

Uvolňování PVA ze směsí PVA/PVC do vodných roztoků

Bc. Hana Kopečná

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. Hana KOPEČNÁ**

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

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Uvolňování PVA ze směsí PVA/PVC do vodných roztoků**

Zásady pro vypracování:

1. provést literární rešerši
2. příprava vzorků
3. prostudovat morfologii připravených vzorků. Provedení testů uvolňování PVA ze směsí PVA/PVC do vody za laboratorní teploty, popřípadě i za teploty lidského těla. Charakterizace morfologie vzorků po testech.
4. zhodnocení výsledků a doporučení pro další výzkum a praxi

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

SHI, D. Introduction to biomaterials. Hackensack: World Scientific, 2006. xiii, 253 s. ISBN 7-302-10807-2.

WILKES, C.E.; SUMMERS, J.W.; DANIELS, C.A.; BERARD, M.T. PVC handbook. Munich ; Cincinnati: Hanser, 2005. xxvi, 723 p. ISBN 3446227148.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

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 20.5.2010



.....

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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou uvolňování PVA ze směsi PVC/PVA. Úvodní teoretická část je zaměřená na objasnění základních pojmů a vlastností PVC a PVA. Praktická část pak využívá získané teoretické vědomosti ke studii uvolňování PVA do vodního prostředí. Byl popsán vliv složení materiálu na průběh uvolňování a korelován s jeho morfologií, která byla studována pomocí optické mikroskopie.

Klíčová slova: PVA (polyvinylalkohol), PVC (polvinylchlorid), studie uvolňování

ABSTRACT

Presented diploma thesis deals with releasing of PVA from PVA/PVC blends. Theoretical part gives an introduction covering basic properties of PVC and PVA materials. Experimental part uses gained theoretical knowledge for a release study in water medium. The influence of material composition on the release profile was described and correlated with morphology of the materials. Induced changes in sample shape and structure were observed by optical microscopy.

Keywords: PVA (polyvinyl alcohol), PVC (polyvinyl chloride), release study

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. za cenné rady, diskuse, pomoc při měření experimentální části a za pomoc během zpracování mé diplomové práce.

Dále bych ráda poděkovala Ing. Pavlu Bažantovi za cenné rady a pomoc při vyhodnocování dat.

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

Ve Zlíně 21. 5. 2010

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY	12
1.1 DĚLENÍ POLYMERŮ	12
1.2 VZNIK POLYMERŮ	14
2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	15
3 POLYVINYLCHLORID	16
3.1 VLASTNOSTI PVC	16
3.2 ZPRACOVÁNÍ PVC	18
3.3 VÝROBA PVC	21
3.4 POUŽITÍ PVC.....	23
4 MĚKČENÉ PVC	25
5 POLYVINYLALKOHOL	26
5.1 VÝROBA PVA	27
5.2 POUŽITÍ PVA	27
5.3 ROZPUSTNOST PVA	28
6 MÍSITELNOST, ROZPUSTNOST, BOTNÁNÍ	29
7 CHARAKTERIZAČNÍ METODY	30
7.1 KAPALINOVÁ CHROMATOGRFIE - HPLC	30
7.2 OPTICKÝ MIKROSKOP	32
7.3 ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP.....	32
8 CÍL PRÁCE	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
9 POUŽITÉ MATERIÁLY	36
9.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	36
9.2 POSTUP PŘI EXPERIMENTU	37
10 VÝSLEDKY MĚŘENÍ	39
10.1 POZOROVÁNÍ.....	46
10.2 OPTICKÝ MIKROSKOP	46
11 DISKUSE	59
ZÁVĚR	62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	66

SEZNAM OBRÁZKŮ	67
SEZNAM GRAFŮ	68
SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

Chemie a fyzika polymerů dnes studuje a dále zlepšuje klasické polymery, současně však připravuje materiály zcela nové [1].

Existuje například mnoho typů biomateriálů vyráběných jak z kovů, polymerů, keramiky či kompozitů. Takové materiály pak mají velké uplatnění v medicíně například jako náhrada kloubů nebo srdečních chlopní. Na jejich vlastnosti jsou ovšem kladeny velké funkční nároky [2].

Polyvinylalkohol je jedním ze synteticky vyrobených polymerů, o kterém se uvažuje jako o materiálu pro umělou chrupavku. PVA je hydrogel a obsahuje podobné množství vody jako chrupavka, bohužel jako všechny hydrogely tak i PVA postrádá potřebnou mechanickou stabilitu. Polyvinylalkohol nemá v medicíně uplatnění jen při výrobě implantátu, ale také při podávání léku jako součást kapaliny, která je určena k transportu léku do určité části těla. Byla vyvinuta technika, při níž se zpracováváný materiál zahřeje v mikrovlnné troubě a vyrobí se z něj "expandovaný PVA". Jednou z klíčových vlastností materiálu je, že nevyvolává odezvu lidského imunitního systému, a proto je vhodný k využití v biomedicíně [3, 4].

Polyvinylalkohol je odbornou veřejností vnímán jako technický materiál nejčastěji ve formě obalovin s důležitými užitnými vlastnostmi pro mnohá speciální použití. Je ze všech vinylových polymerů nejlépe rozpustný ve vodě a nejsnáze biodegradovatelný, což jej činí průmyslově využitelným materiálem např. ve vodohospodářství, zemědělství (jako obalů hnojiv) a biomedicíně (obaly kosmetických přípravků, sběrné pytle nemocničního prádla) apod. [5].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery jsou vysokomolekulární organické sloučeniny. Nejprve byly známy zejména z přírodních materiálů, jako jsou celulóza, proteiny, kaučuk a pryskyřice nebo jejich deriváty. Dnes většina tzv. syntetických polymerů pochází z uhlovodíků, které jsou polymerovány v čisté podobě nebo s dalšími prvky ve struktuře molekul např. chlorem, fluorem, dusíkem, kyslíkem, křemíkem, sírou [6].

Polymery se dnes vyrábí převážně z ropy a zemního plynu, v menší míře z uhlí a biomasy. V dnešní době považujeme polymery za skupinu materiálů s unikátními vlastnostmi [6].

Polymery jsou ve formě výrobku prakticky v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování ve stavu v podstatě kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar, podle předpokládaného použití [7].

Existuje několik set jednotlivých polymerů s velmi rozdílnými vlastnostmi. Jsou rozděleny do tří základních skupin: termoplasty, reaktoplasty (duroplasty, termosety) a elastomery [6].

1.1 Dělení polymerů

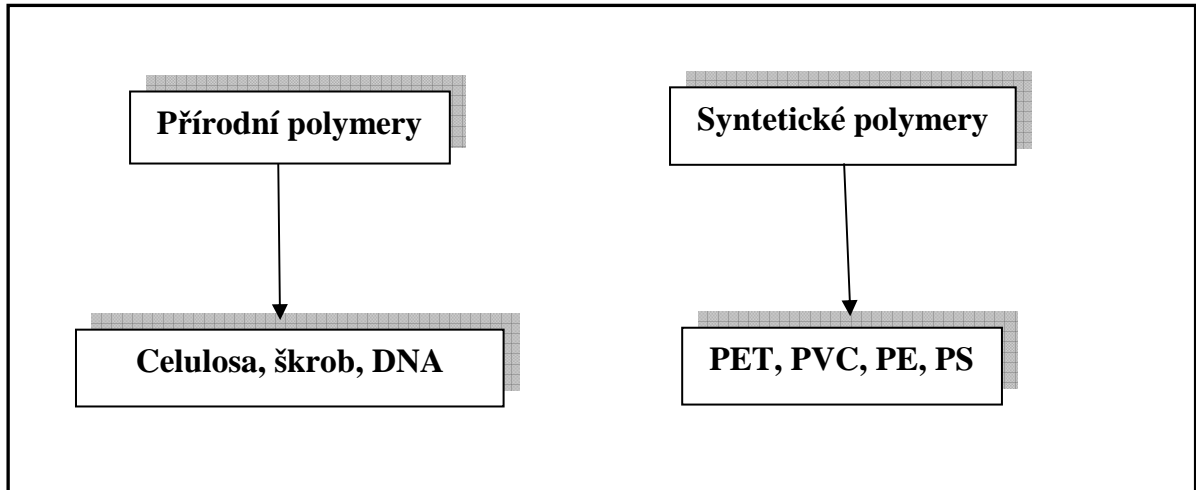
- PODLE PŮVODU

Podle původu můžeme polymery rozdělit na přírodní a syntetické. Přírodní makromolekulární látky (biopolymery) se od syntetických polymerů liší především stavbou polymerního řetězce a složitější strukturou molekul [8].

Mezi biopolymery patří:

- a) **polysacharidy** (škrob, celulóza), jejichž stavebními jednotkami jsou jednoduché sacharidy – monosacharidy
- b) **bílkoviny** (proteiny) – jejich stavebními jednotkami jsou aminokyseliny
- c) **nukleové kyseliny** – jejich stavebními jednotkami jsou nukleotidy
- d) polyterpeny (přírodní kaučuk) – jejich stavebními jednotkami je isopren (2- methylbuta-1,3- dien)

Polymery označované jako syntetické se v přírodě nevyskytují. Vznikají činností člověka [8]. Rozdělení polymerů viz Obr. 1.



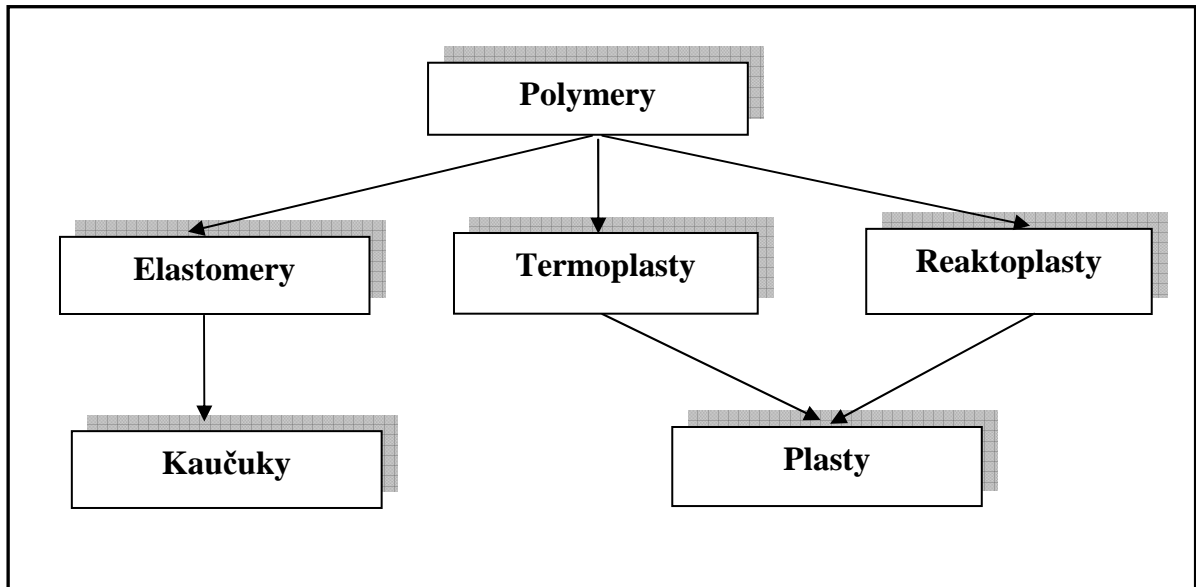
Obr.1 Dělení plastů

- PODLE CHOVÁNÍ PŘI ZAHŘÍVÁNÍ

Termoplasty – při zahřívání měknou, taví se a po ochlazení získávají zpět své původní vlastnosti. Opakovaný ohřev nezpůsobuje změnu struktury. Do této skupiny patří převážně lineární polymery, např. PE, PS [9].

Reaktoplasty – při prvním ohřevu přejdou do plastického stavu, další ohřev způsobí vytvrzení plastu [9].

Elastomery – je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Dominantní skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se termosetickou reakcí (vulkanizací) vyrábí pryž [9].



Obr.2 Základní klasifikace polymerů z hlediska chování při zahřívání [podle 16].

1.2 Vznik polymerů

- Polymerace – dochází k otevírání nenasycených vazeb, příp. cyklů. Nedochozí k uvolňování vedlejších produktů [7].
- Polykondenzace – reagují nízkomolekulární látky s minimálně dvěma reakčními centry. Při polykondenzaci dochází k uvolňování nízkomolekulárního vedlejšího produktu (voda, amoniak, chlorovodík,...) [9].
- Polyadice – postupnou adicí vhodných monomerních jednotek dochází ke vzniku vysokomolekulárního produktu bez tvorby nízkomolekulární sloučeniny [7].

2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Spojitou fází můžeme nazývat matrice. Nespojitou (diskontinuální) fáze bývá obvykle tvrdší a pevnější než spojitá fáze a nazývá se vyztužení nebo vyztužovací materiál. Může se vyskytovat ve formě částic, vláken, atd. [10].

K tomu, aby materiál mohl být nazýván kompozitem, je potřebné, aby podíl vyztuže byl větší než 5%, vyztuž musí být tužší a pevnější v tahu než matrice. Kovy obsahují jednotlivé složky, které mají téměř identické vlastnosti, proto nepovažujeme kovovou slitinu za kompozit. Od slitin kovů se liší kompozity tím, že jejich jednotlivé složky vložené (vmísené) do systému si ponechávají své vlastnosti, z nichž se uplatní hlavně jejich přednosti (fyzikální, mechanické, chemické) a získají se materiály s vlastnostmi, jež nemohou být dosaženy kteroukoliv složkou (fází) samostatně [11].

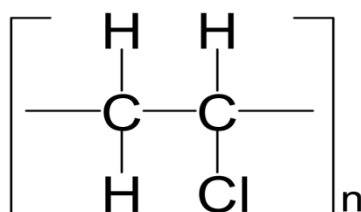
Vložení různých plniv (jíl, běloba, černé saze, křemenná moučka, slída, kaučuk, atd.) do polymerních materiálů výrazně působí na jejich pevnost, tuhost a na jiné vlastnosti důležité při konstrukčním využití. Kaučukové částice vložené do polymeru, který je obvykle křehký, vytvářejí energetické bariéry růstu trhlin a zvyšují pevnost kompozitu. Vložení tuhého (nejčastěji anorganického) plniva ovlivňuje mechanické vlastnosti kompaktu i povrchovou tvrdost, teplotní a elektrickou vodivost a zlepšuje odolnost proti ohni, barevnou stálost a vzhled [6].

Kompozity se nejčastěji podle materiálu matrice člení na:

- kovové kompozity (např. slitiny, kovy zpevněné disperzemi, kovy vyztužené částicemi, kovy vyztužené vlákny),
- polymerní kompozity (termoplasty, reaktoplasty),
- keramické kompozity a ostatní organické kompozity (obvykle na silikonové, vápenaté nebo síranové bázi) [6].

3 POLYVINYLCHLORID

Polyvinylchlorid známe pod obecně označovaným názvem PVC, který patří mezi jeden z nejvýznamnějších představitelů skupiny vinylových polymerů a je ve světovém měřítku třetím nejvíce používaným termoplastickým polymerem. Důvodem jsou jeho výhodné vlastnosti pro velkou škálu použití (např. odolnost vůči chemikáliím, mechanická odolnost, nízká hořlavost a dobrá zpracovatelnost) a nízkou cenu. Společně se skupinou polyolefinů patří mezi nejvíce vyráběné polymery. Z hlediska generovaných výnosů se jedná o jeden z nejhodnotnějších produktů chemického průmyslu [12].



Obr.3 Vzorec PVC

Monomerem je vinylchlorid. Vinylchlorid je plyn o b. v. $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Protože ale vyvolává rakovinu jater a ledvin, je při výrobě a zpracování povolena maximální přípustná koncentrace v pracovním prostředí zpravidla od 2 ppm (pro nové provozy) do 5 ppm (pro staré provozy). Vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek (radikálovým a aniontovým mechanismem). Aniontový mechanismus se zkoušel pouze v laboratorních podmínkách a v průmyslu se neuplatnil, proto se využívá radikálového mechanismu a suspenzní, emulzní a blokové polymerace. Samotný polymer bez přísad je chemicky stabilní, neutrální a netoxický [12, 13].

