

Možnosti využití sloučenin na bázi fosfátů ve směsích PVC/montmorillonite

Jitka Zýková

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Abstrakt

První část této bakalářské práce se zabývá použitím fosfátových změkčovadel ve směsích PVC a interkalačních činidel na bázi fosfátů ve směsích polymer + montmorillonit. Cílem práce bylo vypracování přehledu výhod a nevýhod fosfátových změkčovadel vzhledem k ftalátovým změkčovadlům. V druhé části této práce byly zkoumány mechanické vlastnosti PVC folií ve směru podélném a příčném (mez pevnosti v tahu, poměrné prodloužení při přetržení, napětí v tahu při 50, 100, 150 %-ním prodloužení). Úkolem bylo zjistit vliv nanoplňiva (Cloisite Na⁺ nebo Cloisite 30B), interkalačního činidla (diethylenglykolu a polyethylenglykolu) a ko-interkalačního činidla (trikrezylfosfátu, Santicizeru 148) na mechanické vlastnosti folie. Bylo zjištěno, že směs obsahující Cloisite 30B poskytovala nejlepší hodnoty meze pevnosti v tahu a napětí v tahu při 50, 100 a 150 %-ním protažení, ale tento typ nanoplňiva měl negativní vliv na hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Tato hodnota byla zlepšena přidavkem Santicizeru 148 – tj. isodecyldifenylfosfátu.

The first part of this work dealt with the description of the phosphate plasticizer's utilization in the PVC mixtures and the intercalation agent's based on the phosphate compound utilization in polymer + montmorillonit mixtures. The aim of this work was to find out the advantages and disadvantages of phosphate plasticizers in contrast to phthalate plasticizers. Furthermore, the tensile properties of PVC sheet in both longitudinal and transverse direction were tested, namely ultimate tensile strength stress, elongation at break and, tensile strength at 50, 150 and 200 % of elongation. The main task of this test was to examine the influence of different nanofillers (Cloisite Na⁺ or Cloisite 30B), intercalation surfactant (diethylene glycol, polyethylene glycol), co-intercalation surfactant (tricresyl phosphate, Santicizer 148) on the mechanical properties of prepared PVC sheet. Finally, it was identified that the best results, namely ultimate tensile strength and strength at 50, 150, 200 % of elongation, was gained in the case of Cloisite 30B. On the other hand, this nanofiller had the negative effect on the values of elongation at break. This value was increased by the addition of Santicizer – chemically it is elaborate isodecyl diphenyl phthalate.

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lucie Kovářové, za její ochotu, cenné rady, trávený čas a trpělivost. Dále všem ostatním, kteří se podílely na této práci a v neposlední řadě své rodině a blízkým za jejich podporu.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	7
1.1 Polyvinylchlorid, (PVC)	7
1.1.1 Vlastnosti polyvinylchloridu	9
1.1.2 Použití polyvinylchloridu	10
1.2 Směsi polyvinylchloridu	12
1.2.1 Suroviny pro přípravu polyvinylchloridových směsí	12
1.2.2 Příprava polyvinylchloridových směsí	16
1.3 ZMĚKČOVADLA PRO PVC	17
1.3.1 Fosfatová změkčovadla	20
1.4 MONTMORILLONIT	24
1.4.1 Interkalační činidla na bázi fosfátů	27
2. PRAKTICKÁ ČÁST.....	31
2.1 Použité materiály	31
2.2 Příprava vzorků	34
2.3 Stanovení mechanických vlastností.....	36
DISKUZE.....	46
ZÁVĚR.....	48
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	52
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	54
SEZNAM TABULEK	55
SEZNAM GRAFŮ	57

ÚVOD

V současné době jsou kladeny stále větší nároky na materiál vzhledem k jeho šetrnosti na životní prostředí. Tento jev se ve velké míře dotýká také polyvinylchloridu, který má 15-22%ní podíl na celkové výrobě plastů v technicky vyspělých státech. U PVC směsí jsou nejvíce používanými změkčovadly ftaláty. Jejich používání bylo ale velmi omezeno v oblasti, která se vztahuje na hračky pro děti do tří let, které se mohou vkládat do úst. Ftaláty s nejmenším počtem atomů uhlíku (DBP, BBP a DEHP – 4 – 8 atomů uhlíku) jsou považovány za hormonální zpomalovače. Poslední výzkumy však dokázaly, že lidskou plodnost neovlivňují. Žádné ftaláty nejsou karcinogenní pro člověka. Dále po doporučení evropského parlamentu se začalo jejich užívání snižovat i v oblastech nepokrytých regulací. Následně pod tlakem spotřebitelů se začala prosazovat změkčovadla odlišného charakteru. Avšak v dnešní době celková produkce ftalátových změkčovadel ve světě činí 78% z celkové produkce (DOP 29%, DINP/DIDP 6%) neftalátových změkčovadel je 13% a ostatních změkčovadel je 9% [1].

Stále se hledají nové typy změkčovadel, které by mohly nahradit ftalátové změkčovadla. Jednou z možností jsou i fosfátové změkčovadla. V tomto případě se spíše jedná o možnost zlepšit konečné vlastnosti směsi kombinací s jiným změkčovadlem, protože fosfátové změkčovadla jsou velmi drahá. Pokud tedy použijeme PVC směs obsahující jak fosfátové tak ftalátové změkčovadlo, tak tato směs vykazuje lepší odolnost proti hoření, protože fosfátová změkčovadla působí jako retardéry hoření. Naskytuje se také možnost použít fosfátové změkčovadla jako interkalační činidla montmorillonitu, kdy v minulých letech byly úspěšně testovány různé typy fosfátu jako interkalační činidla montmorillonitu zejména pak použitého jako nanoplňivo polystyrenu.

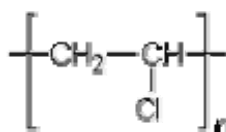
Montmorillonit je jedno z nejpoužívanějších nanoplňiv v oblasti polymerních nanokompozitů. Je to vrstevnatý jíl získávaný z bentonitových ložisek. Rovnoměrnou dispergací tohoto nanoplňiva můžeme dosáhnout výrazných změn fyzikálních a mechanických vlastností nanokompozitu. Právě rovnoměrná dispergace je největším problémem při přípravě nanokompozitů. Důvodem špatné dispergace nanoplňiva je hydrofilita jílu. Ta zapříčiňuje nekompatibilitu s většinou polymerů a monomerů. Aby se zabránilo tomuto nechtěnému jevu, musí se povrch jílu chemicky modifikovat.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polyvinylchlorid, (PVC)

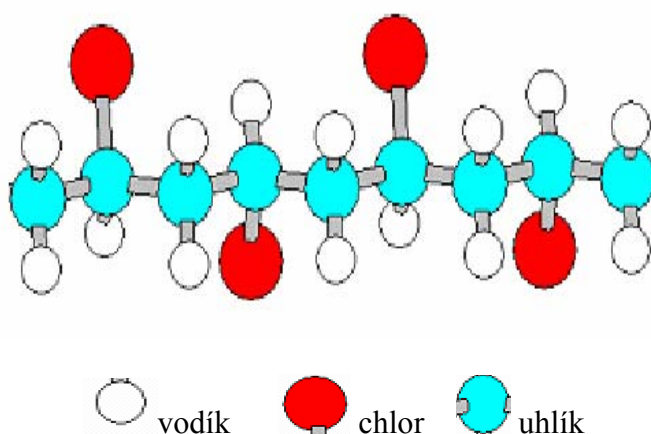
Mezi nejstarší připravené syntetické, termoplastické polymery se řadí polyvinylchlorid spolu s polystyrenem. Polystyren se začal vyrábět již před 2. světovou válkou, ale až v roce 1950 začíná rozvoj výroby. Polystyren patří k nejprozkoumanějším polymerům. Historie polyvinylchloridu začíná od roku 1835. V této době bylo zjištěno, že monomer polyvinylchloridu (vinylchlorid) přechází účinkem světla nebo ultrafialového záření na polymerní produkt ve formě amorfního prášku. Ale až kolem roku 1935 začalo praktické využití PVC. Od té doby se výroba PVC stále zdokonalovala a dnes PVC patří na přední místo ve světové produkci plastů.

Polyvinylchlorid je termoplastická hmota, bez zápachu a barvy o molekulové hmotnosti 30 000 – 150 000 [2]. Jeho struktura je zobrazena na obrázku 1 a 2.



Obr. 1 Opakující se konstituční jednotka řetězce PVC

Kde n je polymerační stupeň, jeho průměrná hodnota leží mezi 500 až 1500.



Obr. 2 Prostorové uspořádání řetězce PVC

PVC se připravuje radikálovou polymerací vinylchloridu, který je za normálních podmínek plyn (bod varu -14°C). Monomer vinylchlorid se při skladování musí stabilizovat inhibitorem (hydrochinonem), protože je hodně reaktivní. Tento monomer vyvolává rakovinu jater a ledvin, a proto je při výrobě a zpracování povolena maximální koncentrace v pracovním prostředí od 2 ppm do 5 ppm [3].

Způsoby polymerace

Polymerace vinylchloridu probíhá radikálovým mechanismem a provádí se především emulzním nebo suspenzním způsobem, ale v poslední době také blokovou polymerací [2].

1. Emulzní polymerace

Emulzní polymerace se týká ve vodě nerozpustných monomerů. Iniciátor je nerozpustný v monomeru, ale je rozpustný v disperzním prostředí, které tvoří obvykle voda. Polymerační emulzní systém je složitý a obsahuje tyto složky: disperzní prostředí (voda), monomer, iniciátor, emulgátor, pomocné látky. S vhodnými emulgátory je možno připravit vysokomolekulární latexy PVC s různou velikostí polymerních částic. Vysušením latexu se získá prášek, který tvoří se změkčovadly pasty vhodné pro výrobu koženek, hraček a jiného zboží.

2. Suspenzní polymerace

Při tomto druhu polymerace je monomer rozptýlen v kapalném, zpravidla vodném prostředí v podobě kapiček. Velikost těchto kapiček závisí na intenzitě míchání a viskozitě prostředí. Iniciátor je rozpustný v monomeru, přesněji v kapičkách monomeru, které jsou proti zpětnému slučování na svém povrchu opatřeny ochranným koloidem částečně rozpustným ve vodě, mezi nejčastěji používané koloidy patří např. želatina a PVAL. Koloidy zároveň zvyšují viskozitu prostředí. Voda se vlastní reakce nezúčastňuje, ale zajišťuje dokonalý odvod reakčního tepla. Zrna suspenzního polyvinylchloridu mají velikost až 150 mikrometrů a jsou pórovitá. PVC připravený suspenzní polymerací je čistší, snáze zpracovatelnější a má lepší elektroizolační vlastnosti než PVC získaný emulzní polymerací. Má stále větší uplatnění, používá se na výrobu fólií, které jsou nažloutlé, ale průhledné.

3. Blokovaná polymerace

Při této polymeraci je v reakční soustavě pouze monomer a iniciátor. Polymer je v této směsi nerozpustný – heterogenní polymerace PVC. Vzniká kaše polymeru s monomerem. Odvod reakčního tepla je v případě heterogenní polymerace snazší než u polymerace homogenní a reakční teplo se zde využívá k oddělení zbylého monomeru se směsí odpařením. Iniciátor v případě blokované polymerace musí být vždy rozpustný v monomeru. Polymer se vylučuje zpravidla ve formě vloček a přes kašovitou konzistenci se nakonec přemění v drobnou hmotu. Blokovanou polymerací se získá nejčistší PVC o vysoké sypné hustotě, velikost jeho zrn je 60 až 150 mikrometrů a jsou vysoce porézní. Používá se na výrobu desek a fólií.

1.1.1 Vlastnosti polyvinylchloridu

Polyvinylchlorid patří do skupiny termoplastických látek. Vyrábí se ve formě bílého prášku o molekulové váze 30 000 – 150 000. Makromolekuly PVC jsou zčásti rozvětvené.

Nejdůležitější veličinou charakterizující vlastnosti polyvinylchloridu je molekulová váha, která má rozhodující vliv na zpracovatelnost polymerů. V praxi můžeme stanovit průměrnou molekulovou váhu viskozimetrickou metodou. Protože polyvinylchlorid získáváme různými postupy, jeho řetězce mohou být více či méně rozvětvené a to způsobuje různou závislost viskozity na střední molekulové váze. Frakce s velmi rozvětvenými řetězci mají při stejné molekulové váze větší viskozitu než frakce s méně rozvětvenými řetězci. K charakterizaci střední molekulové hmotnosti se velmi často u PVC používá K-hodnota, která se získá měřením viskozity roztoku PVC.

Vlastnosti polyvinylchloridu jsou závislé na uspořádání chlóru v makromolekule. Příčinou tepelné nestálosti polymeru při teplotě blízké se k teplotě zpracování a při vysoké viskozitě taveniny je uspořádání chlóru. Velký obsah chlóru zajišťuje nehořlavost. Pokud zahřejeme PVC bez přídavku přísad na 140 – 180 °C zabarví se dohněda, neboť se začne odštěpovat chlorovodík a postupně se zhoršují mechanické vlastnosti. PVC se dále rozkládá také působením kyslíku a světla. Základním dějem tepelné degradace je dehydrochlorace tj. eliminační reakce za současněho vzniku dvojné vazby, odštěpuje se HCl a v řetězci polymeru vznikají polyenové sekvence absorbující záření ve viditelné oblasti. Při termooxidační degradaci kyslík napadá původní polymer i polyenové systémy z něho vznikající. V tepelně namáhaném PVC za přítomnosti kyslíku se našli různé

kyslíkaté skupiny (OH, CO, COOH). Tato degradace zapříčiňuje snížení relativní molekulové hmotnosti polymeru. Tepelná a světelná stabilita výrobků z PVC se zajistí přidávkou stabilizátorů do polymeru. Stabilizátory buď zabraňují odštěpování chlorovodíku nebo vážou odštěpovaný HCl a zároveň potlačují vliv kyslíku a světla na degradaci tohoto polymeru. PVC má dobrou fotooxidační stabilitu, po odštěpení malého množství HCl vzniká na povrchu polyenová struska, která působí jako fotostabilizátor. Nevýhodou PVC je uvolnění HCl při působení žáru, což způsobuje korozi nákladných přístrojů a zařízení v budovách [4].

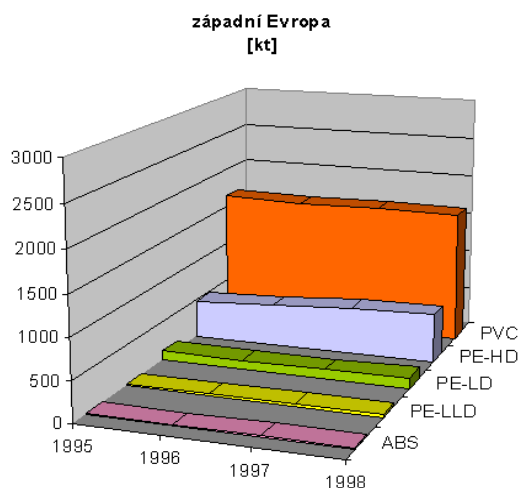
Nesnášenlivost polyvinylchloridu s nepolárními rozpouštědly např. benzínem, olejem atd. vyvolává silný dipólový moment, který je způsoben pevnými vazebnými silami chlóru. PVC se rozpouští v polárních rozpouštědlech jako je např. aceton, cyklohexan, chloroform, atd., dále botná v esterech. Polarita řetězce PVC zajišťuje jeho dobrou snášenlivost se změkčovadlem. Změkčovadlo zvětšuje vzdálenost mezi jednotlivými polymerními řetězci a umožňuje tak jejich dostatečnou pohyblivost [5, 6].

