

Možnost přípravy a vlastnosti systému PVC/PVB/odpadní PES cupanina

Bc. Renáta Bergerová

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. Renáta Bergerová**

Osobní číslo: **T14466**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Možnost přípravy a vlastnosti systému PVC/PVB/odpadní PES cupanina**

Zásady pro vypracování:

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

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1.) A.K. Dhallwal, J.N. Hay, "The characterization of poly(vinyl butyral) by thermal analysis", *JourThermochemacta*, vol. 391, pp. 245-255, 2002
- 2.) B. Papenfuh, M. Steuer, "Plasticizer-containing polyvinylbutyrals, method for producing the same and the use thereof, especially for producing films for use in laminated safety glasses", *US Patent 6,984,679*, Dec 22, 2001
- 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: BERGEROVA RENATA

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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 12. 5. 2016

Bergerova

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

²⁾ Výtisk této součásti může být zveřejněn v elektronické podobě a v tiskové podobě, a to pouze za účelem obhajoby, včetně poskytnutí kopie a výtisku obhajoby prostřednictvím databáze knižních prací, kterou spravuje Zveřejněním zveřejněním zveřejnění práce v podobě souborů

10) Učebními, diplomovými, bakalářskými a inženýrskými pracemi odebranými uchazečem v obvyklé ceně být (tj. nepřesně při průměrné ceně před konáním obhajoby) zúčtovány k rozlišení veřejnosti v rámci určených nákladů obhajobami vysoké školy (učební, diplomové, bakalářské) vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Náklady práce se zveřejněné práce pořizovat na své náklady včetně nákladů na komunikaci.

11) Práci, jež kandidátem práce (autor student) se zveřejnění své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výstavbu níže uvedených zákonů č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 23 odst. 1:

1) On práva autorského také neměsíkuje škola nebo školská či vzdělávací zařízení, včetně nákladů, včetně nákladů nebo nezřítmého hospodářského nebo obchodního průběhu, k výuce nebo k vlastní potřebě dle výše uvedených škola nebo školská či vzdělávací zařízení (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 23 odst. 1.

12) Práva nebo školská či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek práva na využití školská či vzdělávací zařízení (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 23 odst. 1.

13) Práva nebo školská či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek práva na využití školská či vzdělávací zařízení (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 23 odst. 1.

14) Práva nebo školská či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek práva na využití školská či vzdělávací zařízení (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů, § 23 odst. 1.

ABSTRAKT

Abstrakt česky

PES cupanina je odpad vzniklý při výrobě heterogenních hydroizolačních folií. Tento přebytečný materiál byl v rámci diplomové práce zapracován do PVC a systému PVC/PVB válcováním. Byly sledovány změny pevnosti v tahu v závislosti na obsahu jednotlivých složek. Vzorky byly podrobeny tepelnému a světelnému namáhání a změny vzniklé vlivem degradace prokázala metoda FTIR (infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací). Fyzikální vlastnosti byly vyhodnoceny metodou DSC (difrakční skenovací kalorimetrie).

Klíčová slova:

PES; PVC; PVB; hydroizolační folie, válcování, DSC, FTIR, světelná stabilita; tepelná stabilita.

ABSTRACT

PES lint waste is generated in the production of heterogeneous waterproofing membrane. The excess material was transposed into the system of PVC and PVC/PVB by roll mill. They were compared changes in tensile strength depending on the content of the single components. Samples were exposed to a heat and light stress and arising changes due to degradation were showed by FTIR (infrared spectrometry with Fourier transformation). Physical properties were evaluated by DSC (diffraction scanning calorimetry).

Keywords: PES, PVC, PVB, waterproofing membranes, calendering, DSC, FTIR, UV stability, height temperature stability

Na tomto místě bych ráda poděkovala paní Ing. Alici Tesaříkové za odborné vedení, strávený čas a pomoc při zpracování diplomové práce. Dále panu Ing. Michaelovi Tupému, Ph.D za poskytnuté informace na dané téma a panu Ing. Jiřímu Kalousovi za pomoc při měření.

Společnosti Fatra, a.s. děkuji za poskytnuté materiály a možnost spolupráce na projektu.

V neposlední řadě děkuji za podporu rodině a nejbližším.

Práce byla zpracována za podpory projektů IGA/FT/2015/007 (Interní grantová soutěž FT UTB) a TH 01030054 (TAČR Epsilon).

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 HYDROIZOLAČNÍ SYTÉMY	11
1.1 PVC HYDROIZOLAČNÍ FOLIE	11
1.2 RECYKLACE HYDROIZOLAČNÍCH PVC FOLIÍ	12
1.3 VYUŽITÍ RECYKLÁTU	14
2 POLYMERNÍ MATERIÁLY	15
2.1 POLYVINYLCHLORID (PVC).....	15
2.1.1 Monomer	15
2.1.2 Polymerace	15
2.1.3 Vlastnosti.....	16
2.1.4 Aditiva.....	17
2.1.5 Aplikace	18
2.2 POLYVINYL BUTYRAL (PVB).....	18
2.2.1 Vlastnosti polyvinylacetalů	19
2.2.2 Aplikace PVB.....	19
2.2.3 Recyklace PVB	21
2.2.4 Aplikace recyklátu PVB.....	22
2.2.5 Směsi PVC/PVB	23
3 PLNIVA	24
3.1 POLYESTER (PES)	24
3.1.1 Polyethylentereftalát (PETP)	24
3.1.2 Zvláknění.....	24
3.1.3 Vlastnosti vláken	26
3.1.4 Aplikace	26
4 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE	28
4.1 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	28
4.1.1 Dvouválce	28
4.1.2 Hnětací stroje	29
4.2 VÁLCOVÁNÍ (KALANDROVÁNÍ)	30
4.3 VYTLAČOVÁNÍ	33
4.4 SVAŘOVÁNÍ.....	36
5 METODY HODNOCENÍ	38
5.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	38
5.1.1 Pevnost v tahu	38
5.1.2 Tvrdost	39
5.2 PAROPROPUSTNOST	40
5.3 TEPelná STABILITA	41
5.4 SVĚTELNÁ A POVĚTRNOSTNÍ STABILITA	41
5.5 TEPLOTNÍ VLASTNOSTI.....	42
5.5.1 DSC	43
6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	44

II PRAKTICKÁ ČÁST	45
7 MATERIÁLY A PŘÍPRA VZORKŮ.....	46
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	46
7.1.1 Polymerní materiály	46
7.1.2 Plniva.....	48
7.2 SLOŽENÍ SMĚSÍ	48
7.3 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	50
7.3.1 Válcování	51
7.3.2 Lisování.....	52
8 HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ SMĚSÍ.....	53
8.1 PEVNOST V TAHU	53
8.2 TVRDOST.....	54
8.3 TEPELNÁ STABILITA	55
8.4 SVĚTELNÁ STABILITA	55
8.4.1 Xenotest.....	56
8.4.2 FTIR	57
8.5 PAROPROPUSTNOST	57
8.6 TEPLOTNÍ VLASTNOSTI – DSC.....	58
9 VÝSLEDKY A DISKUZE	59
9.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	59
9.1.1 Pevnost v tahu	59
9.1.2 Tvrdost	61
9.2 TEPELNÁ STABILITA	63
9.3 SVĚTELNÁ DEGRADACE.....	64
9.4 PAROPROPUSTNOST	66
9.5 TEPLOTNÍ VLASTNOSTI – DSC	70
ZÁVĚR	71
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	77
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	79
SEZNAM TABULEK	81
SEZNAM PŘÍLOH	82

ÚVOD

Kvůli stále zvyšujícím se cenám surovin, ale i poplatkům za skládkování a přepravu, se hledá využití pro druhotné a recyklované materiály. V České republice platí od roku 2015 nový dokument prevenčního opatření odpadového hospodářství tzv. „Program předcházení vzniku odpadů ČR“.

I když jsou uplatňovány metodiky pro předcházení vzniku odpadů ve výrobě a tím snížení výrobních nákladů, nelze tomuto procesu zcela zabránit. Avšak s tímto problémem úzce souvisí i opětovné nakládání s odpadem.

Značnou zátěží pro plastikářský průmysl je zneškodňování PES odpadu z heterogenních folií. Tento odpad vzniká při výrobě heterogenních hydroizolačních membrán, kdy je mezi vrstvy PVC laminována PES mřížka, či tkanina, pro udržení rozměrové stálosti. Ročně je produkováno až 250 tun PES recyklátu. Kvůli obsahu zbytkového PVC nelze tento odpad spalovat v běžných spalovnách. Navíc je kvůli malé výhřevnosti tato možnost finančně nepříznivá. Pouhým skládkováním tak vzniká pro firmy nemalá ekonomická zátěž. Využití tohoto odpadu by tak přineslo nejen environmentální pozitiva.

Dalším polymer vhodný pro využití recyklátu je polyvinylbutyral, využívaný pro laminaci bezpečnostních skel. Ročně činí světové množství produkované PVB folie cca 120 milionů kilogramů. Výhodou je, že bezpečnostní sklo zajišťuje PVB folii dostatečnou ochranu před UV zářením, působení kyslíku, či ozonu a mechanickým poškozením. Není tedy během jeho doby použití výrazně ovlivněna molekulová hmotnost. I když recyklací dochází k částečnému snížení M_w a jiným chemickým změnám, má stále PVB natolik vysokou molekulovou hmotnost, že přináší zlepšení některých mechanických vlastností, v případě mísení s jinými polymery.

Dalším důvodem je cena recyklovaného PVB, která mnohonásobně klesá i pod cenu některých vysoce užitečných materiálů (např. PVC). Proto se setkáváme s hledáním možností, jak tento stále kvalitní materiál využít a docílit tak menší ekologické zátěže.

Pro využití PES cupaniny stále neexistuje vhodné uplatnění. Je zde však možnost zpracovat tento odpadní materiál společně s recyklovaným PVB. Tato otázka je řešena v rámci této diplomové práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 HYDROIZOLAČNÍ SYSTÉMY

Hydroizolační systémy jsou využívány k ochraně budov před proniknutím vod a dalších chemických látek v podobě střešní nebo základové izolace. Ve stavebnictví se takto izolují části budov (balkony, terasy, střechy, základny), ale i jezírka a vodní plochy.

Pro izolaci budov existují dvě možnosti izolace:

- asfaltové hydroizolační systémy,
- polymerní hydroizolační systémy.

Asfaltový systém je nejčastěji tvořen z SBS modifikovaného, nebo oxidovaného asfaltu a výztuže z polyesterové nebo skleněné tkaniny. Tyto systémy se využívají zvláště k hydroizolaci střech, stavebních základů a toalet.

Polymerní systémy jsou v současnosti většinou řešeny z termoplastických polymerů HDPE a PVC. Elastomer typu EPDM je také využíván, např. k izolaci tunelů, sklepů, nádrží, ale má nevýhodu v obtížnosti spojování, kdy musí být použito speciální lepidlo. Podmínkou pro použití polymerních hydroizolací je, že nejsou v žádném případě namáhány smykovými silami [1, 2].

1.1 PVC hydroizolační folie

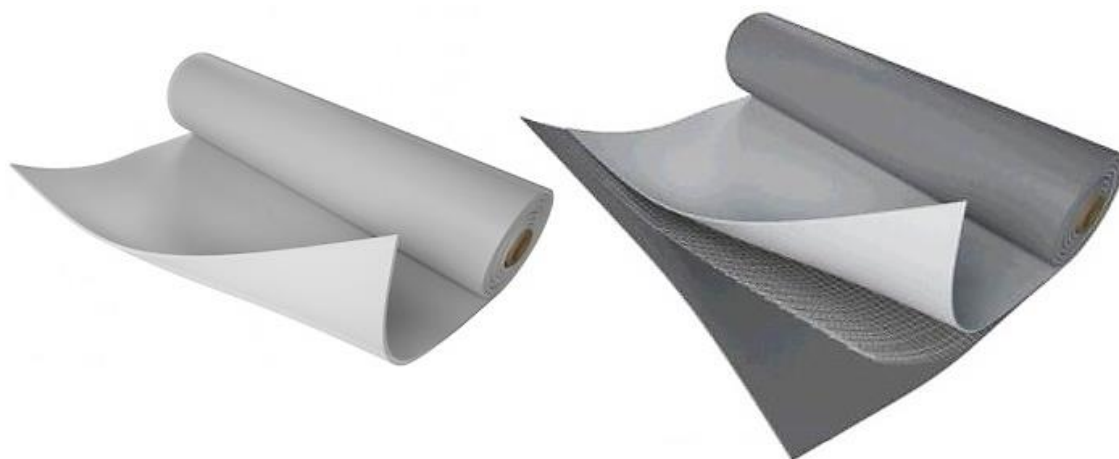
Polyvinylchlorid (dále jen PVC) se ve stavebním inženýrství řadí, mezi nejpoužívanější syntetické hydroizolační materiály. Využívá se jako střešní, nebo základová izolace, chráníci budovy před proniknutím vod, radonu a dalších kapalin. Dále nachází uplatnění při stavbě bazénů, přehradních nádrží a jiných vodních staveb, vyžadující hydroizolační ochranu.

PVC hydroizolační systémy jsou:

- Homogenní (nevztužené): využívané především na střešní izolaci.
- Heterogenní (vztužené – sendvičové): mezi PVC se nachází vrstva výztuže, např. netkaná textilie, textilní mřížka, sklo-vláknenná vložka aj. Ty mají za cíl zvýšit pevnost a rozměrovou stálost.

Do PVC systému pro přípravu hydroizolačních membrán jsou přidávána plniva, modifikátory, změkčovadla zajišťující vhodné mechanické a užitné vlastnosti. Výrobní technologií je vytlačování, nebo válcování. Ke svařování hotových folií je využíván horký vzduch o teplotě od 350 do 450 °C. Hydroizolace na bázi měkčeného PVB by neměly být trvale vystaveny teplotám vyšším než 40 °C

Důležitými vlastnostmi hydroizolačních PVC systémů jsou vysoká pevnost v tahu, vysoká tažnost, dobrá pružnost a tvárnost za nízkých teplot, rozměrová stabilita, svařovatelnost a dlouhá životnost. Dále by měli být tepelně odolné, nepodléhat UV záření, výkyvům teplot, chemikáliím a spodním vodám. Podmínkou pro jejich použití je, že jsou netoxické, šetrné k životnímu prostředí, odolné proti korozi a bakteriím [2, 3].



Obrázek 1. Hydroizolační PVC folie – homogenní (vlevo), heterogenní s PES mřížkou (vpravo) [3].

1.2 Recyklace hydroizolačních PVC folií

Při výrobě nejen hydroizolačních folií vzniká velké množství odpadu, které je možné znova použít. Takový odpad mohou být odřezky z vytlačovaných, či válcovaných folií, a tzv. zmetky (výrobky mající určitou vadu), nebo materiál spotřebovaný při rozjíždění linek. Vzniklý odpad je ovlivněn výrobním procesem, kdy mohlo dojít k chemickým reakcím a částečné změně vlastností. Proto není možné z čistě toho to materiálu vyrábět stejný produkt. Recyklát se přidává k původnímu materiálu v množství, které neovlivní jeho vlastnosti, nebo je využíván jako druhořadý materiál, k produkci výrobků s nižšími požadavky na

kvalitu. Při opakovaném zpracování PVC dochází k odštěpování chlorovodíku a vzniku nenasyčených vazeb, způsobujících změnu barvy materiálu. Těmto degradačním procesům lze u recyklovaných materiálů předcházet restabilizací, pomocí antioxidantů a UV stabilizátorů.

Existuje více typů recyklace polymerů:

- Chemická recyklace – lze označovat jako depolymeraci, za získávání monomerů a základních organických látek.
- Fyzikální recyklace – nezasahuje do struktury makromolekul, ale příkladem může být, rozpuštění polymeru v rozpouštědle, následné odstranění nečistot a přísad a zpětné získávání polymeru.
- Mechanická recyklace – jejím cílem je využití recyklátu opětovně do výroby. Může jím být například mletí.

Použitý způsob recyklace se volí podle typu a vlastností polymeru, nebo potřeb a možností výrobního procesu.

Výrobou střešních izolačních PVC folií s PES mřížkou vzniká odpad:

- ořezy folií pro docílení požadované šířky,
- odpady ze zajištění linky,
- nové spoje navazujícího PES textilu,
- neshodné výrobky,
- odpady vzniklé při poruchách výrobního zařízení.

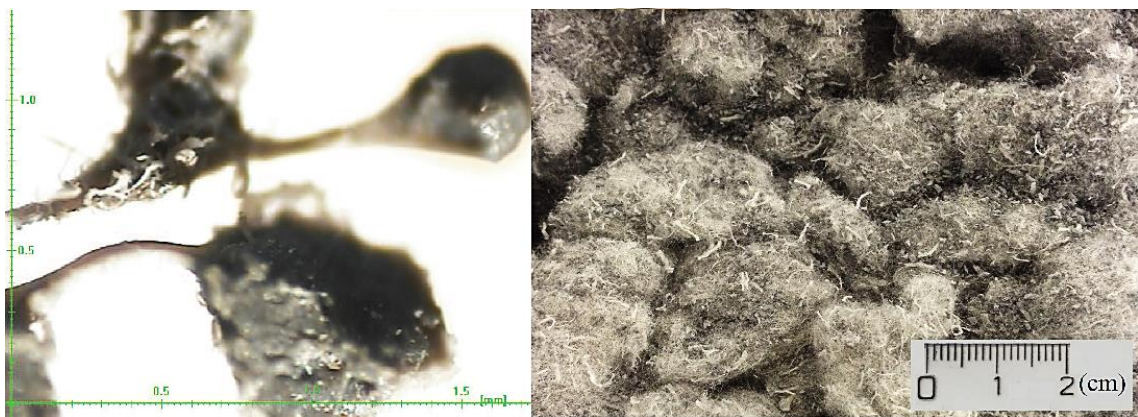
Při recyklaci heterogenních odpadů nastává problém oddělení polymeru a textilie, navíc je nutné vzít v potaz, že tvrdost a další fyzikálně-mechanické vlastnosti se mění s teplotou. Zbytkový textil v recyklátu nesmí bránit v možnosti dalšího zpracování, nesmí zhoršovat mechanické a estetické vlastnosti finálního produktu. Velikosti částic výsledné recyklované drtě je odvozena od dalšího zpracování.

Principem recyklace je dvoustupňové drcení a mletí s cílem zmenšit velikost částic. V třetím stupni se smykovými silami zajišťuje rozdělení částic v rovině zakotvení PES mřížky, tím dochází k uvolnění a odlučování PES vláken ze struktury polymeru. Dalším úkolem linky je separace této PES vlákně drtě zvané „cupanina“ od rozemletého PVC. Díky odlišnému odporu částic těchto dvou materiálů je PVC odváděno spodní částí separátoru, zatímco lehčí

PES vlákna jsou vzduchotechnikou unášena k odlučovacímu filtru. Oddělené PVC je odváděno k dalšímu stupni zpracování.

Recyklací můžeme získat dva druhy materiálu:

- **Kvalita A** – vzniká postupem uvedeným v předchozím odstavci, kdy smykovými silami dojde k úplnému rozrušení PVC folie a snadné separaci PES vláken.
- **Kvalita B** – vzniká separací bez posledního, třetího stupně. Výsledné částice PVC mají velikost řádově v mm a mohou obsahovat zvýšené množství PES vláken [4].



Obrázek 2. Mikrofotografie adheze zbytkového PVC na PES vláknech (vlevo) [4], fotografie PES cupaniny (vpravo).

1.3 Využití recyklátu

Je vhodné hledat uplatnění toho odpadu nejen z důvodu jeho velkého objemu. Odpadní PES cupaninu je možné přidávat do směsí s PVC a PVB. Využití by pak tyto směsi mohli najít v hydroizolačních systémech, nebo jako spodní vrstva heterogenních podlahovin.

Heterogenní PVC podlahoviny jsou typicky tvořeny ze tří, ale i více vrstev:

- Povrchová úprava a nášlapná vrstva – určuje odolnost celé podlahoviny, musí být vysoce ošetrudorná a odvádět statický náboj.
- Nosná (stabilizační) – tlumící zvuk a zvětšuje komfort chůze.
- Zpevňující (podkladová) – nejtlustší vrstva celé konstrukce.

Homogenní se skládají jen z jedné vrstvy. Jsou vysoce odolné oděru a zátěži. Využívají se převážně ve veřejných budovách, jako jsou nemocnice, školy, výrobní haly aj. [5 – 7].

2 POLYMERNÍ MATERIÁLY

2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC je komerčně známé označení pro polyvinylchlorid. Jedná se o termoplastický, slabě větvený (< 10 větví na molekulu) polymer. Atom chloru v molekule způsobuje zvýšení mezimolekulárních přitažlivých sil, které způsobují tuhost a tvrdost polymeru. Dále zpomalují rychlost hoření.

Využití tohoto polymeru je značně rozsáhlé, přesto do jisté míry omezené:

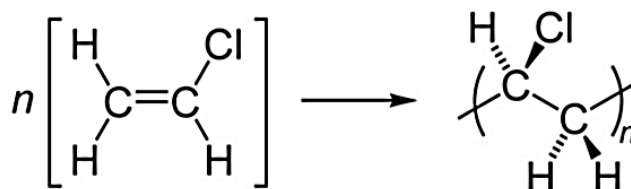
- křehkostí za nízkých teplot,
- nízkou tepelnou stabilitou,
- úzkým teplotním rozsahem zpracovatelnosti [8].

