

# Vlastnosti plněných směsí PVC/PVB

Bc. Klára Bartošová

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Klára Bartošová**  
Osobní číslo: **T14838**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vlastnosti plněných směsí PVC/PVB**

Zásady pro vypracování:

Na základě literární rešerše na dané téma student(ka) připraví vzorky PVC/PVB směsí plněných různými typy plniv o různé koncentraci, zhodnotí jejich vlastnosti vhodnými metodami a zdiskutuje získané výsledky. V závěru práce shrne získané informace a navrhne vhodný postup výroby a optimální poměr plnění PVC/PVB směsí.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1.) A.K. Dhaliwal, J.N. Hay, "The characterization of poly(vinyl butyral) by thermal analysis", Jour Thermochemacta, vol. 391, pp. 245-255, 2002.
- 2.) M. Tupy, D. Merinska, V. Kasparkova, PVB sheet Recycling and Degradation, Recycling / Book 1, 1st ed. Rieka: Intech, 2012, ch. 5.
- 3.) DUCHÁČEK V. Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití [s.l.] : [s.n.], 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- 4.) Další zdroje z impaktovaných zahraničních časopisů a dle požadavků vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Alice Tesaříková Svobodová**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



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



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: BARTOŠOVA KLÁRA

Obor: IP

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 8.4.2016

  
.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejněním záverečné práce

[1] Vysoká škola nevyjádřila své zveřejněním závěrečné práce, u kteréžto práva obhajoby, včetně posudků oponentů a výsledek obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

[2] Závěrečná, diplomová, bakalářská a rigorózní práce odevzdané účastníkem k obhajobě musí být při nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

[3] Písní, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

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

(2) Do práva autorského také nezahnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, učitel či nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě učiva vytvořeného žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní učivo).

<sup>4</sup> zákon č. 123/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní učivo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na využití školního učiva v učebních osnovách a učebních osnovách učiva (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vádného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního učiva své dílo učít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněným zájmem školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního učiva z výdělků jím dosažených v souvislosti s užitím učiva či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření učiva vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přičítá k výši výdělků úroveň škol nebo školských či vzdělávacích zařízení z užití školního učiva podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce je zaměřena na vlastnosti plněných směsí PVC/PVB. Teoretická část je věnována základní charakteristice použitých polymerů a jejich plniv. Poté jsou přibližně základní technologické postupy výroby a metody hodnocení. V praktické části je popsána příprava vzorků PVC/PVB směsí plněných různými typy plniv o dané koncentraci a zhodnocení jejich vlastností pomocí vybraných metod. Cílem bylo navrhnout na základě zjištěných poznatků optimální poměr plnění a vhodný postup výroby PVC/PVB směsí.

Klíčová slova: Polyvinylchlorid, Polyvinylbutyral, plnivo, polymerní směsi

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the properties of filled PVC/PVB blends. The theoretical part is devoted to the basic characteristic of use polymers and their fillers. Subsequently the basic technological production processes and methods of evaluation are described. The practical part describes the preparation of samples of PVC/PVB blends filled with different types of fillers on the concentration and evaluate their properties using selected methods. The aim was design based on the findings optimum filling ratio and an appropriate process for the production of PVC / PVB blends.

Keywords: Poly(vinylchloride), Poly(vinylbutyral), filler, polymer blends

Ráda bych touto cestou upřímně poděkovala vedoucí diplomové práce, paní Ing. Alici Tesaříkové Svobodové, za cenné rady a připomínky, odborné vedení a vynaložený čas při vzniku této práce a také panu Ing. Michaeli Tupému, Ph.D. za prospěšnou konzultaci.

Z UTB ve Zlíně pak paní Jiřině Dohnalové za měření XRG a plynopropustnosti, Ing. Petru Zádrapovi, Ph. D. za užitečné rady ohledně vyhodnocování plynopropustnosti, Ing. Jiřímu Kalousovi za odborný dohled při měření DSC, a také patří poděkování všem, kteří mi vytvářeli potřebné podmínky pro vypracování této práce, především rodině.

Diplomová práce byla psána za podpory projektu TAČR Epsilon (TH 01030054) ve spolupráci s firmou Fatra, a.s., které taktéž děkuji.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYVINYLCHLORID (PVC).....	12
1.1.1 Základní vlastnosti PVC.....	12
1.1.2 Způsoby výroby PVC.....	13
1.1.2.1 Suspenzní polymerace.....	14
1.1.2.2 Emulzní polymerace.....	14
1.1.2.3 Blokovaná polymerace.....	15
1.1.3 Tepelná degradace PVC.....	15
1.1.4 Aplikace PVC.....	16
1.1.5 Vícevrstvé PVC podlahoviny.....	17
1.2 POLYVINYL BUTYRAL (PVB).....	18
1.2.1 Základní vlastnosti PVB.....	18
1.2.2 Princip výroby PVB.....	19
1.2.3 Aplikace PVB.....	20
1.2.4 Zdroje PVB fólií recyklátů.....	21
1.2.5 Rekuperace VBS a možnost využití jeho PVB recyklátu.....	24
<b>2 PLNIVA</b> .....	<b>25</b>
2.1 JÍLOVÁ PLNIVA.....	25
2.1.1 Montmorillonit (MMT).....	27
2.2 UHLÍČITAN VÁPENATÝ (CaCO <sub>3</sub> ).....	28
2.2.1 Výroba CaCO <sub>3</sub> .....	28
2.2.2 Použití CaCO <sub>3</sub> .....	29
<b>3 MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ</b> .....	<b>30</b>
3.1 VYTLAČOVÁNÍ.....	30
3.1.1 Jednošnekový VS.....	30
3.1.2 Dvoušnekový VS.....	31
3.2 VÁLCOVÁNÍ.....	33
3.2.1 Uspořádání kalandrů.....	33
<b>4 METODY HODNOCENÍ</b> .....	<b>36</b>
4.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	36
4.1.1 Tahová zkouška.....	36
4.2 TEPelné VLASTNOSTI.....	37
4.2.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	38
4.2.2 Tepelná degradace.....	39
4.3 ZKOUŠKA PLYNOPRUPUSTNOSTI.....	39
4.4 MORFOLOGIE.....	40
4.4.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	40
4.4.2 XRG analýza.....	40
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>42</b>
<b>5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>43</b>



<b>6</b>	<b>POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>44</b>
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	44
6.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	44
6.2.1	Příprava a následný výběr neoptimálnější směsi .....	44
6.2.2	Příprava neoptimálnější směsi .....	47
<b>7</b>	<b>EXPERIMENTALNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ</b> .....	<b>50</b>
7.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	50
7.1.1	Tahová zkouška.....	50
7.2	TEPELNÉ VLASTNOSTI .....	51
7.2.1	DSC .....	51
7.2.2	Tepelná degradace.....	51
7.3	ZKOUŠKA PLYNOPROPUSTNOSTI.....	52
7.4	MORFOLOGIE .....	53
7.4.1	TEM .....	53
7.4.2	XRG .....	54
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>55</b>
8.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	55
8.1.1	Tahová zkouška.....	55
8.2	TEPELNÉ VLASTNOSTI .....	57
8.2.1	DSC .....	57
8.2.2	Tepelná degradace.....	58
8.3	ZKOUŠKA PLYNOPROPUSTNOSTI.....	59
8.4	MORFOLOGIE .....	63
8.4.1	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	63
8.4.2	XRD analýza .....	64
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>67</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>74</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>76</b>
	<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>78</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>79</b>

## ÚVOD

Udržitelný rozvoj výroby, zpracování a spotřeby plastů se neobejde bez efektivního využití odpadů po skončení jejich životnosti. Celkové množství vyráběných PVB fólií v automobilovém a stavitelském průmyslu neustále roste a odhaduje se okolo 120 miliónů kg/rok, z čehož plyne i vysoký podíl vzniku odpadu a to hlavně z vícevrstevných automobilových skel (VBS). Aktuální procesy recyklace VBS produkují PVB s odlišným stupněm znečištění, což přesto v důsledku neumožňuje jeho opětovné použití pro výrobu VBS a dochází tak k jeho skládkování nebo spalování. V dnešní době se hledají různé alternativy recyklace PVB z VBS, jelikož jeho roční produkce představuje cca 150 tun. Jednou z možností je jeho míchání s jiným polymerem.

Nespornou výhodou recyklovaného PVB z VBS je jeho stupeň degradace, který je minimální, jelikož během své životnosti není v podstatě vystaven UV záření, mechanickému namáhání a ani kyslíku. Na základě těchto poznání má PVB stále velmi dobré fyzikální vlastnosti, což při míchání s jiným polymerem může pozitivně ovlivnit jejich následné mechanické vlastnosti.

Jedním z vhodných polymerů pro míchání s PVB „odpadem“, je měkčené PVC. Jejich polarita a vzájemná mísitelnost, včetně použitých změkčovadel, je poměrně vysoká a zároveň dochází ke snížení ekonomických nákladů PVC, z hlediska snížení jeho obsahu ve směsi.

Pro další modifikaci vlastností plastů se mnohdy používají plniva a nanoplňniva. Již delší dobu jsou aktuálním tématem pro výzkum vrstevnatá jílová nanoplňniva. Velikost částic v nanometrech, velký specifický povrch a vrstevnatá struktura odlišuje tato plniva od klasických plniv s velikostí v mikrometrech. Podle výzkumu dochází přidáváním jílu do polymerů k ovlivnění výsledných vlastností, avšak míra zlepšení výsledných vlastností závisí na morfologii připravených nanokompozitů, tedy na disperzi jílu v polymerní matici.

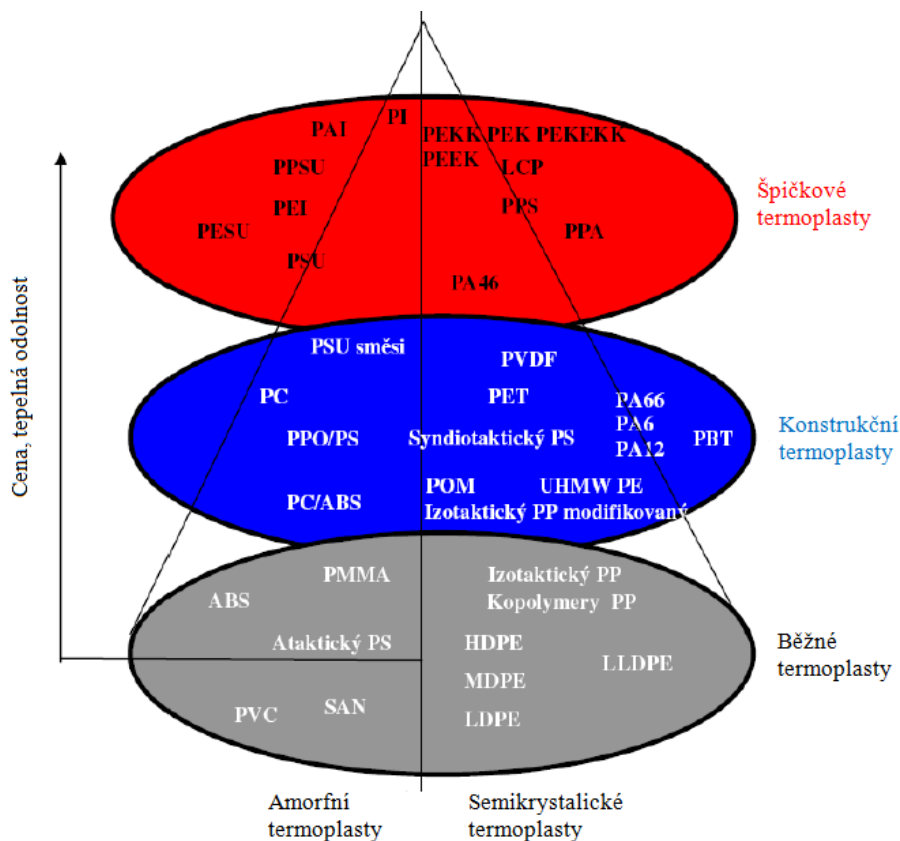
Cílem této diplomové práce je příprava PVC/PVB směsí, které jsou plněné třemi druhy plniv. Následně vyhodnotit a porovnat jejich mechanické, tepelné a bariérové vlastnosti v závislosti na jejich morfologii.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMERY

### 1.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je jeden z nejvýznamnějších představitelů skupiny vinylových polymerů a řadí se mezi masově vyráběné syntetické termoplasty (viz Obrázek 1) [1].



Obrázek 1. Přehled termoplastů [2].

Jeho základní stavební jednotkou neboli monomerem je vinylchlorid, jehož výroba je poměrně levná, což je jeden z hlavních důvodů, proč se PVC mimořádně rozšířilo. Náhodné objevení tohoto polymeru se datuje do 19. století, avšak průmyslová výroba se začala rozvíjet o století později [3,4].

#### 1.1.1 Základní vlastnosti PVC

Obecně mezi přední vlastnosti, kterými tento polymer disponuje, je jeho dobrá chemická odolnost, a to například odolnost proti koncentrovaným a zředěným kyselinám a zásadám, minerálním olejům, apod.. Dále mechanická odolnost, nízká hořlavost a také snadná zpracovatelnost, prakticky všemi základními technologiemi [3,5,6].

PVC se vyrábí ve formě bílého prášku amorfního charakteru, jehož řetězce jsou lineární s mírným větvením. Polárnost tohoto polymeru je způsobena obsahem chlóru, který činí hmotnostně přibližně 56 % (porovnáno s polární vodou). Hodnota  $\overline{M}_v$  bývá u obchodních typů v rozmezí od 40 000 do 130 000 g/mol [3].

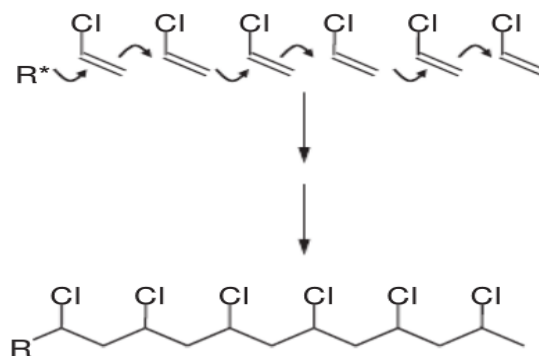
V praxi se PVC zpravidla charakterizuje hodnotou K, která závisí na tvaru a velikosti molekul a je téměř lineárně závislá na viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti. Čím vyšší je K-hodnota, tím je vyšší molekulová váha polymeru a jeho tavenina je více viskózní a tím je i obtížnější její zpracování. Proto není možné zpracovávat PVC s K-hodnotou v rozmezí 66-80 bez předchozího přídavku změkčovadel. Po přídavku změkčovadel je polymer označován jako měkčené PVC (PVC-P). Ale je možné zpracovávat PVC i bez přídavku změkčovadel, avšak K-hodnota by se měla pohybovat v rozmezí 55-65. Tento typ polymeru se nazývá neměkčené PVC (PVC-U) [3,7,8].

Tabulka 1. Porovnání základních vlastností mezi PVC – neměkčeným a PVC – měkčeným [9].

Vlastnost	jednotka	PVC – neměkčené	PVC - měkčené
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	1,38 - 1,4	1,20 - 1,30
Teplota tání	°C	170 - 180	170 - 180
Teplota skelného přechodu	°C	80	- 40 až + 20
Pevnost v tahu	MPa	45 - 55	10 - 20
Prodloužení při přetržení	%	20 - 100	100 - 500
Modul pružnosti	GPa	2 - 5	0,01 - 0,03
Rázová houževnatost	J/m	20 - 100	90 - 110
Tvrдость	Shore A	-	40 - 80
Tvrдость podle Rockwella	Rockwell R	100 - 115	-

### 1.1.2 Způsoby výroby PVC

PVC se vyrábí z plynného vinylchloridu (VMC) radikálovým mechanismem, kdy jako iniciátory jsou využívány peroxidy nebo redukčně-oxidační systémy. Zjednodušený systém polymerace můžeme vidět na Obrázku 2. Nejběžnější polymerace využívané v praxi jsou polymerace suspenzní, emulzní a bloková [3].



Obrázek 2. Polymerace VMC na PVC [8].

### 1.1.2.1 Suspenzní polymerace

Suspenzní polymerace probíhá v reaktorech z nerezové oceli o objemech do 200 m<sup>3</sup>. Monomer je distribuován ve vodném prostředí pomocí intenzivního míchání za přítomnosti ochranných koloidů. Nečastěji používáno je PVAL, označováno také jako suspenzní činidlo, které se přidává do roztoku, z důvodu odstranění výskytu aglomerace kapiček VCM. Odvod reakčního tepla zajišťuje voda, která se vlastní reakce neúčastní. Mezi nejčastěji používané radikálové iniciátory patří peroxidy nebo azobisisobutyronitril (AIBN), který je rozpustný v monomeru. Polymerace probíhá v inertní atmosféře, při konstantní teplotě 44-75 °C, po dobu 8-14 hodin a tlaků 0,5-1,4 MPa. Tento diskontinuální proces produkuje PVC částice o velikosti 50 až 200 μm. Používá-li se kromě suspenzních činidel 0,01-0,03 % emulgátorů, potom dochází k jemnějšímu rozptýlení monomeru, a polymerace je označována jako mikrosuspenzní. Výsledný MS-PVC má velikost částic 5 až 10 μm a je mnohem jemnější než S-PVC. Čistý S-PVC má vysokou čistotu, nízkou absorpci vody a dobré elektrické vlastnosti [3].

### 1.1.2.2 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je historicky nejstarší způsob výroby PVC. Tento princip výroby probíhá ve svislých reaktorech, do nichž se přivádí za stálého míchání monomer, emulgátor, iniciátor a stabilizátor emulze. Celý proces probíhá při teplotě 20-60 °C a tlaku 0,3-0,8 MPa. Nejčastějším používaným inertním disperzním prostředím vůči polymeru je voda, která vykazuje vysokou čistotu. Emulzní polymerace může probíhat kontinuálně, což je častější způsob a přídavek emulgátoru se pohybuje v rozmezí 2,5 až 3,0 % nebo diskontinuálně, kdy se přidává přibližně 1 % emulgátoru. Emulgátory jsou povrchově aktivní látky, jako jsou alkylsulfonáty, alkylsulfáty nebo amonné soli mastných kyselin. Použité iniciátory jsou ve vodě rozpustné a přidávají se v množství od 0,1 do 1 %. Na dně

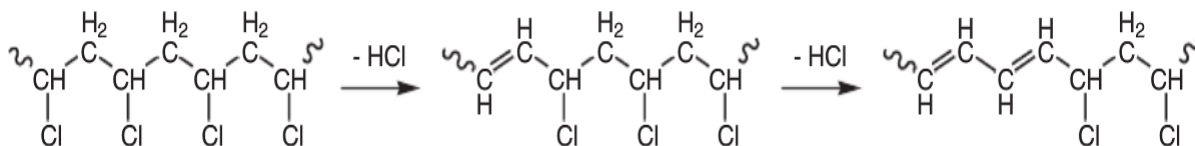
reaktoru, v němž postupně prochází polymerační směs, se plynule odebírá latex. Tento polymerní latex se po přidání stabilizátoru dále zpracovává rozprašováním v horkém vzduchu. Výsledkem je bílý prášek o velikosti částic od 1 do 2  $\mu\text{m}$ . Zmíněné emulgátory zůstávají v PVC i po sušení a působí jako externí mazivo. Během polymerace se udržuje optimální pH, které ovlivňuje rychlost rozkladu iniciátoru, rychlost polymerace a také stálost emulze [3].

### 1.1.2.3 Bloková polymerace

PVC vzniklé blokovou heterogenní polymerací obsahuje nejméně nečistot, avšak největší problém této přípravy je odvod reakčního tepla. Získává se polymer, který není ve svém monomeru rozpustný. Polymerace je dvoustupňová, kdy v prvním kroku ve vertikálním autoklávu dochází ke konverzi až do 10-20 %, taky označována jako polymerace do mrtvého bodu. Pro zajištění tohoto rozsahu konverze se používají speciální iniciátory. V dalším kroku se ještě kapalná směs převede do horizontálního autoklávu, kde se polymeruje do konverze 80 až 85 %. Pro nízký obsah monomeru v produktu musí docházet k intenzivnímu odplynění, ke kterému dochází přímo v autoklávu. Takto získané PVC má vysokou sypanou hustotu a pórovitost a také úzkou distribuci velikosti zrn [3,10].

### 1.1.3 Tepelná degradace PVC

Během tepelného namáhání PVC dochází k podstatným chemickým změnám již během krátkého časového úseku. Tyto chemické změny se mohou začít projevovat už při 100 °C. Mezi hlavní příčiny nestabilit patří nepravidelně rozvětvené struktury obsahující terciální (labilní) atom chloru a také vnitřní nenasycené struktury. Místo, kde dochází k odštěpení nízkomolekulárního produktu HCl a vzniku dvojné vazby mezi atomy uhlíku, se nazývá iniciační místo degradace [8].



Obrázek 3. Schéma odštěpení HCl z PVC, čímž se získá polyenové sekvence [11].

Důvodem vzniku polyenové sekvence neboli konjugovaného systému dvojných vazeb je uvolněná molekula HCl, která aktivuje odštěpení další molekuly HCl a tato reakce bez zásahu stabilizátoru pokračuje tzv. zipovým mechanismem (viz Obrázek 3).

Tepelná degradace PVC se vizuálně projevuje změnou barvy od žluté přes oranžovou, červenou, hnědou až po černou [8].

#### 1.1.4 Aplikace PVC

Příčinou velkého rozmachu PVC v mnoha odvětvích jsou jeho výborné vlastnosti, poměrně nízká cena a široké možnosti zpracování [12].

- *PVC ve stavebnictví*

PVC se v tomto sektoru často používá jako náhrada tradičních materiálů - dřevo, kov, beton apod.. Další jeho výhodou, která zde nalezne uplatnění je jeho samozhášivost, ale také pevnost, tuhost a relativně nízká váha. Konkrétní využití PVC jsou například okenní či dveřní profily, trubky, potrubní systémy a izolace kabelů. Jedna z hlavních aplikací ve stavebnictví jsou podlahoviny, hydroizolační střešní fólie, lišty, obklady, jak je vidět na Obrázku 4. [12].



Obrázek 4. PVC podlahovina, trubka z neměkčenného PVC [13,14].