1.1.2 Použití polyvinylchloridu

Polyvinylchlorid má velmi široké uplatnění.

Tvrký PVC (to znamená, že obsahuje velmi malé množství změkčovadla) se používá jako konstrukční materiál a to zejména ve stavebnictví. Tento typ PVC se zpracovává vytlačněním na trubky, profily jako např. okenní rámy, okapové žlaby [2,4]. Níže jsou popsány některé výrobky z tohoto typu PVC.

Gumárenský a plastikářský informační server Gapis vypracoval podle odborné literatury stručný přehled zaměřený na plastové rozvody medií a snažil se ukázat situaci a trendy v uplatnění plastových trubek z hlediska trhu, tedy skutečné praktické využití jednotlivých plastových materiálů pro trubky. Souhrnné statistické údaje z oblasti plastových trubek, tvarovek a hadic za léta 1995 až 1999 v západní Evropě poskytuje obrázek 3, zpracován podle přehledů spotřeby plastů publikovaných pravidelně v Modern Plastics Intern [7].



Obr. 3 Množství plastů pro trubky

Společnost ALIACHEM a.s., odštěpný závod FATRA se sídlem v Napajedlích je výrobcem fólií a desek (DUROPLAST) z neměkčeného PVC. Příklad použití těchto fólií a desek je na obrázku 4 a 5 [8].



Obr. 4 Ukázka neměkčených fólií



Obr. 5 Ukázka neměkčených desek (DUROPLAST)

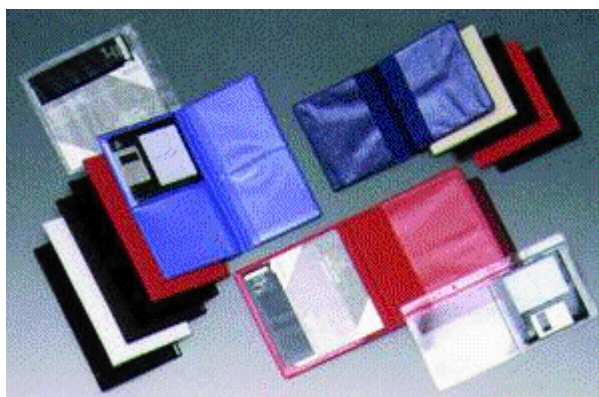
Měkčený PVC (obsahuje větší množství změkčovadel tj. 30 až 70 hmotnostních dílů), se používá ve stavebním průmyslu na výrobu měkčených fólií, ubrusů, koženek a podlahovin, izolace elektrických vodičů, tapet, hraček, těsnění a rukavic [4,6]. Níže jsou vypsány některé firmy zabývající se výrobou předmětů z měkčeného PVC.

Např. firma Mateiciuc a.s. se sídlem v Odře vyrábí hadice pro tlakové rozvody. Ukázka vyrobených hadic je na Obr.6.



Obr. 6 Hadice z měkčeného PVC

Výrobní družstvo invalidů OBZOR se sídlem v Praze je tradiční partner v oblasti zpracování měkčeného PVC, plexiskla a novoduru. Na obr. 7 je sortiment výrobků z PVC a novoduru.



Obr. 7 Ukázka obalů z PVC [9]

1.2 Směsi polyvinylchloridu

1.2.1 Suroviny pro přípravu polyvinylchloridových směsí

Výrobky z PVC obsahují i jiné suroviny (stabilizátor, mazivo, změkčovaadlo, pigmenty a plnivo), které musí být dokonale smíchané. Podle požadovaných vlastností jsou tyto suroviny vždy v určitém poměru, ovlivňují nejen přípravu, ale i technologii zpracování.

Polyvinylchlorid

Pro výrobu směsí PVC se používá emulzní i suspenzní polyvinylchlorid. Dneska se však emulzní typ PVC nahrazuje suspenzním, protože výrobky z tohoto typu polymeru méně absorbují vodu, mají lepší elektrické vlastnosti a mohou být i průhledné. PVC s vyšší hodnotou K (75 – 85) se používá na měkčené výrobky. Důvodem tohoto výběru je, že bez přídavku změkčovadel se musí PVC zpracovávat při vyšších teplotách a to by v případě vyšších molekulových hmotností narušilo jeho tepelnou stabilitu. PVC s nižší hodnotou K (55–65) má lepší tokové vlastnosti při nižších teplotách zpracování i bez přídavku změkčovadel, a proto se používá na tvrdé, neměkčené polotovary.

Emulzní polymerací vznikají dutá, kulovitá zrna, která tvoří shluky velikosti až 50 mikrometrů. Zrna připravená suspenzní polymerací mají velikost 150 mikrometrů a jsou pórovitá. Výrobky připravené emulzní polymerací jsou nažloutlé a neprůhledné, protože obsahují zbytky emulgátorů. Naopak výrobky vyrobené suspenzní polymerací jsou nažloutlé, ale transparentní [10].

Změkčovadla

Změkčovadla v PVC ovlivňují prakticky všechny významné vlastnosti výrobku např. fyzikálně mechanické hodnoty (zvyšují flexibilitu, zlepšují mrazuvzdornost a tvarovatelnost, snižují teplotu skelného přechodu apod.). Podle poměru změkčovadla k polymeru může být konečný výrobek tvrdý, nebo až kaučukovitý. Přídavkem malého množství změkčovadla, určené pro přípravu tvrdých výrobků, se zhoršuje chemická odolnost (vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým chemikáliím), výrobek je křehčí i za normální teploty.

Na změkčovadla se kladou tyto požadavky [10].

1. snášitelnost s polymerem a jinými změkčovadly
2. vysoký měkčící účinek v širokém rozmezí teplot
3. nepatrná těkavost, odolnost k migraci
4. fyziologická nezávadnost

5. dobré elektrické vlastnosti, nehořlavost a estetická nezávadnost

Princip působení změkčovadel spočívá ve zvýšení pohyblivosti makromolekul při běžné teplotě, jinými slovy řečeno, úlohou změkčovadel je snížit přitažlivé síly mezi jednotlivými molekulami [6].

Změkčovadla se rozdělují do dvou základních skupin:

1. *Primární změkčovadla* - změkčovadla snášející se s polymerem, která ho tedy rozpouštějí. Při teplotě 25°C vlivem difúze změkčovadla mezi jednotlivé řetězce PVC botná. Při vyšších teplotách nastává rozpouštění. Po ochlazení vzniká gel. Mezi primární změkčovadla patří estery kyseliny ftalové (tributylftalát, dibutylftalát, dioktylftalát) a fosforečné (trichlóretylenfosfát, trikrezylfosfát)
2. *Sekundární změkčovadla* – změkčovadla, která se nesnášejí s polymerem a polymer nerozpouští, proto se sekundární změkčovadla používají pouze v kombinaci s primárními změkčovadly. Do sekundárních změkčovadel řadíme estery alifatických kyselin s alifatickými alkoholy anebo alkylestery kyseliny fosforečné např. trioktylfosfát atd.

Stabilizátory

Aby se zabránilo destrukčnímu účinku PVC působením světla a tepla musíme polymer stabilizovat [10]. Na použití stabilizátorů má vliv cena, dostupnost a vlastnosti stabilizátorů. Stabilizátory PVC můžeme definovat jako činidla, které jsou schopné oddálit nebo zpomalit průběh degradačních procesů [6].

Stabilizátory se rozdělují do dvou základních skupin:

1. kovové stabilizátory (primární)
2. organické stabilizátory (sekundární)

Z primárních stabilizátorů se používají především olovnaté sloučeniny, soli organických kyselin a dvojmocných kovů Ba, Cd, Zn, Ca, organociničité a antimonité sloučeniny.

Ze sekundárních stabilizátorů se používají dusíkaté sloučeniny – difenylthiomočovina [11], estery kyseliny β -aminokrotonové a deriváty močoviny, které se používají výhradně v kombinaci s primárními stabilizátory, dále pak epoxidické sloučeniny, fenolové antioxidanty a polyoly [6].

Vedle těchto primárních stabilizátorů se používají i pomocné stabilizátory tzv. ko-stabilizátory např. organické fosfity (trialkylfenylfosfit), epoxidované butylestery sojových mastných kyselin nebo epoxidovaný sojový olej.

S cílem omezit, případně eliminovat používání stabilizátorů s obsahem těžkých kovů zejména olova, jsou hledány nové stabilizační systémy na bázi ekologicky přijatelných sloučenin. Legislativní změny v posledních letech vedly k celkovému nahrazení kadmennatých stabilizátorů v západní Evropě a mnoho dalších oblastí tento krok následovalo. Důsledkem je že hlavním krokem byl ve vývoji barya / zinku a vápníku / zinková kapalina se stabilizuje nejen v rámci jejich tepelné stabilizace a přizpůsobivost ale také vzhledem ke zdraví a bezpečí na pracovišti.

Požadavky na stabilizátory jsou následující [10]:

1. Nesmí mít negativní dopad na fyzikální vlastnosti PVC směsí.
2. Vodou se nesmí vyluhovat a musí být stále při extrakci olejem a tuky.
3. Nesmí vykvétat a vypocovat se.
4. Nesmí být jedovaté a nesmí zapáchat při použití PVC v potravinářském průmyslu.

Plniva

Plniva se podstatně liší od vlastností polymerní matrice svojí strukturou, složením, chemickým charakterem a fyzikálními vlastnostmi. Rozdělují se na anorganické a organické:

- a) Mezi anorganické se řadí např. kaolín, mletý vápenec, rozemletý křemen, síran barnatý.
- b) K organickým patří např. bavlněná vlákna, dřevěný a kožený prach.

Hlavní funkcí plniva je ekonomická funkce. U PVC je hlavním důvodem přidávání plniva snížení ceny výrobku, ale i zlepšení odolnosti proti oděru a elektrických vlastností. Pro měkčené PVC je nejvýhodnější plnivo s malou absorpcí změkčovadel např. těživec (tj. baryt), přírodní uhličitany vápenaté (např. křída) a kaolín. Požadavky na plniva jsou následující [6] a [10]:

- 1) Nesmějí by být vyluhovatelné vodou ani jiným rozpouštědlem.
- 2) Nesmí způsobovat ani katalyzovat degradaci polymeru.
- 3) Musí dobře dispergovat v polymerní matrici s minimální absorpcí změkčovadla.

1.2.2 Příprava polyvinylchloridových směsí

Základní surovinou pro přípravu směsí je práškový PVC. Dopravuje se v cisternách nebo v papírových pytlích. Důležité je skladování této suroviny, prostor pro skladování musí být suchý a čistý, aby nedošlo k znečištění nebo navlhnutí prášku. Kdyby se zvlhlý prášek polyvinylchloridu zahřál nad teplotu zpracování proběhla by rychlá hydrolýza za vzniku nežádoucích produktů [6]. Prášek může obsahovat maximálně 1 % vlhkosti. Další surovinou pro výrobu směsí jsou změkčovadla. Změkčovadla se dopravují v kovových sudech nebo cisternách.

Důležitým krokem v přípravě PVC směsí je předběžné smíchání. Podmínky při kterých se jednotlivé součásti směsí smíchají určuje teplota, kdy např. v ramenovém míchacím stroji můžeme smíchat za obvyčejné teploty PVC, změkčovadla a pigmenty, ale tato směs se musí nechat před zpracováním dlouho uležet (8 – 16 hodin). Jindy se směs při míchání ohřívá na cca 60 °C a tak se zkrátí doba uložení směsí. Dalším způsobem se směs zahřívá přímo v míchacím stroji na 130 – 150 °C, při této teplotě probíhá zároveň i částečná želatinace. Tuto směs můžeme okamžitě zpracovat na míchacím a ohřívacím dvouválci. Zahříváním se zlepšuje a urychluje působení změkčovadla na polyvinylchlorid, urychlí se i zpracování.

Neměkčené směsí PVC se plastikují a měkčené se želatinují. Plastikace je děj, při kterém se směs polyvinylchloridu přechodně převede teplem a tlakem do plastického stavu. Působení obou veličin nemusí být součastné. Ohřev směsí může probíhat bez tlaku a teprve přetlačením se dosáhne dokonalého výrobku. Solvatace (želatinace) je postup, při kterém se PVC a změkčovadla (30-70 hmotnostních dílů na 100 dílů PVC) působením tepla převedou do homogenního stavu. Tyto děje se provádějí na dvouválcích nebo hnětičích. Z nich získaný materiál se postupně seřezává a vede do tvářecího stroje. Pokud se používají vytlačovací stroje musí se vyrobit granule. V tomto případě se z dvouválce vyřezávají pásy, které se vedou do granulovacího zařízení. Moderní variantou používající ke zpracování PVC směsí jsou tzv. rychlomíchací stroje, které poskytují výsledný produkt ve formě hrubozrnného prášku, kterým se pak plní zásobovače vytlačovacích strojů. Ve vytlačovacích strojích se materiál dostatečně ztvární, nedochází k přemísťování částic jako ve zpracovávané hmotě. Naopak při dloužení může výrobek zaujmout jen určitý tvar, protože přemísťování částic je omezeno vlastnostmi materiálu. Polyvinylchlorid můžeme tvářet několika způsoby: válcováním, lisováním, vstřikováním a vytlačováním. Válcování je děj, při kterém se vyrábějí desky nebo fólie Lisováním můžeme zase získat desky a

bloky. Vstřikováním a vytlačováním se vyrábí široký sortiment výrobků, kdy v případě PVC se vstřikování používá např. při hromadné výrobě složitých předmětů a vytlačováním získáváme např. trubky, profily, tyče, desky a fólie.

1.3 ZMĚKČOVADLA PRO PVC

Přidáním změkčovacla do PVC v různých poměrech, ovlivňujeme významné vlastnosti výrobků (sníží se teplota skelného přechodu, zhorší se pevnost v tahu, na druhé straně se zlepši flexibilita, ohebnost, zpracovatelnost a tokové vlastnosti). PVC má vynikající kompatibilitu se změkčovadlem. Vývoj změkčovadel ovlivňuje rozvoj a použití PVC. Na změkčovadla se uplatňují různé požadavky, avšak tyto požadavky nejsou jsou často dosažitelné jediným typem změkčovacla např. snaha omezit úbytek změkčovacla z PVC fólií vede k použití vysokomolekulárních změkčovadel, které mají však horší mrazuvzdornost. Neexistuje univerzální změkčovadlo. Malým přídatkem změkčovacla do polymeru se může zlepšit zpracovatelnost. Toto podmiňuje přidání dalších přísad se specifickým záměrem k přeměně vlastností výrobku.

Nejlepší měkkící účinnost má změkčovadlo, které obsahuje polární i nepolární skupiny, čímž se zajistí zachycení změkčovacla v polymerní matici a snížení přitažlivé síly mezi jednotlivými makromolekulami. Zvětšením vzdálenosti mezi řetězci makromolekul zaniká působení vedlejších sekundárních vazeb, a takto uvolněné makromolekuly mohou částečně, v určitých segmentech, vykonávat tepelný pohyb a tudíž přechází ze sklovitého stavu do stavu elastického. Vzájemné zvětšení vzdáleností makromolekul přídatkem změkčovacla nastává tím, že změkčovadlo, které i když je snášitelné s polymerem, je vlastně jeho rozpouštědlo a vniká mezi makromolekuly a solvuje je. Většina změkčovadel má stejnou základní strukturu, ale účinnost a schopnost splnit požadavky pro různé aplikace určuje jejich polární povaha.