2.1.1 Monomer

Monomerem je vinylchlorid, bezbarvý, nasládlé zapáchající plyn s narkotickými účinky. Je tvořen z halogenu a vinylové skupiny. Jedná se o toxickou látku způsobující rakovinu jater a ledviny, proto je nutné při výrobě dodržovat bezpečnostní předpisy a nejvyšší přípustnou koncentraci této látky v pracovním prostoru od 2 ppm do 5 ppm.

Při teplotě – 13,9 °C vinylchlorid kondenzuje na kapalinu. Před samotnou polymerací se odstraňují z monomeru nežádoucí látky a nečistoty, které by negativně ovlivnily polymerní reakci [9].

2.1.2 Polymerace



Obrázek 3. Polymerace PVC.

Polymerace může probíhat radikálovým nebo aniontovým mechanismem. Průmyslově se využívá radikálový mechanismus a suspenzní techniky. V Reaktorech z nerezové oceli o objemu až 200 m³.

V autoklávech je vinylchlorid rozptýlen ve vodě intenzivním mícháním s ochrannými koloidy a iniciátory. Teplota reakce se pohybuje od 45 do 75 °C a je korigována podle molekulové hmotnosti výsledného polymeru. Tlak v autoklávu se pohybuje mezi 0,5 až 1,4 MPa při inertní atmosféře. Doba polymerace je 8 až 14 hodin. Pokles tlaku kopíruje průběh reakce do úplného snížení. Následně je polymer oddělen z vody, promýván a demonomerizován za zvýšené teploty stripováním.

Další možností výroby PVC je emulzní polymerace, která však neposkytuje tak čistý a snáze zpracovatelný polymer, a bloková polymerace, která zajišťuje polymer s minimálním obsahem nečistot a je také nejprůmyslnější z ekonomického hlediska. Výsledné PVC zrna vzniklé blokovou polymerací mají úzkou distribuci a vysokou pórovitost.

Při emulzní polymeraci je monomer emulgován ve vodné emulzi v hmotnostním poměr 60:40 až 80:20 vody na monomer, dále je přítomen iniciátor, popřípadě stabilizátor. Důležitou roli zde hraje emulgátor, kterého by mělo v roztoku být okolo 2 % hmotnosti polymeru a který ovlivňuje následné zpracování a koncentraci latexu. Hodnota pH roztoku má vliv na velikosti částic a stabilitu. Samotná reakce probíhá za teploty od 20 °C do 60 °C a tlaku 0,3 až 0,8 MPa po dobu až dvou hodin [10].

2.1.3 Vlastnosti

Syntetizovaný PVC má podobu termoplastického bílého prášku o molekulové hmotnosti 40 000 – 150 000 g/mol. Vyznačuje se nízkou krystalinitou od 3 do 5 %, způsobenou rozptylem syndiotaktických (asi 55 %) a izotaktických sekvencí. Molekuly jsou pouze slabě rozvětvené. Míra rozvětvení závisí na způsobu polymerace.

PVC lze při teplotě do 60 až 65 °C používat dlouhodobě, kolem 75 °C je doba použitelnosti značně zkrácena vlivem T_g , která nastává u neměkčeného typu při 80 °C. Při tepelné degradaci projevující se nad 100 °C, dochází k postupnému odštěpování chlorovodíku ze slabých míst na molekule. Následně dochází k vytváření polyenových produktů a oxidaci vzniklých vazeb. Stabilizátory v systému zamezují katalytickým procesům odštěpeného

chlorovodíku. Tento proces je výrazně urychlen nad teplotou 160 °C. Existence vzniklých dvojných vazeb na řetězci molekuly, způsobuje zbarvení polymeru do žluta.

Skvělých vlastností, kterých dosahuje neměkčené PVC jsou odolnost vodě, kyselinám a alkáliím, tvrdost, odolnost v oděru a mechanická pevnost, nízká permeabilita vodní páry a dalších těkavých látek. Tvrdé PVC má lesklý povrch, je čiré a samozhášivé.

Pro dosažení lepších vlastností se do PVC přidávají aditiva:

- tepelné a světelné stabilizátory,
- maziva,
- modifikátory houževnatosti,
- změkčovadla,
- zpracovatelské přísady,
- antioxidanty.

Aditiva jsou většinou nízko-molekulární látky. Avšak u PVC lze ke zlepšení vlastností docílit přidáním dalšího polymeru. Touto cestou lze pozitivně ovlivnit:

- rázovou houževnatost,
- zpracovatelnost,
- teplotu tepelné deformace.

Lze tak dosáhnout i lepších vlastností, než v případě použití nízkomolekulárních změkčovadel [8 – 10].

2.1.4 Aditiva

Maziva se využívají hlavně u tvrdého PVC, kde zabraňují degradaci, podmíněné třením zrn polymeru o sebe a plochy zpracovatelského stroje (vznik frikčního tepla). Taktéž předchází ulpívání materiálu na kovových součástech, kterému nelze zamezit pouhým použitím změkčovadla. Výsledkem je zlepšení tokových vlastností, i docílení hladkého a lesklého povrchu konečného produktu.

Funkcí tepelných a světelných stabilizátorů je bránit odštěpení kyseliny chlorovodíkové (dále jen HCl) z molekuly. V polymeru mohou působit jako UV absorbéry, antioxidanty, akceptory HCl, nebo se vázat na volnou vazbu po odštěpení HCl.

Při měkčení se využívá polárních změkčovadel s dobrou snášenlivostí k PVC (označovaná jako primární), která od sebe oddalují řetězce polymeru a poskytují tak větší prostor pro pohyb segmentů. Tyto aditiva způsobují snížení T_m a T_g , křehkosti a pevnosti v tahu polymeru. Dosahuje se lepší plasticity za nižších teplot a zpracovatelnosti, zvyšuje se průtažnost, elasticita a mrazuvzdornost

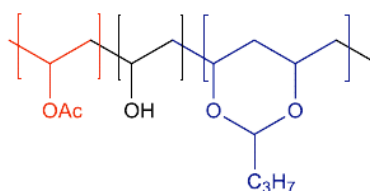
Při výběru změkčovadla je důležitá měkčící schopnost, světelná a tepelná stálost, nízká těkavost, zdravotní nezávadnost, odolnost k migraci a vypocování. Mezi hlavní skupiny patří estery kyseliny ftalové, kyseliny fosforečné a alifatických dikarboxylových kyselin.

Dále existují sekundární rozpouštědla, která jsou s PVC inkompatibilní. Taková se využívají pouze v kombinaci s primárními, jelikož nemají měkčící účinek. Jedná se například o epoxidové sloučeniny a chlorované parafíny [9, 10].

2.1.5 Aplikace

PVC je rozšířeno do mnoha oblastí použití. Ve stavebnictví se využívá tvrdého PVC k obkládání fasád ve formě folií, či desek, nebo jako profilované výrobky (lišty, okenní profily) aj. měkčené PVC jako hydroizolační folie a podlahoviny. Dále můžeme PVC najít jako obaly v kosmetickém průmyslu (láhve), ubrusy, tapety, pleny, izolace elektrických vodičů, koženky, hračky, bannery, máčené výrobky – rukavice, holínky ad.

2.2 Polyvinylbutyral (PVB)



Obrázek 4. Strukturální vzorec PVB.

Polyvinylbutyral (dále jen PVB) je nejdůležitějším polymerem ze skupiny polyvinylacetalů, vznikajících jako kondenzační produkty reakce polyvinylalkoholu s aldehydy. Je tvořen z vinylalkoholových (17 – 22 %), vinylacetátových (1 – 3 %) a převážně acetalových jednotek (75 – 82 %) [11, 12].

2.2.1 Vlastnosti polyvinylacetalů

Vlastnosti syntetizovaných polyvinylacetalů do značné míry ovlivňuje polymerační stupeň výchozího polyacetátu, stupeň re-esterifikace a acetalizace a povaha reakčního prostředí. U mechanických vlastností je rozhodující i délka řetězce použitého aldehydu. Následkem vyšších aldehydů je snížení pevnosti v tahu, vyšší rozpustnost a měkčí polymer. Stoupající molekulová hmotnost aldehydů ovlivňuje T_m polyvinylacetalu.

Vyrobené folie a desky z polyvinylacetalů vykazují výbornou adhezi na kovy a sklo, díky hydrofilním vinylalkoholovým a vinylacetátovým jednotkám. Jsou barevně stálé a mají dobré mechanické vlastnosti. Při teplotě nad 150 °C síťují. Jsou náchylné k hydrolýze, zvláště působením kyselého prostředí.

PVB má T_m mezi 107 až 135 °C a T_g při 70 °C, střední molekulovou hmotností od 30 000 do 270 000 g/mol. Působením alkoholů, nebo glykolů dochází jeho k rozpouštění. Nejvýznamnějšími vlastnostmi PVB jsou elasticita, mechanická pevnost, houževnatost, vysoká propustnost světla a přilnavost na sklo. Houževnatost a mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu a protažení, dosahuje PVB díky vysoké molekulové hmotnosti a vysokému podílu hydrofobních acetalových jednotek.

PVB se ve velké míře změkčují pro dosažení ideálních mechanických a optických vlastností. Při výběru změkčovadla je však nutné brát v úvahu jeho kompatibilitu s polymerem a následnou aplikaci produktu. Například u folií do bezpečnostních skel by nemělo dojít ke snížení propustnosti světla a adheze, ke tvorbě zákalu či žloutnutí, nebo migraci změkčovadla na povrch folie.

PVB folie pro bezpečnosti skla jsou vysoce měkčena, například akrylovými ftaláty, dibutylsebekátem, nebo di-2-ethylhexanoátu tri-ethylenglykolu [10, 11, 13].

2.2.2 Aplikace PVB

Pro aplikace lze rozdělit PVB do 3 skupin na:

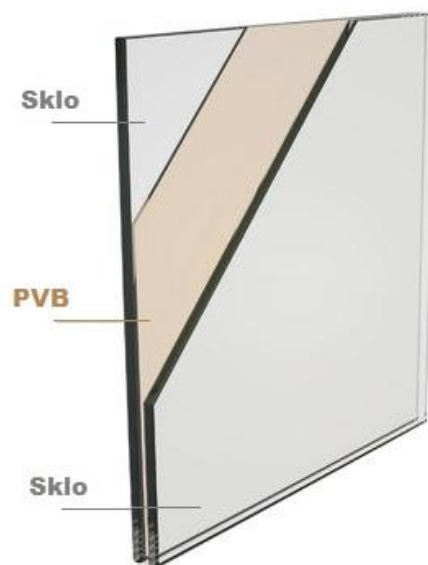
- nízko viskózní,
- středně viskózní,
- vysoko viskózní.

Nízko viskózní PVB se vyznačuje vysokou přilnavostí ke kovům, proto jsou využívány v podobě laků a nátěrů na plasty a kovy. Středně viskózní typy jsou využívány také jako laky na kov, avšak vysoce mechanicky namáhané.

Další aplikace PVB:

- barvy – pro zvýšení lesku a intenzity barvy,
- lepidla – za účelem zlepšení elastických a reologických vlastností,
- adheziva – např. k začlenění brusiva na brusný papír,
- náplně do tiskáren – ke snížení viskozity roztoku a zlepšení adheze,
- keramika - dočasné pojivo (hoří téměř beze zbytku při teplotách od 350 do 500 °C),
- nátěry - zlepšují přilnavost a antikorozi ochranu [14].

Vysoko viskózní typ má využití jako adhezní mezivrstva bezpečnostních skel. Jako jediné polymerní folie mají schopnost slepit dvě skla a udržet si skvělé optické a mechanické vlastnosti. Tento typ je vyráběn ve formě folií z měkčeného PVB vytlačováním o tloušťce nejčastěji 0,8 mm. Teploty při vytlačování se pohybují nad 150 °C. Vzniklé folie jsou vysoce plastické a lepkavé.



Obrázek 5. Bezpečnostní sklo.

Bezpečnostní sklo, se vyrábí lisováním v autoklávech, kdy je PVB folie vložena mezi dvě skla. Vzniklý sendvič je předlisován při 120 °C a tlaku 0,4 MPa. Následně jsou osekány okraje folie a dochází ke stabilizaci předlisku za teploty do 140 °C a tlaku 1,2 MPa.

Úkolem bezpečnostního skla je tlumit nárazy a zamezovat vysypání střepů po rozbití skla z obou stran. Jsou používána jako přední skla automobilů, okna v prosklených výškových budovách, nebo skleněná zábradlí balkónů, schodišť ad. [10, 15].

2.2.3 Recyklace PVB

Výrobou a produkcí PVB folií vzniká odpad, který lze rozčlenit do 3 kategorií podle vzniku:

- při výrobě folií,
- při výrobě bezpečnostních skel,
- při recyklaci bezpečnostních skel.

Nejjednodušší je recyklace odpadu vzniklého při výrobě samotných folií, jelikož se jedná o nečistší z recyklátů. Při výrobě dochází k ořezávání okrajů a zapravení folie na požadovanou šířku. Odpadní okraje mohou být nadrceny a opět použity pro extruzi. Dále jsou opětovně využívány výrobky obsahující vady, či neodpovídající předepsané jakosti.

Při výrobě bezpečnostních skel vznikají také ořezy, tzv. trim. Při spékání se mezi skly nachází PVB folie o větší ploše, než je plocha obou skel. Poté co jsou skla fixována k folii, jsou přesahující okraje odstraněny. Tento postup je nutný z důvodu smrštění folie při spékání a tím zamezení vzniku defektů a nepokrytých částí skla. Během výroby vzniká přibližně 7 – 10 % takového odpadu z celkového množství použité folie.

Nejvyšší produkci materiálu na recyklaci má však samotná likvidace bezpečnostních skel. V české republice bylo v roce 2015 vyrobeno 1 305 330 kusů motorových vozidel, z toho celkem 1 246 506 osobních automobilů. Jedná se o dosavadní nejvyšší roční produkci automobilů a vozidel v historii České republiky. Na každé autosklo je přitom využito přibližně 1 kg PVB. Celková spotřeba pro ČR pouze v automobilovém průmyslu činí cca. 1,2 milionů kilogramů PVB. Světová produkce automobilů za rok 2015 přesahuje hodnotu 68,5 milionů automobilů, což dělá 68,5 tisíc tun PVB za rok.

Rekuperát, neboli polymer získaný separací od skla, je možné opět využít. Podmínkou však zůstává nutnost získání co nejčistšího PVB po separaci od skla. Delaminací lze získat čisté sklo, ale mnoho firem není schopno zajistit dostatečnou čistotu PVB folií, které končí na skládkách a není možné je z důvodu obsahu skla spalovat. Aby mohla být rekuperová folie použita na re-extruzi, nesmí být chemicky či fyzicky degradována, nebo být znečištěna sklem a jinými látkami. Jen tak lze docílit dostačujících adhezních, optických a mechanických vlastností [15 – 17].

Existují dva způsoby separace PVB folie od skla:

- Suchý způsob – principem je stírání skla z folie.
- Mokrý způsob – Výhodou této metody je odplavení velké části nečistot. Naopak nevýhodou je interakce s vodíkovou vazbou, vyplavování změkčovadla, ovlivnění adheze a mechanických vlastností PVB. Tento postup je taktéž celkově dražší a náročný na odpadové vodní hospodářství.

K odstranění zbytků skla z filmu je rozpuštěný polymeru v etanolu filtrován přes kolonu naplněnou pískem. Vysoká molekulová hmotnost PVB však zabraňuje úplnému rozpouštění i za vyšších teplot a tak není zaručen dokonalý výsledek [15].

2.2.4 Aplikace recyklátu PVB

Využití PVB recyklátu zpomalují negativní vlivy procesu recyklace na polymer. Dochází k nevratným degradačním procesům či ztrátě změkčovadla. Vznikají nové funkční skupiny v polymeru, které kromě změny složení mohou ovlivnit i zhoršení vlastností polymeru.

Avšak PVB není při své expozici v autosklech nijak namáháno mechanicky a není vystavené ani přítomnosti kyslíku, ozonu či zvýšené teplotě, navíc je autosklem chráněno před vlivem UV záření. Všechny tyto aspekty zaručují, že recyklované PVB má stále vysokou M_w .

Proběhla a stále probíhá mnoho studií, s cílem najít vhodný způsob začlenění recyklovaného PVB do výrobků různého typu. K využití by mohlo dojít v obuvnickém i průmyslu [11].

Bylo prokázáno, že recyklované a komerční PVB, určené na bezpečnostní skla, jsou kompatibilní a mohou být smíchány v různých poměrech. Tahové vlastnosti těchto směsí byli velmi podobné. Jediným problémem je částečná ztráta změkčovadla při recyklaci PVB v závislostech na procesních podmínkách. A však směsi měli skvělé optické vlastnosti

a vykazovali i dostatečnou adhezi ke sklu, což by mohlo vést k využití recyklátu pro výrobu nových PVB folií do bezpečnostních skel [18].

Také byla potvrzena možnost využít recyklované PVB jako ztužovací činidlo, pro docílení lepší rázové houževnatosti polyamidu 6. Optimální složení směsi bylo s 23 – 30 % PVB. Bylo dosaženo vysoké tažnosti, odolnosti proti vzniku trhlin a zvýšení rázové houževnatosti. Všechny tyto vlastnosti jsou však ovlivněny množstvím změkčovadla, ztraceného během procesu recyklace PVB. Vyšší ztráta negativně ovlivňuje disperzi částic v matrici a s tím spojenou morfologii a vlastnosti směsi [19, 20].

2.2.5 Směsi PVC/PVB

PVC a PVB jsou polymery s poměrně vysokou molární hmotností, která jejich případné mísení značně omezuje. Mají však podobnou polaritu makromolekul a oba polymery se převážně změkčují, aby se dosáhlo houževnatosti materiálu. To v konečném důsledku přináší dostatečně vysokou mísitelnost těchto polymerů i jejich změkčovadel [21].

Důvodem výroby směsí z těchto dvou materiálů je využití právě recyklovaného PVB v podobě rekuperátu s minimálním obsahem skla, jehož cena se pohybuje pouze okolo 0,5 – 0,7 Euro za kilogram materiálu a má tak oproti původnímu výrazně nižší cenu. Stejně tomu je i ve srovnání s PVC, u kterého se cena pohybuje cca 1,0 – 1,2 Eura/kg materiálu.

V neposlední řadě je přínosné zlepšení mechanických vlastností PVC s přídavkem PVB. Pevnost v tahu měkčeného PVB se pohybuje kolem hodnoty 20 MPa, to je přibližně dvojnásobná hodnota pevnosti PVC využívaného v podlahovinách.

Dále tato eventualita přináší možnost likvidace, respektive využití PVB odpadu a tím ekologickou a ekonomickou podstatu věci.

PVC/PVB směsi mohou mít široké spektrum použití například při opláštění vodičů, výrobě kobereců, okenních profilů, hydroizolačních folií, syntetických usní, kanalizačních potrubí a v automobilovém průmyslu [22].

3 PLNIVA

3.1 Polyester (PES)

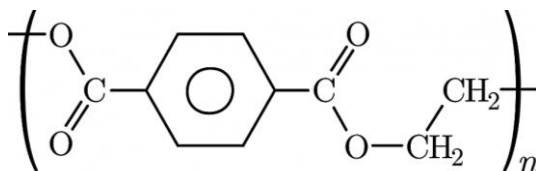
Polyestery (dále jen PES) je skupina polymerních materiálů obsahujících esterové skupiny v hlavním řetězci makromolekuly.

Existují dva typy polyesterů:

1. Termoplastické (lineární).
2. Reaktoplastické (rozvětvené) – polyesterové pryskyřice.

3.1.1 Polyethyltereftalát (PETP)

Polyethyltereftalát je využíván k výrobě PES vláken a je nejpoužívanějším polymerem ze skupiny termoplastických polyesterů. Syntetizuje se z kyseliny tereftalové a etylenglykolu. V dnešní době je tento polymer znám především ve formě PET láhve [12].



Obrázek 6. PTFE.

3.1.2 Zvlákňování

Při technologické postupu výroby syntetických vláken (zvlákňování) je polymer vytlačován skrz zvlákňovací otvory ve vytlačovací hlavě. Polymer může být zvlákňován:

- z taveniny,
- z roztoku,

v závislosti na jeho vlastnostech.

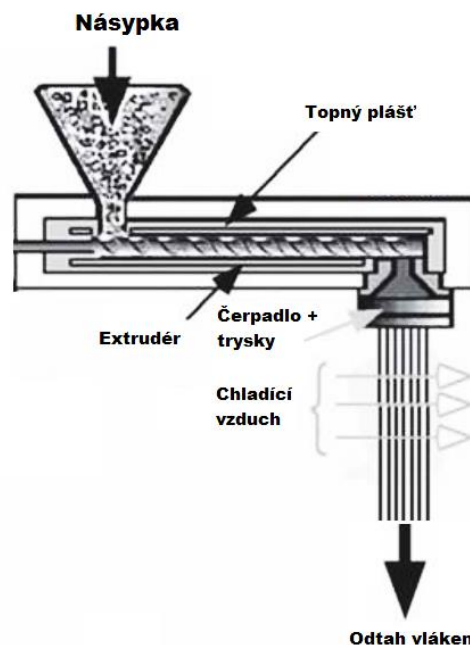
Zvlákňování z roztoku se využívá u tepelně citlivých polymerů. Hlavní důraz je kladen na výběr rozpouštědla, které musí mít nízkou viskozitu, vysokou rozpouštěcí schopnost, ideální

teplotu varu, nízkou hořlavost, a být netoxické a zdravotně nezávadné. Po zvlákňování dochází k separaci rozpouštědla a polymeru:

- a) za mokra – srážení polymeru,
- b) za sucha – odpařením rozpouštědla.