3.1 Vlastnosti PVC

Polyvinylchlorid je syntetická termoplastická látka, vyráběná ve formě bílého prášku o molekulové váze 30 000 – 150 000. Makromolekuly nejsou uspořádány lineárně, ale podle způsobu přípravy jsou zčásti rozvětvené [14].

Při technické polymeraci vznikají ataktické produkty, které sestávají ze staticky rozptýlených krátkých syndiotaktických a izotaktických sekvencí (o obsahu syndiotaktických

sekvencí až 55%). Stupeň krystalinity je proto nízký (3 až 10 %). Lineární řetězce jsou slabě rozvětvené (asi 0,2 rozvětvení na 100 skupin $-CH_2-$) [12].

PVC má T_g kolem 80°C , a proto lze výrobky z neměkčeného polymeru používat krátkodobě do teploty 75°C , dlouhodobě do 60 až 65°C . PVC měkne kolem 85°C . Zahříváním nad 100°C se zvolna začíná rozkládat za odštěpování chlorovodíku. PVC se rozpouští v tetrahydrofuranu, cyklohexanonu a chlorbenzenu [12].

Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není obecně dosažitelná u jiných plastů:

1. vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám (i kyselině fluorovodíkové), alkáliím i organickým chemikáliím,
2. nízkou permeabilitu vodní páry, kyslíku a mnohých těkavých organických sloučenin,
3. vysokou tvrdost, odolnost proti oděru a mechanickou pevnost,
4. dobré elektroizolační vlastnosti (v závislosti na způsobu přípravy),
5. vysoký lesk a čírost,
6. samozhášivost danou obsahem chloru [12].

Jednou z nejdůležitějších proměnných veličin charakterizujících vlastnosti polyvinylchloridu je molekulová hmotnost, která má rozhodující vliv na zpracovatelnost polymeru. Polyvinylchlorid se delším zahříváním na teplotu $140 - 180^\circ\text{C}$ zabarvuje do hnědé barvy, odštěpuje se chlorovodík a tím se zhoršují mechanické vlastnosti materiálu.

Rozklad PVC je podporován působením kyslíku a světla o krátkých vlnových délkách. Nižší stabilita polymeru může být dána v některých případech také přítomností zbytků pomocných látek přidávaných při polymeraci, např. peroxidů, vícemocných kovů, apod. K zajištění dobré tepelné a světelné stability výrobků přidávají do polymerů tzv. stabilizátory. Tyto vážou odštěpovaný chlorovodík a zároveň potlačují vliv kyslíku a světla na degradaci polymeru [14].

Polyvinylchlorid je v porovnání s PE, PP anebo PS těžce zpracovatelný termoplast. Vedle nízké tepelné stability je to dáno nevýhodnými tokovými vlastnostmi termoplastické

taveniny. Toto vede k určitým odlišnostem při zpracování PVC a k nutnosti používat mazi-va, změkčovadla a stabilizátory [15].

3.2 Zpracování PVC

K průmyslovému zpracování přichází polyvinylchlorid jako bílý prášek. Při teplotách nad 170°C se rozkládá za uvolňování HCl. Proto, jakož i pro úpravu různých fyzikálně chemických, mechanických i optických vlastností je nutno přidávat k PVC při zpracování vhodné pomocné látky. Patří k nim změkčovadla, stabilizátory, plniva, pigmenty, popř. i nadouvadla [14].

3.2.1 Změkčovadla

Zpracování PVC se změkčovadly je rozšířenější než zpracování tvrdého PVC. Přítomnost změkčovadla, které je možno přimísit do PVC v různých poměrech, ovlivňuje prakticky všechny významné vlastnosti výrobku, především však jejich fyzikálně mechanické hodnoty, zpracovatelnost a tokové vlastnosti [14].

V současnosti je k dispozici více jak 300 různých typů změkčovadel. Ke komerčnímu využití se však využívá pouze 50–100 typů. Mezi nejpoužívanější změkčovadla patří estery kyseliny ftalové [16].

Na změkčovadla se kladou hlavně tyto požadavky:

1. snášlivost s polymerem a jinými změkčovadly,
2. vysoký měkčící účinek v širokém rozmezí teplot (i za nízkých teplot),
3. nepatrná těkavost, odolnost k migraci, k extrakci vodou a jinými kapalinami,
4. fyziologická nezávadnost,
5. dobré elektrické vlastnosti, nehořlavost a estetická nezávadnost (zápach, barva) [14].

Převážné množství změkčovadel používaných k měkčení PVC jsou kapaliny.

Obvykle lze změkčovadla rozdělovat na:

1. primární a sekundární

Primární změkčovadla – (tzv. želatinující), jsou aktivními rozpouštědly PVC. Při teplotě kolem 25°C vlivem difúze změkčovadla polymer botná. Při vyšších teplotách nastává rozpouštění. Mezi primární změkčovadla patří estery kyseliny ftalové a fosforečné.

Sekundární změkčovadla – jsou jen částečnými rozpouštědly polymerů.PVC jimi měkčený tvoří dvoufázový systém, v němž existuje vedle sebe fáze nepatrně změkčeného PVC a fáze bohatá na změkčovadlo, což umožňuje jeho snadné vypocování [14].

2. jednoduchá a polymerní

U jednoduchých změkčovadel známe jejich chemický vzorec, molekulovou váhu, chemické a fyzikální vlastnosti. Polymerní změkčovadla, vznikající polymerací nebo polykondenzací, jsou sloučeniny, jejichž přesné složení buď není známo, nebo se z výrobně obchodních důvodu tají [14].

3. netečná a reaktivní

Netečná změkčovadla jsou taková, u nichž během zpracování nenastává chemická změna. K reaktivním změkčovadlům patří látky, které jsou schopny reagovat během zpracování hmoty anebo po něm a tím zvýšit její molekulovou váhu (např. dialyftalát) [14].

3.2.2 Plniva

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

na mechanické vlastnosti kompozitů určující vliv. Ke zvýšení nízké afinity minerálního plniva a polymerní matrice se používají různé modifikátory [17],[18].

Asi 80 % všech plniv používaných v PVC tvoří CaCO_3 . Produkty CaCO_3 se dodávají v široké škále velikostí. Jsou vyrobeny mletím vápence a precipitací. Na druhém místě je oxid titaničitý přibližně s 12 %, následovaný kalcinovaným jílem s podílem přibližně 5 %. Zbývajících několik málo procent zbývá na ostatní materiály, mezi něž se řadí mimo jiné sklo a mastek [19].

3.2.3 Tepelné stabilizátory

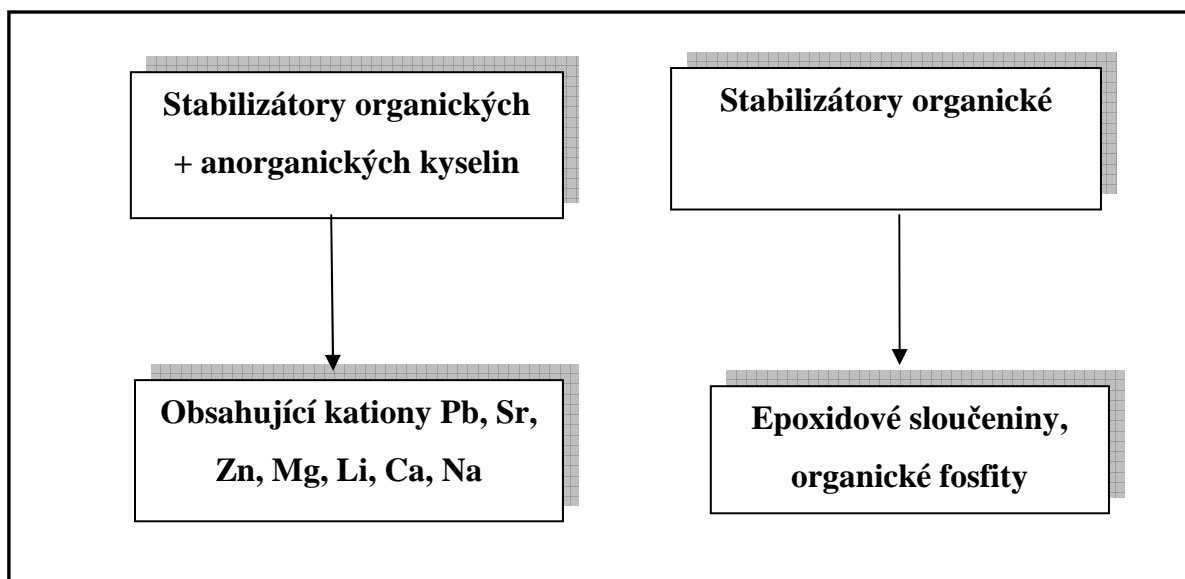
Tepelné stabilizátory jsou látky umožňující tvarování za tepla a tváření polymerů, jejichž teploty měknutí a rozkladu leží v úzkém rozmezí. Patří k nim především homopolymery a kopolymery vinylchloridu [7].

Při volbě vhodných stabilizátorů je třeba mít na zřeteli i další přísady v polymerní směsi, zejména změkčovadla a plniva, která mnohdy destrukční a zbarvovací proces urychlují.

Na tepelný stabilizátor jsou proto kladeny následující požadavky:

- **zamezit odštěpování** chlorovodíku, nebo odštěpený chlorovodík aspoň odstraňovat a zabraňovat tím korozi zpracovatelských zařízení,
- **zabraňovat vzniku barevných struktur**, nebo tyto struktury vzniklé tepelnou destrukcí alespoň rozrušovat,
- **být snášlivý s polymerem**, nevyluhovat se vodou, nezhoršovat mechanické a elektroizolační vlastnosti polymeru, být netoxický [7].

Tepelné stabilizátory lze rozdělit do dvou základních tříd:



Obr.4 Dělení tepelných stabilizátorů

3.3 Výroba PVC

K přípravě technicky použitelných vinylových polymerů byla vyvinuta řada technologických postupů patřících mezi radikálové polymerace. Nejvíce (80 %) je na trhu zastoupen suspenzní PVC a v menší míře (10-15 %) emulzní PVC. Polymer je nerozpustný ve svém monomeru a výsledkem výroby je vždy bílý porézní prášek [12, 14].

V následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé polymerace.

3.3.1 Polymerace v bloku

Ve vertikálním autoklávu s míchadlem uskutečňuje polymerace monomeru do výše 10 %. Kapalná směs se převede do horizontálního autoklávu, přidá se další iniciační systém a za pomalého míchání se polymeruje při teplotě -10 až -20 °C do konverze 85 %. Zbytkový obsah monomeru závisí na tlaku, teplotě a době intenzivního odplynění. Prášek zbavený monomeru se odvádí z autoklávu a třídí se proséváním. Blokovou polymerací se získává PVC o vysoké sypané hustotě, úzké distribuci velikosti zrn a vysoké pórovitosti [12].

3.3.2 Polymerace v roztoku

Při této polymeraci musí být monomer rozpustný v použitém rozpouštědle, tzn., že polymer se získává ve formě roztoku (polyvinylchlorid v 1,2-dichlóretanu) anebo vypadává ve formě sraženiny (polyvinylchlorid v n-butanu) [14].

3.3.3 Polymerace v emulzi resp. v disperzi

Probíhá při teplotách 20-60 °C, při tlacích 0,3-0,8 MPa nejčastěji kontinuálně ve svislých tlakových reaktorech opatřenými chladícím pláštěm, do kterých za stálého míchání přivádíme vodní roztok emulgátoru, iniciátoru, stabilizátoru emulze a monomeru. Polymerující směs prochází reaktorem, kdy na dně reaktoru se odebírá latex, obsahující až 10 % volného monomeru. Zbylý monomer se odstraní odplyněním. Přidáním stabilizátoru můžeme latex zpracovat nejčastěji rozprášením v horkém vzduchu, čímž získáváme polymer v podobě bílého prášku. Celý proces polymerace je málo ekonomický. PVC vyrobený touto polymerací se označuje E-PVC [12, 20].

3.3.4 Polymerace v suspenzi

Probíhá diskontinuálním způsobem v reaktorech o objemu až 200 m³. Dochází mícháním k rozptýlení monomeru ve vodě ze přítomnosti ochranných koloidů nejčastěji polyvinylalkoholu (PVA). Iniciátory polymerace se používají peroxidy (dibenzoylperoxid), hodnota pH se upravuje pomocí Na₂HPO₄. Polymerace probíhá v inertní atmosféře při konstantní teplotě v rozmezí 45 až 75 °C, při tlacích 0,5–1,4 MPa a doby reakce 8 až 14 hodin. Po dosažení konverze 75–95 % se polymerující systém odplyní. Po odstředění a sušení částic o velikosti 50-200 μm je výsledkem suspenzní polymerace bílý dobře sypatelný prášek, tvořený zrny s úzkou distribucí velikosti částic a dobrou zpracovatelností. PVC vyrobené tímto způsobem používá zkratku S-PVC [12, 20].

V průmyslovém měřítku se převážná část vinylchloridu polymeruje ve vodě, přičemž se pracuje v emulzi anebo v suspenzi. Produkty získané suspenzí mají oproti emulzním polymerům některé přednosti, jako je menší nasákavost vody, lepší elektrické vlastnosti a schopnost vytvářet s vhodnými stabilizátory transparentní výrobky. Emulzní poly-

merací se získávají polymery vhodné na výrobky méně náročné na zpracování, hlavně na fólie, desky a trubky. V omezené míře se polyvinylchlorid vyrábí polymerací v bloku anebo v roztoku [14].

3.4 Použití PVC

Podíl PVC na celkové výrobě plastů se v jednotlivých technicky vyspělých státech pohybuje od 15 do 22%. Žádný jiný polymer nemá tak široké možnosti použití jako PVC, který se používá ve většině odvětví [12].

• Elektrotechnický průmysl

PVC je používán jako izolační materiál pro kabely různých typů, na opláštění nízkonapěťových kabelů a při výrobě krytů pro spotřebiče a přístroje především v telekomunikačním průmyslu. Kabely mají řadu výhod, mezi které patří dobré izolační vlastnosti pro velký rozsah teplot, vynikající trvanlivost, dlouhá životnost a snadné zpracování k dosažení žádaných specifikací pro konečné produkty, recyklovatelnost a vysoká odolnost vůči rozkladu ultrafialovým zářením [20, 21].

• Stavební průmysl

Produkty z PVC jsou schopny díky svým vlastnostem nahradit dřevo, kámen, beton, pryž, apod. Snad nejznámějším ekvivalentem jsou okenní a dveřní rámy, které svým vzhledem, trvanlivostí a praktickou absencí údržby předčí své dřevěné předchůdce. K dalším výrobkům, používaným ve stavebnictví, patří podlahové krytiny pro nízko i vysoko zátěžové plochy, vnitřní a venkovní parapety, okapové systémy, střešní krytiny apod. [22].

• Automobilový průmysl

Hlavním cílem tohoto průmyslu je celková hmotnost vozidla, proto 12% z celkové váhy přísluší dílům z měkčeného PVC. Aplikace polymeru v automobilovém průmyslu se týká komponentů interiérů vozidel (ovládací panely, panely dveří, řadící kryty, autosedačky a sluneční clony, zvukové izolace a podložky), nátěrů podvozků prodlužující životnost,

izolačních a těsnících pásků a spojek, těsnících materiálů a podlahových modulů, kabelové izolace, komponentů exteriérů vozidel (lišty, okenní těsnící profily) [20, 21].

- **Zdravotnictví**

Důležitou roli hraje PVC v lékařství, kde je s úspěchem používán již více než 50 let (infúzní sety, rukavice, inhalační masky, omyvatelné povrchy apod.) [20] .

- **Oděvní průmysl**

Oděvní materiály z PVC jsou lesklé a nepromokavé. Z toho důvodu se používají na výrobu pláštěnek, bund, pytlů a tašek.

- **Obalový průmysl**

PVC je jedním z nejstarších plastových obalových materiálů, který se používá pro balení jak spotřebního zboží, tak potravin. Několik jednoduchých vlastností učinilo PVC jako neocenitelný polymer použitý v moderním balení na ochranu a zachování produktů. Je pružný, lehký, cenově efektivní, transparentní, tuhý a bezpečný [21].

