

# Studium přípravy polymerních kompozitů na bázi PVC

Bc. David Brada

---

Diplomová práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. David BRADA

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Technologie a management

Téma práce: Studium přípravy polymerních kompozitů na bázi PVC

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na použití kaolínu v polymerních kompozitech, zejména ve směsích PVC, způsoby jejich přípravy a proměnné je ovlivňující.
2. Připravte PVC kompozity na přístroji HAAKE Minilab II Micro Compounder obsahující různé typy neupravených i modifikovaných kaolínů a stanovte jejich finální vlastnosti.
3. Diskutujte a srovnajte použití vybraných kaolínů v testovaných PVC kompozitech a proměnné jejich přípravy.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. WILKES, C.E., et al. PVC handbook. Cincinnati: Hanser, c2005. 723s. ISBN 1569903794.
2. Haydn H. M. Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science), Elsevier, c2006. ISBN-13 978-0-08-044183-2, ISBN-10 0-08-044183-1.
3. Wypych, G. Handbook of Fillers. Toronto, New York: ChemTec Publishing, c1999. ISBN 1884207693.
4. Vinyl 2010: The European PVC industry commitment to Sustainability [online]. Ľcit. 2008-11-23]. Dostupný z WWW: <www.vinyl2010.org>.
5. The European PVC Portal, by the European Council of Vinyl Manufacturers [online]. Ľ2008], Ľcit. 2008-10-13]. Dostupný z WWW: >www.ecvm.org<.
6. Dostupné elektronické databáze z Ústřední knihovny UTB ve Zlíně.

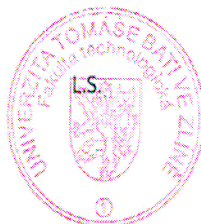
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lucie Kovářová, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

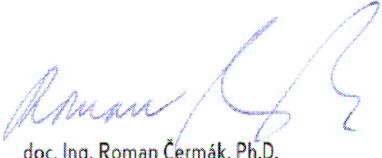
Datum zadání diplomové práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009

  
doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřená na použití kaolínu v polymerních kompozitech, zejména ve směsích polyvinylchloridu (PVC), způsoby jejich přípravy a proměnné je ovlivňující. Nejprve byla zkoumána příprava PVC kompozitu vytlačováním na přístroji HAAKE Minilab II Micro Compounder. Jako polymerní matrice pro testované vzorky byla zvolena měkčená směs PVC. Komerční kaoliny byly testovány jako plniva. Po předběžných zkouškách byla vybrána jejich koncentrace 15 hm.%. Pro porovnání vlastností byly válcováním připraveny homogenní směsi kompozitů PVC/kaolin o stejném složení. Nakonec byly provedeny následující zkoušky: tahová, tvrdost (Shore D) a tendence kompozitu uvolňovat chlorovodík při zvýšené teplotě-metoda pH.

Klíčová slova:

Polyvinylchlorid, kaolin, Micro Compounder, pH, Shore D, tahová zkouška.

## **ABSTRACT**

The diploma work is dealing with utilization of kaolin in polymeric composites, especially in those containing polyvinylchloride (PVC), the methods of their preparation and influencing variables. First of all, PVC composite preparation by the extrusion using HAAKE Minilab II Micro Compounder device was investigated. Polymeric matrix of the tested samples consisted in a plasticized PVC compound. Commercial kaolin grades were tested as fillers. After performing of preliminary tests, their concentration of 15 % by weight was selected. To compare properties, homogenous mixtures of PVC/kaolin composites of the same composition were prepared by calendering. In the end, the following tests were carried out: tensile test, hardness (Shore D) and the composite tendency of hydrogen chloride releasing at an increased temperature-the pH method.

Keywords:

Polyvinylchloride, kaolin, Micro Compounder, pH, Shore D, tensile test.

Chtěl bych poděkovat mé vedoucí diplomové práce paní ing. Lucii Kovářové Ph.D. za možnost uskutečnit tuto práci, za poskytnuté rady, doporučení, ochotu, vstřícnost a pomoc v této náročné části studia.

Dále mé poděkování patří slečně ing. Jitce Zýkové za její vstřícnost a ochotu při realizaci praktické části diplomové práce a mé nejbližší rodině, která mi byla oporou v průběhu přípravy a realizace diplomové práce.

Motto:

Nestačí jen něco vědět, je třeba to i využít, nestačí něco chtít, je třeba to i vykonat.

GOETHE

Věda není nic než soubor pokusů, které se povedly.

PAUL

Dobrá rada je nejpoužívanější mincí.

BIERCE

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

Ve Zlíně

.....  
Podpis diplomanta

# OBSAH

ÚVOD.....	8
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
<b>1 POLYVINYLCHLORID .....</b>	<b>11</b>
1.1 VÝROBA PVC .....	11
1.1.1 Výrobci PVC a jejich organizace .....	12
1.1.2 Evropský průmysl v oblasti PVC .....	14
1.2 VLASTNOSTI PVC .....	15
1.3 ZPRACOVÁNÍ PVC .....	15
1.3.1 Zpracování tvrdého PVC.....	15
1.3.2 Zpracování měkčeného PVC.....	15
1.3.3 Tepelné stabilizátory .....	15
1.3.4 Změkčovadla .....	17
1.3.5 Volitelné přídatné látky .....	19
1.4 POUŽITÍ PVC.....	20
1.4.1 Stavební průmysl.....	20
1.4.2 Automobilový průmysl.....	21
1.4.3 Elektrotechnický průmysl.....	22
1.4.4 Zdravotnictví .....	23
1.4.5 Obalový průmysl .....	23
1.4.6 PVC v oblasti designu .....	24
1.5 PVC A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ .....	24
1.5.1 Skladování PVC .....	24
1.5.2 Spalování PVC .....	25
1.5.3 Recyklace PVC.....	26
<b>2 PLNIVA V PVC SMĚSÍCH .....</b>	<b>28</b>
2.1 TYPY PLNIV .....	28
2.1.1 Bílá plniva .....	30
2.1.2 Jílovité nerosty .....	32
2.1.2.1 Kaolín.....	33
2.1.3 Nanokompozity na bázi PVC .....	35
2.1.4 Ostatní plniva .....	36
2.1.5 Povrchová úprava plniv .....	38
<b>3 TYPY PŘÍPRAVY PVC KOMPOZITŮ A PROMĚNNÉ JE OVLIVŇUJÍCÍ .....</b>	<b>39</b>
3.1 POUŽITÍ PLNIV PŘI RŮZNÝCH METODÁCH ZPRACOVÁNÍ.....	39
3.2 PROMĚNNÉ OVLIVŇUJÍCÍ PŘÍPRAVU PVC KOMPOZITŮ .....	41
3.3 PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI NĚKTERÝCH PLNĚNÝCH RECEPTUR PVC.....	43
<b>4 VÝHODY A NEVÝHODY PVC KOMPOZITŮ.....</b>	<b>46</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>47</b>
<b>5 CÍL PRÁCE .....</b>	<b>48</b>

<b>6</b>	<b>POUŽITÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>49</b>
6.1	POLYMER PVC NERALIT 652 .....	49
6.2	STABILIZÁTOR LANKROMARK LZB 968 .....	49
6.3	KOSTABILIZÁTOR DRAPEX 39.....	50
6.4	ZMĚKČOVADLO DIOKTYLFTALÁT.....	50
6.5	PLNIVO KAOLIN .....	50
6.6	PŘÍPRAVA PVC SMĚSI.....	51
6.7	PŘÍPRAVA SMĚSI PVC/KAOLIN .....	51
<b>7</b>	<b>METODY MĚŘENÍ.....</b>	<b>58</b>
7.1	STANOVENÍ TEPELNÉ ODOLNOSTI PVC SMĚSI POMOCÍ METODY pH.....	58
7.1.1	Výsledky stanovení tepelné odolnosti PVC směsí pomocí pH metody .....	59
7.1.2	Závěr a diskuse.....	61
7.2	MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	62
7.2.1	Výsledky naměřených hodnot tvrdosti Shore D.....	62
7.2.2	Závěr a diskuse.....	65
7.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	66
7.3.1	Naměřené hodnoty tahových zkoušek.....	68
7.3.2	Závěr a diskuse.....	80
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>84</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>91</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>93</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>96</b>

## ÚVOD

Polymerní kompozity řadíme mezi materiály 21. století. Probíhá jejich neustálý vývoj pro nové výrobky v různých výzkumných zařízeních po celém světě. Cílem je testování nejrůznějších typů plniv v kombinaci s polymerní matricí a na jejich základě určení mechanických a užitných vlastností. Polymerní kompozity vykazují vysokou tuhost, pevnost a tepelnou stabilitu. Vlastnosti plniv (velikost částic, struktura, povrch) hrají významnou roli při zlepšování životnosti polymerů bez nárůstu hmotnosti [1].

Některé syntetické polymery se kombinují s plnivou s cílem zlepšení mechanických vlastností výsledných kompozitů a jejich vylepšení o charakteristiky požadované zamýšleným účelem použití. Polymerní směsi dosahují velkého významu vzhledem ke skutečnosti, že smíchání může znamenat cestu, jak zlepšit nejen mechanické vlastnosti, ale i zpracovatelnost [2].

PVC je široce používaný termoplastický polymer, který nachází uplatnění v mnoha oblastech. Obsahuje až 56,8 % chloru, čímž vykazuje vysokou samozhášivost a zlepšenou retardaci hoření ve srovnání s ostatními polymery. Je to však chlór, který činí tento polymer tepelně a fotochemicky nestabilním, a to účastí na autokatalytické dehydrochlorační reakci pod vlivem ohřevu a UV záření, což zhoršuje jeho vlastnosti. Bylo zjištěno, že jeho tepelnou a fotochemickou stabilitu lze zlepšit přidáním různých přísad, jako jsou kovy a jejich oxidy, chloridy, hydroxidy, karboxyláty, dále uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) a jílovité materiály [3].

Pro PVC je potřeba vybrat plnivo, které se bude dobře zpracovávat a zajistí přitom požadované fyzikální vlastnosti při nejnižších možných nákladech na produkt. Dobré porozumění roli plniv může vést k významným úsporám v nákladech a rozšířit oblast parametrů kompozitů PVC tak, že mohou v nových oblastech konkurovat jiným plastům. Plniva mohou zvýšit tuhost a pevnost, zlepšit rázové vlastnosti a zkrátit doby cyklu. Lze je také použít k dodání barvy a vodivosti kompozitu. Použitím plniv lze dosáhnout jedinečných kombinací vlastností. Tradiční plnivo bývalo v minulosti levným materiálem s poměrně vysokou velikostí částic, které snižovalo náklady na produkt tím, že bylo levnější než ostatní složky v produktu. Pokroky v technologii kombinování jednotlivých složek umožňují použití mnohem jemnějších plniv, která nemohla být použita v minulosti. Dnešní plniva jsou dodávána přesně na míru pro specifické aplikace a poskytují hodnoty novými a zajímavými způsoby [4].



Mezi cíle výzkumu patří polymerní kompozity na bázi PVC/jílové materiály. V této práci je uveden výzkum konkrétního kompozitu PVC/kaolin. Do PVC matrice jsou míchány zvolené typy kaolinu a pomocí určených zkoušek v souladu s normami jsou zjišťovány jejich vlastnosti.

Do budoucna by mohlo být využito použití takto připravených kompozitů v různých odvětvích průmyslu, což je úkolem dalšího zkoumání.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYVINYLCHLORID

PVC patří mezi jeden z nejvýznamnějších představitelů skupiny vinylových polymerů. Důvodem jsou jeho výhodné vlastnosti pro velkou škálu použití a nízkou cenu. Společně se skupinou polyolefinů patří mezi nejvíce vyráběné polymery. Monomerem je vinylchlorid, plynná látka, které polymeruje radikálovým i aniontovým mechanismem. Aniontový mechanismus se zkoušel pouze v laboratorních podmínkách a v průmyslu se neuplatnil. Samotný polymer bez přísad je chemicky stabilní, neutrální a netoxický [5],[6].

### 1.1 Výroba PVC

PVC je unikátní polymer pro mnohostranné využití a přináší značný prospěch, který ho staví jako možný materiál pro použití v různých odvětvích v naší moderní společnosti. Pro výrobu polymeru se v praxi uplatnil radikálový mechanismus s využitím suspenzní, emulzní i blokové polymerace. Nejvíce (80 %) je na trhu zastoupen suspenzní PVC a v menší míře (10-15 %) emulzní PVC. Polymer je nerozpustný ve svém monomeru a výsledkem výroby je vždy bílý porézní prášek [5].

Suspenzní polymerace (Obr.1) probíhá diskontinuálním způsobem v reaktorech o objemu až 200 m<sup>3</sup>. Dochází mícháním k rozptýlení monomeru ve vodě ze přítomnosti ochranných koloidů nejčastěji polyvinylalkoholu (PVAL). Iniciátory polymerace se používají peroxidy (dibenzoylperoxid), hodnota pH se upravuje pomocí Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Polymerace probíhá v inertní atmosféře při konstantní teplotě v rozmezí 45 až 75 °C, při tlacích 0,5–1,4 MPa a doby reakce 8 až 14 hodin. Po dosažení konverze 75–95 % se polymerující systém odplyní. Po odstředění a sušení částic o velikosti 50-200 μm je výsledkem suspenzní polymerace bílý dobře sypatelný prášek, tvořený zrny s úzkou distribucí velikosti částic a dobrou zpracovatelností. PVC vyrobené tímto způsobem používá zkratku S-PVC [5],[7].



*Polymerující systém*



*Reaktor pro polymeraci*



*Reaktory pro monomer*

*Obr 1. Polymerační zařízení k výrobě S-PVC [7].*

Emulzní polymerace probíhá při teplotách 20-60 °C, při tlacích 0,3-0,8 MPa nejčastěji kontinuálně ve svislých tlakových reaktorech opatřenými chladícím pláštěm, do kterých za stálého míchání přivádíme vodní roztok emulgátoru, iniciátoru, stabilizátoru emulze a monomeru. Polymerující směs prochází reaktorem, kdy na dně reaktoru se odebírá latex, obsahující až 10 % volného monomeru. Zbylý monomer se odstraní odplyněním. Přidáním stabilizátoru můžeme latex zpracovat nejčastěji rozprášením v horkém vzduchu, čímž získáváme polymer v podobě bílého prášku. Celý proces polymerace je málo ekonomický. PVC vyrobený touto polymerací se označuje E-PVC [5],[7].

Blokovou polymerací se ve vertikálním autoklávu s míchadlem uskutečňuje polymerace monomeru do výše 10 %. Kapalná směs se převede do horizontálního autoklávu, přidá se další iniciační systém a za pomalého míchání se polymeruje při teplotě -10 až -20 °C do konverze 85 %. Zbytkový obsah monomeru závisí na tlaku, teplotě a době intenzivního odplynění. Prášek zbavený monomeru se odvádí z autoklávu a třídí se proséváním. Blokovou polymerací se získává PVC o vysoké sypané hustotě, úzké distribuci velikosti zrn a vysoké pórovitosti [5].

### 1.1.1 Výrobci PVC a jejich organizace

Ve snaze zajistit udržitelný rozvoj výrobního oboru přistoupili evropští výrobci PVC, stabilizátorů a změkčovadel a zpracovatelé tohoto polymeru k podpisu dohod, ve kterých se zavazují k dosažení lepších parametrů ochrany životního prostředí, než předepisuje legislativa Evropské Unie (EU). Nejdříve se svaz evropských výrobců ECVM (The European Council of Vinyl Manufacturers) zavázal k plnění limitů pro látky vypouštěné z výroby do životního prostředí dle Průmyslové charty (ECVM Industrial Charter). Plnění tohoto dobrovolného závazku ověřuje nezávislá auditorská firma. Poté sdružení ECVM spolu se svazem výrobců stabilizátorů ESPA (The European Stabilisers Producers Association), svazem výrobců změkčovadel a meziproduktů ECPI (The European Council for Plasticisers and Intermediates) a svazem zpracovatelů plastů EuPC (European Plastics Converters) podepsali dne 7. 3. 2000 v Bruselu dohodu (Voluntary Commitment) definující cíle PVC průmyslu v oblasti ochrany životního prostředí a zdraví. Dohoda se týká celého životního cyklu PVC, od výroby, nakládání s výrobkem až ke konci jeho životního cyklu. V tabulkách (Tab.1 a 2) jsou uvedeny limity a ekologické standardy pro výrobu vinylchloridu (VCM) a S-PVC [8],[9].

Tab. 1 Emisní limity pro odpadní plyny [9].

Chemická látka	Emisní limity
Vinylchlorid	5 mg/Nm <sup>3</sup>
Etylendichlorid	5 mg/Nm <sup>3</sup>
Chlorovodík	30 mg/ Nm <sup>3</sup>
Etylén	150 mg/ Nm <sup>3</sup>
Deriváty dioxinu	0,1 ng/TEQ/ Nm <sup>3</sup>

Tab. 2 Ekologické standardy pro výrobu PVC suspenzním procesem [9].

Celkové emise z výroby PVC	< 100 g/tunu PVC
Koncentrace VCM v kapalných odpadech	< 1 g/m <sup>3</sup> odpadu
Koncentrace VCM v řádném finálním produktu	< 1 g/tunu PVC (pro potravinářské a medicínské aplikace)

Evropská rada výrobců vinylových monomerů ECVM představuje evropské společnosti, které vyrábějí PVC. Tato rada je divizí Plastics Europe, asociace evropských výrobců plastů (Association of Plastic Manufacturers in Europe). Jejimi členy je 12 předních evropských výrobců PVC, kteří společně vyrábějí 90 % z produkce zemí EU. Přes 5 milionů tun PVC je produkováno v západní Evropě v následujících zemích: Belgie, Finsko, Francie, Německo, Řecko, Itálie, Holandsko, Norsko, Portugalsko, Španělsko, Švédsko, Švýcarsko a Velká Británie. V tabulce (Tab. 3) jsou uvedeni významní členové ECVM vyrábějící PVC v Evropě. Tato organizace aktivně spolupracuje s novými členskými zeměmi na zajištění dodržování nejvyšších výrobních standardů a na úsilí, aby tento polymer zůstal udržitelným materiálem i pro budoucnost [9].

Tab. 3 Výrobci PVC v Evropě [9].

Výrobce	Sídlo
Anwil	Polsko
Arkema	Francie, Španělsko
Borsodchem	Maďarsko
Cires	Portugalsko
Ercros	Španělsko
Hydro Polymers	Norsko, Švédsko, Velká Británie
Ineos Vinyls	Německo, Itálie, Velká Británie
Oltchim	Rumunsko
LVM	Belgie, Francie, Holandsko
Novácké chemické závody	Slovensko
Shin-Etsu	Holandsko
Solvin	Belgie, Francie, Německo, Itálie,
Spolana	Česká republika
Vestolit	Německo
Vinnolit	Německo

Organizace Vinyl 2010 uvádí do života závazek evropského průmyslu v oblasti PVC o udržitelném rozvoji. Představuje závazek tohoto sektoru vůči současné generaci a příštím generacím [9].

### 1.1.2 Evropský průmysl v oblasti PVC

Celosvětová poptávka po PVC v roce 2007 převyšovala 35 milionů tun ročně [9]. V Evropě se ročně vyrobí zhruba 8 milionů tun produktů [9] z PVC s tržní hodnotou kolem 70 miliard EUR (včetně produkce pro export) a spotřebuje se kolem 6,5 milionu tun PVC. Tento průmysl od výroby polymeru až po výrobu konečných produktů, zaměstnává více než půl milionu lidí.

15 společností, z nichž všechny jsou členy ECVM, produkuje 100 % celkové výroby PVC v zemích EU. Odvětví provozuje kolem 50 provozů na 40 místech a zaměstnává zhruba 10 000 lidí.

11 společností, které jsou prostřednictvím ESPA členy Vinyl 2010, produkuje více než 98 % stabilizátorů prodávaných v Evropě. Zaměstnávají zhruba 5 000 lidí. 8 hlavních evropských výrobců zaměstnává kolem 1 200 lidí. Zpracování PVC na finální produkty pro domácnost a průmysl provádí více než 21 000 firem, většinou malých a středních podniků, které zaměstnávají více než půl milionu lidí [9].

## 1.2 Vlastnosti PVC

PVC charakterizujeme hodnotou K, která byla odvozena od Fikentscherovy rovnice. Tato hodnota lineárně závisí na viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti a dále i na tvaru a velikosti makromolekul. Neměkčené PVC má hodnotu K 55–65, měkčené PVC má hodnotu K 70–80. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je kolem hodnoty 80 °C. Mezi charakteristické vlastnosti polymeru patří odolnost vůči vodě a kyselinám, nízká permeabilita vodní páry a kyslíku, odolnost vůči oděru, dobrá mechanická pevnost a tvrdost, čírost a vysoký lesk. Chemicky je PVC odolný především vůči neoxidujícím kyselinám. Odolává také zásadám, kdy odolnost klesá s rostoucí teplotou. Z organických rozpouštědel odolává PVC nasyceným uhlovodíkům a alkoholům, bobtná v ketonech a v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech. Dobře se rozpouští v tetrahydrofuranu a cyklohexanonu [5],[6].

## 1.3 Zpracování PVC

Zpracování je velmi problematické z důvodu nevýhodných tokových vlastností. Zpracovává se za pomoci tepelných stabilizátorů, změkčovadel a volitelných přídatných látek na výrobky tvrdé nebo měkčené [5].

### 1.3.1 Zpracování tvrdého PVC

Fólie o tloušťce do 0,6 mm se vyrábí válcováním, desky lisováním. Fólie a desky do tloušťky 10 mm se vyrábí ve vytlačovacích strojích podobně i trubky a profily. Konstrukční dílce se vyrábějí vstřikováním do formy. Je možné ho zvláknovat z roztoku. Je chemicky odolný, dá se svařovat a lepit [5],[10].

### 1.3.2 Zpracování měkčeného PVC

Směs se zpracovává válcováním a vytlačováním. Měkčený PVC se používá na výrobu fólií, desek, profilů a různých předmětů. Další možné zpracování je ve formě past [5],[10].

### 1.3.3 Tepelné stabilizátory

Stabilizátory jsou nezbytnou přísadou ve všech výrobcích z PVC. Napomáhají odolávat dennímu světlu, zvětrávání, stárnutí za tepla a mají rovněž významný vliv na jeho fyzikální vlastnosti. Jsou nutnou součástí všech PVC směsí, neboť brání rozkladu polymeru vlivem

tepla a smykového namáhání během jeho zpracování. Výběr stabilizátoru závisí na uživatelské aplikaci a na dalších faktorech včetně technických požadavků, které jsou kladeny na koncové produkty z tohoto polymeru. Nové požadavky týkající se ochrany životního prostředí a úspory zdrojů vedou k vývoji obnovitelných nebo recyklovatelných stabilizátorů. Kromě toho je možné splnit i další požadavky, jako je odstranění zápachu, minimální těkavost nebo nepřítomnost těžkých kovů. Nové stabilizátory jsou zaváděny například ve spotřebních fóliích, podlahovinách, automobilech nebo tapetách. Při tom se ukazuje, že obnovitelné stabilizátory jsou cenou i užitnými vlastnostmi plně srovnatelné se standardními systémy [8],[11].

Příčinou tepelné nestability PVC je allylchloridová struktura. Allylchloridy se mohou již za teplot nižších než je teplota zpracování štěpit a produkovat chlorovodík, aniž by se měnila délka řetězce. To vede ke vzniku konjugovaných dvojných vazeb, které se od délky nad osm atomů uhlíku projeví zbarvením. Úlohou stabilizátorů je proto vázat chlorovodík a přerušit konjugaci dvojných vazeb a tím potlačit barevné změny [11].

#### Mechanismus a účinek standardních stabilizátorů

Mezi standardní stabilizátory patří Ca/Zn, kovová mýdla Ba/Zn v kombinaci s organickými fosfity i sloučeniny cínu (Sn–alkyl-cín-thioglykoláty a karboxyláty). Dříve se používaly především sloučeniny olova, baria, pro některé aplikace i kadmia, opírající se o katalytický účinek těžkých kovů. Většina stabilizátorů, zejména tuhých, je založena na obnovitelných surovinách, jako jsou přírodní kyseliny (olejová, stearová, 4-laurinová). Kromě toho při záměně stabilizačních systémů hraje významnou roli závazek k vyloučení těžkých kovů. Pokud je stabilizátor jednou zabudován do struktury polymeru, nelze jej uvolnit a migruje z něj pouze v nepatrné míře. Přesto pod tlakem ekologických hnutí jsou vyvíjeny k životnímu prostředí typy stabilizátorů, založené na organických solích vápníku a zinku [11].

#### Mechanismus a účinek nových stabilizátorů

Nové systémy na bázi aminů vykazují stejné preventivní stabilizační účinky jako systémy na bázi zinku nebo cínu, nejsou však vytvořeny z ropných surovin, nýbrž z přírodních alkoholů a kyselin. Z obnovitelných surovin je možno vytvořit i nezbytné kostabilizátory a změkčovadla. Tyto stabilizátory plní ještě i další moderní požadavky, které jsou všem zpracovatelům kladeny, a to nízkou těkavost, pokud možno neutrální zápach a dobrou



zpracovatelnost při stejném stabilizačním účinku a sekundárních vlastnostech (elektrické vlastnosti, světelná stálost, mechanická pevnost) [11].

