

Efekt uhličitanu vápenatého na tepelné vlastnosti PVC

Bc. Lucie Strojilová

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. Lucie STROJILOVÁ**

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

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Efekt uhličitanu vápenatého na tepelné vlastnosti PVC**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na využití uhličitanu vápenatého ve směsi PVC, zejména vliv na tepelné vlastnosti**
- 2. Připravte PVC kompozity s různým obsahem uhličitanu vápenatého a sledujte vliv koncentrace plnění na tepelné vlastnosti PVC směsi**
- 3. Diskutujte a porovnejte vlastnosti připravených PVC vzorků**



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Wilkes, C. E., Summers, J. W. et al., PVC Handbook, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2005, ISBN: 1569903794, 723 s.
2. Wypych, G., PVC Degradation & Stabilization, ChemTec Publishing, 2008, Electronic ISBN 978-1-60119-645-3, p. 521.
3. Murphy, J., Additives for Plastics Handbook, 2nd Edition, Elsevier, 2001, Electronic ISBN 978-0-08049-861-4, p. 515.
4. Zhu, S., Zhang, Y., Zhang, C., Effect of CaCO₃/LiCO₃ on the HCl generation of PVC during combustion, Polymer Testing 22, 2003, p. 539 -- 543
5. Hu, L., Dong, P., Zheng, G., Preparation of active CaCO₃ nanoparticles and mechanical properties of the composite materials, Materials Letters, 2009, v. 63, p. 373 -- 375

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jitka Zýková

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

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, 20. května 2010


.....

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 vzdělávacího 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 přihlídně k vyšší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Hlavním cílem diplomové práce je studování vlivu různých druhů uhličitanů vápenatých (CaCO_3) na tepelnou stabilitu PVC směsi. Nadále byl také sledován vliv účinku koncentrace jednotlivých typů CaCO_3 na vlastnosti PVC. Pro přípravu kompozitních vzorků byl použit suspenzní PVC (Neralit 601) jako polymerní matrice a dále byly použity 3 typy uhličitanu vápenatého (Socal 312 V, Omya EXH 1 SP, RH 1954) jako plnivo, které se lišily především velikostí částic a povrchovou úpravou. Kompozitní vzorky byly připraveny válčováním na dvouválci a následným lisováním. Zhotovené kompozitní materiály byly testovány nejen zkouškou tepelné degradace, ale i tahovými zkouškami. U degradovaných vzorků byl také studován stupeň degradace spektrofotometrickým měřením.

Klíčová slova:

polymerní kompozity, polyvinylchlorid, uhličitan vápenatý, tepelná stabilita

ABSTRACT

The main aim of the Master's thesis is studying of influence of the different types of calcium carbonate (CaCO_3) on the PVC compounds thermal stability. In addition, the effect of these CaCO_3 concentrations on PVC properties was investigated. The suspension type of PVC (Neralit 601) as polymer matrix and three kinds of CaCO_3 (Socal 312 V, Omya EXH 1 SP, RH 1954) as fillers, which were different by particle size and surface modification, for the preparation of the composite samples were applied. The composite samples were prepared using the laboratory double roll mill and then the specimens were moulded in the hand press. Further, the disposed composite materials were examined by thermal degradation and tension tests. Consequently, the degraded samples were put to the test of degradation degree using spectrophotometric method.

Keywords:

Polymeric composites, polyvinylchloride, calcium carbonate, thermal stability

Poděkování

Tímto bych chtěla velmi poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Jitce Zýkové za odborné vedení, cenné rady, ochotu, vstřícnost a pomoc při měření experimentální části.

Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se podíleli na realizaci experimentální části této práce a mé nejbližší rodině, která mi byla oporou při realizaci diplomové práce.

OBSAH

ÚVOD.....	10
TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1 POLYVINYLCHLORID	13
1.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI PVC.....	13
1.2 DRUHY PVC A JEJICH VYUŽITÍ	15
1.3 TEPelnÉ CHOvÁNÍ PVC.....	15
1.3.1 Tepelné vlastnosti.....	15
1.3.2 Tepelná degradace PVC	16
2 PLNIVA.....	21
2.1 UHLIČITAN VÁPENATÝ – CaCO ₃	22
2.1.1 Složení a struktura.....	22
2.1.2 Výroba a druhy	25
2.1.3 Vlastnosti a použití.....	28
2.2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	29
2.3 NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	30
2.4 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	31
3 POLYVINYLCHLORID – UHLIČITAN VÁPENATÝ.....	32
3.1 VLASTNOSTI KOMPOZITU PVC/CaCO ₃	32
3.1.1 Tepelná stabilita kompozitu PVC/CaCO ₃	32
PRAKTICKÁ ČÁST	38
4 CÍLE PRÁCE	39
5 POUŽITÉ MATERIÁLY	40
5.1 SLOŽENÍ PVC SMĚSI.....	40
5.1.1 Polymer PVC NERALIT typ 601.....	40
5.1.2 Mazivo LOXOIL G 70S.....	41
5.1.3 Plnivo HARK T 95.....	41
5.2 PLNIVA	42
5.2.1 Plnivo SOCAL 312 V	42
5.2.2 Plnivo OMYA EXH 1 SP	42
5.2.3 Plnivo 1954 RH.....	42
6 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ PVC/CaCO₃.....	44
6.1 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA DVOUVÁLCI.....	45
6.2 PŘÍPRAVA LISOVANÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	46
7 METODY STANOVENÍ	49
7.1 RENTGENOGRAFICKÉ MĚŘENÍ (RTG)	49
7.1.1 Výsledky a diskuze.....	50

7.2	TEPELNÁ DEGRADACE	53
7.2.1	Diskuze.....	54
7.3	SPEKTROFOTOMETRICKÁ MĚŘENÍ	56
7.3.1	Výsledky a diskuze naměřených hodnot transmitance.....	58
7.3.2	Výsledky a diskuze naměřených hodnot absorpance	64
7.4	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	72
7.4.1	Výsledky a diskuze.....	75
ZÁVĚR		84
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		87
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		92
SEZNAM OBRÁZKŮ		93
SEZNAM TABULEK.....		96
SEZNAM ROVNIC		97

ÚVOD

Polyvinylchlorid (PVC) je velmi významný, komerční termoplast. Jeho výroba a vlastnosti jsou neustále zdokonalovány, aby zabezpečovaly náročné požadavky spotřebitelů. Široké využití PVC v mnoha specifických aplikacích vyžaduje zlepšení mnoha vlastností. Výrobci mají tedy při produkci PVC snahu o dosažení snazší zpracovatelnosti, zvýšení tepelné stability, a také minimalizování negativních vlivů na životní prostředí i zdraví člověka. Jedna z oblastí výroby PVC se zaměřuje na vývoj kompozitních materiálů obsahující minerální plniva. Uhličitan vápenatý (CaCO_3) patří mezi nejvíce využívaný typ plniva pro PVC a představuje přibližně 80 % aplikace pro PVC. Zejména pro nízkou cenu a dostupnost zmíněného plniva je přidáváno do PVC za účelem nejen snížení ceny finálního polymerního výrobku, ale i zlepšení např. mechanických, tepelných a optických vlastností. Důležitými charakteristikami při výběru vhodného plniva do polymerní matrice jsou následující parametry: způsob vzniku, čistota, bělost, distribuce částic, měrný povrch a povrchová úprava [1, 2].

V současné době je kladena stále větší pozornost vlivu nanoplňiv na vlastnosti polymerních systémů, jelikož tyto nanoplňiva plní hned několik funkcí ve směsi PVC. Jako zpracovatelské přísady mohou zlepšovat tokové chování taveniny polymeru oproti běžným plnivům. Plniva o rozměrech desítek nanometrů poskytují při míchání v polymeru mnohem lepší dispergaci částic a tím i lepší homogennost kompozitní směsi. Dalším funkčním efektem nanoplňiva v polymerní matrici PVC je zlepšení mechanických vlastností, konkrétně odolnost při nárazu a pevnosti v tahu a to i při velmi nízké koncentraci v porovnání s konvenčními plnivými. Xiao-Lin Xie a kol. [3] udává, že pouhým přidáním např. 3 hm. % nanoplňiva CaCO_3 dochází ke zlepšení Youngova modulu na maximální hodnotu 1,35 GPa a pevnosti při nárazu až o cca 32 % v porovnání s neplněným PVC. Významný vliv mají nanoplňiva i při tepelném namáhání polymeru. Zvyšují jeho tepelnou stabilitu a odolnost proti degradaci působením tepla, světla i povětrnostním vlivům [1, 3].

Kompozity PVC/ CaCO_3 patří bezesporu k zajímavým materiálům a nacházejí široké uplatnění v mnoha zpracovatelských oblastech plastikářského průmyslu. Využívají se při výrobě tlakového potrubí pro vodu a plyn, stavebních či okenních profilů, různých vstřikovaných dílců, vytlačovaných vodičů, kabelů, podlahovin, fólií či pro výrobu tuhých pěn [1, 4].

Cílem této práce je příprava kompozitních materiálů PVC/CaCO₃ a zároveň sledování vlivu uhličitanu vápenatého především na tepelné a mechanické vlastnosti tohoto kompozitu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

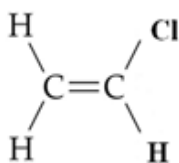
1 POLYVINYLCHLORID

Polyvinylchlorid (PVC) je jeden z nejstarších a nejpoužívanějších polymerních materiálů. Je to synteticky vyráběný polymer, patřící do skupiny termoplastů. Byl objeven V. Regnaultem v roce 1835, který poprvé připravil jeho monomer vinylchlorid [5]. S větším úspěchem se však začal využívat až v první polovině 20. století, zejména po druhé světové válce. Dnes je po polyolefinech druhým nejpoužívanějším polymerním materiálem na světě. Je významný svými příznivými vlastnostmi a především snadnou zpracovatelností mnoha technologickými postupy – lisováním, vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním, přetlačováním, zvlákňováním, tvarováním, ale také odléváním, máčením a natíráním. V poslední době však stále sílící ekologická hnutí vyvolala obavy z vlivu PVC na životní prostředí a lidské zdraví [5, 6].

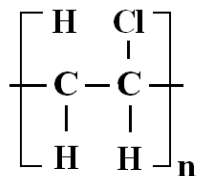
1.1 Struktura a vlastnosti PVC

Základní stavební jednotkou PVC je monomer vinylchlorid (Obr. 1). Je to bezbarvý, karcinogenní plyn [7]. Nejdůležitější vlastností je jeho schopnost polymerovat. Při této reakci se za určitých podmínek jednotlivé mery vinylchloridu (zbytky monomeru) mnohonásobně slučují a vytvářejí polymerní řetězec (Obr. 2) [5].

Vinylchlorid podléhá polymeraci radikálovým anebo aniontovým mechanismem. V průmyslu se však používá radikálový mechanismus a podle způsobu provedení se PVC vyrábí nejčastěji suspenzní, emulzní nebo blokovou polymerací. Dříve se využívala i roztoková polymerace, která však byla pro průmyslovou výrobu velmi náročná a nákladná. Pro speciální aplikace PVC, zejména pro potravinářský průmysl, se používá mikrosuspenzní polymerace [1, 7].



Obr. 1. Vzorec monomeru - vinylchloridu [8]



Obr. 2. Vzorec polyvinylchloridu [9]

Řetězce polyvinylchloridu jsou lineární a jen mírně rozvětvené. Ve většině případů má amorfni strukturu. Obsahuje velmi malý podíl krystalické fáze (3 – 10 %) [6].

Střední molekulová hmotnost \bar{M} má hodnotu v rozmezí 30 000 až 150 000. V praxi se často udává K hodnota, která je lineárně závislá právě na viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti. Tvrdé PVC má hodnotu $K = 55$ až 65 , pro měkčené PVC se udává hodnota $K = 70$ až 80 . Teplota skelného přechodu T_g je přibližně 85 °C [5, 6].

PVC ve své struktuře obsahuje téměř 55,5 % chlóru. Atomy chlóru značně přispívají ke snížení hořlavosti a působí samozhášivě. Jsou polární a v řetězci PVC vázány pevnou kovalentní vazbou. Jsou téměř nepohyblivé a proto má PVC dobré izolační vlastnosti.

Polarita vyvolaná chlórem způsobuje nerozpustnost PVC v nepolárních rozpouštědlech (benzín, olej) [5]. Naopak rozpouští se v polárních rozpouštědlech jako je aceton, cyklohexanon, tetrahydrofuran, aromatické a chlorované uhlovodíky [6, 10].

Uspořádání atomů chlóru na řetězci je v poloze 1, 3; jež ovlivňuje nepravidelnost struktury PVC. Ta způsobuje vysokou viskozitu taveniny a tepelnou nestálost polymeru při teplotě zpracování. Polyvinylchlorid ($140 - 180$ °C) se delším zahříváním zbarvuje do hněda a odštěpuje se HCl a tím se zhoršují mechanické vlastnosti produktu [5]. Lepší zpracovatelnost je dosažena přidáním různých aditiv jako jsou stabilizátory, maziva, změkčovadla, ale také barviva, pigmenty, plniva, antioxidanty, UV absorbéry a kostabilizátory, které tvoří společně s polymerem směs. Složení polymerních směsí se může značně lišit dle požadavků finálního výrobku [11]. PVC vyniká svou odolností vůči vodě, kyselinám i zásadám, nízkou permeabilitou vodních par, kyslíku i mnoha těkavých organických sloučenin [6].

PVC je poměrně stabilní polymer, má vysokou tvrdost, odolnost proti oděru a dobrou mechanickou pevnost. Pro tyto vlastnosti je využíván hlavně ve stavebnictví a přes 50 % jeho výroby se uplatňuje právě v tomto sektoru [12].

1.2 Druhy PVC a jejich využití

Mezi nejznámější průmyslově vyráběné druhy polyvinylchloridu patří tvrdý a měkčený PVC. Tvrdý typ PVC se používá především jako náhrada kovů pro výrobu trubek, tvarovek, desek, obkladů, tyčí, profilů, ale také nádob, lahví a fólií o tloušťce 0,08 – 0,6 mm. Uplatňuje se hlavně ve stavebnictví, nábytkářství, chemickém průmyslu a u mnoho technických dílců. Měkčený PVC musí obsahovat změkčovadla a čím je vyšší podíl změkčovadel, tím stoupá elasticita výrobku. Má velmi široké uplatnění. Vyrábí se z něj fólie, podlahoviny, desky, hadice, roury, lékařské pomůcky, izolace vodičů, kabely, ale také široké spektrum spotřebního zboží, jako kelímky, misky, hračky či sportovní náčiní. Významný podíl vyrobeného PVC se zpracovává ve formě past. Využívají se při výrobě rukavic, holínek, koženky, ubrusů, tapet nebo jako plastisoly pro ochranné nátěry v automobilovém průmyslu. Nalezneme i jiné druhy, které se uplatňují v mnoha technických aplikacích, jako je lehčený a houževnatý typ PVC [5, 6, 10].

1.3 Tepelné chování PVC

1.3.1 Tepelné vlastnosti

Polyvinylchlorid se řadí do skupiny termoplastů, jejichž vlastnosti výrazně ovlivňuje teplota. Vlivem rostoucí teploty přechází do plastického stavu taveniny, ve kterém se dá snadno tvářet pomocí různých technologických zařízení na požadovaný tvar. S klesající teplotou se jeho tvar fixuje a jeho vlastnosti se tedy značně mění. Z hlediska výroby a zpracování je důležité dobře znát tepelné chování polymerních materiálů [5].

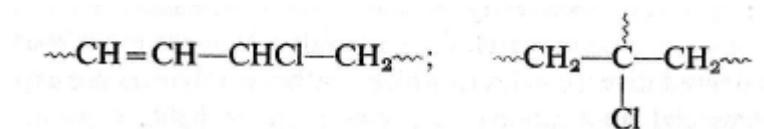
PVC při teplotě skelného přechodu $T_g = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, začíná měknout, proto se mohou výrobky z PVC používat maximálně do $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Je to dáno nepravidelnou strukturou polymeru, která nemůže krystalovat. Uspořádání řetězců je náhodné ve formě vzájemně propletených klu-

bek, a proto mezimolekulární síly nejsou maximální. Při vyšší teplotě nad T_g se snižují mechanické vlastnosti polymeru především pevnost a tažnost. Nastává pohyb celých segmentů řetězce a při zatížení se polymer chová pružně a houževnatě [5, 13].

Naopak s klesající teplotou pod T_g klesá i prodloužení materiálu a zmenšuje se pevnost PVC. V této oblasti se segmenty řetězců nepohybují. Tepelný pohyb se uskutečňuje vibrací, rotací a oscilací atomů. Kolem teploty 20 °C je neměkčený PVC tvrdý, křehký a snadno praská [5, 13].

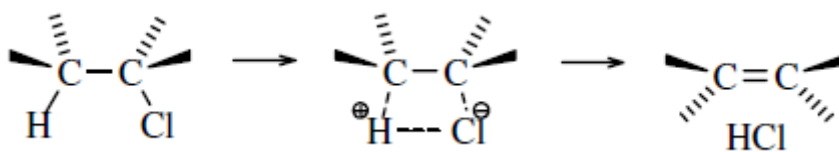
1.3.2 Tepelná degradace PVC

Během tepelného namáhání PVC dochází již v krátkém čase k významným chemickým změnám polymeru. Při technologickém procesu se tyto nežádoucí změny objevují již při poměrně nízkých teplotách (nad 100 °C) [11]. Hlavní příčinou nestability jsou vnitřní nenasyčené struktury v řetězci a také nepravidelná rozvětvená struktura obsahující terciální (labilní) atom chlóru (Obr. 3) [14]. Původ vzniku dvojné vazby je předpokládán náhodným odštěpením molekuly HCl již při polymeraci mezi řetězcem a volným radikálem [11]:



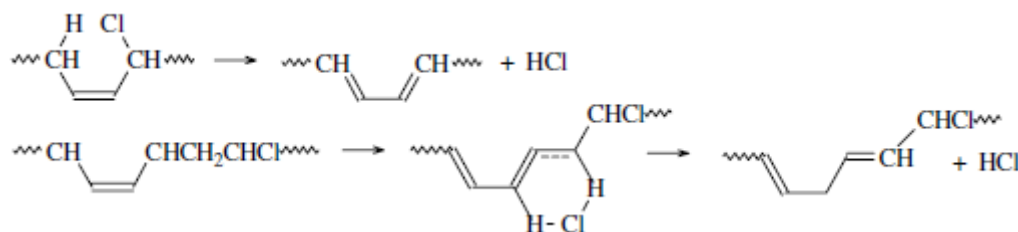
Obr. 3. Nepravidelnost ve struktuře PVC, obsahující terciální chlór [14]

Tyto nepravidelnosti a odchylky od ideální struktury hlava – pata, se považují za iniciační místa degradačních reakcí. Především při teplotách od 100 až do 200 °C je převládající reakcí dehydrochlorace. Její průběh je znázorněn na Obr. 4, kde alylovou aktivací atomu chlóru se uvolňuje molekula HCl a vznikne dvojná vazba [11].



Obr. 4. Mechanismus dehydrochlorace iniciované terciálním chlórem [15]

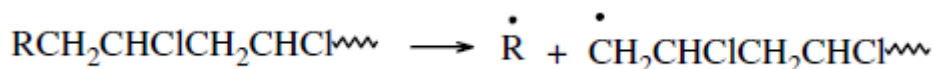
Uvolněná molekula HCl aktivuje další odštěpení molekuly HCl, a dále reakce probíhá tzv. zipovým mechanismem. Jeho princip je znázorněn na Obr. 5. Výsledkem je konjugovaný systém dvojných vazeb v polymerním řetězci. Vizuálně se tato chemická změna ve struktuře PVC projevuje změnou barvy od žluté přes oranžovou, červenou, hnědou až po černou [14].



Obr. 5. Mechanismus vzniku polyenových sekvencí [15]

Mezi další možné nepravidelnosti ve struktuře polymeru a jiné aspekty, které ovlivňují stabilitu PVC patří:

- a) **zbytky z polymerace** - jako jsou zůstatky iniciátorů, monomerů, polymeračních přísad (např. suspenzní nebo emulzní činidlo) [15]. Je třeba uvést, že při přípravě polymeru PVC dochází k intenzivní demonomeraci a tím se sníží množství monomeru v produktu zpravidla pod 10 ppm [8]. Stejně tak i koncentrace iniciátorů je při přípravě PVC snadno kontrolovatelná a jejich vliv téměř zanedbatelný. I přesto, je objeven jejich negativní vliv na rychlost dehydrochlorace. V následující rovnici (Obr. 6) je uveden mechanismus, kde iniciátor (např. peroxodihličitan) zůstane navázaný na konci řetězce. Radikál se stává pohyblivý a může rychle oddělit vodík a tím se vytvoří makroradikál a tak dochází ke vzrůstání dehydrochlorační rychlosti [15].

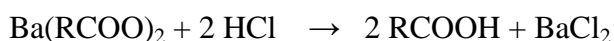


Obr. 6. Radikálový způsob štěpení makromolekulárního řetězce [15]

- b) **nenасыcené koncové skupiny** - vytvořené během terminace polymerace disproporcionací nebo během přenosu monomeru [14, 15].

- c) **oxidační struktury** - vznikající buď při polymeraci, zpracování či skladování polymeru. Především jsou to karbonylové skupiny konjugované s dvojnými vazbami, jež jsou považovány také za iniciační místa dehydrochlorace. Reakcí karbonylové skupiny s pravidelnou polymerní jednotkou $\{CH_2-CHCl\}_n$ dochází k odštěpování HCl a výsledkem je produkt, jehož dvojná vazba začne dehydrochloraci řetězce. Znovu obnovená karbonylová skupina pak iniciační proces opakuje [11].
- d) **kovové deriváty** - tedy především chloridy kovů, které jsou produktem reakce tepelných stabilizátorů s HCl.

Následující schéma znázorňuje mechanismus působení tepelného stabilizátorů. Jsou to sloučeniny obsahující kovové soli karboxylových kyselin (např. kyseliny stearová nebo olejová) jež zabezpečují dlouhodobou tepelnou stabilitu PVC. Obsahují kovy jako barium, zinek či vápník a mají dvojí účinek. Jednak neutralizují uvolňující se kyselinu chlorovodíkovou, jak je popsáno následující rovnicí Obr. 7 [11].



Obr. 7. Neutralizace HCl působením barnaté soli karboxylové kyseliny [11]

Další jejich význam spočívá v odstraňování labilních chloridů, vznikajících při degradaci jak znázorňuje rovnice Obr. 8 [11]

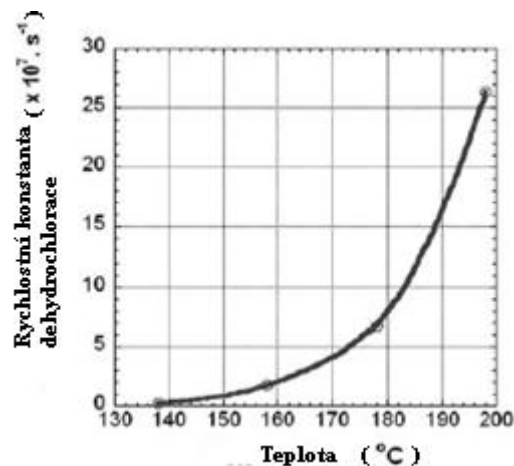


Obr. 8. Odstranění labilních chloridů v PVC, reakcí s kadmátovou solí kyseliny karboxylové[11]

Z rovnice na Obr. 7 vidíme, že reakcí s HCl vzniká zbytek mastné kyseliny a zmiňovaný chlorid barnatý, které zůstávají přítomny v materiálu a tak mohou ovlivňovat jeho stabilitu [15].

- e) **nečistoty** - které mohou být zavedeny do polymeru společně s přísadami, jako plnivem, změkčovadlem nebo rozpouštědlem. Ovšem žádné zdroje neidentifikují jejich složení ani vliv na tepelnou stabilitu PVC [15].

f) **teplota** - je zřejmě nejdůležitější parametr tepelné degradace. Významně ovlivňuje změny v chemickém složení polymeru a jak je patrné z grafu na Obr. 9, zvyšuje rychlost dehydrochlorace v PVC. Tady se projevuje zranitelnost PVC materiálu v aplikacích, které vyžadují zvýšenou teplotu během zpracování [15].



Obr. 9. Závislost rychlostní konstanty vzniku HCl na teplotě [15]

Jak bylo uvedeno výše, navenek se tepelná degradace projevuje zbarvením PVC do žluta, oranžova až hněda. Což je způsobeno díky vzniklému konjugovanému systému dvojných vazeb[16].

Degradovaný polymer se chová:

- nestabilně při různé teplotě
- dochází ke ztrátě jeho hmotnosti
- dochází k zuhelnatění při vysoké teplotě
- mění se optické, mechanické a elektrické vlastnosti
- zvyšuje se jeho molekulová hmotnost v důsledku vytvoření dvojných vazeb [14, 15]

Tepelná degradace je samozřejmě při zpracování PVC nežádoucí jev. Nízká tepelná stabilita, ale i špatné tokové vlastnosti taveniny polymeru, vedou k odlišnostem při zpracování PVC např. ve srovnání s PE, PP. K čistému polymeru se musejí přidávat

příspěvky, jako jsou stabilizátory, maziva, změkčovadla a plniva, které s ním tvoří směs. Její složení může být rozličné, především podle požadavků na výrobu a vlastnosti daného produktu. Stabilizátory jsou pomocné látky zabráňující vzniku nevratných změn ve struktuře, způsobených vlivem tepla a světla. Jsou to různé organocínicí sloučeniny, kovové soli karboxylových kyselin či dusíkaté sloučeniny, které mohou působit jako akceptory HCl, antioxidanty, absorbéry UV záření. Souhrnně se tyto látky nazývají také jako antidegradanty [1, 6, 17].