4 MĚKČENÉ PVC

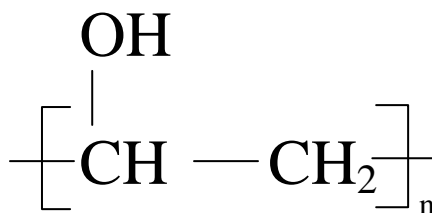
Měkčené PVC oproti neměkčenému má horší mechanické vlastnosti, lepší mrazuvzdornost, lépe odolává povětrnostním vlivům, je ohebný a elastičtější. Avšak chemická odolnost měkčeného PVC je značně horší, než tvrdého, právě v důsledku obsahu změkčovadel. Stupeň odolnosti proti chemikáliím je daný jednak množstvím a taky druhem použitých změkčovadel [23].

Všeobecně je možné charakterizovat odolnost měkčeného PVC proti chemickým činidlům takto:

1. Vodné roztoky způsobují větší anebo menší nafouknutí, ale po odpaření a vysušení již nejsou vidět žádné stopy poškození, ani změny vlastností.
2. Organická rozpouštědla vylučují změkčovadla, což má za následek ztvrdnutí materiálu.
3. Velmi agresivní činidla rozkládají změkčovadla, což se projevuje ztvrdnutím a zkrěhnutím hmoty, vznikem pórů, trhlin a změnou barvy až do zčernání [23].

Měkčené PVC se používá na výrobu fólií, desek, různých drobných předmětů. Dále se používá převážně na profily a opláštění elektrických vodičů. Značný objem PVC se zpracovává ve formě plastisolů (disperze prášku PVC na změkčovadle) pro nanášení otěruvzdorných a korozivzdorných vrstev, např. na spodky automobilů a také na podlahoviny. Použití viz předchozí kapitola 3.4 [21].

5 POLYVINYLALKOHOL



Obr.5 Vzorec PVA

PVA je polymer, který se nezískává z monomeru. Vinylalkohol totiž neexistuje. Produktem všech reakcí, které by jej mohly zdánlivě poskytnout, je acetaldehyd, neboť alkohol, jehož hydroxylová skupina by byla vázána na stejný uhlíkový atom, ze kterého vychází dvojná vazba, se přesmykem ještě ve stavu svého zrodu mění na odpovídající aldehyd [7].

Polyvinylalkohol je bílý prášek, zřetelně krystalického charakteru. Jeho odolnost vůči rozpouštědlům závisí na obsahu nezhydrolyzovaného polyvinylacetátu, na střední molekulové hmotnosti a také na teplotě. Polymer s více než pětiprocentním obsahem vinylacetátových jednotek se již rozpouští ve vodě jen při teplotách nad 65°C. Čím vyšší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. V olejích není rozpustný ani při vyšších teplotách. V jednosytných alkoholech botná, ve vícesytných (např. v glycerolu) se rozpouští, zvláště za tepla. Z kyselin odolává organickým, ve vodných roztocích anorganických kyselin a jejich soli přechází při teplotách nad 160°C na viskózní až nerozpustnou hmotu. Je málo termoplastický. Lze jej použít za teplot od -50°C do 130°C, nad 200°C se rozkládá [8].

Svým chováním polyvinylalkohol v mnohém připomíná želatinu, proto se používá např. v potravinářství pro přípravu ovocného želé, v chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, dále jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel (v kombinaci se škrobem) a impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Známé je také jeho použití jako separačního činidla při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic na lamináty. Vyrábějí se z něj obalové fólie, chirurgické nitě, textilní vlákna, různá těsnění, hadice a další výrobky [8].

5.1 Výroba PVA

PVA je v čistém stavu bílý prášek krystalického charakteru, který se vyrábí hydrolyzou polyvinylacetátu (PVAc). Ve své struktuře vždy obohacuje malé množství nezhydrolyzovaných acetátových skupin, které jej modifikují a mohou značně ovlivnit jeho vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou závislé především na obsahu hydroxylových skupin-OH a zbytkových acetátových skupin. Při obsahu 70 až 80% zbytkových acetátových skupin je polymer nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v aromatických uhlovodících a cyklických esterech. Je-li v polymeru 35% zbytkových acetátových skupin, je polymer rozpustný ve studené vodě a působením tepla se sráží. V případě, že obsah zbytkových acetátových skupin je menší než 35% se PVA rozpouští jak ve studené tak i teplé vodě [23].

PVA získáváme hydrolyzou PVAc. Polymerace vinylacetátu (VAc) nastane buď radikálovým mechanismem v alkoholu (methanolu, ethanolu) sloužícím jako rozpouštědlo nebo suspenzní polymerací. Druhý způsob se využívá jen ve speciálních případech [24, 25].

Při kontinuální průmyslové výrobě je prvním krokem radikálová polymerizace vinylacetátu, po kterém následuje alkalická alkoholýza PVAc. Molární hmotnost PVAc je ovlivňována nastavením vhodné doby zdržení v reaktoru, množstvím VAc, množstvím rozpouštědla, teplotou při polymerizaci a koncentrací radikálového iniciátoru. Stupeň hydrolyzy u PVA je závislý na době zdržení PVAc v reaktoru, koncentraci katalyzátoru a teplotě. PVA se stupněm hydrolyzy v rozmezí 70 až 99% je běžně dostupný [26].

5.2 Použití PVA

Reaktivita polyvinylalkoholu a jeho schopnost rozpouštět se ve vodě je výhodná pro přípravu derivátů, ale nevýhodná pro zpracování a některé aplikace. Při použití se obzvláště výhodně projevuje jeho odolnost proti olejům. Tukům, uhlovodíkům a chlorovaným rozpouštědlům [23].

Polyvinylalkohol se aplikuje ve 3 hlavních formách:

1. vodné roztoky – jako koloidní roztoky pro disperzní polymerizace, prostředek na přípravu emulzí, lepidel, apretačních materiálů, pro textilní a papírenský průmysl,

2. fólie a filmy – na vodorozpustné obaly, jako separátory forem při odlévání nebo laminování, jako materiál na speciální hadice apod.,
3. vlákna – speciální technická vlákna (po úpravě formaldehydem nebo propylalkoholem), ne filtry, síta [23].

5.3 Rozpustnost PVA

Rozpustnost PVA ve vodě je kontrolována stupněm hydrolýzy a polymeračním stupněm. Jeho rozpustnost závisí na obsahu hydroxylových skupin. Při obsahu 70% až 80 % zbytkových -OH je polymer nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v aromatických uhlovodících a cyklických esterech.

Je-li v polymeru obsaženo 35% zbytkových acetátových skupin, přestává polymer být rozpustný v organických rozpouštědlech, ale rozpouští se ve vodě. Optimální rozpustnost v teplé i studené vodě je při obsahu 12% zbytkových acetátových skupin. Optimální rozmezí hydrolýzy pro rozpustnost v horké i studené vodě je 87 – 89% [27].

Pro náš experiment jsme použili jako rozpouštědlo vodu.

6 MÍŠITELNOST, ROZPUSTNOST, BOTNÁNÍ

Dvě látky jsou vzájemně mísitelné, je-li změna Gibbsovy energie při jejich míšení – neboli jejich směšovací Gibbsova energie ΔG_M – menší než nula:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$$

ΔH_M – směšovací entalpie

ΔS_M – směšovací entropie

Za konstantního tlaku je $\Delta H_M = \Delta U_M + P \Delta V$. ΔU_M

ΔU_M – směšovací vnitřní energie

ΔV – změna objemu při míšení

6.1.1 Mísitelnost polymerů

Jen malá kladná hodnota ΔH_M (směšovací entalpie) stačí k tomu, aby dva polymery byly mísitelné jen omezeně. Pokud se však hodnota ΔH_M zvýší, jsou už polymery prakticky vzájemně nemísitelné, což označujeme jako vzájemná nesnášenlivost polymerů [28].

6.1.2 Botnání polymerů

Trojrozměrné polymerní sítě v kontaktu s rozpouštědlem botnají jen omezeně. Po pohlcení jistého množství rozpouštědla se ustaví poměrně dobře definovaná botnací rovnováha. Při botnání vzroste objem sítě a takto vzniklá trojrozměrná elastická deformace je spojena s růstem Gibbsovy energie [28].

7 CHARAKTERIZAČNÍ METODY

V následujících kapitolách jsou popsány možné charakterizační metody, které se dají použít pro charakterizaci vzorků. Jako slibná charakterizační technika se jeví kapalinová chromatografie, u které je možné stanovit velké množství složek a jejich zastoupení. Dalšími charakterizačními metodami pro zjištění struktury materiálů mohou být optická či rastrová elektroskenová mikroskopie (SEM).

7.1 Kapalinová chromatografie - HPLC

Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) je separační a současně analytická fyzikálně chemická metoda pro separaci a analýzu směsí látek, jejímž základním principem je rozdělování složek směsi mezi pohyblivou (mobilní) a nepohyblivou (stacionární) fází, kde její hlavní výhody jsou rychlost, účinnost, automatizovatelnost, snadná kvantifikovatelnost výsledků a reprodukovatelnost [29].

Dávkování mobilní fáze může být:

1. **Izokraticky** – tzn., že se po celou dobu analýzy nemění složení mobilní fáze.
2. **Gradientem** – tzn., že se v průběhu analýzy mění složení mobilní fáze [30].

Vysoké účinnosti a rychlosti se u této metody dosahuje použitím kolon plněných náplněmi s velmi jemnými částicemi o velikosti 3 až 10 μm a poměrně velkých průtoků mobilní fáze, což však vyžaduje použití vysokotlakých čerpadel a takové konstrukce celého přístroje, která odolává tlakům od 30 až do 60 MPa [31].

7.1.1 Kolona

Kolona je srdcem separačních procesů HPLC, probíhá zde vlastní separace vzorku. Je to v podstatě rovná trubka nebo kapilára, rovnoměrně naplněná nebo pokrytá stacionární fází. Tou je polární pevná látka (např. silikagel, deriváty celulózy, aktivní uhlí...) se zakotvenou nepolární fází C4, C8 nebo C18. Chemické interakce stacionární fáze a vzorku s mobilní fází určují stupeň migrace a separace komponent obsažených ve vzorku. Nejpoužívanější materiál k výrobě kolon je nerezová ocel [32].

7.1.2 Detektory

Chromatografický detektor je zařízení na indikování přítomnosti vzorku.

Na detektor jsou kladeny určité požadavky:

- možnost detekce všech přítomných komponent,
- odezva detektoru by měla být okamžitá a lineární v co nejširším koncentračním rozmezí,
- vysoká citlivost a nízkou úroveň šumu,
- robustní vůči změnám tlaku, průtoku mobilní fáze a teploty,
- mimokolonový příspěvek k rozšiřování evolučních zón co nejmenší [32].

Detektory můžeme rozdělit na:

1. Fotometrické detektory (UV-VIS) – jedná se o nejběžněji používané detektory umožňující sledovat absorpenci látek vystupujících z chromatografické kolony. Přes stěnu kyvety prochází světelný paprsek přicházející ze zdroje přes čočku a štěrbinu. Typ světelného zdroje závisí na sledovaném oboru vlnových délek, pro ultrafialovou oblast (200 nm – 350 nm) se používá deuteriová výbojka, pro oblast viditelného záření (350 nm – 700 nm) halogenová zářivka. Za měrnou celou je umístěna disperzní mřížka a vhodný detektor dopadajícího záření. Fotometrický detektor pracující v ultrafialové oblasti je pro organické látky prakticky univerzální [30, 33].

2. Fluorimetrický detektor - jedná se o selektivní detektor s vysokou citlivostí. Při měření fluorescence se excitační UV záření ze zdroje vede do průtokové cely, kde se absorbuje a vyzářené světelné kvantum o větší vlnové délce se měří fotonásobičem [30].

3. Refraktometrický detektor – měří rozdíly mezi indexem lomu eluátu (vodný výluh) a čisté mobilní fáze. Obsahuje – li eluát složku, objeví se výchylka. Tento detektor není příliš citlivý, ale je univerzální. Při jeho použití je třeba přísně dodržovat teplotu [30].

4. Elektrochemický detektor - měří určitou elektrickou veličinu (elektrodotový potenciál, proud, kapacita) vyvolanou průchodem látky průtokovou celou detektoru, ve které

jsou umístěny elektrody s vloženým pracovním napětím nezbytným k průběhu elektrochemické reakce a to v systému dvouelektrodového nebo třeelektrodového zapojení (elektrochemický článek). Jako další proměnná veličina se zaznamenává čas. Měřený elektrický signál je úměrný látkovému množství detekované složky a u elektrochemických detektorů se sleduje závislost mezi elektrickou veličinou a koncentrací sledované složky. Elektrochemické detektory dosahují vysoké citlivosti a jsou srovnatelné s citlivostí fluorescenčních detektorů. Vyšší požadavky se však kladou na mobilní fázi, zejména její čistotu a dokonalost odplynění [30, 33].

7.2 Optický mikroskop

Jednou z prvních metod sledování sférolitické struktury byla optická mikroskopie. Využívá se dodnes, avšak je již překonána. Optický mikroskop používá jako zdroj záření viditelné světlo, které prochází přes soustavu optických čoček. Je-li sledovaný vzorek dostatečně tenký, může být sledován v proslém světle, nebo při větší tloušťce v odraženém světle. Nutností pro pozorování v odraženém světle je dobrá odrazivost povrchu vzorku, které lze dosáhnout pokovením [34].

Nevýhodou tohoto druhu pozorování je to, že optická mikroskopie je limitovaná rozlišovací schopností mikroskopu. V optické mikroskopii se k zobrazování používají optické prvky, které vnášejí omezení rozlišení vlivem difrakčních jevů. Maximální rozlišení je rovno vlnové délce použitého záření [34].

7.3 Elektronový mikroskop

Elektronová mikroskopie se vyznačuje vysokým rozlišením a velkou schopností zvětšení sledovaného vzorku. Základní odlišností od optického mikroskopu je to, že fotony jsou nahrazeny elektrony a optické čočky elektromagnetickými čočkami, což je vlastně vhodně tvarované elektrické nebo magnetické pole. Při elektronové mikroskopii se využívá toho, že vlnové délky urychlených elektronů jsou o mnoho řadů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení (až 1 000 000x) [35].

Elektronová mikroskopie se dělí na dva základní typy – skenovací elektronovou mikroskopii a transmisní elektronovou mikroskopii.

7.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie - TEM

Elektronový svazek použitý pro sledování vzorku je nepohyblivý. Principem pozorování je detekce elektronů prošlých vzorkem a to buď na fluorescenčním stínítku, nebo pomocí detektoru. Kvůli průchodu elektronů musí být vzorky ultratenké. Vzorky je možno kontrastovat oxidy těžkých kovů. Pozorování se provádí ve vakuu [35].

7.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie - SEM

Elektronový svazek je pohyblivý a skenuje (rastruje) vzorek. Zářením vznikající z interakce svazku elektronů se vzorkem moduluje jas televizní obrazovky. Podobně jako při TEM je sledovaný vzorek umístěn ve vakuu. Tento druh mikroskopie se používá pro sledování topografie povrchu. Pro zvýraznění topografie se často ještě před nanesením vodivé vrstvy vzorek leptá [35].

8 CÍL PRÁCE

Na základě provedené literární rešerše a zadání diplomové práce byly stanoveny následující cíle:

- Příprava vzorků
- Studium morfologie připravených vzorků, provedení testů uvolňování PVA ze směsi PVA/PVC do vody za laboratorní teploty, popřípadě i za teploty lidského těla, charakterizace morfologie vzorků po testech.
- Zhodnocení výsledků a doporučení pro další výzkum a praxi

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 POUŽITÉ MATERIÁLY

V experimentu byla použita směs polymerů PVC/PVA o různém procentuálním složení jednotlivých složek a destilovaná voda. Oba z těchto polymerů jsou komerčně dostupné na českém trhu. Polymerní materiál PVC nese obchodní označení RB3, PVA byl obchodně označen Sloviol.

9.1 Příprava vzorků

Kompozitní směs průmyslově vyráběných polymerních materiálů byla připravena pomocí míchacího stroje Brabender. Směs se homogenně zamíchala za 10 minut při teplotě 170°C. Z takto vzniklé směsi se vylisovaly desky o velikosti 10x10x0,1cm. Proces lisování probíhal na zařízení zvané ruční lis při teplotě 180 °C a době 10-12 minut.

