

Změny chování PVC/jíl nanokompozitů v závislosti na obsahu plniva

Bc. Lenka Sabadášová

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka SABADÁŠOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Změny chování PVC/jíl nanokompozitů v závislosti na obsahu plniva**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Připravte směsi PVC s různou koncentrací jílového plniva.
3. Charakterizujte změny v chování připravených směsí.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

T. J. Pinnavaia, G. W. Beall. *Polymer-Clay Nanocomposites*, New York: John Wiley and Sons, 2000, 349 p., ISBN 0-471-63700-9.

Leonard I. Nass. *Encyclopedia of PVC*, Vol. 1-3, New York: Marcel Decker, 1992, 608 p., ISBN 0-8247-7822-7.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Poděkování:

Dovolte, abych poděkovala především vedoucí diplomové práce, Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné vedení, poskytování konzultací a věcné připomínky při zadání a vypracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat panu doc. Ing. Antonínu Blahovi, za poskytnutí konzultací, odborných článků pro měření tepelné vodivosti a paní doc. Ing. Vilčákové Ph.D. za pomoc při měření elektrických vlastností. Také děkuji paní Žaludkové za měření TGA.

Poděkování patří mému příteli a také rodičům, za jejich morální a finanční podporu během celého studia.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Předmětem této práce je sledování změny vlastností v závislosti na obsahu plniva v materiálech na bázi PVC/jíl. Součástí předložené práce je příprava nanokompozitního materiálu PVC s různým obsahem nanopliva, Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B. Zkušební tělesa byla vyrobena válcováním a vytlačováním.

Připravené vzorky byly podrobeny následujícím zkouškám: TGA, tepelné vodivosti, elektrické vodivosti, morfologie byla sledována pomocí RTG analýzy a mikroskopie. Z provedených měření se dá vyhodnotit vliv vlastností plniv na výsledný PVC/jíl nanokompozit.

Klíčová slova: PVC, jíl, montmorillonit, nanokompozit, koncentrace plniva.

ABSTRACT

The object of this diploma work is to monitor changes of the properties on dependence to the filler content in PVC/clay nanocomposites. The preparation of nanocomposite material based on PVC/clay, Cloisite Na⁺ and Cloisite 30B, is described. Tested materials were produced by two different technique, rolling and extrusion.

Next, prepared samples were subjected to the following tests: TGA, thermal conductivity, electrical conductivity. Morphology was investigated by X-ray analysis and microscopy. The influence of filler concentration and morphology to the tested properties was evaluated.

Keywords: PVC, clay, montmorillonite, nanocomposite, clay content.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1. HISTORIE POLYVINYLCHLORIDU (PVC)	13
1 POLYVINYLCHLORID	15
2 SUROVINY PRO VÝROBU PVC	17
3 VÝROBA PVC	19
4 VLASTNOSTI PVC	21
5 PŘÍSADY DO PVC	22
6 PVC – DRUHY POUŽITÍ	25
7 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY ROZDĚLENÍ KOMPOZITŮ	27
7.1 CHARAKTERISTIKA MATRICE A VÝZTUŽE.....	28
7.1.1 Částicové kompozity anorganické.....	28
7.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU	29
8 JÍLOVÉ MINERÁLY	31
8.1 HLAVNÍ MINERÁLY	32
8.2 SKUPINA SMEKTITŮ	33
8.3 MONTMORILLONIT	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
9.1 POUŽITÉ SUROVINY	37
9.2 PŘÍPRAVA PVC SMĚSÍ	38
9.2.1 Podmínky míchání směsí vytlačováním a válcováním	40
10 METODY HODNOCENÍ PVC/ JÍL NANOKOMPOZITU	42
10.1 TEPELNÁ VODIVOST.....	42
10.1.1 Měření nestacionární metodou	43
10.1.2 Princip měřícího zařízení.....	44
10.1.3. Matematický model měření	46
10.2 ELEKTRICKÁ VODIVOST	48
10.2.1 Stejnoseměrná vodivost	49
10.2.2 Postup měření el. vodivosti	49
10.3 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	50
Postup měření TGA.....	51
10.4 RTG ANALÝZA	51
Postup měření	52
10.5 MIKROSKOPIE SEM.....	53
VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	54

10.6	VYHODNOCENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI.....	54
10.7	VYHODNOCENÍ V-A CHARAKTERISTIKY A STEJNOSMĚRNÁ EL. VODIVOST	58
10.8	VYHODNOCENÍ TERMOGRAVIMETRIE	64
10.9	VYHODNOCENÍ RTG	71
10.10	VYHODNOCENÍ MIKROSKOPIE	77
	ZÁVĚR	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	87
	SEZNAM OBRÁZKŮ	88
	SEZNAM TABULEK.....	90
	SEZNAM PŘÍLOH.....	91

ÚVOD

Na počátku třetího tisíciletí představují polymerní materiály nejvýznamnější segment ze všech materiálů podle objemu výroby a spotřeby. V konkurenci s klasickými materiály zejména kovy, se polymery prosadily především snadnou zpracovatelností, nízkou měrnou hmotností a obecně výhodným poměrem mezi užitnými vlastnostmi a cenou.

V oblasti polymerních materiálů probíhá v současné době zajímavý rozvoj. Objevují se nečekané oblasti jejich aplikací a současně netušené možnosti modifikací jejich vlastností. Vývoj polymerních materiálů se nyní ubírá dvěma směry. Na jedné straně se rozšiřují aplikace komoditních polymerů, které souvisí s nejnovějšími výzkumy jejich modifikací, na straně druhé, probíhá velmi intenzivní výzkum polymerů pro speciální aplikace v elektronice a především pro biolékařské účely.[1]

V současné době mají konstruktéři 15 000 různých materiálů nabízených ve stovkách modifikací, nejdynamičtěji se rozvíjí především kompozity. Je třeba, ale říci, že samotná podstata polymerů omezuje hranice použití v konstrukčních aplikacích zejména v důsledku limitující pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti. Jestliže do polymerních materiálů přidáme práškovou plniva, získáme zcela novou unikátní skupinu materiálů kombinující mnohdy synergicky mechanické vlastnosti výztuže a snadnou zpracovatelnost polymeru.[2]

Obrovský rozvoj kompozitů zaznamenal použití ve výrobě polopropustných fólií používaných v hygienických produktech a jednorázových ochranných oděvech. Ve druhé polovině 20. let 19. století se objevují první zprávy o nanokompozitních systémech. Nanokompozity jsou materiály plněné částicemi řádově velikosti nanometrů. Ukázalo se, že vlastnosti těchto materiálů jsou odlišné od chování plněných plastů, kde je průměrná velikost částic 1-10 μ m (10^{-6} m neboli tisícinou milimetru).[2]

Při velikosti částic dosahující velikosti polymerních řetězců, dochází ke skokové změně chování těchto řetězců v blízkosti povrchu pevných nanočástic.

Objev nanokompozitů byl učiněn při výzkumu nových materiálů pro automobilový průmysl výzkumným týmem japonské automobilky Toyota.[2].

Předmětem této práce je sledování změny vlastností v závislosti na obsahu plniva v materiálech na bázi PVC/jíl. Součástí předložené práce je příprava nanokompozitního materiálu PVC s různým obsahem nanoplniva typu Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B. Závěr práce se zabývá vyhodnocením vlivu morfologie připraveného materiálu na sledované vlastnosti jako je tepelná a elektrická vodivost, tepelná stabilita.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. HISTORIE POLYVINYLCHLORIDU (PVC)

Polyvinylchlorid je jedním z nejstarších a nejpoužívanějších plastů. Příčinou jeho mimořádného rozšíření jsou poměrně levné způsoby výroby a významné vlastnosti jako např. snadná zpracovatelnost, schopnost želatinace s různými změkčovadly, značná chemická odolnost, tepelná odolnost. Přibližně polovina z celosvětově vyráběného množství PVC se používá ve stavebnictví. Vinylchlorid - monomer, ze kterého se vyrábí PVC - byl poprvé laboratorně syntetizován Justusem von Liebigem roku 1835. V dalších letech můžeme říci, že se o výrobu PVC ucházeli hned dva vědci 19. století. Prvním z nich byl v roce 1838 francouzský chemik a fyzik Henry Regnault a druhý v roce 1872 němec Baumann. [3],[4]

Nicméně jejich pokusy o syntézu PVC nebyly nikdy patentovány. Až roku 1913, kdy vynálezce Friedrich Klatte zahájil polymerizace vinylchloridu s přímým slunečním světlem. Klatte byl první, kdo získal patent na PVC. Komerční výroba PVC byla zahájena v roce 1938 v USA. V průběhu dalších dvaceti let se začalo PVC v širším měřítku vyrábět i v Evropě. [3],[4]



Obr. č.1. Henry Regnault a Fridrich Klatte [5]

V roce 1931 Waldo Semon, zkoumal možnosti spojování přírodního kaučuku s kovem. To se mu nikdy nepodařilo, ale zahříváním PVC v rozpouštědlech s vysokým bodem varu se mu podařil vyrobit měkkčený PVC. Jeho objev byl dlouho považován za laboratorní kuriozitu. A to až do 2. sv. války, kdy byl úspěšně využit jako náhrada nedostatkového přírodního kaučuku pro výrobu pneumatik. V té době se PVC stal strategickým materiálem na elektroizolaci kabelů.

V 50. letech 20. století byly vyvinuty nové typy tvrdého (neměkčeného) PVC jako levnější nekorozivní náhrada kovu na výrobu trubek, potrubí a rour. Díky zdokonalení extruzních technologií se začaly koncem 50. let vyrábět první okenní profily z PVC. Dnes je polyvinylchlorid druhým nejvíce vyráběným komoditním plastem po polyetylenu. [6]

1 POLYVINYLCHLORID

Polyvinylchlorid je bílý prášek. Čisté PVC se nepoužívá samostatně, ale ve směsi s dalšími látkami – aditivy (změkčovadly, pigmenty, stabilizátory, mazivy, plnivy), které mu dávají celou řadu různých vlastností. Přítomnost chloru v molekulách PVC umožňuje jeho mísitelnost s řadou dalších látek a také přispívá ke snížení jeho hořlavosti. [7]



obr.č.2 PVC- molekula [8].

Do 45 °C je tepelně stálý, krátkodobě až do 60 °C, při 85 °C měkne, při 150 °C se dá tvarovat, je nehořlavý - hoří pouze v přímém plameni.

Zpracovává se všemi technologickými postupy (válčováním, vytlačováním, vstříkováním, vyfukováním, vakuovým tvarováním na výrobky nepřeberného množství pro stavebnictví, zdravotnictví, potravinářství atd. [7]

Výborná je jeho schopnost želatínace s různými změkčovadly, dobrá chemická a tepelná odolnost. Ve světovém měřítku nahrazuje tradiční stavební materiály jako dřevo, beton, hlinu či další materiály. [7]

Zpracovává se na dva typy: Novodur (tvrdé PVC) a Novoplast (měkčené PVC).

Chemický název	polyvinylchlorid
hustota	1380 kg/m ³
Molární hmotnost	42,08 g/mol
Teplota skelného přechodu	87 °C
Tepelná vodivost	0,16 W/(m·K)
Teplota varu	212 °C
Měrná tepelná kapacita	0,9 kJ/(kg·K)

Obr.č.3 Informace o PVC [8]

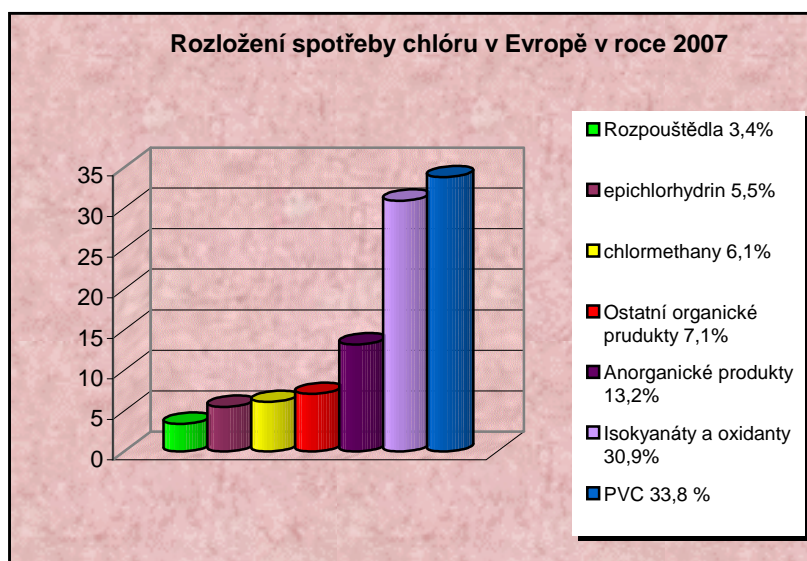
Z celosvětového hlediska má polyvinylchlorid dobré užitné vlastnosti. Neměkčený se používá převážně ve stavebnictví pro výrobu potrubí a různých profilů. Měkčený PVC s přísávkem změkčovadel, která zcela mění a rozšiřují aplikační možnosti. V souvislosti ze změkčovadly, ale vyvstává otázka, zda látky, které jsou obsaženy v měkčené formě ovlivňují zdraví nás a přírody samotné.

Vzhledem k cenovým důvodům se ale neočekává, že výroba PVC bude omezena. Alternativní výrobky jsou v prodeji, takže spotřebitel by sám měl zvážit možná rizika na jeho zdraví a upřednostnit vhodnější výrobky.

2 SUROVINY PRO VÝROBU PVC

Základní surovinou pro výrobu PVC je chlór, který se vyrábí náročnou elektrolýzou vodného roztoku solanky (NaCl). [9]

Chlór je toxický světle zelený plyn, který se používal za druhé sv. války jako bojová chemická látka. Chlór je druhým členem z řady halogenů. [9]



Obr. č.4 Rozložení spotřeby chlóru v Evropě [9]

Další surovinou je Chlorethen, CH_2CHCl , se triviálním názvem označuje jako vinylchlorid (VCM). Vinylchlorid je hořlavý, bezbarvý plyn, se sladkou vůní při pokojové teplotě. Bod varu je $-13,9\text{ }^\circ\text{C}$. Tento plyn je mutagenní a karcinogenní. Využívá se při produkci PVC, ale také jako chladivo a komonomer. Má nízkou reaktivitu, ale jeho radikál je vysoce reaktivní. Pro tento důvod je PVC vyráběn výhradně radikálovou polymerací. [10]



Obr. č. 5 Molekula chlorethenu: zeleně Cl, černě C, bíle H. [10]

Syntéza monomerního vinylchloridu vycházela původně z acetylenu. Teprve s rozvojem petrochemie, byla zavedena výroba z etylénu. Zbytkový radikál C_2H_3 se nazývá vinyl. Reakcí s chlórem vzniká vinylchlorid. Vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek (radikálovým a aniontovým mechanismem a technik suspenzní, emulzní a blokové polymerace). Přípustnou koncentraci je nutno dodržet z hlediska bezpečnosti práce z důvodů, že monomer je mutagenní a karcinogenní pro lidský organismus.[11]

Při výrobě je dovolena maximální přípustná koncentrace v pracovním prostředí zpravidla od 2 ppm pro nové provozy, do 5 ppm pro staré provozy.

3 VÝROBA PVC

Polyvinylchlorid (PVC) je jedním ze skupiny plastů vyráběných z etylénu. Polymerací VCM vzniká polyvinylchlorid, který známe pod názvem PVC.

Polymerace PVC probíhá řetězovou radikálovou reakcí, která je iniciována re-
doxními systémy nebo organickými peroxidy (Kumenhydroperoxid $T= 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, benzoyl-
peroxid $T= 65\text{ }^{\circ}\text{C}$). Reakce probíhá v následujících krocích: iniciace, propagace, termi-
nace. [11]

Vzniklý produkt je bílý prášek nebo zrnitá hmota o molekulové hmotnosti 30 000
– 150 000. Polymeruje se spíše do řetězců jen částečně se rozvětvlujících. Není rozpustný
ve vodě, v olejích ani v koncentrovaných anorganických kyselinách a zásadách.
[7],[11],[12]

Výrobní techniky PVC:

- suspenzní postup
- emulzní postup
- bloková polymerace

Suspenzní polymerace

V současné době se pro přípravu PVC nejčastěji používá suspenzní technika.
Zpravidla se pracuje v diskových nerezových reaktorech, chlazení je opatřené dupli-
kátory a míchadly. Alternativa použití je i v autoklávu.

V autoklávu se monomer rozptýlí ve vodě za přítomnosti ochranného koloidu,
který v tomto případě je polyvinylalkohol, dále to mohou být deriváty celulózy, žela-
tina aj. Jako iniciátory se používají peroxidy rozpustné v monomeru - dibenzoylpero-
xid. Polymeruje se při teplotě 45 až 75 $^{\circ}\text{C}$ v inertní atmosféře. Vzniklé perličky jsou
velikosti 50 až 200 μm . [7],[11]

Emulzní polymerace

Při emulzní polymeraci se vinylchlorid emulguje ve vodě obsahující emulgátor, iniciátor, popřípadě i stabilizátor emulze. Emulgátoru se používá 1 až 2 % hmotnosti polymeru. Výběr emulgátoru určuje i dosaženou koncentraci vzniklého latexu. V praxi se používají alkylsulfonany, alkylarylsulfonany.

Iniciátor se používá peroxid vodíku a různé redoxní systémy zejména s hydrogensířičitany a Fe^{2+} . Polymerace probíhá při teplotě 20 až 60 °C. Ze dna reaktoru se odebírá latex obsahující 10 % monomeru. Volného monomeru se latex zbavuje odplyněním ve zvláštních odplyňovačích. Po přidání stabilizátoru lze polymerní latex zpracovávat. Latexové částice mají kulovitý tvar o velikosti 0,1 až 2 μm . [7],[11]

Bloková polymerace

Minimální obsah nečistot má polymer, který je připraven blokovou polymerací. Při polymeraci vinylchloridu získáváme polymer, který je ve svém monomeru nerozpustný. Pracuje se ve vertikálním autoklávu s rychlomíchadlem.

Kapalná vzniklá směs se převede do horizontálního autoklávu, kde proběhne polymerace při teplotě -10 až -20 °C. Aby byl splněn požadavek nejnižší koncentrace monomeru v produktu provádí se odplynění přímo v autoklávu zvýšením teploty a potřebnou redukcí tlaku. Blokovou polymerací se získává čistý PVC s velikostí zrn 60 až 150 μm . [7],[11]

80% celosvětové produkce je zaměřeno na suspenzí techniku výroby. Emulzní postup se používá zřídka a dosahuje 12 % světové produkce. Česká republika má svého výrobce, kterým je Spolana, a.s., Neratovice. [13]

4 VLASTNOSTI PVC

Polyvinylchlorid je bílý prášek termoplastického charakteru. Při polymeraci vznikají ataktické produkty, které sestávají z izotaktických a syndiotaktických sekvencí o obsahu až 55% . To má vliv na stupeň krystalinity, který je nízký a dosahuje 3-5%. Velký obsah chlóru způsobuje nehořlavost polymeru.

Pevné vazby, které jsou dány přítomností atomů chlóru způsobují dipolový moment. Tato polarita způsobuje snášenlivost s polárními změkčovadly jako je aceton, tetrahydrofuran, cyklohexanol. Polarita je důležitá z hlediska použití polárních změkčovadel, které pozitivně zvětšují vzdálenost polymerních řetězců a tímto výrazně ovlivňují elasticnost produktu. V praxi se PVC charakterizuje hodnotou K, odvozenou z fikentscherovy rovnice. Tato hodnota závisí na tvaru a velikosti makromolekul a je téměř lineárně závislá na vizkozimetricky stanovené molekulové hmotnosti. [7],[11],[14]

Pro neměkčené výrobky se používá hodnota K 55 až 66, pro měkčené K 70 až 80. PVC má T_g kolem $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a proto lze výrobky z neměkčeného polymeru používat krátkodobě do teploty $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, dlouhodobě až do $60\text{-}65\text{ }^{\circ}\text{C}$. [7],[11]

PVC měkne kolem $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zahříváním nad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se začíná rozkládat za odštěpování chlorovodíku. Tuto nestabilitu způsobují pravděpodobně slabá místa či nepravidelnosti v molekule, v nichž začíná degradace. Je proto vhodné používat stabilizátory. [7],[11]

5 PŘÍŠADY DO PVC

Samostatně se polymer nezpracovává, mísí se z různými přísadami, změkčovadly, stabilizátory, mazivy, plniva a další modifikátory. [11]

Změkčovadla

Změkčovadla s dobrou snášelností označujeme jako primární, nesnášenlivá jako sekundární. Primární změkčovadla solvatují molekuly a snižují počet kontaktů polymer - polymer. Tím se snižuje T_g a lze dosáhnout vyšší plasticity za nižších teplot, než je tomu u polymerů bez změkčovadel. Aby mohla změkčovadla solvatovat molekuly PVC musí mít polární skupiny. PVC působení změkčovadla a za tepla přechází v homogenní sol, ze kterého ochlazením vzniká gel. Tomuto pochodu říkáme želatinace. [11]

Sekundární změkčovadla polymer nesolvují, ale působí v kombinaci se změkčovadly primárními. U změkčovadel je důležité právě snášelnost s PVC.

Přídavek změkčovadel umožňuje výrobu polotuhých až elastických výrobků jako např. fólie, nádoby, hračky, ochranné rukavice atd.

Nejdůležitější primární změkčovadla :

1. Estery kyseliny ftalové : dibutylftalát, bis (2-ethylhexyl) ftalát, benzylbutylftalát.

Ftaláty představují asi 78% celkové spotřeby změkčovadel používaných pro PVC.

2. Estery kyseliny fosforečné (trikresylfosfát, trixylenylfosfát).

Nejdůležitější sekundární změkčovadla

1. Estery kyseliny olejové a rycinoolejové
2. Chlorované parafíny, epoxidované sloučeniny (sojový olej) [11]

Stabilizátory

Velkým nedostatkem polyvinylchloridu a jeho kopolymeru vinylnchloridu je malá odolnost proti vlivům světla a tepla, které způsobují nenávratné děje ve struktuře polymeru - degradaci. Degradaci chápeme jako rozdílné fyzikální a chemické jevy, které jsou příčinnou znehodnocení užitných vlastností plastů. Pro polyvinylchlorid je nejkritičtější teplota rozkladu, kdy vzniká chlorovodík a nastává změna barvy a zhoršení fyzikálně - chemických vlastností. Stabilizátory v tomto případě charakterizujeme jako látky, které jsou schopné zvýšit odolnost polymeru a takto oddálit nebo zpomalit průběh degradačních procesů.

Pro stabilizaci PVC používáme stabilizátory, které dělíme do tří skupin. [15]

- Kovové stabilizátory
- Organické stabilizátory.
- Anorganické stabilizátory

Plniva

Plniva se používá jak z důvodu snížení ceny, tak z důvodů zlepšení některých vlastností.

Nejpoužívanější plniva pro PVC:

- CaCO_3 - přírodní uhličitan vápenatý - pro měkkčený typ
- CaCO_3 - srážený uhličitan vápenatý - pro neměkkčený typ

Uhličitan jsou nejpoužívanější plniva. Mají vyhovující vlastnosti, jako je dobrá zpracovatelnost a dispergovatelnost ve směsi. Přidávají se ve 40-50 hmot. %. Mleté uhličitan se spolu s přísádkem křídou či kaolínu používají do měkkčených typů, významně ovlivňují zpracovatelské vlastnosti, navíc váží uvolněný chlorovodík a v kombinaci ze

stabilizátory působí často synergicky, čímž se dosahuje vyšší tepelné stability a můžeme případně zredukovat množství vstupního stabilizátoru. [15]

Pro neměkčené typy mají význam především srážené uhličitany s malou velikostí částic a spolu s přísádky látek typu chlorovaných parafínů a křída zlepšují rázovou houževnatost (obsah křída ve směsi dosahuje až 50 hmot. %). Použití sráženého typu má jednu nevýhodu. Zhoršuje tekutost směsi, čímž se zvyšují nároky na energii potřebnou po zpracování. [15]

6 PVC – DRUHY POUŽITÍ

Tvrdé PVC

PVC je tvarovatelný teplem nad teplotu 150 °C. Pro konkrétní typ PVC je vhodná teplota zpracování dána jeho hodnotou K. Hodnoty K pro tvrdé PVC se pohybují mezi 55-65.

Z tvrdého PVC se vyrábějí fólie a desky. Dále slouží pro výrobu trubek, ventilů, kohoutů, použití na filtrační plachetky, žíně. Výrobky z neměkčeného PVC mají lepší kvalitu povrchu, vyšší lesk, jemnější barevné odstíny a vyšší hodnoty modulu pružnosti. [7], [11]

Měkčené PVC

Měkčený typ se označuje jako novoplast. 1/3 produkce vyrobeného PVC se zpracovává ve formě past. Směs se změkčovadly, stabilizátory, popř. s pigmenty se zpracovává na polotuhé až měkké výrobky válcováním, vytlačováním a přetlačováním. Směs se zahřívá na teplotu 160-170 °C, kdy dochází k želatinaci.

Vytvoření solu se u směsí pozná tak, že se materiál stane průsvitným až průhledným. Měkčený typ PVC se používá na výrobu fólií, podlahovin, zdravotních pomůcek, a různých drobných předmětů. [7],[11]

Pasta je tekutá až kašovitá, její vizkozita je dána druhem a množstvím změkčovadla, množstvím přísad, pigmentů a pomocných látek. Vedle plastisolu se připravují i organosoly, které obsahují těkavý obsah rozpouštědel. Plastisoly a organosoly se nanášejí ze tepla či studena, proto se často mluví o studených či teplých máčecích pastách. Osvědčily se jako vynikající materiály umožňující nanášení silných a velmi odolných, houževnatých vrstev. Používají se na předměty, které nejsou vystaveny teplotám nad 100 °C. V automobilovém průmyslu se používají jako nátěry spodků osobních automobilů vrstvy silné 0,1 – 1 mm. Výborná ochrana proti korozi a oděru. [7],[11]

Lehčené PVC

Ke zpěnění tu dochází ve vysoce plastickém stavu účinkem chemických nadouvaadel např. azobisformamidu, sulfonylhydrazidů nebo NaHCO_3 . Trubky a profily jsou vyráběné vytlačováním, jiné výrobky se vstříkují. Profily lze opracovávat jako dřevo, použítí hlavně ve stavebnictví a nábytkářství. Lehčený PVC slouží pro těsnění, obkládání. [7],[11]

Houževnaté PVC

Pro mnohé oblasti použití zvláště při nízkých teplotách, není dostačující rázová houževnatost tvrdého PVC, který je při teplotách pod $20\text{ }^\circ\text{C}$ křehký. Rázová houževnatost se dá zvýšit buď kopolymerací s jednotlivými kopolymery vinylchloridu, nebo přísadou modifikující polymery s dostatečně nízkou teplotou skelné přechodu. Vznikají tzv. slitiny (blends). Pro přípravu houževnatého PVC se používá přídavek polymeru ABS nebo kopolymeru methylmetakrylát-butadien-styren. Tyto produkty jsou s PVC dobře mísitelné. Použití na okenní rámy, okapové žlaby či trubky, a k obkládání stěn budov. [7],[11]

7 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY ROZDĚLĚNÍ KOMPOZITŮ

Kompozitní materiál je složen ze dvou nebo více odlišných složek nebo-li fází. Tvrdší, tužší a nespojitá fáze se nazývá výztuž. Spojitá a obvykle poddajnější složka, která zastává funkci pojiva se nazývá matrice. Proto abychom ale chápali slovo kompozit musí tento složený materiál splňovat určité podmínky:

- Podíl výztuže musí být větší než 5 %.
- Vlastnosti výztuže a matrice (fyzikální, mechanické i chemické) se liší, výztuž je obvykle pevnější v tahu a tužší než matrice. [16]

Podle rozměrů zpevňující fáze se kompozity rozdělují:

- Makrokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou v rozměrech větších než 1mm)
- Mikrokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou od mm do μ m)
- Nanokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou od μ m do nm)

Kompozitní materiály mohou mít různou velikost vyztužovací fáze. Makrokompozity jsou používány především ve stavebnictví (železobeton zpevněný ocelovými lany nebo pruty, polymer-betony obsahující drcené kamenivo a pryskyřici).

V průmyslovém měřítku mají největší význam mikrokompozitní materiály. Tyto materiály oproti kovům mají menší hustotu a tedy příznivý poměr k pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tedy dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu. [16]

Nanokompozity jsou kompozitní materiály s polymerní matricí, u kterých se rozměr výztuže pohybuje v řádech nanometrů.

7.1 Charakteristika matrice a výztuže

Úlohou matrice je vzájemně spojovat vyztužující fázi a přenášet do ní zatížení. Matrice chrání také výztuž před vlivy okolí. Má-li být výztuž dokonale obklopena matricí musí být dobrá smáčivost výztuže při přípravě kompozitu. Vložení různých plniv do polymerních materiálů výrazně ovlivňuje jejich pevnost, tuhost a další vlastnosti nezbytné pro konstrukční či jiné použití. [16]

Podle geometrii výztuže dělíme kompozity na:

- Částicové
- Vlákenné

7.1.1 Částicové kompozity anorganické

Částice jsou vyrobeny mikromletím anorganických minerálů. Složením se jedná o uhlíčitany, dále křemičitany typu jílu, kaolín, mastek. Nejčastěji anorganická plniva ovlivňují mechanické vlastnosti jako je tvrdost, odolnost proti obrusu, teplotní a elektrická odolnost, odolnost proti ohni.

