

Možnosti úpravy vlastností PVC/PVB zmesí z recyklátov pomocou plnív alebo prímiesí iných termoplastov

Bc. Ingrida Berkyová

Diplomová práca
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ingrida Berkyová**
Osobní číslo: **T16599**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Možnosti úpravy vlastností PVC/PVB směsí z recyklátu pomocí plniv nebo příměsí jiných termoplastů**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je provést rešerši na dané téma o stávající situaci ohledně směsí PVC a PVB recyklátů a na jejím základě pak navrhnout, připravit a ohodnotit systémy se základním složením PVC/PVB a přídavky modifikujících složek. Hodnoceny pak budou hlavně mechanické vlastnosti v širším rozmezí teplot, rázová houževnatost, odrazová pružnost a odolnost degradačním vlivům.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. DUCHÁČEK, V. : Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 8070806176. 2. WILKES, C. E., J. W. SUMMERS, C. A. DANIELS a Mark T. BERARD. : PVC handbook. Cincinnati: Hanser, c2005. ISBN 9783446227149. 3. NASS, Leonard I., Charles A. HEIBERGER a Richard F. GROSSMAN. : Encyclopedia of PVC. 2nd ed., rev. and expanded /. New York: M. Dekker, 1998. ISBN 0824774272.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, 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 14.5.2019

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá skúmaním možnosti prípravy PVC s PVB v rôznych pomeroch, ku ktorým sa pridávalo plnivo kaolín. PVB sa požívalo v recyklovanej a nerecyklovanej forme. V teoretickej časti boli popísané základné polyméry, zmesi polymérov, plnivo kaolín, základné technológie spracovania a metódy hodnotenia. V praktickej časti bola popísaná príprava zmesí, ktorá sa uskutočnila na dvojvalci, a ďalej boli hodnotené potom hlavne mechanické vlastnosti, ako tvrdosť a ťahová skúška, štruktúrne zmeny po degradácií a zvuková pohltivosť.

Klíčová slova: PVC, PVB, kaolín, polymérne zmesi, mechanické vlastnosti, FTIR, zvuková pohltivosť

ABSTRACT

The Master's thesis deals with the investigation of PVC blends preparation with PVB in different proportions, to which kaolin filler was added. PVB was used in recycled and non-recycled form. In the theoretical part was described basic polymers, polymer blends, kaolin filler, basic processing technologies and evaluation methods. In the practical part was described the preparation of blends, which have been prepared on roller machine, and then were evaluated mainly mechanical properties, such as hardness and tensile test, structural changes after degradation and sound absorption.

Keywords: PVC, PVB, clay, polymer blends, mechanical properties, FTIR, sound absorption

Chcela by som poďakovať vedúcej mojej diplomovej práce doc. Ing. Dagmar Měřínskej, Ph. D., za cenné rady a čas, ktorý mi venovala pri spracovaní diplomovej práce. Ďalej by som chcela poďakovať svojej rodine a priateľom za podporu počas štúdia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 POLYMÉRNE MATERIÁLY	12
1.1 ZMESI POLYMÉROV	12
1.1.1 Termodynamika miešania polymérov	12
1.1.2 Plnené polymérne systémy.....	13
1.2 POLYVINYLCHLORID	13
1.2.1 Vlastnosti.....	14
1.2.2 Aplikácie	16
1.2.3 Aditíva.....	18
1.2.4 Hydroizolačné fólie.....	19
1.3 POLYVINYL BUTYRAL	20
1.3.1 Vlastnosti.....	21
1.3.2 Aplikácie	22
1.3.3 Recyklácia	22
2 PLNIVÁ.....	24
2.1 KAOLÍN	24
2.1.1 Vznik	24
2.1.2 Štruktúra.....	25
2.1.3 Vlastnosti.....	25
2.2 KAOLÍNOM PLNENÉ ZMESI.....	26
3 MOŽNOSTI SPRACOVANIA	27
3.1 PRÍPRAVA ZMESÍ	27
3.1.1 Dvojvalce	27
3.2 VLASTNÉ SPRACOVATEĽSKÉ PROCESY	28
3.2.1 Valcovanie.....	28
3.2.2 Vytlačovanie	29
4 METÓDY HODNOTENIA	32
4.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMÉROV	32
4.1.1 Ťahová skúška	32
4.1.2 Tvrdosť.....	33
4.1.3 Odrazová pružnosť.....	35
4.2 TEPELNÁ STABILITA	35
4.3 ŠTRUKTÚRNE ANALÝZY	36
4.3.1 FTIR	36
4.4 AKUSTIKA	37
5 CIEĽ DIPLOMOVEJ PRÁCE	39
II PRAKTICKÁ ČÁST	40
6 POUŽITÉ MATERIÁLY	41

6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	41
6.1.1	Polymérne materiály	41
7	PRÍPRAVA ZMESÍ A VZORIEK	42
7.1	PRÍPRAVA ZMESÍ	42
7.1.1	Homogenizácia materiálov.....	43
7.1.2	Lisovanie	44
7.2	PRÍPRAVA VZORIEK	45
8	METÓDY HODNOTENIA	46
8.1	ŤAHOVÁ SKÚŠKA.....	46
8.2	TVRDOSŤ.....	46
8.3	ODRAZOVÁ PRUŽNOSŤ	47
8.4	TEPELNÁ STABILITA	48
8.5	FTIR	49
8.6	AKUSTIKA	49
9	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	51
9.1	ŤAHOVÁ SKÚŠKA.....	51
9.2	TVRDOSŤ.....	56
9.3	ODRAZOVÁ PRUŽNOSŤ	59
9.4	FTIR	62
9.5	AKUSTIKA	65
	ZÁVER	67
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	77

ÚVOD

Polymérne materiály zaznamenávajú v dnešnej dobe obrovský rozvoj a používajú sa už takmer vo všetkých priemyselných odvetviach. Svetová produkcia plastov sa pohybuje v miliónoch ton za rok a má tendenciu stále rásť. Vzhľadom na vlastnosti, cenu a spracovávanie nahrádzajú polyméry stále viac klasické materiály, ako drevo, sklo, keramika a iné. V súčasnosti sa polyméry v čistom stave využívajú veľmi málo a vysoko špecifikované úžitkové vlastnosti sa dosahujú ich kombináciou, pridávaním rôznych prísad a spôsobmi ich prípravy.

S rastúcou spotrebou plastov však narastá aj množstvo plastového odpadu. Recyklácia je jednou z hlavných stratégií na zníženie environmentálnych problémov súvisiacich s plastovým odpadom. Celosvetovo vzniká 120 miliónov kg za rok odpadu PVB z automobilového závodu. PVB odpad vzniká odrezávaním zvyškov pri vytlačovaní pri výrobe fólií PVB. Ďalšou možnosťou je výroba bezpečnostných skiel. PVB sa bežne používa v laminovanom skle ako ochranná medzivrstva. Takýto odpad nie je veľmi znečistený a preto sa dá ešte použiť napríklad zmiešaním s iným materiálom. Polymérne zmesi vytvárajú spôsob ako pripraviť materiál pre konkrétne aplikácie s vynikajúcimi kombináciami vlastností.

Vhodným polymérom pre zmiešanie s PVB recyklátom je PVC. PVC sa zmiešava s rôznymi látkami pomerne ľahko, kvôli existujúcim polárnym skupinám. Diplomová práca sa zaoberá miešaním týchto dvoch polymérov spolu s plnivom. Zavedenie plniva do polyméru vedie k vzniku nového materiálu. Základom u plnených polymérov je zaistenie dostatočnej adhézie medzi polymérom a plnivom. Polyméry s minerálnymi plnivami sa používajú v mnohých aplikáciách. Použitie plnivo kaolín dokáže zlepšiť odolnosť voči ode-ru, odolnosť degradáciám, mechanickú pevnosť a tvrdosť.

Práca sa zaoberá miešaním zmesí PVC a PVB, ktoré je použité v nerecyklovanej a recyklovanej forme. Zmesi sa miešajú v rôznych pomeroch spolu s kaolínom a sú porovnávané výsledné mechanické, štruktúrne a akustické vlastnosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMÉRNE MATERIÁLY

1.1 Zmesi polymérov

Zmiešanie dvoch alebo viacerých polymérov vedie k vzniku nových systémov so zaujímavými vlastnosťami odlišnými od čistých zložiek, čím sa eliminuje drahý a dlhý spôsob syntézy nových polymérov. Polymérne zmesi vytvárajú spôsob ako pripraviť materiál pre konkrétne aplikácie s vynikajúcimi kombináciami vlastností na mieru. Je to taktiež jeden zo spôsobov ako dosiahnuť ideálneho pomeru medzi vlastnosťami a cenou materiálu. V dnešnej dobe je možné vďaka kompatibilizátorom za normálnych podmienok pripravovať zmesi z nemiesiteľných polymérov, alebo kombinovať kryštalizujúce a amorfné či polárne a nepolárne. Všeobecne sa polymérne zmesi klasifikujú buď naheterogénne (nemiešateľné) zmesi a homogénne (miešateľné na molekulárnej úrovni).[1,2]

1.1.1 Termodynamika miešania polymérov

Najdôležitejšou vlastnosťou zmesi je jej fázové správanie. Zmes môže vykazovať buď miešateľnosť, čiastočnú miešateľnosť alebo fázovú separáciu. Voľná energia miešania je daná:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

Kde:

ΔH_M -entalpia miešania

ΔS_M - entropia miešania

T - teplota

Dve látky sú navzájom miešateľné ak je zmena Gibbsovej energie ΔG_M menšia než nula.

Za konštantného tlaku platí:

$$\Delta H_M = \Delta U_M + P \Delta V. \Delta U_M \quad (2)$$

ΔU_M - zmiešavacia vnútorná energia

ΔV - zmena objemu pri miešaní

Z týchto vzťahov vyplýva, že hnacou silou procesu miešania môže byť pokles vnútornej energie a rastúca entropia. Entropický faktor je vždy pozitívny a preto je priaznivý pre miešanie alebo miešateľnosť, najmä pre roztoky s nízkou molekulovou hmotnosťou.

Entalpia je teplo, ktoré sa počas miešania buď generuje (exotermicky) alebo spotrebuje (endotermne). Ak je miešanie exotermické, potom je systém vedený k miešateľnosti. Miešanie je exotermické len vtedy, keď dochádza k silným špecifickým interakciám medzi zložkami zmesi. Pôvodné kontakty rovnakých molekúl majú väčšiu vnútornú energiu než novo vzniknuté kontakty rozdielnych molekúl, takže miešanie je exotermické. Najrozšírenejšie interakcie v zmesiach polymérnych systémov sú vodíkové väzby. Miešanie môže byť aj endotermického charakteru. Ak má dej zostať izotermický, musí sa dodávať teplo do sústavy. Nastáva u látok, ktoré sa líšia v polarite, chemickej povahe alebo parametri rozpustnosti. Pôvodné kontakty majú menšiu energiu než novo vzniknuté, takže energia aj entalpia sú kladné. Ak nastane situácia, že entalpia dosiahne tak vysokú hodnotu že prevýši entropiu, miešanie nebude prebiehať. [2,3,4]

1.1.2 Plnené polymérne systémy

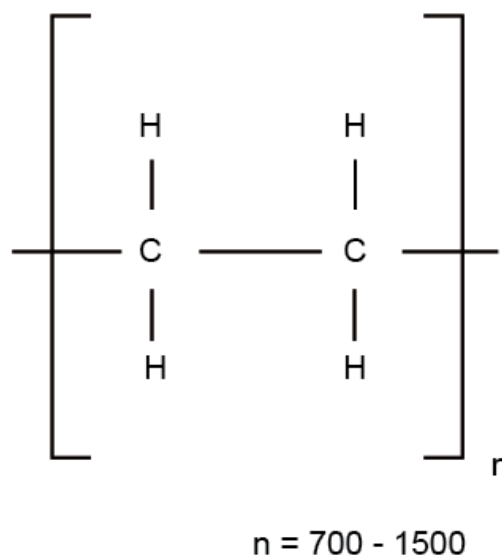
Zavedenie plniva do polyméru vedie k vzniku nového materiálu. Plnené polymérne kompozity sa spracovávajú hlavne za zložitých prevádzkových podmienok. Pri transformácii týchto materiálov sú potrebné vysoké teploty a vysoké rýchlosti šmyku. Vlastnosti takýchto kompozitov sú tiež závislé od rôznych faktorov, ako je veľkosť, tvar a povaha častíc, interakcie medzi ich zložkami, orientácia, disperzia a distribúcia častíc v matrici a najmä úroveň plnenia. Polyméry s minerálnymi plnivami sa používajú v mnohých aplikáciách, najmä kde sa vyžaduje zvýšená tepelná odolnosť a tuhosť. Predpokladá sa, že majú štruktúru, v ktorej sú častice rovnomerne dispergované. Vlastnosti takýchto zmesí sú silne ovplyvňované agregáciou, orientáciou častíc plniva, štruktúrou a zložením jednotlivých zložiek. Tendenciu tvoriť agregáty majú najmä malé častice. Agregácia nastáva ak je nedostatočná homogenizácia polyméru s plnivom a spôsobuje povrchové škrvny a nepriaznivé vlastnosti, hlavne nárazovú pevnosť, pretože vyvoláva trhliny pri vonkajšom zaťažení. [5,6]

1.2 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid je termoplastický materiál, ktorý patrí medzi najpoužívanejšie materiály hneď po polyetyléne, vzhľadom na celkovú svetovú spotrebu. Patrí do skupiny vinylových polymérov. Je rozšírený aj kvôli lacným spôsobom výroby jeho monoméruvinylchloridu. [3,7]

Existuje v dvoch rôznych formách ako tvrdé PVC alebo mäkké PVC, ktoré sa používajú v širokej škále aplikácií. Tuhá forma má značnú pevnosť a tvrdosť a je viacej používanejšia, tvorí približne dve tretiny. Mäkké PVC obsahuje rôzne prísady, najmä zmäkčovadlá vo vysokých pomeroch, aby boli pružné, mäkké a stabilné voči UV žiareniu a teplu. [8,9]

Kľúčovým znakom PVC je slabá tepelná stabilita, ktorá vedie k degradácii pri relatívne nízkych teplotách. Je preto potrebné používať prísady na spracovanie PVC. V praxi sa mieša so širokou škálou prísad pri rôznych podmienkach a technikách spracovania, čo z neho robí extrémne všestranný polymér používaný pre rôzne aplikácie. [7,8]



Obr. 1 Polyvinylchlorid - štruktúrny vzorec [10]

1.2.1 Vlastnosti

Polymérne vlastnosti sa modifikujú pomocou aditív a prispôsobujú sa potencionálnym aplikáciám. PVC sa nedá úspešne spracovávať bez použitia prísad. [11]

PVC je biely, amorfný prášok bez zápachu, ktorý je stabilný pri teplotách až do 70-80 ° C, pri vyšších sa začína rozkladať s vývojom plynnej kyseliny chlorovodíkovej (HCl) a mení zafarbenie, žltne. [9]

Tvrde PVC je tuhšie a má lepšiu chemickú odolnosť ako mäkké, ktorého odolnosť je závislá na množstve a type použitého zmäkčovadla. S rastúcim stupňom zmäkčenia a zvyšujúcou sa teplotou jeho odolnosť klesá. PVC je odolný neoxidujúcim kyselinám, ale aj zásadám, z organických rozpúšťadiel odoláva alkoholom a nasýteným uhľovodíkom. [3,12]

PVC polyméry sa identifikujú pomocou hodnôt K alebo viskóznymi číslami. Tieto čísla určujú vlastnosti a výkonnostné charakteristiky pre špecifické aplikácie a vzťahujú sa na molekulovú hmotnosť polymérov.

$$\log \eta_{\text{rel.}} = \left[\left(\frac{75K^2 x 10^{-6}}{1 + 1,5KC x 10^{-3}} \right) + (K x 10^{-3}) \right] C \quad (3)$$

Kde:

$$\eta_{\text{rel.}} - \text{relatívna viskozita} = \frac{\eta_c}{\eta_0}$$

η_c - viskozita roztoku

η_0 - viskozita rozpúšťadla

C - koncentrácia v g/100 ml

K - hodnota K

Čím je hodnota K vyššia, tým sú lepšie mechanické a elektrické vlastnosti a vyššie teploty spracovania a tým vyššia je molekulová hmotnosť. Väčšina komerčných polymérov PVC má hodnoty K v rámci rozsahu 50-80. [12,13,14]

PVC materiály ponúkajú relatívne nízke náklady na materiál, pretože majú pomerne nízke hustoty. Z mechanických vlastností polyvinylchloridu vyniká jeho veľká pevnosť v ťahu, modifikované typy vykazujú zase vysokú húževnatosť. [3,9]

Tab. 1 Vlastnosti polyvinylchloridu [15,16,17,18]

Vlastnosti	Tvrde PVC	Mäkké PVC
Hustota [kg.m ⁻³]	1350-1450	1100-1350
Teplota tavenia [°C]	170-200	170-200
Teplota skleného prechodu [°C]	60-100	-50 až -5
Tepelná vodivosť [W/m.K]	1,9	1,3-1,6
Tvrdosť [Shore]	83-88 (D)	60-90 (A)
Pevnosť v ťahu [MPa]	50-75	10-25
Predĺženie pri pretrhnutí [%]	10-50	150-400
Modul pružnosti v ťahu [GPa]	2,4-4,0	0,001-1,8
Absorpcia vody 24 hodín [%]	0,04-0,4	0,2-1,0

1.2.2 Aplikácie

PVC sa používa na výrobu produktov, s ktorými sa spotrebitelia stretávajú v každodennom živote. Je využívaný najmä kvôli požadovaným fyzikálnym a mechanickým vlastnostiam a taktiež nízkym nákladom. PVC je všestranný, vyrába sa pre širokú škálu pevných aj flexibilných výrobkov. Používa sa v najrôznejších aplikáciách v stavebníctve, elektronike, zdravotníctve, automobilovom priemysle a ďalších.

- **Stavebníctvo**

Asi tri štvrtiny produktov sú využívané pre stavebné účely. Vďaka výborným vlastnostiam ako je odolnosť vlhkosti, oderu a vetru, je vhodný pre obkladanie, strešné krytiny, okná, obklady stien, dvere, zábradlia, ploty a podlahy. Pre všetky tieto aplikácie ponúka veľkú alternatívu farieb s rôznym estetickým povrchom. Taktiež nekoroduje ako niektoré iné stavebné materiály, preto nevyžaduje časté lakovanie. Vďaka ľahkým, silným, odolným a všestranným vlastnostiam je ideálny pre okenné profily. Vyrábané okenné rámy a obklady pomáhajú šetriť energiu pri vykurovaní a chladení domácností, taktiež sú cenovo dostupné a veľmi trvanlivé. PVC má účinné tepelné a zvukové vlastnosti a ako stavebný materiál ponúka ľahkú inštaláciu a výmenu v porovnaní s tradičnými stavebnými materiálmi ako napríklad drevo alebo hliník. V skutočnosti majú PVC okná trojnásobok tepelnej izolácie oproti hliníkovým oknám.

- **Elektroinštalácie a káble**

PVC odoláva tvrdým podmienkam za stavebnými stenami ako vlhkosť a meniace sa teploty. Vďaka výborným elektroizolačným vlastnostiam a samozhášavému horeniu je vhodný pre výrobu elektrických káblov. Káble neprasknú a nestvrdnú v čase, preto nachádzajú uplatnenie v aplikáciách ako elektrické prikrývky alebo v telekomunikáciách.

- **Trubky**

Ďalším využitím sú vodné trubky. Vytvára prakticky nepriepustné potrubia nenáchylné na koróziu, ktorými pomáha šetriť vodu a energiu. Vo veľkej miere sa používa pre komunálne vodovody, výtoky a kanalizačné potrubia a to pre zásobovanie vodou v domácnostiach, odvod odpadu, odvzdušňovacie potrubia. Tuhé trubky sa dajú jednoducho rezať, preto sa používajú na opravy starých a rozbitých liatinových potrubí.

- **Obaly**

Mäkké PVC sa používa pre balenie výrobkov, pretože je spoľahlivý, ľahký a odolný, dokáže udržovať integritu výrobkov vo vnútri. Uplatnenie nachádza najmä pri balení liekov, ktoré nie sú odolné proti manipuláciám a pri zmršťovaných obaloch pre spotrebné výrobky.