- *PVC ve zdravotnictví*

Přibližně 25 % všech plastových lékařských produktů je vyrobeno z PVC. Je zde využívána jeho vynikající pevnost, bezpečnost, houževnatost a také vysoká transparentnost. Mezi nejčastější výrobky se řadí zdravotní rukavice, inhalační masky, katétry, krevní vaky, injekční stříkačky a mnoho dalších [9,15].

- *PVC v automobilovém průmyslu*

Nátěry podvozků proti abrazi a korozi, izolace kabelových svazků, palubní desky, výplně dveří, těsnící proužky, nátěry nebo ochranné lišty – to vše představuje aplikace PVC v dopravním odvětví. Přínosem tohoto polymeru spočívá v životnosti, variabilitě interiéro-



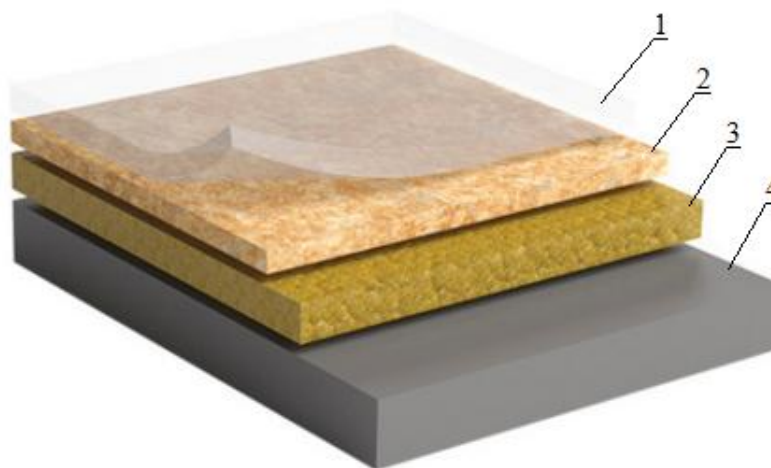
vých prvků, snížení hmotnosti dopravního prostředku a v neposlední řadě v redukci cenových výdajů [12].

- *PVC obaly a ostatní aplikace*

PVC se řadí mezi nejstarší používané obalové materiály z plastu, které se využívají jak na balení spotřebního zboží, tak i na balení potravin. Dalším využitím PVC je oděvní odvětví, kde se uplatňuje jako nepromokavý systém, například pláštěnky či out-doorové a ochranné oděvy [12].

### 1.1.5 Vícevrstvé PVC podlahoviny

Heterogenní podlahoviny se skládají často ze tří vrstev a odlišují se od sebe složením nebo provedením. Tloušťka nášlapné (užitné) vrstvy určuje stupeň zátěže podlahové krytiny. Na Obrázku 5. je zobrazena skladba podlahoviny, avšak nejsvrchnější část se už nezapočítává mezi vrstvy, jelikož jde o povrchovou úpravu pro zvýšení odolnosti proti opotřebení. Mezi výhody těchto typů podlahovin patří ekonomická stránka, snadná údržba, bohatý výběr dekorů.

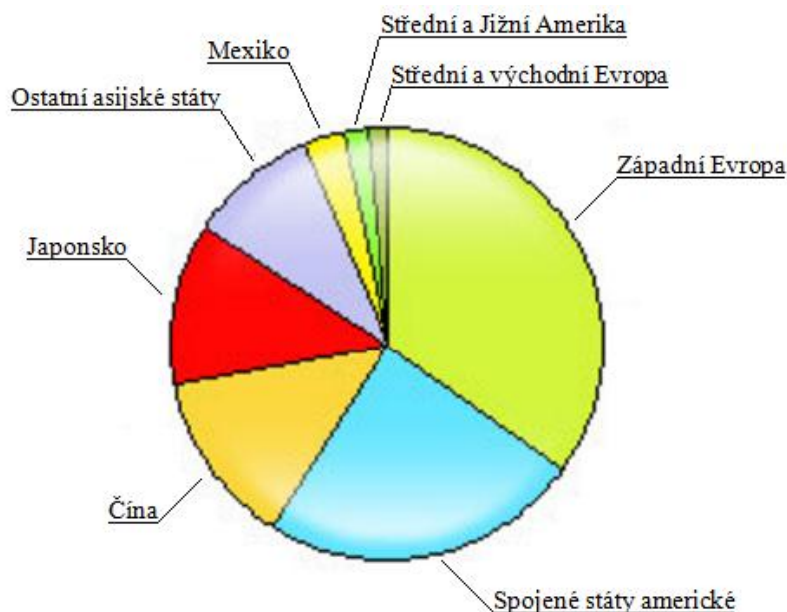


Obrázek 5. Řez výrobkem: 1 – PUR povrchová úprava, 2 – nášlapná vrstva s dekorem, 3 – podkladní probarvená vrstva, 4 – spodní vrstva [13].

Spodní neboli izolační vrstva plní funkci ochrannou. Měla by být odolná vůči vodě, plynům a také mít tepelně – izolační vlastnosti. Možnou variantou složení této vrstvy je směs PVC/PVB s vyšším množstvím minerálního plniva.

## 1.2 Polyvinylbutyral (PVB)

Polyvinylbutyral se z materiálového hlediska klasifikuje jako termoplastický polymer a spadá do skupiny polyvinylacetalů. Z této skupiny je PVB nejpoužívanějším polymerem a tvoří 90 % celkové světové produkce. Na Obrázku 6. můžeme vidět celkovou spotřebu PVB za rok 2012 ve světě.



Obrázek 6. Světová spotřeba PVB za rok 2012 [16].

Tento polymer pro své pozoruhodné vlastnosti našel vysoké uplatnění nejen ve výrobě automobilových bezpečnostních skel, ale také ve stavebnictví jako aplikace bezpečnostních skel v mrakodrapech, ve skleněných schodištích, zábradlích a výlohách. V roce 1938 byl poprvé udělen patent za vrstvené bezpečnostní sklo s použitím měkčeného PVB [17,18].

### 1.2.1 Základní vlastnosti PVB

PVB je bílý amorfni prášek, jehož struktura je převážně lineární. Jeho vlastnosti ovlivňuje přítomnost acetalových skupin, jelikož s rostoucím obsahem těchto skupin se zvyšuje flexibilita, odolnost proti vodě, ale klesá teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) a viskozita. Je rozpustný v etanolu, THF, ketonech a dalších semi-polárních rozpouštědlech. Stupeň rozpustnosti PVB je závislý na obsahu -OH skupin v polymerním řetězci a na molekulové hmotnosti [19].

Společnosti zabývající se produkcí PVB dodávají na trh různé třídy tohoto materiálu, které se vyznačují širokou škálou fyzikálních a chemických vlastností. Mezi nejvýznamnější



Výsledný produkt PVB, jehož strukturu vidíme na Obrázku 8, je složen z nahodilých funkčních skupin v různém procentuálním zastoupení. Seskupení těchto charakteristických skupin je dán výrobcem, avšak obvykle bývá následující: [3]

- *acetalové (butyralové) jednotky 65 – 78 %;*
- *vinyalkoholové jednotky 13 - 25 %;*
- *vinylacetátové jednotky do 3 %.*

Zastoupení těchto jednotek v PVB významně ovlivňuje jeho vlastnosti. Celkově však lze říci, že v průmyslu se převážně vyrábí dva typy PVB, a to s vysokým obsahem vinyalkoholových jednotek (cca 17 – 25 %) nebo s nízkým obsahem vinyalkoholových jednotek (cca 11 – 14 %) [22].

### 1.2.3 Aplikace PVB

PVB je univerzální materiál, který nachází své uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích. Vysokou roli zde hraje viskozita, která následně ovlivňuje konkrétní využití tohoto polymeru. Níže jsou uvedené hlavní oblasti, kde je možné PVB použít [23].

- *Tiskařské barvy*

Už delší dobu se využívají nízkoviskózní typy PVB při výrobě flexografických a hlubotiskových tiskařských barev. Jejich hlavním úkolem je zvýšit flexibilitu, houževnatost a adhezi celého systému. Tento systém je vhodný pro tisk na fólie z různých materiálů, jako jsou polyolefiny, polyestery, polyamidy, celulóza a také i kov. Tato různorodost materiálů je způsobena vynikající adhezí PVB k anorganickým, ale také i k organickým substrátům. Oblast použití těchto barev je ve větší míře v potravinářském průmyslu, následně pak ve farmaceutickém a chemickém průmyslu [22-24].

- *Ochranné nátěry, vypalovací laky a reaktivní nátěrové hmoty*

Ochranné nátěry na bázi nízko-viskózního PVB zlepšují přilnavost k železu, oceli, hliníku a dalším lehkým kovům a vykazují antikorozi ochranu, která by měla vydržet po dobu 3 měsíců až 1 roku [22-24].

Vypalovací laky se vyznačují vynikající chemickou a mechanickou odolností, jejichž základem je středně-viskózní PVB s kombinací fenolformaldehydových, melaminoformaldehydových či močovinoformaldehydových pryskyřic. Používá se k docílení lesklých, na vzduchu schnoucích a vysoce adhezivních svrchních nátěrů [22-24].

Reaktivní nátěrové hmoty poskytují dočasnou ochranu proti korozi a vytváří mezivrstvu, která podporuje adhezi mezi substrátem (kovem) a následným nátěrem. Tato mezivrstva je tvořena z PVB, antikoročního pigmentu a kyseliny fosforečné [22-24].

- *Lepidla*

Lepidla obsahující PVB zlepšují reologické vlastnosti a vykazují vynikající pevnost spojů s přidavkem epoxidových nebo fenolformaldehydových pryskyřic. Tyto typy spojovacích materiálů slouží k lepení kovů, dřeva, pryží nebo dřeva [23,25,26].

- *Bezpečnostní vrstvené sklo (VBS)*

Pojem bezpečnostní sklo znamená, že při rozbití se sklo nerozsype, ale zůstane pohromadě bez uvolnění střepin či větších kusů skla. Tato pozoruhodná vlastnost je způsobena PVB fólií, která jako jediná dovede slepit pomocí speciální technologie dvě skla navzájem se zachováním výborných optických i požadovaných mechanických vlastností laminátů. Tímto vznikne vrstvené bezpečnostní sklo (VBS), které je složeno ze dvou vrstev skla, mezi nimiž je PVB fólie. Jeho hlavní aplikací je automobilový průmysl a v některých případech i ve stavebnictví [17].

#### **1.2.4 Zdroje PVB fólií recyklátů**

Mezi nejvýznamnější světové společnosti, které ročně produkují tisíce tun PVB fólií určených pro VBS v automobilovém či v menší míře stavebnímu použití, patří Solutia, DuPont, Sekisui a Kuraray. Z této produkce následně vzniká odpad, jehož existence se člení do tří úrovní: [17]

- vznik při samotné výrobě fólií, jako nevyhovující materiál;
- vznik při výrobě VBS, odřezky neboli trim;
- vznik při recyklaci použitých VBS.

#### **Odpad vzniklý ze samotné výroby**

Tento druh PVB materiálů můžeme do značné míry hodnotit jako jeden z nejčistších z celé škály recyklátů. Lze jej dále dělit na odpady, u nichž došlo ke kontaminaci s prachovými částicemi nebo špatně dispergovanými složkami ve fólii, z nichž ku příkladu můžeme zmínit změkčovadlo, stabilizátory, přídavky pro nastavení adheze, pigmenty a další prvky tvořící celý systém. Míra znečištění se zpravidla důkladně hodnotí a v mnoha případech se v menším množství přimíchává k čistému materiálu, avšak musí být zachovány specifické optické vlastnosti vyráběné fólie [17].

Dalším možným odpadním materiálem, který se drtí a následně vrací do vytlačovacího procesu, jsou okraje vytlačované fólie. Tyto okraje je třeba odřezávat z důvodu neodpovídajícím jakostním normám, jelikož při extruzi dochází na krajích fólie k nadměrné relaxaci a vytváří se tloušťková nestabilita [17].

Jiným typem odpadního produktu jsou role, vzniklé kontinuálním vytlačováním materiálu při změně receptury, tudíž tento materiál je velmi čistý, avšak nevhodný pro komerční aplikaci vzhledem k různé skladbě vstupních surovin a následně jejich vlastnostem [17].

### **Trim**

PVB fólie je vysoce elastická a má tendenci se smršťovat. To je důvod, proč se při výrobě VBS vkládá do skla větší plocha fólie, než představuje plocha skla. Pokud by se fólie odřezala přesně na hraně skla před částečnou fixací, došlo by při následné tepelné úpravě k zajetí fólie do skla a na okrajích by se vytvořily viditelné nedokonalosti, které kvalitativně nejsou akceptovatelné. Proto tedy dochází k odřezání přesahu fólie až po prvním fixačním kroku. Nicméně tyto odřezky tzv. trim je třeba likvidovat, tudíž tento materiál můžeme označit jako dopad (Obrázek 9) [17].



Obrázek 9. Trim z PVB fólií.

Ořezy fólií z vrstevnatých předlaminovaných skel se pohybují v rozpětí 1 -20 cm, dle typu a geometrie laminovaného skla a tvaru připraveného přířezu PVB fólie. Podle současné technologie výroby se množství vznikajícího trimu při výrobě automobilových skel pohybuje přibližně od 7 do 10 % z celkového množství zpracované fólie. Množství čistého trimu, určeného k recyklaci, závisí tedy na počtu vyrobených nových a náhradních VBS.

Z čehož plyne při roční výrobě 15 milionů aut v Evropě, že kapacita trimu pro recyklaci dosahuje 1,5 až 2 tisícům tun [17].

V neposlední řadě vzniká trim i při výrobě VBS pro architektonickou oblast, avšak jeho množství zde není příliš velké. Důvodem je menší tloušťka používané PVB fólie a kontaminace tohoto trimu sklem při ořezávání vrstvených skel [17].

### **Rekuperované fólie z automobilových skel**

Snahou dnešní doby je zpravidla všechny výrobky, které splnily svůj účel nebo došlo k jejich znehodnocení, znovu využít jako druhotnou surovinu. Tak tomu je i u automobilových vozidel, u nichž dochází k demontování jednotlivých dílů a na základě jejich poškození dochází k opětovnému využití v různých aplikacích. Povinnost recyklovat se vztahuje i na přední automobilová skla vyrobená vrstvením skla s PVB fólií (Obrázek 10) [17].



Obrázek 10. Rekuperované PVB fólie z VBS.

Na trhu jsou již firmy, které se touto problematikou zabývají. Všechny současné procesy recyklace produkují dobrou kvalitu skleněných odpadů, využívané opětovně ve sklářském průmyslu. Nicméně, oddělené PVB fólie obsahují vysoké množství skla, vody a nejednotnost barevného odstínů, což pro znovu použití pro výrobu VBS je zatím nevyhovující a tento odpad většinou končí na skládkách, neboť z důvodu vysokého obsahu zejména skla jej není možné spalovat. Příčinou vysokého obsahu skla v PVB fólii po separaci je vysoká adheze PVB fólie ke sklu v důsledku výskytu vodíkových můstků [17].

### 1.2.5 Rekuperace VBS a možnost využití jeho PVB recyklátu

K recyklaci skla z VBS lze využít dvou metod separace skla od PVB.

- *Suchý způsob*

Principem suchého způsobu separace je mechanické stírání skla z fólie. V České Republice se tímto způsobem separace zabývá například firma Sklopan Teplice, avšak první firmou, která začala požívat tuto technologii, byla firma ZIPPE Industrielanlage. Výsledkem této metody separace je pouze čisté sklo. PVB fólie je natolik znečištěná zbytky skla, že je nutno ji vyvážet na skládky [17].

- *Mokrý způsob*

Přijatelnějším a jediným řešením pro oddělení PVB fólie od skla s následně relativně dobrou kvalitou obou materiálů je mokrý způsob separace. Kdy dochází k efektnějšímu odstranění či odplavení skelných střepů, jelikož spojení působení vody se zvyšující se teplotou dochází k rušivému účinku vodíkových vazeb. Tyto vazby, jak už bylo zmíněno, jsou zodpovědné za velikost adhezivního spoje mezi zbytkovými -OH skupinami na polymerním řetězci a polárním sklem [17].

Je třeba brát v potaz, že při vyšším obsahu vody má PVB zásadně odlišné mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Voda zde působí jako změkčovadlo, čili oddaluje molekuly od sebe, což vyvolává dočasné zbledání fólií a také dochází ke snížení její pevnosti v tahu.

Jedním z možných návrhů pro recyklaci těchto separovaných fólií je míchání s jiným polymerem, který má podobné vlastnosti jako PVB. Již v mnoha literaturách bylo zmíněné míchání PVC s PVB, jelikož tyto dva polymery splňují podmínku pro podobnost jejich vlastností. Častou aplikací PVC jsou podlahoviny nebo hydroizolační fólie, z čehož plyne, že i zde by byla možnost využití směsi PVC s recyklovaným PVB, za účelem snížení nákladů pro PVC a rovněž snížení skládkování PVB.



## 2 PLNIVA

Plniva jsou zpravidla tuhé látky používané ve formě prášku nebo krátkých vláken. Za účelem snížení prašivosti a umožnění automatického navažování se prášková plniva stále častěji granulují. Plniva jsou důležité přísady, které významně ovlivňují vlastnosti směsí a ve větším měřítku vlastnosti výsledného produktu, jenž máme možnost volbou kvality a kvantity plniva upravovat. Přidáním plniva do polymerní matrice, která představuje spojitou fázi celého systému, vznikne kompozit. Kompozitem tedy můžeme nazývat heterogenní směs dvou i více homogenních fází, jejichž fyzikální vlastnosti jsou odlišné, avšak dohromady vytváří vlastnosti, které by jednotlivě neměly [27,28].

Široká škála plniv ovlivňuje složitost jejich rozdělení. Avšak často jsou rozdělována do kategorií podle jejich chemického složení, morfologie či zdroje. Nicméně neexistuje systém, který by jednoznačně určil jednotlivé kategorie, protože ty se navzájem více či méně překrývají. Zde je uvedené jedno z možných rozdělení, které je založené na jejich funkci:

- *Aktivní* – slouží k pozitivní modifikaci vlastností
- *Neaktivní* – slouží ke snížení ceny

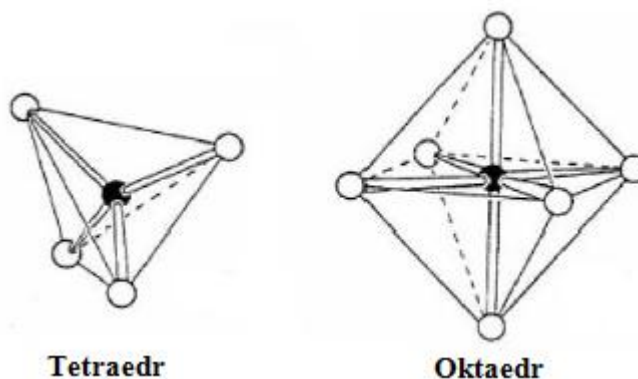
V závislosti na zmíněném rozdělení, ale i v obecné míře lze říci, že plnivy je možné zlepšovat mechanické vlastnosti materiálu, jako je pevnost, odolnost vůči oděru, houževnatost nebo tvrdost. Dále také roste odolnost vůči teplu, ohni, korozi a v neposlední řadě dochází v mnoha případech ke snížení ceny. Velkou roli zde hraje velikost částic, jelikož ve většině případů platí, že čím menší jsou částice plniva, tím lepší jsou výsledné vlastnosti. Tvar a velikost částic jsou různé, mohou mít tvar kulový, krychlový, fibrilární a velikost od několika nanometru až po milimetry [27,28].

### 2.1 Jílová plniva

Jílová plniva patří do skupiny minerálů s mimořádnými vlastnostmi a vyznačují se rozmanitou strukturou, složením a tvarem, podle nichž je možné je dělit do různých kategorií. Patří mezi nejrozšířenější minerály a jsou významnou složkou půdního horizontu [29-31].

Hlavní složkou jílových plniv jsou fylosilikáty, jejichž krystalickou vrstevnatou strukturu tvoří nejenom tetraedr neboli čtyřstěn, ale také oktaedr, jehož stěny tvoří osm stejných rovnostranných trojúhelníků. Tyto trojrozměrné útvary (viz Obrázek 11) jsou tvořené

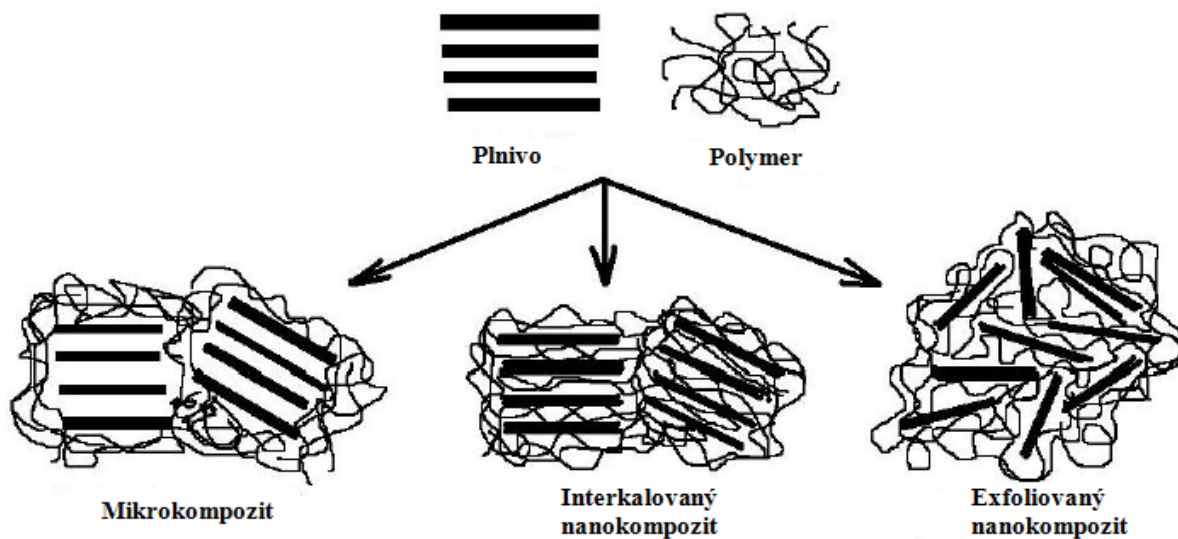
kationty a anionty, jejichž vzájemné spojení je provázané přes „kyslíkové můstky“. Nesdílené atomy kyslíku jsou ve formě -OH skupin. Tetraedry a oktaedry se spojují v různé druhy sítí, které následně tvoří vrstvy jílu. Představitelem první skupiny je kaolín, jehož vrstvy jsou tvořené čtyřstěnem a osmistěnem v poměru 1:1. Další skupinou minerálů, jejichž vrstvy jsou složeny z dvou sítí tetraedrů a oktaedrem, což představuje poměr 2:1, jsou montmorillonity [29-31].