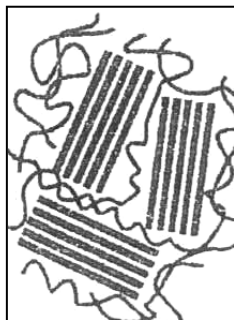
Do této kategorie spadají i nanokompozity typu polymer/jíl. Nejčastěji se používají plniva, které mají destičkovitý tvar, a minimálně jeden rozměr je v nm. Vhodnými minerály jsou jíly ze skupiny smektitů např. montmorillonit. Destičkové nanočástice jílu jsou používány např. do fólií na potraviny, kde vzhledem ke své velikosti nezhoršují průhlednost a působí jako bariéra proti pronikání kyslíku. Jílové nanokompozity začínají být používány i v automobilovém průmyslu. Výhodou těchto systémů je velmi nízké plnění při razantním zvýšení mechanických vlastností jako je vyšší pevnost, tvrdost, tvarová stálost, větší tepelná stabilita a nižší hořlavost. [16],[17],[18]

7.2 Příprava nanokompozitu

Pro přípravu polymerních nanokompozitů typu polymer/jíl se používají vrstevnaté minerály ze skupiny smektitů, nejčastěji montmorillonit. Částice tohoto hlinoto-křemičitého jílového minerálu mají tvar vloček a skládají se z vrstev blížící se tloušťce 1 nm. Díky jeho chemické struktuře je montmorillonit hydrofilní a ve vodné prostředí snadno bobtná. [1]

Pro dosažení dobré adheze s hydrofóbními polymery je třeba ho chemicky modifikovat. V této souvislosti hovoříme o interkalaci vhodné organické látky do mezivrsteví použitého jílu tzv. organofilizace. Podle stupně rozvolnění struktury montmorillonitu se mohou vytvořit tři typy kompozitních materiálů [1]

1. Konvekční kompozity, které mají značný průmyslový význam např. polypropylen plněný mastkem. V tomto případě působí montmorillonit jako částicové plnivo.[1]



Obr.č.6 Konvekční kompozit.

2. Interkalované kompozity, kde dochází k rozvolnění vrstevnaté struktury vhodným rozpouštědlem nebo i monomerem a k následnému vsunutí polymerních řetězců do mezivrsteví jílu. Vyztužující částice zůstanou na svém původním místě, kompozit se utvoří in-situ. [1]



Obr.č.7 Interkalovaný kompozit.

Rozvrstvené (exfoliované) nanokompozity, kde jednotlivé vrstvy jsou odděleny (exfoliovány) a zcela rozptýleny v polymerním pojivu.[1]



Obr.č.8 Exfoliované nanokompozity

Přípravu a výrobu nanokompozitních materiálů na bázi polymer/jíl lze rozdělit do dvou fází:

- Organofilizace – úprava vrstevnatého materiálu (montmorillonitu) pomocí organických látek, používá se ion výměnná metoda a ion dipólová metoda, případně roubování.
- Polymerace in-situ nebo míchání v tavenině. [19]

Při získávání nanokompozitu typu polymer/jíl mícháním v tavenině, které zajišťuje dokonalou dispergaci nanočástic v polymerní matrici, je nutné vypracovat postup přípravy, který bude zahrnovat počáteční úpravy jílu a vhodný způsob zamíchání předem upraveného plniva do polymeru. [19]

Kompoundace patří tedy, vedle úspěšné organofilizace, mezi jeden z nejdůležitějších kroků v postupu přípravy nanokompozitního materiálu. Míchání by mělo vést k co nejlepší dispergaci nanopliva. Jednotlivé vrstvy montmorillonitu by se měly dokonale homogenizovat. Současně by během míchání mělo být dosaženo co největší úrovně exfoliace organofilizovaného plniva. Na druhé straně se musí zajistit co nejmenší degradace jak polymeru tak organofilizačního činidla, které montmorillonit obsahuje. Dobré rozdispergování částic plniva v polymerní matrici lze ovlivnit typem použitého kompostačního zařízení, otáčkami šneku, dobou zdržení v kompostačním zařízení. Svou roli hraje i zpracovatelská teplota. [19]

8 JÍLOVÉ MINERÁLY

V současné době je známo přibližně 3 000 nerostů, velmi často se jich vyskytuje na 300, v plastikářském průmyslu se využívá jen asi 30. Jedná se hlavně o silikáty, ale mohou to být i různé oxidy, karbonáty nebo sirníky a sírany. [18],[20]

Jílové minerály jsou v přírodě takřka všudypřítomné. Jsou důležitou součástí půd a mnoha sedimentárních hornin jako jsou jíly, jílovce, jílové břidlice a mnohé další. Podle odhadů tvoří jílové minerály asi 4 % objemu zemské kůry. Jílové minerály se vyskytují ve vzájemných směsích a ve směsích s dalšími minerály. Vznikají zvětřováním silikátů (živců) vyvěřelých a metamorfovaných hornin.[18], [21]

Z technologického hlediska jsou za jílové minerály považovány takové, jejichž částice jsou menší než 2 μm . Obvykle to bývají rozmanité silikáty s vrstevnatou strukturou, dále oxidy a hydroxidy železa, hliníku, manganu, různé formy oxidu křemičitého, uhličitanu a zeolity. V užším slova smyslu jsou za jílové minerály považovány pouze jemně krystalované silikáty s vrstevnatou krystalovou strukturou. Mezi takové patří zejména [21]

Tab. č.1 Jílové minerály

minerál	chemický vzorec
kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
dickit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
montmorillonit	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
illit	$(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
halloysit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Základní jílové minerály jsou bílé, příměsi však často způsobují zbarvení různého typu: žlutavé, zelenavé, modravé nebo hnědavé. Tyto minerály mají obrovský praktický význam v nejrozmanitějších technologiích. Montmorillonitové jíly se využívají

v průmyslu jako těsnící hmoty, nebo se používají k bělení a k výrobě různých chemických výrobků např. zubních past.

8.1 Hlavní minerály

Silikáty

Silikáty (Křemičitany), tvoří nejvýznamnější skupinu minerálů a to jak z hlediska počtu, tak i do celkového rozšíření v zemské kůře. Na jejich složení se podílejí křemík a kyslík, tedy dva prvky, které jsou nejrozšířenější v zemské kůře.

Pokud k tomuto složení připočteme i ke křemičitanu křemen, který s nimi strukturně těsně souvisí, tvoří silikáty asi 95 % objemu produkce. Významnou roli jíly sehrávají v ekonomice. Průmysl silikátů kamene a zemin, zpracovávající převážně křemičitany nebo materiály z nich vyrobené. Silikáty předstihují objemem své produkce výrobu železa a oceli. Podle typu vazby křemíku-kyslíkových tetraedrů rozlišujeme šest podtříd křemičitanů [22]

- Nesosilikáty
- Sorosilikáty
- Cyklosilikáty
- Inosilikáty
- Fylosilikáty
- Tektosilikáty

Jestliže se křemíko-kyslíkové tetraedry polymerují tak, že tři vrcholové kyslíky jsou navzájem společné, vznikne rovinná síť tetraedrů, která je základem struktury fylosilikátů. Pevná vazba mezi Si a O v tetraedrech a poměrně slabé vazby mezi vrstvami tetraedru jsou příčinou některých fyzikálních vlastností těchto minerálů, jako např. výborné štěpnosti.

Základem struktury fylosilikátů je čtyřstěn-tetraedr, který je složen ze čtyř iontů kyslíku o poloměru 0,14 nm, které obklopují iont křemíku o poloměru 0,042nm. Samotné uspořádání může být jednoduché, dvojité, kruhové, řetězové, vrstevní a prostorové. [20]

Kromě tetraedrové vrstvy je dalším stavebním prvkem fylosilikátů vrstva oktaedrová. Oktaedrová vrstvička se skládá ze 6 OH skupin nebo iontů kyslíku a obsahuje ionty Fe, Mg, nebo Al. Obsahuje-li větší množství Mg nazýváme vrstvičku brucitového typu. Je-li více Al zastoupeno jedná se o vrstvičku typu gibbsitového. [20]

Výše zmíněné struktury se v minerálech střídají. Je-li minerál složen ze základního dvojvrství, ve kterém se střídají oktaedrová a tetraedrová vrstva v určitých intervalech, mluvíme o minerálu dvojvrstevném např. Kaolinit. Je-li minerál složen z trojvrství, v němž je vrstvička oktaedrů uprostřed obklopena dvěma vrstvičky tetraedrů, mluvíme o minerálu trojvrstevném např. Montmorillonit a illit. [20]

Charakter samotné vazby oktaedrové a tetraedrové vrstvy a jejich počet určuje nejen typ jílového nerostu, ale i fyzikální vlastnosti horniny. [20]

8.2 Skupina Smektitů

Minerály této skupiny se nacházejí ve velmi jemných až šupinatých celistvých agregátech. Mají trojvrstvou strukturu, obsahují alkalické kovy, vápník a proměnlivé množství vody. Voda je v krystalové struktuře uložena v mezivrství a může být snadno odstraněna vysoušením nebo nahrazena jinými kapalinami. [22]

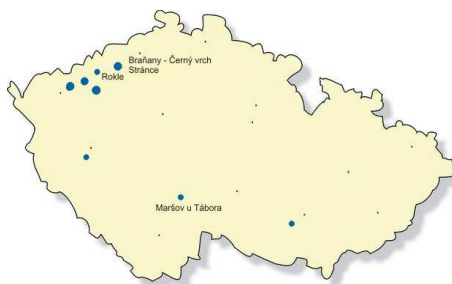
Struktura je schopna bez porušení přijímat velké množství kapalin. Při tomto bobtnání ionty Na, K, Ca případně i Mg, které se nachází v mezivrství a jsou uloženy ve velkých dutinách tetraedrové sítě, se mohou uvolňovat do mezivrstevního prostoru, obklopovat se molekulami vody a jsou snadno měnitelné za jiné molekuly.

Výjimku tvoří draslík, který i v plně hydratovaném minerálu zůstává pevně vázán v tetraedrové síti a nemůže být tak snadno vyměněn. Tato skutečnost má obrovský význam pro zemědělství, protože minerály této skupiny tvoří významný podíl v půdách. Draslík, který je dodáván do půdy jako hnojivo, je těmito minerály vázán poměrně pevně-

ji než jiné ionty a je jen postupně uvolňován, takže může být využívám rostlinstvem po delší vegetační období. [22]

8.3 Montmorillonit

Montmorillonit tvoří hlavní složku jílového minerálu bentonitu, který kromě montmorillonitu obsahuje ještě beidellit a saponit. Z bentonitů lze získat téměř čistý montmorillonit. Chemické složení vyjadřuje vzorec $M_{0,5}Al_{1,5}Mg_{0,5}0,5(Si_4O_{10})(OH)_2$, kde M označuje možné mezivrstevní kationty výměnného typu (K, Na, Ca). Do tetraedrických pozic vstupuje jen minimum Al. V oktaedrických pozicích mohou vstupovat i Fe^{2+} nebo Fe^{+3} kationty. [23],[24]



Obrázek č. 9 Naleziště bentonitů v ČR. [25]

Montmorillonit je narůžovělý, bělavý, žlutavý, šedý či světle hnědý. Vzniká větráním čedičových tufů, je častou složkou jílovitých hornin a půd. Nachází se ve 12 m vysokých mocných vrstev tzv. bentonitů, tedy zvětralých vulkanických tufů třetihorního stáří v Braňanech u Mostu a v Doupovských horách. Vzniká také větráním serpentinitů (hadců) a hydrotermální přeměnou hornin. [21]

Vzdálenost základního trojvrství má montmorillonit 1,27nm. Vazby mezi vrstvičkami tetraedru, jejichž vrcholy jsou obsazeny atomy kyslíku jsou slabé a tím umožňují, aby do mezivrstevního prostoru vnikla voda i různé kationty. To má za následek zvětšování vzdálenosti základního trojvrství až na 1,5 nm. S tímto jevem souvisí také objemové

změny v horninách s montmorillonitem, které se projevují bobtnáním a smršťováním. Minerál byl nazván podle lokality Montmorillon ve Francii. [20]



Obr. č. 10 Bílý bentonit. Jelšový potok, Stará Kremnička, Slovensko - vlevo. [25]

Velikost vzorku 15×10 cm. Sběrka D. Matýska, foto D. Matýsek 2002.

Obr. č. 11 Zemitý červenohnědý montmorillonit, Scheibengraben, Sasko, Německo - vpravo. Velikost vzorku 8,5x5 cm. Sběrky Geologického pavilonu VŠB-TU Ostrava, foto J.Jiránek 2006. [25]

Technické využití montmorillonitu je velmi široké. Bentonitové horniny s hlavní složkou montmorillonitu se používají k čištění olejů, tuků, odpadních vod, plynů, pitné vody, jako plnivo při výrobě barev, tužek, mazadel, pojivo slévárenských forem, při zpracování ropy, výrobě plastů a rozmanitých chemikálií, jako zatěžkávadlo do výplachu ve vrtech, v hutnictví jako přísada do formovacích směsí, ve stavebnictví jako mazadlo. Hlavními producenty bentonitů a tedy i montmorillonitu jsou USA, Rusko, Řecko, Turecko a Itálie. [25]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

9.1 Použité suroviny

Jako polymerní matrice pro přípravu nanokompozitu byl vybrán polyvinylchlorid (PVC) a to suspenzní typ polyvinylchloridu v práškové formě obchodního označení Nerali od Spolana Neratovice a.s. Přesné složení receptury je v Tab. X1.

Jako nanoplňivo byly použity 2 typy jílu, montmorillonitu, firmy Southern Clay Products, Inc. USA pod obchodním označením Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B. Cloisite Na⁺ představuje přírodní typ jílu sycený Na⁺ ionty. Cloisite 30 B je modifikovaný typ jílu pomocí ion výměnné metody. Jejich charakteristika je uvedena v Tab. 3

Tab. č. 2 Složení PVC směsi

Materiály	Hmotnost (g)
Suspenzní PVC K 65 – např. Neralit 652	735
Stabilizátor – Lankromark LZB 968	13
Změkčovaadlo = dioktylfthalát (DOP)	242
ESO = epoxid. sojový olej – např. Drapex 39	10
Celkem	1000

Tab.č.3 Použitá minerální plniva

Materiály	Vzorec modifikačního činidla	modifikační činidlo plniva	Mezivrstevní vzdálenost (nm)
Cloisite Na ⁺	Na ⁺	-	1,2
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Methyl tallow bis-2-hydroxyethyl amonium (tallow = ~ 65% C18; ~30% C16; ~5% C14)	1,8

9.2 Příprava PVC směsí

V rámci předložené práce byly připraveny následující směsi polymer/jíl kompozitů, Tab. č.4

Tab. č.4 Přehled připravených směsí válcovaných a vytlačovaných vzorků.

Druh plniva	Vzorek č.	Množství plniva (%)
-	0/ Buss	0%, ref. vzorek PVC
-	0/collin	0%, ref. vzorek PVC
CLOISITE Na+	1 /Buss	0,5% cloisite Na+
	2 /Buss	1% cloisite Na+
	3a/Buss	3% cloisite Na+
	3 /Buss	3% cloisite Na+
	4 /Buss	5% cloisite Na+
	5 /Buss	10% cloisite Na+
	6 /Buss	15% cloisite Na+
	7 /Buss	20% cloisite Na+
	8 /Buss	30% cloisite Na+
	9 /Buss	40% cloisite Na+
	1/collin	0,5% cloisiite Na+
	2/collin	1% cloisite Na+
	3/collin	3% cloisite Na+
	4/collin	5% cloisite Na+
	5/collin	10% cloisite Na+
	6/collin	15% cloisite Na+
	7/collin	20% cloisite Na+

Tab. č.5 Přehled připravených směsí válcovaných a vytlačovaných vzorků.

Druh plniva	Vzorek č.	Množství plniva (%)
CLOISITE 30B	10 /Buss	0,5% cloisite 30B
	11 /Buss	1% cloisite 30B
	12a /Buss	3% cloisite 30B
	12 /Buss	3% cloisite 30B
	13 /Buss	5% cloisite 30B
	14 /Buss	10% cloisite 30B
	15 /Buss	15% cloisite 30B
	16 /Buss	20% cloisite 30B
	8/collin	0,5% cloisite 30B
	9/collin	1% cloisite 30B
	10/collin	3% cloisite 30B
	11/collin	5% cloisite 30B
	12/collin	10% cloisite 30B
	13/collin	15% cloisite 30B
	14/collin	20% cloisite 30B

Poznámka: označení Buss (vzorky vytlačené),
označení collin (vzorky válcované), 12a , 3a (vzorky připravené za
odlišných podmínek míchání)

Pro přípravu PVC směsí byl použit tvářecí proces vytlačování a válcování. V případě vytlačování byla směs vytlačena na jednošnekovém vytlačovacím stroji Buss KO – hnětič s profilovou hlavou. Proces probíhal ve 4 teplotních zónách ve 2 teplotních režimech, viz tab. 6. Směsi byly míchány 70 ot/min, při poměru L/D = 30. Struna vytlačená do volného prostoru byla ihned granulována na granulovacími stroji, a poté slisována na ručním lisu.

Válcované směsi byly připraveny na laboratorním dvouválci firmy Collin. Sypké složky směsi byly vpraveny do štěrbiny dvouválce. Směs surovin se nechala 3 až 4 min. míchat při nízkých otáčkách (12 ot./min), přidalo se DOP a směs se nechala opásat na

zadní válec, ze kterého se zamíchaná směs přetáhla na přední válec (po přidání všech složek). Podmínky jsou uvedeny v tab.č.7. Po uplynutí této doby byla směs stažena z válců ve formě fólie cca 500 μm .

9.2.1 Podmínky míchání směsí vytlačováním a válcováním

- Metoda: Vytlačování

Zařízení: Buss KO hnětič

Tab.č.6 Podmínky přípravy vytlačovaných vzorků

Vzorek	Teplotní zóna	Otáčky/min
1 - 16 Buss	1.T I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160	70
3a, 12a Buss	2.T I. 130, II. 140, III. 150, IV. 150, Vš 150, h150	70

- Metoda: Válcování

Zařízení: laboratorní dvouválec Collin

Tab.č.7 podmínky přípravy válcovaných vzorků

Vzorek	Teplota přední/zadní válec (°C)	Rychlost (ot/min)	Čas (min)
1-14 collin	163/160°C	20	20

Vzorky připravené vytlačováním i válcováním byly následně lisovány na destičku o rozměrech 125x125x1 mm. Podmínky uvádí Tab. 8. Čas u vzorků PVC s nanoplivem cloisite 30 B se snížil v důsledku zrychlené degradace materiálu.

Tab.č.8 Lisování vzorků

Plnivo	Teplota (°C)	Vlastní lisování (min.)	Tloušťka (mm)	Chlazení (min)
Cloisite Na+	180°C	2 minuty	1,1	10 min
Cloisite 30B	180°C	1,30 min	1,1	10 min



PURE 1% 3% 5% 10% 15% 20%

Obr.č. 12 Válcované vzorky PVC/CLOISITE Na+



PURE 0,5% 1% 3% 5% 10% 15% 20%

obr.č. 13 Válcované vzorky PVC/CLOISITE 30B

10 METODY HODNOCENÍ PVC/ JÍL NANOKOMPOZITU

10.1 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je jednou z fyzikálních vlastností látek. Charakterizuje schopnost látky vést teplo. Definována je Fourierových zákonem vedení tepla.

Tepelná vodivost se řadí mezi konstanty, které charakterizují tepelné vlastnosti materiálů. Izolační schopnost materiálů je nejjednodušeji charakterizována konstantou – tepelné vodivosti λ . Tepelná vodivost je vlastnost prostředí a závisí obecně na teplotě, tlaku, složení systému a také na hustotě zkoumané látky. Její hodnoty značně závisí na druhu materiálu a na jeho skupenství. [26]

Vycházíme z Fourierova zákona pro vedení tepla : $q = -\lambda \nabla t$

Tepelná vodivost je intenzita toku tepla q dělená gradientem teploty. Součinitel tepelné vodivosti hmoty, určuje její schopnost vést teplo.

Kromě tepelné vodivosti je důležitá veličina tepelný odpor : $R = \frac{\delta}{\lambda}$

kde R tepelný odpor ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)

δ tloušťka měřeného vzorku (m)

λ tepelná vodivost vzorku ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Heterogenní příměsi mohou tepelnou vodivost značně měnit. Největší vliv má vzduch, je to dáno jeho nízkou hodnotou tepelné vodivosti. Proto mnoho izolačních materiálů je porézních, tím mají větší obsah vzduchu a tím se snižuje jejich tepelná vodivost. Jiné cizí látky působí jako přídavná rozptylová centra, snižují tepelnou vodivost materiálů. Takové schopnosti mohou mít i látky jako jsou plniva. [26]

Polymery všeobecně vykazují nižší tepelnou vodivost, která leží přibližně v intervalu 0,14–0,4 W/m.K. Vzduch má při 20 °C a atmosférickém tlaku tepelnou vodivost 0,026 W/m.K. [26]

10.1.1 Měření nestacionární metodou

U nestacionárního vedení tepla, se teplota v určitém místě mění s časem. V praxi se setkáváme s případem, kdy je teplo vedeno pouze v jednom směru. Teplota je tedy funkcí času a jedné souřadnice. K měření tepelné vodivosti nestacionární metodou se používají přístroje podle Fitcha. [26],[27]

Toto měření má mnoho výhod, mezi ně patří především krátká doba měření, jednoduchost postupu a měřicího zařízení i možnost určení důležitého vlivu vlhkosti vzorků izolačních materiálů na jejich tepelnou vodivost. [26],[27]

Bylo zjištěno, že přesnost měření klesá při nízkých hodnotách tepelného odporu. Pokud je materiál v jedné vrstvě příliš tenký, může vykazovat nízké hodnoty tepelného odporu, až na samotné hranici spolehlivosti měření. Proto se častěji provádí měření i pro dvouvrstvý materiál, abychom plně využily spolehlivého rozsahu měřicího zařízení, který je v rozsahu ($8 \cdot 10^{-13}$ - $25 \cdot 10^{-13}$). V jednoduché i dvojité vrstvě by nám měly pak vyjít hodnoty tepelného odporu přibližně stejné a z toho plyne určitá spolehlivost naměřených výsledků.



Obr. č. 14 Nestacionální měření tepelné vodivosti podle Fitcha.

Nesmíme zanedbat vlivy na prostup tepla, které jsou způsobené nerovným povrchem zkoumaného vzorku. Tyto nerovnosti vznikají při výrobě a zpracování materiálu. Pokud jsou na vzorku tyto nerovnosti, je mezi vzorkem materiálu, měřícím a temperančním válečkem obsažen vzduch, který má malou tepelnou vodivost a tím velmi ovlivňuje měření. Proto využíváme různé předem určené materiály (silikonové pasty), k vyhlazení těchto nerovností a

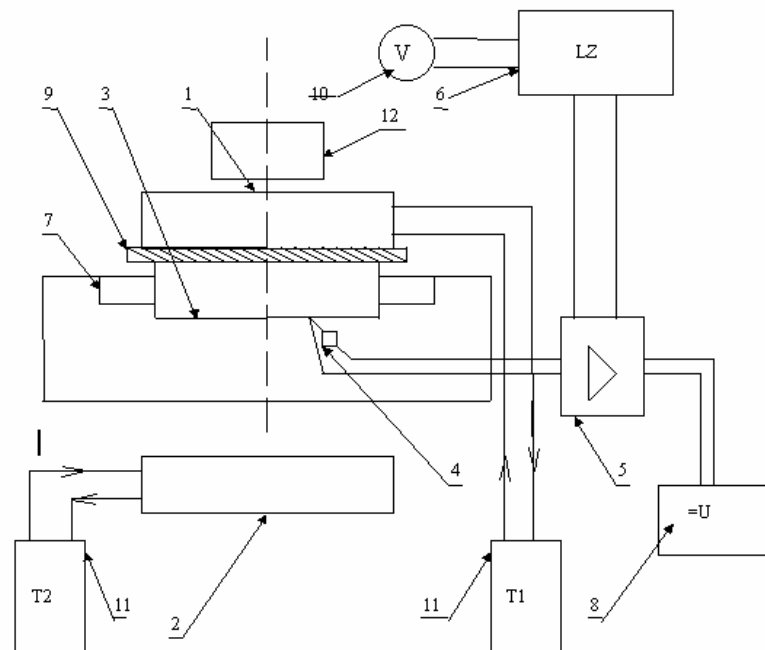
zajištění tzv. dokonalého styku. Mají dobré tepelné vlastnosti, které příliš neovlivní měření, a proto jejich vliv můžeme úplně zanedbat. [26],[27]

10.1.2 Princip měřícího zařízení

Měření bylo provedeno na aparatuře sestavené podle Fitcha. Hlavní částí aparatury je blok 1- temperovaná mosazná deska (1), jejíž teplota t_1 je udržována na konstantní hodnotě po celou dobu měření. Temperace je provedena pomocí termostatu T1. Neméně důležitou částí je měřící váleček (3), který je teplotně izolovaný pomocí prstence z lehčeného PUR (7). [28],[29]

Před vlastním začátkem měření je nutná temperace měřícího válečku a zkoušeného vzorku (9) na teplotu t_2 . Tuto temperaci zajišťuje blok 2, v pořadí druhá temperační deska (2) a termostat T2. Pro přesné snímání teploty na povrchu měřeného vzorku je k měřicímu válečku připojeno teplotní čidlo (4) a dále pak zesilovač (5). Tento zesilovač je napájen ze stabilizovaného zdroje stejnosměrného napětí (8). Převáděcí systém převádí snímané napětí na teplotu a tento upravený signál přes komunikační port do počítače. V počítači je signál zobrazován v Software - Labview signal express, data se vyhodnotí v programu sigma plot, s kterým je možno dále pracovat. [28],[29]

Výhoda nového způsobu spočívá především ve snadnějším zpracování dat.



Obr. č.15 Schéma přístroje podle Fitche: 1- temperační deska pro teplotu t_1 , 2 - temperační deska pro teplotu t_2 , 3 - měřící váleček, 4 - teplotní čidlo KB109G, 6 - liniový zapisovač TZ4620, 5 – zesilovač, 7 - izolační kryt měřícího válečku, 8 - stabilizovaný stejnosměrný zdroj, 9 - měřený vzorek, 10 - voltmetr, 11 - termostaty, 12 - závaží.

10.1.3. Matematický model měření

Pro odvození matematického modelu popisující závislost teploty měřícího válečku na čase vycházíme z následující bilance tepla. [30]

$$-K \frac{dt}{d\tau} = \frac{S\lambda(t-t_1)}{\delta} + B(t-t_1) \quad \begin{array}{l} 0 < \tau < \infty \\ t_2(0) = 45^\circ\text{C} \end{array} \quad (4)$$

kde $K = 317,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ je tepelná kapacita měřícího válečku ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

S - plocha vzorku (m^2)

λ - tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

t - snímaná teplota měřícího válečku ($^\circ\text{C}$)

t_1 - teplota temperační desky 1 ($^\circ\text{C}$)

t_2 - počáteční teplota měřícího válečku ($^\circ\text{C}$)

δ - tloušťka vzorku (m)

B - koeficient tepelných ztrát ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

τ - čas (s)

pro B platí:

$$B = \alpha \cdot S_z$$

kde λ - koeficient přestupu tepla ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)

S_z - plocha, na níž dochází ke ztrátám (m^2)

Pravá strana rovnice (4) představuje tok tepla přes hmotu vzorku bloku 1 do měřícího válečku. V modelu jsou započítány i ztráty tepla vzniklé přirozeným prouděním vzduchu kolem měřícího přístroje.

Levá strana rovnice (4) představuje akumulaci tepla v měřícím válečku.

$$t = t_1 - (t_1 - t_2(0)) \cdot \exp(-(A_1 + A_2) \cdot \tau),$$

kde pro A_1 a A_2 platí vztahy:

$$A_1 = \frac{S\lambda}{\delta K}, \quad A_2 = \frac{B}{K}, \quad A_3 = A_1 + A_2,$$

kde parametr A_2 vyjadřuje tepelné ztráty do okolí.

Vyhodnocení naměřených dat závislosti teploty t měřícího tělíska na čase τ se provádí podle matematického modelu podle matematického modelu, kde parametry a_1, a_2, a_3 se určí nelineární regresí :

$$t = a_1 + a_2 \cdot \exp(a_3 \cdot \tau),$$

jenž odpovídá rovnici (6), tedy např.

$$a_3 = -(A_1 + A_2) = -A_3$$

Tepelná vodivost se pak získá z parametru a_3 .

Obecně lze konstatovat, že měření tepelné vodivosti nestacionární metodou je vzhledem k metodám stacionárním časově méně náročné a tím se tyto metody stávají více prakticky využitelnými. [30]

10.1.4 Postup měření tepelné vodivosti

Měření byla prováděna z teploty 45 °C na teplotu 25 °C. Teplota laboratorní místnosti byla 25 °C. S touto podmínkou je tvořen i matematický model, který je odvozen za předpokladu, že se teplota ustálení se rovná teplotě v laboratoři.

- Zapnutí a temperace obou termostatů na teplotu $T_1 = 45 \text{ °C}$, $T_2 = 25 \text{ °C}$
- Zapnutí média (chladící okruh - voda)
- Temperace obou termostatů probíhala 30 minut od zapnutí přístroje a po vložení mosazného válce na měřící váleček. Proces temperace byl kontrolován měřícím Softwarem – Labview Signal Express. Při měření je teplota měřícího válečku snímána pomocí čidla a přiváděna do počítače, kde je zapisována pomocí daného softwaru.

