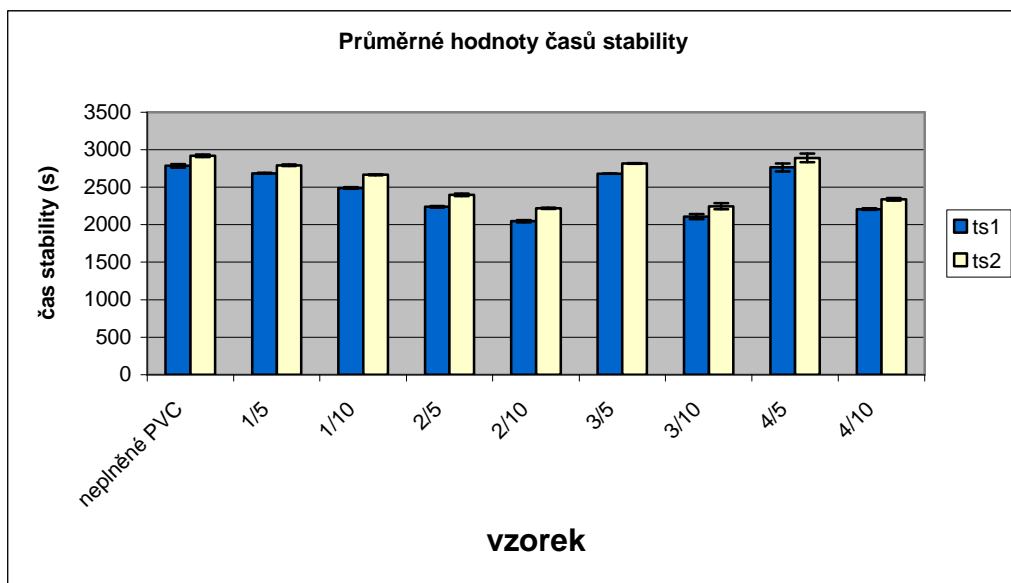
Dosažené hodnoty v tomto testu nejsou zcela přesné, protože k barevným změnám indikačního papírku dochází velmi rychle a na různých místech indikačního papírku. Zkumavky bylo potřeba otáčet v pravidelných intervalech, protože barevné změny mohly probíhat na právě odvrácené straně indikačního papírku. Další otázkou bylo správné určení momentu barevné změny z červené na fialovou.

Čas t_{s1} představuje čas od počátku testu do první barevné změny indikačního papírku na barvu fialovou.

Čas t_{s2} je doba od přechodu fialové barvy na modrou barvu.

Tab. 21 Průměrné hodnoty Congo red testu u vzorků válcované PVC folie

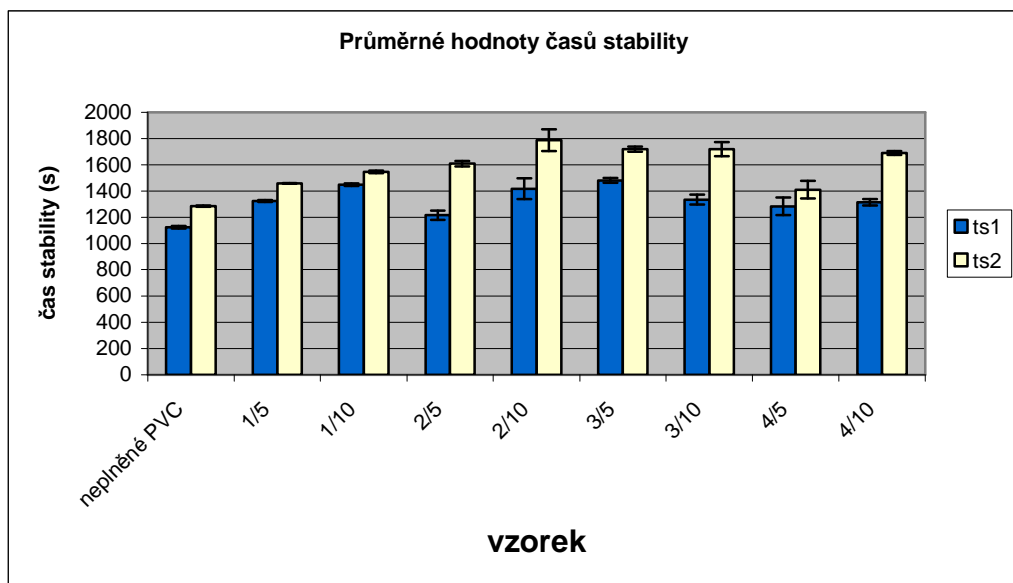
vzorky	ts1 (s)	Δ	ts2 (s)	Δ
neplněné PVC	2785	23	2919	18
1/5	2685	5,5	2792	10
1/10	2489	11,5	2665	7
2/5	2238	12	2397	18
2/10	2045	13,5	2218	7
3/5	2679	1	2818	3,5
3/10	2108	34,5	2245	40
4/5	2763	53	2891	59
4/10	2206	10,5	2337	17



Obr. 53 Graf průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z past PVC

Tab. 22 Průměrné hodnoty Congo red testu u vzorků pasta PVC

vzorky	ts1 (s)	Δ	ts2 (s)	Δ
neplněné PVC	1124	10	1284	5,5
1/5	1323	7	1458	2,5
1/10	1448	9	1545	9,5
2/5	1215	35	1609	20,5
2/10	1417	79	1788	83,5
3/5	1481	17,5	1719	18,5
3/10	1334	38,5	1720	53,5
4/5	1283	67	1410	68
4/10	1314	24	1690	15,5



Obr. 54 Graf průměrných hodnot stabilizačních časů Congo red testu - PVC pasta

7.5.2 Diskuse výsledků

Výsledky Congo red testu u kompozitních materiálů typu PVC / jíl, kdy polymerní matricí bylo mikrosuspenní PVC jsou k shlédnutí na Obr.54. Ukazují, že tepelná stabilita je vyšší u vzorků u nichž jsou jako plnivo použity interkalované kaoliny DMSO než u vzorků s komerčně připraveným nemodifikovaným kaolinem OT76M anebo u vzorku

z neplněného PVC. Z Obr. 54 se dá dále vyčíst, že rozdíl mezi časem t_{s1} a časem t_{s2} byl u vzorků s interkalovanými plnivými mnohem vyšší než u vzorku neplněného anebo plněného nemodifikovaným OT 76M. Rozdíl mezi časy t_{s1} a t_{s2} se u vzorku PVC/kaolin interkalovaný DMSO při laboratorní teplotě (vzorek 2/5) pohybuje okolo 25 % zatímco u neplněného PVC je rozdíl pouhých 12,5 %. Vzorky s vysokými hodnotami stabilizačního času obsahovaly plniva interkalovaná DMSO při tepelné zátěži (50°C a 100°C) a taktéž za laboratorní teploty. Nejvyšší stabilizační čas byl dosažen u vzorku s označením 2/10, který byl interkalovaný DMSO za laboratorní teploty a nejkratší čas stability dosáhl neplněný PVC. Testované vzorky obsahující 10 hm. % plniva vykazovaly obecně vyšší hodnoty stabilizačních časů než vzorky s obsahem 5hm. % anebo neplněné.

U válcovaných PVC folií nebylo dosaženo výsledků zdaleka tak jednoznačných, jako u past PVC. Zde bylo dosaženo nejvyššího stabilizačního času u vzorku z neplněného PVC a naopak nejnižší stabilizační čas byl shledán u vzorku PVC / interkalovaný DMSO při laboratorní teplotě s označením 2/10. Dobrých výsledků bylo dosaženo u vzorků s obsahem 5 hm. % interkalovaného kaolinu (vzorky 2/5, 3/5, 4/5) a kratších časů dosáhly ty samé vzorky, avšak s 10 hm. % interkalovaného plniva. Rozdíly mezi prvním a druhým stabilizačním časem byly méně patrné ve srovnání s PVC pastami. Tyto rozdíly se pohybují v rozmezí 4 % – 12 %. U past PVC byly rozdíly mezi stabilizačními časy až ve výši 25 %.

7.6 Stanovení migrace změkčovadel

Předmětem této zkoušky bylo vyhodnocování schopnosti plastů, zejména ve formě folií anebo desek, ztrácet určitou část svých tekutých složek při styku s materiály vykazujícími afinitu pro změkčovadla.

Migrací změkčovadel se rozumí úbytek hmotnosti folie z měkčeného plastu, k níž dochází za stanovených podmínek po jejím vložení mezi dvě absorbující folie z jiného materiálu, s nimiž je v těsném styku. [45]

Zkouška je provedena podle ČSN ISO 177.