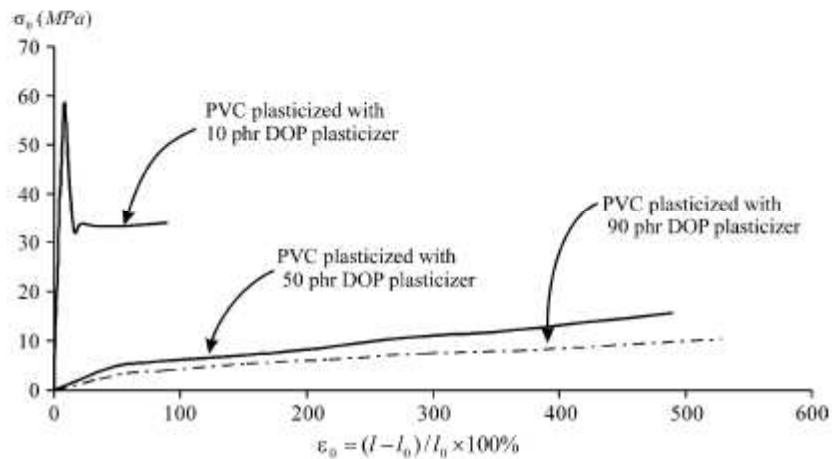
#### 1.3.4 Změkčovadla

Změkčovadlo je látka, která pokud je přidána k materiálu, činí jej flexibilním, pružným a snadněji zpracovatelným. Jsou hlavní složkou, která určuje fyzikální vlastnosti PVC směsi. Jsou to bezbarvé kapalné produkty bez zápachu, které se vyrábějí jednoduchou chemickou reakcí, při níž se z komerčně vyráběných petrochemických produktů odštěpují molekuly vody. U řady takových produktů se vyžaduje, aby byly měkké a tvarovatelné a aby měly podle své aplikace různý omak a formu. Zejména to platí o PVC, který se často plastifikuje nebo změkčuje přísadkou změkčovadel. 95 % produkce změkčovadel je určeno pro konečné použití u tohoto polymeru [12].

V současnosti je k dispozici více jak 300 různých typů změkčovadel. Ke komerčnímu využití se však využívá pouze 50–100 typů. Mezi nejpoužívanější změkčovadla patří estery kyseliny ftalové. V západní Evropě se vyprodukuje přes 1 milion tun ftalátů za jeden rok. Z toho 900 000 tun jsou ftaláty pro PVC. Mezi nejpoužívanější patří di-2ethylhexyl ftalát (DEHP nebo DOP), diisodecylftalát (DIDP) a diisononylftalát (DINP). Ftaláty jsou oblíbená změkčovadla v plastikářském průmyslu. Hodnocení rizika nejčastěji používaných ftalátových změkčovadel pro EU byla oficiálně zveřejněna v časopise EU Official Journal v dubnu 2006. Přezkoumání diisononylftalátu (DINP) a diisodecylftalátu (DIDP) ukázalo, že tyto látky nepředstavují žádné riziko pro lidské zdraví nebo životní prostředí v žádné z jejich aplikací. Hodnocení vlastností pro dibutylftalát (DBP) prokázalo určité riziko pro rostliny v blízkosti zpracovatelských závodů a pro pracovníky při vdechování. Mezi další skupinu změkčovadel patří adipáty (např. di-2-ethylhexyladipát (DEHA)), známý jako dioctyladipát (DOA), citráty (např. triethylcitrát, acetyltriethylcitrát), estery fosfátů (např. tris (2-ethylhexylfosfát), 2-ethylhexyldiphenylfosfát), estery kyseliny sebakové a azelové (např. di-2-ethylhexylsebakát a di-2-ethylhexylazelát), estery kyseliny trimellitové (např. tris-2-ethylhexyltrimellitát) [12].

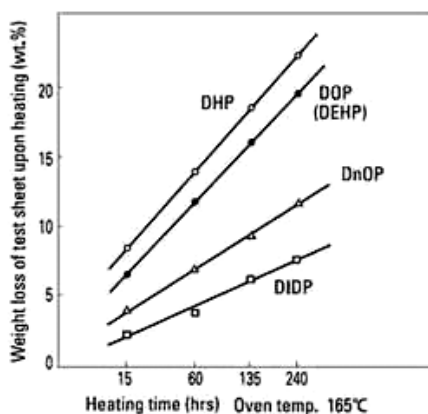
Změkčovadlo přispívá k významnému nárůstu tažnosti jinak křehkého PVC polymeru. Práce Pity a kol. [13] ukazuje, že při vysokém obsahu změkčovadla existuje mezi napětím a deformací u měkčeného PVC monotónně rostoucí vztah. Pokud obsah změkčovadla snížíme, pozorujeme typické pevnostní chování napětí versus deformace jako u většiny

termoplastů (Obr. 2). Mechanismus účinku změkčovadel v PVC je však poměrně složitý. Výsledky spektroskopických měření prezentované Dubaultem a kol.[13] ukazují, že snížení teploty skelného přechodu lze přičíst interakci mezi změkčovadlem a hlavním řetězcem PVC. Tito autoři také dospěli k závěru, že změny mechanického chování (včetně viskoelastického a pevnostního) při různých teplotách, způsobené přítomností změkčovadla, lze přičíst takovýmto interakcím [13].



Obr. 2 Pevnostní chování–deformace měkčeného PVC s různou výší DOP změkčovadla na 100 dílů PVC [13].

Změkčovadla mohou také migrovat do jiných materiálů, které přicházejí do kontaktu s výrobky z PVC. Takové případy lze vidět, když jsou používána změkčovadla s nízkou kompatibilitou (nízká mísitelnost) s nízkou molekulovou hmotností nebo v případě použití velkého množství změkčovadla. Na obrázku (Obr. 3) je uveden výsledek zrychlené zkoušky odpařování změkčovadel v sušárně [7].



Obr. 3 Tepelné ztráty (úbytek hmotnosti) v důsledku odpaření změkčovadel [7].

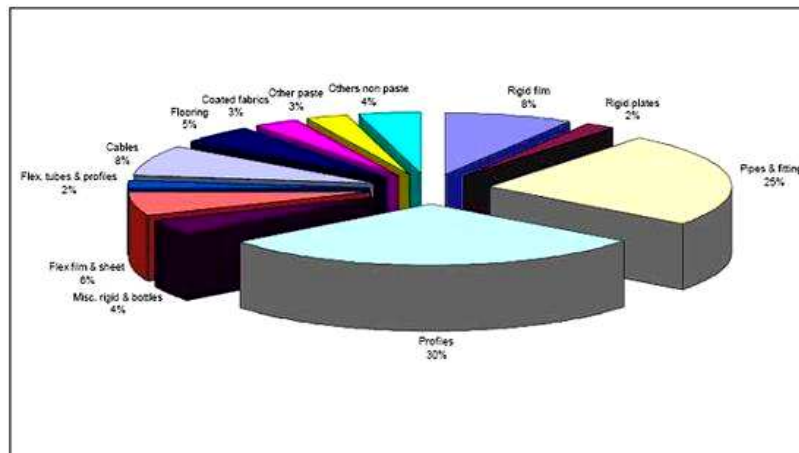
### 1.3.5 Volitelné přídatné látky

Přídatné látky mohou být přidávány při zpracování PVC, pokud jejich zvláštní účinek je potřebný pro konkrétní aplikaci. Mezi typická aditiva patří :

- Stabilizátory proti chemické a UV degradaci.
- Pigmenty k barvení (oxidy Fe nebo Cr). Používají se i jako kalidla (např.  $\text{TiO}_2$  zlepšuje také odolnost atmosferickým vlivům). Rozpustná barviva se používají pro transparentní aplikace.
- Plniva ke zvýšení mechanické pevnosti, zlepšení akustických vlastností a úspoře základního materiálu (uhličitan vápenatý, křída, kaolin).
- Modifikátory houževnatosti pro zlepšení rázové houževnatosti a odolnosti při nízkých teplotách (akrylátový modifikátor).
- Stabilizátory pro venkovní použití (EVA).
- Tepelné modifikátory (ABS,ASA) [8],[11],[14],[15].

## 1.4 Použití PVC

V současné době patří PVC k hodně využívanému plastru s obrovským rozsahem použití. Umožňuje to dostupnost ve velkém množství modifikací, které nabízí velkou variaci vlastností pro použití v širokém spektru. Kvalitou, bezpečností a efektivností přináší použití daného polymeru nízké náklady na výrobu a přispívá k nižším dopadům na ekologii. Na obrázku (Obr. 4) vidíme graf celosvětové produkce výrobků z PVC v roce 2007 [14].



Obr. 4 Aplikace výrobků z PVC v roce 2007 [7].

### 1.4.1 Stavební průmysl

PVC je jedním z nejvýznamnějších polymerů používaným ve stavebnictví. Konkrétní využití je pro okenní a dveřní profily, potrubí, obklady, fólie, podlahoviny, tapety (Obr. 5) [14].



Profily



Kanalizační trubky



Dveře

Obr. 5 PVC ve stavebnictví [7].

Kromě použití v nových projektech, má také široké použití u rekonstrukcí, kde nahrazuje tradiční materiály (dřevo, beton, pálenou hlínu) v mnoha aplikacích. Univerzálnost a efektivnost nákladů znamená, že zůstává nejdůležitějším polymerem pro odvětví stavebnictví, které představovalo více jak 50 % z evropské produkce v roce 2000 [9]. V rámci rekonstrukce bytového projektu v Bielefeldu v Německu bylo odhadnuto, že nahrazení PVC jinými materiály by mohlo vést ke zvýšení nákladů o zhruba 2 250 EUR na průměrnou velikost bytu [9].

Na základě studie bylo zjištěno, že použití výrobků z PVC uspoří spotřebitelům USA a Kanady více než 20 miliard USD ročně. Přibližně tři-čtvrtiny z PVC spotřebovaného v roce 2007 v USA a Kanadě, bylo použito k výrobě v produktech používaných ve stavebnictví. Nicméně největší ekonomický přínos pro spotřebitele na kg PVC pochází z využití polymeru pro výrobu vodních trubek a tvarovek o průměru menším než 10 cm. Tradiční kovové trubky a tvarovky v této velikosti jsou dražší a jsou obecně méně odolné a spolehlivé [7].

#### 1.4.2 Automobilový průmysl

Design a celková hmotnost vozidla jsou dnes hlavními cíly tohoto průmyslu a proto převážná část vozidel má více než 1000 dílů z plastu. 12 % z celkové váhy připadá na díly z měkčeného PVC. Výhoda použití spočívá v prodlužování životnosti, snižování hmotnosti, zvyšování bezpečnosti a efektivnosti nákladů. Umožňuje splnit i nejnáročnější projekty s cílem zvýšit pohodlí, vzhledem ke svému atraktivnímu vzhledu a vlastnostem. PVC sloučeniny, používané v automobilech, nabízejí výhodný poměr ceny a výkonu. Jako výsledek je přínos vyšší kvality vozidel v cenovém rozpětí pro větší skupinu lidí. Po polypropylenu (PP) je PVC druhý nejpoužívanější plast v tomto průmyslu [7],[14].

Aplikace polymeru v automobilovém průmyslu (Obr.6) se týká komponentů interiérů vozidel (ovládací panely, panely dveří, řadící kryty, autosedačky a sluneční clony, zvukové izolace a podložky), nátěrů podvozků prodlužující životnost (průměrná životnost moderního silničního vozidla je nyní 17 let, v roce 1970 byla 11 a půl roku), izolačních a těsnících pásek a spojek, těsnících materiálů a podlahových modulů, kabelové izolace, komponentů exteriérů vozidel (lišty, okenní těsnící profily) [7],[14].



Obr. 6 PVC v automobilovém průmyslu [7].

### 1.4.3 Elektrotechnický průmysl

PVC je používán jako izolační materiál pro kabely různých typů, na opláštění nízkonapěťových kabelů a při výrobě krytů pro spotřebiče a přístroje především v telekomunikačním průmyslu (Obr. 7). Avšak není nejběžněji používaným polymerem pro výrobu kabelů v Evropě. Kabely z tohoto polymeru čelí výzvám v západní Evropě s rostoucí konkurencí ze strany Low Fume Zero Halogen (LFSOH) materiálů, které jsou založeny na polyetylenu (PE). PVC komponenty odpovídají na tuto výzvu nabídkou zvýšené ochrany proti požáru na základě zvláštních přísad. PVC má především dominantní postavení pro kabely nízkého napětí a některé specializované aplikace v telekomunikaci. Kabely mají řadu výhod, mezi které patří dobré izolační vlastnosti pro velký rozsah teplot, vynikající trvanlivost, dlouhá životnost a snadné zpracování k dosažení žádoucích specifikací pro konečné produkty, recyklovatelnost a vysoká odolnost vůči rozkladu ultrafialovým zářením [7],[14].



Obr. 7 PVC v elektrotechnickém průmyslu [7],[14].

#### 1.4.4 Zdravotnictví

Tento polymer představuje materiál, který vyhovuje požadavkům užitných vlastností a cenám pro celou škálu lékařského použití (Obr. 8). Je velmi všestranný, snadno zpracovatelný, bezpečný, stabilní, chemicky inertní, snadno sterilizovatelný a sestavitelný do produktů, které jsou nákladově efektivní. Použití polymeru je pro krevní vaky, hadice pro dialýzu a výživu, ochranné rukavice, nafukovací dlahy, dýchací a inhalační masky [7],[14].



*Zdravotnický materiál*



*Vaky na krev*



*Hadičky*

*Obr. 8 PVC ve zdravotnictví [7],[14].*

#### 1.4.5 Obalový průmysl

Obaly z PVC disponují vlastnostmi, které v takové rozmanitosti a intenzitě žádný jiný obalový materiál není schopen dosáhnout (schopnost nepropouštět vodní páry a plyny, stálost proti působení tuků a olejů, nepropustnost pachů). Několik jednoduchých vlastností učinilo PVC jako neocenitelný polymer použitý v moderním balení na ochranu a zachování produktů (Obr. 9). Je pružný, lehký, cenově efektivní, transparentní, tuhý a bezpečný. Přibližně 250 000 tun PVC ročně se spotřebuje v obalovém průmyslu v Evropě. Jeho hlavní aplikace pro obaly jsou: tuhé folie (51 %), lahve (35 %), pružné a přilnavé folie (11 %) a víčka (3 %) [7],[14].



*Fólie pro medikamenty*



*Fólie jako obal*



*Ochranná fólie*

*Obr. 9 PVC v obalovém průmyslu [7].*

### 1.4.6 PVC v oblasti designu

V poslední době je snahou uplatnění tohoto polymeru v oblasti designu. Mezinárodní designová komunita se zajímá o práci s tímto materiálem pro výrobky v širokém spektru použití (Obr. 10). PVCDESIGN je kulturní projekt pro komerční zájem o produkt z tohoto polymeru, neboť se jedná o fantastické kreativní médium. Jeho univerzálnost je oblíbenou volbou pro použití návrhářů, z nichž mnozí uvítali moderní alternativu k tradičním materiálům, jako je keramika, kov a sklo. Polymer je k dispozici v mnoha rigidních a flexibilních formách. Je odolný a lehký, stejně jako jeho schopnost být zbarvený a tvarován, dává návrháři příležitosti, které by s použitím jiného materiálu neměl [7],[14].



*Židle společnosti PS  
Lab, Holandsko*



*Lampa společnosti  
Inflate, Velká Británie*



*Dekorace společnosti  
Margarita Cabrera,  
Mexico*

*Obr. 10 PVC pro design [16].*

## 1.5 PVC a životní prostředí

Evropský plastikářský průmysl se zavázal k tomu, aby bylo co možná nejefektivnější využívání přírodních zdrojů. Strategie na podporu úspor, týkající se všech etap použití plastů od výroby až po konečnou likvidaci, byla vyvinuta společností Plastics Europe. Tato strategie, u které je recyklace jedním z klíčových prvků, je plně podporována evropskými výrobci PVC prostřednictvím svého zastupitelského orgánu ECVM. Strategie zahrnuje skladování, spalování a recyklaci PVC [14].

### 1.5.1 Skladování PVC

K ukládání PVC na skládkách přistupujeme tehdy, pokud neexistuje žádné jiné řešení jeho přepracování nebo využití. Zpracované studie sledovaly množství a složení odpadů uložených na skládkách. Procesy probíhají v tělese skládky v modelových situacích i



reálných podmínkách, látky uvolňující se z PVC přítomného ve skládce a jejich odbourávání. Studie ukazují, že ač ukládání na skládky je podle strategie efektivnosti zdrojů nejméně výhodným řešením, stále u nerecyklovaných odpadů převládá nad spalováním ve většině zemí. Byla sledována i odolnost vlastního PVC polymeru v podmínkách skládky. V žádném případě nebylo zjištěno, že by se PVC rozkládal či depolymeroval a nebyl zjištěn vznik monomerního vinylchloridu. Ani po 25 letech nebyly na vzorcích PVC nalezeny žádné známky změn. Studie se shodují v tom, že tvrdý PVC nebude v podmínkách skládky degradovat a měkčený PVC bude degradovat velmi pomalu při zachování nedotčeného PVC polymerního řetězce [14].

Ať už je povaha procesu obnovy PVC jakákoliv, vždy existuje zbytková frakce odpadu, která není recyklovatelná. Pro tuto omezenou frakci zůstávají i nadále k dispozici možnosti řízené skládky. Zjištění nezávislých studií potvrdily, že přítomnost spotřebních výrobků obsahující PVC na skládkách, nepředstavuje významné riziko pro životní prostředí [14].

### 1.5.2 Spalování PVC

Nelze-li PVC recyklovat jinak, můžeme ho spalovat jako odpad. PVC má podobnou výhřevnost jako dřevo či papír, ale produkuje podstatně méně oxidu uhličitého na 1 kg materiálu než při spalování klasických materiálů (olej, dřevo, uhlí). Nelze tedy jeho spalování z pohledu příspěvku ke skleníkovému efektu považovat za negativní. Nevýhodou spalování je uvolňování dioxinu a chlorovodíku (podíl chlorovodíku z odpadního PVC ve spalovnách činí zhruba 38-50 %, zbývající podíl pochází z domovního a zahradního odpadu). Tento jev nastane jen v případě nedokonalého spalování. Začlenění spotřebitelských produktů z PVC na konci jejich životnosti v kontrolovaných spalovnách komunálního odpadu snižuje potřebu dodatečného paliva a snižuje množství PVC ukládaného na skládky. Řada nezávislých studií ukázala, že PVC navíc k přirozené přítomnosti chloru v odpadu nezvyšuje tvorbu potenciálně škodlivých emisí. Moderní spalovny jsou provozovány na nejvyšší úrovni a jsou vybaveny zařízením na kontrolu znečištění, které minimalizuje uvolňování emisí do životního prostředí [14],[17].

### 1.5.3 Recyklace PVC

Tato strategie, jejíž jednou z klíčových částí je recyklace, je plně podporována evropskými výrobci PVC. Materiálová recyklace představuje dvě možnosti recyklačních procesů, jmenovitě mechanickou (fyzikální) a surovinovou (chemickou) recyklaci [14].

Při fyzikální recyklaci se nemění chemické složení hmoty. Dává ekonomický smysl pouze v případě dostatečného množství stejnorodého, od sebe oddělitelného a tříděného odpadu. V těchto případech kvalita využitého materiálu umožňuje výrobu stejných nebo podobných produktů. Proto je nutné v PVC průmyslu zlepšovat třídění a recyklační techniky pro směsný plastový odpad. Její použití je vhodné u produktů, které lze snadno identifikovat a oddělit od ostatních odpadů, nebo které mohou být relativně čisté. Recyklace PVC kompozitů, obsahující i jiné látky neoddělitelné od čistého PVC, je vhodná pouze pro takové aplikace, kde smíšené složení může být tolerováno. PVC recyklace těchto výrobků byla také již zahájena [14].

Chemická recyklace je komplementární k mechanické recyklaci a efektivnější pro zpracování smíšených nebo kontaminovaných materiálů. Tato technologie je méně citlivá na netříděný nebo znečištěný odpad a může být tedy zvýšena celková recyklační kapacita. Ve skutečnosti existuje celá řada produktů a materiálů, které po provedené recyklaci nemohou být ekonomicky rozdělitelné na jednotlivé typy polymerů. Příkladem jsou laminované filmy koženkou, obuv nebo přístrojová deska automobilů, která obsahuje celou řadu různých plastových a neplastových materiálů a u těchto výrobků může být provedena surovinová recyklace. Recyklační procesy mohou být prováděny u smíšených plastových odpadů s obsahem PVC až 10 %. Technologie surovinové recyklace směsí plastů nabývají na významu. Polymer se rozloží při vysokých teplotách na chemické komponenty. V případě PVC, který je bohatý na vstupní suroviny, je kyselina chlorovodíková (HCl) navrácena a pak znovu používaná pro výrobu polymeru [14].

PVC průmysl přijal výzvu pro recyklaci a je aktivně zapojen do řady programů, které pokrývají jak krátké tak i dlouhé životnosti výrobků. Některé z nich nyní působí v průmyslovém měřítku, jiné jsou stále ve fázi projektu. Většina těchto systémů je řízena organizací Vinyl 2010 a jejími partnery. Tato organizace srovnává recyklaci s jinými možnostmi nakládání s odpady, jako je spalování s využitím energie tak, že nejlepší ekonomické a ekologické řešení může být vybráno pro různé druhy odpadů z PVC [14].

Řešením budoucnosti je terciální (chemická) recyklace včetně pyrolýzy, která přináší i ekologické a ekonomické výhody. V rámci pyrolýzy je směsný plastový odpad převeden na monomer nebo výchozí produkty pro petrochemický průmysl. Hlavní problém pyrolýzy plastového odpadu se týká PVC. Degradace tohoto polymeru u odpadních plastů generuje HCl, což vede ke znečištění všech produktů chlorovanými organickými sloučeninami a problémům s poškozováním korozí. V poslední době byla velká pozornost věnována dehydrochloraci u plastů z komunálního odpadu obsahujících PVC. Mezi dehydrochlorační pokusy navrhované do dnešní doby patří kroková pyrolýza. Při krokové pyrolýze podléhá polymerní směs nejprve dehydrochloraci a poté pyrolýze. Výsledkem relativně slabých vazeb chloru v polymerním řetězci je dehydrochlorace PVC, která se uskuteční při nižší teplotě (300°C). Po dehydrochloračním kroku je polymerní směs nad teplotou 400°C pyrolyzována s cílem obdržení kapalného a plynného paliva. Prozkoumání krokové procedury pyrolýzy se zabývali Bockhorn a kol., kteří používali [18] neizotermických měření při dynamických podmínkách ohřevu a studovali kinetiku rozkladu PVC a směsí plastů. Dospěli k závěru, že kroková pyrolýza směsí plastů může být v případě, kdy se různé komponenty rozkládají při různých teplotách, vhodným způsobem rozkladu [18].

Ve studii autorů Mikiya I. a Kazukiyo N. [19] bylo pozorováno degradační chování a aplikace recyklovaných PVC fólií vyráběných z podlahovin pro železniční vozidla. Podlahovina vyrobená z měkčeného PVC je používána jako interiérový materiál v železničních vozidlech. Některé podlahové materiály, používané hlavně ve vozech Express a Shinkansen, byly prokládané vulkanizovaným povrchem s cílem ochrany proti požáru. Tyto podlahové fólie byly proto z hlediska recyklace vyhodnoceny jako nevyhovující. Při testu umělého povětrnostního stárnutí tyto recyklované fólie vykázaly mechanické vlastnosti vhodné pro dlouhodobé venkovní použití, avšak na začátku této zkoušky výrazně poklesla tažnost a to kvůli rychlé ztrátě změkčovadla. Mechanická pevnost zkoumaných vzorků byla úzce spojená s koncentrací změkčovadla a na míru poměrného prodloužení měl vliv obsah recyklované podlahové fólie. Z důvodu zabránění ztráty změkčovadla byla na povrch recyklované fólie nanесena fólie z čitého PVC. Laminovaná fólie byla použita jako vrstva bránící růstu plevelu. Po dobu více než pěti let laminovaná fólie zvládala bránit růstu plevelu a rychlost úniku změkčovadla poklesla účinkem výše zmíněné laminace. Lze předvídat, že takto laminovanou fólii bude možné používat jako zábranu proti růstu plevelu i v dalších letech [19].

## 2 PLNIVA V PVC SMĚSÍCH

Přestože je PVC důležitý komerční termoplast, je jeho zpracovatelnost a tepelná stabilita oproti jiným komoditním termoplastům jako např. PE či polystyrénu (PS), výrazně horší. Tyto vlastnosti může zlepšit míchání PVC s anorganickými i organickými plnivými. Mechanické vlastnosti těchto kompozitů silně závisejí na dávkování plniva. Plniva se nepoužívají pouze jako nastavovadla, ale důležitou roli hrají také při zlepšování elektrických a mechanických vlastností plastů. Používání plniv o vysokých koncentracích však vede v porovnání se základním polymerem ke zvýšení tvrdosti a pevnosti a poklesu napětí na mezi kluzu, tahové pevnosti a tažnosti. Adheze na rozhraní mezi plnivem a polymerem má na mechanické vlastnosti kompozitů určující vliv. Ke zvýšení nízké afinity minerálního plniva a polymerní matrice se používají různé modifikátory [20],[21].

Charakteristiky tečení plniva za sucha a jejich vliv na tok PVC jsou také důležité. Dnešní závody na výrobu a zpracování PVC vynaložily velké investice na zařízení pro automatickou manipulaci s materiálem. Plnivo musí projít systémem násypek a dopravních linek, aniž by zde přitom došlo ke vzniku problému. Některé předběžné náznaky lze získat z laboratorních testů tokových vlastností, jejich hodnota je však omezená. Na konci velmi často nastává situace „zkusíme to a uvidíme, co se stane“ [22].