- **Zdravotníctvo**

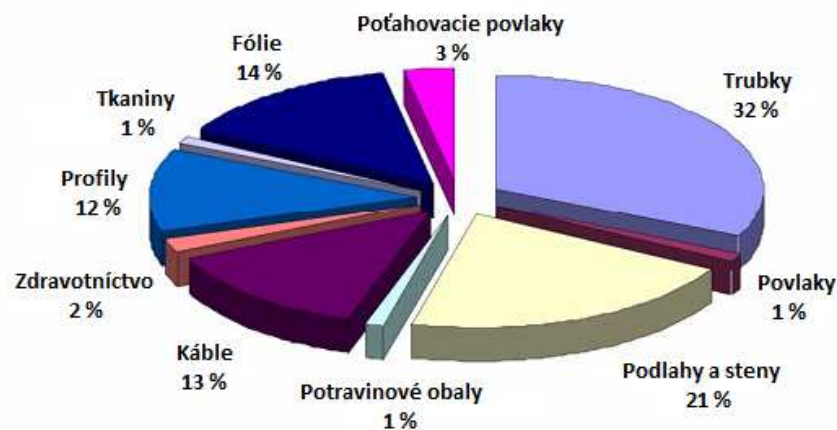
PVC sa používa pre stovky produktov pre zdravotnú starostlivosť a záchranu života. Je využívané v dodávkach liekov, chirurgií, vo farmaceutikách a lekárskech obaloch. V zdravotníctve našlo PVC uplatnenie pri vydávaní záchranných liekov prostredníctvom vakov na odber krvi, ktoré sú nerozbitné a flexibilné. Slúžia ako základ pre moderné krvné banky. Ďalšie zdravotnícke aplikácie sú napríklad umelá koža pri liečbe popálenín, krvné cievy pre umelé obličky, kanyly, chirurgické rukavice, dávkové balenia a blistrá pre lieky a liečivá.

- **Športové potreby**

Vo veľkej miere sa PVC používa pri stavbe športových zariadení a štadiónov, kvôli svojej všestrannosti a priaznivej environmentálnej stopke. To zahŕňa použitie v krytinách, sedadlách, podlahách. Okrem toho sa využíva na športové topánky a oblečenie, športové potreby a výkonné športové povrchy.

- **Automobilový priemysel**

V tomto odvetví použitie zahŕňa prístrojové dosky, poťahy sedadiel, bočné a ochranné lišty, ochranu proti poškodeniu kameňmi, vnútorné dvere, slnečné clony, blatníky a mnoho ďalších. [9, 19, 20]



Obr. 2 Oblasti použitia PVC [21]

1.2.3 Aditíva

Prídavné látky slúžia k zníženiu výrobných nákladov a k dlhšiemu trvaniu výrobkov, čím nám pomáhajú šetriť peniaze a chrániť svetové cenné suroviny. PVC sa zmiešava s rôznymi látkami pomerne ľahko, kvôli existujúcim polárnym skupinám. Spracováva sa buď so zmäkčovadlami na výrobky elastické, alebo bez nich len so stabilizátormi, modifikátormi a mazivami na výrobky tvrdé. Polarita chlóru tiež prispieva k ľahkému zafarbeniu, priľnavosti a tlači. Aditíva sa zvyčajne pridávajú vysokorychlostným miešaním, najprv tuhé a potom kvapalné prísady. Kvapalné sú absorbované a umiestnené v poréznych oblastiach, zatiaľ čo tuhé sa používajú na pokrytie zrn. [3, 8,9, 22]

- **Stabilizátory**

Stabilizátory sa používajú na zabránenie vplyvu tepla, UV žiarenia a mechanickému odbúraniu polyméru počas spracovania aj použitia. Sú používané ako ochrana proti vysokým teplotám pri spracovávaní a skladovaní. Môžu fungovať ako antioxidanty, spomaľovače horenia a zachytávače kyslíka. Tepelné stabilizátory taktiež zachytávajú chlorovodík, ktorý vzniká pri rozklade PVC a zabráňujú degradácií a odfarbovaniu. Teplota rozkladu PVC je blízka teplote spracovania, preto je používanie stabilizátorov nevyhnutné.

Niektoré stabilizátory môžu obsahovať ťažké kovy alebo ich ióny, čo môže spôsobiť zdravotné problémy.

Tepelné stabilizátory používané pre PVC:

- Zlúčeniny olova – najmä síran olovnatý a stearát olovnatý. Všetky formy olova sú však toxické pre ľudí.
- Organické zlúčeniny – hlavne monobutylcín, dibutylcín, dimetylcín. Organické zlúčeniny predstavujú približne 9,3% európskej spotreby stabilizátorov.
- Kadmium a jeho komplexné soľné systémy.
- Antimón – používa sa na zvýšenie horenia chlóru
- Organické chloridy – spomaľujú horenie a zvyšujú odolnosť proti nárazu PVC [9, 12]

- **Zmäkčovadlá**

Zmäkčovadlá sú kompatibilné organické kvapaliny, ktoré znižujú tvrdosť, teplotu skleneného prechodu a zlepšujú flexibilitu. Čím väčšie množstvo je pridané, tým je plast pružnejší. Väčšinou sa používajú v množstvách od 40 % do 65 %. Zmäkčovadlá sa po pridaní do PVC chemicky neviažu, ale mechanicky sa ukladajú medzi molekuly.

Komerčne využívaných je okolo 50 typov. Bežnými zmäkčovadlami sú estery ako adipáty, benzoáty, cyklohexanóny. Najpoužívanejšie plastifikátory sú ftaláty. Niektoré ftaláty s nižšou molekulovou hmotnosťou už však nie sú povolené na výrobu produktov pre starostlivosť o deti a hračiek kvôli toxicite.

Existujú tri ftalátové zmäkčovadlá, ktoré sa používajú pre PVC najčastejšie:

- Di-2-etylhexylftalát (DEHP)
- Di-izodecylftalát (DIDP)
- Di-izononylftalát (DINP). [9, 12, 23]

- **Plnivá**

Plnivá sa pridávajú pre zlepšenie tvrdosti, pevnosti a tuhosti, pre spomalenie horenia a niekedy len kvôli zníženiu nákladov. Používajú sa rôzne silikáty ako mastenec, sľuda a kaolín, ale najbežnejším plnidlom pre PVC je uhličitan vápenatý. [8]

- **Mazivá**

Pri tuhej forme PVC sa vyžadujú mazivá, ktoré môžu byť buď vonkajšie alebo vnútorné. Rozdiel medzi týmito dvoma typmi nie je presný, ale vo všeobecnosti vnútorné mazivá znižujú trenie medzi zrnami PVC a zlepšujú tok častíc a vonkajšie migrujú na povrch taveniny a znižujú trenie medzi povrchom a spracovateľského zariadenia a PVC. Najpoužívanejším vnútorným je stearát vápenatý, príkladom vonkajšieho je parafínový vosk. [8]

1.2.4 Hydroizolačné fólie

Fólie z PVC sa používajú ako povlakové izolácie na ochranu stavebných objektov proti povrchovej, ale aj podpovrchovej vode. Izolácie sa vytvárajú vrstveným fólií. Použiť sa dajú aj ako ochrana proti prenikaniu škodlivých látok do podzemných vôd. PVC fólie sú v súčasnosti používanejšie než asfaltové pásy, pretože majú lepšie vlastnosti, oveľa vyššiu trvanlivosť a jednoduchšie technológie aplikovania. Vyrábajú sa zvyčajne v hrúbkach od 0,6 mm do 2 mm. Fólie sa vyrábajú buď nevystužené, alebo je do fólie zavalcovaná výstužná zložka, napríklad vložka zo sklenených vláken alebo polyesterová vložka. [24,25]

Zloženie PVC membrány:

- PVC: 50 – 60 %
- Zmäkčovadlá: 25 – 35 %
- Ostatné prísady: 10 – 15 %

Medzi ostatné prísady patria látky, ktoré dodávajú špecifické vlastnosti ako odolnosť UV žiareniu, stabilizátory, farbivá a plnivá. PVC je stále populárnejšou strešnou termoplastickou membránou po celom svete. Používajú sa na hydroizolácie budov s mierne šikmou alebo plochou strechou na stavbách verejných, bytových, priemyselných, športových. Dajú sa použiť na bežné podklady pri opravách, rekonštrukciách ale aj u novostavieb. PVC strešné systémy zaznamenali obrovský nárast v posledných rokoch vďaka rôznym charakteristikám ako dlhovekosť, nízke náklady, energetická účinnosť, trvanlivosť pri teplotných extrémoch a drsnom počasí, odolnosť plameňu a poveternostným vplyvom, veľmi dobrú chemickú odolnosť, sú priepustné pre vodné pary a odolné prerastaniu koreňov rastlín. Ukázali sa ako vhodné na použitie na akýchkoľvek substrátoch. [25, 26,27]

Ďalším využitím je na zemné fólie. Väčšinou sa používajú jednovrstvové fólie na izolácie stavieb proti podpovrchovej a podzemnej vode, proti zemnej vlhkosti a niektorým kvapalinám. Využívajú sa taktiež na hydroizolácie záhradných jazierok, rybníkov na nádrže požiarne alebo na pitnú vodu. Takéto fólie majú obvykle hrúbku 1 až 2 mm. Bránia strate vody priesakom, sú prispôsobivé členitosti podkladu a majú vysokú prietlačnosť. Odolávajú namáhaniu vodou o rôznej agresivite, prispôsobujú sa vode bez rozdielu množstva minerálov a prírodných látok v nej rozpustenej. Sú neškodné pre vodné rastliny a ryby. [2ž, 27]

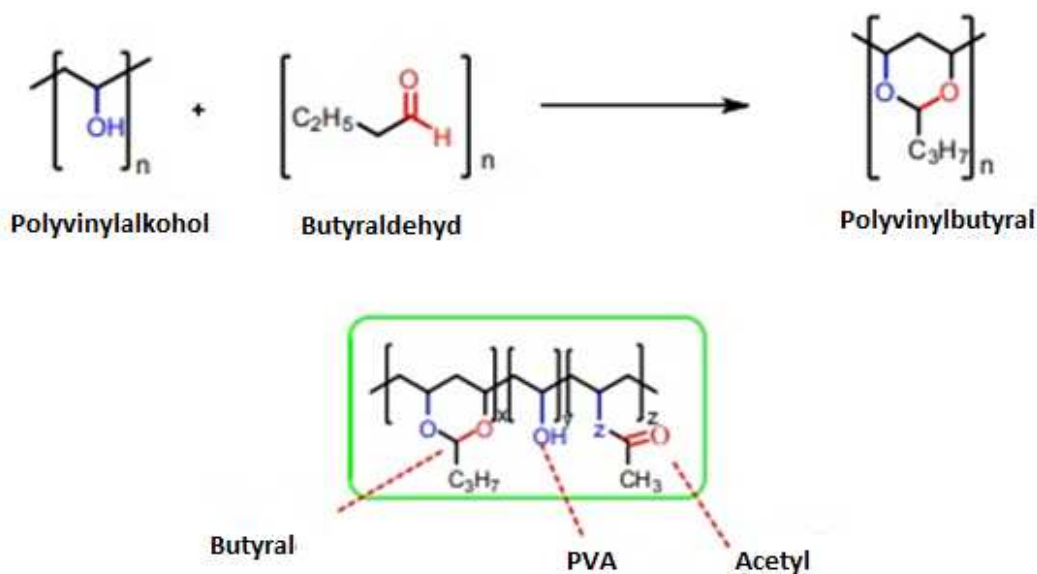
Zlyhanie PVC fólie môže nastať kvôli postupnému krehnutiu membrány v dôsledku vystavenia UV žiareniu a teplu. Ak membrána začne krehnúť, zmäkčovadlo sa začne odlučovať a nastanú zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach. [25]

Fólie sa vyrábajú buď vytlačovaním alebo valcovaním. Základné vlastnosti fólií sa podstatne nemenia pri teplotách od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Všetky spoje izolácie sú tvorené zváraním. Zvary sa prispôsobujú členitosti podkladu. Zváracia teplota závisí na mnohých faktoroch ako typ a hrúbka fólie, rýchlosť zvárania, teplota a vlhkosť prostredia. Väčšinou sú doporučené teploty od $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri výrobe vzniká množstvo odpadu, ktoré sa dá recyklovať. Odpad ktorý sa nedá recyklovať môžeme skládkovať, pokiaľ je znečistený nebezpečnými látkami, tak je spálený v spaľovni nebezpečného odpadu. [27]

1.3 Polyvinylbutyral

Polyvinylbutyral (PVB) je amorfný termoplast, ktorý patrí do skupiny polyacetálov. Vyrába sa kondenzáciou polyvinylalkoholu (PVA) v kyslom prostredí s n-butyraldehydom.

Kondenzační reakcia vedie k vzniku 1,3 – dioxánových kruhov, z ktorých niektoré zostávajú nezreagované, čo podporuje dobrú priľnavosť ku skleneným substrátom. Konečná štruktúra je považovaná za terpolymérvinylbutyralu ktorý má hydrofóbnu povahu, vinylalkoholu s hydrofilnou povahou a vinylacetátu. Najviac prevažujú butyrálové skupiny okolo 76 %, najmenej je acetálových, okolo 2 %. Rozdiely v zložení sa ale môžu líšiť v závislosti na výrobcovi, alebo u recyklovaných výrobkoch v závislosti od pôvodného zdroja. [28, 29, 30, 31]



Obr. 3 Syntéza polyvinylbutyralu z polyvinylalkoholu a butyraldehydu[31]

1.3.1 Vlastnosti

PVB je flexibilný a priemyselne dôležitý polymér s vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami a výbornou optickou čistotou. Vlastnosti ako kompatibilita so zmäkčovadlami a rozpustnosť závisia od stupňa polymerizácie a acetylizácie. Je číry a bezfarebný s vynikajúcou pružnosťou a filmotvornosťou, taktiež odoláva UV žiareniu, je odolný proti nárazu a tvorí dobrú zvukovú bariéru. Zvýšením počtu butyrálových skupín sa zvyšuje jeho odolnosť voči vode.

Je známy vynikajúcimi lepiacimi vlastnosťami s rôznymi materiálmi ako sklo, plasty, drevo, kovy a svojim vysokým účinkom pevnosti za nízkych teplôt. Dobrá adhézia na rôznych povrchoch je spájaná s teplotou skleneného prechodu (T_g), čím je nižšia tým je PVB za izbovej teploty mäkkší. Za účelom zníženia T_g sa musí pridávať množstvo zmäkčovadiel. [28, 29, 32, 33]

1.3.2 Aplikácie

PVB je široko používaný v rôznych technologických a priemyselných aplikáciách ako sú vrstvené sklá, lepidlá a farby. Hlavné použitie PVB je v bezpečnostných sklách, najmä v automobilovom, leteckom a architektonickom skle. Využitie v automobilovom priemysle tvorí 65 % všetkých PVB. Schopnosť udržiavať a absorbovať množstvo zmäkčovadiel pri zachovaní priehľadnosti proti slnečnému žiareniu a dobrej stability je najvhodnejším kandidátom na medzivrstvové bezpečnostné sklá. Vrstvené sklo slúži na zmiernenie nebezpečenstva rozbitých fragmentov, vďaka priľnavosti PVB k sklu sa väčšina úlomkov zlomeného skla zachytí na povrchu fólie. Pri výrobe vrstveného skla sa zvyčajne dve sklenené tabule spájajú medzivrstvou polyméru. [31, 32, 33]

1.3.3 Recyklácia

Riadenie plastového odpadu sa stalo rastúcou obavou vo svete, kvôli neustále sa zvyšujúcemu používaniu plastov v spoločnosti. Kľúčovou výzvou je kvalita recyklovaného a zhodnoteného materiálu. Recyklácia je jednou z hlavných stratégií na zníženie environmentálnych problémov súvisiacich s plastovým odpadom. Celosvetovo vzniká 120 miliónov kg za rok odpadu PVB z automobilového závodu. [34, 35]

PVB odpad vzniká odrezávaním zvyškov pri vytlačovaní pri výrobe fólií PVB. Takýto odpad nie je veľmi znečistený a preto sa dá použiť späť do procesu výroby vytlačania. Ďalšou možnosťou je výroba bezpečnostných skiel. PVB sa bežne používa v laminovanom skle ako ochranná medzivrstva. Fólia je vkladaná medzi dve vrstvy skla, pričom odpad vzniká orezávaním nadrozmernej fólie. Pri recyklácii skiel vzniká najväčšie množstvo odpadu z PVB. [36, 37]

Existujú procesy na oddelenie PVB fólie od skla ako:

- suchá separácia – oddeľovanie PVB zo skla pomocou suchého filtrovania v roztavenom stave na základe rozdielnych vlastností týchto materiálov s ultrazvukovou separačnou gravitačnou metódou
- mokrá separácia – v prvom kroku prechádza sklenený laminát valcami, kde sa vrstva skla rozbije a zostáva PVB v celej ploche, v druhom kroku ide do vody s Na₂SO₄, v treťom kroku oddelenie flotáciou vody – nie je dostatočne čistý

Pri technológií oddeľovania fólie od skla vzniká vysoký stupeň zvyškového skleneného prachu a iné kontaminanty. Takýto produkt nemôže byť opätovne spracovaný na novú fóliu pre sklenený laminát. Produkt sa buď plní alebo spaľuje. [36]

2 PLNIVÁ

Plnivá môžeme definovať ako materiály, ktoré sa pridávajú do polymérnych systémov na zlepšenie vlastností a na zníženie nákladov. Môžu byť anorganického alebo organického pôvodu, a používajú sa v podobe častíc malého rozmeru, prášku alebo ako vlákna. V praxi sú často žiadané plnivá z ílových minerálov, ktorých výhoda spočíva vo vytváraní hladkého povrchu, zlepšovaní mechanických vlastností a absorpcie vody, ako napríklad uhličitan vápenatý, mastenec, kaolín. [38, 39, 40]

2.1 Kaolín

Kaolín je plastická surovina zložená prevažne z ílového minerálu kaolinitu. Kaolinit je hlinitý minerál so zemitou štruktúrou a mäkkou konzistenciou. Používa sa pre radu aplikácií v chemickom priemysle, ale aj iných odvetviach priemyslu. Je základnou zložkou pri výrobe porcelánu a je široko používaný pri výrobe gumy, papiera, farieb a iných produktov. Chemický vzorec kaolinitu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Teoretické zloženie je:

- 39,5 % Al_2O_3
- 46,5 % SiO_2
- 13,9 % H_2O [41, 42, 43]

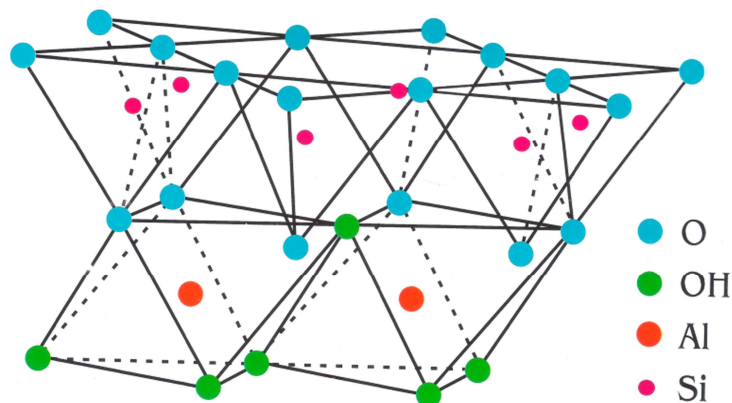
2.1.1 Vznik

Kaolín je nespevnená biela hornina reziduálneho pôvodu, v ktorej sú zastúpené viac ako 80 % minerály kaolinitovej skupiny. Hlavnými producentmi je hlavne USA, ďalšími sú Čína, Anglicko, Francúzsko, Sasko ale aj Česko. Kaolín vzniká zvetrávaním hornín bohatých na živec, najmä draselným v kyslom prostredí vo teplých a vlhkých klimatických podmienkach v dôsledku nadmerného odstránenia a vylúhovania iónov Na, K a Ca. Ďalším spôsobom je hydrotermálny rozklad podobných hornín. Primárne kaolíny boli kedysi rozrušené a usadené vo vodnom prostredí sedimentárnymi procesmi a vznikli tak druhotné ložiská kaolínu. Vo všeobecnosti si však zachovali formu materskej horniny a svoju štruktúru. [41, 44, 45]