- Měření probíhalo v jedné vrstvě, optimální výsledný odpor by měl být v rozmezí ($8 \cdot 10^{-3} - 25 \cdot 10^{-3}$). Pokud mají vzorky nižší odpor, je vhodnější použít vrstvy dvě a plně využít měřicí rozsah.
- Měřený vzorek se po vyhřátí obou termostatů vložil na měřicí váleček s teplotou T_1 , který je tepelně izolovaný pomocí prstence z lehčeného PUR. Vzorek se vytemperoval na teplotu $45 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 40 minut.
- Poté se odstranil ohřívací válec a na vzorek se položil mosazný válec temperovaný termostatem na teplotu $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- Chlazení probíhalo stejnou dobu jako ohřev tj. 40 minut
- Přestup tepla byl sensorován a změny byly vysílány přes převodník a zesilovač do počítače, kde tyto změny zaznamenává Softwarem – Labview Signal Express.
- Ukončení měření nastává v momentě, kdy teplota zobrazená v PC ukazuje teplotu přibližně $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a dosáhli jsme času chlazení 40 minut.
- Do vyhodnocovacího programu Sigma plot jsme vybrali pouze hodnoty v čase prvních 30-1 800 s, z výsledků 3 po sobě jdoucích měření byla vypočítána tepelná vodivost a stanoven její aritmetický průměr.

10.2 Elektrická vodivost

Polymery jsou všeobecně známy jako izolanty (nevedou elektrický proud). Mají dobré mechanické vlastnosti a snadno se zpracovávají. Uplatňují se jako materiály izolující vodiče elektrického proudu, tepelné izolanty či vrstvy tlumící zvuk. Pokud se ale do polymeru přidá určitý typ plniva, stává se z něho materiál jistým způsobem vodivý. [31],[32]

Elektrické vlastnosti materiálů chápeme jako jejich odezvy nebo reakce při působení vnějšího elektrického pole na jejich strukturu. Odezva látek na působení elektrického pole má dva mezní případy:

1. Nevratný děj – časově závislý transport elektricky nabitých částic, které jsou v látce přítomné, tj. vznikem proudu doprovázeného disipací energie. Tato látka se označuje jako vodič.
2. Vratný děj – elektrické posunutí, které je způsobené vznikem indukovaných dipólů již v přítomném materiálu a je doprovázeno akumulací energií, je vratné, tj. po odstranění pole mizí. Látky s tímto chováním se nazývají dielektrika. [31],[32]

Je třeba vzít do úvahy, že vodivé polymerní kompozity (nevodivá matrice a vodivé plnivo) se podstatně liší v těchto odezvách. Běžné polymery jsou izolanty, avšak jejich vodivost není úplně nulová. Přídavkem některých přísad nebo syntézou polymerů se speciální strukturou lze získat určité polovodivé polymerní systémy jako např. přídavkem anorganických plniv - částice kovů (Ag, Cu, Ni) [31],[32]

10.2.1 Stejnoseměrná vodivost

Působením elektrického pole na polymerní materiál a pokud jsou dostatečně pohyblivé el. náboje jsou schopny se šířit skrze měřený vzorek a jejich pohyb skrze plochu vzorku elektrody je také možný, pak tyto náboje podporují stejnosměrnou vodivost. Stejnoseměrná vodivost běžně používaných polymerů je velmi nízká a můžeme je proto považovat za izolanty nebo dielektrika. [33]

10.2.2 Postup měření el. vodivosti

Volt ampérové charakteristiky V-A charakteristiky jsem měřila pomocí dvoubovové metody s použitím programovatelného elektrometru Keithley 6517A, který zároveň sloužil jako zdroj stejnosměrného napětí. Rozsah měřeného napětí činil 0 – 100 V. Vzorek se změřil 4x, přístroj v jednom měřícím kroku změřil vzorek 5x a zvolil průměr z jedné hodnoty. Na základě těchto měření jsem vypočetla měrnou elektrickou vodivost dle vzorce [31]

$$\sigma = \frac{I}{U} * \frac{l}{S}$$

U- napětí (V)

I- proud (A)

S-plocha elektrody (cm²)

l- tloušťka vzorku (cm)

σ - elektrická vodivost (S/cm⁻¹)

10.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je velice účinným nástrojem materiálové analýzy. Jedná se o experimentální metodu zkoumající změnu hmotnosti vzorku při jeho zahřívání (případně ochlazování) kontrolovaným teplotním programem většinou konstantní známou rychlostí. Podle způsobu, jakým vzorek ohříváme, rozdělujeme termogravimetrii na izotermní (statickou) nebo neizotermní (dynamickou). Při statické metodě je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu a při dynamické metodě je vzorek vystaven stoupajícímu nebo klesajícímu působení teploty. Výsledkem měření je pak termogravimetrická křivka, která zaznamenává změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a času. Z TGA křivky můžeme získat informace o rozkladu vzorku, jeho stabilitě, o tuhém zbytku, který při tomto procesu vzniká. Izotermické měření umožňuje přímo sledovat kinetiku různých pochodů a reakcí. Lze tak například identifikovat procesy vypařování, sublimace, oxidace, redukce atd. [34],[35]

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný význam. [36]

Postup měření TGA

Vzorky byly analyzovány v termogravimetru METTLER TOLEDO STARE TGA/SDTA 851e. Ohřev rychlostí 10 °C/min v atmosféře N₂, z pokojové teploty na 600 °C. Nejprve se zvážil prázdný kelímk, poté kelímk se vzorkem. Rozdíl z těchto hodnot je vstupní navážka vzorku. Pec termogravimetru byla zaplněna inertním plynem – N₂ a následně proplachována tímto plynem po dobu 20 minut. Měření probíhalo za standardních podmínek, rychlost ohřevu 20 °C/min. Naměřená data se exportovala z programu Excel do programu TA Universal Analysis a zde se zpracovala do grafů pro další vyhodnocení.



Obr.č. 16 Příklad přístroje pro měření TGA METTLER TOLEDO STARE.

10.4 RTG analýza

Metoda rentgenografie využívá ke zhodnocení povrchů, řezů či celých vzorků difrakci rentgenového záření. U nanokompozitů polymer /jíl jsme schopni pomocí rentgenografie určit mezivrstevnou vzdálenost mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Lze tedy pomocí této metody zjistit u nanokompozitů stupeň interkalace či exfoliace. Tuto metodu je však vždy nutné kombinovat s metodami mikroskopickými. [19],[38]

Jako primární zdroj rentgenových paprsků slouží Rentgenova trubice, která obsahuje 2 elektrody, mezi kterými je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově v desítkách kV. Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d dopadá svazek rovnoběžných rentge-

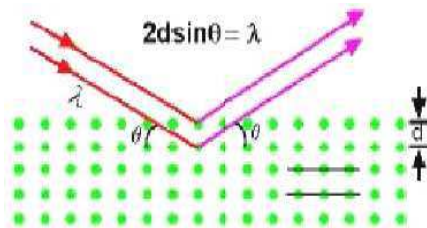
nových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává tak, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Podmínka vzniku difrakčních maxim dvou paprsků je dána Braggovou rovnicí [19],[38]

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Θ – úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu.

λ – vlnová délka

d - vzdálenost krystalových rovin



Obr. č. 17. Grafické vyjádření Braggovy rovnice.

Je-li známa vlnová délka λ a změřen úhel Θ , lze pak určit vzdálenosti d krystalových rovin. Na tomto principu je založen vědní obor rentgenová strukturní analýza. [19],[38]

Postup měření

Struktura připravených materiálů byla sledována pomocí přístroje PAN analytical X'Pert PRO s katodou $\text{CuK}\alpha$ v reflexním uspořádání od úhlů 2Θ : 1-30°.

10.5 Mikroskopie SEM

Skanovací elektronový mikroskop (dále SEM) je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Je ho možné do jisté míry považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, na rozdíl od světelného mikroskopu je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu - odražených nebo sekundárních elektronů. [39]

Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií nalézt jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. rtg. záření, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Z těchto signálů je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. [39]

Postup měření

Měřeno na přístroji VEGA TESCAN, vzorky připraveny lomem v kapalném dusíku, opatřeny kovovou vrstvou na povrchu a následně sledovány pomocí SEM VEGA TESCAN.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

10.6 Vyhodnocení tepelné vodivosti

Získané hodnoty tepelné vodivosti pro vytlačované a válcované vzorky jsou uvedeny v Tab. č. 9, 10, 11, 12.

Tab.č.9 Tepelná vodivost vytlačených vzorků BUSS PVC/CLOISITE 30B

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite Na+	b (s^{-1})	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	R ($m^2.K.W^{-1}.10^{-3}$)
0/Buss	1,3502	ref. PVC	0,00243	100,07	0,0130
1 /Buss	1,3910	0,50%	0,00137	126,79	0,0109
2 /Buss	1,2947	1%	0,00291	123,96	0,0104
3 /Buss	1,3146	3%	0,0032	144,49	0,0090
4 /Buss	1,3074	5%	0,00239	137,73	0,0094
5 /Buss	1,3164	10%	0,00266	154,63	0,0085
6 /Buss	1,3142	15%	0,0296	158,72	0,0082
7 /Buss	1,2998	20%	0,00314	152,40	0,0852
8 /Buss	1,3255	30%	0,00314	173,68	0,00763
9 /Buss	1,2979	40%	0,00358	199,67	0,00630

Poznámka: δ - tloušťka vzorku (mm), λ - tepelná vodivost ($W.m^{-1}.K^{-1}$), b - parametr nelineární regrese (s^{-1}), t - doba měření (min).

Tab. 10 Tepelná vodivost vytlačených vzorků BUSS PVC/CLOISITE Na+

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite 30B	b (s^{-1})	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	R ($m^2.K.W^{-1}.10^{-3}$)
0 /Buss	1,3502	ref. PVC	0,00243	100,07	0,0130
10 /Buss	1,4278	0,50%	0,00179	117,67	0,0121
11 /Buss	1,3637	1%	0,00279	125,50	0,0108
12 /Buss	1,4301	3%	0,00298	126,67	0,0112
13 /Buss	1,3795	5%	0,00275	139,34	0,0099
14 /Buss	1,3506	10%	0,0028	139,80	0,0096
15 /Buss	1,2985	15%	0,00279	145,21	0,0089
16 /Buss	1,3205	20%	0,00251	146,30	0,0090

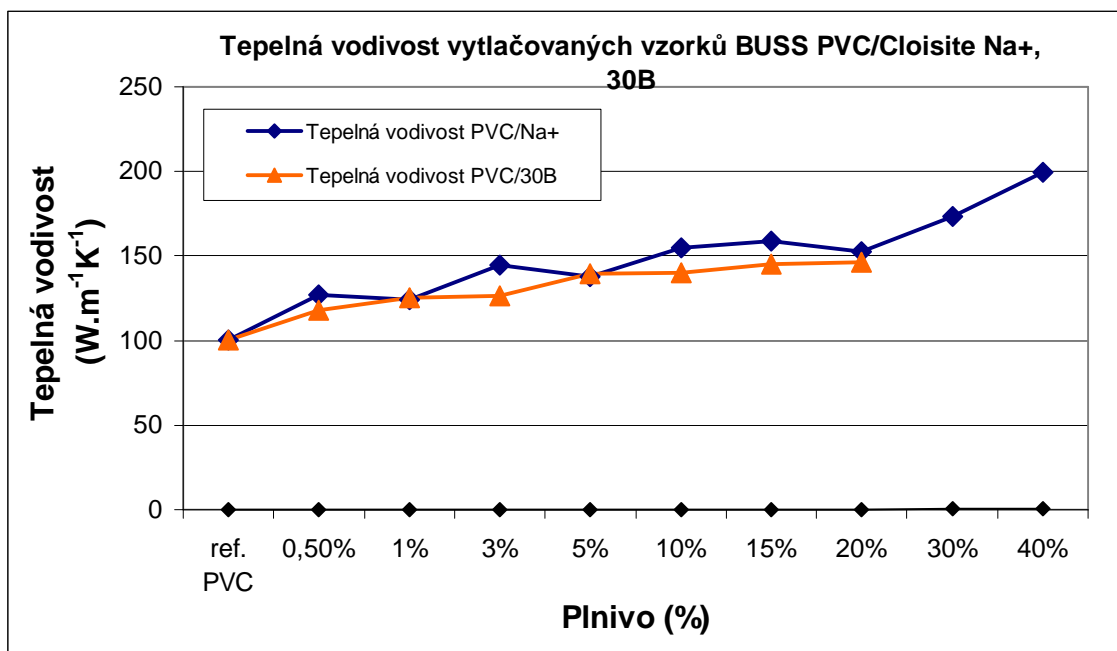
Tab.č. 11 Tepelná vodivost válcovaných vzorků COLLIN PVC/CLOISITE Na+

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite Na+	b (s^{-1})	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	R ($m^2.K.W^{-1}.10^{-3}$)
0/collin	1,4521	ref. PVC	0,00138	98,17	0,0147
1/collin	1,3867	0,50%	0,00162	124,21	0,0111
2/collin	1,3009	1%	0,00169	121,75	0,0107
3/collin	1,4079	3%	0,00160	123,48	0,0114
4/collin	1,4238	5%	0,00160	125,83	0,0113
5/collin	1,3862	10%	0,00176	136,69	0,0101
6/collin	1,4021	15%	0,00171	139,55	0,0100
7/collin	1,4313	20%	0,00184	154,68	0,0092

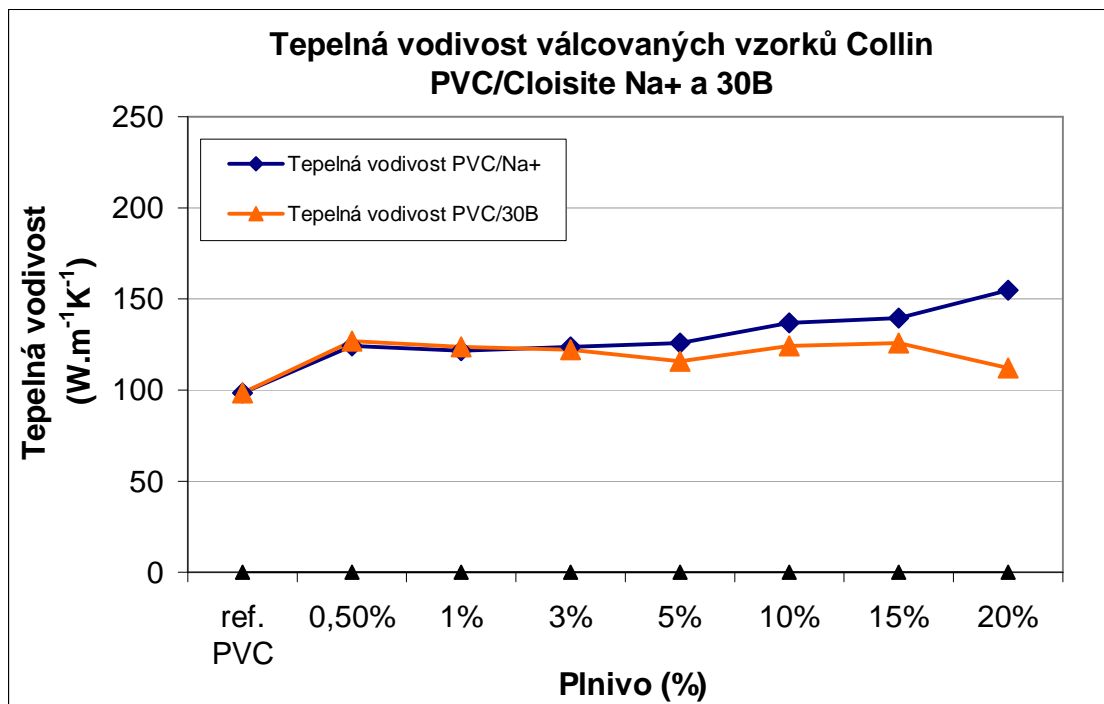
Poznámka: δ - tloušťka vzorku (mm), λ - tepelná vodivost ($W.m^{-1}.K^{-1}$), b - parametr nelineární regrese (s^{-1}), t - doba měření (min).

Tab.č.12 Tepelná vodivost válcovaných vzorků COLLIN PVC/CLOISITE 30B

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite 30B	b (s ⁻¹)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	R (m ² .K.W ⁻¹ .10 ⁻³)
0/collin	1,4521	ref. PVC	0,00138	98,17	0,0112
8/collin	1,4347	0,50%	0,00142	127,03	0,0130
9/collin	1,3725	1%	0,00162	123,49	0,0110
10/collin	1,3810	3%	0,00161	122,12	0,0107
11/collin	1,3015	5%	0,00174	115,55	0,0112
12/collin	1,3875	10%	0,00162	124,42	0,0110
13/collin	1,3238	15%	0,00171	125,55	0,0105
14/collin	1,3008	20%	0,00160	112,26	0,0115



Obr. 19. Tepelná vodivost vytlačovaných vzorků BUSS PVC/CLOISITE Na+ a 30B



Obr.20 Tepelná vodivost válcovaných vzorků Collin PVC/ CLOISITE Na+ a 30B.

Diskuze výsledků

Tepelná vodivost byla změřena nestacionární metodou na zařízení podle Fitche. Obě série vzorků byly vyrobeny z téhož materiálu polyvinylchloridu různou výrobní metodou. Lišily se od sebe druhem a množstvím plniva v tomto případě jílovitého minerálu montmorillonitu.

První série vzorků byla vyrobena vytlačováním na jednošnekovém vytlačovacím stroji Buss-KO hnětač. Druhá série byla připravena válcováním směsi PVC.

Průměrné hodnoty tepelné vodivosti a tepelného odporu vzorků jsou uvedeny v Tab.9 , 10, 11, 12. Tepelná vodivost vzorku s přidavkem plniv Cloisite Na+ připravena vytlačováním a válcováním zaznamenala, ve srovnání s čistým PVC, výrazně stoupající hodnoty tepelné vodivosti v závislosti na obsahu plniva. Můžeme tedy říci, že s přidavkem plniva Cloisite Na+ se tepelná vodivost při vyšších koncentracích (20 %, 30 %, 40 %) významně zvyšuje. Výsledky vytlačovaných a válcovaných směsí jsou si podobné.

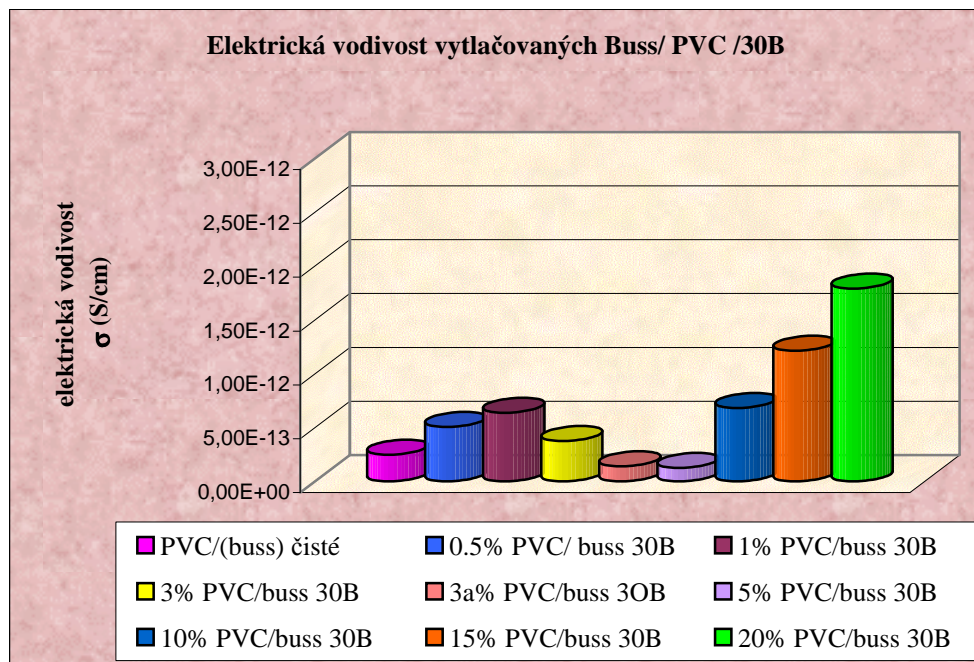
U tepelné vodivosti materiálu PVC/Cloisite 30B vidíme, že nedochází k tak výrazné růstové tendenci tepelné vodivosti, a u vzorků válcovaných dokonce vodivost v případě 5 a 20 % plnění klesá. U vytlačených vzorků se vodivost od 5 % do 20 % chová téměř lineárně a dosahuje větších hodnot proti vzorkům válcovaným.

10.7 Vyhodnocení V-A charakteristiky a stejnosměrná el. vodivost

V dalším kroku byly hodnoceny volt – amperové elektrické charakteristiky připravených směsí.

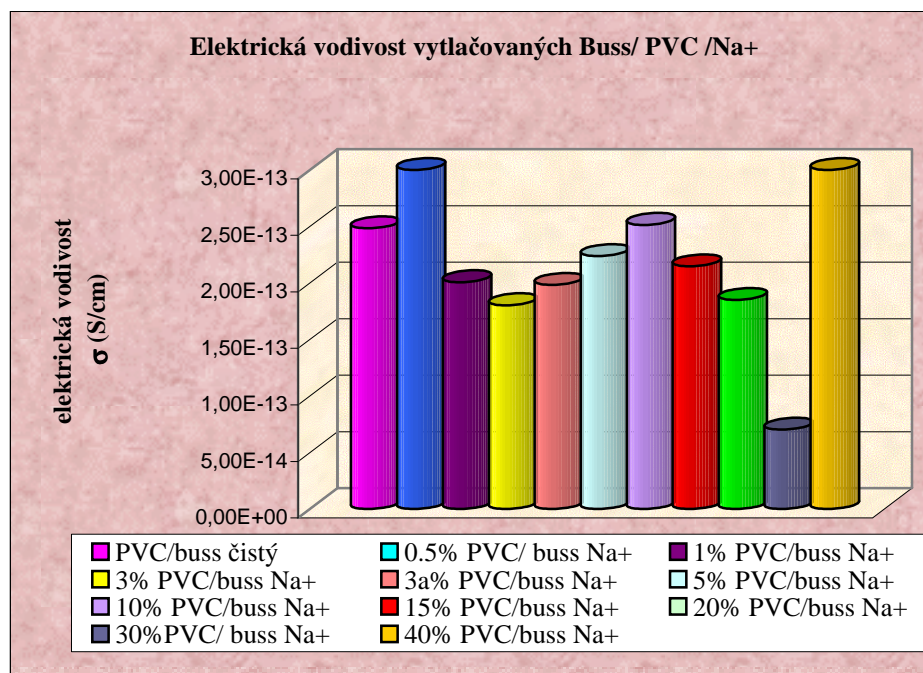
Tab. č.13 Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite 30B, vyhodnoceno při $U = 80$ (V)

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite 30B	σ (S/cm ⁻¹)
0 /Buss	1,3502	ref. PVC	$2,48 \cdot 10^{-13}$
10 /Buss	1,4278	0,5%	$5,05 \cdot 10^{-13}$
11 /Buss	1,3637	1%	$6,38 \cdot 10^{-13}$
12a /Buss	1,3454	3%	$1,40 \cdot 10^{-13}$
12 /Buss	1,4301	3%	$3,75 \cdot 10^{-13}$
13 /Buss	1,3795	5%	$1,25 \cdot 10^{-13}$
14 /Buss	1,3506	10%	$6,83 \cdot 10^{-13}$
15 /Buss	1,2985	15%	$1,21 \cdot 10^{-12}$
16 /Buss	1,3205	20%	$1,79 \cdot 10^{-12}$


 Obr. č.21 Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite 30B, vyhodnoceno při $U = 80(V)$

 Tab.č.14 Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite Na⁺, vyhodnoceno při $U = 80(V)$

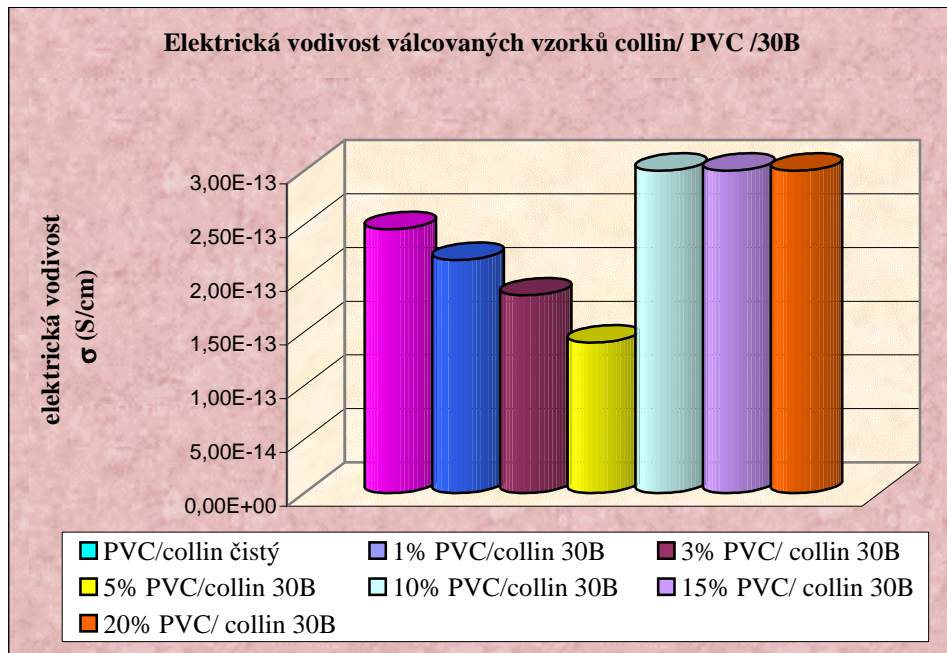
Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite Na ⁺	σ (S/cm)
0 /Buss	1,3502	ref. PVC	$2,48 \cdot 10^{-13}$
1 /Buss	1,3502	0,5%	$3,47 \cdot 10^{-13}$
2 /Buss	1,391	1%	$2,01 \cdot 10^{-13}$
3 /Buss	1,2947	3%	$1,80 \cdot 10^{-13}$
3a /Buss	1,3146	3%	$1,98 \cdot 10^{-13}$
4 /Buss	1,3074	5%	$2,24 \cdot 10^{-13}$
5 /Buss	1,3164	10%	$2,52 \cdot 10^{-13}$
6 /Buss	1,3142	15%	$2,15 \cdot 10^{-13}$
7 /Buss	1,2998	20%	$1,85 \cdot 10^{-13}$
8 /Buss	1,3255	30%	$7,02 \cdot 10^{-14}$
9 /Buss	1,2979	40%	$5,42 \cdot 10^{-13}$



Obr. č. 22 Vytlačované vzorky Buss PVC / Na+ , vyhodnoceno při U= 80(V)

Tab.č.15 Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite 30B , vyhodnoceno při U = 80(V)

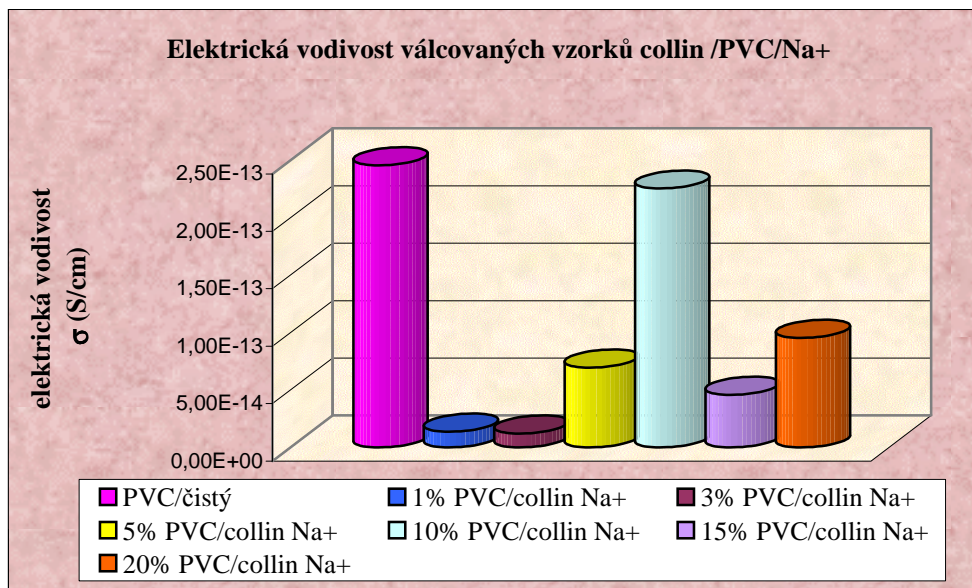
Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite 30B	σ (S/cm)
0/collin	1,4521	ref. PVC	2,46 · 10 ⁻¹³
9/collin	1,3725	1%	2,17 · 10 ⁻¹³
10/collin	1,3810	3%	1,84 · 10 ⁻¹³
11/collin	1,3015	5%	1,40 · 10 ⁻¹³
12/collin	1,3875	10%	7,50 · 10 ⁻¹³
13/collin	1,3238	15%	1,34 · 10 ⁻¹²
14/collin	1,3008	20%	8,97 · 10 ⁻¹³



Obr. č. 23 Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite 30B , vyhodnoceno při U= 80(V)

Tab. č. 16 Válcovaných Collin PVC/Cloisite Na+, vyhodnoceno při U = 80 (V).