Více polární změkčovadlo může být účinnější a zajišťuje dobrou zpracovatelnost. Méně polární a více lineární molekuly změkčovacla vykazují lepší výkon při extrémně vysokých teplotách.

Existují dva způsoby jak změkčit polymer.

První způsob je nazýván *vnitřní měkčení*, neboli změkčení pomocí chemických modifikací polymeru nebo monomeru. Pro tuto modifikaci PVC se používají např. chlоровaný PE, kopolymer etylénu s vinylacetátem, nitrilové kaučuky. Princip účinku

spočívá v včlenění změkčující složky do matrice polymeru tak, aby se nezhoršila tepelná odolnost základního polymeru. Z tohoto důvodu látka sloužící ke změkčení nesmí překročit svou tzv. maximální koncentraci. Jinými slovy vnitřní změkčení znamená kopolymeraci s takovým monomerem, který poruší pravidelnost polymerního řetězce, čímž se zvýší pohyblivost makromolekul a sníží se teplota skelného přechodu.

Druhým možným způsobem je *vnější (externí) měkčení*, to jest přidavek vhodného změkčujícího činidla. Externí cesta je běžnější z důvodu nižších cenových nákladů a taky tento způsob dovoluje větší stupeň volnosti ve výběru látek pro výrobní sortiment. Na druhou stranu velkou výhodou interního typu změkčovadla je skutečnost, že takto připravené polymery jsou odolné proti působení extrakčních činidel [12,6].

Úbytek změkčovadel ze změkčeného PVC

Teoreticky by mělo být změkčovadlo absolutně neprchavé, ale v praxi se musíme smířit s kompromisem. Prchavost přímo souvisí s teplotou varu. Podle Buttreyby by změkčovadlo mělo mít minimální teplotu varu 250 °C. Změkčovadlo ve směsi s polymerem zachovává svoji účinnost při různých podmínkách aplikace. Změna životního účinku změkčovadla souvisí většinou s fyzikálními procesy, ale v některých případech je třeba brát v úvahu vlivy chemické přeměny změkčovadla. Úbytek změkčovadla může být způsoben:

1. extrakcí, přičemž změkčovadlo difunduje z povrchu plastu do okolního média, které je ve styku s tímto povrchem
2. migrací z objemu základní směsi, přičemž změkčovadlo difunduje do tuhé látky, která je ve styku s povrchem měkčeného plastu
3. prcháním změkčovadla, přičemž změkčovadlo difunduje nejprve na povrch výrobku, a potom se odpařuje do okolní atmosféry

Uvedenými procesy se snižuje koncentrace změkčovadla v systému, a tím se mění vlastnosti měkčených výrobků z polymeru [11].

T. Kovačic a Ž. Mrkli studovali vliv počáteční koncentrace změkčovadel a teploty na rychlost úbytku změkčovadel z měkčených PVC fólií. Bylo zjištěno, že rychlost úbytku se zpravidla zvyšuje s rostoucí počáteční koncentrací změkčovadel. Vliv teploty na úbytek změkčovadel je mnohem větší než vliv počáteční koncentrace změkčovadla. Ztráta změkčovadel z PVC vzorků může být srovnatelná s těkavostí čistých změkčovadel, které

jsou následující: ESO (epoxidový sójový olej) < DINP (diisononylftalát) < Reofos (isopropylfenylfosfát) < DOP (dioktylftalát) < BBP (benzylbutylftalát) < DOA (dioktyladipát). Je zajímavé uvést velmi malé hmotnostní ztráty z PVC fólií u epoxidového sójového oleje, které jsou následující: 0,01 hmotnostních % při 120 °C a 0,25 hmotnostních % při 150 °C. Hodnota rychlostní konstanty odpařování změkčovadel z PVC fólií se snižuje následujícím způsobem: PVC/DOA > PVC/BBP > PVC/DOP >> PVC/DINP > PVC/Reofos > PVC/ESO [13].

Další zajímavá studie byla provedena na Floridě, kde byly studovány čtyři druhy změkčovadel ve fóliích o různé tloušťce a jejich možné použití na venkovní aplikace. Použité změkčovadla byla následující: dva vysoce větvené ftaláty - diisodecylftalát (DIDP) a diisononylftalát (DINP), méně větvený ftalát - dioktylftalát (DOP) a lineární ftalát – heptylnonylundecylftalát. Fólie o tloušťkách 4, 10 a 20 milimetrů obsahující 50 phr změkčovadla (dílů na sto dílů polymeru) a UV absorbenty byly vystaveny povětrnostnímu zkoumání. Tato studie prokázala výhody používání méně větvených změkčovadel na venkovní aplikace, neboť DIDP a DINP změkčovadla úplně zhnědla po 24 měsících, zatímco heptylnonylundecylftalát a DOP nevykazovaly žádné známky zhnědnutí ani po 36 měsících.

Další pozoruhodnou studii na Floridě prováděli Darby a Graham, kdy hledali dvě nejvhodnější změkčovadla pro venkovní aplikace, aniž by bylo nutno použít UV absorbér v PVC směsi. První změkčovadlo, které testovali byl DOP a druhé změkčovadlo bylo tvořeno z 90ti % DOP a 10ti % 2-ethylhexyldifenylfosfátem. U DOP se zjistilo, že fólie o tloušťce 4mm obsahující 20 phr změkčovadla měly životnost 13 měsíců, při použití koncentrace 35 phr se životnost zvýšila na 23 měsíců, při koncentraci 50 phr klesla na 15 měsíců a dokonce při 70 phr byla životnost 11 měsíců. Na druhé straně fosfátové změkčovadlo podstatně zvyšovalo životnost. Při nízké koncentraci změkčovadla, kdy fólie byla relativně tuhá, narůstala životnost přidáním 9 až 15 % fosfátového změkčovadla. Měkké a flexibilní fólie při obsahu 50 až 70 phr změkčovadla vykazovaly vysoký nárůst životnosti. Nakonec byla stanovena optimální koncentrace fosfátového změkčovadla na 10 až 15 procent v celkovém podílu změkčovadla.

1.3.1 Fosfátová změkčovadla

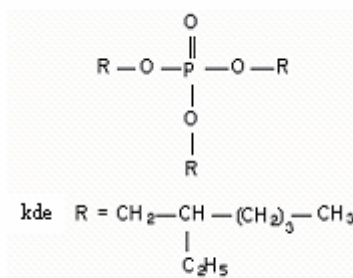
Estery kyseliny fosforečné se používají na měkčení PVC a kopolymery vinylchloridu. Aplikují se v extrémně náročných výrobcích z PVC např. na dopravní pásy atd. [61].

Výhoda fosfátových změkčovadel vůči ftalátovým změkčovadlům spočívá v možnosti jejich použití jako retardérů hoření. Ohnivzdornost samotného PVC ve srovnání s jinými polymerními materiály je velmi dobrá, protože PVC obsahuje halogen. Přídavkem změkčovadla se ohnivzdornost podstatně sníží, a proto je zapotřebí v náročných aplikacích zlepšit tuto vlastnost.

Přehled nejvíce používaných fosfátových změkčovadel:

Tri(2-ethylhexyl)fosfát (TEHP)

Tri(2-ethylhexyl)fosfát je nehořlavá, bezbarvá kapalina s nízkou rozpustností ve vodě a velmi nízkou tenzí par. TEHP má dobrou kompatibilitu s PVC, dodává výrobku dobrou ohebnost i za nízké teploty a působí jako retarder hoření. Chemická struktura tri(2-ethylhexyl)fosfátu je zobrazena na obrázku 8 a v tabulce 1 jsou uvedeny základní vlastnosti tri(2-ethylhexyl)fosfátu [15].



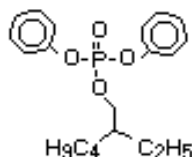
Obr.8 Chemická struktura tri(2-ethylhexyl)fosfátu

Tabulka 1: Fyzikální a chemické vlastnosti tri(2-ethylhexyl)fosfátu

M_r	Teplota varu (°C)	Teplota tání (°C)	Teplota tuhnutí (°C)	Teplota hoření (°C)
434,64	220	-74	-70	190 - 195

2-ethylhexyldifenylfosfát (Santicizer 141)

Tato látka je znamenitý retardér hoření a změkčovadlo pro většinu polymerů, včetně PVC a jeho kopolymerů, nitrocelulózy, ethylcelulózy, polymethylmetakrylátu a polystyrenu. Jeho struktura je znázorněna na obrázku 9.



Obr. 9 Chemická struktura 2-ethylhexyldifenylfosfátu

Díky jeho efektivnosti a výborným vlastnostem za nízkých teplot se běžně používá pro přípravu vinylových vrstev, nátěrových hmot, plastisolů, lepidel, obalových materiálů a dopravních pásů. Má znamenitou solvataci. Hotové výrobky mají dobré vlastnosti, mezi které lze zařadit retardaci hoření, nízkou hustotu kouře, ohebnost při nízkých teplotách, odolnost proti oděru, odolnost vůči olejům a tukům, stálost na světle, odolnost proti povětrnostním vlivům a dobrou svařitelnost.

Používá se na výrobu průhledných či zabarvených fólií, které mají přísné požadavky na odolnosti proti hoření. Značné zlepšení vlastností fólií jako např. odolnosti degradaci na světle, vůči počasí a bakteriím dosáhneme smícháním 10 až 15 % 2-ethylhexyldifenylfosfátu s ftalátem. Ve srovnání s trikresylfosfátem a kresyldifenylfosfátem, se z 2-ethylhexyldifenylfosfátu připraví plastisol s nižší počáteční viskozitou, lepší plastičností a skladovatelností. Tyto vlastnosti se většinou využívají u PMMA past, nitrocelulóзовých nátěrových hmot a barev. V tabulce 2 jsou uvedeny typické vlastnosti 2-ethylhexyldifenylfosfátu. Nerozpouští se ve vodě, při 25°C se ve vodě rozpustí 0,003% 2-ethylhexyldifenylfosfátu, ale rozpouští se ve většině organických rozpouštědlech.

Tabulka 2: Typické vlastnosti 2-ethylhexyldifenylfosfátu

M_r	Teplota varu (°C)	Teplota tání (°C)	Teplota tuhnutí (°C)	Teplota krystalizace (°C)	Teplota hoření (°C)

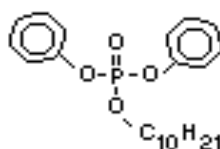
362,4	245	-74	< -54	< -60	238
-------	-----	-----	-------	-------	-----

Isodecyldifenylfosfát (Reofos)

Patří mezi změkčovadla, která udělují polyvinylchloridu ohebnost i za nízkých teplot téměř stejně jako dioktylfthalát. Jeho struktura je zobrazena na obrázku 10.

Výhody tohoto změkčovadla jsou:

- dobrý retardér hoření
- nízká produkce kouře
- snadná zpracovatelnost
- nízká těkavost



Obr. 10 Chemická struktura isodecyldifenylfosfátu

Isodecyldifenylfosfát je vysoce efektivní fosfátové změkčovadlo poskytující ekonomické samozhášivé vlastnosti. Jeho použití je především u výrobků, kde je nejdůležitější bezpečnost např. v čalouněném nábytku a kabelovou izolaci. Vyrábí se z něho pseudoplastické PVC plastisoly, které mají neobyčejně stálou viskozitu. Isodecyldifenylfosfát může nahradit část DOP ve výrobku a tím se zvýší ohnivzdornost tohoto výrobku, zatímco vlastnosti zůstaly nezměněny.

Díky jeho nízké těkavosti a v případě jeho použití v PVC směsi poskytující ohnivzdornost a ohebnost za nízkých teplot se doporučuje pro výrobu hadic, kdy k výše uvedeným vlastnostem musí ještě přibýt odolnost vůči stárnutí za vysokých teplot. Je dokonale slučitelný s přírodním a syntetickým kaučukem, kde zlepšuje ohnivzdornost pryže. Je vynikající změkčovadlo pro nitrocelulózu a chlорованé kaučukové laky. Také je vysoce kompatibilní s akrylátovými pryskyřicemi. Další vlastnosti isodecyldifenylfosfátu jsou v tabulce 3.

Tabulka 3: Typické vlastnosti isodecyldifenylfosfátu

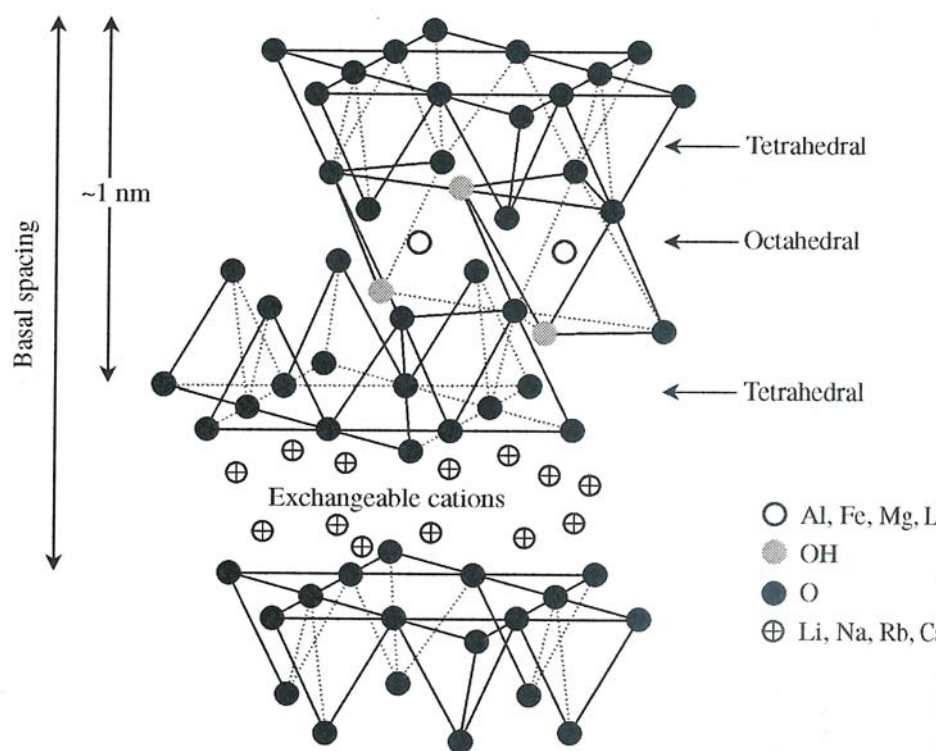
M_r	Teplota varu (°C)	Teplota tání (°C)	Teplota tuhnutí (°C)	Teplota krystalizace (°C)	Teplota hoření (°C)
390,5	245	-74	< -50	< -60	260

Isodecyldifenylfosfát se rozpouští ve většině organických rozpouštědel. Ve vodě se jej při 25 °C rozpustí méně než 0,003 %[12,13].

V současné době např. společnost Great Lakes vyrábí speciální změkčovadla s požadavky na vysokou kvalitu a vlastnosti používané pro PVC a jiné polymerní materiály. Mezi zástupce těchto změkčovadel patří např. Reofos a Kronitex. Reofos je chemicky isopropylfenylfosfát. Kronitex je triarylfosfátový ester (jinými slovy ester kyseliny fosforečné s aromatickým alkoholem), kdy jako alkohol se může použít fenol nebo krezol, tedy např. to může být trikresylfosfát, kresyldifenylfosfát nebo trixylylfosfát [14].