U vláken zvlákňovaných z roztoku za mokra, jsou vytlačena vlákna vedena do srážecí lázně, kde dochází k tuhnutí vlákna. V případě suchého postupu se za vláknotvornou hubicí nachází šachta s přívodem vzduchu, kde dochází k odpaření rozpouštědla z polymeru.

Při zvlákňování z taveniny jsou vlákna tvářena při vysokých teplotách (až nad 220 °C), proto se tento způsob využívá jen u polymerů, které se při teplotě tavení nerozkládají. Typický je tento typ právě pro PES vlákna, dále např. pro PA vlákna. Velkou výhodou je nepřítomnost rozpouštědla a s tím odpadající operace, dále také rychlost odtahu vzniklých vláken, která může být i pětikrát rychlejší než u zvlákňování z roztoku. Ke chlazení vzniklého vlákna se v tomto případě může využít jak studeného vzduchu, tak vody. Důležité je, aby ve vláknech nedocházelo k významné krystalizaci, která by negativně ovlivnila jejich vlastnosti [12, 23].



Obrázek 7. Schéma procesu zvlákňování z taveniny.

Dloužení je operace následující po zvlákňování u všech druhů polymerních vláken. Stejně jako u plošných materiálů (např. fólií) se makromolekuly syntetických vláken při dloužení usměřují ve směru dloužení (rovnoběžně s osou vlákna). Dochází k mnohonásobnému prodlužování vlákna, vyřimování polymerních molekul a jejich vzájemnému přiblížení. Tím je zajištěno maximální využití mezimolekulárních sil ve prospěch výsledných vlastností. Vlákna jsou po dloužení pevnější, jemnější, méně navlhavá a odolnější proti oděru. Po dloužení se vlákna určené pro technické textilie se ve formě hedvábí tepelně stabilizují a navíjí na návin [23].

3.1.3 Vlastnosti vláken

Původně měla PES vlákna sloužit jako náhrada vlny, postupně se však staly nejvšestrannější syntetickou textilií. Vynikají výbornou odolností vůči oděru, odolností proti zmačkání a působení slunečního záření, jsou vysoce elastická a málo navlhavá. Mají vysoký modul pružnosti a výbornou tepelnou stabilitu.

Některé z negativních vlastností lze odstranit modifikací vláken, například profilováním vláknotvorných otvorů (trojúhelníková, ledvinková, hvězdicová, nebo dutá vlákna). Modifikací lze dosáhnout snížení žmolkovatosti, srážlivosti a vzniku elektrostatického náboje, zároveň dochází ke zlepšení barvitelnosti, sorpce vody, a tepelně izolačních vlastností, zvýší se prodyšnost a lesk.

Při použití PES textilií a vláken pro technické účely však nejsou příliš podstatné estetické vlastnosti ale naopak fyzikálně-mechanické. Zejména odolnost v oděru, nízká tažnost a nasákavost, odolnost kyselinám a chemická odolnost, schopnost odolávat vyšším teplotám, či jejich výkyvu a to jak v suchém tak vlhkém prostředí [24].

3.1.4 Aplikace

Polyesterová vlákna se používají na výrobu technických a netkaných textilií, textilií pro konfekční zpracování a bytových textilií (ubrusy, záclony, čalounění, výplň polštářů a pokrývek atd.). V dnešním oděvním průmyslu můžeme tyto vlákna nalézt ve sportovním a dámském svrchním ošacení, v oděvech ve směsi s vlnou, či bavlnou.



Obrázek 8. PES výrobky; zprava na hoře: tkaná textilie, netkaná textilie;
zprava dole: geotextilie, výplň pro přikrývky.

V České republice jsou PES vlákna vyráběna pod názvem Tesil. V technické oblasti mají široké využití, například ve formě vláken v kompozitních materiálech, ve formě tkaných textilií jako výztuž pro zpevnění fólií, desek, nebo odlévaných výrobků. V podobě netkaných textilií jsou využity např. jako takzvané geotextilie, které se aplikují při výstavbě silnic, železnic, tunelů, hrází, skládek aj., k separační, vyztužovací a filtrační ochraně.

4 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE

4.1 Příprava směsí

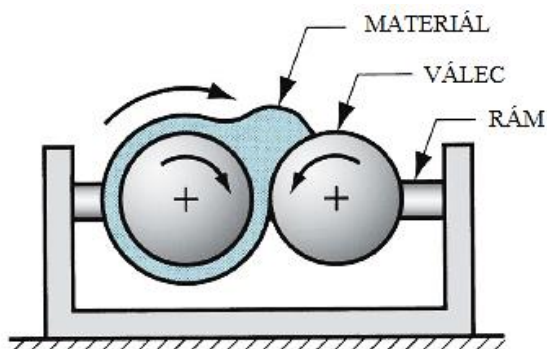
K přípravě, tedy míchání směsí dochází před samotným zpracováním. K přípravě směsí z PVC prášků (již obsahující stabilizátory i změkčovadla) a dalších materiálů se využívá dvouválce, nebo hnětacího stroje.

4.1.1 Dvouválce

Dvouválec je jednoduchý způsob míchání více složek směsi, jedná se také o jednoduchou metodu na čištění a údržbu. K míchání však dochází v otevřeném prostoru, přístupném prachu a vzduchu. Nevýhodou taktéž je, závislost stupně promíchání na zručnosti pracovníka. Využívá se při mísení směsí v gumárenském průmyslu a je nejstarší metodou mísení PVC. Mohou být součástí linek a zásobovat materiálem kalandry či extrudéry. Rozlišují se podle velikosti válců a množství zpracovávaného materiálu.

Zadní válec bývá většinou chladnější o 10 °C než přední. To pomáhá k opásání materiálu na přední válec a redukci disipačního tepla. Rychlost otáčení válců se také liší v různém poměru. Teplota předního válce bývá v případě PVC mezi 150 až 160 °C v závislosti na množství změkčovadla a jiných a aditiv.

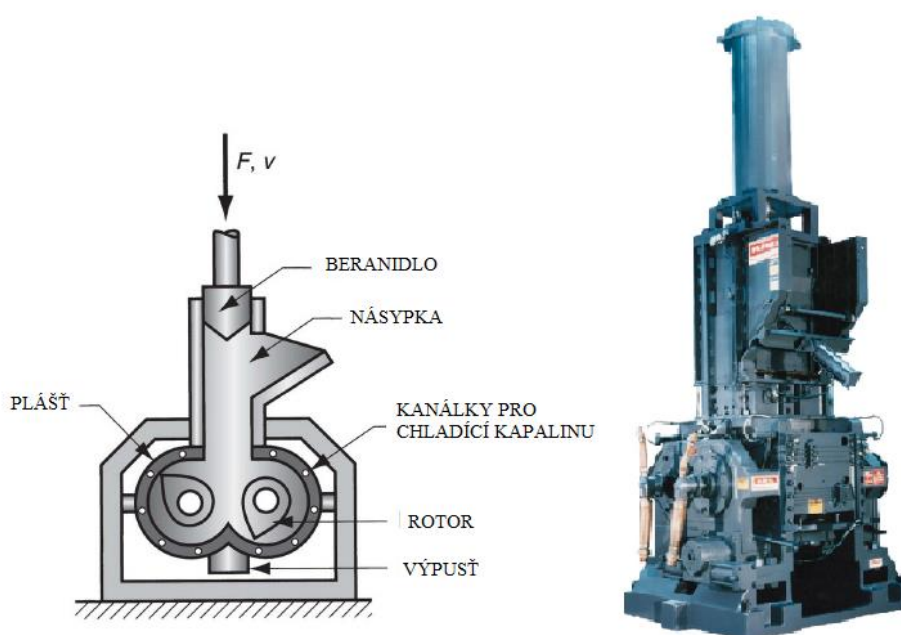
V prvním kroku je do mezery mezi válci stoje přivedena jedna složka, která je plastifikována vyhřívanými válci a postupně nebo naráz je do ní vmíchána další komponenta. Šířka mezery mezi válci by měla být na začátku co nejužší a postupně rozšiřována v závislosti na množství materiálů mezi válci. Vždy by v mezeře měla být malá zásoba (náhrn) materiálu. K zajištění dostatečné distribuce všech složek, musí dojít k několikanásobnému prořezání rotujícího materiálu na válci. Cyklus míchání trvá 20 – 30 minut [25, 26].



Obrázek 9. Schéma dvouválce [27].

4.1.2 Hnětací stroje

Hnětení je taktéž velmi významná metoda míchání PVC, převzatá z gumárenského průmyslu. Výhodou oproti dvouválci je, že není potřeba pracovníka při samotném procesu míchání. K míchání dochází v uzavřeném prostoru za velmi vysokého výkonu stroje. Rychlost otáčení rotoru se pohybuje od 20 až po 100 otáček za minutu. Proto se této metody využívá především, jako součást válcovacích linek. Stroje mohou být kontinuální nebo diskontinuální.



Obrázek 10. Schéma hnětacího stroje (vlevo), reálný hnětací stroj (vpravo) [27, 28].

Při hnětení jsou všechny komponenty do stroje komory přiváděny ze shora, padacími dvířky. Komora hnětacího stroje bývá vyhřívána a využívá se pneumického beranidla pro generaci tlaku na míchaný materiál mezi hnětiči. Teplota míchání PVC většinou nepřekračuje 170 °C. Cyklus a rychlost míchání směsi značně závisí na typu materiálu a složek. Po skončení míchacího procesu je směs vyprázdněna z komory a přiváděna na dvouválec nebo kalandr, kde je udáván tvar folie či desky. Pokud se dvouválec nenachází za respektive pod hnětacím strojem, je materiál naložen do kontejneru a převezen k dalšímu zpracování [26].

4.2 Válcování (kalandrování)

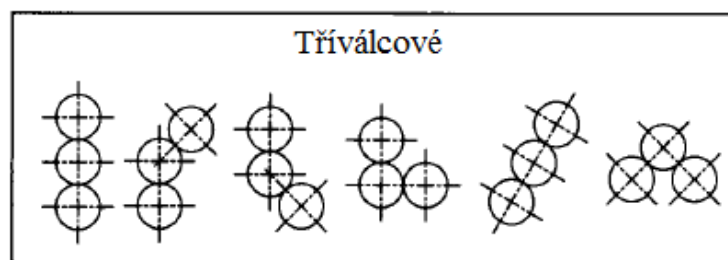
Při výrobě široko-plochých výrobků se mezi hlavní metody zařazuje válcování (též kalandrování). Jedná se kontinuální proces přeměny surového materiálu na produkt generací tlaku a smykových sil z vyhřívaných válců. Tato metoda se aplikuje z velké části při výrobě právě PVC plochých výrobků, jelikož je zde mnohem menší riziko degradace, než v případě vytlačování.

Nevýhodou kalandrovacích linek je jejich značná velikost. U velkých komerčních strojů, které jsou schopné vysokých výrobních rychlostí, může být šířka válců až 2,5 m a průměr 0,9 m. Kalandrovací válce jsou vyráběny z kvalitních litin a vyžadují vynikající povrchovou úpravu, proto jsou speciálně broušeny a leštěny. Stěny válců musí být dokonale přesné, aby se zajistilo rovnoměrného vytápění, či chlazení po celé ploše. Tloušťka stěny bývá úměrná velikosti válce.

Pro výrobu vysoce kvalitních folií musí být průměr válců stejný v celé šířce a povrch dokonale hladký a rovnoměrný. Problém nastává při výrobě, kdy tlak nahromaděného materiálu mezi válci bývá největší uprostřed, to způsobuje deformace a změny distribuce šířky folie za mezerou válců. Z těchto důvodů jsou nezbytnou součástí linek čidla a laserové či kryptonové detektory, hlídající tloušťku folie za provozu linky.

Pro korekci šířky válcované folie může být jeden z válců nahrazen konvexním válcem s vypouklým tvarem. Možností je i použití stroje s valivými ložisky, nebo dvojici válců s příčnou osou, popřípadě kombinace těchto možností. Tyto typy umožňují docílit lepší distribuce materiálu v mezeře válců a vznik stejnoměrné tloušťky folie.

Stálost tloušťky dále ovlivňuje teplota válců. Před začátkem výroby musí být válce temperovány. Před dosažením provozní teploty se válce pomalu otáčejí a mají od sebe dostatečnou vzdálenost.

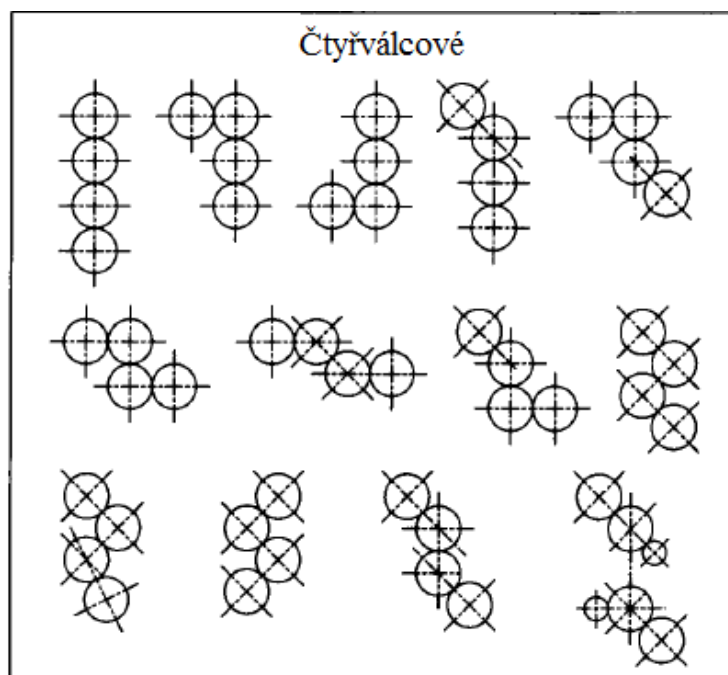


Obrázek 11. Uspořádání tříválců v kalandrovacím stroji.

V první fázi technologického procesu dochází k želatinaci polymeru, mísení a míchání s mazivy, změkčovadly, stabilizátory a pigmenty. Každá složka je předem automaticky navážena. Proces míchání se odehrává v hnětacím stroji (diskontinuální), nebo ve stroji vytlačovacím (kontinuální). Podle typu míchání je pak materiál veden do dvouválce, kde je udržována teplota většího množství materiálu, nebo v případě vytlačování rovnou do soustavy válců.

Polymer je přiváděn do první mezery mezi dvěma válci, kde na materiál působí tlak a teplo. Za mezerou se tvoří kompaktní, a však hrubá folie. V následujících šterbinách je folie ztenčována, rozšiřována a vyhlazuje se její povrch.

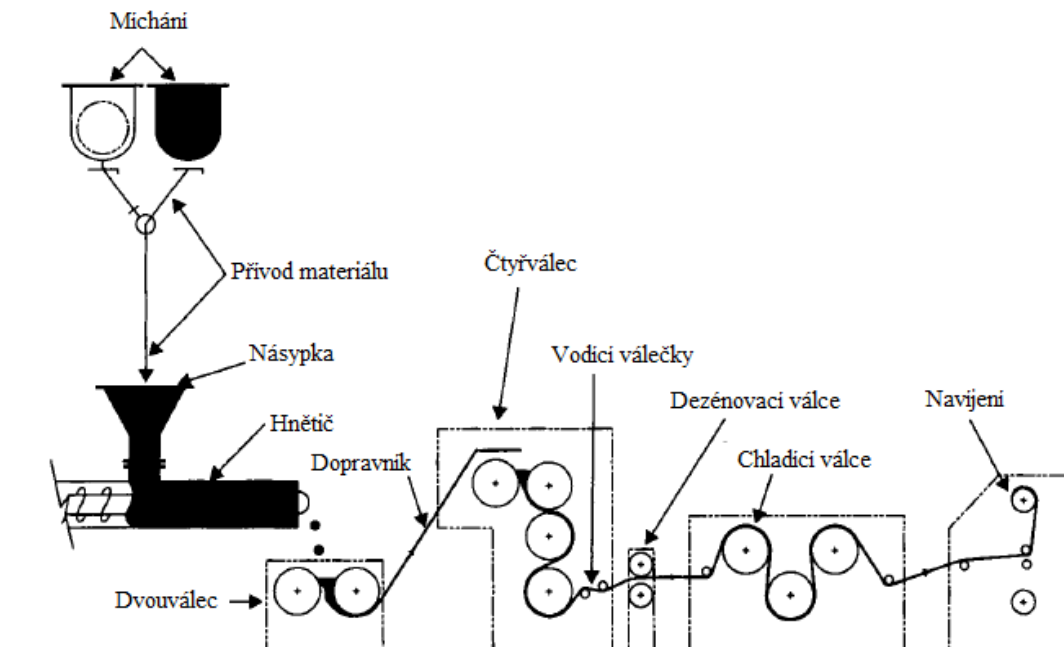
Za posledním z válců je folie odváděna soustavou vodících válečků, přes dezénovací a chladící válce, ořezávací zařízení až k navíjecímu ustrojí. Při výrobě desek je plošný materiál sekán na desky a skládán na sebe. Vyráběné folie mohou mít tloušťku od 0,05 cm až do 2 cm. Nejčastěji jsou válce v kalandrovacím stroji uspořádány do písmene L nebo Z [29].



Obrázek 12. Typy uspořádání čtyřválců v kalandrech [29].

Výkon linek se vyjadřuje v hmotnosti materiálu vyrobeného za jednotku času. Pořizovací cena těchto strojů je velmi vysoká s ohledem i na potřebu velkých prostor pro umístění.

Jsou však schopny produkovat velmi kvalitní folie při vysokých rychlostech, a tím se stávají ekonomicky výhodnějšími pro mnoho druhů aplikací [29].



Obrázek 13. Uspořádání válcovací linky se čtyřválcem typu L [29].

PVC fólie byla poprvé úspěšně válcována v Německu v roce 1930. Proces při výrobě PVC je sestaven tak, že za každým válcem následuje válec teplejší a točící se větší obvodovou rychlostí. Teploty válců jsou v rozmezí od 150 °C do 200 °C a jsou vyhřívány párou nebo horkým olejem.

Při válcování může docházet taktéž k nanášení vrstev polymeru na tkaninu, papír, mřížku apod., takzvané laminování. Pás například tkaniny je naváděn nejčastěji do poslední mezery mezi válci, kde je přiváděn i předehřátý materiál. Působením tepla a tlaku dochází ke spojení obou vrstev. K laminaci může docházet taktéž pomocí samostatného dvouválce umístěného za kalandrem.

U PVC podlahovin často dochází k dezénování, kdy folie prochází přes texturovaný válec, kde je vzor textury vtlačěn do folie, také může být tímto způsobem folie zmatněna [29].

4.3 Vytlačování

Proces vytlačování (taktéž extruze) byl poprvé patentován roku 1797 panem Josephem Bramahem. Teprve začátkem 20. století byl jedno-šnekový vytlačovací stroj aplikován do plastikářského průmyslu.

Vytlačování je kontinuální tvářecí proces, kdy je surový materiál přetvářen na produkt jednotného tvaru, přetlačením taveniny polymeru skrz vytlačovací hubici za řízených podmínek. Jedná se o nejvyužívanější způsob tváření nejen plochých folií, desek, potrubí, ale také konstrukčních prvků, jako jsou okenní a jiné profily. Hlavními výrobními aspekty jsou kvalita výrobku a rychlost výroby [30, 31].

Vytlačovací stroje mohou být jedno-šnekové, dvou-šnekové i více-šnekové. Jedno-šnekový vytlačovací stroj se skládá z:

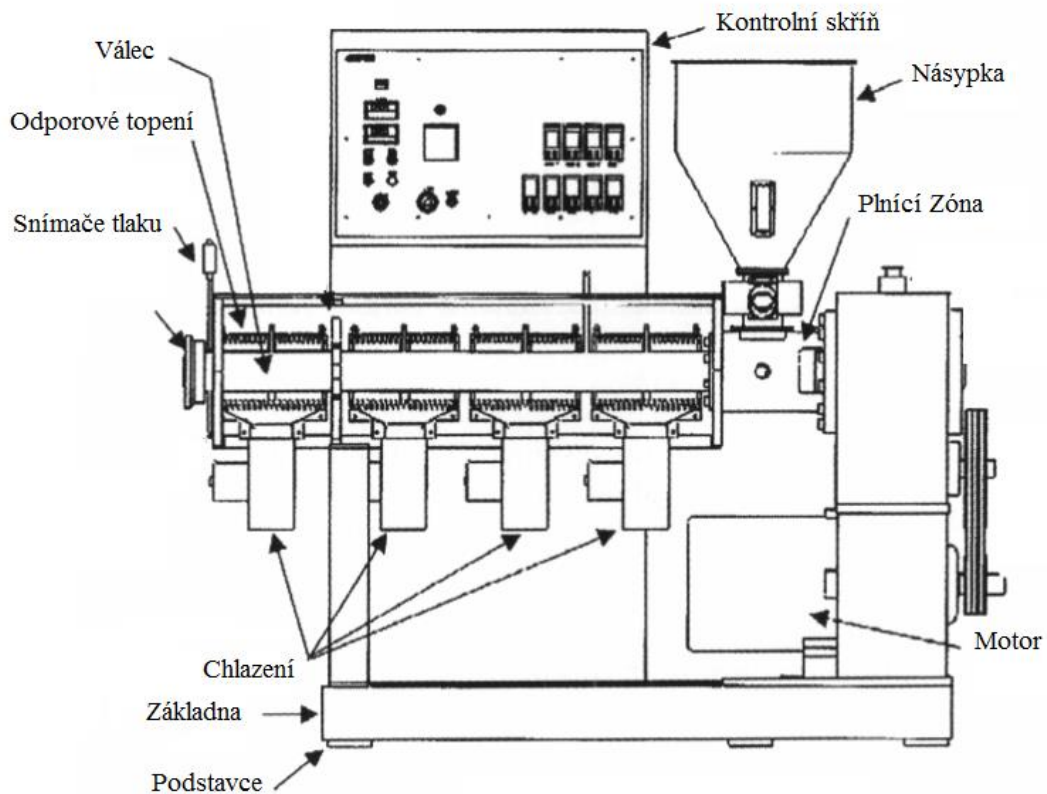
- násypky,
- válce se šnekem,
- vytlačovací hlavy.