Vzorek	δ (mm)	Plnivo Cloisite Na+	σ (S/cm)
0/collin	1,4521	ref. PVC	2,46.10 ⁻¹³
2/collin	1,3009	1%	1,35.10 ⁻¹⁴
3/collin	1,4079	3%	1,20.10 ⁻¹⁴
4/collin	1,4238	5%	6,95.10 ⁻¹⁴
5/collin	1,3862	10%	2,25.10 ⁻¹³
6/collin	1,4021	15%	4,58.10 ⁻¹⁴
7/collin	1,4313	20%	9,53.10 ⁻¹⁴



Obr. č. 24 Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+, vyhodnoceno při $U = 80(V)$

Diskuze výsledků

U těchto vyrobených vzorků, bylo naším pokusem zhodnotit, zda přídavek montmorillonitu přírodního typu Cloisite Na+ a modifikovaného Cloisite 30B, výrazně ovlivní elektrické vlastnosti, které jsou u polymerů na prahu izolantu. Jejich vodivost je proto malá.

Polymerní materiály rozdělujeme na konjugované a nekonjugované polymery. Do konjugovaných polymerních systémů dvojných vazeb řadíme vodivé polymery jako např. polypyrol, polyanilín, naopak do nekonjugovaných systémů řadíme nevodivé polymery, které jsou považovány za dielektrikum. Důležitým předpokladem elektrické vodivosti polymerních systémů je přítomnost nositelů nábojů, které zprostředkovávají jejich transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Nejvýznamnějším zdrojem volných nosičů náboje v organických polovodičích jsou elektrony z π -elektronových konjugovaných struktur. Nekonjugované polymery považujeme za izolátory v němž jsou uhlíkové atomy svázány σ -vazbami. Šířka pásů zakázaných energií se zhruba pohybuje v oblasti až 8 eV .

Hodnoty získané z měření vidíme v tabulce 13,14,15,16, můžeme vyhodnotit, že k výrazným změnám elektrických vlastností nedochází a dané vzorky se chovají jako izolanty, jejichž hodnoty elektrické vodivosti se pohybují řádově 10^{-13} až 10^{-14} S/cm. V čistém PVC tedy nemohou existovat volné nosiče náboje, proto polyvinylchloridovou matici považujeme za izolátor.

U vzorků Buss PVC/30B byl však zaznamenán posun o jeden řád k vyšším hodnotám elektrické vodivosti, 10^{-12} S/cm, a to u vzorku PVC 15 % a 20 %. Tento vzrůst naznačuje, že ve vzorku probíhá iontová vodivost. Významný vliv na tuto el. vodivost má stupeň plnění a přenos náboje v matici je způsoben nečistotami, příměsemi (zbytky nereagovaných složek, a nedokonalým promícháním plniva).

10.8 Vyhodnocení Termogravimetrie

Výsledky TGA jsou v tabulkách č.17,18,19,20.

Tab. č.17 Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+ a 30B

Vzorek	Plnivo (%)	První stupeň				Druhý stupeň			
		T _{poč.} (°C)	Zlepšení T _{poč.} (%)	T _{max.} (°C)	Zlepšení T _{max.} (%)	T _{poč.} (°C)	Zlepšení T _{poč.} (%)	T _{max.} (°C)	Zlepšení T _{max.} (%)
0 /Buss	ref. vz.	236,76	0,00	296,34	0,00	449,76	0,00	472,53	0,00
1 /Buss	0,05%	238,84	0,88	296,57	0,08	455,53	1,24	465,26	-1,54
2 /Buss	1%	236,33	-0,18	294,97	-0,46	460,35	2,35	470,70	-0,39
3 a /Buss	3%	260,63	10,08	290,31	-2,03	454,10	0,96	471,50	-0,22
3 /Buss	3%	234,38	-1,00	291,58	-1,61	459,59	2,19	470,45	-0,44
4 /Buss	5%	232,05	-1,98	290,57	-1,95	453,74	0,88	474,26	0,37
5 /Buss	10%	235,88	-0,37	290,41	-2,00	457,43	1,71	476,65	0,87
6 /Buss	15%	234,73	-0,86	291,81	-1,53	458,14	1,86	476,19	0,77
7 /Buss	20%	234,96	-0,76	294,35	-0,67	451,11	0,30	476,03	0,74
8 /Buss	30%	240,05	1,39	253,91	-14,32	456,36	1,47	472,39	-0,03
9 /Buss	40%	243,82	2,98	256,76	-13,36	451,51	0,39	475,58	0,66
10 /Buss	0,05%	239,59	1,20	292,81	-1,19	462,46	2,82	469,70	-0,60
11 /Buss	1%	236,38	-0,16	293,99	-0,79	458,45	1,93	470,02	-0,53
12a/Buss	3%	242,84	2,57	288,76	-2,56	450,41	0,14	468,12	-0,93
12 /Buss	3%	261,91	10,62	291,56	-1,61	464,15	3,20	464,95	-1,60
13 /Buss	5%	239,92	1,33	286,72	-3,25	450,45	0,16	469,42	-0,66
14 /Buss	10%	248,77	5,09	271,05	-8,52	450,99	0,28	469,43	-0,66
15 /Buss	15%	245,12	3,52	287,80	-2,88	451,00	0,28	468,18	-0,92
16 /Buss	20%	245,21	3,56	287,60	-2,95	443,98	-1,28	467,97	-0,97

Poznámka: Vzorek č. 1–9 vytlačované vzorky Buss - plnivo cloisite Na+

Vzorek č. 10–16 vytlačované vzorky Buss - plnivo cloisite 30B

Tab.č.18 Vytlačované vzorky PVC /Buss / Na+, 30B

Vzorek	Plnivo (%)	T ₁₀ (°C)	Změna Δm _{T10} (%)	T ₅₀ (°C)	Změna Δm _{T50} (%)	T ₈₀ (°C)	Změna Δm _{T80} (%)	Δm _{Max} (%)	Δm _{Max} (mg)	Změna Δm _{Max} (%)
0/Buss	ref. vz.	255,20	89,93	312,30	50,10	500,56	20,06	81,75	1,85	18,25
1 /Buss	0,50%	254,60	89,93	306,38	50,10	475,97	20,06	85,64	1,84	14,36
2 /Buss	1%	253,33	89,93	304,96	50,10	483,85	20,06	83,21	1,46	16,79
3 /Buss	3%	250,44	89,93	302,45	50,10	482,37	20,06	84,99	1,30	15,01
3a /Buss	3%	250,62	89,93	304,23	50,10	490,42	20,06	82,89	1,70	17,11
4 /Buss	5%	248,18	89,93	302,24	50,10	489,02	20,06	83,74	1,75	16,26
5 /Buss	10%	248,59	89,97	305,26	50,03	591,80	21,53	77,71	3,26	22,29
6 /Buss	15%	248,88	89,97	308,98	50,03	591,81	24,89	74,67	2,62	25,33
7 /Buss	20%	249,45	89,97	317,96	50,03	591,64	29,90	69,67	3,67	30,33
8 /Buss	30%	252,02	89,97	382,01	50,03	591,70	38,60	60,69	4,73	39,31
9 /Buss	40%	255,05	89,94	483,45	50,03	591,75	45,81	53,68	7,68	46,32
10 /Buss	0,50%	253,99	89,93	301,95	50,10	478,34	20,06	84,62	1,56	15,38
11 /Buss	1%	251,78	89,93	301,46	50,10	479,38	20,06	86,19	0,82	13,81
12a/Buss	3%	256,25	89,93	305,01	50,10	489,24	20,06	84,00	1,72	16,00
12 /Buss	3%	254,45	89,93	302,41	50,10	501,03	20,06	82,61	1,67	17,39
13 /Buss	5%	251,91	89,93	304,04	50,10	495,50	20,06	82,99	1,56	17,01
14 /Buss	10%	251,36	89,97	309,12	50,03	548,63	20,62	79,40	2,36	20,60
15 /Buss	15%	256,77	89,97	317,06	50,03	591,69	26,15	73,50	2,16	26,50
16 /Buss	20%	256,59	89,97	325,19	50,03	590,72	28,95	70,70	2,53	29,30

Poznámka: Vzorek č. 1–9 vytlačované vzorky Buss - plnivo cloisite Na+

Vzorek č. 10–16 vytlačované vzorky Buss - plnivo cloisite 30B

Tab.č.19 Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+ a 30B.

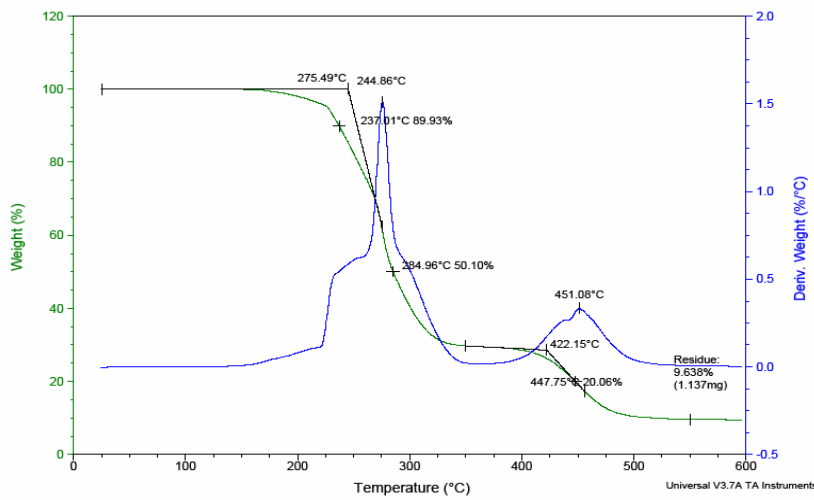
Vzorek	Plnivo (%)	První stupeň				Druhý stupeň			
		T _{poč.} (°C)	Zlepšení T _{poč.} (%)	T _{max.} (°C)	Zlepšení T _{max.} (%)	T _{poč.} (°C)	Zlepšení T _{poč.} (%)	T _{max.} (°C)	Zlepšení T _{max.} (%)
0/collin	ref. PVC	244,86	0,00	275,49	0,00	422,15	0,00	451,08	0,00
1/collin	0,50%	240,93	-1,60	276,78	0,47	430,39	1,95	450,51	-0,13
2/collin	1%	244,82	-0,01	274,56	-0,34	422,99	0,20	453,40	0,51
3/collin	3%	243,22	-0,67	274,41	-0,39	424,02	0,44	453,68	0,58
4/collin	5%	247,25	0,97	273,27	-0,81	435,63	3,19	450,51	-0,13
5/collin	10%	243,13	-0,71	272,58	-1,06	426,56	1,04	454,02	0,65
6/collin	15%	240,48	-1,79	272,48	-1,09	425,46	0,78	454,33	0,72
7/collin	20%	241,34	-1,44	273,13	-0,86	432,53	2,45	447, 06	-0,89
8/collin	0,50%	240,93	-1,60	276,78	0,47	430,39	1,95	450,51	-0,13
9/collin	1%	244,82	-0,01	274,56	-0,34	422,99	0,20	453,40	0,51
10/collin	3%	243,22	-0,67	274,41	-0,39	424,02	0,44	453,68	0,58
11/collin	5%	247,25	0,97	273,27	-0,81	435,63	3,19	450,51	-0,13
12/collin	10%	243,13	-0,71	272,58	-1,06	426,56	1,04	454,02	0,65
13/collin	15%	240,48	-1,79	272,48	-1,09	425,46	0,78	454,33	0,72
14/collin	20%	241,34	-1,44	273,13	-0,86	432,53	2,45	447, 06	-0,89

Poznámka: Vzorek č. 1–7 válcované vzorky Collin - plnivo cloisite Na+
Vzorek č. 8–14 válcované vzorky Collin - plnivo cloisite 30B

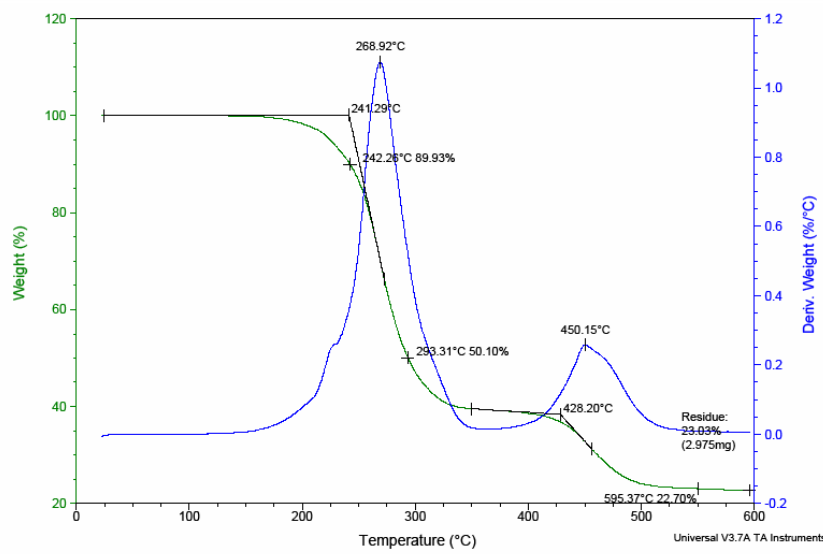
Tab.č.20 Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+ a 30B.

Vzorek	Plnivo (%)	T ₁₀ (°C)	Změna $\Delta m_{T_{10}}$ (%)	T ₅₀ (°C)	Změna $\Delta m_{T_{50}}$ (%)	T ₈₀ (°C)	Změna $\Delta m_{T_{80}}$ (%)	Δm_{Max} (%)	Δm_{Max} (mg)	Změna Δm_{Max} (%)
0/collin	ref. PVC	237,01	89,93	284,96	50,10	447,75	20,1	90,36	1,14	9,64
1/collin	0,50%	237,04	89,93	285,92	50,10	458,62	20,06	85,20	1,66	14,80
2/collin	1%	235,97	89,93	285,39	50,10	452,80	20,06	88,68	1,24	11,32
3/collin	3%	236,02	89,93	287,60	50,10	459,67	20,06	85,55	1,61	13,45
4/collin	5%	235,94	89,93	285,28	50,10	477,87	20,06	82,15	2,16	17,85
5/collin	10%	235,82	89,93	288,55	50,10	562,60	20,06	79,85	2,30	20,15
6/collin	15%	237,75	89,97	293,58	50,03	595,57	24,70	74,96	3,09	25,04
7/collin	20%	239,33	89,97	297,22	50,03	595,85	28,82	70,73	4,05	29,27
8/collin	0,50%	236,39	89,93	282,50	50,10	455,88	20,06	86,87	1,92	13,13
9/collin	1%	235,26	89,93	283,05	50,10	456,58	20,06	86,82	1,84	13,18
10/collin	3%	239,79	89,93	284,62	50,10	467,57	20,06	84,91	2,10	15,09
11/collin	5%	240,95	89,93	284,34	50,10	484,13	20,06	82,20	2,26	17,84
12/collin	10%	242,26	89,93	293,31	50,10	597,37	22,70	76,97	2,98	23,03
13/collin	15%	244,50	89,93	298,09	50,10	595,65	25,59	74,13	3,09	25,87
14/collin	20%	244,38	89,97	313,64	50,03	595,65	29,74	69,96	4,31	30,04

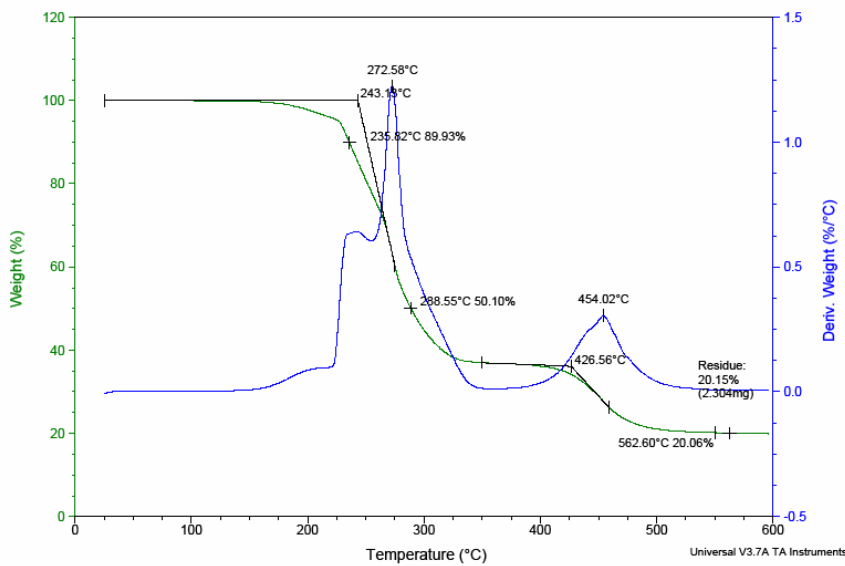
Poznámka: Vzorek č. 1–7 válcované vzorky Collin - plnivo cloisite Na+
 Vzorek č. 8–14 válcované vzorky Collin - plnivo cloisite 30B



A) Válcovaný vzorek
ref. PVC

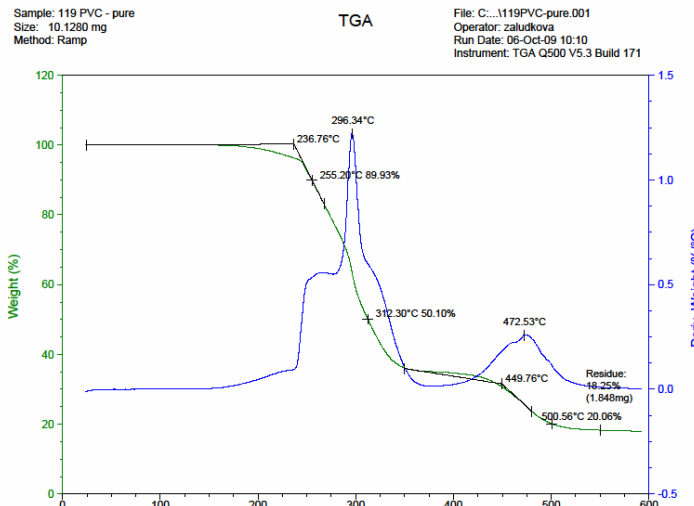


B) Válcovaný vzorek
Collin/PVC/10%
Cloisite 30B

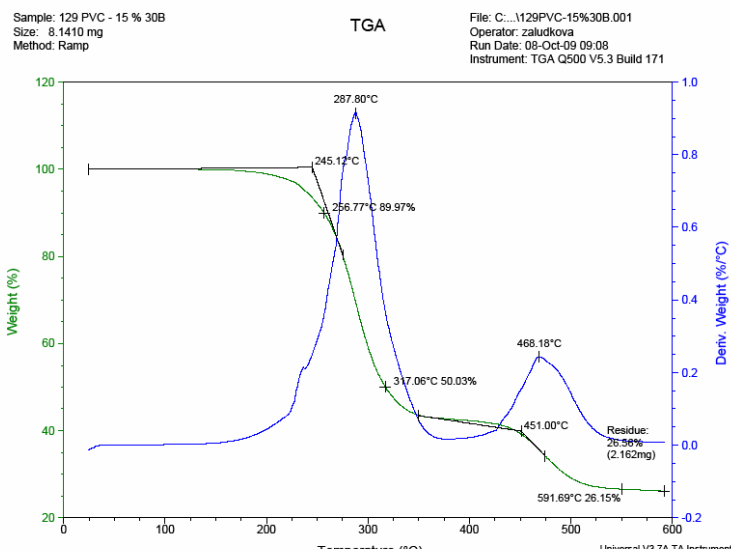


C) Válcovaný vzorek
Collin/PVC/10%
Cloisite Na+

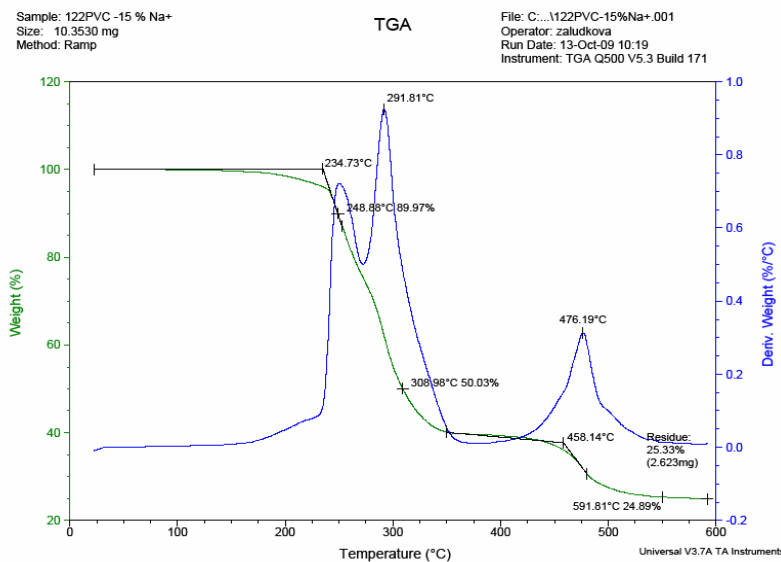
Obr. 25 Ukázka TGA záznamů pro válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+ , 30B



A) Vytlačený vzorek ref. PVC



B) Vytlačený vzorek Buss/PVC/15% 30B



C) Vytlačený vzorek Buss/PVC/15%Na+

Obr. 26 Ukázka TGA záznamů pro válcované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+ , 30B

Diskuse výsledků:

TGA nám podala informaci o tepelném degradačním chování vzorků při rostoucí teplotě ohřevu. Z grafů je patrné, že matrice polyvinylchloridu nám degraduje dvoukrokově. Byl tedy vyhodnocen první degradační krok i druhý degradační krok.

Výsledky TGA analýzy jsou zaznamenány v tabulkách 17-20. S rostoucím obsahem plniva Cloisite Na⁺, 30B roste i hmotnost zuhelnatělého zbytku. $T_{poč}$ se výrazně mění u vytlačovaných vzorků Buss PVC/Cloisite Na⁺ až při plnění 30 a více %. Nejlepší z tohoto pohledu je vzorek se 3a/ Buss se 3% Na⁺ připravený za nižší teploty. Pokud jde o Cloisite 30 došlo $T_{poč}$ se pohybuje při nízkém plnění na podobné hodnotě jako u ref. Materiálu. Nejvyšší rozdíl byl zaznamenán opět u vzorku se 3 % Cloisitu 30B (12/ Buss). S rostoucí koncentrací plniva začíná tento parametr klesat. Ve druhém kroku je rozdíl mezi jednotlivými materiály max. 3%. Nejlepší vlastnosti opět vykazují vzorky se 3% plniva.

Co se týká vzorků připravených válcováním, nebylo pozorováno žádné výrazné zvýšení $T_{poč}$. Materiály se přibližují referenčnímu materiálu. V druhém degradačním kroku byl pozorován opět cca 3% vzrůst $T_{poč}$ a to jak pro cloisite Na⁺, tak Cloisite 30B.

Z válcovaných vzorků Na⁺, 30B vidíme, že možné zlepšení první degradace je jen u vzorku č. 4/ collin a 11/collin, to znamená, že ostatní vzorky začaly degradovat dříve než čistý PVC. Z vytlačovaných vzorků zlepšení prvního degradačního kroku je zaznamenáno u vzorků Cloisite Na⁺: č.1/ buss,12a/ buss, 8/buss, 9/ buss. Cloisite 30B: 10/ collin, 12/ collin, 12a/ collin,13/ collin, 14/ collin, 15/collin, 16/ collin. Lze tedy konstatovat, že lepší výsledky přináší vzorky připravené vytlačováním.

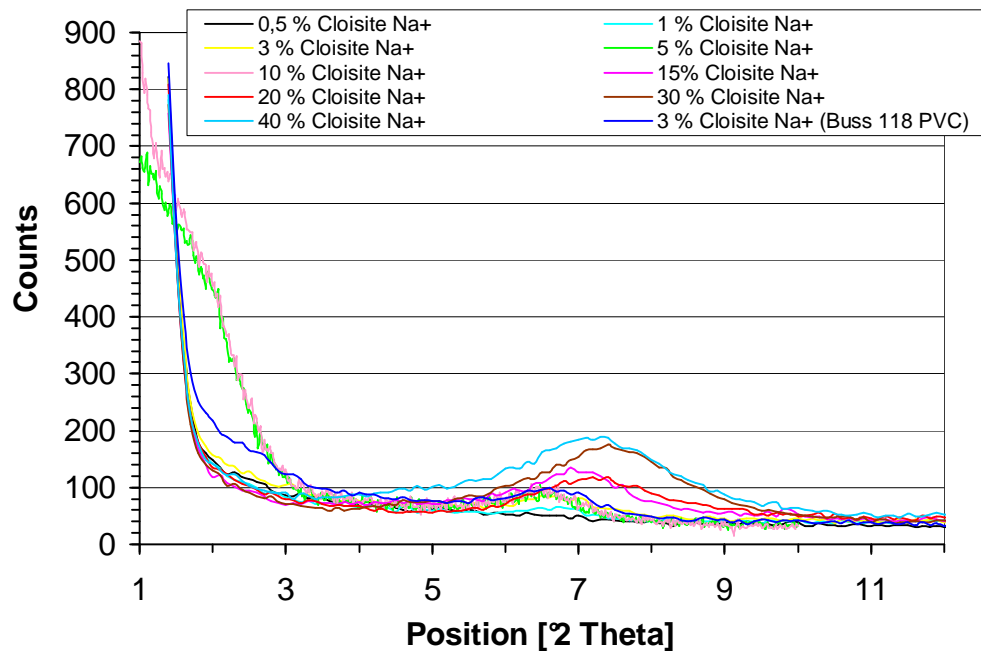
Pokud se podíváme na průběh křivky, lze zaznamenat, že u směsi s Cloisitem Na⁺ se křivka podobá čistému PVC. U Cloisitu 30B lze pozorovat změnu ve tvaru křivky.

Pokud se podíváme na tabulky změn hmotností, pak při úbytku 10% hmotnosti jsou teploty, při které k této změně došlo rozdílné jen nepatrné a to jak pro Na⁺ tak pro 30B. Při změně hmotnosti 80% jsou již změny výraznější a výrazný nárůst teploty byl pozorován u vzorků s vyšším plněním Na⁺ a pro 30B. Naopak vzorky z plněním 0,5-3% vykazují nižší teplotu při které dochází k poklesu hmotnosti o 80 %.

Z hlediska celkové hmotnostní ztráty vykazují nejnižší ztrátu hmotnosti materiály s nízkým plněním. S rostoucím plněním ztráta roste. Stejný trend je pozorován u vzorků vytlačovaných i válcovaných.

10.9 Vyhodnocení RTG

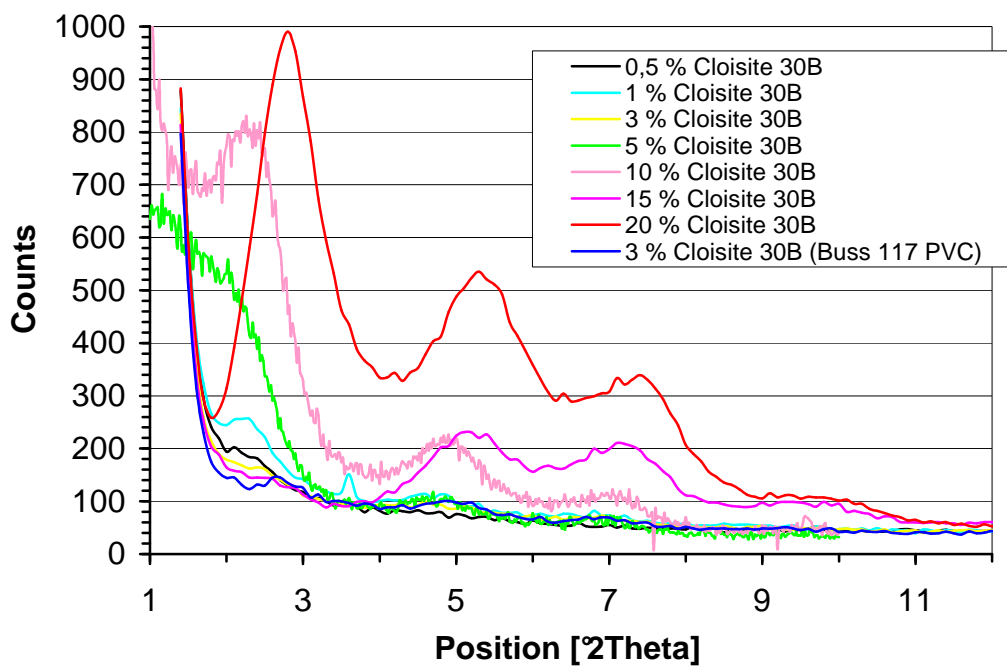
Výsledky RTG analýzy jsou zachyceny v následujících obr.27, 28, 29, 30 a tab. 21,22,23,24.



