

Uvolňování PVA ze směsí s PA do vodných roztoků

Jiří Klofáč

Bakalářská práce
2011

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jiří KLOFÁČ

Osobní číslo: T08689

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Uvolňování PVA ze směsí s PA do vodných roztoků

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše – vlastnosti PA, vlastnosti PVA, jeho termická degradace a síťování, jejich směsi, aplikace.
2. Volba výchozích materiálů a způsobu zpracování.
3. Příprava materiálů, jejich charakterizace pomocí dostupných metod.
4. Studie uvolňování PVA ze směsí do vodných roztoků.
5. Shrnutí experimentu a formulace závěru.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. SHI, D. Introduction to biomaterials. Hackensack: World Scientific, 2006. xiii, 253 s. ISBN 7-302-10807-2.
2. UTRACKI, L.A. Polymer blends handbook. Dordrecht ; London: Kluwer Academic Publishers, 2002. 2 v. (xviii, 1442 p.). ISBN 1402011148
3. COSTA, P.; MANUEL, J.; LOBO, S. Modeling and comparison of dissolution profiles. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2001. Sv. 13, č. 2, s. 123-133. ISSN 0928-0987.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Příjmení a jméno: KLOFAČ JIŘÍ

Obor: CHTM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním 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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit 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 3.6.2011

Klofač

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 nevydávlečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledek 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 díla:

(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 výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na studium uvolňování PVA ze směsí PVA/PA6/6,6. Teoretická část objasňuje základní pojmy potřebné pro pochopení uvolňovacích pochodu, vlastností PVA, PA a jejich směsí. V praktické části je shrnuta příprava a testování směsí, které byly podrobeny uvolňovacím zkouškám. Pro lepší pochopení struktury připravených směsí a uvolňovacího děje byly vzorky charakterizovány DSC, optickou mikroskopií a SEM.

Klíčová slova: PVA, PA, směs, rozpouštění, uvolňování

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with release study of PVA from PVA/PA blends. Theoretical part gives an introduction covering to basic terms needed for understanding of release processes and properties of PVA, PA and their blends. Experimental part summarizes preparation and testing of blends which have been expose to release study. DSC, optical and electron microscopy (SEM) were used for elucidation of release process and structure of prepared blends.

Keywords: PVA, PA, blend, dissolution, release

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřitkovi, Ph.D. et Ph.D., Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. a Ing. Michalu Machovskému, Ing. Pavlu Bažantovi za vedení, rady a pomoc při řešení bakalářské práce. Zvláštní dík patří Ing. Pavlu Bažantovi a Bc. Janě Bartošové, kteří mi pomohli v SEM snímkování vzorků.

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

.....

Jiří Klofáč

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY	12
1.1 MAKROMOLEKULY	12
2 SMĚSI POLYMERŮ	14
2.1 DĚLENÍ POLYMERNÍCH SMĚSÍ.....	14
2.2 MÍŠITELNOST POLYMERŮ.....	15
2.3 VÝZNAM A VLASTNOSTI POLYMERNÍCH SMĚSÍ.....	17
3 POLYVINYL ALKOHOL	18
3.1 PRŮMYSLOVÁ VÝROBA PVA	18
3.1.1 Výroba Polyvinylacetátu pro výrobu PVA.....	18
3.1.2 Výroba Polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu.....	19
3.2 STRUKTURA POLYVINYLALKOHOLU	20
3.3 VLASTNOSTI POLYVINYLALKOHOLU	20
3.4 POUŽITÍ PVA	20
4 POLYAMIDY	22
4.1 DĚLENÍ A VLASTNOSTI POLYAMIDŮ	22
4.1.1 PA odvozené od diaminů a kyselin dikarboxylových:	22
4.1.2 odvozené od z aminokyselin či laktamu:	24
4.2 POUŽITÍ POLYAMIDŮ	25
5 VLASTNOSTI POLYMERNÍ SMĚSI PVA/PA	26
6 UVOLŇOVÁNÍ POLYMERŮ DO ROZTOKU	27
6.1 ROZPOUŠTĚNÍ	27
6.1.1 Specifika rozpouštění PVA ve vodě	29
6.2 BOBTNÁNÍ.....	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
7 POUŽITÉ MATERIÁLY	31
7.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLU	31
7.1.1 PVA – moviflex TC 232.....	31
7.1.2 PA6/66 – UBE 5024	31
8 PŘÍPRAVA VZORKŮ	33
8.1 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ.....	33
8.2 LISOVÁNÍ SMĚSÍ	34
8.3 VYSEKÁVÁNÍ TĚLÍSEK	34
9 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	35

9.1	UVOLŇOVÁNÍ A BOBTNÁNÍ	35
9.2	MIKROSKOPIE	35
9.3	DSC (DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE).....	36
9.3.1	Použité zařízení.....	36
9.3.2	Postup přípravy.....	36
9.4	TAHOVÉ ZKOUŠKY	36
9.4.1	Použité zařízení.....	36
9.4.2	Postup při práci.....	36
10	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	37
10.1	UVOLŇOVACÍ TESTY – VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ.....	37
10.2	MIKROSKOPIE	37
10.2.1	Optická mikroskopie.....	37
10.2.2	Skenovací elektronová mikroskopie – (SEM).....	42
10.3	UVOLŇOVACÍ TESTY – GRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	44
10.4	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	54
10.5	TAHOVÉ ZKOUŠKY	57
	ZÁVĚR	61
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	62
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK	69
	SEZNAM PŘÍLOH	70

ÚVOD

Polymerní materiály a technologie jsou oblastí nabízející nepřehledný počet aplikací, a stejně tak i námětů ke studiu. Možnost připravovat materiály nejrůznějších, a předem požadovaných, vlastností pomocí vytváření směsí polymerů je extrémně zajímavá díky své jednoduchosti a zároveň obrovské variabilitě dosažitelných výsledků.

V této zajímavé oblasti jsem se připojil k výzkumným a vývojovým aktivitám v Centru polymerních systémů, a to konkrétně k práci ve výzkumu polymerů pro medicínu, i pro další aplikace. V návaznosti na řešené úkoly jsem si vybral téma experimentální bakalářské práce orientované na směsi polyvinylalkoholu a polyamidů, u kterých si umím dobře představit jejich aplikační potenciál. Za klíčovou otázku považuji přípravu směsí s kontinuální morfologií fází vzhledem k tomu, že v oblasti cílové dopravy a dávkování léčiv se jeví jako výhodné použít vodorozpustný polyvinylalkohol, který by se měl z lékové formy kompletně uvolnit, zatímco polyamidová matrice zůstane celistvá. Předložená práce ovšem nedosahuje na koncovou aplikaci, ale řeší jen dílčí a počáteční krok vývoje v tomto směru. Kromě případných originálních poznatků je jejím cílem zvládnout metodu i materiálový systém, čímž se rozšiřuje jak know-how týmu, tak i mé vlastní znalosti.

Jiří Klofáč

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Existence polymerů je v lidském podvědomí více než 100 let. Poznání, že polymery jsou tvořeny makromolekulárními řetězci, byla ještě v roce 1920 jen hypotetická a definitivně byla oceněna až v roce 1953 Nobelovou cenou pro Hermanna Staudingera, zakladatele makromolekulární chemie. Významným mezníkem v rozvoji vědy o polymerech bylo vysvětlení jednoho ze základních mechanismů jejich vzniku (polykondenzace), které podal v roce 1937 Paul Flory, a tím potvrdil Staudingerovu teorii struktury polymerů. Obecně můžeme polymery rozdělit podle jejich původu na přírodní a syntetické. Přírodní polymery (celulóza, kasein, elastin...) se označují také jako *biopolymer*. Mezi syntetické polymery patří polyolefiny, polyuretany, polyamidy, vinylové polymery atd. [1]

Polymery jsou makromolekulární látky. Základní stavební jednotky polymeru jsou jednoduché *mery*. Mery jsou vzájemně spojeny chemickou vazbou. Podle počtu merů v řetězci mohou být pojmenovány následujícími předponami. Tyto předpony jsou převzaty z latiny.

poly = mnoho; meros = částí; monos = jediný; oligo = několik

Mery jsou také pozůstatky ze spojujících se výchozích molekul - monomerů. Malé množství spojených merů se označuje jako *oligomer*, velké pak jako *polymer*. Střední molekulová hmotnost u polymerního řetězce se pohybuje v rozmezí od 10^3 - 10^7 . Dle způsobu vzniku může být dále označen jako polykondenzát, polyadukt nebo polymerát. [2]

1.1 Makromolekuly

Řetězce makromolekul se mohou nacházet v několika uspořádáních. Nejjednodušší způsob uspořádání v řetězci je lineární, mohou být také rozvětvené nebo ve speciálních případech síťované a prostorově síťované. Jestliže se v řetězci vyskytují dva různé monomery –A – a – B –, nazýváme je Kopolymery. Kopolymery mohou mít následující uspořádání:

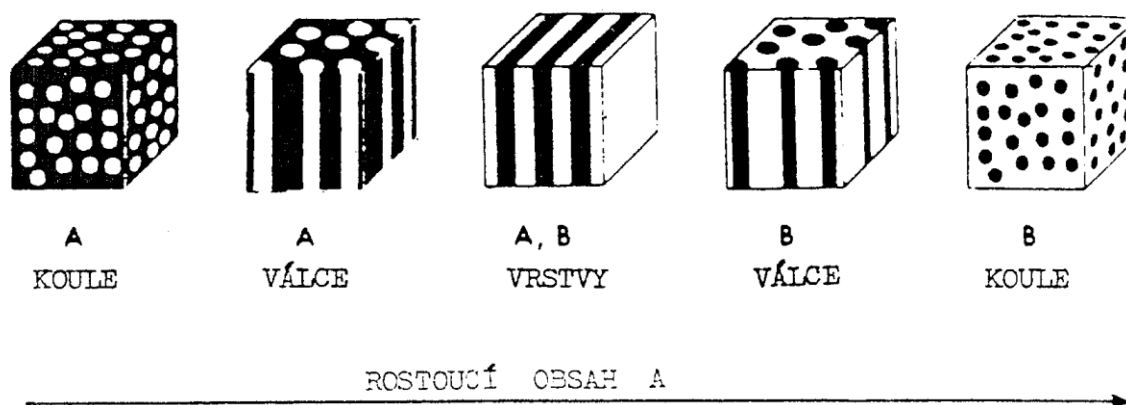
- Alternující (monomery se pravidelně střídají)
- Statické (uspořádání monomerů v řetězci je nahodilé)
- Sledové (části – A – a – B – se sdružují do jednotlivých celků v řetězci)
- Roubované (vznikají v přítomnosti trojfunkční jednotky Y, jsou asymetrické)

Polymery, které jsou zcela zesíťované, jsou nerozpustné a netavitelné, působením vysokých teplot degradují. Částečně zesíťované frakce polymerů jen bobtnají a vytváření gely.

[2]

2 SMĚSI POLYMERŮ

Polymerní směs je makroskopicky homogenní směs dvou nebo více polymerů s rozdílnými vlastnostmi. Podle počtů složek polymerní směsi nazýváme jako binární, ternární a kvartérní. V mnoha případech, velikost jejich částic (rozměry morfologických útvarů dispergovaných fází) je srovnatelná s vlnovou délkou světla.[3] Při míšení binární polymerní směsi v různých poměrech dochází k tomu, že se mění charakter distribuce obou polymeru v objemu směsi. Pokud je dána dvojice různých polymerů A a B dochází při změnách hmotnostních zlomků i ke změně uspořádání struktury polymerní matrice jak lze vidět na následujícím Obrázku 1. Na obrázku je viditelné že na začátku složka A (černá barva), která má většinové zastoupení obklopuje malé částičky druhé složky B. Ovšem s klesajícím objemem složky A vidíme, že struktura matrice mění až do té míry že matici tvoří složka B, která obklopuje složku A.