Takto byly připraveny následující materiály, jejichž složení v hmotnostních procentech je zřejmé z názvů:

Hmotnostní podíl PVC [%]	Hmotnostní podíl PVA [%]	Složení materiálů [%]
100	0	PVC 100%/ PVA 0%
90	10	PVC 90%/ PVA 10%
80	20	PVC 80%/ PVA 20%
70	30	PVC 70%/ PVA 30%
60	40	PVC 60%/ PVA 40%
50	50	PVC 50%/ PVA 50%
40	60	PVC 40%/ PVA 60%
30	70	PVC 30%/ PVA 70%
20	80	PVC 20%/ PVA 80%
10	90	PVC 10%/ PVA 90%
0	100	PVC 0%/ PVA 100%

Tab.1 Složení materiálů

Z připravených materiálů pak bylo vyseknuto 11 vzorků o \varnothing 8mm.

9.2 Postup při experimentu

Experiment probíhal za podmínek:

Teplota v laboratoři: $T = 24^{\circ}\text{C}$

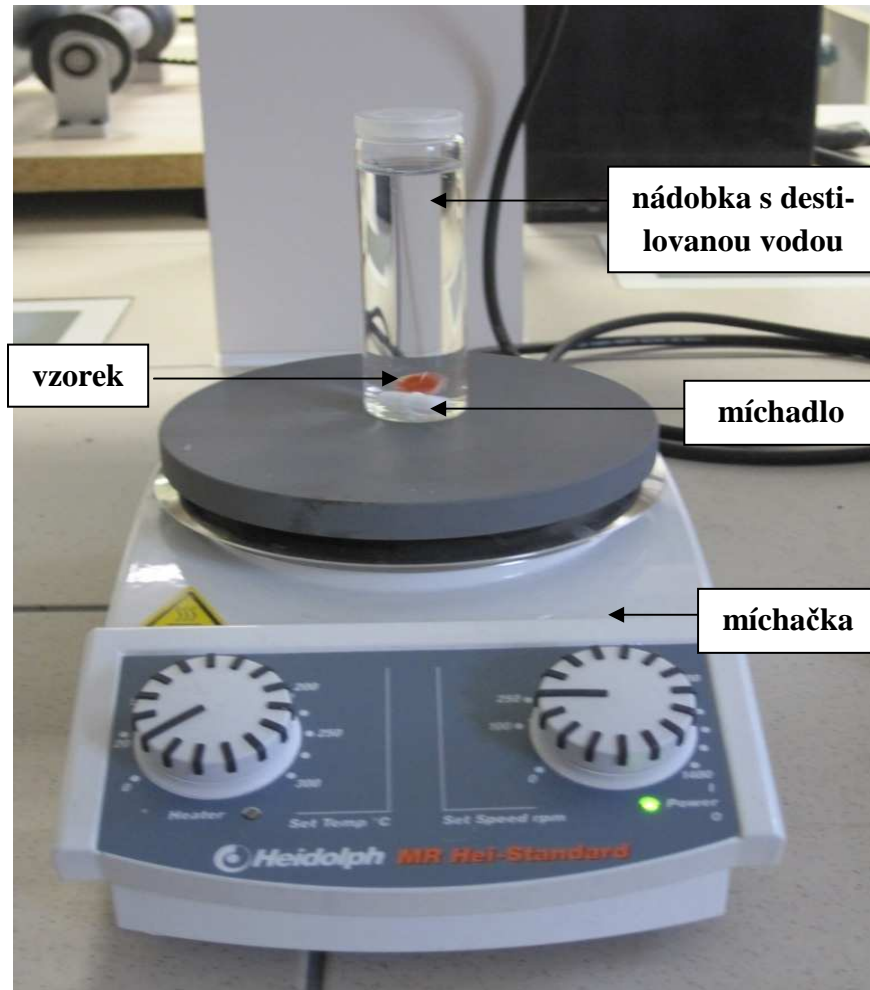
Vlhkost v laboratoři: 25%

Připravené vzorky, které byly rozříděny dle materiálu na 11 sérií měření, se umístily na Petriho misku a vložily do exsikátoru k ustálení vlhkosti v materiálech. Po vyjmutí z exsikátoru se zvážily na analytických vahách. Poté se do připravených 11 nádobek (Obr. 6) vložil vždy jeden vzorek z dané série, přidalo se 50 ml destilované vody, ponořilo míchadlo a nechalo se míchat konstantní rychlostí dle určených časů.

Navržené časy experimentu: 6min., 12min., 30min., 1h., 2h., 4h., 8h., 16h., 24h., 48h.

Po uplynutí daného času se vzorek vytáhl z nádoby, vložil na Petriho misku a vysušil se v peci při dané teplotě do konstantní hmotnosti. ($t_{\text{sušení}} = \text{do konstantní hmotnosti}$), vylouhovaný roztok byl odebrán do lahvičky pro případnou další analýzu.

Jako výsledek se posuzoval celkový úbytek hmotnosti a vizuální pozorování vzorku, poté se vzorky charakterizovaly optickou mikroskopií, kde se sledovala změna povrchu u jednotlivých vzorků.



Obr.6 Míchadlo se vzorkem

10 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Následující tabulky prezentují hmotnost jednotlivých vzorků o různém procentuálním poměru složek PVC a PVA, dále prezentují hmotnostní úbytky PVA ze vzorků a obsah uvolněného PVA ze systému vztažený na celkový obsah látky PVA ve vzorku v procentech.

MATERIÁL: PVC 100 %, PVA 0%

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0744	0,0743	0,0001	0
2.	0,2	0,0780	0,0779	0,0001	0
3.	0,5	0,0830	0,0829	0,0001	0
4.	1	0,0766	0,0764	0,0002	0
5.	2	0,0755	0,0754	0,0002	0
6.	4	0,0753	0,0752	0,0001	0
7.	8	0,0798	0,0797	0,0001	0
8.	16	0,0795	0,0794	0,0001	0
9.	24	0,0763	0,0763	0	0
10.	48	0,0757	0,0757	0	0

Tab.2 Hmotnostní tabulka PVC 100%, PVA 0%

Z tab.2 je zřejmé, že díky malému podílu PVA, se v bodech 1 – 8 téměř nic neuvolnilo a v bodech 9 a 10 se neuvolnilo vůbec nic.

MATERIÁL: PVC 90 %, PVA 10 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0701	0,0699	0,0002	2,85
2.	0,2	0,0726	0,0723	0,0003	4,13
3.	0,5	0,0780	0,0775	0,0005	6,41
4.	1	0,0818	0,0810	0,0008	9,78
5.	2	0,0863	0,0851	0,0012	13,90
6.	4	0,0702	0,0679	0,0023	32,76
7.	8	0,0842	0,0813	0,0029	34,44
8.	16	0,0856	0,0823	0,0033	38,55
9.	24	0,0737	0,0695	0,0042	56,99
10.	48	0,0809	0,0759	0,0050	61,80

Tab.3 Hmotnostní tabulka PVC 90%, PVA 10%

MATERIÁL: PVC 80 %, PVA 20 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0864	0,0859	0,0005	2,89
2.	0,2	0,0835	0,0825	0,0010	5,99
3.	0,5	0,0752	0,0737	0,0015	9,97
4.	1	0,0703	0,0685	0,0018	12,80
5.	2	0,0856	0,0834	0,0022	12,85
6.	4	0,0811	0,0780	0,0031	19,11
7.	8	0,0886	0,0846	0,0040	22,57
8.	16	0,0812	0,0769	0,0049	30,17
9.	24	0,0827	0,0774	0,0053	32,04
10.	48	0,0789	0,0724	0,0065	41,19

Tab.4 Hmotnostní tabulka PVC 80%, PVA 20%

MATERIÁL: PVC 70 %, PVA 30 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0819	0,0811	0,0008	
2.	0,2	0,0784	0,0772	0,0012	5,10
3.	0,5	0,0893	0,0875	0,0018	6,72
4.	1	0,0741	0,0716	0,0025	11,25
5.	2	0,0883	0,0852	0,0031	11,70
6.	4	0,0728	0,0688	0,0040	18,32
7.	8	0,0855	0,0798	0,0057	22,22
8.	16	0,0832	0,0767	0,0065	26,04
9.	24	0,0767	0,0693	0,0074	32,16
10.	48	0,0909	0,0824	0,0085	31,17

Tab.5 Hmotnostní tabulka PVC 70%, PVA 30%

MATERIÁL: PVC 60 %, PVA 40 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0852	0,0842	0,0010	2,93
2.	0,2	0,0863	0,0849	0,0014	4,06
3.	0,5	0,0827	0,0807	0,0020	6,05
4.	1	0,0802	0,0774	0,0028	8,73
5.	2	0,0811	0,0768	0,0043	13,26
6.	4	0,0833	0,0772	0,0061	18,31
7.	8	0,0838	0,0768	0,0070	20,88
8.	16	0,0795	0,0705	0,0090	28,30
9.	24	0,0867	0,0721	0,0146	42,10
10.	48	0,0834	0,0678	0,0156	46,76

Tab.6 Hmotnostní tabulka PVC 60%, PVA 40%

MATERIÁL: PVC 50 %, PVA 50 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA[g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0859	0,0847	0,0012	2,79
2.	0,2	0,0916	0,0900	0,0016	3,49
3.	0,5	0,0884	0,0863	0,0021	4,75
4.	1	0,0756	0,0722	0,0034	8,99
5.	2	0,0702	0,0654	0,0048	13,68
6.	4	0,0720	0,0645	0,0075	20,83
7.	8	0,0857	0,0753	0,0104	24,27
8.	16	0,0793	0,0659	0,0134	33,80
9.	24	0,0867	0,0718	0,0149	34,37
10.	48	0,0719	0,0519	0,0200	55,63

Tab.7 Hmotnostní tabulka PVC 50%, PVA 50%

MATERIÁL: PVC 40 %, PVA 60 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0889	0,0876	0,0013	2,44
2.	0,2	0,0893	0,0878	0,0017	3,17
3.	0,5	0,0837	0,0814	0,0023	4,58
4.	1	0,1003	0,0952	0,0051	8,47
5.	2	0,1051	0,0983	0,0068	10,78
6.	4	0,0937	0,0845	0,0092	16,36
7.	8	0,0786	0,0562	0,0224	47,50
8.	16	0,1033	0,0715	0,0318	51,31
9.	24	0,0789	0,0380	0,0409	86,40
10.	48	0,0994	0,0492	0,0502	84,17

Tab.8 Hmotnostní tabulka PVC 40%, PVA 60%

MATERIÁL: PVC 30 %, PVA 70 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0835	0,0820	0,0015	2,57
2.	0,2	0,0887	0,0870	0,0019	3,06
3.	0,5	0,1024	0,0998	0,0026	3,63
4.	1	0,0946	0,0877	0,0069	10,42
5.	2	0,0916	0,0825	0,0091	14,19
6.	4	0,0961	0,0822	0,0139	20,66
7.	8	0,1000	0,0660	0,0340	48,57
8.	16	0,0925	0,0427	0,0498	76,91
9.	24	0,0954	0,0368	0,0586	87,75
10.	48	0,1024	0,0329	0,0694	96,82

Tab.9 Hmotnostní tabulka PVC 30%, PVA 70%

Tabulky 3 – 9 dokazují to, že vzorky těchto sérií obsahovaly takové množství PVA, že při experimentu nenastala situace, kdy by bylo uvolnění PVA nulové nebo se vzorek rozpustil úplně.

Naopak následující tabulky 10, 11, 12 poukazují na to, že s čím větší dobou uvolňování (16 hod., 24hod., 48hod.) a kompozitem obsahujícím větší procentuální podíl PVA (PVC 20%/PVA 80%, PVC 10%/PVA 90%, PVC 0%/PVA 100%) se vzorky zcela rozpustily, viz body tabulky 8, 9, 10.

MATERIÁL: PVC 20 %, PVA 80 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před vysušením [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,1332	0,1315	0,0017	1,60
2.	0,2	0,1277	0,1257	0,0028	2,74
3.	0,5	0,1093	0,1064	0,0029	3,32
4.	1	0,1085	0,1004	0,0081	9,33
5.	2	0,1173	0,1036	0,0137	14,60
6.	4	0,1089	0,0909	0,0180	20,66
7.	8	0,1118	0,0690	0,0428	47,85
8.	16	0,1256	0,0726	0,0530	52,75
9.	24	0,1115	-	rozpustil se	
10.	48	-	-	rozpustil se	

Tab.10 Hmotnostní tabulka PVC 20%, PVA 80%

Jelikož v tab. 10. u měření č. 9 došlo k celkovému rozpuštění vzorku, měření č. 10 se již neprovádělo. Stejně tomu bylo i u tab. 11, 12, kde toto celkové rozpuštění nastalo již při měření č. 8., proto se dále nepokračovalo v experimentu.

MATERIÁL: PVC 10 %, PVA 90 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,0857	0,0837	0,0020	2,59
2.	0,2	0,0795	0,0771	0,0024	3,35
3.	0,5	0,0925	0,0893	0,0032	3,84
4.	1	0,0927	0,0824	0,0103	12,35
5.	2	0,0994	0,0819	0,0175	19,56
6.	4	0,0825	0,0575	0,0250	33,67
7.	8	0,0731	0,0161	0,0570	86,64
8.	16	0,0769	-	rozpustil se	
9.	24	-	-	rozpustil se	
10.	48	-	-	rozpustil se	

Tab.11 Hmotnostní tabulka PVC 10%, PVA 90%

MATERIÁL: PVC 0 %, PVA 100 %

Vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost na počátku [g]	Hmotnost po uvolnění [g]	Úbytek PVA [g]	Uvolněný PVA [%]
1.	0,1	0,1099	0,1076	0,0023	2,09
2.	0,2	0,1225	0,1196	0,0032	2,61
3.	0,5	0,0864	0,0828	0,0040	4,63
4.	1	0,0766	0,0645	0,0121	15,80
5.	2	0,0942	0,0741	0,0201	21,34
6.	4	0,1107	0,0753	0,0354	31,98
7.	8	0,0735	0,0101	0,0634	86,26
8.	16	0,0744	-	rozpustil se	
9.	24	-	-	rozpustil se	
10.	48	-	-	rozpustil se	

Tab.12 Hmotnostní tabulka PVC 0%, PVA 100%

10.1 Pozorování

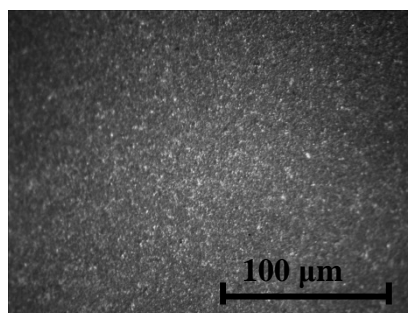
Po důkladném vysušení vzorků do konstantní hmotnosti po experimentu bylo provedeno vizuální vyhodnocení, kde bylo zjištěno, že u vzorků s malým nebo žádným podílem PVA (0%, 10%) se struktura povrchu téměř nezměnila, viz Obr. 18, 19. Zato se zvyšujícím obsahem PVA složky (20-70%) v kompozitu PVC/PVA se projevovала následná změna struktury povrchu. Tato změna se projevovала jako povrchová nerovnost vzorků, která se s přibývajícím dobou prohlubovала. S přibývajícím časy (16-48h) bylo vidět u vzorků s vysokou koncentrací PVA (80-100% PVA), jak se objevují větší plochy, kde PVA vymizelo úplně, u těchto vzorků docházelo i ke změně tvaru či deformaci nebo rozpadu až rozpuštění viz obr. 26, 27.

Pro bližší charakteristiku a popis povrchu vzorků byla použita optická mikroskopie. Více následující kapitola.

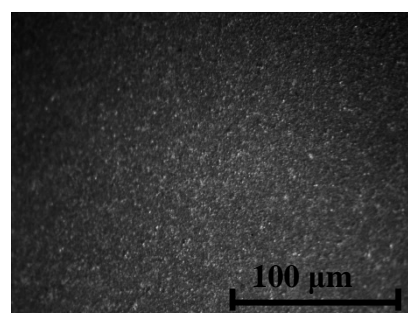
10.2 Optický mikroskop

Sledování vzorků proběhlo na stereoskopickém mikroskopu, který byl vybavený kamerou.