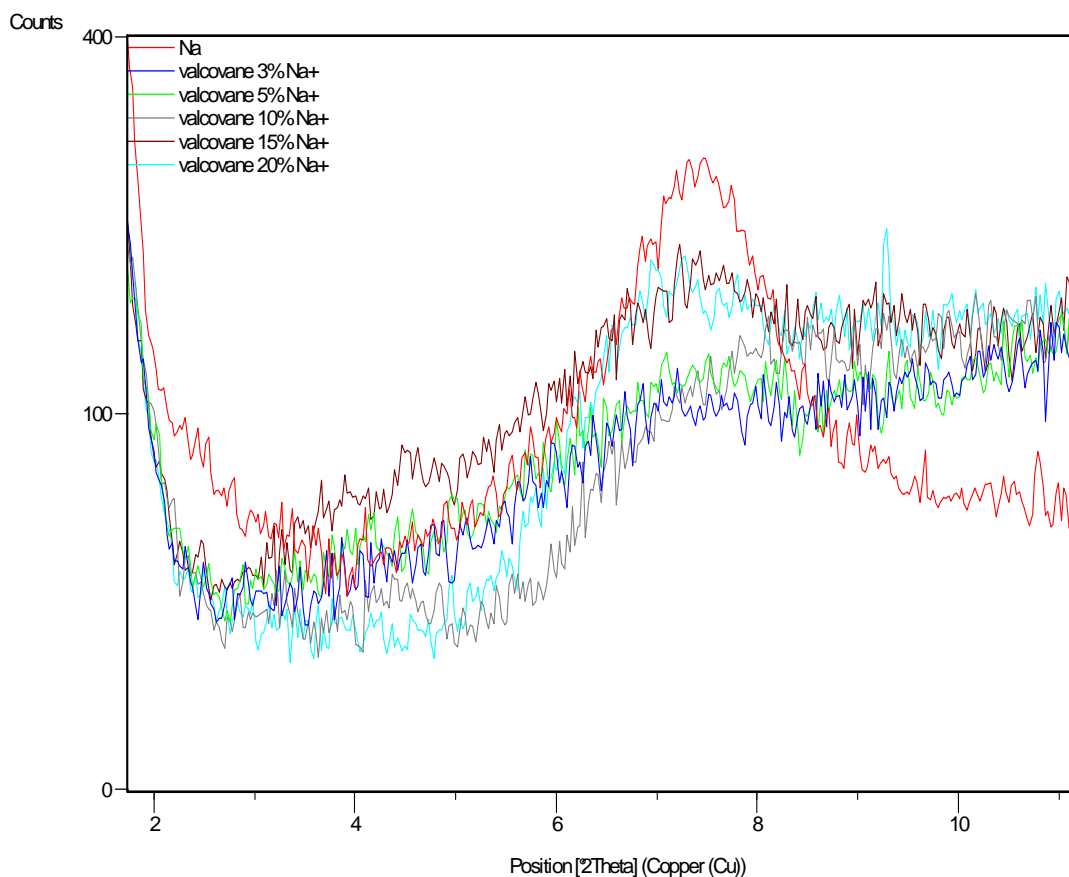
Obr. 27 RTG: Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+.

Tab. č.21 Mezirovinné vzdálenosti pro vytlačované vzorky Buss PVC/cloisite Na+

Vzorek	Plnivo (%)	d [nm]
0/Buss	ref. vzorek	***
1 /Buss	0,50%	***
2 /Buss	1%	1,318
3 /Buss	3%	1,338
3a /Buss	3%	1,358
4 /Buss	5%	1,362
5 /Buss	10%	1,322
6 /Buss	15%	1,280
7 /Buss	20%	1,226
8 /Buss	30%	1,193
9 /Buss	40%	1,210



Obr. 28 RTG: Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite 30B.



Obr.29 RTG: Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+

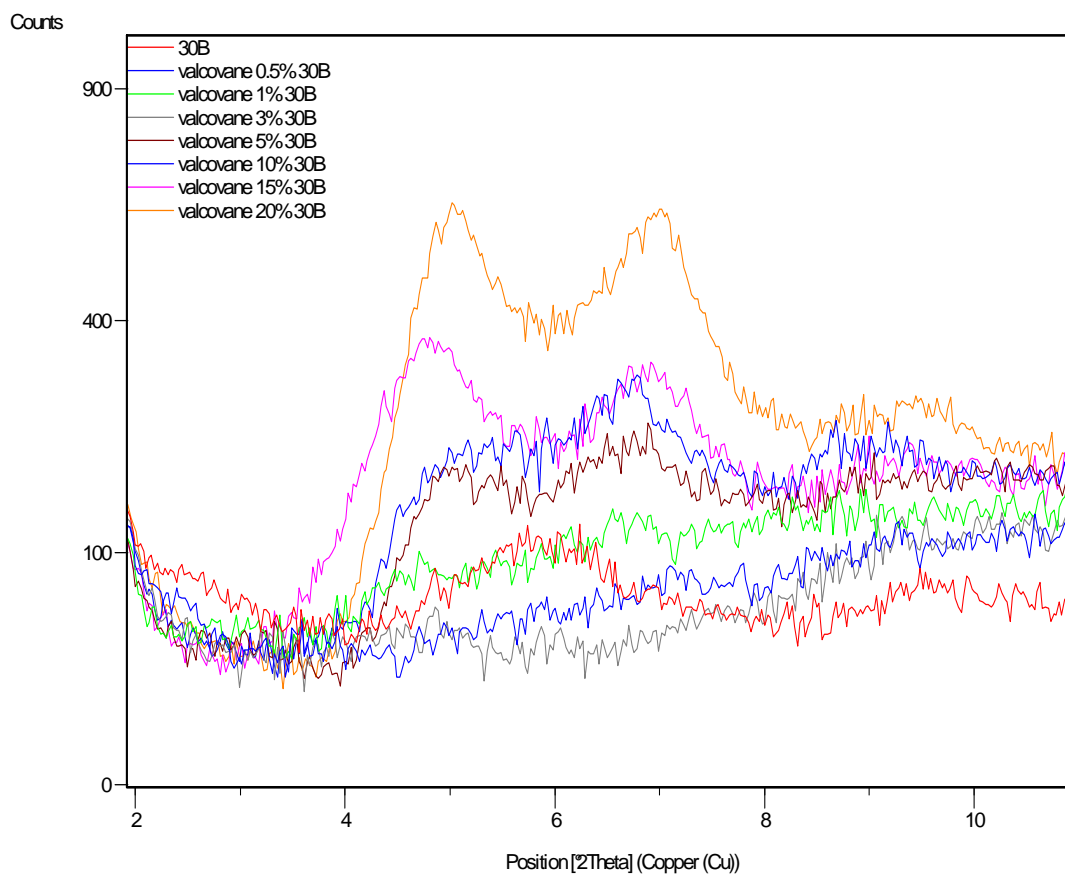
Tab. č.22 Mezirovinné vzdálenosti pro vytláčené vzorky Buss PVC/cloisite 30B

Vzorek	Plnivo (%)	d ₁ [nm]	d ₂ [nm]	d ₃ [nm]
0 /Buss	ref. vz.	***	***	***
10 /Buss	0,05%	***	***	***
11 /Buss	1%	***	1,919	2,451
12a/Buss	3%	1,298	1,801	3,268
12 /Buss	3%	1,447	***	***
14 /Buss	5%	***	1,878	***
15 /Buss	10%	1,471	1,801	3,904
16 /Buss	15%	1,254	1,731	***
17 /Buss	20%	1,244	1,665	3,152

Tab. 23 Mezirovinné vzdálenosti pro válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+

Vzorek	Plnivo (%)	Position [2θ]	d [nm]
0/collin	ref. PVC	***	***
1/collin	0,50%	***	***
2/collin	1%	***	***
3/collin	3%	7,0939	1,24
4/collin	5%	7,203	1,22
5/collin	10%	8,2125	1,07
6/collin	15%	7,2882	1,21
7/collin	20%	7,2882	1,21

Poznámka: d je mezirovinná vzdálenost jílového plniva



Obr.č.30 RTG: Válcované vzorky Collin PVC/Cloisite 30B – RTG záznamy.

Tab. č.24 Mezirovinné vzdálenosti pro válcované vzorky Collin PVC/Cloisite30B

Vzorek	Plnivo (%)	Position [$^{\circ}2\Theta$]	d_1 [nm]	Position [$^{\circ}2\Theta$]	d_2 [nm]
0/collin	ref. Vzorek	***	***	***	***
8/collin	0,5%	***	***	***	***
9/collin	1%	***	***	***	***
10/collin	3%	***	***	***	***
11/collin	5%	4,9225	1,79	6,9041	1,28
12/collin	10%	4,8617	1,81	6,7236	1,31
13/collin	15%	4,7449	1,86	6,8451	1,29
14/collin	20%	5,0779	1,74	7,0013	1,26

Poznámka: d je mezirovinná vzdálenost jílového plniva
 *** bez píku

Diskuze výsledků

RTG analýza nám podala informace o celkové morfologii připravených kompozitních materiálů. Dále o hodnotě mezirovinné vzdálenosti a schopnosti interkalace nebo-li exfoliace plniva do polymerní matrice. Výsledky mezirovinných vzdáleností jsou uvedeny v tabulce XXX. Čisté plnivo přírodního typu jílu cloisite Na⁺ vykazuje mezirovinnou vzdálenost $d_1 = 1,23$, modifikovaný typ cloisite 30B vykazuje $d_1 = 1,8$.

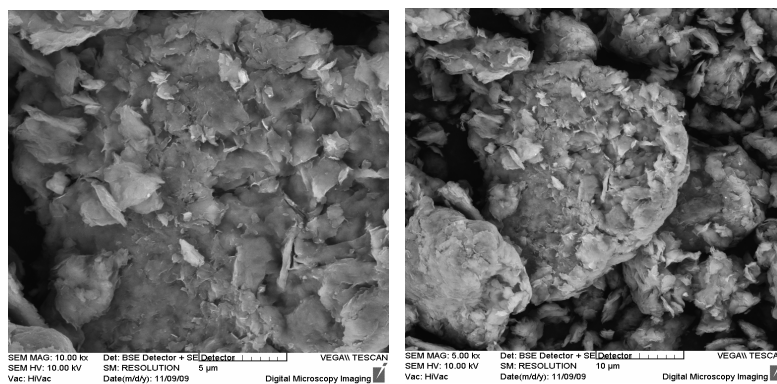
U vytlačovaných materiálů byla pozorována maxima náležející jílu u všech směsí. Při nižším plnění do 10% byl pozorován mírné zvětšení mezirovinné vzdálenosti. Od koncentrace 10 % dochází k poklesu d na původní hodnotu jílu. Pro Cloisit 30B byl pozorován výrazný nárůst mezirovinné vzdálenosti. U vzorku 12ú buss nebyly dokonce maxima pozorována, což by mohlo souviset s dobrou exfoliací plniva ve směsi. Tento fakt však musí být doložen pomocí dalších pozorovacích technik např. SEM.

U válcovaných vzorků s přídavkem Cloisitu Na⁺ nebyl pozorován žádný nárůst mezirovinné vzdálenosti oproti čistému jílu. Rovněž u směsí s Cloisitem 30 připravených válcováním není zřetelný rozdíl oproti čistému cloisitu 30B. Takže zdá se, že nedošlo k žádné následné interkalaci plniva v průběhu míchání. Vzorky s Cloisitem 30B vykazují

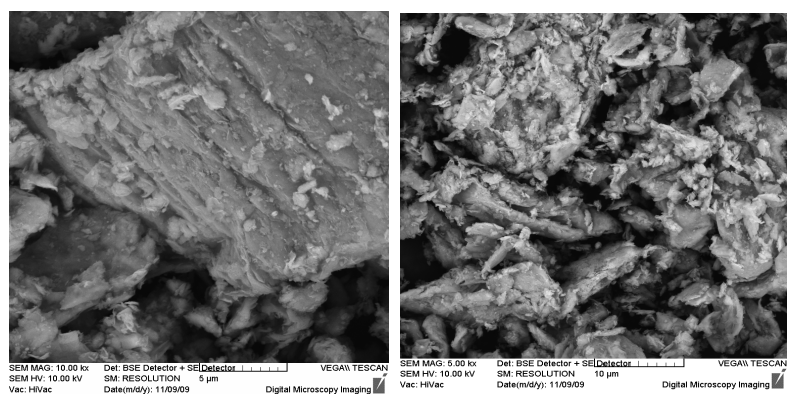
oproti Na⁺ větší mezivětrinné vzdálenosti a to jak v případě válcování, tak v případě vytlačování. Z hlediska získané morfologie se zdá, že vzorky připravené vytlačováním poskytují vyšší stupeň exfoliace. Mikroskopické záznamy se shodují s RTG analýzou.

Vytlačování představuje tedy vhodnější metodu přípravy nanokompozitních systémů.

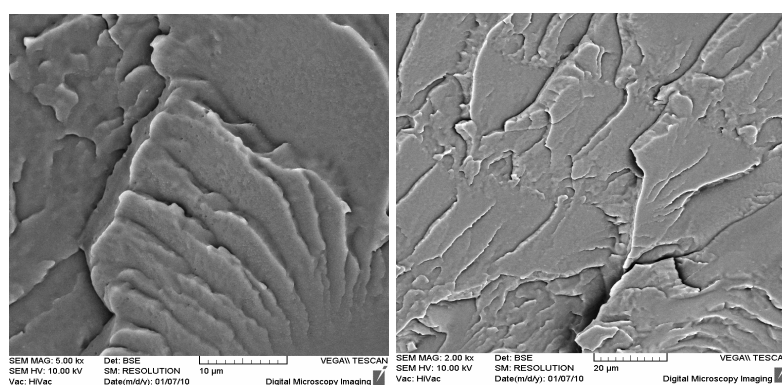
10.10 Vyhodnocení Mikroskopie



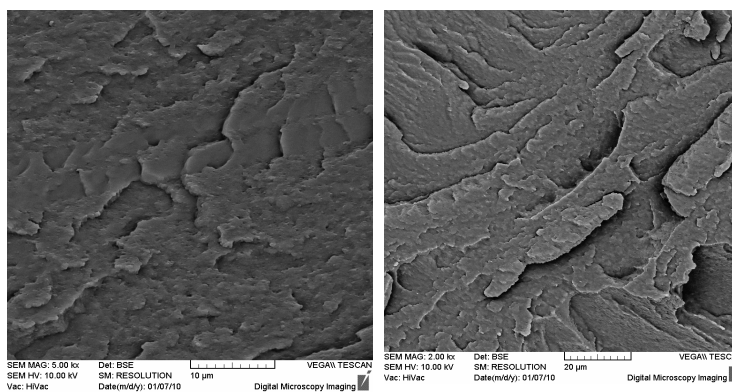
Obr. č. 31 Nanoplňivo Cloisite 30B



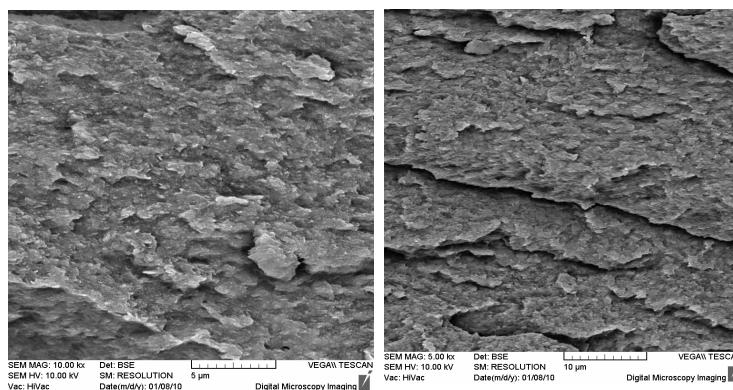
Obr. č. 32 Nanoplňivo Cloisite Na



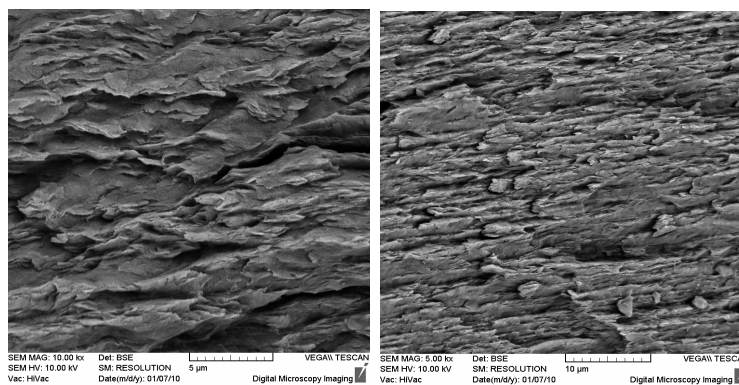
Obr. č. 33 Mikroskopický pohled na vzorek č. 0/ Buss čistý PVC



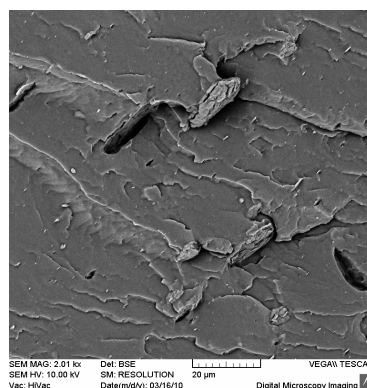
Obr.č.34 Mikroskopie vzorku Buss PVC 3% 30B



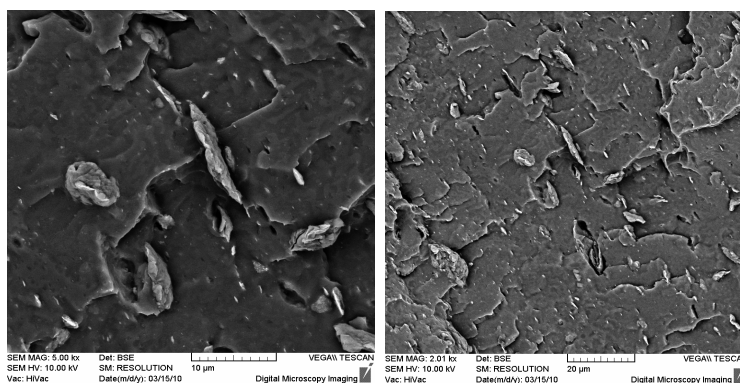
Obr.č.35 Mikroskopie vzorku Buss PVC 10% 30B



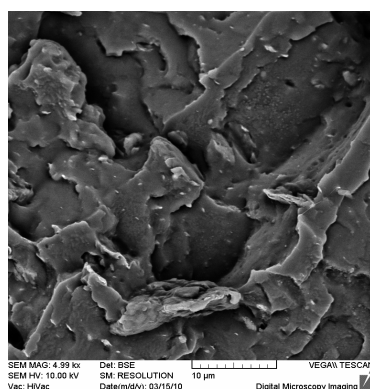
Obr.č.36 Mikroskopie vzorku BUSS PVC 15% 30B



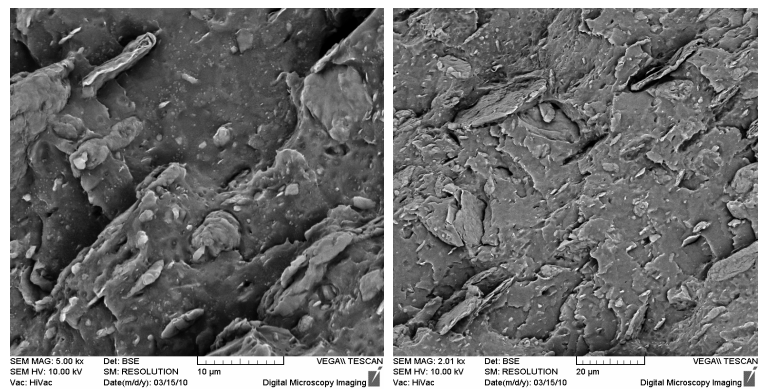
Obr.č. 37 Mikroskopie vzorku Buss PVC 3% Na+



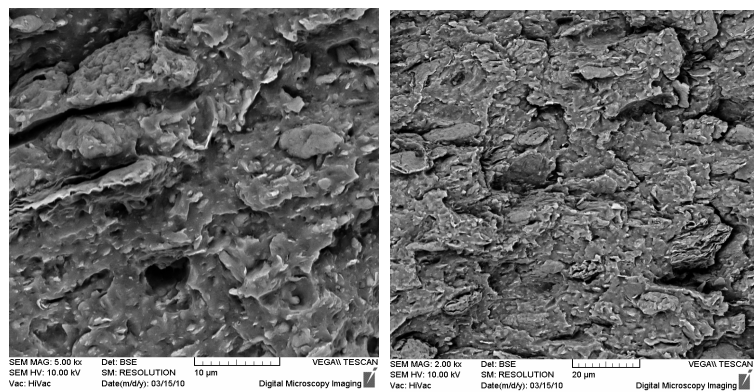
Obr.č. 38 Mikroskopie vzorku Buss PVC 10% Na+



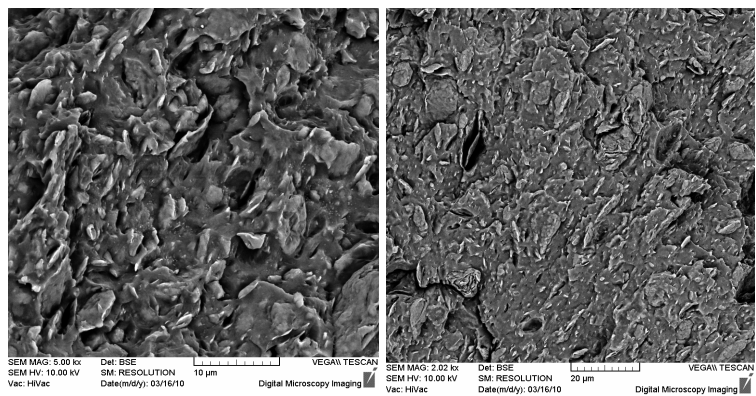
Obr.č.39 Mikroskopie vzorku 15% Na+



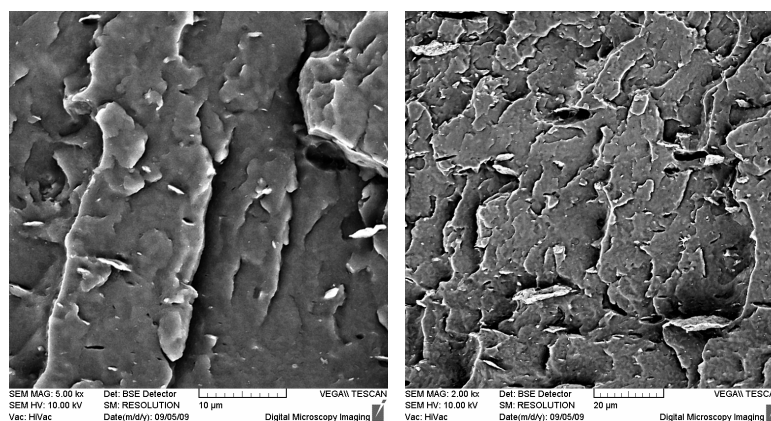
Obr.č.40 Mikroskopie vzorku 20% Na+



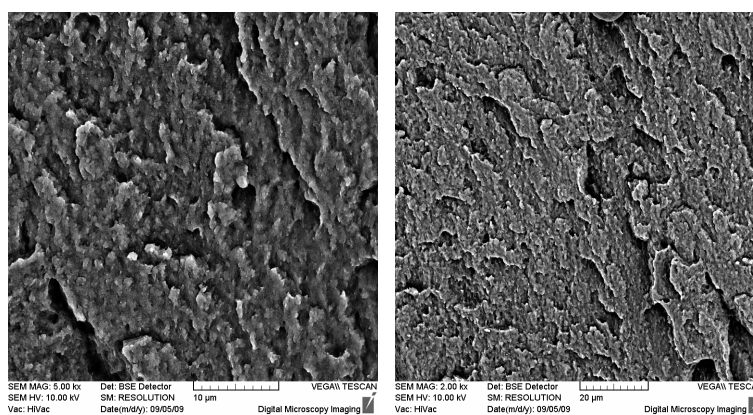
Obr.č.41 Mikroskopie vzorku 30% Na+



Obr.č.42. Mikroskopie vzorku 40% Na+



Obr. 43 Mikroskopie vzorku Collin PVC 3% Na+



Obr. 44 Mikroskopie vzorku Collin PVC 3% 30B

Diskuze výsledků:

Vzorky připravené z PVC směsí o různém obsahu plniv Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B byly pozorovány elektronovým mikroskopem. Jako nejvhodnější se jevílo zvětšení 5 000x. Při tomto zvětšení se již daly pozorovat rozdíly ve struktuře jednotlivých vzorků, a to v závislosti na množství a obsahu plniva ve směsi.

U referenčního vzorku 0/Buss PVC nejsou viditelné žádné částice plniva, vzorek je na pohled pěkně hladký a lom se zdá být křehký. Při porovnání struktury směsí s přídatkem přírodního Cloisite Na⁺ a modifikovaného typu Cloisite 30B je zřejmé, že modifikovaný typ 30B se v PVC lépe rozpadá a je více rozdispergován do polymerní směsi. Zatímco Na⁺ hraje roli mikroplniva.

Pokud srovnáme způsob přípravy vytlačováním a válcováním, směsi s Na⁺ vykazují podobnou strukturu. Stopy plniva přibližně velikosti 5-10 μm můžeme vidět na vzorku Buss PVC/3%Na⁺. Stopy plniva nám dokazují, že nedochází k výrazné interkalaci polymerní fáze mezi vrstvy plniva. U Cloisitu 30B došlo k lepšímu rozlístkování plniva v případě vytlačování.

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce byla příprava nanokompozitního materiálu PVC/jíl s různým obsahem nanoplňiva typu Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B a zhodnocení vlivu morfologie připraveného materiálu na sledované vlastnosti tepelné a elektrické vodivosti, tepelnou degradaci. Dále byl hodnocen vliv techniky přípravy na strukturu získaných materiálů.

Materiály byly připraveny vytlačováním na jednošnekovém vytlačovacím stroji Buss KO Hnětič. Druhá série byla připravena válcováním na laboratorním dvouválcí Collin. Byly připraveny vzorky s různým procentuálním zastoupením plniva. Připravené materiály byly studovány z hlediska struktury, elektrických a tepelných vlastností, tepelné degradace.

Z hlediska testovaných vlastností se jeví jako nejlepší vzorky se 3 % plniva 30B připravené vytlačováním, které poskytují nanokompozitní strukturu. Cloisite Na⁺ nevykazuje náznak exfoliace či delaminace plniva a chová se jako klasické minerální plnivo. Tepelná vodivost není v případě Cloisitu 30B tak výrazně ovlivněna jako u cloisitu Na⁺. Zajímavá je změna chování při zatížení vzorků stejnosměrným proudem, kde u exfoliovaných vzorků byla pozorována iontová vodivost. Z hlediska degradačního chování má přítomnost plniva pozitivní vliv na materiály především při působení vyšších teplot. Z termogravimetrické analýzy dále plyne, že přídavek malého množství plniva neovlivňuje zásadně degradační chování polymerní matrice.

Závěrem lze shrnout, že pro přípravu nanokompozitních materiálů je vhodnější technika vytlačování. A množství jílu, které v případě exfoliace plniva dokáže zásadně ovlivnit vlastnosti materiálu je 3 %.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Lapčík L, Raab M. Nauka o materiálech II. UTB, FT, 2004 ,2. vyd. Zlín, 132str.
2. Jančář J. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. VUT Brno, 2003, 1.vyd. ISBN 80-214-2443-5 , 194 stran.
3. iMateriály, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
<http://www.imaterialy.cz/clanky/plasty-pro-stavebnictvi-a-architekturu-12-polyetylentereftalat-pet/2844/plasty-pro-stavebnictvi-a-architekturu-13/>
4. Dějiny PVC, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
<http://translate.google.cz/translate?hl=cs&langpair=en|cs&u=http://www.pvcsds.com/history%2520of%2520pvc.htm>
5. Technika atlas[online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
<http://www.technikatlas.de/~tb4/geschichte.ht>
6. The history of PVC, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
<http://www.pvc.org/What-is-PVC/History>
7. Stoklasa.K. Makromolekulární chemie. Interní studijní materiály, UTB Zlín
8. Wikipedie, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid>
9. Expres 11, ročník 61, listopad 2008. Noviny zaměstnanců skupiny Spolchemie a STZ [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:
http://www.setuza.cz/download/ostatni/expres_0811.pdf
10. Wikipedie, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: Dostupný z URL :
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vinylchlorid>
11. Mleziva, J. Polymery , nakladatelství Sobotáles 1987 ISBN 80-85920-72-7, 544s.
12. Veselý K. Polymery, struktura,syntéza, vlastnosti zpracování, zpracování Brno 1992, ISBN: 80-02-00951-7
13. Wypych G. PVC Degradation & Stabilization, Nov 6, 2008 Electronic ISBN: 978-1-60119-645-3.