1.4 MONTMORILLONIT

Název montmorillonit je odvozen od jména města Montmorillonite ve Francii, kde byl nalezen. V přírodě se vyskytuje v bentonitu. Montmorillonit je jedním z nejpoužívanějších jílových nanoplniv. Jíl je definován jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení nebo vypálení. Součástí jílu jsou především fylosilikáty tj. silikáty s vrstevnatou strukturou. Montmorillonit patří do skupiny planárních fylosilikátů, které můžeme definovat jako fylosilikáty obsahující spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů, které jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny vodíkovými vazbami, skupinami kationů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationy. Prostor mezi dvěma vrstvami se nazývá mezivrství.

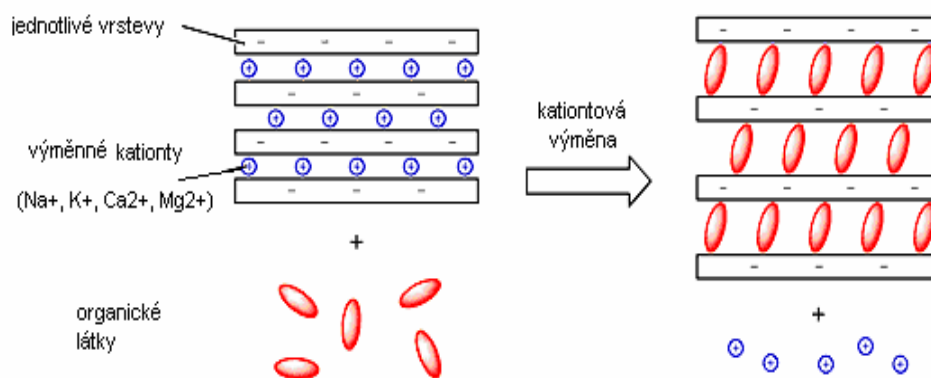


Obr. 11: Teoretická struktura montmorillonitu

Montmorillonit je složitý hlinitokřemičitan ze skupiny smektitů. Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. Jeho struktura je složena z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratované kationy (Obr.11). Jde o spojení jedné oktaedrické sítě $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ a dvou tetraedrických sítí SiO_2 .

Toto spojení se periodicky opakuje. Mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty prvků první a druhé periodické soustavy prvků. Tloušťka jednotlivých vrstev je 1 nm a délka od 100 nm do několika mikrometrů [18].

Díky dobrým vlastnostem se montmorillonit používá na přípravu nanokompozitů typu polymer/jíl. Mezi jeho důležité vlastnosti náleží schopnost vázat nebo uvolňovat vodu a vyměňovat kationty z mezivrstev (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) za kationty těžkých kovů, respektive za kladně nabitě ionty organických látek (Obr. 12). Tuto iontovou výměnu umožňuje přebytek záporného náboje v mezivrstevní. Kladné ionty jsou snadno hydratované, obrovské množství vody nebo polární molekuly mohou vstoupit a roztahovat mezivrstevní prostor do kompletního odlupování na jednotlivé vrstvy. Tomuto ději se říká interkalace. Interkalací získáme zvýšení měrného povrchu a porézní struktury montmorillonitu. Do mezivrstevního prostoru můžeme interkalovat kationty kvartérních amoniových nebo kvartérních fosfoniových solí. Většina polymerů je nepolární a proto organická modifikace montmorillonitu je důležitým krokem k přípravě nanokompozitů typu polymer/jíl. Modifikovaný montmorillonit je kompatibilnější s polymerem.



Obr. č.12: Schéma ion-výměnné interkalace [19]

V závislosti na složkách (vrstevnatý silikát, organický kation, polymerní matrice) a podmínkách přípravy vznikají tři typy kompozitů obsahující nanoplňivo:

- a) Tradiční mikrokompozit – částice MMT jsou rozptýleny v polymerní matrici se zachovanými agregáty (o velikosti μm), které působí jako mikročásticové plnivo.

- b) Interkalované nanokompozity – natažené polymerní řetězce jsou interkalovány mezi vrstvy. Získá se pravidelně uspořádaná struktura střídajících se polymerních a anorganických vrstev.
- c) Exfoliované nanokompozity – silikátové vrstvy jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matici.

Nanokompozity jsou nové materiály intenzivního výzkumu. Nanokompozitní materiál je složen z více složek, které se navzájem doplňují a společně vytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu.

Polymerní nanokompozity ve srovnání s běžnými kompozity vykazují více interakcí mezi plnivem a polymerní maticí, a proto nanokompozitní materiály mají pozoruhodné zlepšení vlastností mechanických, bariérových a termických.

Polymerní nanokompozity ve srovnání s tradičními kompozity vykazují následující vlastnosti:

- Nízkou hmotnost
- Vysokou pevnost
- Vysokou trvanlivost
- Ohnivzdornost - zlepšení odolnosti proti žáru
- Vysokou tuhost
- Vyšší teplotní stabilitu
- Nižší propustnost pro plyny např. O₂, vodní páru, He, CO₂
- Vzrůst rychlosti biologického rozkladu polymerů [20].

V přípravě nanokompozitů typu polymer jííl hraje důležitou roli rozptýlení jííl do polymerní matrice.

Příprava nanokompozitů:

1. Exfoliace – adsorpce

Tato metoda je založena na použití rozpouštědla, ve kterém je rozpustný polymer a jednotlivé vrstvy silikátu jsou v něm dispergovány. Příkladem může být emulzní polymerace, kdy je nejprve montmorillonit exfoliován ve vodě a poté probíhá polymerace. Po koagulaci a vysušení latexu byly získány interkalované struktury.

2. „In situ“ interkalační polymerace:

Při tomto způsobu polymerace je neupravené nebo organicky upravené nanoplňivo nejprve nabotnáno kapalným monomerem a poté polymer vzniká mezi jednotlivými destičkami. Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difusí iniciátoru nebo fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny. Tento způsob přípravy polymerních nanokompozitů se používá např. pro PA a reaktoplasty (epoxidy).

3. Interkalace v tavenině:

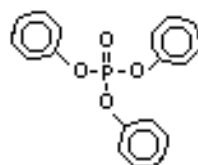
Poslední způsob přípravy polymerních nanokompozitů spočívá v míchání nanoplňiva s roztavenou polymerní matricí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí, polymer může vniknout do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu.

1.4.1 Interkalační činidla na bázi fosfátů

Trifenylfosfát (TPP)

Trifenylfosfát se používá pro mnoho polymerů včetně ABS. Jeho struktura je znázorněna na obrázku 13.

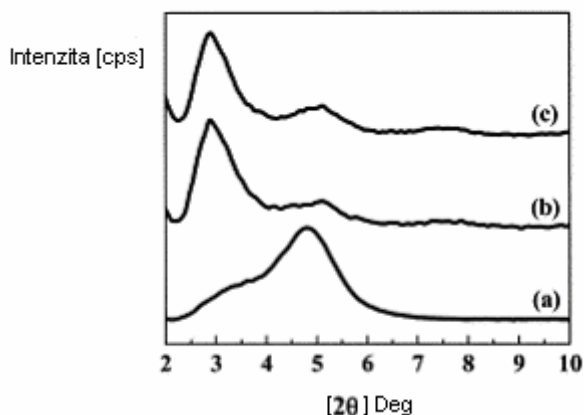
Studii účinku TPP na tepelnou stabilitu ABS se zabývali Jinhwan K., Kyonghe L. a kolektiv. V této studii byl použit TPP jako ko-interkalační činidlo pro Cloisite®30B a pak takto upravený jíl byl použit k přípravě předsměsi v epoxidové pryskyřici se síťovacím silanovým činidlem. Tato předsměs byla poté smíchávána s ABS terpolymerem.



Obr. 13: Chemická struktura trifenylfosfátu

Nejprve autoři studovali pomocí difrakce rentgenového záření rozdíly ve struktuře tří různých směsí (graf č. 1), a to: Cloisitu 30B, Cloisitu 30B ko-interkalovaného TPP a Cloisitu 30B ko-interkalovaného TPP se silanem. V grafu č. 1 můžeme pozorovat, že Cloisit 30B má maximum prvního píku při $2\theta = 4,9^\circ$, zatímco pro směs Cloisite 30B a TPP je toto maximum posunuto do oblasti nižších úhlů, což indikuje, že proběhla interkalace TPP mezi jednotlivé vrstvy komerčně upraveného MMT. Tato maximální hodnota píku je

stejná se směsí obsahující Cloisite 30B ko-interkalovaný TPP se silanem, tudíž jejich mezivrstevná vzdálenost je stejná.

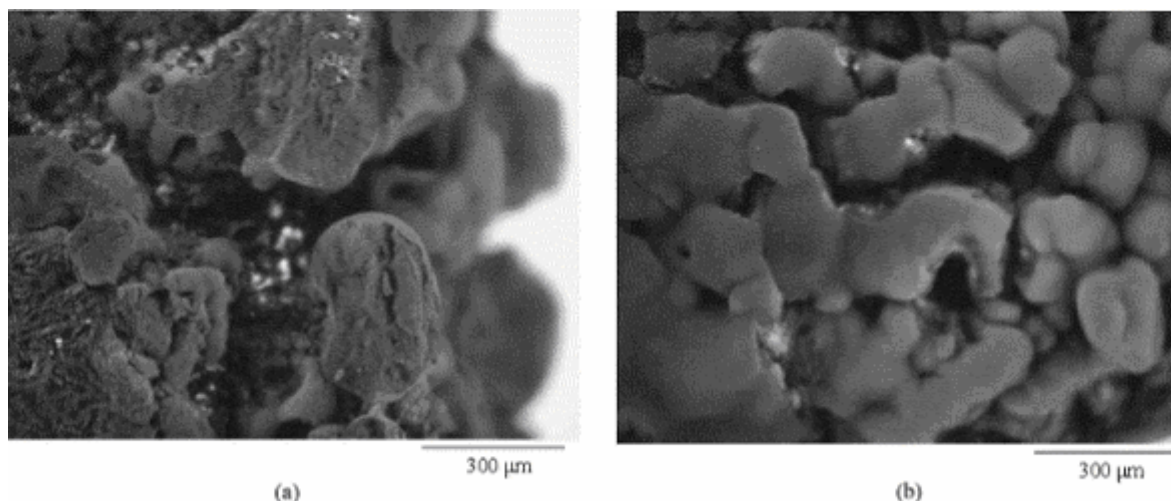


Graf č. 1 Rentgenová difrakce prováděná při 110 °C, kde křivka (a) je Cloisitu 30B, křivka (b) je Cloisitu 30B ko-interkalovaného TPP a křivka (c) je Cloisitu 30B ko-interkalovaného TPP se silanem.

Použití trifenyolfosfátu jako retardéru hoření má jednu nevýhodu a to je, že jeho teplota odpařování je nižší než teplota zpracování ABS. Za účelem překonání tohoto problému bylo studováno použití TPP s jinými polymery např. s polymethylmetakylátem nebo polystyrenem. Dále byla také sledována kombinace TPP s fenolem, kdy byl získán materiál – předsměs, jejíž teplota varu byla podstatně vyšší než původního TPP z důvodu existence interakce mezi TPP a fenolem.

Je známo, že nanoplňivo na bázi montmorillonitu tvoří při hoření na povrchu materiálu zuhelnatělou vrstvu, která slouží jako bariéra. Tudíž byla testována kombinace jílového nanoplňiva s TPP. Bylo zjištěno, že Cloisite 30B ko-interkalovaný trifenyolfosfátem měl vyšší teplotu odpařování než samotný TPP. Tepelná stabilita ABS byla mírně zvýšena použitím ko-interkalačního činidla TPP. Pro zlepšení účinku byla přidána epoxidová pryskyřice se síťovacím silanovým činidlem jako ko-retardér hoření, kdy již dříve byl zjištěn synergický efekt mezi TPP a epoxidovou pryskyřicí.

Pomocí optického mikroskopu byly ukázány rozdíly v morfologii vzorků po hoření (obrázek 14 a,b). První směs obsahovala ABS + Cloisite 30B a druhá směs obsahovala ABS + Cloisite 30B s ko-interkalačním činidlem TPP.



Obr. 14: Mikroskopické obrázky povrchů vzorků po hoření (a) ABS/Cloisite 30B 99/1; (b) ABS/Cloisite 30B ko-interkalovaný TPP.

Hned na první pohled je vidět, že první směs má velké štěrby ve struktuře a to způsobovalo, že molekuly plynu se snáze dostaly ven ze struktury. Použitím ko-interkalačního činidla se tyto štěrby zmenšily, povrch se stal kompaktnější a tudíž se zlepšila tepelná stabilita a ohnivzdornost výsledného materiálu.

Použití organicky modifikovaného montmorillonitu je velmi slibnou novou metodou pro zlepšení tepelné stability a ohnivzdornosti bez použití jiných anorganických přísad zejména na bázi halogenů. Věří se, že vrstevná struktura nanoplniva může plnit úlohu jako retardér hoření, kdy zuhelnatělá vrstva působí jednak jako izolace a jednak jako bariéra, která zpomalí únik nestálých plynných produktů [21].

Jin Z., Alexander B. a kolektiv studovali pomocí termogravimetrické analýzy tepelnou stabilitu polystyrenu. Použili dva druhy interkalačního činidla – za prvé na bázi aminů (trimethylamin, hexadecyltrimethylammonium chloride) a za druhé na bázi fosfátů (trifenylfosfát). Cloisite Na^+ byl těmito činidly interkalován a následně byly tyto nanoplniva smíchány s polystyrenem. Bylo zjištěno, že tepelná stabilita polystyrenu byla nejvíce zlepšena přidávkou jílu, který obsahoval interkalační činidlo na bázi fosfátu [22].

Další zajímavou studii prováděli Pralay M., Kazunobu Y. a kolektiv, kteří studovali zlepšení vlastností (např. tepelnou stabilitu, odolnost proti rozpouštění, pevnost a bariérové vlastnosti) PLA - kyseliny polymléčné při použití amoniových a fosfoniových interkalačních činidel v montmorillonitu. Dále také zkoumali vliv organických

modifikátorů s různou délkou řetězců, jmenovitě metyltrifenylfosfonium bromid, oktyltributylfosfonium bromid, dodecyltributylfosfonium bromid, hexadecyltributylfosfonium bromid a různého typu nanoplniva na výsledné vlastnosti nanokompozitů. Bylo zjištěno, že pokud použili pro různé nanoplniva stejné interkalační činidlo největší mezivrstevná vzdálenost byla dosažena pro slídu. Důvodem je větší iontová výměnná kapacita, fyzikální zablokování pohybu modifikátoru díky omezené konformaci v mezivrstevném prostoru nanoplniva u slídy než u smektitů. Modifikovaný jíla by měl být dobře mísitelný s polymerem, mísitelnost se zvětšuje s rostoucí délkou řetězců u modifikátorů. Již dříve bylo dokázáno, že nejlepší mísitelnost má jíla s hexadecyltributylfosfonium bromidem. Jíla modifikované hexadecyltributylfosfonium bromidem mají délku mezivrstevní následující: MMT (2,13 nm) < slída (2,44 nm). Výměnná kationtová kapacita jílu je v pořadí: MMT < slída. Toto pořadí je ovlivněno dalšími faktory. Mísitelnost organického modifikátoru (fosfóniové soli) a PLA se zvyšuje s rostoucí délkou řetězce modifikátoru [23].

2. PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Použité materiály

Pro přípravu PVC směsí byly použity následující materiály:

- suspenzní polyvinylchlorid K65 – Neralit 652
- nanoplniva: Cloisite Na⁺, Cloisite 30B
- změkčovaadlo: DOP (dioktylfthalát)
- stabilizátor: Lankromark LZB 968
- ko-stabilizátor: epoxidovaný sojový olej - Drapex 39

Pro interkalace a ko-interkalaci montmorillonitu byly použity následující materiály:

- interkalační látky: diethylenglykol, polyethylenglykol
- ko-interkalační látky: trikrezylfosfát, Santicizer 148, dioktylfthalát

PVC Neralit 652

Neralit 656 je středně molekulární typ suspenzního PVC. Je to homopolymer vinylchloridu s porézní strukturou zrn. Je určený na výrobu fólií vytlačovaných z neměkčených směsí a na výrobu fólií válcovaných z neměkčených a měkčených směsí..

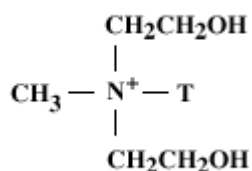
Cloisite®Na⁺ a Cloisite®30B

Cloisite®Na⁺ je přírodní montmorillonit. Zatímco Cloisite®30B je přírodní montmorillonit modifikovaný kvartérní amoniovou solí (viz. obr. 15). Oba se používají jako přísada do plastů za účelem zlepšení různých fyzikálních vlastností např. zvýšení tuhosti, teploty deformace (HDT), snížení koeficientu lineární teplotní roztažnosti (CLTE), zlepšení bariérových vlastností tj. snížení propustnosti plynů a kapalin. Typické vlastnosti Cloisitu®Na⁺ a Cloisitu®30B jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Typické vlastnosti Cloisitu®Na⁺ a Cloisitu®30B

Zpracovatelské vlastnosti	Iontová výměnná kapacita (meq/100g jílu)	Vlhkost (%)	Hmotnostní ztráta žiháním (%)	Hustota (g/cm ³)	Střední velikost částic po vysušení (μm)	d ₀₀₁ (nm)
Cloisite®Na ⁺	92,6	< 2	7	2,86	7	1,17
Cloisite®30B	90*	< 2	30	1,98	7	1,85

kde meq = miliekvivalent, d₀₀₁ = mezivrstevná vzdálenost, * znamená koncentraci modifikátoru v nanoplíně v meq/100g jílu.



Obr. 15 Struktura organického modifikátoru Cloisitu 30B

kde T znamená tuk a skládá se z přibližně 65% C18; ~30% C16 a ~5% C14.

Dioktylfthalát

Správný systematický název je di-(2-ethylhexyl)ftalát (DOP). Je to viskózní kapalina, bezbarvá nebo mírně nažloutlá, s charakteristickým zápachem. Tento druh změkčovadla je velmi odolný proti povětrnosti, výrazně zlepšuje mrazuvzdornost výrobku a má dobré elektroizolační vlastnosti [10]. Další vlastnosti jsou v tab. 5.

Tabulka 5: Vlastnosti dioktylfthalátu

Zpracovatelské vlastnosti	Hustota (kg/m ³)	Teplota varu (°C)	Rychlost odpaření (g * cm ³ / h) při 100°C
dioktylfthalátu	986	229-230	7,8 * 10 ⁻⁶

Lankromark LZB 968

Je kapalný stabilizátor na bázi Ba/Zn organických látek, který zajišťuje dobrou barvu a stabilitu výrobku. Je vhodný pro mnoho aplikací včetně vytlačování, vstřikování do forem a kalandrování. Další důležité vlastnosti barium /zinečnatých stabilizátorů jsou nízký obsah fenolu (<1%) a extrémně nízká těkavost.

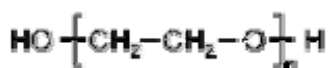
Drapex 39

Tento epoxidový sojový olej je vlastně sekundární stabilizátor a používá se ve spojení s jinými stabilizátory (primárními) jako pomocná látka, čímž se dosáhne zvýšeného účinku. Samostatně tato látka nechrání PVC dostatečně proti tepelnému namáhání. Kromě stabilizačního účinku se tato látka může použít jako interní mazivo a změkčovaadlo. Epoxidový sojový olej má schopnost vázat uvolněný HCl za vzniku chlorhydrinu.

Interkalační a kointerkalační látky

Polyethylenglykol

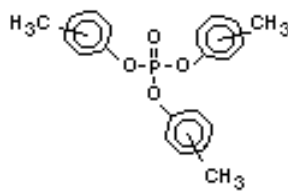
Nebo-li polyethylenoxid, produkt polymerace ethylenoxidu (bod varu 35 °C), polyether, jehož strukturu názorňuje vzorec na obrázku 16.



Obr. 16 Struktura polyethylenglykolu

Trikrezylfosfát

Tato látka dobře odolává hydrolýze a výrazně snižuje hořlavost polymeru, na druhou stranu je citlivá na světlo a časem žloutne. Fólie s obsahem trikrezylfosfátu mají dobrou ohebnost a jsou odolné vůči povětrnosti, ale při nižších teplotách směsi polyvinylchloridu s trikrezylfosfátem poměrně rychle ztrácejí flexibilitu. Je tudíž vhodné využít dobré mísitelnosti trikrezylfosfátu s jiným změkčovadlem, kde již poměrně malým přídatkem lze zajistit dobrou mrazuvzdornost [10]. Jeho chemická struktura je znázorněna na obrázku 17 a další vlastnosti trikrezylfosfátu jsou uvedeny v tabulce 6.



Obr. 17 Chemická struktura trikrezylfosfátu

Tabulka 6: Vlastnosti trikrezylfosfátu

Zpracovatelské vlastnosti trikrezylfosfátu	Hustota (kg/m ³) při 420-440°C	Teplota varu (°C)	Rychlost odpaření (g cm ³ / h) při 100°C
	1600-1700	420 - 440	7,8 * 10 ⁻⁶

Santicizer 148

Jeho chemický název je isodecyldifenylfosfát. Santicizer 148 je změkčovadlo, které uděluje ohebnost PVC při nízké teplotě stejně jako dioktylfthalát. Isodecyldifenylfosfát při nahrazení část DOP zvýší ohnivzdornost hotového výrobku, zatímco vlastnosti výrobku zůstaly nezměněny. Některé vlastnosti Santicizeru 148 jsou v tabulce 7.

Tabulka 7: Vlastnosti isodecyldifenylfosfátu

Zpracovatelské vlastnosti Santisizer 148	teplota krystalizace(°C)	Teplota varu (°C)	Teplota hoření (°C)
	< - 60	245	260

2.2 Příprava vzorků

Všechny vzorky jsem již obdržela připraveny ve formě fólií. Dále uvádím data a podmínky, za jakých byly připraveny.

Pro všechny vzorky byla použita receptura uvedená v tabulce 8.

Tabulka 8: Složení směsi pro PVC fólie

Suspenzní PVC K65 - Neralit 652	735 g
Stabilizátor - Lankromark LZB 968	13 g
Změkčovaadlo - DOP	242 g
Ko-stabilizátor - epox. sojový olej - Drapex 39	10 g
Celkem	1000g

PVC směs (PVC, změkčovaadlo, stabilizátor, ko-stabilizátor) a vrstevnatý silikát (5 nebo 3 hm. % čistého montmorillonitu počítáno na hmotnost celé směsi) byly nejprve mechanicky smíchány a poté byla připravena směs na jednošnekovém komoundačním zařízení typu Buss KO-hnětič MKS 30 ($L/D = 18$, $D = 30$ mm). Teplotní rozmezí bylo následující: 130 – 160 °C, a rychlost šneku 50 otáček za minutu.

Složení jednotlivých směsí s číslem vzorku je uvedeno v tabulce 9.

Tabulka 9: Složení směsí pro PVC fólie

a) směsi pro srovnání

Označení směsi	Nanoplňivo	Koncentrac e MMT ve směsi	Interkalační čínidlo	Ko-interkalační čínidlo	poměr MMT: interkalant: ko-interkalant
----------------	------------	---------------------------------	-------------------------	----------------------------	--

116 PVC	-	-	-	-	-
115 PVC	-	-	-	trikrezylfosfát	-
114 PVC	-	-	-	Santicizer 148	-
112 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	-	-	-

b) směsi interkalované diethylenglykolem

84 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	-	1 : 0,5
85 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	-	1 : 0,5
86 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	-	1 : 1
87 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	-	1 : 1
88 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,25 : 0,25
89 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,25 : 0,25
90 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,5 : 0,5
91 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,5 : 0,5
92 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	trikrezylfosfát	1 : 0,25 : 0,25
93 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	trikrezylfosfát	1 : 0,25 : 0,25
94 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	diethylenglykol	Santicizer 148	1 : 0,25 : 0,25
95 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	diethylenglykol	Santicizer 148	1 : 0,25 : 0,25

c) směsi interkalované polyethylenglykolem

100 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	-	1 : 0,5
101 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	-	1 : 0,5
102 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	-	1 : 1
103 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	-	1 : 1
104 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,25 : 0,25
105 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,25 : 0,25
106 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,5 : 0,5
107 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	dioktylfталát	1 : 0,5 : 0,5
108 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	trikrezylfosfát	1 : 0,25 : 0,25
109 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	trikrezylfosfát	1 : 0,25 : 0,25
110 PVC	Cloisite Na ⁺	5%	polyethylenglykol	Santicizer 148	1 : 0,25 : 0,25
111 PVC	Cloisite Na ⁺	3%	polyethylenglykol	Santicizer 148	1 : 0,25 : 0,25

d) směsi s komerčně interkalovaným nanoplňivem pro srovnání

113 PVC	Cloisite 30B	5%	komerční	-	-
98 PVC	Cloisite 30B	5%	komerční	trikrezylfosfát	1 : 0,25
99 PVC	Cloisite 30B	3%	komerční	trikrezylfosfát	1 : 0,25
96 PVC	Cloisite 30B	5%	komerční	Santicizer 148	1 : 0,25
97 PVC	Cloisite 30B	3%	komerční	Santicizer 148	1 : 0,25

2.3 Stanovení mechanických vlastností

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 527-1,3. Podstata zkoušky spočívá v protahování tělíska ve směru a) své hlavní podélné a b) příčné osy konstantní rychlostí

(500 mm/min) do přerušení. Zkouška byla provedena na přístroji Tensometr 2000 od firmy Alpha Technology .

Zkušební tělísko bylo typu 5 v počtu osmi kusů, pokud byly znatelné chyby při přetržení, pak byly tyto tělíska vyřazeny. Anizotropie je brána v úvahu, proto byly testovány dva směry rovnoběžný a kolmý k orientaci fólie.

Definice pojmů při tahových zkouškách

σ_M – mez pevnosti v tahu – maximální napětí v tahu působící na zkušební těleso během zkoušky. Vyjadřuje se v MPa.

ε_B - poměrné prodloužení při přetržení- poměrné prodloužení při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení, jestliže dojde k přetržení bez meze kluzu. Vyjadřuje se jako bezrozměrný poměr nebo v %.

σ_x – napětí v tahu při x - ním prodloužení – napětí, při kterém poměrné prodloužení dosáhne zadané hodnoty v %. Vyjadřuje se v MPa.

Naměřené hodnoty jsou shrnuty v tabulkách 10 – 11 a v grafech č. 2 – 11.

Tabulka 10: Hodnoty z tahové zkoušky pro PVC fólie protahované ve směru své příčné osy - směru kolmém

a) směsi pro srovnání

Označení směsi	σ_M [MPa]	ε_B [%]	σ_{50} [MPa]	σ_{100} [MPa]	σ_{150} [MPa]
116 PVC	28,85±0,98	203,04±25,8	19,87±1,37	22,01±1,36	25,19±1,51
115 PVC	30,11±1,49	208,73±9,62	19,31±0,73	20,44±4,44	25,3±0,33
114 PVC	30,1±1,12	224,12±13,8	18,92±0,61	21,34±0,72	24,23±0,73
112 PVC	28,28±2,14	222,36±7,54	19,9±1,76	20,91±1,78	22,91±1,91

b) směsi interkalované diethylenglykolem

84 PVC	24,3±0,74	222,5 ± 19	17,4 ± 0,27	19,0±0,26	21,1±0,72
85 PVC	23,3±1,62	218,8±15	16,1±1,41	17,8±1,49	20,1±1,74
86 PVC	22,8±0,93	201,1 ± 27	16,9± 0,73	18,1±0,74	20,2±1,20
87 PVC	25,0±1,00	229,2±8	17,2±0,57	18,7±0,75	20,7±0,89
88 PVC	24,0±1,53	199,6±28	17,7±0,33	19,4±0,37	21,2±0,68
89 PVC	25,4±1,25	236,2±12	17,3±0,55	18,9±0,57	20,9±0,72
90 PVC	22,2±1,41	196,9±10	17,6±1,02	18,2±0,10	19,8±1,00
91 PVC	25,1±0,86	196,5±23	18,3±0,24	19,7±0,29	21,7±0,43
92 PVC	22,8±1,91	203,1±17	16,6±0,95	17,9±1,05	19,9±1,16
93 PVC	26,8±1,16	187,1±8	18,6±0,32	20,7±0,16	24,4±1,38
94 PVC	25,1±0,74	272,6±45	17,3±0,50	18,5±0,66	20,1±1,09
95 PVC	28,2±0,59	196,1±7	18,5±0,76	20,7±0,64	23,9±0,65

c) směsi interkalované polyethylenglykolem

100 PVC	25,0±2,20	234,8±15	17,1±0,62	18,5±0,86	20,3±1,15
101 PVC	28,5±1,63	211,8±10	20,3±1,01	22,3±0,98	24,8±1,06
102 PVC	27,7±2,33	234,6±31	18,3±0,44	20,1±0,49	22,4±0,45
103 PVC	26,8±2,56	248,5±10	17,6±1,52	19,3±1,59	21,1±1,79
104 PVC	26,1±1,46	224,9±16	19,2±0,34	20,3±0,40	22,1±0,3
105 PVC	26,8±1,71	241,1±11	18,9±0,26	19,9±0,38	21,6±0,65
106 PVC	25,6±1,37	202,8±11	17,7±0,71	19,4±0,92	21,8±1,18
107 PVC	25,1±1,07	173,5±9,0	20,0±1,20	21,3±0,98	23,7±0,74
108 PVC	25,9±1,79	183,0±13,0	19,9±0,44	20,9±0,27	23,4±0,68
109 PVC	24,4±0,90	188,6±9,0	18,5±0,87	19,9±0,95	22,2±1,14
110 PVC	28,0±1,37	217,5±10	21,1±0,52	22,1±0,50	24,1±0,72
111 PVC	27,9±1,16	219,5±7,0	19,9±0,43	21,3±0,43	23,5±0,61

d) směsi s komerčně interkalovaným nanoplnivem pro srovnání

113 PVC	28,7±1,93	175,4±22	24,5±0,71	25,3±0,84	27,5±0,81
98 PVC	24,4±1,16	174,7±27	19,9±0,70	21,6±0,89	18,8±10,54
99 PVC	26,5±1,00	214,4±3	19,7±0,64	21,4±0,65	23,1±0,72
96 PVC	26,5±1,30	156,6±10	22,1±0,88	23,8±0,85	15,9±14,57
97 PVC	26,4±1,11	169,5±19	19,9±0,20	22,1±0,39	25,1±1,04