Při zpracování tvrdého PVC se přidávají maziva, což jsou látky zabráňující nalepování částic polymeru na kovové plochy stroje a vzniku frikčního tepla mezi zrny polymeru. Jsou to např. vosky, amidy vyšších mastných kyselin nebo epoxidované parafíny. Změkčovadla významně ovlivňují vlastnosti a zpracovatelnost především u měkčeného PVC. Snižují křehkost a zvyšují průtažnost. Patří sem např. sloučeniny kyseliny ftalátové či estery kyseliny olejové [1, 6]. Svůj nezastupitelný význam mezi aditivy pro PVC mají plniva. Jsou to látky, které se prvotně přidávají kvůli snížení ceny polymerního výrobku. Jejich další význam spočívá i ve zlepšení tepelných a mechanických vlastností polymerního materiálu. Jako plnivo se používají např. kaolin, vápenec, saze, piliny, sláma, dřevní moučka, uhlíková či skleněná vlákna [11, 18].

2 PLNIVA

Plniva jsou přísady, kterými se upravují především mechanické vlastnosti polymerního materiálu. Přidáním plniva do polymeru se získá kompozitní materiál, který je levnější a přitom si zachovává stejné či poskytuje ještě lepší vlastnosti, než má samotný dražší polymerní materiál. Plniva rozlišujeme podle původu na anorganická a organická a podle výskytu na přírodní a syntetické [11].

Z hlediska účelu a účinku v polymerním materiálu se plniva označují buď jako neaktivní nebo aktivní. První skupina plniv se využívá především z ekonomických důvodů, snižují cenu základního materiálu, respektive částečně nahrazují množství dražšího polymeru. Oproti tomu použitím aktivního plniva můžeme záměrně upravovat a ovlivňovat specifické vlastnosti materiálu (např. zlepšovat izolační vlastnosti, povrchový vzhled, tepelné a optické vlastnosti, tokové vlastnosti taveniny či mechanické vlastnosti jako tuhost výrobku) [1, 5, 11, 19].

Při výběru plniv pro aplikace v konkrétních polymerech, je třeba mít na zřeteli jeho chemické složení, fyzikální vlastnosti, velikost částic a jeho množství.

Obecně by ideální plnivo mělo splňovat tyto aspekty:

- zlepšovat požadované vlastnosti polymeru,
- neabsorbovat vlhkost,
- být bez zápachu,
- neobsahovat nečistoty,
- dostupnost a nízkou cenou,
- chemickou i tepelnou stabilitu,
- nehořlavost,
- dobrou dispergovatelnost a nízkou rozpustnost ve vodě a organických rozpouštědlech [1, 11].

V oblasti zpracování PVC se nejčastěji využívají plniva, která se dle původu dělí na:

1. Anorganická (minerální) plniva:

Částicová - uhličitan vápenatý, kaolin, mastek, slída, síran barnatý, křemičitan vápenatý, síran vápenatý, kovy, písek, saze.

Vláknitá – skelná vlákna, hliníková vlákna

2. Organická (přírodní) plniva:

Částicová – dřevní moučka, dřevěný a usňový prach

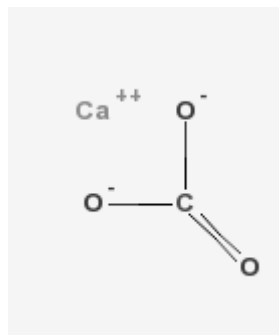
Vláknitá – uhlíková vlákna, textilní vlákna a stříže, vlákna ze zemědělských plodin [1].

2.1 Uhličitan Vápenatý – CaCO_3

Uhličitan vápenatý je bílá krystalická látka, nerozpustná ve vodě. Má velmi široké využití ve stavebnictví, zemědělství, farmaceutickém i potravinářském průmyslu, v zemědělství a především jako plnivo při výrobě polymerů [20].

2.1.1 Složení a struktura

Uhličitan vápenatý je složen (Obr. 10) ze tří elementů specifických vlastností, vyskytující se u všech organických i anorganických materiálů na naší planetě: uhlík, kyslík a vápník [20].



Obr. 10. Chemický strukturální vzorec CaCO_3 [21]

Uhličitan vápenatý, jehož vzorec je na Obr. 10, se pro své charakteristické vlastnosti, jako je dobrá dispergovatelnost, nízká absorpce změkčovadel, vysoká chemická čistota, snadná dostupnost a nízká cena, řadí mezi nejpoužívanější prášková plniva [11].

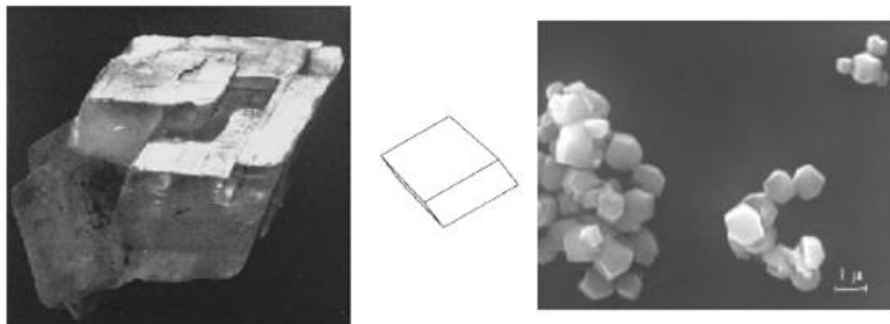
Uhličitan vápenatý se nejběžněji nachází v usazeninách, které jsou tvořeny z odumřelých skeletů organismů žijících v mořích. Tyto naplaveniny během dlouhého procesu vytvořily sedimentární horninu – vápenec, který obsahuje až 95 % CaCO_3 . Přírodní uhličitan vápenatý obsahuje průměrně 98,5 až 99,5 hm. % CaCO_3 , do 0,5 hm. % MgCO_3 , do 0,2 hm. % Fe_2O_3 a koloidní aluminosilikát do 1 hm. % [22].

Uhličitan vápenatý má několik polymorfních modifikací. V přírodě se vyskytuje převážně jako dva minerály – kalcit a aragonit. Jejich struktura je znázorněna na Obr. 11 a 12.

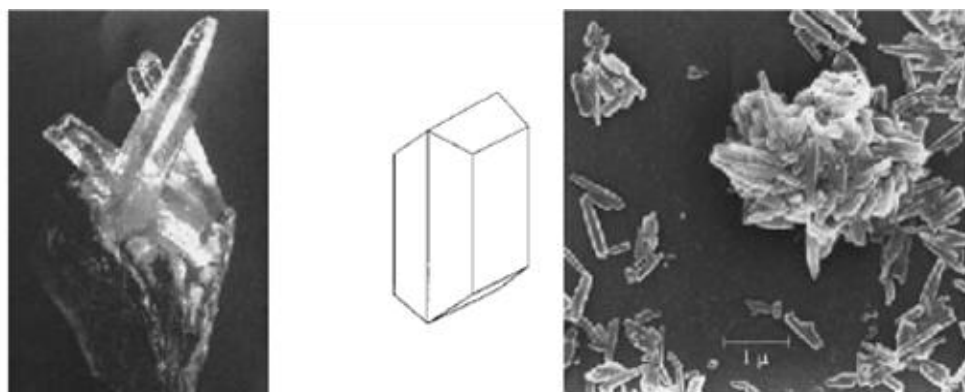
Kalcit – klencový, vzniká obvykle jako usazenina organického původu.

Aragonit – kosodélníkový, vylučuje se z roztoků za vyšších teplot (vřídlovec) [23]

Mezi další minerály, které obsahují uhličitan vápenatý, patří křída, dolomit, vápenec, mramor a travertin.



Obr. 11. Minerál kalcit – klencová krystalická struktura [22]

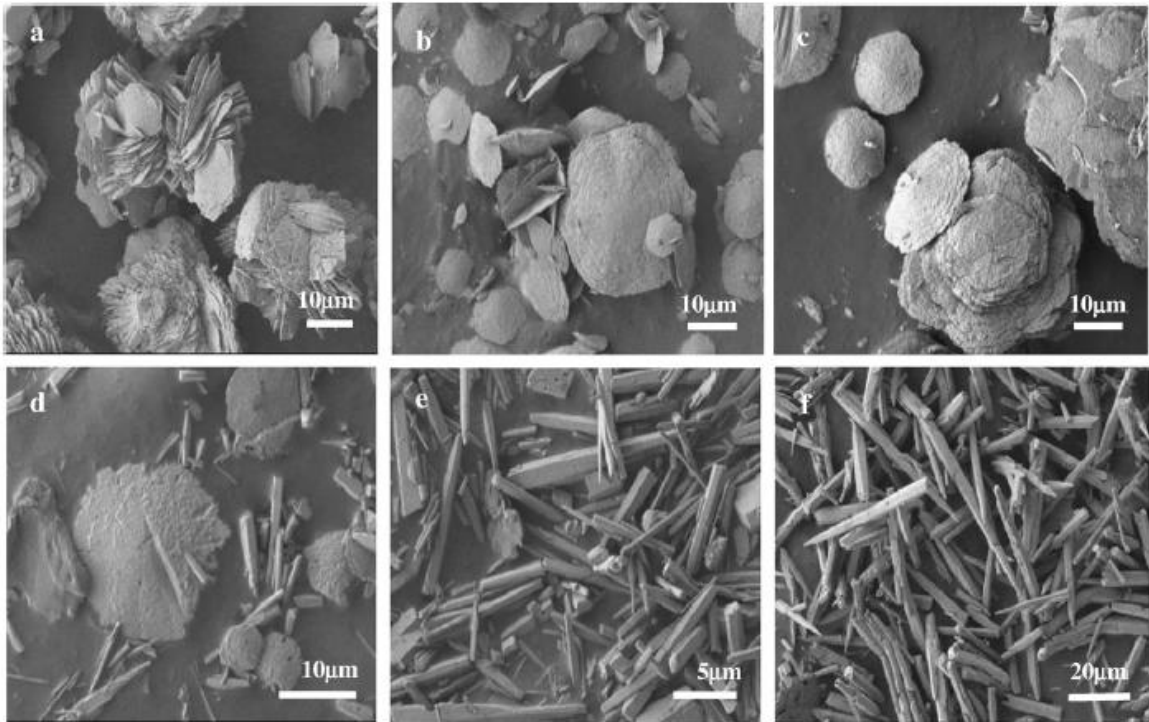


Obr. 12. Minerál aragonit – kosodélníková krystalická struktura [22]

Uhličitan vápenatý se také připravuje synteticky, kdy vzniká další krystalická struktura zvaná – *vaterit*, což je metastabilní hexagonální modifikace krystalizující za normální teploty a atmosférického tlaku nebo v přítomnosti síranů. Může mít i biogenní původ (v lasturách některých měkkýšů) [22, 24].

Krystalická struktura a různá velikost částic uhličitanu vápenatého, které jsou závislé především na podmínkách v průběhu vytváření a následného formování, značně ovlivňují vlastnosti finálního produktu [22].

J. Chen a L. Xiang [25] zjistili, že struktura a morfologie produktů uhličitanu vápenatého může být elegantně řízena regulováním reakční teploty. Použili jednoduchý postup jak syntetizovat CaCO_3 , a to dvojitým vstřikováním CaCl_2 a NH_4HCO_3 bez jakýchkoliv přísad. Připravili roztok 70 ml 0,125 – 0,25 mol/l CaCl_2 a roztok 70 ml 0,125 – 0,25 mol/l NH_4HCO_3 a současně je vstříkovali do 60 ml destilované vody. Připravený roztok míchali rychlostí 450 otáček/min při teplotě 30 – 80 °C. Vzniklý produkt byl filtrován, propláchnut destilovanou vodou a sušen při 105 °C 12 hodin. Morfologii a mikrostrukturu vzorků prozkoumali na elektronovém mikroskopu s vysokým rozlišením a také rentgenovou difrakcí (XRD). Na Obr. 13 jsou zobrazeny jednotlivé vzorky a jejich struktura v závislosti na teplotě. Lamelární agregáty houbového tvaru s průměrem 20 – 35 μm byly vytvořeny při teplotě 30 °C (a), destičkové produkty s průměrem 10 – 20 μm se tvořily při 40 – 50 °C (b, c), při teplotě 60 °C se objevují tyčinkovité produkty a se zvyšující se teplotou jejich množství přibývalo (d, e). Jednotlivé tyčinkovité agregáty dosahovaly při teplotě 80 °C průměru 1,0 – 5,0 μm a délky 15 – 40 μm (f).



Obr. 13. Vliv teploty na morfologii CaCO_3 [25]

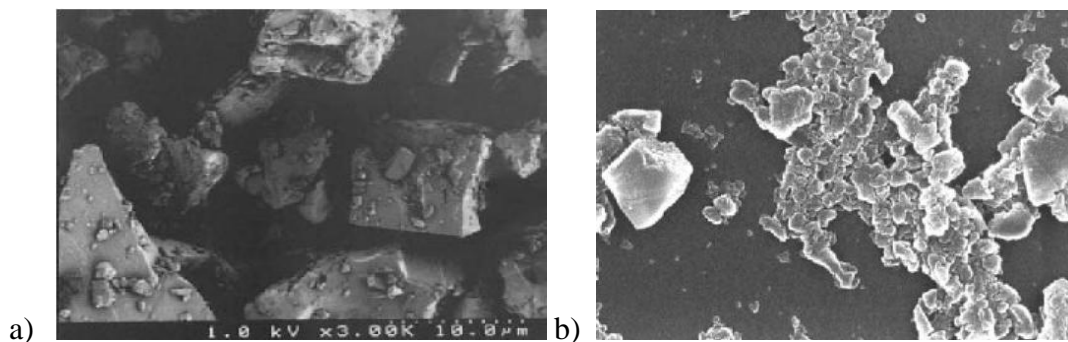
2.1.2 Výroba a druhy

Při výrobě uhličitanu vápenatého jsou využívány tři nejvýznamnější technologické procesy:

- mletí
- srážení
- povrchová úprava [22]

Více než 90 % uhličitanu vápenatého zejména z přírodních zdrojů je zpracováno mletím – **mletý uhličitan vápenatý**. Používány jsou dvě metody: suché a mokré. Technologie mletí byla vyvinuta pro reprodukovatelnost a získání požadované distribuce velikosti částic. Suché mletí zahrnuje procesy sušení, mletí, vzdušné třídění a někdy povrchovou úpravu. Při tomto zpracování jsou produkovány různé stupně jemnosti částic. Jejich velikost se může různit od 100 μm až méně než 5 μm . Průměrná velikost částic je ovlivněna třídícím strojem, ale také typem mlýna, krystalinitou a odolností částic proti rozdrčení [26]. Na Obr. 14 je struktura uhličitanu vápenatého připraveného mletím. Podle hodnoty středního průměru částic může být neupravovaný s kosočtverečnou strukturou (a) s velikostí částic

10 μm , který vzniká při běžném mletí. Při ultrajemném mletí vzniká tzv. nano-uhličitan vápenatý (b) s velikostí částic 0,004 – 0,01 μm (4 -10 nm) [18, 22]. Je-li používáno mokré mletí, vzniklý produkt se dodává ve formě kaše, která je ekonomičtější a šetrnější k životnímu prostředí. Oproti práškové formě umožňuje snadnější manipulaci a její neprašná konzistence neohrožuje zdraví pracovníků [22].



Obr. 14. Uhličitan vápenatý a) běžně mletý, b) ultrajemně mletý (nano)[22]

Přírodní uhličitan vápenatý zpracováváný mletím se může následně i povrchově upravovat. Znamená to, že jeho povrch je ošetřen (upraven) kyselinou stearovou. To se uskutečňuje při zvýšené teplotě při rychlém míchání, kdy je kyselina stearová převedena na stearan vápenatý. Takto povrchově upravený uhličitan vápenatý má velikost částic cca 1 μm (viz. Obr. 15) [18, 26].



Obr. 15. Uhličitan vápenatý - povrchově upravený [22]

Srážený syntetický uhličitan vápenatý je vyráběn z přírodního CaCO_3 různými chemickými procesy v několika stupních. První operací je kalcinace (žár) hydratovaného vápence probíhající v peci při $900\text{ }^\circ\text{C}$. Uhličitan vápenatý je rozložen na oxid vápenatý (pálené vápno) a oxid uhličitý. V dalším kroku je oxid vápenatý smíchán s vodou v procesu nazvaném hašení (vznik tzv. jílové kaše). Tato přeměna dovoluje čištění materiálu a má za následek zlepšení čistoty produktu. V konečné operaci je mléčný roztok získaný hašením nasycen oxidem uhličitým, který z něj vysráží uhličitan vápenatý [22, 26]. Srážecí proces je velmi důležitý, neboť ovlivňuje tři hlavní faktory:

- zda bude vytvořena struktura kalcitu či aragonitu,
- velikost krystalů (často je menší než $0,1\text{ }\mu\text{m}$),
- velikost částic (nahromaděné krystaly mohou tvořit aglomeráty větší než $1\text{ }\mu\text{m}$) [26].

Další dodatečnou operací je vytváření krycího povlaku nejčastěji kyselinou stearovou. Během této úpravy je nátěr nanášen na povrch uhličitanových částíček, a to při procesu vzniku jílové kaše. Využívá se především z ekonomických důvodů, neboť vzniklý stearanový nátěr odpuzuje vodu a tím dochází i k lepšímu odvodnění tohoto procesu. Povrch uhličitanu vápenatého se může upravovat i polybutadienovým karboxylátem. V tomto případě karboxylové skupiny reagují s povrchem (stejně jako kyselina stearová), ale dvojně vazby mohou reagovat s polymerem. Tento typ je obecně používán pro elastomery. Možnost využití této úpravy při roubování polymerů na povrch CaCO_3 je předmětem aktuálního výzkumu [22, 26].

Nejnovější technologii výroby sráženého uhličitanu vápenatého popsali ve své studii López-Periago Ana M., Pacciani R. a kol. [27]. Konvenčně je syntetický uhličitan vápenatý vyráběn karbonizací, při níž je přeměna Ca(OH)_2 na CaCO_3 při atmosférickém tlaku pomalá a dosahuje nižší výtěžnosti. Novou průlomovou technologií založenou na kombinaci činidla CO_2 společně s působením ultrazvukových vln připravili tzv. „vysoce-výnosný“ uhličitan vápenatý. Experimenty uskutečnili při teplotě 313 K (cca $40\text{ }^\circ\text{C}$) a tlaku 13 MPa ve vysokotlakém reaktoru ponořeném v ultrazvukové lázni. Ultrazvuk hrál při zvýšené přeměně Ca(OH)_2 na stabilní polymorfni CaCO_3 významnou úlohu. Zjistili, že konverze po 60 min v přítomnosti vysokotlakého působení CO_2 byla

pouze 50 hm. % bez míchání a 65 hm. % při míchání. Použitím ultrazvukových vln dosáhli konverze 89 hm. %. Usoudili, že ultrazvuk může stimulovat odstranění pokrývající vrstvy CaCO_3 kolem spouštěcích částic Ca(OH)_2 , které umožňují další rozpuštění Ca(OH)_2 a urychlují tvorbu uhličitanu vápenatého. Uvedený proces autoři označili za alternativní metodu pro průmyslovou karbonizaci syntetického uhličitanu vápenatého, která přispívá k redukci emisí CO_2 [27].

2.1.3 Vlastnosti a použití

Vlastnosti uhličitanu vápenatého jsou dány především jeho krystalickou strukturou a chemickým složením, které jsou závislé na podmínkách vzniku a způsobu zpracování [19].

Přírodní uhličitan vápenatý

Fyzikální a chemické vlastnosti:

- hustota: 2,7 – 2,9 g/cm³
- teplota tavení: 1339 °C
- pH: 8,5 – 9,5
- index lomu: 1,50 – 1,64
- bělost: 80 – 98 %
- dielektrická konstanta: 6,1
- specifický měrný povrch: 5 – 24 m²/g
- olejové číslo: 13 – 21 g/100g
- Mohsova tvrdost: 3 – 4
- Youngův modul: 35 000 MPa [22]

Uplatňuje se pro běžné termoplasty, ale velký význam má právě pro použití ve všech typech PVC. Důvody jsou různé především podle typu aplikace. Relativní měkkost minerálu způsobuje při vyšších koncentracích plniva v materiálu výslednou nižší tuhost kompozitu. Široká distribuce velikosti částic plniva zlepšuje požadované mechanické vlastnosti PVC. Zejména zvyšuje pevnost v ohybu až o 25 %. Zjištěny jsou také jeho

pozitivní účinky na tepelné i chemické vlastnosti, ale i odolnost vůči atmosférickému stárnutí či proti vlhkosti [18, 26]. Polarita a reakční schopnost omezují však aplikace plněných typů polymerů v prostředí kyselin. V porovnání s jinými plnivy má uhličitan vápenatý nižší ztužující efekt [11].

Srážený (syntetický) uhličitan vápenatý se liší od přírodního typu menším rozměrem částic cca 0,02 – 0,4 μm , užší distribucí velikosti částic a vyšší chemickou čistotou. Odlišuje se také vyšší cenou [11]. Právě zmíněné přednosti určují jeho široké využití v mnoha aplikacích např. v elektrotechnickém průmyslu, kde jsou kladeny vysoké nároky na tepelnou odolnost použitého polymeru. Stejně i např. při výrobě kabelů, opláštění vodičů a jiných aplikací, jsou PVC směsi navrženy tak, aby byl omezen vznik chlorovodíkové kyseliny z PVC při působení tepla (např. v ohni). Srážený uhličitan vápenatý má vyšší měrný specifický povrch než přírodní CaCO_3 a reaguje tak mnohem rychleji s HCl a redukuje tím emise v atmosféře [26]

Povrchově upravený uhličitan vápenatý s velikostí částic kolem 1 μm vytlačil dříve používaný srážený CaCO_3 a používá se v celém světě jako plnivo pro tvrdý PVC, které je schopné zlepšit jeho zpracování a mechanické vlastnosti jako vrubovou houževnatost. Zlepšuje také odolnost proti vlhkosti a poskytuje lepší elektrické vlastnosti. Srážený povrchově upravovaný CaCO_3 má velký význam v plastisolech (na ochranu spodků automobilů) pro regulaci viskozity a tixotropie [18, 28]. Uhličitan vápenatý má i širší využití, nejčastěji ve výrobním průmyslu jako plnivo do plastů, pryže, pneumatik, lepidel, tmelů, olejů, inkoustů, barev a při výrobě papíru [28].

2.2 Kompozitní materiály

Počátkem 80. let 20. století nastal celosvětový rozvoj polymerních materiálů. Jejich využití zasahuje širokou řadu průmyslových odvětví. Kromě rozsáhlého využití ve stavebnictví, se zcela běžně objevují i v obalových materiálech, potravinářství, lékařství i elektronice. Na polymerní materiály jsou kladeny stále vyšší požadavky z hlediska pevnosti, lehkosti, houževnatosti, užitnosti, ale i nezávadnosti a šetrnosti k životnímu prostředí. Významně se začínají uplatňovat i v oblasti konstrukčních materiálů a to především v automobilovém průmyslu. Proto je rozvoj výzkumu polymerních materiálů soustředěn především do oblasti

modifikací stávajících polymerů nikoli na oblast vzniku nových polymerních materiálů [29].

Kompozit je takový materiál, který je složen ze dvou nebo více komponent o různých fyzikálních a chemických vlastnostech. Jde tedy o heterogenní materiál, kde u polymerních kompozitů je jednou z komponent polymerní matrice a druhou z komponent je samotné plnivo. Podle tvaru částic plniva rozlišujeme dvě základní skupiny kompozitních materiálů:

- vláknové kompozity
- částicové kompozity [29]

Význam plniva je dnes mnohem větší, než tomu bylo dříve. Hlavní a stále obrovský význam spočívá ve snížení ceny dražšího polymeru tím, že je zčásti nahrazen levnějším plnivem.

Postupem času se na základě empirických poznatků začínal rozvíjet výzkum „plněných“ kompozitních materiálů. Zde již plnivo hraje důležitější roli než pouhou náhradu. Při jeho použití se zlepšují zpracovatelské a zejména užité vlastnosti finálního produktu, např. tuhost, tepelná vodivost, bariérové vlastnosti či odolnost proti šíření lomu.

Mezi první kompozitní plasty patřil PVC plněný vápencem či křídou. Později následovaly další plniva jako slída, mastek, hydroxidy hořčíku a hliníku, kaolín, saze, křemičitany, piliny a mnohé další [11, 22, 29]. Tyto plniva mohou mít částice různého tvaru (izometrický, jehličkový, destičkový) a jejich průměrná velikost je v rozsahu 1 – 100 μm [30].