Pro dokonalé vytlačování, obsahuje stroj další zařízení a kontrolní komponenty:

- ovládací monitor s kontrolními a ovládacími prvky:
 - teploty,
 - tlaku,
 - řízením motoru,
- tlakové snímače,
- chlazení a odporové topení,
- motor s převodovkou.

Při procesu vytlačování je polymerní materiál pomocí zvýšené teploty a tlaku převáděn v taveninu. Zároveň dochází k míchání materiálu a jeho dopravě od vstupní sekce, až po výstupní štěrbinu, díky třecím poměrům mezi šnekem, materiálem a válcem.

Hlavní požadavky při vytlačování jsou kladeny na stabilitu toku, homogenitu materiálu a dostatečný výkon stroje. Všechny tyto aspekty ovlivňují vlastnosti vytlačovaného materiálu, typ šneku, teploty jednotlivých pásem a třecí poměry.



Obrázek 14. Schéma vytlačovacího stroje [30].

Vytlačovací stroj má 3 pásma:

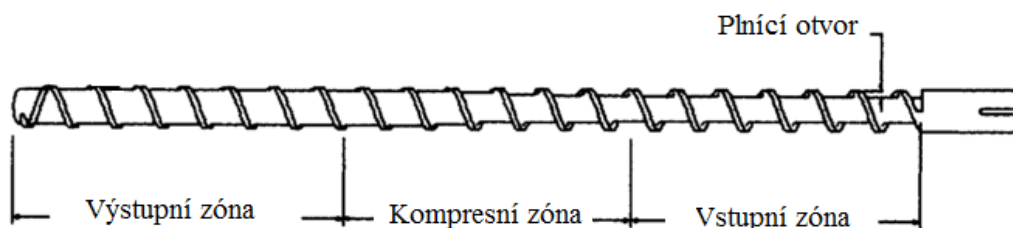
- vstupní,
- kompresní,
- výstupní.

Podle typu pásma je ovlivněna teplota i design šneku.

Ve vstupním pásmu je do válce dodáván materiál, ve formě např. prášku či granulátu, násypkou přes plnicí otvor pomocí gravitace, nebo podavačem. Následně je materiál zahříván, stlačován a veden do kompresní sekce. Zde dochází již k tavení polymeru zvyšováním teploty. Hloubka kanálu šneku se snižuje, aby doházelo k přitlačování tuhého, ještě neroztaveného materiálu k plášti válce, vyhřívaného na požadovanou teplotu. Jelikož jsou polymery špatnými vodiči tepla, je právě stlačování polymeru ke stěně válce důležité pro dokonalé roztavení. Ve výstupní zóně by měl být polymer již zcela roztavený a doprovázený k výstupní štěrbině, zároveň může být promícháván. K dosažení stability toku je nutné, aby v materiálu na výstupu z válce převládala disipace (přeměna mechanické

energie v tepelnou), tím se zamezí pulzacím taveniny. Vznik disipace ovlivňuje viskozitu materiálu a úpravou teplot pláště lze zajistit podmínky pro její generaci.

Po délce válce je více teplotních pásem. Jejich množství a teploty jsou voleny v závislosti na potřebě materiálu a geometrii šneku [30, 31].



Obrázek 15. Schéma standardního jednoduchého šneku [31].

Existuje však více druhů vytlačovacích strojů podle druhu použitého šneku, či podle typu extrudovaného polymeru. Pokud chceme zabránit zvýšení teploty materiálu vlivem disipace u tepelně citlivých materiálů (např. PVC) může vytlačovací stroj obsahovat šnek s absencí některé zóny, nebo dokonce obou (výstupní a vstupní). Průměr vřetena takového šneku konstantně roste od vstupu až po výstup z válce, tím eliminována nejen disipace, ale i zdržené doby polymeru.

Pro návrh ideálního vytlačovacího stroje existuje mnoho počítačových programů. Jedná se o modelaci reálné extruze podle zadaných parametrů, okrajových podmínek a reologických vlastností materiálu, kde hlavními aspekty jsou geometrie šneku, kompresní poměr, teploty na válci a třecí koeficienty. Výsledný stroj pak může mít funkci míchací nebo dopravní podle tlaku generovaného ve vstupním pásmu [30, 31].

Poslední částí vytlačovacího stroje je vytlačovací hlava. Podle tvaru produktu se může volit plochá hlava (výroba folií a desek), profilová hlava (okenní profily aj.), nebo kruhová hlava (trubky, vyfukované folie, ad.).

Celá vytlačovací linka pak zahrnuje další zařízení pro odvod extrudovaného materiálu od hlavy. U kruhové vytlačovací hlavy je folie nejprve rozřezána, dále rozvinuta rozhrnovacími oblouky, odtahovaná temperovanými válci a pomocnými válečky a nakonec navíjeny na náviny [30].

4.4 Svařování

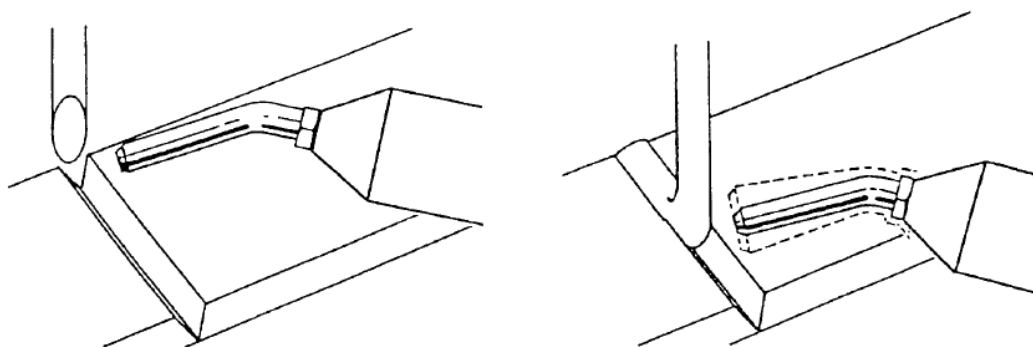
Výhodou PVC je možnost spojování mnoha mechanickými, fyzikálními či chemickými způsoby. Při volbě vhodné metody, se bere v potaz aplikace, cena procesu a homogenita výsledného spoje.

K upevnění, či spojení může dojít:

- pomocí spojovacích prvků,
- bez spojovacích prvků.

Spojovacími prvky mohou být druhy šroubu a svorek. Ke spojování bez spojovacích prvků se využívá lepidel, rozpouštědel, nebo sváření. U neměkčeného PVC se častěji využívá ultrazvukového, spinového (taktéž třecí) a vibračního svařování. Tepelné svařování je ideální způsob pro svařování měkčeného PVC.

Při tepelném svařování se využívá plynové pistole. Přiváděný horký plyn zahřívá část termoplastického dílu (pásku) k teplotě tání. Natavená část je spojena ke spojovaným dílům a po zchlazení tvoří velice pevný spoj. Pevnost spoje může dosáhnout až 90% pevnosti spojovaného materiálu [32].



Obrázek 16. Ruční svařování: horký plyn proudí tryskou pistole k rozhraní spojovaných dílů a pásku, které jsou nataveny. Pásek je postupně vkládán do spoje [32].

Plyny využívané v horkovzdušných pistolích jsou nejčastěji vzduch, dusík, oxid uhličitý, avšak mohou být použity i hořlavé plyny jako vodík. Plyn je přiváděn pistolí přes keramický topný element.

Tento typ se využívá u svařování folií a membrán, například PVC podlah, geomembrán, hydroizolačních folií a potrubí. V průmyslu mají své uplatnění i při opravě a utěsnění chemických nádrží, plastových skel, a velkých vstřikovaných dílů [32].

5 METODY HODNOCENÍ

V této části diplomové práce jsou blíže popsány experimentální postupy a metody hodnocení daných vlastností s nároky na kvalitu produktů a požadavky zákazníků.

5.1 Mechanické vlastnosti

Polymer pod působením vnějších sil vykazuje určité vlastnosti, které označujeme jako mechanické. Tyto vlastnosti jsou značně ovlivněny teplotou, časem velikostí a směrem působící síly a fázovým stavem polymeru. Jsou stanoveny pomocí deformačních zkoušek, při kterých je sledován vztah čtyř proměnných: napětí, relativní deformace, teploty a času [33].

Metody můžeme rozlišovat podle doby měření na:

- *Krátkodobé* – ke stanovení požadovaných parametrů dochází během několika minut, např. zkouška tahem.
- *Dlouhodobé* – stanovení probíhá delší časový interval.

Tyto metody se dále dělí podle typu působící síly na:

- *Statické* – relaxace napětí, deformační zkoušky,
- *Dynamické* – houževnatost, cyklické zkoušky [26, 27].

5.1.1 Pevnost v tahu

Pevnost v tahu je nejčastěji sledovaná vlastnost. Stanovuje se trhací zkouškou. Vzorek je uchycen v trhacím zařízení a je definovanou rychlostí namáhán v jednom směru. Měří se maximální tahové napětí, odpovídající maximální síle potřebné k přetržení daného vzorku. Také je stanovena míra deformace neboli prodloužení, ke které během protahování materiálu došlo [33, 34].

Hodnota tahového napětí (σ) se určuje vztahem:

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

kde F je síla působící na folii ve směru rovnoběžném s povrchem,

A plocha průřezu folie příčného na směr působení síly F .

Deformace neboli relativní prodloužení (ξ) je charakterizována vztahem:

$$\xi = \frac{L}{L_0} \times 100$$

kde ξ je relativní prodloužení vyjádřené v procentech,

L_0 je délka vzorku ve směru působící síly před počátkem namáhání,

L je délka vzorku ve směru působící síly během protahování [34].

5.1.2 Tvrdost

U směsí PVC je tvrdost, neboli odpor proti místní deformaci vyjádřena jako velikost deformace způsobená vtlačení ocelové kuličky či hrotu. Čím je tvrdost zkoušeného materiálu větší, tím menší je hloubka vtisku a větší zatížení vnikajícího tělesa. Hodnota závisí na visko-elastických vlastnostech materiálu. Existuje celá řada metod pro plastické hmoty:

- zkouška podle Brinella,
- zkouška podle Vickerse,
- zkouška podle Rocwella,
- zkouška podle Shora.

Zkouška podle Shora je založená na vtlačení hrotu tvrdoměru do zkušebního tělesa. Jedná se o velmi populární a jednoduchou metodu. Oblast použití začíná u měkkých elastomerů (Shore A) a končí u termoplastických hmot (Shore D). Tyto metody jsou standardizované podle norem ISO 868 [35 – 37].

5.2 Paropropustnost

Paropropustnost je metoda hodnotící permeabilitu vodní páry skrze polymerní membránu. Měření probíhá za uchycení vzorku na kelímku z lehkého kovu, který je suchý, nebo částečně naplněný vodou, popřípadě jinak modifikován. Vzorky jsou umístěny do prostředí s řízenou vlhkostí, v přítomnosti nasyceného solného roztoku. Vlhkost z obou stran vzorků může být různá od 0 po 100 %.

Vyhodnocení probíhá sledováním změny váhy aparatury, nebo gravimetrickou metodou. Výsledkem stanovení je množství vodní páry prošlé plochou materiálu za stanovenou dobu např. g/m² za 24 hod [35, 38].

Při stanovení se vyhodnocují hodnoty WVTR (Water Vapor Transmission) a WVP (Water Vapor Permeability).

$$WVTR = \frac{m_w}{A \cdot t} [g/m^2h]$$

kde m_w je rozdíl hmotnosti vody v nádobě v daném čase [g],

A je velikost plochy [m²],

t doba měření [h].

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} \cdot L = \frac{m_w}{A \cdot t \cdot S \cdot (R_1 - R_2)} \cdot L [g/Pa \cdot s \cdot m^2]$$

kde L je tloušťka folie [m],

S je tlak sytých vodních par při teplotě zkoušky [mm; Hg = 133,2 Pa],

R_1 je relativní vlhkosti ve zkušební nádobě [%],

R_2 je relativní vlhkosti okolního prostředí [%] [39].

5.3 Tepelná stabilita

Metody pro hodnocení tepelné stability se používají k odhadu životnosti polymerů, ale i hodnocení účinnosti použitých stabilizátorů a antioxidantů. K degradaci za přítomnosti kyslíku dochází u mnoha polymeru i při běžné okolní teplotě, ale mnohem rychleji při teplotách zvýšených. Proto je nutné využití stabilizátorů v polymerech.

Hodnocení lze provádět za přítomnosti kyslíku nebo bez něj. K příkladům absence kyslíku patří odštěpování chlorovodíku při zpracování PVC.

Metody stanovení se dělí na:

- krátkodobé – testující stabilitu za procesních podmínek (výrobní procesy),
- dlouhodobé – testující dlouhodobou stabilitu za podmínek použití.

Hodnocení krátkodobých vlastností probíhají za zvýšených teplot a při namáhání materiálu pod napětím. Využívá se například soustavy válců, nebo reometrů.

K metodám hodnocení dlouhodobé stability materiálů a účinnosti stabilizátorů se využívá horkovzdušných sušáren. Pro urychlení měření jsou teploty mnohokrát větší, a na základě výsledných dat je určována doba odolnosti polymeru. Existuje více způsobů hodnocení, ale jejich výhodou je značná jednoduchost. Vzorky jsou vystaveny zvýšené teplotě a v časových intervalech odebírány a zkoumány. Vyhodnocení změny se může uskutečnit mechanickými zkouškami, např. tahová zkouška, to ale vyžaduje značné množství vzorků pro jednotlivý interval. Naproti tomu při nedestruktivní metodě vyhodnocení, mohou být vzorky vráceny zpět do sušárny a tím se značně ušetří materiál.

Pro hodnocení PVC směsí se využívá jejich barevné změny v průběhu procesu degradace. Čirý polymer se pod působením vysoké teploty mění přes žluté a červené zbarvení až do černa [26, 40].

5.4 Světelná a povětrnostní stabilita

Jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující přirozené stárnutí polymerů, je vliv ultrafialového záření. Sluneční světlo pronikající atmosférou země, obsahuje pouze 5 % tohoto záření o vlnové délce 300 – 400 nm, přesto však zapříčiňuje u řady polymerů nevrátne degradační změny.

Degradace je podmíněna fotochemickou reakcí, kdy je část světelného záření pohlcena molekulou polymeru. U takto aktivované molekuly, dochází ke štěpení vazby mezi dvěma uhlíky za vzniku makro-radikálů. V polymeru může následně docházet k dalším štěpným reakcím, snižujících molekulovou hmotnost. V opačném případě může tato reakce vést k rekombinaci, čímž převládnu síťovací reakce. Další možností je reakce se vzdušným kyslíkem za vzniku hydroperoxidů vedoucí k autooxidační řetězové reakci [12].

Světelné působení se na PVC mohou projevit změnou barvy a povrchu, vypocováním změkčovadla, či změnou mechanických vlastností.

Obecně lze poškození materiálu způsobené působením UV záření, vysledovat z:

- Změny molární hmotnosti
- Barevné změny
- Změny mechanických vlastností
- Mikroskopického poškození povrchu
- Spektroskopického měření [40].

5.5 Teplotní vlastnosti

Pro hodnocení teplotního chování polymerů se využívají termické analýzy. Tyto metody jsou důležité při sledování fyzikálních a chemických vlastností materiálů při změně teploty v čase definovanou rychlostí. Z výsledné závislosti teploty na čase lze sledovat:

- strukturní změny (krystalizace),
- mechanické vlastnosti (elastické chování),
- teplotní vlastnosti (T_g),
- chemické reakce (rozklad) [41].

K vyhodnocení těchto dějů slouží řada účinných metod. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a diferenční termální analýza (DTA) jsou kalorimetrické metody vycházející z teplotního rozdílu nebo rozdílu tepelného toku mezi sledovaným a referenčním vzorkem.

Termogravimetrická analýza (TGA) a termomechanická analýza (TMA) jsou techniky zaznamenávající změny určité fyzikální vlastnosti (hmotnost, objem) se změnou teploty.

U všech metod jsou vzorky vystaveny stanovenému teplotnímu programu, určující rychlost ohřevu nebo chlazení a jsou zaznamenávány změny daného parametru pomocí grafické závislosti na teplotě či v čase [41].

5.5.1 DSC

DSC je hlavní a nejvšestrannější termální analýzou. Přiváděné teplo a zvyšující se teplota vzorku je porovnávána s referenčním vzorkem. Oba vzorky jsou zároveň vystaveny stejnému teplotnímu programu. Je zaznamenáván rozdíl množství přivedeného tepla k oběma vzorkům, pro dosažení stejných teplot.

Charakteristika měření se mění se změnou entalpie, množstvím pohlceného či uvolněného tepla. Tyto změny doprovází fyzické a chemické změny v materiálu, jako jsou fázové přechody, či rozklad a determinace specifického tepla [35].

Fázové přechody jsou u polymeru charakterizovány T_g a T_m . Pokud je semi-krystalický polymer zahříván, je jeho změna stavu (tání) přechodem prvního řádu a je doprovázena změnou objemu a tepelné kapacity. Jedná se o endotermický děj.

U amorfních polymerů doprovází fázovou změnu skelný přechod (T_g), jedná se o přechod druhého řádu. Pokud je měření podrobena směs dvou nemísitelných (nesnášenlivých) polymerů, mohou být zaznamenány dvě T_g [35].

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Prvním cílem diplomové práce bylo vypracování literární rešerše k tématu: Možnost přípravy a vlastnosti systému PVC/PVB/odpadní PES cupanina. Dále bylo v rámci praktické části připraveno množství polymerních směsí v určeném poměru a obsahu jednotlivých složek. U vybraných směsí pak byly sledovány vlastnosti systému.

Pro hodnocení vlastností byly provedeny tyto zkoušky:

- Mechanické zkoušky: zkouška tahem, zkouška tvrdosti
- Světelná stabilita
- Tepelná stabilita
- Paropropustnost
- Teplotní vlastnosti metodou DSC

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 MATERIÁLY A PŘÍPRA VZORKŮ

7.1 Použité materiály

Byly připraveny směsi z PVC, PVB, recyklovaného PVB (odpadní materiál z likvidace autoskel) a třech typů odpadní PES cupaniny (vzniklé mletím výrobního odpadu z heterogenních hydroizolačních folií).

Typy PES cupaniny se lišily obsahem zbytkového PVC, dle toho jsou rozdělovány na cupaninu kvality A (frakce 1 a 2), a kvality B (frakce 3 a 4).

7.1.1 Polymerní materiály

PVC

Polymer PVC byl dodáván společností Fatra, a.s.. PVC již obsahovalo dané stabilizátory, změkčovadla a další aditiva.

Pro přípravu směsí bylo použito PVC typu **ONGROVIL S5070** s různými obsahy změkčovadla **DINP**:

1. PVC s 38 % DINP
2. PVC s 84 % DINP
3. PVC s 21% DINP
4. PVC s 31% DINP

Složení PVC:

Typ PVC: **ONGROVIL S5070**

Změkčovadlo: **DINP** – diisononyl ftalát

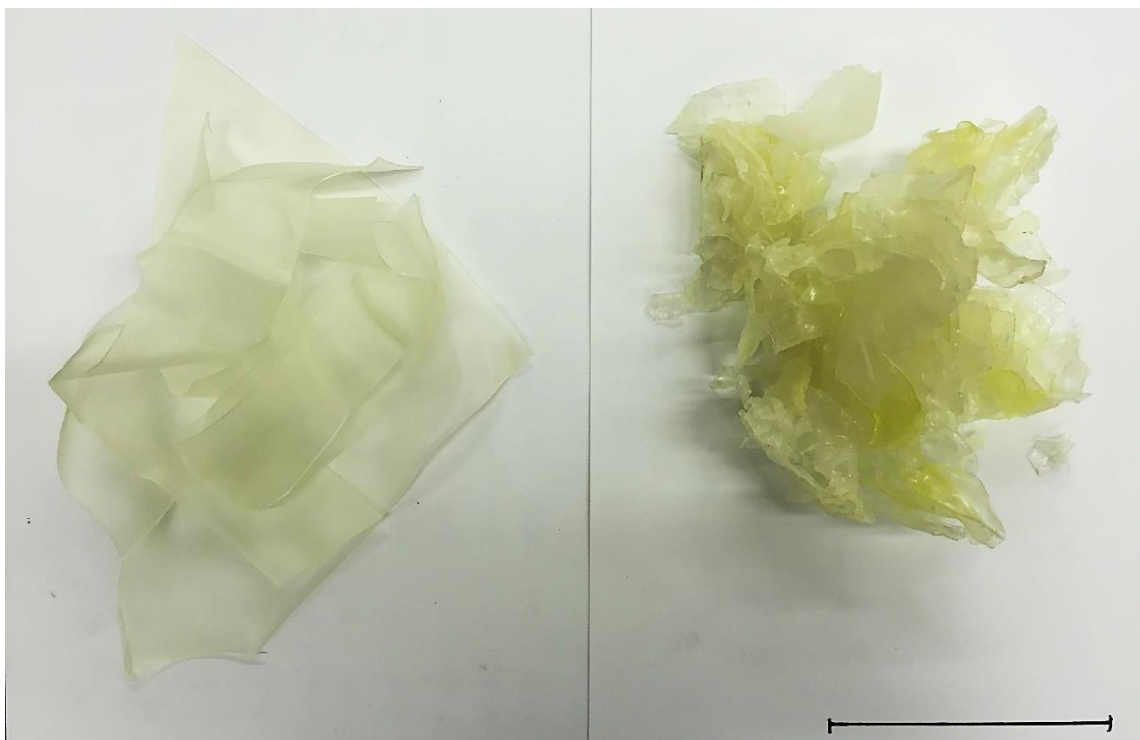
- Vzorec: $C_{26}H_{42}O_4$
- Molekulová váha: 420,6 g/mol
- Hustota: 0,98 g/cm³
- $T_m = -43\text{ °C}$
- $T_{varu} = 244 - 252\text{ °C}$

Stabilizátor: **Baerostab MC 910242CP**

PVC směsi s obsahem DINP 21 % a 31 % byli příliš tvrdé a cupaninu bylo obtížné zpracovat, také nedocházelo k potřebné distribuci a disperzi vláken. Z těchto důvodů nebyly tyto typy PVC dále použity.