2.1.2 Štruktúra

Kaolín je štruktúralne monoklinický kryštálový systém. Najčastejšie sú to nemastné kompaktné hmoty. Pozostáva v prírodnom stave z minerálneho kaolinitu, ktorý pod elektrónovým mikroskopom má tvar hrubých platinových, šesťuholníkových kryštálov v rozmedzí asi od 0,1 μm do 10 μm alebo aj väčších. Kryštály môžu mať vermikulárne formy a príležitostne dokonca makroskopické formy blížiac sa k milimetrovej veľkosti. Voľným okom sú teda viditeľné len zriedka. [41, 42]

Každá kaolinitová vrstva sa skladá z jednej dioktaedrovej a jednej silikátovej tetraedrálnej vrstvy s rozstupmi vrstiev 0,71 nm, pretože orientácia všetkých vrstiev je rovnaká. Vrstvy sú spojené vodíkovou väzbou medzi povrchom hydroxylovej skupiny na oktaedrálnej strane a bazálnych atómov kyslíka na tetraedrálnej strane. [46, 47, 48]



Obr. 4 Štruktúra kaolínu [49]

2.1.3 Vlastnosti

Kaolín je mäkký, biely prášok. Častice kaolinitu na seba viažu vodu, čo spôsobuje plasticke chovanie pri styku s vodou. Kaolín, ktorý sa nachádza v prírode, zvyčajne obsahuje rôzne ďalšie minerály ako je kremeň, živec, muškovit a anatáza. Surový je často zafarbený pigmentmi hydroxidu železitého do žltej farby, preto je potrebné ho chemicky odfarbovať a umyť vodou, aby sa odstránili ostatné minerály a železné pigmenty. Vtedy získame kaolín pre komerčné využitie. Medzi jeho vlastnosti patrí napríklad nepriehľadnosť. Čistý kaolín je neabrazívny, čo sa prejavuje jeho tvrdosťou. Na Mohsovej stupnici tvrdosti okolo 1,5 – 2. Má nízku vodivosť tepla a elektriky. [41, 43, 44]

2.2 Kaolínom plnené zmesi

U plnených polymérov je potrebné zaistiť dostatočnú adhéziu medzi plnivom a polymérom. PVC stabilita a spracovateľnosť je v porovnaní s bežnými polymérmi nižšia, preto na zlepšenie vlastností sa mieša s plnivami. Najužitočnejšími plnivami sú uhličitan vápenatý a kaolín. Kaolín sa používa ako plnivo do PVC, treba však použiť extrémne čistý s jemnou zrnitosťou, kedy boli odstránené nečistoty a zlúčeniny železa, čo vedie k zlepšeniu bielej farby, odstraňuje potom hydratačnú vodu a zlepšuje spracovateľský výkon. Pri použití dokáže zlepšiť odolnosť voči oderu, odolnosť degradáciám, mechanickú pevnosť a tvrdosť. Obvyklé plnenie je od 20 % do 40 % (výnimočne 60 %). Hlavné využitie v PVC zmesiach je pre elektrické aplikácie a podlahoviny. [38, 44, 48, 50]

3 MOŽNOSTI SPRACOVANIA

Na spracovávanie plastov sa používa rada technológií. Výber spôsobu spracovania závisí na vlastnostiach materiálov a na funkcií a tvaru požadovaného výrobku. Plasty sa spracovávajú pri takých podmienkach, ktoré im umožňujú dodať požadovaný tvar bez nepriaznivého ovplyvnenia mechanických alebo fyzikálnych vlastností. Pri príprave finálneho výrobku prebieha najskôr príprava zmesi alebo polotovaru a následne až vlastný spracovateľský proces, poprípade dokončovacie operácie. [51]

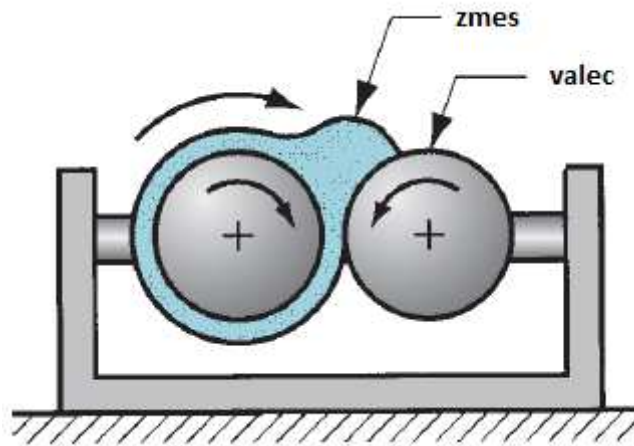
3.1 Príprava zmesí

Pred spracovaním na hotové výrobky musia plasty prejsť prípravnými technológiami, kedy sa do plastu pridávajú rôzne prísady alebo sa odstraňujú nežiaduce podiely. Tieto technológie predstavujú akýsi medzistupeň medzi výrobou polyméru a vlastným spracovaním. K prípravným operáciám PVC/PVB zmesí patrí miešanie na dvojvalci alebo hnetenie. Miešanie je proces kedy v zariadení dochádza ku zmiešaniu minimálne dvoch zložiek, aby bolo dosiahnutá rovnomernosť rozloženia s požadovaným stupňom homogenity. Môže byť buď distributívne alebo dispergatívne. Distributívne zabezpečuje v celom objeme homogénnu koncentráciu zložiek zmesi a dispergatívne zase dispergáciu na primárne častice v prípade miešania časticového plniva s polymérom. Pokiaľ sú miešané dva nemiešateľné polyméry, tak zaisťuje tvorbu čo najmenších domén. Niekedy je stupeň homogenity dosiahnutý až vo vlastných spracovateľských procesoch. Miešanie môžeme aplikovať u všetkých stavov polymérov, u tavenín, práškov, kvapalín alebo granúl. Technológia miešania je založená na miešaní základných polymérov s prísadami, ktoré zlepšujú vlastnosti ako stabilizátory, zmäkčovadlá, plnivá alebo farbivá. Ďalšou možnosťou môžu byť mazivá na uľahčenie a zlepšenie spracovávania. [51, 52]

3.1.1 Dvojvalce

Medzi výhody dvojvalcov patrí veľká plocha valcov, ktorá umožňuje teplotu hmoty. Nevýhodou sú dlhé miešacie časy, bežná doba miešania je aspoň 30 minút, nebezpečná obsluha, nerovnomerná kvalita a špinavosť prostredia. Pri miešaní sa na prednom valci vytvára súvislá vrstva, ktorá sa premiešava orezávaním a zvyšok hmoty je nad medzerou medzi valcami, do ktorej sa postupne pridávajú aditíva. Niektoré prísady padajú do podnosu pod valcami a potom sa musia znova pridávať do medzipriestoru.

Predný valec má menšiu obvodovú rýchlosť než zadný, čím dochádza k miešaniu. Čím je tento rozdiel rýchlostí väčší a čím menšia je štrbina medzi valcami, tým je miešanie intenzívnejšie. Valce sa môžu ohrievať alebo chladieť kvapalinou, ktorá vo vnútri cirkuluje. Sú vhodné na použitie pri laboratórnych prácach na spracovanie zmesí. [51, 53, 54]



Obr. 5 Dvojvalec [55]

3.2 Vlastné spracovateľské procesy

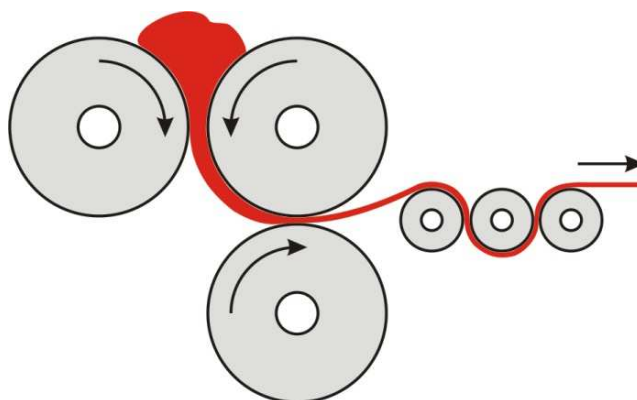
Spracovanie plastov vo vlastných spracovateľských procesoch na konštrukčné a spotrebné výrobky výrazne ovplyvňuje výsledné vlastnosti, ale hlavne celkovú ekonomiku a produktivitu výrobných zariadení pri uplatnení v praxi. V dnešnej dobe existuje mnoho technológií na spracovávanie polymérov, ku ktorým patria napríklad vytlačovanie, vstrekovanie, valcovanie, lisovanie, odlievanie, reakčné vstrekovanie. V nasledujúcich kapitolách sú popísané niektoré z možností spracovania PVC zmesí. [58]

3.2.1 Valcovanie

Kalandrovací stroj je ťažký stroj, zložený z troch alebo viacerých oceľových valcov, ktoré sa otáčajú opačným smerom. Sú ohrievané cirkulovanou vodou alebo parou. Každý valec je individuálne poháňaný a regulovaný teplotou. Počet valcov a ich rozloženie sa môže líšiť. Najčastejšie sa používa rozloženie v tvare písmena L so 4 až 5 valcami. Do medzery medzi prvými dvoma valcami sa dávkuje materiál najčastejšie z extrudéru, na ďalších sa docieľa rovnomerná hrúbka a hladký povrch. Prípadne sa používajú raziace valce na úpravy povrchovej štruktúry ako lesk alebo vzorkovanie.

Na konci linky je navíjacia časť, môže obsahovať rezacie zariadenie. Požiadavkami na valce sú optimálna príľnavosť, odolnosť proti odieraniu a minimálne zmršťovanie materiálu pri vysokých teplotách.

Kalandrovanie je vhodné pre aplikácie, kde sú žiaduce väčšie vlastnosti v ťahu a jednotnosť produktu. Kalandrovanie sa používa hlavne na výrobu PVC fólií, z tých sa potom môžu zlisovaním vyrábať dosky alebo podlahové krytiny. Je to vhodnejší spôsob ako vytlačovanie, kvôli menšej pravdepodobnosti degradácie. Je tam menšie tepelné namáhanie, takže sa dá použiť menšie množstvo stabilizátoru v zmesi. Používajú sa na hrúbky od 0,05 do 0,5 mm. Ak by bol materiál hrubší, nie je zaručené udržanie pri rovnomernej teplote. Pri zmene farieb vyžadujú minimálne čistenie. Nevýhodou kalandrov sú zdĺhavé doby zahrievania, počiatočné vybavenie a taktiež náhradné diely na kalandre sú veľmi drahé. Aby bolo kalandrovanie ekonomicky výhodné, musia byť použité dlhé výrobné cykly. [57, 58, 59, 60, 61]



Obr. 6 Kalandrovací stroj [62]

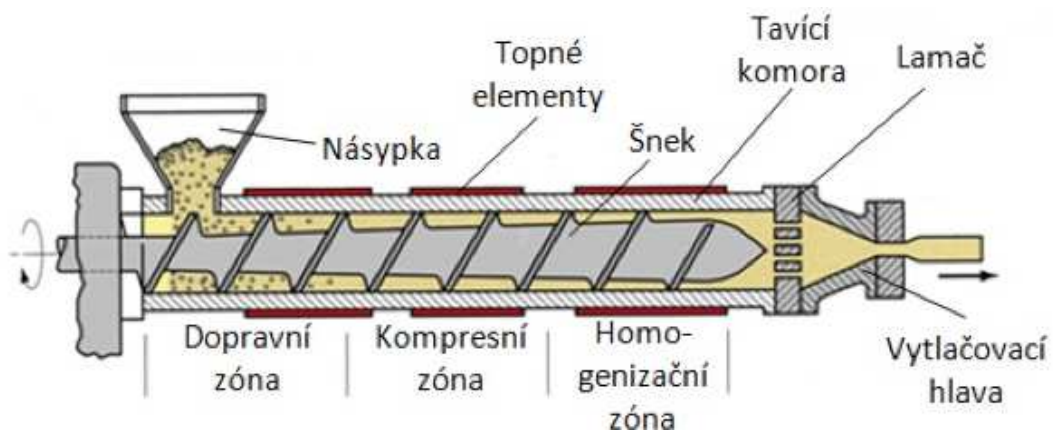
3.2.2 Vytlačovanie

Vytlačovanie je kontinuálny proces, kedy je tavenina vytlačovaná do voľného priestoru. Materiály môžu mať tvar práškov, peliet, vločiek alebo ich kombinácií. Touto technológiou sa spracováva 36 % všetkých plastov od jednoduchých filmov, tyčí, trubiek až po zložité profily okien, dverí a zábradlí. Často však vedie len k príprave medziproduktu alebo polotovaru, takže vyžaduje ďalšie spracovanie na výrobu konečného produktu. Vytlačovací stroj sa skladá z pevného rámu, v ktorom je umiestnený elektromotor s možnosťou nastavenia otáčok a prevodovka na extrudér. Materiál vstupuje do násypky, prídavné materiály ako stabilizátory alebo farbivá sa často zavádzajú pod prívod do násypky.

Odtiaľ do extrudéru, čo je špirálový šrób, ktorý sa otáča vo vnútri vyhrievaného valca z ocele, kde dochádza k roztaveniu materiálu. Extrudér svojim otáčavým pohybom vytlačí materiál dopredu k vytlačovacej hlave. Ohrev prebieha v niekoľkých regulovaných zónach elektrickými ohrievacími pásmi. Materiál je následne vytlačovaný do požadovaného tvaru. Prechádza kalibračným zariadením, kde sa presne upraví povrchové rozmery. Po výstupe je odťahovaný ťažným zariadením a vystavený chladeniu. Chladenie býva obvykle vodou alebo vzduchom. Materiál sa zdržuje v extrudéry čo najmenej, aby nedošlo k degradácii, zvyčajne do 10 minút. [57, 63]

Vytlačovací stroj sa skladá z troch zón, každá so samostatnou teplotnou reguláciou a samostatným ohrevom:

- Vstupná zóna (dopravná) – dodáva materiál v podobe granúl do extrudéru, hĺbka kanála je zvyčajne v celej zóne konštantná a zo všetkých zón najväčšia
- Prechodová zóna (kompresná) – v tejto časti dochádza k taveniu a hĺbka kanála sa pomaly znižuje
- Výstupná zóna (homogenizačná) – materiál je celý roztavený, alebo sa roztavia posledné častice a je homogenizovaný, hĺbka kanála je rovnaká v celej zóne [63, 64]



Obr. 7 Schéma jednošróbového extrudéru [63]

Typy extrudérov sú jednošróbové alebo dvojšróbové alebo s viacerými šróbmi: .

- Jednošróbový je najčastejšie používaný, pozostáva z jedného šróbu, ktorý sa otáča v axiálnom smere vo vnútri valca. Obvyklý rozsah priemeru šróbu je od 20 do 600 mm. Dĺžka sa udáva ako násobok jeho priemeru, zvyčajne 20 – 40 D. Tlaky sú nižšie než pri vstrekaní, od 3,5 do 35 MPa. Rýchlosť otáčania závisí na geometrii extrudéru a viskozite taveniny.

- Dvojšróbovýextrudér sa skladá z dvoch šróbov, ktoré sa môžu otáčať buď v rovnakom, alebo opačnom smere a ich závitý do seba zasahujú. Protibežné majú menší hnetací účinok ako rovnakobežné. Sú umiestnené v komore v tvare ležatej osmičky. Majú väčší miešací účinok a rýchlejšie tavenie plastu ako jednošróbové, čo umožňuje použitie kratších šróbov. Použitie dvoch šróbov má samočistiace účinky vďaka ich prelínaniu, takže ich použitie znižuje dobu pre čistenie pri výmene materiálov. [57, 63]



Obr. 8 Taviaca komora dvojšróbovéhoextrudéru [63]

4 METÓDY HODNOTENIA

V nasledujúcej časti diplomovej práce sú popísané metódy hodnotenia použité v praktickej časti a spôsoby hodnotenia vlastností jednotlivých metód.

4.1 Mechanické vlastnosti polymérov

Podstatou mechanických skúšok je zisťovanie, ako pôsobí mechanická sila na testovaný materiál. Mechanické charakteristiky sú veličiny, ktoré závisia do istej miery na tvare a príprave skúšobných telies a na podmienkach skúšky. Pri namáhaní telies dochádza k ich deformáciám. Telesá menia svoj tvar následkom pôsobenia vonkajšej sily. Spôsob namáhania telesa môže byť v ťahu, tlaku, ohybe, šmyku alebo krute.

Z hľadiska doby pôsobenia sily sa mechanické skúšky delia na:

- krátkodobé – ich stanovenie trvá len niekoľko minút
- dlhodobé – vyjadrujú vlastnosti z dlhodobého hľadiska, môžu trvať až niekoľko rokov

Z hľadiska spôsobu pôsobenia vonkajších síl ich delíme na:

- statické – zaťažujúca sila pôsobí pokojne alebo len pozvoľne, pomaly rastie do porušenia telesa
- dynamické – zaťažujúca sila pôsobí nárazovo, cyklicky, je časovo premenlivá [38,54,65]

4.1.1 Ťahová skúška

Princípom ťahovej skúšky je statické zaťaženie vzorky, kde sa na teleso pôsobí silou v ťahu, až dokým sa nepretrhne, pričom sa zaznamenáva sila a deformácia. Skúška sa vykonáva tak, že teleso sa upne do čeľustí trhacieho stroja aby sa os vzorky zhodovala s osou pôsobiacej sily a konštantnou rýchlosťou sa postupne naťahuje, pričom rastie sila s rastúcou deformáciou. S rastúcou silou následne rastie napätie a to podľa rovnice:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

kde F je veľkosť pôsobiacej sily

A_0 je pôvodný prierez skúšobného telesa

Závislosť napätia na veľkosti deformácie sa nazýva ťahová krivka a jej tvar závisí od charakteru polyméru. Vysoké hodnoty deformácií pri malých napätiach poskytujú kaučuky, plasty zase vysoké napätia už pri malých predĺženiach. Pri deformácií dochádza ku zmene dĺžky telesa l , ktorá sa nazýva relatívne predĺženie ε . Vyjadruje sa v percentách pôvodnej dĺžky:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (5)$$

kde l_0 je počiatočná dĺžka skúšobného telesa

Parametre ktoré sa určujú z ťahových kriviek najčastejšie sú relatívne predĺženie pri pretrhnutí a napätie pri pretrhnutí. Zo začiatkovej časti krivky, ktorú považujeme za lineárnu, alebo ju môžeme lineárne aproximovať, sa dá vyhodnotiť konštanta úmernosti medzi deformáciou a napätím. Táto konštanta je definovaná Hookovým zákonom a nazýva sa Youngov modul pružnosti E :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (6)$$

Jednotkou modulu pružnosti je MPa. Vyjadruje tuhosť materiálu, čím je hodnota vyššia tým je materiál tuhší, čo znamená že, je potrebné vysoké napätie na vyvolanie malých zmien v predĺžení. Rozmery a tvar telesa upravuje príslušná norma. Pri testovaní niektorých výrobkov z plastov, hlavne u fólií sa používa tvar plochej pásky, pri vulkanizátoch zase krúžky. Najčastejšie sa však používajú telesá tvaru obojstranných lopatiek znázornené na obr. 11. [54, 66]



Obr. 9 Typický tvar skúšobného telesa [54]

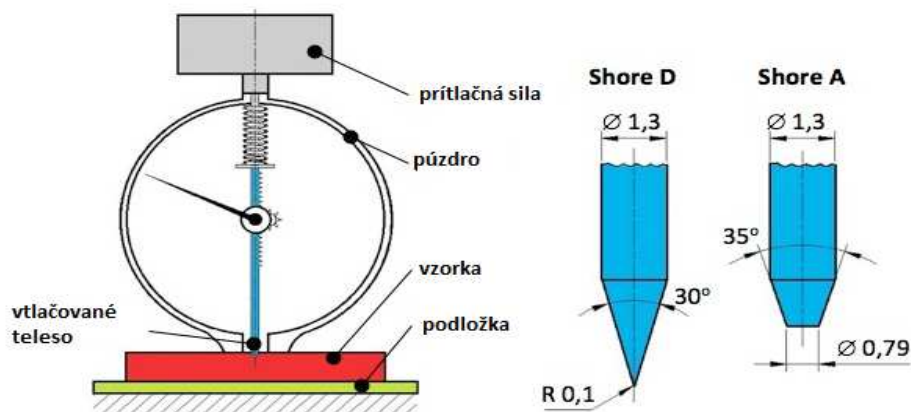
4.1.2 Tvrdosť

Tvrdosť je mechanická vlastnosť materiálu, ktorá vyjadruje odpor povrchu polyméru voči vtlačovaniu tvrdých telies definovaných tvarov. Tvrdé teleso s hrotom sa vtlačá predpísanou silou do povrchu skúšaného materiálu, pričom meraná je hĺbka vniknutia po určitom definovanom čase a zaťažení.