- Princip zkoušky:

Zkušební těleso bylo vyseknuto z folie (desky) zkoušeného materiálu a vloženo mezi dvě folie se schopností absorbovat změkčovadlo tak, aby plochy byly po celé ploše v dotyku. Potom byl zkušební vzorek vystaven působení teploty za předepsaných

podmínek. Úbytek hmotnosti zkušebního tělesa, teoreticky rovný zvýšení hmotnosti absorbujících folií, byl vyhodnocen jako určující hodnota migrace změkčovadla. [45]

- Pomůcky a zařízení:

analytické váhy s přesností na 0,001 g

mikrometr s dělením stupnice po 0,01 mm

sušárna s cirkulací vzduchu, schopná regulovat teplotu s přesností na $\pm 2^{\circ}\text{C}$ v rozsahu 50 - 100°C

skleněné destičky na zakrytí kotoučů absorbujícího materiálu

závaží o hmotnosti 5 kg

kotouče z absorbujícího materiálu (čistý PE) o průměru $60 \pm 1\text{mm}$ a tloušťce 0,5 mm

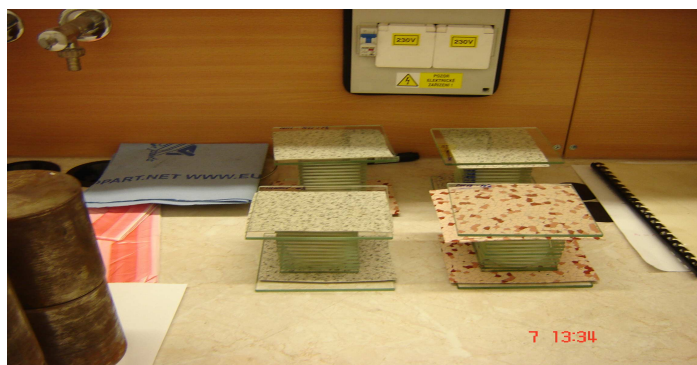
- Zkušební tělesa:

Zkušební tělesa měla tvar kotouče o průměru $50 \pm 1\text{ mm}$ a tloušťku 0,5 mm. Byla vyseknuta z předem připravených folií a desek zhotovených lisováním a válcováním zkušebních směsí. Povrch těles byl dostatečně hladký a zaručoval dostatečný kontakt s absorbujícími kotouči. Od každého druhu materiálu byly testovány vždy tři zkušební tělesa.

- Postup zkoušení:

U všech zkušebních vzorků a PE kotoučů byla změřena jejich tloušťka s přesností na tři desetinná místa. Tloušťka se měřila vždy třikrát a byla vypočítána její průměrná hodnota. Následně byly zváženy zkušební vzorky a PE kotouče na analytických vahách s přesností 0,001 g. Takto připravená zkušební tělesa byla vložena mezi dva absorbující PE kotouče tak, aby jejich osy byly shodné a vznikl sendvič. Tento sendvič se potom vložil doprostřed mezi dvě skleněné destičky. Horní destička se označila typem vloženého materiálu. Skleněné destičky byly naskládány do stohů po pěti dvojících obsahujících zkušební tělesa. Jeden stoh obsahoval vždy 5 těles. Stoh vzorků byl uložen na větší skleněnou desku opatřenou pryžovou podložkou a stejným způsobem byl zakryt (Obr.55). Tato sestava byla vložena do sušárny, temperované na teplotu 70°C a zatížena závažím o hmotnosti 5 kg.

Měření postupu migrace bylo provedeno po 1, 2, 5, 10, 15 a 30 dnech zkoušky.



Obr. 55 Stohy zkušebních těles – migrace změkčovadel

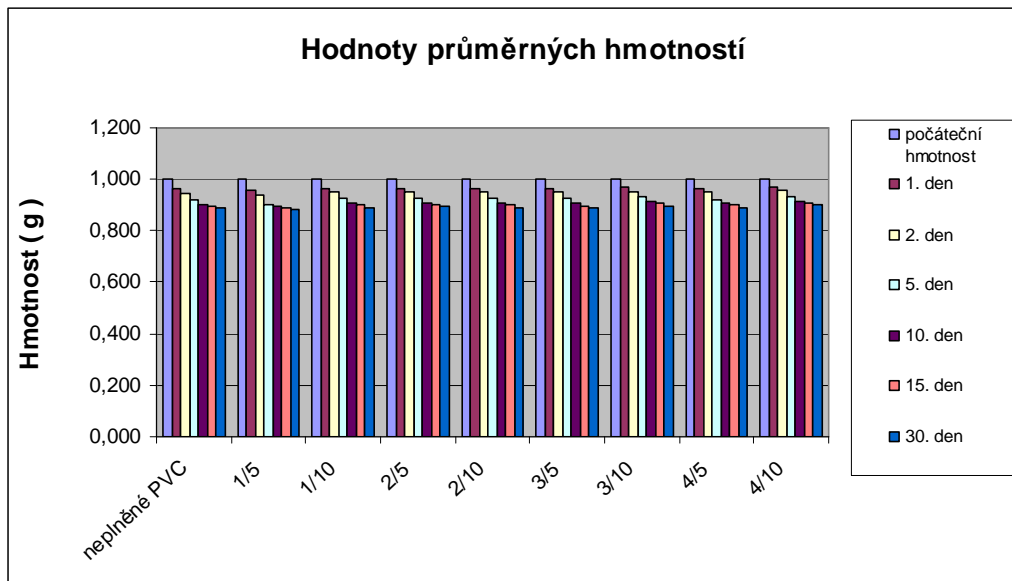
7.6.1 Výsledky testu migrace změkčovadel

Tab. 23 Průměrné relativní hodnoty úbytku hmotnosti vzorků válcovaného PVC

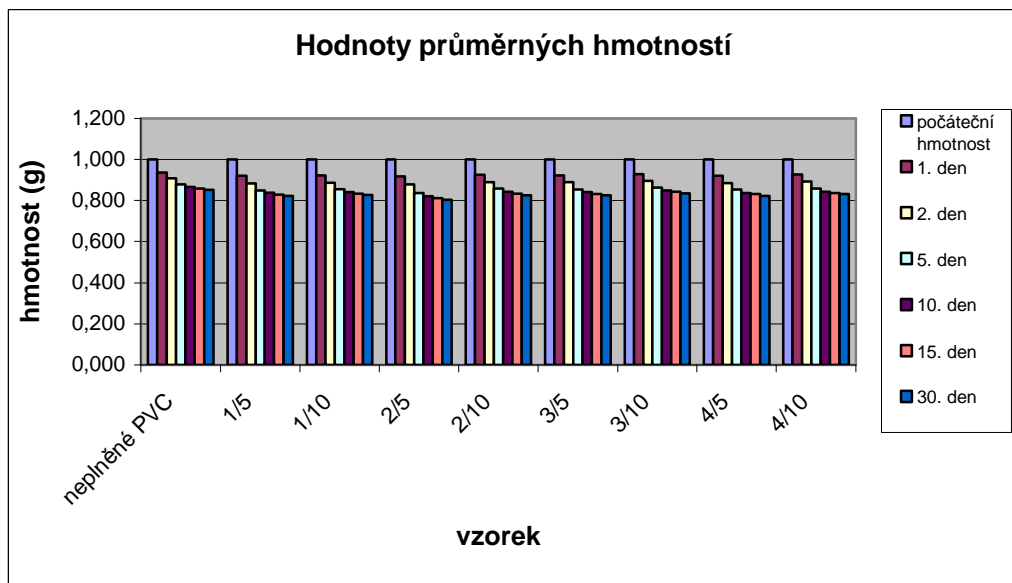
vzorek	poč. hm.(g)	1.den/g	2.den/g	5.den/g	10.den/g	15.den/g	30.den/g
neplněné PVC	1	0,962±0,01	0,946±0,01	0,921±0,01	0,903±0,01	0,897±0,01	0,891±0,01
1/5	1	0,957±0,01	0,939±0,01	0,904±0,01	0,895±0,01	0,889±0,01	0,880±0,01
1/10	1	0,964±0,01	0,948±0,01	0,924±0,01	0,906±0,01	0,899±0,01	0,892±0,01
2/5	1	0,966±0,03	0,951±0,03	0,926±0,03	0,907±0,03	0,901±0,03	0,893±0,03
2/10	1	0,965±0,03	0,951±0,03	0,926±0,03	0,907±0,02	0,901±0,02	0,892±0,02
3/5	1	0,965±0,04	0,949±0,04	0,924±0,04	0,906±0,04	0,898±0,04	0,891±0,04
3/10	1	0,968±0,03	0,954±0,03	0,930±0,03	0,912±0,03	0,905±0,03	0,898±0,03
4/5	1	0,965±0,03	0,949±0,03	0,922±0,03	0,905±0,03	0,899±0,03	0,892±0,03
4/10	1	0,969±0,02	0,956±0,02	0,932±0,02	0,913±0,02	0,906±0,02	0,899±0,02

Tab. 24 Průměrné relativní hodnoty úbytku hmotnosti vzorků PVC past

vzorek	poč. hm.(g)	1.den/g	2.den/g	5.den/g	10.den/g	15.den/g	30.den/g
neplněné PVC	1	0,937±0,03	0,908±0,03	0,879±0,03	0,866±0,03	0,858±0,03	0,852±0,03
1/5	1	0,920±0,04	0,884±0,04	0,849±0,04	0,838±0,04	0,829±0,04	0,823±0,04
1/10	1	0,923±0,01	0,886±0,01	0,855±0,01	0,841±0,01	0,833±0,01	0,827±0,01
2/5	1	0,917±0,05	0,878±0,05	0,837±0,05	0,821±0,05	0,811±0,05	0,804±0,05
2/10	1	0,926±0,01	0,890±0,01	0,858±0,01	0,842±0,02	0,833±0,02	0,826±0,02
3/5	1	0,922±0,02	0,889±0,02	0,853±0,02	0,841±0,02	0,832±0,02	0,825±0,02
3/10	1	0,929±0,01	0,895±0,01	0,863±0,01	0,849±0,01	0,842±0,01	0,835±0,01
4/5	1	0,921±0,04	0,885±0,04	0,853±0,03	0,836±0,04	0,831±0,03	0,822±0,03
4/10	1	0,927±0,01	0,892±0,01	0,858±0,01	0,842±0,01	0,837±0,01	0,831±0,01