Obrázek 11. Trojrozměrné útvary tvořící strukturu fylosilikátů [31].

Pomocí elektrostatických a Van der Waalsových sil jsou k sobě přitahovány jednotlivé vrstvy. Vzdálenost mezi těmito vrstvami je různá v závislosti na stupni hydratace, na hustotě náboje na jednotlivých vrstvách a také na poloměru vzdálenosti kationtů, které se nachází v mezivrstevném prostoru [29-31].

Nejčastější klasifikací struktury polymer/jíl je podle úrovně interkalace a exfoliace polymerních řetězců v mezivrstevném prostoru plniva (Obrázek 12).



Obrázek 12. Schéma struktury kompozitů s jílovým plnivem [32].

- *Fázově oddělená struktura*

Pokud je nemodifikované anorganické plnivo (jíl) v kontaktu s organickým polymerem nedochází k jeho interkalaci. Jíl se v polymerní matrici rozptýlí ve formě agregátu či částic, takže polymerní řetězec nevstupuje do mezivrstevního prostoru plniva. Tento materiál se tedy označuje jako kompozit nebo mikrokompozit [33].

- *Interkalovaná struktura*

Principem interkalace je snižování elektrostatických sil v intersticiálních prostorech jílového materiálu vlivem přítomnosti polymerních řetězců, avšak periodicita vrstev se nemění. Důvodem pronikání polymerního řetězce mezi jednotlivé vrstvy jílu je jeho chemická nebo fyzikální úprava struktury neboli modifikace [33].

- *Exfoliovaná struktura*

Při exfoliaci dochází k úplnému oddělení jednotlivých vrstev jílu a následně jejich rozptýlení po celé ploše polymerní matrice. Tato struktura představuje nejlepší vlastnosti polymerních nanokompozitů, neboť míra disperze a distribuce plniva polymerní matrici je rovnoměrná [33].

### 2.1.1 Montmorillonit (MMT)

MMT má minerální původ a patří do skupiny dioktaedrických smektitů, jež se řadí mezi fylosilikáty. Obecně MMT je jeden z nejpoužívanějších vrstevnatých jílových plniv. Jeho chemickým vzorcem je  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , v podstatě jde o směs siliky a oxidu hlinitého, tedy tetraedru a oktaedrů jako dvou hlavních jednotek, které tvoří uspořádání 2:1. Jejich velikost nepohybuje v řádu nanometrů [27,34,35].

Pro uplatnění MMT jako nanoplivo v polymerním odvětví, musí dojít k jeho modifikaci. Často využívanou fyzikální úpravou je ion-výměnná metoda, která slouží k výměně mezi vrstvených iontů a zvětšení prostoru mezi jednotlivými vrstvami. Cílem je zajistit lepší mísitelnost s polymerem a rovněž zlepšit jeho disperzi v polymerním materiálu. Velkou výhodou MMT jsou jeho bariérové vlastnosti, jelikož při jeho aplikaci v polymerním materiálu dochází ke snížení plynopropustnosti a také je často používán pro svoji vysokou povrchovou plochu, která následně zaručuje lepší fyzikální vlastnosti. [27,34,35].

Mezi nejznámější komerční typ se řadí Cloisite, který se mnohdy používá jako aditivum do plastů pro zlepšení jejich fyzikálních a mechanických vlastností a krom toho i jako retardér hoření [27,34,35].

Konečné vlastnosti PVC míchané s nanoplnivými, což ve výsledku tvoří nanokompozit, jsou závislé na typu, koncentraci plniva a stupni dispergace [36].

## 2.2 Uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ )

Uhličitan vápenatý (vápenec) je bílý krystalický prášek nerozpustný ve vodě, existující v mnoho polymorfních modifikací. V přírodě se vyskytuje z velké části jako minerál (kalcit a aragonit). Kalcit vzniká z organického původu jako usazenina a aragonit se vylučuje z roztoků za vyšších teplot nebo v přítomnosti síranu, ale také je možné ho nalézt ve schránkách měkkýšů. Uhličitan vápenatý se připravuje i synteticky, jako další modifikace zvaná vaterit. Je to metastabilní hexagonální modifikace krystalizující za atmosférického tlaku a normální teploty [37,38].

### 2.2.1 Výroba $\text{CaCO}_3$

Výroba uhličitanu vápenatého jako plnivo probíhá dvěma rozdílnými způsoby na základě jejich původu.

- *Syntetické srážení  $\text{CaCO}_3$*

Syntetický srážený  $\text{CaCO}_3$  se vyrábí srážením  $\text{Ca(OH)}_2$  oxidem uhličitým. Nejdříve dochází k pálení vápence a poté k hašení na  $\text{Ca(OH)}_2$ . Vzniklý  $\text{Ca(OH)}_2$  představující strukturu „kaše“ se rozpouští, filtruje a pomocí  $\text{CO}_2$  se usazuje. Kontrola usazování je klíčový faktor, který ovlivňuje [37,38]:

- vznik kalcitu či aragonitu,
- velikost krystalů (mnohdy méně než  $0,1 \mu\text{m}$ ),
- velikost částic (spojené krystaly jsou často větší než  $1 \mu\text{m}$ ).

Poslední fáze procesu výroby sráženého  $\text{CaCO}_3$  je sušení a de-aglomerace. Srážený uhličitan vápenatý patří mezi částicová plniva, která mají menší účinek ztužení než plniva vrstevnatá a vláknitá [37,38].

- *(Mikro)mletí vápence*

Technologie výroby spočívá v mletí přírodního materiálu mokřím či suchým způsobem. Při výrobě suchou cestou dochází k mletí částic na velikost cca od 5 do  $100 \mu\text{m}$ . U mokré cesty je velikost částic nižší než  $5 \mu\text{m}$ . Sleduje se zde chemická čistota, která je ovlivněna použitým vápencem. Dalším pozorovaným požadavkem je obsah vlhkosti, kdy voda je chemicky vázaná na nečistoty a odstraňuje se ohřevem až nad  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vliv vlhkosti

v plnivu je nežádoucí jev, který může způsobit unikání páry při teplotním zpracování plastů a následně k jejich defektům [37,38].

V mnoha případech dochází k ošetření povrchu  $\text{CaCO}_3$  pomocí kyseliny stearové, což vede k zlepšení výsledných vlastností v procesních podmínkách, ale také u mechanických vlastností [37,38].

### 2.2.2 Použití $\text{CaCO}_3$

Pro různé obory aplikace jsou často smluvně požadovány některé další kvalitativní vlastnosti jako adsorpční schopnost, smáčecí schopnost, abrazivita, chemická a tepelná stálost.

$\text{CaCO}_3$  tvoří přibližně 65 % celkové spotřeby plniv v plastech, roční spotřeba je okolo 6 mil. tun. Oblíbenost vápence vznikla díky jeho variabilitě použití. Levné typy se využívají pro snížení ceny plastu a dražší typy, s jemnějšími částicemi, se používají pro modifikaci procesních i užitných vlastností. Toto plnivo se často přidává do PVC, kde jehož úkolem je zvýšit tuhost a flexibilitu. Díky své bělosti je možné ho použít i jako pigment, který je srovnatelný s  $\text{TiO}_2$ , avšak levnější [37 - 40].

Konkrétní aplikace  $\text{CaCO}_3$  jsou například PVC podlahoviny, kde se mnohdy využívá jeho hrubých a zároveň levných částic především pro snížení ceny a zvýšení hmotnosti. Rovněž se používá syntetická verze pro vyšší odolnost vůči opotřebením. Dále taky PVC trubky, hadice, profily z tvrdého PVC, kde jemné částice  $\text{CaCO}_3$  zvyšují rázovou houževnatost [38-40].

V polymerních materiálech, konkrétně v PVC, se  $\text{CaCO}_3$  v nano velikostech mnohdy používá pro svou schopnost omezení tvorby plynného chlorovodíku při tepelné degradaci PVC, tedy redukuje jeho emise do ovzduší a zvyšuje odolnost proti hoření a tepelnou stabilitu kompozitních PVC materiálů [38, 40]. Nicméně příprava PVC kompozitů s  $\text{CaCO}_3$  je někdy složitý úkol, zejména v důsledku silné tendence aglomerace  $\text{CaCO}_3$  nanočástic [41].

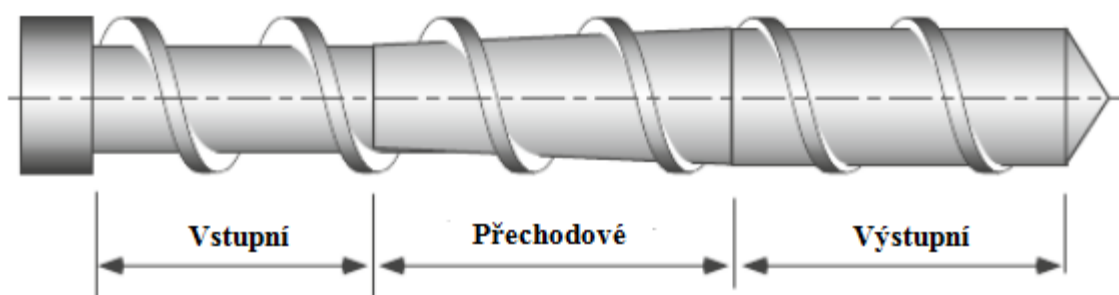
## 3 MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ

### 3.1 Vytlačování

Vytlačování je technologický proces patřící mezi jednoduché způsoby tváření materiálu, kdy dochází ke kontinuálnímu vytlačování taveniny za určitého tlaku přes profilový otvor do volného prostoru. Extruder neboli vytlačovací stroj (VS) je bezesporu jeden z nejdůležitějších strojních zařízení ve zpracovatelském průmyslu pro výrobu plastů. Vytlačovací stroje se dělí na diskové, pístové, válcové a šnekové. Poslední zmíněný VS je většinou nejpoužívanější typem, který se následně rozlišuje podle počtu šneků. Zpravidla šnek je velmi důležitým článkem ve vytlačovacím stroji. Pro každý materiál by měl být jiný typ šneku. Při vytlačování PVC dochází k uvolňování kyseliny chlorovodíkové a z tohoto důvodu musí být šnek opatřen antikoročním materiálem, jinak by došlo k jeho zrezavění [42].

#### 3.1.1 Jednošnekový VS

Jednošnekové extrudery jsou nejdůležitějším typem vytlačovacích strojů používaných v polymerním odvětví. Mezi jeho hlavní výhody patří relativně nízké náklady, jednoduchá konstrukce, mechanická odolnost a příznivý poměr mezi výkonem a cenou. Šnek konvečního VS má tři geometricky různé části (pásma), které jsou zobrazené na Obrázku 13 [42].



Obrázek 13. Geometrie konvečního vytlačovacího šneku [43].

Tato geometrie mnohdy označována jako jednostupňová odkazuje na skutečnost, že se zde vyskytuje jen jedna kompresní sekce, a to i přesto, že šnek má tři různé geometrické části. První pásmo, označováno jako vstupní či plnicí pásmo, má obecně hluboké kanálky a materiál je zde převážně v tuhém stavu. Poslední částí neboli výstupní zóna má obvykle mělké kanálky. Materiál v této části by měl být už v roztaveném stavu. Spojovací jednotkou zmíněných zón je zóna tzv. přechodová či kompresní. Ve většině případů se hloubka

kanálek lineárně snižuje, což způsobuje stlačení a roztavení materiálu. Proto, aby VS správně fungoval, musí tavení materiálů začínat a také končit v této zóně [42].

Velikost VS se obecně vyjadřuje jako poměr účinné délky šneku k jeho průměru tzv. L/D. Typický L/D poměr je v rozmezí od 20 do 30 a je vhodný pro zpracování termoplastů. Extrudery používané pro materiály, u kterých dochází k extrakci těkavých látek, je poměr L/D vyšší. Tyto extrahované (migrované) látky jsou nízkomolekulární změkčovadla či voda, zde je nutné použít vývěvu s pod tlakem a speciální typ šneku s evakuační zónou. Právě extruze s evakuační zónou je typická pro PVC (změkčovadla), ale především pro PVB, který krom změkčovadel téměř vždy obsahuje absorbovanou vodu (je hydroscopický) [42].

Základní operace, jak už bylo řečeno, jsou rozděleny do tří základních zón. Avšak nejdříve z násypky dochází vlivem gravitace k plnění vstupního pásma. Obvykle je materiál ve formě prášku, granulí či regranulátů. Ve vstupním pásmu dochází k dopravě tuhého materiálu působením vyššího tření na válci než na šneku, kdy zdrsňený nebo drážkovaný válec je stacionární a leštěný šnek se otáčí. Tyto třecí síly jsou zodpovědné za dopravu materiálu směrem dopředu, alespoň tak dlouho, dokud se materiál nezačne tavit [42].

V přechodovém pásmu roste podíl roztaveného materiálu vlivem přesahu teploty tání materiálu, což je následkem ohřevu od stěny válce a přeměna disipačního tepla. V okamžiku, kdy je roztavený veškerý materiál, by měla začínat výstupní zóna [42].

V poslední zóně dochází k dopravě taveniny a zároveň k homogenizaci. Výsledný tvar výrobku určuje vytlačovací hlava [42].

Obecně je mnoho typů VS, lišící se konstrukcí v důsledku typu použitého materiálu, například VS přímo pro kaučuky nebo VS zaopatřené míchacím elementem, což je často aplikováno pro PVC granuláty [42].

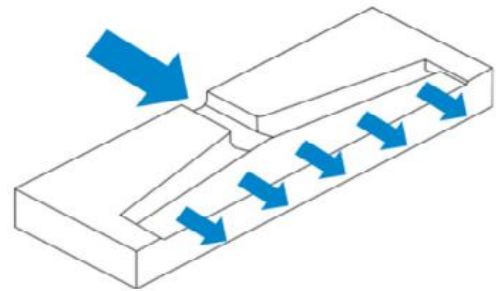
### 3.1.2 Dvoušnekový VS

Rozmanitost dvoušnekových VS je vysoká, jedná se o rozdíly v konstrukci, principu činnosti a oblasti použití. Je proto obtížné obecně popsat dvoušnekové extrudery. Rozdíly mezi jednotlivými dvoušnekovými VS jsou podstatně větší než rozdíly mezi jednošnekovými VS, jelikož dvoušneková konstrukce podstatně zvyšuje počet navrhovaných proměnných, jako je například směr otáčení [42].

- *Protiběžné* - nedochází zde ve vysoké míře k výměně materiálu, tudíž je zde menší hnětací výkon.
- *Stejnoběžné* - je zde vyšší výměna hmoty mezi komorami, takže dochází k vyššímu hnětacímu výkonu.

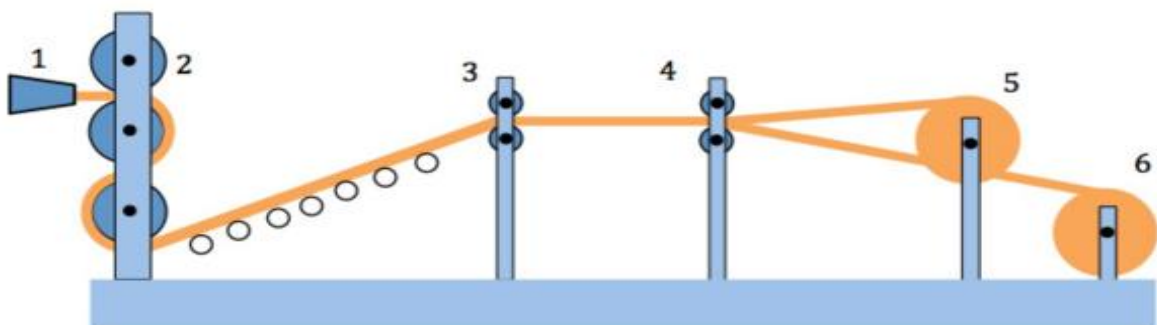
Mezi výhody dvoušnekového VS patří rychlejší a dokonalejší tavení materiálu, díky tomu je možné použít VS s kratšími šneky a také je zde menší problém s usazováním materiálu. Jsou vhodné pro homogenizaci regenerátů a především plniv, ale i pro materiály získávané z několika složek míchané přímo v extruderu (PVC – směsi). Krom těchto dvou typů VS existují rovněž vícešnekové VS [42].

Tvar výrobku určuje konstrukce vytláčovací hlavy. V případě výroby desek, fólií (podlahovin, hydroizolačních fólií) se většinou využívá širokoštěrbinové hlavy (viz Obrázek 14.)



Obrázek 14. Širokoštěrbinová hlava [43].

Úkolem této vytláčovací hlavy je dopravit taveninu do výstupního otvoru v celé šířce fólie rovnoměrně a zajistit všude stejnou rychlost tečení. Nestejnou tloušťku fólie či desky způsobuje při vytláčování nestabilita procesu a změny viskozity. Pro kompenzaci nerovnoměrnosti procesu je vytláčovací hlava opatřena speciálními šrouby, které regulují tloušťku výstupní štěrbiny [42,43].



Obrázek 15. Zjednodušené schéma linky pro výrobu fólií. 1 – vytláčovací hlava, 2 – válcovací část, 3 – odtah, 4 – podélný ořez, 5 – navíjení fólie, 6 – navíjení ořezu [43].



Zpravidla konečnou fází procesu vytlačování fólií je chlazení, tvorba dezénů, podélné ořezy a různé dekorační úkony. Zjednodušené schéma výrobní linky pro vytlačování fólií můžeme vidět na Obrázku 15.

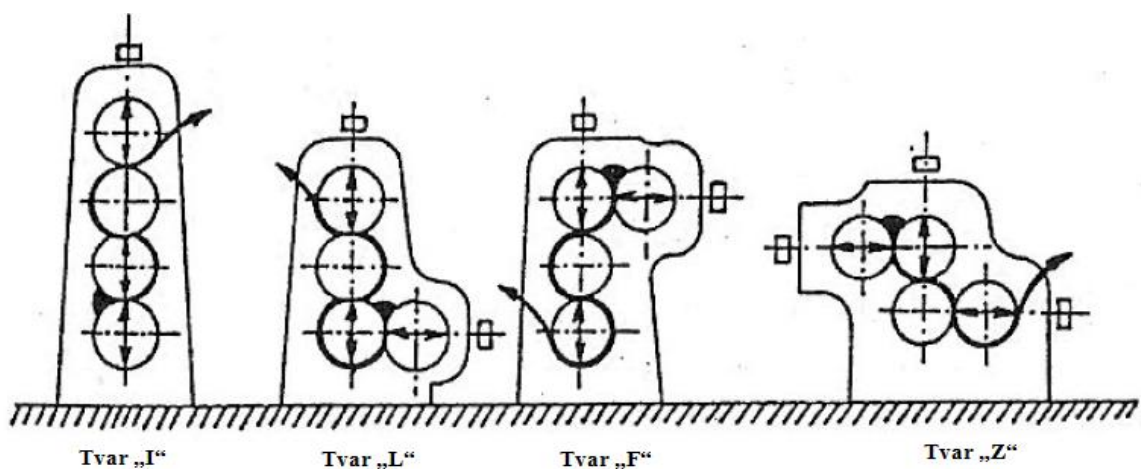
### 3.2 Válcování

Válcování nebo kalandrování má význam při výrobě fólií, podlahovin, koženek a u nanášení polymeru na textilní základ. Je to technologický způsob zpracování některých termoplastů, především PVC, ale také i kaučuků. Základem je kalandr, který je tvořený nejčastěji čtyřmi válci, z nichž první dva tvoří štěrbinu, do nichž se dávkuje obvykle předem zamíchaný materiál. Mezera mezi válci a rozdíl v obvodových rychlostech válců (skluz) ovlivňují intenzitu válcování. S rostoucím počtem štěrbin, kde ústí materiál, se také zvyšuje kvalita vyráběné fólie. [43,44].

Kalandrovací linky jsou z finančního hlediska jedny z nejdražších zařízení ve zpracovatelském průmyslu, avšak je zde v porovnání s jinými technologiemi zpracování plastů menší tepelné namáhání plastu a proto jsou vhodné pro přípravu fólií z PVC, popřípadě i s menším množstvím stabilizátoru ve směsi [43].

#### 3.2.1 Uspořádání kalandrů

Pro nejrůznější účely se vyrábějí rozličné typy kalandrů, které lze nejnázne rozlišit podle počtu válců. Je mnoho možností v počtu válců, tvořící kalandrovací linku, avšak nejjednodušší varianta kalandrů je tvořena dvěma válci vedle sebe, z čehož je odvozen i jejich název - dvouválec.

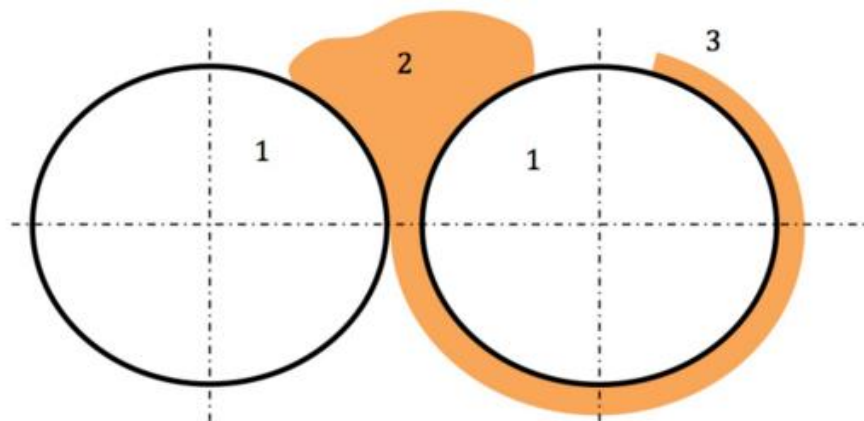


Obrázek 16. Uspořádání čtyřválcových kalandrů představující písmena: I, L, F, Z [44].

Existují tříválcové, čtyřválcové i víceválcové kalandry, nicméně často využívanou variantou jsou zmíněné čtyřválcové kalandry, které se liší svým uspořádáním, které vidíme na Obrázku 16. Vysoké uplatnění nachází při válcování měkčených i neměkčených PVC fólií [43,44].