### 2.1 Typy plniv

Asi 80 % všech plniv používaných v PVC tvoří  $\text{CaCO}_3$ . Produkty  $\text{CaCO}_3$  se dodávají v široké škále velikostí. Jsou vyrobeny mletím vápence a precipitací. Na druhém místě je oxid titaničitý přibližně s 12 %, následovaný kalcinovaným jílem s podílem přibližně 5 %. Zbývajících několik málo procent zbývá na ostatní materiály, mezi něž se řadí mimo jiné sklo a mastek (Obr. 11) [22].

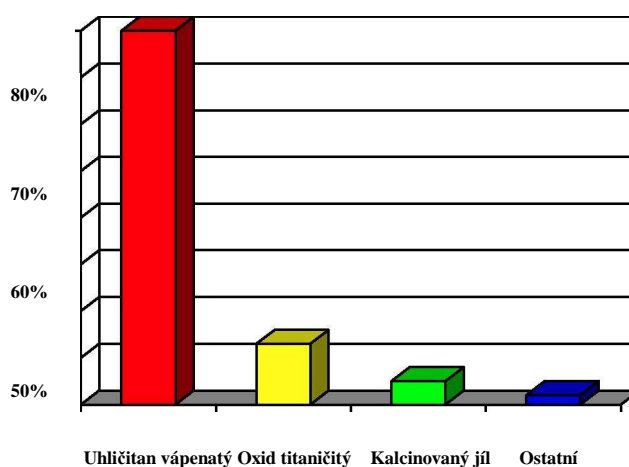
Mezi další plniva PVC patří také oxid křemičitý, oxid antimonitý, hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, uhlíkové vlákno, hliníkové vlákno, saze, písek, dřevní vlákno. Rozsah koncentrací se pohybuje v rozmezí u  $\text{CaCO}_3$  20-30 hm. % (tuhý) 30-40 hm. % (ohebný), mastku 5-25 hm. %, oxidu antimonitého 3-6 hm. %, hydroxidu hlinitého a hydroxidu hořečnatého 20-40 hm. %, písku 40-60 hm. %. Oxid titaničitý se používá jako bílý pigment a UV stabilizátor. Kalcinovaný jíl se používá do kompozitů pro vodiče a kabely,

kde zlepšuje elektrické vlastnosti. Zbývající plniva nacházejí své uplatnění v široké škále speciálních aplikací [4].

Přídavek plniv má vliv na mechanické vlastnosti PVC. Cílem výzkumu PVC je dosáhnout složení s vhodnými vlastnostmi. Ultra jemný mastek se používá v aplikacích, kde je potřebné současně zlepšit tvrdost a tuhost. Modul pružnosti v ohybu se zvyšuje přídavkem ultra jemného a univerzálního mastku. Pokud se ultra jemný mastek smísí s akrylovým modifikátorem, zvýší se tvrdost i tuhost (modul pružnosti v ohybu může být zvýšen až o 60 % a rázová pevnost až o 1500 %). Rozhodující roli hraje povrch plniv. Přestože povrchová modifikace plniva může přinést výhody, jsou stejně důležité také vnitřní vlastnosti neupraveného plniva. Rozsáhlé použití  $\text{CaCO}_3$  kromě jiných faktorů, souvisí s jeho bazicitou, která způsobuje, že snadno reaguje s PVC (který je kyselý). Pokud povrchová modifikace změní tuto interakci, může to mít vliv na vlastnosti směsí. Plniva jsou do PVC přidávána pro zvýšení tepelné stability a stability vůči UV záření. Např. stearat vápenatý, pokud je používán ve spojení s vápenatými solemi mastných kyselin, může splňovat úlohu pomocného tepelného stabilizátoru. Tyto stabilizátory používají kombinaci dvou nebo více kovů, z nichž jeden (např. zinek) produkuje kovové chloridy, které urychlují degradaci PVC. Přítomnost vysokého množství vápenatých solí pomáhá přeměnit tento chlorid na chlorid vápenatý, který nezvyšuje stupeň degradace PVC. Také  $\text{CaCO}_3$  může reagovat s chlorovodíkem, který je produkován při degradaci PVC. Oxid antimonitý je vhodná samozhášecí přísada pro PVC vzhledem k tomu, že potřebuje ke svému působení chlór. Pro tuhé a polotuhé kompozity jsou dostačující malé přídavky (3-6 hm. %). V případě samozhášecí přísady u měkčeného PVC je potřebná vyšší koncentrace (15-20 hm. %). Oxid antimonitý je bílý pigment, což má vliv na barvu PVC. Proto se pro dosažení tmavých odstínů i průsvitných materiálů přidává oxid antimoničný ve formě malých částic získaných metodou sprejového sušení. Dalším používaným plnivem je hydroxid hlinitý, přestože jeho širšímu využití brání potřeba vysokých koncentrací, při kterých se projevuje změna mechanických vlastností. Hydroxid hořečnatý byl dříve používán jako samozhášecí přísada. Má mírně lepší vliv než hydroxid hlinitý na potlačení vzniku dýmu. Kombinace hydroxidu hlinitého a hydroxidu hořečnatého s boritanem zinečnatým byla také studována jako potenciální náhrada za oxid antimonitý. Tato kombinace poskytuje oproti oxidu antimonitému při retardaci hoření vylepšení následujících vlastností: uvolňování tepla, snížení dýmu a emisí CO. Nejlépe fungující složení vyžaduje vyšší koncentraci anorganických samozhášecích přísad, avšak při stejném množství plniva dosahují směsi

obsahující boritan zinečnatý v kombinaci s hydroxidem hlinitým lepší účinnost než kombinace hydroxidu hlinitého s oxidem antimonitým. Účinnost hydroxidu hlinitého a hořečnatého může být zvýšena obalením prášků hydroxycínicičanem zinečnatým. Snížení produkce dýmu lze dosáhnout různými sloučeninami železa, mědi, niklu a vanadu, které mají také vliv i na stabilitu proti UV záření. Jako další materiály se používají sloučeniny molybdenu a boru. V oblasti vodivých plastů se PVC používá pro antistatické aplikace a stínění. Tyto vlastnosti, využívané pro obklady a opláštění v průmyslových aplikacích, jsou dosaženy přidavkem sazí. Odstínění EMI je poměrně nové využití pro PVC, kde se používá kov a uhlíková vlákna [4].

Oxid zinečnatý snižuje tepelnou stabilitu. Jeho kombinace se sazí snižuje stabilitu vůči ultrafialovému záření. Vysoké koncentrace  $\text{TiO}_2$  nebo sazí jsou nutné pro zvýšení stability vůči ultrafialovému záření, při jejich nižších koncentracích dojde ke snížení stability. Sloučeniny obsahující měď, soli železa, kadmium, kobalt, mangan nebo soli olova snižují tepelnou stabilitu PVC (také plniva obsahující tyto kovy). Bylo zjištěno, že písek chrání PVC proti degradaci UV zářením,  $\text{CaCO}_3$  ruší síťování PVC vlivem záření [4],[22].



Obr. 11 Obsah plniv používaných v PVC [22].

### 2.1.1 Bílá plniva

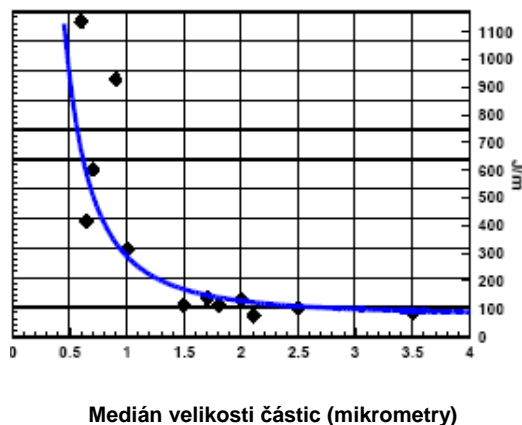
Vysoký stupeň plnění způsobuje zhoršení mechanických vlastností. Například vzorek PVC obsahující 10 %  $\text{CaCO}_3$  má vysoké napětí na mezi kluzu, pevnost v tahu a procentuální protažení, zatímco vzorek obsahující 40 % tohoto plniva má mnohem nižší hodnoty. Přednost bychom tedy měli dávat velmi nízkému obsahu jakéhokoliv z těchto plniv [23].

Důležitou roli hraje také velikost částic bílých plniv a jejich distribuce v PVC.  $\text{CaCO}_3$  u něhož je průměrná velikost částic větší než  $1\mu\text{m}$  mají tendenci fungovat jako plnivo. Uhlíčitaný se v PVC používají hlavně pro snížení nákladů (Obr.12). Také zlepšují odolnost proti stárnutí, elektrické a dielektrické vlastnosti, potlačují smrštění, vyhlazují povrchové defekty, poskytují dobrou stabilitu při uskladnění, snižují obsah potřebných stabilizátorů a zvyšují tahovou pevnost PVC materiálu (až o 5–6 %) [24].



Obr. 12 PVC kompozit plněný  $\text{CaCO}_3$  [24].

Velikost částic použitého plniva může dramatickým způsobem ovlivnit rázovou pevnost směsi PVC. Na obrázku (Obr. 13) je znázorněn vztah mezi rázovou pevností a velikostí částic plniva  $\text{CaCO}_3$  v tvrdém PVC kompozitu [22].



Obr. 13 Vrubová houževnatost Izod (tvrdý PVC plněný 20 hm. %  $\text{CaCO}_3$ ) [22].

Vztah není lineární. Pokud je velikost uhličitanových částic větší než jeden mikrometr, rázová pevnost je poměrně nízká. Pokud se však velikost uhličitanových částic zmenší na hodnoty menší než mikrometr, rázová pevnost směsi se dramatickým způsobem zvýší. Z toho plyne, že stejný typ plniva může produkovat naprosto odlišné výsledky rázových testů, podle velikosti částic plniva [22].

$\text{CaCO}_3$  lze použít jako nastavovací plnivo v tvrdé PVC směsi. Přidávané množství se určuje podle požadavků na fyzikální vlastnosti produktu. Za této situace je velikost částic plniva obvykle 2  $\mu\text{m}$  nebo větší a bude mít negativní vliv na některé zásadně důležité vlastnosti, např. na rázovou houževnatost. Tento přístup platí, pokud se nepoužije žádný modifikátor této pevnosti. Je třeba také uvážit možnost použití jemnějšího  $\text{CaCO}_3$ . Z hlediska nákladů je vždy vhodnější zlepšit rázové vlastnosti snížením velikosti částic plniva. V produktech s modifikátorem rázové houževnatosti je velikost částic plniva obvykle menší, zhruba 1  $\mu\text{m}$ , protože nechceme, aby plnivo a modifikátor působily proti sobě. Přídavek ultra jemného  $\text{CaCO}_3$  (s velikostí částic menší než 0,1  $\mu\text{m}$ ) do produktů tvrdého PVC může zlepšit rázové vlastnosti materiálu. Tento postup se osvědčil jako efektivní z hlediska nákladů u produktů obsahujících 5 nebo více procent tohoto modifikátoru. K určení správného obsahu plniva se provádí experiment, při němž se testují různé obsahy plniva a modifikátoru rázové pevnosti pro zjištění, zda existuje kombinace, která má požadované vlastnosti při dosažení nižších nákladů na produkt [22].

### 2.1.2 Jílovité nerosty

Populární plniva, jako kaolín, bentonit, Fullerova zemina i vermikulit patří k jílovitým nerostům. Jílovité nerosty dělíme do několika skupin. Skupina kaolínů zahrnuje kaolinit a halloysit, ilitová skupina obsahuje ilit, Do smektické skupiny patří montmorillonit a hektorit. Palygorskitová skupina zahrnuje sépiolit a attapulgit, který je spolu s vermikulitem, prekurzorem jílovitých plniv. Kaolinity vznikly hydrotermální modifikací neboli zvětráváním živce a dalších silikátů. Kyselé podmínky podporují vznikání kaolinitů, zatímco podmínky alkalické zvyšují pravděpodobnost vzniku smektitů. Oba minerály jsou často doplněny křemenem, oxidy železa, slídou a pyritem. Chemické složení kaolinitu se liší jen málo. Ilit je proměnlivější. Chemické složení smektitů je podobné pyrofilitu a talku. Montmorillonit je hlavní složkou usazenin bentonitových jílu, které jsou hlavní součástí Fullerovy zeminy. Kaolinit je hlavní složkou kaolínu. Jílovitá plniva sestávají ze směsi různých minerálů, nacházejících se na konkrétním místě v jedinečném složení. Z názvu „jíl“ vyplývá, že částice materiálu jsou velmi jemné [4],[25].



### 2.1.2.1 Kaolín

Kaolín je produktem rozkladu žuly a bílého živce. Typickou vlastností kaolínu je mimořádná jemnost. V uplynulých dvou stech letech se kaolín stal natolik populárním, že jde v současné době po severomořské ropě o druhou nejvýznamnější britskou exportní položku [4]. Vlastnosti kaolínu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4).

Tab. 4 Vlastnosti kaolínu [4].

Různé pojmenování–tříděný, upravený nebo kalcinovaný, křemičitan hlinitý, kalcinovaný křemičitan, „čínský“ jíl, jemný kaolín, hydrogenovaný křemičitan hlinitý, kaolinit	Chemický vzorec : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Chemické složení : $\text{SiO}_2$ 38,5-63 %, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 23-44,5 %, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,2-1%, $\text{TiO}_2$ 0,2-1,0 %, $\text{K}_2\text{O}$ 0,8-1 % Funkčnost: OH → modifikace silany
Fyzikální vlastnosti (Kaolín) Hustota: 2,58-2,62 g/cm <sup>3</sup> Tvrdość podle Mohsovy stupnice: 2	Fyzikální vlastnosti (Kalcinovaný kaolín) Hustota: 2,5-2,63 g/cm <sup>3</sup> Tvrdość podle Mohsovy stupnice: 4-8
Chemické vlastnosti (Kaolín) Obsah vlhkosti: obvykle 1-2 % (max. 7 %)	Chemické vlastnosti (Kalcinovaný kaolín) Obsah vlhkosti: 20-30 %
Optické a elektrické vlastnosti (Kaolín) Refrakční index: 1,56-1,62 Bělost: 88-91 Barva: bílá, krémová Lesk: 69-90 Dielektrická konstanta: 1,3-2,6	Optické a elektrické vlastnosti (Kalcinovaný kaolín) Refrakční index: 1,62 Bělost: 88-91 Barva: bílá, krémová Lesk: 84-95 Dielektrická konstanta: 1,3-2,6
Morfologie (Kaolín) Tvar částic: destičkovitý Krystalická struktura: hexagonální	Morfologie (Kalcinovaný kaolín) Tvar částic: destičkovitý Krystalická struktura: hexagonální

Velikost částic, $\mu\text{m}$ : 0,2-7,3 Absorpce (spotřeba) oleje : 27-48 g/100 g Měrný povrch: 8-65 $\text{m}^2/\text{g}$ Jemnost Hegman: 3-7	Velikost částic, $\mu\text{m}$ : 0,2-7,3 Absorpce (spotřeba) oleje : 45-120 g/100 g Měrný povrch: 8-65 $\text{m}^2/\text{g}$ Jemnost Hegman: 3-7
Hlavní aplikace:	
kosmetika, farmaceutický průmysl, pryže, pneumatiky, barvy, laky, papírenství, zemědělství, podlahová krytina, plnivo proti popraskání, základové vrstvy, fólie a filmy, elektrická příslušenství, těsnění nádob, střešní membrány, stříkačky, povlakovaný textil, tenisové míčky, uretanové těsnicí materiály, pěny, těsnicí kroužky, obuv.	
Hlavní polymerační aplikace:	
alkydy, celulóza, pryž, polyuretany, PVC, PE, EPDM, PA, PP.	

Kaolín je vhodný pro různé aplikace, avšak musí být dále zpracováván. Základním zpracováním je čištění a třídění jílu. Některé typy se také bělí, aby se zvýšila jejich bělost. Bělení lze provádět ozónem nebo hydrogensířičitanem sodným. Jiné typy se melou. Na obrázku (Obr.14) je ukázka vzhledu kaolínu před mletím. Proces mletí vede ke snížení velikosti a rozštěpování vrstev, což se v konečném důsledku projeví jemnějším produktem [4],[25].



Obr. 14 Snímek kaolínu před zpracováním [4].

### 2.1.3 Nanokompozity na bázi PVC

Plniva v nano-měřítku přitahují velkou pozornost. O nanokompozitech na bázi polymer-montmorillonitový jííl je známo, že se vyznačují vysokou pevností a modulem, zlepšenými bariérovými vlastnostmi a zlepšenou retardací hoření [26].

Aplikační možnosti těchto nanokompozitů však výrazně omezila nízká rázová houževnatost. Pro překonání této nevýhody připravily týmy vědců z Huazhong University of Science and Technology a City University of Hong Kong v Číně a The University of Sydney v Austrálii metodou in situ polymerace vinylchloridu v přítomnosti nanočástic  $\text{CaCO}_3$  řadu nanokompozitů na bázi PVC/ $\text{CaCO}_3$ . Tato metoda snižovala silnou tendenci nanočástic vytvářet aglomeráty (velký problém při přidávání nanočástic k předem vytvořeným polymerům), čímž byla zajištěna homogennější disperze v polymerní matici. Pro podporu tohoto závěru byly s využitím dynamicko-mechanické analýzy, termogravimetrické analýzy, kapilární reometrie a tahových a rázových zkoušek sledovány finální vlastnosti připravených nanokompozitů. Výsledky ukazovaly, že nanočástice  $\text{CaCO}_3$  jsou během in situ polymerace v přítomnosti 5 hm. % či méně nanočástic rovnoměrně rozptýleny v PVC matici. Teplota skelného přechodu a tepelného rozkladu nanokompozitů byla zvýšena vlivem omezujícího účinku nanočástic na pohyblivost segmentů a dlouhých řetězců PVC. Mechanické vlastnosti nanokompozitů ukázaly, že nanočástice  $\text{CaCO}_3$  zpevňují a vyztužují PVC. Optimální výše přídatku nanoplñiv je 5 hm. %. Tato úroveň znamená nejvyšší hodnoty Youngova modulu pružnosti, pevnosti v tahu, protažení při přetržení a rázové odolnosti. Studium rázových a tahových mechanismů ukázalo, že nanočástice  $\text{CaCO}_3$  fungují jako koncentrátoři napětí vedoucí k zániku nebo rozpojení vazeb na rozhraní a deformaci matrice. Všechny nanokompozity byly charakteristické poklesem hustoty s napětím a chováním dle silového zákona. Při nízkých rychlostech smykové deformace ( $<100 \text{ s}^{-1}$ ) byla zdánlivá viskozita nanokompozitů PVC/ $\text{CaCO}_3$  vyšší než u neplněného PVC. S dalším růstem koncentrace nanočástic tato hodnota klesala. Při vysokých rychlostech smykové deformace ( $>100 \text{ s}^{-1}$ ) byla zdánlivá viskozita nanokompozitů nižší než u neplněného PVC a klesala s rostoucím obsahem  $\text{CaCO}_3$ , a to vzhledem k tzv. efektu kuličkových ložisek účinku kulových částic [20].

Výzkum pravděpodobnosti zpevnění PVC plněného nano- $\text{CaCO}_3$  částicemi byl prováděn autory Yang L. a kol. [27]. K eliminaci nesnášenlivosti mezi anorganicko-organickými rozhraními byl jakožto modifikátor rozhraní použit silikonový kaučuk (SR). Za tímto

účelem byl připraven koncentrát SR/nano-částice  $\text{CaCO}_3$  a byl využit jako plnivo k přípravě PVC nanokompozitů mícháním v tavenině [27].

#### 2.1.4 Ostatní plniva

Zajímavou alternativou je výroba flexibilních a odolných kompozitů za použití kožených vláken jako plniva využívající zpracovatelské metody s vysokou rychlostí, jako je například vytlačování. Autoři Santana, T., Torres, A., Lucero, A. [28] nejprve pomleli odpadní kůži tak, aby dostali shluky krátkých kožených vláken. Tyto shluky byly následně při  $180^\circ\text{C}$  zamíchány do PVC. Získaný kompozit byl zpracován vytlačováním s cílem získání fólií (pásky) [28].

Nové kompozitní materiály s obsahem přírodního materiálu na bázi dřevo-celulózových plniv v kombinaci s termoplastickou matricí byly zkoumány Crespo J. a kol. [29]. Mandlové skořápky, získávané jako vedlejší produkt potravinářského průmyslu, se v kombinaci s termoplastickou PVC matricí používají jako plnivo [29].

Společnost Deceuninck [30] vyvinula nový unikátní materiál Twinson, který v sobě spojuje kvalitativní vlastnosti dřeva a PVC. Materiál lze využít jak pro projekty teras, venkovních pochozích ploch, tak i pro venkovní obklady (Obr.15). Kompozitní materiál Twinson vznikl spojením borovicového dřeva a směsi PVC. Kombinuje tak nejlepší vlastnosti obou materiálů—díky PVC je vysoce pevný, voděvzdorný, odolný vůči hnilobě a hmyzu a nezarůstá mechem. Padesátiprocentní podíl dřeva Twinsonu zase dává přirozený vzhled [30].



*Obr. 15 Ukázka použití materiálu Twinson [30].*

Autoři Ge X., Li X., Meng Y. [31] zkoumali kompozity neměkčeného PVC ve směsi s bambusovou moučkou a borovicovou dřevní moučkou, které byly připraveny na diskontinuální míchačce a poté byly lisováním vyrobeny vzorky. V porovnání s čistým

PVC zlepšilo zavedení bambusové a borovicové moučky výrazně tuhost kompozitů, přičemž pevnost v tahu do jisté míry poklesla. Testy odhalily dobrou dispergaci plniv a tendenci k uspořádání. Kromě toho přidání borovicové i dřevěné moučky nemělo žádný viditelný nepříznivý účinek na tepelnou stabilitu kompozitů. Na základě těchto komplexních vlastností je možno konstatovat, že uvedené kompozity splňují požadavky, kladené na materiály s obsahem dřeva s využitím pro dřevěné konstrukce. Lze tak získat cenově konkurenceschopné a dřevo připomínající kompozity s uspokojivými vlastnostmi [31].

Autoři Sombatsompop a kol. [32] testovali použití neupravených pilin jako plniva v PVC. Výsledky ukázaly, že kroutící moment a pokles tlaku na vstupu do hubice během míchání byly nezávislé na částicích pilin až do koncentrace 23,1 hm. %. Narůstání za hubicí se rovnoměrně snižovalo až ke koncentraci pilin 33,3 hm. %. Hladkou texturu, připomínající dřevo, o kontrolovatelné velikosti extrudovaného profilu, lze získat při obsahu pilin vyšším než 33,3 hm. %. Pevnost v tahu, vrubová houževnatost a pevnost v ohybu i tvrdost kompozitů PVC/piliny před ustálením u vyšších koncentrací pilin do 16,7 hm. % významně klesaly. Kompozity s obsahem pilin nad 16,7 hm. % vykazovaly přínos úspor v oblasti nákladů. Zhoršení mechanických vlastností PVC s obsahem pilin je vysvětleno souvislostí s přítomností vlhkosti, vad na rozhraní mezi vláknem a polymerem a disperzí vláken v PVC. Tepelná degradace PVC v kompozitech PVC/piliny byla doložena poklesem teploty rozkladu a nárůstem pilinových sekvencí vyvolaných odštěpením HCl, způsobeným silnými vodíkovými vazbami molekuly vlákno-PVC. Bylo zjištěno, že maximum přechodu  $\tan \delta$  a teploty skelného přechodu roste s obsahem pilin důsledkem opětovného zformování vodíkových vazeb mezi makromolekulami vlákna a polymeru. Celkové výsledky této práce ukazují, že vlastnosti kompozitů PVC/piliny jsou silně ovlivněny zvyšováním obsahu pilin [32].

Autoři Naskar, A., Bhowmick A., a kol. [33] testovali přidání práškového odpadu z tiskařských válečků na bázi nitrilové pryže a chlorovaného pryžového odpadu z pneumatik do neměkčeného PVC. Výsledkem bylo zlepšení rázové houževnatosti a ohybových vlastností [33].

Polymerací polymethylmetakrylátu (PMMA) na povrchu mastku byl autory Xie X. a kol. [34] připraven mastek potažený polymethylmetakrylátem. Takto ošetřený mastek byl následně použit jako plnivo do PVC. Morfologická struktura kompozitů odhalila, že

povlak PMMA na mastku zlepšil jeho dispergaci v PVC a zvýšil adhezi na jejich rozhraní. Dále bylo zjištěno zlepšení mechanických vlastností kompozitů, zejména rázové houževnatosti [34].

V posledních letech jsme byli u polymerů svědky širokého zájmu o používání kyselých a bezhalogenových retardérů hoření. V průmyslových recepturách se stále více používají plniva na bázi retardérů hoření ve formě hydroxidů kovů, protože dokážou dosáhnout vysokého stupně retardace hoření, aniž by vznikal kouř a žíravé výpary, často spojované s ostatními retardéry hoření. Jejich schopnosti retardace hoření jsou odvozeny hlavně z endotermického rozkladu, který ze systému odstraňuje teplo, což je spojeno s uvolňováním vody nebo jiných nehořlavých plynů [35].