Tabulka 11: Hodnoty z tahové zkoušky pro PVC fólie protahované ve směru své hlavní podélné osy - směru podélném

a) směsi pro srovnání

Označení směsi	σ_M [MPa]	ε_B [%]	σ_{50} [MPa]	σ_{100} [MPa]	σ_{150} [MPa]
116 PVC	31,7±2,20	183,4±10	21,5±0,72	24,9±0,51	28,6±0,77
115 PVC	31,0±0,96	187,6±7	20,6±0,19	24,0±0,31	27,8±0,46
114 PVC	29,5±1,47	203,9±7	19,5±0,99	22,3±1,04	25,3±1,2
112 PVC	31,7±1,07	221,4±9	22,5±0,64	24,1±0,58	26,3±0,56

b) směsi interkalované diethylenglykolem

84 PVC	27,4±1,62	219,9±36	19,5±1,56	22,2±1,46	24,7±1,18
85 PVC	25,7±1,07	141,5±23	19,8±1,54	23,3±1,93	29,9±13,71
86 PVC	25,9±2,34	196,5±17	17,8±1,66	20,5±1,85	23,4±1,86
87 PVC	26,8±1,13	151,1±28	18,9±1,75	22,9±2,56	15,3±13,82
88 PVC	25,6±1,63	142,1±20	20,1±2,63	23,3±2,61	9,60±13,2
89 PVC	25,9±1,76	171,1±12	19,8±0,99	21,9±1,25	24,8±1,43
90 PVC	26,3±1,49	182,9±20	20,2±0,81	21,8±0,98	24,3±1,06
91 PVC	27,8±0,22	184,6±12	19,7±0,33	22,4±0,7	25,5±0,84
92 PVC	26,1±2,09	165,1±22	18,7±0,48	21,7±0,5	20,2±11,3
93 PVC	28,4±1,08	185,0±14	19,7±0,78	22,3±0,9	25,6±0,86
94 PVC	25,2±1,91	188,8±25	18,2±1,32	20,3±1,53	18,1±10,21
95 PVC	26,1±2,09	165,1±22	18,7±0,48	21,7±0,5	20,2±11,3

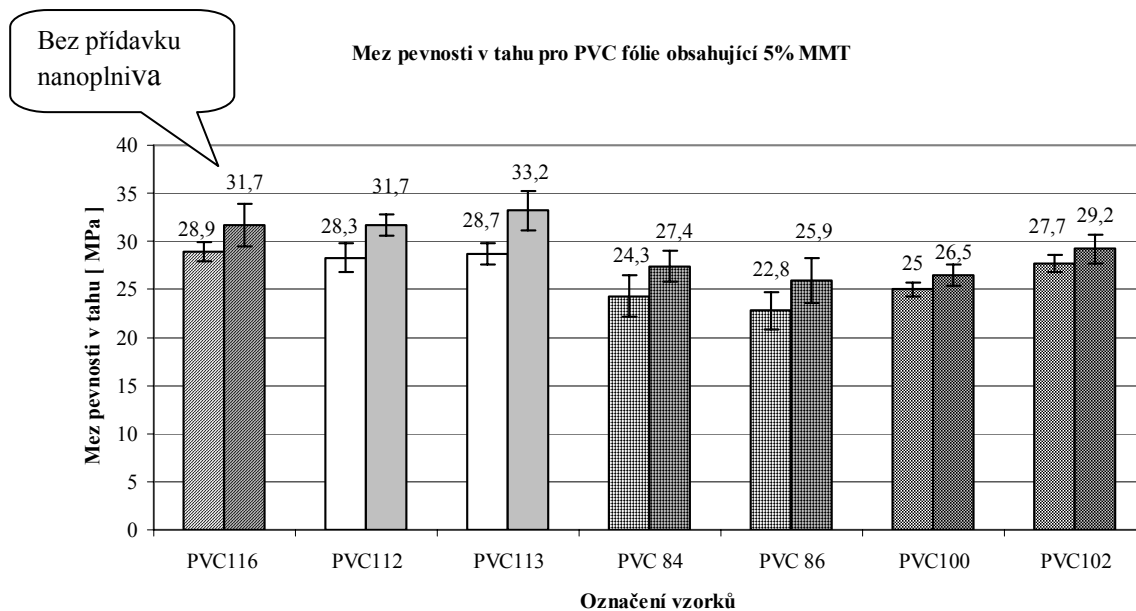
c) směsi interkalované polyethylenglykolem

100 PVC	26,5±1,09	230,8±17	18,4±0,53	20,2±0,62	22,1±0,6±7
101 PVC	25,9±1,08	212,4±9	18,3±0,35	19,6±0,49	21,7±0,66
102 PVC	29,2±1,48	224,5±25	19,8±1,13	22,1±1,12	24,6±1,08
103 PVC	30,5±1,63	237,1±18	19,5±0,59	21,9±0,79	24,5±0,64
104 PVC	29,4±1,75	242,9±14	19,8±1,11	21,7±1,25	23,9±1,68
105 PVC	30,2±0,82	228,2±13	19,9±0,5	22,0±0,55	24,9±0,54
106 PVC	30,5±0,96	244,1±11	19,9±0,82	21,9±0,87	24,3±0,94
107 PVC	30,1±2,24	205,9±25	19,6±1,74	22,2±1,91	25,6±2,45
108 PVC	29,5±1,45	209,9±21	21,2±0,39	23,2±0,57	26,0±0,72
109 PVC	30,4±0,57	194,8±15	23,1±0,62	25,3±1,03	27,5±1,01
110 PVC	31,2±1,41	218,1±11	22,8±0,5	24,4±0,51	26,6±0,46
111 PVC	29,5±1,25	188,7±13	21,3±0,94	23,9±1,16	26,9±1,27

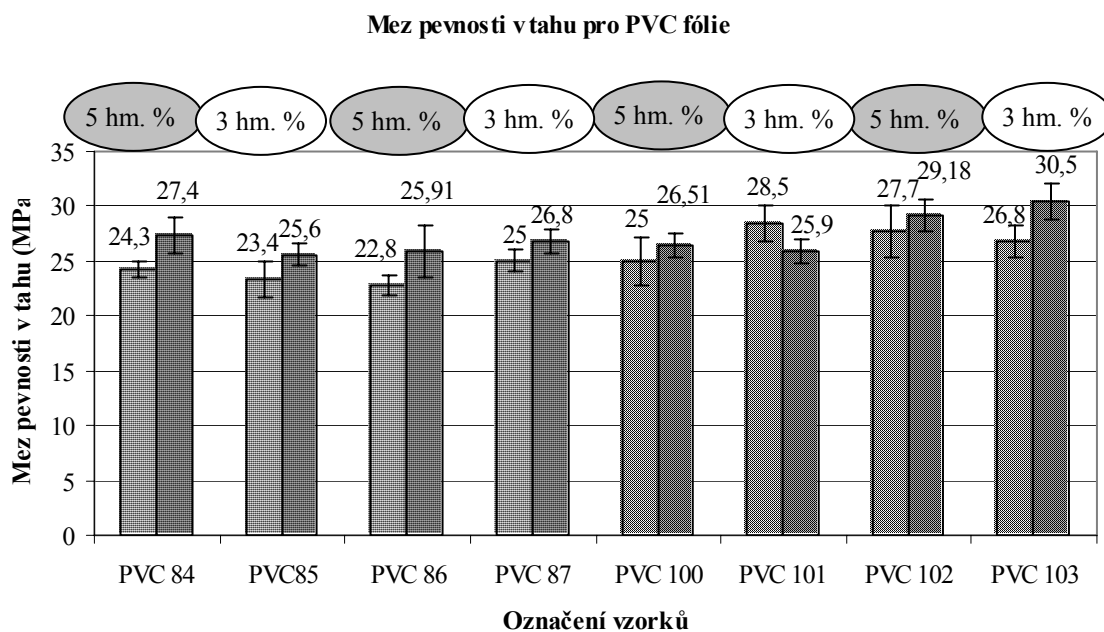
d) směsi s komerčně interkalovaným nanoplňivem pro srovnání

113 PVC	33,2±2,04	194,5±16	26,8±0,88	27,80±0,99	30,1±0,92
98 PVC	27,9±1,17	197,8±6	21,6±0,83	23,38±0,93	25,6±1,17
99 PVC	24,9±3,47	186,4±28	18,9±3,21	20,80±3,53	23,0±3,9
96 PVC	29,6±0,51	150,5±19	23,8±1,13	26,50±1,42	17,3±15,8
97 PVC	30,1±1,15	214,4±6	21,0±0,38	23,20±0,45	25,7±0,38

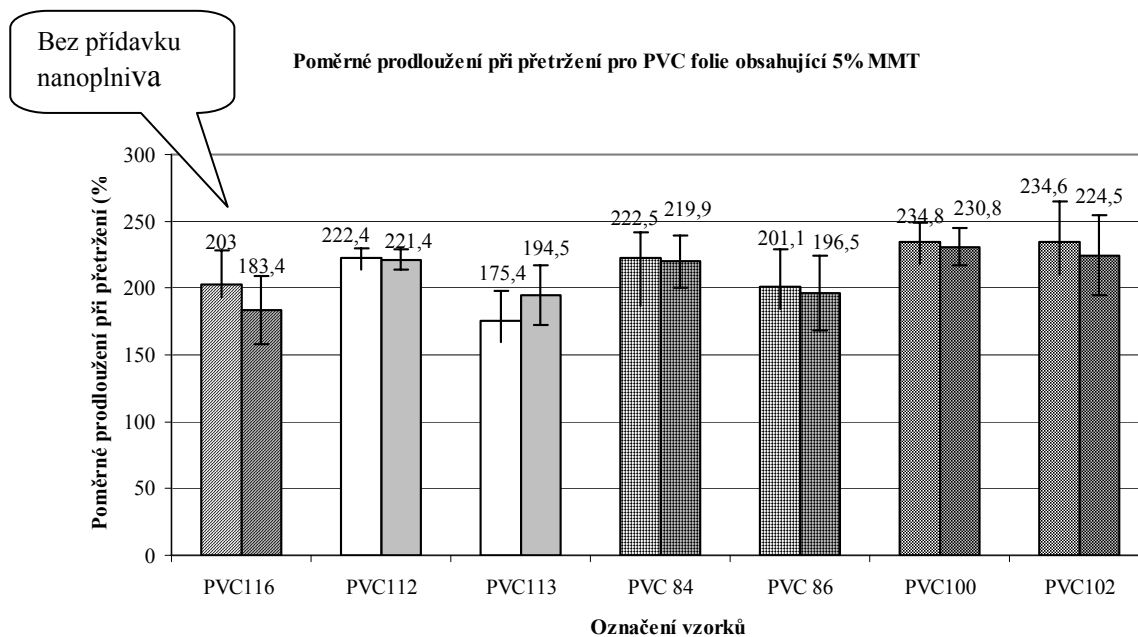
Graf č. 2 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglykol jako interkalační činidla ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



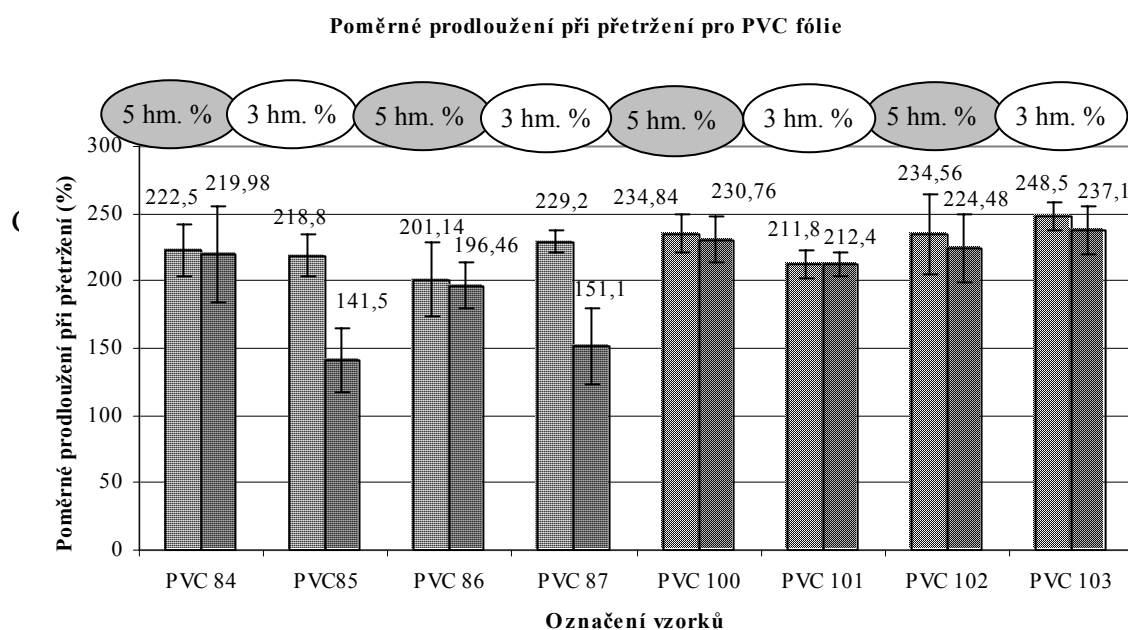
Graf č. 3 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglykol jako interkalační činidla ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



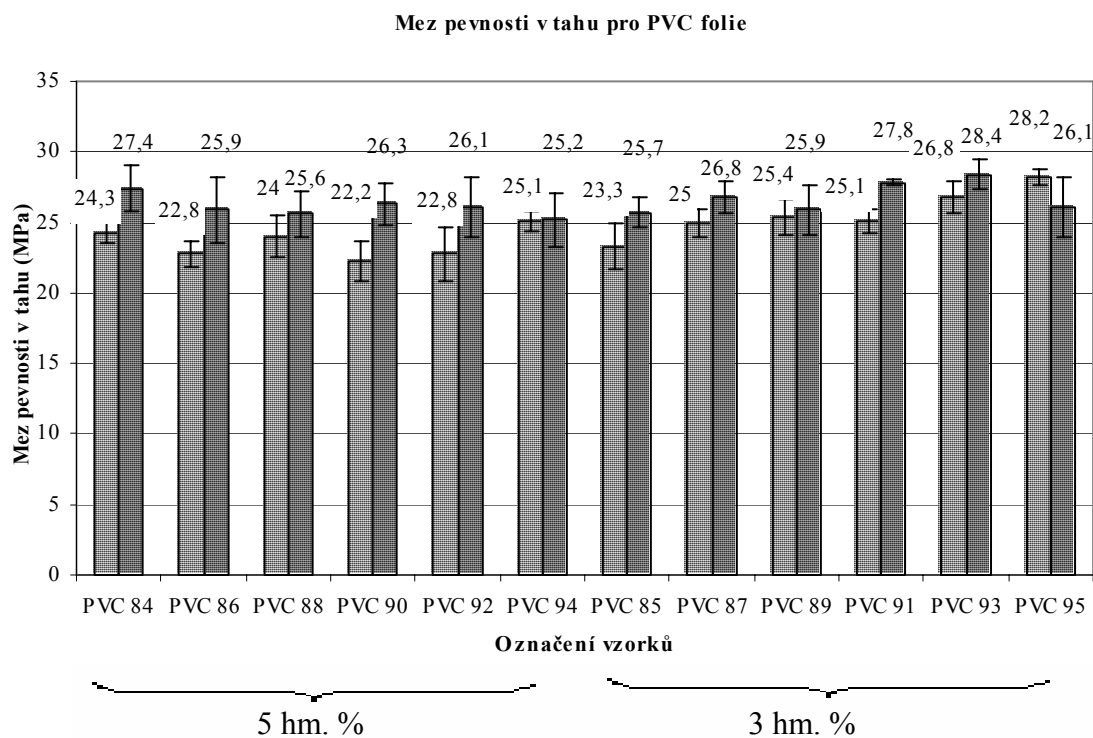
Graf č. 4 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