Ve všech technologických procesech je snaha dosáhnout plynulého výrobního pochodu, jinak tomu není ani u válcování. Proto linky obsahují před kalandrovací zónou ještě jednu zónu, která má za úkol předeřhát a předmíchat materiál. Jedná se většinou o hnětací stroje s doplňkovým zařízením. Někdy je zde zařazen i dvouválec pro udržení teploty materiálu, zatímco hnětací stroj připravuje další směs. Dvouválec není potřeba v momentě, kdy se používá šnekový vytlačovací stroj před kalandrovacími válci [43].

Principem válcování jsou v prvním kroku dva válce otáčející se proti sobě, mezi nimiž je štěrbinu o různé velikosti. Touto štěrbinou musí projít předem předeřhátý materiál, avšak množství materiálu je větší než je šířka štěrbinu, tudíž se tvoří před štěrbinou tzv. návalek či rolička. Spodní část z roličky vstupuje do mezery mezi válci a nabaluje se na jeden z válců, zatímco horní část se hněte (viz Obrázek 17.). Pásek materiálu, který se vytvoří na prvním válci, pak pokračuje mezi další válce, kde se opět tvoří návalek a celý postup se opakuje. Válce se mohou pohybovat různými rychlostmi a jsou zpravidla vytápěné párou nebo cirkulujícím olejem [43,45].



Obrázek 17. Princip válcování: 1 – válec, 2 – návalek, 3 – opásání [43].

Průchodem materiálu mezi válci dochází ke vzniku rozpěrných sil ve štěrbině. Tyto síly způsobují velmi malé prohnutí válců, nicméně i tato vada zhoršuje kvalitu fólie, jelikož

zaručuje nestejnou tloušťku po celé šířce fólie. Řešením tohoto problému spočívá v broušení povrchu válců, tak aby byly lehce klenuté neboli bombírované [43,44].

Po válcování často následuje laminování, kdy dochází ke spojení více vrstev materiálů pomocí soustavy válců, tento princip se využívá při výrobě vícevrstevných podlahovin.

## 4 METODY HODNOCENÍ

V této kapitole jsou teoreticky přiblíženy metody hodnocení, které následně byly použity v praktické části.

### 4.1 Mechanické vlastnosti

Vlivem vnějších mechanických sil působících na materiál lze kvantitativně hodnotit jeho mechanické vlastnosti. Jejich základní rozdělení:

- *Statické zkoušky krátkodobé* – zkušební těleso je namáháno v krátkém časovém intervalu (minutách) vlivem působení tahu, tlaku, smyku, ohybu anebo krutu malými rychlostmi deformace.
- *Statické zkoušky dlouhodobé* – zde jsou dva základní principy, kdy se sleduje u zkušební vzorku deformace v čase při definovaném zatížení (krípková zkouška) nebo se sleduje časová změna napětí při zdeformování vzorku na určitou hodnotu (relaxace napětí).

#### 4.1.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška se řadí mezi základní mechanické statické zkoušky. Vlivem působící síly se zkušební tělísko protahuje ve směru své podélné osy konstantní rychlostí do doby, kdy dojde k jeho přetržení (porušení) anebo do doby, kdy sledované parametry dosáhnou předem nadefinovaných hodnot [46,47].

Jeden ze základních sledovaných parametrů je pevnost v tahu  $\sigma$ , kdy v jednoosém tahu lze stanovit dvě hodnoty tohoto napětí. Efektivní napětí, které se vztahuje na okamžitý průřez zkušebního tělíska, avšak je náročné na přesnost měření průřezu, anebo smluvní napětí (jednodušší), které se vztahuje na původní průřez vzorku:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (1)$$

Prodloužením zkušební vzorku se zároveň mění jeho původní délka a tato délková změna se definuje jako poměrné prodloužení:

$$\varepsilon_L \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} [-] \quad (2)$$

Podobně se definuje mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení:

$$\varepsilon_t \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

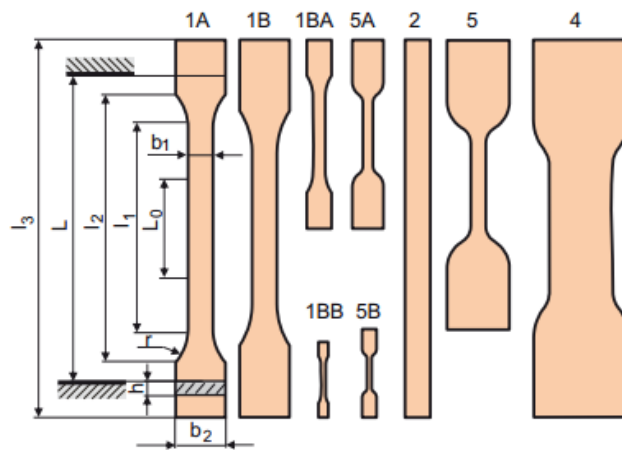
Kde  $l_t$  je délka zkušební vzorku při přetržení.

Hookův zákon popisuje chování elastických materiálů v oblasti malých deformací a definuje přímoúměrný vztah mezi napětím a deformací. Označuje se jako modul pružnosti  $E$  (Youngův modul):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [Pa]} \quad (4)$$

Čím vyšší je hodnota Youngova modulu, tím vyšší je tuhost zkoušeného materiálu.

Rozměry a tvar zkušební tělesa jsou definované normou. Obvykle se však používají zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek. Tento sofistikovaný tvar umožňuje dostatečně pevné uchycení vzorku v čelistích a napětí je přitom koncentrováno do zúžené části vzorku [46,47].



Obrázek 18. Možné tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky [46].

## 4.2 Tepelné vlastnosti

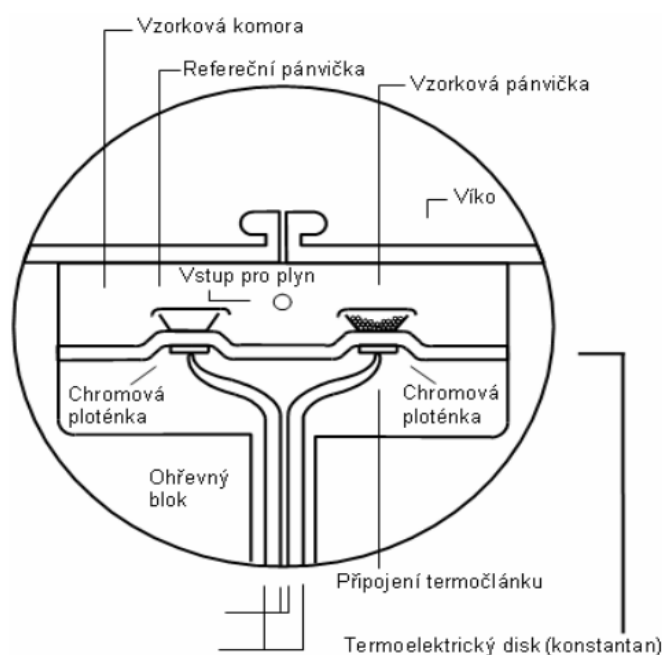
Metody, které sledují teplotní chování polymerů, se souhrnně nazývají termické analýzy. Pomocí těchto metod je možné měřit fyzikální a chemické vlastnosti materiálů. Mezi nejdůležitější termické analýzy patří:

- *Diferenciální snímací kalorimetrie DCS*
- *Termogravimetrická analýza TGA*
- *Termomechanická analýza TMA*

#### 4.2.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální snímací kalorimetrie patří mezi termické analýzy, u nichž se pozorovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu, ale také i chlazení a zároveň se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC slouží k získávání charakteristických teplot jako je teplota tání  $T_m$ , teplota skelného přechodu  $T_g$  nebo také krystalinita, kontrola vyžhání či vytvrzení [46,47].

Sleduje se tepelný tok mezi měřeným a referenčním (zpravidla vzduch) vzorkem podle předem nadefinovaného teplotního režimu. Tyto vzorky jsou umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádob uvnitř měřicí komory.



Obrázek 19. Schéma měřicí komory DSC [48].

Oba vzorky, jak zkušební, tak i referenční, jsou ohřívány stejnou rychlostí, z důvodu nežádoucího vzniku rozdílu teplot. Množství tepla, které je podstatné k zachování izotermních podmínek mezi vzorky, je sledováno v závislosti na čase anebo teplotě. Pokud dojde k endotermnímu procesu nebo k exotermnímu procesu, tedy ke zvýšení nebo snížení tepelné kapacity sledovaného vzorku, tak se podle toho dorovná množství dodávaného tepla do sledovaného vzorku, aby byl zajištěn nulový teplotní rozdíl mezi referenčním a měřeným vzorkem.

Váha vzorků se pohybuje cca od 5 do 10 mg a jsou hermeticky uzavřené v pánvičce, která je zaopatřena víčkem. Tento „obal“ je převážně z hliníku, ale také někdy ze zlata, stříbra,

nerezu a oceli. S ohledem na degradaci vzorku se měření provádí za stálého promývání měřicí komory inertním plynem.

Výsledkem DSC analýzy je křivka, která má určité charakteristické fázové přechody, které znázorňují například teplotu skelného přechodu, což představuje strmý vzrůst specifického tepla v závislosti na teplotě. U teploty tání je charakteristický krátkodobý vzrůst specifického tepla a jeho následný pokles (pík). Teplota i oblast tání jsou velmi závislé na tepelné historii materiálu [46,49].

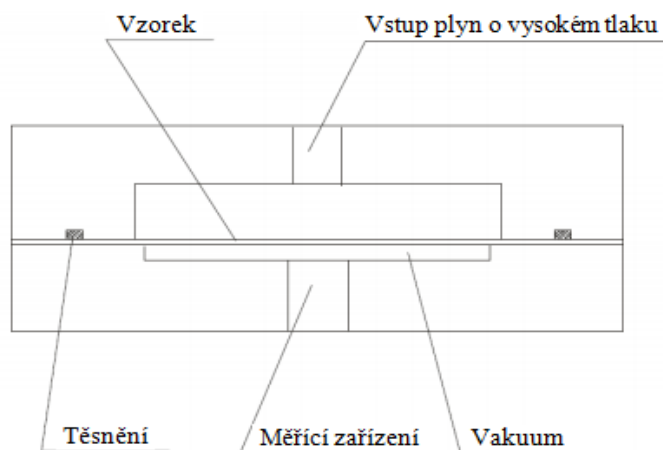
#### 4.2.2 Tepelná degradace

Působením vysokých teplot na polymer dochází k jeho výrazným změnám, jednak polymer měkne a také dochází ke změně jeho chemické struktury. V případě polymerů, u kterých se v řetězci nachází snadno odštěpitelné reaktivní skupiny, dochází k uvolnění nízkomolekulárních látek. Ty se odpaří dříve, než začne termická dekompozice polymeru. Příkladem je PVC, který se rozkládá za vzniku chlorovodíku [51].

Principem zkoušky je ponechání vzorků o předem navolených rozměrech v sušárně o konstantní teplotě. Tyto vzorky se po určitých časových intervalech odebírají ze sušárny a hodnotí se jejich vizuální změna barvy. Konečnou fází by mělo být zčernání vzorků.

### 4.3 Zkouška plynopropustnosti

Mezimolekulární mezery, trhlinky, pórovitost materiálu anebo jejich kombinace způsobují propustnost plynům. Průchod plynu probíhá ve třech fázích, kdy se nejdříve procházející plyn rozpouští na povrchu polymeru, následně dochází k difuzi molekul plynu přes polymer a v neposlední řadě se odpařují prošlé molekuly [50].



Obrázek 20. Schéma přístroje pro měření plynopropustnosti [51].

Principem měření je vložení vzorku o normované velikosti do měřicí komory, kde tak vzniknou dvě oddělené komory. Jedna z komor je naplněna plynem rovněž je zde přetlak a v druhé komoře je podtlak a následně se měří propustnost, která je vyjádřena permeačním koeficientem (viz Obrázek 20).

## 4.4 Morfologie

Pro zkoumání mikrostruktury látek je nejčastěji využívána elektronová mikroskopie. Elektronové mikroskopy jsou mnohem výkonnější než klasické optické světelné mikroskopy, místo světelného svazku používají elektrony, které jsou elektronovým polem urychlovány a místo skleněných čoček se využívají elektromagnetické čočky. Dělení elektronové mikroskopie je založena na fyzikální tvorbě obrazu:

- *Transmisní elektronová mikroskopie TEM*
- *Skenovací elektronová mikroskopie SEM*

### 4.4.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Pozorovaným vzorkem pronikají elektrony a interakce s ním jsou odchýlené od původního směru, jímž se hlavní svazek pohyboval. Obraz je tvořen z velké části dopadem neodchýlených elektronů na zobrazovací systém, který je tvořen většinou stínítkem z luminiscenčního materiálu. Výsledným obrazem je průmět vnitřní struktury vzorku do plochy [52].

Zkoumané vzorky by neměly obsahovat vodu, jelikož by docházelo k jejich degradaci a zároveň tloušťka vzorku by neměla přesahovat 100 nm, protože by byl obraz zatížen chromatickou vadou a nešlo by jej zaostřit [52].

### 4.4.2 XRG analýza

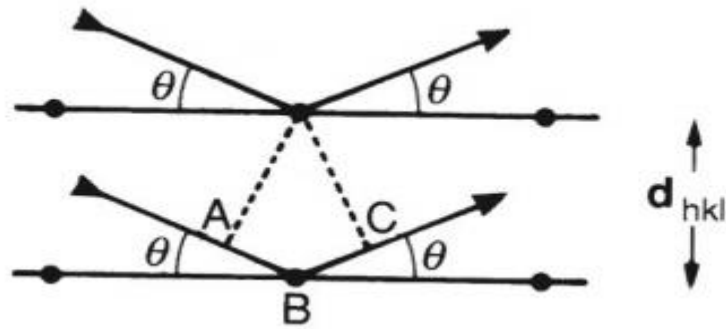
Metody rentgenové difrakce (XRG) využívají elektromagnetické spektrum v oblasti od  $0,1 \cdot 10^{-10}$  do  $100 \cdot 10^{-10}$  m a slouží k prostudování uspořádání stavebních částic v pevných látkách.

Příčina vzniku XRG záření je dopad vysoce energetického svazku elektronů na vzorek materiálu. Při dopadu tohoto svazku elektronů na atomy zkoumaného vzorku dochází k jeho difrakci a rozptylu v nejrůznějších směrech. Za určitých podmínek dochází k interferenci difraktovaného záření a následně je definován směr difraktovaného svazku. Tyto podmínky se řídí podle Braggovy rovnice.



$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

kde  $d_{hkl}$  je mezivinná vzdálenost systému strukturních rovin,  $\theta$  je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami ( $hkl$ ),  $n$  představuje celé číslo (řád difrakce) a  $\lambda$  je vlnová délka použitého RTG záření. Pokud je známa vlnová délka  $\lambda$  a také změřen úhel  $\theta$ , lze pak určit vzdálenosti  $hkl$  strukturních rovin [53].



Obrázek 21. Systém strukturních rovin  $hkl$  se stejnou periodou identity a mezivinnou vzdáleností  $d_{hkl}$  [53].

U nanokompozitů polymer/nanoplivo je možné pomocí RTG určit mezivinnou vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami a také pravidelnost jejich uspořádání [53].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo připravit směsi PVC/PVB plněné různými typy plniv o dané koncentraci a zhodnotit jejich vlastnosti pomocí vybraných metod:

- Mechanické vlastnosti – tahová zkouška,
- Tepelné vlastnosti – DSC, tepelná degradace,
- Zkouška plynopropustnosti – CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,
- Morfologie – TEM, XRG analýza.

Následně navrhnout, na základě zjištěných poznatků, optimální poměr plnění a vhodný postup výroby PVC/PVB směsí.

## 6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Teoretické informace o použitých materiálech, respektive o polymerních složkách a plnivech, lze nalézt v teoretické části této diplomové práce. Experimentální část se zaměřuje na jejich přípravu a následné testování.

### 6.1 Použité materiály

Byly připravovány polymerní směsi PVC s recyklovaným PVB a pro porovnání jejich vlastností i směsi s nerecyklovaným PVB. Do těchto směsí bylo v definovaných koncentracích přimícháváno jednotlivě tři druhy plniva. Poměr plnění PVB a plniva do PVC je zobrazeno v Tabulce 2.

Matrice:

- PVC – ZVL/2015, s obsahem 38 % změkčovadla DINP, dodané firmou Fatra, a.s.
- PVB – recyklované, dodané firmou PRAKTIK group s.r.o.,  
– nerecyklované (čisté) fólie, dodané firmou Kuraray Europe, Moravia s.r.o.

Plnivo:

- Cloisite 30B – MMT plnivo, modifikováno MT2EtOH, vyrobené firmou Southern Clay Products,
- Cloisite 93A – MMT plnivo, modifikováno M2HT, vyrobené firmou Southern Clay Products,
- $CaCO_3$  – uhličitan vápenatý, minerální plnivo.

### 6.2 Příprava vzorků

#### 6.2.1 Příprava a následný výběr neoptimálnější směsi

- I. Příprava a výběr neoptimálnější směsi probíhal ve dvou krocích. Nejprve se míchalo N (nerecyklované) PVB s PVC v poměru od 10 % do 100 % PVB a poměr se zvyšoval po deseti procentech, tedy bylo připraveno 10 směsí. Míchání probíhalo na dvoušnekovém vytlačovacím stroji BUSS (ve spolupráci s firmou Fatra, a.s.) kde bylo i následně granulováno. Z takto připravených granulátů byly vylisované 2 mm desky, z nichž vyseknuté vzorky byly podrobené měření mechanických vlastností na trhacím stroji Alpha Technologies T2000. Na základě výsledných

vlastností (viz příloha I) byl vybrán nejvhodnější poměr plnění PVB v PVC, jehož příprava je popsána v následujícím bodě.

- II. Druhým krokem byla příprava vybraných směsí z bodu I., do nichž byly jednotlivě přidávány tři druhy plniva (Cloisite 30B, Cloisite 93A,  $\text{CaCO}_3$ ) v poměru plnění 3, 5, 7 a 9 %. V Tabulce 2. je příkladem zobrazeno, jak byly směsi procentuálně míchané. Byly vytvořeny 2 sady směsí, kde v první sadě byla použita směs PVC a recyklovaného PVB a v druhé sadě pro porovnání jejich vlastností směs PVC a nerecyklovaného PVB, nicméně každá sada se plnila třemi zmíněnými typy plniva. Míchání probíhalo v hnětací komůrce o maximálním obsahu 40 g. Celkově bylo připraveno 132 směsí. Následně se vzniklé směsi lisovaly na ručním lisu. Ze vzniklých 2 mm destiček byla vysekána tělíska ve tvaru oboustranných lopatek, která se podrobovala tahové zkoušce (viz příloha II, III, IV), jak je popsáno níže.

Tabulka 2. Vzorová ukázka poměru plnění plniva a PVB v PVC.

	Obsah recyklovaného (R) PVB v PVC					
0 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
3 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
5 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
7 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
9 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
	Obsah nerecyklovaného (N) PVB v PVC					
0 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
3 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
5 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
7 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
9 % plniva	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %

### Míchání - hnětací komůrka Brabender

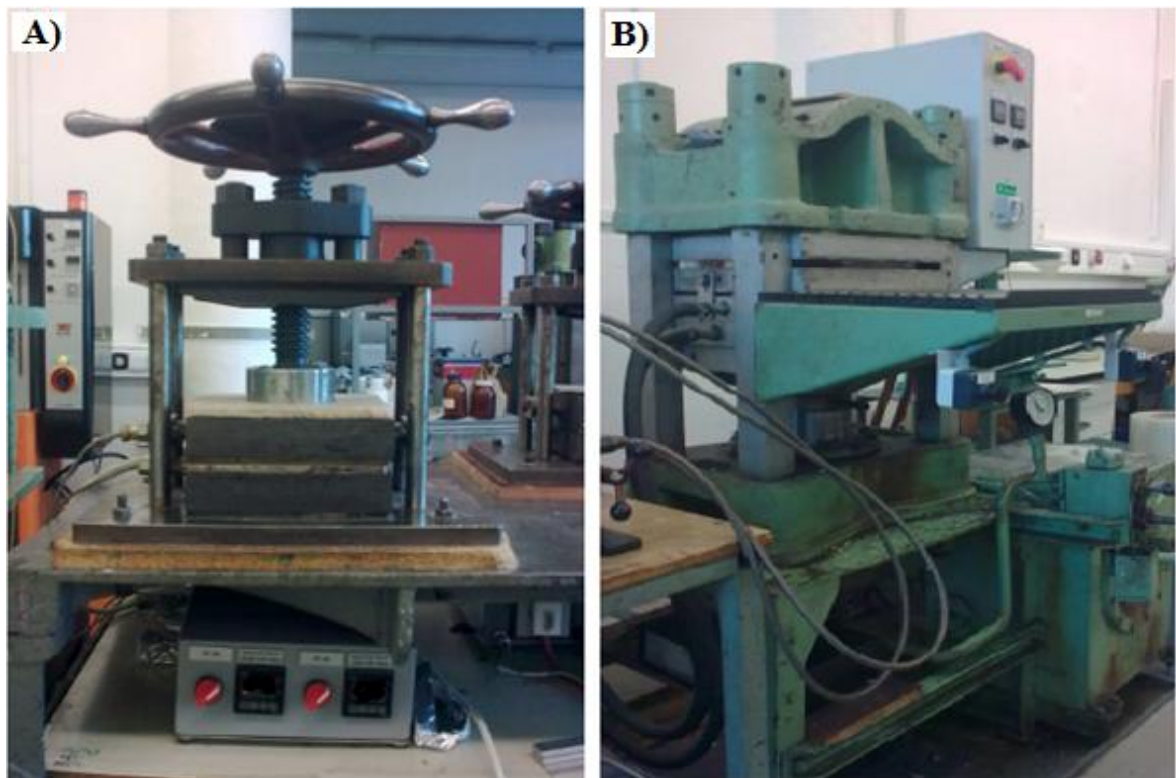
Míchání směsí probíhalo v hnětací komůrce Brabender o celkové navážce 40 g. Časový interval míchání byl 10 minut při 150 °C a 50 ot/min.