Autoři Saad. A. a kol. [35] míchali PVC měkčený DOP s chlorovaným parafinem za použití širokého spektra plniv s cílem systematicky prozkoumat účinek přidávání rostoucího množství těchto plniv na elektrické a mechanické vlastnosti systému PVC-DOP-chlorovaný parafin. Jako plnivo byl použit síran barnatý,  $\text{CaCO}_3$ , kaolín, křemen, mastek, saze HAF, hydroxid hlinitý, hořečnatý a vápenatý. Byl také zkoumán vliv plniv na retardaci hoření a potlačení kouře. PVC vzhledem k vysokému obsahu chloru hoří obtížně, avšak když obsahuje změkčovadlo např. DOP, je tato vlastnost potlačena kvůli hořlavosti změkčovadla dávkovaného ve vysokých koncentracích. Hydroxid hlinitý, hořečnatý a vápenatý byl shledán vhodným plnivem pro retardaci hoření a to v různých koncentracích [35].

### **2.1.5 Povrchová úprava plniv**

Většina prodávaných plniv do aplikací PVC je povrchově upravena. Tato povrchová úprava se obvykle provádí mastnou kyselinou, např. kyselinou stearovou. Povrchová vrstva může zlepšit disperzi částic plniva při mísení v tavenině, snížit adsorpci dalších složek směsi na povrch plniva, zlepšit vlastnosti plniva v oblasti tečení za sucha a změnit jeho charakteristiky zpracování. Povrchová úprava plniva také ovlivňuje fyzikální vlastnosti vyráběného produktu. Avšak uhličitán vápenatý potažený mastnou kyselinou doposud představuje dominantní plnivo v průmyslu výroby a zpracování PVC [22].

### 3 TYPY PŘÍPRAVY PVC KOMPOZITŮ A PROMĚNNÉ JE OVLIVŇUJÍCÍ

PVC kompozity se mohou zpracovat válcováním, vytlačováním, vstřikováním, lisováním, vyfukováním, laminováním, máčením, lehčením, natíráním, rotačním odléváním, tvarováním za tepla, svařováním a obráběním [4].

Aby mohl být PVC kompozit zpracován, musí být plnivo v polymeru dobře dispergováno, jinak bude mít kompozitní PVC špatné vlastnosti. Pro dosažení dobré disperze je třeba na směs aplikovat dostatečné smykové napětí při mísení v tavenině, aby byly rozbity veškeré aglomeráty plniva, které by zde mohly být přítomny. Dnešní mísicí zařízení si dokáže poradit i s jemnějšími plnivými, než jednošnekové stroje používané v minulosti. Je také vhodné stanovit tokovou křivku pro každý nový experimentální produkt a zjistit, zda je třeba použití lubrikantů doladit a kompenzovat změnu typu nebo obsahu plniva. Manipulace s jemnějšími plnivými je obvykle obtížnější než manipulace s hrubšími plnivými. Může docházet k problémům na zařízení, které je určeno pro hrubší plniva. Většinu problémů s manipulací lze vyřešit drobnými úpravami manipulačního systému. Disperze je proces, který je důležitý pro nejlepší funkci plniva. Vlastnosti propůjčované plnivými závisejí na kvalitě disperze. U většiny procesů je cílem dispergace snížení velikosti částic a získání homogenní distribuce částic plniva [4],[22].

#### 3.1 Použití plniv při různých metodách zpracování

Velmi bouřlivý rozvoj v oblasti vstřikovacích strojů přispěl ke zlepšení kvality a výkonu, avšak měl pouze omezený dopad na zpracování materiálů s obsahem plniv. Pokud však jde o plniva, existuje několik technologických vylepšení. Technologie vstřikování s přímým mícháním je nejdůležitější. Narozdíl od standardních metod využívajících předmíchaný granulát, tato metoda začíná od surovin dávkovaných z velkokapacitních sil a míchaných pomocí dvoufázových kontinuálních míchacích zařízení se dvěma rotory. Míchací zařízení má dvě funkce-rozpouštět materiál matrice a zahřívát jej na požadovanou teplotu za současné dispergace přísad. Zamíchaný materiál je dodáván vstřikovací jednotce, která provádí funkci vstřikování [4].

Složení plniv a stupeň jejich dispergace ovlivňují kvalitu u vytlačovaných materiálů. Vytlačování, stejně jako řada jiných procesů, musí zajistit dispergaci plniv, která jsou

obvykle hydrofilní, do matrice, jež je převážně hydrofobní. Disperze plniv byla řešena mnoha způsoby. Byly navrženy různé konstrukce šneku a pracovního válce, které mají schopnost rozdělovat aglomeráty. Byly vyvinuty lepší způsoby využívání taveninových sít, využívající výměnná síta a kontinuální otočné deskové filtry. Tyto filtry brání hrubým částicím dostat se dále do přírodního proudu taveniny. Dispergační a vytlačovací procesy byly optimalizovány. Modernizovat konstrukci vytlačovacího stroje je obtížné, pokud má extrudér provádět dvě funkce současně: míchat a dispergovat složky a dopravovat k hubici materiál s maximálním výkonem a kvalitou. Bylo vyvinuto několik systémů oddělujících tyto dvě funkce pomocí vytlačovacích strojů zapojených do série. Míchací extrudér nebo jiné zařízení (např. kontinuální hnětič) je optimalizován pro dispergaci a dopravuje taveninu k produkčnímu extrudéru. Uvedené řešení eliminuje potřebu vytváření odděleného granulátu. Také eliminuje nejistotu, pokud jde o předchozí historii granulátu ovlivňující výsledky vytlačování. Tento proces je efektivnější a dochází k výraznému nárůstu výkonu. Při vytlačování fólií využíváme pro různé účely tři skupiny plniv: oxidy kovů při síťování, vlákna k vyztužování a plniva v kouscích pro množství jiných účelů, jako je zlepšování mechanických vlastností, chemické odolnosti a povrchového vzhledu [4].

Pokud mají mít vyfukované výrobky vysokou kvalitu, musí být parizon rozměrově stabilní. Během fází vyfukování a chlazení hrají plniva významnou roli. Částicové plniva umožňují materiálu vydržet mnohem tvrdší zpracovatelské podmínky [4].

Pro získání zcela homogenní směsi a výběr správné válcovací metody je nezbytné zajištění odpovídající kvality plněného materiálu [4].

Na rozdíl od řady jiných zpracovatelských metod činí lisování materiál cenově přitažlivým díky použití velkých dávek plniva. Při lisování je využíváno jednosměrných sil, obvykle kolmých na povrch materiálu, čímž dochází k ovlivnění orientace plniva [4].

Při přípravě receptur vhodných k máčení hrají zásadní roli plniva [4].

Výroba lehčených produktů je velmi citlivá na změny složení a parametry zpracování. Vmíchání plniv komplikuje zpracování a je třeba pečlivě prověřit účinky, které má přidání plniva na vlastnosti materiálu. Pro ověření zpracovatelských podmínek a kvality materiálu je třeba provést řadu experimentů. Nejdříve je třeba vytvořit homogenní suspenzi plniva. Tato suspenze by měla být bez sedimentů, protože tyto by ovlivnily vlastnosti pěny. Pro



výběr vhodných dispergačních činidel se používají reologické studie. Tato činidla udržují viskozitu blízko viskozitě neplněných formulací. Vytváření stabilních suspenzí napomáhá kompletní smočení plniva a vznik sítě [4].

V recepturách pro nánosování PVC hrají důležitou roli plniva. Volba plniva závisí hlavně na způsobu, jímž plnivo ovlivňuje viskozitu. Plnivo by nemělo absorbovat změkčovadla ani interferovat s pseudoplastickým chováním pasty daným vlastnostmi polymeru a volbou změkčovadel. Plniva musejí být kompletně dispergována, neboť mezery mezi substrátem s povlakem a nožem jsou velmi malé. Nesmějí se vyskytnout žádné žmolky. Plniva nesmějí bránit odvodu, které je u vrstev nánosů kritické, avšak nejkritičtější je u lehčených vrstev. Přítomnost bublin vzduchu v pastě ovlivňuje uniformitu struktury pěny [4].

Při procesech rotačního odlévání se plniva v žádném rozsahu nepoužívají [4].

Zpracování fólie tvarováním za tepla s obsahem plniva je složitější než v případě neplněného systému, protože plniva snižují ohebnost a protažení. Vzhledem ke snížené schopnosti měnit tvar lze z vyztužených fólií vyrábět pouze jednoduché tvary, bez výrazného nárůstu plochy. Abychom mohli vyztužené fólie zpracovávat do komplexnějších tvarů, požadují se velmi vysoké síly a výsledky nebývají kvůli výrazným povrchovým vadám uspokojivé [4].

O svařování a obrábění plněných materiálů je známo, že jsou ovlivněny přítomností plniv vzhledem k tomu, že plněné materiály jsou tvrdší a jejich řezání je obtížnější. Z řady procesů používaných k obrábění a spojování plastových dílů je přítomností plniv v receptuře svařování ovlivněno nejvíce. Plniva reagují s matricí, což vede k vyšší rozměrové stabilitě a větší odolnosti proti tečení v roztaveném stavu. Není jasné, zdali obtíže při svařování lze přičíst přítomnosti plniv nebo chybám při přípravě vhodného procesu svařování [4].

### **3.2 Proměnné ovlivňující přípravu PVC kompozitů**

Viskozitě u PVC kompozitů porozumíme lépe, pokud budeme materiál považovat za kapalinu obsahující plnivo. Anomální efekty, jako je narůstání za hubicí, rostou se zvyšující se teplotou taveniny lze vysvětlit, pokud na primární částice PVC nahlédneme jako na plnivo, které během tavení mizí. Minimem zhutnění (stlačení) je volně tekoucí prášek, který se mění na plnivo obsahující viskózní kapalinu. Pokud k PVC přidáme jinou

viskózní kapalinu, bude krouticí moment nižší, protože dojde ke snížení efektivity plniva [36].

Collins a Krier [36] uvedli důkaz dvou odlišných aktivačních energií toku. Formulace první s nízkou aktivační energií při nízké teplotě (oblast toku částic) a druhá s vyšší aktivační energií v oblasti vyšších teplot (tok molekul). Summers a Rabinovitch [36] poskytli detailní vysvětlení struktury primárních částic PVC a změn projevujících se během tavení a zpracování. Upozornili na důležitost krystalizace při vzniku trojrozměrné sítě po zpracování, která má dramatický vliv na vlastnosti. Porucha původní struktury PVC během míchání v nádobě byla popsána Faulknerem [36]. Pík předcházející tavení připsal zvýšení hustoty danému zborcením zrn prášku PVC, a pík tavení zvýšení hustoty způsobenému zhroucení primárních částic (v jeho terminologii úroveň II) [36].

Přidávání plniv do polymerů je komerčně důležité. Bylo zjištěno, že plniva zvyšují viskozitu, způsobují, že kapalina se chová více smyk-snižujícím způsobem (dokonce i v případě newtonských kapalin), redukuje narůstání za hubicí, snižují diskontinuitu taveniny a připisuje se jim vyvolávání napětí na mezi průtažnosti [36].

Narůstání viskozity bylo původně popsáno Einsteinovou rovnicí:

$$\eta_f = \eta_0(1 + kv_f) [36].$$

$\eta_f$ –viskozita kapaliny s plnivem,  $\eta_0$ –viskozita kapaliny bez plniva,  $v_f$ –objemová frakce plniva,  $k$ –konstanta [36].

Modifikací této rovnice, obvykle zahrnujících poměry objemové frakce plniva vyšších řádů, je mnoho [36].

Guth a Smallwood [36] tento přístup rozšířili také a dostali se k popisu účinku plniv na modul pružnosti:

$$E_f = E_0(1 + 2,5v_f + 14,1v_f^2) [36].$$

$E_f$  –modul pružnosti s plnivem,  $E_0$  –modul pružnosti bez plniva,  $v_f$ –objemová frakce plniva [36].

Chování související se zvyšujícím se či klesajícím smykovým napětím bylo obecně připisováno plnivům, která se slučují do aglomerátů nebo shluků, které je třeba rozrušit ještě předtím, než se objeví tok, a které viskozitu zvyšují více v oblastech s menším smykovým zatížením. Pohled rozvinutý Berensem a Foltem [36] se velmi podobá přístupu

použitému pro plniva, ale jsou zde některé důležité rozdíly. Pokud se přístupy používané pro plniva a gely v polymerních taveninách aplikují na PVC, nalezneme pár zajímavých korelací a lépe porozumíme reologii PVC. Aplikace Guth-Smallwoodovy rovnice, vyvinuté pro plniva v pryžích, poskytuje významnou shodu s měřeními tavení u PVC. Tento přístup také umožňuje vysvětlení některých neobvyklých výsledků dosažených v dřívějších pracích [36].

### 3.3 Příprava a vlastnosti některých plněných receptur PVC

Autoři Saad A. a kol. [35] připravili z PVC směsi s obsahem DOP, chlorovaného parafinu a s různým zastoupením bílého plniva typu barytu, uhličitanu vápenatého, kaolínu a křemene různé vzorky plněného PVC. Také zde bylo využito vodivých plniv, jako jsou saze typu HAF a hydratovaná minerální plniva, kam patří hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý a hydroxid vápenatý. Dále byl jako teplotní stabilizátor přidán epoxidovaný sójový olej a sandorinový červený pigment (BRN). Elektrické a mechanické studie ukázali, že přidavek bílých plniv vytvářel měkčené PVC s vlastnostmi dobrého elektrického izolantu, zatímco přidání sazí HAF vedl ke vzorku s určitým stupněm elektrické vodivosti, přičemž dobrými mechanickými vlastnostmi se vyznačují oba typy. Bylo zjištěno, že ze studovaných hydratovaných plniv zajistil nejlepší odolnost proti hoření a dobré elektrické vlastnosti, nezbytné u elektrikařských drátů a kabelů, hydroxid hlinitý [35].

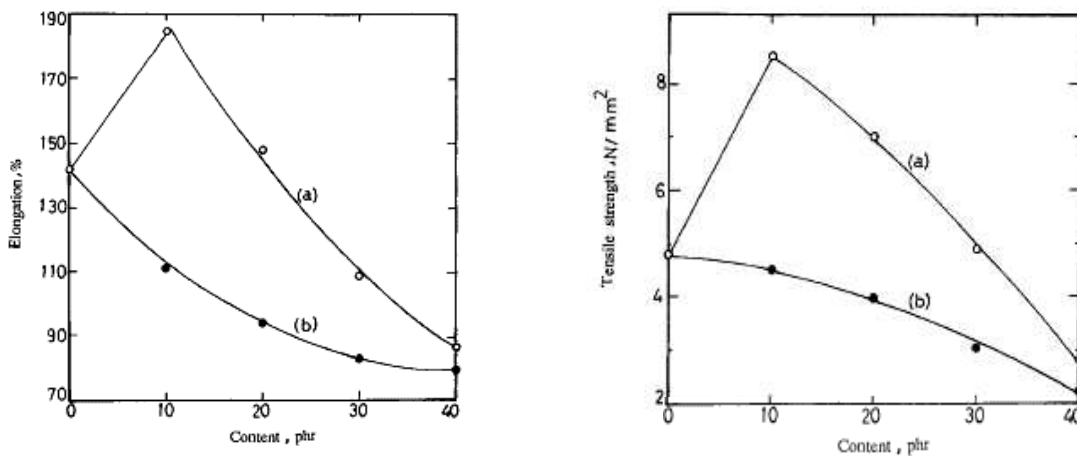
Na obrázcích (Obr.16 a 17) jsou zobrazeny příslušné hodnoty napětí na mezi kluzu, pevnosti v tahu a relativního prodloužení v závislosti na koncentraci barytu, uhličitanu vápenatého, kaolínu, křemene a mastku. Uváděná data ukazují, že 10 hm. % obsahu barytu a křemene zvyšuje hodnotu pevnosti v tahu, ale s dalším nárůstem koncentrace až ke 40 % tato hodnota klesá. Takže mohou být pravděpodobně přítomny mezimolekulární a mezistrukturní procesy. Při nízkých koncentracích převládne mezimolekulární proces tam, kde jsou molekuly plniva v interakci s řetězcí PVC, což vede k rozbití svazků (shluků, agregátů) molekul a oddělení řetězců. Při vyšších koncentracích převládnu procesy mezistrukturní, kde jsou molekuly plniva distribuovány v prostoru mezi agregáty řetězce PVC. Z uvedených údajů je také zřejmé, že hodnota pevnosti v tahu klesá s rostoucí koncentrací  $\text{CaCO}_3$ , kaolínu a mastku. Uvedený pokles může být způsoben nedostatečnou adhezí mezi PVC a plnivem, což vede na rozhraní k potlačení vzniku vazeb. Na obrázku

(Obr.17) jsou zobrazeny různé hodnoty pevnosti v tahu v závislosti na obsahu barytu a  $\text{CaCO}_3$  [35].

Na druhou stranu má PVC kineticky tuhé řetězce. Po přidání polárních změkčovadel jsou tato přítomna jako shluky molekul mezi polymerními segmenty. Jakmile je do systému vložena energie, výrazně narůstá permitivita ( $\epsilon'$ ), což indikuje, že molekuly PVC přestávají být drženy pevně pohromadě, ale získávají volnost, jako by se polymer spíše než jako sklo choval jako pryž. Molekuly změkčovadla tak penetrují shluky molekul PVC a oddělují od sebe polymerní řetězce. Při zchlazení vzniká struktura, která je ovlivněna van der Walsovými silami nebo krystalizací segmentů polymeru [35].

Constituents, Parts by Weight (g)	Sample Notation																									
	$F_0$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F_6$	$F_7$	$F_8$	$F_9$	$F_{10}$	$F_{11}$	$F_{12}$	$F_{13}$	$F_{14}$	$F_{15}$	$F_{16}$	$F_{17}$	$F_{18}$	$F_{19}$	$F_{20}$	$F_{21}$	$F_{22}$	$F_{23}$	$F_{24}$	
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DOP	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Chlorinated paraffin <sup>a</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Epoxidised soybean oil	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Pigment	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Borite	—	10	20	30	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcium carbonate	—	—	—	—	—	10	20	30	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Quartz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	30	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaoline	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	30	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Talc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	30	40	—	—	—	—
Carbon black	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	20	30	40
Mechanical Properties																										
Yield stress ( $\text{N/mm}^2$ )	9.2	9.8	9.1	6.9	5.5	8.0	5.9	4.0	4.2	17.6	11.7	7.6	3.8	7.1	5.9	5.1	4.4	7.9	6.4	4.1	3.4	7.8	7.0	5.3	3.9	
Tensile strength ( $\text{N/mm}^2$ )	4.8	8.5	7.0	4.9	2.8	4.5	4.0	3.1	2.3	12.8	8.8	5.0	2.3	5.0	5.2	3.4	2.8	3.6	2.8	2.3	2.4	6.1	3.9	2.7	1.4	
Elongation (%)	141.6	184.2	149.8	108.7	86.5	111.3	94.8	83.4	80.5	319.3	238.2	148.5	90.3	123.3	93.4	82.8	70.5	188.0	140.5	99.7	79.8	168.2	119.2	97.3	59.5	

Obr. 16 Hodnoty mechanických vlastností PVC plněného barytem,  $\text{CaCO}_3$ , kaolínem, křemenem, mastkem a sazemi [35].



Obr. 17 Hodnoty pevnosti v tahu a prodloužení PVC v závislosti na obsahu plniv barytu (a) a  $\text{CaCO}_3$  (b) [35].

Autoři Berard M. a Ventresca D. [37] dospěli k závěru, že vlastnosti neměkčeného PVC silně závisí na podmínkách technologického procesu. Tažnost a křehkost rostou nejprve k optimu, za nímž je pozorován pokles. Pásmo pro zpracování s modifikátory houževnatosti je u směsí neměkčeného PVC dáno výslednou morfologií matrice PVC. Teplota taveniny je při kontrole míchání a tedy i z hlediska vrubové houževnatosti rozhodujícím činitelem. Rozpětí podmínek zpracování poskytujících přijatelnou rázovou houževnatost lze významně ovlivnit přísadami. Na zpracování měly největší vliv plniva  $\text{CaCO}_3$  a PE vosk, zatímco u směsí modifikovaných akryláty rozšířil oblast PE vosk, přičemž  $\text{CaCO}_3$  zúžil oblast vhodnou pro zpracování [37].

## 4 VÝHODY A NEVÝHODY PVC KOMPOZITŮ

Jedním z nejdůležitějších syntetických polymerů, pokud jde o průmyslové využití, je PVC zaujímající více než 25 % celkového trhu termoplastů. Vzhledem ke své všestrannosti nachází PVC uplatnění v řadě aplikací. Mezi hlavní minerální plniva, které jsou často používaná u PVC patří vysrážený  $\text{CaCO}_3$ , kaolín, oxid hlinitý, slída, mastek, organické jíly, křemen. Výhody používání těchto přísad v plněných sloučeninách jsou vysoká pevnost v ohybu, odolnost proti vlhkosti, povrchová úprava, snížení smrštění, lepší odolnost proti povětrnostním vlivům [6],[38].

Na základě experimentálních výsledků získaných pro kompozity PVC, lze formulovat následující závěry:

- Elektrické vlastnosti PVC na bázi kompozitů PVC vykazují zřetelnou závislost na okolních teplotách.
- Mechanické chování PVC a jeho kompozitů obsahujících různé množství plniva bylo výrazně ovlivněno teplotou zpracování.
- Zvýšení podílu plniva vůči PVC zvyšuje plastickou deformaci což vede k nárůstu pevnosti v tlaku při deformaci.

Kompozity s obsahem 25 hm. % plniva vykazovaly vysokou pevnost v tlaku při 5°C, zatímco kompozity obsahující 45 hm. % plniva se vyznačovaly vysokou pevností v tlaku při pokojové teplotě [39].

PVC kompozity mají ve srovnání s kompozity plněnými přírodními vlákny řadu nevýhod. Přírodní vlákna jsou obecně pevnější, odolnější a méně hustá než běžně používaná anorganická plniva používaná pro PVC kompozity, jako jsou skelná vlákna,  $\text{CaCO}_3$  nebo jíly. Jejich dostupnost, všestranné využití a recyklovatelnost z nich činí zajímavé kandidáty pro levné plnicí aplikace. Skutečnost, že přírodní vlákna mají nižší hodnoty tvrdosti, vede rovněž k nižšímu opotřebení zpracovatelských zařízení oproti anorganickým plnivům pro PVC kompozity [29].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍL PRÁCE

1. Připravte PVC kompozity na přístroji HAAKE Minilab II Micro Compounder obsahující různé typy neupravených i modifikovaných kaolinů a stanovte jejich finální vlastnosti.
2. Diskutujte a srovnajte použití vybraných kaolinů v testovaných PVC kompozitech a proměnné jejich přípravy.



## 6 POUŽITÉ MATERIÁLY

### 6.1 Polymer PVC NERALIT 652

Polymer vyrábí společnost SPOLANA, a.s. se sídlem v Neratovicích. Základem procesu výroby polyvinylchloridu NERALIT 652 je suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti iniciátorů a stabilizátorů. Po odstředění a sušení je výsledným produktem jemný, bílý, dobře sypatelný prášek, tvořený zrny s úzkou distribucí velikosti částic. Vykazuje dobrou tepelnou stabilitu včetně tokových vlastností a dobrou adhezi mezi změkčovadlem a PVC. Výrobky z tohoto polymeru vykazují vysokou transparentnost. Polymer je určen pro zpracování na měkčené výrobky vytlačováním (hadice, profily), válcováním (konfekční folie, folie pro obalový průmysl, polotovary pro výrobu hraček) a vstřikováním [40].

Základní vlastnosti polymeru jsou uvedeny v tabulce (Tab. 5).

Tab. 5 Vlastnosti PVC Neralit 652 [40].

Jakostní parametry	Garantovaná hodnota
Hodnota K	$65 \pm 1$
Sypná hmotnost	$0,520 \pm 0,030 \text{ g.ml}^{-1}$
Velikost částic > 0,063 mm	95 %
Velikost částic > 0,250 mm	0,50 %
Velikost částic > 0,315 mm	0,05 %
Nečistoty	3 ks/15 g
Těkavé látky	0,30 %
Nečistoty o velikosti nad 0,25 mm	3 ks/50 g
Rybí oka	5 ks/1 g
Etyleterový extrakt	1,00 %
Absorpce změkčovadla	20 g/100 g PVC
Zbytkový VCM	1 ppm

### 6.2 Stabilizátor LANKROMARK LZB 968

Kapalným univerzálním stabilizátorem, který byl vyvinut pro splnění přísných požadavků na výrobu polotovarů z PVC. Doporučuje se pro použití k výrobě produktů, kde pigment a stabilita při zpracování jsou důležitým faktorem. Stabilizátor je na bázi organického původu Ba/Zn s nízkou těkavostí [41].

### 6.3 Kostabilizátor DRAPEX 39

Kostabilizátor ESO–epoxidovaný sójový olej, netoxický, používaný v tuhých a měkčených PVC směsích, který je míchán ve společnosti FATRA, a.s. se sídlem v Napajedlích. Používá jako pomocná látka primárních stabilizátorů s účelem zesílit jejich účinek. Může také sloužit případně i jako změkčovadlo nebo mazadlo [42].

### 6.4 Změkčovadlo DIOKTYLFTALÁT

Viskozní kapalina je bezbarvá nebo mírně nažloutlá. Výrobce je společnost DEZA, a.s., Valašské Meziříčí. Využití jako změkčovadlo do PVC a přísada do nátěrových hmot. Systematický název má 2-ethylhexylftalát [43].