PVB

Polyvinylbutyral byl využit ve formě nerecyklované a recyklované (získaného při recyklaci předních bezpečnostních autoskel mokrou metodou) ve formě pásků. .



Obrázek 17. Použitý PVB nerecyklovaný materiál (vlevo),
recyklované PVB (vpravo) (měřítko 10 cm).

Nerecyklovaná forma PVB byla dodána firmou *Kuraray Europe Moravia, s.r.o.*

Recyklovaný materiál byl dodáván firmou *PRAKTIK systém, s.r.o. Liberec*

7.1.2 Plniva

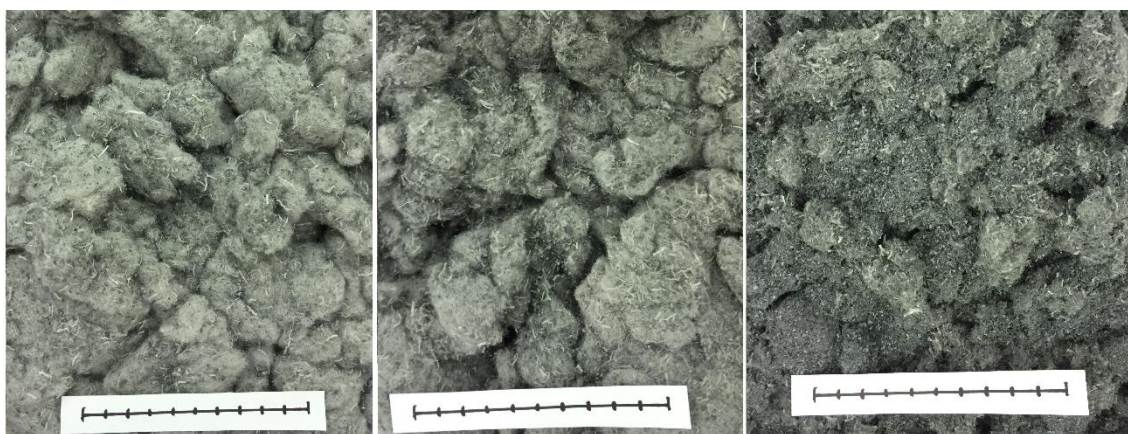
Odpadní PES cupanina byla dodána společností Fatra, a.s., kde se získává tento materiál recyklací střešních heterogenních hydroizolačních folií.

Typy PES cupaniny se lišily obsahem zbytkového PVC.

- Kvalita A – PES cupaniny frakce 1 a 2, s nízkým obsahem zbytkového PVC.
- Kvalita B – PES cupanina frakce 3 a 4, s vysokým obsahem zbytkového PVC.

Frakce jsou rozděleny na čísla od 1 do 4 podle množství zbytkového PVC, kdy frakce 1 má nejmenší obsah PVC a frakce 4 nejvyšší. V našem případě byly využity frakce 1 – 3.

Frakce 3 měla tolik zbytkového PVC, že bylo možné připravit folii pouze z tohoto materiálu bez přidání čistého PVC. Naopak obě frakce kvality A bylo možné zapracovat do PVC v max. 7 hmot. % za laboratorních podmínek.



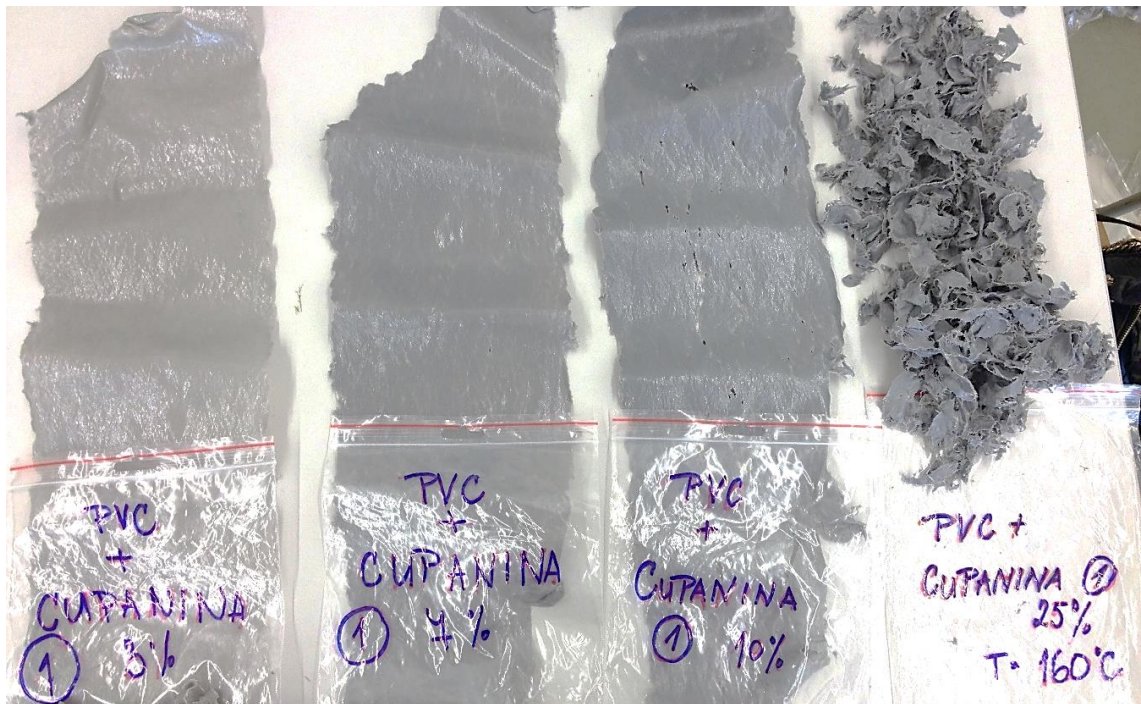
Obrázek 18. PES cupaniny: (zleva) cupanina frakce 1, 2, 3 (měřítko 10 cm).

7.2 Složení směsí

Bylo připraveno více směsí s obsahem PES cupanin. Cupanina frakce 1 a 2 byla připravena od 3 – 7 hmot. % ve směsi s PVC 1 a PVC 2, nad touto koncentrací nebylo možné připravit celistvou folii za laboratorních podmínek. Ve směsích PVC 1/PVB a PVC 1/rec. PVB při poměru 50:50 bylo možné dosáhnout 15 až 20 hmot. % obsahu PES cupaniny kvality A.

Cupaninu kvality B tedy frakce 3, bylo možné zpracovávat až do 100% obsahu, díky vysokému podílu zbytkového PVC.

PVC 1 obsahuje 38 % DINP změkčovadla, PVC 2 obsahuje 84 % DINP změkčovadla.



Obrázek 19. Vyválcované folie z PVC 1 s obsahem PES cupaniny frakce 1.

Z fotografie jsou patrné defekty folie již při 7 % obsahu cupaniny.



Obrázek 20. Folie ze směsi PVC/PVB 50:50 (vlevo) směsi PVC/rec. PVB 50:50 (vlevo).

Bylo připraveno celkem 59 směsí s různým obsahem PES cupanin a v různém poměru PVC:PVB (80:20 – 50:50). Vzorky těchto směsí byly podrobeny tahové zkoušce (viz. příloha II – V).

Na základě vyhodnocení tahové zkoušky a zpracovatelnosti směsí, byly pro další testování vybrány směsi s 5 hmot. % PES cupanin a poměrem 50:50 PVC:PVB z důvodu co největšího upotřebení recyklovaného PVB. Vyšší poměr PVB ve směsi způsoboval přílišné ulpívání materiálu na válcích a výrazně prodlužoval míchací dobu.

Tabulka 1. Složení připravených a dále testovaných vzorků.

1	PVC 1 (100%)
2	PVC 1/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)
3	PVC 1/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)
4	PVC 1/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)
5	PES cupanina frakce 3 (100 %)
6	PVC 2 (100 %)
7	PVC 2/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)
8	PVC 2/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)
9	PVC 2/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)
10	PVC 1/PVB (50:50)
11	PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)
12	PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)
13	PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)
15	PVC 1/rec. PVB (50:50)
16	PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)
17	PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)
18	PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)

Pro hodnocení byl dodán společností Fatra, a.s. další vzorek s obsahem 5 hmot. % PES cupaniny kvality A. Nebylo u něj však znám typ PVC, obsah změkčovadla a dalších aditiv.

7.3 Příprava směsí

K přípravě směsí a výsledných folií byla zvolena zpracovatelská technika válcování. Kvůli nerovnoměrné distribuci tloušťky folie, byl materiál rozstříhán a lisován pomocí mechanického lisu.

Pro vyhodnocení zkoušek bylo z folií vyseknuto vždy potřebné množství těles daného tvaru.

7.3.1 Válcování

K válcování bylo využito laboratorního dvouválce COLLIN W 100 T.

Podmínky válcování:

- Rychlost otáčení válců: 10 – 15 ot./min
- Teplota předního válce: 160 °C
- Teplota zadního válce: 150 °C
- Konečná šířka mezery mezi válci: 1 mm
- Doba míchání: 20 – 30 minut



Obrázek 21. Fotografie laboratorního dvouválce.

Nejprve bylo do mezery dvouválce přivedeno PVC, po jeho želatinaci došlo k postupnému zapracování PES cupaniny. Při přípravě směsi PVC/PVB (rec. PVB), byl postup stejný, avšak před přidáním PES byl do PVC zapracován PVB. Doba míchání se odvíjela od množství a počtu složek.

7.3.2 Lisování

K lisování tenkých folií bylo využito laboratorního vyhřívaného mechanického lisu a studeného hydraulického lisu pro chlazení vzorků.

Podmínky lisování:

- Teplota vyhřívaného lisu: 160 °C
- Doba lisování: 7 minut
 - Předehřev: 4 minuty
 - Lisování: 3 minuty
- Teplota studeného lisu: 23 °C
- Doba chlazení: 7 minut



Obrázek 22. Mechanický lis (vlevo), hydraulický lis (vpravo).

Vzniklé folie z válcování byly nastříhány a vloženy do formy lisu. Velikost vylisované folie byla 0,2x12,5x12,5 cm. Navážka materiálu na vylisování jedné desky činila 35 g. Následně byly formy uloženy do studeného lisu a chlazeny po dobu 7 minut.

8 HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ SMĚSÍ

V této části diplomové práce jsou blíže popsány experimentální postupy a metody hodnocení daných vlastností. Veškerá příprava a měření probíhaly na Fakultě technologické, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně,.

8.1 Pevnost v tahu

Zkouška pevnosti v tahu byla provedena na přístroji Tesnometr 2000 v Demoroom Alpha Technologies, s.r.o.. Veškeré data byla vyhodnocena pomocí příslušného programu. Postup měření byl proveden podle normy ČSN EN ISO 527 – 3.



Obrázek 23. Trhací stroj T 2000.

Pro stanovení bylo vyseknuto 6 těles tvaru oboustranné lopatky pro každou sérii. Počáteční rozpětí čelistí bylo 80 mm, rychlost trhání byla nastavena na 100 mm/min. Tělesa byla během zkoušky protahována ve směru podélné osy do momentu přetržení.

8.2 Tvrdost

Zkouška tvrdosti byla provedena pomocí tvrdoměru typu Shore A, dle české státní normy ČSN EN ISO 868. Měření probíhalo za standardních podmínek, při laboratorní teplotě 20 °C.



Obrázek 24. Fotografie tvrdoměru typu Shore A.

Pro provedení zkoušky byly využity zbytkové části folií o velikosti 50x20x2 mm. Zkušební těleso o celkové tloušťce 6 mm se skládalo ze tří částí, dvoumilimetrové folie, umístěných na sebe.

Stanovení probíhalo za vtlačování hrotu tvrdoměru do měkčeného materiálu. Byla odečítána okamžitá hodnota tvrdosti (1 s po docílení kontaktu mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem). Pro každý vzorek proběhlo 5 měření na různých místech zkušebního tělesa. Z výsledných hodnot byl stanoven aritmetický průměr.

8.3 Tepelná stabilita

Tepelná stabilita vzorků byla testována v sušárně značky BINDER, izolované a s odtahem pro vzniklé zplodiny. Sušárna byla vyhřátá na 170 °C. Vzorky o velikosti 10x50x2 mm byly nastříhány a vloženy ve stejný čas do předem temperovaného zařízení. Jednotlivé vzorky byly odebírány ve stanovených časových intervalech od 5 do 90 minut.

Stanovení probíhalo dle české státní normy ČSN EN 305, metody B (měření v sušárně). Velikosti vzorků byly upraveny s ohledem na množství materiálu. Pro vyhodnocení byla sledována barevná změna vzorku.



Obrázek 25. Sušárna využívaná pro tepelné namáhání polymerů.

Na konci měření byl vytvořen fotografický snímek, zaznamenávající barevnou změnu vzorků chronologicky uspořádaných za sebou (viz. Výsledky a diskuze).

8.4 Světelná stabilita

Pro měření světelné stability byly zkoumané vzorky o velikosti 40x20 mm připevněny na držáky (Obrázek 26). A následně umístěny do přístroje XENOTEST Alpha +, kde pobíhala zkouška zrychlené degradace podle normy EN ISO 4892 – 2.



Obrázek 26. Držák zkoumaného vzorku.

8.4.1 Xenotest

Zařízení XENOTEST Alpha + umožňuje simulaci vnějších či venkovní podmínek. Vzorky umístěné do Xenotestu, byly po dobu 46 dní vystaveny světelnému toku (UV záření), generovaného xenonovou lampou, simulující 1 rok vnějších podmínek.



Obrázek 27. Zařízení Xenotest Alpha + (vlevo), komora přístroje s xenonovou lampou a umístěnými vzorky (vpravo).

Podmínky měření byly definovány podle výše uvedené normy:

- teplota 38°C,
- intenzita záření 60 Wh/m²,
- filtry simulující denní světlo, RV 50%.

8.4.2 FTIR

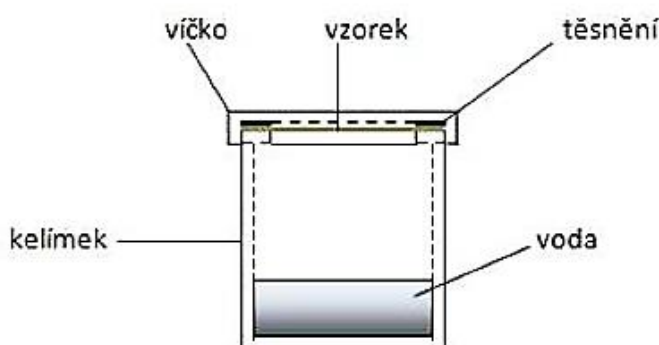
Chemické změny způsobené vystavením vzorků světelnému záření, byly prokázány pomocí analytické spektroskopické metody FTIR (Fourierova transformační infračervená spektroskopie), na základě rozdílů ve spektrálních záznamech mezi degradovanými a nedegradovanými vzorky.

FTIR spektra byla zaznamenána na standartním jedno-paprskovém spektrometru AVATAR 320 (Nicolet), pracující v rozsahu vlnočtů 4000 až 500 cm^{-1} . Přístroj je ovládán přes počítačový software OMNIC. Měření bylo provedeno metodou ATR (metoda zeslabené reflexe).

8.5 Paropropustnost

Zkouška probíhala podle normy ASTM E 96-95. Z každé směsi byla vylišovaná tenká folie tloušťky cca 0,5 mm a následně vyseknutá 3 kruhová tělesa o průměru 48 mm. Tloušťka každého tělesa byla před měřením 3x změřena.

Testované vzorky byly uchyceny v kelímku z lehkého kovu pomocí pryžových těsnění a víčka. Do kelímku bylo před složením aparatury napuštěno 10 ml destilované vody. Celá sestava byla před i po napuštění vodou zvážena.



Obrázek 28. Schéma sestavy a uchycení vzorku.

Měření probíhalo v laboratorní sušárně za stanovených podmínek. Teplota byla nastavena na 32 °C a kontrolována tepelným čidlem. Nasyceným roztokem dusičnanu hořečnatého

byla udržována 50% relativní vlhkost uvnitř sušárny. Vzorky byly uspořádány tak, aby nezamezovaly proudění vzduchu generované ventilátorem.



Obrázek 29. Zařízení pro měření paropropustnosti.

8.6 Teplotní vlastnosti – DSC

Tepelné vlastnosti výsledných směsí byly hodnoceny na přístroji DSC 1 Mettler Toledo. Byly připraveny malé částičky vzorků o hmotnosti 5 – 10 mg. Referenčním vzorkem při měření byl vzduch. Teplotní program byl nastaven od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, k ohřevu docházelo rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$.

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

Níže jsou uvedeny výsledky z měření a vyhodnocení příslušných vlastností. Zkoušky byly provedeny na určených směsích, vybraných v závislosti na zpracovatelnosti systému a výsledcích tahové zkoušky.

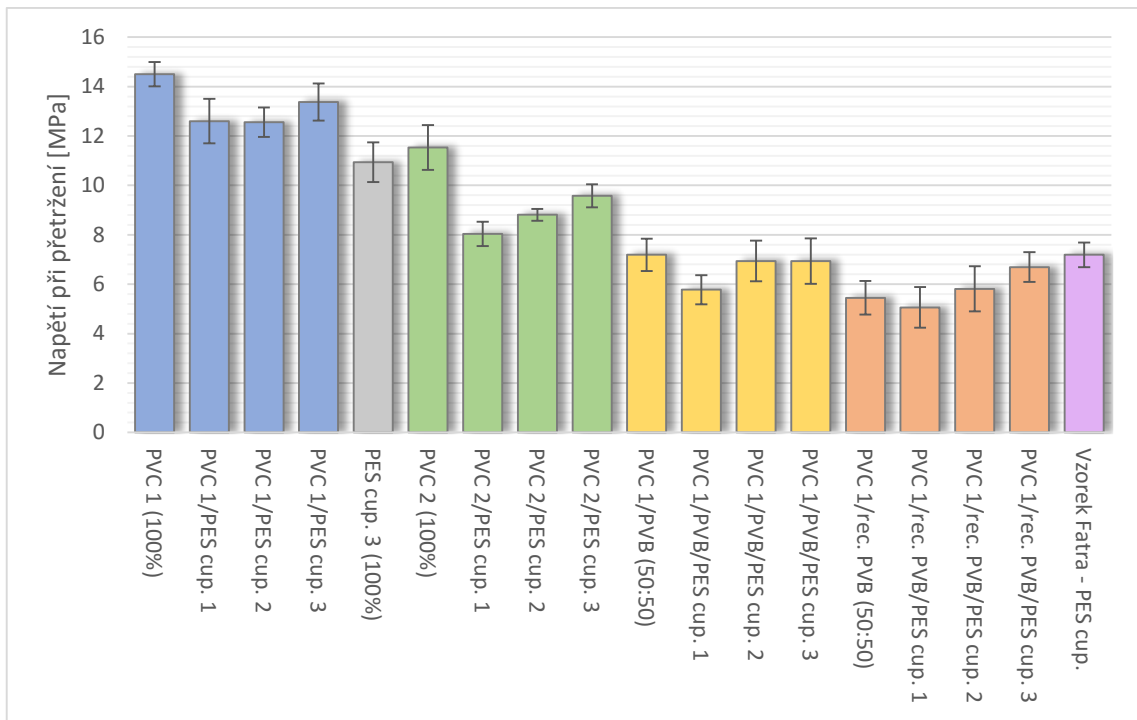
9.1 Mechanické vlastnosti

9.1.1 Pevnost v tahu

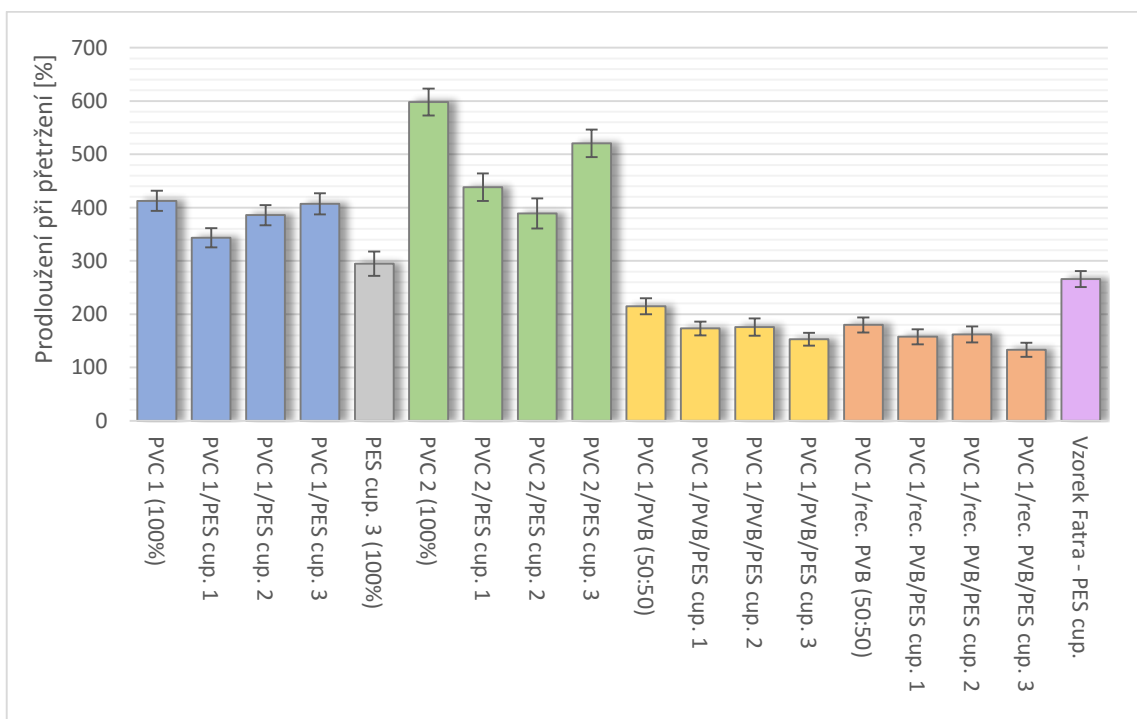
Stanovení pevnosti v tahu bylo provedeno u všech připravených vzorků (viz. přílohy II – V). Níže uvedené jsou výsledky vzorků vybraných pro další hodnocení.