Obrázek 22. Michací komůrka - Brabender

### Lisování - ruční lis

Dalším krokem přípravy byla příprava destiček o rozměrech 125 x 125 x 2 mm pomocí ručního lisu. Lisovalo se 7 minut (4 min. předehřev, 3 min. lisování) při teplotě 160 °C. Chlazení probíhalo v hydraulickém lisu při 20 °C po dobu 4 minut.



Obrázek 23. A) Ruční lis, B) Hydraulický lis.

### Tahová zkouška - Alpha Technologies T2000 (trhací troj)

Vzorky ve tvaru oboustranných lopatek byly testovány na trhacím stroji, kde se sledovala pevnost v tahu a prodloužení při přetržení. Počet zkušebních tělísek byl 10 v každé sérii, počáteční rozpětí čelistí bylo 80 mm a nastaveny byly 2 rychlosti trhání – 1 mm/min do modulu 2 %, pak 100 mm/min do přetržení, měření probíhalo při laboratorní teplotě.

Sledované mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, prodloužení při přetržení) se začaly zlepšovat až po dosažení plnění 60 % PVB, avšak nejlepší mechanické vlastnosti vykazoval poměr plnění 80 % PVB v PVC. V případě procentuálního plnění plniv, nejvyšších pevností v tahu a prodloužení při přetržení vykazovalo 3% plnění. Na základě této zkoušky bylo zvoleno jako neoptimálnější plnění 80 % PVB/PVC + 3 % plniva.

#### 6.2.2 Příprava neoptimálnější směsi

Na základě předchozích měřených mechanických vlastností byly vybrány vzorky (směsi) zobrazené v Tabulce 3.

#### Složení vzorků (směsí)

Tabulka 3. Označení vzorků

Označení a složení vzorků	
80 % R (recyklované) - PVB/PVC + 3 % 30B	80 % N (nerecyklované) - PVB/PVC + 3 % 30B
80 % R (recyklované) - PVB/PVC + 3 % 93A	80 % N (nerecyklované) - PVB/PVC + 3 % 93A
80 % R (recyklované) - PVB/PVC + 3 % CaCO <sub>3</sub>	80 % N (nerecyklované) - PVB/PVC + 3 % CaCO <sub>3</sub>
80 % R (recyklované) - PVB/PVC	80 % N (nerecyklované) - PVB/PVC
100 % R (recyklované) - PVB	100 % N (nerecyklované) - PVB
100% PVC	100% PVC

Jak už bylo zmíněno, pro porovnání vlastností PVB, bylo použité recyklované (R) a nerecyklované (N) PVB. Pro zjištění změny vlastností plniv byly míchány i jednotlivé složky těchto směsí. Celkově bylo připraveno 11 vzorků.

Pro přípravu vzorků z Tabulky 3. byly navrženy dva způsoby výroby:

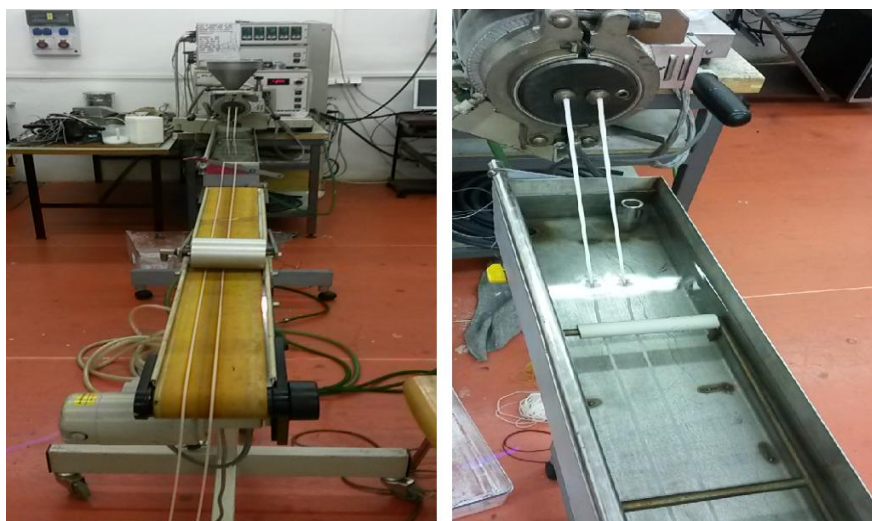
- *Válcování na laboratorním dvouválci* – tento způsob přípravy nebyl vhodný, směs obsahovala 80 % PVB, které je velmi adhezní nad jeho teplotou tání a při teplotě válcování (160 °C) docházelo k lepení směsi na válec a proto směs nebyla dostatečně zamíchána.

- *Vytlačování na laboratorním VS* – tato metoda byla zvolena jako vhodná pro přípravu směsí, jelikož zde docházelo k velmi dobrému zamíchání.

### Vytlačovací stroj - vytlačování

Celková navážka směsi R - recyklovaného i N - nerecyklovaného PVB/PVC činila 2 kg, z čehož 80 % PVB bylo 600 g a 20 % PVC bylo 400 g. Z této směsi se odebralo 500 g a na toto množství se vypočítal přídavek 3 % plniva, tedy 15 g. Nejprve byla vytlačována čistá směs (bez plniva) a poté se postupně vytlačovala směs s plnivem (Cloisite 30B, Cloisite 93A,  $\text{CaCO}_3$ ). Vytlačované struny se chladily ve vodní lázni a následně probíhal jejich odtah, jak je vidět na Obrázku 24. Poslední přípravnou operací před lisováním byla granulace. Nastavení teplot VS bylo následné:

- *pod násypkou: 130 °C,*
- *míchačí zóna: 160 °C,*
- *tryska: 150 °C.*



Obrázek 24. Vytlačovací stroj s chladícím a odtahovým zařízením.

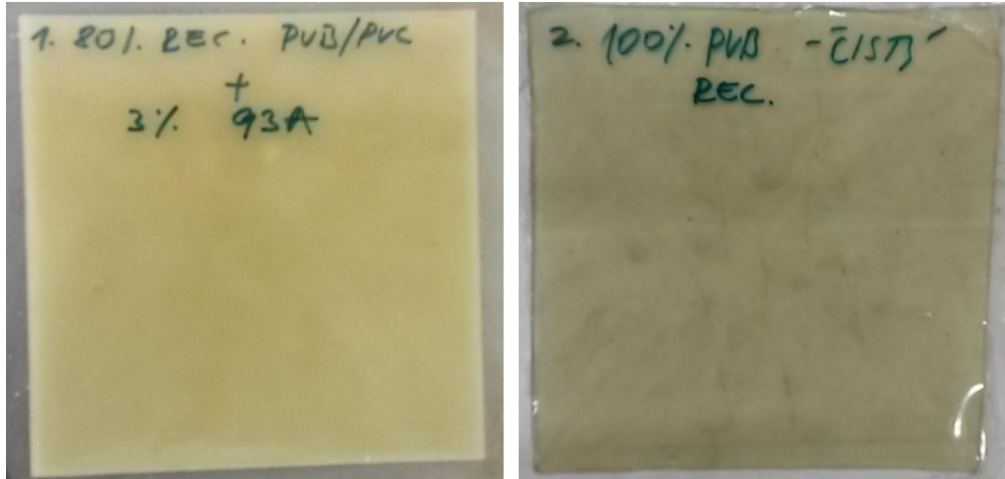
### Lisování – ruční lis

Lisování probíhalo přibližně stejně jako u přípravy a výběru optimální směsi. Avšak díky rozměrům se mírně upravila doba lisování. Byly připraveny vzorky jak pro tahovou zkoušku, tak navíc i pro zkoušku plynopropustnosti.

- *Vzorky pro tahovou zkoušku* – lisovaly se dvě destičky o rozměrech 125 x 125 x 2 mm, které byly následně vyseknuty ve tvaru oboustranných lopatek pro tahovou zkoušku. Lisovalo se 9 minut (6 min předehřev, 3 min lisování) při teplotě 165 °C. Chlazení probíhalo v hydraulickém lisu při 20 °C po dobu 5 minut.



- *Vzorky pro plynopropustnost* – lisovala se fólie o tloušťce cca 0,45 mm po dobu 6 minut (4 min předehřev, 2 min lisování) a chlazení probíhalo v hydraulickém lisu při 20 °C po dobu 4 minut.



Obrázek 25. Ukázka vylisovaných destiček.

## 7 EXPERIMENTALNÍ METODY A ZAŘÍZENÍ

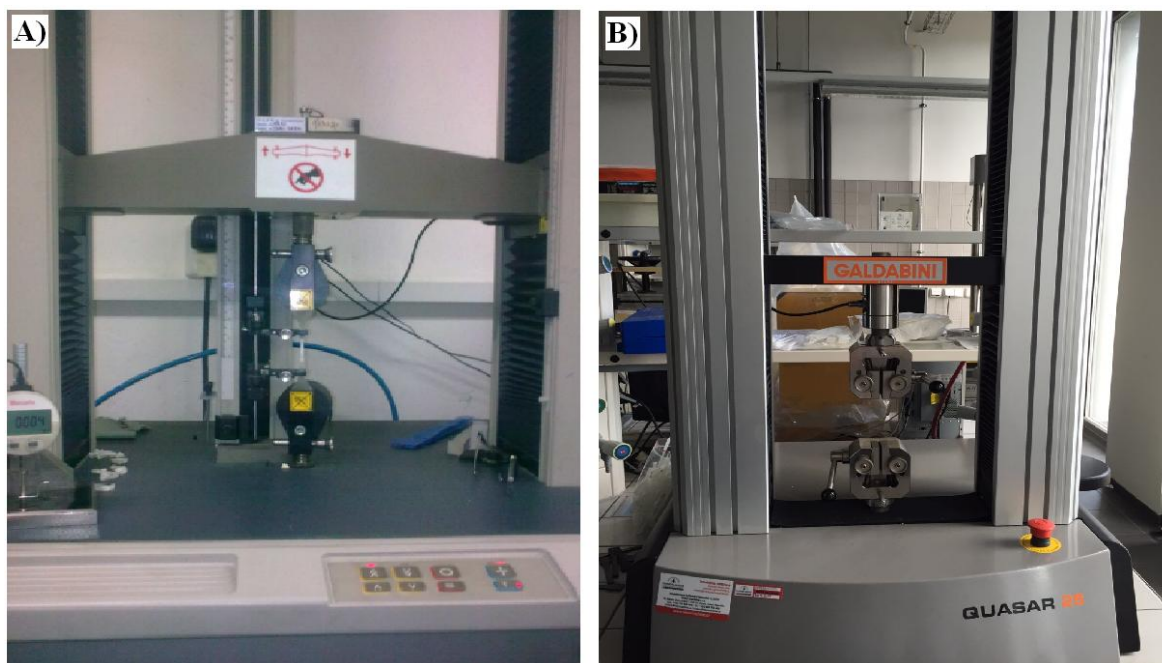
V této kapitole jsou přiblíženy přístroje a postupy, které byly využívány při experimentálních metodách a měřeních.

### 7.1 Mechanické vlastnosti

#### 7.1.1 Tahová zkouška

Při měření mechanických vlastností pro výběr neoptimálnější směsi viz bod I. a II. byl použit trhací stroj Alpha Technologies T2000, který je zobrazený na Obrázku 26. A). Až v posledním kroku, kdy byly neoptimálnější směsi vybrány (11 vzorků) byl použit trhací stroj Quasar 25, který můžeme vidět na Obrázku 26. B). Trhací stroj Quasar 25 při předešlých měření mechanických vlastností nebyl použit, jelikož byl na fakultu technologickou UTB dodán až později.

Podle normy ČSN EN ISO 527-3 (64 0604) bylo vyseknuto z každé směsi i jednotlivých složek 6 tělísek ve tvaru oboustranných lopatek. Během tahové zkoušky byla zkušební tělíska protahována ve směru své hlavní podélné osy až do jejich porušení. Rychlost odtahu čelisti byla 100 mm/min.



Obrázek 26. A) Trhací stroj Alpha Technologies T2000, B) Trhací stroj Quasar 25.

## 7.2 Tepelné vlastnosti

### 7.2.1 DSC

Pro měření tepelných vlastností byl použit diferenciální skenovací kalorimetr DSC 1 Mettler Toledo, který se vyznačuje vysokým rozlišením a širokým teplotním rozsahem.



Obrázek 27. DSC 1.

Příprava vzorku spočívala v navážení vzorku o hmotnosti cca 5 mg. Přesná navážka se určovala pomocí analytických vah a následně byl vzorek hermeticky uzavřen v hliníkových mističkách. Takto připravený vzorek byl umístěn do měřicí komory DCS a provedlo se měření. Nastavené teplotní rozmezí bylo od 25 – 200 °C. Krystalizace a tání bylo měřeno vždy dvakrát a do grafu se vkládalo pouze druhé měření, protože první měření nebylo přesné z důvodu teplotní historie polymeru. Analýza výsledných křivek probíhala v STARe Evaluation Software.

### 7.2.2 Tepelná degradace

Další zkouškou, která vizuálně popisuje měření tepelných vlastností, byla tepelná degradace, k níž byla použita horkovzdušná sušárna BINDER FD 53 s nucenou cirkulací, pracující s teplotou do 300 °C. Podle normy ČSN EN ISO 305 (64 3208) byla hodnocena barevná změna připravených vzorků, nikoli změna velikosti.

Zkouška byla provedena ze zbylých vylisovaných destiček, z nichž se vystříhl vzorek ve tvaru obdélníku. Z každého zkoušeného materiálu bylo připraveno 10 kusů vzorků.

Tyto vzorky byly umístěny na hliníkovou fólii a následně vloženy do sušárny. Vzorky byly nejprve vytahovány ze sušárny po 5 minutách. Následně, po překročení 30 minut, se časový interval prodloužil na 10 minut. Teplota vzduchu v sušárně byla nastavena na 170 °C.



Obrázek 28. Horkovzdušná sušárna

### 7.3 Zkouška plynopropustnosti

Zařízení, které je použito pro měření plynopropustnosti polymerních fólií, se skládá z komory, která je rozdělena na dvě části pomocí fólie měřeného vzorku. V horní části je přetlak a ve spodní části je podtlak (vakuum).

Ze závislosti tlaku na čase se určí směrnice přímky, která se pak dosadí do vzorce:

$$P_e = \frac{\frac{dp}{dt} \cdot V \cdot d}{\Delta p \cdot R \cdot T \cdot A} \quad (6)$$

kde  $P_e$  – permeační koeficient [mol/m.s.Pa],

$dp/dt$  – přírůstek tlaku v čase v nízkotlaké komoře,

$V$  – objem nízkotlaké části komory [m<sup>3</sup>],

$d$  – tloušťka vzorku [m],

$\Delta p$  – tlakový gradient [Pa],

$R$  – plynová konstanta,

$T$  – teplota [°C],

$A$  - měřená plocha vzorku [m<sup>2</sup>].



Obrázek 29. Zařízení pro měření plynopropustnosti.

Vzorky pro plynopropustnost se připravovaly lisováním o tloušťce fólií cca 0,45 mm po dobu 6 minut (4 min předehřev, 2 min lisování) a chlazení probíhalo v hydraulickém lisu při 20 °C po dobu 4 minut.

## 7.4 Morfologie

### 7.4.1 TEM

Transmisní elektronová mikroskopie se používá pro určení struktury látek, v našem případě k určení stupně rozmíchání použitých plniv, kdy se hodnotilo, zda je struktura exfoliovaná či stále interkalovaná. Jsou zde uvedené dva druhy jílových nanoplňiv (Cloisite 30B a Cloisite 93A).

V této zkoušce byl použit vysokorozlišovací transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2100 s urychlovacím napětím do 200kV, jehož fotografii můžeme vidět na Obrázku 30. Kamera OLYMPUS SYS TENGRA pod projekční komorou s rozlišením 2048 x 2048 pixelů.



Obrázek 30. TEM mikroskopie

#### 7.4.2 XRG

V laboratořích FT UTB byla provedena také rentgenová difrakční analýza XRD. Použitým přístrojem byl difraktometr URD.

Tato metoda byla vybrána pro určení interkalace nebo exfoliace plniva ve směsích. Měření probíhalo při napětí 40 kV a proudu 30 mA. Pozorovaná oblast pro důkaz přítomnosti jílových plniv je od  $2^\circ$  do  $8^\circ 2\theta$ .



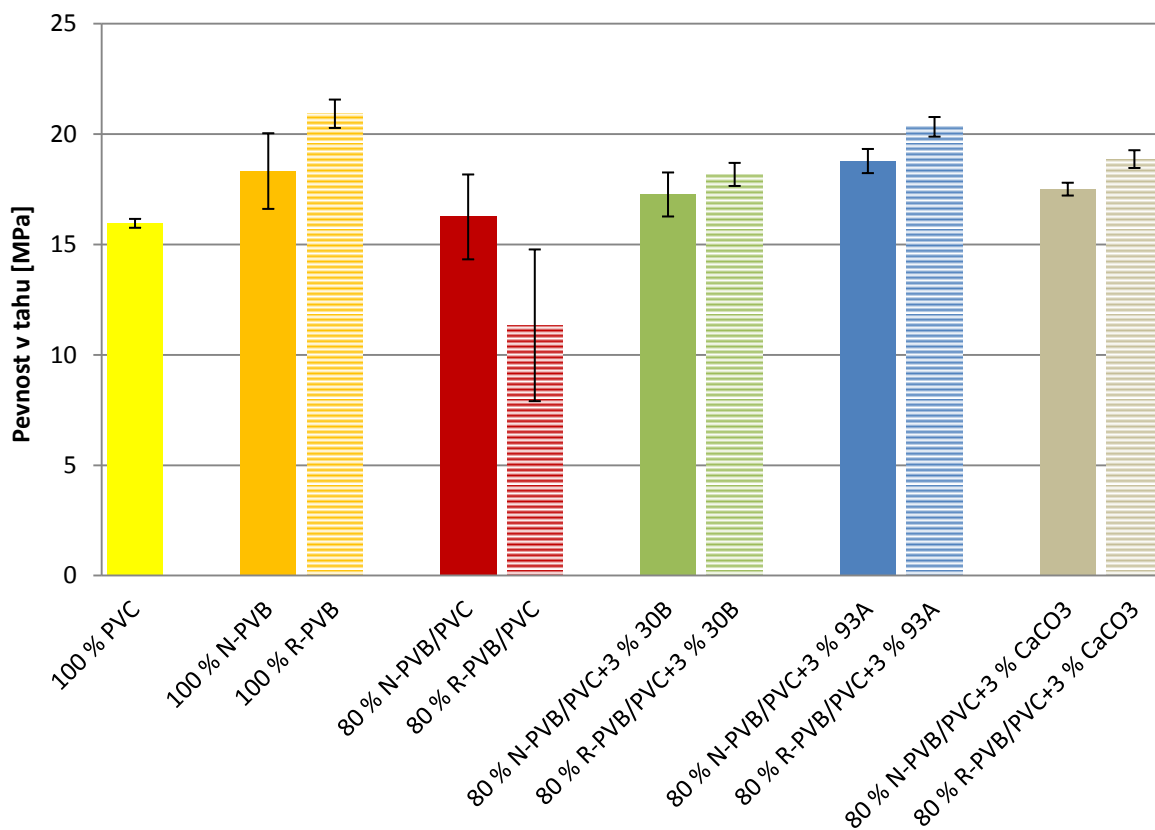
Obrázek 31. Difraktometr URD.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Mechanické vlastnosti

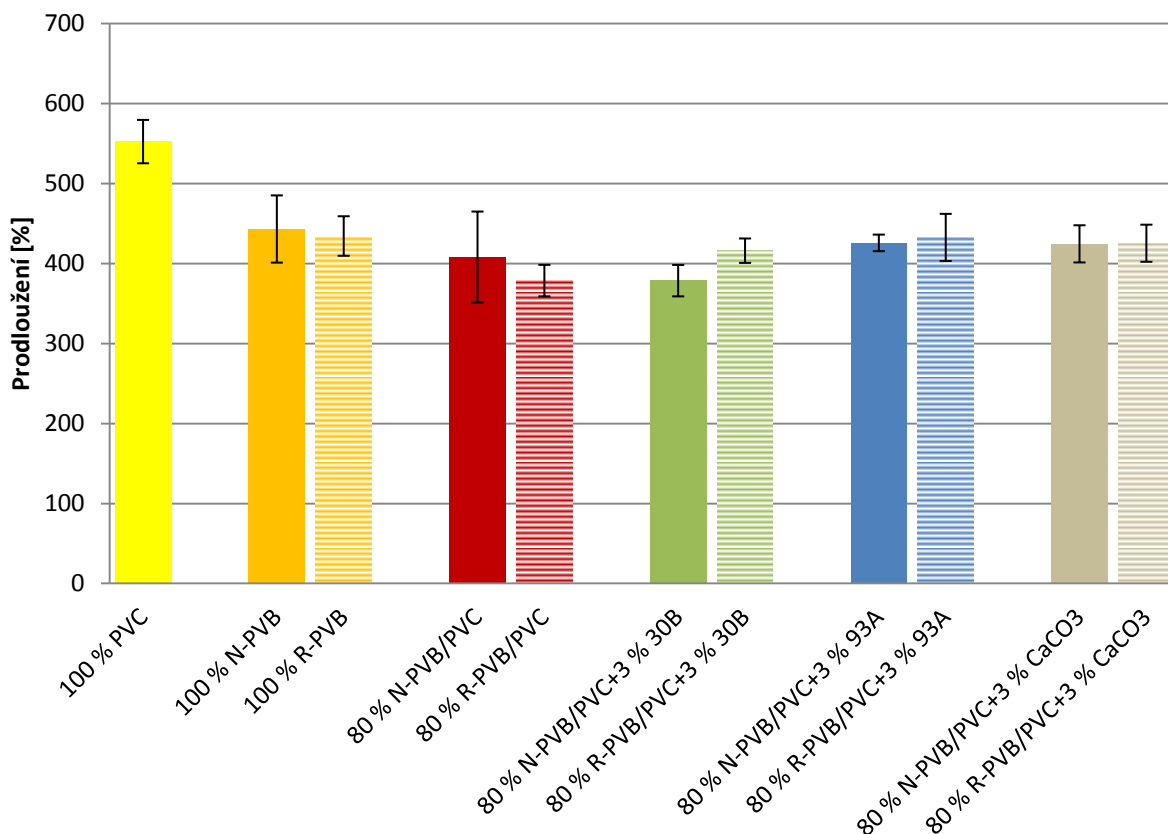
Jak už bylo zmíněno výše, zde jsou výsledky vybraných vzorků (viz příprava 6.2.2).