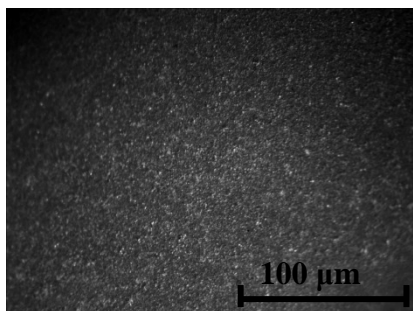
Na následujících obrázcích je znázorněna struktura povrchu vzorků před uvolňováním (Obr.:7 – Obr.:17)



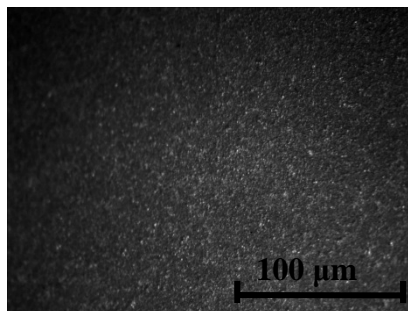
Obr.7 PVA 0%, PVC 100%



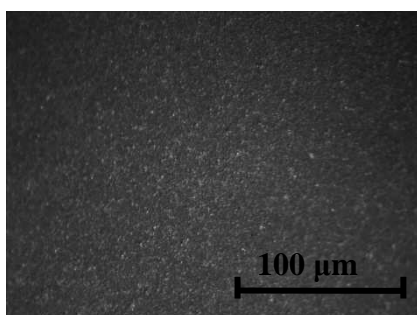
Obr.8 PVA 10%, PVC 90%



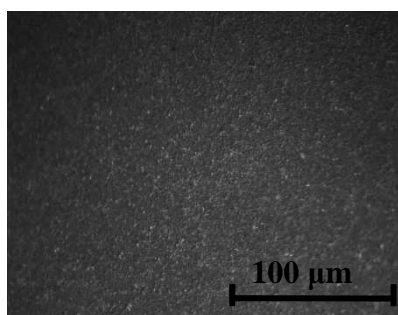
Obr.9 PVA 20%, PVC 80%



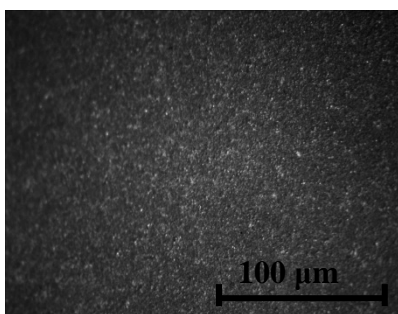
Obr.10 PVA 30%, PVC 70%



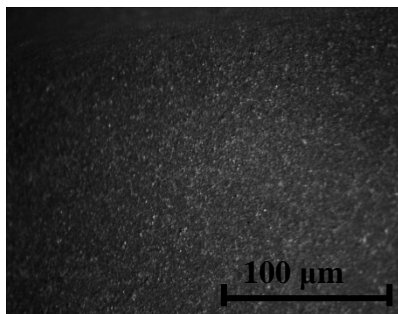
Obr.11 PVA 40%, PVC 60%



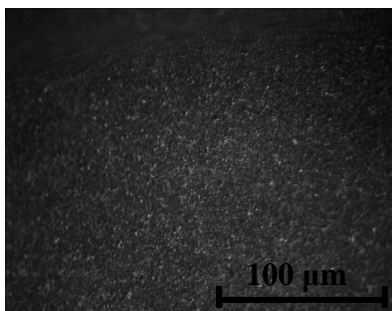
Obr.12 PVA 50%, PVC 50%



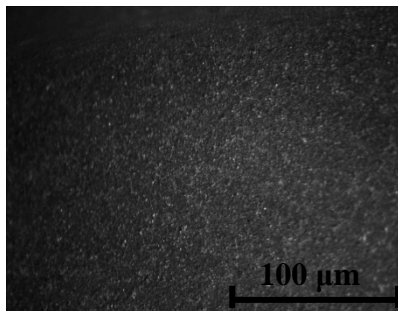
Obr.13 PVA 60%, PVC 40%



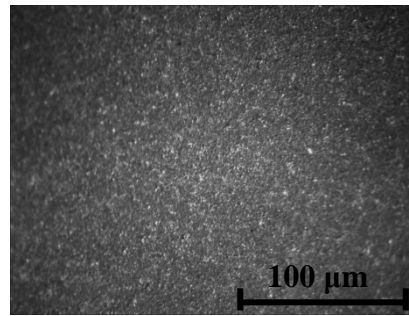
Obr.14 PVA 70%, PVC 30%



Obr.15 PVA 80%, PVC 20%

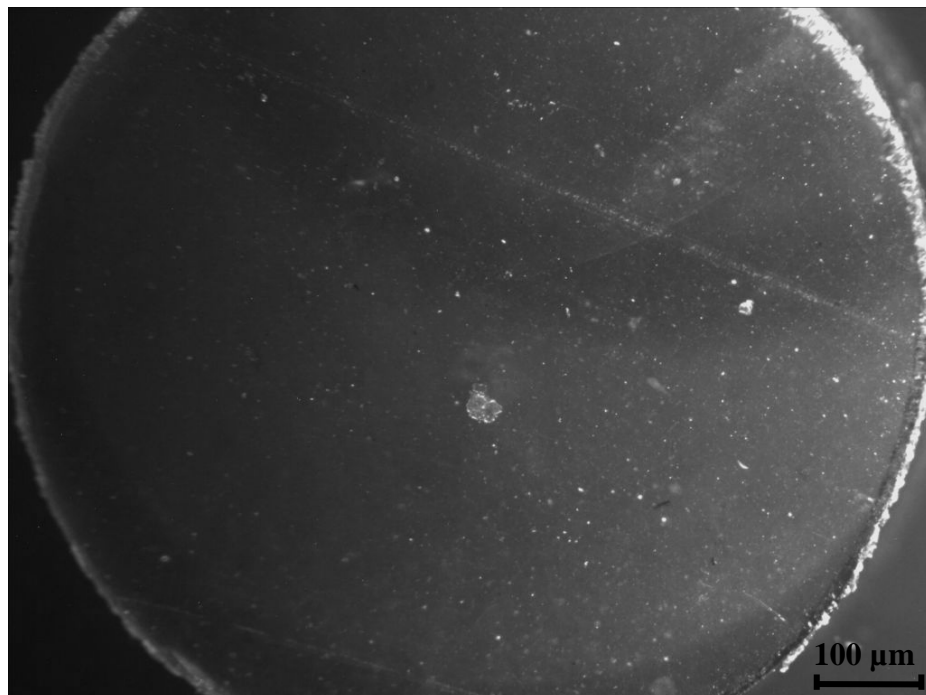


Obr.16 PVA 90%, PVC 10%

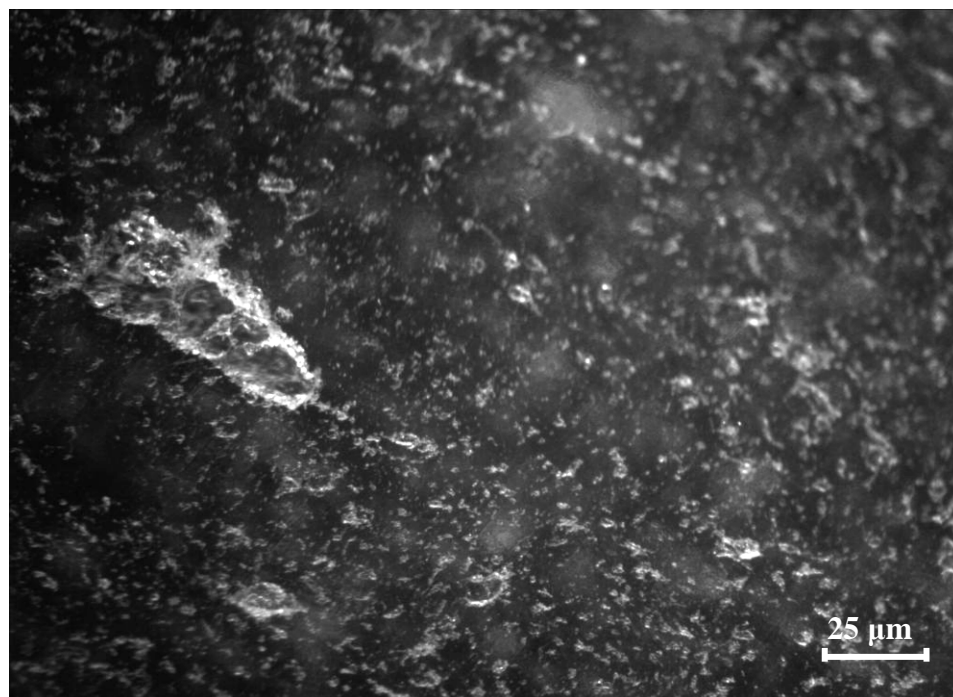


Obr.17 PVA 100%, PVC 0%

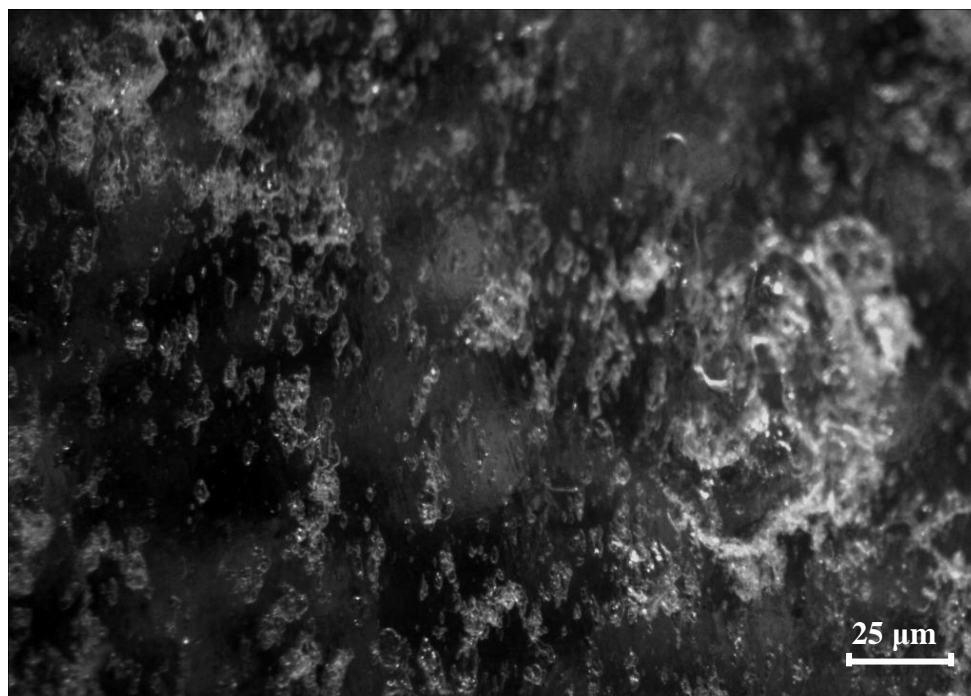
Na následujících obrázcích je zaznamenána změna povrchu vzorků po uvolňování. Byly vybrány vzorky, které se testovaly po 8. hodinovém uvolňování, tj. ty, které mají ve svém označení kód č. 7.



Obr.18 Vzorek po uvolňování PVA 0%, PVC 100%



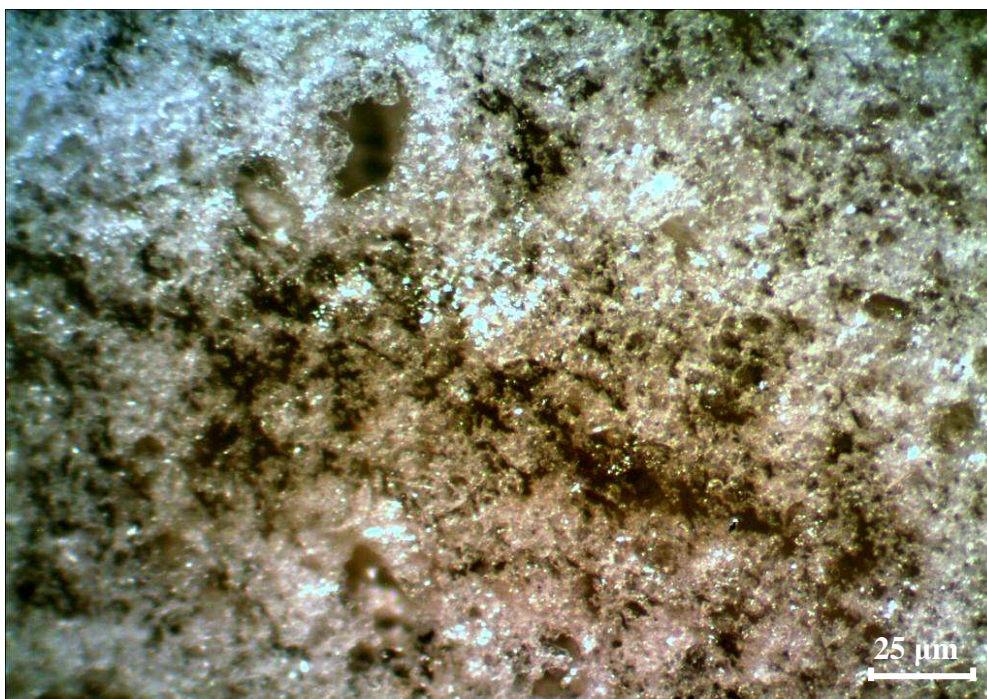
Obr.19 Vzorek po uvolňování PVA 10%, PVC 90%



Obr.20 Vzorek po uvolňování PVA 20%, PVC 80%



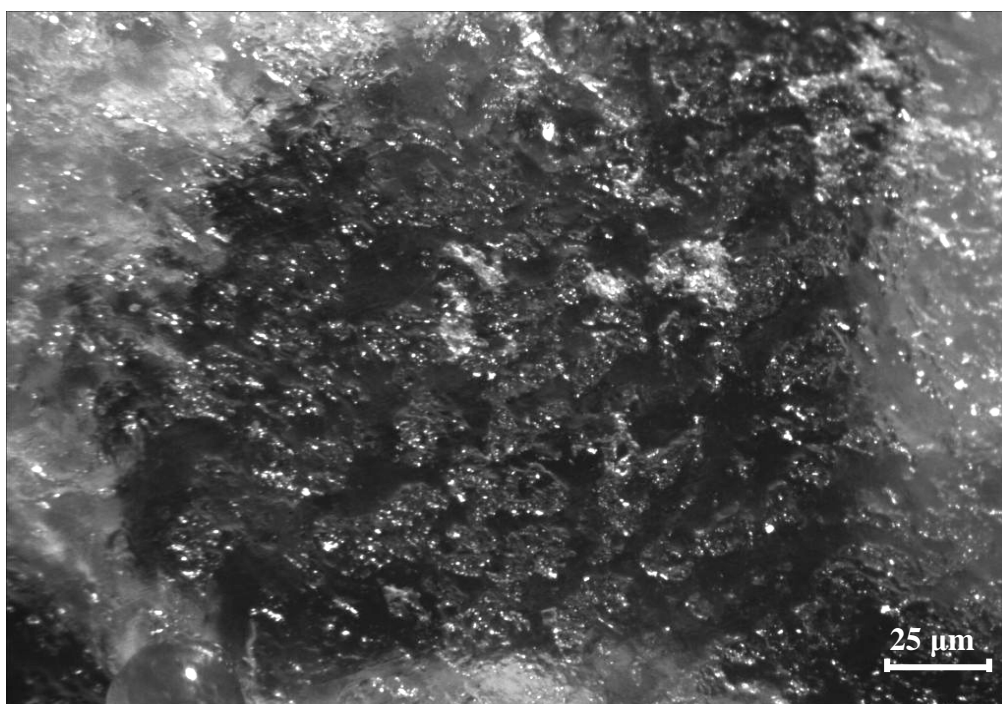
Obr.21 Vzorek po uvolňování PVA 30%, PVC 70%