Tabulka 2. Vyhodnocené hodnoty tahové zkoušky.

	Napětí při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
PVC 1 (100%)	14,50	412,60
PVC 1/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	12,60	343,13
PVC 1/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	12,56	385,80
PVC 1/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	13,38	407,10
PES cupanina frakce 3 (100 %)	10,94	294,78
PVC 2 (100 %)	11,54	598,02
PVC 2/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	8,04	438,27
PVC 2/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	8,81	388,97
PVC 2/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	9,58	520,52
PVC 1/PVB (50:50)	7,19	214,80
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	5,78	173,30
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	6,94	175,80
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	6,94	152,98
PVC 1/rec. PVB (50:50)	5,45	179,80
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	5,06	157,50
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	5,81	162,00
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	6,69	133,15
Vzorek Fatra - PES cupanina (5 hmot. %)	7,19	265,82



Obrázek 30. Grafické srovnání napětí při přetržení (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).



Obrázek 31. Grafické srovnání prodloužení při přetržení (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).

Při vyhodnocení napětí při přetržení dosáhl nejvyšší hodnoty polymer PVC 1 a to 14,5 MPa. Nejnižšího napětí při přetržení dosáhla směs PVC 1/PVB/PES cupanina 1 (5%). Je možné se domnívat, že přítomnost PVB a rec. PVB snižovala pevnost směsí, stejně tak i přítomnost PES cupaniny (tento rozdíl však není tolik patrný).

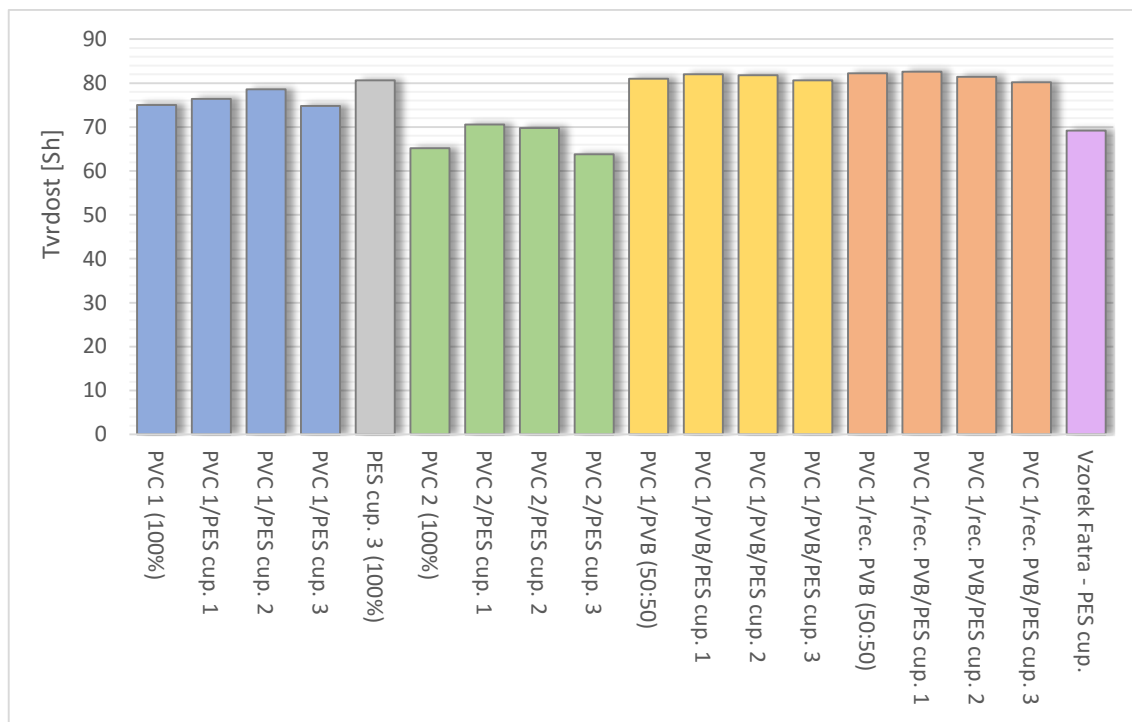
Nejnižších hodnoty prodloužení při přetržení dosahuje směs PVC/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %) a to 129,10 %. Nejvyššího prodloužení při přetržení dosáhla směs PVC 2 (100 %) pravděpodobně, díky množství změkčovadla v polymeru. .

9.1.2 Tvrdost

Tvrdost vzorků byla stanovena pětkrát pro každou směs. Výsledkem je průměr naměřených hodnot.

Tabulka 3. Hodnoty tvrdosti měřené metodou Shore A.

Vzorek	Tvrdost [Sh]
PVC 1 (100%)	75
PVC 1/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	76,4
PVC 1/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	78,6
PVC 1/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	74,8
PES cupanina frakce 3 (100 %)	80,6
PVC 2 (100 %)	65,2
PVC 2/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	70,6
PVC 2/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	69,8
PVC 2/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	63,8
PVC 1/PVB (50:50)	81
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	82
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	81,8
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	80,6
PVC 1/rec. PVB (50:50)	82,2
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	82,6
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	81,4
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	80,2
Vzorek Fatra - PES cupanina (5 hmot. %)	69,2



Obrázek 32. Srovnání průměrných hodnot tvrdosti Shore A (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).

Metodou hodnocení tvrdosti Shore A bylo prokázáno, že PES cupanina zvyšuje u všech směsí tvrdost vzorku. Z výsledků je možné usuzovat, že čím větší je podíl cupaniny ve směsi, tím větší bude i tvrdost produktu.

Folie připravená čistě z PES cupaniny frakce 3 obsahuje vysoký podíl zbytkového PVC, proto není její tvrdost výrazně vyšší od ostatních směsí. Proto má zřejmě i cupanina kvality B (frakce 3) nižší vliv na tvrdost vzorku.

9.2 Tepelná stabilita

Výsledkem zkoušky je fotografický snímek dokazující degradaci vzorků vystavených teplotě 170 °C.

	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
PVC 1 (100%)										
PVC 1/PES cupanina frakce 1										
PVC 1/PES cupanina frakce 2										
PVC 1/PES cupanina frakce 3										
PES cupanina frakce 3 (100%)										
PVC 2 (100%)										
PVC 2/PES cupanina frakce 1										
PVC 2/PES cupanina frakce 2										
PVC 2/PES cupanina frakce 3										
PVC 1/PVB (50:50)										
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1										
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2										
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3										
PVC 1/rec. PVB (50:50)										
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1										
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2										
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3										

Obrázek 33. Záznam barevné změny vzorků v čase (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).

Celková doba vystavení vzorků při teplotě 170 °C byla 1,5 hodiny. Za tuto dobu došlo k nejvýraznějším barevným změnám u směsí obsahující PVB a rec. PVB. Naopak u směsí PVC1/PES 1 – 3 (5 hmot. %) a PVC 2/PES 1 – 3 (5 hmot. %) nedošlo i po dostatečně dlouhé době měření k výrazným barevným změnám.

Výsledky však mohou být zavádějící, kvůli zabarvení směsí s obsahem PES cupaniny do šeda. Avšak je možné, že PES cupanina má pozitivní vliv na tepelnou stabilitu směsi, díky jeho vysoké tepelné odolnosti. Naopak PVB mělo na stabilitu směsi opačný vliv, jelikož k jeho rozkladu na vzduchu dochází již při 160 °C.

9.3 Světelná degradace

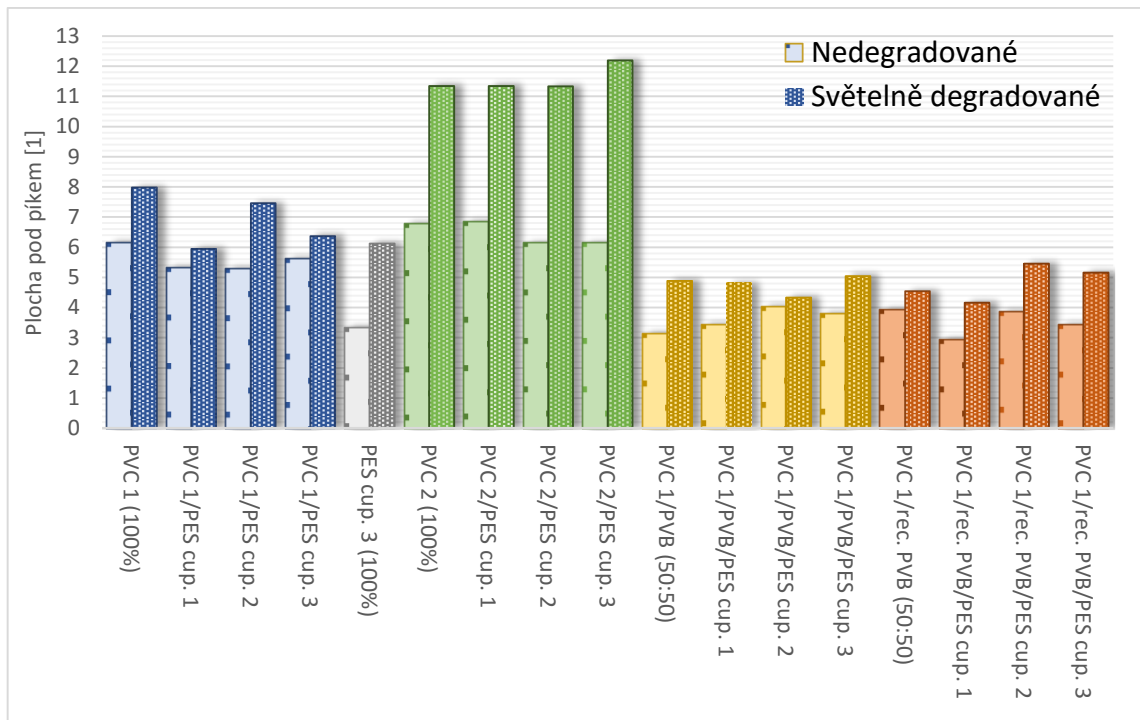
Při vyhodnocení chemických změn, byl metodou FTIR sledován pík zobrazený při vlnové délce 1500 – 1800 cm^{-1} . Byla hodnocena a porovnávána velikost plochy tohoto píku u degradovaných a nedegradovaných vzorků.

Tabulka 4. Změna plochy pod píkem.

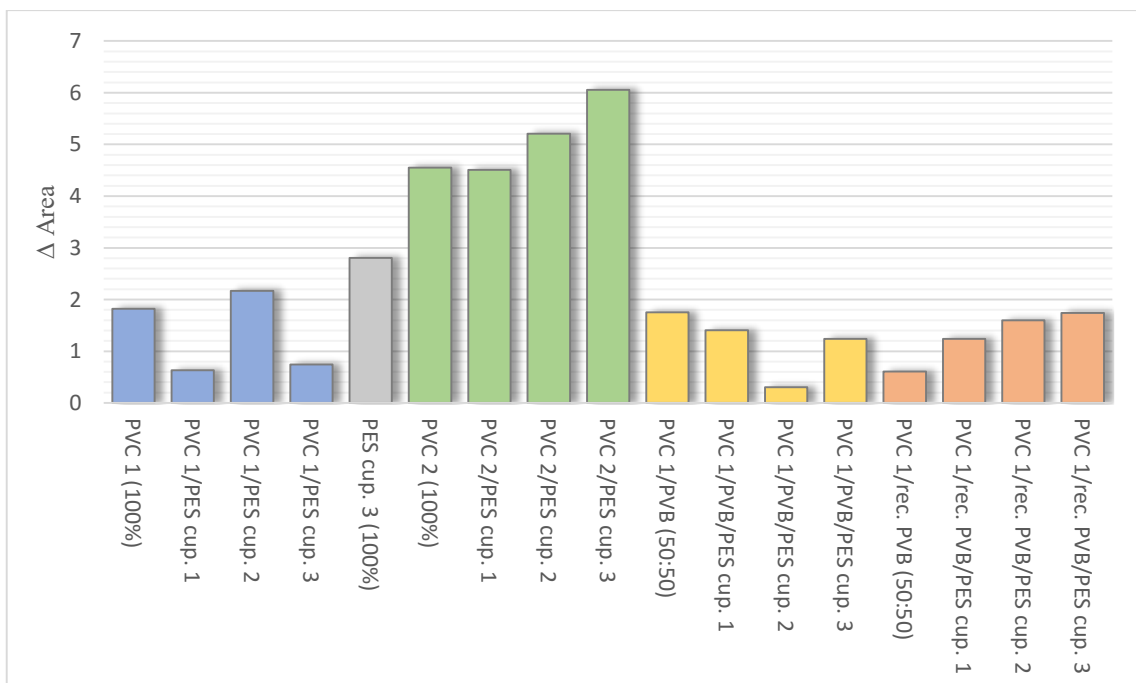
	Plocha pod píkem [1]	
	nedegradované	degradované
PVC 1 (100%)	6,160	10,479
PVC 1/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	5,310	5,942
PVC 1/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	5,300	7,465
PVC 1/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	5,627	6,368
PES cupanina frakce 3 (100%)	3,321	8,126
PVC 2 (100%)	6,797	11,345
PVC 2/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	8,838	11,346
PVC 2/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	6,131	11,336
PVC 2/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	6,140	12,193
PVC 1/PVB (50:50)	3,131	4,884
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	3,426	4,831
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	4,033	4,334
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	3,798	6,139
PVC 1/rec. PVB (50:50)	3,931	4,541
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1 (5 hmot. %)	2,927	4,164
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2 (5 hmot. %)	3,862	8,759
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 hmot. %)	3,417	7,157

Sledovaná oblast zachycuje množství C=C vazeb doprovázející degradaci PVC, kdy dochází k reakcím a vzniku defektů na uhlovodíkovém řetězci polymerních makromolekul.

Při vyhodnocování byl brán zřetel na pozici hlavního píku změkčovadla, které se nachází na vlnových délkách ve vyhodnocované oblasti (1725 cm^{-1}) a mohlo tak dojít k překrytí píků.

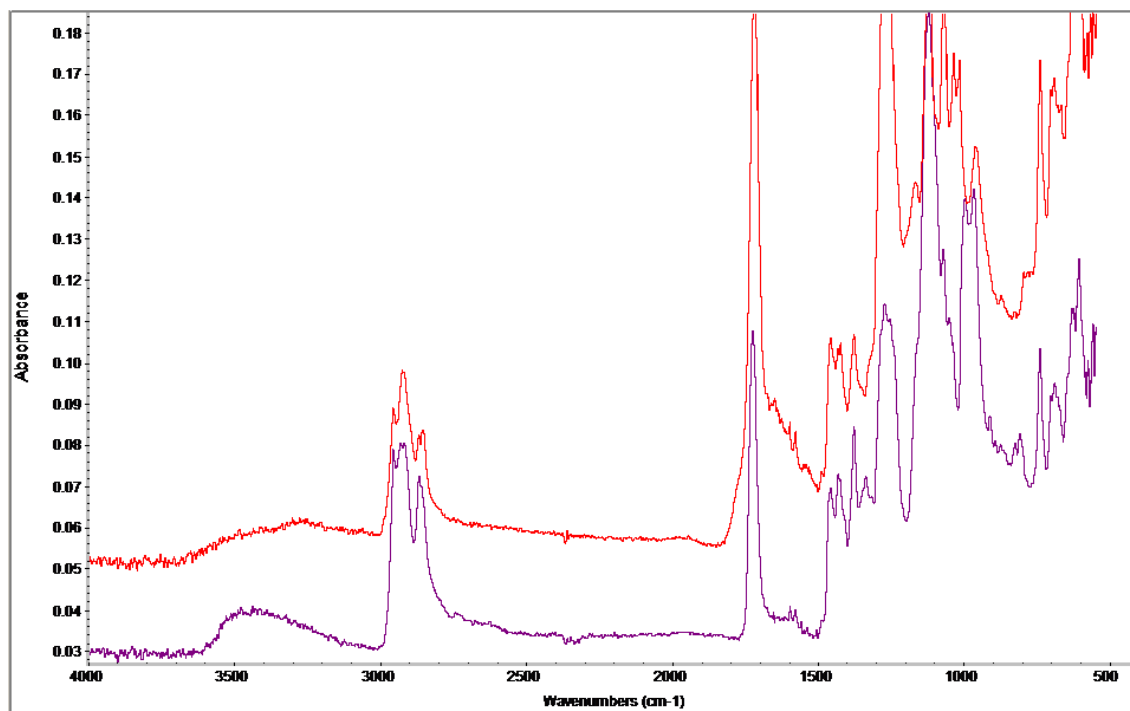


Obrázek 34. Grafické znázornění rozdílu velikosti plochy pod píkem FTIR záznamu u degradovaných a nedegradovaných vzorků (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).



Obrázek 35. Rozdíl velikosti plochy pod píkem degradovaných materiálů oproti původním (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).

Z výsledků lze vidět, že po světelné expozici došlo k největším degradačním rozdílům u vzorků obsahujících PVC s 81 % změkčovadla. Je možné usuzovat, že právě množství změkčovadla ve směsi může ovlivnit degradační procesy. U ostatních směsí nebyl rozdíl plochy pod píkem tolik výrazný. Stejně tak nedošlo k jasnému zhoršení vlastností v závislosti na obsahu PES cupaniny.

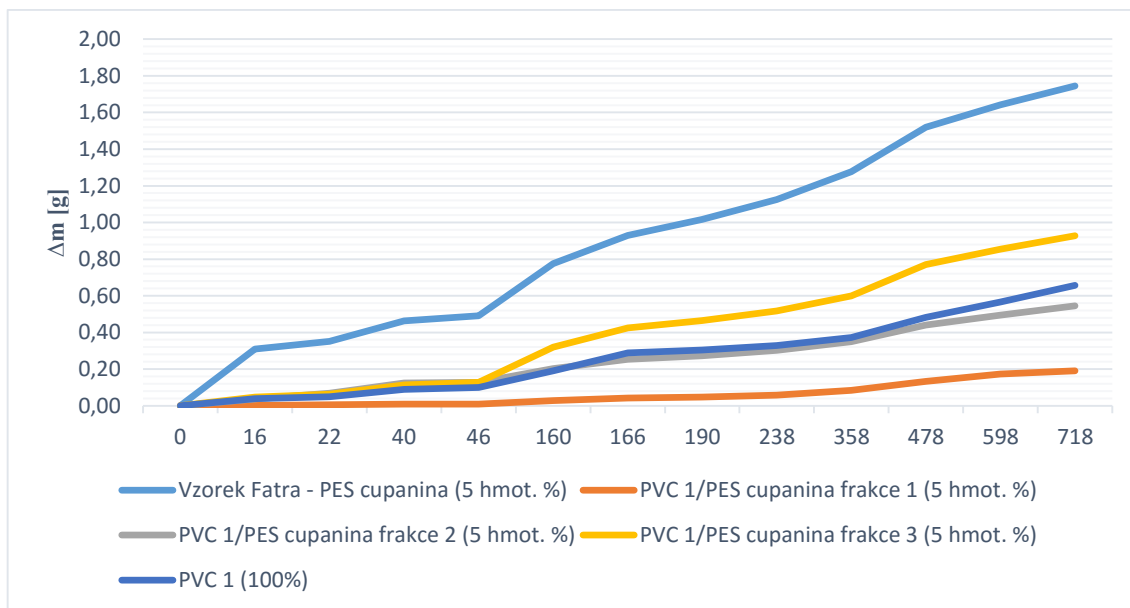


Obrázek 36. FTIR spektra PVC 1/rec. PVB/PES cupaniny frakce 2 (5 hmot. %) před degradací (fialový záznam), po degradaci (červený záznam).