Na meranie sa dajú použiť viaceré metódy, ktoré sa od seba odlišujú tvarom vnikajúceho telesa a jeho materiálom, časom a veľkosťou zaťaženia. Medzi najčastejšie patrí:

- tvrdosť podľa Brinella
- tvrdosť podľa Shora
- tvrdosť podľa Rockwella
- tvrdosť IRHD

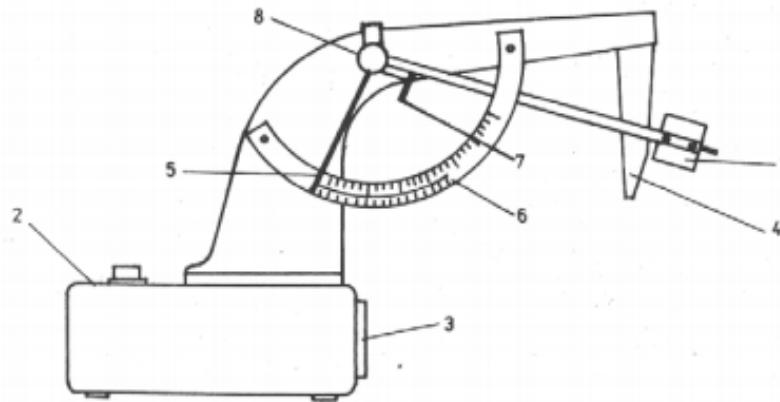
Najpoužívanejšou metódou na meranie tvrdosti polymérov je stupnica Shore. Princíp merania je vtláčovanie hrotu do povrchu silou vytvorenou tlakom ocelevej pružiny, pričom hĺbka vnorenia hrotu sa odčítava na tvrdomeri v stupňoch Shore. Hrot má tvar zrezaného kužela pre metódu Shore A, pre metódu Shore D má tvar kužela s veľmi jemným vrcholovým zakrivením. Shore A sa používa pre mäkké polyméry s veľkosťou prílačnej sily 10 N, Shore D zase pre tvrdé polyméry so silou 50 N. Stupnica Shore je definovaná od 0 do 100, pričom Shore D sa používa ak sú hodnoty väčšie ako 90. Hodnoty tvrdosti sa odčítavajú po dotyku vtláčovaného telesa so vzorkou buď po 1 s alebo po 15 s. Skúšobné telesá majú predpísanú minimálnu hrúbku 6 mm. Skúška sa nesmie vykonávať bližšie k okraju vzorky ako 12 mm, kvôli potlačeniu okrajových efektov. U tenkostenných materiáloch ktoré majú hrúbku menšiu ako 6 mm, sa materiál môže navrstviť, avšak maximálne tromi vrstvami. Vrstvenie má nepriaznivé vplyvy, pretože sa nedá zabrániť vplyvu vzduchu medzi vrstvami, čo môže viesť k nepresnému výsledku merania. [38, 54, 67]



Obr. 10 Tvrdomer Shore a jeho geometria [38]

4.1.3 Odrazová pružnosť

Skúška odrazovej pružnosti je rýchla a jednoduchá metóda, ktorá zrovnáva ako telesá absorbujú, respektíve vracajú mechanickú energiu pri rázovej deformácii. Princíp merania je, že kyvadlové kladivo z predpísanej výšky dopadá na skúšobnú vzorku a z pomeru potenciálnej vrátenej energie ku dodanej energii, respektíve z pomeru výšky dopadu a odrazu sa stanoví odrazová pružnosť. K meraniu sa používajú prístroje typu Schob a Lüpke. Pri metóde podľa Schoba sa používa kladivo s nárazníkom v tvare oceleovej guľôčky s priemerom 7,5 mm, ktorá má rýchlosť pádu 2 m/s a potenciálnu energiu 0,5 J. Kyvadlo unáša pri spätnom chode ručičku, ktorá slúži k odpočtu odrazovej pružnosti zo stupnice. Merané vzorky musia byť väčšie ako 36 mm a hrubé najmenej 6 mm. Pri meraní sa prvé tri pokusy neznamenávajú, následne tri sa spriemerujú. [68, 69]



Obr. 11 Zariadenie pre odrazovú pružnosť podľa Schoba [69]

Kyvadlo s guľôčkou v začiatkovej polohe (1), podstava (2), kovadlinasokúšobnou vzorkou (3), výška odčítania na spodnej stupnici (4), ukazovateľ výsledkov (5), stupnica percentuálnej odrazovej pružnosti (6), unášač ukazovateľa (7) a nulovanie ukazovateľa (8)

4.2 Tepelná stabilita

Odolnosť plastov voči vysokým a nízkym zmenám teploty je z hľadiska aplikácie dôležitou charakteristikou. Pri aplikácii plastov za vysokých teplôt majú látky nie len tendenciu stať sa mäkkšími, ale aj tepelne degradovať. Tepelná degradácia môže predstavovať možnosť straty mechanických vlastností, ale rovnako aj hornú hranicu prevádzkovej teploty plastov. Polyméry sú veľmi citlivé na zmeny v chemickej štruktúre pri pôsobení vonkajších vplyvov.

Faktory spúšťajúce reťazový mechanizmus chemických zmien sú teplo, UV žiarenie, prítomnosť kyslíka alebo ozónu. Pri degradácií dochádza k znižovaniu molekulovej hmotnosti, k zmenám fyzikálnych a optických vlastností, kryštalinity, konformácie reťazca, zosieťovania a iných. Schopnosť odolávať týmto zmenám sa nazýva stabilita plastu. Skúmané sú najmä vonkajšie prejavy týchto zmien, ako zmena farby, praskanie, taktiež dochádza ku zníženiu fyzikálnych vlastností. U termoplastov sú bežné zmeny T_g . U polymérnych zmesí môže spojenie materiálov ovplyvniť degradáciu tak, že bude odlišná od degradácie čistých zložiek, pretože sa môžu vyskytnúť interakcie medzi reťazcami zmesi a medzi produktmi degradácie. Môže to viesť buď k stabilizačným účinkom alebo k zrýchleniu degradácie.

[1, 54, 70, 71]

4.3 Štruktúrne analýzy

Štruktúrne analýzy sú metódy, ktoré pomáhajú v materiáli objaviť zmeny už na úrovni jeho štruktúry, pričom dokážu odhaliť celú radu vlastností materiálov. Medzi štruktúrne analýzy patria spektrometrické techniky ako IR, FTIR, XRF alebo techniky termickej analýzy ako DSC, DTA, DMA. Jednou z najpresnejších a najrýchlejších metód pre vstupnú kontrolu hotových polymérov a vstupných surovín je infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR). [76, 77]

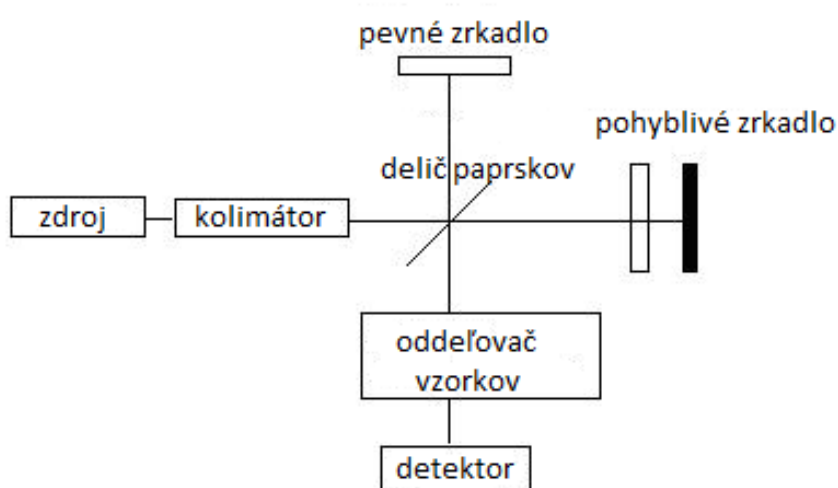
4.3.1 FTIR

FTIR spektrometria je metóda ktorou sa stanovujú štruktúry molekúl s charakteristickou absorpciou infračerveného žiarenia o rôznej vlnovej dĺžke. Jej výhodami sú rýchlosť merania, environmentálne a finančne šetrná prevádzka, možnosť analyzovať rôzne skupenstvá a organické i anorganické štruktúry súčasne. Infračerveným žiarením je elektromagnetické žiarenie s rozsahom vlnočtu $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$, čo odpovedá rozsahu vlnových dĺžok $0,78 - 1000 \text{ mm}$. Rozsah infračervenej oblasti sa delí na blízku oblasť ($12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, strednú oblasť ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$), a ďalekú oblasť ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Najpoužívanejšou je oblasť stredná, pretože v tejto oblasti je absorpčné žiarenie väčšiny organických zlúčenín a anorganických iónov.

Hlavným rozdielom medzi disperzným IR spektrometrom a FTIR spektrometrom je interferometer.

Bežne používané FTIR spektrometre sa skladajú z interferometra, zdroja, oddeľovača vzo- riek, detektora, zosilňovača A / D konvertora a počítača. Žiarenie vygeneruje zdroj, a to prejde vzorkou cez interferometer a dosiahne detektor.

Zosilňovačom a analógovo-digitálnym prevodníkom je signál zosilnený a konvertovaný na digitálny, ten sa prenesie do počítača, kde sa vytvorí Fourierova transformácia. Pri meraní získavame aj spektrum pozadia, ktoré obsahuje informácie o plynoch a molekulách v priestore, ktoré sú odčítané od meraného vzorku, aby sme dostali výsledky o samotnej vzorke. Výsledkom merania je grafické spektrum, ktoré je zobrazuje závislosť energie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia. Energia býva vyjadrená v percentách transmitancie alebo jednotkách absorbancie. [74, 75, 76]



Obr. 12 Schéma interferometru [74]

4.4 Akustika

Niektoré materiály majú schopnosť pohlcovať akustickú energiu a premieňať ju na tepelnú energiu, čo môže eliminovať nadmerný hluk. Pri dopade zvukovej vlny na nejaký povrch sa časť vlny pohltí a časť odrazí, okrem toho môže nejaká časť prejsť do priestoru za stenou. Pohltivosť zvuku popisuje činiteľ zvukovej pohltivosti α :

$$\alpha = \frac{I_2}{I_0} \quad (7)$$

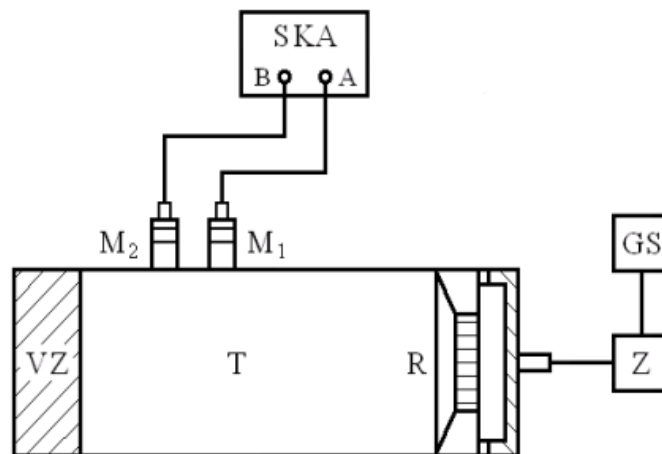
kde I_0 je intenzita zvuku vlny dopadajúcej na povrch

I_2 je intenzita zvuku pohltenej vlny

Veľkosť činiteľa zvukovej pohltivosti závisí na druhu materiálu a jeho hrúbke, na jeho pórovitosti a na frekvencii dopadajúceho akustického vlnenia.

Činiteľ zvukovej pohltivosti vždy leží v intervale $\alpha \in \langle 0,1 \rangle$, pričom ak materiál dosahuje hodnotu $\alpha = 0$ znamená, že nastáva dokonalý odraz dopadajúceho vlnenia od povrchu. Pokiaľ materiál má hodnotu $\alpha = 1$ dochádza k úplnému pohlteniu zvuku. Najvhodnejšie materiály pre pohlcovanie zvuku sú také, ktoré majú poréznu alebo vlákňitú štruktúru.

Meranie tohto činiteľa sa uskutočňuje na Kundtovej impedančnej trubici. Na jeden koniec trubice sa umiestni reproduktor napájaný signálom, ktorý je zosilnený v zosilňovači a na druhý koniec sa umiestni vzorka. Na trubici sú uložené dva mikrofóny rovnakého druhu, ktoré slúžia na meranie akustických tlakov. Kundtova trubica môže byť s malým alebo veľkým priemerom. Malá sa používa pre meranie väčších frekvencií v rozsahu $f \geq 1600$ Hz, veľká zase pre menšie frekvencie. [77]



Obr. 13 Princíp merania zvukovej pohltivosti v Kundtovej impedančnej trubici. VZ – vzorka, R – reproduktor, T – trubica, GS – generátor signálu, M_1 , M_2 – mikrofóny, SKA – systém kmitočtovej analýzy, Z – zosilňovač [77]

5 CIEĽ DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce bolo vypracovať rešerš na téma: Možnosti úpravy vlastností PVC/PVB zmesí z recyklátov pomocou plnív alebo prímiesí iných termoplastov. V rámci praktickej časti boli pripravené jednotlivé zmesi v určitých pomeroch polymérov a plniva. U pripravených zmesí boli následne hodnotené vlastnosti.

Prevedené boli skúšky:

- Ťahová skúška
- Skúška tvrdosti
- Odrazová pružnosť
- FTIR
- Tepelná stabilita
- Zvuková pohltivosť

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

6.1 Použité materiály

Použitými materiály na prípravu zmesí bolo PVC, PVB čisté a recyklované PVB, ktoré sa miešali v rôznych pomeroch spolu s prídavkom plniva kaolín.

6.1.1 Polymérne materiály

- PVC

Materiál PVC vo forme fólie bol poskytnutý firmou Fatra, a.s.

Použitý typ: ONGROVIL S-5070 s obsahom zmäkčovadla diisononylfthalát (DINP) 38 % a tepelným stabilizátorom Baerostab MC 910242CP.

- Hustota: $0,98 \text{ g/cm}^3$
- $T_m = -43 \text{ °C}$
- $T_{\text{varu}} = 244 - 252 \text{ °C}$
- K hodnota PVC bola 70, takže jeho $M_w = 75\,000 \text{ g/mol}$

- PVB

PVB v nerecyklovanej forme bolo dodané od firmy KurarayEuropeMoravia, s.r.o., vo forme fólie, ktorá bola pre použitie strihaná na tenké pásiky.

Recyklované PVB bolo dodané firmou PRAKTIK systém, s.r.o. Liberec. Získalo sa recykláciou predných bezpečnostných skiel z automobilov. Obsahoval zmäkčovadlo triethylenglykol bis (2-ethylhexanonat).

7 PRÍPRAVA ZMESÍ A VZORIEK

7.1 Príprava zmesí

Celkovo bolo pripravených 23 zmesí z toho tri pre 100 % materiálu (PVC, PVB-R, PVB-N). Prvých 5 zmesí sa pripravilo z PVC spolu s nerecyklovaným PVB, pričom sa jeho pomer menil po piatich percentách od 65 do 85 % spolu s použitím 10 % plniva kaolínu. Ďalšia päťka bola pripravená podobne, ale s použitím 20 % plniva kaolínu. Ďalších desať zmesí bolo pripravených rovnako, iba s použitím materiálu recyklovaného PVB.

Tab. 2 Zloženie jednotlivých zmesí

	Zloženie		
Číslo zmesi	PVC	PVB - N	Kaolín
1	35%	65%	10% kaolín
2	15%	85%	
3	20%	80%	
4	25%	75%	
5	30%	70%	
6	35%	65%	20% kaolín
7	15%	85%	
8	20%	80%	
9	25%	75%	
10	30%	70%	
	Zloženie		
Číslo zmesi	PVC	PVB - R	Kaolín
11	35%	65%	10% kaolín
12	15%	85%	
13	20%	80%	
14	25%	75%	
15	30%	70%	
16	35%	65%	20% kaolín
17	15%	85%	
18	20%	80%	
19	25%	75%	
20	30%	70%	
21	100%		
22	100%		
23	100%		

7.1.1 Homogenizácia materiálov

Jednotlivé zmesi boli navážené a následne miešané na dvojvalci, z ktorého sa vytiahla fólia. Na homogenizáciu bol použitý laboratórny dvojvalec COLLIN W 100 T.



Obr. 14 Dvojvalec COLLIN W 100 T

Podmienky:

- Rýchlosť otáčania valcov: 11 ot./min.
- Čas: 80 minút
- Konečná veľkosť medzi valcami: 0,2 mm
- Teploty valcov: 90 - 135 °C

Počiatočná teplota miešania bola 110 °C, ako prvé sa pridalo PVB ($T_T = 105$ °C), teplota sa zvýšila na 135 °C a postupne sa pridávalo PVC ($T_T = 130$ °C). Po roztavení obidvoch materiálov sa pridalo plnivo kaolín a zmes sa zhomogenizovala. Konečná teplota valcov bola 90 °C, aby sa zmes dostatočne ochladila na vytiahnutie fólie.



Obr. 15 Ukážky hotových fólií. Zľava: zmes 10, PVB-R, zmes 11

7.1.2 Lisovanie

Vzhľadom k nerovnomernej hrúbke a drsnosti fólie bola nastrihaná na kúsky, ktoré sa lisovali do doštičiek za použitia ručného lisu. Navážené množstvo fólie, ktoré činilo 35 g sa vložilo do vopred rozohriate dosky a rámček, ktorý mal rozmery 2 x 125 x 125 mm. Ďalej sa forma dala vychladiť, a z vylisovanej dosky sa potom vysekávali telieska pre jednotlivé skúšky.

Podmienky:

- Čas lisovania: 5 min.
- Teplota lisovania: 130 °C
- Čas chladenia: 5 min.
- Teplota chladenia: 25 °C



Obr. 16 Ručný lis

7.2 Příprava vzoriek

Z vylisovaných doštičiek boli vysekané vzorky tvaru lopatky pre ťahovú skúšku a kolieska s polomerom 100 mm pre skúšku akustiky. Pre ostatné skúšky postačili ako vzorky zbytky lopatiek. Vzorky s vysekávali na hydraulickom vysekávacom stroji ZPS 06102 P1.



Obr. 17 Vysekavaci stroj

8 METÓDY HODNOTENIA

8.1 Ťahová skúška

Najrozšírenejšou metódou na posúdenie mechanických vlastností je ťahová skúška. Bola vykonaná podľa normy ČSN EN ISO 527 - 2 na trhacom stroji Galdabini Quasar 25. Pre každú zmes bolo na skúšku vyseknutých 8 obojstranných lopatiek. Pred upevnením do čeľustí bola zmeraná šírka a hrúbka každého telesa, po upevnení boli namáhané v pozdĺžnom smere až do pretrhnutia. Počas skúšky boli zaznamenávané do tabuľky hodnoty napätia a predĺženia.



Obr. 18 Trhací stroj Galdabini

8.2 Tvrdosť

Tvrdosť bola meraná podľa normy ČSN EN ISO 868 tvrdomerom Shore A, za normálnych podmienok pri laboratórnej teplote 22 °C. Boli použité tri telieska s hrúbkou 2 mm, aby sa dosiahlo požadovanej hrúbky 6mm.

Hrot sa vlačil do vzorku a bola odčítaná ihneď okamžitá tvrdosť po 1 sekunde. Meranie prebiehalo na piatich rôznych miestach vzorku, z ktorých bol vypočítaný aritmetický priemer.



Obr. 19 Tvrdomer Shore A

8.3 Odrazová pružnosť

Odrazová pružnosť sa merala na elastomere Schobfirmy WMP Rauenstein, a to podľa normy ČSN 62 1480. Požadovaná hrúbka bola 6 mm, a tá sa dosiahla navrstvením troch vzoriek o hrúbke 2 mm. Meranie prebiehalo tak, že sa vzorka upla do odrazomeru, a úderníkom boli prevedené tri údery na prázdno. Následne sa prevedú vždy tri merania pre každú vzorku. Výsledná hodnota je v percentách odčítaná a zaokrúhlená na celé číslo. Výsledkom skúšky odrazovej pružnosti je aritmetický priemer všetkých meraní.