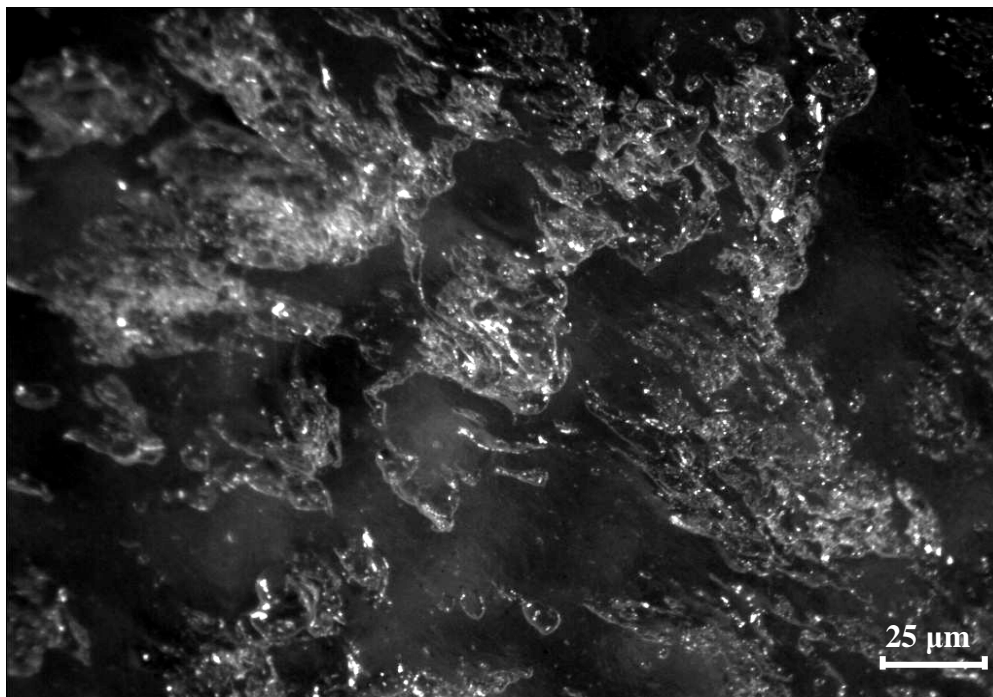
Obr.22 Vzorek po uvolňování PVA 40%, PVC 60%



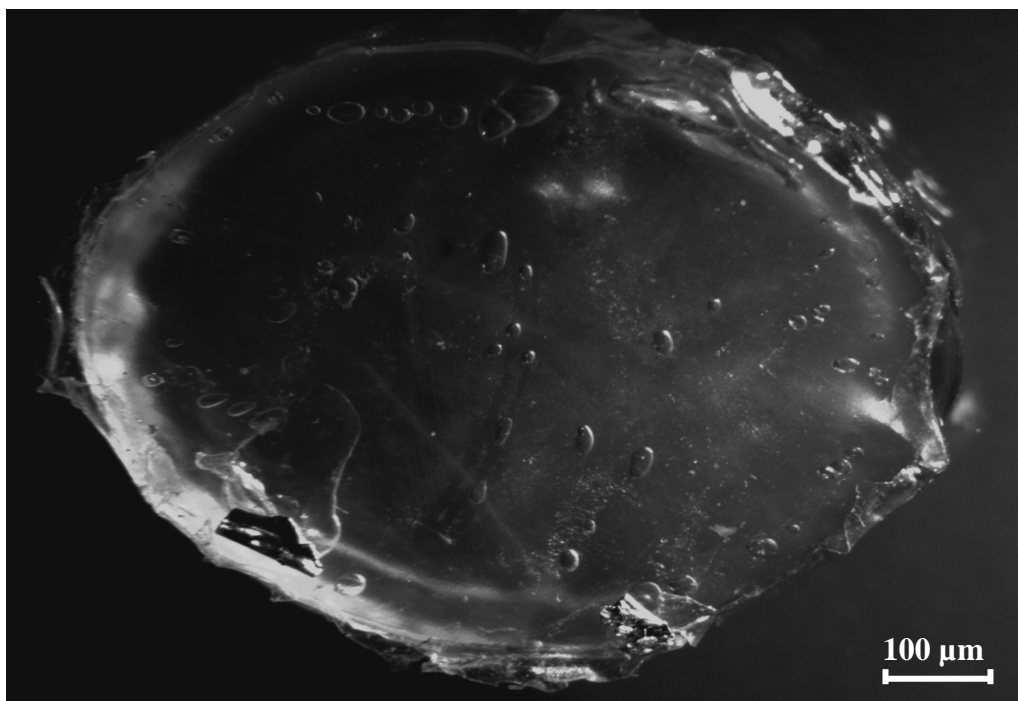
Obr.23 Vzorek po uvolňování PVA 50%, PVC 50%



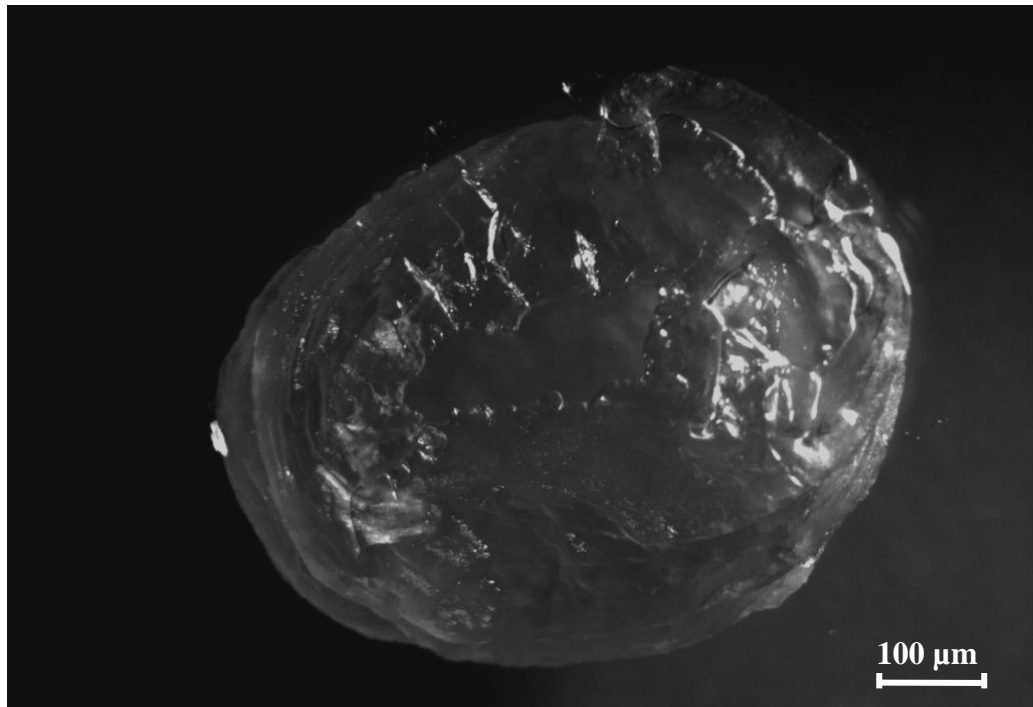
Obr.24 Vzorek po uvolňování PVA 60%, PVC 40%



Obr.25 Vzorek po uvolňování PVA 70%, PVC 30%

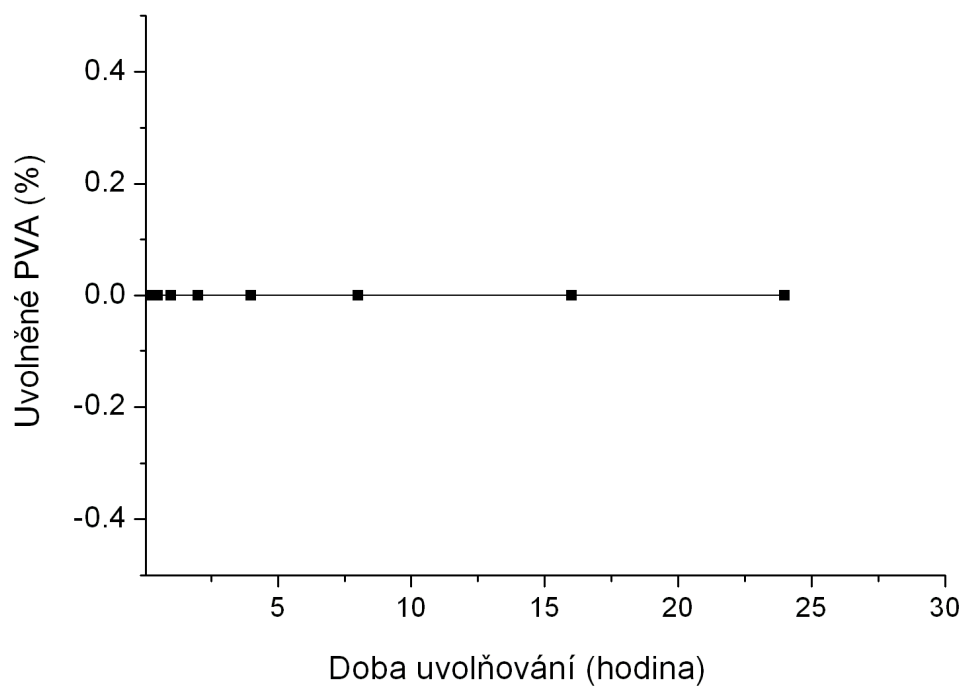


Obr.26 Vzorek po uvolňování PVA 80%, PVC 20

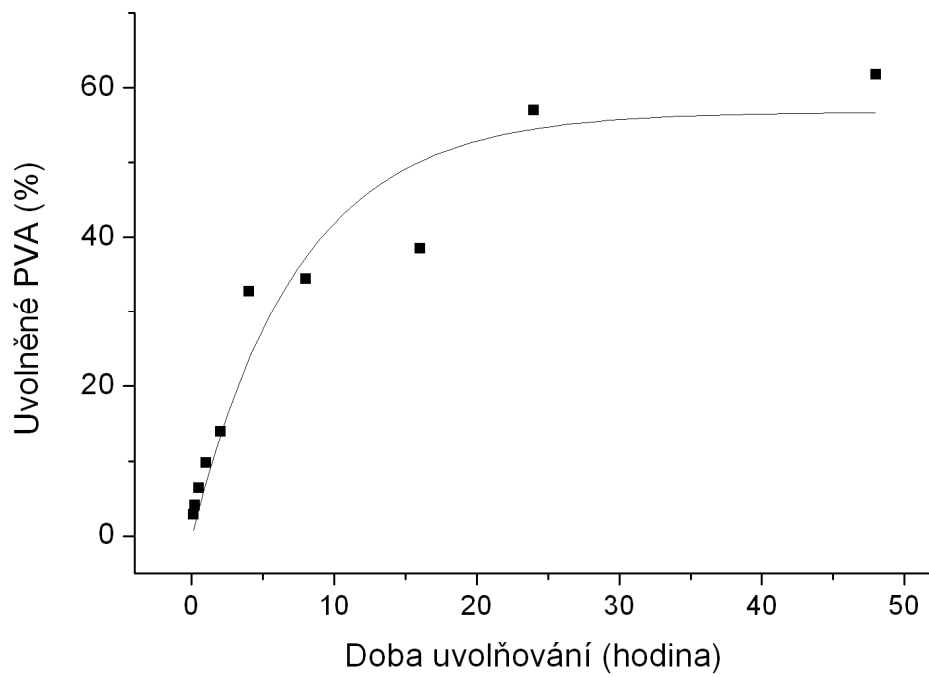


Obr.27 Vzorek po uvolňování PVA 90%, PVC 10%

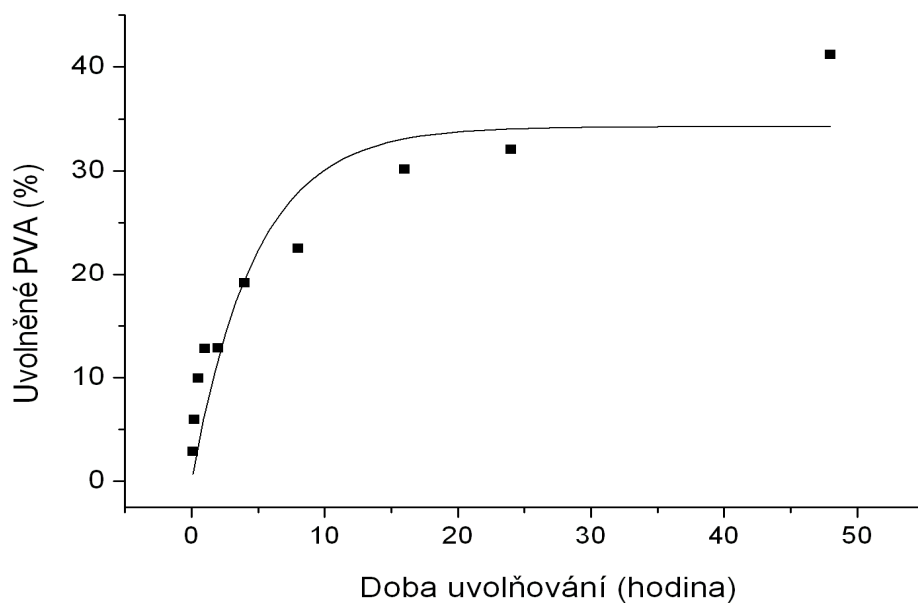
Na následujícím grafem je znázorněn průběh uvolňování PVA v závislosti na čase a uvolněném množství PVA v procentech.