14. Kubík J, Grunděl a kolektiv. PVC výroba, zpracování, použití , 2 vyd, Praha ISBN 04-619-65, 1965
15. Čaučík P.a kolektiv.Přísady do Plastov. Bratislava Alfa 1985.ISBN 63-040-85
16. Ptáček L a kolektiv.Nauka o materiálu II ISBN 80-7204-248-3
17. Bareš, R. A. Kompozitní materiály. SNTL 1988, Praha,328.s. ISBN 04-734-88
18. Čapková P. Jíly nejen v optoelektronice a farmacii : jílové minerály ve vývoji nových materiálů, Vesmír, 2000, Roč. 79, č. 11, s. 617-618.
19. Smetanová E. Diplomová práce :Vlastnosti PVC/jíl nanokompozite, FT,UTB,2005
20. Kettner, Radim, Všeobecná geologie. 2, Složení zemské kůry, vznik hornin a ložisek. 1891-1967.[Odp. red. Josef Rubín]. 3. vyd. Praha : Čs. akademie věd, 1957. 336 s.
21. Jílové minerály.[online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: www.velebit.net/mineraly/jilove_mineraly
22. Zamarský V, Kudělásková M, Slivka V. Mineralogie a petrografie. VŠB-Vysoká škola Báňská- Technická univerzita Ostrava, 1998, skriptum, 313s
23. Učebnice mineralogie. Fylosilikáty, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL:http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.1
24. Weiss Z., Kužvart M. Jílové minerály, jejich nanostruktura využití, Praha 2005, ISBN 80-246-08685 ,280 stran.
25. Jirásek, J, Sivek, M. Ložiska nerostů. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN978-80-248-1276-2 , [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/bentonit.html>
26. Blaha,A. - Pavlica, R.: Měření tepelné vodivosti nestacionární metodou. 48 konference chemického a procesního inženýrství, CHISA 2001,CD,V1. 16,15. - 18. října 2001, ČSCHI, ISBN 80-86059-32-4, Srní, Šumava 2001

27. Malina T. Měření tepelné vodivosti přírodních a syntetických materiálů nestacionární metodou. Fakulta technologická, VUT Brno, Zlín 1998
28. GEBHART, B.: Heat conduciton and mass diffusion. University of Pennsylvania, Pennsylvania 1976
29. Blaha.A, Pavlica. R. Měření tepelné vodivosti kompozitů nestacionární metodou. Popis zařízení. Interní studijní materiály UTB.Zlín
30. Popis matematického modulu pro výpočet tepelné vodivosti. Laboratorní úloha. Nestacionární měření tepelné vodivosti. Interní studijní materiály.UTB.Zlín
31. Meissner B, Zilvar,V. Fyzika polymerů, struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha, 1987, ISBN 04-634-87
32. Miroslav B. Vliv složení matrice a podílu plniva na elektrické vlastnosti polymerního kompozitu. Diplomová práce, FT,UTB 2008.
33. Římská Z. Heterogeneous dielectrics with high content of electroconductive
34. Chemicko- technologický časopis . Chemagazin, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: http://www.chemagazin.cz/Texty/CHXX_1_cl4.pdf
35. Západočeská univerzita, katedra aplikovaných věd v Plzni, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: <http://www.kfy.zcu.cz/vyzkum/pristroje/setaram.php>
36. Vaníček J, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec Metody termické analýzy 2, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: <http://www20060106/prednaska6.pdf.ft.tul.cz/depart/ktm/files/>
37. Frohlich. Lomová těžba, [online] [cit.2010-01-28]. Dostupný z URL: http://vzsns.unas.cz/index_soubory/page0001.htm
38. Rybníkář F, Ditrich Z,Klácel Z, Ordet O. Analýza o zkoušení plastických hmot. SNTL,Praha 1965
39. Nebesářová J. Elektronová mikroskopie pro biology, kapitola 7,[online] [cit.2010-05-03]. Dostupný z URL: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DEHP	-	Di-2-ethylhexyl ftalát
NaCl	-	Chlorid sodný
NaOH	-	Hydroxid draselný
SEM	-	Skannovací elektronový mikroskop
KBr	-	Bromid draselný
PVC	-	polyvinylchlorid
RTG	-	rentgenografická analýza
VCM	-	vinylchlorid
T _g	-	teplota skelného přechodu
TGA	-	Termogravimetrická analýza
MTM	-	montmorillonit
PVC/buss	-	Vzorky vytlačené
PVC/collin	-	Vzorky válcované
λ	-	Tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
σ	-	Elektrická vodivost (S/cm^{-1})
d-spacing	-	Mezirovinná vzdálenost
[nm]	-	Rozměr v nanometrech

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č.1 Henry Regnault a Fridrich Klatte

Obr.č.2 PVC- molekula

Obr.č.3 Informace o PVC

Obr. č.4 Výroba a spotřeba chlóru v Evropě

Obr. č.5 Molekula chlorethenu

Obr.č.6 Konveční kompozit.

Obr.č.7 Interkalonykompozit

Obr. č.8 Exfoliované nanokompozity

Obr č.9 Naleziště bentonitů v ČR

Obr. č.10 Bílý bentonit. Jelšový potok, Stará Kremnička, Slovensko

Obr.č. 11 Zemité červenohnědý montmorillonit, Scheibengraben, Sasko,

Obr.č.12 Obr.č. 12 Válcované vzorky PVC/CLOISITE Na+

Obr.č.13 Válcované vzorky PVC/CLOISITE 30B

Obr.č.14 Nestacionální měření tepelné vodivosti podle Fitcha.

Obr.č.15 Schéma přístroje podle Fitcha:

Obr. č.16 Přístroj pro měření TGA METTLER TOLEDO STARE.

Obr.č.17 Tepelná vodivost válcovaných PVC/collin/ Na+, 30B

Obr.č.18 Grafické vyjádření Braggovy rovnice.

Obr.č.19 Tepelná vodivost vytlačených PVC/Buss/ Na+, 30B

Obr.č.20 Tepelná vodivost vytlačených PVC/ collin/ Na+, 30B

Obr.č.21 Vytlačované vzorky Buss PVC / 30B , vyhodnoceno při U= 80(V)

Obr.č.22 Vytlačované vzorky Buss PVC / Na+ , vyhodnoceno při U= 80(V)

Obr.č.23 Válcované vzorky Collin PVC / 30B , vyhodnoceno při U= 80(V)

Obr. č.24 Válcované vzorky BUSS PVC/Na+, vyhodnoceno při U= 80(V)

Obr.č.25 Ukázka TGA záznamů pro válcované vzorky Collin PVC/Cloisite Na+, 30B

Obr.č.26 Ukázka TGA záznamů pro válcované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+, 30B

Obr.č.27 Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+

Obr.č.28. Vytlačované vzorky Buss PVC/Cloisite 30+

Obr.č.29 Válcované vzorky Buss PVC/Cloisite Na+

Obr.č.30 Válcované vzorky Buss PVC/Cloisite 30B

Obr.č.31 Nanoplnivo montmorillonit cloisite 30B

Obr.č.32 Nanoplnivo montmorillonit cloisite Na

Obr.č.33 Mikroskopický pohled na vzorek č. 0/ Buss čistý PVC

Obr.č.34 Mikroskopie vzorku Buss PVC 3% 30B

Obr.č.35 Mikroskopie vzorku Buss PVC 10% 30B

Obr.č.36 Mikroskopie vzorku BUSS PVC 15% 30B

Obr.č.37 Mikroskopie vzorku Buss PVC 3% Na+

Obr.č.38 Mikroskopie vzorku Buss PVC 10% Na+

Obr.č.39 Mikroskopie vzorku 15% Na+

Obr.č.40 Mikroskopie vzorku 20% Na+

Obr.č.41 Mikroskopie vzorku 30% Na+

Obr.č.42. Mikroskopie vzorku 40% Na+

Obr. 43 Mikroskopie vzorku Collin PVC 3% Na+

Obr. 44 Mikroskopie vzorku Collin PVC 3% 30B

SEZNAM TABULEK

Tab.č.1 Jílové minerály

Tab.č.2 Složení PVC směsi

Tab.č.3 Použitá minerální plniva

Tab.č.4 Přehled připravených směsí válcovaných a vytlačovaných vzorků

Tab.č.5 Přehled připravených směsí válcovaných a vytlačovaných vzorků.

Tab.č.6 Podmínky přípravy vytlačovaných vzorků

Tab.č.7 Podmínky přípravy válcovaných vzorků

Tab.č.8 Lisování vzorku

Tab.č.9 Tepelná vodivost vytlačených vzorků BUSS PVC/CLOISITE 30B

Tab.č.10 Tepelná vodivost vytlačených vzorků BUSS PVC/CLOISITE Na+

Tab. č.11 Tepelná vodivost válcovaných vzorků COLLIN PVC/ CLOISITE Na+

Tab.č.12 Tepelná vodivost Válcovaných vzorků COLLIN PVC/ CLOISITE 30B

Tab. č.13 Vytlačované vzorky BUSS PVC/Cloisite 30B, vyhodnoceno při $U = 80$ (V)

Tab.č.14 Vytlačované vzorky BUSS PVC/Cloisite Na+, vyhodnoceno při $U = 80$ (V)

Tab.č.15 Válcované vzorky COLLIN PVC/Cloisite 30B, vyhodnoceno při $U = 80$ (V)

Tab.č.16 Válcované vzorky COLLIN PVC/Cloisite Na+, vyhodnoceno při $U = 80$ (V)

Tab.č.17 Vytlačované vzorky BUSS PVC/Cloisite Na+ a 30B

Tab.č.18 Vytlačované vzorky BUSS PVC/Cloisite Na+ a 30B

Tab.č.19 Válcované vzorky COLLIN PVC/Cloisite Na+ a 30B

Tab.č.20 Válcované vzorky COLLIN PVC/Cloisite Na+ a 30B

Tab. č.21 Mezirovinné vzdálenosti pro vytlačované vzorky BUSS PVC/cloisite Na+

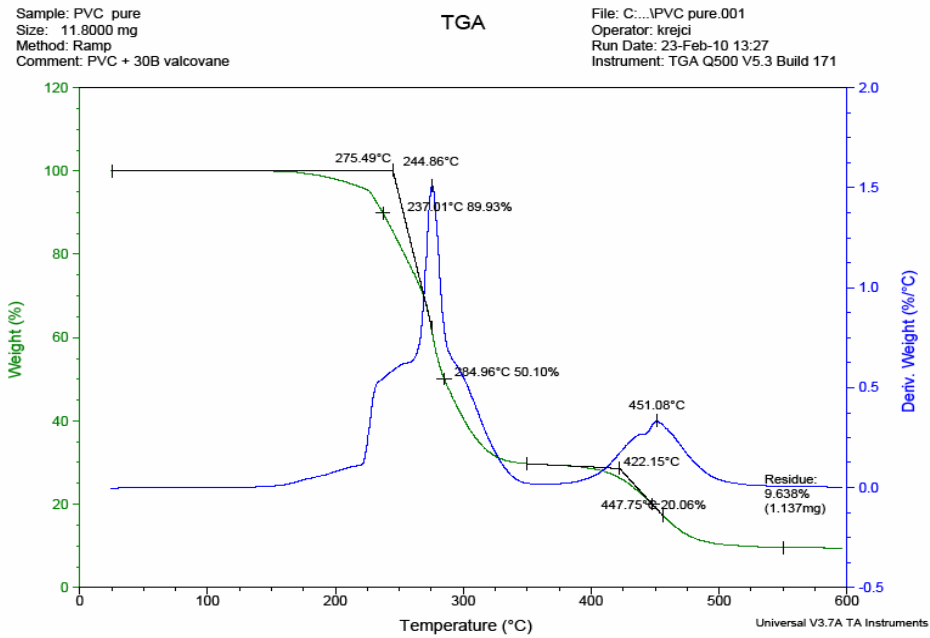
Tab. č.22 Mezirovinné vzdálenosti pro vytlačované vzorky BUSS PVC/cloisite 30B

Tab. č.23 Mezirovinné vzdálenosti pro válcované vzorky COLLIN PVC/cloisite Na+

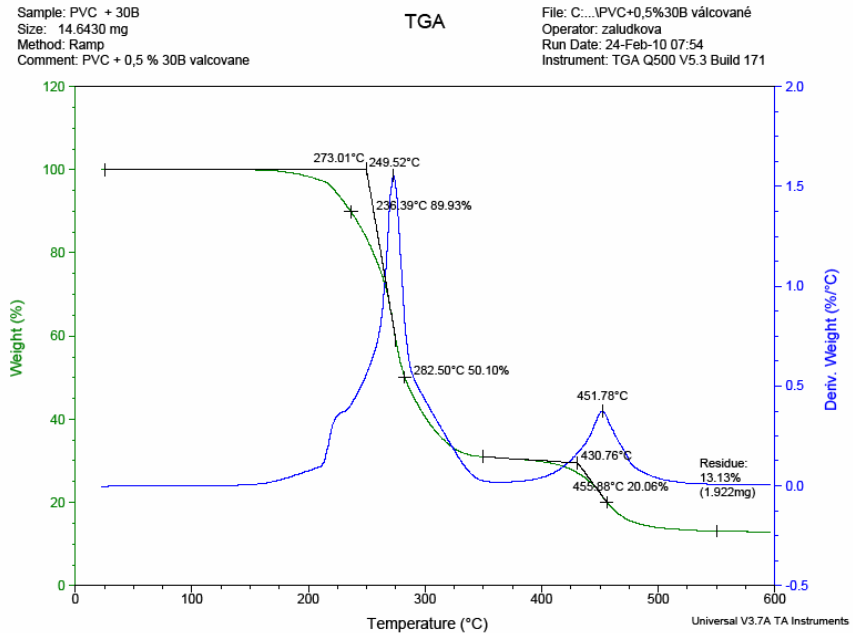
Tab. č.24 Mezirovinné vzdálenosti pro válcované vzorky COLLIN PVC/cloisite 30B

SEZNAM PŘÍLOH

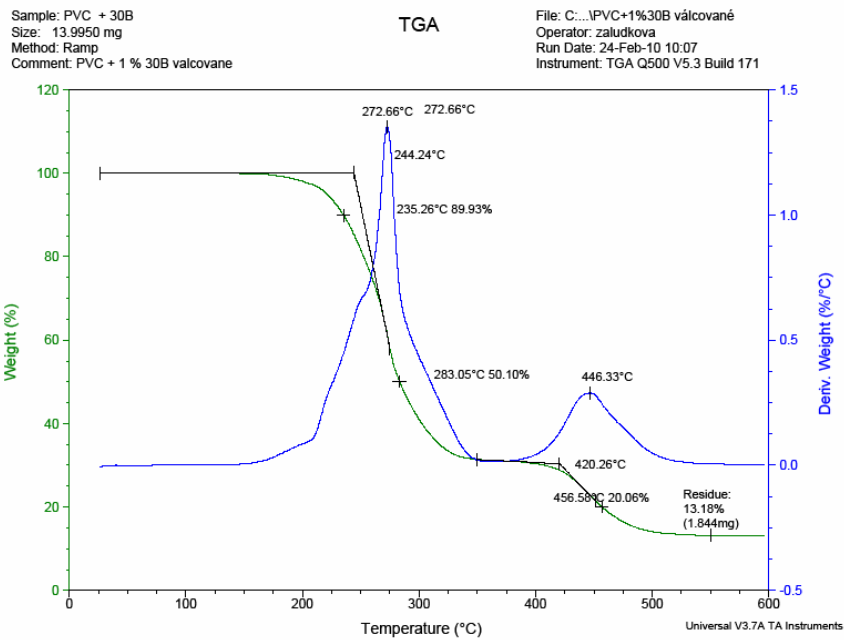
I. Příloha Vyhodnocení TGA



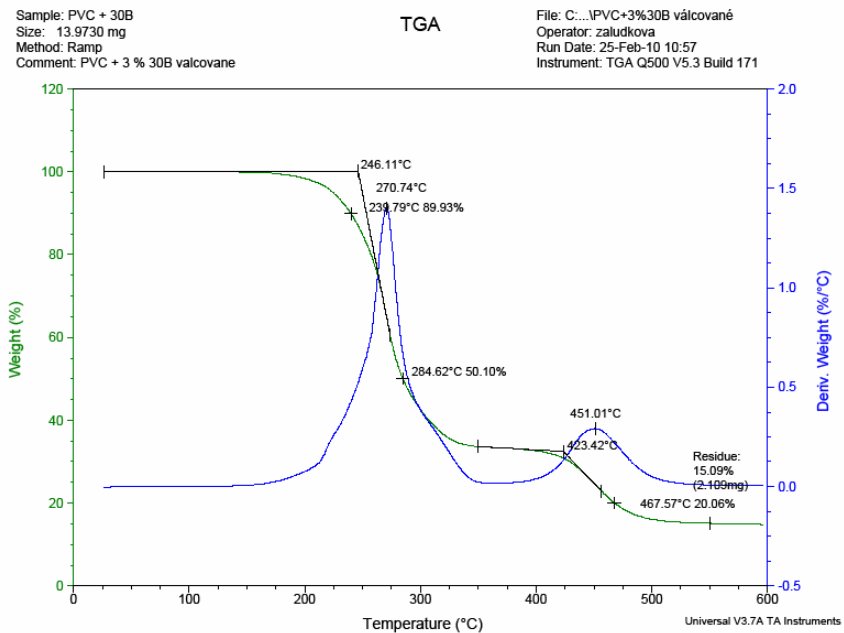
Záznam TGA , vzorku PVC / pure



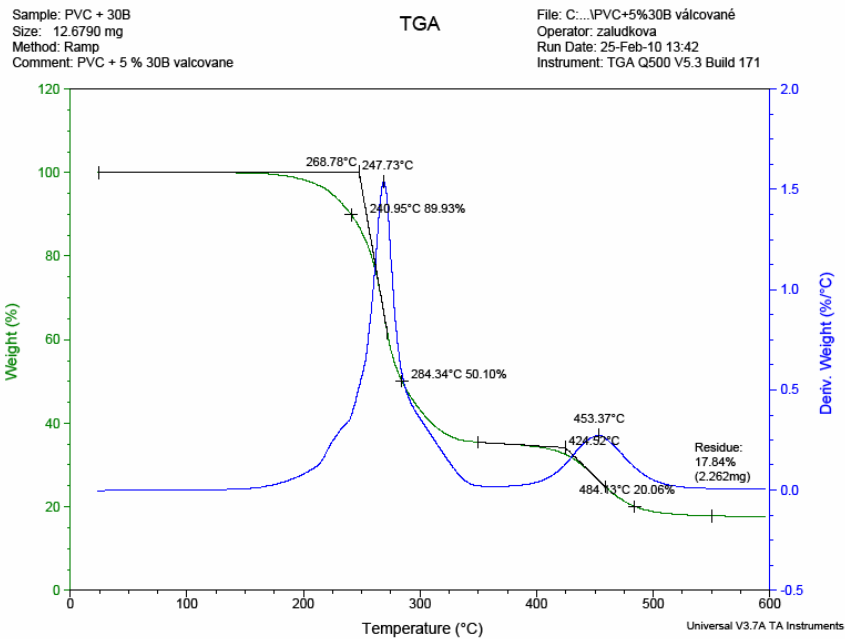
Záznam TGA , valcované 0,5% PVC / 30B



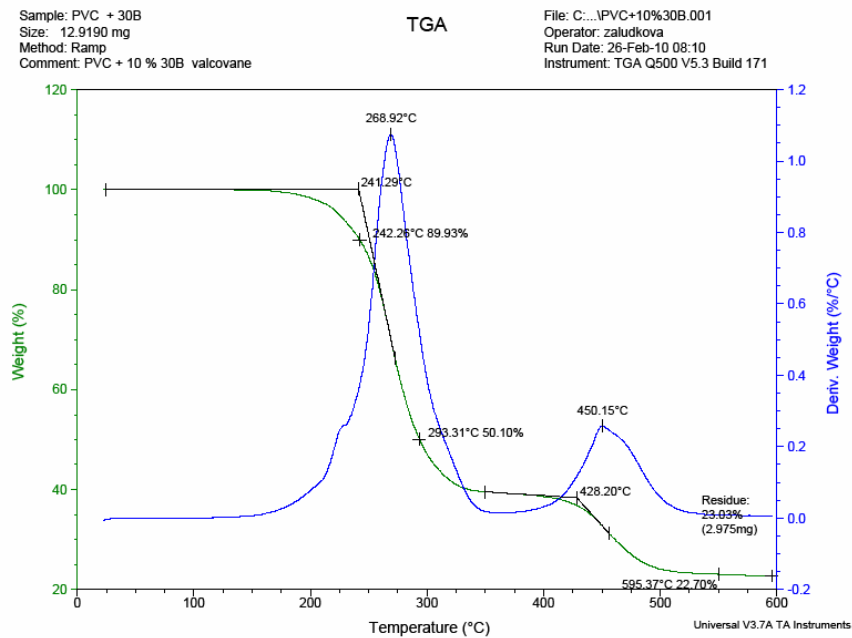
Záznam TGA, válcované PVC / 1% 30B



Záznam TGA , válcované 3% PVC / 30B



Záznam TGA, válcované 5% PVC / 30B

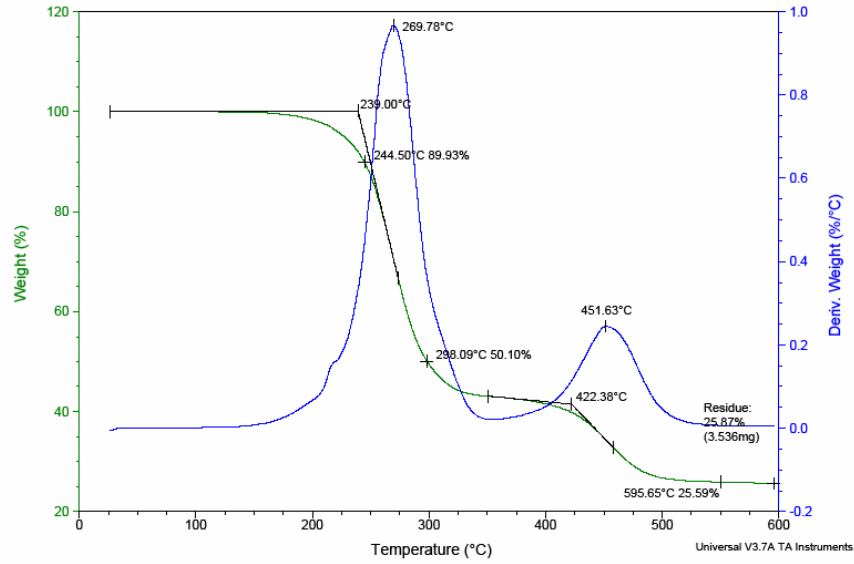


Záznam TGA, válcované 10% PVC / 30B

Sample: PVC + 30B
Size: 13.6710 mg
Method: Ramp
Comment: PVC + 15 % 30B valcovane

TGA

File: C:\...PVC+15%30B.001
Operator: zaludkova
Run Date: 26-Feb-10 10:14
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

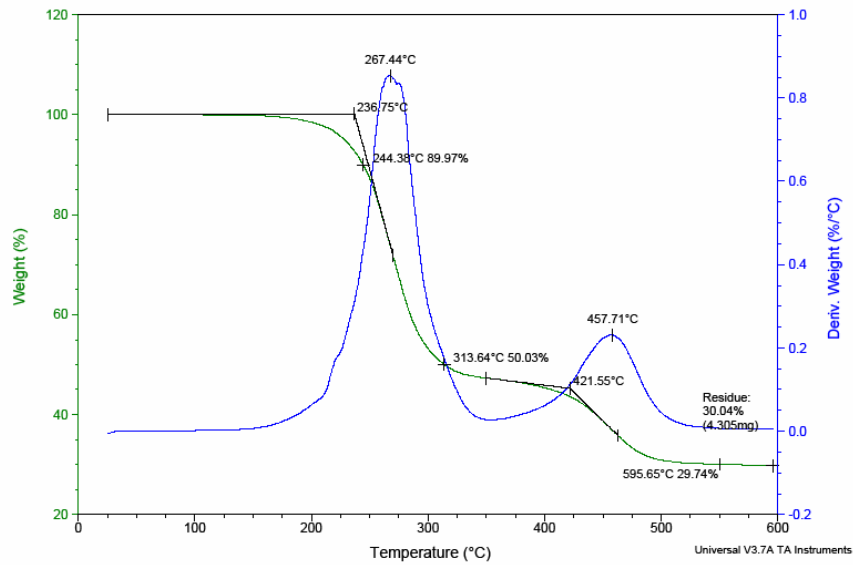


Záznam TGA, válcované 15% PVC / 30B

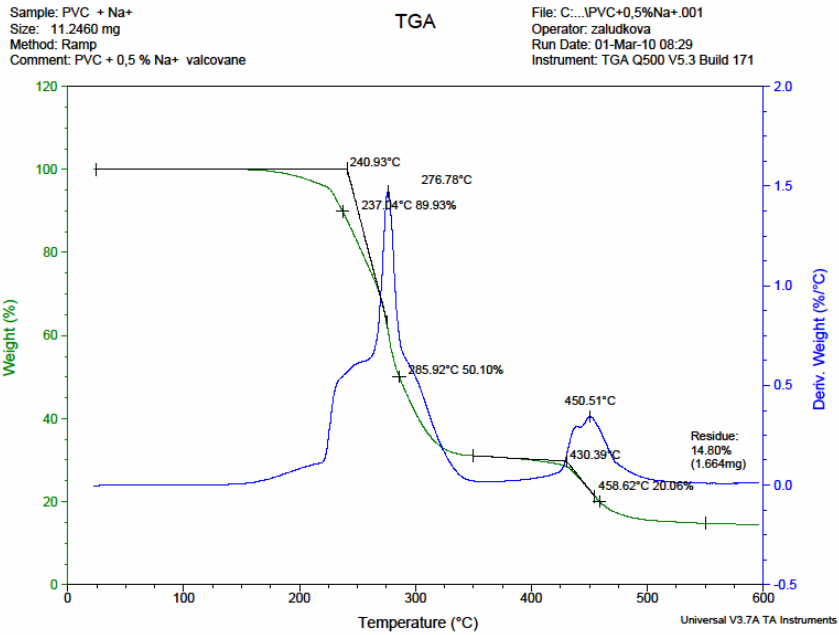
Sample: PVC + 30B
Size: 14.3330 mg
Method: Ramp
Comment: PVC + 20 % 30B valcovane

TGA

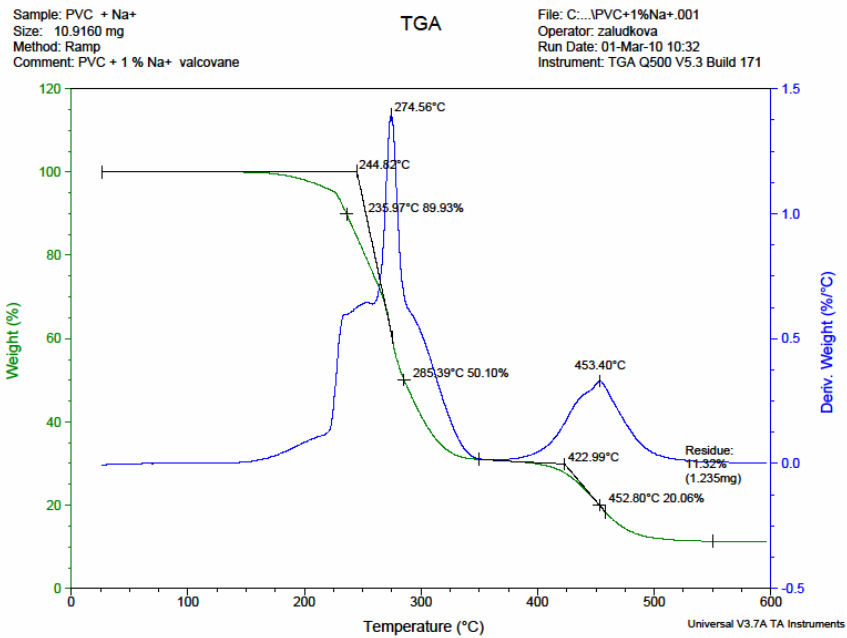
File: C:\...PVC+20%30B.001
Operator: zaludkova
Run Date: 26-Feb-10 12:53
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171



Záznam TGA, válcované 20% PVC / 30B



Záznam TGA, válcované 0,5% PVC / Na+

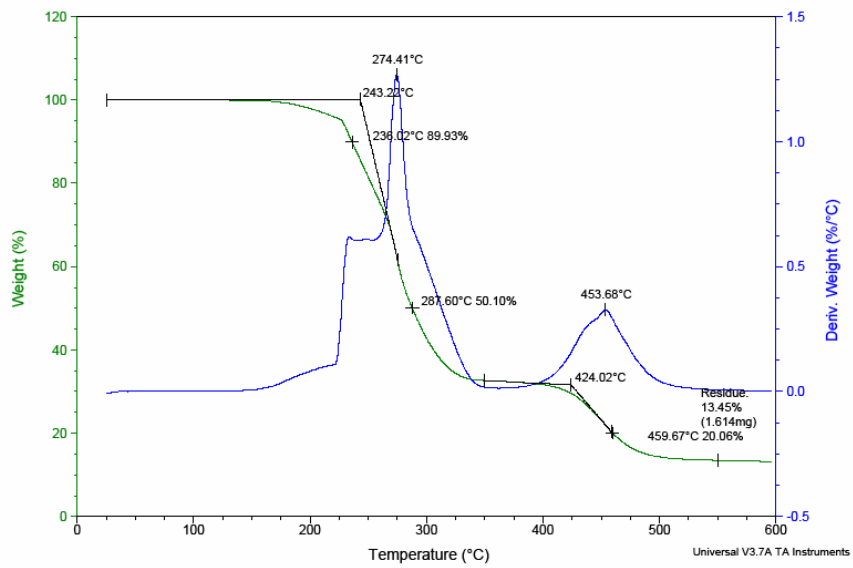


Záznam TGA, válcované 1% PVC / Na+

Sample: PVC + Na+
Size: 11.9970 mg
Method: Ramp
Comment: PVC + 3 % Na+ valcovane

TGA

File: C:\...PVC+3%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 01-Mar-10 12:52
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