Obrázek 1 Závislost objemového zastoupení složek na struktuře směsi kopolymerů [4]

2.1 Dělení polymerních směsí

Obecně můžeme polymery vzhledem k jejich chování při jejich míchání (vytváření polymerní směsi) rozdělit do dvou základních skupin, a to na mísitelné a nemísitelné polymery. Mísitelné polymery se dále dělí na omezeně mísitelné a neomezeně mísitelné. Mísitelnost u polymerů znamená, že se polymery promísí až na segmentální úrovni a vytvoří jednofázový systém. Neomezeně mísitelné polymery se takto smísí v celém rozsahu složení, tedy v jakémkoliv poměru; omezeně mísitelné spolu vytvářejí jednofázový systém pouze do určité koncentrace minoritní složky, jinak vytvářejí dvoufázový systém. Dvojic mísitelných po-

lymerů existuje poměrně málo, a většina směsí je tvořena nemísitelnými polymery. Při jejich smísení dojde vždy k vytvoření dvou fází, a pokud dosáhnou termodynamické rovnováhy, tak se totálně odmísí. Nejčastěji se tedy používají polymerní směsi se „zamrzlou“ strukturou, která má charakteristické rozměry fáze, uváděné v desetinách až desítkách mikrometrů. Fázová struktura směsi závisí na podmínkách přípravy, díky čemuž lze fázovou strukturu měnit a dosahovat velké variability makroskopických vlastností připravených směsí. [4]

I směs nemísitelných polymerů může být navenek (makroskopicky) homogenní. Kompatibilní směs je nemísitelná polymerní směs, která vykazuje jednotné vlastnosti a jednu T_g . Oproti tomu nekompatibilní směs je nemísitelná polymerní směs, která se vyznačuje dvěma teploty skelného přechodu. Kompatibilita je proto často ověřována pomocí DSC (Differential Scanning Calorimetry) [4,5]. Nekompatibilní směsi se vyznačují tím, že se při jejich mechanickém namáhání se vyskytují zárodky poruch mezi doménami těchto mikroheterogenních směsí, avšak není to pro danou dvojici polymerů nezměnitelná situace, pokud se přistoupí k takzvané kompatibilizaci je možno jejich vlastnosti vylepšit. Při tomto ději se přidávají kompatibilizátory které jsou obvykle blokové nebo roubované kopolymery, jejichž bloky jsou buď strukturně shodné, nebo termodynamicky dobře mísitelné se složkami polymerní směsi. Tyto kompatibilizátory zvyšují adhezi mezi doménami polymerní směsi a tím zlepšují i jejich soudržnost při mechanickém namáhání.[6]

2.2 Mísitelnost polymerů

Mísitelnost je termín, který se používá k popsání směsi, která obsahuje dvě a víc látek schopné tvořit jednosložkový homogenní systém. To jestli jsou dvě látky mísitelné, je z termodynamického hlediska závislé na: [1]

1) Dvě látky jsou vzájemně mísitelné, je-li změna Gibbsovy energie při jejich míšení - neboli jejich směšovací Gibbsova energie ΔG_m – je záporná.

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

Rovnice 1 Gibbsova směšovací rovnice

Kde ΔH_M směšovací entalpie a ΔS_M je směšovací entropie.

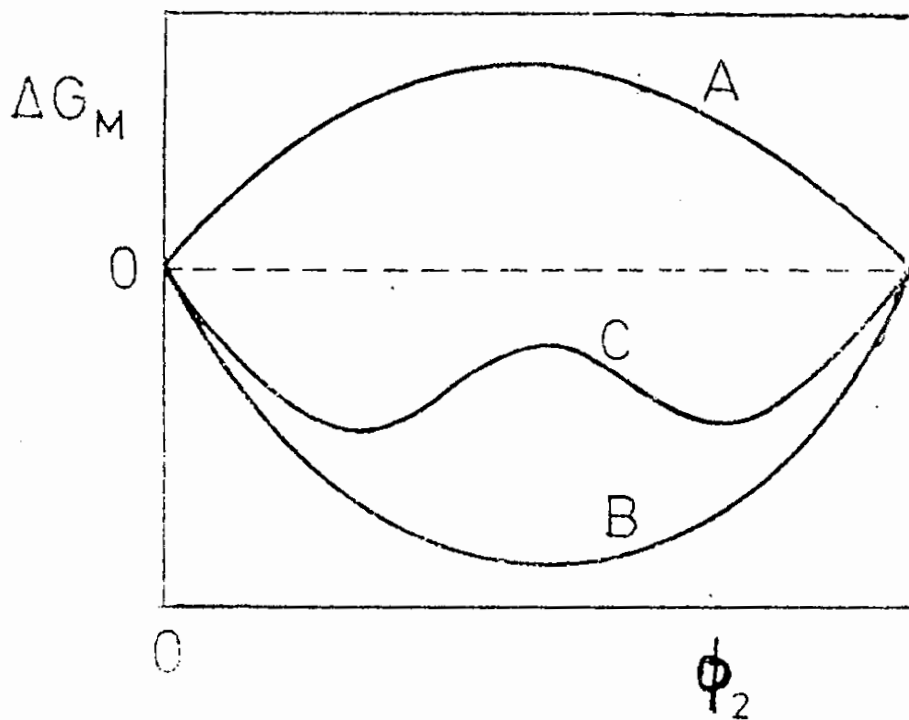
2) Chemické struktury, distribuční molární hmotnosti a molekulárním složení přítomných látek

3) Pro to aby dvojice látek vytvořila homogenní směs, musí splňovat podmínku pro stabilní nebo metastabilní rovnováhy, kterou je

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_M}{\delta \Phi^2} \right)_{T,p} > 0$$

Rovnice 2 Rovnice rovnováhy mezi metastabilitou a nestabilitou polymerní směsi

kde $\Delta_{\text{mix}}G$ je Gibbsova směšovací energie a Φ je objemové zastoupení jedné z látek. Systém je nestabilní, pokud je výše uvedená druhá derivace záporná. Hranice mezi metastabilní a nestabilní je když se druhá derivace rovná nule.



Obrázek 2 Diagram volné energie míšení pro binární systémy [3]

Na obrázku č. 2 jsou vidět tři křivky A, B a C, které jsou znázorněny v závislosti směsné Gibbsovy energie na objemovém zlomku. Křivka A znázorňuje nemísitelný binární systém, křivka B znázorňuje mísitelný systém a křivka C znázorňuje částečně mísitelný systém. [7]

2.3 Význam a vlastnosti polymerních směsí

V dnešní době je asi čtvrtina vyráběných polymerních materiálů tvořená směsí dvou a více polymerů. Výroba polymerních směsí byla v posledních třech desetiletích jednou z hlavních oblastí výzkumu a vývoje ve světě polymerů.[3] Velkou výhodou těchto směsí je dosažení lepších specifických vlastností než u polymerů samotných, a především možnost připravit směs „na míru“ podle požadovaných parametrů. Polymerní směsi lze připravit různými způsoby. Technicky využívané jsou míchání v roztoku, míchání v tavenině, částečná bloková nebo roubovací kopolymerace, směřování latexů. Další možností přípravy je přidání různých plniv do polymerů (antidegradantů, síťovacích činidel atd.). [7] V technologii je nejpoužívanější míchání v tavenině, jehož výhodou je definovatelnost složek a možnost využití univerzálních míchacích zařízení. Nevýhodou míchání v tavenině je možnost nežádoucích chemických změn při zvýšených teplotách nebo při delším mechanickém a tepelném namáhání. Tato metoda je navíc energeticky náročná. V laboratořích se mnohdy využívá spíše míchání v roztoku z důvodu nižší energetické náročnosti, a pak je důležité zvolit vhodné rozpouštědlo pro oba dva polymery.[8] Další faktor, na který je v dnešní době kladen velký důraz, je ekonomická náročnost. Materiál musí splňovat požadované vlastnosti a zároveň by měl být vyroben za relativně nízkou cenu. Aby se docílilo požadovaných vlastností, je nutný správný výběr komponent. V praxi se to provádí tak, že vybereme polymer, který svými hlavními vlastnostmi vyrovnává nedostatky původního polymeru. Mezi nejsledovanější vlastnosti patří [9]:

- Odolnost proti rozpouštědlům
- Tepelná odolnost
- Zpracovatelnost
- Rázová houževnatost
- Pevnost v tahu
- Nehořlavost atd.

3 POLYVINYL ALKOHOL

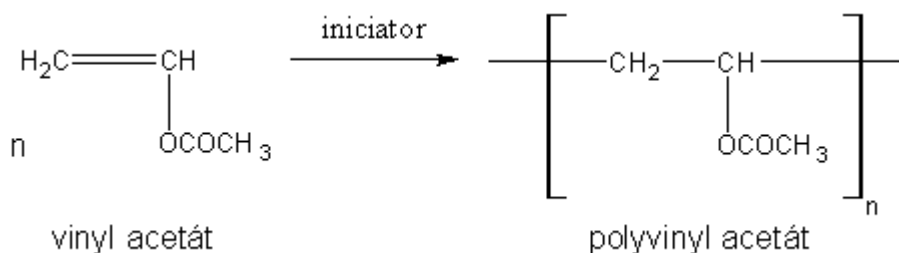
Polyvinylalkohol (PVA) byl syntetizován již v roce 1924. Připravili ho vědci Hermann a Haehnel. Je to polymer, který se nezískává z monomeru, neboť vinylalkohol neexistuje. Produktem všech reakcí, které by mohly poskytnout vinylalkohol, je acetaldehyd, protože alkohol, jehož hydroxylová skupina by byla vázána na stejný uhlíkový atom, ze kterého vychází dvojná vazba se přesmykem ještě ve stavu svého zrodu mění z enol na keto formu (tautomerizace). Proto může být získán jen nepřímo, hydrolyzou jiného poly(vinylesteru). Nejběžnější poly(vinylester) používaný pro výrobu PVA je polyvinylacetát (PVAc). Kvalitu a vlastnosti vyrobeného PVA v první řadě velkou mírou ovlivňuje už samotná kvalita PVAc, na kterou má vliv stupeň polymerace, zda má dlouhé či krátké rozvětvené řetězce a jaké má strukturní defekty. U samotného PVA pak vlastnosti zásadně ovlivňuje obsah nehydrolyzovaných acetátových skupin PVAc . [10, 11] PVA může být rozdělen do dvou tříd. Částečně hydrolyzovaný a úplně hydrolyzovaný. Částečně hydrolyzovaný se používá v potravinářství, jako bílá, průsvitná pasta bez chuti a bez zápachu. Může se používat i ve formě prášku. Je rozpustný ve vodě, slabě se rozpouští v etanolu a v ostatních organických rozpouštědlech. 5 % roztok polyvinylalkoholu má slabě kyselé pH v rozsahu 5-6,5. Jeho bod tání se pohybuje v rozmezí 180°-190°C.[12]

3.1 Průmyslová výroba PVA

PVA je průmyslově vyráběn polymerací z vinylacetátu, a následovnou alkoholyzou. Výsledné vlastnosti jsou nejvíce závislé na molární hmotnosti a zbytkovém obsahu acetylových skupin.