#### 8.1.1 Tahová zkouška



Graf 1. Pevnost v tahu pro všechny směsi i jejich jednotlivé složky.

V Grafu 1. jsou zobrazené výsledky z tahové zkoušky, kdy v tomto případě byla měřena pevnost v tahu pro všechny směsi a také jejich jednotlivé polymerní složky. Jednotlivé polymerní složky směsí (100% PVC, 100% N-PVB, 100% R-PVB) vykazují poměrně vysoké hodnoty pevnosti v tahu, avšak po jejich smíchání a vytvoření směsi 80 % PVB a 20 % PVC bez plnění, lze pozorovat snížení jejich hodnot. Největší pokles pevnosti v tahu z těchto dvou směsí, téměř o jednu polovinu své 100% složky, představuje směs 80 % R-PVB/PVC. I přes tento pokles, došlo při plnění recyklované směsi k vysokému navýšení hodnot pevnosti v tahu i nad hodnoty směsí, obsahující nerecyklované PVB. Při porovnání tří typů použitých plniv, lze konstatovat, že plnivo Cloisite 93A má nejvyšší účinek co se týče nárůstu pevnosti v tahu u směsí.



Graf 2. Prodloužení při přetržení pro všechny směsi i jejich jednotlivé složky.

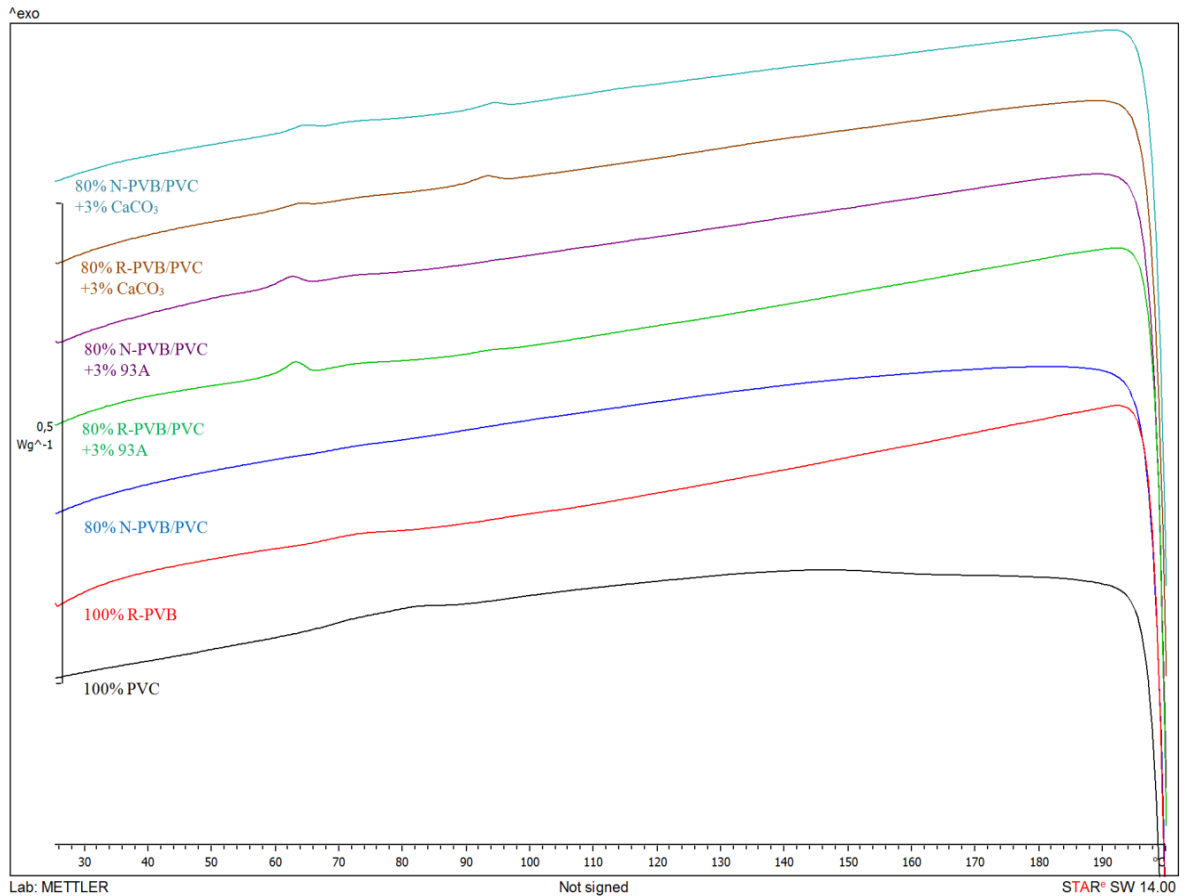
Při měření hodnot prodloužení při přetržení, které jsou zobrazené v Grafu 2. si můžeme všimnout velice podobných hodnot u plněných směsí, nicméně k mírnému zvýšení hodnot prodloužení došlo u všech plněných směsí až na směs 80 % N-PVB/PVC + 3 % 30B. Možnou příčinou může být nedostatečné zamíchání plniva ve směsi, což v důsledku může ovlivnit prodloužení.

Obecně však lze říci, že použitá plniva zlepšují výsledné mechanické vlastnosti směsí. Jako nejvýraznější plnivo neboli nejvhodnější plnivo se jeví Cloisite 93A, u něhož bylo pozorováno nejvyšších naměřených hodnot pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení.



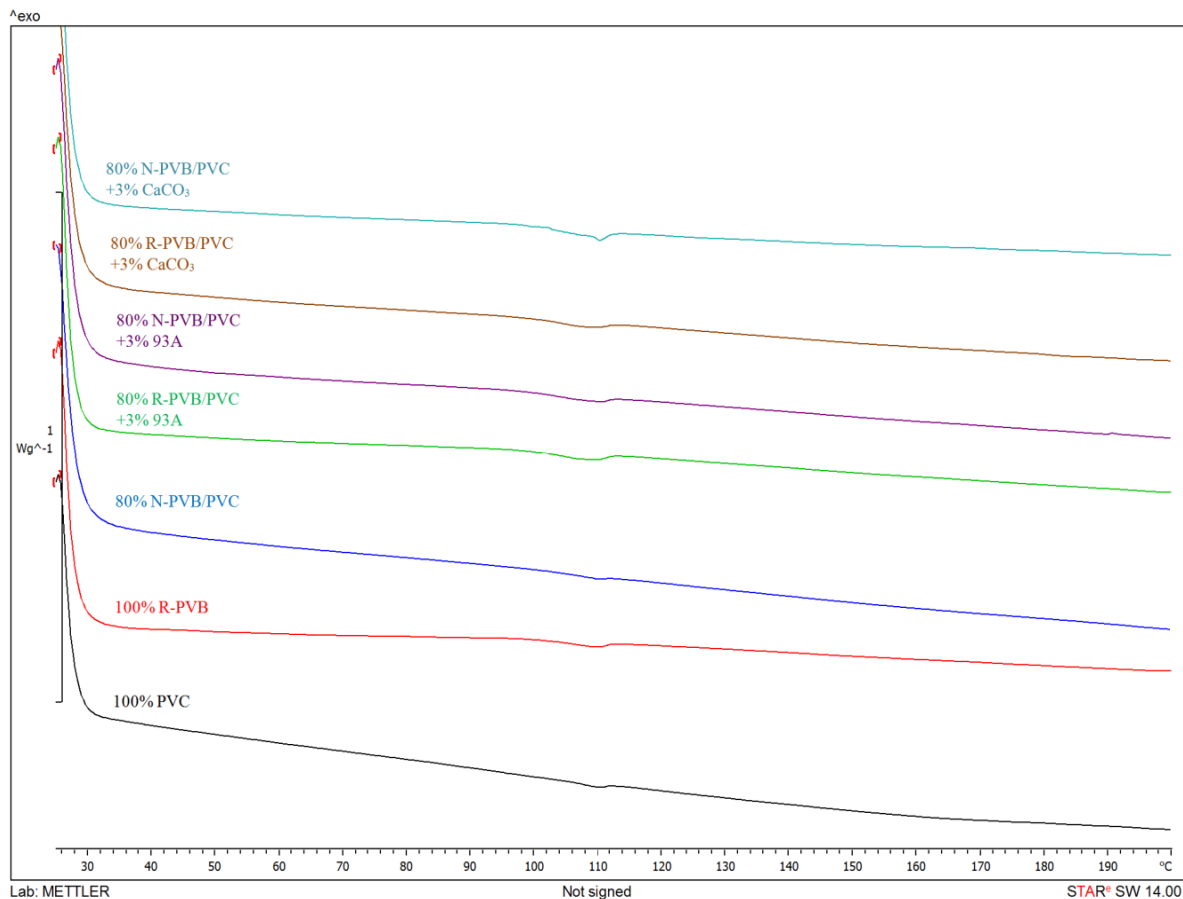
## 8.2 Tepelné vlastnosti

### 8.2.1 DSC



Obrázek 32. DSC křivky - krystalizace.

Měření krystalizace probíhá tak, že dochází k ochlazování vzorku, v našem případě nastavenou rychlostí 20  $^{\circ}C/min$ . Nejsou zde zobrazeny všechny křivky naměřených směsí a jejich jednotlivé polymerní složky, jelikož všechny vypadaly téměř totožně. Proto jsou uvedené pouze vybrané křivky. Oba použité polymery (PVC, PVB) jsou amorfní, proto se zde nevyskytuje krystalizační pík. Možným důkazem obsahu plniva je mírný náznak píku, kdy u jílového typu je zobrazen jenom jeden pík a u vápencového plniva jsou vidět dva náznaky píků.



Obrázek 33. DSC křivky – tání.

Opačnou situací je tání, kdy stejnou rychlostí, jako u předešlého obrázku, dochází k ohřevu vzorku. Opět i zde jsou zobrazeny jen vybrané vzorky (stejně jako u krystalizace) a je vidět, že křivky jsou velmi podobné, nezávisle na plnění.

### 8.2.2 Tepelná degradace

Tato zkouška byla použita pro zjištění tepelné stability plněných směsí a jejich jednotlivých polymerních složek. Tepelná degradace se projeví změnou barvy zkoušených vzorků v závislosti na době zahřívání při dané teplotě.

Při měření tepelné degradace, kdy jsou výsledky zobrazeny na Obrázku 34. lze pozorovat, že jednotlivé polymerní složky (100% PVC, 100% N-PVB, 100% R-PVB) nevykazují vysoký stupeň degradace. O něco horší jsou jejich směsi bez plnění, jejichž barevná změna se měnila postupně do tmavě oranžové. Avšak plněné směsi ukazují nejnižší tepelnou stabilitu, kdy téměř po 5 minutách působení vzduchu o teplotě 170 °C došlo k výrazné barevné změně, což není v souladu s teorií, jelikož by plniva nebo nanoplniva měla

zlepšovat tepelnou stabilitu. Výjimkou z plněných směsí je vzorek 80 % R-PVB/PVC + 3 % CaCO<sub>3</sub>, k jehož zčernání došlo až po 60 minutách v horkovzdušné sušárně.

Vzorek	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
100 % PVC										
100 % N-PVB										
100 % R-PVB										
80 % N-PVB/PVC										
80 % R-PVB/PVC										
80 % N-PVB/PVC+3 % 30B										
80 % R-PVB/PVC+3 % 30B										
80 % N-PVB/PVC+3 % 93A										
80 % R-PVB/PVC+3 % 93A										
80 % N-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>										
80 % R-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>										

Obrázek 34. Tepelná degradace plněných směsí a jejich jednotlivých polymerních složek.

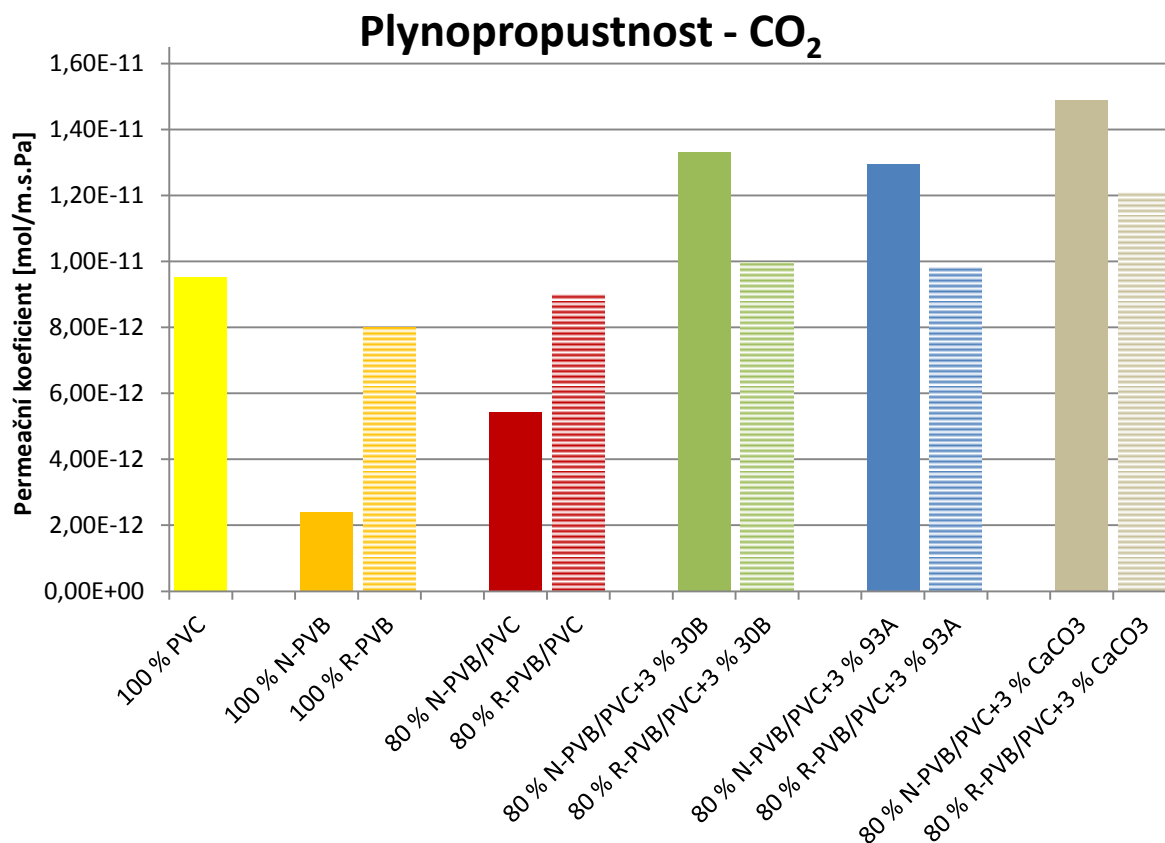
### 8.3 Zkouška plynopropustnosti

Pro lepší přehled a porovnání permeačního koeficientu hodnocených směsí a jejich jednotlivých polymerních složek, jsou výsledky z tabulek zobrazeny v grafech.

- *Plynopropustnost pro CO<sub>2</sub>*

Tabulka 4. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti CO<sub>2</sub>.

Vzorek	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
100 % PVC	0,60	$9,5382 \cdot 10^{-12}$
100 % N-PVB	0,60	$2,4001 \cdot 10^{-12}$
100 % R-PVB	0,50	$8,0058 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC	0,45	$5,4277 \cdot 10^{-12}$
80 % R-PVB/PVC	0,50	$9,0422 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$1,3308 \cdot 10^{-11}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$9,9672 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$1,2939 \cdot 10^{-11}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$9,8332 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>	0,60	$1,4903 \cdot 10^{-11}$
80 % R-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>	0,50	$1,2103 \cdot 10^{-11}$



Graf 3. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti CO<sub>2</sub>.

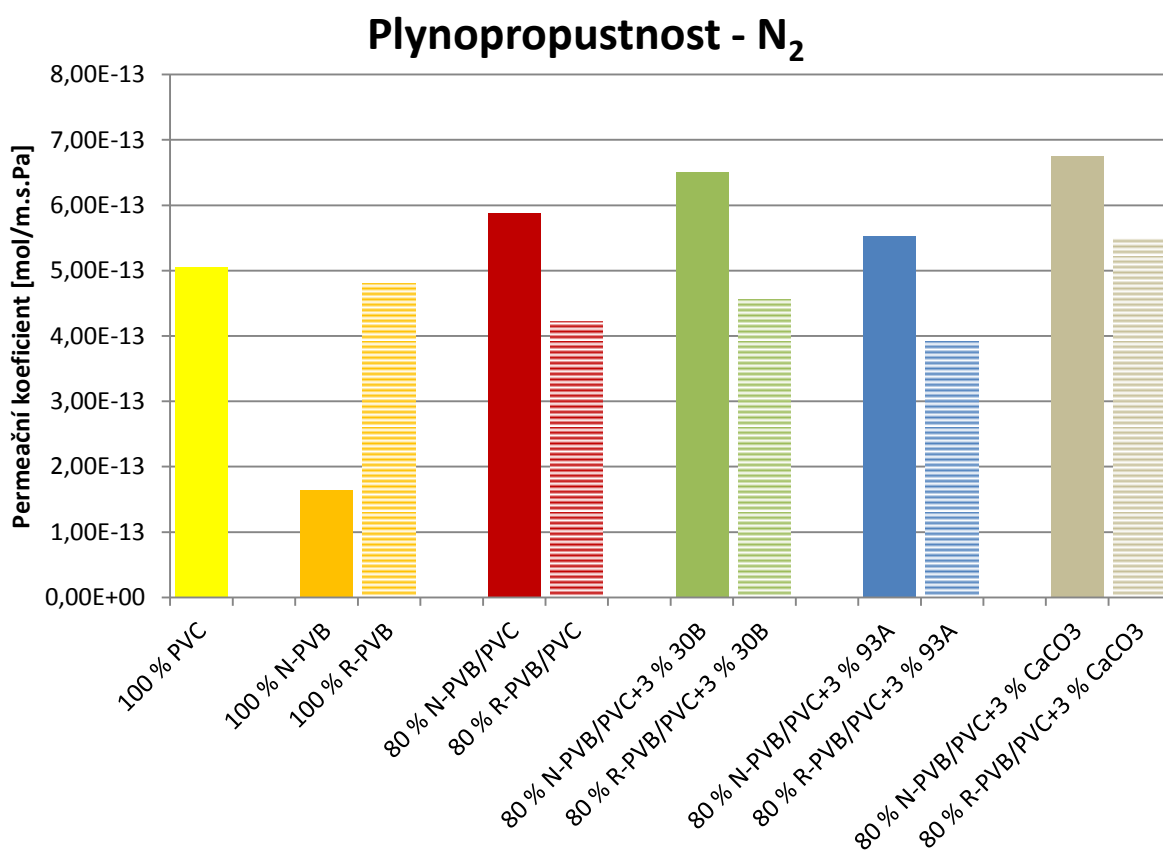
Graf 3. Porovnává velikosti hodnot permeačního koeficientu pro všechny připravené vzorky, jejichž hodnoty lze nalézt v Tabulce 4. Plnění směsí způsobilo zvýšení permeačního koeficientu. Dokonce u směsí s nerecyklovaným PVB došlo ke zvýšení o víc než polovinu, oproti neplněné směsi N-PVB/PVC. Nejvyšší propustnost pro CO<sub>2</sub> vykazuje směs 80 % R-PVB/PVC+3 % CaCO<sub>3</sub>.

- *Plynopropustnost pro N<sub>2</sub>*

Podobných hodnot nabývá měření propustnosti N<sub>2</sub>. Kdy u plněných směsí s nerecyklovaným PVB je vysoká hodnota permeačního koeficientu, což nejvyšší propustnost pro N<sub>2</sub> představuje plnivo CaCO<sub>3</sub>, jak můžeme vidět v Tabulce 5. a zároveň pro lepší přehlednost v Grafu 4.

Tabulka 5. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti N<sub>2</sub>.

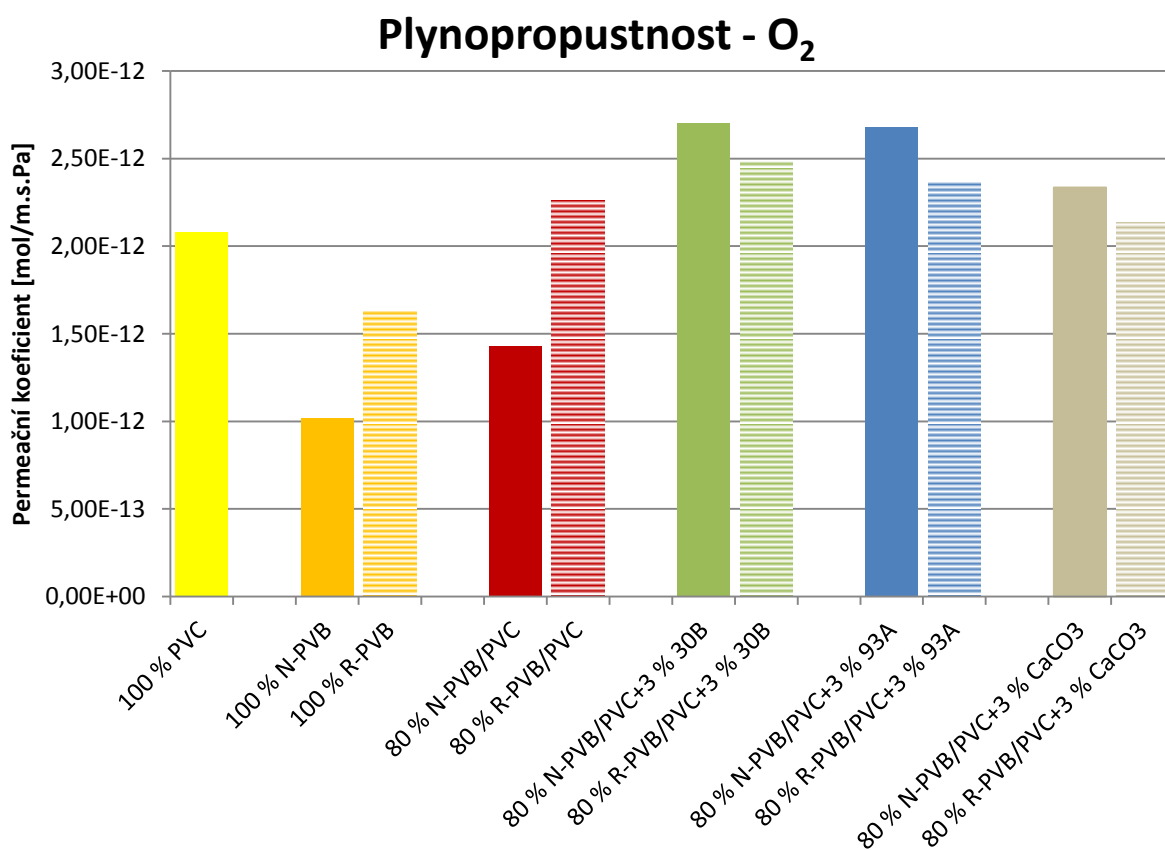
Vzorek	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
100 % PVC	0,60	$5,0527 \cdot 10^{-13}$
100 % N-PVB	0,60	$1,6355 \cdot 10^{-13}$
100 % R-PVB	0,50	$4,8081 \cdot 10^{-13}$
80 % N-PVB/PVC	0,45	$5,8708 \cdot 10^{-13}$
80 % R-PVB/PVC	0,50	$4,2267 \cdot 10^{-13}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$6,5047 \cdot 10^{-13}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$4,5580 \cdot 10^{-13}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$5,5278 \cdot 10^{-13}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$3,9128 \cdot 10^{-13}$
80 % N-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>	0,60	$6,7528 \cdot 10^{-13}$
80 % R-PVB/PVC+3 % CaCO <sub>3</sub>	0,50	$5,5085 \cdot 10^{-13}$

Graf 4. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti N<sub>2</sub>.