### 6.5 Plnivo KAOLIN

Čistý kaolin se získává kalcinací v rotační peci při vysokých teplotách za účelem odpaření krystalické vody. Zároveň dochází ke změnám fyzikálních a chemických vlastností. Vzniklý kalcinovaný kaolin je bezvodý aluminiový silikát. Kalcinace má za následek nárůst tvrdosti za vzniku meta kaolinu, který má vysokou reaktivitu. Takto připravený kaolin slouží jako plnivo pro plasty, papír i kaučuk. Využívá se také jako barvivo v inkoustech v kosmetickém průmyslu a k výrobě léků [44],[45].

Komerční kaoliny

Filemon P 05

Plnivo je vyrobeno žíháním kaolinu ve společnosti České lupkové závody, a.s. se sídlem v Novém Strašecí. Takto vyrobené plnivo je plně využíváno v průmyslu k výrobě směsí z polymerů. Ztráta žíháním je v rozmezí 0,3–1,5 hm. %, stupeň bělosti >70 % síranu barnatého, distribuce velikosti částic je v hodnotách  $D_{50} < 5 \mu\text{m}$  a  $D_{90} < 12 \mu\text{m}$  [46].

Filemon W 05

Plnivo je vyrobeno kalcinováním kaolinu ve společnosti České lupkové závody, a.s. v Novém Strašecí. Ztráta žíháním <0,5 hm. %, stupeň bělosti >85 % síranu barnatého, distribuce velikosti částic je v hodnotách  $D_{50} < 5 \mu\text{m}$  a  $D_{90} < 12 \mu\text{m}$ . Na oba kaoliny se vztahuje přísná výrobní tajemství [46].

Polestar 200R

Plnivo se vyrábí zahříváním vysoce rafinovaných kaolinů při teplotě nad 1000 °C. Během kalcinace nastávají chemické, mineralogické a morfologické změny. Směs plniva s polymerní matricí PVC lze využít k výrobě napájecích kabelů, s ohledem na vynikající elektrické a izolační vlastnosti [47].

OT76M

Mletý kaolin, který se používá v chemickém a keramickém průmyslu. Složení kaolinu (47 % SiO<sub>2</sub>, 37 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,1 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7 % H<sub>2</sub>O). Velikost částic <2 μm je 60 %, >60 μm je 0,05 %. Vlhkost kolem hodnoty 1 % [48].

## 6.6 Příprava PVC směsi

PVC směs připravena smícháním jednotlivých složek ve fluidní míchačce PAPPENMEIER při otáčkách 600 ot.min<sup>-1</sup> a teplotě 40-90 °C. Receptura včetně podmínek přípravy byla zvolena dle dohody se společností Aliachem, a.s., o.z. FATRA. Přesné složení směsi je uvedeno v tabulce (Tab. 6).

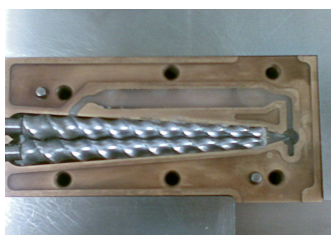
Tab. 6 Složení PVC směsi.

Složka	Hmotnost (g)	Obsah (hm %)
PVC NERALIT 652	735	73,5
LANKROMARK LZB 968	13	1,3
DIOKTYLPTALÁT DOP	242	24,2
DRAPEX 39	10	1,0

## 6.7 Příprava směsi PVC/KAOLIN

Z výše uvedených kaolinů byly připraveny směsi PVC/kaolin. PVC bylo plněno různým množstvím hm % kaolinu při celkové navážce směsi 5g. Po navážce obou sypkých komponentů následovalo mechanické promíchání v kádince. Homogenizace směsi probíhala na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 (Obr. 18), výrobce Thermo Haake GmbH Karlsruhe, Německo. Kompoundance a testování směsi PVC/Kaolin se realizovalo v různých časových i teplotních intervalech (Tab.7). Byly zaznamenávány hodnoty krouticího momentu M (Nm), tlaků pD-1 (tlak na vstupní část šneku), pD-3 (tlak na výstupní část šneku)-(bar) při konstantní teplotě TM-D2 (skutečná

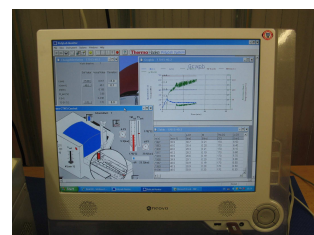
teplota při míchání směsi)-(°C), TS-E1 (zvolená teplota pro míchání směsi)-(°C) a otáčkách  $n$  ( $\text{min}^{-1}$ ).



*Homogenizovaná směs  
PVC/kaolin*



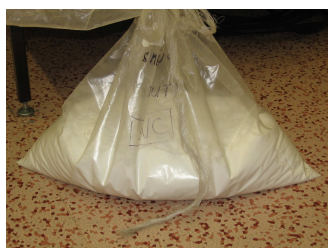
*Komplexní zařízení  
MiniLab HAAKE  
Rheomex CTW5*



*Zaznamenávání  
měřených hodnot*

*Obr. 18 Zařízení Minilab HAAKE Rheomex CTW5 pro přípravu PVC směsi.*

Po provedeném měření a na základě zaznamenaných hodnot, byly jako neoptimálnější podmínky pro přípravu a srovnání homogenní směsi vyhodnoceny dva časové intervaly 5 a 15 minut, teplota 170 °C, otáčky 40  $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ , 15 hm % plniva. Bylo vybráno plnivo PO5, WO5, OT76M (Obr. 19). Po skončení stanovené doby byla vytlačena struna, tato byla označena a připravena k dalšímu měření. Pro stanovení a ověření výsledků bylo každé měření provedeno minimálně 5 krát. Pro porovnání vlastností byla stejným způsobem připravena směs s použitím plniva P05 za podmínek kompondance 5 minut a teploty 160 °C.



*PVC směs*



*Plnivo W05, P05, OT76M*



*Zkušební vzorky*

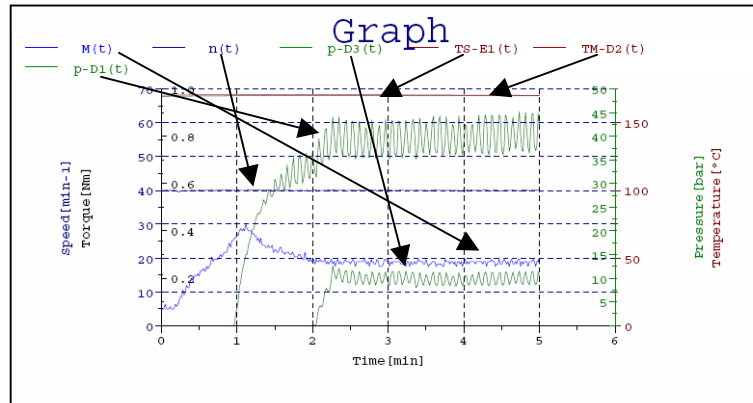
*Obr. 19 Příprava vzorků.*

Tab. 7 Testování kompozitu PVC/kaolin.

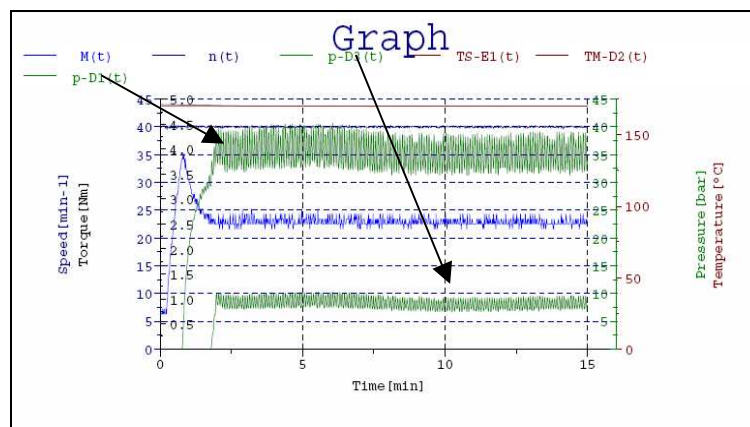
Plnivo	Teplota (°C)	Otáčky (min <sup>-1</sup> )	Čas (min.)	PVC/kaolin (g)	Hm. % plnivo	pD-1 (bar) Po 5 min.	pD-3 (bar) Po 5 min.	M (Nm) Po 5 min.
P05	160	60	30	4,762/0,238	5	50±5	15±5	0,4±0,2
P05	160	40	30	4,762/0,238	5	45±5	15±5	0,4±0,2
P05	160	20	30	4,762/0,238	5	45±5	15±5	0,4±0,2
P05	165	60	30	4,762/0,238	5	45±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	60	30	4,855/0,145	3	45±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	20	30	4,855/0,145	3	40±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	40	30	4,762/0,238	5	40±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	60	30	4,762/0,238	5	40±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	20	30	4,762/0,238	5	40±5	10±5	0,4±0,2
P05	170	40	30	4,762/0,238	5	40±5	10±1	0,4±0,2
P05	170	40	30	4,545/0,455	10	40±5	10±1	0,3±0,2
P05	170	20	30	4,545/0,455	10	40±5	10±1	0,3±0,1
P05	170	20	30	4,286/0,714	15	35±5	10±1	0,3±0,2
P05	170	40	30	4,286/0,714	15	35±5	10±1	0,3±0,2
W05	160	60	30	4,762/0,238	5	45±5	15±5	0,4±0,1
W05	170	60	30	4,855/0,145	3	50±5	15±3	0,4±0,1
W05	170	40	30	4,762/0,238	5	45±5	10±5	0,4±0,1
W05	170	60	30	4,545/0,455	10	45±5	10±5	0,4±0,2
W05	170	40	30	4,545/0,455	10	45±5	10±5	0,4±0,1
W05	170	60	30	4,286/0,714	15	40±5	10±1	0,3±0,2
W05	170	40	30	4,286/0,714	15	40±5	10±3	0,3±0,1
OT76M	170	60	30	4,855/0,145	3	45±5	15±5	0,4±0,1
OT76M	170	60	30	4,762/0,238	5	45±5	15±5	0,4±0,1
OT76M	170	40	30	4,762/0,238	5	45±5	15±5	0,4±0,1
OT76M	170	60	30	4,545/0,455	10	45±5	15±5	0,4±0,1
OT76M	170	40	30	4,545/0,455	10	40±5	15±5	0,4±0,2
OT76M	170	60	30	4,286/0,714	15	40±5	10±5	0,3±0,2
OT76M	170	40	30	4,286/0,714	15	40±5	10±3	0,3±0,1
Polestar	170	60	30	4,762/0,238	15	50±5	15±3	0,4±0,2
Polestar	170	40	30	4,762/0,238	15	50±5	15±5	0,4±0,2

Zaznamenané hodnoty při přípravě PVC směsí jsou zobrazeny na obrázcích (Obr. 20, 21,22,23,24,25). Hodnoty tlaků pD-1, pD-3 jsou uvedeny v jednotkách bar z důvodu, že

přístroj nezaznamenává hodnoty v jednotce Pascal (Pa). Teploty TS-E1 (°C) a TM-D2 (°C) měly stejnou hodnotu, proto jsou zobrazeny současně v jedné přímce.



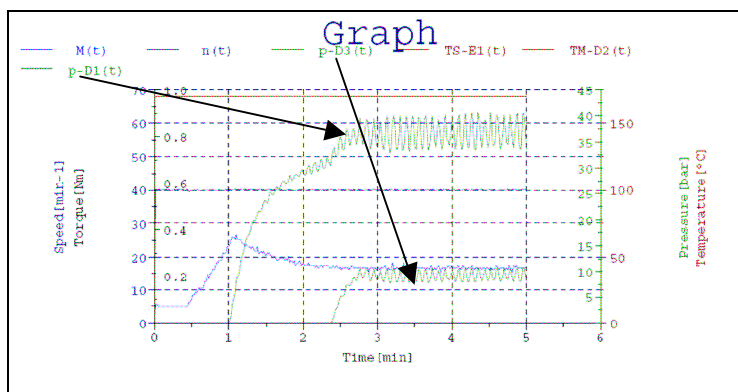
Obr. 20 Naměřené hodnoty při přípravě směsi  
PVC/OT76M (170 °C/5 minut).



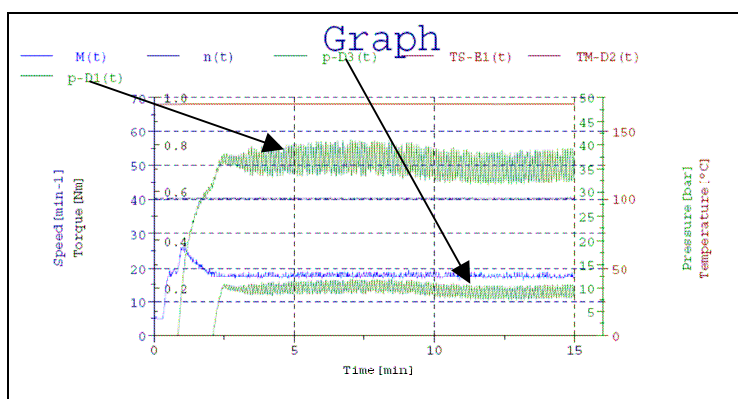
Obr. 21 Naměřené hodnoty při přípravě směsi  
PVC/OT76M (170 °C/15 minut).

Na obrázcích (Obr. 20 a 21) pozorujeme téměř shodné hodnoty u měřených veličin v čase do 5 minut. Malé odchylky jsou způsobeny individualitou každé směsi. U krouťícího momentu (M) u všech připravených směsí lze na počátku měření sledovat nárůst z důvodu plnění šneku. Po dosažení maxima (naplnění), dochází k jeho snižování (vytváření kompaktní směsi) na ustálenou hodnotu. Hodnota tlaku (pD-1) na vstupní části šneku stejně jako krouťící moment má narůstající hodnotu, která od začátku kompondance po 2,5 minutách ustává. Hodnota tlaku na výstupní části šneku (pD-3) začala narůstat až

po čase 2 minuty, kdy se směs dostala k tomuto čidlu. U směsi připravené při 15 minutách pozorujeme u obou hodnot tlaků mírný pokles hodnot od doby kompondance 7,5 minuty. Mírný pokles hodnot u obou tlaků mohl být způsoben orientací částic plniva při kompondanci směsi. Orientace zlepšuje tokové vlastnosti vznikající směsi.



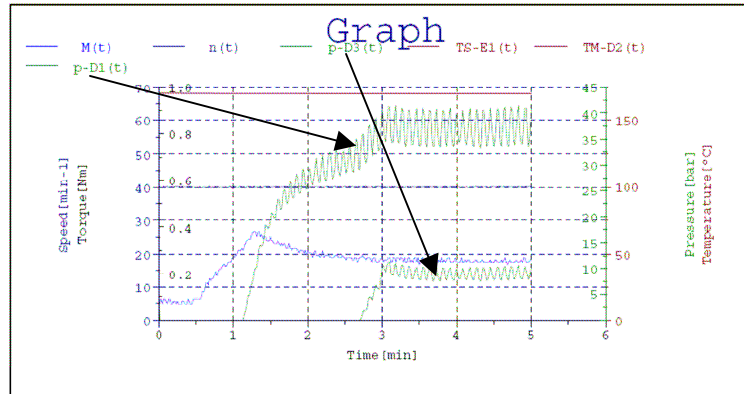
Obr. 22 Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/W05  
(170 °C/5 minut).



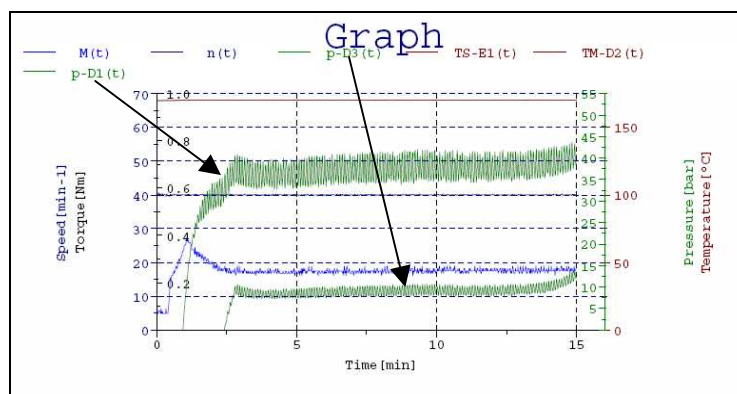
Obr. 23 Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/W05  
(170 °C/15 minut).

Na obrázcích (Obr. 22 a 23) lze vidět charakteristiky hodnot při přípravě směsi PVC/W05. Opět lze zde pozorovat nárůst a poté ustálení hodnot  $M$ ,  $pD-1$ ,  $pD-3$  v závislosti na plnění šneku směsí PVC/kaolin. U vzorku připraveného po dobu kompondance 5 minut jsou pozorovány téměř konstantní hodnoty naměřených tlaků, zatímco u směsi kompondované 15 minut je pokles obou hodnot tlaků od času 8 minut. Z obrázků je patrné, že pokles hodnot u obou tlaků je vyšší než u plniva OT76M. To můžeme vysvětlit tím, že tokové

vlastnosti a orientace plniva v polymerní matrici PVC směsi rostou s klesající koncentrací povrchových OH skupin kaolinu. Můžeme tvrdit, lepší zpracovatelské hodnoty dává kalcinovaný kaolin oproti nekalcinovanému.



Obr. 24 Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/P05 (170 °C/5 minut).



Obr. 25 Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/P05 (170 °C/15 minut).

Na obrázcích (Obr. 24 a 25) jsou zaznamenány hodnoty pro směs PVC/P05. V případě charakteristiky hodnot M, pD-1 a pD-3 můžeme konstatovat počáteční nárůst, pokles a ustálení hodnoty u kroučícího momentu a rostoucí počáteční hodnoty s následným ustálením hodnot. Je zajímavé, že u směsi připravené po dobu kompondance 15 minut dochází k nárůstu hodnot obou tlaků v čase 13 minut. To by mohlo být způsobeno rozpadem aglomerátů plniva na menší částice a nebo nerozrušením částicových sítí vytvořených ve směsi. Na druhou stranu degradací PVC řetězců za tvorby násobných vazeb. Toto druhé vysvětlení, ale nebylo podpořeno změnou barvy výsledného kompozitu,



ta byla přibližně stejná u všech směsí. U všech ostatních směsí byl vždy zaznamenán mírný pokles hodnot.

Dále byla připravena neplněná i plněná směs PVC s použitím stejných typů plniva jako u směsí připravených na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 (o celkové hmotnosti  $m=50\text{g}$  s obsahem plniva 15 hm. %), která probíhala důkladnou homogenizací na laboratorním dvouválci (Obr. 26) Collin W 100 T (průměr válce 300 mm, délka 600 mm). Míchání probíhalo při teplotě  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  a čase 15 minut na obou válcích při otáčkách  $20\text{ min}^{-1}$ . Po uplynutí doby byla z laboratorního dvouválce vytažena fólie tloušťky 0,1 mm, která po označení byla připravena k dalšímu měření.



*Obr. 26 Laboratorní dvouválec Collin W 100 T.*

## 7 METODY MĚŘENÍ

### 7.1 Stanovení tepelné odolnosti PVC směsi pomocí metody pH

Provádění měření pH metody bylo realizováno v souladu s normou EN ISO 182-2, která stanovuje tepelnou stabilitu vinylchloridových polymerů včetně jejich kopolymerů. Cílem bylo určení snahy PVC směsi uvolňovat chlorovodík nebo jiné kyselé produkty za zvýšené teploty pomocí pH metody.

Připravené vzorky PVC směsi byly připraveny vysekáním proužků o rozměrech čtverce 2x2 mm. Takto připravená směs se navážila na hodnotu  $2\text{g} \pm 0,01\text{ g}$  a vložila se do předem připravené zkumavky. Zkumavka se umístila do vyhřátého bloku na požadovanou teplotu 210 °C. Poté byla připojena na zkumavku inertní atmosféra N<sub>2</sub>, za které probíhala reakce (Obr. 27). Chlorovodík, který se uvolňoval na základě destruktivní reakce, byl unášen dusíkem v trubičce do kádinky s roztokem 180 ml 0,1 mol NaCl, který sloužil jako absorpční kapalina. Před započítáním měření bylo nutné upravit pH této absorpční kapaliny na hodnotu  $\text{pH} = 6 \pm 0,1$  za pomocí roztoků 0,1 mol/l HCl nebo NaOH. Teplota lázně byla udržována na teplotu  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  pomocí termostatu POLYSTAT cc3 HUBER, do kterého byla umístěna kádinka s absorpčním roztokem. Absorpční roztok byl intenzivně míchán a na základě unikajícího chlorovodíku se měnila hodnota pH, která měla klesající tendenci z počáteční nastavené hodnoty  $\text{pH}=6$ . Po dosažení hodnoty  $\text{pH} = 3,8$  bylo měření ukončeno. Vzorek ve zkumavce zcela zčernal vlivem degradace (Obr. 27). Úkolem bylo určit stabilizační čas, za který se změní hodnota  $\text{pH}=6$  na hodnotu  $\text{pH}=3,8$  dle normy EN ISO 182-2. Naměřené hodnoty byly zaznamenány v laboratorním pH metru inoLab pH/ION 735. (Obr. 27). Přístroj zaznamenával každých 10s hodnotu pH a z celkových naměřených hodnot byl získán stabilizační čas.



*Celkový pohled  
na zařízení*



*pH metr ino Lab pH/ION  
735*



*Degradovaný vzorek*

*Obr. 27 Zařízení pro měření tepelné odolnosti PVC metodou pH.*

Chyby měření mohly nastat nepřesnou degradační teplotou v topném hnízdě, případně nedokonalou přípravou zkoumaného vzorku (nedostatečná styčná plocha vzorku a stěna zkumavky).

### 7.1.1 Výsledky stanovení tepelné odolnosti PVC směsí pomocí pH metody

V tabulkách (Tab.8 a 9) jsou uvedeny výsledky naměřených hodnot pro stanovení tepelné odolnosti PVC směsí s obsahem 15 hm. % plniva pomocí pH metody.

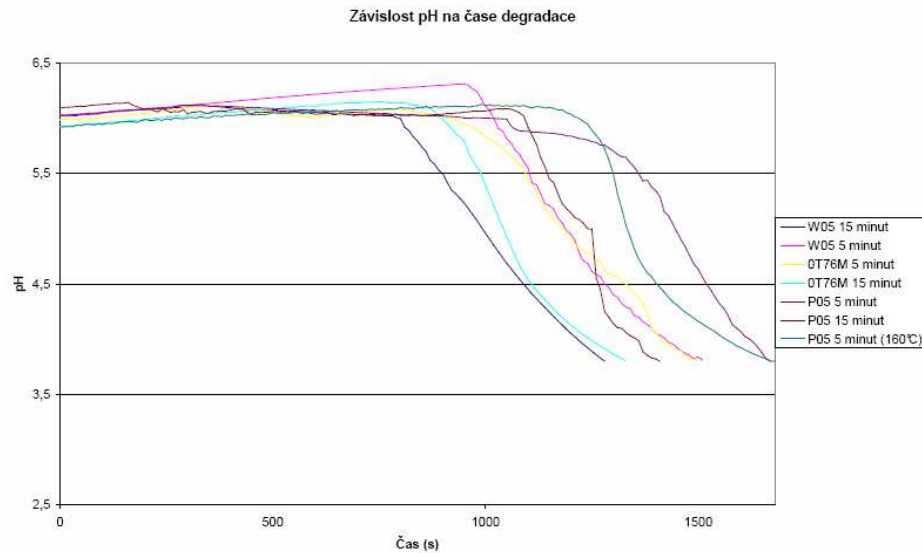
*Tab. 8 Stabilizační časy pro stanovení tepelné odolnosti PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 pomocí pH metody.*

<b>Vzorek Teplota/doba míchání</b>	<b>Stabilizační čas (s)</b>
PVC/W05 170 °C/5 minut	1480±30
PVC/W05 170°C/15 minut	1270±10
PVC/OT76M 170°C/5 minut	1465±55
PVC/OT76M 170°C/15 minut	1275±55
PVC/P05 170°C /5 minut	1615±65
PVC/P05 170 °C/15 minut	1355±55
PVC/P05 160 °C/5 minut	1540±130

*Tab. 9 Stabilizační časy pro stanovení tepelné odolnosti PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W 100 T pomocí pH metody.*

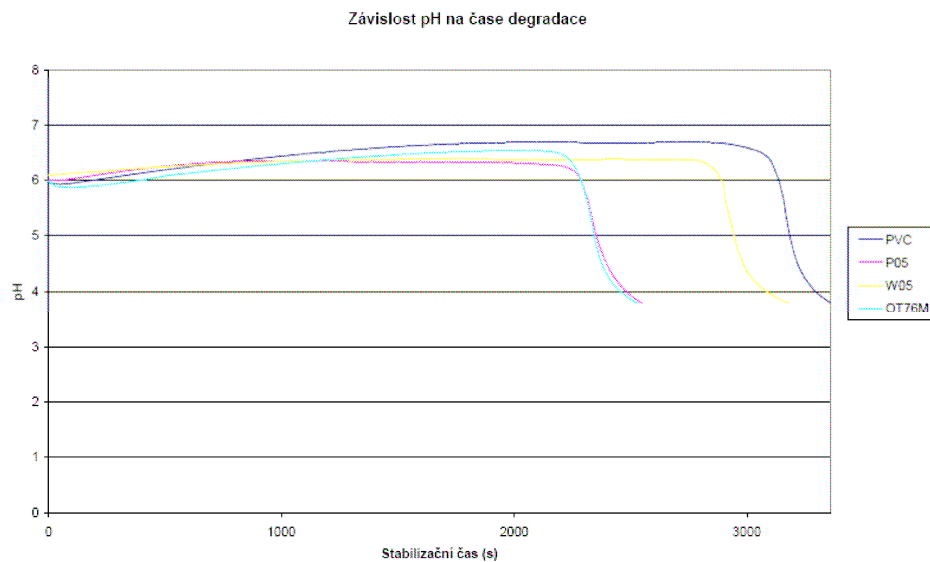
<b>Vzorek</b>	<b>Stabilizační čas (s)</b>
PVC bez plniva	3310±50
W05	3170±10
OT76M	2505±25
P05	2455±95

Křivky závislosti pH na čase degradace pro kompozity PVC/kaolin připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex na obrázku (Obr. 28).