3.1.1 Výroba Polyvinylacetátu pro výrobu PVA

Polyvinylacetát se vyrábí radikálovou polymerací v organickém rozpouštědle. Jako organické rozpouštědlo se v této reakci nejčastěji používá metanol. Nezbytné radikály při polymeraci poskytnou iniciátory s peroxy- nebo azo- skupinami jako výsledek rozkladu polymerizační směsi. Metanol zde má víc funkcí. [13]

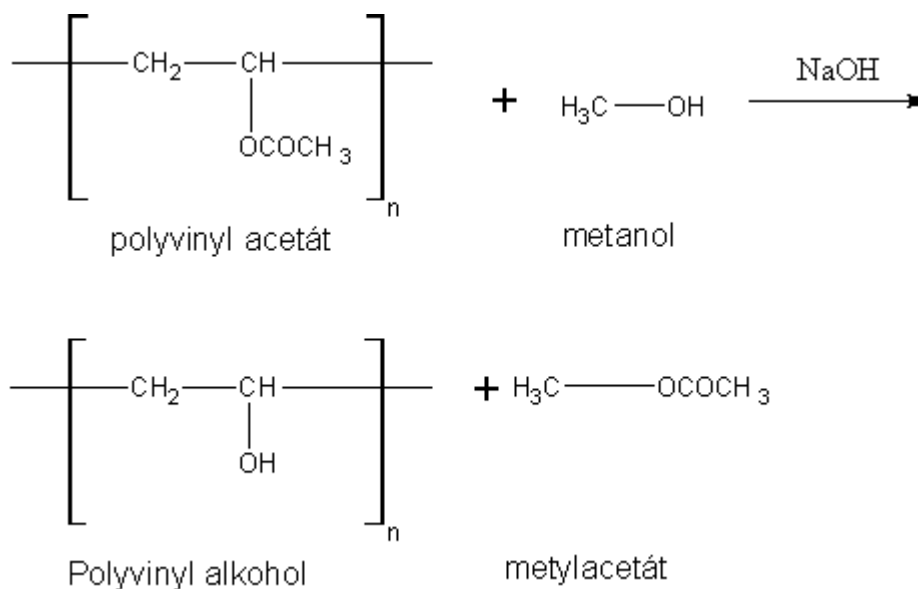


Obrázek 3 příprava polyvinyl acetátu z vinyl acetátu [13]

Během polymerace vystupuje metanol jako činidlo pro přenos řetězce, a zároveň s typem a množstvím iniciátoru dokáže ovlivnit molární hmotnost na potřebnou hodnotu. Dále metanol díky odpařování slouží k odvádění tepla vyprodukovaného při reakci a hlavně se dále používá při hydrolyze polyvinylacetátu. [13]

3.1.2 Výroba Polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu

Polyvinylacetát se rozpouští v metanolu, kde následně hydrolyzuje a mění se na PVA. Tento děj probíhá za účasti katalyzátoru hydroxidu sodného.



Obrázek 4 výroba PVA z PVAc [13]

Řízením koncentrace katalyzátoru, reakční teploty a doby reakce je možné nastavit zbytkový obsah acetylových skupin ve vyrobeném PVA. V chemickém průmyslu rozlišujeme mezi

dvěma typy PVA *plně a částečně hydrolyzovaný* Množství zbytků acetylových skupin v částečně hydrolyzovaném PVA je určen volbou katalyzátoru a rozpouštědla. [13]

3.2 Struktura polyvinylalkoholu

V ideálním případě je struktura PVA tvořena uhlíkový hlavním řetězcem s bočními hydroxylovými skupinami, které spolu tvoří 1,3-glykolovou strukturu (vzniká jako důsledek polymerace monomeru ve sledu hlava-pata), ale ve struktuře se objevují i acetylové zbytky tvořící 1,2-glykolovou strukturu (vzniká jako důsledek polymerace monomeru ve sledu hlava-hlava). Na procentuálním zastoupení hydroxylových skupin a esterových skupin záleží fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti PVA. [8]

3.3 Vlastnosti Polyvinylalkoholu

PVA je bílý prášek krystalického charakteru bez zápachu, který je jako jeden z mála polymerů rozpustný ve vodě. Dobře tvoří film. Tento film se nejčastěji připraví rozpuštěním ve vodě a následným odpařením. Film vykazuje vysokou pevnost a odolnost k trhání. Obecně má PVA vysokou pevnost v tahu a vynikající adhezi na organické i syntetické materiály. Je to biodegradabilní syntetický polymer, odolný proti oděru, nerozpustný v olejích a tucích, netoxický a nekarcinogenní. Nebezpečným se pro člověka i životní prostředí stává, pouze při spalování.[12, 14]

3.4 Použití PVA

PVA se používá hlavně jako ochranný koloid zajišťující stabilitu polymerních disperzí. Dále jako zahušťovadlo při výrobě tuší, inkoustů a razítkových barev, k přípravě lepidel, pro impregnaci papíru proti tukům a rozpouštědlům, jako separační prostředek při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic, v textilním průmyslu, v potravinářském průmyslu jako obalový materiál na masné výrobky, ve farmaceutickém průmyslu jako kapsle pro dopravu léčiv. Dále se z PVA připravují syntetická vlákna pro textilní účely. Další široké upotřebení nachází, v obalových materiálech coby fólie rozpustné ve vodě a odolávající

rozpouštědlům. Celosvětová produkce PVA byla v roce 1995 větší než 500 000 tun/ročně, z toho dvě třetiny produkce mířily na asijský kontinent do Číny, Japonska a Taiwanu. [15, 16]

4 POLYAMIDY

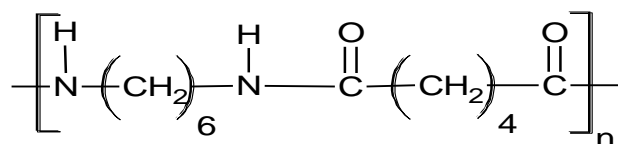
Polyamidy PA jsou skupinou polymerů, kterou v technologické praxi známe slangově jako nylony nebo silony. Polyamidy jsou krystalické termoplasty, které vykazují velmi dobré mechanické a fyzikální vlastnosti, vysoké teploty tání, vysoké mechanické pevnosti a vynikající rezistenci proti chemickým rozpouštědlům, stárnutí a obrušování. PA obsahují amidové skupiny (-CONH-), které jsou navázány v hlavním řetězci. (Amidové skupiny snižují schopnost tvořit silné vodíkové vazby a tím ovlivňují i míru krystalinity, která je u PA obvykle vysoká a stojí za jejich výbornými vlastnostmi). Komerční PA jsou dvou druhů podle toho, v čem nachází svůj monomerní původ: (a) ty, odvozeny od diaminů a kyselin dikarboxylových (např. PA6,6) a (b) ty, odvozené od z aminokyselin či laktamu (PA6). Vlastnosti polyamidů jsou velmi podobné, ať jsou připraveny způsobem (a) nebo (b). Vlastnosti, které se u obou skupin liší, jsou například v absorpce vody a různé teploty tání. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány charakteristickým tvarem molekul, které se liší jen množstvím (-CH₂-) skupin mezi amidovými skupinami. [17]

4.1 Dělení a vlastnosti polyamidů

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole polyamidy dělíme dle jejich monomerního původu: (a) ty, odvozeny od diaminů a kyselin dikarboxylových a (b) ty, odvozené od z aminokyselin či laktamu. Všechny tyto polymery jsou z 30-60% krystalické.

4.1.1 PA odvozené od diaminů a kyselin dikarboxylových:

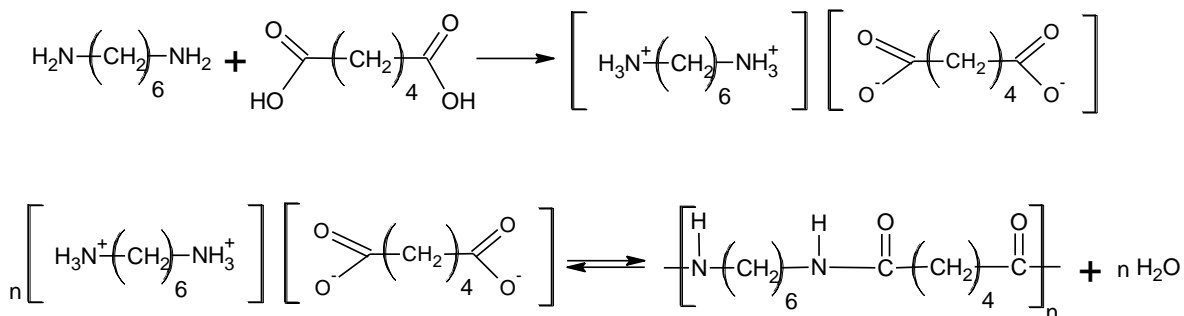
4.1.1.1 PA6,6



Obrázek 5 strukturní vzorec PA 6,6

Je nejdůležitějším zástupcem polyamidů vyráběných polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin. Polykondenzace probíhá podle následujícího mechanismu, kde prvním stupněm je vznik soli z ekvimolárního množství diaminu a dikarboxylové kyseliny a ve druhém stupni

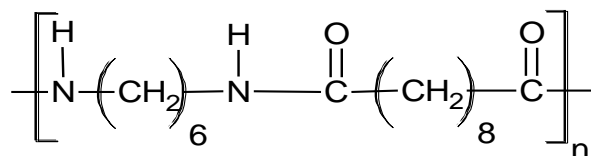
nastává polykondenzace dalším zahříváním soli v inertní atmosféře.



Obrázek 6 Schéma přípravy PA6,6

PA6,6 pohlcuje méně vzdušnou vlhkost než PA 6. Jeho hustota je 1,14 g/cm³. Youngův modul pružnosti v tahu je roven 3.000 MPa, napětí v tahu je 70 MPa a jeho tažnost je vyšší než 50%, PA6,6 má z polyamidů jednu z nejvyšších teplot tání a to v okolí 258°C, dlouho době může být použitelný v rozsahu od -30°C až +130°C. [18, 19, 20]

4.1.1.2 PA 6,10

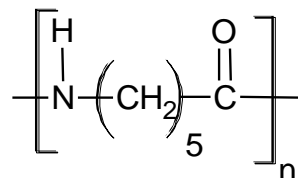


Obrázek 7 strukturální vzorec PA6,10

Jde o polyamid vyrobený polykondenzací hexamethylendiaminu a kyseliny sebakové. Je hydrofobnější než PA 66 a proto si zachovává vyšší tuhost za mokra. Jeho hustota je 1,32 g/cm³, Youngův modul pružnosti je 2.100 MPa, velikost napětí v tahu je 60 MPa, má jen malou tažnost, která se pohybuje v okolí 20%. Teplota tání je v okolí 220°C. Použitelný do +120°C trvale. [19, 20]

4.1.2 odvozené od z aminokyselin či laktamu:

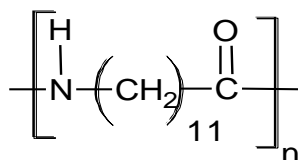
4.1.2.1 PA 6



Obrázek 8 Strukturální vzorec PA6

Z cyklických laktamů má pro svoji dostupnost největší význam 6-kaprolaktam (také nazývaný ε-kaprolaktam). Polymerace laktamů se uskutečňuje hydrolyticky nebo (méně často) alkalicky. Mechanismus hydrolytické polymerace 6-kaprolaktamu je zvláštním druhem stupňovité polyadice. Polyamid 6 je tvrdá, světležlutá hmota tající při 215 až 220°C na kapalinu o velmi nízké viskozitě. Má dobré mechanické vlastnosti, jeho youngův modul pružnosti je 2.450 MPa, pevnost v tahu je minimálně 65 MPa a tažnost je 50%. Dále má nízký koeficient tření a výbornou oděruvzdornost, dobrou rázovou houževnatost a elektroizolační vlastnosti. Má vynikající odolnost proti silným i slabým zásadám, solím všech druhů, rozpouštědlům, ropným produktům a vodě i za zvýšené teploty. Oproti tomu neodolává kyselinám (chlorovodíková, sírová, dusičná, atd.), fenolům, kresolům a oxidačním činidlům. Hustota suchého materiálu je 1,13 g/cm³. Dlouhodobě použitelný v rozsahu teplot od -40°C až do +140°C. [18, 19, 20]

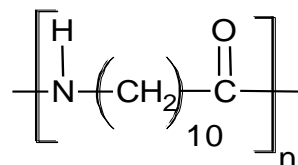
4.1.2.2 PA 12



Obrázek 9 Strukturální vzorec PA12

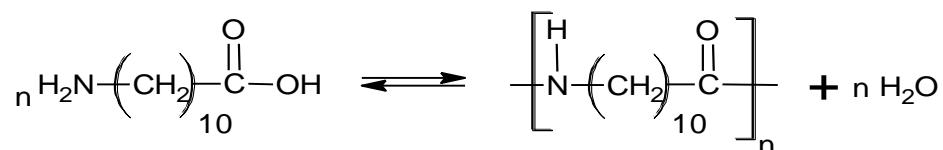
Polymerace je stejná jakou u PA 6 avšak při teplotách nad 260°C a s monomerem lauryllaktamem. Jeho hustota je 1,18 g/cm³, hodnota Youngova modulu pružnosti je 1.500 MPa, napětí v tahu se pohybuje 45 MPa, jeho tažnost je v okolí 100%, je velmi houževnatý. Použitelný trvale od -70°C do +80°C. [19, 20]

4.1.2.3 PA 11



Obrázek 10 Strukturní vzorec PA6

B Vzniká přímou polykondenzací kyseliny 11-aminoundekanové při 220°C v inertní atmosféře a za stálého míchání.