- Plynopropustnost pro  $O_2$

Tabulka 6. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti  $O_2$ .

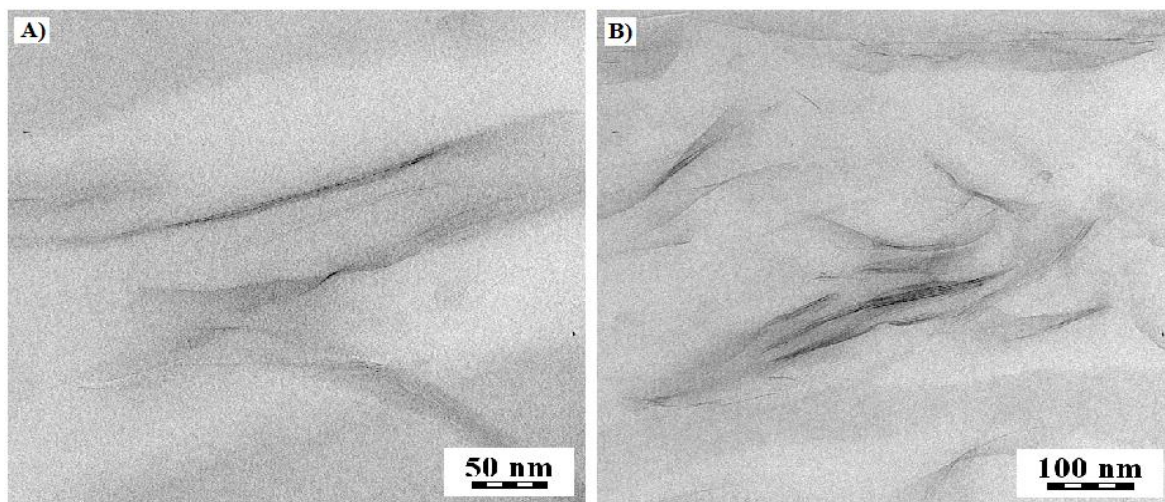
Vzorek	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
100 % PVC	0,60	$2,0771 \cdot 10^{-12}$
100 % N-PVB	0,60	$1,0262 \cdot 10^{-12}$
100 % R-PVB	0,50	$1,6269 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC	0,45	$1,4281 \cdot 10^{-12}$
80 % R-PVB/PVC	0,50	$2,2614 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$2,7027 \cdot 10^{-12}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 30B	0,60	$2,4818 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$2,6803 \cdot 10^{-12}$
80 % R-PVB/PVC+3 % 93A	0,60	$2,3618 \cdot 10^{-12}$
80 % N-PVB/PVC+3 % $CaCO_3$	0,60	$2,3341 \cdot 10^{-12}$
80 % R-PVB/PVC+3 % $CaCO_3$	0,50	$2,1362 \cdot 10^{-12}$

Graf 5. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti  $O_2$ .

Posledním měřeným plynem byl  $O_2$ . U něhož opět plněné směsi opět vykazují vyšší hodnoty permeačního koeficientu než u neplněných směsí. Avšak zde nejvyšší propustnost pro  $O_2$  představuje směs s plnivem Cloisite 30B.

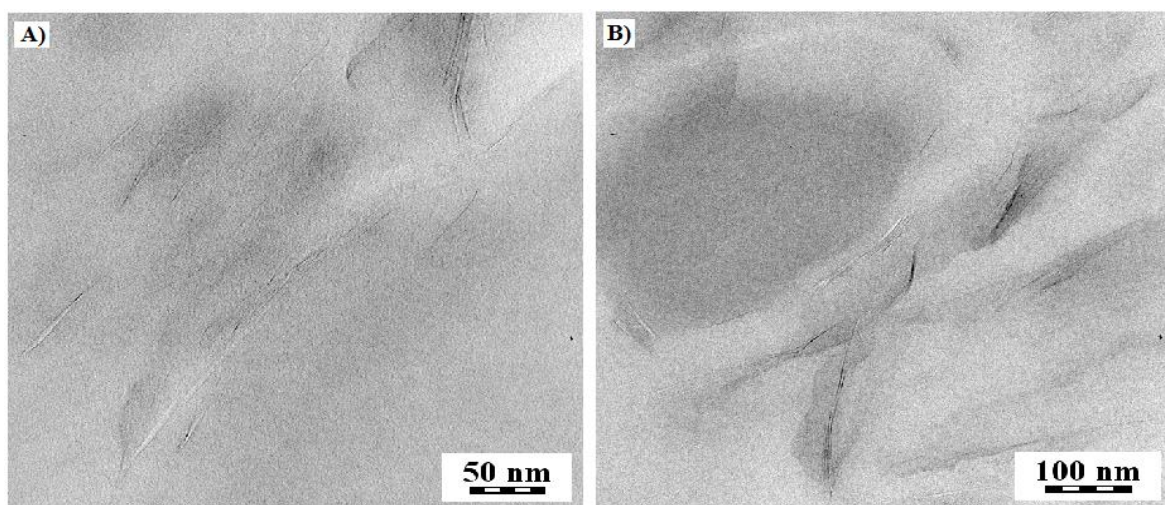
## 8.4 Morfologie

### 8.4.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)



Obrázek 35. TEM – A) 80 % N-PVB/PVC + 3 % 30B, B) 80% R-PVB/PVC + 3 % 30B

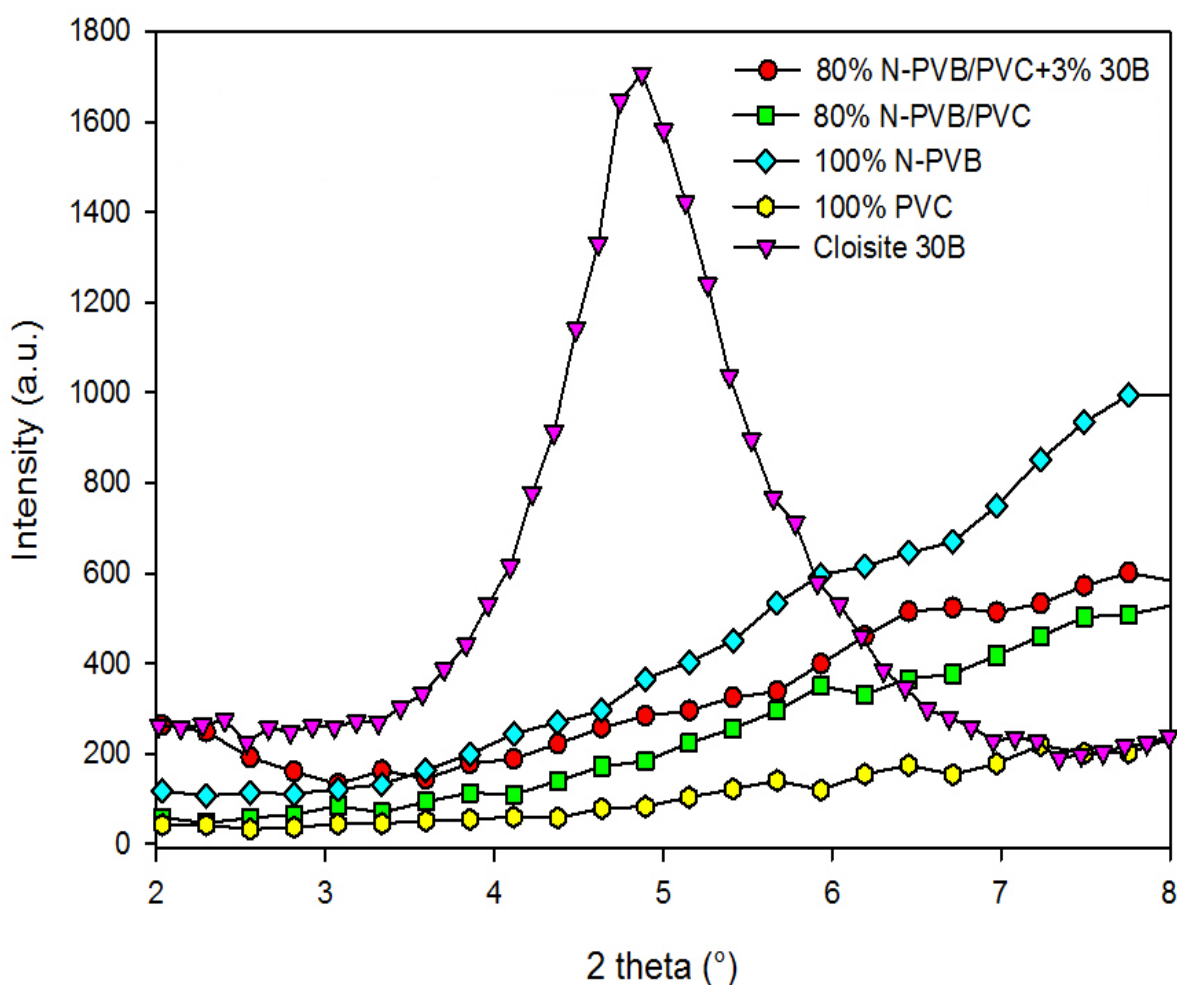
Na Obrázku 35. jsou zobrazeny dvě směsi, lišící se PVB (N/R) a rozlišením. Obrázek 35. A) představuje směs 80 % N (nerecyklovaného) - PVB/PVC + 3 % 30B a označení B) zobrazuje směs 80% R (recyklovaného) - PVB/PVC + 3 % 30B. V obou případech lze pozorovat, že jednotlivé listky jílového nanoplniva Cloisite 30B jsou pravděpodobně exfoliované v matrici polymerů, což je možné vidět i ve výsledky XRD analýzy.



Obrázek 36. TEM – A) 80 % N-PVB/PVC + 3 % 93A, B) 80% R-PVB/PVC + 3 % 93A

Podobně se jeví i morfologie na Obrázku 36., kde je označení směsi téměř totožné, krom použitého plniva, které je v tomto případě Cloisite 93A. I zde je patrné, že použité plnivo je dobře dispergované ve směsi PVB/PVC, což je zřejmě způsobené velikostí plniva, jelikož se jedná o nano velikost, a také vhodným výběrem způsobu výroby – vytlačování, kde došlo k dobrému zamíchání nanoplňiva se směsí PVB/PVC. Tudíž je možné se domnívat, že zřejmě došlo k vysokému stupni exfoliace nanoplňiva v polymerní matici.

#### 8.4.2 XRD analýza

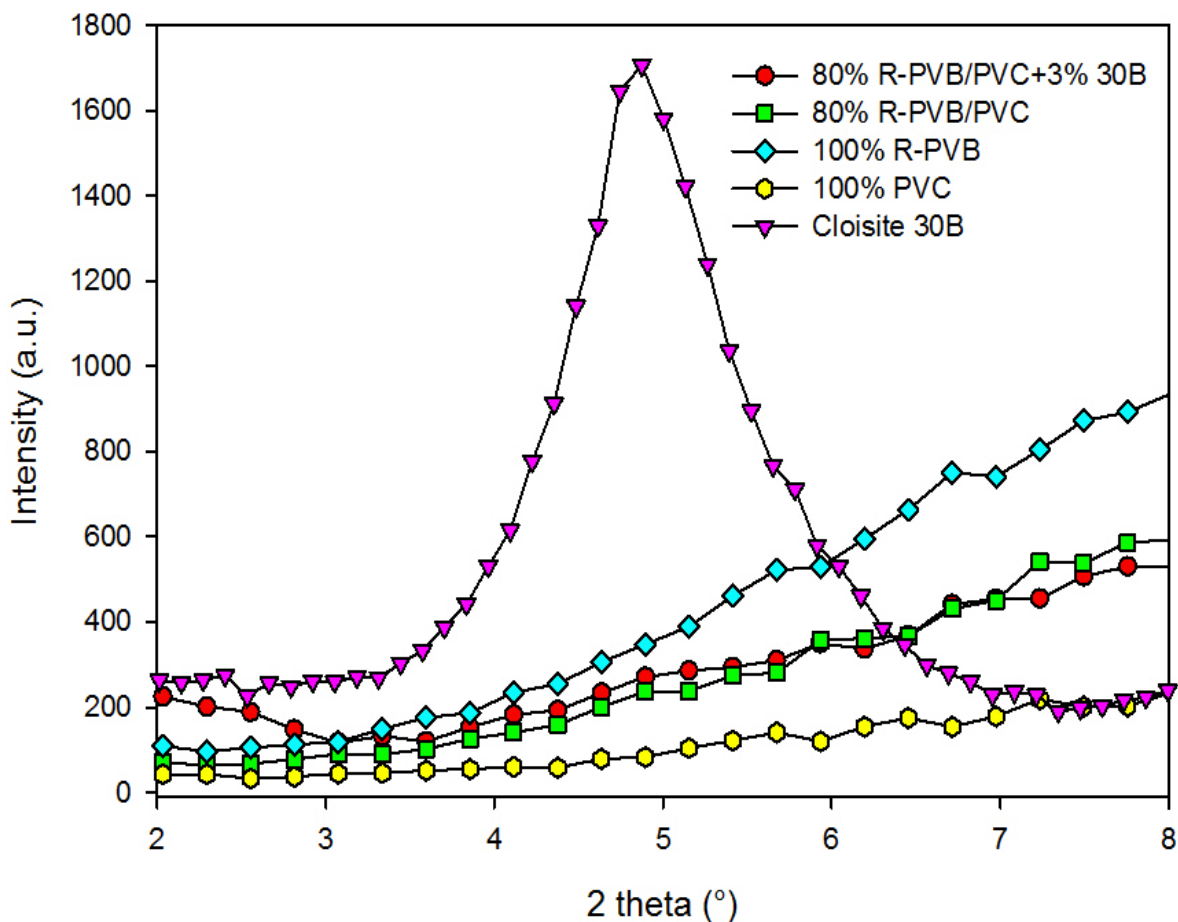


Graf 6. RTG směsi 80 % N-PVB/PVC plněné 3 % Cloisite 30B v porovnání s jednotlivými složkami směsi.

V Grafu 6. je zobrazena závislost intenzity na  $2\theta$  jak pro celkovou finální směs 80 % N (nerecyklovaného) - PVB/PVC plněná 3 % Cloisite 30B, tak i pro jednotlivé složky této směsi. Z tohoto grafu lze usuzovat, že směs byla dobře zamíchána, jelikož zob-



razený pík, charakterizující jílové plnivo, se už nevyskytuje ve finální směsi, což také koresponduje s výsledky TEM, kdy došlo pravděpodobně k exfoliaci plniva v matrici.

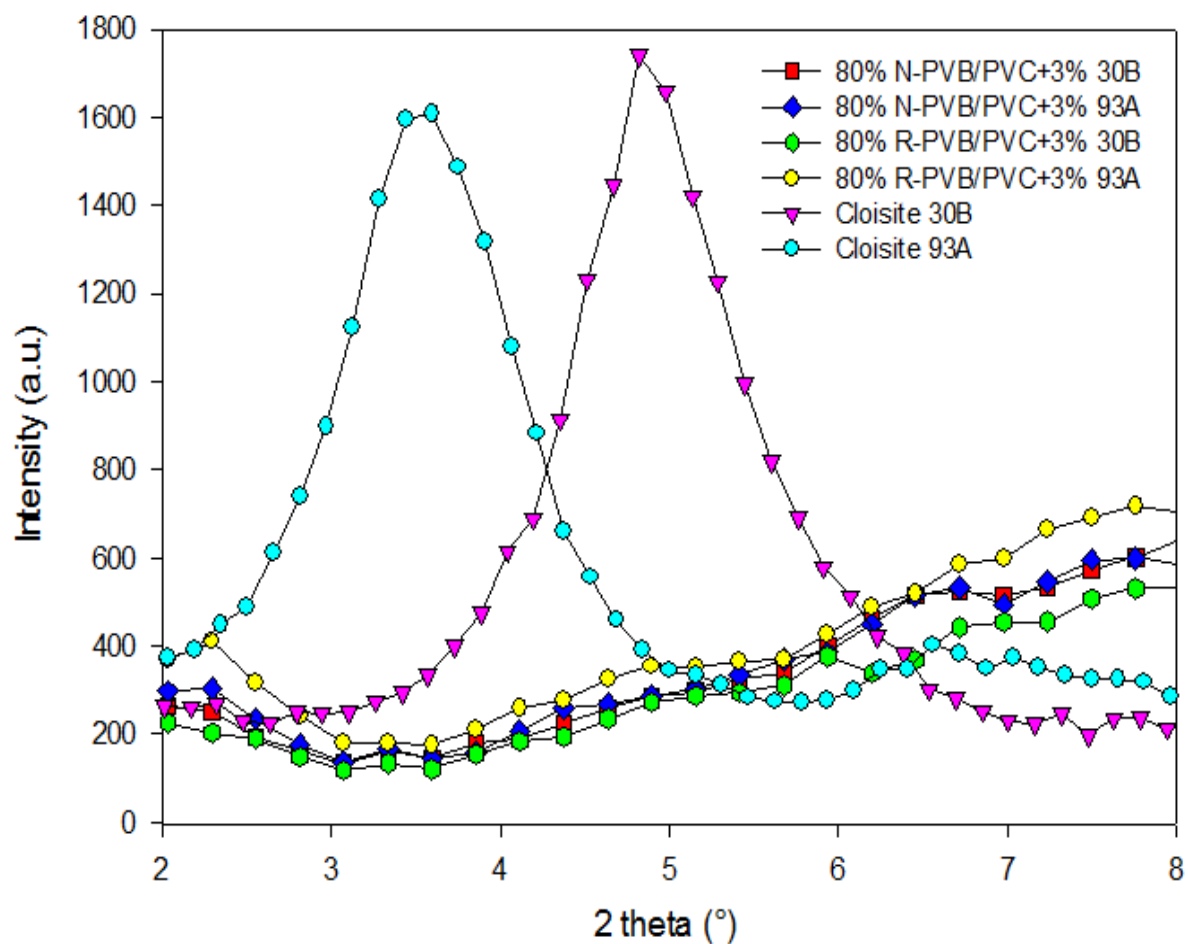


Graf 7. RTG směsi 80 % R-PVB/PVC plněné 3 % Cloisite 30B v porovnání s jednotlivými složkami směsi.

Rovněž Graf 7. zobrazuje stejnou směs, krom použitého PVB, které je recyklované. Tento graf poukazuje na neméně kvalitní vlastnosti R-PVB, protože i zde došlo k vysokému stupni zamíchání jílového plniva ve směsi 80 % R-PVB/PVC.

Poslední graf zobrazuje závislost intensity na 2 theta pro dvě MMT plniva (Cloisite 30B, Cloisite 93A), jejichž charakteristické píky lze pozorovat v oblasti od 2 - 7 °. A následně také zobrazuje jejich směsi:

- 80 % R (recyklovaného) i N (nerecyklovaného) PVB ve 20 % PVC + 3 % Cloisite 30B,
- 80 % R (recyklovaného) i N (nerecyklovaného) PVB ve 20 % PVC + 3 % Cloisite 93A.



Graf 8. RTG pro jednotlivé MMT nanoplňiva a také pro jejich směsi.

U těchto směsí pík není pozorovatelný, zřejmým důvodem je, jak už bylo zmíněno, dobré zamíchání MMT plniv v polymerní matrici.

## ZÁVĚR

Hlavním úkolem diplomové práce bylo připravit plněné směsi PVC/PVB a zároveň porovnat, jak vlastnosti recyklovaného a nerecyklovaného PVB, tak i vliv plnění jílových nanoplňiv a minerálního plniva  $\text{CaCO}_3$ . Záměrem bylo také vybrat vhodný způsob přípravy směsí na základně zjištěných poznatků.

Nejprve bylo nutné vybrat neoptimálnější obsah PVB v PVC a zároveň správnou koncentraci plniva. Na základně velkého množství připravených směsí a naměřených mechanických vlastností byly vybrány směsi obsahující 80 % PVB, 20 % PVC a 3 % plniva Cloisite 93A, Cloisite 30B a  $\text{CaCO}_3$ . Cílem pak bylo připravit tyto směsi dvěma základními technologiemi výroby a porovnat je mezi sebou. První základní metodou přípravy bylo válcování na dvouválci, avšak v důsledku vysoké adheze PVB na válec nedocházelo k dobré distribuci plniva a také PVC prášku. Druhou a také vhodnější zvolenou přípravou bylo vytlačování, kdy směs vykazovala vysoký stupeň promíchání, což se také projevilo při XRG analýze a TEM mikroskopie.

Tyto zkoušky byly použity pro zjištění morfologie plněných směsí. U obou typů zkoušek došlo ke shodným výsledkům, kdy pravděpodobně došlo u jílového plniva k exfoliaci v polymerní matici, což představuje vysoký stupeň zamíchání.