2.3 Nanokompozitní materiály

Nanokompozitní materiály jsou v současné době považované za nejprogresivněji se rozvíjející oblast v materiálové chemii. Na rozdíl od tradičních mikrokompozitních materiálů, obsahují ve své polymerní matici částičky anorganických či organických látek, které mají velikost částic v rozměrech jednotek až desítek nanometrů (obecně stanovena hranice pro největší rozměr nanočástice je 100 nm) [30]. Tyto nanočástice rozptýlené v matici, mají zpravidla jiné kvalitativně odlišné vlastnosti než samotná matrice. Výsledné vlastnosti nanokompozitních materiálů se odvíjejí jednak z chemické povahy samotné

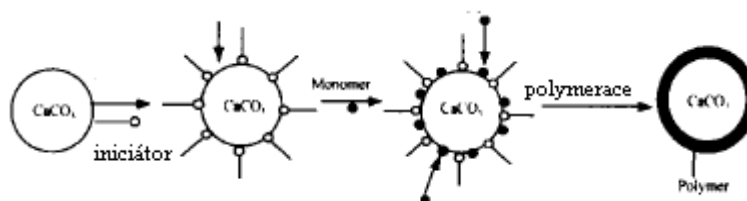
polymerní matrice, ale zároveň od velikosti přítomných částic, jejich morfologie a uspořádání [31].

Kompozitní nanomateriály nachází široké uplatnění při výrobě různých senzorů, magnetického chlazení, elektromechanických měničů, antiseptických vláken nebo se využívají při zobrazovacích metodách v medicíně. Jsou také vhodné pro výrobu solárních článků, nátěrových hmot, ale také v lékařství či v potravinářství např. pro výrobu láhví, které déle ochrání svůj obsah [31].

2.4 Příprava kompozitních materiálů

Kompozitní a nanokompozitní materiály je možno připravit následujícími způsoby:

- **In-Situ polymerace** – při níž je kompozitní materiál syntetizován v průběhu polymerační reakce vinylchloridu v přítomnosti nanočástiček plniva CaCO_3 . Při tomto způsobu nastává mnohem lepší rozptýlení a rozmístění částiček plniva v monomeru [3]. Povrch plniva je nabobtnává monomerem, kde se vytváří polymer. Polymerace může být iniciována teplem, zářením nebo difuzí iniciátoru na povrchu plniva (viz. Obr. 16) [32, 33].



Obr. 16. Vznik kompozitního materiálu In-situ polymerací [3]

- **Smícháním** polymeru s plnivem. Dochází k rozptýlení částiček plniva v polymerní matrici během zpracovatelského procesu. Jedná se především o míchání v jednošnekovém či dvoušnekovém vytlačovacím stroji nebo v hnětiči či dvouválci [34].

3 POLYVINYLCHLORID – UHLIČITAN VÁPENATÝ

V této části literární rešerše byly vybrány články, které jsou soustředěné na problematiku PVC plněného CaCO_3 . Jelikož má CaCO_3 široké uplatnění v PVC směsích a to především díky snížení ceny finálního produktu a zlepšení užitečných vlastností PVC, je snaha stále vyvíjet nové dokonalejší polyvinylchloridové směsi [35]. Kompozitní materiály z tvrdého PVC plněného uhličitanem vápenatým si zachovávají, i při vyšším plnění, klíčové fyzikální vlastnosti polyvinylchloridu [1]. Významné postavení zaujímají i nanokompozitní materiály – PVC plněné uhličitanem vápenatým, jehož velikost částic je řádově v desítkách nanometrů [35]. Vykazují mnohem lepší výsledky tepelné stability PVC než při použití mikro-částic, i při menším množství plnění. Přínosem k ochraně životního prostředí je používání PVC s povrchově upraveným uhličitanem vápenatým. Ten významně redukuje vznik kyseliny chlorovodíkové při tepelném namáhání a tím výrazně snižuje únik emisí do atmosféry [36].

3.1 Vlastnosti kompozitu PVC/ CaCO_3

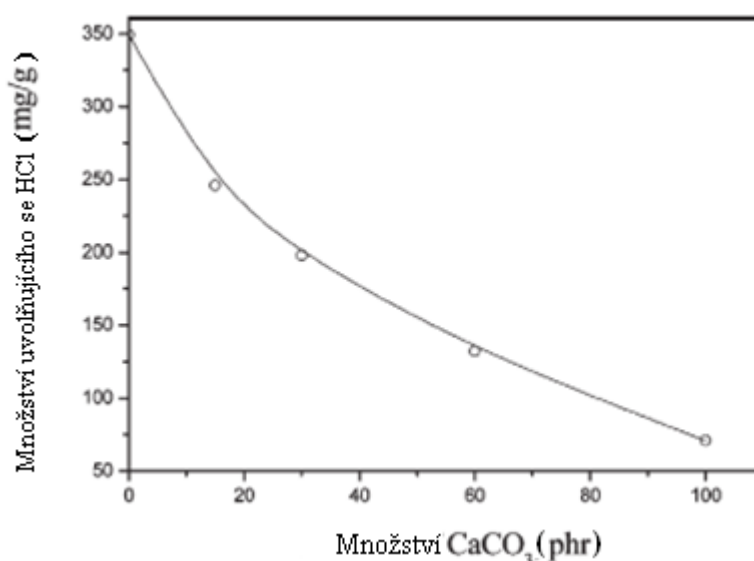
3.1.1 Tepelná stabilita kompozitu PVC/ CaCO_3

Autoři S. Zhu, Y. Zhang, C. Zhang [37] popisují možný efekt CaCO_3 a LiCO_3 – jmenovitě na adsorpční schopnost uvolňujícího HCl během tepelného namáhání PVC. Schopnost adsorpce plniva je významně ovlivněna velikostí částic a také množstvím plniva. Autoři tedy nejprve zkoumali vliv velikosti částic a koncentrace CaCO_3 (viz. Tab. 1) na tepelnou stabilitu PVC směsi. V druhé řadě autoři sledovali efekt Li_2CO_3 (o velikosti částic 56 μm) na tepelnou stálost PVC. Jednotlivé vzorky, které byly připraveny lisováním, byly podrobeny pyrolýze po dobu 20 minut. Uvolňující se HCl procházel skrz nádrž obsahující vodu, kde se shromažďoval a nakonec byla stanovena koncentrace chloridových iontů v roztoku titrační metodou. V Tab. 1 je vidět vliv velikosti částic CaCO_3 na dané vlastnosti PVC.

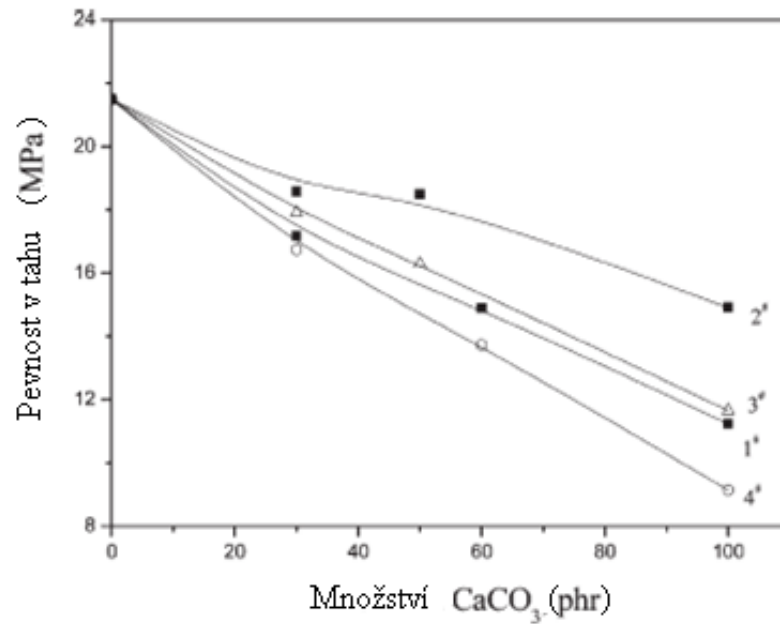
Označení CaCO ₃	1	2	3	4
Průměrná velikost částic [μm]	0,07	0,97	5,05	10,75
Množství uvolněného HCl [mg/g]	93,5	132,2	156,8	221,0
Pevnost v tahu [MPa]	14,89	17,15	15,34	13,72

Tab. 1. Efekt CaCO₃ s různou velikostí částic na tepelné a mechanické vlastnosti PVC [37]

Výsledky potvrdily, že s rostoucí velikostí částic se zvyšuje i množství uvolněného HCl z PVC, tzn. čím jsou částice plniva menší, tím se více eliminuje množství uvolňujícího HCl (viz. Obr. 17). Z výsledků pevnosti v tahu je vidět, že se zmenšujícím se rozměrem velikosti částic plniva roste hodnota pevnosti v tahu PVC/CaCO₃ (viz. Obr. 18).

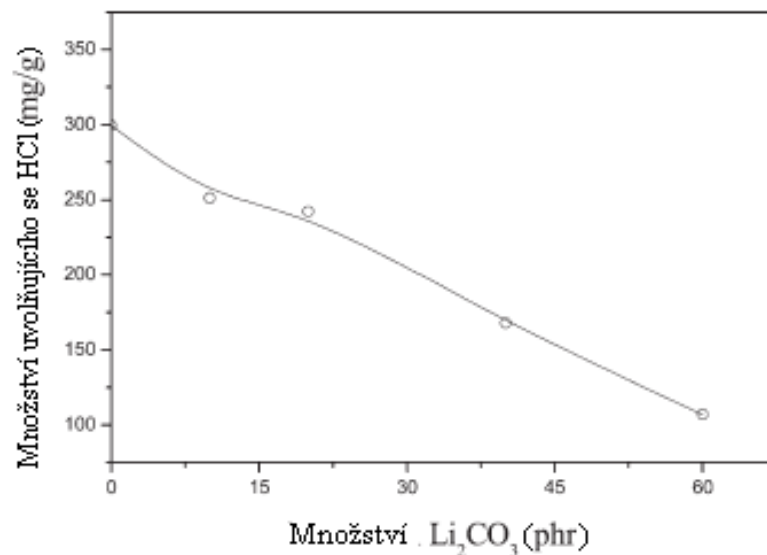


Obr. 17. Efekt množství plniva CaCO₃ na uvolňování HCl [37]



Obr. 18. Efekt jednotlivého typu a množství plniva CaCO₃ na pevnost v tahu [37]

U druhého zkoumaného typu plniva Li₂CO₃ autoři zjistili, že ačkoliv je jeho velikost částic 56 μm větší než u všech typů plniv CaCO₃, jeho absorpční kapacita HCl je ještě mnohem větší, jak je vidět na Obr. 19



Obr. 19. Efekt množství plniva Li₂CO₃ na uvolňování HCl [37]

Z naměřených výsledků autoři dokázali, že oba dva typy plniv CaCO₃ i Li₂CO₃ mají žádoucí a pozitivní efekt při tepelné degradaci PVC. Tento efekt však dokázali zvýšit

společným použitím obou plniv. Objevíli synergický efekt CaCO_3 a Li_2CO_3 . Když jsou použity obě plniva CaCO_3 a Li_2CO_3 společně v celkovém množství 60 phr, tvorba HCl je vždy nižší než jejich lineární součet množství 30 phr CaCO_3 a 30 phr Li_2CO_3 [37].

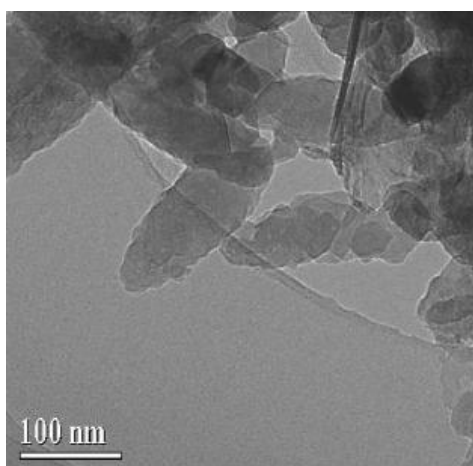
Xiao-Lin Xie a kol. [3] se zabývali přípravou nanokompozitu PVC/ CaCO_3 a následně zkoumali jeho tepelné, reologické a mechanické vlastnosti. Směs PVC/ CaCO_3 připravili polymerací in-situ, což je suspenzní polymerace vinylchloridu v přítomnosti nano-uhličitanu vápenatého s velikostí částic 44 nm při různé koncentraci (0; 2,5; 5 a 7,5 hmot. %). Kompozitní směs měla následující složení: 100 PVC/nano CaCO_3 , 7 stabilizátor, 2 zpracovatelské přísady, 0,6 maziva, 0,8 kyselina stearová. Nanokompozit PVC/ CaCO_3 byl připraven in situ polymerací vinylchloridu v přítomnosti nanočástic CaCO_3 . Všechny komponenty smíchali ve vysokorychlostním míchadle a následně zhomogenizovali na dvouválci při 180 °C 10 min. V konečné fázi z připraveného materiálu byly vylišovány destičky při 175 °C po dobu 8 min. Autoři jednotlivé vzorky testovali pomocí dynamicko-mechanické analýzy (DMA), termogravimetrické analýzy a provedli tahové zkoušky. Dospěli k následujícímu závěru: Nanočástice CaCO_3 jsou rovnoměrně distribuovány v PVC matrici během „in situ“ polymerace a to při koncentraci 5 hm. % a méně. Teplota skelného přechodu a teplota rozkladu kompozitu byla o něco vyšší než u původního PVC, což bylo způsobeno přítomností nanočástic, které omezili řetězovou pohyblivost PVC fáze. Zjistili, že nanokompozity mění své tokové chování. Při nižší smykové rychlosti ($<100 \text{ s}^{-1}$) je jejich zdánlivá viskozita vyšší než u původního PVC. S vyšším množstvím nanoplňiva se však její hodnota snižuje. Při vyšších smykových rychlostech ($>100 \text{ s}^{-1}$) je tato viskozita nižší než u původního PVC a taktéž se snižuje se stoupající koncentrací nanoplňiva, nejpravděpodobněji z důvodu vytváření „kuličkových ložisek“. Výsledky mechanických zkoušek prokázaly, že nanoplňivo v matrici PVC má ztužující efekt. Při optimálním plnění 5 hm. % byly naměřeny nejvyšší hodnoty Youngova modulu, pevnosti v mezi kluzu, relativního prodloužení a odolnosti při nárazu. Detailní zkoumání mechanismu při nárazu a v tahu ukázaly, že CaCO_3 se chovají jako koncentráto-ry napětí v polymerní matrici. Tento mechanismus zajišťuje při nárazu ztužení nanokompozitu [3].

Ještě lepší mechanické vlastnosti kompozitu typu PVC/CaCO₃ objevili Linna Hu, Pengfei Dong a Guanwei Zhen [38] ve své studii zabývající se přípravou aktivního nano-CaCO₃, který přidávali do PVC. Tradiční příprava aktivního (povrchově upravovaného) uhličitanu vápenatého sestává z několika kroků, které jsou znázorněny na Obr. 20.



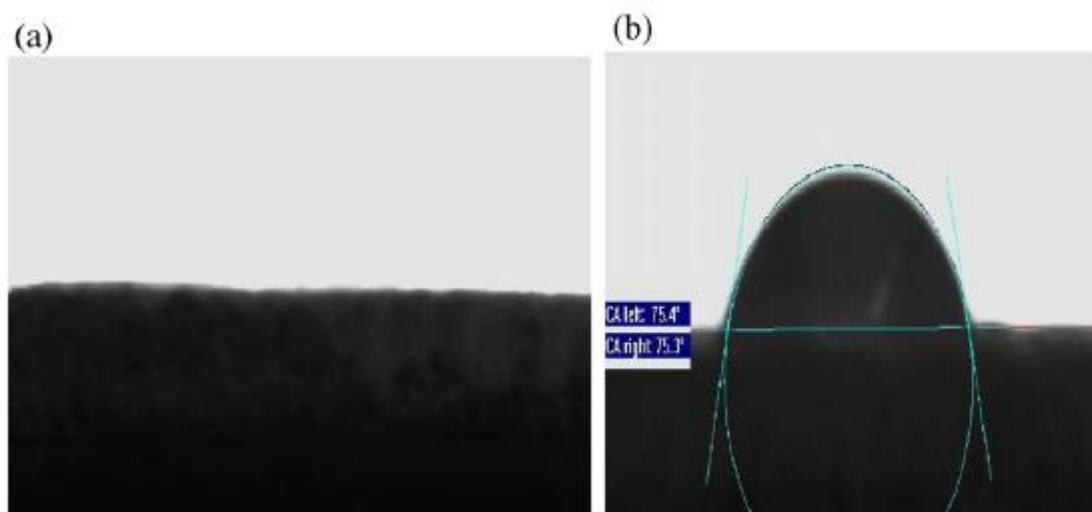
Obr. 20. Tradiční způsob přípravy aktivního uhličitanu vápenatého [38]

Při popisované nové metodě nemůže být vynechán aktivační proces, při němž se používá jako modifikátor olej lněného semínka. Při této přípravě se redukuje spotřeba energie procesu, a proto je tato technologie přívětivější k životnímu prostředí. Aktivní CaCO₃ byl připraven karbonizací Ca(OH)₂ v přítomnosti lněného oleje při 20 °C. Při nízké teplotě se snižuje velikost nanočástiček plniva a také vytváří vřetenovitou strukturu, která je ukázána na Obr. 21.



Obr. 21. Uhličitan vápenatý v přítomnosti lněného oleje [38]

Použitím 3 hm. % lněného oleje při přípravě CaCO_3 dochází ke zvýšení úhlu kontaktu. Jeho naměřená hodnota byla $75,3^\circ$ (Obr. 22), což je o mnoho vyšší v porovnání s uhličitanem vápenatým připraveným tradičním způsobem. Tím se mění i charakter povrchově upraveného CaCO_3 z hydrofilního na hydrofobní.



Obr. 22. Kontaktní úhel CaCO_3 (a) a aktivního CaCO_3 (b) [38]

Při zkouškách mechanických vlastností „neaktivního“ a „aktivního“ nanokompozitu autoři zjistili, že přidáním aktivního CaCO_3 do PVC, má nanokompozit vyšší hodnoty rázové pevnosti a hodnoty prodloužení při přetržení jsou zvýšeny. Na druhou stranu hodnota pevnosti v tahu je snížena v porovnání s kompozitním materiálem typu PVC/neaktivní CaCO_3 . Povrchově upravený uhličitan vápenatý s přítomností lněného oleje obsahuje pevnější vazby C=C. Tyto nenasycené vazby jsou obsaženy v kyselině linoleové, která je hlavní složkou (cca 40 – 69 %) lněného oleje. Tím je snášenlivost s polymerem zvýšena, a důsledkem toho mechanické vlastnosti „aktivního“ PVC kompozitního materiálu vykazují zlepšení [38].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cíle diplomové práce byly následující:

1. Vypracovat literární rešerši zaměřenou na využití uhličitanu vápenatého ve směsi PVC, zejména vliv na tepelné vlastnosti.
2. Připravit PVC kompozity s různým obsahem uhličitanu vápenatého a sledovat vliv koncentrace plnění na tepelné vlastnosti PVC směsi.
3. Diskutovat a porovnat vlastnosti připravených PVC vzorků.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro přípravu kompozitních materiálů byly použity tři druhy uhličitanu vápenatého (viz. kapitola 5.2) a jako polymerní matrice byla použita PVC směs (viz. kapitola 5.1).

5.1 Složení PVC směsi

Složení PVC směsi bylo dáno již samotným výrobcem společností Spolana a. s., obsahující následující složky uvedené v Tab. 2.

Pří sada	Komerční označení	Množství [hm. %]
PVC	NERALIT 601	98,1
plnivo	HARK T 95	1,50
mazivo	LOXIOL G 70S	0,40

Tab. 2. Komerční složení směsi PVC

5.1.1 Polymer PVC NERALIT typ 601

Tento polymer vyrábí společnost Spolana a.s. v Neratovicích. Je vyráběn suspenzní polymerací, kdy se monomer rozptýlí ve vodě intenzivním mícháním za přítomnosti ochranného koloidu a iniciátoru. Vzniklý polymer se odděluje od vody, promývá se a zbavuje se monomeru. Po odstředění a sušení je výsledným produktem jemný bílý, sypký prášek. Je určen pro výrobky z tvrdého PVC, vyráběny technologií vstřikování, vyfukování, válcování a vytlačování. Umožňuje také výrobu transparentních výrobků [6, 39].

Vlastnosti PVC Neralitu 601 jsou uvedeny v Tab. 3 [40].

<i>Ukazatel jakosti</i>	<i>Garantovaná hodnota</i>
K-hodnota	59 – 61
Sypná hmotnost	0,56 – 0,62 g/ml
Sítová analýza – zbytek na sítě:	
0,063 mm, min.	95,0 %
0,250 mm, max.	2,0 %
Těkavé látky, max.	0,3 %
Nečistoty, max.	3 ks/15 g
Nečistoty o velikosti nad 0,250 mm, max.	3 ks/15 g
Zbytkový vinylchlorid, max.	1,0 mg/kg (ppm)
Zpracovatelnost	1 - 3

Tab. 3. Vlastnosti PVC Neralit typ 601 [40]

5.1.2 Mazivo LOXOIL G 70S

Je to vysokomolekulární sloučenina - pentaerytritol adipát-stearát, patřící do skupiny esterů vyšších mastných kyselin [41].

Zlepšuje zpracovatelnost a tokové vlastnosti tvrdého PVC a zabraňuje vzniku frikčního tepla třením zrn PVC o sebe i o kovové plochy zpracovatelského stroje. Zabraňuje také nalepování taveniny na kov [8].

5.1.3 Plnivo HARK T 95

Je to minerální plnivo – křída. Obsahuje CaCO_3 min. 99,3 hm. %; uhličitan hořečnatý max. 0,3 hm. %; oxid železitý max. 0,02 hm. % a zbytek nerozpustný v HCl max. 0,1 hm. % [42]

5.2 Plniva

5.2.1 Plnivo SOCAL 312 V

Je minerální plnivo obsahující uhličitan vápenatý CaCO_3 . Výrobcem je společnost Solvay Chemicals, se sídlem v Houstonu v USA. Je to synteticky vyráběný uhličitan vápenatý, který je povrchově upravený kyselinou stearovou. Dodává se ve formě bílého jemného prášku a disponuje vlastnostmi, které jsou shrnuty v Tab. 4.

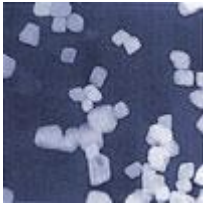
5.2.2 Plnivo OMYA EXH 1 SP

Minerální plnivo z přírodního uhličitanu vápenatého, který je získán těžbou chemicky velmi čistého vápence – bílého mramoru. Ten je dále technikou mletí přeměněn na bílý, jemný prášek. Výrobcem je společnost Omya a.s, se sídlem ve Vápenné a je součástí mezinárodního koncernu OMYA [43]. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 4.

5.2.3 Plnivo 1954 RH

Minerální plnivo obsahující více než 94,5 % povrchově upraveného CaCO_3 . Povrchová úprava se provádí pomocí oxidu hořečnatého. Dodává se ve formě velmi jemného bílého nano-prášku. Výrobcem je společnost Skyspring Nanomaterials, se sídlem v Houstonu v USA. Vlastnosti uvedené výrobcem jsou shrnuty v Tab. 4 [44].

Jednotlivé vlastnosti všech třech typů uhličitanů vápenatých, jež byly použity při přípravě kompozitních vzorků, jsou pro srovnání uvedeny v následující Tab. 4.

<i>Vlastnosti</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>OMYA EXH 1 SP</i>	<i>RH 1954</i>
Hustota	0,30 – 0,60 g/ml	0,50 g/ml	0,68 g/ml
Krystalická forma	Kalcit		
Tvar krystalu	Krychlový 		
Průměrná velikost částic	40 - 70 nm	1,4 – 6 μm	15 – 40 nm
Specifický měrný povrch	20 – 35 m ² /g	6 m ² /g	> 40 m ² /g
Bělost	95 – 96 %	95 – 96 %	> 92 %
pH	8 – 9	9	8 - 9
Obsah CaCO ₃	95,5 %	> 99,5 %	> 94,5 %
Obsah další látky	Kys. stearová (C ₁₇ H ₃₅ COOH) 4,5 %	Uhličitan hořeč- natý (MgCO ₃) 0,3 %	Oxid hořečnatý (MgO) <0,5 %

Tab. 4. Vlastnosti jednotlivých druhů CaCO₃ [45, 46, 47, 48, 49]

6 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ PVC/CACO₃

Pro přípravu kompozitních směsí byla použita komerční prášková směs PVC NERALIT 601 (viz. Tab. 2. v kapitole 5.1). Jednotlivé druhy plniva byly do směsi přidávány v množství 1 hm. %; 3 hm. %; 5 hm. %; 7 hm. %; 10 hm. % a 15 hm. %. Srovnávací vzorky byly vyrobeny z neplněného PVC. Celková hmotnost směsi jednoho vzorku činila 50 g. Označení a složení jednotlivých vzorků o různé koncentraci plniva je uvedeno v následující Tab. 5, 6 a 7.