Obrázek 11 Schéma přípravy PA11

Hustota takto připraveného polymeru je 1,04 g/cm³, Youngův modul pružnosti je ze všech polyamidů nejmenší 1.000 MPa, pevnost v tahu je 50 MPa, Má ze zde uvedených polyamidů největší tažnost a to 120%. Teplota tání se pohybuje v okolí 185°C Trvale použitelný do +120°C, málo pohlcující vzdušnou vlhkost. [19, 22]

4.2 Použití polyamidů

Nejrozšířenější použití nalezneme u PA 6 a PA 66, které jsou nejčastěji používané na tvorbu vláken pro textilní průmysl, na tvorbu folií ozubených kol a dále jako konstrukční materiály na ložiska. Díky velkému použití je jejich produkce odhadována na 4,5 Mtun/ročně z čehož asi dvě třetiny se používá na výrobu vláken. [17, 23]

5 VLASTNOSTI POLYMERNÍ SMĚSI PVA/PA

Míchání směsi polyvinylalkoholu a polyamidu 6 je možné, protože obě dvě složky jsou spolu částečně mísitelné ve všech stupních hydrolyzy PVA. V tavenině jsou tyto polymery neomezeně mísitelné ve smyslu termodynamickém. Z hlediska vlastností se u polymerní směsi zjistilo, že má výborné mechanické vlastnosti například tažnost se zvýšila o 550% - 600%. Při prozkoumání teploty skelného přechodu metodou DSC, bylo zjištěno, že při namíchání směsi PVA/PA6 v poměrech 3/1 a 2/1 se objeví dvě teploty skelného přechodu a to na hodnotách 57 °C – 76 °C a 53 °C – 69 °C. Oproti tomuto zjištění se ukázalo, že se v ostatních poměrech objevila pouze jedna teplota skelného přechodu. U čistých složek PVA a PA byly zjištěny teploty skelného přechodu 27 °C a 73 °C. [24]

Na vlastnosti polymerní směsi PVA/PA může mít vliv i stupeň hydrolyzy PVA, který ovlivňuje teploty krystalizace směsi. Lze říct, že s rostoucím stupněm hydrolyzy roste i teplota krystalizace, což je důsledkem vyššího obsahu OH skupin, které jsou navázány bočně na hlavním řetězci, a tím pádem se mohou častěji účastnit krystalizace. Při studiu vlivu hydrolyzy PVA na mechanické vlastnosti směsi bylo zjištěno, že při vysokém hmotnostním obsahu PA6 a při vysokém stupni hydrolyzy je pevnost v tahu vyšší, než při stejném obsahu PA s méně hydrolyzovaným PVA. Pevnost v tahu roste se zvyšujícím se podílem PVA ve směsi. Naopak je tomu však u tažnosti (prodloužení při přetržení), která klesá s obsahem PVA, a naopak roste s menším stupněm hydrolyzy při stejném obsahu PVA ve směsi. [25]

Z PVA a PA6 lze vytvořit nejen binární ale i ternární směs, třetí složkou je PEEA. Zavedením PEEA (Poly(etylen-co-etyl akrylátu)) do směsi PVA/PA6 se získá směs, která má dobrou adhezi mezi fázemi směsi, a dojde u ní ke zlepšení mechanických vlastností, navíc dojde k zajištění kompatibility mezi PVA a nepolárními polymery jako je například PE. [26]

6 UVOLŇOVÁNÍ POLYMERŮ DO ROZTOKU

6.1 Rozpouštění

Rozpouštění polymerů hraje klíčovou roli v mnoha průmyslových aplikacích v různých oborech. Porozumění tohoto děje pomáhá optimalizovat plán a technické podmínky. Proces rozpouštění polymerů je velmi pomalý děj, který může trvat několik dní i několik týdnů. Zejména u polymerů s velkou molární hmotností trvá rozpouštění velmi dlouho.

Rozpouštění je, stejně jako všechny stavové změny, určeno přírůstkem entropie a změnou entalpie systému. Každý systém se snaží zmenšit svou volnou energii a zvětšit svou entropii. Snaha systému po změně stavu je tím větší, čím větší je dosažený přírůstkem entropie (ΔS) a úbytkem entalpie (ΔH). Naopak pokud nastane případ, kdy dojde k úbytku entropie (ΔS) a příbytku vnitřní energie (ΔH) znamená, že změna stavu samovolně nenastane.

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

Rovnice 3 Gibbsova směšovací rovnice.

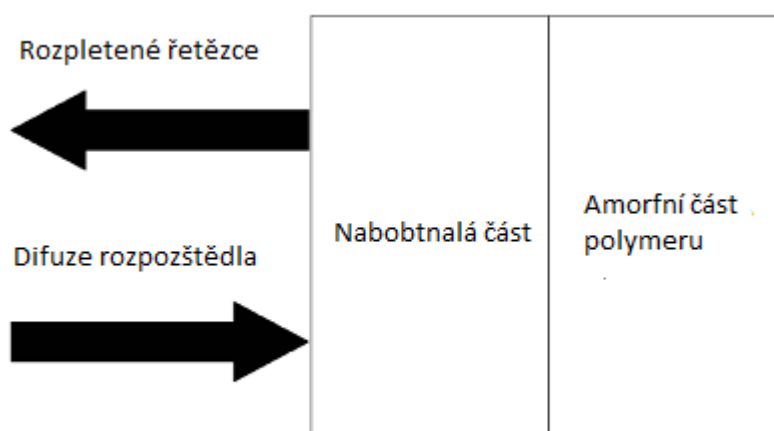
V tomto konkrétním případě rozpouštění je hnací silou vzrůstající volnost pohybu molekul rozpouštěné látky, tedy vzrůstající entropie. Proto bude rozpouštění probíhat, i když nebude doprovázeno žádnou změnou entalpie. Pokud, však dojde k poklesu entalpie, hnací síla rozpouštění bude ještě vyšší (nastane tzv. exotermní rozpouštění, při kterém je ΔH záporné). Naopak, pokud dojde k nárůstu entropie, bude hnací síla rozpouštění menší a to tím více čím větší bude ΔH (nastává tzv. endotermní rozpouštění, při kterém je ΔH kladné). K zastavení rozpouštění dochází až v té chvíli, kdy se vyrovná hodnota ΔH hodnotě $T\Delta S$, a tedy $\Delta G=0$. [27]

Při sledování rozpouštěcích dějů u nízkomolekulárních a makromolekulárních látek lze vidět, že rozpouštěcí děj neprobíhá stejně. U molekul nízkomolekulárních látek je pozorovatelné, že po vzniku solvátu s molekulami rozpouštědla se může molekula ihned vzdálit od krystalu do kterékoliv vzdálenosti, a prakticky není ničím limitována. Jinak je tomu u strukturních jednotek makromolekulárních látek, které i když jsou solvatovány neustále zůstávají jen v určité (povolené) vzdálenosti od matrice polymeru. To je způsobeno tím, že jsou omezovány nesolvatovanými strukturními jednotkami řetězce. Strukturní jednotky se

můžou od matrice vzdálit do jakékoliv vzdálenosti, až v tu chvíli, kdy je solvatovaný jejich celý řetězec, a to jen tehdy, pokud nejsou propleteny s jiným ještě nesolvátovaným řetězcem. Toto jsou důvody, proč se makromolekulární sloučeniny rozpouští pomalu i v dobrých rozpouštědlech.[27]

Rozpouštění polymerů v rozpouštědle tedy zahrnuje dva procesy, a to rozpouštěcí difuzi a rozpletení polymerního řetězce. Nejprve dochází k nabobtnání povrchu polymeru. Nízkomolekulární rozpouštědlo začne difundovat do polymeru, což má za následek rozpletení polymerního řetězce. V druhé fázi dochází k rozkladu zbotnalého povrchu, kdy jsou částičky polymeru přenášeny do roztoku. Odnos materiálu s povrchu rozpouštěného polymeru umožňuje další vnikání rozpouštědla hlouběji do polymeru. Tento proces je silně závislý na struktuře daného polymeru. Stupeň sesíťování je klíčovou vlastností, která dokáže ovlivnit rozpustnost polymeru. Odolnost proti rozpouštění polymeru zvyšuje vyšší obsah rozvětvených řetězců, kdy polymer sice není sesíťován kovalentními vazbami, ale je v něm více zapletenin řetězců. Mezi další vlastnosti, které ovlivňují rozpustnost, patří krystalinita a přítomnost a obsah vodíkových můstků.

Na Obrázku 6 je vidět působení rozpouštědla na polymer. Vzniklé rozhraní, které rozděluje amorfní část polymeru od jeho zbotnalého povrchu. Přes zbotnalý povrch prochází rozpouštědlo do polymeru. V Polymeru dojde k rozpletení polymerního řetězce a jeho vyplavení do roztoku. [28, 29, 30]



Obrázek 12 Schéma rozptylu rozpouštědla a rozpouštění polymeru [30]

6.1.1 Specifika rozpouštění PVA ve vodě

Rozpustnost PVA se řídí obsahem zbytkových acetylových skupin. Pokud je obsah acetylových skupin 35 % a menší (stupeň hydrolyzy větší než 65%), polymer přestává být rozpustný v organických rozpouštědlech, ale začíná být rozpustný ve vodě. Při obsahu 20 % acetylových skupin (stupeň hydrolyzy 80 %) je polymer rozpustný ve studené vodě ale v teplé vodě rozpustnost opět klesá optimum je kolem 25 °C. Pro dosažení maximální rozpustnosti PVA ve studené i teplé vodě musí být obsah zbytkových acetylových skupin 12% (stupeň hydrolyzy je 87-89 %), kdy je maxima rozpustnosti dosaženo již od 25 °C a tato zůstává vysoká i při zvýšené teplotě. Při vyšším stupni hydrolyzy, než je zmiňovaných 87-89 %, jeho rozpustnost již za nižších teplot opět klesá. [31, 32]

6.2 Bobtnání

Bobtnání je zvláštním případem rozpouštění, i když výrazně odlišným od rozpouštění nízkomolekulárních látek. V prvním stadiu difunduje pouze rozpouštědlo do xerogelu, a nikoliv molekuly vysokomolekulární látky do rozpouštědla, neboť jsou spoutány v gelu. Proto není pozorováno rozplývání rozhraní mezi oběma fázemi, pouze zvětšování objemu gelu a posun fázového rozhraní, které zůstává ostré. Bobtnání se v tomto stadiu blíží více osmóze než difuzi. V případě, že se zruší asociační spoje mezi makromolekulami, mohou makromolekuly difundovat do roztoku. Rozlišujeme mezi dvěma principy bobtnání, *omezené bobtnání* a *neomezené bobtnání*. Při *omezeném bobtnání* se bobtnání může zastavit ve stádiu elastického lyogelu a u *neomezeného bobtnání* vede k úplnému rozpuštění gelu. O tom zda bude docházet k omezenému nebo neomezenému bobtnání rozhoduje v první řadě pevnost spojů makromolekul v xerogelu, afinita gelu k rozpouštědlu, struktura gelu ale i fyzikální vlastnosti jakož jsou teplota, tlak. [33]

gel – systém tvořený trojrozměrnou sítí, která prostupuje celým disperzním prostředím.

lyogel – gel s disperzním prostředím

xerogel – obsahuje jen zesíťovaný disperzní podíl

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ MATERIÁLY

V experimentu byla připravována směs PVA/PA6/66 o různých procentuálních zastoupeních. Obchodní název použitého PVA je moviflex TC 232 a PA6/66 je UBE 5024.