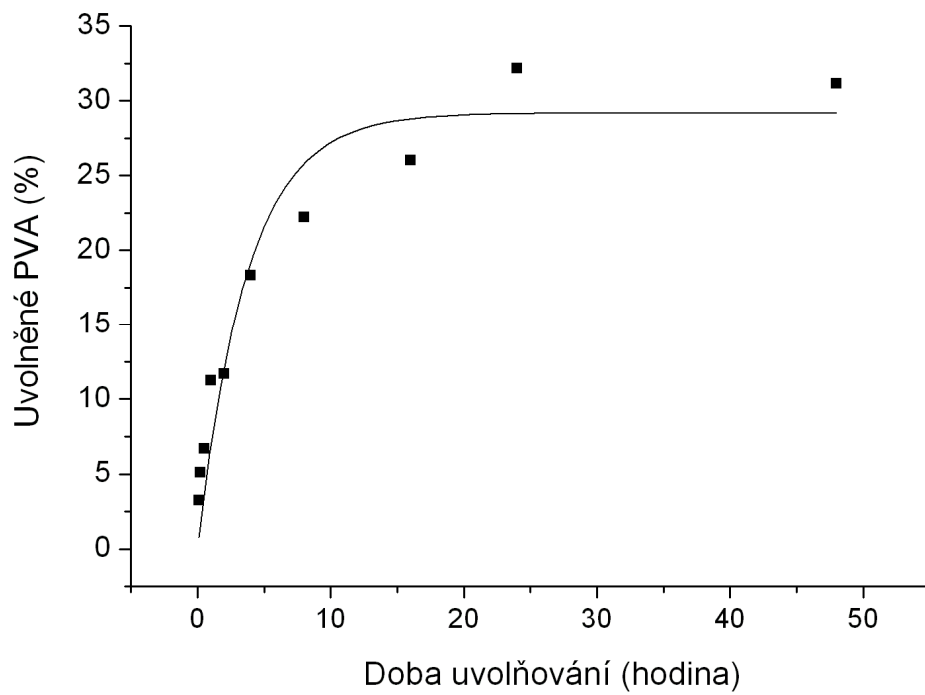
Graf 1 PVA 0%, PVC 100%



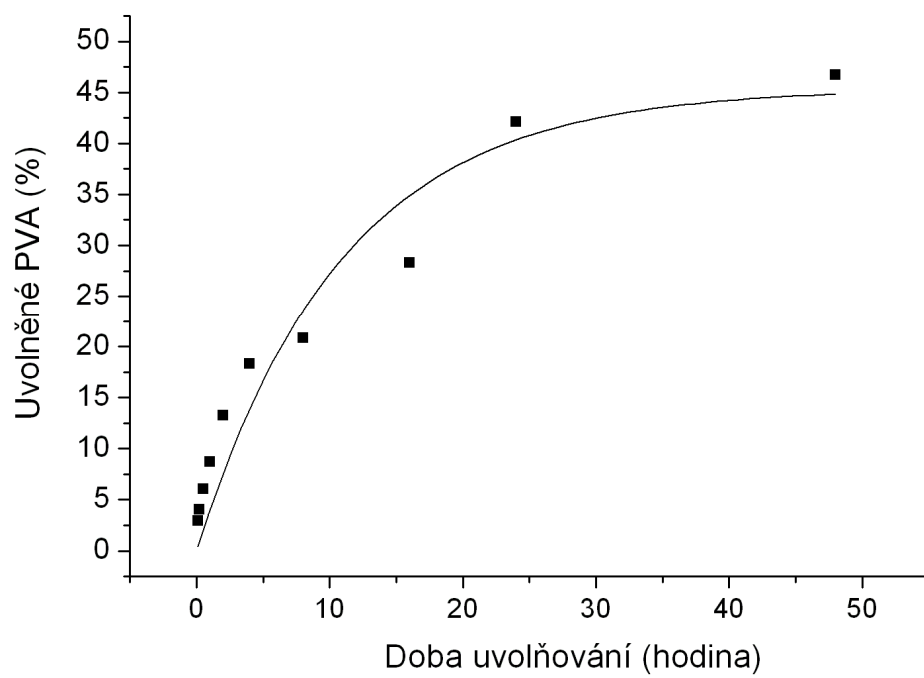
Graf 2 PVA 10%, PVC 90%



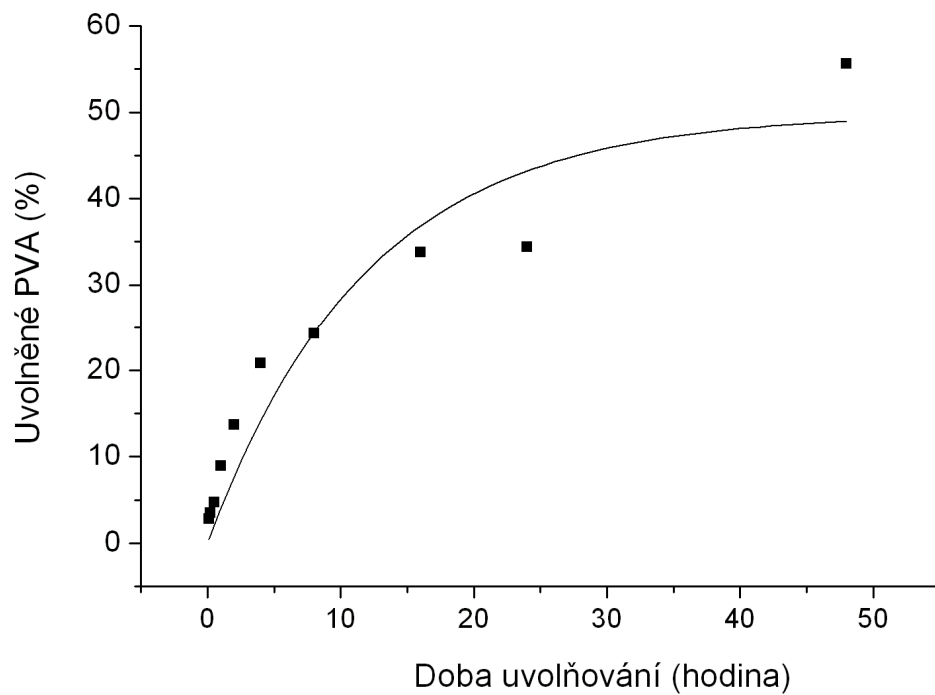
Graf 3 PVA 20%, PVC 80%



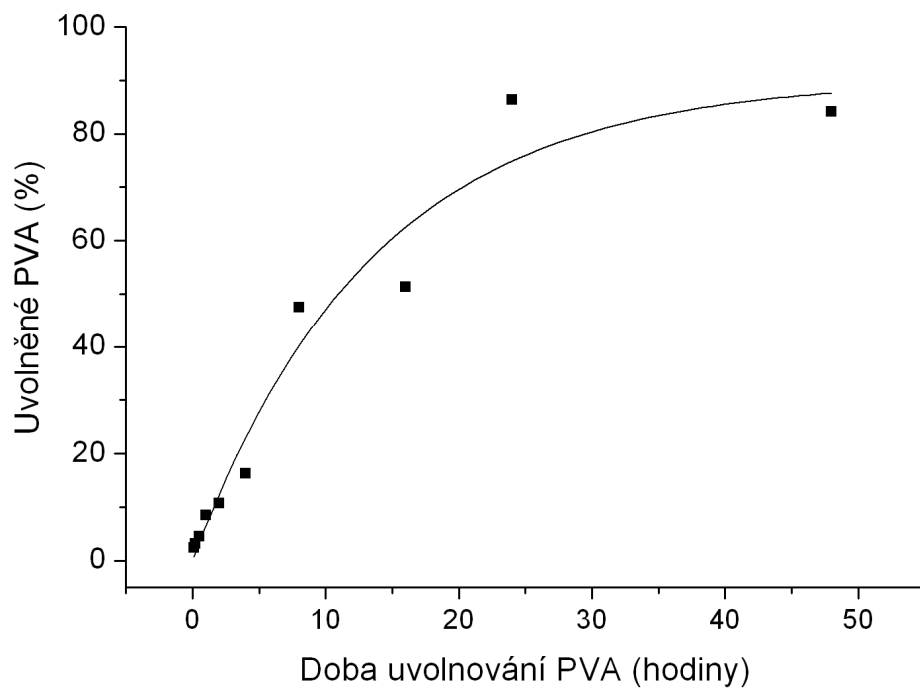
Graf 4 PVA 30%, PVC 70%



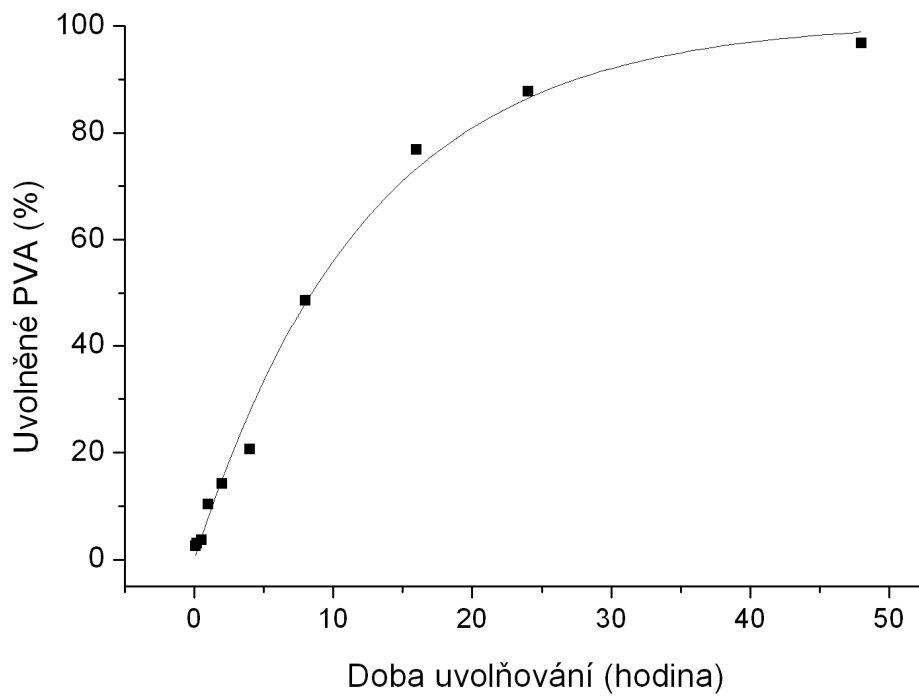
Graf 5 PVA 40%, PVC 60%



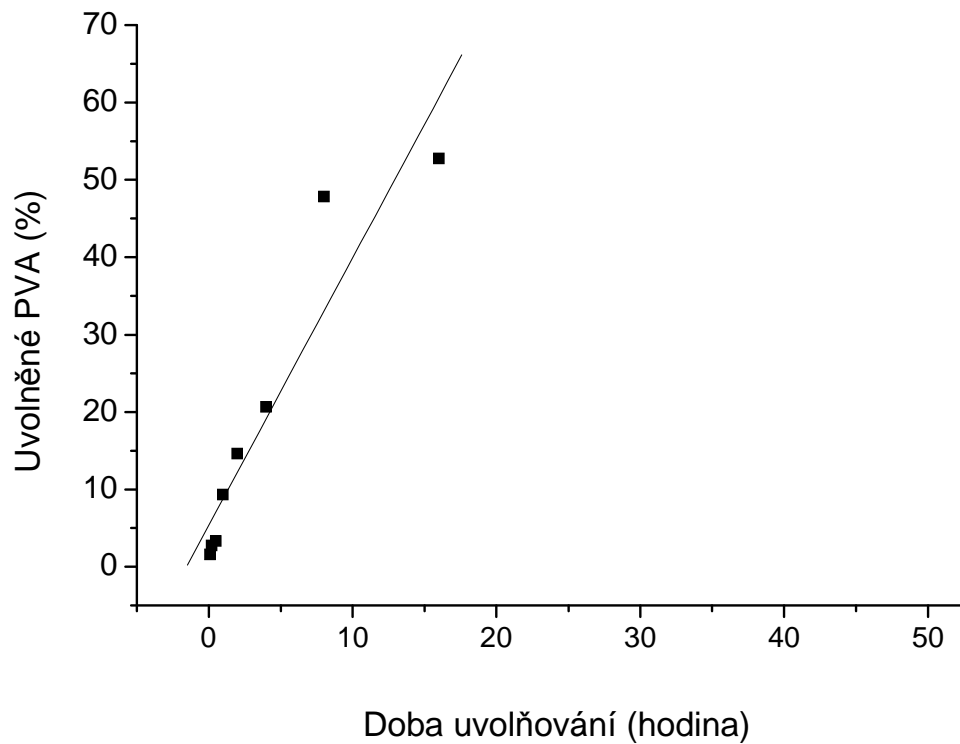
Graf 6 PVA 50%, PVC 50%



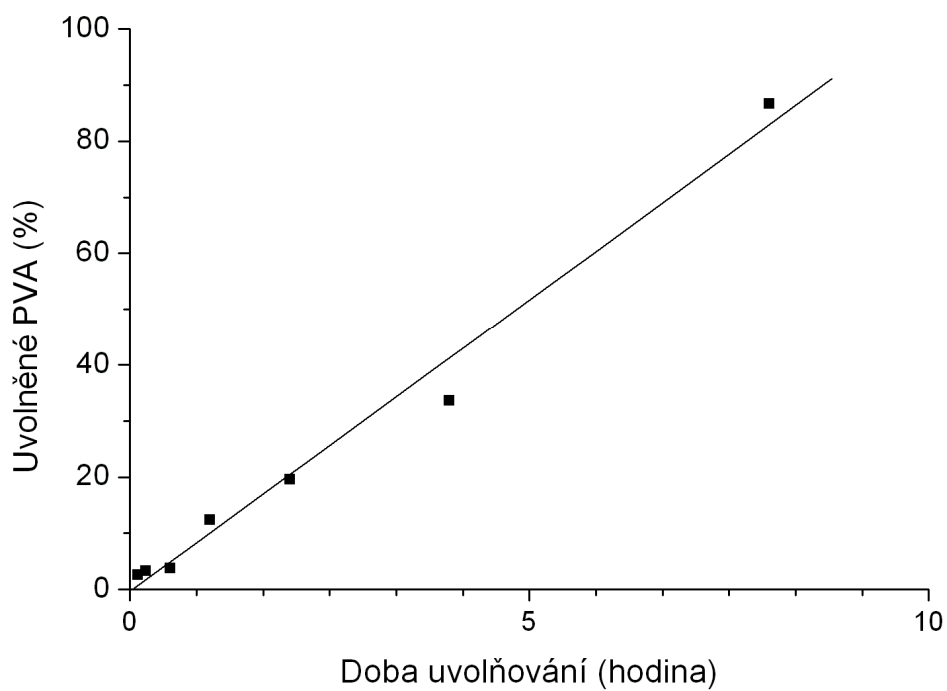
Graf 7 PVA 60%, PVC 40%



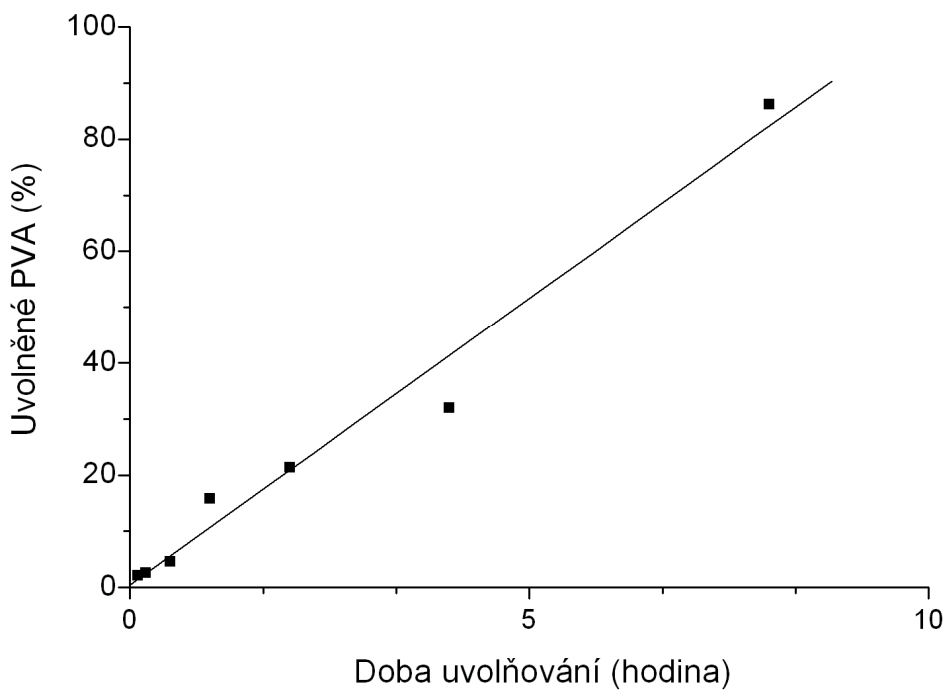
Graf 8 PVA 70%, PVC 30%



Graf 9 PVA 80%, PVC 20%



Graf 10 PVA 90%, PVC 10%



Graf 11 PVA 100%, PVC 0%

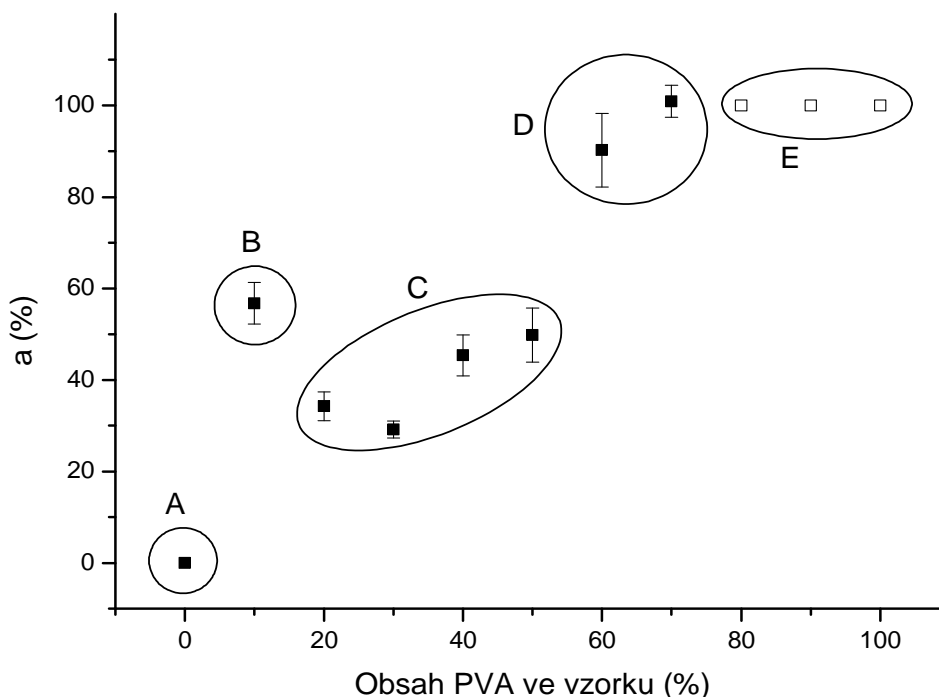
11 DISKUSE

Z PVC se do vody uvolňují změkčovadla a případně i další nízkomolekulární přísady, ale rychlost tohoto uvolňování je ve srovnání s rychlostí rozpouštění PVA zanedbatelně malá. Hmotnostní úbytek vzorku PVC byl nanejvýš stejný, nebo menší, než citlivost použitých vah, což je dokumentováno na grafu 1. Z hlediska prezentovaného experimentu uvolňování PVA ze směsí s PVC lze rychlost uvolňování složek PVC do vody považovat za nulovou.