<i>Polymer</i>		<i>Plnivo</i>		<i>Označení vzorků</i>
<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> <i>(hm. %)</i>	<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> <i>(hm. %)</i>	
<i>PVC směs</i>	<i>100</i>	-	-	<i>Neplněný PVC</i>
<i>PVC směs</i>	<i>99</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>1</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-1 %</i>
<i>PVC směs</i>	<i>97</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>3</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-3 %</i>
<i>PVC směs</i>	<i>95</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>5</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-5 %</i>
<i>PVC směs</i>	<i>93</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>7</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-7 %</i>
<i>PVC směs</i>	<i>90</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>10</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-10%</i>
<i>PVC směs</i>	<i>85</i>	<i>SOCAL 312 V</i>	<i>15</i>	<i>PVC+SNano-CaCO₃-15%</i>

Tab. 5. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo SOCAL 312 V

<i>Polymer</i>		<i>Plnivo</i>		<i>Označení vzorků</i>
<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> (hm. %)	<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> (hm. %)	
<i>PVC směs</i>	99	1954 RH	1	<i>PVC+Nano-CaCO₃-1 %</i>
<i>PVC směs</i>	97	1954 RH	3	<i>PVC+Nano-CaCO₃-3 %</i>
<i>PVC směs</i>	95	1954 RH	5	<i>PVC+Nano-CaCO₃-5 %</i>
<i>PVC směs</i>	93	1954 RH	7	<i>PVC+Nano-CaCO₃-7 %</i>
<i>PVC směs</i>	90	1954 RH	10	<i>PVC+Nano-CaCO₃-10 %</i>
<i>PVC směs</i>	85	1954 RH	15	<i>PVC+ Nano-CaCO₃-15 %</i>

Tab. 6. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo RH 1954

<i>Polymer</i>		<i>Plnivo</i>		<i>Označení vzorků</i>
<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> (hm. %)	<i>Název</i>	<i>Koncentrace</i> (hm. %)	
<i>PVC směs</i>	99	OMYA EXH 1 SP	1	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 1%</i>
<i>PVC směs</i>	97	OMYA EXH 1 SP	3	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 3%</i>
<i>PVC směs</i>	95	OMYA EXH 1 SP	5	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 5%</i>
<i>PVC směs</i>	93	OMYA EXH 1 SP	7	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 7%</i>
<i>PVC směs</i>	90	OMYA EXH 1 SP	10	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 10%</i>
<i>PVC směs</i>	85	OMYA EXH 1 SP	15	<i>PVC+Mikro-CaCO₃- 15%</i>

Tab. 7. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo OMYA 1 SP

6.1 Příprava kompozitních materiálů na dvouválci

Na laboratorních vahách se postupně navážila komerční směs PVC a plnivo ve stanoveném množství (viz Tab. 5, 6, 7). Obě suroviny byly nasypány do sáčku, kde byly protřepány, aby se lépe promíchaly a případně se odstranily ze směsi hrudky. Poté se byla vytvořená směs vsypána do laboratorního dvouválce COLLIN W 100 T (Obr. 23), kde se za daných

podmínek homogenizovala. Po uplynutí stanoveného času míchání se z dvouválce odebrala fólie tvrdého PVC. Každý vzorek byl zhotoven třikrát.



Obr. 23. Dvouválec COLLIN W 100 T

Zařízení pro přípravu kompozitu a podmínky přípravy

- dvouválec COLLIN W 100 T
- rychlost 17ot/min.
- teplota předního válce 180 °C
- teplota zadního válce 176 °C
- doba míchání 15 min.
- šířka štěrbin při sypání směsi 0,1 mm
- šířka štěrbin při homogenizaci 0,3 mm
- šířka štěrbin při vytahování folie 0,4 mm

Z vyválcovaných fólií byly následně vysekány zkušební tělíska pro tahové zkoušky (viz. kapitola 7.4)

6.2 Příprava lisovaných kompozitních materiálů

Z vyválcovaných fólií kompozitního materiálu PVC/CaCO₃ se za určených podmínek lisovaly desky. Nastříhané kousky PVC fólií byly vloženy do vytemperované formy

z ocelových desek a rámečku o rozměrech 125x125x1 mm. Forma byla po naplnění uzavřena a vložena do vytemperovaného ručního lisu. Nejprve byl materiál předehříván a lis se postupně dotahoval. Při úplném dotažení lisu byly destičky v daném čase zcela zalisovány. Poté byla forma vytažena a umístěna do hydraulického chladicího lisu. Po uplynutí doby chlazení se forma vyjmula. Po otevření byla z formy vytažena vylisovaná deska, která byla zkontrolována a popsána.

Zařízení pro přípravu kompozitního materiálu a podmínky přípravy:

- laboratorní lis mechanický (Obr. 24)
- laboratorní hydraulický chladicí lis (Obr. 25)
- 2 ks ocelových desek
- rámeček 125x125x1 mm
- teplota lisování 180 °C
- čas předehřevu 1,5 min
- čas lisování 1,5 min
- čas chlazení 7 min
- hmotnost navážky kompozitního materiálu PVC/CaCO₃ - 32 g



Obr. 24. Laboratorní ruční lis



Obr. 25. Laboratorní hydraulický chladicí lis

Z takto připravených vylisovaných desek se nastříhali jednotlivé zkušební tělíska pro rentgenografické měření (viz. kapitola 7.1), stanovení tepelné stability (viz. kapitola 7.2) a spektroskopické měření propustnosti světla daným materiálem (viz. kapitola 7.3).

7 METODY STANOVENÍ

7.1 Rentgenografické měření (RTG)

Tato metoda umožňuje studium molekulové struktury materiálu. Podrobné údaje struktury, lze získat pouze u látek s dobrou krystalickou strukturou, tedy u těch, jejichž řetězce jsou uspořádány v pravidelné prostorové mřížce. Ačkoli polyvinylchlorid nedisponuje takovým uspořádáním, i přesto u kompozitních materiálů PVC/CaCO₃ lze získat podrobnější popis o jejich struktuře. Princip metody je založen na průchodu monochromatického rentgenového záření látkou. Není-li prostředí opticky homogenní, RTG záření dopadající na atom se rozptýlí do všech směrů a nastává difrakce (rozptyl nebo reflex) záření [50, 51].

Důsledky tohoto jevu lze jednoduše popsat podle Braggovy interpretace:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

n – řád difrakčního maxima, celé číslo (1, 2, 3, ...)

λ – vlnová délka paprsku

d – vzdálenost rovnoběžných rovin (mezirovinná vzdálenost)

θ – úhel dopadu paprsku

Pomocí Braggovy rovnice můžeme zjistit vzdálenosti d od krystalových rovin (pokud známe vlnovou délku λ a změříme-li θ [52].

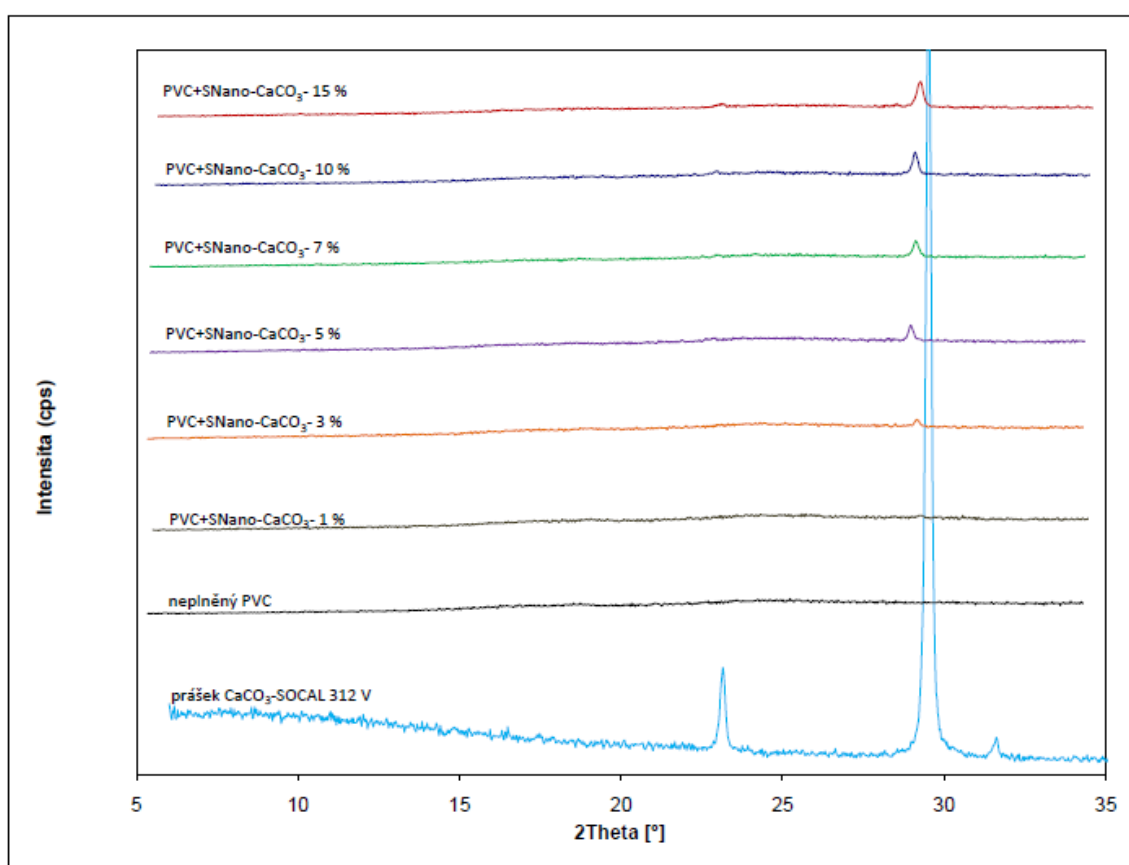
Zařízení a podmínky měření:

- rentgen – difraktometr
- v intervalu 5 – 35 2 θ (°)
- s krokem 0,02°
- časová výdrž 5 s
- vlnová délka $\lambda = 0,154$ nm

7.1.1 Výsledky a diskuze

Vyhodnocení naměřených hodnot je v Obr. 26 – 28.

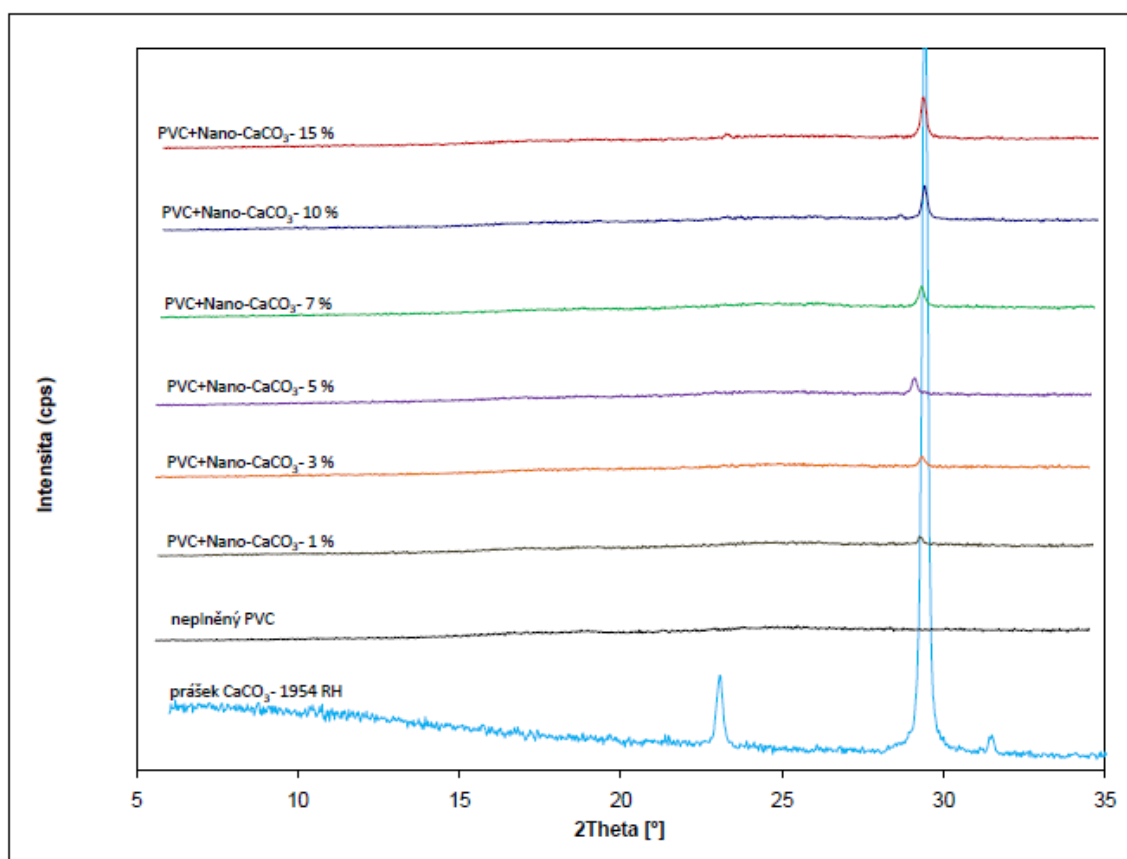
Zjištěné rentgenografické hodnoty jednotlivých typů kompozitů PVC/CaCO₃ s různou koncentrací plniva, byly zaznamenány pro lepší srovnání do společného grafu. Na Obr. 26 jsou znázorněny jednak naměřené difrakce čistého práškového plniva CaCO₃ typu SOCAL 312 V a neplněného PVC, ale také jednotlivé RTG záznamy kompozitních vzorků s různou koncentrací tohoto typu plniva.



Obr. 26. Výsledky RTG měření vzorků PVC+SNano-CaCO₃ s různou koncentrací

Z RTG záznamu čistého plniva typu SOCAL 312 V je vidět několik píků, které charakterizují rozptýl rentgenového záření při dopadu na pravidelnou krystalickou strukturu plniva. Maximální intenzita se nachází v oblasti mezi 28 - 29 ° V této oblasti se objevuje charakteristický pík pro čistý práškový nano-uhličitan vápenatý SOCAL 312 V. Hodnota píku je velmi vysoká. Pravděpodobně je to důkaz, že obsahuje nejvíce malých

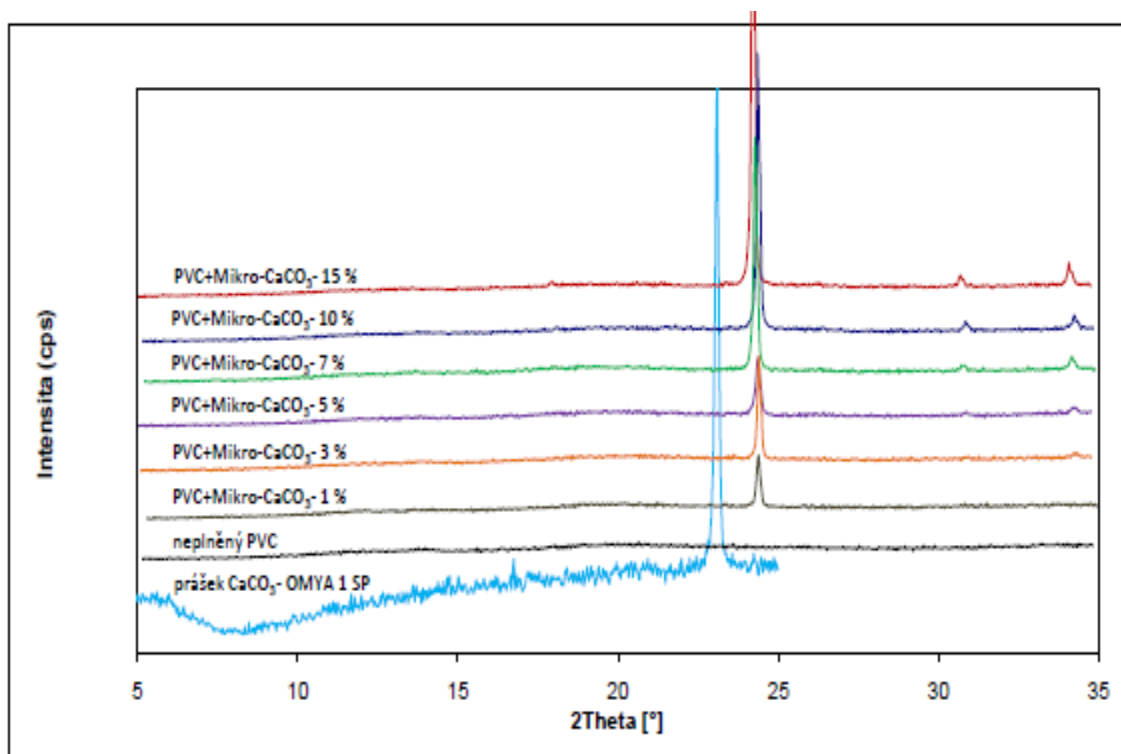
částic (40 – 70 nm), tj. částic s největším měrným povrchem (30 – 35 m²/g). Proto by měla být i lepší dispergace plniva v polymeru. RTG záznam naměřený pro neplněný PVC nevykazuje žádný pík, což je důkazem nepřítomnosti pravidelných krystalických struktur v polymeru. Naopak u kompozitních vzorků se objevují maxima, která s rostoucí koncentrací plniva ve vzorku zvyšují. Tyto píky jsou charakteristické pro čistý uhličitán vápenatý typu SOCAL 312 V, čímž je dokázána jeho zvyšující se přítomnost a nehomogenost v kompozitním materiálu. U malých koncentrací je pík jen nepatrný, což by mohlo znamenat dobrou dispergaci plniva. S vyšší koncentrací plniva se pravděpodobně jeho dispergace v polymeru zhoršuje.



Obr. 27. Výsledky RTG měření vzorků PVC+Nano-CaCO₃ s různou koncentrací

Obdobně na Obr. 27 jsou vyneseny jednotlivé difraktogramy, a to pro práškové plnivo CaCO₃ typu 1954 RH, neplněný PVC a rovněž RTG záznamy vzorků kompozitních materiálů s různou koncentrací tohoto plniva. U čistého práškového nano-uhličitánu vápenatého byla naměřena maximální intenzita v oblasti 2θ mezi 29 – 30 °.

Stejně jako u předchozího typu nanoplniva byla mnohem vyšší než u typu plniva OMYA 1 SP, což je důkazem přítomnosti velkého počtu malých částic (15 - 40 nm) s velkým měrným povrchem ($> 40 \text{ m}^2/\text{g}$). RTG záznamy kompozitních vzorků dokazují přítomnost nanoplniva a to tak, že se na RTG záznamech objevují malé píky. S rostoucí koncentrací plniva intenzita píků roste, což je důvodem horší dispergace plniva v polymeru.



Obr. 28. Výsledky RTG měření vzorků PVC+Mikro-CaCO₃ s různou koncentrací

Na Obr. 28 jsou RTG záznamy naměřené u čistého práškového plniva CaCO₃ typu OMYA 1 SP a také pro srovnání u neplněného PVC a kompozitních vzorků s různou koncentrací tohoto typu plniva. Pro plnivo OMYA 1 SP je charakteristický pík v rozsahu 2θ mezi 22 – 23 °. Jeho intenzita je menší než u předešlých typů nanoplniv, což je důkazem, že obsahuje částice o větší velikosti (1,4 μm) s menším měrným povrchem (6 m^2/g). Proto i dispergace tohoto plniva v polymeru je mnohem horší, jak dokazují naměřené RTG záznamy kompozitních vzorků. Píky v oblasti mezi 22 -23 ° jsou velmi výrazné a blíží se k hodnotám samotného plniva. V tomto případě došlo k nejhorší dispergaci plniva v polymeru ze všech zkoumaných vzorků.

7.2 Tepelná degradace

Při této zkoušce se stanovila tepelná stabilita kompozitních materiálů PVC/CaCO₃, a to na základě změny optických vlastností materiálu. Zkouška byla provedena na vzorcích ve tvaru obdélníku, jež byly vystřiženy z vylisovaných desek (viz. kapitola 6.2). Z každého zkoušeného materiálu bylo připraveno 13 ks vzorků, které byly umístěny na připravené hliníkové fólie. Ty pak byly vloženy do sušárny a vystaveny dané teplotě po stanovenou dobu měření. Po 10-ti minutových intervalech byla část vzorků vždy odebrána, aby se mohly sledovat jejich barevné změny (Obr. 31). Metoda se používá pro stanovení tepelné degradace v PVC a získání informací o jeho tepelné stabilitě. Ta se projeví změnou barvy zkoušeného vzorku v závislosti na době zahřívání při dané teplotě.

Zařízení a podmínky měření:

- horkovzdušná sušárna BINDER FD 53 s nucenou cirkulací
- teplota 180 °C
- doba degradace 120 min v časových intervalech 10 min
- vzorky – obdélníkové destičky o rozměrech 1,2 x 35 mm

OZNAČENÍ VZORKU	DOBA DEGRADACE (min)												
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
neplněný PVC													
PVC+SNanoCaCO3-1%													
PVC+SNanoCaCO3-3%													
PVC+SNanoCaCO3-5%													
PVC+SNanoCaCO3-7%													
PVC+SNanoCaCO3-10%													
PVC+SNanoCaCO3-15%													
PVC+MikroCaCO3-1%													
PVC+MikroCaCO3-3%													
PVC+MikroCaCO3-5%													
PVC+MikroCaCO3-7%													
PVC+MikroCaCO3-10%													
PVC+MikroCaCO3-15%													
PVC+NanoCaCO3-1%													
PVC+NanoCaCO3-3%													
PVC+NanoCaCO3-5%													
PVC+NanoCaCO3-7%													
PVC+NanoCaCO3-10%													
PVC+NanoCaCO3-15%													

Obr. 29. Výsledky tepelné degradace tvrdého PVC plněného uhličitanem vápenatým

7.2.1 Diskuze

Obr. 29 znázorňuje zkušební vzorky připravených kompozitních materiálů PVC plněného různými druhy CaCO_3 . V první řadě jsou srovnávací vzorky neplněného PVC, u kterých se objevovala barevná změna po 60-ti minutách tepelného působení. Dále dochází k prudké barevné změně v následujících 10-ti minutových intervalech z oranžové přes hnědou až po zcela černou. Po 120-ti minutách je vzorek značně zdeformován a jeho struktura se začíná rozpadat. Nositeli těchto barevných změn jsou vznikající sekvence dvojných vazeb a karbonyly ve struktuře PVC. Při tepelné degradaci se odštěpuje HCl za tvorby dvojných vazeb. Ty se začnou řadit v konjugované systémy a jsou pak napadány vzdušným kyslíkem

za vzniku karbonylů. Tento nežádoucí vliv se může ovlivnit právě přidáním vhodného typu plniva.

Vzorky PVC+SNano-CaCO₃ vykazují velmi dobrou tepelnou odolnost při koncentracích plniva 1 hm. %, 3 hm. % a 5 hm. % a to až po dobu působení 90 minut. Při vyšších koncentracích, tj. 7 hm. % a 10 hm. % se jejich účinek na tepelnou stálost polymeru snižuje a ke změně barvy došlo po 60 minutách. Naopak extrémní chování se objevilo u vzorku s 15 hm. % koncentrací plniva. Při této koncentraci se dramaticky mění pozitivní vliv plniva na tepelnou odolnost polymeru a vzorek začíná degradovat již po uplynutých 20-ti minutách. Plnivo Socal 312 V v polymerní směsi tedy průběh tepelné degradace spíše urychluje a jeho výsledky jsou při použití ve vysokých koncentracích mnohem horší než u neplněného PVC. Tento typ plniva obsahuje 4,5 % kyseliny stearové, která se používá při povrchové úpravě uhličitanu vápenatého. Při vyšší koncentraci plniva se tedy zvýší i její obsah v kompozitním materiálu a s největší pravděpodobností může iniciovat rychlejší průběh tepelné degradace PVC.

Vzorky PVC+Nano-CaCO₃ se chovají obdobně jako u předešlého typu plniva. Při nižších koncentracích plnění, tj. 1 hm. %, 3 hm. %, 5 hm. % vykazují dobrou tepelnou stabilitu a k degradaci dochází až po 80 minutách. S vyšší koncentrací plniva, tj. 7 hm. % a 10 hm. % se však tepelná odolnost zhoršuje a dochází k zbarvení vzorků po 60-ti minutovém působení teploty. Tento průběh je srovnatelný s průběhem u neplněného PVC. I u tohoto typu vzorků plněného nanoplňivem v koncentraci 15 hm. %, dochází k dramatickému zhoršení barevnosti a tepelné stability a to již po 20 minách. Z těchto důvodů je využití nanoplňiv optimální s žádoucím efektem při koncentraci plnění max. do 5 hm. %.

Vzorky PVC+Mikro-CaCO₃ vykazují ze všech testovaných vzorků nejlepší tepelnou odolnost a to i po době 110 min. Při všech použitých koncentracích mají velmi podobný průběh, téměř po dobu 60-ti minut se jejich barva příliš nezmění. Po 70-ti minutové době působení se projeví zbarvení do oranžova, které přetrvávalo až do doby 110 minut. Ovšem při 120 minutách tepelného namáhání se barevnost vzorků extrémně změnila a došlo k úplnému zčernání vzorků. Na závěr lze konstatovat, že tepelná stabilita u těchto kompozitních vzorků není příliš závislá na koncentraci plniva, ale na době působení, která byla maximálně 110 minut. Vykazovaná nejlepší tepelná odolnost u těchto typů kompozitních vzorků byla nejspíše způsobena použitím přírodního mletého uhličitanu vápenatého, který svými vlastnostmi poskytuje lepší ochranu PVC při tepelném namáhání.