7.1 Charakteristika použitých materiálů

7.1.1 PVA – moviflex TC 232

Moviflex je vyráběn firmou Kuraray Specialities Europe. Používá se v papírenském průmyslu, keramickém průmyslu, elektro průmyslu, chemickém průmyslu a textilní průmyslu. Typ použití ve výše zmíněných oborech je jako lepidlo a pojivo, lak a film. [34]

Tabulka 1 Vlastností PVA – Moviflex TC 232 uvedené v bezpečnostním listu.

Tvar, barevnost, zápach	Granule, nažloutlé, téměř bez zápachu
střední molekulová hmotnost	24 000
Teplota tání	130-200 °C
Hořlavost (pevný, plynný stav)	Nehořlavý
Teplota vzplanutí	Vyšší než 400 °C
Hustota při 20 °C (pevný stav)	1,3 g/cm ³
Hustota v tavenině	0,7 – 0,9 g/cm ³
Rozpustnost a mísitelnost s vodou (20 °C)	rozpustný a mísitelný
Rozpustnost v tucích (23 °C)	nerozpustný
Rozpustnost v organických rozpouštědlech	nerozpustný

7.1.2 PA6/66 – UBE 5024

Kopolymer PA 6 a PA 66 je vyráběn firmou UBE Engineering Plastics, S.A. Tento polymer je používán ve vstřikovacích technologiích a při výrobě filmů. (UBE 5024) [35]

Tabulka 2 Vlastností PA – UBE 5024 uvedené v bezpečnostním listu.

Tvar, barevnost, zápach	Granule, bílá, bez zápachu
střední molekulová hmotnost	24 000
Teplota tání	187-197 °C
Hořlavost (pevný, plynný stav)	Nehořlavý
Teplota vzplanutí	Vyšší než 400 °C
Hustota při 20 °C	1.09 - 1.19 g/cm ³
Rozpustnost a mísitelnost s vodou	Je nerozpustný a nemísitelný
Obsah hmoty v tuhé fázi	100 %

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Příprava vzorků proběhla ve třech krocích: Míchání směsí, lisování směsí a vysekávání tělísek. Používal se vždy materiál předsušený při 80 °C po dobu 8 hodin.

8.1 Míchání směsí

Příprava polymerních směsí PVA/PA6/66 o daných objemových procentech (viz. Tabulka 3.) se prováděla na hnětiči Brabender. Byly použity hustoty 1,15 g.cm⁻³ pro PA6/6,6 a 1,3 g.cm⁻³ pro PVA, objem komory 48 cm³ po přidání 5% rezervy byl pro výpočty použit objem 50,4 cm³. Směs se míchala při teplotě 190 °C, která byla nastavena ve všech třech zónách hnětací hlavy. Celková 5 minutová doba hnětení byla rozdělena do dvou období. První období trvalo 2 minuty při otáčkách 15 ot/min, aby došlo k roztavení vstupujících polymerů. Druhé období trvalo 3 minuty při otáčkách 30ot/min aby došlo k homogenizaci směsi. Po dohnětení byly směsi vloženy do exsikátoru.

Tabulka 3 Navažovaná množství na výrobu směsí při daných poměrech

Název vzorku	φ_M	Navážka Mowiflex	w_M	φ_U	Navážka Ube 5024	w_U	CELKEM
	(obj%)	(g)	(hm%)	(obj%)	(g)	(hm%)	(g)
PVA0	0	0,00	0,00	100	57,96	100,00	57,96
PVA10	10	6,55	11,16	90	52,16	88,84	58,72
PVA20	20	13,10	22,03	80	46,37	77,97	59,47
PVA30	30	19,66	32,64	70	40,57	67,36	60,23
PVA40	40	26,21	42,98	60	34,78	57,02	60,98
PVA50	50	32,76	53,06	50	28,98	46,94	61,74
PVA60	60	39,31	62,90	40	23,18	37,10	62,50
PVA70	70	45,86	72,51	30	17,39	27,49	63,25
PVA80	80	52,42	81,89	20	11,59	18,11	64,01
PVA90	90	58,97	91,05	10	5,80	8,95	64,76
PVA100	100	65,52	100,00	0	0,00	0,00	65,52

8.2 Lisování směsí

Lisování směsí se provádělo na ručním lisu v lisovacích deskách, mezi které se vložily dvě hliníkové folie, aby nedošlo ke znečištění směsí. Směsi se lisovaly pomocí lisovacího rámečku na velikost 6 x 6 x 0,1 cm. Lisování probíhalo při teplotě 200 °C po dobu 5 minut. Po 5 minutách lisování se desky vyjmuly z lisu a daly se na 7 minut chladit. Po chlazení se destičky opět vložily do exsikátoru.

8.3 Vysekávání tělísek

Vysekáváním tělísek se provádělo na hydraulickém ručním lisu. Průměr tělísek tvaru válce (kolečko) pro rozpouštěcí experimenty byl 8 mm, tloušťka byla dána tloušťkou vylisované desky (1 mm). Od každé směsi bylo připraveno 20 tělísek, které byly po vyražení vloženy do exsikátoru.

Vysekávání tělísek ve tvaru psí kosti pro tahové zkoušky se provádělo na hydraulickém ručním lisu. Rozměry tělísek byly 36 mm a šířka konců 6mm, šířka 2 mm a délka pracovní části 12 mm, tloušťka byla dána tloušťkou vylisované desky (1 mm). Od každé směsi bylo připraveno 15 tělísek, které byly po vyražení vloženy do exsikátoru. Tělesa byla připravena podle normy ČSN EN ISO 527-2 (Tělísko 5B)

Vysekávání tělísek pro DSC měření se provádělo děrovacími kleštěmi. Výsledná tělesa měla tvar válce s průměrem 2 mm a výškou danou tloušťkou desky. Tělesa byla po vyseknutí zvážena a ihned hermeticky uzavřena víčkem v hliníkové pánvičce pro DSC měření.

9 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

Laboratorní podmínky experimentů:

Teplota v laboratoři: 25 °C

Vlhkost v laboratoři: 35 %

9.1 Uvolňování a bobtnání

11 sérií vzorků, které byly vyrobeny předem zmíněnou přípravou, bylo vysušeno a vloženo do exsikátoru který ve spodní části naplněn silikagelem. Po ustálení podmínek se z každé série vybral jeden vzorek, který se zvážil na analytických vahách s přesností na 0,1 mg. Po zvážení byl každý vzorek vložen do 100 ml kádinky, ve které bylo předem odměřeno 50 ml destilované vody. Kádinky byly umístěny na třepače s orbitálním pohybem, která kmitala frekvencí 50 kmitů za minutu, což je v rozsahu fyziologicky relevantních frekvencí. Série vzorků byly v kádinkách po předem určenou dobu, což bylo 6 min, 12 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h, 36 h a 48 h.

Po uplynulém čase se vzorky vyjmuly z kádinek a byly vloženy na předem zvážený alobalový plíšek, na kterém se osušily ubrouskem a byly tak zbaveny ulpívajících kapek - přebytků roztoku. Po tomto hrubém osušení se vzorek zvážil na analytických vahách, abychom zjistili váhu nabotnalého vzorku. Po zvážení se vzorek na alobalovém plíšku vložil do pece, kde se sušil při teplotě 80 °C do konstantní hmotnosti. Po vyjmutí z pece se vzorek vložil do exsikátoru, kde se skladoval až do dalšího vážení, kdy byla zjištěna hmotnost vzorku po uvolňování, a bylo tak možné zjistit úbytek hmotnosti vzorku (v ideálním případě pouze PVA ze směsi). Vzorky byly po posledním vážení uschovány pro zkoumání pomocí optické mikroskopie a pomocí metody SEM.

9.2 Mikroskopie

Byly použity dva principy mikroskopie a to optická mikroskopie a Skenovací elektronová mikroskopie SEM. Při optické mikroskopii byl použit mikroskop *STM (stereoskopický mikroskop)* s digitální kamerou (*USB kamera DCM 310*) a počítačový software (*ScopeTek ScopePhoto*) pro snímání fotek vzorků směsí. Pro SEM byl použit elektronový mikroskop *VEGA II LMU, TESCAN*, s počítačovým softwarem (*VEGA software*). Snímky, které byly vyfoceny na optickém mikroskopu a SEM, pro účely tisku práce byl upravován jas a kon-

trast v programu *Microsoft Office Picture Manager*, pro účely vkládání do textového editoru byla komprimována velikost souborů (formát *.tif, metoda komprese LZW) a zvolena vhodná velikost obrázku, jinak nebyly později dodatečně upravovány jiným software.

9.3 DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie)

9.3.1 Použité zařízení

Měření DSC byla prováděna na přístroji *METTLER TOLEDO DSC1*.

9.3.2 Postup přípravy

Při DSC bylo prováděno zkoumání na všech směsích. Z každé série, bylo vyseknuto tělísko o velikosti 2mm a hmotnosti asi 3,5 mg, které bylo přeneseno na hliníkovou pánvičku pro DSC měření a zváženo na analytických vahách s přesností 0,1 µg. Každé tělísko v pánvičce bylo po zvážení hermeticky uzavřeno hliníkovým víčkem. Takto uzavřená pánvička se přenesla na DSC přístroj, na kterém byla nastavena metoda s třemi fázemi cyklu ohřevů a chlazení od -10 °C do 240 °C. Při první fázi byl nastaven ohřev rychlostí 10 °C za minutu. Druhá fáze byla nastavená na chlazení dusíkem 10 °C za minutu a při třetí fázi byla nastavena opět teplota ohřevu 10 °C za minutu. Z dat, která byla získána, byly sestrojeny grafy, pomocí kterých byly zjištěny jejich teploty tání T_m (minimum), skelného přechodu T_g (mid-point) a krystalizace T_k (maximum).

9.4 Tahové zkoušky

9.4.1 Použité zařízení

Tahové zkoušky byly prováděny na testovacím přístroji Testometric M350-5CP.

9.4.2 Postup při práci

Při tahových zkouškách bylo zkoumáno vše jedenáct sérii směsí. Z každé série bylo na hydraulickém lisu vyseknuto vysekávacím nožem 10 tělísek ve tvaru „psí kosti“ o délce 3,6 cm, blíže viz. kapitola 8.3. Po vyseknutí všech tělísek byly jejich konce zdrsněny skalpelem pro kvalitní upnutí do čelistí přístroje, na kterém byla nastavena rychlost tažení 100 mm/min. Tělíska byly v trhacím přístroji do jejich přetržení.

10 VÝSLEDKY A DISKUSE

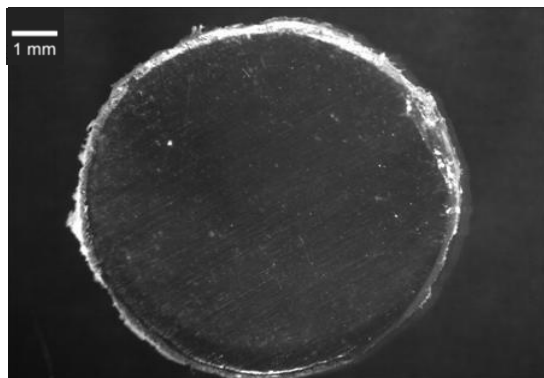
10.1 Uvolňovací testy – vizuální pozorování

Při uvolňování směsí bylo vidět, že vzorek PVA100 se rozpouštěl velmi rychle, na povrchu se rychle tvořila nabobtnalá vrstva, která byla díky třepání odplavována do okolního roztoku. Vzorek PVA100 se celý rozpustil již po 5 hodinách a vznikl čirý roztok. Uvolňování vzorků, PVA90, PVA80 a PVA70 probíhalo přibližně stejně rychle, bylo u nich však pozorovatelné, že při rozpouštění matrice vznikal bílý zákal, pravděpodobně z uvolněných ale nerozpuštěných částic minoritní složky (PA6/6,6), po uvolnění celého vzorku na dně kádinky zůstala bělavá slupka (blanka ve tvaru původního vzorku), která se při vytažení rozpadla. Vzorky PVA90, PVA80 byly schopné se celé rozpadnout po uplynutí 5-6 hodin. Vzorek PVA70 se zcela rozpadl až po 9 hodinách. U vzorků PVA60 a PVA50 se po 45 minutách začala na povrchu těles tvořit nabobtnalá bílá vrstva, která zůstala viditelná i po vysušení, tyto vzorky však už ani v nejdelších časech nebyly schopny úplného rozpadu. U vzorku PVA40 se nabobtnalá bílá vrstva začala tvořit až po uplynutí 3 hodin. U vzorků PVA30, PVA20, PVA10 a PVA0 nebyly pouhým okem viditelné jakékoliv změny.