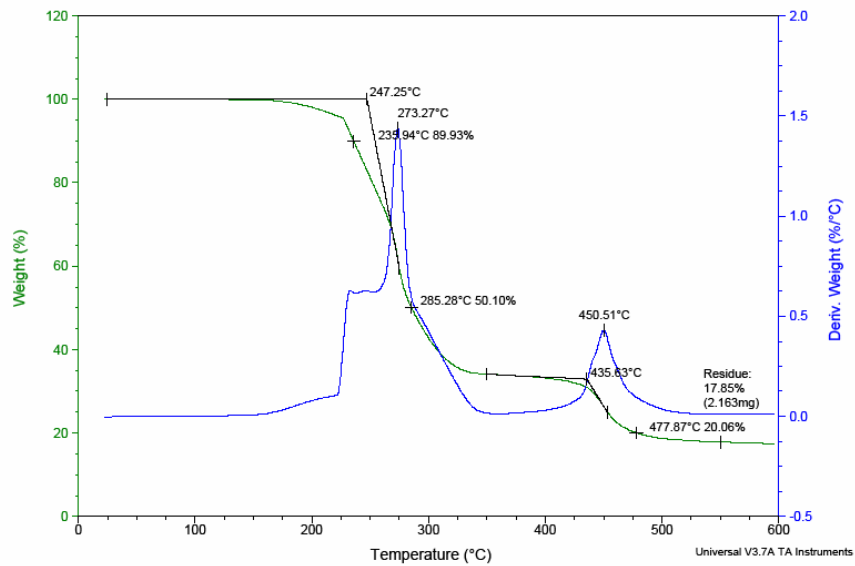


Záznam TGA, válcované 3% PVC / Na+

Sample: PVC + Na+
Size: 12.1200 mg
Method: Ramp
Comment: PVC + 5 % Na+ valcovane

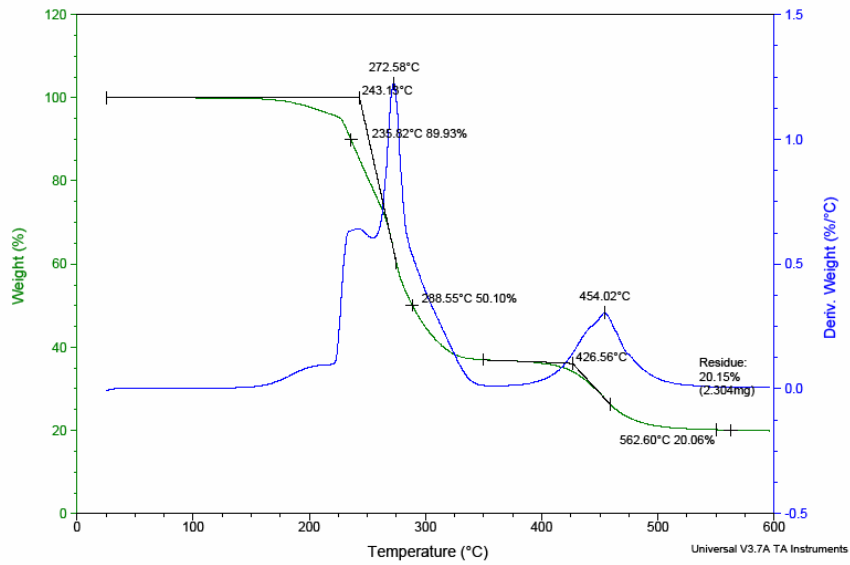
TGA

File: C:\...PVC+5%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 02-Mar-10 08:12
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171



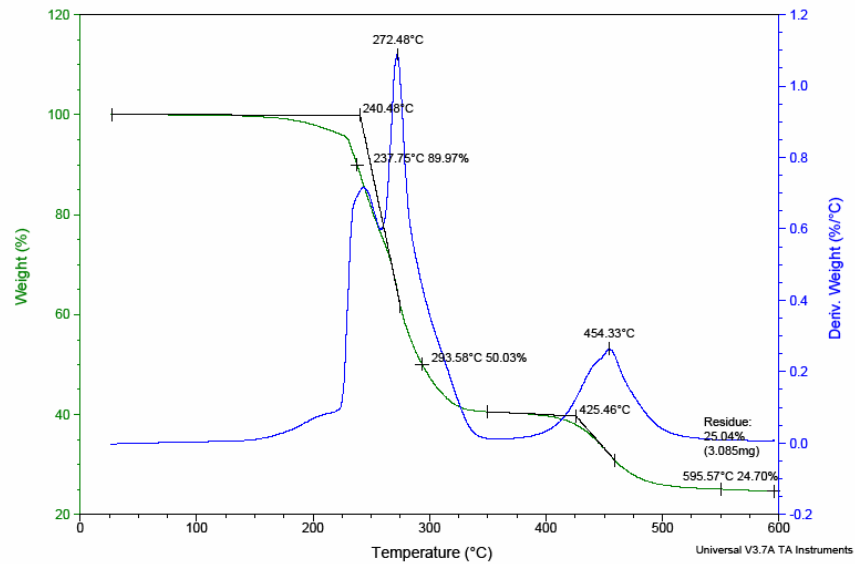
Záznam TGA, válcované 5% PVC / Na+

Sample: PVC + Na+ File: C:\...PVC+10%Na+.001
 Size: 11.4340 mg Operator: zaludkova
 Method: Ramp Run Date: 02-Mar-10 13:18
 Comment: PVC + 10 % Na+ valcovane Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171



Záznam TGA, válcované 10% PVC / Na+

Sample: PVC + Na+ File: C:\...PVC+15%Na+.001
 Size: 12.3210 mg Operator: zaludkova
 Method: Ramp Run Date: 02-Mar-10 10:16
 Comment: PVC + 15 % Na+ valcovane Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

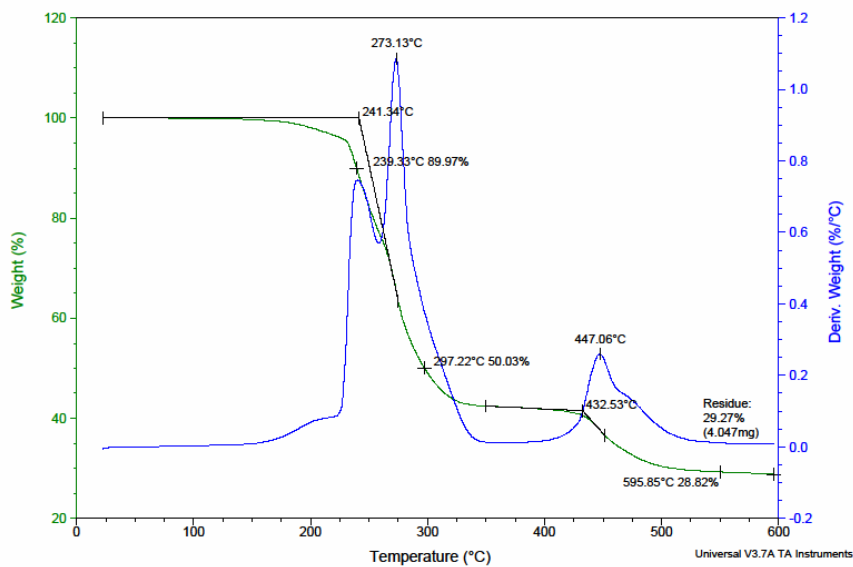


Záznam TGA, válcované 15% PVC / Na+

Sample: PVC + Na+
Size: 13.8270 mg
Method: Ramp
Comment: PVC + 20 % Na+ valcovane

TGA

File: C:\...lvcované Na+PVC+20%Na+valcované
Operator: zaludkova
Run Date: 03-Mar-10 07:16
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

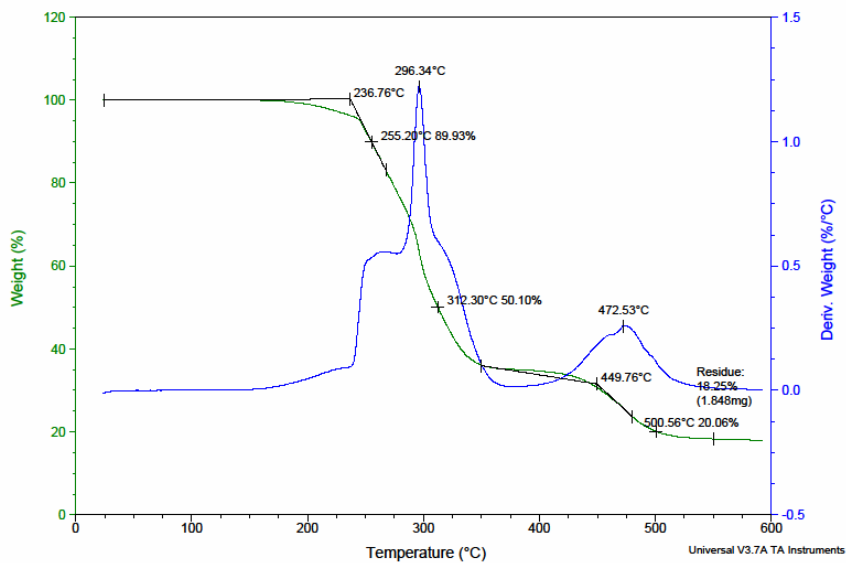


Záznam TGA, valcované 20% PVC / Na+

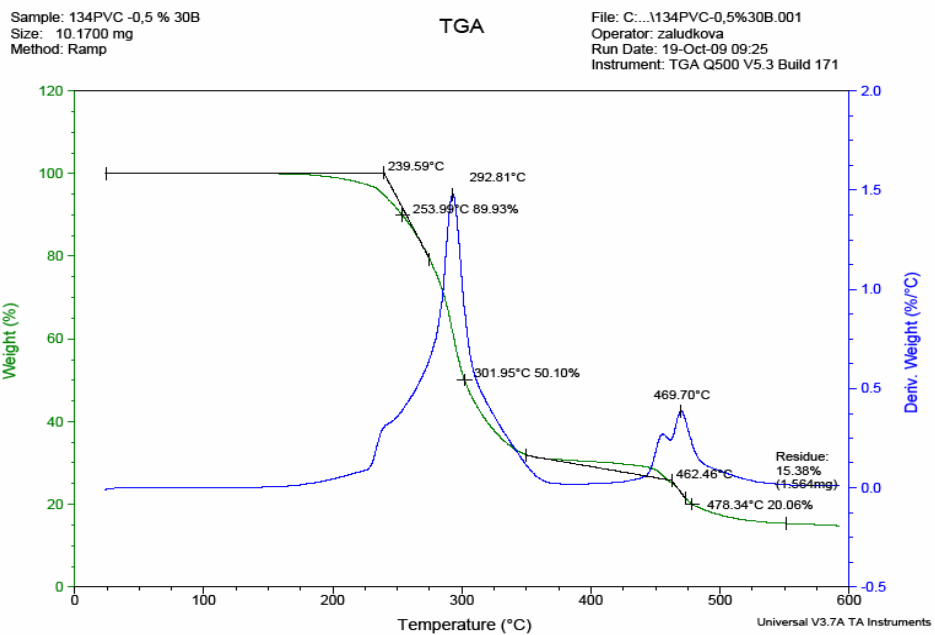
Sample: 119 PVC - pure
Size: 10.1280 mg
Method: Ramp

TGA

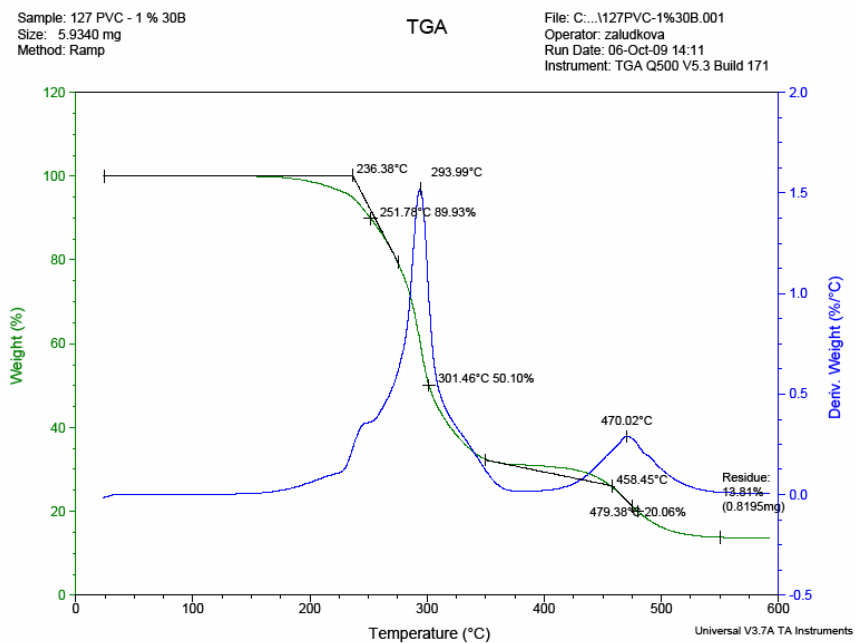
File: C:\...119PVC-pure.001
Operator: zaludkova
Run Date: 06-Oct-09 10:10
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171



Záznam TGA, vytlačované 119 PVC / čisté



Záznam TGA, vytlačované 134 PVC 0,5% / 30B

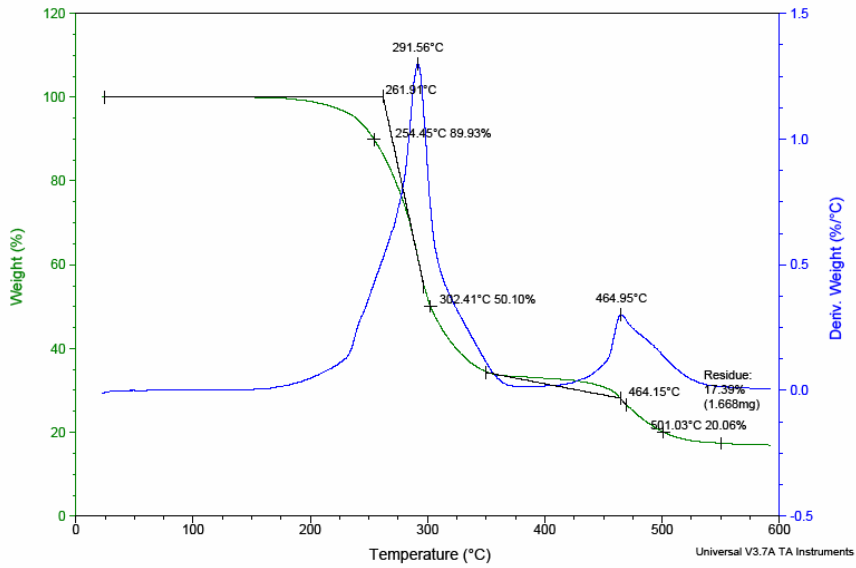


Záznam TGA, vytlačované 127 PVC 1% / 30B

Sample: 128 PVC - 3 % 30B
Size: 9.5950 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...128PVC-3%30B.001
Operator: zaludkova
Run Date: 07-Oct-09 07:49
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

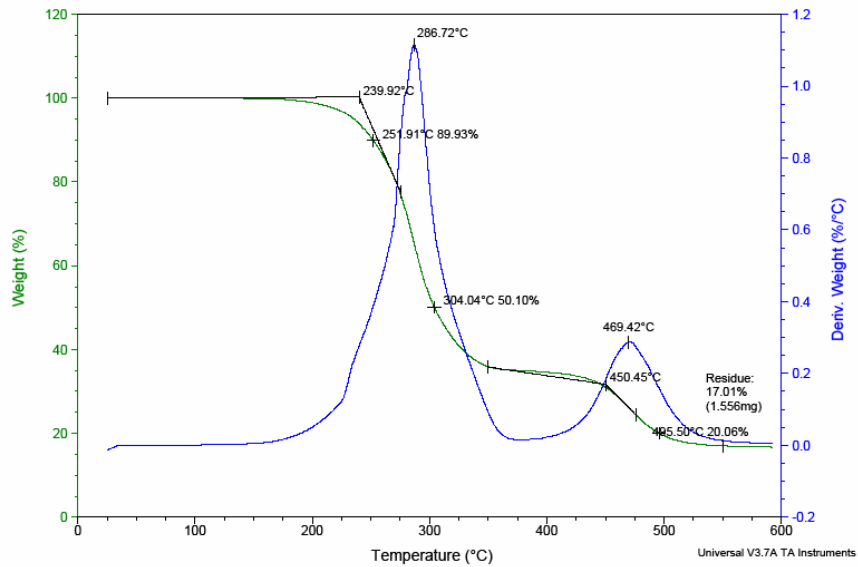


Záznam TGA, vytlačované 128 PVC 3% / 30B

Sample: 37PVC - 5 % 30B
Size: 9.1470 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...37PVC-5%30B.002
Operator: zaludkova
Run Date: 08-Oct-09 13:17
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

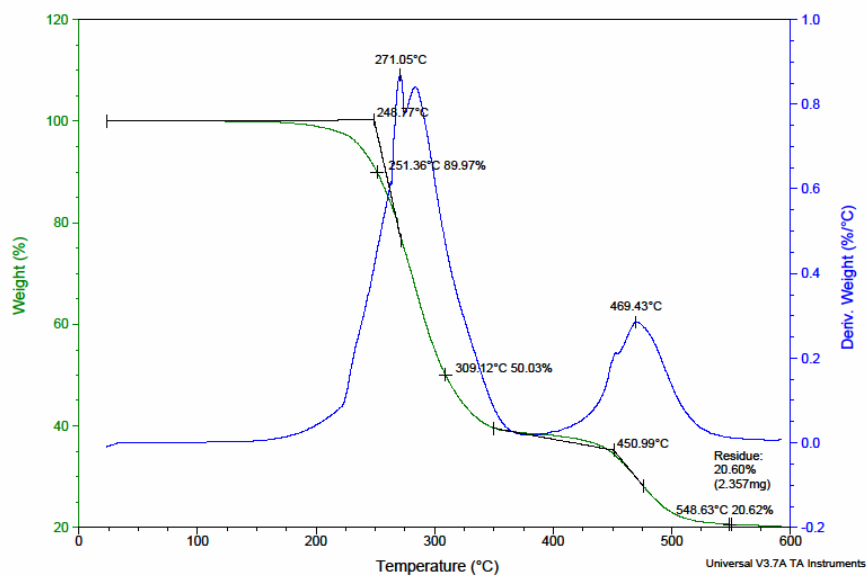


Záznam TGA, vytlačované 37 PVC 5% / 30B

Sample: 39PVC - 10 % 30B
Size: 11.4440 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...139PVC-10%30B.003
Operator: zaludkova
Run Date: 09-Oct-09 13:14
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

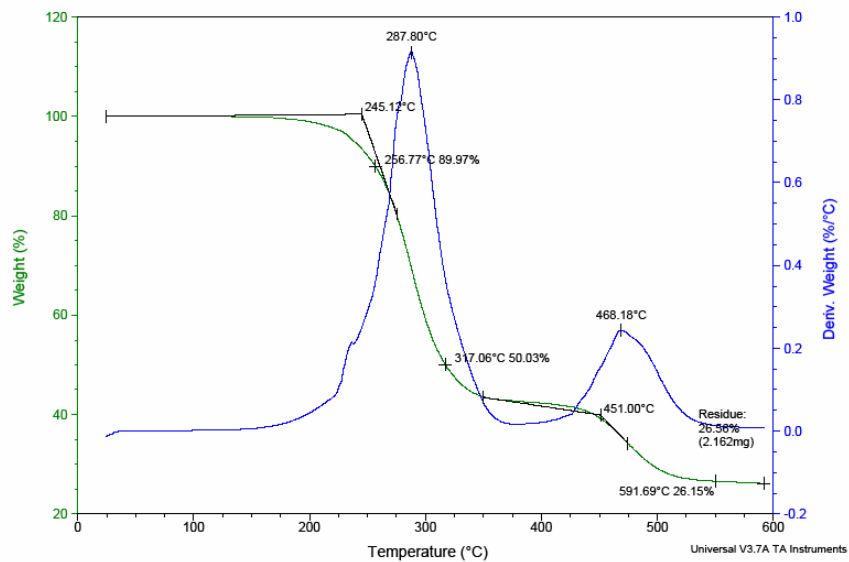


Záznam TGA, vytlačované 39 PVC 10% / 30B

Sample: 129 PVC - 15 % 30B
Size: 8.1410 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...129PVC-15%30B.001
Operator: zaludkova
Run Date: 08-Oct-09 09:08
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

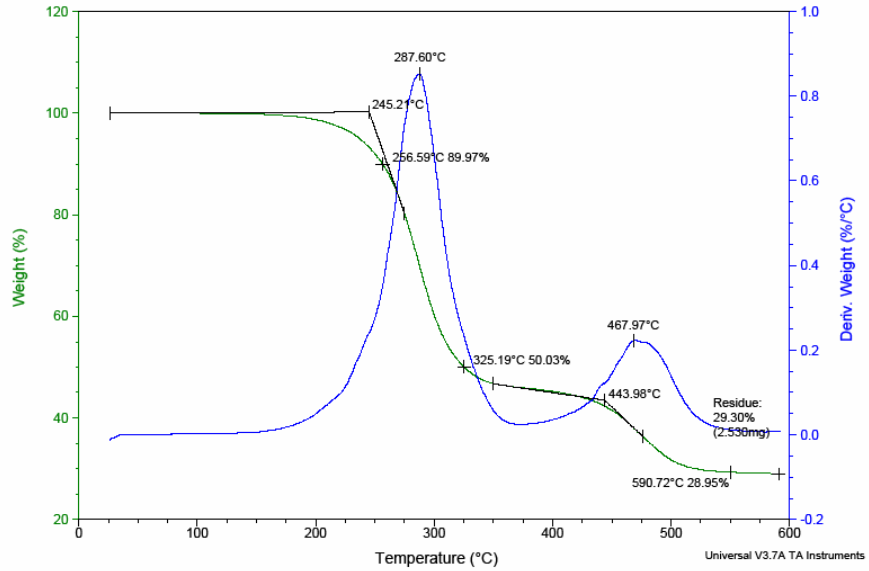


Záznam TGA, vytlačované 129 PVC 15 % / 30B

Sample: 130 PVC - 20 % 30B
Size: 8.6360 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...1130PVC-20%30B.001
Operator: zaludkova
Run Date: 08-Oct-09 10:48
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

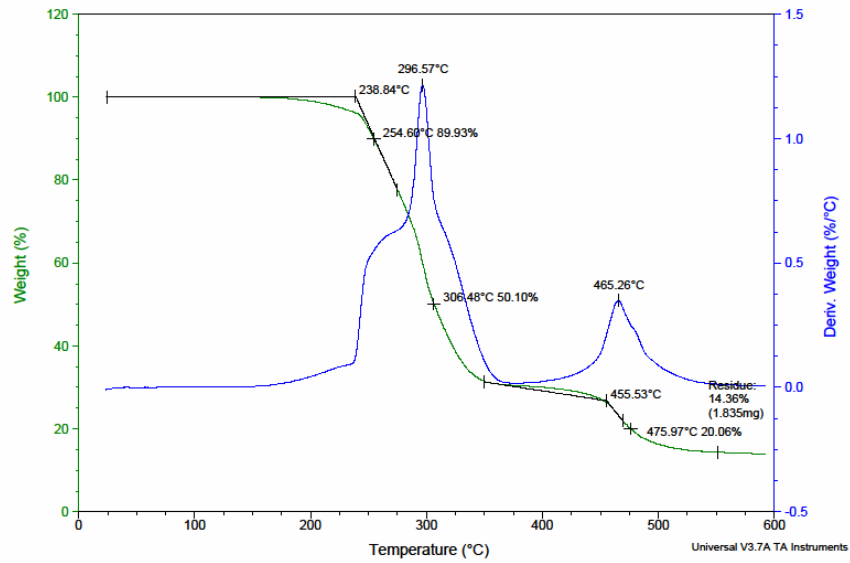


Záznam TGA, vytlačované 130 PVC 20% / 30B

Sample: 135PVC -0,5 % Na+
Size: 12.7800 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...1135PVC-0,5%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 16-Oct-09 08:18
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

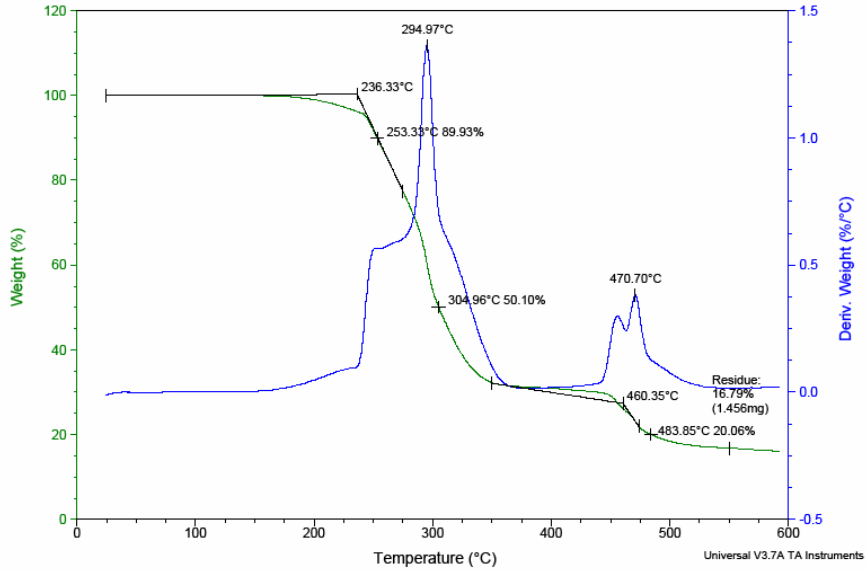


Záznam TGA, vytlačované 135 PVC 0,5% / Na+

Sample: 120PVC - 1 % Na+
Size: 8.6740 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...\120PVC-1%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 12-Oct-09 08:51
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

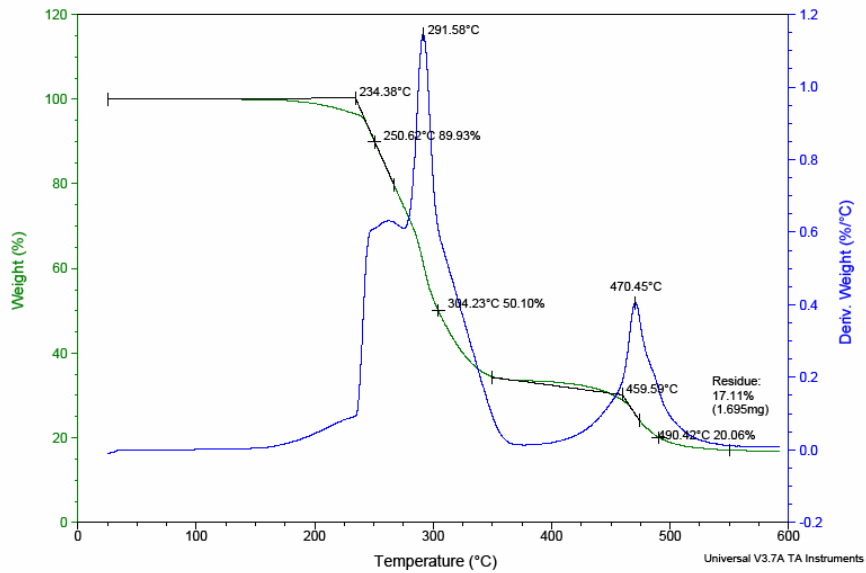


Záznam TGA, vytlačované 135 PVC 1 % / Na+

Sample: 121PVC - 3 % Na+
Size: 9.9060 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...\121PVC-3%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 12-Oct-09 10:44
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

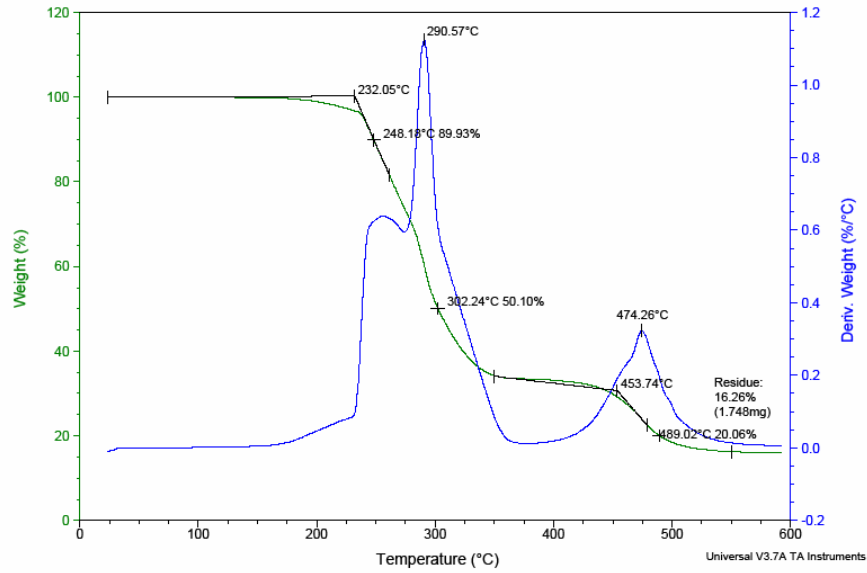


Záznam TGA, vytlačované 121 PVC 3% / Na+

Sample: 44PVC - 5 % Na+
Size: 10.7490 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...M4PVC-5%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 12-Oct-09 13:37
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

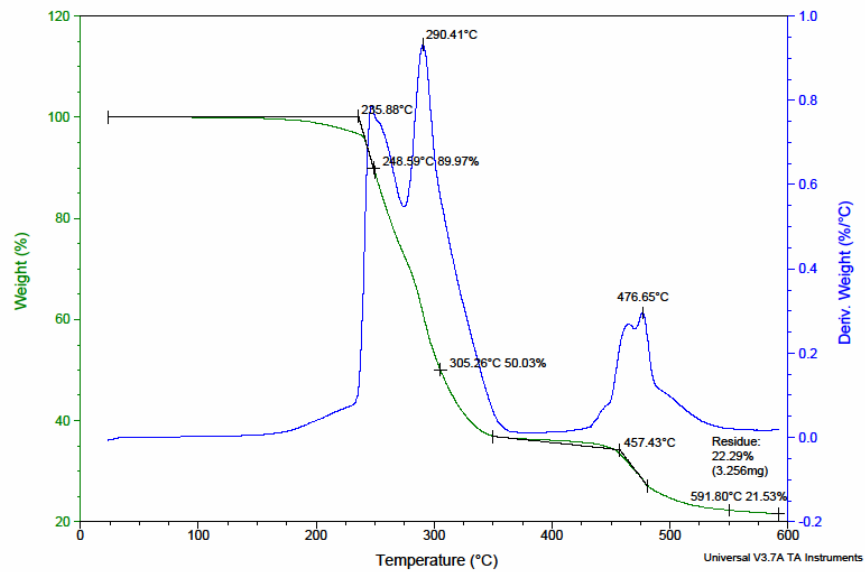


Záznam TGA, vytlačované 44 PVC 5% / Na+

Sample: 45PVC -10 % Na+
Size: 14.6110 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...M45PVC-10%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 13-Oct-09 08:08
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