Obr.56 Graf průměrných hmotností vzorků válcovaného PVC - hmotnostní úbytek



Obr.57 Graf průměrných hmotností vzorků past PVC - hmotnostní úbytek

7.6.2 Diskuse výsledků

Výsledky testů graficky znázorněné na Obr. 56 a 57 ukazují, že migrace u všech vzorků v průběhu celého testovacího cyklu probíhala téměř kontinuálně a bez výrazných (skokových) změn. V prvních třech měřících dnech (1, 2, 5) probíhala migrace změkčovadla z testovaných tělísek do absorbujících kotoučů intenzivněji než v druhé polovině testovacího období. V tomto období zkoušky byl sledován u všech vzorků pouze nepatrný úbytek hmotnosti zkušebních těles a křivka úbytku hmotnosti probíhala téměř vodorovně. Tato situace byla pravděpodobně dána obsahem změkčovadla ve zkušebních tělesech a schopností absorpce PE kotoučů. Rozdíly mezi počáteční celkovou hmotností testovaných těles a hmotností po ukončení testu se u válcovaných vzorků pohybovaly okolo 10 % a u vzorků připravených z past byly hmotnostní rozdíly v rozmezí od 14 % do 19 %.

Závěrem můžeme konstatovat, že vzorky vyrobené z PVC prášku Neralit 658 vykazují menší náchylnost k uvolňování obsažených změkčovadel než je patrné u vzorků připravených z mikrosuspenního PVC Solvin 385NF + DOP. Důvodem byl vyšší obsah změkčovadel obsažených v pastě PVC a také charakter pasty. Zatímco válcované folie byly tuhé a kompaktní, vzorky zhotovené z pasty PVC byly prokazatelně elastické a měkké. Při zatížení vzorků PVC past docházelo k jejich deformaci, řetězce se přibližovaly k sobě a vytlačovaly změkčovadlo.

7.7 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza je metoda umožňující sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo v druhém případě na čase, tzv. termogravimetrické křivky. Z velikosti hmotnostních změn probíhajících při změně teploty lze stanovit jednotlivé procesy probíhající ve vzorku. Izotermické měření umožňuje přímo sledovat kinetiku různých pochodů a reakcí. Lze tak například identifikovat procesy vypařování, sublimace, oxidace, redukce, koroze, apod. Měření TGA je prováděno v kyslíkové nebo inertní atmosféře (He, Ar), a hmotnost je zaznamenávána jako funkce zvyšující se teploty. [44]

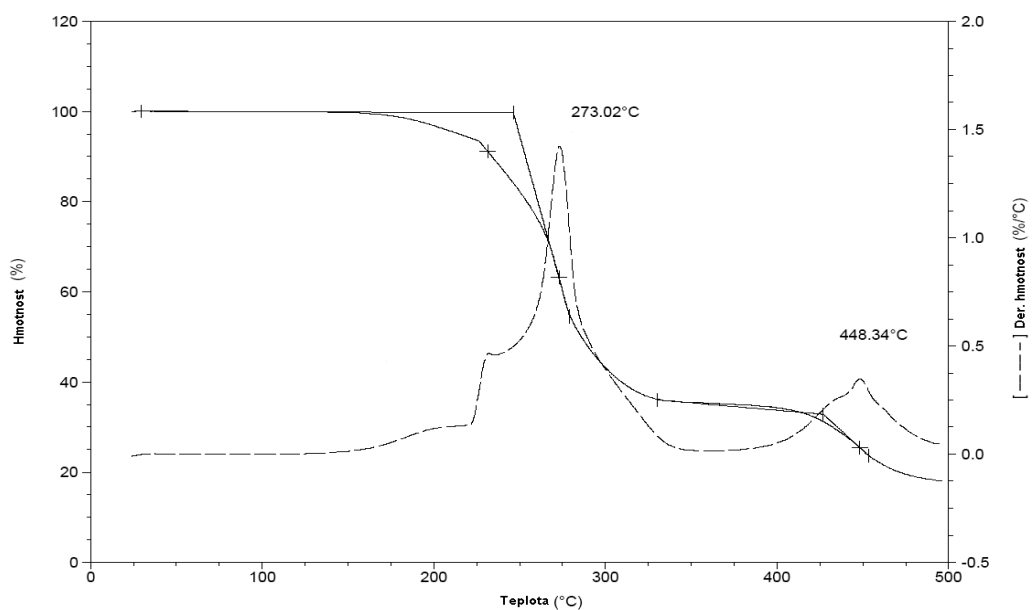
- Princip zkoušky:

Vzorek analyzované látky se kontrolovaně zahřívá (neizotermně nebo izotermně) za současného vážení a zaznamenává se průběh hmotnosti v závislosti na teplotě a čase. [43]

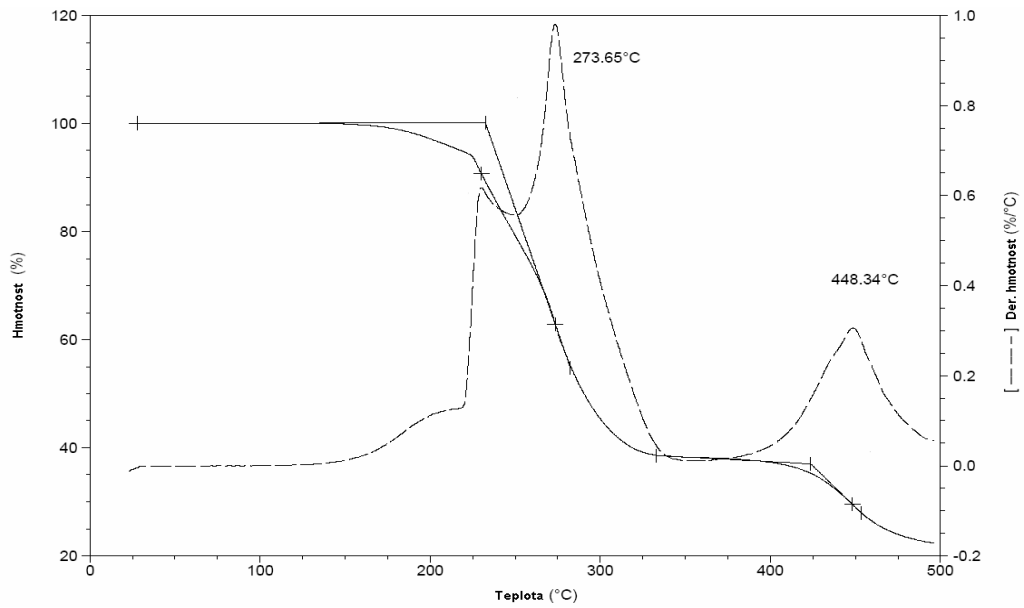
- Zařízení:

Vzorky past PVC i válcovaných folií byly testovány na analyzátoru TGAQ500. Úbytky hmotnosti v závislosti na teplotě byly měřeny při rychlosti ohřevu 10°C / min. v inertní atmosféře z laboratorní teploty na 500°C. Výsledky z TGA jsou znázorněny na Obr. 58 – 67 a v Tab. 25.