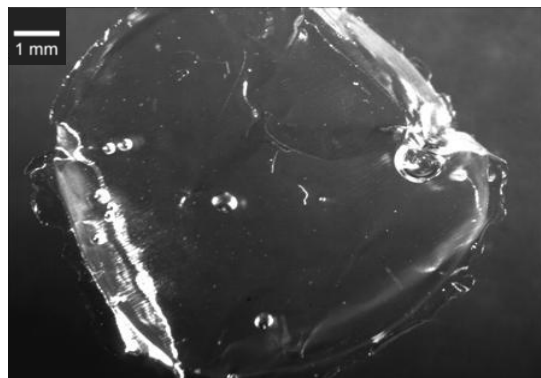
10.2 Mikroskopie

10.2.1 Optická mikroskopie

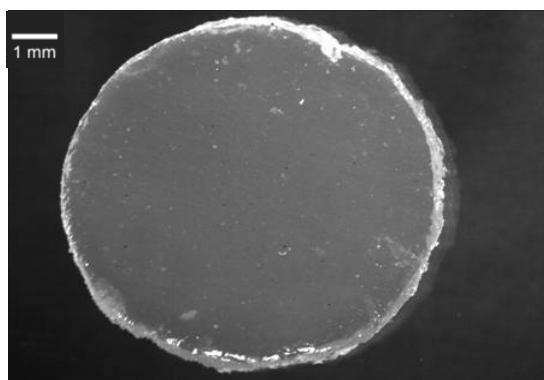
Pomocí optické mikroskopie byly zkoumány povrchy vzorku před a po uvolňovací době 4 hodin. Výsledky jsou uvedeny v obrázcích 13 až 34. Použitý stereomikroskop umožňuje pouze menší zvětšení (zde zvoleno 10x, aby byl v zorném poli celý vzorek) a posloužil tedy spíše ke zhotovení obrazové dokumentace experimentu, než k získání detailních snímků. Na sérii snímků vlevo (lichá čísla obrázků) je vidět vzhled připravených materiálů, jak se mění průhlednost vzorku od čiré (100% PVA, taktéž lesklý), přes zakalené, opakní, až ke zcela neprůhledným z PA. Na obrázcích vpravo (sudá čísla) lze pozorovat vysušené zbytky materiálu po expozici rozpouštědлу. Vzorky s vysokým obsahem PVA ztrácejí původní tvar, připomínají vyschlý gel a jsou v nich patrné stopy po centrální dutině, ostatní viz. kap. 10.2.



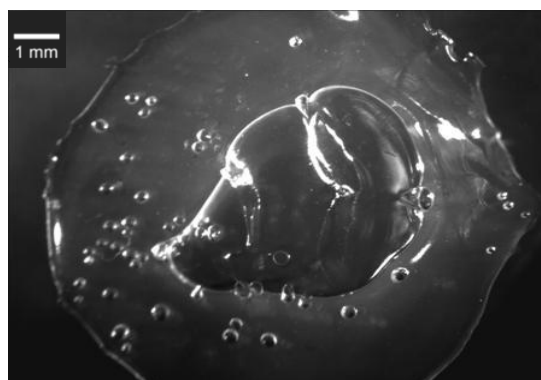
Obrázek 13 Vzorek PVA100.



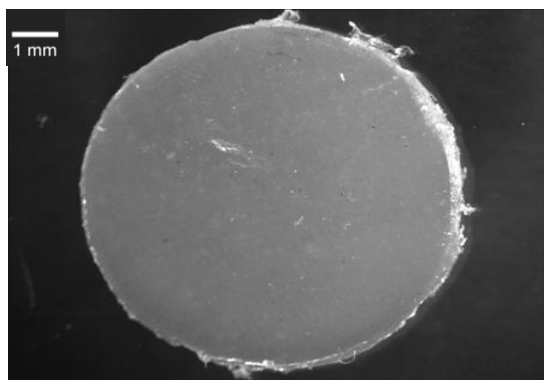
Obrázek 14 Vzorek PVA100 po 4h



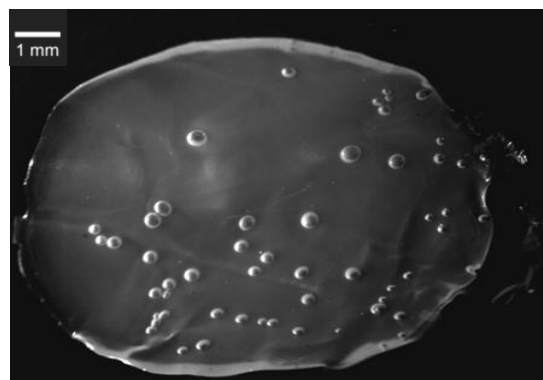
Obrázek 15 Vzorek PVA90.



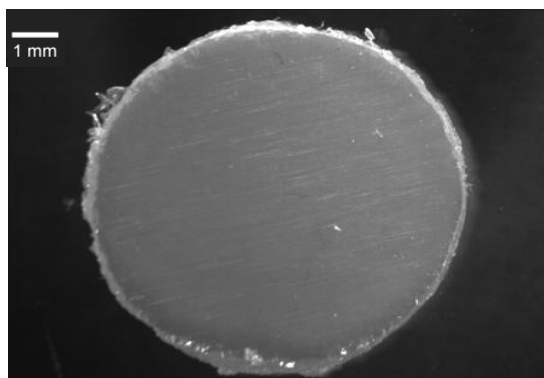
Obrázek 16 Vzorek PVA90 po 4h



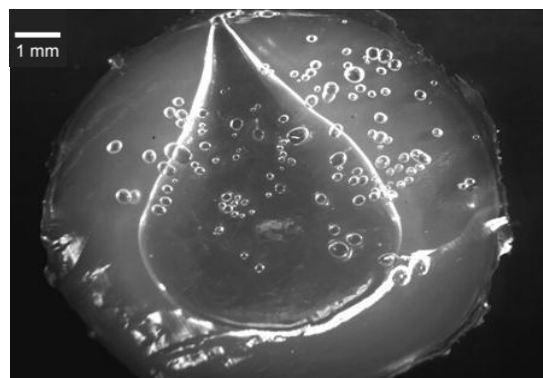
Obrázek 17 Vzorek PVA80.



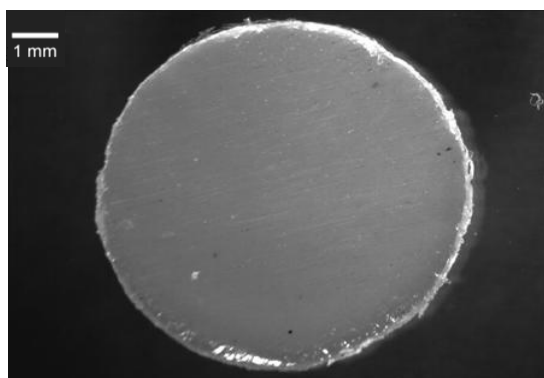
Obrázek 18 Vzorek PVA80 po 4h



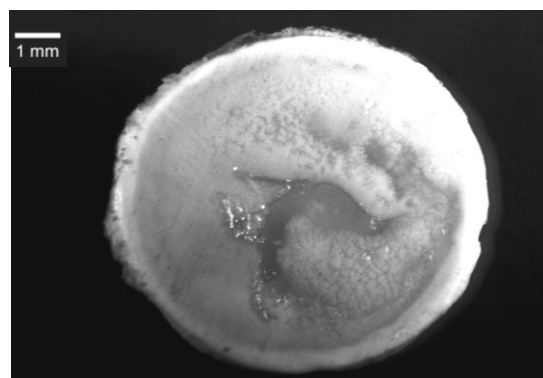
Obrázek 19 Vzorek PVA70.



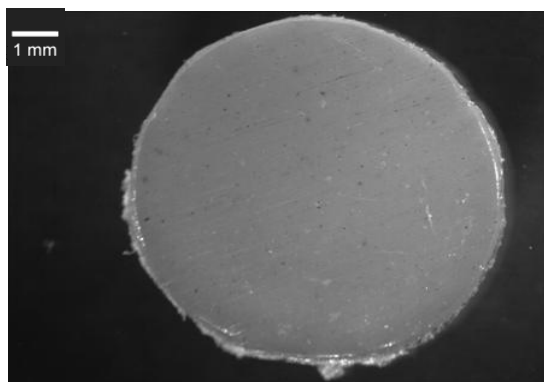
Obrázek 20 Vzorek PVA70 po 4h



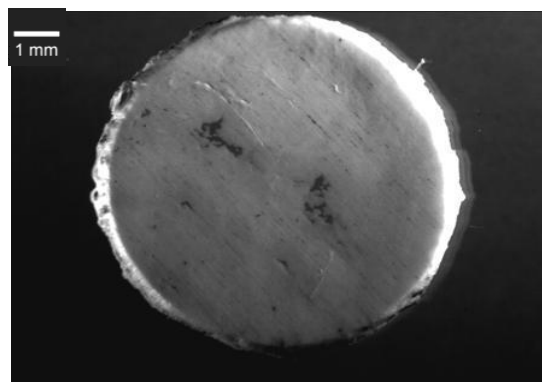
Obrázek 21 Vzorek PVA60.