Obr. 20 ElastomerSchob

8.4 Tepelná stabilita

Pre skúšku tepelnej degradácie bola použitá teplovzdušná sušiareň BINDER FD 53 s nútenou cirkuláciou. Od každej zmesi sa použili dva vzorky, ktoré sa vložili do sušiarne, ktorej teplota bola 80 °C. Prvá polovica vzoriek sa vytiahla po 1 hodine a druhá po 24 hodinách. Degradované vzorky sa potom použili pre porovnanie pri meraní FTIR.



Obr. 21 Sušiareň BINDER FD 53

8.5 FTIR

Meranie infračervených spektier sa vykonávalo na FTIR spektrometri od firmy Nicolet, AVATAR 320 s rozsahom merania vlnočtu 4000 - 500 nm a rozlíšením 2. Meranie prebehlo podľa metódy zoslabeného úplného odrazu - ATR. Na vyhodnotenie výsledných nameraných hodnôt bol použitý software Omnic verzia 7. Na začiatku merania bolo vždy najprv zmerané pozadie, ktoré sa odpočítavalo od meraného spektra, aby výsledok nebol ovplyvnený vzdušnou vlhkosťou a nečistotami. Vo výsledku sa porovnávali spektrá degradovaných a nedegradovaných zmesí.



Obr. 22 FTIR spektrometr

8.6 Akustika

Meraná bola zvuková pohltivosť pomocou zariadenia od spoločnosti Brüel&Kjaer - impedančná Kundtova trubica typ 4206, podľa normy ČSN ISO 10534-2. Pre analýzu využíva signálny analyzátor Brüel&Kjaer typ 2034 a aplikačný software BZ5050, jednoducho obsluhujúci počítačom. Zariadenie sa skladalo z trubice o priemere 100 mm, meranie prebiehalo vo frekvenčnom rozsahu od 0 Hz do 1,6 kHz. Výsledkom merania je grafická závislosť zvukovej pohltivosti na frekvencii.



Obr. 23 Meracie zariadenie

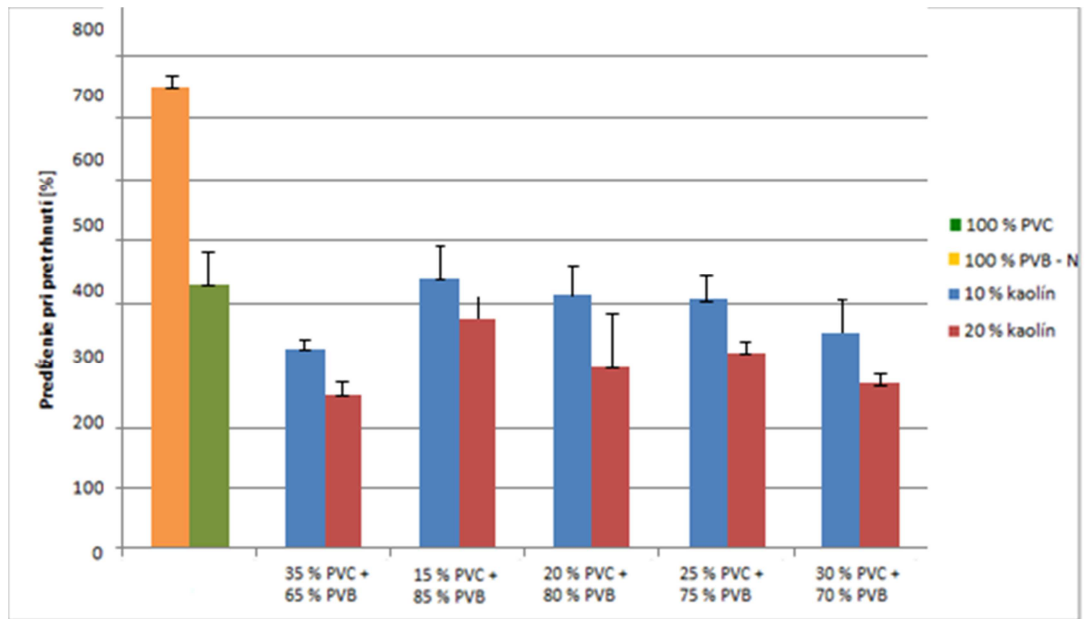
9 VÝSLEDKY A DISKUSIA

9.1 Ťahová skúška

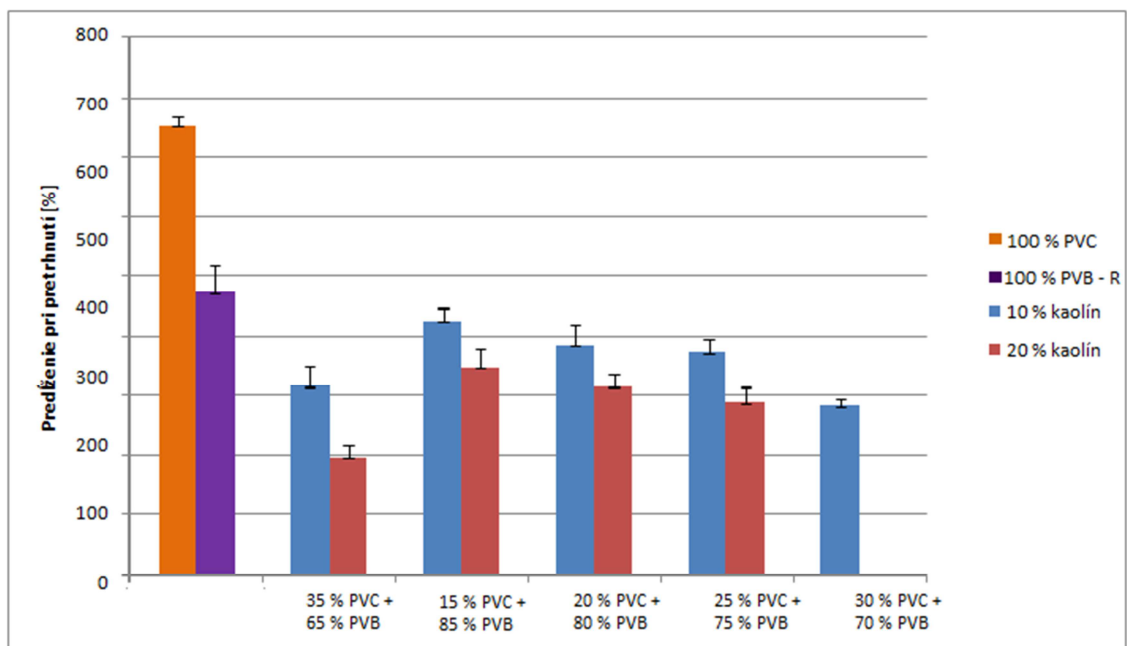
Boli namerané hodnoty predĺženia a napätia pri pretrhnutí u všetkých zmesí, okrem zmesi číslo 20 (30 % PVC + 70 % PVB - R + 20 % kaolín).

Tab. 3 Hodnoty predĺženia a napätia pri pretrhnutí

Číslo zmesi	Predĺženie pri pretrhnutí [%]	Str. kv. Odch.	Napätie pri pretrhnutí [MPa]	Str. kv. Odch.
1	325,92	16,68	11,78	0,69
2	438,87	56,07	17,32	1,93
3	413,15	47,05	14,81	3,49
4	404,74	40,65	14,77	1,28
5	354,18	51,33	12,83	1,43
6	250,73	21,47	11,35	0,42
7	376,51	33,78	17,46	1,28
8	295,97	88,97	14,38	3,19
9	319,94	19,84	14,28	0,54
10	269,97	15,92	12,38	0,40
11	316,04	34,67	11,52	1,07
12	424,36	21,90	16,08	1,11
13	383,84	33,72	14,33	0,63
14	371,25	23,72	13,80	0,39
15	281,67	10,94	12,57	0,49
16	195,33	23,76	10,27	0,37
17	347,40	30,51	15,58	0,84
18	314,27	22,16	13,54	0,68
19	286,84	26,15	13,27	0,51
20	x	x	x	x
PVC	753,14	14,21	17,27	0,65
PVB - N	428,93	55,72	15,65	2,56
PVC - R	473,04	44,67	18,68	2,66

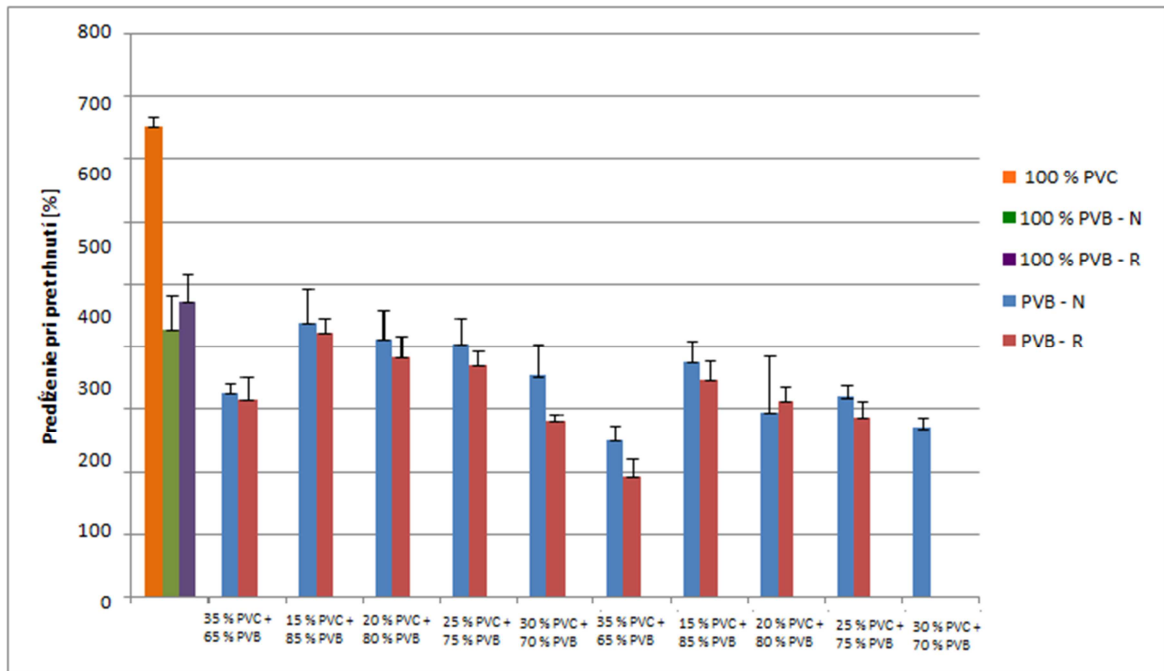


Obr. 26 Vplyv obsahu kaolínu na predĺženie pri pretrhnutí nerecyklovaného PVB



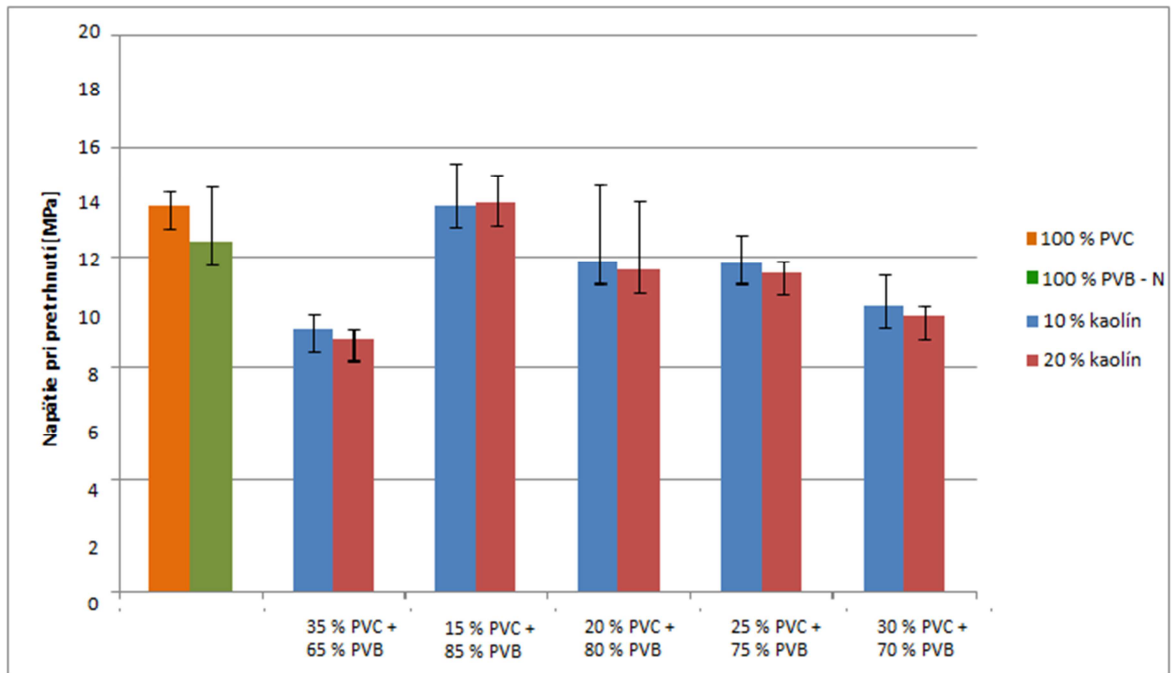
Obr. 27 Vplyv obsahu kaolínu na predĺženie pri pretrhnutí recyklovaného PVB

Na Obr. 26 a 27 môžeme vidieť porovnanie vzoriek nerecyklovaného a recyklovaného PVB s 10 a 20 % obsahom kaolínu. U všetkých zmesí môžeme pozorovať, že tie ktoré obsahovali 10 % kaolínu dosahovali väčších hodnôt predĺženia, takže so zvyšovaním množstva plniva predĺženie postupne klesá. Najväčšie predĺženie mala v oboch prípadoch zmes, ktorá obsahovala najmenšie množstvo PVC (15 %).

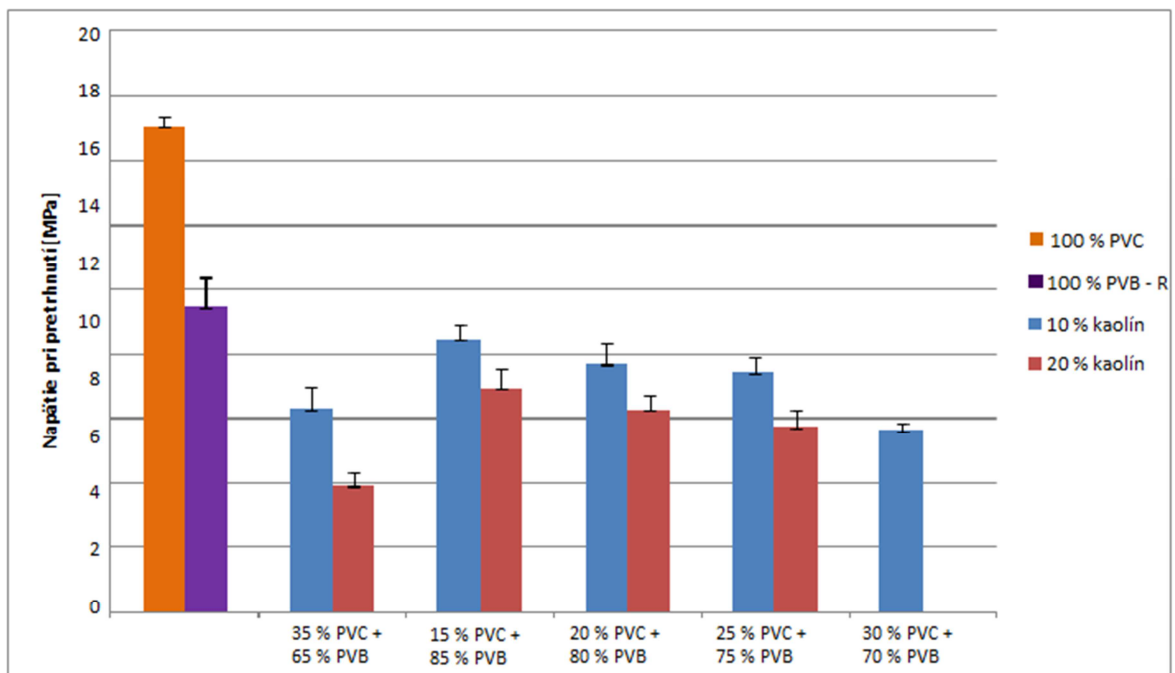


Obr. 28 Vplyv recyklovaného a nerecyklovaného PVB na predĺženie pri pretrhnutí

Ak zrovnáme predĺženie u nerecyklovaných a recyklovaných vzoriek, vidíme že väčšie hodnoty dosahujú zmesi nerecyklované, aj napriek tomu že čisté PVB - N má nižšie predĺženie ako PVB - R. Najmenšiu hodnotu predĺženia dosiahla zmes s 35 % PVC a 65 % PVB - R s 20 % kaolínu. Hodnoty predĺženia klesajú s rastúcim množstvom PVC v zmesiach. Z daných výsledkov môžeme vyhodnotiť, že zmes s najlepším predĺžením, je zmes nerecyklovaná s najmenším obsahom PVC, a s 10 % kaolínu.

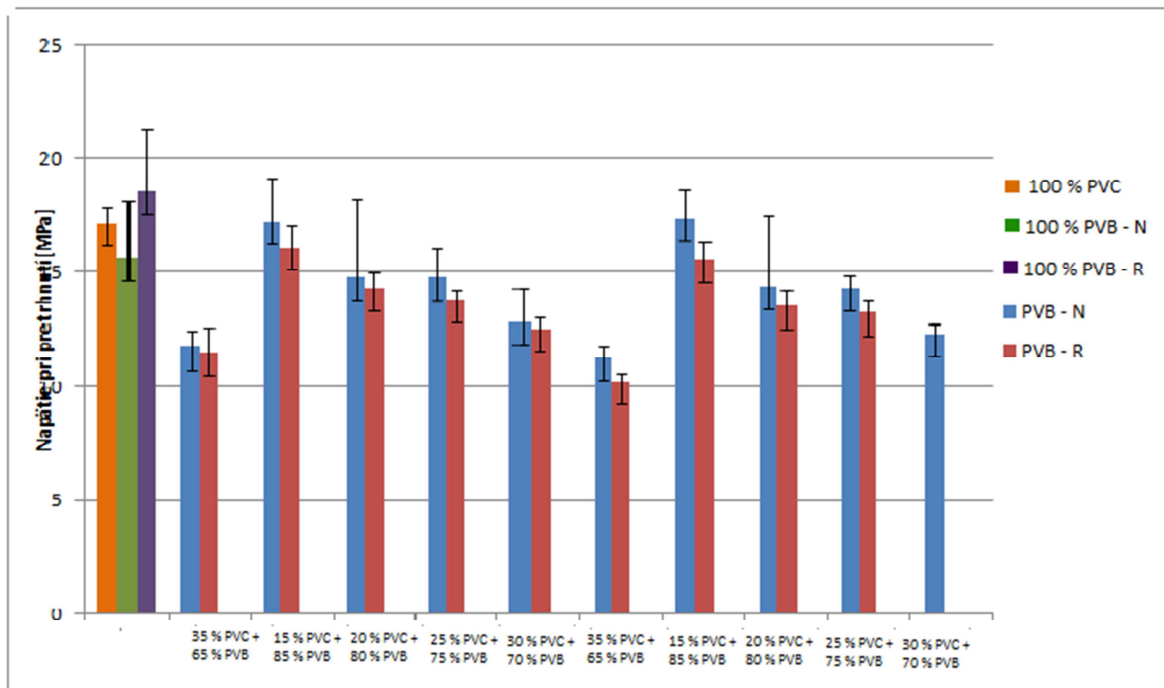


Obr. 29 Vplyv obsahu kaolínu na napätie pri pretrhnutí nerecyklovaného PVB



Obr. 30 Vplyv obsahu kaolínu na napätie pri pretrhnutí recyklovaného PVB

Na obr. 29 a 30 je porovnané napätie nerecyklovaného a recyklovaného PVB. V oboch prípadoch bolo napätie o niečo menšie u vzoriek s 20 % obsahom kaolínu. Najväčšie napätie opäť dosahovali vzorky s najmenším množstvom PVC. U nerecyklovaného PVB boli rozdiely medzi použitím množstva plniva minimálne, ale u recyklovaného mali zložky s väčším množstvom plniva menšie hodnoty.