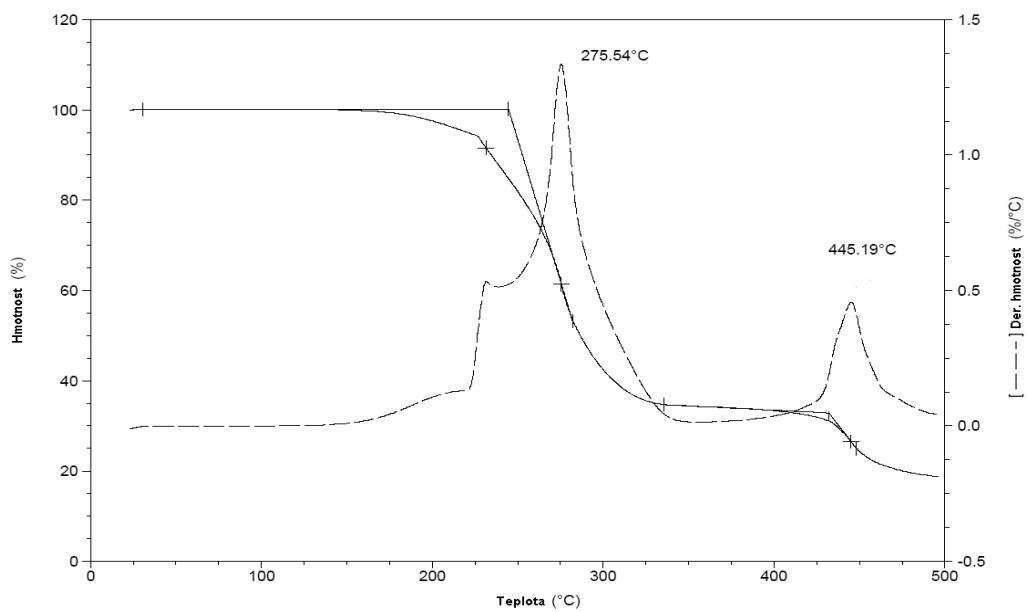
7.7.1 Výsledky měření TGA



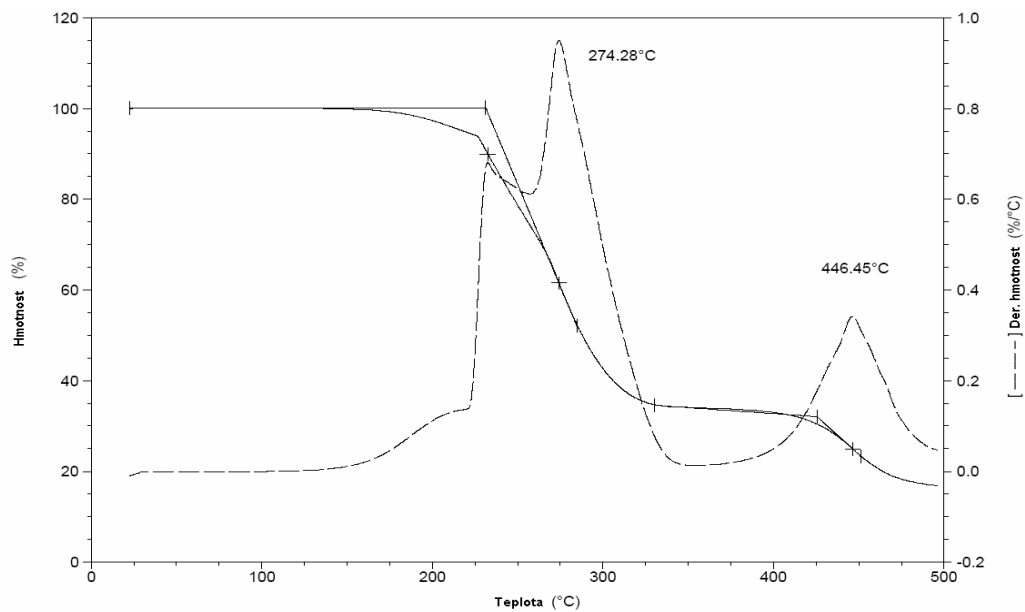
Obr. 58 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/5 folie válcovaná



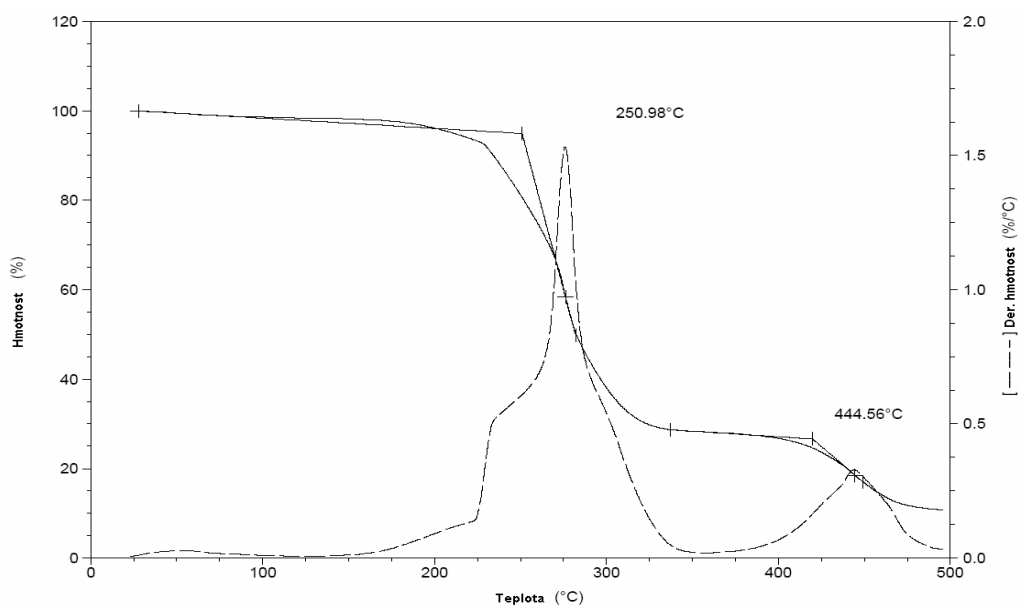
Obr. 59 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/10 folie válcovaná



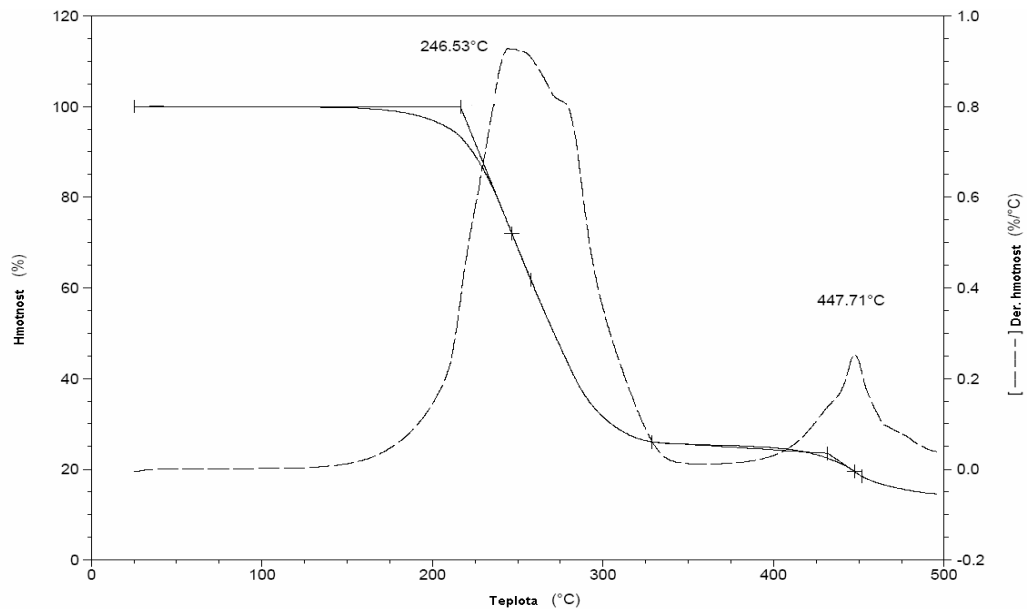
Obr. 60 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/5 folie válcovaná



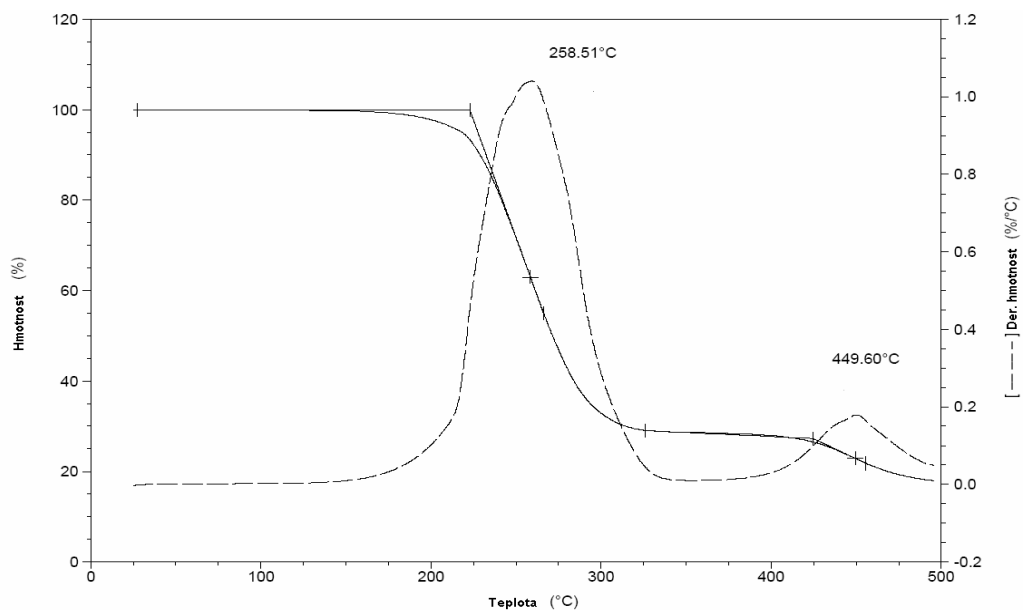
Obr. 61 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 4/5 folie válcovaná