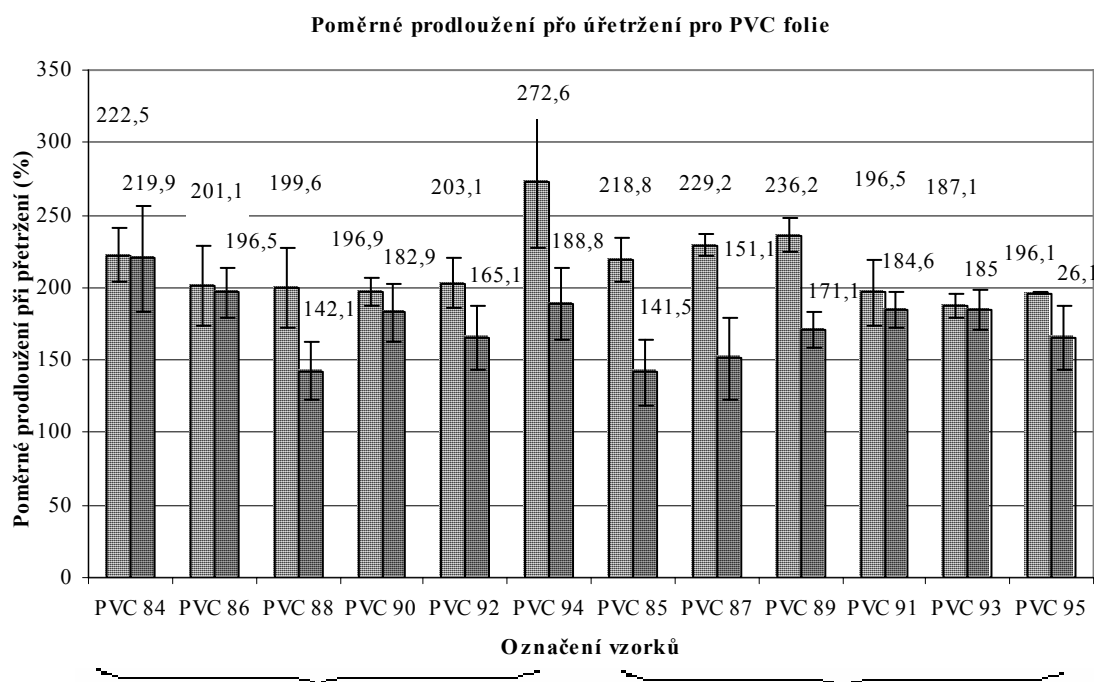
Graf č. 5 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



Graf č. 6 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující diethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



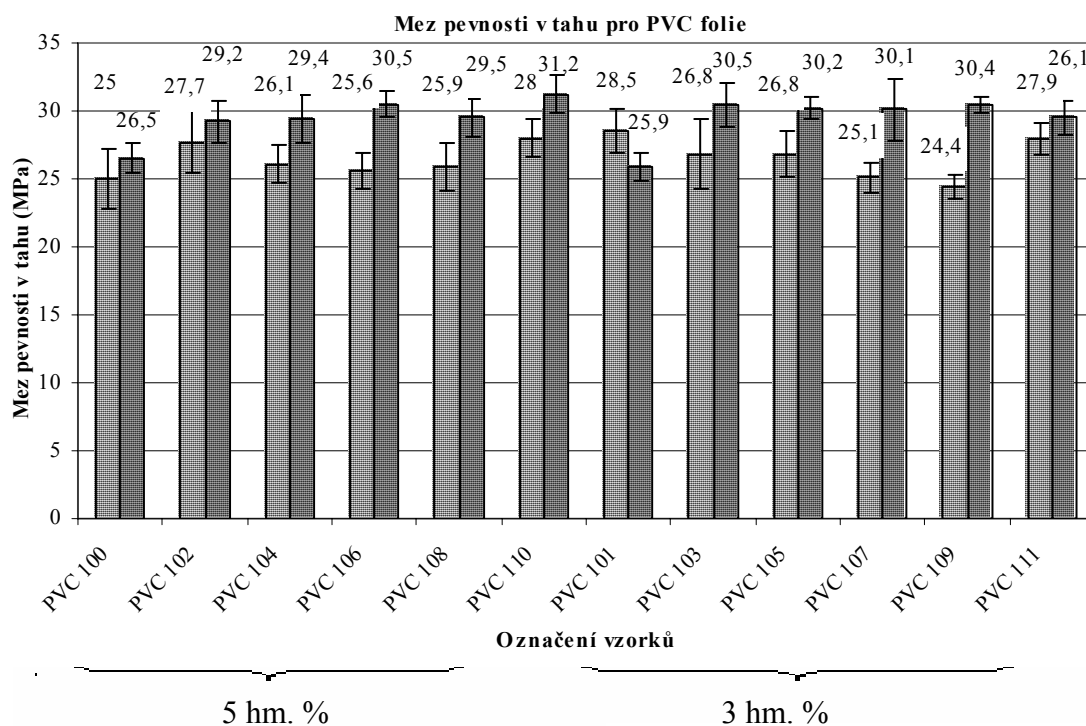
Graf č. 7 ε_B Srovnání pro PVC fólie obsahující diethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



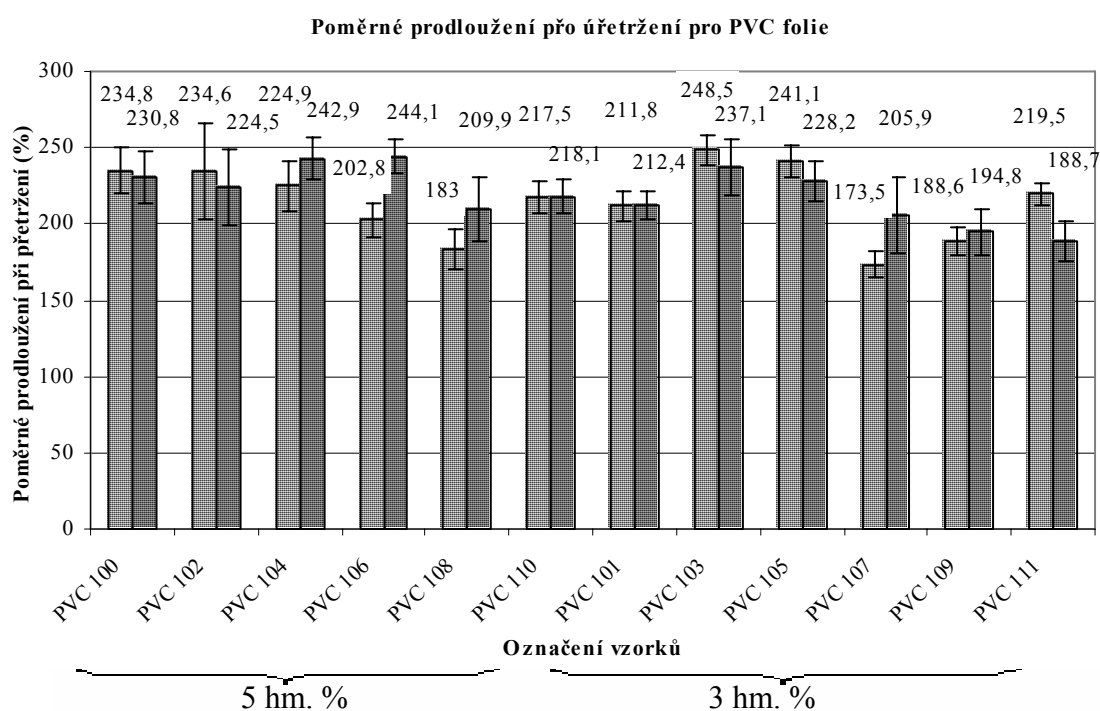
5 hm. %

3 hm. %

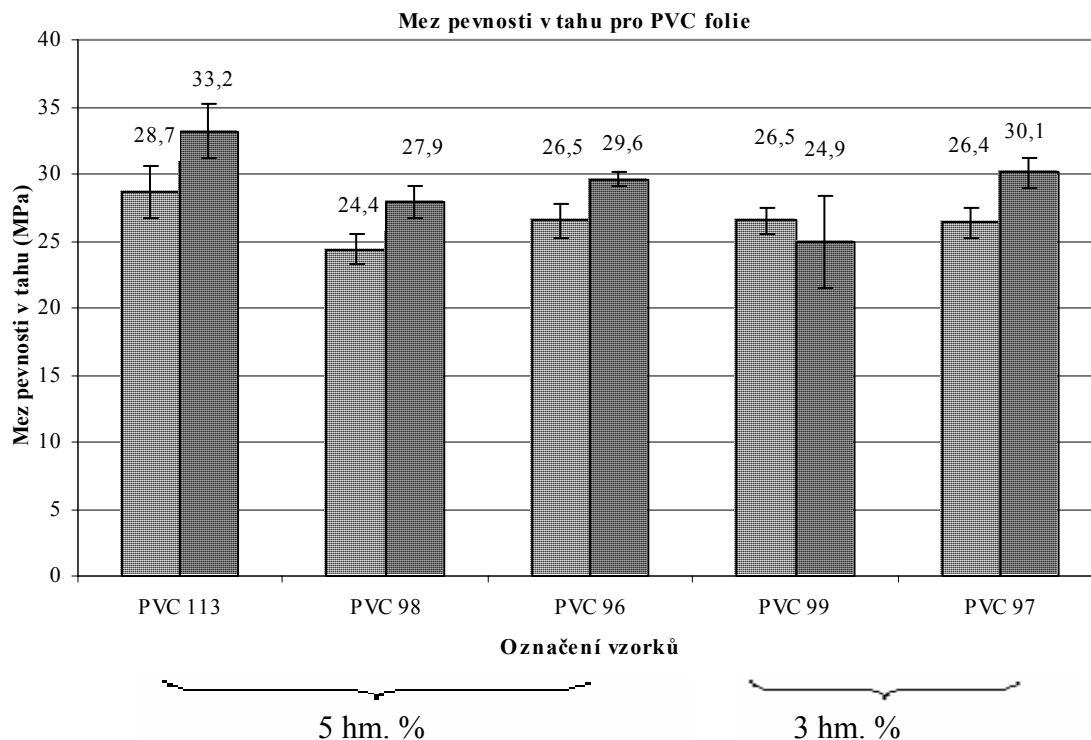
Graf č. 8 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



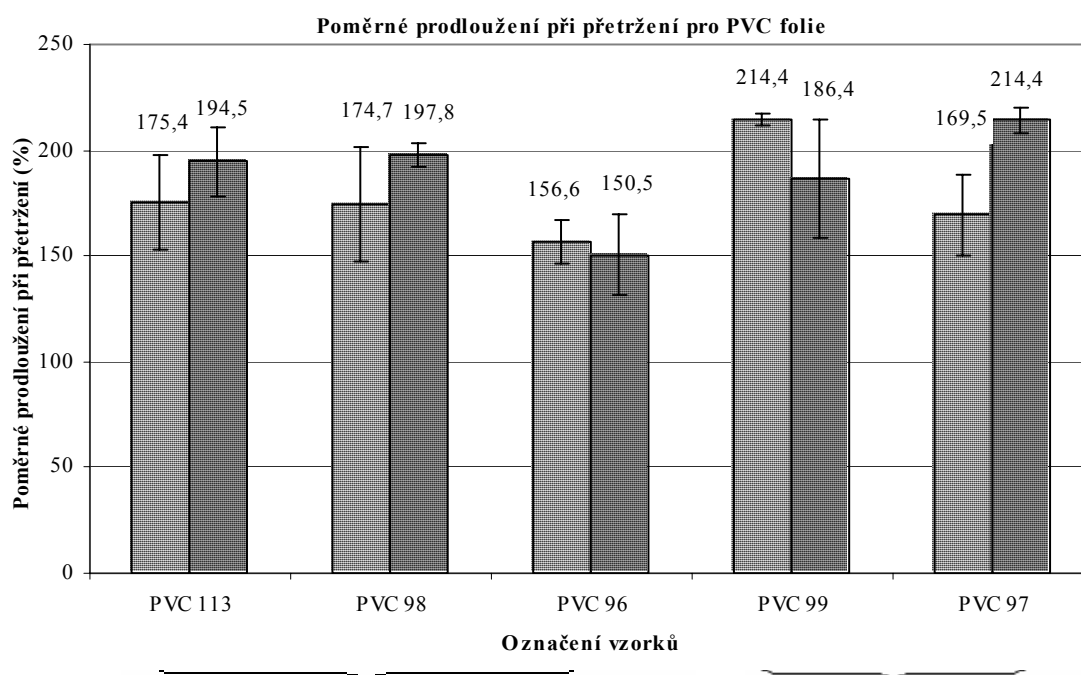
Graf č. 9 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol jako interkalační činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



Graf č. 10 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující komerční Cloisite 30B ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



Graf č. 11 Srovnání ϵ_B pro PVC fólie obsahující komerční Cloisite 30B ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec)



5 hm. %

3 hm. %

DISKUZE

Směs plněná 5%ním množstvím Cloisitu®Na⁺ nevykazovala zlepšení ani zhoršení meze pevnosti v tahu ve srovnání s neplněnou polymerní směsí, ale na hodnoty poměrného prodloužení při přetržení mělo toto nanoplňivo mírně příznivý vliv, ve směru kolmém se hodnota zlepšila o 19% a ve směru podélném o 38% ve srovnání s neplněnou směsí (viz. graf č. 2 a 4).

Přídavek 5 hm. % nanoplňiva Cloisite®30B mírně zvýšil hodnoty meze pevnosti v tahu ve směru podélném, ale ve směru kolmém zůstala tato hodnota nepozměněna ve srovnání s neplněnou směsí. Dále mělo toto nanoplňivo nepříznivý vliv na hodnotu poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém a naopak ve směru podélném je nepatrné zvýšení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení ve srovnání s neplněnou směsí (viz. graf č. 3 a 5).

Nanoplňivo Cloisite®Na⁺ interkalované polyethylenglykolem nebo diethylenglykolem v PVC směších se neukázalo jako vhodné pro zvýšení hodnoty meze pevnosti v tahu, hodnoty poměrného prodloužení při přetržení až na výjimky (PVC 85, PVC 87) vzrostly ve srovnání s neplněnou směsí (viz. graf č. 3 a 5).

Přídavek ko-interkalčních činidel trikrezylfófatu, dioctylftalátu nebo Santicizer 148 k interkalačnímu činidlu diethylenglykolu a použitím 5 hm. % nanoplňiva Cloisite®Na⁺ neměl pozitivní vliv na hodnotu meze pevnosti v tahu, ve směru kolmém se pohybují hodnoty od 22,2 MPa do 28,2 MPa a v podélném od 25,2 MPa do 28,4 MPa, zatímco hodnota pro neplněnou směs ve směru kolmém byla 28,9MPa a ve směru podélném 31,7 MPa. Nejbližší hodnotu meze pevnosti v tahu blíží se k hodnotě neplněné PVC směsi ve směru kolmém měl vzorek PVC 95 a ve směru podélném žádný vzorek nedosahuje hodnoty 30 MPa. Vzorky PVC 84, PVC 86, PVC 94 vykazují mírné zvýšení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém i podélném. Mezi nejhorší vzorky patří PVC 88, PVC 85, PVC 87. Je zajímavé, že vzorky ve směru kolmém měly vyšší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení než vzorky ve směru podélném (viz. graf č. 6 a 7).