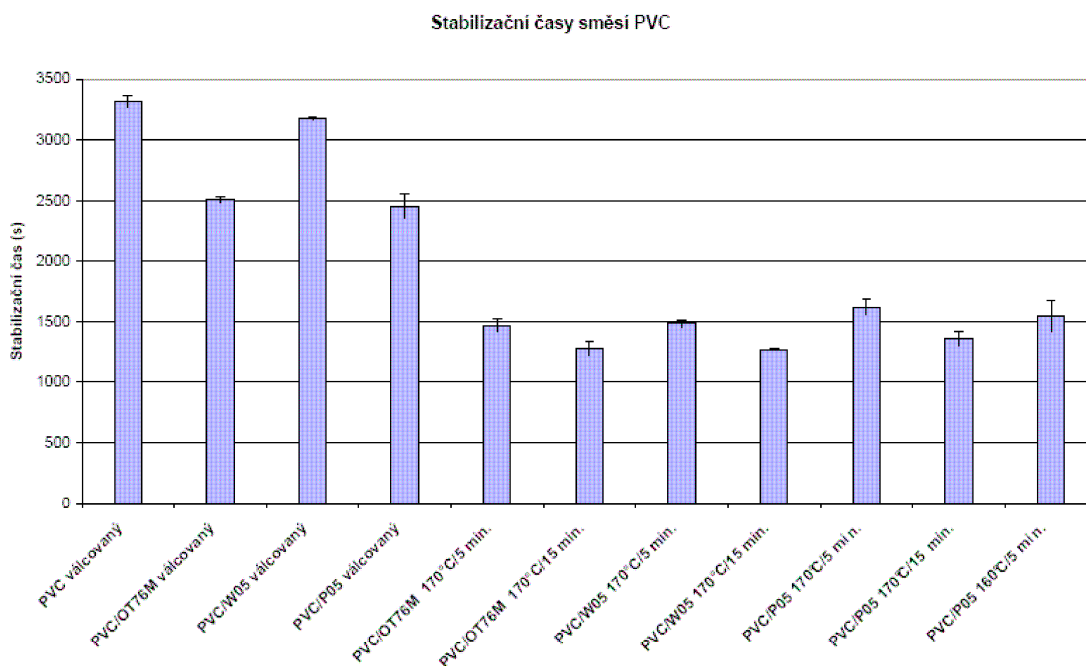
Obr. 28 Graf závislosti pH na čase degradace.

Křivky závislosti pH na čase degradace pro kompozity PVC/kaolin připravené na laboratorním dvouválci Collin W 100 T při teplotě 160 °C jsou na obrázku (Obr. 29).



Obr. 29 Graf závislosti pH na čase degradace.

Stabilizační časy PVC směsí stanovené pH metodou jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 30).



Obr. 30 Stabilizační časy PVC směsí stanovené pH metodou.

### 7.1.2 Závěr a diskuse

Na základě měření bylo provedeno porovnání metod přípravy PVC/kaolín kompozitů válčováním (160°C) a vytlačováním (170 °C). Může být konstatováno, že s rostoucí teplotou přípravy dochází ke snižování stabilizačního času výsledného vzorku. Řečeno jinými slovy-kompozity, získané vytlačováním, degradují rychleji - zůstávají při vyšších teplotách pouze kratší dobu stabilním materiálem, což odpovídá potvrzeným studiím a teoriím. Pro stanovení přesného měření a získání stabilizačních časů je nutné, aby vzorky byly připraveny za stejných podmínek. Toho bylo z naší strany docíleno [48].

U vzorků připravených na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex při teplotě 170 °C a době míchání 5 a 15 minut, byly naměřeny stabilizační časy o hodnotu 35–54 % nižší oproti vzorkům připravených na laboratorním dvouválcí Collin W 100 T při teplotě 160 °C. Vliv na naměřené hodnoty stabilizačních časů a tím na rychlejší degradaci měla také doba vytlačování. U všech měřených vzorků, připravených na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex při teplotě 170 °C, které byly míchány 15 minut, byl zaznamenán vždy kratší stabilizační čas než u vzorků, připravených po dobu 5 minut. Nejnižší rozdíl 13 % byl u vzorku kompozitu s OT76M a nejvyšší rozdíl 18 % u vzorku P05. Nejvyšší stabilizační časy měly vzorky, obsahující

kaolin P05. Pro porovnání hodnot byl připraven také vzorek směsi PVC/P05 při teplotě 160 °C a době míchání 5 minut. Je zajímavé, že stabilizační čas tohoto kompozitu byl srovnatelný pro obě testované teploty –170 a 160 °C. Můžeme konstatovat, že nižší teplota (160 °C) kompondace téměř neovlivnila hodnotu stabilizačního času a tím i nastupující degradaci.

Vzorky připravené na laboratorním dvouválci Collin W 100 T při teplotě 160 °C byly porovnány s neplněnou směsí PVC. Je zajímavé, že všechny typy kaolínů zhoršily tepelnou stálost PVC směsi. Nejdelší stabilizační časy byly zaznamenány u směsi obalující kaolín W05, kde pokles stabilizačního času oproti neplněné směsi PVC činil jen 5 %. Na druhou stranu nejkratší stabilizační čas měl vzorek s kaolinem P05, kde snížení činilo 26 %.

## 7.2 Měření tvrdosti

Tvrdotu definujeme jako odpor materiálu proti deformování cizím tělesem. Výsledek měření tvrdosti je ovlivněn celou řadou podmínek, proto je nutné se řídit stanovením příslušné normy. Princip zkoušky spočívá v plastické deformaci materiálu v místě vtisku.

Podmínkou zkoušky je mít připravené vzorky zbavené vad, nerovností, nečistot nebo i případně vzduchových bublin, které by mohly ovlivnit naměřené hodnoty. Další důležitou věcí je nutnost dávat pozor na to, aby nedocházelo k opětovnému měření tvrdosti na stejném místě, což by mělo za následek nesprávně naměřené hodnoty [50].

Příprava zkušební vzorku a následné měření tvrdosti probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 868. Měření se provádělo na digitálním tvrdoměru (Obr. 34) ve dvou zvolených časech (1s, 15s). Součástí tvrdoměru je stojan, který slouží k přitlačení definovaného závaží a opěrné patky na zkušební těleso, což umožňuje lepší přesnost a reprodukovatelnost výsledků měření.

Zvolili jsme měření hodnot tvrdosti Shore typu D a tomu odpovídala volená síla pro měření 5 kg hmotnosti. Každý vzorek byl dle normy měřen vždy 5x na různých místech. Naměřené hodnoty byly odčítány z displeje tvrdoměru.

### 7.2.1 Výsledky naměřených hodnot tvrdosti Shore D

Výsledky naměřených hodnot tvrdosti pro vzorky PVC směsi s obsahem 15 hm. % plniva jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 10,11,12,13).

Tab. 10 Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 1s u PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5.

Vzorek čas míchání/teplota	Min. hodnota	Max. hodnota	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Median
PVC/P05 (5 minut/170 °C)	50,7	54,3	52,50	1,2	52,3
PVC/P05 (15 minut/170 °C)	50,2	53,9	51,48	1,1	51,1
PVC/P05 (5 minut/160 °C)	50,98	52,1	51,48	0,4	51,4
PVC/OT76M (5 minut/170 °C)	51,0	53,7	52,16	1,0	51,9
PVC/OT76M (15 minut/170 °C)	50,2	53,5	51,62	1,2	51,3
PVC/W05 (5 minut/170 °C)	50,6	53,4	51,96	0,9	51,9
PVC/W05 (15 minut/170 °C)	50,6	52,6	51,54	0,8	51,6

Tab. 11 Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 15s u PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5.

Vzorek čas míchání/teplota	Min. hodnota	Max. hodnota	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Median
PVC/P05 (5 minut/170 °C)	42,8	48,9	46,16	2,0	46,7
PVC/P05 (15 minut/170 °C)	41,3	48,5	44,58	2,4	44,2
PVC/P05 (5 minut/160 °C)	41,9	43,2	42,70	0,4	42,7
PVC/OT76M (5 minut/170 °C)	40,6	48,5	45,16	2,9	44,7
PVC/OT76M (15 minut/170 °C)	45,7	48,7	47,00	1,0	46,6
PVC/W05 (5 minut/170 °C)	41,8	45,9	43,72	1,4	43,8
PVC/W05 (15 minut/170 °C)	43,1	53,1	47,06	3,3	46,8

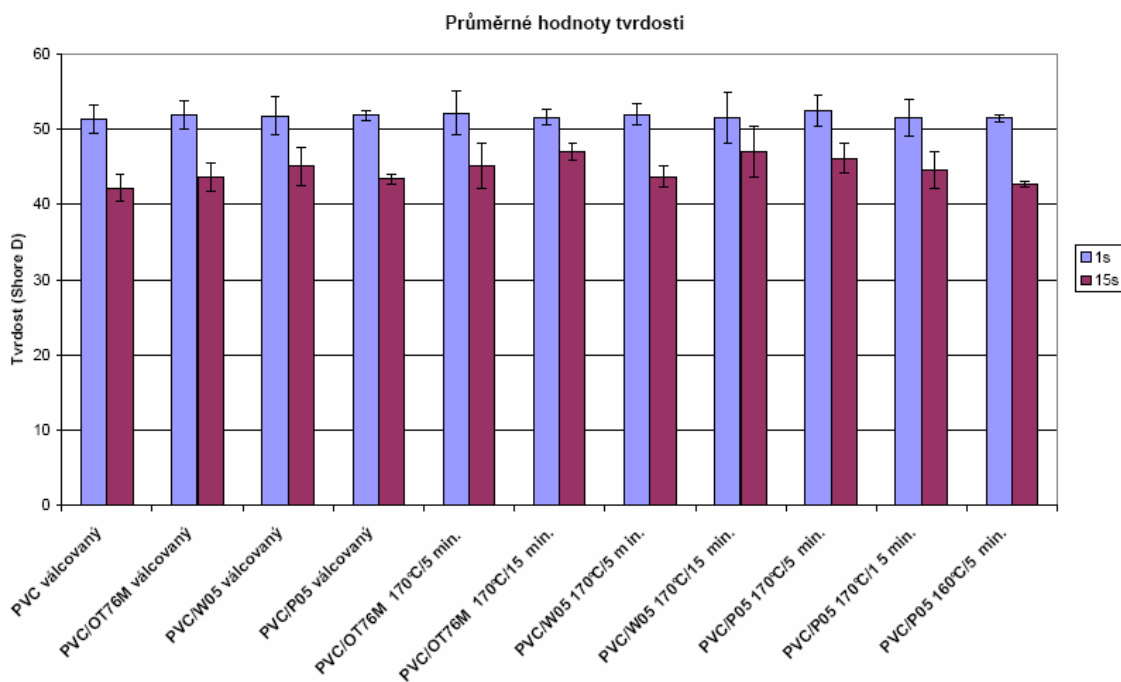
Tab. 12 Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 1s u PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W 100 T.

Vzorek	Min. hodnota	Max. hodnota	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Median
PVC bez plniva	50,5	52,4	51,36	0,7	51,4
PVC/P05	50,1	53,5	51,84	1,3	51,6
PVC/OT76M	50,6	53,7	51,94	1,3	51,3
PVC/W05	51,3	53,2	51,78	0,9	51,4

Tab. 13 Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 15s u PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W 100 T.

Vzorek	Min. hodnota	Max. hodnota	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Median
PVC bez plniva	38,7	43,7	42,22	1,8	42,7
PVC/P05	42,6	44,4	43,40	0,6	43,2
PVC/OT76M	41,9	46,0	43,64	1,9	42,2
PVC/W05	41,6	48,8	45,06	2,6	46,1

Graf zobrazující průměrné hodnoty tvrdosti Shore D je zobrazen na obrázku (Obr. 31).



Obr. 31 Graf zobrazující průměrné hodnoty tvrdosti Shore D.



### 7.2.2 Závěr a diskuse

Testování tvrdosti probíhalo ve dvou časových intervalech (1s,15s), které určovaly působení síly na vzorek po jeho zatížení závažím. Na základě provedeného měření můžeme konstatovat, že přídavek plniva do čistého PVC, tvrdost podle Shore D nikterak nemění. Naměřené hodnoty byly ovlivněny dobou působící síly. Při delším čase zatížení (15s) byly zaznamenané hodnoty vždy nižší.

Na základě provedeného měření realizovaného v čase 1s, byl vyhodnocen nejtvrďší materiál vzorek směsi PVC/P05 (5minut/170 °C) připravený vytlačováním, jehož hodnota tvrdosti činí 52,50 Shore D. Tato hodnota byla oproti čisté směsi PVC vyšší o 2,2 %. Zvýšení bylo způsobeno chybou měření. Hodnoty tvrdosti Shore D mezi plněnými vzorky se mění řádově o jednotky.

U měření po dobu 15 s vykazoval nejvyšší hodnotu vzorek PVC/W05 (15 minut/170 °C) připravený vytlačováním, jehož hodnota činila 47,06 Shore D. Hodnota tvrdosti byla oproti čisté směsi PVC vyšší o 11 %. Ostatní vzorky vykazovaly mírně zvýšené nebo srovnatelné hodnoty tvrdosti v porovnání s neplněnou směsí PVC. Hodnoty tvrdosti Shore D mezi plněnými vzorky se také měnily řádově o jednotky.

V případě vytlačovaných směsí můžeme tvrdit, že doba přípravy–kompoundance ovlivňovala naměřené hodnoty tvrdosti. Tvrdost měřená po 1s byla pro všechny vzorky téměř stejná. Zatímco při měření tvrdosti po dobu 15s byly naměřené hodnoty vždy vyšší u vzorků připravených kompoundancí v čase 15 minut (kromě vzorku směsi s obsahem plniva P05). Tato skutečnost byla předpokládána z důvodu lepší dispergace plniva v PVC směsi.

Závěrem můžeme konstatovat, že naměřené hodnoty tvrdosti u vytlačovaných směsí byly v některých případech mírně vyšší než u směsí připravených válcováním. Může to být v rámci chyby měření nebo se můžeme domnívat, že s rostoucí tvrdostí se zlepšuje dispergace plniva v PVC směsi, ale jen velmi mírně a může dokonce být i lepší než u válcovaných směsí. Na druhou stranu tento pozitivní úsudek je srážen negativním vlivem–snížením tepelné stálosti.

### 7.3 Tahové zkoušky

Tahovými zkouškami se hodnotí pevnost materiálu. Na připravené tělíčko se působí silou, která má rostoucí tendenci až do doby, kdy dojde k přerušení materiálu (destrukci). Pro stanovení výsledků měření vycházíme z tahových křivek, které snímají napětí a prodloužení a informují nás o destrukčním chování materiálu při různých podmínkách zkoušky. Tahovou zkoušku můžeme provádět za normální, zvýšené nebo snížené teplotě [50].

Zkušební vzorky byly připraveny v souladu s normou ČSN EN ISO 527-2. Z připravené homogenizované směsi PVC/kaolin se navázilo vypočítané množství  $m = 15$  g, které se vložilo do lisovací formy o rozměrech 125 x 60 x 10 mm (délka x šířka x tloušťka) mezi dvě desky. K lisování se použil ruční lis (Obr. 32), předehřátý na teplotu 170 °C. Lisovací cyklus měl 3 cykly :

- předlisování 1 minuta (za současného utahování lisu)
- lisování 1 minuta (zalisování)
- chlazení 2,5 minuty v laboratorním lisu chlazeném vodou (Obr.30)



*Ruční lis*



*Chladicí lis*

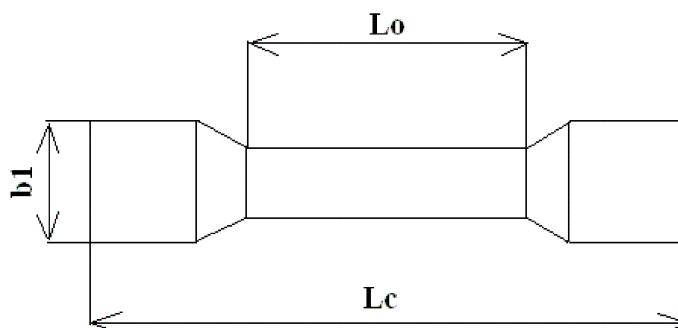


*Vysekávací stroj*

*Obr. 32 Zařízení k přípravě vzorku.*

Vzniklý výlisek byl ve formě destičky 125x60x10 mm (délka x šířka x tloušťka). Z této destičky byly vysekány na vysekávacím stroji (Obr. 32) zkušební vzorky o celkové délce  $L_c = 35$  mm s počáteční měřenou délkou  $L_o = 14$  mm, šířce zúžené rovnoběžné části  $b_1 = 2$  mm a tloušťce  $h = 1$  mm. Rozměry zkušebního vzorku byly před zahájením zkoušky přeměřeny tak, aby odpovídaly pro tahové zkoušky realizované na servohydraulickém trhacím stroji INSTRON 8870 (VB), (obr. 34) dle normy ČSN EN ISO 527-2. Zkušební tělesa typu 1B ve tvaru oboustranných lopatek (Obr. 33) byla upnuta do čelistí trhacího

stroje. Samotná zkouška spočívala plynulým zatěžováním zátěžnou silou na zkušební vzorek při dané rychlosti posunu čelisti (měření Youngova modulu) a následně až k přetržení lopatky.



Obr. 33 Zkušební těleso trhacího stroje [49].

( $L_0$  = měřená délka vzorku,  $L_c$  = celková délka vzorku,  $b_1$  = šířka vzorku)



Tvrdoměr



Trhací stroj



Přetržený vzorek

Obr. 34 Zařízení pro měření tvrdosti a tahové zkoušky.

Prodloužením se mění délka zkušebního tělesa z původní  $L_0$  na  $L$ . Rozdíl hodnot  $L - L_0$  zapisujeme jako  $\Delta L$ . Protažení se vypočte pomocí vzorce (Vzorec 1).

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L} \cdot 100 = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100(\%)$$

Vzorec 1 pro výpočet protažení [49].

$\varepsilon$  – protažení (%),  $L_0$  – původní délka tělesa (mm),  $L$  – délka tělesa po deformaci (mm),

$\Delta L = L_0 - L$  (mm) [49].

Mez pevnosti v tahu je definována jako maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky (Vzorec 2).

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A_0}$$

Vzorec 2 pro výpočet meze pevnosti v tahu [49].

$\sigma$  – mez pevnosti v tahu (MPa),  $A_0$  – původní průřez tělesa (mm),  $F_{\max}$  – maximální síla působící na zkušební těleso (N) [49].

Youngův modul pružnosti v tahu  $E$  lze vypočítat z tahových křivek, ale jen z lineární části této křivky (Vzorec 3). Modul je dán hodnotou směrnice jednotlivých přímk.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \operatorname{tg} \alpha$$

Vzorec 3 pro výpočet Youngova modulu [50].

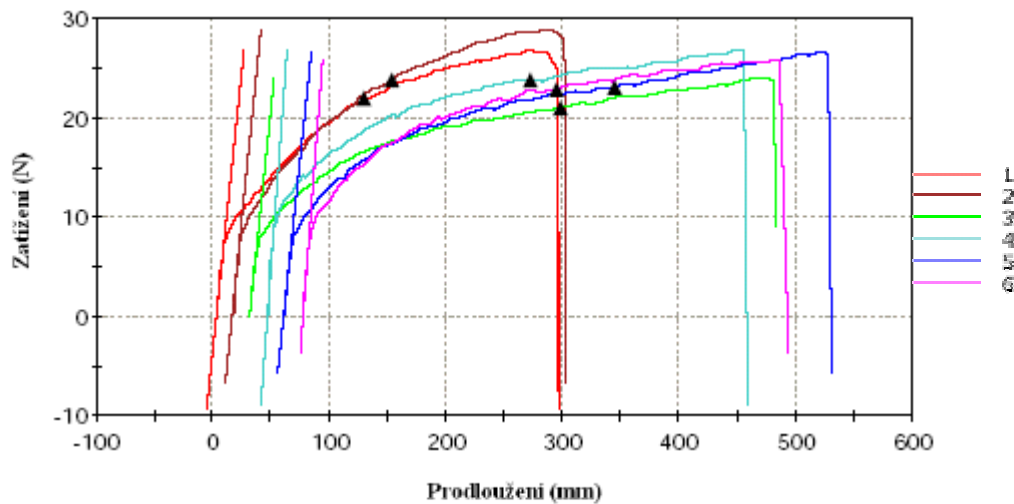
$\Delta\sigma$  – rozdíl napětí (MPa),  $\alpha$  – sklon křivky,  $\Delta\varepsilon$  – protažení (%) [50].

### 7.3.1 Naměřené hodnoty tahových zkoušek

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek čistého PVC připraveného válcováním na laboratorním dvouválcí Collin W 100 T při teplotě 160 °C jsou uvedeny v tabulce (Tab. 14). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 35).

Tab. 14 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\varepsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,10	2,05	21,9	295,6	114,4	12,9
2	14	1,00	2,00	23,8	285,7	119,9	13,6
3	14	1,17	2,01	20,9	452,6	108,6	26,9
4	14	1,00	2,00	23,7	411,8	162,6	22,8
5	14	1,00	2,00	23,0	469,8	115,7	28,7
6	14	1,00	2,00	22,7	413,1	156,2	22,1
<b>Průměr</b>	14	1,04	2,01	20,9	285,7	129,6	21,2
<b>Odchylka</b>	0	0,07	0,02	1,1	78,8	23,4	6,5

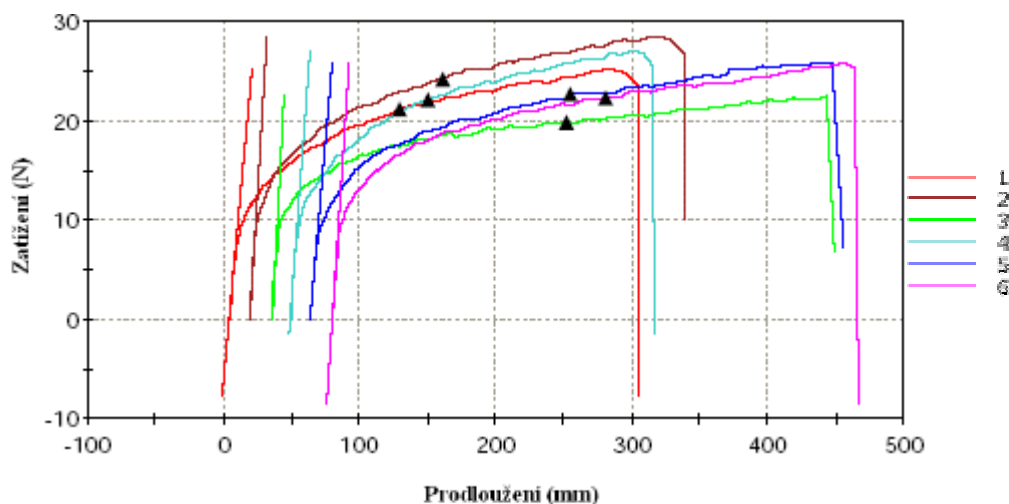


Obr. 35 Tahové křivky směsi čistého PVC, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/W05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené válčováním na laboratorním dvouválci Collin W 100 T při teplotě 160 °C jsou uvedeny v tabulce (Tab. 15). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 36).

Tab. 15 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,00	2,14	21,0	305,1	153,6	12,9
2	14	1,00	2,00	24,1	321,5	227,4	14,6
3	14	1,20	2,02	19,9	414,0	245,6	22,2
4	14	1,00	2,00	22,1	263,2	181,9	10,4
5	14	1,00	2,00	22,6	387,2	152,6	19,5
6	14	1,00	2,00	22,3	389,0	198,4	20,5
<b>Průměr</b>	14	1,03	2,02	22,0	346,7	193,3	16,7
<b>Odchylka</b>	0	0,08	0,05	1,4	58,8	38,1	4,6

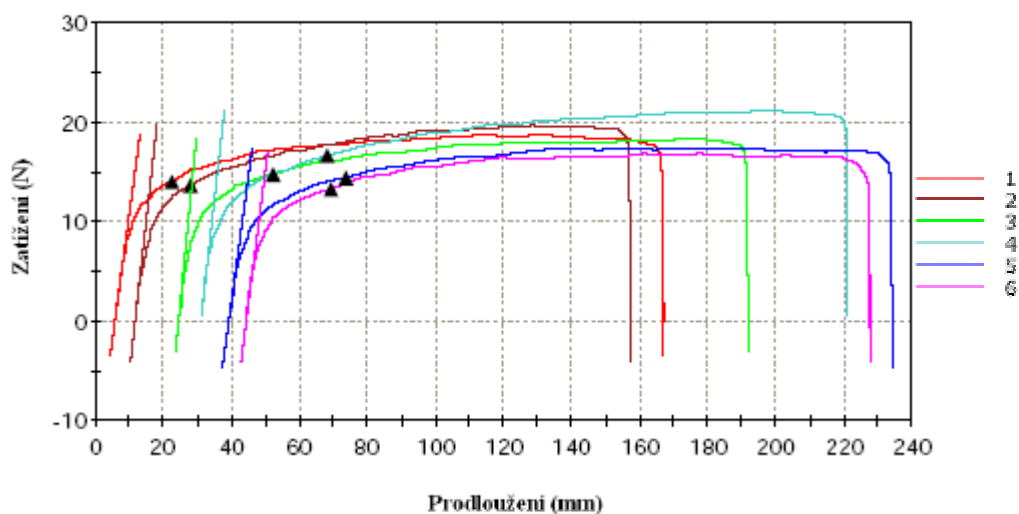


Obr. 36 Tahové křivky směsi PVC/W05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/P05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené válčováním na laboratorním dvouválci Collin W 100 T při teplotě 160 °C jsou uvedeny v tabulce (Tab. 16). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 37).