7.3 Spektrofotometrická měření

Spektrometrie je analytická metoda založená na interakci elektromagnetického záření s analyzovaným vzorkem. Slouží k identifikaci sloučenin zejména organických s chromoforními skupinami (tj. skupinami, které jsou příčinou zbarvení, jako např. C=O, N=N, N=O, konjugované dvojně vazby). Molekuly mají schopnost pohlcovat elektromagnetické záření a přecházet tak do vyššího (tzv. excitovaného) stavu. Protože mohou excitovat pouze v určitých energetických stavech, absorbují elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. Pro spektrometrickou analýzu barevných vzorků se používá elektromagnetické záření v oblasti viditelného světla (VIS, $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$), zdrojem světla je žárovka.

Při spektrofotometrickém měření se vychází z Lambert-Beerova zákona (2), který vyjadřuje vztah mezi koncentrací látky ve vzorku a její absorbancí, tj. schopností molekul látky pohlcovat elektromagnetické záření o dané vlnové délce.

$$\text{Lambert-Beerův zákon:} \quad A = c \cdot l \cdot e \quad (2)$$

A – absorbance

c – molární koncentrace

l – délka kyvety, resp. tloušťka vrstvy vzorku, kterou prochází záření

e – molární absorpční koeficient (tabelovaná hodnota)

Při průchodu záření vzorkem je část záření pohlcena (absorbována) analyzovanou látkou a zbývající část záření, která vzorkem projde, je detekována detektorem. Měří se jeho intenzita. Podíl intenzit záření je charakterizován veličinou nazvanou transmitance (propustnost) a definuje se vztahem:

$$T = l / l_0 \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

l_0 – intenzita záření vstupujícího do vzorku

l – intenzita záření po průchodu vzorkem

Transmitance nabývá hodnot 0 až 100 %. Nulovou hodnotu má pokud je veškeré záření pohlceno, naopak hodnotu 100 % má tehdy, pokud vzorkem veškeré záření projde.

Z hodnoty transmitance lze vypočítat množství absorbovaného záření také pomocí vztahu:

$$A = - \log T = \log (1/T) \quad (4)$$

Veličina A se nazývá absorbance a je definován jako záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance. Nabývá hodnot od nuly výše, většinou v rozmezí 0 – 1,5. Vyšší hodnoty již bývají málo přesné a vždy závisí na citlivosti detektoru [53, 54].

K spektrofotometrickému měření byly použity vybrané degradované vzorky, získané při testování tepelné stability kompozitních materiálů (viz. kapitola 7.2). Měření se provádělo u všech typů kompozitních vzorků nedegradovaných a degradovaných v čase 20, 40, 80 a 120 minut.

Zařízení a podmínky měření:

- spektrofotometr HELIOS EPSILON (Obr. 30)
- v rozsahu vlnové délky $\lambda = 325 - 800 \text{ nm}$
- s krokem 5 nm
- vyhodnocení pomocí softwaru Visionlite



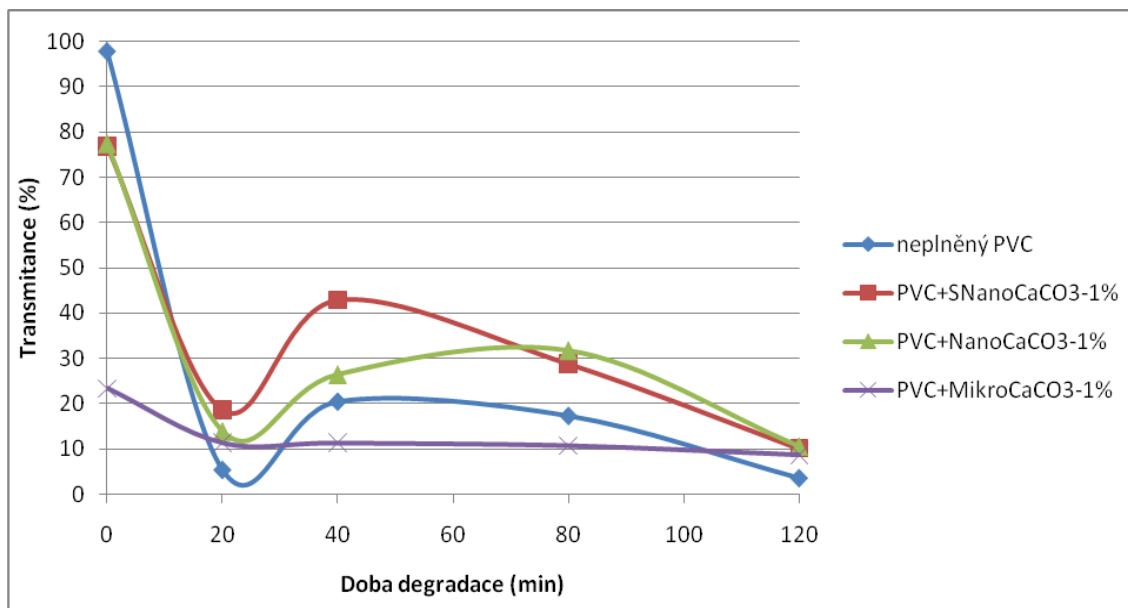
Obr. 30. Spektrofotometr Helios Epsilon [55]

7.3.1 Výsledky a diskuze naměřených hodnot transmitance

V Tab. 8 jsou uvedeny naměřené hodnoty transmitance neplněné PVC směsi a jednotlivých kompozitních vzorků v závislosti na době degradace. Vyhodnocení je znázorněno graficky v Obr. 31 – 36. Každý graf zachycuje všechny druhy kompozitních vzorků a to vždy se stejnou koncentrací plniva ve vzorcích.

Vzorek	Hodnoty transmitance [%]				
	Doba degradace [min]				
	0	20	40	80	120
<i>Neplněný PVC</i>	97,7	5,32	20,4	17,3	3,52
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 1 %</i>	76,9	18,7	42,9	28,9	9,89
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 3 %</i>	37,2	10,0	11,9	11,9	9,66
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 5 %</i>	28,8	11,1	10,8	10,7	9,37
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 7 %</i>	19,6	10,7	9,63	11,1	9,19
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 10 %</i>	15,4	10,1	10,9	10,1	8,87
<i>PVC+Snano-CaCO₃ - 15 %</i>	11,2	9,55	10,2	9,26	8,71
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 1 %</i>	77,4	14,0	26,5	26,9	10,7
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 3 %</i>	38,0	15,0	5,5	22,0	16,4
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 5 %</i>	33,2	8,64	7,29	7,77	6,84
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 7 %</i>	18,7	5,32	11,0	4,40	3,68
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 10 %</i>	14,0	5,84	5,17	4,22	4,38
<i>PVC+Nano- CaCO₃ - 15 %</i>	8,72	4,18	4,05	3,66	3,52
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 1 %</i>	23,3	11,4	11,3	10,8	8,77
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 3 %</i>	12,2	9,29	9,87	9,78	8,78
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 5 %</i>	9,83	9,40	9,59	9,42	8,68
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 7 %</i>	10,1	9,55	9,04	9,46	8,95
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 10 %</i>	9,91	9,04	9,10	8,92	8,67
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 15 %</i>	9,85	9,08	9,04	8,96	8,69

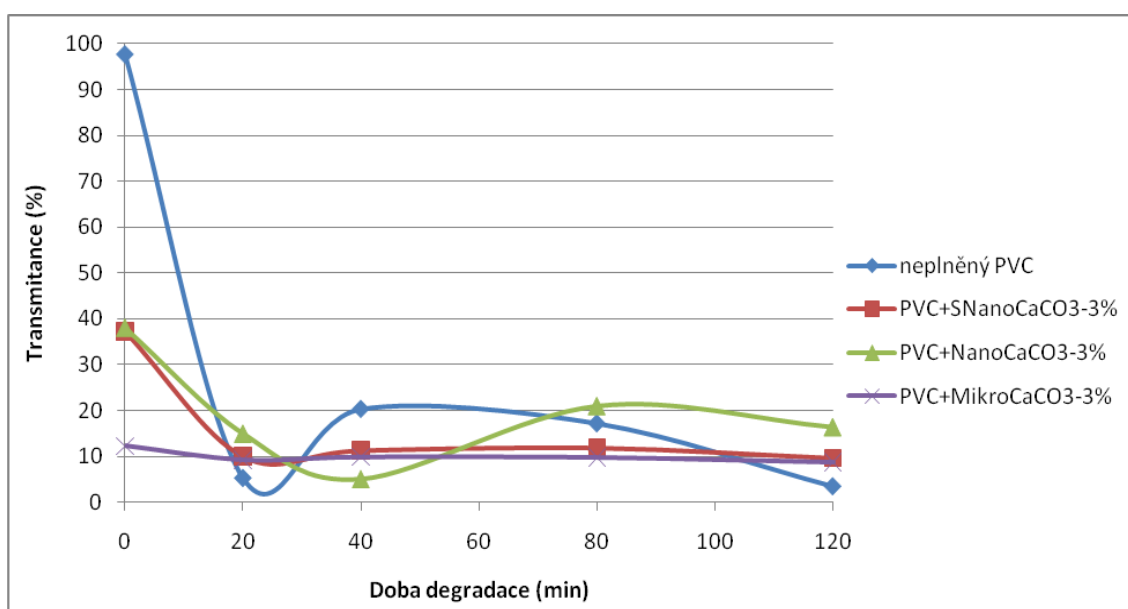
Tab. 8. Naměřené hodnoty transmitance kompozitních vzorků



Obr. 31. Závislost transmittance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 1 hm. %

Na Obr. 31 je vidět, že největší propustnost pro světlo měl nedegradovaný vzorek neplněné PVC směsi. Tato hodnota je 97,7 %, což je zcela pochopitelné, neboť PVC má amorfni strukturu, která způsobuje transparentnost polymerního materiálu. Téměř celá intenzita záření projde skrz vzorek a pohlcená je jen velmi malá část záření. Nejmenší hodnota propustnosti byla naměřena u degradovaného PVC po 120 minutách tepelného namáhání, přibližně jen kolem 4 %. Což mohlo být důsledkem rozsáhlých změn ve struktuře vzorků, především značnou degradací polymerních řetězců za vzniku konjugovaného systému dvojných vazeb, které způsobují zabarvení polymeru do hněda a při velké intenzitě až do černa. Proto je u tohoto vzorku téměř celá intenzita záření pohlcena. U kompozitních vzorků s obsahem 1 hm. % mikroplniva byla naměřená propustnost pro světlo nižší než u vzorků obsahující nanoplनिया. Což mohlo být způsobeno právě větší přítomností krystalické fáze mikroplनिया a také z důvodu možné horší dispergace, kdy se mohly vytvořit i větší agregáty mikroplनिया v polymerní matici. U nanokompozitů obsahující oba dva typy nanoplनिया, byla nejvyšší hodnota transmittance také u nedegradovaných vzorků a to přibližně kolem 80 % a se zvyšující se dobou degradace se jejich hodnota snižovala. To mohlo být pravděpodobně důsledkem probíhající tepelné degradace ve vzorcích PVC. Nejlepších hodnot transmittance dosáhl vzorek PVC+SNano-CaCO₃ a téměř podobné výsledky měl i vzorek PVC+Nano-CaCO₃. Mohl to být možný důkaz reakce plनिया ve struktuře polymeru při tepelném působení. Nanočástice plनिया disponují vyšší adsorpční

schopností uvolněného HCl z řetězce PVC při tepelné degradaci. Pohlcují HCl a reagují s ním za vzniku chloridů vápenatých CaCl_2 a tím zamezují růstu dehydrochlorační reakce ve struktuře PVC a redukují vznik dvojných vazeb. Nejhorších výsledků dosáhl vzorek PVC+Mikro- CaCO_3 . Jeho transmitance u nedegradovaného vzorku byla velmi nízká, přibližně 23 % a po 20 minutové degradaci hodnota klesla na 10 %. Při dalším tepelném namáhání byla její hodnota téměř neměnná. Možnou příčinou nízké hodnoty transmitance byla nejspíš špatná dispergace či větší velikost částic samotného plniva anebo probíhající degradační reakce.

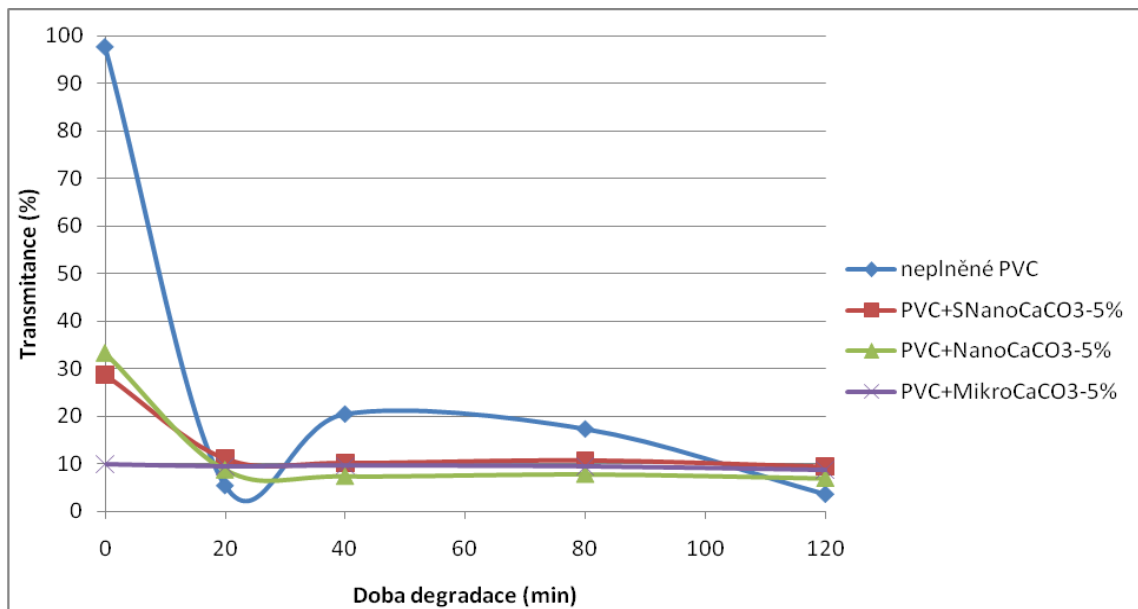


Obr. 32. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/ CaCO_3 - 3 hm. %

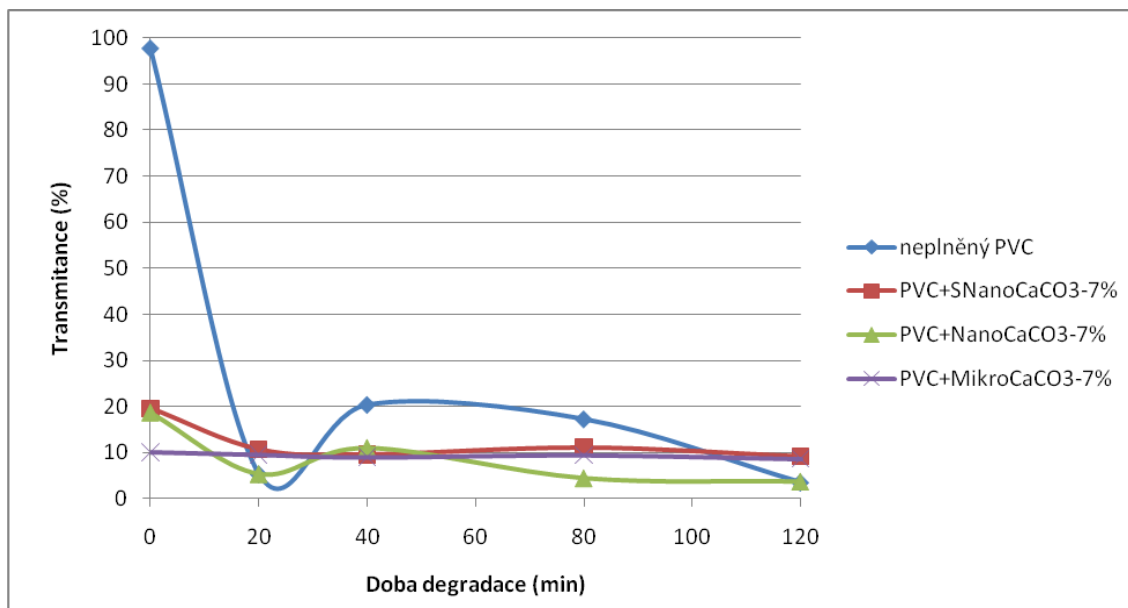
Na Obr. 32 jsou viděny prudké změny hodnot transmitancí, především pro oba dva druhy nanokompozitů. Pokud nanokompozitní materiály obsahují 3 hm. % nanoplňiva (SNanoCaCO_3 , NanoCaCO_3) jejich maximální hodnota transmitance klesla přibližně na 40 % oproti nanokompozitním vzorkům obsahující pouze 1 hm. % těchto nanoplňiv (viz Obr. 31). V případě, že oba typy nanokompozitních vzorků byly vystaveny 20 min. tepelnému namáhání, hodnota transmitance klesne na hodnotu kolem 15 %. S rostoucí dobou degradace se hodnoty transmitance PVC+ SNano-CaCO_3 již příliš neměnily. Zajímavým zjištěním bylo, že při 40 minutách tepelného namáhání byla hodnota transmitance u PVC+ Nano-CaCO_3 nejnižší v porovnání se druhým nanokompozitním vzorkem, a při

době degradace 80 a 120 minut se jeho transmitance zvýšila na nejvyšší hodnotu ze všech vzorků. Možnou příčinou mohl být právě účinek nanoplňiva jako pohlcovače HCl při degradaci PVC. Tím se zvýšila tepelná stabilita kompozitního materiálů a nedošlo tak k přílišné změně zbarvení vzorku.

U druhého typu nanokompozitního vzorku PVC+SNano-CaCO₃ byla hodnota propustnosti po 20 minutách degradace nejnižší (přibližně 10 %) a téměř se shodovala se vzorkem PVC+Mikro-CaCO₃. Tento vzorek měl naměřeny nejnižší hodnoty transmitance ze všech vzorků, přibližně kolem 10 % již v nedegradovaném stavu, avšak dalším tepelným namáháním byla tato hodnota téměř konstantní.

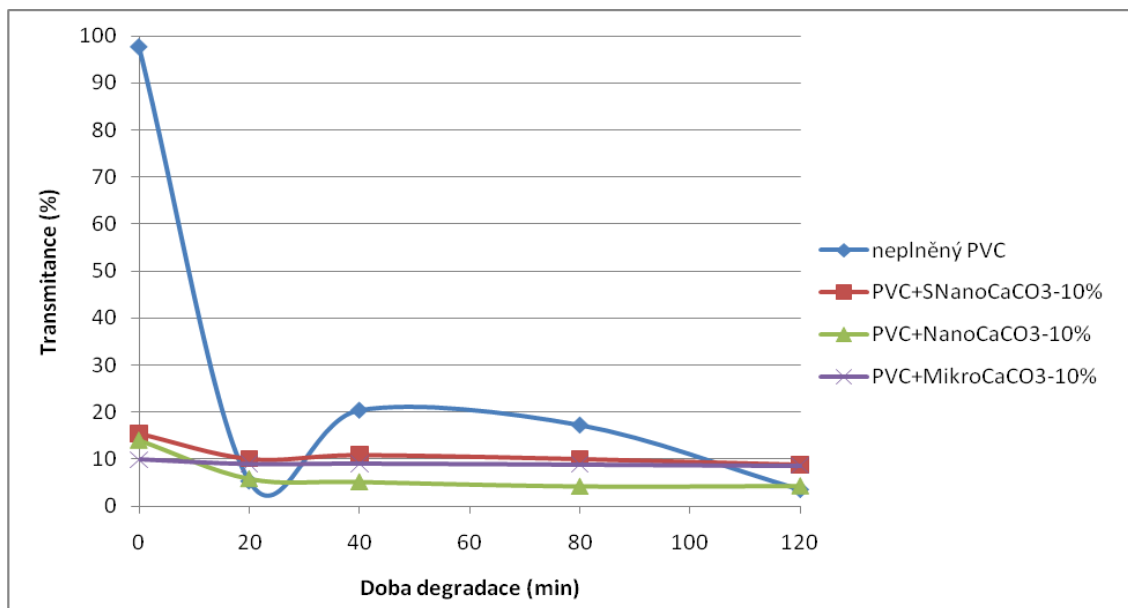


Obr. 33. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 5 hm. %

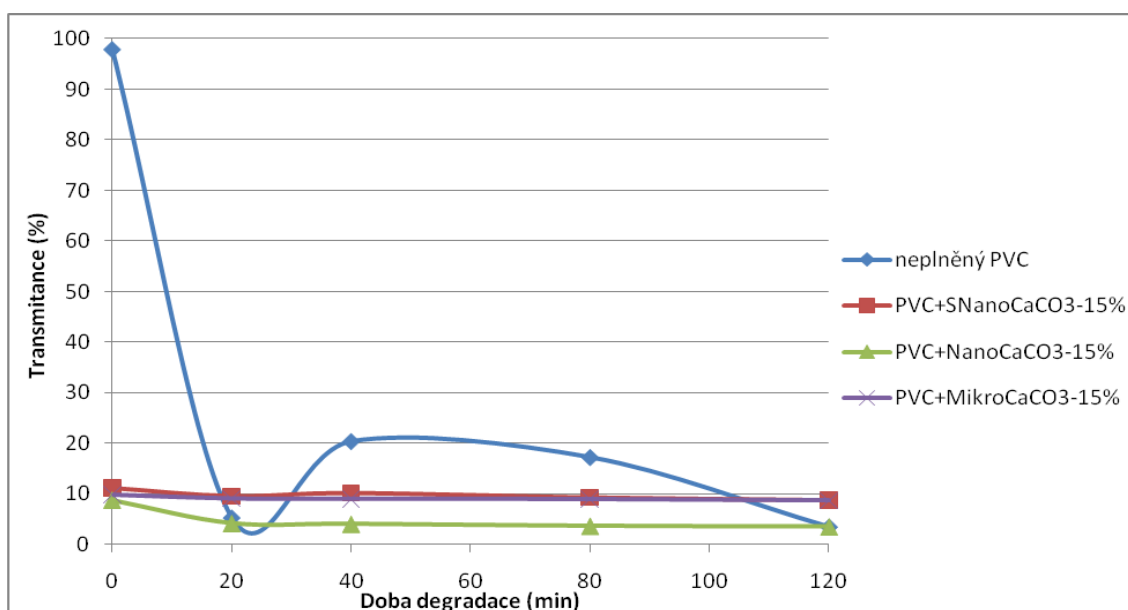


Obr. 34. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 7 hm. %

Velmi podobných výsledků dosáhly také kompozitní vzorky s koncentrací plniva 5 a 7 hm. %, jak je vidět z Obr. 33 a 34. Nejvyšší hodnota transmitance u nanokompozitních vzorků byla naměřena u nedegradovaných materiálů a vlivem vyššího obsahu krystalické fáze v polymerní matici byla tato hodnota nízká, přibližně mezi 25 až 30 %. Po 20 minutové tepelné degradaci oba nanokompozity dosáhly svých minimálních hodnot transmitance. A dokonce vzorek PVC+Nano-CaCO₃ vykazoval při 20 minutách ještě nižší hodnotu propustnosti než PVC+Mikro-CaCO₃, což odpovídalo i vizuálnímu testu tepelné stability. To mohlo být ovlivněno např. špatnou dispergací částecek plniva nebo probíhající degradací v polymeru. Je zřejmé, že účinnost nanokompozitních plniv na tepelnou stabilitu byla při vyšších koncentracích plniva nižší a naopak spíše nástup destruktivních změn ve struktuře ještě urychlily. Neboť hodnota transmitance při 80 minutách je ještě nižší než u neplněného degradovaného vzorku PVC. Průběh křivky u PVC+Mikro-CaCO₃ obsahující vyšší procento mikroplniva se oproti nižším koncentracím příliš nezměnil.



Obr. 35. Závislost transmittance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 10 hm. %



Obr. 36. Závislost transmittance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 15 hm. %

Na Obr. 35 a 36 jsou vyneseny hodnoty transmittancí kompozitních vzorků s vysokým obsahem plniva, tj. 10 a 15 hm. %. Jejich průběh je takřka stejný a závislost téměř lineární. Nejvyšších hodnot dosahují nanokompozitní materiály při době degradace 0 minut, i přesto jsou tyto hodnoty velmi nízké (okolo 15 %). Téměř se přiblížily hodnotě transmittance u nedegradovaného PVC+Mikro-CaCO₃. U tohoto vzorku zůstává hodnota transmittancí ve

všech časech tepelné degradace téměř stejná a to je přibližně 10 %. Zcela totožný průběh má i vzorek PVC+SNano-CaCO₃. Nejnižších hodnot ze všech zkoumaných vzorků bylo dosaženo u vzorku PVC+Nano-CaCO₃, který při použití ve vysokých koncentracích zcela ztrácí svůj pozitivní vliv na tepelnou stabilitu PVC. Při době působení 120 minut byly u něj naměřeny téměř stejné hodnoty propustnosti pro světlo jako u neplněného degradovaného PVC.