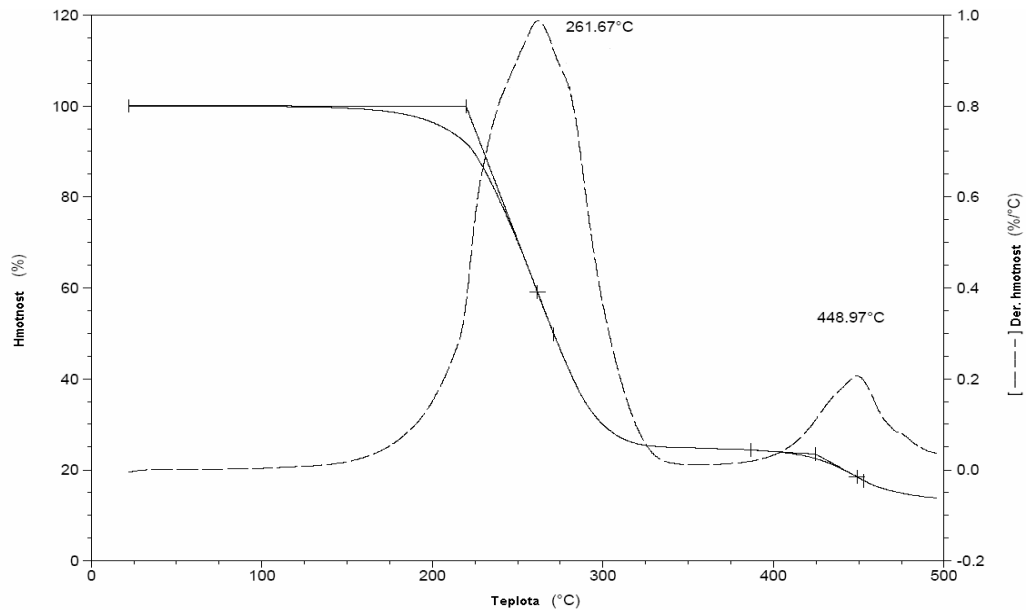
Obr. 62 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek neplněná folie válcovaná



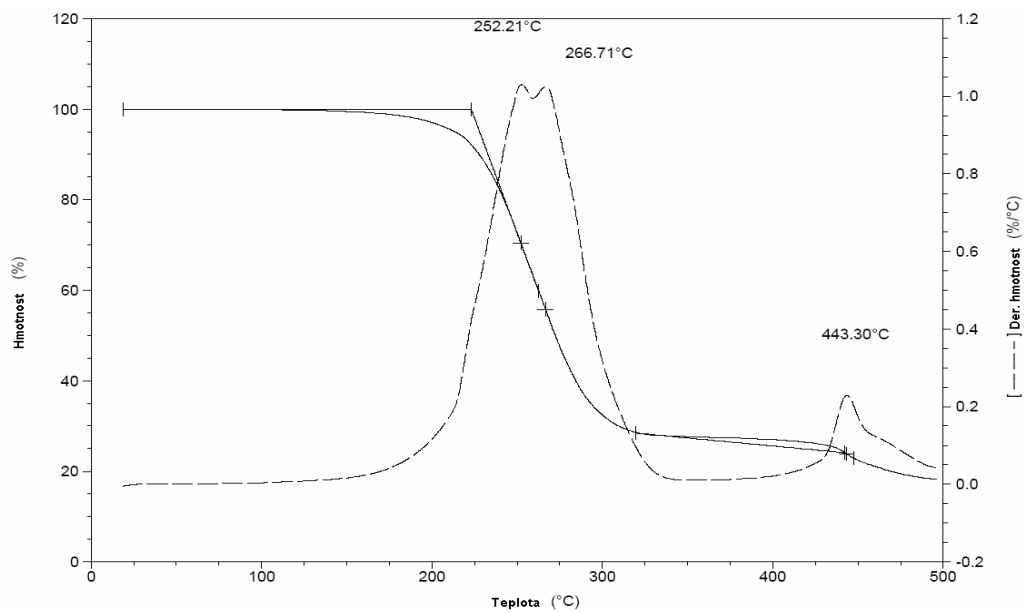
Obr. 63 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/5 pasta PVC



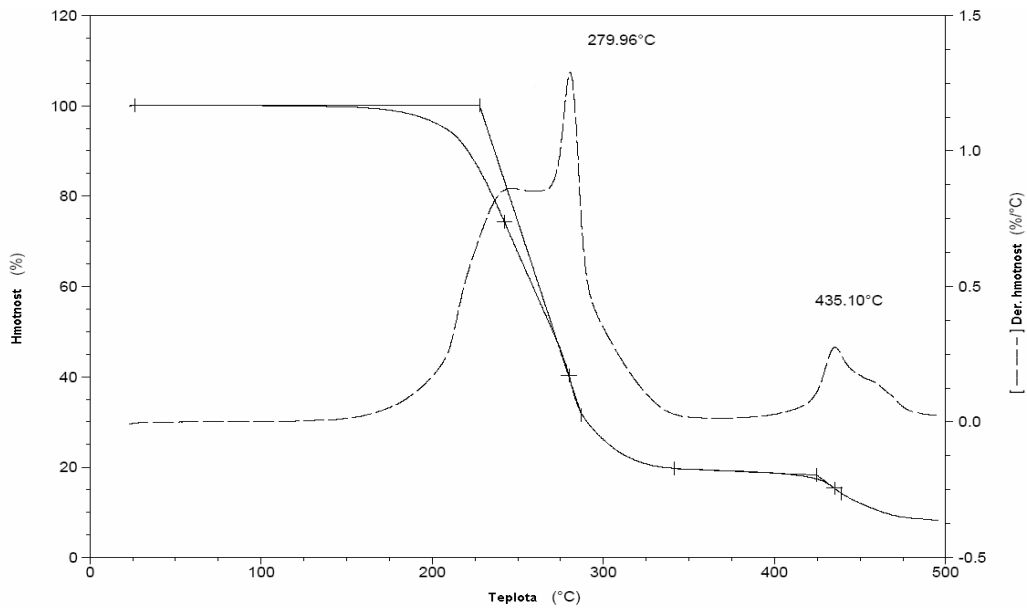
Obr. 64 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/10 pasta PVC



Obr. 65 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/5 pasta PVC



Obr. 66 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/10 pasta PVC



Obr. 67 Závislost úbytku hmotnosti a der. úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek neplněná pasta PVC

Tab. 25 Výsledky termogravimetrické analýzy - TGA

vzorek	T_{r1} (°C)	T_{r2} (°C)	úbytek hmotnosti při 23 -300°C (%)	úbytek hmotnosti při 300 - 500°C(%)	celkový úbytek hmotnosti (%)
1/5 folie	273	448	57	25	82
1/10 folie	274	448	55	23	78
3/5 folie	276	445	58	24	81
4/5 folie	274	446	57	26	83
neplněná folie	251	445	62	27	89
1/5 pasta	247	448	69	17	86
1/10 pasta	259	450	67	15	82
3/5 pasta	262	449	70	16	86
3/10 pasta	267	443	65	14	79
neplněná pasta	280	435	74	18	92

Teploty T_{r1} a T_{r2} jsou teploty při kterých došlo k nejvýznamnějším změnám hmotnosti.

7.7.2 Diskuse výsledků

Z časových důvodů nebyly zkoušce TGA podrobeny všechny typy vzorků, pouze vybraní zástupci.

- válcované folie:

Kompozity (plněné folie) vykazovaly oproti neplněnému PVC vyšší tepelnou odolnost v případě sledování teplot při kterých docházelo k nejvýznamnějším úbytkům hmotnosti. Teploty Tr1 u kompozitů se pohybovaly v intervalu 273°C až 276°C a teploty Tr2 v intervalu 445°C až 448°C. Nejvyšší teploty Tr1 dosáhl vzorek 3/5 (PVC+OT 76M + DMSO interkalovaný při 50°C) a nejnižší teploty Tr1 (251°C) dosáhl vzorek neplněný (Neralit 652). Rozdíl mezi těmito teplotami byl 9,1%. Teploty Tr2 se u všech vzorků (folie) pohybovaly v intervalu 445°C - 448°C, přičemž nejvyšších teplot Tr2 dosáhly vzorky 1/5 a 1/10 (448°C) a nejnižších hodnot vzorky z neplněného PVC a 3/5 (445°C).

Nejnižší celkový úbytek hmotnosti ve výši 78 % byl zaznamenán u vzorku 1/10 (PVC + OT 76M nemodifikovaný) a nejvyšší úbytek hmotnosti vykázal vzorek z neplněného PVC (89 %). Rozdíl v celkovém úbytku hmotnosti mezi těmito dvěma vzorky dosáhl výše 14,1 %. Prokázalo se, že kompozitní materiály mají vyšší tepelnou odolnost než neplněné PVC. Vliv interkalace na snížení tepelné degradace nebyl prokázán.