Pokud směsi měly stejné složení jako předchozí, ale místo diethylenglykolu bylo použito interkalační činidlo polyethylenglykol nastalo mírné zvýšení hodnot meze pevnosti v tahu i poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém i podélném. Avšak hodnoty meze pevnosti v tahu nevykazují zlepšení ve srovnání s neplněnou PVC směsí, ve

směru kolmém jsou hodnoty v intervalu 24 – 28,5 MPa a ve směru podélném 25,9 – 31,2 MPa, nejlepší vzorek byl PVC 110. Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém se pohybovaly od 173,5 % do 248,5 % a ve směru podélném od 188,7 % do 244,1 %, neplněná směs měla hodnotu poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém 203 % a ve směru podélném 183,4 %. Mezi nejlepší vzorky patřily PVC 103, PVC 100, PVC 102, PVC 104 (viz. graf č. 8 a 9).

5 hmotnostních % nanoplnivo Cloisite®30B ve směsi PVC mělo pozitivní vliv na hodnoty meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení ve směru podélném, ve směru kolmém je hodnota meze pevnosti v tahu skoro stejná, ale hodnota poměrného prodloužení při přetržení klesla o 28 % ve srovnání s neplněnou směsí. Hodnota meze pevnosti v tahu byla snížena přidáním trikrezylfosfátu nebo Santicizeru 148. Nejvyšší hodnotu poměrného prodloužení při přetržení ve směru kolmém dosahoval vzorek PVC 99 a ve směru podélném PVC 97 (viz. graf č. 9 a 10).

Nejvyšší hodnoty napětí v tahu při 50%-ním protažení bylo dosaženo u vzorku PVC 113, dále se prokázalo zlepšení této hodnoty u vzorků PVC 96 a PVC 110 – v obou směrech. Pouze ve směru kolmém nastalo zlepšení u vzorků PVC 101 a PVC 107, ve směru podélném u vzorku PVC 109.

Nejvyšší hodnoty napětí v tahu při 100%-ním protažení bylo dosaženo také u vzorku PVC 113, druhou nejlepší hodnotu měly vzorky PVC 110 a PVC 96 – v obou směrech. Vzorek PVC 101 měl zlepšení pouze ve směru kolmém.

Nejvyšší hodnoty napětí v tahu při 150%-ním protažení bylo dosaženo opět u vzorku PVC 113. Tento jediný vzorek dosáhl vzrůst hodnoty cca o 2 % v obou směrech. 5 hmotnostních % nanoplniva Cloisite®Na⁺, trikrezylfosfát a Santicizer 148 měli negativní vliv na tuto hodnotu ve srovnání s neplněnou směsí. Přídavkem diethylenglykolu nastalo další snížení hodnoty s výjimkou vzorku PVC 95, který obsahuje 3 hm. % Cloisite®Na⁺ + diethylenglykol + Santicizer 148 v poměru 1 : 0,25 : 0,25, u kterého nastalo zvýšení hodnoty cca o 1 % ve srovnání se směsí plněnou Cloisite®Na⁺, ale pouze ve směru kolmém. Vzorky PVC 108, PVC 109, PVC 110 a PVC 111 měly vyšší hodnotu než vzorky PVC 100 až PVC 107, protože obsahují ko-intekalační činidla trikrezylfosfát a Santicizer 148, ve směru podélném. Jejich hodnoty však nejsou větší než hodnota neplněné směsi.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vypracování literární studie zaměřené na fosfátové změkčovadla ve směsích PVC a interkalační činidla na bázi fosfátů ve směsích polymer – montmorillonit. Náplní práce bylo také měření mechanických vlastností měkčených PVC fólií. Úkolem této zkoušky bylo zjistit vliv nanoplniva, interkalačního činidla a ko-interkalačního činidla na mechanické vlastnosti fólií.

Fosfátová změkčovadla nemohou nahradit ftalátové změkčovadla, z důvodu jejich cenové nedostupnosti, ale mohou se použít v kombinaci s ftalátovými změkčovadly, a tak se dosáhne zlepšení vlastností konečné směsi. Hlavní výhoda fosfátových změkčovadel spočívá v jejich funkci jako retardérů hoření. Používají se tedy u náročných aplikací např. na dopravní pásy z PVC. Další jejich výhoda je, že udělují výrobku ohebnost i za nízkých teplot, dále jsou vysoce účinné, málo těkavé a mají nízkou produkci kouře. Mezi nejvíce používaná fosfátová změkčovadla pro směsi PVC patří tri(2-ethylhexyl)fosfát, 2-ethylhexyldifenylfosfát a isodecyldifenylfosfát. Bylo také dokázáno, že pokud se připraví směs obsahující 10% 2-ethylhexyldifenylfosfátu a 90% DOP podstatně se prodlouží životnost fólie ve srovnání se směsí obsahující pouze DOP. Naskytuje se také možnost použít fosfátové změkčovadla jako interkalační činidla montmorillonitu. Hydrofilní povaha jílu nedovoluje homogenní rozptýlení částic v polymerní matici, proto je nezbytné použití interkalačních činidel, které zlepši kompatibilitu s polymerem. Interkalační činidla na bázi fosfátů zlepšují tyto vlastnosti: tepelnou stabilitu, ohnivzdornost a bariérové vlastnosti. Nejvíce používané interkalační činidlo je trifenylfosfát a to zejména v PS a jeho kopolymeru ABS.

Při hodnocení mechanických vlastností PVC fólií bylo zjištěno, že hodnoty meze pevnosti v tahu přídávkem 5 hm. % nanoplniva Cloisite Na⁺ nebyly zlepšeny, ale mírně se zlepšily hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Použití interkalačního činidla diethylenglykolu působí negativně na mez pevnosti v tahu, ale opět byly mírně zlepšeny hodnoty poměrného prodloužení při přetržení hlavně u vzorku, který obsahoval 5 hm. % Cloisite Na⁺ a diethylenglykol v poměru 1 : 0,5 (PVC 84). Ko-interkalační činidla dioktylftalát, trikrezylfosfát a Santicizer 148 nezpůsobily zlepšení meze pevnosti v tahu, hodnoty byly stále menší ve srovnání s neplněnou PVC směsí. Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení také nebyly nijak zvlášť zlepšeny, nejlepší hodnotu měl komplexně opět vzorek PVC 84.

Cloisite®Na⁺ interkalovaný polyethylenglykolem vykazuje zlepšení hodnot meze pevnosti v tahu oproti použití diethylenglykolu, ale nedosahuje zlepšení ve srovnání s neplněnou PVC směsí. Byly však mírně zlepšeny hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Použitím ko-interkalačního činidla dioktylfthalátu, trikrezylfosfátu a Santicizeru 148 nebylo dosaženo výrazného zvýšení hodnot meze pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení.

Nejvyšší mez pevnosti v tahu byla dosažena u vzorku obsahujícího 5hm.% Cloisitu®30B, na poměrné prodloužení při přetržení mělo toto nanoplivo negativní vliv. Pokud však vedle Cloisitu®30B směs obsahovala interkalační nebo ko-interkalační činidla hodnota meze pevnosti v tahu klesla. Směs obsahující 5hm.% Cloisitu®30B a Santicizer 148 vykazovala nejvyšší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení.

Nejvyšší hodnotu napětí v tahu při 50%-ním, 100%-ním a 150%-ním prodloužení dosáhl vzorek PVC 113, je to směs PVC plněná 5 hm. % Cloisite®30B.

Výsledky ukázaly, že hodnoty mechanických vlastností závisí na použití nanopliva, respektive spíše na použití typu interkalačního a ko-interkalačního činidla. Ukázalo se, že použité činidla nemají pozitivní vliv na hodnoty meze pevnosti v tahu, ale mohou mírně zlepšit poměrné prodloužení při přetržení. Bylo předpokládáno, že vzorky ve směru podélném, což je ve směru válcování fólie budou, mít vyšší hodnoty než vzorky ve směru kolmém. Je zajímavé, že hodnoty poměrného prodloužení při přetržení byly v podstatné většině vzorků o něco málo vyšší ve směru kolmém.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Materiály z Fatry, [online]. Dostupné z www: <http://www.fatra.cz>
- [2] Zámorský, Z., *Nauka o polymerech II*. 1 vyd. Vysoké učení technické v Brně, 1980. 235 s.
- [3] Rybníkář, F. *Makromolekulární chemie II*. 1 vyd. Zlín: Vysoké učení technické v Brně, 1987.
- [4] Veselý, K. *Polymery: struktura, syntéza, vlastnosti, zpracování*. Vyd. Brno: ČSPCH – pobočka Uniplast Brno, 1992. 178 s.
- [5] Kubík, J., Gřunděl, F., et al. *PVC: výroba, zpracování a použití*. 2. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 660 s.
- [6] Mleziva, J., *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2 vyd. Praha: SOBOTÁLES, 2000. 529 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [7] Kreizlová, D., Rulfová, D., *Vývoj nových Technologii a materiálů v trubkových rozvodech medií*. [online]. [cit. 2005-10-03]. Dostupný z www: www.gapis.cz.
- [8] *Stavební plasty*. [online]. vyd. Fatra 2004. [cit. 2005-04-05]. Dostupný z www: http://www.fatra.cz/cz/vyroby/voj/voj1000_PVC1.htm.
- [9] Obaly z PVC a durofolu 83. [online]. Obzor v. d. i. Praha. [cit. 2005-12-03]. Dostupný z www: <http://www.obzorpraha.cz/index.php3?id=83>.
- [10] Kubík, J., Gřunděl, F., et al. *PVC: výroba, zpracování a použití*. 2 vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [11] Čaučík, P., a kolektiv, *Prísady do plastov*. 1 vyd. Alfa Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1985. 488 s.
- [12] *Plasticisers information server*. [online]. [cit. 2005-12-04]. p. 3. Dostupný z www: <http://www.plasticisers.org/index.asp?>.
- [13] Kovačic T., Mrklič Ž., et. al. *The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride)*. [cit. 2005-21-04]. 3January 2002, p. 49-60.
- [14] *About Polymer Additives*. [online]. Great Lakes Chemical Corporation [cit. 2005-01-03]- 2001. Dostupný z www: < <http://www.e1.greatlakes.com/>>.
- [15] Phthalates Information Centre Europe. [online]. 2005. [cit. 2005-09-04]. p. 7. Dostupný z www: <http://www.phthalates.com/index.asp?>.

- [16] WARREN, M., *New Material Moves from Research to Production*. [online]. 2001. [cit. 2005-11-05]. Dostupný z www: <http://www.nanoclay.com/>.
- [17] Weiss, Z., Kužvart, M. *Jílové materiály – jejich struktura a využití*. Praha: Karolinum. v tisku.
- [18] Kurková, M., Prau, P., Klika, Z. *Použití kapilární izotachoforézy pro studium interkalace kvartérních solí do montmorillonitu*. vyd. Chemické listy 2000, s. 241-244.
- [19] Okamoto, M., Sinha, S. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Polymer Materials Engineering, 2003. V. 28, p. 1539-1641.
- [20] Jinhwan, K., Kyonghg, L., et. al., *Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: synergistic effect of triphenyl phosphate nanocomposite, epoxiresin, and silane coupling agent mixtures*. Polymer Degradation and Stability, 2003, v.79, p. 201-207.
- [21] Jin, Z., Alexander, B., et. al. *Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites*. Departments of Chemistry and Physics, Marquette University 2001. Chem. Mater., 13 (10), p. 3774 -3780.
- [22] Pralay, M., Kazunobu, Y., et. al. *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*. Polymer Materials Engineering, 2002. Chem. Mater., 14 (11), p. 4654 – 4661.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DOP	dioktylftalát
PVC	polyvinylchlorid
DINP/DIDP	diisononylftalát / diisodecyftalát
n	polymerační stupeň
ppm	díl na milion dílů polymeru (parts per milion)
PVAL	polyvinylalkohol
HCl	chlorovodík
OH	hydroxylová skupina
CO	oxid uhelnatý
COOH	karboxylová skupina
Phr	dílů na sto dílů polymeru
ESO	epoxidový sójový olej
DOA	dioktylftalát
BBP	benzylbutylftalát
TEHPE	tri(2-ethylhexyl) fosfát
nm	nanometry
MMT	montmorillonit
μm	mikrometr
TPP	trifenylfosfát
ABS	polymer na bázi akrylonitrilu, butadienu a styrenu
PS	polystyren
PMMA	polymethymetakrylát
PLA	polylaktidu
ADT	teplota deformace

CLTE	koeficient lineární teplotní roztažnosti
meq	milekvivalent
d_{001}	mezirovinná vzdálenost
mm	milimetr
σ_M	mez pevnosti v tahu
ε_B	poměrné prodloužení při přetržení
σ_x	napětí v tahu při x % - ním prodloužení

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Opakující se konstituční jednotka řetězce PVC.....	7
Obr. 2 Prostorové uspořádání řetězce PVC.....	7
Obr. 3 Množství plastů pro trubky.....	11
Obr. 4 Ukázka neměkčených fóli	11
Obr. 5 Ukázka neměkčených desek (DUROPLAST).....	11
Obr. 6 Hadice z měkčeného PVC.....	12
Obr. 7 Ukázka obalů z PVC.....	12
Obr.8 Chemická struktura Tri(2-ethylhexylu) fosfátu.....	20
Obr. 9 Chemická struktura 2-ethylhexyldifenyl fosfát.....	21
Obr. 10 Chemická struktura isodecylu difenylu fosfátu.....	22
Obr. 11: Teoretická struktura montmorillonitu.....	24
Obr. 12: Schéma interkalace.....	25
Obr. 13: Chemická struktura trifenylu fosfátu.....	27
Obr. 14: Mikroskopické obrázky (a) ABS/Cloisite 30B 99/1; (b) ABS/Cloisite 30B ko- nterkalovanýTPP.....	29
Obr. 15 Struktura organického modifikátoru Cloisitu 30B.....	32
Obr. 16 struktura polyethylenglykolu	33
Obr. 17 chemická struktura trikresyl fosfátu.....	34

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Fyzikální a chemické vlastnosti tri(2-ethylhexylu)fosfátu.....	21
Tabulka 2: Typické vlastnosti 2-ethylhexyludifenylu fosfátu.....	22
Tabulka 3: Typické vlastnosti isodecyludifenylufosfátu.....	23
Tabulka 4: Typické vlastnosti Cloisitu® Na+ a Cloisitu 30B.....	32
Tabulka 5: Vlastnosti dioktylfthalátu.....	32
Tabulka 6: Vlastnosti trikresylfosfátu.....	34
Tabulka 7: Vlastnosti isodecylidifenylufosfátu.....	34
Tabulka 8: Složení směsi pro PVC fólie.....	35
Tabulka 9: Složení směsí pro PVC fólie.....	36
Tabulka 10: Hodnoty z tahové zkoušky pro PVC fólie protahované ve směru své příčné osy - směru kolmém.....	38
Tabulka 11: Hodnoty z tahové zkoušky pro PVC fólie protahované ve směru své hlavní podélné osy - směru podélném.....	39

SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1 Rentgenová difrakce prováděná při 110 °C.....	28
Graf č. 2 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém a ve směru podélném	40
Graf č. 3 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém a ve směru podélném	40
Graf č. 4 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém a ve směru podélném	41
Graf č. 5 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol a diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém a ve směru podélném	41
Graf č. 6 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém a ve směru podélném	42
Graf č. 7 ε_B Srovnání pro PVC fólie obsahující diethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec).....	42
Graf č. 8 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující polyethylenglyko jako interkalární činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec).....	43
Graf č. 9 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující polyethylenglykol jako interkalární činidlo ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec).....	43
Graf č. 10 Srovnání σ_M pro PVC fólie obsahující komerční Cloisite 30B ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec).....	44
Graf č. 11 Srovnání ε_B pro PVC fólie obsahující komerční Cloisite 30B ve směru kolmém (první sloupec) a ve směru podélném (druhý sloupec).....	44