7.3.2 Výsledky a diskuze naměřených hodnot absorbance

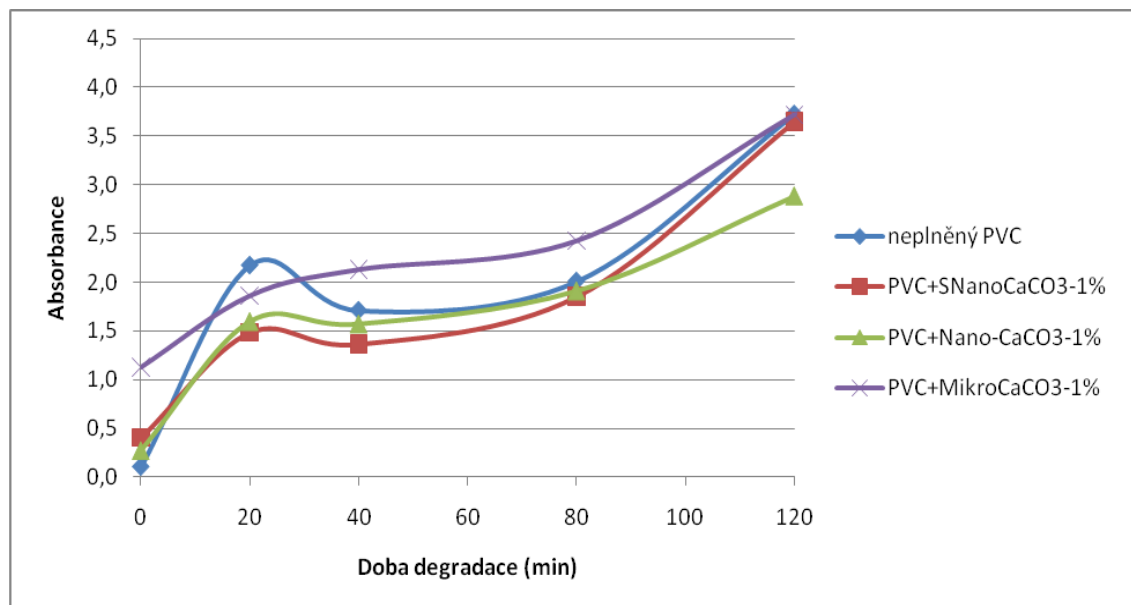
V následující Tab. 9 jsou uvedeny naměřené hodnoty absorbance jednotlivých kompozitních vzorků a vzorku neplněného PVC v závislosti na době degradace. Vyhodnocení je znázorněno graficky v Obr. 38 – 43. Každý graf zachycuje všechny druhy kompozitních vzorků a to vždy se stejnou koncentrací plniva ve vzorcích.

Vzorek	Hodnoty absorbance				
	Doba degradace [min]				
	0	20	40	80	120
<i>Neplněný PVC</i>	0,11	2,18	1,71	2,01	3,73
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -1 %</i>	0,40	1,48	1,36	1,85	3,65
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -3 %</i>	1,21	2,43	2,51	2,75	3,44
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -5 %</i>	1,58	2,43	2,46	3,21	3,72
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -7 %</i>	2,01	2,52	3,07	3,50	3,80
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -10 %</i>	2,26	2,75	2,99	3,74	3,82
<i>PVC+Snano-CaCO₃ -15 %</i>	2,57	3,61	3,50	3,81	3,97
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -1 %</i>	0,27	1,59	1,57	1,91	2,88
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -3 %</i>	1,17	1,98	2,37	2,52	3,00
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -5 %</i>	1,25	2,19	2,45	3,27	3,50
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -7 %</i>	1,88	2,48	2,59	3,77	3,79
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -10 %</i>	2,11	2,60	2,69	3,82	3,78
<i>PVC+Nano- CaCO₃ -15 %</i>	2,52	3,50	3,87	3,89	3,90
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 1 %</i>	1,13	1,86	2,13	2,43	3,72
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 3 %</i>	1,66	2,98	2,43	2,73	3,69
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 5 %</i>	2,43	2,48	2,48	3,07	3,97
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 7 %</i>	2,26	2,43	3,20	3,14	3,76
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 10 %</i>	2,43	3,14	3,20	3,55	3,97
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 15 %</i>	2,43	3,26	3,40	3,67	3,91

Tab. 9. Naměřené hodnoty absorbance kompozitních vzorků

Množství absorbovaného záření u kompozitních vzorků se výrazně mění s obsahem plniva a s dobou působení tepelné degradace.

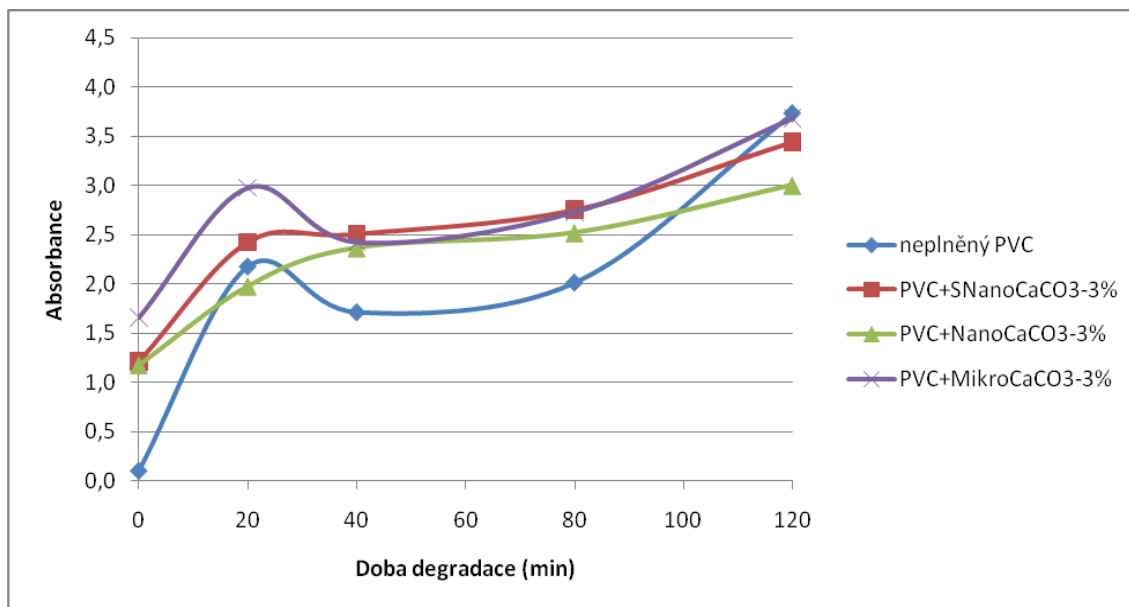
Z Obr. 37 vyplývá, že nejnižší téměř nulovou hodnotu absorbance měla nedegradovaná neplněná PVC směs. Což odpovídá výše uvedeným výsledkům naměřené hodnoty transmitance.



Obr. 37. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 1 hm. %

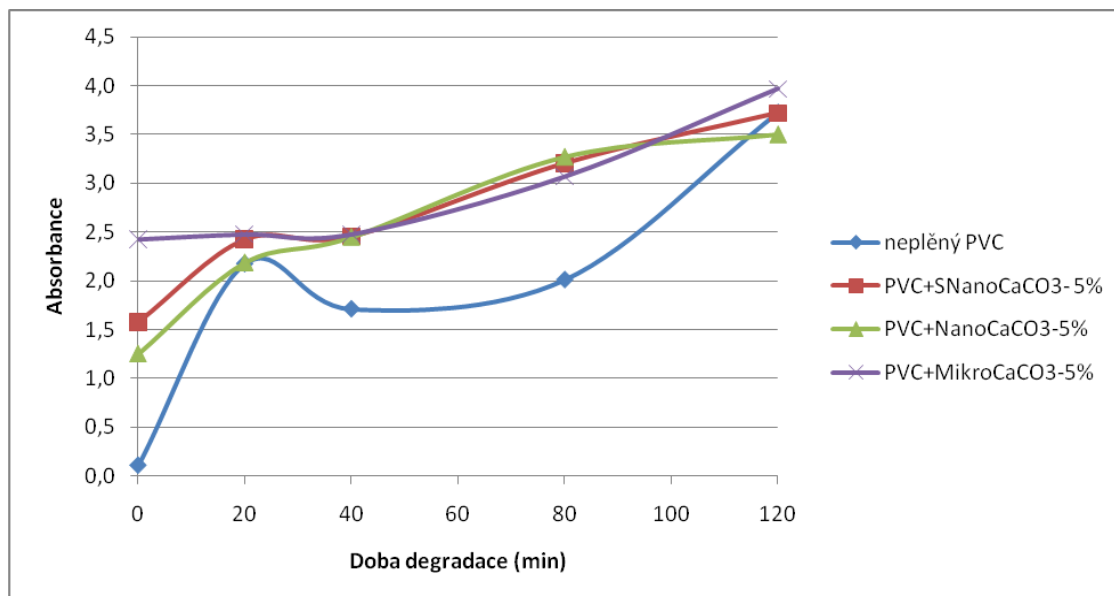
Znamená to tedy, že vzorkem prošla téměř celá intenzita záření a došlo jen k velmi minimální absorpci. Poněkud zvláštní průběh křivky měl vzorek neplněného PVC s velmi vysokou hodnotou absorbance při 20 minutách, kdy se mohlo jednat o možné optimum, při němž mohlo dojít např. k výraznějším změnám v uspořádání struktury polymeru. Při delší době působení teploty tedy při 40 a 80 minutách nemusely být tyto změny struktury tak výrazné a objevila se snižující tendence hodnot absorbance. Při maximální době působení 120 minut začala růst i hodnota absorbance záření u tohoto vzorku neboť došlo k výrazné degradaci polymeru. Nejvyšších hodnot absorbance dosahoval vzorek PVC+Mikro-CaCO₃, který již nedegradovaný měl hodnotu absorbance 1,13. Tento jev by mohlo být pravděpodobně způsoben obsahem rozměrově větších částic anebo špatnou dispergací plniva v polymerní matici. Nejnižších hodnot bylo dosaženo u nanokompozitních vzorků (PVC+SNano-CaCO₃, PVC+Nano-CaCO₃), což odpovídá i naměřeným hodnotám transmitancí těchto vzorků, což mohlo dokazovat jejich pozitivní vliv při tepelné degradaci PVC. Nejlepší výsledky byly naměřeny u nanokompozitu PVC+SNano-CaCO₃ s hodnotou 1,48, nejspíše z důvodu nízkého stupně degradace. Při maximální době tepelného namáhání tj. 120 min., poskytoval nejnižší hodnotu absorbance PVC+Nano-CaCO₃, který při použití velmi nízkých koncentrací plniva, vykazuje velmi dobrou tepelnou stabilitu. Příčinou pozitivního vlivu tohoto plniva byl pravděpodobně obsah rozměrově velmi malých nanočástic s velkým měrným povrchem. Což mohlo způsobit dobré rozptýlení v polymerní

matrici a tedy mnohem rychlejší reakci s uvolňujícím se HCl při tepelné degradaci PVC. Čím je povrch větší tím více by mohl reagovat s HCl.



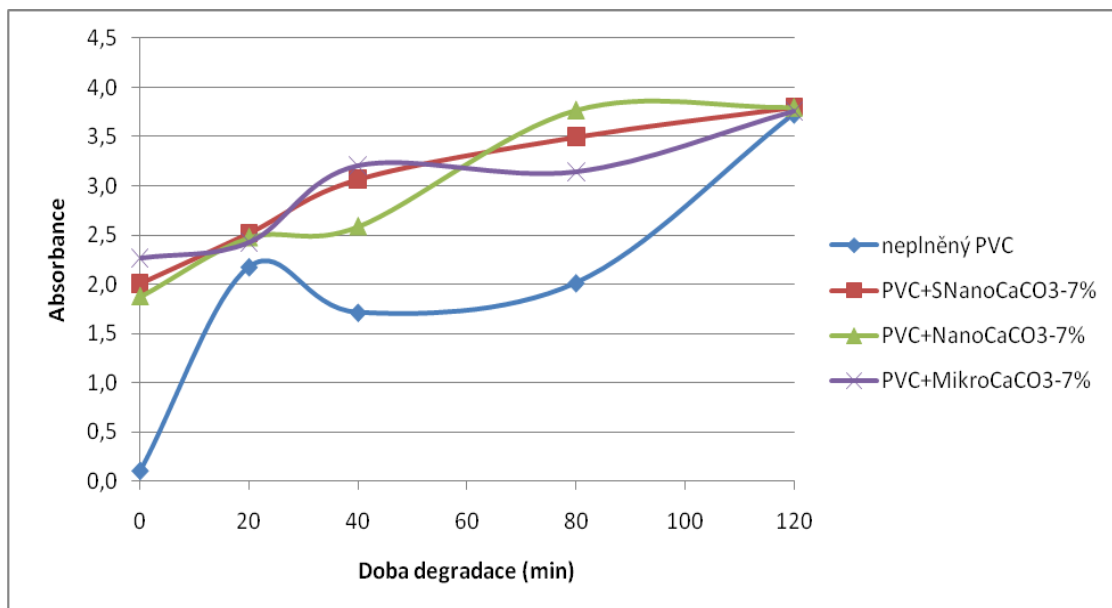
Obr. 38. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 3 hm. %

Přídavkem 3 hm. % plniva do polymerní směsi, se hodnoty absorbancí posunuly k vyšším hodnotám. Jak je vidět na Obr. 38 nedegradované nanokompozitní vzorky měly hodnotu absorbance okolo 1,2; což mohlo být způsobeno vyšším obsahem plniva v kompozitu anebo špatnou dispergací. Oproti tomu u nedegradovaného vzorku PVC+Mikro-CaCO₃ nedošlo k výrazné změně hodnoty absorbance. Nejnižších hodnot absorbance dosahuje PVC+Nano-CaCO₃, což mohlo být způsobeno právě pozitivním účinkem plniva v polymerní matrici PVC při probíhající degradaci. Zřejmě došlo k eliminaci vzniku HCl a tím ke zvýšení tepelné odolnosti a menší změně zbarvení vzorku.



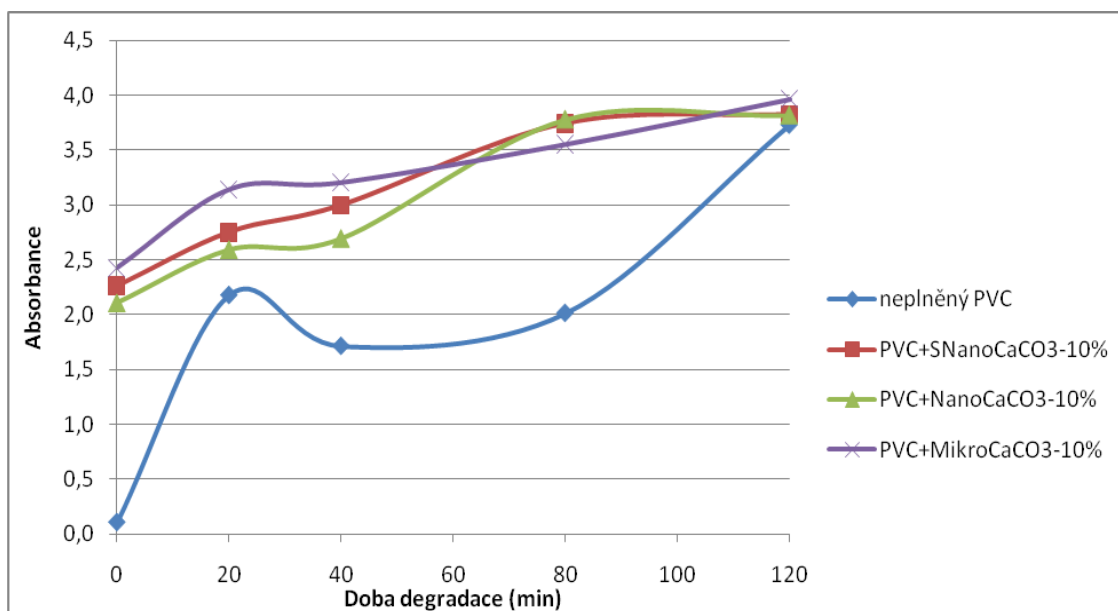
Obr. 39. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 5 hm. %

Na Obr. 39 jsou viděny naměřené hodnoty absorbancí kompozitních vzorků, které byly opět jemně zvýšeny, což je pravděpodobně způsobeno vyšším obsahem plniva a tím vyšší koncentrací krystalické fáze. U nedegradovaných vzorků jsou jejich hodnoty velmi různé, ale při době působení 20 minut se vzájemně přiblížily a následný průběh všech křivek kompozitních vzorků je velmi podobný. Zajímavý výsledek byl naměřen u PVC+Mikro-CaCO₃ a to při době působení teploty 120 minut. Tato hodnota absorbance byla nejvyšší ze všech kompozitních vzorků a dokonce převýšila i hodnotu absorbance degradovaného neplněného PVC vzorku. To mohlo být způsobeno zrychleným nástupem degradační reakce uvnitř vzorku PVC+Mikro-CaCO₃.



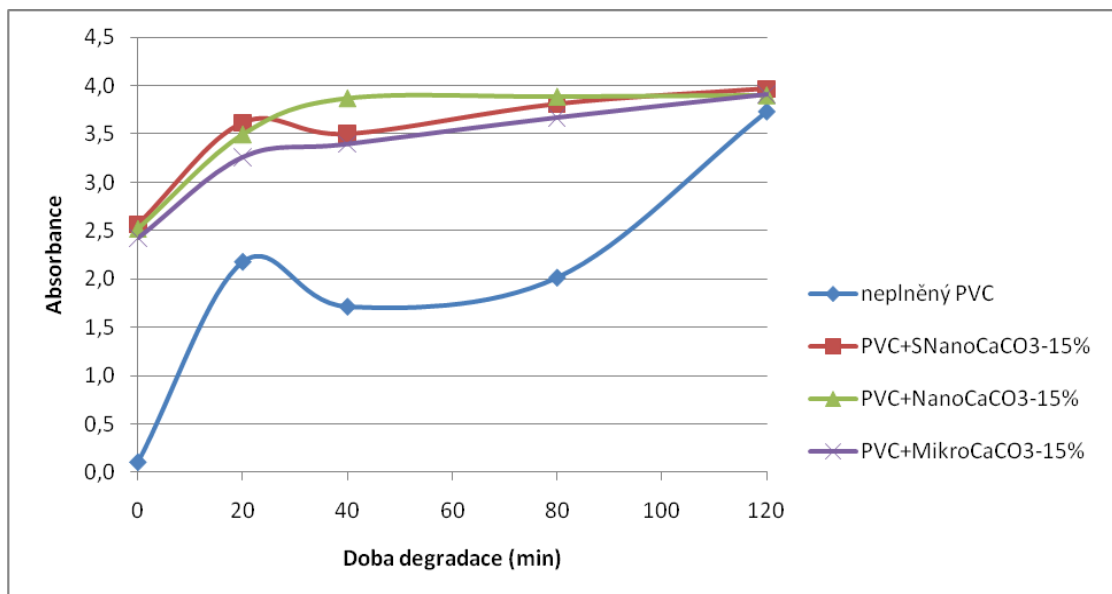
Obr. 40. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 7 hm. %

Na Obr. 40 jsou vidět závislosti absorbancí na době degradace u vzorků s obsahem plniva 7 hm. %. Průběh všech křivek se s vyšším obsahem plniva opět posunul k vyšším hodnotám absorbance. Hodnoty nedegradovaných kompozitních vzorků byly okolo 2,0; což bylo pravděpodobně způsobeno větším obsahem krystalické fáze plniva. Při 20 minutách tepelného namáhání vykazovaly všechny kompozitní vzorky téměř stejnou hodnotu absorbancí. Při 40 minutách dosahoval nejnižší hodnoty PVC+Nano-CaCO₃, kdy došlo zřejmě k nejmenší degradaci vzorku. Ovšem při působení teploty po dobu 80 minut se jeho hodnota absorbance prudce zvýšila a dosáhla maxima ze všech kompozitních vzorků, což mohlo být způsobeno větší degradací. Při době degradace 120 minut byly naměřené hodnoty absorbance kompozitních vzorků téměř shodné a srovnatelné s hodnotou absorbance neplněného PVC vzorku. Tím mohlo být potvrzeno, že při vyšší koncentraci plniva v polymerní směsi se jeho účinek na tepelnou degradaci ztrácí.



Obr. 41. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 10 hm. %

Velmi podobný průběh jako u Obr. 40 mají křivky absorbancí u kompozitních vzorků obsahující 10 hm. % plniva, jak je vidět na Obr. 41. S vyšším obsahem krystalické fáze se snižuje propustnost světla a zvyšuje se absorpční schopnost u všech vzorků. Nejnížší absorbance byla naměřena opět u PVC+Nano-CaCO₃ a vykazoval tedy pravděpodobně nejmenší degradaci. Při srovnání s Obr. 42 však bylo zjištěno, že koncentrace 10 hm. % tohoto plniva ve vzorku bylo maximální, pro zajištění nejlepší tepelné stability kompozitního materiálu. Proto na základě těchto experimentálních dat lze říci, že optimální koncentrace plniva u vzorku PVC+Nano-CaCO₃ činila mezi 7 a 10 hm. %.



Obr. 42. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO₃ - 15 hm. %

Na Obr. 42 jsou znázorněny křivky závislosti absorbancí na době degradace při použití nejvyšší koncentrace plniva ve vzorcích, tj. 15 hm. %. Nejnižší hodnoty byly samozřejmě naměřeny u nedegradovaných vzorků kolem 2,5. Při rostoucí době tepelného namáhání se jejich hodnoty zvýšily při 20 minutách na rozmezí mezi 3, 2 až 4, 2 a dále se s rostoucím časem příliš neměnily. To mohlo být způsobeno rychlým vznikem degradačních reakcí ve všech vzorcích a to již v poměrně krátkém čase. Nejméně se očekávaně změnil průběh křivky u PVC+Mikro-CaCO₃, který vykazoval jen velmi malé změny hodnot absorbancí v závislosti na koncentraci plniva. Ale právě u 15 hm. % plnění poskytoval nejvyšší hodnoty absorbancí v průběhu působení tepelného namáhání. Což je možným důkazem, že jeho účinek při tepelné degradaci není tak významný, ale především plní tu primární funkci plniva. Tedy přidáním vyššího množství tohoto plniva do polymerní směsi se sníží spotřeba dražšího polymeru při výrobě polymerních výrobků, aniž by se příliš zhoršily užité vlastnosti. Naopak nanokompozitní plniva přidávaná do PVC směsi ve vyšších koncentracích způsobily, že hodnoty jejich absorbancí byly nejvyšší a tím došlo pravděpodobně i k největšímu nárůstu degradace u těchto kompozitních vzorků. Což by mohlo způsobit zhoršení mnoha vlastností u finálního nanokompozitního výrobku PVC/CaCO₃.

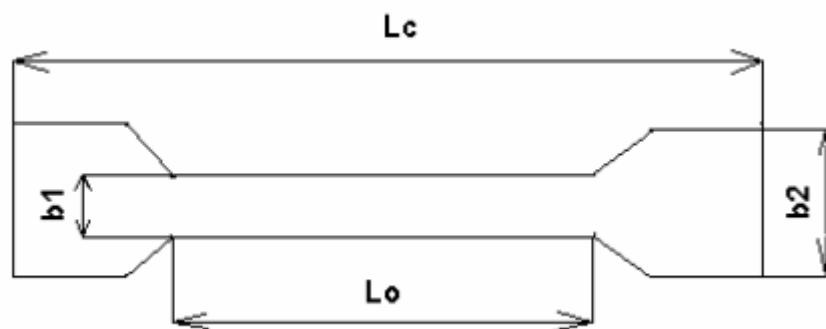
7.4 Tahové zkoušky

Podstatou zkoušky je zjištění a stanovení pevnosti zkoušeného materiálu.

Zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 527-1, 2 a 3.

Zkušební tělísko bylo připraveno vyseknutím na vysekávacím stroji (Obr. 45) z válcované fólie (viz. kapitola 6.1), pomocí vysekávacího nože. Z důvodu anizotropie vlastností válcované fólie byla zkušební tělíska vyseknuta jak ve směru podélném (tj. ve směru odtahování fólie z dvouválce) tak i ve směru příčném. Dle normy ČSN EN ISO 527-3 má připravené zkušební tělísko přesně definovaný tvar oboustranných lopatek o rozměrech (Obr. 43):

b_1 – šířka zúžené rovnoběžné části	$6 \pm 0,4$ mm
b_2 – šířka konců	25 ± 1 mm
h – tloušťka	≤ 1 mm
L_0 – počáteční měřená délka	$25 \pm 0,25$ mm
L_c – celková délka	≥ 115 mm [56]



Obr. 43. Zkušební tělísko [56]

Vyseknutá tělíska byla vizuálně zkontrolována, zda neobsahují, škrábance, důlky, vyštípnuté části či jiné viditelné poškození. Před vložením do stroje byla změřena tloušťka vzorku a poté se uchytil pomocí čelistí do trhačího stroje (Obr. 45) a to tak, že podélná osa zkušebního tělíska byla shodná s osou stroje. Během zkoušky bylo tělísko postupně

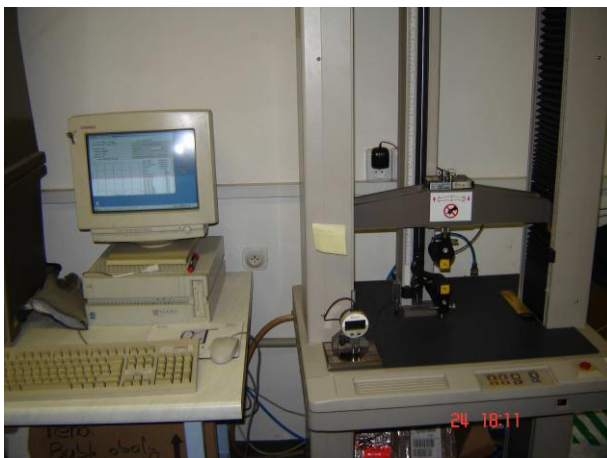
protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení. Naměřené údaje se zaznamenávaly do připojeného počítače [57].