Na grafech 2 až 8 jsou znázorněny uvolňovací profily pro směsi PVA/PVC s obsahem PVA od 10 do 70 %, body představují experimentálně zjištěné hodnoty. Průběh uvolňování lze vystihnout pomocí rovnice kinetiky prvního řádu:

$$y = a(1 - e^{-bx}),$$

kde parametr **a** představuje maximální možné uvolněné množství PVA (%) při nekonečném čase uvolňování a převrácená hodnota parametru **b** (tedy $k = 1/b$) představuje poločas procesu uvolňování, tedy za jak dlouho se uvolní 63 % PVA obsaženého ve vzorku.



Graf 12 Souhrn výsledků analýzy experimentálních dat pomocí rovnice kinetiky prvního řádu.

Data jsou různě dobře touto rovnicí vystižena – v příslušných grafech je to hladká křivka. Nejlepší shoda mezi modelem a daty je v grafech 7 a 8. Pro lepší přehlednost analýzy jsou zjištěné hodnoty koeficientu znázorněny na grafu 12 v závislosti na obsahu PVA v materiálu.

100% vzorku PVC odpovídá bod označený A, pro který byla stanovena fiktivní hodnota $a = 0 \%$.

Ze vzorků s obsahem PVA mezi 10 až 50 % se může uvolnit velmi zhruba řečeno asi polovina obsaženého PVA. Spojitá fáze je u těchto materiálů PVC, takže do vodného roztoku se může uvolňovat pouze PVA z prostorů komunikujících s vnějším roztokem. Pokud může voda difundovat skrze PVC matici, mohl by způsobovat botnění PVA uzavřeného v matici a následně by mohlo docházet k praskání materiálů o otevírání komunikace těchto prostor s prostředím roztoku obklopujícího vzorek. Optická pozorování (Obr. 19 - 24) však tento mechanismus nemohou ani potvrdit ani vyvrátit. Je viditelná eroze povrchu rozpouštěním PVA, která zasahuje různě hluboko do objemu materiálu. Překvapivě vysokou hodnotu koeficientu $a =$ asi 57 % má vzorek PVA 10%, PVC 90%, kde by bylo možné očekávat spíše nejnižší hodnotu. Tato anomálie by mohla svědčit pro obohacení povrchu materiálu o PVA během lisování. Na grafu 12 je výsledek vyznačen oblastí B. Ostatní materiály se chovají v souladu s očekáváním a popisem uvedeným na začátku tohoto odstavce a skupina těchto výsledků je v grafu 12 označena písmenem C.

Materiály obsahující 60 a 70 % PVA se jeví jako optimální, neboť se z nich do vodného roztoku uvolní prakticky všechny PVA a zároveň nedojde k desintegraci vzorku. V grafu 12 jsou označeny jako skupina D. Průběh uvolňování je pak dobře vystižen pomocí modelu kinetiky prvního řádu. (grafy 7 a 8). Optická pozorování (Obr. 24 a 25) jsou v souladu s nutným závěrem, a sice, že tyto materiály mají kontinuální morfologii fázi.

Vzorek s 80 a 90 % PVA se ve vodě rozpadal, neboť pouze PVA tvořil spojitou fázi, a ta se rozpouštěla ve vodě. Výsledek je zřejmý z vizuálního pozorování na Obr. 26 a 27. Vzorek obsahující 100 % PVA se ve vodě rozpustil úplně. Proto je v grafech 9 až 11 zachyceno kratší časové údobí experimentu a body je vždy proložena pouze přímkou. V grafu 12 jsou pak prázdnými čtverečky znázorněny pouze fiktivní hodnoty koeficientů $a = 100 \%$, které mají vystihnout, že se PVA z materiálu úplně rozpustí. Celkově je skupina těchto bodů označena jako E.

obsah	a	a	y	b	b	k (x)	k
PVA	parametr	chyba	(mg)	parametr	chyba	(hod)	chyba
10%	56.7618	4.5977	35.8803	0.1339	0.03271	7.46603	1.82330
20%	34.2494	3.1227	21.6497	0.2111	0.06490	4.73777	1.45677
30%	29.1830	1.8568	18.4474	0.2692	0.06038	3.71443	0.83306
40%	45.3922	4.4393	28.6934	0.0915	0.02360	10.93374	2.82130
50%	49.8444	5.9068	31.5077	0.0839	0.02538	11.91469	3.60294
60%	90.2576	8.0572	57.0537	0.0737	0.01595	13.56668	2.93567
70%	100.9110	3.4912	63.7880	0.0810	0.00706	12.34111	1.07525

Tab.13 Výpočet parametrů podle exponenciálního modelu

Analýza poločasu uvolňování k je možná podle Tab.13, která sumarizuje zjištěné parametry pro vzorky s obsahem PVA od 10 do 70 %. Pro vzorky složené z 100%, 90% a 80 % PVA nebylo možné vypočítat z daného matematického modelu příslušné matematické parametry a hodnoty, protože došlo k rozpadu či rozpuštění těchto vzorků již při krátkých časech (při 16 hodinách). Čisté PVC by mělo z definice všechny hodnoty parametrů nulové.

V předposledním sloupci jsou tabulky je evidentně dvě skupiny výsledků. Pro nízké obsahy PVA v materiálu jsou hodnoty poločasu uvolňování v řádu jednotek hodin. To nasvědčuje uvolňování z povrchových lokací PVA v materiálu, zatímco uvolňování materiálů z „bludiště“ propojených kaveren sahajících hlouběji do objemu materiálu má delší časovou konstantu (vliv tortuozity), více než 10 hodin.

ZÁVĚR

PVA je vodorozpustný a biodegradovatelný materiál, který má značné uplatnění v medicíně. Při eventuálním uplatnění tohoto materiálu jako nosiče léčiva s řízeným uvolňováním hraje významnou roli mnoho aspektů. Jsou to jak mechanické vlastnosti, biokompatibilita a další. Z hlediska uvažované funkce materiálu je nejdůležitější časová závislost procesu uvolňování dané látky za daných podmínek, která právě byla v předložené práci studována.

Při experimentu byla provedena série měření u kompozitního materiálu PVC/PVA, kde bylo zjišťováno uvolněné množství PVA ve vodném roztoku. Z měření je zřejmé, že čím větší byl procentuální hmotnostní podíl PVA ve směsi, tím se zvyšovalo uvolněné množství PVA. Změny povrchu vzorků byly po experimentu zkoumány na stereoskopickém optickém mikroskopu, který byl vybaven kamerou. Zde se úbytky PVA projeví erozí povrchu materiálu, která se s přibývajícím množstvím PVA a dobou uvolňování stupňovala.

Za optimální složení směsi lze považovat obsah PVA cca 60 až 70 %, kdy se z materiálu uvolní všechen obsažený vodorozpustný PVA, ale materiál sám zůstane v celku, neboť obě fáze – PVA i PVC jsou kontinuální.

U materiálu s malým obsahem PVA tj 10 až 50 % bylo uvolněné množství malé a PVA by se nespoteboval všechen, zatímco u materiálů s vyšším obsahem tj. 80%, 90% bylo uvolněné množství PVA takové, že docházelo k deformaci či úplnému uvolnění kousků vzorku, což by při případné aplikaci bylo dokonce nebezpečné. 100% PVA se pochopitelně rozpouští zcela, 100% PVC vůbec.

Pro další výzkum lze doporučit provést pokus při teplotě lidského těla tj. 37°C a zároveň se pokusit zlepšit proces přípravy materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ÚMCH [online]. [cit. 17.5.2010]. Dostupný z WWW:
<http://www.imc.cas.cz/cz/umch/kariera_s_polymery.htm>.
- [2] Chu P.K., Chen J.Y. Wang L.P., Huang N., Plasma-surface modification of biomaterials: Material science and Engineering R 36 (2002), p. 143-206
- [3] BÍLEK F.: Příprava bioaktivních povrchů pomocí fyzikálně-chemických metod a jejich aplikace, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2006
- [4] Databáze Resers [online]. [cit. 17.5.2010]. Dostupný z WWW:
<[http://www.mzp.cz/_C12569A100033F93.nsf/0/0E9FBE585F51E45EC12576EF002C8CFE/\\$FILE/RES_Prirustky_2010_03.pdf](http://www.mzp.cz/_C12569A100033F93.nsf/0/0E9FBE585F51E45EC12576EF002C8CFE/$FILE/RES_Prirustky_2010_03.pdf)>.
- [5] ZMEŠKAL M.: Návrh směsí biodegradabilních obalových materiálů na bázi PVA, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2006
- [6] BAREŠ A. R.: Kompozitní materiály, SNTL, Praha 1988
- [7] DUCHÁČEK V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005, ISBN 80-7080-241-3
- [8] DUCHÁČEK V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2.vyd., Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [9] STOKLASA K.: Makromolekulární chemie II. Polymerní materiály. [skriptum]
Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [10] PLUHAŘ J. a kol.: Nauka o materiálech, SNTL/ALFA, Praha 1989
- [11] NEDOMA M.: Studium vlivu umístění ústí vtoku na mechanické chování stěn vyztužených krátkými vlákny, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2007
- [12] MLEZIVA J.: Polymery, Sobotáles, Praha 1993, ISBN 80-901570-4-1
- [13] WILKES, C. E., et al. PVC handbook. Cincinnati: Hanser, c 2005. 723p.
ISBN 1569903794.
- [14] KUBÍK J., GRUNDĚL F. A kol.: PVC výroba, zpracování a použití, SNTL, Praha

1965

- [15] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití; Sobotáles, Brno 2000, ISBN 80-85920-72-7
- [16] Plasticisers Information Centre [online]. An initiative of the European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), 2009 [cit. 13.5.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.plasticisers.org/index.asp?page=2>>.
- [17] BARCHARDT, J. PVC-calcium carbonate nanocomposites. Materialstoday: POLYMERS. 2004, no. 26.
- [18] SAAD, A., et al. Preparation and properties of some filled poly (vinyl chloride) compositions, Journal of Applied Polymer Science, 1999, vol. 73, p. 2657-2670.
- [19] WIEBKING, H. Fillers in PVC. Speciality Minerals Inc.. 1998, vol. 13, no. 640.
- [20] PVC [online]. [cit. 11.5.2010]. Dostupný z WWW:<<http://www.pvc.org/>>.
- [21] PVCFORUM [online]. [cit. 11.5.2010]. Dostupný z WWW: <<http://www.pvcforum.org/>>.
- [22] The European PVC Portal, by the European Council of Vinyl Manufacturers [online].[cit. 12.5.2010]. Dostupný z WWW:<www.ecvm.org>.
- [23] KOVAČIČ Ľ., BÍNA J.: Plasty vlastnosti, spracovanie, využití, ALFA, Bratislava 1974
- [24] MARTEN F. L., ZVANUT C. W.: In: Finch CA, editor. Polyvinylalcohol development, Chichester: Wiley, 1992, chapter 2 and 3.
- [25] SATO T., YAMUCHI J., OKAYA T.: Process for producing polyvinyl ester and polyvinyl alcohol having a high degree of polymerization. Eur Patent Appl EP 250, p. 607, 1988.
- [26] DOLEŽAL V.: Plastické hmoty, Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965
- [27] BAŽANT P.: Příprava materiálů obsahujících nanočástice stříbra, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008
- [28] MEISSNER B., ZILVAR V.: Fyzika polymerů, SNTL, Praha 1987
- [29] KADOŠ E., BEREK D.: Základy kvapalinovej chromatografie, Alfa, Bratislava 1978

- [30] KLOUDA P.: Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003, 2.vyd., ISBN 80-86369-07-2
- [31] CHURÁČEK J.: Analytická separace látek, SNTL, Praha, 1990, 1.vyd., ISBN 80-0300-569-8
- [32] WILSON K., WALKER J.: Principles and Techniques of Practical Biochemistry. Fifth edition, Cambridge University Press 2000. ISBN 0-521-65873-X
- [33] OPEKAR F., JELÍNEK I., RYCHLOVSKÝ P., PLZÁK Z.: Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem, Karolinum, Praha, 2003
- [34] RAAB M.: Microscopy, Photography and Morphology of Polymers, příloha časopisu Plasty a kaučuk 1995, Zlín 1995, s 38
- [35] EGERTON F. R.: Physical Principles of Electron Microscopy, Springer, 2005, ISBN 978-0-387-26016-7

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVA	Polyvinylakohol
PVC	Polyvinylchlorid
PET	Polyethylentereftalát
PE	Polyethylen
PS	Polystyren
PP	Polypropylen
ppm	Part per milion
PVAc	Polyvinylacetát
Vac	vinylacetát
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
SEM	Skenování elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Dělení plastů ..	13
Obrázek 2. Základní klasifikace polymerů z hlediska chování při zahřívání	14
Obrázek 3. Vzorec PVC	16
Obrázek 4. Dělení tepelných stabilizátorů	21
Obrázek 5. Vzorec PVA	26
Obrázek 6. Míchadlo se vzorkem	38
Obrázek 7. PVA 0%, PVC 100%	46
Obrázek 8. PVA 10%, PVC 90%	46
Obrázek 9. PVA 20%, PVC 80%	47
Obrázek 10. PVA 30%, PVC 70%	47
Obrázek 11. PVA 40%, PVC 60%	47
Obrázek 12. PVA 50%, PVC 50%.....	47
Obrázek 13. PVA 60%, PVC 40%.....	47
Obrázek 14. PVA 70%, PVC 30%.....	47
Obrázek 15. PVA 80%, PVC 20%.....	47
Obrázek 16. PVA 90%, PVC 10%	47
Obrázek 17. PVA 100%, PVC 0%	48
Obrázek 18. Vzorek po uvolňování PVA 0%, PVC 100%	48
Obrázek 19. Vzorek před uvolňováním PVA 10%, PVC 90%	49
Obrázek 20. Vzorek před uvolňováním PVA 20%, PVC 80%.....	49
Obrázek 21. Vzorek před uvolňováním PVA 30%, PVC 70%.....	50
Obrázek 22. Vzorek před uvolňováním PVA 40%, PVC 60%.....	50
Obrázek 23. Vzorek před uvolňováním PVA 50%, PVC 50%.....	51
Obrázek 24. Vzorek před uvolňováním PVA 60%, PVC 40%.....	51
Obrázek 25. Vzorek před uvolňováním PVA 70%, PVC 30%.....	52
Obrázek 26. Vzorek před uvolňováním PVA 80%, PVC 20%.....	52
Obrázek 27. Vzorek před uvolňováním PVA 90%, PVC 100%.....	53

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. PVA 0%, PVC 100%.....	53
Graf 2. PVA 10%, PVC 90%.....	54
Graf 3. PVA 20%, PVC 80%.....	54
Graf 4. PVA 30%, PVC 70%.....	55
Graf 5. PVA 40%, PVC 60%.....	55
Graf 6. PVA 50%, PVC 50%.....	56
Graf 7. PVA 60%, PVC 40%.....	56
Graf 8. PVA 70%, PVC 30%.....	57
Graf 9. PVA 80%, PVC 20%.....	57
Graf 10. PVA 90%, PVC 10%.....	58
Graf 11. PVA 100%, PVC 0%.....	58
Graf 12. Souhrn výsledků analýzy experimentálních dat pomocí rovnice kinetiky prvního řádu.....	59
Graf 13. Výpočet parametrů podle exponenciálního modelu.....	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Složení materiálů	36
Tabulka 2. Hmotnostní tabulka PVC 100%, PVA 0%	39
Tabulka 3. Hmotnostní tabulka PVC 90%, PVA 10%	40
Tabulka 4. Hmotnostní tabulka PVC 80%, PVA 20%	40
Tabulka 5. Hmotnostní tabulka PVC 70%, PVA 30%	41
Tabulka 6. Hmotnostní tabulka PVC 60%, PVA 40%	41
Tabulka 7. Hmotnostní tabulka PVC 50%, PVA 50%	42
Tabulka 8. Hmotnostní tabulka PVC 40%, PVA 60%	42
Tabulka 9. Hmotnostní tabulka PVC 30%, PVA 70%	43
Tabulka 10. Hmotnostní tabulka PVC 20%, PVA 80%	44
Tabulka 11. Hmotnostní tabulka PVC 10%, PVA 90%	45
Tabulka 12. Hmotnostní tabulka PVC 0%, PVA 100%	45
Tabulka 13. Výpočet podle Weibullova modelu	61