Obr. 29 Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na napätie pri pretrhnutí

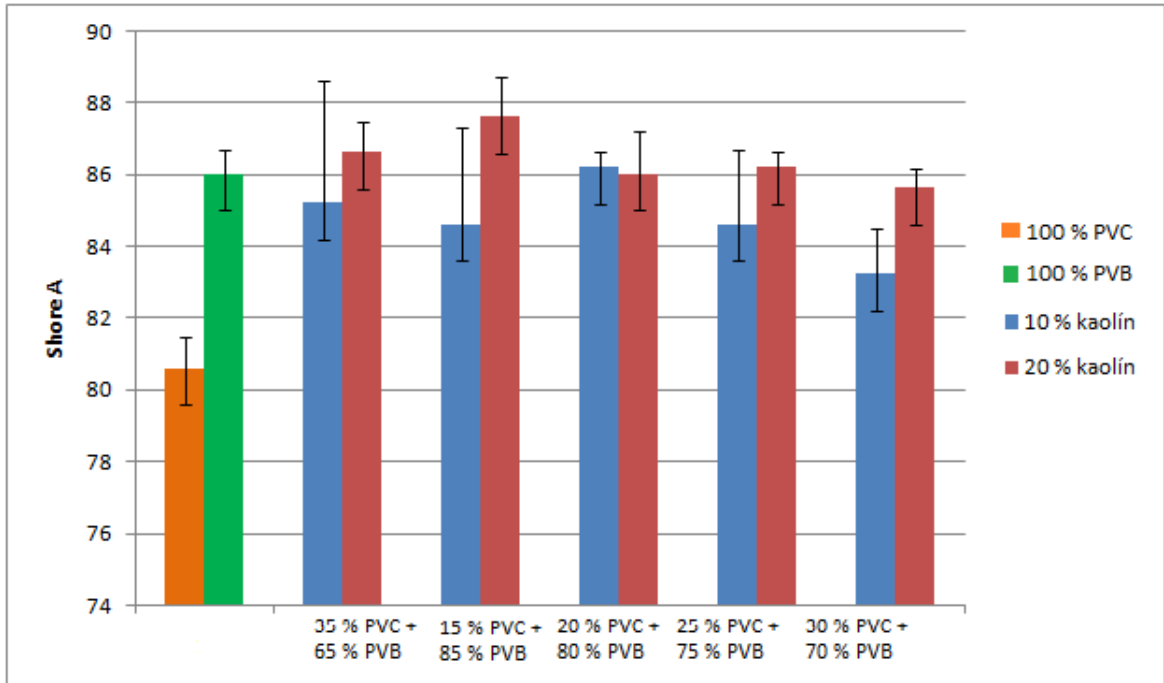
Pri porovnaní napätia na obr. 29 vidíme, že vzorky nerecyklovaného PVB opäť ako u predĺženia, dosahujú väčších hodnôt ako recyklované, aj keď najväčšie napätie dosiahlo čisté PVB - R. Najnižšiu hodnotu má tak ako u predĺženia zmes s 35 % PVC a 65 % PVB - R s 20 % kaolínu a najväčšie napätie dosiahla zmes s 15 % PVC/85 % PVB a 1 % kaolínu.

9.2 Tvrdost'

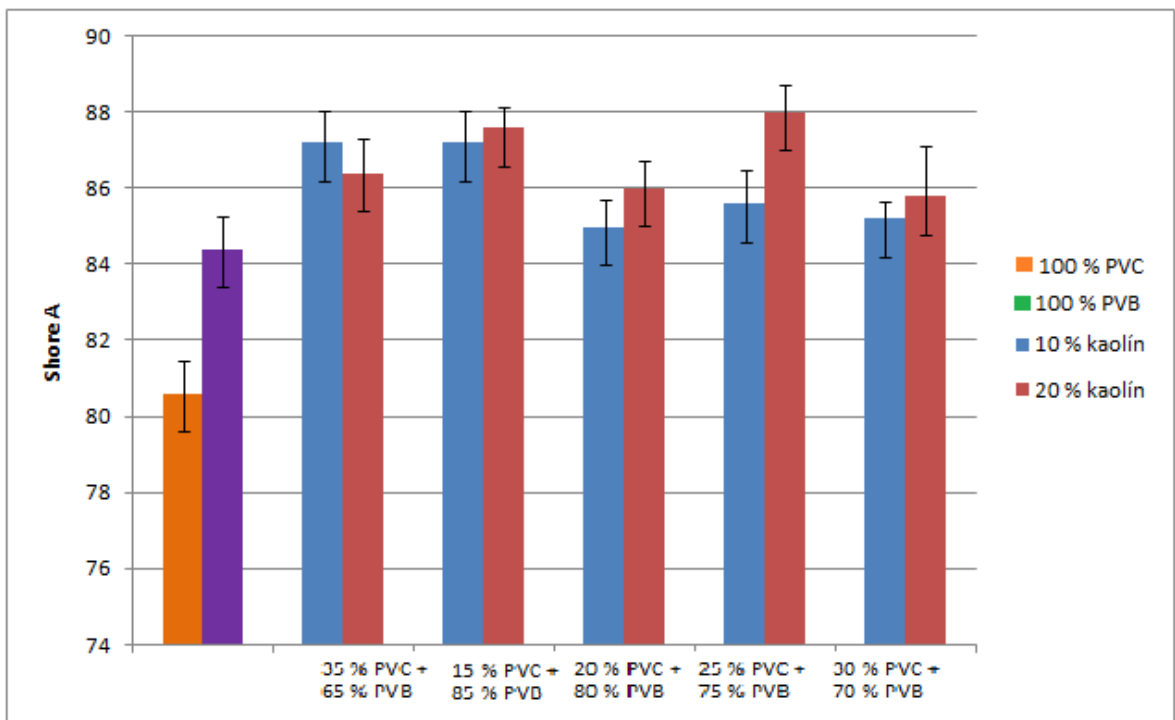
Tvrdost' bola nameraná u všetkých vzoriek pomocou tvrdomeru Shore A.

Tab. 4 Namerané hodnoty tvrdosti

Číslo zmesi	Ø hodnota [Shore A]	Str. kv. odch.
1	85,2	3,42
2	84,6	2,70
3	86,2	0,45
4	84,6	2,07
5	83,2	1,30
6	86,6	0,89
7	87,6	1,14
8	86,0	1,22
9	86,2	0,45
10	85,6	0,55
11	87,2	0,84
12	87,2	0,84
13	85,0	0,71
14	85,6	0,89
15	85,2	0,45
16	86,4	0,89
17	87,6	0,55
18	86,0	0,71
19	88,0	0,71
20	85,8	1,30
PVC	80,6	0,89
PVB -N	86,0	0,71
PVB - R	84,4	0,89

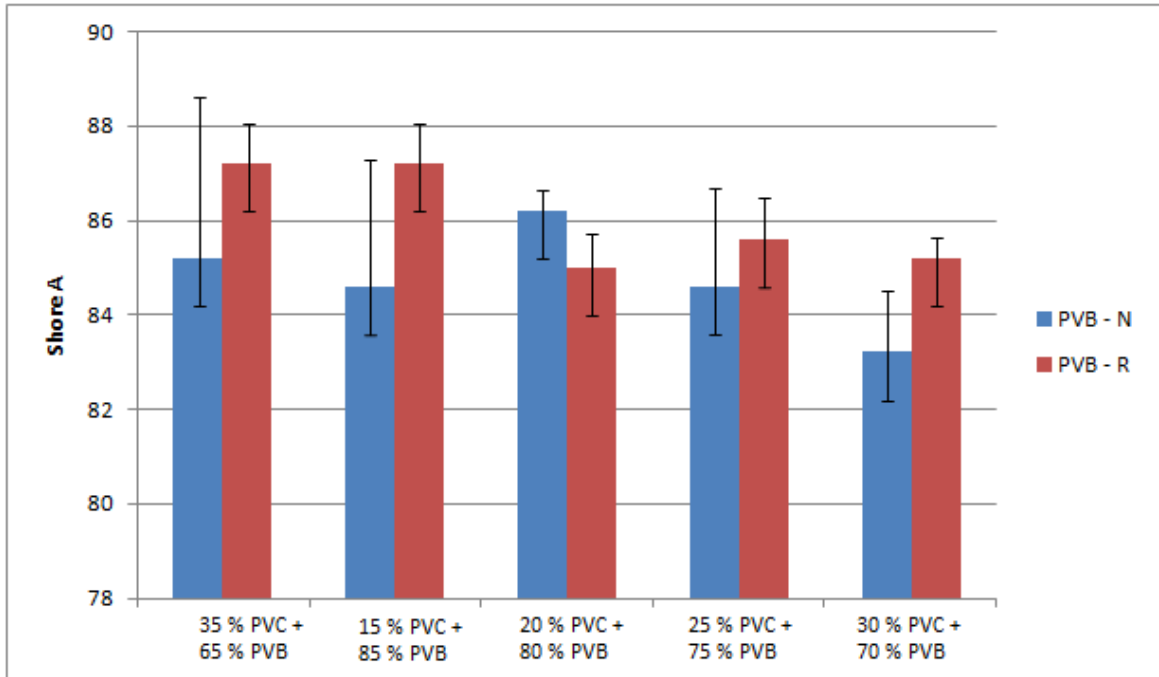


Obr. 30 Vplyv obsahu kaolínu na tvrdosť nerecyklovaného PVB

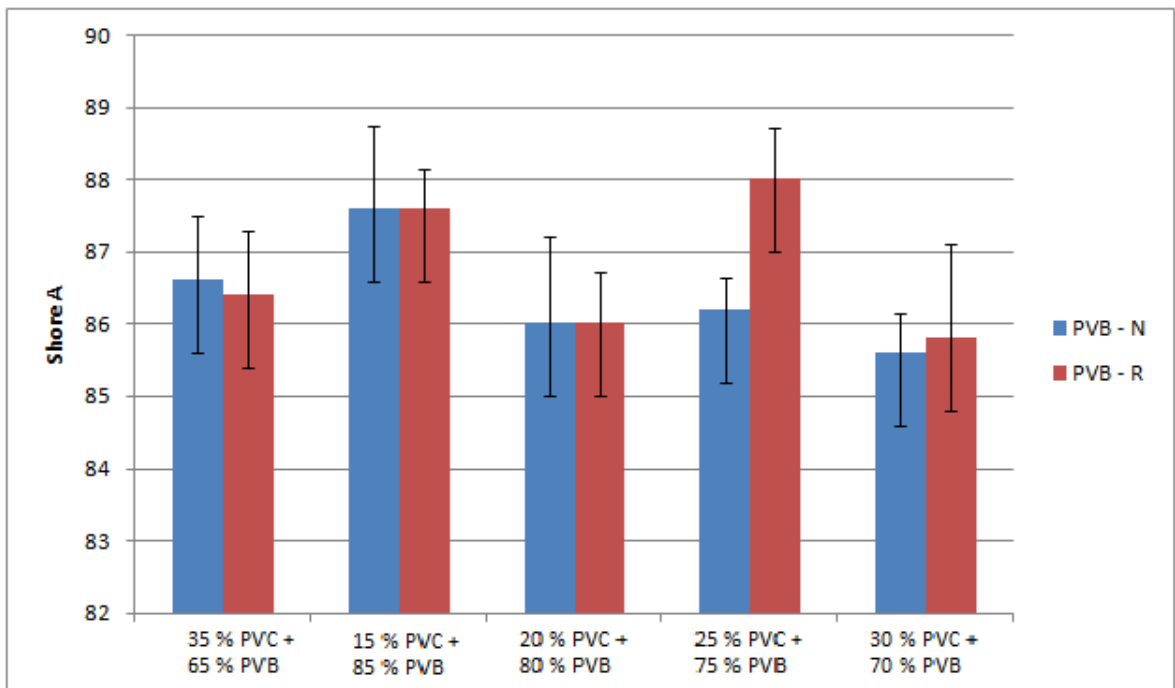


Obr. 31 Vplyv obsahu kaolínu na tvrdosť recyklovaného PVB

Pri pozorovaní vplyvu kaolínu na obr. 30 a 31, vidíme že vzorky s väčším obsahom 20 % dosahovali väčších hodnôt tvrdosti. V prípade recyklovaného všetky zmesi dosiahli väčšie hodnoty než samotné čisté zložky.



Obr. 32 Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na tvrdosť s 10 % kaolínu



Obr. 33 Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na tvrdosť s 20 % kaolínu

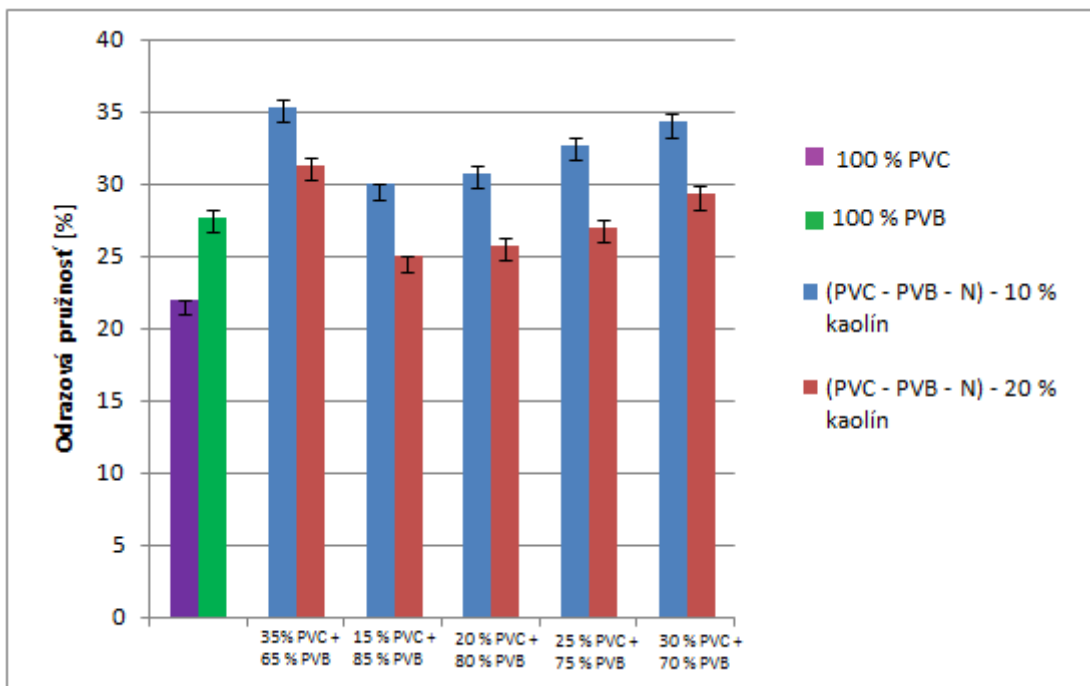
Ak porovnáme tvrdosť medzi PVB - N a PVB - R, vidíme že vo väčšine dosahovalo recyklované PVB väčšie hodnoty tvrdosti, hlavne v prípade vzoriek s 10 % kaolínu kde boli rozdiely značné. U zmesi s 20 % kaolínu boli hodnoty tvrdosti takmer podobné, okrem zmesi s 25 % PVC + 75 % PVB - R, ktorá dosiahla najväčšiu tvrdosť zo všetkých, takže sa javí ako najlepšia v prípade potreby aplikácie s dostatočnou tvrdosťou a odolnosťou.

9.3 Odrazová pružnosť

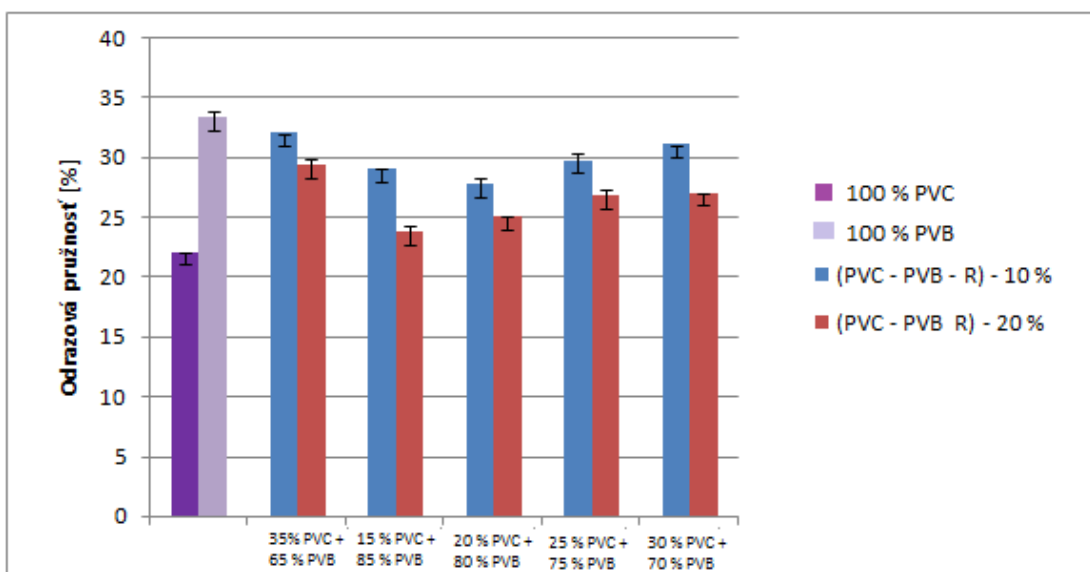
Odrazová pružnosť bola nameraná na elastomeriSchob.

Tab. 5 Namerané hodnoty odrazovej pružnosti

Číslo zmesi	Ø hodnota [%]	Str. kv. odch.
1	35,3	0,6
2	30,0	0
3	30,7	0,6
4	32,7	0,6
5	34,3	0,6
6	31,3	0,6
7	25,0	0
8	25,7	0,6
9	27,0	0,6
10	29,3	0,6
11	32,0	0
12	29,0	0
13	27,7	0,6
14	29,7	0,6
15	31,0	0
16	29,3	0,6
17	23,7	0,6
18	25,0	0
19	26,7	0,6
20	27,0	0
PVC	22,0	0
PVB -N	27,7	0,6
PVB - R	33,3	0,6

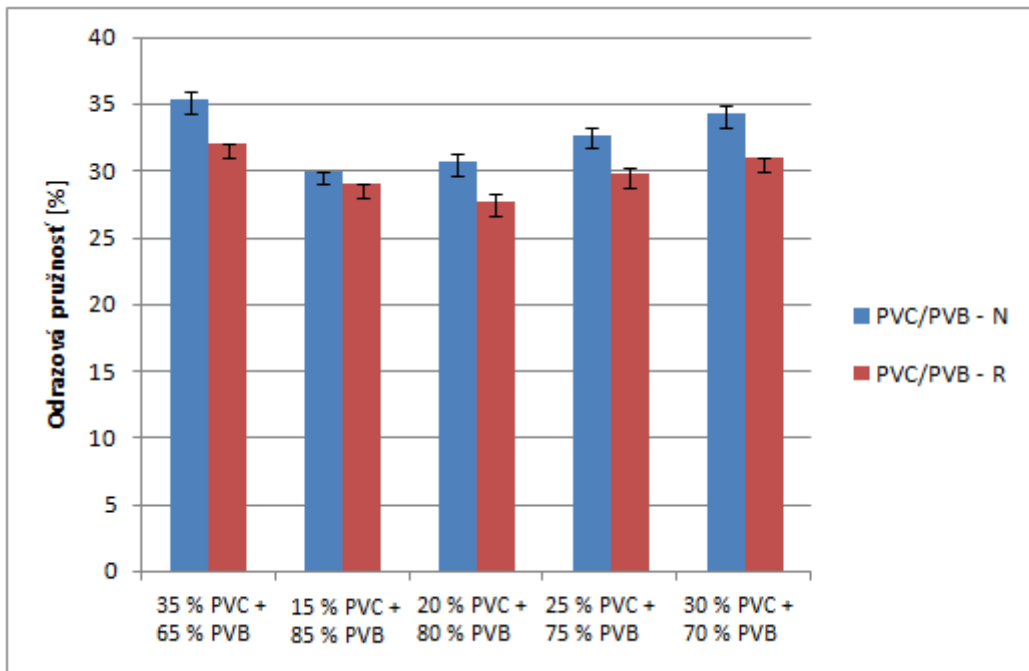


Obr. 34 Vplyv obsahu kaolínu na odrazovú pružnosť nerecyklovaného PVB

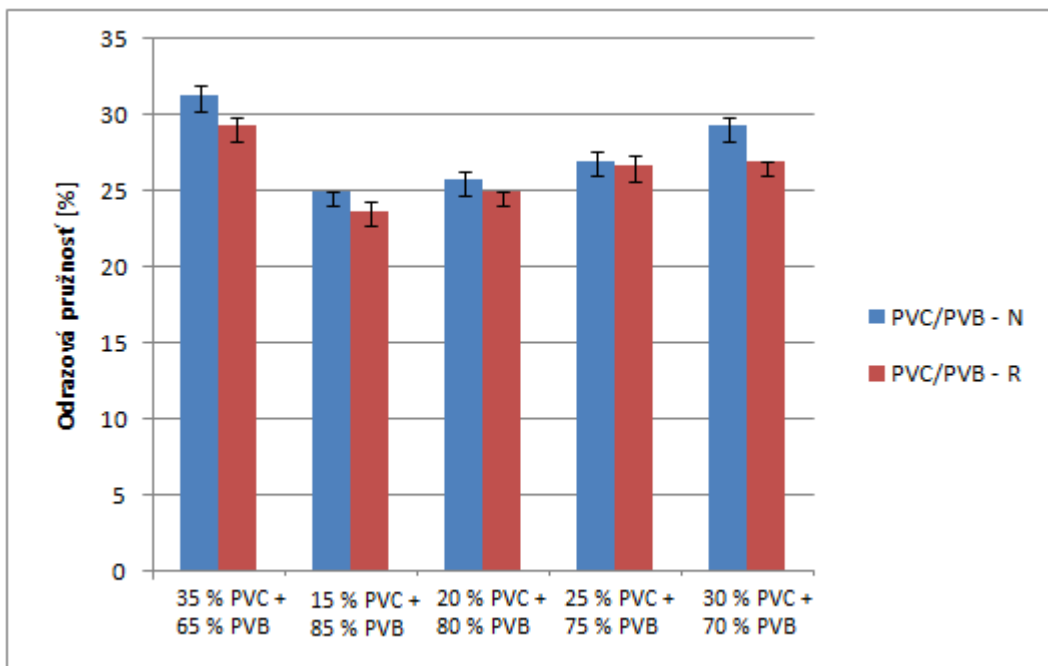


Obr. 35 Vplyv obsahu kaolínu na odrazovú pružnosť recyklovaného PVB

Na obr. 34 a 35 je vykreslená odrazová pružnosť nerecyklovaného a recyklovaného PVB, s rôznym obsahom kaolínu. Z výsledkov vyplýva, že väčšiu pružnosť dosahovali zmesi, ktoré obsahovali 10 % kaolínu, a to vo všetkých prípadoch. Najväčšiu odrazovú pružnosť dosiahla zmes s najväčším obsahom PVC (35 %), takže so znižovaním podielu PVC v zmesi, klesá odrazová pružnosť.