Zařízení a podmínky řízení:

- vysekávací stroj (Obr. 46)
- trhací stroj Alpha Technologies Tensometer 2000
- rychlost protažení 500 mm/min



Obr. 44. Vysekávací stroj



Obr. 45. Trhací stroj Alpha Technologies Tensometer 2000

Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. Z naměřených dat přenesených do počítače se získají hodnoty Youngova modulu, pevnosti v tahu a protažení při přetržení.

Prodloužením se mění délka zkušebního tělesa z původní L_0 na L . Protažení se vypočítá pomocí vzorce (5):

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L} \cdot 100 = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100(\%) \quad (5)$$

ε – protažení (%)

L_0 – počáteční měřená délka (mm)

L – délka tělesa po deformaci (mm)

ΔL – rozdíl $L_0 - L$ (mm) [57]

Mez pevnosti v tahu je dána jako maximální napětí v tahu, působící na zkušební těleso během zkoušky (6):

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (6)$$

σ - mez pevnosti v tahu (MPa)

A_0 – původní průřez tělesa (mm)

F_{\max} – maximální síla působící na zkušební těleso (N) [57]

Youngův modul pružnosti v tahu E (7) může být stanoven s použitím dvou různých bodů závislosti napětí/poměrné prodloužení nahrazeno lineární regresní analýzou uplatněnou na část křivky, nacházející se mezi hodnotami 0,25% a 0,05% poměrného prodloužení.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (7)$$

E – modul pružnosti v tahu (MPa)

σ_1 – napětí (MPa), naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,0005$

σ_2 – napětí (MPa), naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,0025$ [57]

7.4.1 Výsledky a diskuze

V následujících Tab. 10 – 15 jsou uvedeny naměřené hodnoty tahových vlastností u zkoumaných kompozitních vzorků, které byly srovnány s neplněnou PVC směsí. Z důvodu anizotropie vlastností materiálu byly jejich hodnoty měřeny ve směru podélném a příčném. Vyhodnocení je dále znázorněno v grafech na Obr. 46 – 51.

vzorek	Směr <i>PODÉLNÝ</i>					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
<i>neplněný PVC</i>	13,2	1,77	52,6	4,12	1831	82,0
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 1 %</i>	7,20	0,88	55,4	3,68	2293	167,9
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 3 %</i>	12,4	4,23	55,8	3,67	2197	151
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 5 %</i>	18,2	4,73	51,6	3,58	1951	196
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 7 %</i>	12,3	1,01	54,8	1,27	2233	146
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 10 %</i>	13,7	1,77	44,2	1,67	1721	116
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ – 15 %</i>	17,1	1,60	55,6	1,61	2276	124

Tab. 10. Hodnoty tahových vlastností *PVC+Mikro-CaCO₃* v podélném směru

vzorek	Směr PŘÍČNÝ					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
<i>neplněný PVC</i>	21,2	2,40	60,1	4,32	1776	174
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 1 %</i>	20,7	2,16	57,5	2,77	1666	123
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 3 %</i>	15,4	2,17	51,3	1,53	1976	113
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 5 %</i>	15,3	2,43	54,0	3,86	2063	195
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 7 %</i>	14,6	2,78	52,9	2,52	1801	177
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 10 %</i>	26,3	2,26	48,3	4,03	1667	70,6
<i>PVC+Mikro-CaCO₃ - 15 %</i>	24,2	2,96	52,4	5,57	2133	138

Tab. 11. Hodnoty tahových vlastností PVC+Mikro-CaCO₃ v příčném směru

vzorek	Směr PODÉLNÝ					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
<i>neplněný PVC</i>	13,2	1,77	52,6	4,12	1831	82,0
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 1 %</i>	21,0	3,21	52,3	3,70	1461	148
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 3 %</i>	21,0	1,88	58,4	3,88	1994	195
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 5 %</i>	17,7	1,72	53,7	4,27	2080	218
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 7 %</i>	19,8	1,92	55,7	2,24	2224	213
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 10 %</i>	14,7	3,17	55,7	5,05	2220	195
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 15 %</i>	12,1	1,39	46,4	4,28	1661	202

Tab. 12. Hodnoty tahových vlastností PVC+Snano-CaCO₃ v podélném směru

vzorek	Směr PŘÍČNÝ					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
<i>neplněný PVC</i>	21,2	2,40	60,1	4,32	1776	174
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 1 %</i>	18,4	1,76	48,1	1,84	1273	285
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 3 %</i>	14,5	1,89	52,9	1,91	1466	196
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 5 %</i>	21,8	2,91	55,2	5,76	2384	145
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 7 %</i>	14,3	1,19	55,1	1,95	2330	154
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 10 %</i>	25,9	3,51	59,7	4,94	2079	263
<i>PVC+SNano-CaCO₃ - 15 %</i>	26,9	3,50	49,9	4,17	2244	131

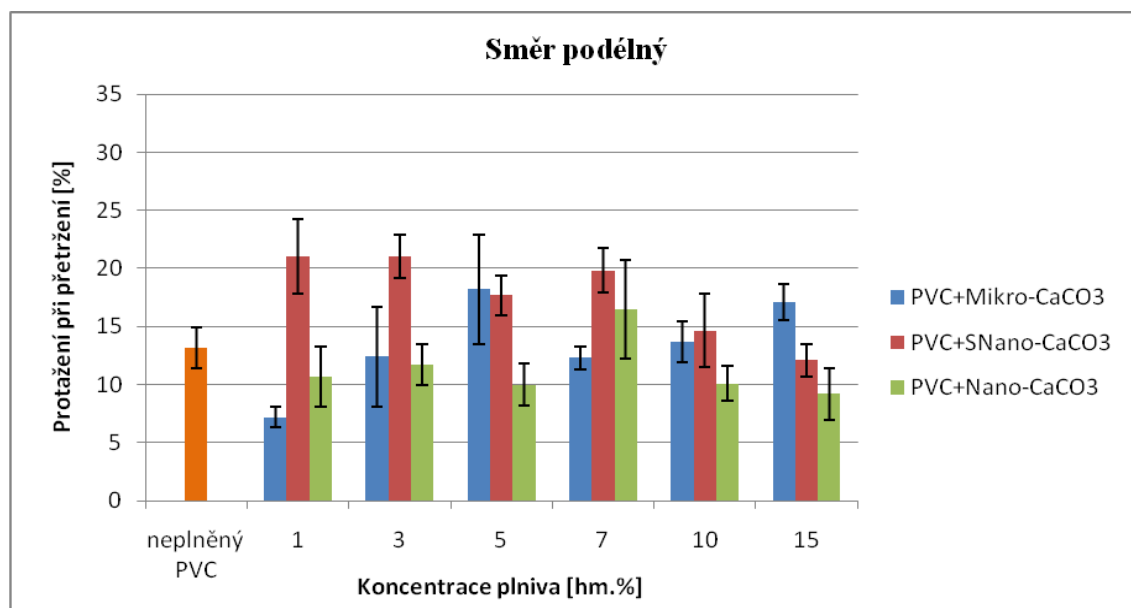
Tab. 13. Hodnoty tahových vlastností PVC+SNano-CaCO₃ v příčném směru

vzorek	Směr PODELNÝ					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
<i>neplněný PVC</i>	13,2	1,77	52,6	4,12	1831	82,0
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 1 %</i>	10,7	2,61	51,7	3,57	1899	134
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 3 %</i>	11,7	1,77	57,2	3,65	2193	126
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 5 %</i>	10,0	1,86	49,0	2,76	1957	188
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 7 %</i>	16,5	4,25	51,2	4,39	2040	219
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 10 %</i>	10,1	1,48	40,4	1,33	1724	110
<i>PVC+Nano-CaCO₃ - 15 %</i>	9,20	2,20	42,5	2,39	1707	122

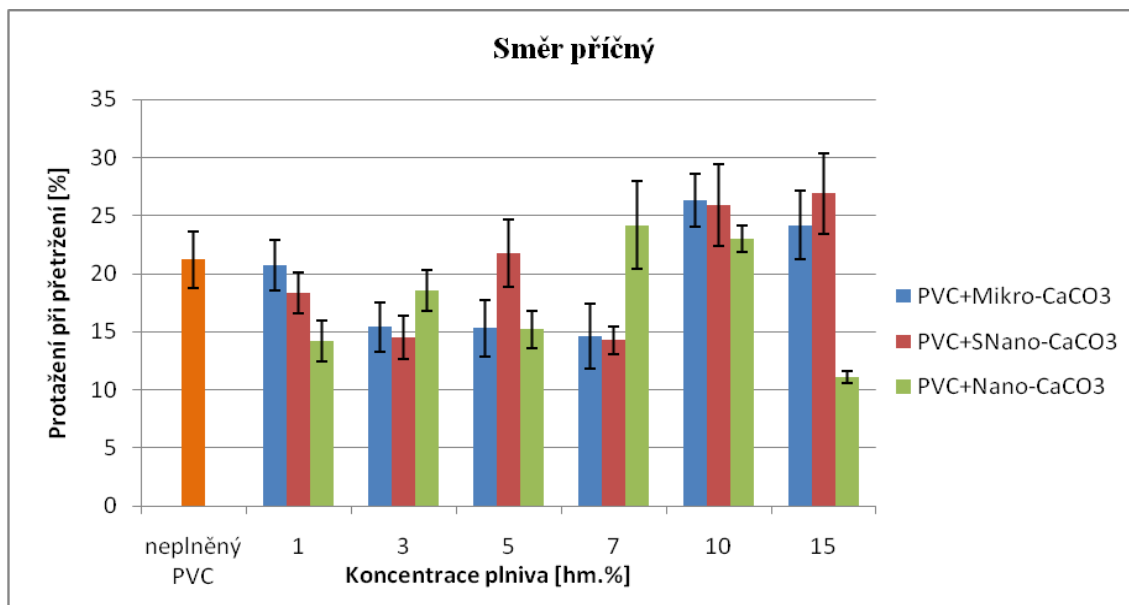
Tab. 14. Hodnoty tahových vlastností PVC+Nano-CaCO₃ v podélném směru

vzorek	Směr PŘÍČNÝ					
	protažení při přetržení (%)	Δ (%)	pevnost v tahu (MPa)	Δ (MPa)	E-modul (MPa)	Δ (MPa)
neplněný PVC	21,2	2,40	60,1	4,32	1776	174
PVC+Nano-CaCO ₃ - 1 %	14,2	1,73	54,0	5,03	2057	181
PVC+Nano-CaCO ₃ - 3 %	18,6	1,76	50,6	4,86	1556	150
PVC+Nano-CaCO ₃ - 5 %	15,2	1,59	50,3	3,54	1765	198
PVC+Nano-CaCO ₃ - 7 %	24,2	3,82	49,2	3,98	2121	142
PVC+Nano-CaCO ₃ - 10 %	23,0	1,10	45,2	1,32	1845	112
PVC+Nano-CaCO ₃ - 15 %	11,1	0,53	46,2	3,57	2074	148

Tab. 15. Hodnoty tahových vlastností PVC+Nano-CaCO₃ v příčném směru



Obr. 46. Závislost protažení při přetržení na koncentraci plniva ve směru podélném

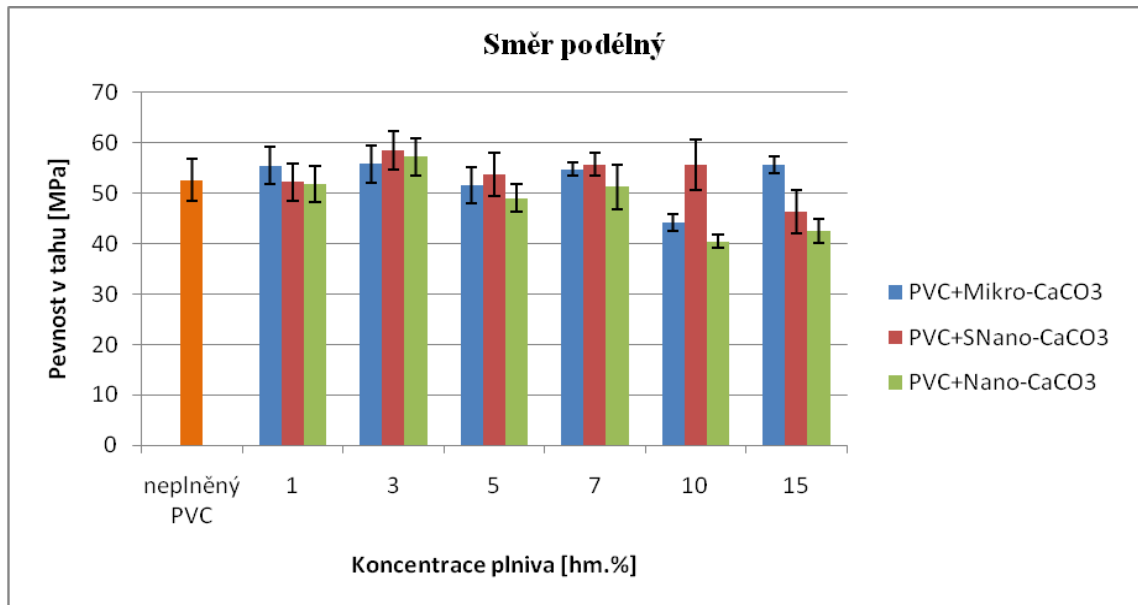


Obr. 47. Závislost protažení při přetržení na koncentraci plniva ve směru příčném

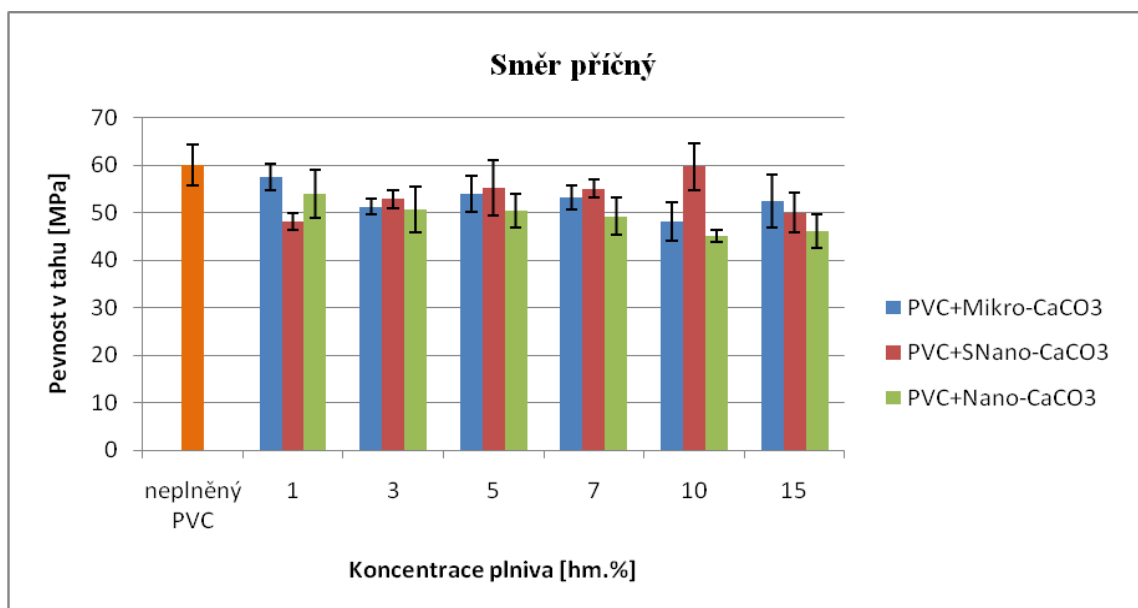
Experimentálně získané hodnoty protažení při přetržení prokázaly, že jednotlivé typy použitých plniv ve vzorcích rozličně ovlivňují mechanické vlastnosti. Na Obr. 46 je vidět, že u většiny kompozitních vzorků byla hodnota protažení při přetržení ve směru podélném větší než u neplněného PVC. Nejvyšších hodnot dosáhl vzorek PVC+SNano-CaCO₃, který vykazoval při menších koncentrací (tj. 1, 3, 5 a 7 hm. %) zvýšení hodnoty protažení při přetržení v průměru o 34 % oproti neplněnému PVC. Což mohlo být způsobeno dobrou dispergací nanočástic plniva v PVC matrici při přípravě vzorku a získáním lepší homogenosti směsi. Použitý srážený uhličitán vápenatý měl povrchovou úpravu, která mohla být také příčinou lepší soudržnosti polymerních řetězců a tím i vyššího protažení. Další možnou příčinou zvýšení protažení mohla být příprava vzorku na dvouválci. Naopak nejnižších hodnot protažení při přetržení v průměru o 15 % dosáhl vzorek PVC+Nano-CaCO₃ ve srovnání s neplněným PVC vzorkem.

Ve směru příčném (Obr. 47) byly naměřeny hodnoty protažení při přetržení u většiny kompozitních vzorků mírně nižší než u neplněného PVC vzorku v rámci chyby měření. Ovšem při koncentraci 10 hm. % vykazovaly všechny tři typy kompozitních vzorků vyšší hodnoty protažení při přetržení než u neplněného PVC. Bylo to téměř o 17 % vyšší. Nejnižších naměřených výsledků dosáhl vzorek PVC+Nano-CaCO₃ a to v průměru o 15 % nižší než u neplněného PVC. Avšak oproti tomu při koncentraci plniva 7 a 10 hm. % byly u něj namě-

řeny hodnoty, které převyšovaly hodnotu protažení při přetržení u neplněného PVC. S největší pravděpodobností se mohlo jednat o chybu měření, neboť při koncentraci plniva 15 hm. % se hodnota protažení téměř o 50 % snižuje. Možným důvodem zlepšení vlastností ve směru příčném, mohla být nestejná rychlost při odtahu fólie z dvouválce, kdy mohlo dojít k většímu protažení a tedy zhoršení vlastností v podélném směru.



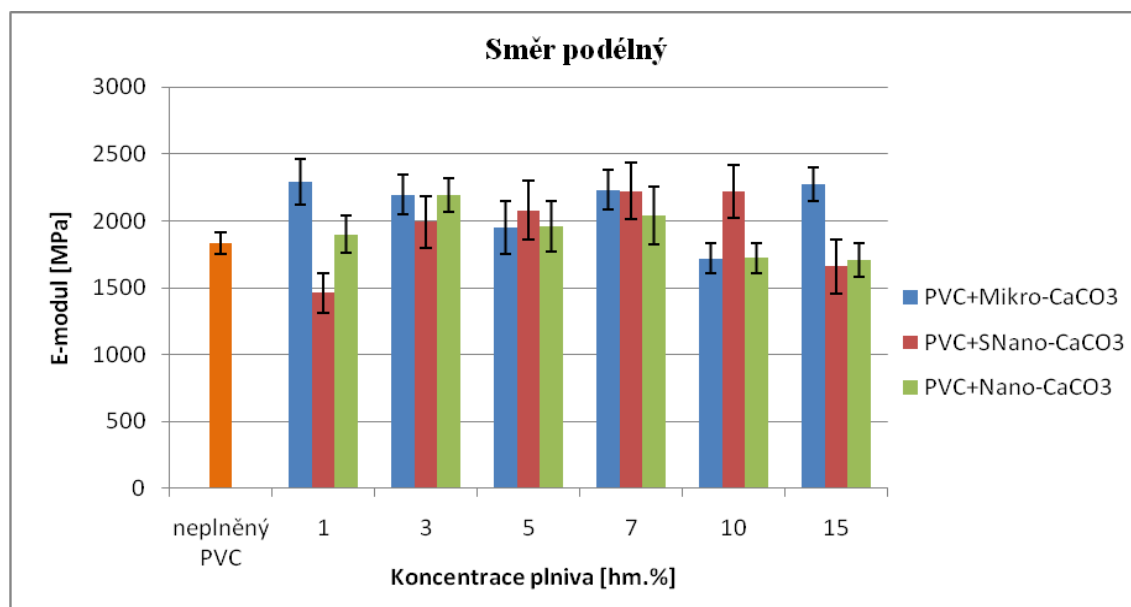
Obr. 48. Závislost pevnosti v tahu na koncentraci plniva ve směru podélném



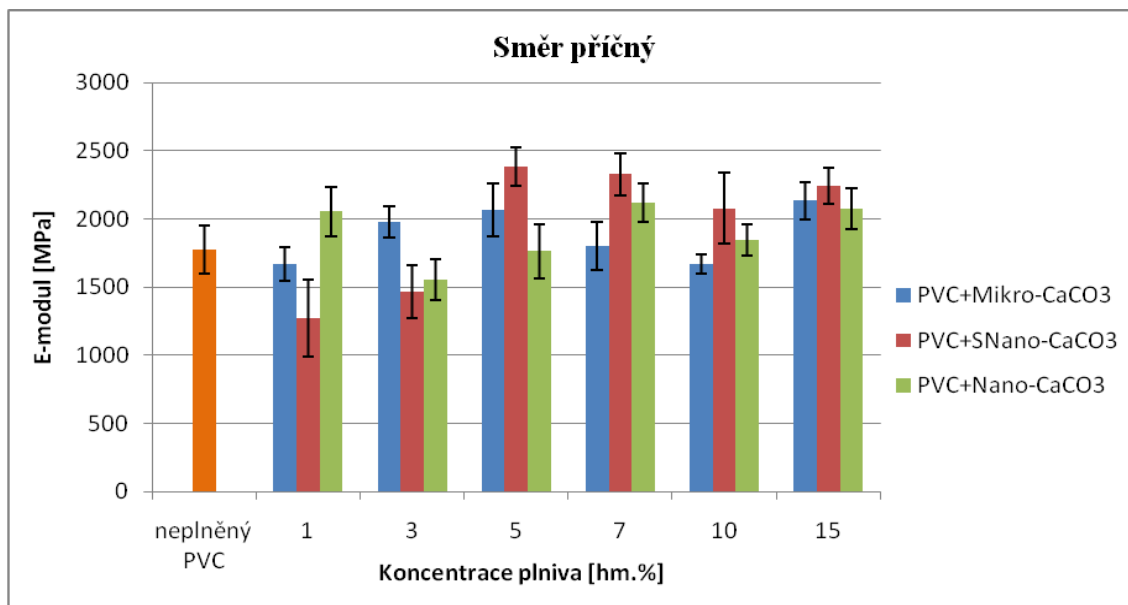
Obr. 49. Závislost pevnosti v tahu na koncentraci plniva ve směru příčném

Při hodnocení pevnosti v tahu lze obecně říci, že přidáním plniva k polymerní směsi PVC se mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu zvyšuje. Na Obr. 48 jsou hodnoty pevnosti v tahu kompozitních materiálů měřeny ve směru podélném. Lze konstatovat, že většina kompozitních vzorků vykazuje mírné zlepšení této vlastnosti oproti neplněnému PVC vzorku. Zhoršení této vlastnosti vykazují nanokompozitní materiály až při vyšší koncentraci plniva ve vzorku (tj. 10 a 15 hm. %). Nejlepších hodnot dosáhl vzorek PVC+SNano-CaCO₃ společně s PVC+Mikro-CaCO₃ a zvýšení činilo o 5 až 6 % oproti neplněnému PVC vzorku. Naopak nejhorších hodnot dosáhl PVC+Nano-CaCO₃, u něhož došlo ke zhoršení pevnosti v tahu o 10 % v porovnání s neplněnou PVC směsí.

Ve směru příčném (Obr. 49) se však mírná tendence zlepšení hodnot pevnosti v tahu neprokázala. Téměř všechny kompozitní vzorky vykazovaly nižší hodnoty pevnosti v tahu oproti neplněnému PVC. V průměru okolo -12 %. Což s největší pravděpodobností bylo způsobeno přípravou vzorků válcováním na dvouválci a jeho nestejnou rychlostí při odtahu fólie z dvouválce. Kdy mohlo dojít k protažení fólie ve směru podélném a tudíž došlo ke zhoršení mechanických vlastností fólie ve směru příčném.