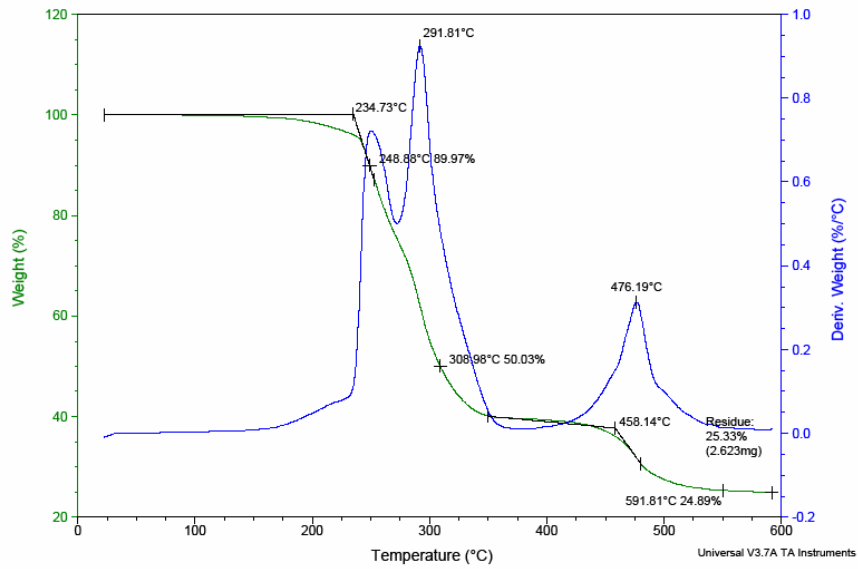


Záznam TGA, vytlačované 121 PVC 10% / Na+

Sample: 122PVC -15 % Na+
Size: 10.3530 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...122PVC-15%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 13-Oct-09 10:19
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

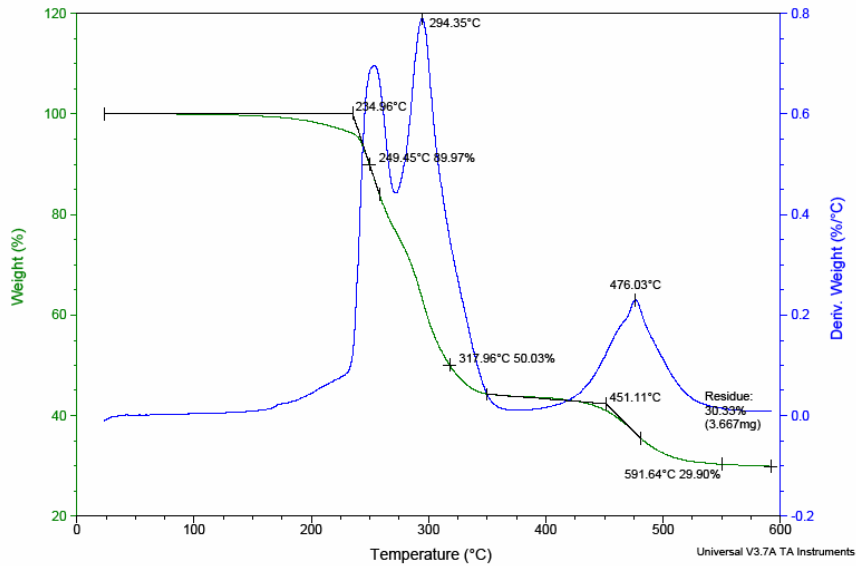


Záznam TGA, vytlačované 122 PVC 15% / Na+

Sample: 123PVC -20 % Na+
Size: 12.0910 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...123PVC-20%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 13-Oct-09 12:25
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

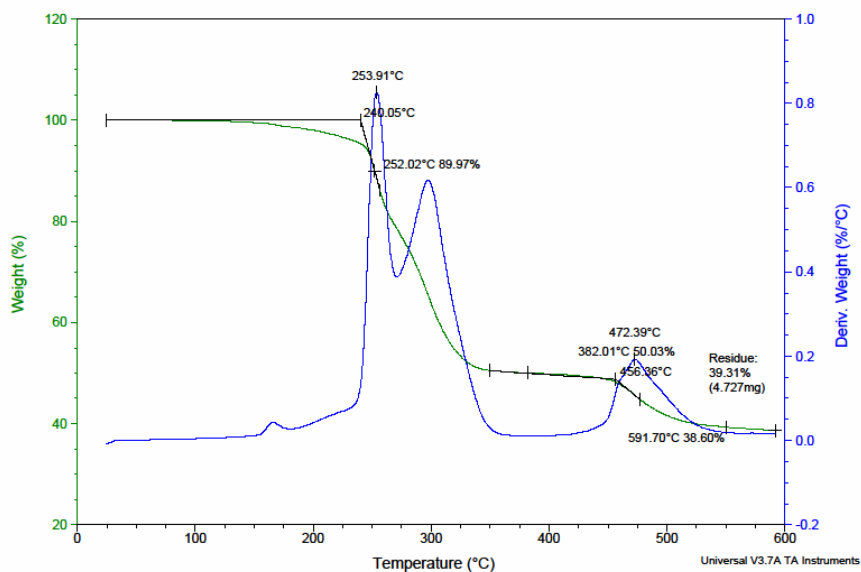


Záznam TGA, vytlačované 123 PVC 20% / Na+

Sample: 124PVC-30 % Na+
Size: 12.0250 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...124PVC-30%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 15-Oct-09 10:14
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171

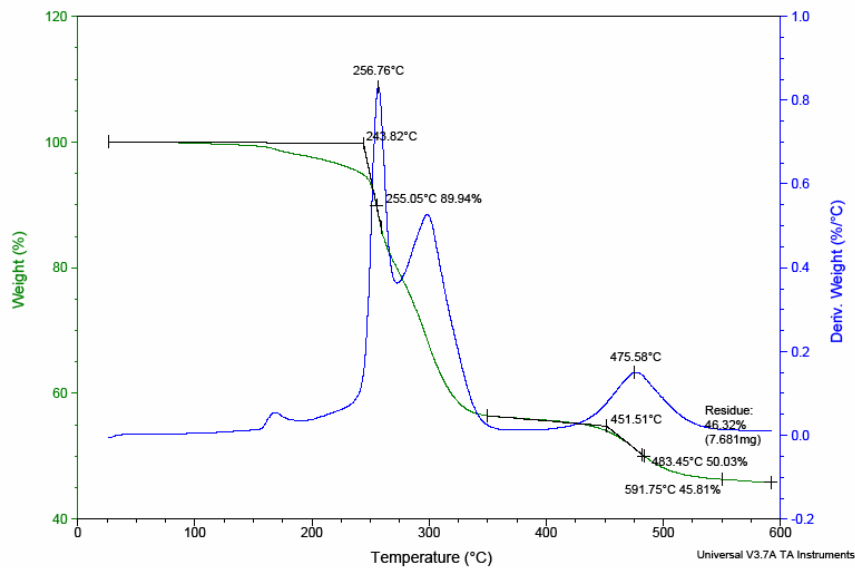


Záznam TGA, vytlačované 124 PVC 30% / Na+

Sample: 125PVC-40 % Na+
Size: 16.5840 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...125PVC-40%Na+.001
Operator: zaludkova
Run Date: 15-Oct-09 13:22
Instrument: TGA Q500 V5.3 Build 171



Záznam TGA, vytlačované 125 PVC 40% / Na+

I Příloha Elektrická vodivost válcovaných vzorků **PVC/COLLIN Na+**

Na+/collin	pure	1%	3%	5%	10%	15%	20%
U(V)	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S}/\text{cm}^{-1})$
0	0	0	0	0	0	0	0
10	$7,50 \cdot 10^{-14}$	$4,05 \cdot 10^{-14}$	$-2,8 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-14}$	$6,70 \cdot 10^{-14}$	$1,73 \cdot 10^{-14}$	$3,58 \cdot 10^{-14}$
20	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$2,72 \cdot 10^{-14}$	$2,64 \cdot 10^{-14}$	$6,85 \cdot 10^{-14}$	$1,07 \cdot 10^{-14}$	$4,35 \cdot 10^{-14}$
30	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$2,32 \cdot 10^{-14}$	$2,42 \cdot 10^{-14}$	$2,85 \cdot 10^{-14}$	$2,60 \cdot 10^{-13}$	$2,16 \cdot 10^{-14}$	$2,73 \cdot 10^{-14}$
40	$3,20 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-14}$	$1,97 \cdot 10^{-14}$	$4,84 \cdot 10^{-14}$	$3,22 \cdot 10^{-13}$	$2,26 \cdot 10^{-14}$	$2,55 \cdot 10^{-14}$
50	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$1,69 \cdot 10^{-14}$	$1,83 \cdot 10^{-14}$	$6,40 \cdot 10^{-14}$	$2,83 \cdot 10^{-13}$	$2,02 \cdot 10^{-14}$	$7,73 \cdot 10^{-14}$
60	$2,78 \cdot 10^{-13}$	$1,53 \cdot 10^{-14}$	$1,51 \cdot 10^{-14}$	$7,02 \cdot 10^{-14}$	$2,57 \cdot 10^{-13}$	$1,82 \cdot 10^{-14}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$
70	$2,62 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$1,36 \cdot 10^{-14}$	$7,72 \cdot 10^{-14}$	$2,35 \cdot 10^{-13}$	$4,02 \cdot 10^{-14}$	$1,14 \cdot 10^{-13}$
80	$2,46 \cdot 10^{-13}$	$1,35 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$6,95 \cdot 10^{-14}$	$2,25 \cdot 10^{-13}$	$4,58 \cdot 10^{-14}$	$9,53 \cdot 10^{-14}$
90	$2,16 \cdot 10^{-13}$	$1,18 \cdot 10^{-14}$	$1,16 \cdot 10^{-14}$	$7,49 \cdot 10^{-14}$	$2,18 \cdot 10^{-13}$	$4,59 \cdot 10^{-14}$	$1,28 \cdot 10^{-13}$
100	$2,20 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-14}$	$1,03 \cdot 10^{-14}$	$8,11 \cdot 10^{-14}$	$2,04 \cdot 10^{-13}$	$7,61 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-13}$

II. Příloha Elektrická vodivost válcovaných vzorků **PVC/COLLIN 30B**

	pure	1%	3%	5%	10%	15%	20%
U(V)	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$
0	0	0	0	0	0	0	0
10	$7,50 \cdot 10^{-14}$	$2,63 \cdot 10^{-13}$	$8,06 \cdot 10^{-15}$	$-2,58 \text{E-}14$	$8,01 \cdot 10^{-13}$	$1,36 \cdot 10^{-12}$	$9,91 \cdot 10^{-13}$
20	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$3,24 \cdot 10^{-13}$	$2,41 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \text{E-}13$	$5,17 \cdot 10^{-13}$	$1,19 \cdot 10^{-12}$	$7,89 \cdot 10^{-13}$
30	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$3,25 \cdot 10^{-13}$	$4,20 \cdot 10^{-13}$	$2,83 \cdot 10^{-13}$	$4,94 \cdot 10^{-13}$	$1,51 \cdot 10^{-13}$	$5,79 \cdot 10^{-13}$
40	$3,20 \cdot 10^{-13}$	$2,81 \cdot 10^{-13}$	$3,15 \cdot 10^{-13}$	$3,30 \cdot 10^{-13}$	$4,50 \cdot 10^{-13}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$7,13 \cdot 10^{-13}$
50	$3,05 \cdot 10^{-13}$	$2,49 \text{E} \cdot 10^{-13}$	$3,02 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$4,64 \cdot 10^{-13}$	$1,59 \cdot 10^{-12}$	$1,01 \cdot 10^{-12}$
60	$2,78 \cdot 10^{-13}$	$2,35 \cdot 10^{-13}$	$2,33 \cdot 10^{-13}$	$1,76 \cdot 10^{-13}$	$6,35 \cdot 10^{-13}$	$1,52 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
70	$2,62 \cdot 10^{-13}$	$2,22 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$	$1,85 \cdot 10^{-13}$	$7,67 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-12}$	$9,55 \cdot 10^{-13}$
80	$4,09 \cdot 10^{-13}$	$2,17 \cdot 10^{-13}$	$1,84 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$7,50 \cdot 10^{-13}$	$1,34 \cdot 10^{-12}$	$8,97 \cdot 10^{-13}$
90	$3,29 \cdot 10^{-13}$	$1,88 \cdot 10^{-13}$	$2,09 \cdot 10^{-13}$	$1,45 \cdot 10^{-13}$	$7,10 \cdot 10^{-13}$	$1,27 \cdot 10^{-12}$	$8,55 \cdot 10^{-13}$
100	$2,20 \cdot 10^{-13}$	$1,95 \cdot 10^{-13}$	$1,95 \cdot 10^{-13}$	$1,46 \cdot 10^{-13}$	$6,59 \cdot 10^{-13}$	$1,21 \cdot 10^{-12}$	$8,01 \cdot 10^{-13}$

III. Příloha Elektrická vodivost vytlačovaných vzorků **PVC/BUSS Na+**

Na+/buss	ref.vzorek	0,50%	1%	3%a	3%
U(V)	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$
0	0	0	0	0	0
10	$2,21 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$6,29 \cdot 10^{-14}$	$6,76 \cdot 10^{-14}$	$6,21 \cdot 10^{-14}$
20	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$4,70 \cdot 10^{-13}$	$2,63 \cdot 10^{-13}$	$3,45 \cdot 10^{-13}$	$2,74 \cdot 10^{-13}$
30	$4,00 \cdot 10^{-13}$	$5,11 \cdot 10^{-13}$	$3,45 \cdot 10^{-13}$	$3,98 \cdot 10^{-13}$	$3,28 \cdot 10^{-13}$
40	$3,70 \cdot 10^{-13}$	$4,86 \cdot 10^{-13}$	$3,33 \cdot 10^{-13}$	$3,27 \cdot 10^{-13}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$
50	$3,53 \cdot 10^{-13}$	$4,35 \cdot 10^{-13}$	$2,79 \cdot 10^{-13}$	$2,95 \cdot 10^{-13}$	$2,78 \cdot 10^{-13}$
60	$3,17 \cdot 10^{-13}$	$3,75 \cdot 10^{-13}$	$2,45 \cdot 10^{-13}$	$2,32 \cdot 10^{-13}$	$1,92 \cdot 10^{-13}$
70	$2,67 \cdot 10^{-13}$	$3,69 \cdot 10^{-13}$	$2,16 \cdot 10^{-13}$	$2,36 \cdot 10^{-13}$	$1,93 \cdot 10^{-13}$
80	$2,48 \cdot 10^{-13}$	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$2,01 \cdot 10^{-13}$	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$1,80 \cdot 10^{-13}$
90	$2,39 \cdot 10^{-13}$	$3,21 \cdot 10^{-13}$	$1,98 \cdot 10^{-13}$	$1,93 \cdot 10^{-13}$	$1,82 \cdot 10^{-13}$
100	$2,34 \cdot 10^{-13}$	$2,86 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$	$2,06 \cdot 10^{-13}$	$1,79 \cdot 10^{-13}$

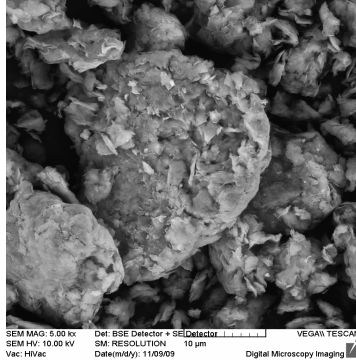
IV. Příloha Elektrická vodivost vytlačovaných vzorků **PVC/BUSS Na+**

Na+	5%	10%	15%	20%	30%	40%
U(V)	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$
0	0	0	0	0	0	0
10	$9,63 \cdot 10^{-14}$	$1,90 \cdot 10^{-13}$	$5,96 \cdot 10^{-14}$	$6,26 \cdot 10^{-14}$	$-1,04 \cdot 10^{-15}$	$5,31 \cdot 10^{-13}$
20	$3,44 \cdot 10^{-13}$	$3,70 \cdot 10^{-13}$	$2,72 \cdot 10^{-13}$	$2,68 \cdot 10^{-13}$	$2,36 \cdot 10^{-14}$	$4,44 \cdot 10^{-13}$
30	$4,11 \cdot 10^{-13}$	$4,24 \cdot 10^{-13}$	$3,92 \cdot 10^{-13}$	$3,34 \cdot 10^{-13}$	$2,27 \cdot 10^{-14}$	$3,56 \cdot 10^{-13}$
40	$3,67 \cdot 10^{-13}$	$4,18 \cdot 10^{-13}$	$3,64 \cdot 10^{-13}$	$3,42 \cdot 10^{-13}$	$4,87 \cdot 10^{-14}$	$3,18 \cdot 10^{-13}$
50	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$3,40 \cdot 10^{-13}$	$2,64 \cdot 10^{-13}$	$2,71 \cdot 10^{-13}$	$6,65 \cdot 10^{-14}$	$3,13 \cdot 10^{-13}$
60	$2,89 \cdot 10^{-13}$	$2,69 \cdot 10^{-13}$	$2,39 \cdot 10^{-13}$	$2,10 \cdot 10^{-13}$	$8,72 \cdot 10^{-14}$	$2,90 \cdot 10^{-13}$
70	$2,55 \cdot 10^{-13}$	$2,59 \cdot 10^{-13}$	$2,19 \cdot 10^{-13}$	$1,97 \cdot 10^{-13}$	$5,62 \cdot 10^{-14}$	$3,36 \cdot 10^{-13}$
80	$2,24 \cdot 10^{-13}$	$2,52 \cdot 10^{-13}$	$2,15 \cdot 10^{-13}$	$1,85 \cdot 10^{-13}$	$7,02 \cdot 10^{-14}$	$5,42 \cdot 10^{-13}$
90	$2,26 \cdot 10^{-13}$	$2,32 \cdot 10^{-13}$	$2,11 \cdot 10^{-13}$	$1,78 \cdot 10^{-13}$	$7,50 \cdot 10^{-14}$	$6,57 \cdot 10^{-13}$
100	$2,21 \cdot 10^{-13}$	$2,47 \cdot 10^{-13}$	$2,07 \cdot 10^{-13}$	$1,77 \cdot 10^{-13}$	$8,48 \cdot 10^{-14}$	$6,21 \cdot 10^{-13}$

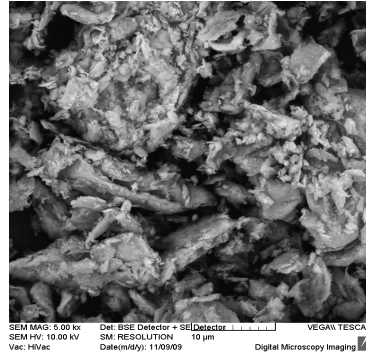
V Příloha Elektrická vodivost vytlačovaných vzorků **PVC/BUSS 30B**

30B/buss	ref.	0,50%	1%	3a%	3%	5%	10%	15%	20%
U(V)	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$	$\sigma(\text{S/cm}^{-1})$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	$2,21 \cdot 10^{-13}$	$2,49 \cdot 10^{-13}$	$8,77 \cdot 10^{-13}$	$6,27 \cdot 10^{-14}$	$3,97 \cdot 10^{-13}$	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$1,69 \cdot 10^{-12}$
20	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$5,28 \cdot 10^{-13}$	$6,27 \cdot 10^{-13}$	$3,21 \cdot 10^{-13}$	$4,26 \cdot 10^{-13}$	$3,45 \cdot 10^{-13}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	$2,14 \cdot 10^{-12}$
30	$4,00 \cdot 10^{-13}$	$4,98 \cdot 10^{-13}$	$5,26 \cdot 10^{-13}$	$2,84 \cdot 10^{-13}$	$3,26 \cdot 10^{-13}$	$3,79 \cdot 10^{-13}$	$4,94 \cdot 10^{-13}$	$1,37 \cdot 10^{-12}$	$2,69 \cdot 10^{-12}$
40	$3,70 \cdot 10^{-13}$	$3,95 \cdot 10^{-13}$	$5,49 \cdot 10^{-13}$	$1,79 \cdot 10^{-13}$	$3,14 \cdot 10^{-13}$	$1,66 \cdot 10^{-13}$	$4,07 \cdot 10^{-13}$	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$2,46 \cdot 10^{-12}$
50	$3,53 \cdot 10^{-13}$	$3,68 \cdot 10^{-13}$	$6,35 \cdot 10^{-13}$	$1,59 \cdot 10^{-13}$	$2,96 \cdot 10^{-13}$	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$5,02 \cdot 10^{-13}$	$1,46 \cdot 10^{-12}$	$2,11 \cdot 10^{-12}$
60	$3,17 \cdot 10^{-13}$	$3,91 \cdot 10^{-13}$	$7,00 \cdot 10^{-13}$	$1,51 \cdot 10^{-13}$	$3,24 \cdot 10^{-13}$	$1,28 \cdot 10^{-13}$	$7,09 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-12}$	$2,02 \cdot 10^{-12}$
70	$2,67 \cdot 10^{-13}$	$4,84 \cdot 10^{-13}$	$6,57 \cdot 10^{-13}$	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$3,72 \cdot 10^{-13}$	$1,24 \cdot 10^{-13}$	$6,80 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-12}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$
80	$2,48 \cdot 10^{-13}$	$5,05 \cdot 10^{-13}$	$6,38 \cdot 10^{-13}$	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$3,75 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-13}$	$6,83 \cdot 10^{-13}$	$1,21 \cdot 10^{-12}$	$1,79 \cdot 10^{-12}$
90	$2,39 \cdot 10^{-13}$	$4,87 \cdot 10^{-13}$	$6,28 \cdot 10^{-13}$	$1,34 \cdot 10^{-13}$	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$1,20 \cdot 10^{-13}$	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$1,14 \cdot 10^{-12}$	$1,64 \cdot 10^{-12}$
100	$2,34 \cdot 10^{-13}$	$4,73 \cdot 10^{-13}$	$5,97 \cdot 10^{-13}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$	$3,60 \cdot 10^{-13}$	$1,14 \cdot 10^{-13}$	$5,87 \cdot 10^{-13}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$	$1,63 \cdot 10^{-12}$

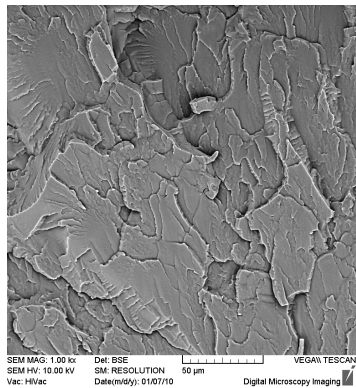
VI. Příloha mikroskopie



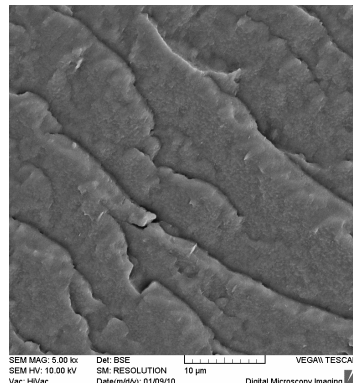
Mikroskopie vzorku plniva cloisite 30B



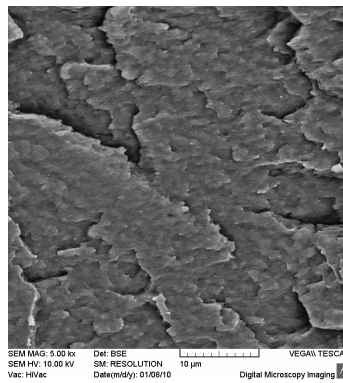
Mikroskopie vzorku plniva cloisite cloisite Na+



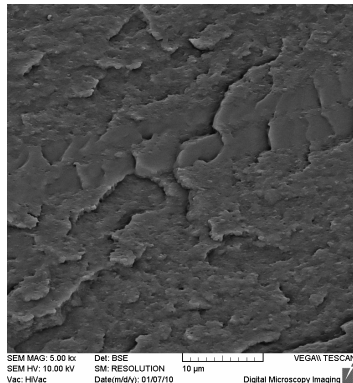
Mikroskopie vzorku buss PVC 0/čistý



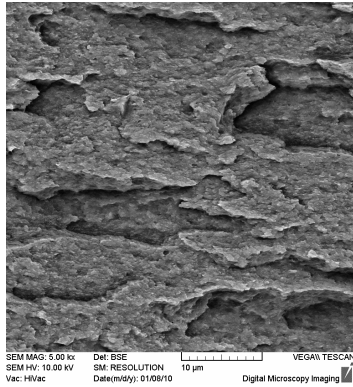
Mikroskopie vzorku buss PVC 1% 30B



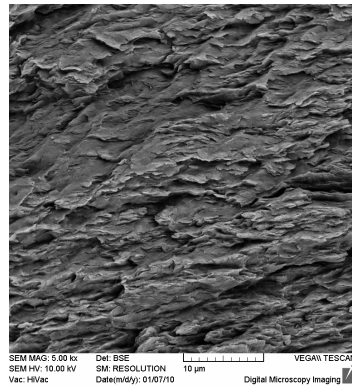
mikroskopie vzorku buss PVC 5% 30B



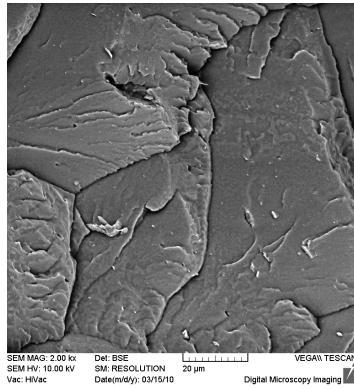
mikroskopie vzorku buss PVC 3% 30B



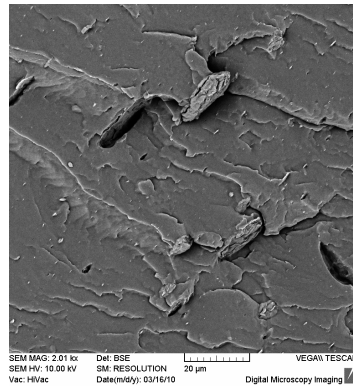
mikroskopie vzorku buss PVC 10% 30B



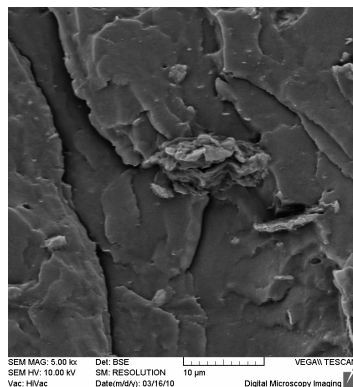
mikroskopie vzorku buss PVC 20% 30B



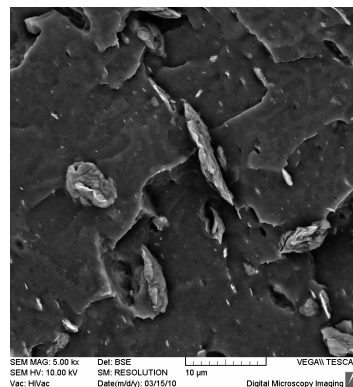
mikroskopie vzorku buss PVC 1% Na+



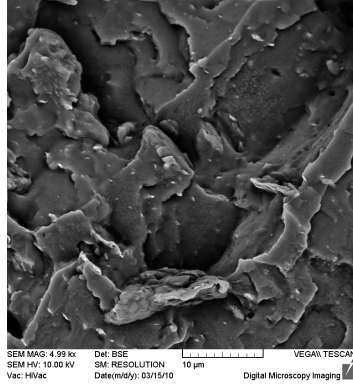
mikroskopie vzorku buss PVC 3% Na+



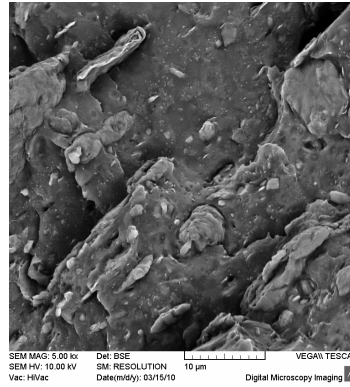
mikroskopie vzorku buss PVC 5% Na+



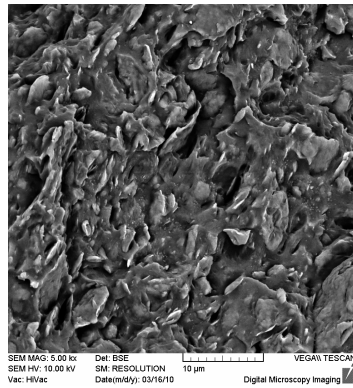
mikroskopie vzorku buss PVC 10%



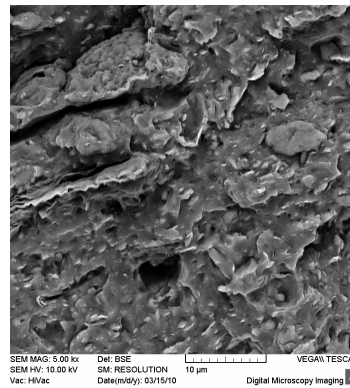
mikroskopie vzorku buss PVC 15% Na+



mikroskopie vzorku buss PVC 20% Na+



mikroskopie vzorku buss PVC 30% Na+



mikroskopie vzorku buss PVC 40% Na+