Obr. 36 Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na odrazovú pružnosť s 10 % kaolí-
nu

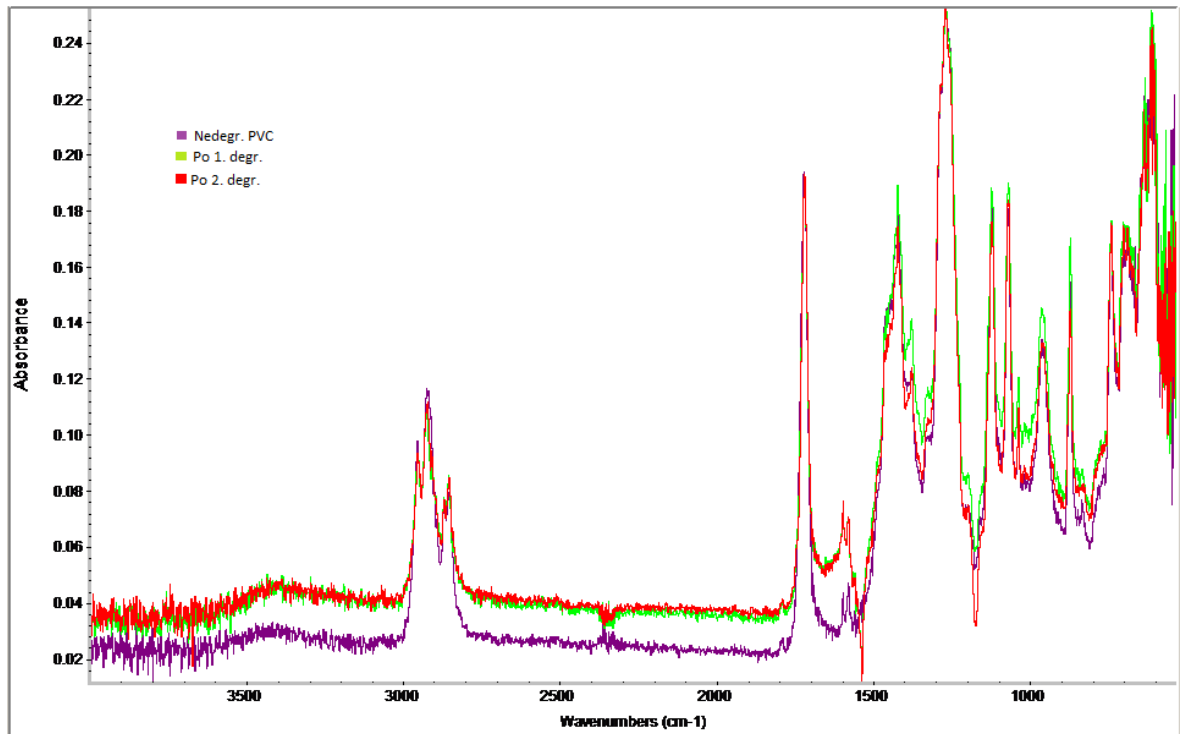


Obr. 37 Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na odrazovú pružnosť s 20 % kaolí-
nu

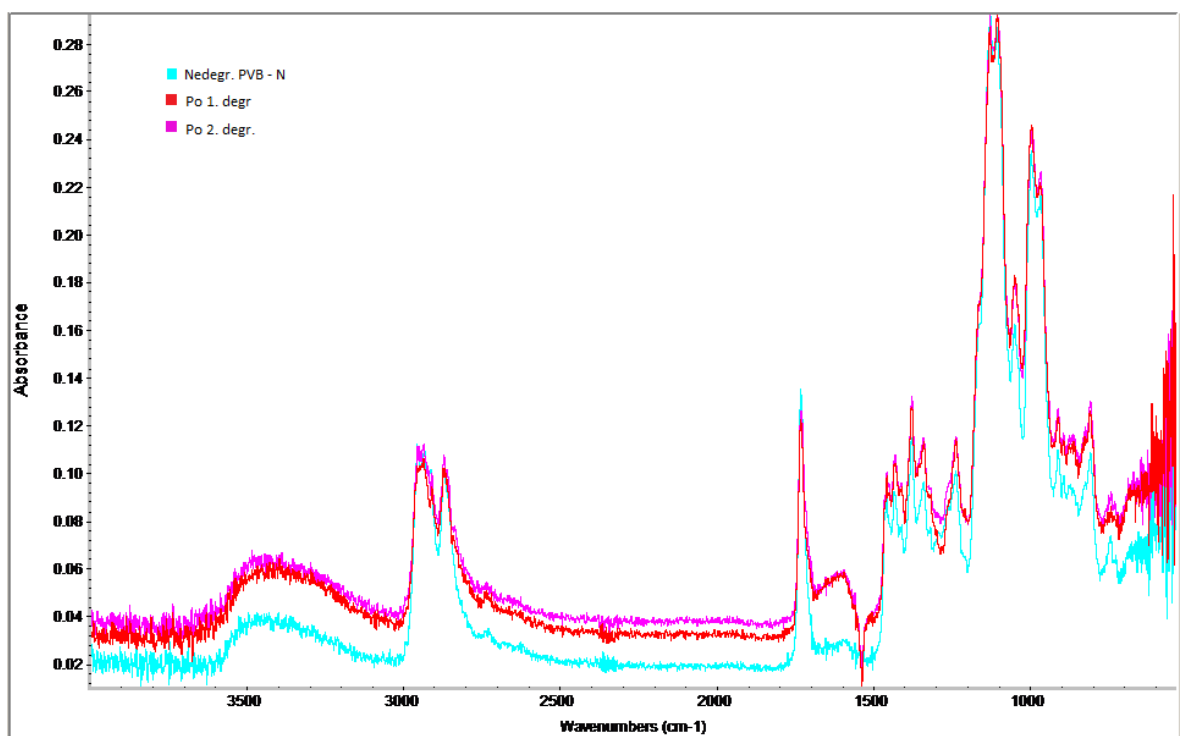
Na obr. 36 a 37 je porovnaná odrazová pružnosť, ale z pohľadu vplyvu PVB recyklátu a zložky nerecyklovanej. Z výsledkov je patrné, že zložky nerecyklované dosiahli vo všetkých zmesiach väčších hodnôt.

9.4 FTIR

Pri vyhodnocovaní chemických štruktúr pomocou FTIR boli pozorované vzorky nedegradované a vzorky po 1. degradácii (1.hod) a 2. degradácii (24 hod.).



Obr. 38 FTIR spektrum PVC (100 %)

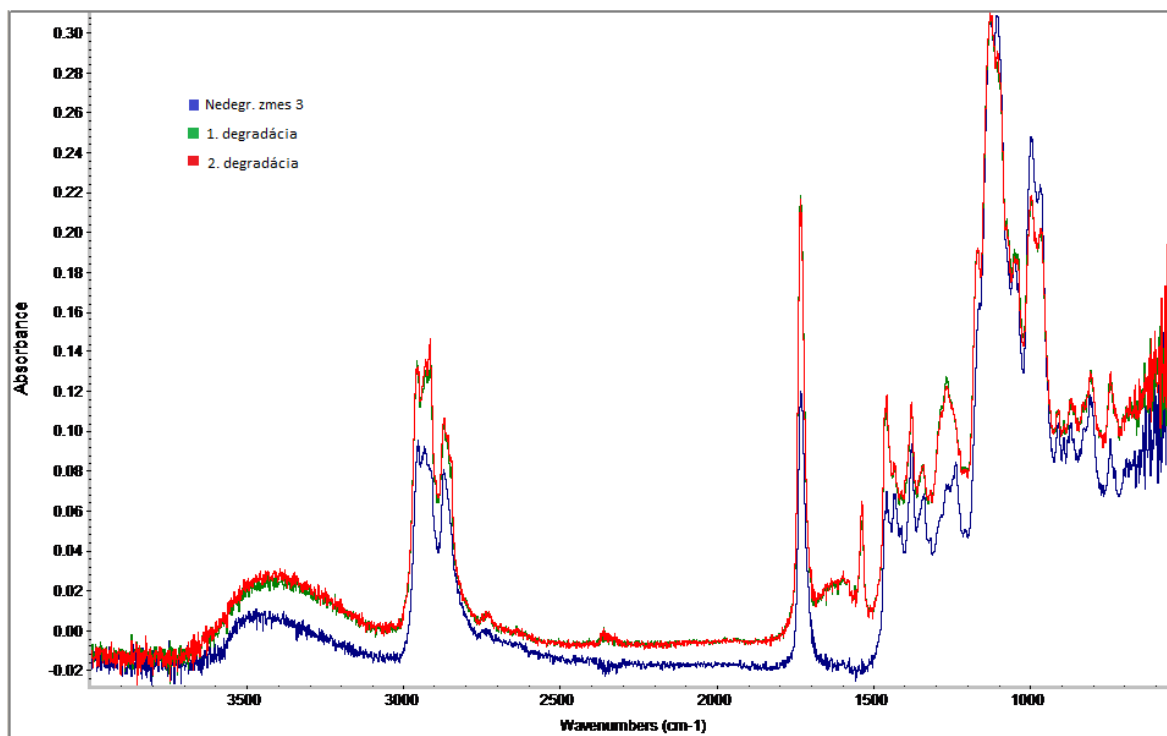


Obr. 39 FTIR spektrum PVB - N (100 %)

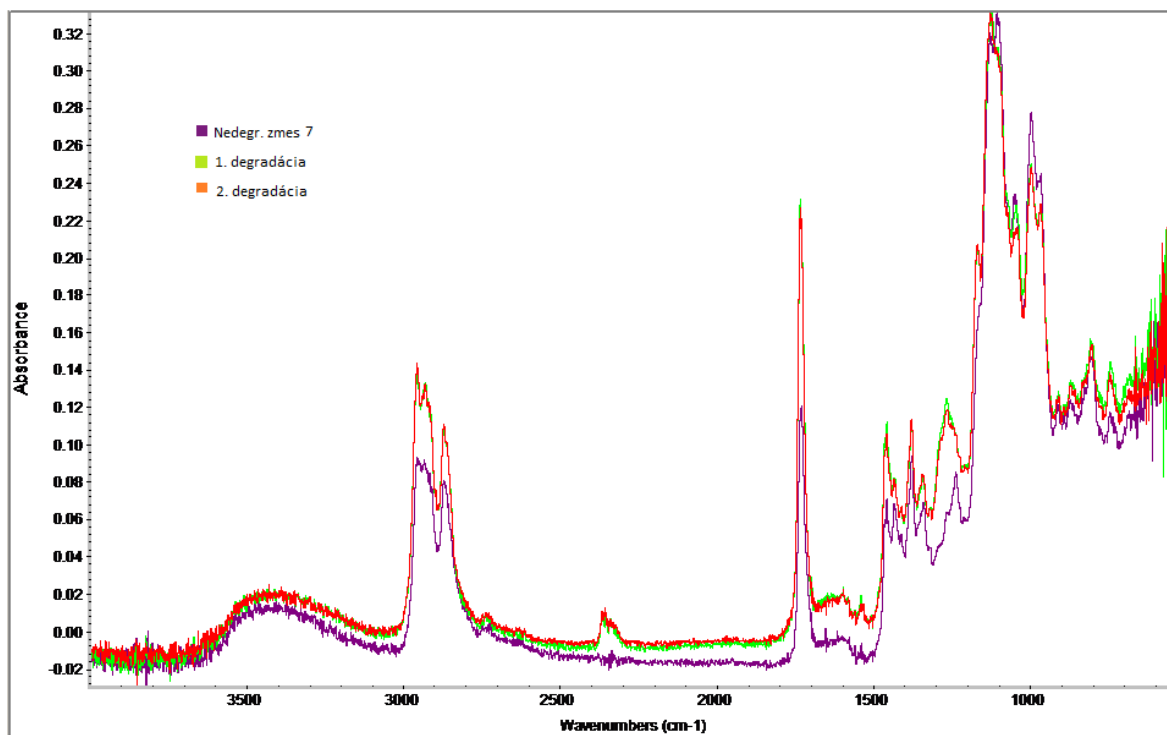
Na obr. 3á a 39 sú uvedené grafy závislostí absorbancie na vlnovej dĺžke čistých zložiek PVC a PVB - N, aj s ich degradáciami. U PVB vyzeral veľmi podobne pre recyklované aj nerecyklované. U všetkých troch zložiek môžeme pozorovať, že po degradácií vznikol pík v oblasti vlnovej dĺžky 1550 cm^{-1} , ktorá poukazuje na zmeny v C=C štruktúrach, čo dokazuje degradáciu PVC.

U zmesí boli zmeny rôzne. Zmes 3, 4, 5, 6, 15, 16, 17 a 20 vykazovali zmeny po degradácií u vlnovej dĺžky $1500 - 1550\text{ cm}^{-1}$, tak isto ako to bolo u čistých zložiek, takže sa menia ich C=C štruktúry. Zároveň mali zmeny u dĺžky $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$, čo poukazuje pravdepodobne na prítomné CO_2 zo vzduchu. Tie isté zmeny boli zaznamenané u zmesí 11, 12, 13, 14, avšak píky pri uhlíkových zmenách boli menej výrazné.

Zmesi 7, 8, 9, 10 sa menili iba pri dĺžke $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$. Žiadna zmena sa nediala u zmesi 1, 2, 18, 19. Na obrázkoch nižšie sú uvedené príklady FTIR záznamov vybraných zmesí. Zvyšok viz. príloha.

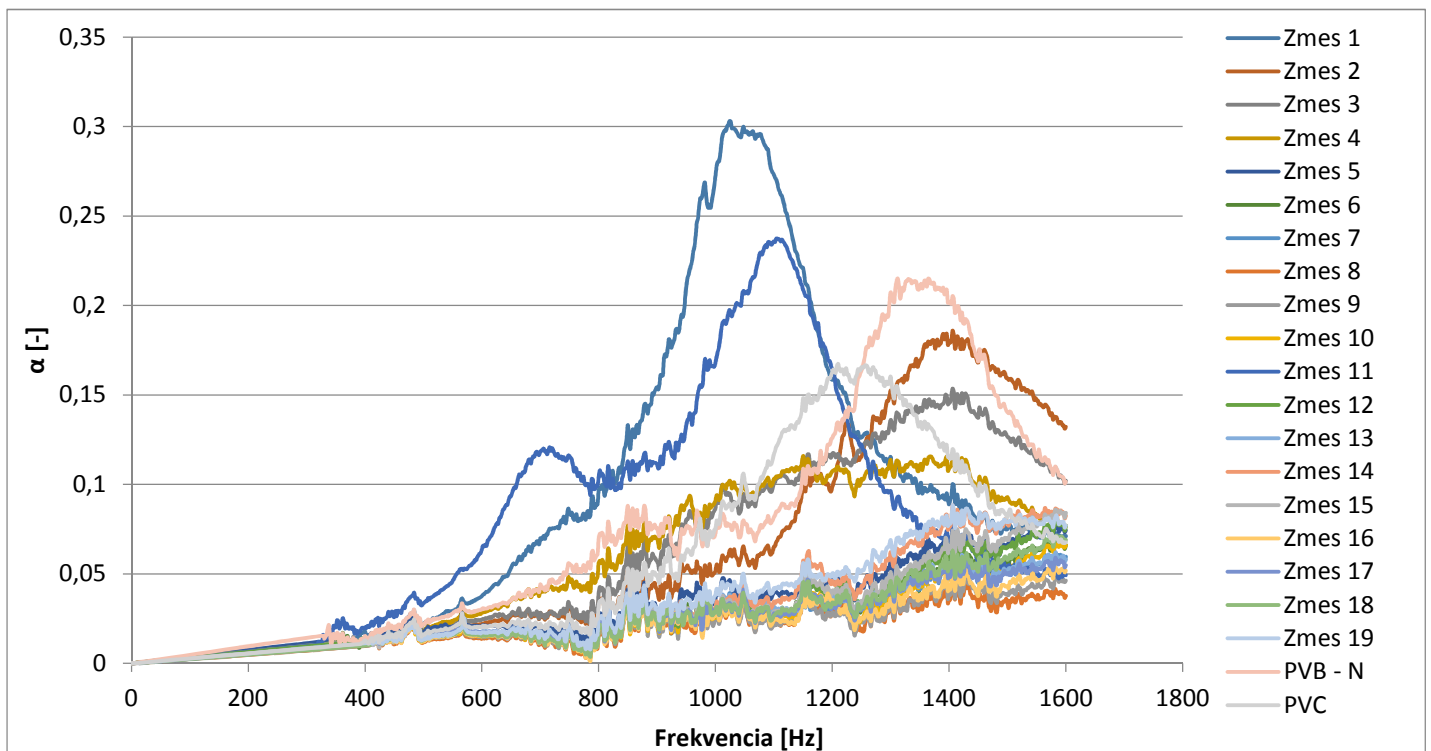


Obr.40 FTIR spektrum zmesi 3



Obr. 41 FTIR spektrum zmesi 7

9.5 Akustika



Obr. 42 Závislosť zvukovej pohltivosti na frekvencií

V grafe môžeme vidieť závislosť zvukovej pohltivosti na frekvencií, kde väčšina zmesí dosahovala podobných hodnôt, ale pár vzoriek sa odlišovalo výrazne väčšími hodnotami pohltivosti a to:

- Zmes 1 (35 % PVC + 65 % PVB - N + 10 % kaolín)
- Zmes 2 (15 % PVC + 85 % PVB - N + 10 % kaolín)
- Zmes 3 (20 % PVC + 80 % PVB - N + 10 % kaolín)
- Zmes 4 (25 % PVC + 75 % PVB - N + 10 % kaolín)
- Zmes 11 (35 % PVC + 65 % PVB - R + 10 % kaolín)
- PVC
- PVB - N

Hodnotami sa líšili zmesi z PVC a PVB nerecyklovaného spolu s 10 % kaolínu a ich čisté zložky, výnimkou bola zmes 11 ktorá ako jediná zmes z recyklátu vykazovala vyššie hodnoty.

ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo skúmať možnosti úpravy vlastností PVC/PVB zmesí, v rôznych pomeroch spolu s plnivom kaolínom v pomere 10 a 20 %. Testovaný bol PVB v nerecyklovanej a recyklovanej forme. V teoretickej časti boli popísané materiály a ich spracovanie. Praktická časť sa venovala príprave zmesí na dvojvalci, a skúškam vytvorených materiálov. Skúmané boli najmä mechanické vlastnosti, ako ťahová skúška, tvrdosť a odrazová pružnosť, ale aj štruktúrna analýza FTIR a akustické meranie pohltivosti zvuku.

Z výsledkov merania ťahovej skúšky sa podarilo zistiť predĺženie a napätie pri pretrhnutí jednotlivých vzoriek. Obe hodnoty rastú so znižujúcim sa množstvom PVC v zmesi. Väčších hodnôt dosahovali zmesi plnene 10 % kaolínu, než tie s 20 %. Najväčšie predĺženie dosiahla zmes 15 % PVC/85 % PVB nerecyklovaného spolu s 10 % kaolínu. Táto zmes pri meraní dosiahla aj najväčšieho napätia. Tento pomer zmesí vykazuje najlepšiu kompatibilitu.

Ďalšími hodnotenými vlastnosťami boli tvrdosť a odrazová pružnosť. Zmes s 35 % PVC a 10 % kaolínu dosiahla najväčšej pružnosti. Hodnoty pružnosti rastú so zvyšujúcim sa obsahom PVC. U tvrdosti naopak najväčšie hodnoty boli zaznamenané u zmesí z recyklátu. Väčšie hodnoty u PVB - R dosiahli zmesi s 20 % kaolínu. najvyššiu tvrdosť mala zmes z 25 % PVC/75 % PVB recyklovaného s 20 % kaolínu.

Meraná bola taktiež FTIR štruktúrna analýza, u ktorej sa podarilo zistiť u niektorých zmesí zmeny v C=C štruktúrach, ktoré vznikajú kvôli tomu, že PVC zdegradovalo.

Pri zmeraní akustiky sa hodnotila zvuková pohltivosť závislá na frekvencií. Z výsledkov vyšlo, že najväčšej pohltivosti dosahujú zmesi nerecyklovaného PVB s 10 % kaolínu.

Celkovo najlepšie výsledky a najlepšiu kompatibilitu, dosahovali zmesi s nerecyklovaného PVB spolu s PVC a obsahom kaolínu 10 %.

K záveru by sa dalo vyhodnotiť, že PVB odpad sa dá úspešne použiť na miešanie s PVC, pretože vykazuje dostatočne dobré vlastnosti. Vhodná zmes pre použitie už závisí od požadovaných vlastností pre konkrétnu aplikáciu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1]La Mantia, F.P., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M.C., Ceraulo, M., Scaffaro, R. Polymer Degradation and Stability: Degradation of polymer blends: A brief review, 2017, Vol. 145, 79 - 92, ISSN 0141-3910, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011
- [2]Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces. Firsrted. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, 942, ISBN 9783527645602
- [3]Ducháček, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2006, 279, ISBN 80-7080-617-6
- [4]Meissner, B., Zilvar, V. Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306
- [5]Pukánszky, B. Mineral Filled Polymers. Hashmi, S., et.al. Materials Science and Materials Engineering. Nizozemsko: Elsevier, 2016, ISBN 978-0-12-803581-8
- [6]Pukánszky, B. Mineral-filled Polymers. Buschow, K.H.J., Cahn, R.W. et.al. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Pergamon, 2001, 5680 – 5683, ISBN 978-0-08-043152-9
- [7]Shojai, M.S., Bakhshandeh, G.R. Recycling of PVC wastes: Polymer Degradation and Stability, 2011, Vol. 96, issue 4, 404 – 415, ISSN 0141-3910, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.001
- [8]Gilbert, M. 8 – Poly(vinyl chloride)(PVC)-based nanocomposites. Gao, F. Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications. Loughborough University, UK: Woodhead Publishing, 2012, 216 – 237, ISBN 978-1-84569-940-6
- [9]Akovali, G. 2 – Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC). Pacheco-Torgal, F., Jalali, S., Fucic, A. Toxicity of Building Materials. METU, Turkey: Woodhead Publishing, 2012, 23 – 53, ISBN 978-0-85709-122-2
- [10]Nptel[online] dostupné z <https://nptel.ac.in/courses/103103029/module7/lec39/2.html> [cit. 9.5.2019]
- [11]Wypych, G. PVC Formulary. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2015, 370, ISBN 978-1-68015-334-7
- [12]Sastri, V.R. Plastics in Medical Devices – Properties, Requirements, and Applications. 2nd ed. United States: William Andrew, 2015, 336, ISBN 978-0-32326-563-8
- [13]Titow, W.V., Phil, M. PVC Polymers. Titow, W. V. PVC Plastics. Dordrecht: Springer, 1990, 53 – 101, ISBN 978-94-011-3834-5

- [14]Zadhoush, A., Alsharif, M. A., Boukany, P. E. Iranian Polymer Journal: The Influence of K-Value and Plasticizer Type on the Rheological Behaviour of Plastisol Used in Coated-Fabrics, 2004, Vol. 13, No. 5, 371 – 379, ISSN 1735-5265
- [15]Patrick, S. G., Partical Guide to Polyvinyl Chloride. 1st ed. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005, 170, ISBN 1-85957-511-01
- [16]Apvf[online] dostupné z <http://www.apvf.co.za/technical-information/> [cit. 9.5.2019]
- [17]Matweb[online] dostupné z http://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=69642362cb864d25b8f6eb9d02092ecf [cit. 9.5.2019]
- [18]Omnexus[online] dostupné z <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinyl-chloride-pvc-plastic> [cit. 9.5.2019]
- [19]Chemicalsafetyfacts[online] dostupné z <https://www.chemicalsafetyfacts.org/polyvinyl-chloride/> [cit. 9.5.2019]
- [20]Bpf[online] dostupné z <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PVC.aspx#Applications> [cit. 9.5.2019]
- [21]Researchgate[online] dostupné z https://www.researchgate.net/figure/shows-the-application-areas-of-PVC_fig15_311741849 [cit. 9.5.2019]
- [22]Bpf[online] dostupné z <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/Default.aspx> [cit. 9.5.2019]
- [23]Plasticisers[online] dostupné z <https://www.plasticisers.org/cs/mediaroom/zmekcovadla/> [cit. 9.5.2019]
- [24]Acidotechna [online] dostupné z <http://www.acidotechna.cz/cs/hydroizolace-foliemi-z-mpvc.html> [cit. 9.5.2019]
- [25]Sonjoy, D. The Masterbuilder: PVC Membrane Waterproofing. 2013, Vol. 15, No. 5, 191 – 194, ISSN 2249-1228
- [26]Fatrafol [online] dostupné z <https://kpm-sk.webnode.sk/novinky/hydroizolacne-folie-z-pvc-a-tpo-fatrafol/> [cit. 9.5.2019]
- [27] Fatrafol [online] dostupné z <https://www.fatrafol.cz> [cit. 9.5.2019]
- [28]Torki, A. M., Živkovic, I., Radmilovic, V. R., et. al. International Journal of Modern Physics B: Dynamic mechanical properties of nanocomposites with poly (Vinyl Butyral) matrix. 2012, Vol. 24, Issue 06n07, 1 – 8, ISSN 1793-6578, DOI: 10.1142/S0217979210064447

- [29] Polymer Properties Database [online] dostupné z <http://polymerdatabase.com/Films/PVB%20Films.html> [cit. 9.5.2019]
- [30] Dhaliwal, A. K., Hay, J.N. *Thermochimica Acta: The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis.* 2002, Vol. 391, Issue 1 – 2, 245 – 255, ISSN 0040-6031, DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00187-9
- [31] Kumar, P., Khan, N., Kumar, D. *GIAP Journals: PolyvinylButyral (PVB), Versatile-Template for Designing Nanocomposite/Composite Materials: A Review.* 2016, Vol. 2, No. 4, 185 – 194, ISSN 2455-3611, DOI: 10.18510/gctl.2016.244
- [32] Carini, G. Jr., Bartolotta, A., Carini, G., D'Angelo, G., Federico, M., Di Marco, G. *European Polymer Journal: Water-driven segmental cooperativity in polyvinylbutyral.* 2018, Vol. 98, 172 – 176, ISSN 0014-3057, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.016
- [33] Zhang, X., Hao, H., Shi, Y., Cui, J. *Construction and Building Materials: The mechanical properties of PolyvinylButyral (PVB) at high strain rates.* 2015, Vol. 93, 404 – 415, ISSN 0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.04.057
- [34] Shen, L., Worrell, E. *Plastic Recycling.* Worrell, E., Reuter, M. A. *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists.* Nizozemsko: Elsevier, 2014, 179 – 190, ISBN 9780123965066
- [35] Swain, B., Park, J. R., Shin, D. Y., Park, K. S., Hong, M. H., Lee, Ch. G. *Environmental Research: Recycling of waste automotive laminated glass and valorization of polyvinylbutyral through mechanochemical separation.* 2015, Vol. 142, 615 – 623, ISSN 0013-9351, DOI: 10.1016/j.envres.2015.08.017
- [36] Lurederra, Method for the recycling of polyvinyl butyral, Acevedo, C. F., et. al. US, patentový spis US 8530531 B2, 10. 9. 2013
- [37] Tupý, M., Svoboda, P., Mokrejš, P., Merinska, D., Zvoníček, J. *Journal of Applied Polymer Science: Windshield Recycling Focused on Effective Separation of PVB Sheet.* 2014, Vol. 131, No. 4, ISSN 1097-4628, DOI: 10.1002/app.39879
- [38] Běhálek, L. *Polymery: Složení polymerů - přísady.* Střední odborné učiliště Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-68-7
- [39] Polymer & Fillers [online] dostupné z <http://polymerfiller.blogspot.com/2008/08/chapter-1-introduction-fillers.html> [cit. 9.5.2019]
- [40] Mekheimer, W. K., Abou El-Ala, A. A., El-Rafey, E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals: Clay as a Filler in the Thermoplastic Compounding.* 2006, Vol. 354, Issue 1, 13 – 21, ISSN 1563-5287, DOI: 10.1080/10587250008023597

- [41]Encyclopedia Britannica [online] dostupné z <https://www.britannica.com/science/kaolin> [cit. 9.5.2019]
- [42]Minerals [online] dostupné z <https://www.minerals.net/mineral/kaolinite.aspx> [cit. 9.5.2019]
- [43]Sedlecký kaolin[online] dostupné z <http://www.sedlecky-kaolin.cz/produkty/kaolin/> [cit. 9.5.2019]
- [44]Petránek, J., a kol. Encyklopedie geologie. Praha: Česká geologická služba, 2016, 349, ISBN 978-80-7075-901-1
- [45]Dayal, A. M. Shale Gas: Exploration Technique. Nizozemsko: Elsevier, 2017, 65 – 93, ISBN 978-0-12-809573-7
- [46]Bleam, W. Soil and Environmental Chemistry. 2nd ed. USA: Academic Press, 2016, 586, ISBN 9780128041956
- [47]Sparks, D. Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. USA: Academic Press, 2002, 352, ISBN 9780080494807
- [48]Zykova, J., Kalendova, A., Matejka, V., Zadraba, P., Malac, J. Influence of kaolinite modification on the PVC composites properties. Frazao, O. Advances in Sensors, Signals and Materials - 3rd WSEAS International Conference on Sensors and Signals, SENSIG'10, 3rd WSEAS International Conference on Materials Science, MATERIALS'10. USA: WSEAS, 2010, 179, ISBN 978-960-474-248-6
- [49]Shree Ram Minerals [online] dostupné z <http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/> [cit. 9.5.2019]
- [50]Titow, W. V. et. al. PVC Technology. Fourth ed. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1984, 1231, ISBN 978-94-009-5614-8
- [51]Technická univerzita Liberec [online] dostupné z http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/03.htm [cit. 9.5.2019]
- [52]Liptáková, T., Alexy, P., Gondár, E., Khunová, V. Polymérne konštrukčné materiály. Žilinská univerzita v Žilíně, 2012, 189
- [53]Kouhia, R. Mechanics of materials: Constitutive models – isotropic elasticity. Finsko: Tampere University of Technology, 2016, 11
- [54]Nakajima, N. The Science and Practice of Rubber Mixing. First ed. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2000, 399, ISBN 1-85957-207-3
- [55]ME Mechanical [online] dostupné z <https://me-mechanicalengineering.com/shaping-processes/> [cit. 9.5.2019]

- [56]Technická univerzita v Košiciach [online] dostupné z <http://web.tuke.sk/fei-kte/slovak/subjects/ZIM/Kapitola%2008c%20-%20Spracovanie%20plastov.pdf> [cit. 9.5.2019]
- [57]Rosato, D. V., Rosato, M. V. Plastic Product Material and Process Selection Handbook. Nizozemsko: Elsevier, 2004, 618, ISBN 9780080514055
- [58]Mark, J., Erman, B., Roland, M. The Science and Technology of Rubber. Fourthed. USA: Academic Press, 2013, 816, ISBN 9780123948328
- [59]McKeen, L. Film Properties of Plastics and Elastomers. 3rd ed. United States: William Andrew, 2012, 408, ISBN 9781455728015
- [60]Ausperger, A. Technologie zpracování plastů: Vytlačování. Střední odborné učiliště Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-77-9
- [61]Basu, A. Advances in Silk Science and Technology. 1st ed. UK: Woodhead Publishing, 2015, 298, ISBN 9781782423249
- [62]Chemistry glossary [online] dostupné z <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=calendering> [cit. 9.5.2019]
- [63]Ausperger, A. Technologie zpracování plastů: Technologie vytlačování. Střední odborné učiliště Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-77-9
- [64]Polymer academy [online] dostupné z <https://polymeracademy.com/plastic-extrusion-process/> [cit. 9.5.2019]
- [65]Stredná priemyselná škola Považská Bystrica [online] dostupné z https://spspb.edupage.org/files/SKUSKY_TECHNICKYCH_MATERIALOV.docx [cit. 9.5.2019]
- [66]Mat Net [online] dostupné z <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=526> [cit. 9.5.2019]
- [67]MM Průmyslové spektrum [online] dostupné z <https://www.mmspektrum.com/clanek/metody-a-zpusoby-mereni-tvrlosti-nekovovych-materialu.html> [cit. 9.5.2019]
- [68]Běhálek, L. Polymery: Mechanické vlastnosti polymerů – dynamické rázové namáhání. Střední odborné učiliště Svitavy, 2016, ISBN 978-80-88058-68-7
- [69]UTB ve Zlíně: Fakultatechnologická [online] dostupné z http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf [cit. 9.5.2019]

- [70]Zeus Industrial Products [online] dostupné z http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus_thermal_degradation.pdf [cit. 9.5.2019]
- [71]Ray, S., Cooney, R. P. 7 – ThermalDegradationof Polymer and Polymer Composites. Kutz, M. Handbook ofEnvironmentalDegradationofMaterials. 2nd ed. United States: William Andrew, 2012, 213 – 242, ISBN 978-1-4377-3455-3
- [72]Plastic Portal [online] dostupné z <https://www.plasticportal.cz/cs/snadna-a-rychla-analyza-vzorku-polymeru-spektrometr-alpha/c/2078/> [cit. 9.5.2019]
- [73]Prosr, P., Polanský, R., Steiner, F. DPS Elektronika od A do Z: Možnosti využitístrukturálníchanalýz při diagnostic epoxidovýchlaminátů. 2013, Vyd. 3, ISSN: 1805-5044
- [74]Chemistry [online] dostupné z [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) [cit. 9.5.2019]
- [75]Centrálnílaboratoře VŠCHT Praha [online] dostupné z <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm> [cit. 9.5.2019]
- [76]Šimkovic, I. Chemickélisty: Chemometrickénástroje pre kvantitativnu FTIR spektroskopiiupôd. 2017, Vol. 111, No. 1, 22 – 34, ISSN 1213-7103
- [77]UTB veZlíně: Fakultatechnologická [online] dostupné z http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_lab_02.pdf [cit. 9.5.2019]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid
PVB	Polyvinylbutyral
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ČSN	Česká státní norma
Kg	Kilogram
UV	Ultrafialové žiarenie
°C	Stupeň Celzia
HCl	Kyselina chlorovodíková
IR	Infračervené žiarenie
Hz	Hertz
PVB – R	Polyvinylbutyral recyklovaný
PVB – N	Polyvinylbutyral nerecyklovaný
MPa	Megapascal
g	Gram
min	Minuta

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Polyvinylchlorid - štruktúrny vzorec [10].....</i>	14
<i>Obr. 2 Oblasti použitia PVC [21].....</i>	17
<i>Obr. 3 Syntéza polyvinylbutyralu z polyvinylalkoholu a butyraldehydu[31].....</i>	21
<i>Obr. 4 Štruktúra kaolínu [49].....</i>	25
<i>Obr. 5 Dvojvalec [55].....</i>	28
<i>Obr. 6Kalandrovací stroj [62].....</i>	29
<i>Obr. 7 Schéma jednošróbovéhoextrudéru [63].....</i>	30
<i>Obr. 8 Taviaca komora dvojšróbovéhoextrudéru [63].....</i>	31
<i>Obr. 9 Typický tvar skúšobného telesa [54].....</i>	33
<i>Obr. 10TvrdomerShore a jeho geometria [38].....</i>	34
<i>Obr. 11 Zariadenie pre odrazovú pružnosť podľa Schoba [69].....</i>	35
<i>Obr. 12Schémainterferometru [74].....</i>	37
<i>Obr. 13 Princíp merania zvukovej pohltivosti v Kundtovej impedančnej trubici [77].....</i>	38
<i>Obr. 14Dvojvalec COLLIN W 100 T.....</i>	43
<i>Obr. 15 Ukážky hotových fólií. Zľava: zmes 10, PVB-R, zmes 11.....</i>	44
<i>Obr. 16Ručný lis.....</i>	45
<i>Obr. 17Vysekavací stroj.....</i>	45
<i>Obr. 18 Trhací stroj Galdabini.....</i>	46
<i>Obr. 19TvrdomerShore A.....</i>	47
<i>Obr. 20Elastomer Schob.....</i>	48
<i>Obr. 21 Sušiareň BINDER FD 53.....</i>	48
<i>Obr. 22 FTIR spektrometr.....</i>	49
<i>Obr. 23 Meracie zariadenie.....</i>	50
<i>Obr. 26 Vplyv obsahu kaolínu na predĺženie pri pretrhnutí nerecyklovaného PVB.....</i>	52
<i>Obr. 27 Vplyv obsahu kaolínu na predĺženie pri pretrhnutí recyklovaného PVB.....</i>	52

<i>Obr. 28</i>	<i>Vplyv recyklovaného a nerecyklovaného PVB na predĺženie pri pretrhnutí.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 29</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na napätie pri pretrhnutí nerecyklovaného PVB.....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 30</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na napätie pri pretrhnutí recyklovaného PVB.....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 29</i>	<i>Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na napätie pri pretrhnutí.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 30</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na tvrdosť nerecyklovaného PVB.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 31</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na tvrdosťrecyklovaného PVB.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 32</i>	<i>Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na tvrdosť s 10 % kaolínu.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 33</i>	<i>Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na tvrdosť s 20 % kaolínu</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 34</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na odrazovú pružnosť nerecyklovaného PVB.....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 35</i>	<i>Vplyv obsahu kaolínu na odrazovú pružnosť recyklovaného PVB.....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 36</i>	<i>Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na odrazovú pružnosť s 10 % kaolí- nu</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 37</i>	<i>Vplyv nerecyklovaného a recyklovaného PVB na odrazovú pružnosť s 20 % kaolí- nu.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 38</i>	<i>FTIR spektrum PVC (100 %)......</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 39</i>	<i>FTIR spektrum PVB - N (100 %)......</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 40</i>	<i>FTIR spektrum zmesi 3.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 41</i>	<i>FTIR spektrum zmesi 7.....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 42</i>	<i>Závislosť zvukovej pohltivosti na frekvencií.....</i>	<i>65</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Vlastnosti polyvinylchloridu [15,16,17,18].....</i>	15
<i>Tab. 2 Zloženie jednotlivých zmesí.....</i>	42
<i>Tab. 3 Hodnoty predĺženia a napätia pri pretrhnutí.....</i>	51
<i>Tab. 4 Namerané hodnoty tvrdosti.....</i>	56
<i>Tab. 5 Namerané hodnoty odrazovej pružnosti.....</i>	59