- pasty PVC:

Nejvyšší hodnota Tr1 byla dosažena u vzorku neplněná pasta (280°C) a nejnižší teplotu Tr1 (247°C) prokázal vzorek s označením 1/5 (PVC + OT 76M nemodifikovaný). Rozdíl mezi těmito teplotami byl 11,8 %. Nejvyšší úbytek hmotnosti byl zaznamenán (92 %) u vzorku neplněná pasta a nejnižší hmotnostní úbytek (79 %) vykázal vzorek 3/10 (PVC + OT 76M + DMSO interkalovaný při 50°C). Hmotnostní úbytek ostatních vzorků se pohyboval v intervalu 82 % - 86 %.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravení kompozitních materiálů typu PVC / jíl a následné vyhodnocování vlivu nemodifikovaného a organicky upraveného jílu na tepelné a mechanické vlastnosti výsledného produktu. Pro přípravu kompozitních materiálů byly použity dva druhy polymerní matrice : suspenzní PVC, který byl určený pro výrobu PVC folií válcováním a mikrosuspenzní PVC pro zhotovení pasty želatinací. Použitá plniva byla připravena ve čtyřech variantách : jedním z použitých plniv byl komerčně vyrobený kaolin OT 76M , ostatní tři typy tvořily modifikace OT 76M interkalované DMSO při třech různých teplotách (laboratorní teplota, 50°C a 100°C). Jelikož bylo použito dvou druhů PVC matic (suspenzní, mikrosuspenzní), hodnocení výsledků zkoušek bude rozděleno vždy na dvě části. Získané vlastnosti byly vždy porovnávány s neplněnou směsí.

Jednou z metod jež byla použita pro stanovení mechanických vlastností bylo hodnocení tvrdosti kompozitních materiálů typu PVC / jíl. Měření probíhala v intervalech 1s a 15s. Kompozitní materiály vyrobené válcováním vykazovaly vyšší hodnoty tvrdosti pokud byly plněny 10 hm. % v porovnání se vzorky s plněním 5 hm. % kaolinu, a to v obou intervalech měření. Tento výsledek odpovídá předpokladu, jelikož výše obsahu plniva je přímo úměrná tvrdosti kompozitu. Nejvyšší hodnoty dosáhl vzorek PVC / kaolín interkalovaný DMSO interkalovaný při 50°C (3/10 viz Tab.13, 14). Na druhou stranu nejnižší hodnotu samozřejmě měla neplněná PVC směs. Výsledky u vzorků připravených z PVC past postrádaly oproti výsledkům válcovaných vzorků jakoukoli logickou souvislost s obsahem použitých plniv. Důvodem je zřejmě použitá matrice z mikrosuspenzního PVC. Nejvyšších hodnot zde dosáhl opět vzorek 3/10 a nejnižších hodnot neplněná PVC směs.

Mechanické vlastnosti byly dále hodnoceny na základě tahových zkoušek. U kompozitních vzorků vyrobených válcováním dosáhl nejvyšší průměrné hodnoty pevnosti v tahu (σ) vzorek PVC / komerčně vyrobený kaolín (1/10). Nejnižší hodnotu σ měl vzorek PVC / kaolín interkalovaný DMSO při 100°C (4/10). Při testování poměrného protažení při přetržení (ϵ) docílil nejlepší hodnoty vzorek z neplněného PVC a nejslabšího výsledku dosáhl opět vzorek s označením 4/10. Zde se pochopitelně projevila vysoká míra elasticity neplněného PVC. Hodnota Youngova modulu byla nejvyšší u vzorku 1/10 a nejnižší u vzorku PVC / kaolín modifikovaný DMSO při laboratorní teplotě (2/5). Youngův modul odpovídá míře odporu materiálu vůči deformaci, tzn. míře tuhosti materiálu. Vysoká hodnota (E) vzorku (1/10) byla zřejmě způsobena dobrou homogenizací směsi a také absen-

cí interkalačního činidla DMSO. Naproti tomu špatná homogenizace směsi (v třecí misce) a přítomnost DMSO byly příčinou nízké hodnoty E vzorku 2/5.

Při hodnocení vzorků past PVC měl nejvyšší hodnoty σ vzorek PVC / kaolín interkalovaný při teplotě 100°C (4/5). Avšak nejnižší hodnotu σ vykazoval vzorek PVC / nemodifikovaný OT 76M (1/10). U poměrného prodloužení při přetržení dosáhl nejvyššího výsledku vzorek 2/5 vyrobený z PVC / OT 76M interkalovaný DMSO při laboratorní teplotě. Nejmenší hodnotu dosáhl vzorek 3/10 připravený z PVC / OT 76M interkalovaný DMSO při teplotě 50°C. Při měření modulu pružnosti měl ve všech čtyřech případech (50%, 100%, 200%, 300%) nejvyšší hodnoty vzorek 3/10 a nejnižší hodnoty ve třech případech vzorek s označením 2/5 a v jednom případě vzorek 4/5. Rozdíl v tomto jednom případě představoval pouze jednu setinu ve prospěch vzorku 4/5 a může se zde jednat o chybu měření nebo o statistickou chybu.

Jednotlivé vzorky nemodifikovaného i modifikovaného kaolinu byly vyhodnoceny na základě RTG. Bylo zjištěno, že přidáním DMSO do plniva dochází ke zvýšené mezirovinné vzdálenosti v průměru o 53 %. Na základě RTG byl vyhodnocen vzorek plniva č. 3 jako nejlepší a naopak jako nevyhovující se jevil vzorek č. 4.

Při testování tepelné stability zkušebních vzorků bylo zjištěno, že v obou případech nejvíce podléhaly degradaci vzorky z neplněného PVC. Zde docházelo k barevným změnám (hnědnutí) již v polovině testu. U ostatních (plněných) vzorků se změna barvy začala projevovat až téměř v samém závěru testu. Vzorky s plněním 10 hm. % podléhaly degradaci méně než vzorky s plněním 5 hm. %.

Stanovení tepelné stability metodou Congo Red u materiálů z past PVC prokázalo, že vzorky obsahující plniva měly vyšší tepelnou stabilitu v porovnání s neplněnou směsí. Tendence byla sestupná, tzn. že vzorky s plněním 10 hm. % měly vyšší časy stability než vzorky s plněním 5 hm. % a také vzorky neplněné. Nejvyšších časů stability dosáhly vzorky plněné interkalovanými plnivy a to zejména při vyšších teplotách. Na druhou stranu vzorky připravené válcováním nevykazovaly stejné tendence jako PVC pasty. Nejvyšší stabilizační časy (t_{s1} , t_{s2}) vykazoval vzorek neplněného PVC a nejkratší časy stability měl vzorek 2/10 vyrobený z PVC a OT 76M interkalovaného DMSO za laboratorní teploty.

Vzorky připravené válcováním měly obecně vyšší časy stability než vzorky vyrobené z PVC past. Ukázalo se, že v tomto případě více záleželo na použité matici, než na použitém plnivu. Vliv může mít také množství obsahu použitého plniva.

Migrace změkčovadel je zkouška při níž se hodnotí úbytek změkčovadel z testovaných vzorků za daný časový úsek. U vzorků připravených válcováním měl nejmenší tendenci k uvolňování změkčovadla vzorek PVC / kaolin interkalovaný DMSO při teplotě 100°C (4/10) a vzorek PVC / kaolin interkalovaný DMSO při teplotě 50°C (3/10). Hodnota hmotnostního úbytku byla shodně 0,07g. Naopak největší míru migrace zaznamenal vzorek 1/5 připravený z PVC / nemodifikovaný OT 76M. U past PVC uvolňoval změkčovadlo nejméně vzorek PVC neplněné a nejvíce vzorek z PVC / kaolin interkalovaný DMSO při laboratorní teplotě v třecí misce. Bylo zjištěno, že vzorky z válcovaného PVC jsou méně náchylné k uvolňování tekutých složek než vzorky z PVC past. Důvodem je pravděpodobně struktura použité matrice, tzn., že vzorky z materiálu Neralit 652 byly tužší a kompaktnější než vzorky z past jež byly měkké a elastické a více náchylné k uvolňování změkčovadel. Dalším důvodem může být vyšší obsah změkčovadel ve směsi mikrosuspenzního PVC.

V graficky znázorněných výsledcích měření TGA jsou vidět dva peeky, jež souvisejí s teplotami (Tr1, Tr2), při nichž dochází k nejvýznamnějším hmotnostním úbytkům zkoušených vzorků. U past dosáhl nejvyšší teploty Tr1 vzorek z neplněného PVC a tento vzorek zaznamenal také nejvyšší hmotnostní úbytek. Nejnižšího hmotnostního úbytku dosáhl vzorek 3/10 z PVC a OT 76M interkalovaným DMSO při 50°C. Při hodnocení válcovaných folií bylo zase zjištěno, že nejnižší Tr1 měl vzorek z neplněného PVC a současně zaznamenal nejvyšší hmotnostní úbytek, podobně jako u past PVC. Nejvyšší hodnotu Tr1 dosáhl vzorek z PVC / kaolin interkalovaný DMSO při 50°C (3/5) a nejnižší úbytek hmotnosti měl zase vzorek 1/10 z PVC a nemodifikovaného OT 76M.

Výsledky TGA, podobně jako u testu Congo Red prokázaly vyšší tepelnou stabilitu u vzorků plněných, než u vzorků neplněných. Hmotnostní úbytek byl nižší u plněných vzorků a nejvyšší hmotnostní úbytek zaznamenaly vzorky z neplněného PVC.