Zkouška plynopropustnosti byla zvolena pro zjištění bariérových vlastností připravených směsí a jejich jednotlivých polymerních složek. Na základě naměřených hodnot a vypočítaného permeačního koeficientu bylo zřejmé, že obecně nejvyšší propustnost představoval plyn  $\text{CO}_2$ . Mezi další měřené plyny patřil  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$ . Téměř ve všech případech došlo ke zhoršení bariérových vlastností po přidavku plniva, konkrétně nejvyšší vliv na plynopropustnost, tedy nejvyšší hodnoty permeačního koeficientu představovala směs plněná  $\text{CaCO}_3$ .

Pro posuzování tepelných vlastností se využilo DSC a tepelné degradace. Byly měřeny DSC křivky krystalizace a tání, u krystalizace nedošlo k zobrazení krystalizačních píků. Cílem bylo také zjistit přítomnost plniva ve směsi, kdy u všech typů plniva (Cloisite 30B, Cloisite 93A,  $\text{CaCO}_3$ ) se zobrazily mírné náznaky píku, které se u neplněných směsí a jednotlivých polymerních složek nevyskytovaly. Při měření tepelné degradace došlo k překvapujícím výsledkům, jelikož horší tepelnou stabilitu představovaly plněné směsi nezávisle na typu PVB, což je v rozporu s teoretickými poznatky, kdy by naopak nanoplňiva měla zlepšovat tepelnou stabilitu.

Metodou, charakterizující mechanické vlastnosti, byla zvolena tahová zkouška. U níž se sledovala pevnost v tahu a prodloužení při přetržení. 100% recyklované i nerecyklované PVB vykazují vysoké hodnoty pevnosti v tahu, při jejich míchání s PVC dochází ke snížení těchto hodnot. Avšak po přidání plniv se pevnost v tahu opět zvyšuje, ale už ne na jejich původní hodnoty. Vliv plnění se ve větší míře projevuje u směsí s recyklovaným PVB, které přesahují přes hodnoty směsí s nerecyklovaným PVB. Nejvýznamnější vliv plniva na pevnost v tahu představuje Cloisite 30B. V případě prodloužení při přetržení, nedocházelo po přidání plniv k výraznému zlepšení.

Na základě výsledků provedených zkoušek lze konstatovat, že míchání recyklovaného PVB s PVC je vhodnou alternativou pro využití jeho odpadu, jelikož z vyhodnocených poznatků si PVC/PVB směs udržuje stále dobré vlastnosti, které je možné uplatnit jak v podlahových systémech, tak například u různých typů folií využitelných ve stavebnictví. Při hodnocení tří typů plniv v připravovaných směsích, je složité vybrat jedno nejvhodnější, jelikož jejich vlastnosti se různě prolínaly. Všechny tři typy plniva (Cloisite 93A, Cloisite 30B a  $\text{CaCO}_3$ ) bylo možné ve směsi PVC/PVB zamíchat, aniž by došlo k výraznému zhoršení jejich mechanických vlastností. Avšak vysoký vliv zde hraje konečná aplikace, tedy požadavek zákazníka. Jílová nanoplniva prokázala vysoký stupeň interkalace a exfoliace v polymerní matici, nicméně pro snížení ceny a zároveň zvýšení objemu výrobku se jako vhodnější jeví použití  $\text{CaCO}_3$ .

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-241-3.
- [2] KOŘÍNEK, CSC., Z. Kompozity [online]. 2005 [cit. 2016-02-07]. Polymerní matrice. Dostupné z: <<http://www.volny.cz/zkoriek/>>
- [3] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [4] *The history of PVC*. [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <<http://www.pvc.org/en/p/history>>
- [5] Chemeurope.com. Polyvinylchloride [online]. [cit. 2015-03-22] Dostupné z: <[http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Polyvinyl\\_chloride.html](http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Polyvinyl_chloride.html)>
- [6] WILKES, CH. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, CH. A. *PVC Handbook*. Munich: Hanser Gardner, 2005. 701 s. ISBN 1-56990-379-4
- [7] MURALISRINIVASAN, N., S. *Update on Troubleshooting the PVC Extrusion Process*. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 2011. ISBN 9781847355515.
- [8] SCHILLER, M. *PVC Additives - Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability*. Hanser Publishers, 2015, 413 s. ISBN 978-1-68015-726-0.
- [9] SASTRI, V., R. *Plastics in medical devices: properties, requirements, and applications*. Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 978-1-4557-3201-2.
- [10] SANDLER, S., R., KARO, W. *Polymer syntheses*. 2nd ed. Boston: Academic Press, 1996. Organic chemistry (New York, N.Y.), v. 29. ISBN 0126185131.
- [11] HALLEY, P., J., GRAEMA, A., G. *Chemorheology of polymers: from fundamental principles to reactive processing*. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 0521807190.
- [12] *How is PVC used*. [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <<http://www.vinylinfo.org/vinyl/uses>>
- [13] *PVC v rolích – lino*. [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <<http://www.fatrafloor.cz/produkty/pvc-podlahoviny/pvc-v-rolich-lino/>>
- [14] *PVC trubka PN16, 5000mm bez hrdla*. [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <<http://www.powerplastics.cz/trubky-a-hadice/>>

- [15] EZRIN, M. *Plastics failure guide: cause and prevention*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser Publishers, 2013. ISBN 978-1-56990-449-7.
- [16] *Polyvinylbutyral* [online]. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <<https://www.ihs.com/products/polyvinyl-butylal-chemical-economics-handbook.html>>
- [17] TUPÝ, M., ZVONÍČEK, J., MĚŘÍNSKÁ D. *Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla*. *Plasty a kaučuk*. 2008, vol. 45, ISSN 0322-7340.
- [18] AFTALION, F. *A history of the international chemical industry*. 2nd ed. Philadelphia, PA: Chemical Heritage Press, 2001. ISBN 0941901297.
- [19] MRKVIČKOVÁ L., DAŇHELKA J., POKORNÝ S., *Characterization of commercial PVB by gel permeation chromatography*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, 1984, p. 803-808
- [20] DUCHÁČEK, V., *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [21] ZAJÍČKOVÁ, M. *Zhodnocení metod pro stanovení obsahu skla v PVB recyklátu*. Zlín, 2011. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta, Inženýrsví materiálů.
- [22] VOLKER, A., et al. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wird aktualisiert. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 9780471440260. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0471440264.pst130>>.
- [23] ENDRES, H., J., SIEBERT-RATHS, A. *Engineering biopolymers: markets, manufacturing, properties, and applications*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2011. ISBN 978-1-56990-461-9.
- [24] KURARAY SPECIALITIES EUROPE. *Mowital: polyvinyl butyral of superior quality* [online]. Frankfurt nad Mohanem, 2003 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <[http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowital\\_brochure.pdf](http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowital_brochure.pdf)>
- [25] EBNESAJJAD, S. *Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing*. Amsterdam: William Andrew/Elsevier, 2011. PDL handbook series. 427 s. ISBN 1437744613.
- [26] PETERKA, J. *Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství*. 1. vyd. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1980, 792 s.
- [27] WYPYCH, G. *Handbook of Fillers (4th Edition)* [online]. 2016. Toronto: ChemTec Publishing [cit. 2016-04-18]. ISBN 978-1-895198-91-1. Dostupné z:

- <<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHFE00031/handbook-fillers-4th/handbook-fillers-4th>>
- [28] KANDOLA, B., K. *Nanocomposites*; In: Horrocks and Price; Fire retardant materials; 2001; 204 s.; ISBN: 1-85573-419-2.
- [29] ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA. *On-line Geologická encyklopedie* [online]. 2007 [cit. 2016-04-18]. Dostupné z: <[http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove\\_minerality](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_minerality)>
- [30] DONG, Y. *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites* [online]. Elsevier, 2015 [cit. 2016-04-20]. ISBN 978-0-08-100079-3. Dostupné z: <<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFRAN000C/fillers-reinforcements/fillers-reinforcements>>
- [31] WEISS, Z. *Jílové materiály*; Univerzita Karlova; Praha; 2005; 281 s.; ISBN: 80-246-0868-5.
- [32] *Preparation of polyesteramide nanocomposites polymer – layered silicate*. [online]. [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <<http://old.vscht.cz/pol/kredatusova.html>>
- [33] OLAD, A. *Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), 2011. ISBN: 978-953-307-202-9, InTech, Dostupné z: <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites>>
- [34] KORMANN X., *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites*. Luleå, 2004. 29 s.
- [35] ČAPLKOVÁ P., Pospíšil M., *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*. 2001. Vol. 8. special issue.
- [36] SAEB, M., R., MOGHRI, M. *Application of response surface methodology in describing fusion characteristics of rigid poly(vinyl chloride)/nanoclay/wood flour/calcium carbonate hybrid nanocomposites*. Journal of Vinyl and Additive Technology [online]. 2015, 21(3), 183-190 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1002/vnl.21387. ISSN 10835601. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.21387>>
- [37] *Uplatnění vápencové suroviny z hlediska kvality v různých průmyslových odvětvích*. [online]. [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: <<http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/22-uplatneni-vapencove-suroviny-z-hlediska-kvality-v-ruznych-prumyslovych-odvetvych.pdf>>

- [38] RUNGPIN, N. S., PAVASUPREE, P. et al. *Production of nano-calcium carbonate from shells of the freshwater channeled applesnail, Pomacea canaliculata, by hydrothermal treatment and its application with polyvinyl chloride*. *Polymer Composites* [online]. 2015, 36 s, 1620-1628 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1002/pc.23070. ISSN 02728397. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.23070>>
- [39] ROTHON, R., N. *Particulate-Filled Polymer Composition*. 2nd ed. Rapra Technology Limited 2003. ISBN: 1-85957-382-7.
- [40] MURPHY, J. *Additives for Plastics, Handbook*. 2nd ed. Elsevier Science Ltd. 2001. ISBN: 1-85617-370-4.
- [41] JAZI, S. H. S., BAGHERI, R. et al. *The effect of surface modification of (micro/nano)-calcium carbonate particles at various ratios on mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 2015, 28 s, 479-495 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1177/0892705713486128. ISSN 0892-7057. Dostupné z: <<http://jtc.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0892705713486128>>
- [42] RAUWENDAAL, Ch. *Polymer extrusion*. 5th edition. Cincinnati: Hanser Publication, 2014. ISBN 978-1-56990-516-6.
- [43] *Technologie vytlačování*. [online]. [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: <<https://publi.cz/books/183/02.html>>
- [44] KUTA, A. *Technologie a zařízení pro zpracovávání kaučuků a plastů*. Praha: VŠCHT, 1999, ISBN 80-7080-367-3.
- [45] ERMAN, B., MARK, E., J., et al. *The science and technology of rubber*. Fourth edition. Boston: Elsevier Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-394584-6.
- [46] GRELLMANN, W., SEIDLER, S. *Polymer testing*. 2nd edition. Munich: Hanser Publishers, 2013. ISBN 978-1-56990-548-7.
- [47] PAVLÍNEK, V. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. *Kontrolní a zkušební metody: studijní text* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <<http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/>>
- [48] *Diferenciální skenovací kalorimetrie*. [online]. [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud\\_materialy/vip/p4/DSC2.pdf](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC2.pdf)>
- [49] PIELICHOWSKI, K., NJUGUNA, J. *Thermal degradation of polymeric materials*. Shawbury: Rapra Technology, 2005. 296 s. ISBN 978-1-85957-498-0
- [50] BROWN, R. *Handbook of polymer testing – physical methods*. Rapra Technology Ltd., 1999, ISBN 0-8247-0171-2.



- [51] ZÁDRAPA, P. *Srovnání kompozitních a nanokompozitních materiálů na bázi Surlyn/jíl*. Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2006.
- [52] *ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE. SEM a TEM*. [online]. 2006. [cit. 2016-22-04]. Dostupný z: <[http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1\\_1.htm](http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1_1.htm)>.
- [53] *Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce*. [online]. [cit. 2016-22-04]. Dostupný z: <[http://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha\\_10\\_RTG.pdf](http://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha_10_RTG.pdf)>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PVC	Polyvinylchlorid
PVB	Polyvinylbutyral
VBS	Vícevrstvé bezpečnostní sklo
PVAL	Polyvinylalkohol
PVAC	Polyvinylacetát
THF	Tetrahydrofuran
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakční analýza
VS	Vytlačovací stroj
MMT	Montmorilonit
VMC	Vinylchlorid
CaCO <sub>3</sub>	Uhličitan vápenatý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
N <sub>2</sub>	Dusík
O <sub>2</sub>	Kyslík
mm	Milimetr
μm	Mikrometr
nm	Nanometr
m <sup>2</sup>	Metr čtvereční
m <sup>3</sup>	Metr krychlový
°C	Stupeň Celsia
°	Stupeň
MPa	Megapascal

---

N	Nerecyklované
R	Recyklované
%	Procento
ot/min	Otáčky za minutu
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
g	Gram
UV	Ultrafialové záření
mm/min	Milimetr za minutu
°C/min	Stupeň Celsia za minutu
Kg	Kilogram
$\theta$	Theta

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Přehled termoplastů [2]. .....	12
Obrázek 2. Polymerace VMC na PVC [8]. .....	14
Obrázek 3. Schéma odštěpení HCl z PVC, čímž se získá polyenové sekvence [11]. .....	15
Obrázek 4. PVC podlahovina, trubka z neměkčenného PVC [13,14]. .....	16
Obrázek 5. Řez výrobkem: 1 – PUR povrchová úprava, 2 – nášlapná vrstva s dekorem, 3 – podkladní probarvená vrstva, 4 – spodní vrstva [13]. .....	17
Obrázek 6. Světová spotřeba PVB za rok 2012 [16]. .....	18
Obrázek 7. Zjednodušené schéma přípravy PVAC [17]. .....	19
Obrázek 8. Strukturní vzorec finálního PVB [17]. .....	19
Obrázek 9. Trim z PVB fólií. ....	22
Obrázek 10. Rekuperované PVB fólie z VBS. ....	23
Obrázek 11. Trojrozměrné útvary tvořící strukturu fylosilikátů [31]. .....	26
Obrázek 12. Schéma struktury kompozitů s jílovým plnivem [32]. .....	26
Obrázek 13. Geometrie konvenčního vytlačovacího šneku [43]. .....	30
Obrázek 14. Širokoštěrbinová hlava [43]. .....	32
Obrázek 15. Zjednodušené schéma linky pro výrobu fólií. 1 – vytlačovací hlava. 2 - válcovací část, 3 – odtah, 4 – podélný ořez, 5 – navíjení fólie, 6 – navíjení ořezu [43]. .....	32
Obrázek 16. Uspořádání čtyřválcových kalandrů představující písmena: I, L, F, Z [44]. .....	33
Obrázek 17. Princip válcování: 1 – válec, 2 – návalek, 3 – opásání [43]. .....	34
Obrázek 18. Možné tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky [46]. .....	37
Obrázek 19. Schéma měřicí komory DSC [48]. .....	38
Obrázek 20. Schéma přístroje pro měření plynopropustnosti [51]. .....	39
Obrázek 21. Systém strukturních rovin $hkl$ se stejnou periodou identity $a$ mezirovinnou vzdáleností $d_{hkl}$ [53]. .....	41
Obrázek 22. Michací komůrka - Brabender. ....	46
Obrázek 23. a) Ruční lis, b) Hydraulický lis. ....	46
Obrázek 24. Vytlačovací stroj s chladícím a odtahovým zařízením. ....	48
Obrázek 25. Ukázka vylisovaných destiček. ....	49
Obrázek 26. A) Trhací stroj Alpha Technologies T2000, B) Trhací stroj Quasar 25. ....	50
Obrázek 27. DSC 1. ....	51

---

Obrázek 28. Horkovzdušná sušárna.....	52
Obrázek 29. Zařízení pro měření plynopropustnosti. ....	53
Obrázek 30. TEM mikroskopie .....	54
Obrázek 31. Difraktometr URD.....	54
Obrázek 32. DSC křivky - krystalizace. ....	57
Obrázek 33. DSC křivky – tání.....	58
Obrázek 34. Tepelná degradace plněných směsí a jejich jednotlivých polymerních složek.....	59
Obrázek 35. TEM – A) 80 % N-PVB/PVC + 3 % 30B, B) 80% R-PVB/PVC + 3 % 30B .....	63
Obrázek 36. TEM – A) 80 % N-PVB/PVC + 3 % 93A, B) 80% R-PVB/PVC + 3 % 93A .....	63

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1. Porovnání základních vlastností mezi PVC – neměkčeným a PVC – měkčeným [9].....	13
Tabulka 2. Vzorová ukázka poměru plnění plniva a PVB v PVC.....	45
Tabulka 3. Označení vzorků .....	47
Tabulka 4. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti CO <sub>2</sub> .....	59
Tabulka 5. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti N <sub>2</sub> .....	61
Tabulka 6. Permeační koeficient pro směsi a jejich jednotlivé složky při propustnosti O <sub>2</sub> .....	62

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Tahová zkouška – výběr neoptimálnější směsi I.

Příloha II: Tahová zkouška – výběr neoptimálnější směsi II.

Příloha III: Tahová zkouška – výběr neoptimálnější směsi II.

Příloha IV: Tahová zkouška – výběr neoptimálnější směsi II.

## PŘÍLOHA I: TAHOVÁ ZKOUŠKA – VÝBĚR NEJOPTIMÁLNĚJŠÍ SMĚSI I.

(N) nerecyklované PVB/PVC	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	9,29	193,88
20 %	11,35	281,48
30 %	12,37	297,68
40 %	14,19	293,24
50 %	16,25	351,16
60 %	18,08	354,36
70 %	19,97	467,08
80 %	21,90	474,16
90 %	20,74	431,76
100 %	20,24	431,21



**PŘÍLOHA II: TAHOVÁ ZKOUŠKA – VÝBĚR NEJOPTIMÁLNĚJŠÍ SMĚSI II.**

N -PVB/PVC	3 % 30B		5 % 30B		7 % 30B		9 % 30B	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	13,76	412,42	10,23	319,00	4,70	111,86	8,83	235,58
20 %	8,17	139,64	6,75	123,90	7,86	121,34	6,17	118,52
40 %	7,98	193,78	8,20	145,58	8,14	119,90	8,07	98,88
60 %	12,19	249,66	11,54	201,38	12,58	186,62	13,48	171,00
80 %	18,99	265,28	18,69	245,54	14,96	192,70	15,46	158,40
100 %	23,78	229,90	21,35	273,00	19,02	217,00	21,57	227,38
N -PVB/PVC	3 % Cloisite 93B		5 % Cloisite 93B		7 % Cloisite 93B		9 % Cloisite 93B	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	12,76	377,06	13,88	357,12	13,62	360,62	13,19	304,34
20 %	9,19	232,46	9,65	212,88	7,37	135,30	8,77	142,50
40 %	10,58	261,86	8,75	175,44	10,60	158,60	11,00	141,24
60 %	12,60	222,36	13,36	229,14	12,94	168,74	13,98	112,20
80 %	17,62	257,60	17,82	240,16	17,32	179,04	18,33	133,42
100 %	23,88	289,38	21,97	240,90	23,81	251,10	20,32	168,22
N -PVB/PVC	3 % CaCO <sub>3</sub>		5 % CaCO <sub>3</sub>		7 % CaCO <sub>3</sub>		9 % CaCO <sub>3</sub>	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	10,71	219,56	10,94	230,06	9,15	230,30	8,89	235,10
20 %	6,87	194,96	3,58	163,80	6,24	179,00	6,96	186,38
40 %	6,03	225,56	5,77	218,40	6,20	190,88	5,09	174,20
60 %	7,00	233,74	8,81	273,98	8,96	244,28	8,42	240,76
80 %	18,47	272,44	16,85	257,64	14,07	242,16	13,42	222,90
100 %	24,52	257,90	27,01	323,86	24,38	270,96	22,91	273,70

### PŘÍLOHA III: TAHOVÁ ZKOUŠKA – VÝBĚR NEJOPTIMÁLNĚJŠÍ SMĚSI II.

R -PVB/PVC	3 % 30B		5 % 30B		7 % 30B		9 % 30B	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	11,19	326,70	9,90	299,62	10,27	304,50	9,82	302,22
20 %	4,96	205,72	7,82	196,12	9,79	209,34	10,18	182,22
40 %	7,90	235,30	6,01	144,70	5,68	151,46	10,19	153,98
60 %	15,96	340,24	14,12	256,12	12,73	194,02	11,83	120,50
80 %	22,17	270,64	20,57	258,68	19,27	253,94	17,55	225,46
100 %	21,51	285,98	21,24	344,50	20,37	311,88	21,10	241,52
R -PVB/PVC	3 % Cloisite 93B		5 % Cloisite 93B		7 % Cloisite 93B		9 % Cloisite 93B	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	10,89	396,42	9,04	321,46	11,22	336,38	6,56	163,66
20 %	6,70	191,96	8,33	205,40	6,47	154,68	7,00	151,32
40 %	7,29	212,04	5,90	135,68	5,50	109,76	5,56	95,08
60 %	12,72	286,42	13,90	247,60	10,72	188,22	8,76	120,68
80 %	18,69	370,32	18,14	351,62	16,89	289,98	17,72	252,66
100 %	18,57	277,44	22,25	405,74	16,75	312,3	17,76	274,58
R -PVB/PVC	3 % CaCO <sub>3</sub>		5 % CaCO <sub>3</sub>		7 % CaCO <sub>3</sub>		9 % CaCO <sub>3</sub>	
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
10 %	9,02	339,2	11,58	263,86	9,33	267,18	11,16	303,86
20 %	6,72	212,88	7,01	198,06	7,72	202,52	6,88	231,00
40 %	6,22	204,14	4,46	212,00	5,35	211,68	6,77	213,80
60 %	10,44	333,16	10,30	297,24	9,60	286,62	11,30	382,50
80 %	19,24	435,60	18,74	353,68	19,87	445,44	20,06	329,02
100 %	19,50	313,20	21,51	288,84	23,67	275,86	21,89	299,28

**PŘÍLOHA IV: TAHOVÁ ZKOUŠKA – VÝBĚR NEJOPTIMÁLNĚJŠÍ SMĚSI II.**

<b>(N) nerecyklované PVB/PVC</b>	<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	<b>Prodloužení [%]</b>
10 %	4,29	173,42
20 %	6,62	171,82
40 %	5,04	165,82
60 %	12,31	252,48
80 %	21,33	401,36
100 %	18,37	350,40
<b>(R) recyklované PVB/PVC</b>	<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	<b>Prodloužení [%]</b>
10 %	7,31	178,52
20 %	8,97	262,40
40 %	13,28	288,76
60 %	18,75	351,24
80 %	22,71	473,84
100 %	21,72	436,44