Tab. 16 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,16	2,05	14,0	164,5	254,2	2,2
2	14	1,39	2,05	13,6	145,5	307,2	2,0
3	14	1,45	2,07	14,6	174,1	352,9	3,6
4	14	1,38	2,09	16,5	190,5	301,5	4,4
5	14	1,32	2,00	14,4	198,6	254,4	4,1
6	14	1,38	2,14	13,2	179,4	268,1	2,9
<b>Průměr</b>	14	1,34	2,06	14,4	175,4	289,7	3,2
<b>Odchylka</b>	0	0,10	0,04	1,1	18,9	38,4	1,0

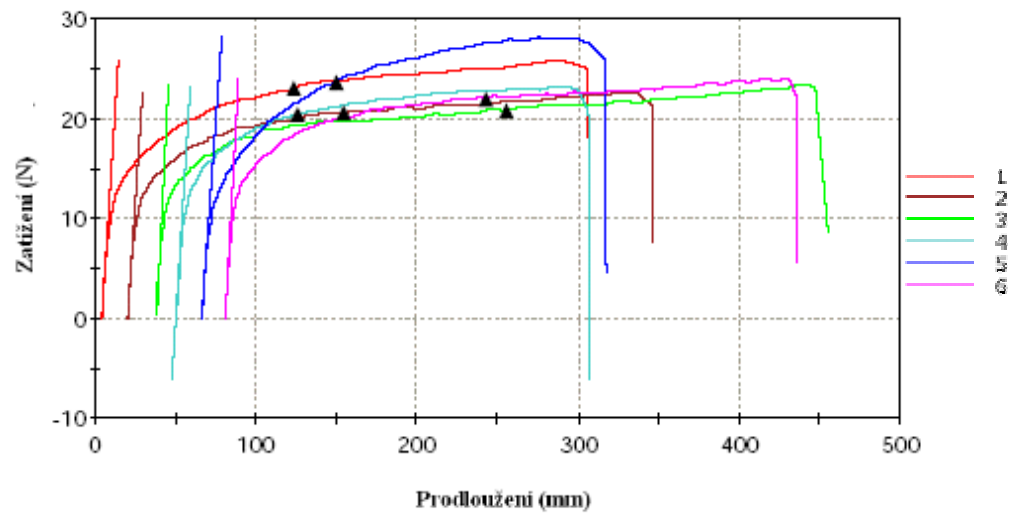


Obr. 37 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/0T76M s obsahem 15 hm. % plniva, připravené válcováním na laboratorním dvouválcí Collin W 100 T při teplotě 160 °C jsou uvedeny v tabulce (Tab.17). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 38).

Tab. 17 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/0T76M.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,12	2,01	23,0	304,8	255,2	12,3
2	14	1,18	2,01	20,5	322,9	257,5	13,9
3	14	1,12	1,99	20,7	416,7	312,2	22,5
4	14	1,11	1,93	20,4	255,5	265,8	8,0
5	14	1,12	1,99	23,5	255,9	211,7	8,9
6	14	1,15	1,96	21,9	355,9	275,6	16,7
<b>Průměr</b>	14	1,13	1,98	21,7	318,6	263,0	13,7
<b>Odchylka</b>	0	0,02	0,03	1,3	61,8	32,6	5,3



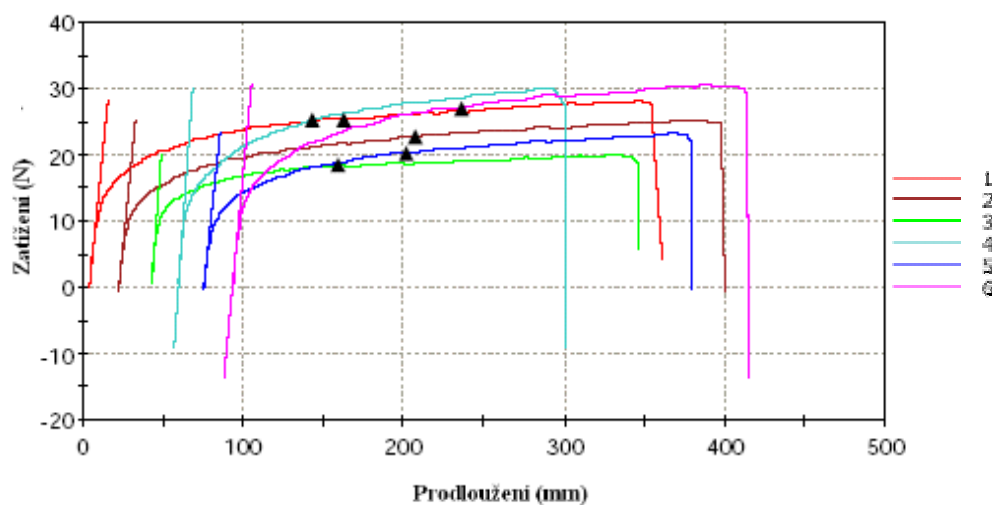
Obr. 38 Tahové křivky směsi PVC/OT76M, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/OT76M s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 5 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab.18). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 39).

Tab. 18 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/OT76M.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,04	2,00	25,3	354,7	242,5	16,3
2	14	1,27	2,01	22,6	380,5	239,0	18,9
3	14	1,21	2,05	18,4	307,5	333,9	12,4
4	14	1,00	2,00	25,2	239,6	346,0	8,9
5	14	1,32	2,00	20,3	305,2	227,8	13,0
6	14	1,00	2,00	27,0	322,0	254,5	14,6
<b>Průměr</b>	14	1,14	2,01	23,1	318,3	273,9	14,0
<b>Odchylka</b>	0	0,14	0,02	3,3	48,3	51,9	3,4



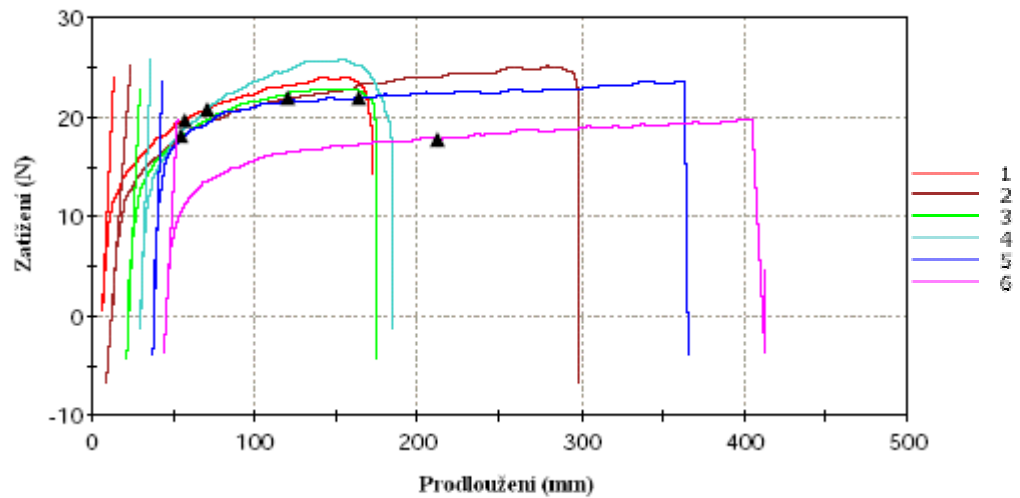


Obr. 39 Tahové křivky směsi PVC/OT76M, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/OT76M s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 15 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab.19). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 40).

Tab. 19 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/OT76M.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,13	2,05	19,7	165,5	363,6	5,6
2	14	1,01	2,14	21,8	287,9	217,9	11,2
3	14	1,00	2,00	18,1	156,0	340,2	3,9
4	14	1,00	2,00	20,6	151,7	406,6	4,6
5	14	1,00	2,00	21,8	330,8	455,6	13,0
6	14	1,18	2,07	17,7	371,4	274,0	17,1
<b>Průměr</b>	14	1,05	2,04	19,9	243,9	343,0	9,2
<b>Odchylka</b>	0	0,08	0,05	1,7	98,0	86,6	5,3

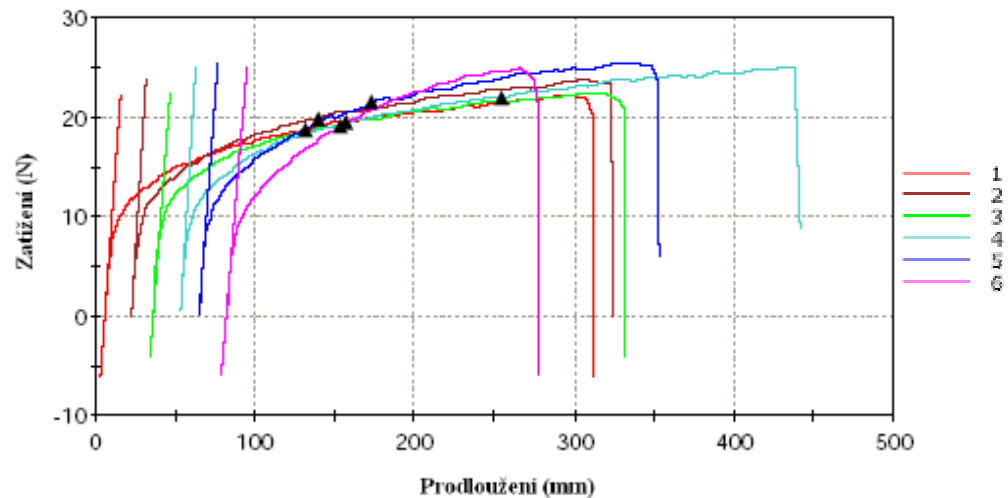


Obr. 40 Tahové křivky směsi PVC/OT76M, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/W05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 5 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab.20). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 41).

Tab. 20 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,32	1,97	18,6	306,8	240,3	13,1
2	14	1,18	2,00	19,8	308,5	278,5	12,5
3	14	1,28	2,01	19,1	297,9	209,6	12,2
4	14	1,29	2,06	21,9	391,9	284,1	20,8
5	14	1,12	1,90	21,4	287,8	207,0	11,2
6	14	1,27	2,05	19,4	198,0	186,7	8,1
<b>Průměr</b>	14	1,24	1,99	20,0	298,5	234,4	13,0
<b>Odchylka</b>	0	0,07	0,05	1,3	61,8	40,2	4,2

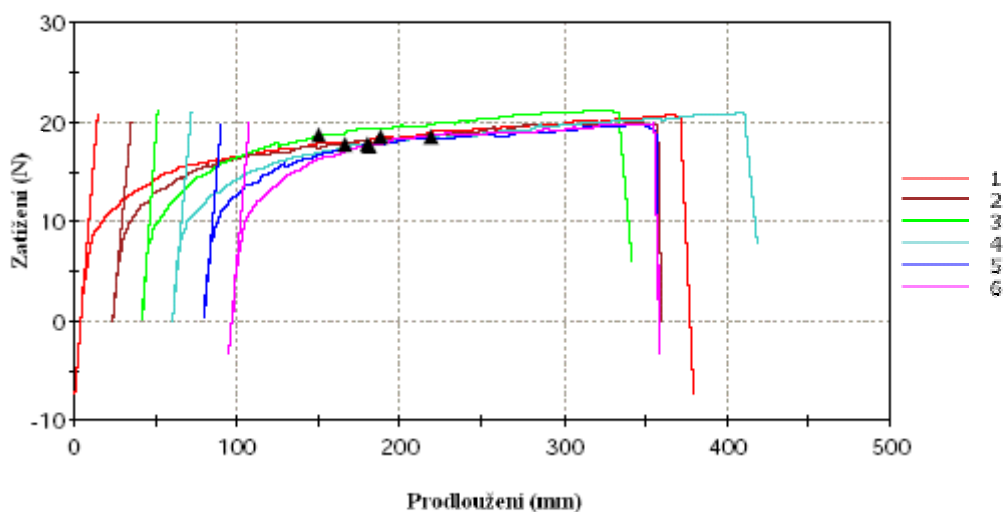


Obr. 41 Tahové křivky směsi PVC/W05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/W05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 15 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab.21). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 42).

Tab. 21 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,03	2,12	18,4	371,8	212,1	18,8
2	14	1,01	2,09	17,7	339,6	168,9	14,7
3	14	1,00	2,10	18,6	296,4	206,8	11,2
4	14	1,01	2,09	18,4	354,6	178,0	16,2
5	14	1,00	2,05	17,6	280,2	184,5	10,5
6	14	1,03	2,07	17,5	262,3	191,5	8,7
<b>Průměr</b>	14	1,01	2,08	18,0	317,5	190,3	13,4
<b>Odchylka</b>	0	0,01	0,02	0,4	44,0	16,6	3,8

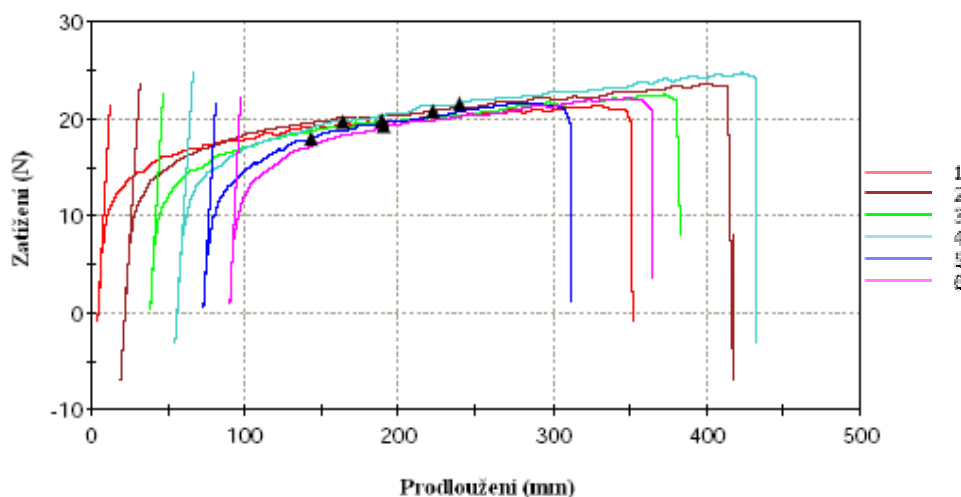


Obr. 42 Tahové křivky směsi PVC/W05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/P05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 160 °C a dobou míchání 5 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab. 22). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 43).

Tab. 22 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,01	2,06	19,5	347,1	302,7	16,3
2	14	1,03	2,02	20,7	397,1	229,1	20,5
3	14	1,02	2,06	19,7	346,3	299,6	15,4
4	14	1,00	2,00	21,4	379,9	255,5	18,8
5	14	1,00	2,00	17,9	237,9	273,5	7,4
6	14	1,00	2,00	19,2	270,9	328,7	10,4
<b>Průměr</b>	14	1,01	2,23	19,7	329,9	281,5	14,8
<b>Odchylka</b>	0	0,01	0,02	1,2	62,4	36,0	5,0

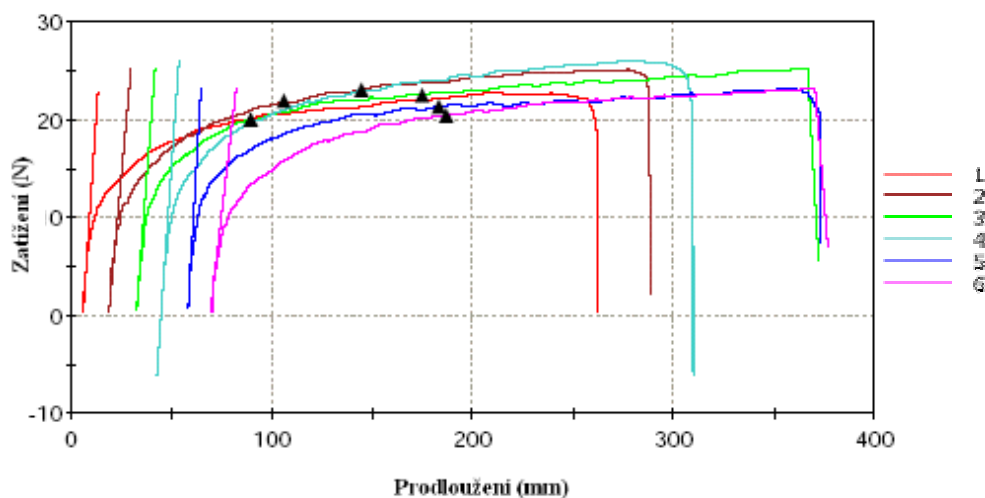


Obr. 43 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/P05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 5 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab. 23). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 44).

Tab. 23 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,17	1,99	20,0	299,8	302,7	8,9
2	14	1,13	1,96	21,8	215,5	229,1	9,3
3	14	1,11	1,95	22,5	286,4	299,6	14,9
4	14	1,00	2,00	22,9	294,7	255,5	10,6
5	14	1,00	2,00	21,3	354,6	273,5	13,2
6	14	1,21	2,02	20,4	182,2	328,7	12,3
<b>Průměr</b>	14	1,10	1,98	21,5	293,1	272,2	11,5
<b>Odchylka</b>	0	0,01	0,02	1,1	33,1	62,5	2,3

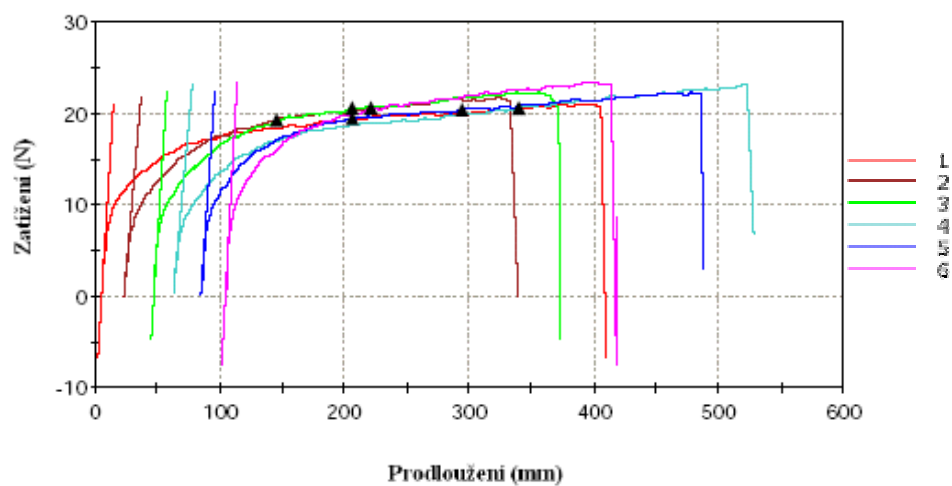


Obr. 44 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

Výsledky tahových zkoušek pro vzorek směsi PVC/P05 s obsahem 15 hm. % plniva, připravené na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 při teplotě 170 °C a dobou míchání 15 minut jsou uvedeny v tabulce (Tab. 24). Tahové křivky jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 45).

Tab. 24 Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05.

Počet měření	Délka vzorku (mm)	Tloušťka vzorku (mm)	Šířka vzorku (mm)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)	$\Delta L$ (mm)
1	14	1,08	2,06	19,4	406,4	220,9	20,6
2	14	1,16	1,90	19,2	312,5	162,3	12,5
3	14	1,12	1,98	20,5	323,8	220,6	16,5
4	14	1,13	2,05	20,6	462,1	155,2	27,8
5	14	1,15	1,99	20,3	405,1	189,0	21,3
6	14	1,10	2,01	20,5	312,8	252,1	12,1
<b>Průměr</b>	14	1,01	1,99	20,1	370,5	200,0	18,5
<b>Odchylka</b>	0	0,05	0,05	0,6	62,8	37,7	6,0



Obr. 45 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímky ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu.

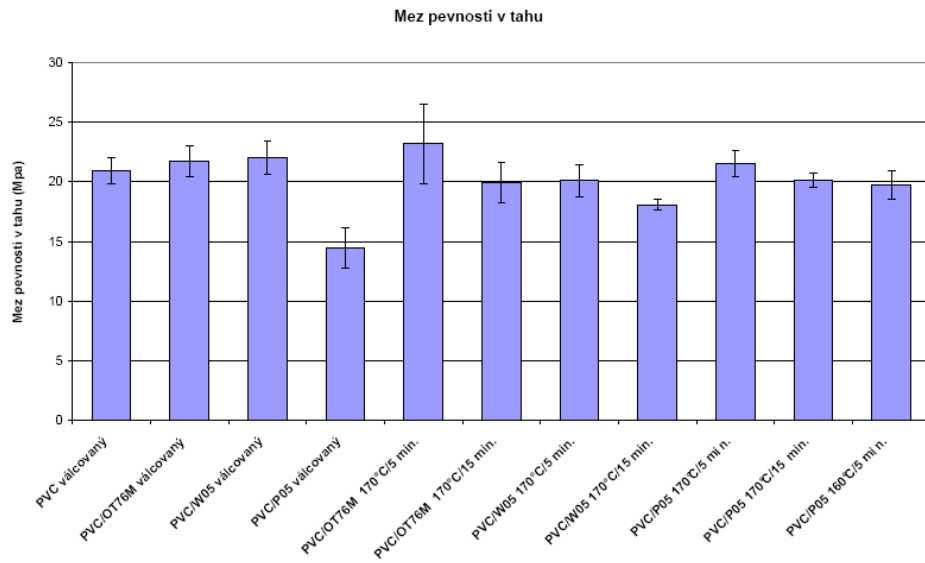
### 7.3.2 Závěr a diskuse

Tab. 25 Hodnocení výsledků tahových zkoušek.

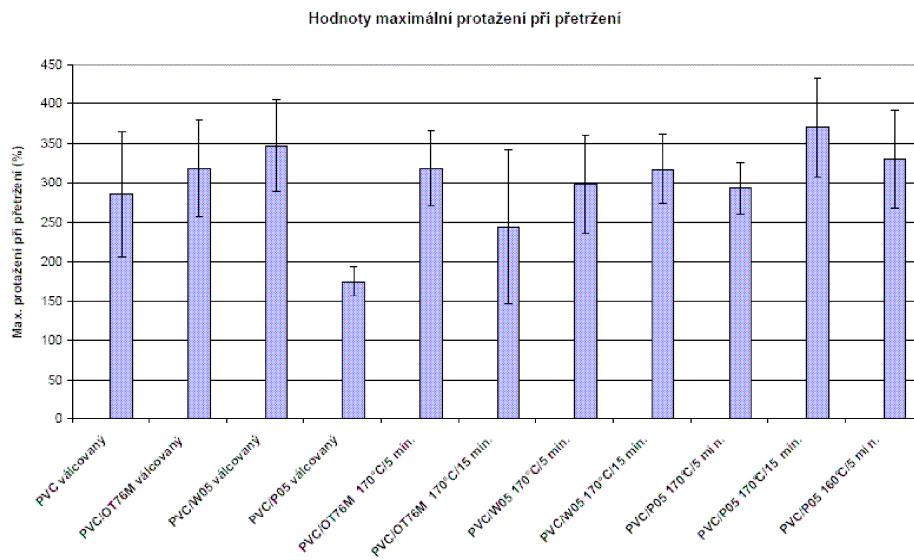
Vzorek (s obsahem plniva 15 hm. %)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost $\epsilon$ (%)	Modul pružnosti (MPa)
PVC válcované 160 °C	20,9±1,1	286±79	130±23
PVC/OT76M válcované 160 °C	21,7±1,3	319±62	263±32
PVC/W05 válcované 160 °C	22,0±1,4	347±59	193±38
PVC/P05 válcované 160 °C	14,4±1,7	175±19	290±38
PVC/OT76M vytlačované 170 °C 5 minut	23,1±3,3	318±48	274±51
PVC/OT76M vytlačované 170 °C 15 minut	19,9±1,7	244±98	343±86
PVC/W05 vytlačované 170 °C 5 minut	20,0±1,3	299±62	234±40
PVC/W05 vytlačované 170 °C 15 minut	18,0±0,4	318±44	190±16
PVC/P05 vytlačované 170 °C 5 minut	21,5±1,1	293±33	272±62
PVC/P05 vytlačované 170 °C 15 minut	20,1±0,6	371±62	200±37
PVC/P05 vytlačované 160 °C 5 minut	19,7±1,2	330±62	282±36

Na obrázcích (Obr. 47,48,49) jsou grafy vypočtených průměrných hodnot mezi pevnosti v tahu, maximálního protažení při přetržení a Youngova modulu pružnosti.