Výsledky provedených testů prokázaly pozitivní vliv plniv na některé vlastnosti (pevnost v tahu, Youngův modul, tepelná stabilita, tvrdost) kompozitních materiálů PVC / jí. Otázkou však je, jaká konkrétní plniva, v jakých poměrech a jak připravená, ve směsích

používat. Jíl se jevil jako velmi vhodné plnivo, nicméně některé způsoby jeho interkalace měly spíše negativní vliv na určité vlastnosti výsledného produktu. Výběr plniv a jejich příprava před zapracováním do směsi jsou, jak vyplývá z výsledků provedených testů, jednou z nejdůležitějších činností, jež může ovlivnit vlastnosti kompozitních materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Wilkes, C., E., Summers, J., W., Daniels, C., A.; PVC Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich, 749, 1, ISBN 3-446-22714-8, 2006

[2] Chemie.de. [online] [cit. 2009-01-15]

<<http://www.chemie.de/lexikon/e/Polyvinyl_chloride/>>

[3] Wikipedia the free encyclopedia. [online] [cit. 2009-01-15]

<<http://en.wikipedia.org/wiki/Vinyl_chloride>>

[4] Kubík, J., Gřundel, F. a kol., ; PVC výroba, zpracování a použití, SNTL, Praha, 660, 2, ISBN 04-619-65, 1965

[5] Mleziva, J., Šňupárek, J.; Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití; Sobotáles, 2000, 88-102, ISBN 80-85920-72-7, Brno, 2, 544

[6] PVC Fórum – PVC okolo nás. [online] [cit. 2009-02-12]

<<<http://www.pvcforum.org/pvcokolo-obaly.php>>>

[7] Ducháček, V.; Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006, 2, 280, ISBN 80-7080-617-6

[8] Univerzita Pardubice FChT. [online] [cit. 2009-02-13]

<<<http://www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>>>

[9] Časopis Vesmír. [online] [cit. 2009-02-14]

<<<http://www.vesmir.cz/clanek/jily-nejen-v-optoelektronice-a-farmacii>>>

[10] PIPELIFE. [online] [cit. 2009-02-14]

<<http://www.pipelife.cz/web/cz_new/t2w_cz.nsf/webTop/88B0FEA334B06BC9C1256FB9005DF638?OpenDocument&print=1&popup=1>>

[11] Vinyloop. [online] [cit. 2009-02-15]

<<<http://www.vinyloop.com/processscheme/0,,39537-2-0,00.htm>>>

[12] Vinyloop - Process in details. [online] [cit. 2009-02-15]

<<<http://www.vinyloop.com/processscheme/details/0,,39538-2-0,00.htm>>>

[13] Vinyloop – Process evolutions and sustainability.[online][cit. 2009-02-15]

<<<http://www.vinyloop.com/processscheme/evolutions/0,,39566-2-0,00.htm>>>

[14] Wikipedia:The free encyclopedia.[online][cit. 2009-02-16].

<<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_chloride>>

[15] Product safety assessment.[online][cit. 2009-02-16]

<<http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_004c/0901b8038004cfd7.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00271.pdf&fromPage=GetDoc>>

[16] Technika.[online][cit. 2009-02-18]

<<<http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>>>

[17] Kaolinit.[online][cit. 2009-02-18]

<<<http://www.galleries.com/minerals/silicate/kaolinit/kaolinit.jpg>>>

[18] Wikipedie: Otevřená encyklopedie.[online][cit. 2009-02-18]

<< <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kaolin>>>

[19] PVC – Final Report.[online][cit. 2009-02-20]

<<http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/sustdev/pvc-final_report_lca.pdf>>

[20] Neralit typ 652.[online][cit. 2009-02-20]

<<http://www.spolana.cz/html/tisk.php?typ=produkty&recid_cl=150&lng=1>>

[21] Pimentel Real L.E., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinylchloride) for outdoor applications, Polymer Trstiny, 27, 2008, 743-751

[22] Wang H., Chang R., Sheng K., Adl M., Qian X., Impact response of bamboo-plastic composites with the properties of bamboo and polyvinylchloride (PVC), Journal of Bionic Engineering Suppl., 2008, 28-33

[23] Essawy H.A., Abd El-Wahab A., Abd El-Ghaffar M. A., PVC-laponite nanocomposites: Enhanced resistance to UV radiation, Polymer Degradation and Stability, Nr. 93, 2008, 1472-1478

- [24] Liu J., Chen G., Yang J., Preparation and characterization of poly vinyl chloride / layered double hydroxide nanocomposites with enhanced stability, *Polymer*, 49, 2008, 3923-3927
- [25] Rocha N., Kalzauciunas A., Gil M.H., Goncalves P.M., Guthrie J.T., Poly(vinyl chloride)-wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties, *Composites: Part A*, xxx, 2009, xxx-xxx
- [26] Zainudin E.S., Sapuan S.M., Abdan K., Mohamad M.T.M., Thermal degradation of banana pseudo-stem filled unplasticized polyvinyl chloride (PVC) composites, *Materials and Design*, 30, 2009, 557-562
- [27] Pedro Baltazar M.A., Monteiro Elisabeth E.C., Dweck Jo, PVC and Agalmonite composite characterization, *Polymer Testing*, 20, 2001, 269-273
- [28] Awad Walid H., Beyer Gunter, Benderly D., Ijdo Wouter L., Songtypia P., Jimenez-Gasco Maria del Mar, Manias E., Wilkie A. Aharles, Material properties of nanoclay PVC composites, *Polymer*, 50, 2009, 1857-1867
- [29] Yang F., Hlavacek V., Improvement of PVC wearability by addition of Additives, *Powder Technology*, 103, 1999, 182-188
- [30] Basfar A.A., Effect of various combinations of flame-retardant fillerson flammability of radistko Gross-linked poly (vinyl chloride) (PVC), *Polymer Degradation and Stability*, 82, 2003, 333-340
- [31] Deza.[online][cit. 2009-02-23]
<<<http://www.deza.cz/vgs/deza/index.php?page=produkty01#ftzmekc>>>
- [32] Sedlecký kaolin.[online][cit. 2009-02-23]
<<<http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/kaolin-sedlec-ia.htm>>>
- [33] Centrachem.[online][cit. 2009-02-23]
<<<http://www.centrachem.ch/html/chemieprodukte.html#PVC>>>
- [34] Norma (ČSN EN ISO 527-1)
- [35] Norma (ČSN EN ISO 527-3)

[36] Norma (ČSN EN ISO 305 (643208)) - Plasty - Stanovení tepelné stability homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu a jejich směsí obsahujících chlor - Metoda změny barvy - únor 2000.mht

[37] Schatz M., a kolektiv, Návod pro cvičení v technologii kaučuků a plastických hmot, SNTL, Praha, 1963, 1, 124, VŠCHT, ISBN 25-281-63

[38] Norma (ISO 182-1)

[39] Levné ochranné pomůcky.[online][cit. 2009-03-10]

<<<http://www.levne-ochranne-pomucky.cz/ponco-pvc-p-4764.html>>>

[40] PIPELIFE.[online][cit. 2009-04-27]

<<www.pipelife.cz/web/cz_new/t2w_cz.nsf/webTop/CF9179810061E6FFC1256FA80052C15C>>

[41] Galanterka.cz.[online][cit. 2009-04-27]

<<http://www.galanterka.cz/index.php?seo=ubrusy-pvc-ubrus-bez-netkane-textilie-sire-130cm-UbNTK002&page=190&detail_product=505>>

[42] Solvin.[online][cit. 2009-05-04]

<<<http://www.solvinpvc.com/>>>

[43] Laboratoř termické analýzy.[online][cit. 2009-05-06]

<<<http://www.vscht.cz/clab/lta/index.html#2>>>

[44]KFY.[online][cit. 2009-05-06]

<<<http://www.kfy.zcu.cz/vyzkum/pristroje/setaram.php>>>

[45] Norma (ČSN ISO 177)

[46] Bragg's Law Diffraction.[online][cit. 2009-05-07]

<<<http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>>>

[47] Rybníkář, F., Ditrych, Z., Klácel, Z., Ordelt, O.,; Analýza a zkoušení plastických hmot, SNTL, 1965, 420, 1, Praha, ISBN 04-628-65

[48] Norma (ČSN EN ISO 868)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid
DOP	Dioktylfталát
DMSO	Dimetylsulfoxid
TGA	Termogravimetrická analýza
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ČSN	Česká státní norma
EN	Evropská norma
ISO	Mezinárodní norma
T _m	Teplota tání
T _g	Teplota skelného přechodu
ASTM	American Society for Testing and Materials
E	Modul pružnosti
MPa	Megapascal
C ₂ H ₃ Cl	Vinylchlorid
HCl	Chlorovodík
C ₂ H ₂	Etylen
EDC	Dichloretylen
O ₂	Kyslík
Cl ₂	Chlor
VCM	Vinylchlorid monomer
μm	Mikrometr
mm	Milimetr
pH	Kyselost
ks	Počet kusů

kg	Kilogram
min.	Minuta
ts1, ts2	Teploty stabilizace
Δ	Směrodatná odchylka
s	sekunda
USA	Spojené státy americké
EU	Evropská unie
BPS	Banánové stvoly
LOI	Limitní kyslíkový index
DMA	Diferenciální magnetoskopická analýza
DS	Dodecylsulfát
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
PS	Polystyren
VF	Vysokofrekvenční ohřev
S-PVC	Suspenzní PVC
FTIR	Infračervená spektroskopie
XPS	Rentgenová a fotoelektronová spektroskopie
DSC	Diferenciální spektroskopická kalorimetrie
LDH	Vrstvený dvojitý hydroxid
tr1, tr2	Teploty nejvýznamnějšího hmotnostního úbytku
He	Helium
Ar	Argon