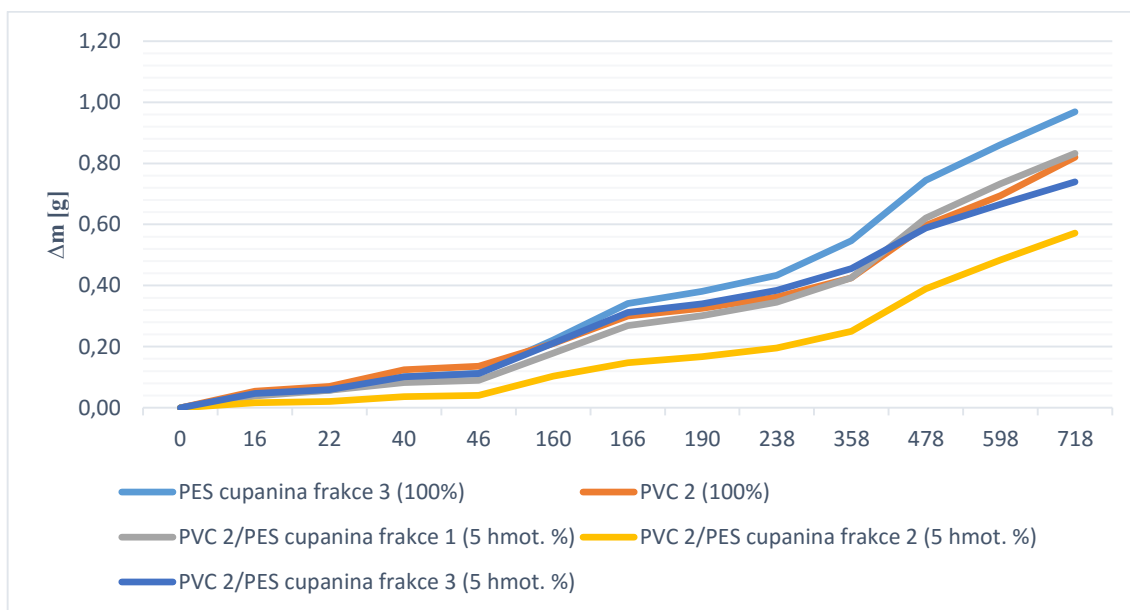
Sledovaná oblast: 1 500 – 1 800 cm⁻¹.

9.4 Paropropustnost

Měření permeability vodních par probíhalo po dobu 30 dní, přesněji 718 hodin. Hodnocení bylo provedeno gravimetrickou metodou, kdy byla určována změna hmotnosti sestavy s uloženým vzorkem v čase. Stanovení bylo provedeno 3x pro každou směs, výsledky byly posuzovány podle průměrů z naměřených hodnot.

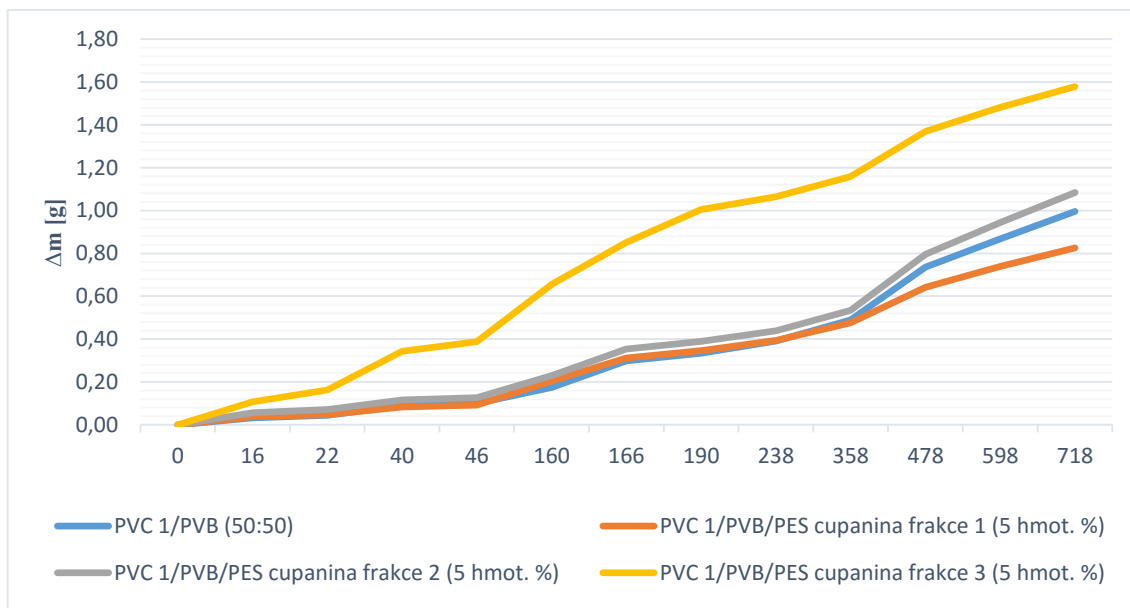


Obrázek 37. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1.

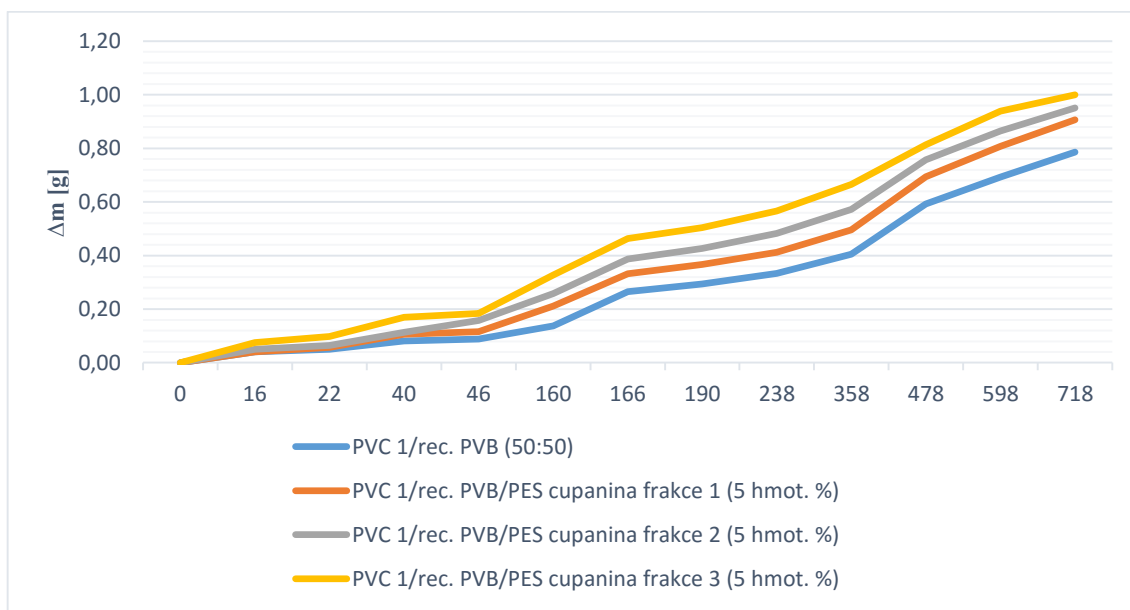


Obrázek 38. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 2.

Z grafického zobrazení úbytku hmotnosti v čase, lze pozorovat, že k největším změnám došlo v případě vzorku společností Fatra. K nejmenšímu váhovému rozdílu došlo v případě vzorku PVC/PES cupanina frakce 1 (5%) (viz. Obrázek 37). V případě vzorků s PVC 2 je konečná změna hmotnosti po 30 dnech pohybuje od 0,55 až do 1 g (viz Obrázek 38).



Obrázek 39. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1/PVB.

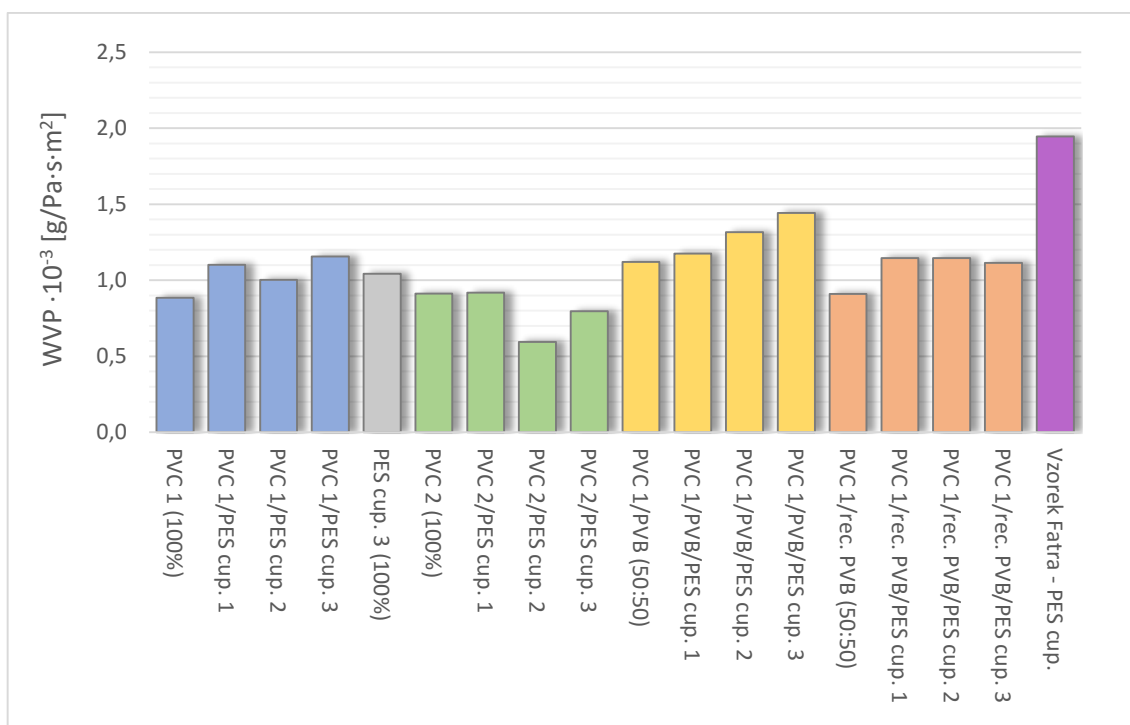


Obrázek 40. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1/rec. PVB.

Při srovnání vzorků PVC 1/PVB s obsahem PES cupanin, lze vidět, že v případě cupaniny frakce 3 došlo zcela k rozdílnému váhovému úbytku, tento fakt mohl být způsoben nedostatečným těsněním. Průběh křivek ostatních vzorků je téměř identický (viz. Obrázek 39). V případě směsi s obsahem recyklovaného PVB je průběh změny hmotnosti velmi podobný průběhu směsi s nerecyklovaným PVB. Je možné se domnívat, že recyklace PVB nemá v případě paropropustnosti negativní vliv na vlastnosti vzorků.

Tabulka 5. Permeabilita vodních par za 30 dní.

	WVTR [g/m ² h]	WVP [g/Pa·s·m ²]
PVC 1 (100%)	0,90	0,88·10 ⁻³
PVC·1/PES·cupanina·frakce·1·(5·hmot. %)	0,28	1,10·10 ⁻³
PVC·1/PES·cupanina·frakce·2·(5·hmot. %)	0,75	1,00·10 ⁻³
PVC·1/PES·cupanina·frakce·3·(5·hmot. %)	1,27	1,16·10 ⁻³
PES·cupanina·frakce·3·(100%)	1,32	1,04·10 ⁻³
PVC·2·(100%)	1,12	0,91·10 ⁻³
PVC·2/PES·cupanina·frakce·1·(5·hmot. %)	1,14	0,91·10 ⁻³
PVC·2/PES·cupanina·frakce·2·(5·hmot. %)	0,78	0,59·10 ⁻³
PVC·2/PES·cupanina·frakce·3·(5·hmot. %)	1,01	0,79·10 ⁻³
PVC·1/PVB·(50:50)	1,36	1,12·10 ⁻³
PVC·1/PVB/PES·cupanina·frakce·1·(5·hmot. %)	1,13	1,17·10 ⁻³
PVC·1/PVB/PES·cupanina·frakce·2·(5·hmot. %)	1,48	1,32·10 ⁻³
PVC·1/PVB/PES·cupanina·frakce·3·(5·hmot. %)	2,16	1,44·10 ⁻³
PVC·1/rec.·PVB·(50:50)	1,08	0,91·10 ⁻³
PVC·1/rec.·PVB/PES·cupanina·frakce·1·(5·hmot. %)	1,24	1,15·10 ⁻³
PVC·1/rec.·PVB/PES·cupanina·frakce·2·(5·hmot. %)	1,30	1,15·10 ⁻³
PVC·1/rec.·PVB/PES·cupanina·frakce·3·(5·hmot. %)	1,37	1,11·10 ⁻³
Vzorek·Fatra·-·PES·cupanina·(5·hmot. %)	2,39	1,94·10 ⁻³

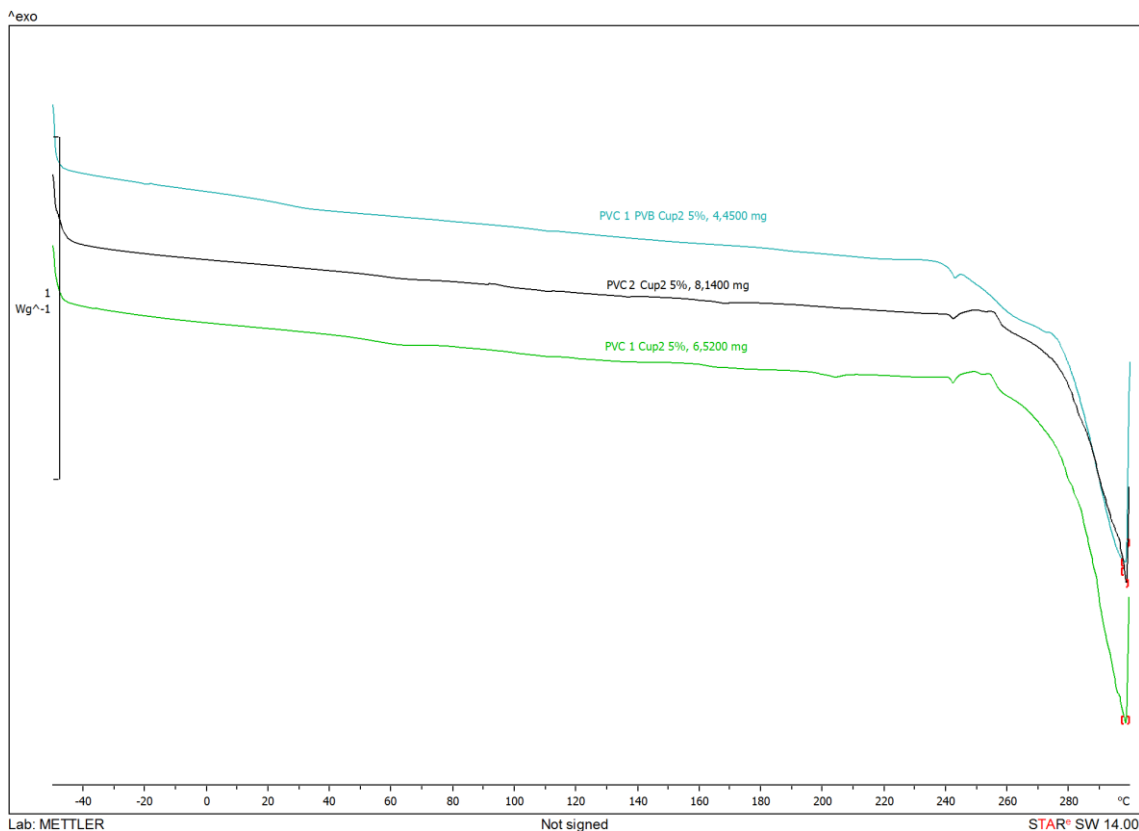


Obrázek 41. Permeabilita vodních par za 30 dní.

Nejvyšší hodnota permeability vodní páry byla stanovena u vzorku dodaného firmou Fatra, u tohoto vzorku však neznáme detailně složení PVC směsi ani množství jednotlivých aditiv. Z výsledků je patrný malý rozdíl permeability mezi vzorky PVC/PVB(rec. PVB) a PVC 1, 2. U směsí s obsahem PVC 1 a PVC1/ PVB/(rec. PVB) dochází ke zvýšení hodnot permeability vodních par s PES cupaninou

9.5 Teplotní vlastnosti – DSC

Metodou DSC byly vyhodnoceny vzorky PVC 1/PES cupanina 2 (5%), PVC 2/ PES cupanina 2 (5%) a PVC 1/PVB/ cupanina 2 (5%).



Obrázek 42. Grafický záznam měření DSC.

Z grafického záznamu DCS nebyly zachyceny žádné teplotní změny směsi, jelikož jsou oba polymery (PVB, PVC) amorfní. V záznamu je pravděpodobně zachycena T_m PES při teplotě 240 °C.

Z těchto důvodů nebyly ostatní směsi dále zkoumány.

ZÁVĚR

V první části diplomové práce byly formou rešerše představeny využití polymerní materiály pro přípravu směsí v praktické části (PVC, PVB, PES). Dále možnosti jejich zpracování a nakládání s nimi jako s druhotným či recyklovaným materiálem.

Při přípravě těchto směsí bylo zjištěno, že za našich laboratorních podmínek do PVC a do směsi PVC/PVB (rec. PVB) lze zpracovat pouze omezené množství PES cupaniny frakce 1 a 2, naopak frakce 3 lze mísit v neomezeném rozsahu. Také bylo obtížné zpracovávat směs s vyšším obsahem PVB než PVC, z důvodu velké adheze PVB k válcům.

Všech 59 připravených směsí bylo podrobena tahové zkoušce (viz příloha II – V). Na základě vyhodnocených vlastností byly podrobněji zkoumány směsi PVC s obsahem 38 a 81 % DIPN s PES cupaninou frakce 1 – 3 o obsahu 5 hmot. % a PVB v originální a recyklované formě v poměru (50:50 PVC:PVB).

Pro hodnocení směsi byl poskytnut vzorek připravený společností Fatra, a.s., u kterého byl znám pouze obsah PES cupaniny (5 hmot. %) a tak rozdíly ve výsledcích mohou být způsobeny množstvím změkčovadla a dalších aditiv.

Pevnost v tahu byla PES cupaninou ovlivněna spíše negativně. Nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu dosáhly směsi s PVC 1 s obsahem 38 % DIPN, kde napětí při přetržení dosáhlo hodnot v rozmezí od 12,5 – 14,5 MPa. Lze se taktéž domnívat, že i přítomnost PVB ve směsi nepatrně ovlivnilo pevnost vzorků. Testované tělesa ze směsi PVC 1 /rec. PVB a PES cupanina 1- 3 dosáhly napětí při přetržení v intervalu od 3,5 do 7 MPa.

Při hodnocení tvrdosti bylo zjištěno, že PVB i rec. PVB mají podobný účinek na tvrdost folií. Směsi s obsahem obou typů PVB dosahovaly hodnot tvrdosti nad 80 Sh. Nejnižší výsledek byl naopak zaznamenán u směsi PVC s obsahem 81% DINP, jejichž hodnoty tvrdosti se pohybovaly okolo 70 Sh. Tento jev je zřejmě způsoben množstvím změkčovadla v PVC.

Stanovení tepelné stability bylo prováděno po dobu 90 minut. Na rychlosti degradace se nejvíce projevila přítomnost PVB ve směsi, který jak známo degraduje za přítomnosti kyslíku již při 160 °C. U těchto směsí nejrychleji probíhala barevná změna.

Z výsledků světelného vystavení směsí vyplývá, že obsah rec. PVB a odpadní PES cupaniny nemá významný vliv na degradaci materiálu. Výraznější změny byly patrné v závislosti

s množstvím změkčovadla v PVC. Je tak možné se domnívat, že obsah změkčovadel a stabilizátorů může ovlivnit degradační procesy.