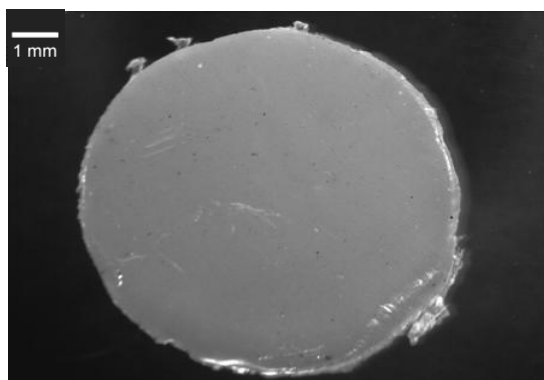
Obrázek 22 Vzorek PVA60 po 4h



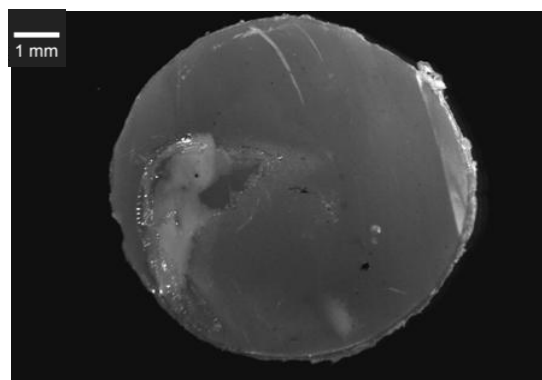
Obrázek 23 Vzorek PVA50



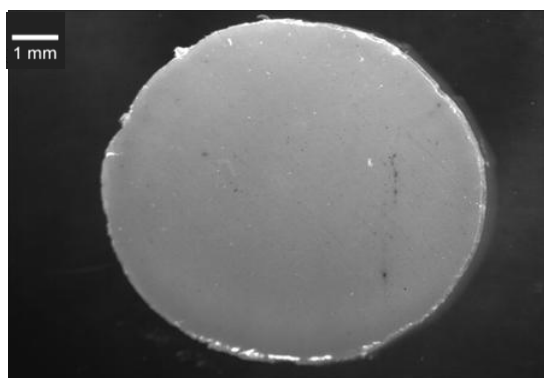
Obrázek 24 Vzorek PVA50 po 4h



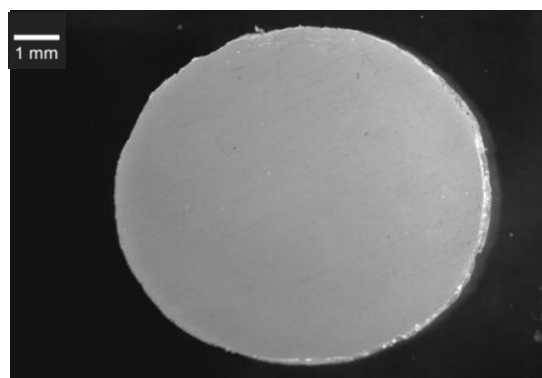
Obrázek 25 Vzorek PVA40



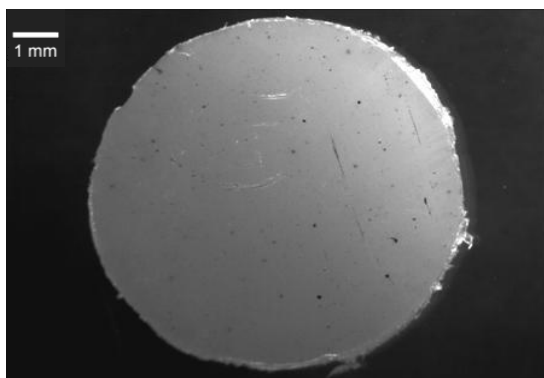
Obrázek 26 Vzorek PVA40 po 4h



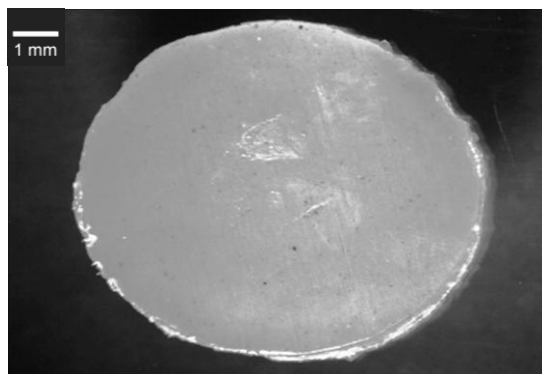
Obrázek 27 Vzorek PVA30



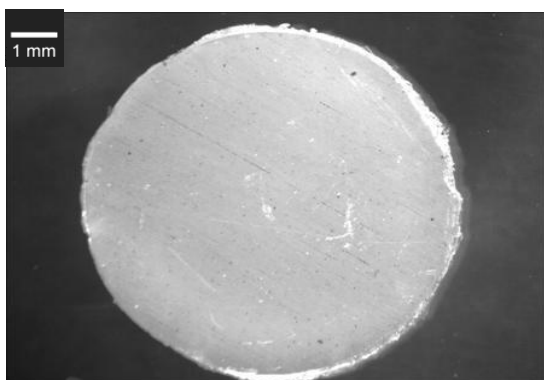
Obrázek 28 Vzorek PVA30 po 4h



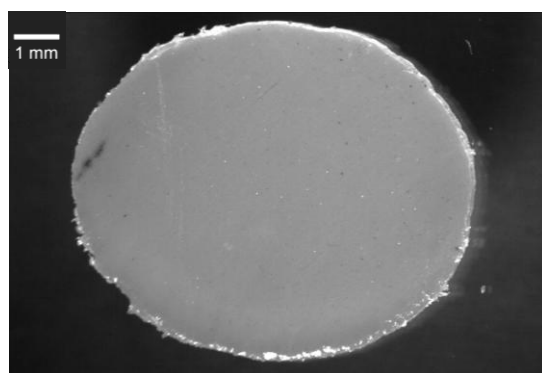
Obrázek 29 Vzorek PVA20



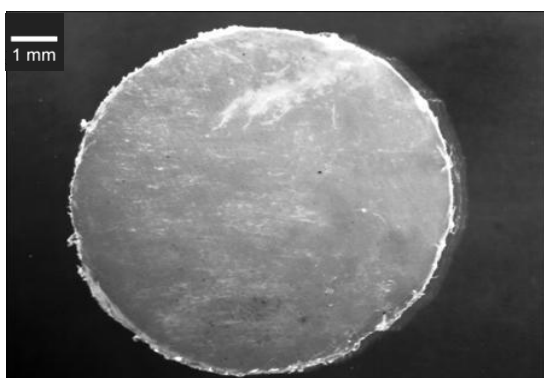
Obrázek 30 Vzorek PVA20 po 4h



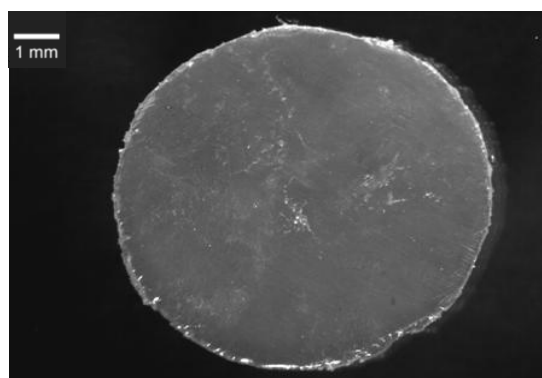
Obrázek 31 Vzorek PVA10



Obrázek 32 Vzorek PVA10 po 4h



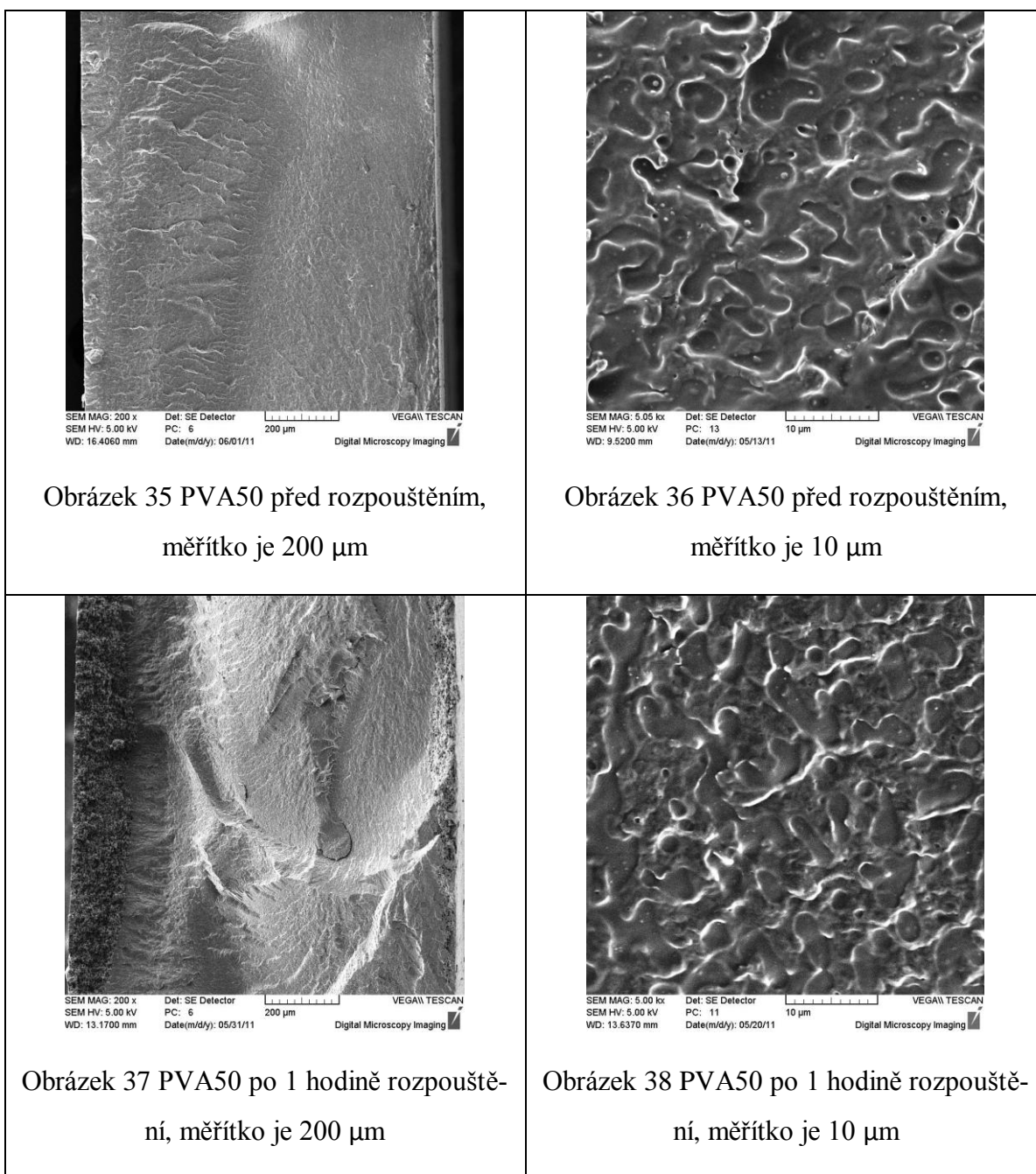
Obrázek 33 Vzorek PVA0

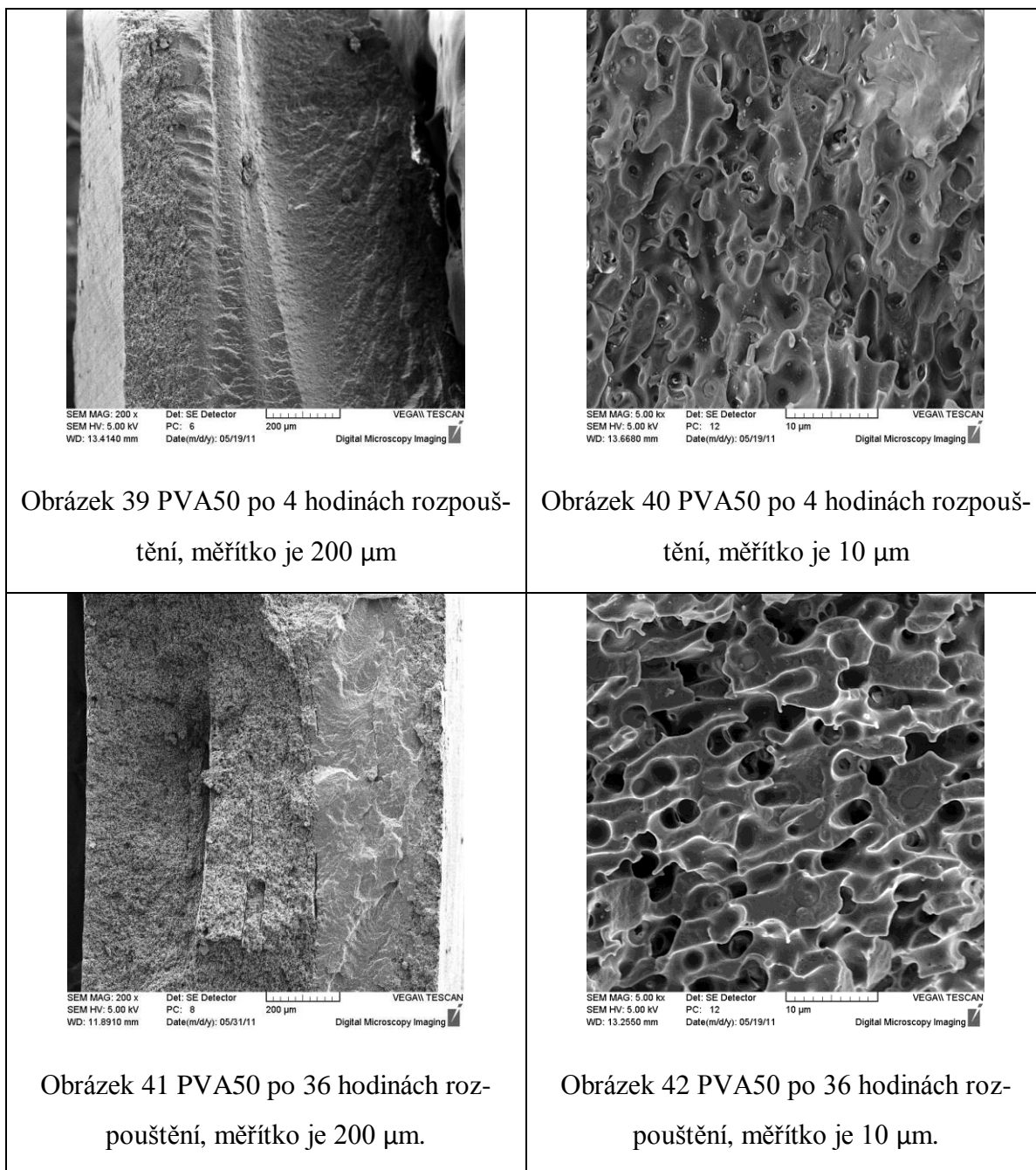


Obrázek 34 Vzorek PVA0 po 4h

10.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie – (SEM)

Pro skenovací elektronovou mikroskopii, byl vybráno pozorování průřezu vzorky, resp. lomu napříč tloušťkou desky. Byly tak sledovány jak vylisované materiály, tak i průběh rozpouštění ve vybraných časech. Voda zároveň posloužila jako leptací činidlo pro zvýraznění fázové struktury směsí. Pro tuto práci byly vybrány snímky směsi PVA50 při zvětšení 200krát a 5000krát, v časech 0 hodin, 1 hodina, 4 hodiny a 36 hodin.