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Konstituční jednotka PVC</i>	12
<i>Obr. 2 Molekula PVC</i>	13
<i>Obr. 3 Strukturní vzorec vinylchloridu</i>	14
<i>Obr. 4 Molekula vinylchloridu</i>	15
<i>Obr. 5 Výroba vinylchloridu metodou přímé chlorace</i>	15
<i>Obr. 6 Výroba vinylchloridu pyrolýzou EDC</i>	15
<i>Obr. 7 Oxochlorace</i>	16
<i>Obr. 8 Sumární reakce</i>	16
<i>Obr. 9 Schéma výroby monomeru vinylchloridu</i>	16
<i>Obr. 10 Viskozimetrické stanovení molekulové hmotnosti</i>	18
<i>Obr. 11 Fikentscherova rovnice</i>	18
<i>Obr. 12 Ukázka výrobku oděvního průmyslu – pláštěnka z PVC</i>	19
<i>Obr. 13 Tvarovky z tvrdého PVC</i>	20
<i>Obr. 14 Ukázka aplikací PVC ve stavebnictví</i>	21
<i>Obr. 15 Ubrus PVC</i>	22
<i>Obr. 16 Procentní zastoupení PVC výrobků v jednotlivých aplikacích</i>	22
<i>Obr. 17 Kaolinit</i>	25
<i>Obr. 18 Princip interkalace</i>	26
<i>Obr. 19 Mikrogranule – Vinyloop</i>	35
<i>Obr. 20 Schéma technologie Vinyloop</i>	35
<i>Obr. 21 Prosévačka AS 200 Basic</i>	41
<i>Obr. 22 Graf výsledků síťové analýzy vzorků plniv</i>	43
<i>Obr. 23 Dvouválec COLLIN W 100 T</i>	44
<i>Obr. 24 Laboratorní lis</i>	47

<i>Obr. 25 Chladicí hydraulický lis.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 26 Braggova rovnice.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 27 Ukázka principu odrazu RTG paprsků na dvou rovinách krystalu.....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 28 Výsledky RTG měření použitých plniv.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 29 Digitální tvrdoměr se stojanem.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 30 Graf průměrných hodnot tvrdosti zkušebních těles připravených válcováním.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 31 Graf průměrných hodnot tvrdosti zkušebních těles připravených z past PVC.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 32 Vysekávací stroj.....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 33 Schematický náčrt zkušebního tělesa.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 34 Trhací stroj Alpha Technologies Tensometer 2000.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 35 Rovnice tahového napětí.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 36 Rovnice výpočtu poměrného prodloužení.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 37 Výpočet poměrného prodloužení vyjádřený v %.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 38 Jmenovité poměrné prodloužení.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 39 Jmenovité poměrné prodloužení vyjádřené v %.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 40 Výpočet modulu pružnosti.....</i>	<i>64</i>
<i>Obr.41 Graf Průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z válcovaného PVC.....</i>	<i>65</i>
<i>Obr.42 Graf průměrných hodnot poměrného protažení při přetržení u zkušebních vzorků připravených z válcovaného PVC.....</i>	<i>65</i>
<i>Obr.43 Graf průměrných hodnot Youngova modulu u vzorků připravených z válcovaného PVC.....</i>	<i>66</i>
<i>Obr.44 Graf průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z past PVC.....</i>	<i>67</i>
<i>Obr.45 Graf průměrných hodnot napětí při přetržení u zkušebních vzorků připravených z past PVC.....</i>	<i>68</i>

<i>Obr. 46 Graf průměrných hodnot modulu pružnosti u zkušebních vzorků připravených z past PVC.....</i>	<i>68</i>
<i>Obr.47 0 minut.....</i>	<i>71</i>
<i>Obr.48 5 minut.....</i>	<i>71</i>
<i>Obr.49 60 minut.....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 50 Ukázka výsledků tepelné degradace válcovaného PVC.....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 51 Ukázka výsledků tepelné degradace PVC past.....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 52 Uspořádání testovací zkumavky ve vyhřívané lázni.....</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 53 Graf průměrných hodnot pevnosti v tahu u zkušebních vzorků připravených z past PVC.....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 54 Graf průměrných hodnot stabilizačních časů Congo red testu - PVC pasta.....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 55 Stohy zkušebních těles – migrace změkčovadel.....</i>	<i>80</i>
<i>Obr.56 Graf průměrných hmotností vzorků válcovaného PVC - hmotnostní úbytek v časové posloupnosti.....</i>	<i>81</i>
<i>Obr.57 Graf průměrných hmotností vzorků past PVC - hmotnostní úbytek v časové posloupnosti.....</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 58 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/5 folie válcovaná.....</i>	<i>83</i>
<i>Obr. 59 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/10 folie válcovaná.....</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 60 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/5 folie válcovaná.....</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 61 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 4/5 folie válcovaná.....</i>	<i>85</i>
<i>Obr. 62 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek neplněná folie válcovaná.....</i>	<i>85</i>

<i>Obr. 63 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/5 pasta PVC.....</i>	<i>86</i>
<i>Obr. 64 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 1/10 pasta PVC.....</i>	<i>86</i>
<i>Obr. 65 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/5 pasta PVC.....</i>	<i>87</i>
<i>Obr. 66 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek 3/10 pasta PVC.....</i>	<i>87</i>
<i>Obr. 67 Závislost úbytku hmotnosti a derivačního úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek neplněná pasta PVC.....</i>	<i>88</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab.1 Charakteristické vlastnosti PVC.....</i>	<i>13</i>
<i>Tab.2.Charakteristické vlastnosti vinylchloridu.....</i>	<i>14</i>
<i>Tab. 3 Parametry Neralitu 652.....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 4 Plnivo č. 1 – distribuce částic.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab.5 Plnivo č. 2 – distribuce částic.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab.6 Plnivo č. 3 – distribuce částic.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab.7 Plnivo č. 4 – distribuce částic.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab.8 Složení PVC směsi určené pro válcování při zastoupení 5 hm.% plniva.....</i>	<i>45</i>
<i>Tab.9 Složení PVC směsi určené pro válcování při zastoupení 10 hm. % plniva.....</i>	<i>45</i>
<i>Tab.10 Složení PVC směsi při zastoupení 5 hm.% plniva.....</i>	<i>47</i>
<i>Tab.11 Složení PVC směsi při zastoupení 10 hm.% plniva.....</i>	<i>48</i>
<i>Tab.12 Složení pasty PVC-čistá.....</i>	<i>48</i>
<i>Tab. 13 Výsledky RTG.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab.14 Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s – Shore D.....</i>	<i>56</i>
<i>Tab.15 Průměrné hodnoty tvrdosti po 15s – Shore D.....</i>	<i>56</i>
<i>Tab.16 Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s – Shore A.....</i>	<i>57</i>
<i>Tab.17 Průměrné hodnoty tvrdosti po 15s – Shore A.....</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 18 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků PVC válcované.....</i>	<i>64</i>
<i>Tab. 19 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků z past PVC.....</i>	<i>66</i>
<i>Tab. 20 Průměrné hodnoty tahových zkoušek u vzorků z past PVC.....</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 21 Průměrné hodnoty Congo red testu u vzorků válcované PVC folie.....</i>	<i>76</i>
<i>Tab. 22 Průměrné hodnoty Congo red testu u vzorků pasta PVC.....</i>	<i>77</i>
<i>Tab. 23 Průměrné hmotnosti vzorků válcovaného PVC u testu migrace změkčovad- úbytek hmotnosti v časovém sledu.....</i>	<i>80</i>

<i>Tab. 24 Průměrné hmotnosti vzorků z pasty PVC u testu migrace změkčovadel – úbytek hmotnosti v časovém sledu.....</i>	<i>80</i>
<i>Tab. 25 Výsledky termogravimetrické analýzy – TGA.....</i>	<i>88</i>

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY

Název souboru: dp3.doc
Adresář: E:
Šablona: C:\Documents and Settings\KONTY_023\Plocha\Dp3.dot
Název: Šablona -- Diplomová práce (ft)
Předmět:
Autor: Radovan Vasak
Klíčová slova:
Komentáře:
Datum vytvoření: 12.5.2009 9:14 odp.
Číslo revize: 4
Poslední uložení: 13.5.2009 12:03 odp.
Uložil: Radovan Vasak
Celková doba úprav: 254 min.
Poslední tisk: 13.5.2009 1:26 odp.
Jako poslední úplný tisk
Počet stránek: 107
Počet slov: 19 568 (přibližně)
Počet znaků: 115 458 (přibližně)