Závěrem lze dodat, že dané směsi a folie mohou být použity v různých aplikacích, v závislosti na jejich vlastnostech a na potřebách daného produktu. Množství zpracované PES cupaniny kvality A (frakce 1 a 2) lze navýšit v přítomnosti PVB, to by mohla být možnost pro využití recyklovaného PVB. Zároveň nebylo možné na laboratorním dvouválci docílit takového míchacího účinku, jaký by byl získán na velkých průmyslových strojích. Proto je zde potenciální možnost zpracování PES cupaniny ve vyšších hmotnostních poměrech při průmyslovém zpracování. Tím by se docílilo i většího odbytu tohoto přebytečného materiálu

SEZNAM·POUŽITÉ·LITERATURY

- [1] HŮLKA, C. a KOL. ad. *Spodní stavba*, 2014. [online], dostupné z www: http://dk.spsopava.cz:8080/docs/pdf/pozemni_stavitelstvi/prirucky/Spodni_stavba.pdf (cit. 20-4-2016).
- [2] ZHANG, H. *Building Materials in Civil Engineering*, Woodhead Publishing, 2011 [online]. Dostupné z www: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBMCE0001/viewerType:toc/root_slug:building-materials-in/url_slug:building-materials-in?b-q=Waterproofing membranes pvc&b-off-set=10&b-rows=10&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpBMCE0001&b-toc-title=Building Materials in Civil Engineering&b-toc-root-slug=building-materials-in&b-toc-url-slug=waterproof-materials](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBMCE0001/viewerType:toc/root_slug:building-materials-in/url_slug:building-materials-in?b-q=Waterproofing%20membranes%20pvc&b-off-set=10&b-rows=10&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&b-toc-cid=kpBMCE0001&b-toc-title=Building%20Materials%20in%20Civil%20Engineering&b-toc-root-slug=building-materials-in&b-toc-url-slug=waterproof-materials) (cit. 8-4-2016).
- [3] *Hydroizolační folie*, [online]. Dostupné z www: <http://www.fatrafol.cz/> (cit. 1-3-2016).
- [4] ŠPAČEK, I. a J. KOTVICOVÁ, *Recyklace heterogenních PVC odpadů*, Waste Forum. (2010) str. 164 – 271.
- [5] *PVC podlahoviny*, [online]. Dostupné z www: <http://www.fjpodlahy.cz/pvc-podlahy.php> (cit. 1-3-2016).
- [6] *Druhy PVC podlah*, [online]. Dostupné z www: <http://www.hezkekoberce.cz/informace/informace/druhy-pvc-podlah/>. (cit. 3-3-2016)
- [7] *PVC podlahoviny*, [online]. <http://www.fatrafloor.cz/produkty/pvc-podlahoviny/>. (cit. 3-3-2016)
- [8] KULSHRESHTHA, A.K. a C. VASILE, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Vol. 1-4, Smithers Rapra Technology, 2002 [online]. Dostupné z www: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPBCV001/viewerType:toc/root_slug:handbook-polymer-blends/url_slug:handbook-polymer-blends?b-q=handbook of polymer blends&b-sort-on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=handbook of polymer blends](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPBCV001/viewerType:toc/root_slug:handbook-polymer-blends/url_slug:handbook-polymer-blends?b-q=handbook%20of%20polymer%20blends&b-sort-on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=handbook%20of%20polymer%20blends) (cit. 12-3-2016).
- [9] KUBÍK, J. a F. GRUNDĚL, *PVC výroba, zpracování a použití*, vydání 2., SNTL, Praha, 1965.
- [10] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁNEK, *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*, vydání 2, Brno, 2000.

- [11] SÔNEGO, M. a L. C. COSTA, J. D. AMBRÓSIO, *Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam*, Polímeros.vol. 25 (2015), str.175–180.
- [12] DUCHÁČEK, V., *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT Praha, Praha, 2006.
- [13] TUPÝ, M. a D. MĚŘÍNSKÁ, V. KAŠPÁRKOVÁ, *PVB Sheet Recycling and Degradation*, Mater. Recycl. – Trends Perspect. (2012), str. 133–150.
- [14] ENDRES, H. J.a A. SIEBERT-RATHS, *Manufacture and Chemical Structure of Biopolymers*, Eng. Biopolym. (2011). str. 71–148 [online]. Dostupné z www:. doi:<http://dx.doi.org/10.3139/9783446430020.004> (cit. 5-5-2016).
- [15] TUPÝ, M. a J. ZVONÍČEK, D. MĚŘÍNSKÁ, *Problematika recyklace PVB folie Určené pro bezpečnostní skla*, Plasty a Kaučuky. vol. 45 (2008) str. 208 – 211.
- [16] *International Organization of Motor*, [online]. Dostupné z www: <http://www.oica.net/category/production-statistics/2014-statistics/> (cit. 19-4-2016).
- [17] *Výroba a odbyt tuzemských výrobců vozidel*, [online]. Dostupné z www: <http://www.autosap.cz/zakladni-prehledy-a-udaje/vyroba-a-odbyt-tuzemskych-vyrobcu-vozidel/#akt2015> (cit. 19-4-2016).
- [18] DHALIWAL, A.K. a J.N. HAY, *The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis*, Thermochim. Acta. (2002) str. 245–255. doi:10.1016/S0040-6031(02)00187-9.
- [19] CHA, Y. a C. LEE, S. CHOE, *Morphology and mechanical properties of Nylon 6 toughened with waste poly(vinyl butyral) film*, J. Appl. Polym. Sci. vol. 67 (1998) str. 1531–1540. ISBN: 1097-4628.
- [20] VALERA, T. S. a N. R. DEMARQUETTE, *Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier*, Eur. Polym. J. vol. 44 (2008) str. 755–768. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.12.012.
- [21] MEISSNER, B. a V. ZILVAR, *Fyzika polymerů*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1987.
- [22] TUPÝ, M. a D. MĚŘÍNSKÁ, KOL, *Mechanical Properties of Recycled Plasticized PVB / PVC Blends*, (2014).
- [23] KOZLOVSKÁ, H. a B. BOHANESOVÁ, *Oděvní materiály I*, vydání 2., Informatorium, Praha, 1998.

- [24] PAJGRT, O. a B. REICHSTÄDTER, *Processing of Polyester Fibres*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [25] GEORGE, S. C. a S. THOMAS, *Manufacturing of Multiphase Polymeric Systems*, Handbook of Multiphase Polymer Systems, (2011) str. 123–160. doi:10.1002/9781119972020.ch5.
- [26] PENN, S.W., *PVC technology*, Macleren and Sons, LTD., London, 1962.
- [27] *Rubber Processing Technology*, [online]. <http://www.slideshare.net/klivsie/ch14-9297693>.(cit. 26-4-2016)
- [28] *Banbury mixer*, [online]. <http://www.britannica.com/technology/Banbury-mixer>. (cit. 1-5-2016)
- [29] CHANDRASEKARAN, C., *Plastics Calendering*, Handb. Troubl. Plast. Process., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012: pp. 363–382. doi:10.1002/9781118511183.ch17.
- [30] WAGNER, J. R., *Single Screw Extrusion*, Handb. Troubl. Plast. Process., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012. str. 47–55. doi:10.1002/9781118511183.ch4.
- [31] BURKHARDT, G., *Plastics Processing*, Basics Troubl. Plast. Process., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: str. 61–132. doi:10.1002/9781118071724.ch4.
- [32] STAFF, P. D. L., *Handbook of Plastics Joining*, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1997 [online]. Dostupné z www: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPJ00002/viewerType:toc/root_slug:handbook-plastics-joining/url_slug:kt005XA7U4 (cit. 26-5-2016).
- [33] ŠVORČÍK, V. *Polymery stručně*, [online]. dostupné z www: <http://docplayer.cz/4894705-V-svorcik-polymery-polymery-strucne.html> (cit. 29-5-2016).
- [34] BERGEROVÁ, R., *Folie s antimicrobiálním účinkem*, Univerzita Tomáše Bati: Fakulta technologická, 2014, bakalářská práce.
- [35] BROWN, R. *Handbook of Polymer Testing*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [36] RYBNÍKÁŘ, F. a KOL, *Analýza a zkoušení platických hmot*, SNTL, Praha, 1965.
- [37] *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*, ČSN EN ISO 868.
- [38] *Handbook - Fundamentals (SI Edition)*, American Society of Heating, Refrigerating

- and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2013 [online]. Dostupné z www: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpASHRAEC1/viewerType:toc/root_slug:ashrae-handbook-fundamentals/url_slug:kt00TYFDM3?b-q=vapor_permeability&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default (cit. 2-5-2016).
- [39] ŠMOTEK, J. *Biodegradovatelné nanokompozitní materiály*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická, 2013, diplomová práce.
- [40] HAWKINS, W. L. *Polymer Degradation and Stabilization*, vydání 8., Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [41] *Termické analýzy*, [online]. Dostupné z www: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf (cit. 1-5-2016).

SEZNAM·POUŽITÝCH·SYMBOLŮ·A·ZKRATEK

%	Procent
°C	Stupeň Celsia
C	Uhlík
cm ⁻¹	Reciproká sekunda
ČSN	Česká státní norma
DINP	Diisononyl ftalát
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenciální termální analýza
EN ISO	Evropská norma
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
g	Gram
g/cm ³	Gram na centimetr krychlový
g/mol	Gram na mol
H	Vodík
HCl	Kyselina chlorovodíková
kg	Kilogram
min	Minut
mm	Milimetr
MPa	Megapascal
O	Kyslík
ot./min	Otáčky za minutu
PES	Polyester
PETP	Polyethylentereftalát
ppm	Částic na milion (en: parts per million)

PVB	Polyvinylbutyral
PVC	Polyvinylchlorid
rec.	recyklovaný
s	sekunda
T_g	Teplota skelného přechodu
TGA	Termogravimetrická analýza
T_m	Teplota tání
TMA	Termomechanická analýza
UV	Ultrafialové záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Hydroizolační PVC folie – homogenní (vlevo), heterogenní s PES mřížkou (vpravo) [3].....	12
Obrázek 2. Mikrofotografie adheze zbytkového PVC na PES vláknech (vlevo) [4], fotografie PES cupaniny (vpravo).....	14
Obrázek 3. Polymerace PVC.	15
Obrázek 4. Strukturní vzorec PVB.	18
Obrázek 5. Bezpečnostní sklo.....	20
Obrázek 6. PTFE.....	24
Obrázek 7. Schéma procesu zvlákňování z taveniny.....	25
Obrázek 8. PES výrobky; zprava na hoře: tkaná textilie, netkaná textilie; zprava dole: geotextilie, výplň pro příkrývky.	27
Obrázek 9. Schéma dvouválce [27].	28
Obrázek 10. Schéma hnětacího stroje (vlevo), reálný hnětací stroj (vpravo) [27, 28].....	29
Obrázek 11. Uspořádání tříválců v kalandrovacím stroji.	30
Obrázek 12. Typy uspořádání čtyřválců v kalandrech [29].....	31
Obrázek 13. Uspořádání válcovací linky se čtyřválcem typu L [29].....	32
Obrázek 14. Schéma vytlačovacího stroje [30].	34
Obrázek 15. Schéma standartního jednoduchého šneku [31].	35
Obrázek 16. Ruční svařování: horký plyn proudí tryskou pistole k rozhraní spojovaných dílů a pásku, které jsou nataveny. Pásek je postupně vkládán do spoje [32].....	36
Obrázek 17. Použitý PVB nerecyklovaný materiál (vlevo), recyklované PVB (vpravo) (měřítko 10 cm).	47
Obrázek 18. PES cupaniny: (zleva) cupanina frakce 1, 2, 3 (měřítko 10 cm).....	48
Obrázek 19. Vyválcované folie z PVC 1 s obsahem PES cupaniny frakce 1. Z fotografie jsou patrné defekty folie již při 7 % obsahu cupaniny.	49
Obrázek 20. Folie ze směsi PVC/PVB 50:50 (vlevo) směsi PVC/rec. PVB 50:50 (vlevo).	49
Obrázek 21. Fotografie laboratorního dvouválce.	51
Obrázek 22. Mechanický lis (vlevo), hydraulický lis (vpravo).	52
Obrázek 23. Trhací stroj T 2000.	53

Obrázek 24. Fotografie tvrdoměru typu Shore A.	54
Obrázek 25. Sušárna využívaná pro teplené namáhání polymerů.	55
Obrázek 26. Držák zkoumaného vzorku.	56
Obrázek 27. Zařízení Xenotest Alpha + (vlevo), komora přístroje s xenonovou lampou a umístěnými vzorky (vpravo).	56
Obrázek 28. Schéma sestavy a uchycení vzorku.	57
Obrázek 29. Zařízení pro měření paropropustnosti.	58
Obrázek 30. Grafické srovnání napětí při přetržení (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	60
Obrázek 31. Grafické srovnání prodloužení při přetržení (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	60
Obrázek 32. Srovnání průměrných hodnot tvrdosti Shore A (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	62
Obrázek 33. Záznam barevné změny vzorků v čase (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	63
Obrázek 34. Grafické znázornění rozdílu velikosti plochy pod píkem FTIR záznamu u degradovaných a nedegradovaných vzorků (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	65
Obrázek 35. Rozdíl velikosti plochy pod píkem degradovaných materiálů oproti původním (obsah PES cupanin činí 5 hmot. %).	65
Obrázek 36. FTIR spektra PVC 1/rec. PVB/PES cupaniny frakce 2 (5 hmot. %) před degradací (fialový záznam), po degradaci (červený záznam). Sledovaná oblast: 1 500 – 1 800 cm ⁻¹	66
Obrázek 37. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1.	67
Obrázek 38. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 2.	67
Obrázek 39. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1/PVB.	68
Obrázek 40. Průměrný úbytek hmotnosti v čase vzorků PVC 1/rec. PVB.	68
Obrázek 41. Permeabilita vodních par za 30 dní.	69
Obrázek 42. Grafický záznam měření DSC.	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Složení připravených a dále testovaných vzorků.....	50
Tabulka 2. Vyhodnocené hodnoty tahové zkoušky.	59
Tabulka 3. Hodnoty tvrdosti měřené metodou Shore A.	61
Tabulka 4. Změna plochy pod píkem.	64
Tabulka 5. Permeabilita vodních par za 30 dní.	69

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Průměrný úbytek hmotnosti v čase.

Příloha II: Tahová zkouška vzorků PVC s 38 % DINP a PES cup. (frakce 1 – 3).

Příloha III: Tahová zkouška vzorků PVC s 81 % DINP a PES cup. (frakce 1 – 3).

Příloha IV: Tahová zkouška vzorků PVC s 38 % DINP, PVB a PES cup. (frakce 1 – 3).

Příloha V: Tahová zkouška vzorků PVC s 38 % DINP, rec. PVB a PES cup. (frakce 1 – 3).

PŘÍLOHA P-I: PRŮMĚRNÝ ÚBYTEK HMOTNOSTI V ČASE.

Čas [hod.]	0	16	22	40	46	160	166	190	238	358	478	598	718
PVC 1 (100%)	0,00	0,04	0,05	0,09	0,10	0,19	0,29	0,30	0,33	0,37	0,48	0,57	0,66
PVC 1/PES cupanina frakce 1 (5 %hm.)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,13	0,17	0,20
PVC 1/PES cupanina frakce 2 (5 %hm.)	0,00	0,04	0,07	0,12	0,13	0,20	0,25	0,27	0,30	0,35	0,44	0,50	0,55
PVC 1/PES cupanina frakce 3 (5 %hm.)	0,00	0,05	0,06	0,11	0,13	0,32	0,43	0,46	0,52	0,60	0,77	0,85	0,93
PES cupanina frakce 3 (100%)	0,00	0,05	0,06	0,10	0,11	0,22	0,34	0,38	0,43	0,55	0,74	0,86	0,97
PVC 2 (100%)	0,00	0,05	0,07	0,12	0,14	0,21	0,30	0,33	0,36	0,42	0,60	0,69	0,82
PVC 2/PES cupanina frakce 1 (5 %hm.)	0,00	0,04	0,06	0,08	0,09	0,18	0,27	0,30	0,35	0,42	0,62	0,73	0,83
PVC 2/PES cupanina frakce 2 (5 %hm.)	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04	0,10	0,15	0,17	0,20	0,25	0,39	0,48	0,57
PVC 2/PES cupanina frakce 3 (5 %hm.)	0,00	0,05	0,06	0,10	0,11	0,21	0,31	0,34	0,38	0,45	0,59	0,67	0,74
PVC 1/PVB (50:50)	0,00	0,03	0,04	0,09	0,10	0,17	0,30	0,33	0,39	0,49	0,74	0,87	1,00
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 1 (5 %hm.)	0,00	0,04	0,05	0,08	0,09	0,20	0,31	0,35	0,39	0,48	0,64	0,74	0,83
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 2 (5 %hm.)	0,00	0,06	0,07	0,12	0,13	0,23	0,35	0,39	0,44	0,53	0,80	0,94	1,08
PVC 1/PVB/PES cupanina frakce 3 (5 %hm.)	0,00	0,11	0,16	0,34	0,39	0,65	0,85	1,00	1,07	1,16	1,37	1,48	1,58
PVC 1/rec. PVB (50:50)	0,00	0,04	0,05	0,08	0,09	0,14	0,26	0,29	0,33	0,41	0,59	0,69	0,79
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 1 (5 %hm.)	0,00	0,04	0,06	0,11	0,12	0,21	0,33	0,37	0,41	0,50	0,69	0,81	0,91
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 2 (5 %hm.)	0,00	0,05	0,06	0,11	0,16	0,26	0,39	0,43	0,48	0,57	0,76	0,86	0,95
PVC 1/rec. PVB/PES cupanina frakce 3 (5 %hm.)	0,00	0,07	0,10	0,17	0,18	0,33	0,46	0,50	0,57	0,67	0,81	0,94	1,00
Vzorek Fatra - PES cupanina (5 %hm.)	0,00	0,31	0,35	0,46	0,49	0,78	0,93	1,02	1,13	1,28	1,52	1,64	1,75

**PŘÍLOHA P-II: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY VZORKŮ PVC S
38 % DINP A PES CUP. (FRAKCE 1 – 3).**

	Prodloužení při přetržení [%]	Napětí při přetr- žení [MPa]
PVC 100%	412.6	14.501
PVC/CUP1 (3 hmot. %)	391.6	13.345
PVC/CUP1 (5 hmot. %)	343.133	12.603
PVC/CUP2 (3 hmot. %)	361.4	12.551
PVC/CUP2 (5 hmot. %)	385.8	12.557
PVC/CUP3 (3 hmot. %)	428.7	14.326
PVC/CUP3 (5 hmot. %)	407.1	13.379
PVC/CUP3 (10 hmot. %)	429.8	13.216
PVC/CUP3 (15 hmot. %)	417.7	13.577
PVC/CUP3 (20 hmot. %)	406.3	13.539
PVC/CUP3 (30 hmot. %)	396.9	11.243
PVC/CUP3 (35 hmot. %)	343.3	11.359
PVC/CUP3 (40 hmot. %)	359.3	11.869
PVC/CUP3 (45 hmot. %)	369.4	12.351
PVC/CUP3 (50 hmot. %)	374.5	11.947
PVC/CUP3 (55 hmot. %)	309.9	9.771
PVC/CUP3 (60 hmot. %)	327.2	11.864
PVC1/CUP3 (80 hmot. %)	328.93	10.048
CUP3 100 %	294.78	10.936

PŘÍLOHA P·III: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY VZORKŮ PVC / 84% DINP A PES CUP. (FRAKCE 1 – 3).

	Prodloužení při přetržení [%]	Napětí při přetržení [MPa]
PVC3 100 %	598,02	11,537
PVC3/CUP1 (3 hmot. %)	438,27	8,039
PVC3/CUP1 (5 hmot. %)	400,30	7,602
PVC3/CUP1 (10 hmot.%)	314,50	7,796
PVC3/CUP2 (3 hmot. %)	457,50	8,347
PVC3/CUP2 (5 hmot. %)	388,97	8,811
PVC3/CUP2 (10 hmot. %)	344,60	8,218
PVC3/CUP2 (15 hmot. %)	371,10	6,778
PVC3/CUP2 (20 hmot. %)	319,60	6,531
PVC3/CUP3 (3 hmot. %)	495,48	9,824
PVC3/CUP3 (5 hmot. %)	520,52	9,579
PVC3/CUP3 (10 hmot. %)	450,20	8,132
PVC3/CUP3 (20 hmot. %)	385,60	7,701
PVC3/CUP3 (40 hmot. %)	416,90	8,473
PVC3/CUP3 (60 hmot. %)	361,45	10,883
PVC3/CUP3 (80 hmot. %)	303,30	8,594

**PŘÍLOHA P·IV: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY VZORKŮ PVC
S 38 % DINP, PVB A PES CUP. (FRAKCE 1 – 3).**

	Prodloužení při přetržení [%]	Napětí při přetr- žení [MPa]
PVC / PVB 20 %	75,36	2,993
PVC / PVB 20 % / CUP1 (5 hmot. %)	119,30	4,179
PVC / PVB 20 % / CUP2 (5 hmot. %)	124,40	4,301
PVC / PVB 20% / CUP3 (25 hmot. %)	111,65	4,175
PVC / PVB 40 %	160,20	5,659
PVC / PVB 40 % / CUP1 (5 hmot. %)	140,60	5,911
PVC / PVB 40 % / CUP2 (5 hmot. %)	149,28	4,0464
PVC / PVB 40 % / CUP3 (25 hmot. %)	122,02	5,246
PVC / PVB 50 %	214,80	7,189
PVC / PVB 50 % / CUP1 (5 hmot. %)	173,30	5,779
PVC / PVB 50 % / CUP2 (5 hmot. %)	175,80	6,941
PVC / PVB 50 % / CUP3 (25 hmot. %)	134,40	3,515

**PŘÍLOHA P·V: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY VZORKŮ PVC
S 38% DINP, REC. PVB A PES CUP. (FRAKCE 1 – 3).**

	Prodloužení při přetržení [%]	Napětí při přetr- žení [MPa]
PVC / REC.PVB 20 %	46,4	1,452
PVC / REC.PVB 20 % / CUP1 (5 hmot. %)	119,2	5,527
PVC / REC.PVB 20 % / CUP2 (5 hmot. %)	132,07	6,257
PVC / REC.PVB 20 % / CUP3 (25 hmot. %)	118,0	4,628
PVC / REC.PVB 40 %	102,5	2,656
PVC / REC.PVB 40 % / CUP1 (5 hmot. %)	121,3	4,535
PVC / REC.PVB 40 % / CUP2 (5 hmot. %)	159,5	5,456
PVC / REC.PVB 40 % / CUP3 (25 hmot. %)	124,2	3,725
PVC / REC.PVB 50 %	179,8	5,446
PVC / REC.PVB 50 % / CUP1 (5 hmot. %)	157,5	5,061
PVC / REC.PVB 50 % / CUP2 (5 hmot. %)	162,00	5,812
PVC / REC.PVB 50 % / CUP3 (25 hmot. %)	129,1	3,964