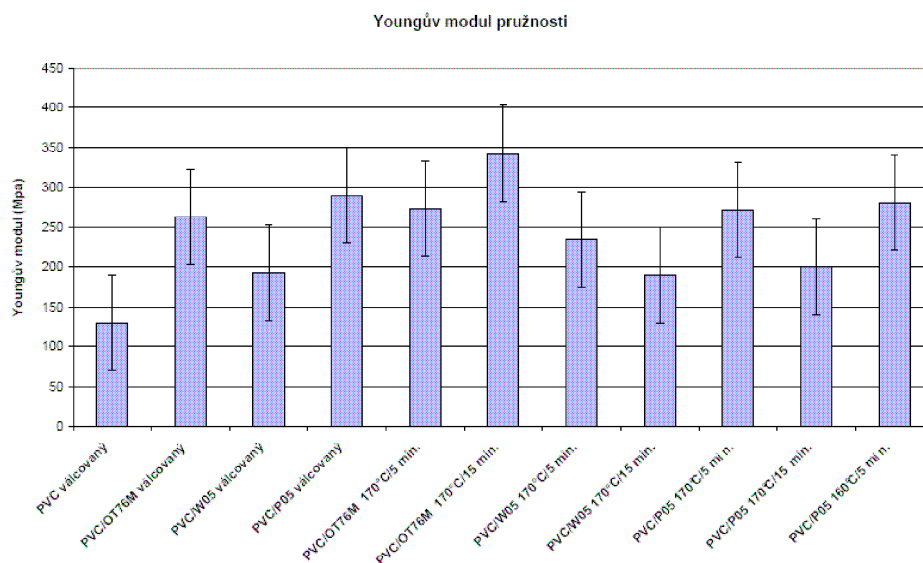




Obr. 46 Graf průměrných hodnot meze pevnosti v tahu.



Obr. 47 Graf průměrných hodnot maximálního protažení při přetržení.



Obr. 48 Graf průměrných hodnot Youngova modulu pružnosti.

V tabulce (Tab. 25) jsou zaznamenány průměrné hodnoty pevnosti v tahu, tažnosti a modulu pružnosti pro všechny testované vzorky. Můžeme zde posoudit hodnoty čisté PVC směsi oproti směsím, které jsou plněné a připravené dvěma výrobními postupy. Směsi s plnivem WO5 a OT76M připravené válcováním dosahovaly podobné hodnoty pevnosti v tahu ve srovnání se směsí PVC bez použití plniva. Pouze u směsi PVC/P05 byla naměřená hodnota o 32 % nižší, což může být vysvětleno lepší adhezí plniv WO5 a OT76M k polymerní matici. U vytlačovaných směsí můžeme říci, že hodnoty pevnosti v tahu byly vždy vyšší u směsí připravených mícháním 5 minut. Pouze u směsi PVC/W05 byly hodnoty této veličiny nižší než u válcovaných směsí. Zatímco další dvě směsi měly podobné nebo vyšší hodnoty. Při porovnání směsi plněné kaolinem P05 kompondované 5 minut při teplotě 170 °C nebo 160°C neměla nižší teplota při přípravě směsi vliv na pevnost v tahu, neboť naměřená hodnota byla pouze o 2 % nižší než hodnota u směsi připravené při 170 °C, což bylo v rámci chyby měření.

V případě tažnosti byly naměřené hodnoty vždy vyšší u válcovaných směsí oproti čisté směsi PVC kromě vzorku PVC/P05, který vykazoval nižší hodnotu o 38 %, tedy měl stejný trend jako v případě pevnosti v tahu. U vytlačovaných směsí byla nejnižší hodnota tažnosti zaznamenána u vzorku PVC/OT76M 15 minut, který však vykazoval velkou odchylku. Ta by mohla být způsobena nerovnoměrnou dispergací plniva v PVC směsi. Přítomnost plniva měl pozitivní vliv na vyšší hodnoty tažnosti PVC směsi ve srovnání se směsí PVC bez plniva kromě dvou výše již uvedených vzorků. Nejvyšší hodnota tažnosti byla naměřena

u vzorku obsahující kaolin P05, kompondované 15 minut. Při porovnání vzorků PVC/P05, připravených při 160 °C a 170 °C, můžeme konstatovat, že vyšší teplota při přípravě směsi měla mírně negativní vliv na hodnotu tažnosti, která byla o 12 % snížena.

U Youngova modulu pružnosti byla naměřena nejnižší hodnota u směsi čistého PVC. Všechny směsi s obsahem plniva měly podstatně vyšší hodnotu modulu, což bylo předpokládáno. U obou příprav–válcování i vytlačování vykazoval nejnižší hodnoty vzorek obsahující kaolin W05, zatímco nejvyšší hodnoty měla směs PVC/P05 válcovaná a u vytlačovaných vzorků směs PVC/OT76M (15 minut). U vytlačovaných vzorků je zajímavé, že použitím nekalcinovaného kaolinu OT76M může být dosaženo vyšší hodnoty modulu než při použití kalcinovaného kaolínu. Porovnáním teplot přípravy (160°C a 170°C) u PVC/P05 směsi lze říci, že teplota přípravy neměla podstatný vliv na hodnotu modulu, jinými slovy na dispergaci plniva v PVC směsi.

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zjistit, zda je příprava kompozitů PVC/kaolin kompondancí na dvoušnekovém vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 výhodnější z hlediska dispergace plniva a také výsledných vlastností, než příprava PVC/kaolin kompozitů válcováním. Pro testování byla vybrána plniva-kalcinované kaolíny P05 a W05 a nekalcinovaný kaolin OT76M. Plniva ve směsi vykazovala při testovaných teplotách 160 a 165 °C a různě zvolených otáčkách a doby kompondance vždy vyšší hodnoty tlaků pD-1, pD-3 a kroutícího momentu M (srovnáváno pro čas kompondance 5 minut) při obsahu 3, 5, 10,15 hm. % plniva, než při teplotě 170°C. U plniva Polestar, které bylo také testováno, bylo provedeno porovnávací měření při 170 °C. Naměřené hodnoty pD-1,pD-3 a M při obsahu 15 hm. % plniva byly vyšší v rozmezí 10–30 %, než u plniv P05,W05,OT76M se stejným hm. % plniva ve směsi, připravených při stejné teplotě.

Měřením testovaných vzorků bylo zjištěno, že nejlepší zpracovatelské hodnoty pD-1,pD-3, M byly zaznamenány pro PVC směsi plněné 15 hm. % plniva, při teplotě 170 °C a otáčkách 40 ot.min<sup>-1</sup>. Pro lepší charakteristiku dispergace plniva ve směsi byly zvoleny dva časy kompondance 5 a 15 minut. Z provedeného měření je patrné, že nekalcinovaný kaolin OT76M potřebuje podstatně delší čas kompondance, než kalcinované kaoliny P05 a W05.

Určení, zda jsou lepší mechanické vlastnosti u vzorků připravených válcováním nebo vytlačováním, je bez znalostí účelu použití vzniklého kompozitu složité. S ohledem na tuto skutečnost je zde uvedeno pouze hodnocení vlastností. U vzorků kompozitu PVC/kaolin připravených válcováním, můžeme konstatovat, že u vzorku směsi PVC/W05 a PVC/OT76M byla měřením zjištěna vyšší hodnota tvrdosti, Youngova modulu, tažnosti a mírně i meze pevnosti v tahu. Nejvyšší hodnota Youngova modulu byla naměřena u PVC/P05. Naopak hodnoty meze pevnosti v tahu a maximálního protažení byly u tohoto vzorku ze všech válcovaných směsí nejnižší.

U vytlačovaných vzorků byla zjištěna nejvyšší hodnota Youngova modulu u vzorku směsi PVC/OT76M, připraveného kompondancí 15 minut. Hodnoty tažnosti a meze pevnosti v tahu byly naopak sníženy. V případě tažnosti vykazoval vysokou hodnotu vzorek P05, připravený kompondancí 5 minut při teplotě 160 °C. Hodnota Youngova modulu byla také zvýšena, ale mez pevnosti v tahu snížena.

V případě shrnutí tepelné odolnosti měřených vzorků PVC směsí vyšel s dobrým výsledkem vzorek PVC/W05 válcovaný při teplotě 160 °C. V porovnání s ostatními vzorky se jevil jako nejstabilnější. U vzorků směsi PVC/0T76M a PVC/W05 (kompoundované po dobu 15 minut), byl zjištěn nejhorší stabilizační čas a nejnižší stabilita. Z hlediska tepelné stability jsou vhodnější vzorky připravené válcováním při teplotě 160 °C. Tento závěr můžeme tvrdit s ohledem na rozdíly ve stabilizačních časech obou typů testovaných vzorků, kde měřením byl zaznamenán největší rozdíl (54 %) u vzorku W05 a nejnižší rozdíl (35 %) u vzorku P05. Předpoklad byl, že při koumpoundanci bude plnivo lépe dispergováno v polymerní matrici a tudíž dojde ke zlepšení tepelných vlastností. Je jasné, že tento proces má mnohem větší vliv na degradaci, než na distribuci.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] JANČÁŘ, J. Úvod do materiálového inženýrství kompozitů. Brno: VUT Brno, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] CRESPO, J., et al. Mechanical and Morphological Characterization of PVC. *Society of Plastics Engineers: POLYMER COMPOSITES*. 2007, no. 28, s. 71-77.
- [3] XU, Z., et al. The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal. *ScienceDirect: Polymer Degradation and Stability*. 2006, no. 91, s. 3237-3244.
- [4] WYPICH, G., *Handbook of fillers*. Toronto, Kanada : ChemTec Publishing, c1999. ISBN 1-895198-19-4.
- [5] MLEZIVA, J., *Polymery–výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, 1993, ISBN: 80901570421.
- [6] WILKES, C. E., et al. *PVC handbook*. Cincinnati: Hanser, c 2005. 723s. ISBN 1569903794.
- [7] *PVC* [online]. [cit. 2009-02-11]. Dostupný z WWW:<<http://www.pvc.org/>>.
- [8] Vinyl 2010: The European PVC industry commitment to Sustainability [online]. [cit. 2008-11-23]. Dostupný z WWW:<[www.vinyl2010.org](http://www.vinyl2010.org)>.
- [9] The European PVC Portal, by the European Council of Vinyl Manufacturers [online]. [cit. 2008-10-13]. Dostupný z WWW:<[www.ecvm.org](http://www.ecvm.org)>.
- [10] DUCHÁČEK V., *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. VŠCHT Praha. 1996. ISBN: 80-7080-617-6.
- [11] *Deutsches Kupferinstitut: Auskunft- und Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen* [online]. [cit. 2009-02-12]. Dostupný z WWW:<[http://www.kupferinstitut.de/front\\_frame/pdf/JT0509.pdf](http://www.kupferinstitut.de/front_frame/pdf/JT0509.pdf)>.
- [12] *Plasticisers Information Centre* [online]. An initiative of the European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), 2009 [cit. 2009-01-14]. Dostupný z WWW:<<http://www.plasticisers.org/index.asp?page=2>>.

- [13] YU, Q., SELVADURAI, A. Mechanical behaviour of a plasticized PVC. *Science Direct: Polymer Degradation and Stability*. 2005, no. 89, s. 109-124.
- [14] *PVCFORUM* [online]. 2008 [cit. 2008-09-14]. Dostupný z WWW: [<http://www.pvcforum.org/>](http://www.pvcforum.org/).
- [15] *Solvin: The Partner in Vinyls* [online].16/4/2009 [cit. 2009-01-07]. Dostupný z WWW: [<http://www.solvinpvc.com/>](http://www.solvinpvc.com/).
- [16] *PVCDESIGN: Showing the potential of PVC in design world* [online]. [cit. 2008-11-22]. Dostupný z WWW: [<http://www.pvcdesign.org/>](http://www.pvcdesign.org/).
- [17] Recyklace plastů. [online] [cit. 2009-02-14]. Dostupný z WWW: [<http://www.chemagazin.cz/Texty/CHXII\\_2\\_cl5.pdf>](http://www.chemagazin.cz/Texty/CHXII_2_cl5.pdf).
- [18] KARAYILDIRIM, T., et al. The effect of some fillers on PVC degradation. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2006, vol. 75, s. 112-119.
- [19] MIKIYA, I., KAZUKIYO, N. Degradation behavior and application of recycled PVC sheet. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, vol. 92, s.1692-1699.
- [20] BARCHARDT, J. PVC-calcium carbonate nanocomposites. *Materialstoday: POLYMERS*. 2004, no. 26.
- [21] SAAD, A., et al. Preparation and Properties of Some Filled. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, vol. 73, s. 2657-2670.
- [22] WIEBKING, H. Fillers in PVC. *Specialty Minerals Inc.*. 1998, vol. 13, no. 640.
- [23] SAAD, A., et al. Preparation and Properties of Some Filled Poly(vinylchloride). *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, vol. 73, s. 2657-2670.
- [24] Specialty Minerals: Role of Calcium Carbonate Particle Size and Distribution in Rigid PVC [online]. Specialty Minerals Inc., 2009 [cit. 2008-11-27]. Dostupný z WWW: [<http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/plastics/rigid-pvc/calcium-carbonates-for-rigid-pvc/>](http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/plastics/rigid-pvc/calcium-carbonates-for-rigid-pvc/).

- [25] HAYDN M. *Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science)*, Elsevier, c2006. ISBN 13-978-0-08-044183.
- [26] WAN, CH., ZHANG, Y., ZHANG, Y. Effect of alkyl quaternary ammonium on processing. *Polymer Testing*. 2004, vol. 23, s. 299-306.
- [27] YANG, L., et al. Toughening and Reinforcement of Rigid PVC with Silicone Rubber/Nano-CaCO<sub>3</sub> Shell-Core Structured Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, vol. 102, s. 2560-2567.
- [28] SANTANA, T., TORRES, A., LUCERO, A. Extrusion and Mechanical Characterization. *POLYMER COMPOSITES*. 1998, vol. 19, no. 4, s. 431-439.
- [29] CRESPO, J., et al. Mechanical and Morphological Characterization of PVC Plastisol Composites With Almond Husk Fillers. *Society of Plastics Engineers: POLYMER COMPOSITES*. 2007, no. 28, s. 71-77.
- [30] Deceuninck-Plastová okna a plastové profily : Twinson-materiál budoucnosti [online]. SOVA NET s.r.o., 2008 [cit. 2008-11-11]. Dostupný z WWW:<<http://www.deceuninck.cz/twinson/>>.
- [31] GE, X., LI, X., MENG, Y. Tensile Properties, Morphology, and Thermal Behavior of PVC Composites Containing Pine Flour and Bamboo Flour. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, vol. 93, s. 1804-1811.
- [32] SOMBATSOMPOP, N., et al. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. *Polymer International*. 2003, vol. 52, s. 1847-1855.
- [33] NASKAR, A., BHOWMICK, A. Melt-Processable Rubber: Chlorinated Waste Tire Rubber-Filled Polyvinyl Chloride. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, vol. 84, s. 622-631.



- [34] XIE, X., et al. Effect of Talc/MMA In Situ Polymerization on Mechanical Properties of PVC-Matrix Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, vol. 80, s. 2105-2112.
- [35] SAAD, A., et al. Preparation and Properties of Some Filled Poly(vinylchloride) Compositions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, vol.73, s. 2657-2670.
- [36] BERARD, M. Viscosity Effects in Rigid PVC. *Journal of vinyl & additive technology*. 2000, vol. 6, no. 3, s. 140-145.
- [37] BERARD, M., VENTRESCA, D. Processing Window in Impact-Modified Rigid PVC. *Journal of vinyl & additive technology*. 1998, vol. 4, no. 3, s. 174-178.
- [38] Demand for Coupling Agents, Chemically-Modified Fillers and Reinforcements for Plastics Expected to Exceed \$200 Million in 2005. *Business Publications: issue of Business Wire* [online]. 2005 [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <<http://findarticles.com/>>.
- [39] MANSOUR, S., ISKANDER, B., NASRAT, L. Effect of Various Temperature Environments on the Performance of PVC/ATH Composites as Insulating Material. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2006, vol. 45, s. 857-863.
- [40] Spolana Anwil group : NERALIT ® typ 652 [online]. Unipetrol, 2003 [cit. 2009-01-14]. Dostupný z WWW: <<http://unipetrol.dev.cz/prilohy/f2f8de55/Specifikace%20-SPVC%20Neralit.pdf>>.
- [41] Akcros Chemicals [online]. 2007 [cit. 2009-03-06]. Dostupný z WWW: <<http://www.akcros.com/>>.
- [42] Chemtura Corporation: Polymer Additives [online]. 2009 [cit. 2009-03-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.chemtura.com/>>.
- [43] DEZA: Odpovědné podnikání v chemii [online]. [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW:<<http://www.deza.cz/vgs/deza/index.php?page=produkty01>>.

- [44] *Digitalfire Ceramic Materials Database : Ceramic Materials Overview* [online]. 2003 [cit. 2009-02-13]. Dostupný z WWW: <http://digitalfire.com/4sight/material/index.html>.
- [45] *20 Microns Limited: Calcined Caolin* [online]. [cit. 2009-02-11]. Dostupný z WWW: [http://www.20microns.com/minerals\\_4.htm](http://www.20microns.com/minerals_4.htm).
- [46] Informační systém výzkumu a vývoje : výzkum a vývoj podporovaný z veřejných prostředků ČR [online]. 0000 [cit. 2009-02-05]. Dostupný z WWW: <http://aplikace.isvav.cvut.cz/>.
- [47] IMERYS: Performance Minerals [online]. [cit. 2009-01-11]. Dostupný z WWW: <http://www.imerys-perfmins.com/eu/ProductDetail.asp?PID=8>.
- [48] Sedlecký kaolin a.s. [online]. 2008 [cit. 2009-01-19]. Dostupný z WWW: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/kaolin-bentonit-kerastuk/>.
- [49] TITOW W., V. PVC TECHNOLOGY Fourth Edition. Elsevier Applied Science Publisher, London & New York, 1984, ISBN: 0-85334-249-0.
- [50] SCHÄTZ. M., *Zkoušení polymerů*, Praha, 1979. SNTL.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Hydrogen fosforečnan disodný.
TEQ	Toxický ekvivalent-hodnota koncentrace jednotlivých sledovaných látek přepočtená na ekvivalentní množství 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu.
N	Zkratka pro normu nebo normální jev. Normální v této souvislosti znamená teplotu 0° Celsia a tlak 1,013 baru, tedy podmínky, při nichž zaujímá jeden mol ideálního plynu objem 22,413837 litru.
EUR	Měna eurozóny (měnový kód ISO 4217).
Ca/Zn	Sloučenina vápníku a zinku.
Ba/Zn	sloučenina baria a zinku.
Např.	Například.
Fe	Železo.
Cr	Chrom.
TiO <sub>2</sub>	Oxid titaničitý.
EVA	Kopolymer etylen-vinylacetát.
ABS	Polymer na bázi akrylonitrilu, butadienu a styrenu.
ASA	Polymer na bázi akrylonitrilu, styrenu a akrylátu.
USD	Americký dolar.
EMI	Magnetická interference.
OH	Hydroxylová skupina.
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid železitý.
K <sub>2</sub> O	Oxid draselný.
EPDM	Etylen-propylenový kaučuk s nekonjugovaným dienem.
PA	Polyamid.
HAF	Označení pro saze s vysokou odolností proti oděru.

---

P 05	Komerční kaolin.
W 05	Komerční kaolin.
OT76M	Komerční kaolin.
Polestar	Komerční kaolin.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid hlinitý.
H <sub>2</sub> O	Voda.
NaCl	Chlorid Sodný.
HCl	Chlorovodík.
NaOH	Hydroxid sodný.
PVC/W05	Kompozit polymer/kaolin.
PVC/OT76M	Kompozit polymer/kaolin.
PVC/P05	Kompozit polymer/kaolin.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1	Polymerační zařízení k výrobě S-PVC .....	11
Obr. 2	Pevnostní chování-deformace měkčeného PVC s různou výší DOP změkčovadla na 100 dílů PVC.....	18
Obr. 3	Tepelné ztráty (úbytek hmotnosti) v důsledku odpaření změkčovadel .....	19
Obr. 4	Aplikace výrobků z PVC v roce 2007 .....	20
Obr. 5	PVC ve stavebnictví .....	20
Obr. 6	PVC v automobilovém průmyslu .....	22
Obr. 7	PVC v elektrotechnickém průmyslu .....	22
Obr. 8	PVC ve zdravotnictví.....	23
Obr. 9	PVC v obalovém průmyslu.....	23
Obr. 10	PVC pro design.....	24
Obr. 11	Obsah plniv používaných v PVC.....	30
Obr. 12	PVC kompozit plněný $\text{CaCO}_3$ .....	31
Obr. 13	Vrubová houževnatost Izod (tvrdý PVC plněný 20 hm. % $\text{CaCO}_3$ ).....	31
Obr. 14	Snímek kaolínu před zpracováním .....	34
Obr. 15	Ukázka použití materiálu Twison.....	36
Obr. 16	Hodnoty mechanických vlastností PVC plněného barytem, $\text{CaCO}_3$ , kaolínem, křemenem, mastkem a sazemi .....	44
Obr. 17	Hodnoty pevnosti v tahu a prodloužení PVC v závislosti na obsahu plniv barytu (a) a $\text{CaCO}_3$ (b) .....	44
Obr. 18	Zařízení Minilab HAAKE Rheomex CTW5 pro přípravu PVC směsi .....	52
Obr. 19	Příprava vzorků.....	52
Obr. 20	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/OT76M (170 °C/5 minut).....	54
Obr. 21	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/OT76M (170 °C/15 minut).....	54
Obr. 22	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/W05 (170 °C/5 minut).....	55

Obr. 23	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/W05 (170 °C/15 minut).....	55
Obr. 24	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/P05 (170 °C/5 minut) .....	56
Obr. 25	Naměřené hodnoty při přípravě směsi PVC/P05 (170 °C/15 minut) .....	56
Obr. 26	Laboratorní dvouválec Collin W 100 T.....	57
Obr. 27	Zařízení pro měření tepelné odolnosti PVC metodou pH .....	58
Obr. 28	Graf závislosti pH na čase degradace .....	60
Obr. 29	Graf závislosti pH na čase degradace .....	60
Obr. 30	Stabilizační časy PVC směsí stanovené pH metodou.....	61
Obr. 31	Graf zobrazující průměrné hodnoty tvrdosti Shore D .....	64
Obr. 32	Zařízení k přípravě vzorku.....	66
Obr. 33	Zkušební těleso trhacího stroje .....	67
Obr. 34	Zařízení pro měření tvrdosti a tahové zkoušky.....	67
Obr. 35	Tahové křivky směsi čistého PVC, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	69
Obr. 36	Tahové křivky směsi PVC/W05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	70
Obr. 37	Tahové křivky směsi PVC/P05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	71
Obr. 38	Tahové křivky směsi PVC/0T76M, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	72
Obr. 39	Tahové křivky směsi PVC/0T76M, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	73
Obr. 40	Tahové křivky směsi PVC/0T76M, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu .....	74

- Obr. 41 Tahové křivky směsi PVC/W05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu ..... 75
- Obr. 42 Tahové křivky směsi PVC/W05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu ..... 76
- Obr. 43 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu ..... 77
- Obr. 44 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu ..... 78
- Obr. 45 Tahové křivky směsi PVC/P05, přímký ukazují pomocné směrnice vycházející z počáteční části tahových křivek, sloužící k výpočtu Youngova modulu ..... 79
- Obr. 46 Graf průměrných hodnot meze pevnosti v tahu..... 81
- Obr. 47 Graf průměrných hodnot maximálního protažení při přetržení..... 81
- Obr. 48 Graf průměrných hodnot Youngova modulu pružnosti..... 82

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1	Emisní limity pro odpadní plyny .....	13
Tab. 2	Ekologické standardy pro výrobu PVC suspenzním procesem .....	13
Tab. 3	Výrobci PVC v Evropě .....	14
Tab. 4	Vlastnosti kaolínu .....	33
Tab. 5	Vlastnosti PVC Neralit 652 .....	49
Tab. 6	Složení PVC směsi .....	51
Tab. 7	Testování kompozitu PVC/kaolin .....	53
Tab. 8	Stabilizační časy pro stanovení tepelné odolnosti PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 pomocí pH metody.....	59
Tab. 9	Stabilizační časy pro stanovení tepelné odolnosti PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W 100 T pomocí pH metody .....	59
Tab. 10	Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 1s u PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5.....	63
Tab. 11	Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 15s u PVC směsí připravených na vytlačovacím stroji MiniLab HAAKE Rheomex CTW5.....	63
Tab. 12	Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 1s u PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W100T .....	64
Tab. 13	Naměřené hodnoty tvrdosti Shore D po 15s u PVC směsí připravených na laboratorním dvouválci Collin W 100 T .....	64
Tab. 14	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC .....	68
Tab. 15	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05 .....	69
Tab. 16	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05.....	70
Tab. 17	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/0T76M .....	71
Tab. 18	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/0T76M .....	72



---

Tab. 19	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/0T76M .....	73
Tab. 20	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05 .....	74
Tab. 21	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/W05 .....	75
Tab. 22	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05 .....	76
Tab. 23	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05 .....	77
Tab. 24	Naměřené hodnoty tahových zkoušek pro vzorek PVC/P05 .....	78
Tab. 25	Hodnocení výsledků tahových zkoušek .....	80