Obr. 50. Závislost E-modulu na koncentraci plniva ve směru podélném



Obr. 51. Závislost E-modulu na koncentraci plniva ve směru příčném

Naměřené hodnoty E-modulu ukazují pozitivní vliv plniv na tuto mechanickou vlastnost. Obr. 50 ukazuje výsledky naměřené v podélném směru. Nejlepších výsledků dosáhl PVC+Mikro-CaCO₃, u něhož došlo ke zlepšení E-modulu téměř o 19 % oproti neplněnému PVC. Avšak pokud bylo PVC plněno 10 hm. % tohoto plniva došlo ke zhoršení hodnoty oproti neplněnému PVC o 6 %. A pro potvrzení jeho pozitivního vlivu by bylo vhodné provést další kontrolní měření. Kompozitní vzorky obsahující nízkou koncentrací nanoplniv (tj. 1, 3, 5 a 7 hm. %) vykazují také vyšší E-modul. Výjimkou je naměřená hodnota u PVC+SNano-CaCO₃ při koncentraci 1 hm. %, která nevykazuje rostoucí trend v rámci chyby měření.

Při koncentraci 15 hm. % nanoplniv ve vzorcích PVC+SNano-CaCO₃ a PVC+Nano-CaCO₃ se však E-modul začal snižovat. Lze tedy říci, že optimální obsah obou typů nanoplniv byl proto stanoven na 7 hm. % v kompozitní směsi PVC pro získání maximálního zvýšení E-modulu o 10 až 15 % v porovnání s neplněnou PVC směsí.

Na Obr. 51 jsou vidět naměřené hodnoty E-modulu kompozitních vzorků ve směru příčném. Z výsledků bylo vidět, že i zde obsah plniva způsobil mírné zvýšení E-modulu. Nejvyšších hodnot dosáhl vzorek PVC+SNano-CaCO₃ při koncentraci plniva 5 a 7 hm. % a to o téměř 30 % v porovnání s neplněným PVC. Dobrých výsledků dosáhl také vzorek PVC+Nano-CaCO₃ a to zvýšením E-modulu v průměru o 12 %. Mírného zlep-

šení E-modulu bylo dosaženo i u vzorku PVC+Mikro-CaCO₃ s obsahem plniva 3, 5 a 15 hm. %, u ostatních naměřených hodnot byl zjištěn spíše pokles E-modulu oproti hodnotám neplněného PVC.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravení kompozitních materiálů typu PVC/CaCO₃, které byly dále podrobeny zkouškám především na tepelnou, ale také na mechanickou odolnost.

Moderní výzkum nanokompozitních materiálu typu PVC/CaCO₃ poskytuje stále nové informace o použití těchto nanoplňiv. Byly zjištěny jejich pozitivní účinky na tepelné chování a také na některé mechanické vlastnosti PVC. Jejich význam spočívá ve zlepšení vlastností jako např. prodloužení při přetržení, pevnosti v tahu i při nárazu, Youngova modulu a také zvýšení tepelné odolnosti i při velmi nízké koncentraci nanoplňiva.

Pro přípravu kompozitních vzorků byl použit suspenzní typ PVC Neralit 601 jako polymerní matrice a pro plnění byly vybrány tři druhy uhličitanu vápenatého: přírodní mletý mikro-uhličitan vápenatý (Omya EXH 1 SP); přírodní mletý nano-uhličitan vápenatý povrchově upravený (RH 1954); srážený nano-uhličitan vápenatý s povrchovou úpravou (Socal 312 V). Naměřené vlastnosti byly vždy porovnány se vzorkem neplněné PVC směsi.

Jednou z metod použitou pro zjištění homogenity kompozitní směsi a úrovně dispergace plniv v polymerní matrici byla metoda rentgenografického měření. Při ní byly vyhodnoceny jednotlivé kompozitní vzorky a srovnány s RTG záznamy samotného práškového plniva a neplněného PVC. Bylo zjištěno, že přidáním nanoplňiv v malých koncentracích dochází pravděpodobně k nejlepší dispergaci plniva a tedy k dobré homogenitě kompozitního materiálu. Avšak s vyšší koncentrací nanoplňiv se dispergace ve směsi zhoršovala, neboť na RTG křivkách těchto vzorků se objevoval pík odpovídající naměřenému píku samotného plniva. Nejhorších výsledků dosáhly vzorky PVC+Mikro-CaCO₃ obsahující rozměrově větší částice plniva. U něhož se objevovaly na RTG záznamu výrazné píky, blíží se k hodnotě samotného plniva.

Druhou použitou metodou pro získání informací o tepelném chování bylo měření tepelné stability. Zkoumané vzorky byly podrobeny působení teploty 180 °C v časovém intervalu 0 až 120 minut. Výsledky byly zhodnoceny vizuální metodou podle intenzity zabarvení vzorku. Nejvíce podléhaly tepelné degradaci oba typy nanokompozitních vzorků PVC+SNano-CaCO₃ a PVC+Nano-CaCO₃ o koncentraci 10 a 15 hm. %. K zabarvení vzorků došlo již při dosažení 30 minut z celkových 120 minut tepelného namáhání. Tyto výsledky byly ještě horší než u vzorků neplněné PVC směsi, u níž došlo k degradaci při-

bližně v polovině testu tj. 70 minut. Velmi dobrých výsledků dosáhly vzorky PVC+Mikro-CaCO₃ a to v celém rozsahu koncentrací a po velmi dlouhou dobu působení tepelného namáhání, téměř 110 minut.

Další použitou metodou poskytující informace o optických vlastnostech bylo spektrofotometrické měření. Tato metoda byla použita pro studování vlivu jednotlivých druhů plniva a jejich koncentrace na míru tepelné degradace PVC. Nejlepších výsledků transmitance dosáhl vzorek neplněného PVC (97,7 %). Z kompozitních vzorků byla naměřena nejvyšší hodnota transmitance 76,9 % u vzorku PVC+SNano-CaCO₃ obsahující 1 hm. % uhličitanu vápenatého. Avšak s vyšší koncentrací plniva se hodnoty transmitancí i u tohoto vzorku téměř srovnaly s ostatními kompozitními vzorky. Vzorek PVC+Nano-CaCO₃ dosahoval nejlepších výsledků při obsahu plniva 1 a 3 hm. % a to až při delší době působení teploty (tj. při 80 min), hodnota transmitance byla o 10 % zlepšena oproti vzorku neplněného PVC. Ovšem také u něj došlo při vyšších koncentracích ke zhoršení hodnoty transmitancí, což mohlo značit, že ve vzorku došlo ke strukturálním změnám, buďto vlivem probíhající deformace nebo zvýšením obsahu krystalické fáze. Z výsledků absorbancí bylo zjištěno, že nejlepší absorbance při koncentraci plniva 1 hm. % byla u PVC+SNano-CaCO₃. Při vyšším obsahu plniva tj. 3, 5, 7 a 10 hm. % dosahuje nejlepších výsledků PVC+Nano-CaCO₃. Se zvyšující dobou degradace se naměřené hodnoty absorbancí u všech vzorků postupně zvyšovaly, což značilo vyšší absorpci prošlého záření vzorkem v důsledku probíhajících strukturálních a optických změn vzorků.

Poslední metodou bylo zjištění mechanických vlastností tahovou zkouškou. U kompozitních vzorků byly dosaženy nejvyšší hodnoty protažení při přetržení u PVC+SNano-CaCO₃ vzorku obsahující 1 a 3 hm. % plniva. Zlepšení u těchto vzorků činilo téměř o 59 % oproti neplněnému PVC. Nejnižšího výsledku dosáhl PVC+Nano-CaCO₃, u něhož naměřené hodnoty u všech koncentrací byly v průměru o 15 % nižší než u neplněného PVC. Přídavkem plniv do směsi PVC bylo prokázáno mírné zlepšení pevnosti v tahu. Nejvíce se zlepšila pevnost v tahu u vzorku PVC+SNano-CaCO₃. Z naměřených hodnot v celé škále použitých koncentrací tohoto plniva ve vzorku bylo zjištěno zlepšení pevnosti v tahu v průměru o 6 % než u neplněného PVC. Zhoršení se objevilo opět u vzorku PVC+Nano-CaCO₃ měřeno ve všech koncentracích a činilo v průměru 10 % oproti neplněnému PVC. Naměřené hodnoty E-modulu taktéž ukazují pozitivní vliv plniv na tuto měřenou mechanickou vlastnost. Nejlepších hodnot dosahoval vzorek PVC+Mikro-CaCO₃ v průměru při všech kon-

centracích, což znamenalo, že se u tohoto kompozitního vzorku pružnost zvýšila. Čím větší byl modul pružnosti v tahu, tím větší byl i odpor proti deformaci u tohoto vzorku. Naměřené hodnoty E-modulu prokazovaly u PVC+Mikro-CaCO₃ zvýšení v průměru o 19 %. U obou typů nanokompozitních vzorků došlo ke zvýšení E-modulu především při použití nízkých koncentrací nanoplniv tj. 1, 3 a 5 hm. %. Při vyšších koncentracích tj. 7,10 a 15 hm. % se však začal E-modul snižovat.

Na závěr lze konstatovat, že pro získání pozitivních účinků plniv na řadu vlastností kompozitního materiálu je velmi důležitý správný výběr plniva. Jeho vlastnosti jako čistota, průměrná velikost částic, specifický měrný povrch a taktéž povrchová úprava jsou významným a hlavním faktorem při výrobě určitého specifického kompozitního materiálu PVC/CaCO₃.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Wilkes, C. E., Summers, J. W. et al., *PVC Handbook*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2005, ISBN 1569903794, 723 s.
- [2] SOLVAY srážený uhličitan vápenatý [online]. [cit. 2009-11-11]. Dostupné z www: <http://www.solvaypcc.com/experience_innovation/0,0,1000055-_EN,00.html>
- [3] Xiao-Lin Xie, Qing-Xi Liu a kol., Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization, *Polymer*, 2004, č. 45, s. 6665 – 6673
- [4] Leadbitter, L. et kol., *PVC - Compounds, Processing and Applications*, Rapra Technology LTD, 1994, ISSN 0889-3144
- [5] Kubík, J., Gřunděl, F. a kol., *PVC výroba, zpracování a použití*, 2.vyd., Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1965, 657 s.
- [6] Mleziva, J., Šňupárek, J., *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2.vyd., Brno, nakladatelství Sobotáles, 2000, 544 s.
- [7] Stoklasa, K., *Makromolekulární chemie II*, Univerzita Tomáše Bati, Zlín, Fakulta technologická, 2005, 96 s.
- [8] *Vinylchlorid* [online]. Wikipedia, [cit. 2009-11-11]. Dostupné z www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vinylchlorid>>
- [9] *Polyvinylchlorid – výroba aniontovou polymerací* [online]. [cit. 2009-11-12]. Dostupné z www: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/polymery/polymera/pvc.htm>>
- [10] *Polyvinylchlorid (PVC)* [online]. [cit. 2009-11-11]. Dostupné z www: <<http://matnet.sav.sk/index.php?ID=483>>
- [11] Čaučík, P., Krivošík, I., a kol., *Prísady do plastov*, Alfa – vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1985, 488 s.
- [12] *Plasty pro stavebnictví a architekturu* [online]. [cit. 2010-01-11]. Dostupné z www: <http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-14_13_PVC.pdf>

- [13] Stoklasa, K., *Makromolekulární chemie I*, Univerzita Tomáše Bati, Zlín, Fakulta technologická, 107 s.
- [14] Geuskens, G., *Degradation and stabilisation of polymers*, Applied Science Publisher LTD, London, 1975, ISBN 0470297166, 203 s.
- [15] Wypych, G., *PVC Degradation & Stabilization*, ChemTec Publishing, 2008, Electronic ISBN 978-1-60119-645-3, 521 s.
- [16] Egbuchunam, T. O., Balköse, D., Okieimen, F. E., *Effect of zinc soap of Rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on thermal stability of PVC plastigels*, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, č. 92, s. 1572 – 1582
- [17] Ducháček, V., *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. Vydavatelství Praha VŠCHT, 2. vyd., 2006, ISBN 80-7080-517-6, 280 s. [cit. 2010-01-31]. Dostupné z [www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/132.html>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/132.html)
- [18] Štěpek, J., Zelinger, J., Kuta, A., *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1989, 638 s.
- [19] Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*, 2nd Edition, Elsevier, 2001, Electronic ISBN 978-0-08049-861-4, 515 s.
- [20] Tegethoff, F. W., Rohleder, J., Kroker, E., *Calcium Carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century*, Birkhäuser Verlag, Basel, 2001, ISBN 3-7643-6425-4, 341 s.
- [21] *Chemický vzorec CaCO₃* [online]. [cit. 2010-10-01]. Dostupné z [www: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=10112&loc=ec_rcs>](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=10112&loc=ec_rcs)
- [22] Wypych, G., *Handbook of Fillers*, A Definitive User's Guide and Databook (2nd Edition), ChemTec Publishing, 2000, Toronto, ISBN 1-895198-19-4, 890 s.
- [23] *Krystalové tvary* [online]. [cit. 2009-01-05]. Dostupné z [www: <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_2_3_kryst_tvary/kap_2_3_kryst_tvary.htm>](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_2_3_kryst_tvary/kap_2_3_kryst_tvary.htm)
- [24] *Morfologie uhličitanu vápenatého* [online]. [cit. 2010-17-01]. Dostupné z [www: <http://www.vustah.cz/civak/vysledky/tehnik_necas_kubatova.pdf>](http://www.vustah.cz/civak/vysledky/tehnik_necas_kubatova.pdf)
- [25] J. Chen, I. Xiang, *Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures*, *Powder Technology*, 2009, č. 189, s. 64 – 69

- [26] Pritchard, G., *Plastics Additives – An A-Z Reference*, Chapman and Hall, 1998, London, ISBN 0 412 72720, 633 s.
- [27] López-Periago Ana M., Pacciani R. a kol., *A breakthrough technice for the preparati-
on of high-yield precipitated calcium carbonate*, The Journal of Supercritical Fluids, 2010,
č. 52, s. 298 – 305
- [28] Patric, S. G., *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*, Rapra Technology Limited, 2005,
ISBN 1-85957-511-01, 162 s.
- [29] Jančář, J., *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, Ústav chemie
materiálů, FCH VUT v Brně, 2003, ISBN 80-214-2443-5, 194 s.
- [30] *Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2010-10-02]. Dostupné z www:
<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_08_657-664.pdf>
- [31] *Kompozity* [online]. [cit. 2010-23-02]. Dostupné z www:
<<http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id>>
- [32] Bhattacharya, S. N., Gupta, R., K., Kamal, M., R., *Polymeric nanocomposites: theory
and practice*, Hanser Gardner publications, Munich, 2008, ISBN 978-1-56990-374-2, 383
s.
- [33] Dave, R. S, Loos, A. C., *Processing of composites*, Hanser Publishers, 2000, ISBN
978-3-446-18044-4, 501 s.
- [34] Ning Chen et kol., *Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and
PVC/Blendex blend*, Polymer Testing, č. 23, 2004, s. 169-174
- [35] *Uhličitán vápenatý pro tvrdý PVC* [online]. [cit. 2010-10-03]. Dostupné z www:
<[http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-
minerals/plastics/rigid-pvc/calcium-carbonates-for-rigid-pvc](http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/plastics/rigid-pvc/calcium-carbonates-for-rigid-pvc)>/
- [36] *Tepelná stabilita PVC/CaCO₃* [online]. [cit. 2009-11-11]. Dostupné z www:
<<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a759355981>>
- [37] Zhu, S., Zhang, Y., Zhang, C., *Effect of CaCO₃/LiCO₃ on the HCl generation of PVC
during combustion*, Polymer Testing, 2003, č. 22, s. 539 – 543
- [38] Hu, L., Dong, P., Zhen, G., *Preparation of active CaCO₃ nanoparticles and mechani-
cal properties of the composite materials*, Materials Letters, 2009, č. 63, s. 373 – 375

- [39] *Neralit 601* [online]. [cit. 2009-15-04]. Dostupné z www: <<http://www.spolana.cz/node/41>>
- [40] *Vlastnosti Neralitu 601* [online]. [cit. 2009-15-04]. Dostupné z www: <<http://www.docstoc.com/docs/25423643/MATERI%C3%81LOV%C3%9D-LIST---Neralit-601>>
- [41] *Loxoil G 70S* [online]. [cit. 2009-20-04]. Dostupné z www: <<http://www.freepatentsonline.com/5414035.html>>
- [42] *Spolana a.s. Neratovice*, informace získány na oddělení zákaznického servisu pro produkt Neralit
- [43] *Uhličitan vápenatý OMYA EXH 1 SP* [online]. [cit. 2009-20-04]. Dostupné z www: <<http://www.vitejte.cz/objekt.php?oid=2018&j=cz>>
- [44] *Uhličitan vápenatý RH 1954* [online]. [cit. 2009-20-04]. Dostupné z www: <http://www.ssnano.com/CAT/Catalog_SSNano.pdf>
- [45] *Vlastnosti uhličitanu vápenatého* [online]. [cit. 2009-20-04]. Dostupné z www: <http://www.solvaychemicals.com/product/description/0,0,-_EN-1000174,00.html>
- [46] *Vlastnosti uhličitanu vápenatého SOCAL 312 V* [online]. [cit. 2009-22-04]. Dostupné z www: <<http://www.solvaychemicals.us/static/wma/pdf/1/4/7/4/0/Socal%20Coated%20311+%20-%20CAN%20EN.pdf>>
- [47] *Vlastnosti uhličitanu vápenatého OMYA EXH 1 SP* [online]. [cit. 2009-25-04]. Dostupné z www: <<http://www.specialchem4polymers.com/tds/omya-exh-1-sp/omya/6869/index.aspx>>
- [48] *Vlastnosti uhličitanu vápenatého* [online]. [cit. 2009-25-04]. Dostupné z www: <<http://greenegyptgroup.net/pop.php?id=56>>
- [49] *Vlastnosti uhličitanu vápenatého* [online]. [cit. 2009-25-04]. Dostupné z www: <<http://www.ssnano.com/inc/sdetail/247>>
- [50] Rybníkář, F., *Analýza a zkoušení plastických hmot*, SNTL, 1965, Praha, ISBN 04-628-65, 420 s.

- [51] *Retgenografické měření* [online]. [cit. 2009-30-04]. Dostupné z www: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf>
- [52] *Braggova rovnice* [online]. [cit. 2009-30-04]. Dostupné z www: <http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm>
- [53] *Spektrometrie* [online]. [cit. 2009-01-05]. Dostupné z www: <http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/uloha_B1.htm>
- [54] *Spektrofotometrická měření* [online]. [cit. 2009-01-05]. Dostupné z www: <http://ksicht.iglu.cz/serial.php?id_serie=1>
- [55] *Přístroj spektrofotometr Helios Epsilon* [online]. [cit. 2009-01-05]. Dostupné z www: <http://pragolab.com/uploads/assets/UV_VIS/500x500x0/he-epsilon.jpg>
- [56] Norma ČSN EN ISO 527-3
- [57] Norma ČSN EN ISO 527-1

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	polyvinylchlorid
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
hm. %	hmotnostní procenta
GPa	gigapascal
T _g	teplota skelného přechodu
HCl	kyselina chlorovodíková
ppm	parts of milion
PE	polyetylen
PP	polypropylen
MgCO ₃	uhličitan hořečnatý
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
CaCl ₂	chlorid vápenatý
NH ₄ HCO ₃	hydrogenuhličitan amonný
μm	mikrometr
nm	nanometr
Ca(OH) ₂	hydroxid vápenatý
CO ₂	oxid uhličitý
Li ₂ CO ₃	uhličitan litný
phr	per hundred resin
USA	Spojené státy americké
RTG	rentgen
Δ	směrodatná odchylka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Vzorec monomeru - vinylchloridu [9].....	11
Obr. 2. Vzorec polyvinylchloridu [10].....	12
Obr. 3. Nepravidelnost ve struktuře PVC, obsahující terciální chlór [15].....	14
Obr. 4. Mechanismus dehydrochlorace iniciované terciálním chlórem [16].....	14
Obr. 5. Mechanismus vzniku polyenových sekvencí [16].....	15
Obr. 6. Radikálový způsob štěpení makromolekulárního řetězce [16].....	15
Obr. 7. Neutralizace HCl působením barnaté soli karboxylové kyseliny [12].....	16
Obr. 8. Odstranění labilních chloridů v PVC, reakcí s kademnatou solí kyseliny karboxylové[12].....	16
Obr. 9. Závislost rychlostní konstanty vzniku HCl na teplotě [16].....	17
Obr. 10. Chemický strukturní vzorec CaCO_3 [22].....	20
Obr. 11. Minerál kalcit – klencová krystalická struktura [23].....	21
Obr. 12. Minerál aragonit – kosodélníková krystalická struktura [23].....	21
Obr. 13. Vliv teploty na morfologii CaCO_3 [25].....	23
Obr. 14. Uhličitan vápenatý a) běžně mletý, b) ultrajemně mletý (nano)[23].....	24
Obr. 15. Uhličitan vápenatý - povrchově upravený [23].....	24
Obr. 16. Vznik kompozitního materiálu in-situ polymerací [4].....	29
Obr. 17. Efekt množství plniva CaCO_3 na uvolňování HCl [2].....	31
Obr. 18. Efekt jednotlivého typu a množství plniva CaCO_3 na pevnost v tahu [2].....	32
Obr. 19. Efekt množství plniva Li_2CO_3 na uvolňování HCl [2].....	32
Obr. 20. Tradiční způsob přípravy aktivního uhličitanu vápenatého [37].....	34
Obr. 21. Uhličitan vápenatý v přítomnosti lněného oleje [37].....	34
Obr. 22. Kontaktní úhel CaCO_3 (a) a aktivního CaCO_3 (b) [37].....	35
Obr. 23. Dvouválec Collin W 100 T.....	44

Obr. 24. Laboratorní ruční lis	45
Obr. 25. Laboratorní hydraulický chladicí lis	46
Obr. 26. Výsledky RTG měření vzorků PVC+SNano-CaCO ₃ s různou koncentrací	48
Obr. 27. Výsledky RTG měření vzorků PVC+Nano-CaCO ₃ s různou koncentrací	49
Obr. 28. Výsledky RTG měření vzorků PVC+Mikro-CaCO ₃ s různou koncentrací	50
Obr. 29. Výsledky tepelné degradace tvrdého PVC plněného uhličitanem vápenatým.....	52
Obr. 30. Spektrofotometr HELIOS EPSILON [53]	55
Obr. 31. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 1 hm. %	57
Obr. 32. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 3 hm. %	58
Obr. 33. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 5 hm. %	59
Obr. 34. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 7 hm. %	60
Obr. 35. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 10 hm. %	61
Obr. 36. Závislost transmitance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 15 hm. %	61
Obr. 37. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 1 hm. %	64
Obr. 38. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 3 hm. %	65
Obr. 39. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 5 hm. %	66
Obr. 40. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 7 hm. %	67
Obr. 41. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 10 hm. %	68
Obr. 42. Závislost absorbance na době degradace vzorků PVC/CaCO ₃ - 15 hm. %	69
Obr. 43. Zkušební tělísko [54]	70
Obr. 44. Vysekávací stroj.....	71
Obr. 45. Trhací stroj ALPHA TECHNOLOGIES TENSOMETER 2000.....	71
Obr. 46. Závislost protažení při přetržení na koncentraci plniva ve směru podélném	76
Obr. 47. Závislost protažení při přetržení na koncentraci plniva ve směru podélném	77
Obr. 48. Závislost pevnosti v tahu na koncentraci plniva ve směru podélném.....	78

Obr. 49. Závislost pevnosti v tahu na koncentraci plniva ve směru příčném	78
Obr. 50. Závislost E-modulu na koncentraci plniva ve směru podélném	79
Obr. 51. Závislost E-modulu na koncentraci plniva ve směru příčném.....	80

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Efekt CaCO_3 s různou velikostí částic na tepelné a mechanické vlastnosti PVC [2]	31
Tab. 2. Komerční složení směsi PVC	38
Tab. 3. Vlastnosti PVC Neralit typ 601 [39]	39
Tab. 4. Vlastnosti jednotlivých druhů CaCO_3 [43, 44, 45, 46, 47].....	41
Tab. 5. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo Socal 312 V	42
Tab. 6. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo RH 1954.....	43
Tab. 7. Označení a složení kompozitních vzorků obsahující plnivo Omya 1 SP	43
Tab. 8. Naměřené hodnoty transmitance kompozitních vzorků	56
Tab. 9. Naměřené hodnoty absorpance kompozitních vzorků.....	63
Tab. 10. Hodnoty tahových vlastností PVC+Mikro- CaCO_3 v podélném směru	73
Tab. 11. Hodnoty tahových vlastností PVC+Mikro- CaCO_3 v příčném směru.....	74
Tab. 12. Hodnoty tahových vlastností PVC+SNano- CaCO_3 v podélném směru	74
Tab. 13. Hodnoty tahových vlastností PVC+SNano- CaCO_3 v příčném směru	75
Tab. 14. Hodnoty tahových vlastností PVC+Nano- CaCO_3 v podélném směru.....	75
Tab. 15. Hodnoty tahových vlastností PVC+Nano- CaCO_3 v příčném směru.....	76

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1. Braggova rovnice.....	47
Rovnice 2. Lambert-Beerova rovnice	54
Rovnice 3. Výpočet transmitance	54
Rovnice 4. Výpočet absorbance.....	55
Rovnice 5. Výpočet prodloužení.....	72
Rovnice 6. Výpočet pro mez pevnosti v tahu	72
Rovnice 7. Výpočet Youngova modulu.....	72