Na snímcích ze SEM (obrázky 35 až 42) je ukázán lom směsi PVA50, na které byly pozorovány a porovnávány změny struktury směsi před uvolňováním a v časových intervalech 1 hodina, 4 hodiny a 36 hodin po uvolňování. Na obrázku 35. a 36. je vzorek PVA50 před uvolňováním, na jeho lomu lze vidět hladký a souvislý profil. V detailu (obrázek vpravo), je vidět charakteristická dvoufázová struktura materiálu. Po hodině uvolňování (viz. obrázky 37. a 38.) je vidět, že došlo k odplavení rozpustné fáze z povrchu vzorku a proni-

kání rozpouštědla. Hloubka vniku, tedy tloušťka vzniklé vrstvy houbovité struktury, je přibližně 80 μm pod povrchem. Tento děj se dále víc projevil u vzorku, který byl vystaven uvolňování po dobu 4 hodiny, do hloubky 200 μm (obrázek 39.). Při vystavení vzorku uvolňování po dobu 36 (viz. obrázek 41.) vidíme, že uvolnění PVA proběhlo do hloubky 600 μm . V detailu je houbovitá struktura na snímku na obrázku 40 a 42, kde je vidět spojitá PA matrice, zatímco spojitá PVA fáze byla vymyta do roztoku. Tento materiál má bezesporu ko-kontinuální morfologii fází. Na všech snímcích bylo pozorovatelné poměrně ostré rozhraní, které se s rostoucím časem uvolňování posouvá směrem do hloubky vzorku a které svědčí o mechanismu rozpouštění (viz. kapitola 6.1, nikoliv neomezené bobtnání – kapitola 6.2).

10.3 Uvolňovací testy – gravimetrická analýza

Tabulky ukazující hodnoty hmotnostních úbytků jednotlivých vzorků o různých procentuálních poměrech složek PVA a PA, které byly vystaveny různým časům působení rozpouštědla, jsou v PŘÍLOZE P I. V následujícím oddílu jsou data podána ve formě grafů, znázorňujících průběh uvolňování. Jednotlivá data jsou zobrazena jako body (\blacksquare), křivky, které jsou sériemi bodů proloženy, jsou výsledky nelineární regrese modely použitými k analýze dat, pro kterou byly použity dva matematické modely z mnoha, které mohou různé uvolňovací profily vystihovat. Podle literatury [37] byla použita rovnici kinetiky prvního řádu (viz. Rovnice 4., červené křivky, plná čára) a Weibullův model (viz. Rovnice 5., modré křivky, čárkovaná čára).

$$y = a \cdot (1 - e^{-xb})$$

Rovnice 4 Kinetiky prvního řádu.

$$y = A - (A - B)e^{-(kx)^d}$$

Rovnice 5 Esovité Weibullový funkce

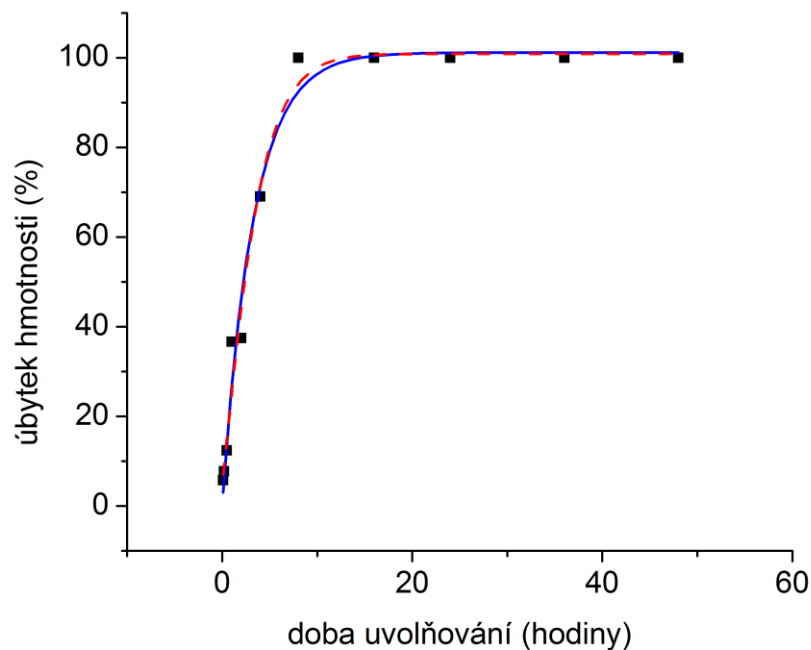
V Rovnici 3 jsou následující parametry“

a je maximální uvolněné množství (maximální hmotnostní úbytek) ze vzorku a převrácená hodnota parametru b je poločas procesu uvolňování vzorku a značí se k .

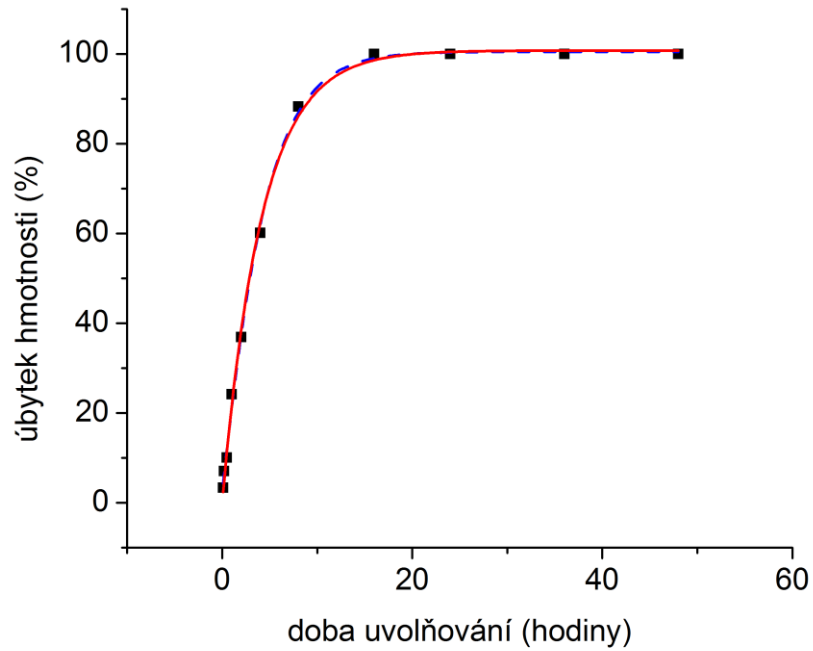
V rovnici 4 jsou následující parametry:

A je maximální uvolněné množství ze vzorku, B je hodnota úbytku na počátku experimentu (čas 0 min), k popisuje časovou závislost hodnoty a parametr d určuje tvar křivky, přičemž pro $d = 1$ platí, že Weibullův model přechází do modelu kinetiky uvolňování prvního řádu a k vyjadřuje poločas uvolňování a, obdobně jako parametr b z předchozího modelu, je jeho převrácenou hodnotou.

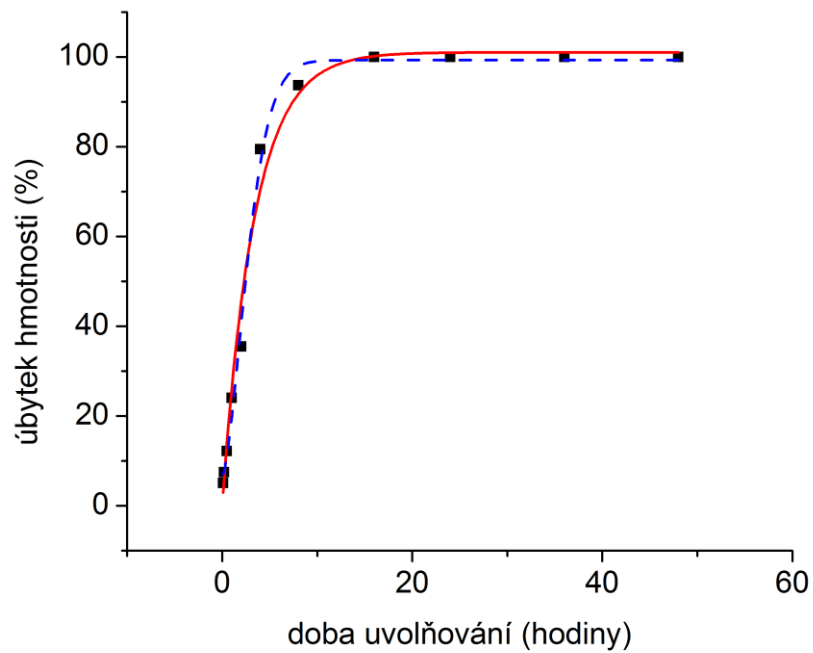
Směs: PVA 100 obj%, PA 0 obj%



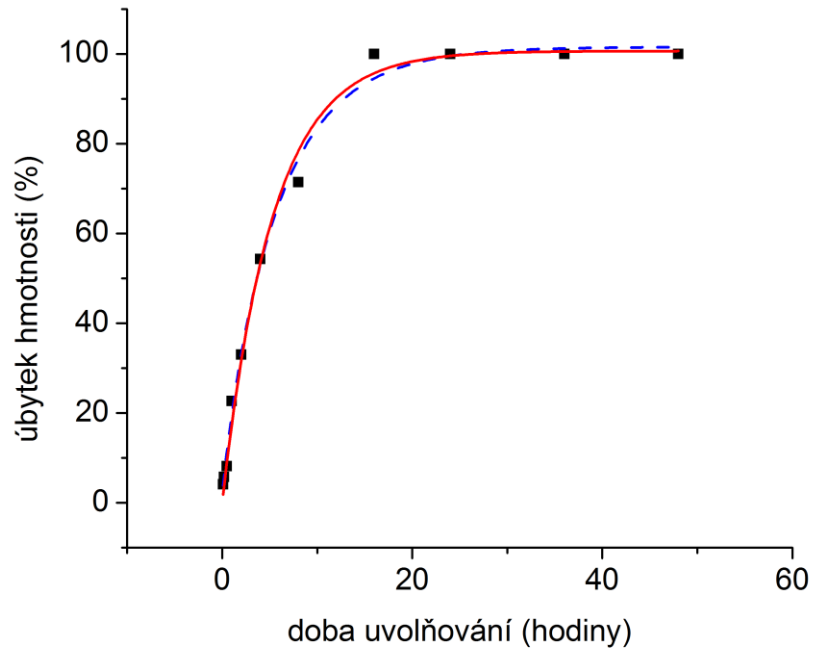
graf 1 Průběh uvolňování vzorku PVA100.

Směs: PVA 90 obj%, PA 10 obj%

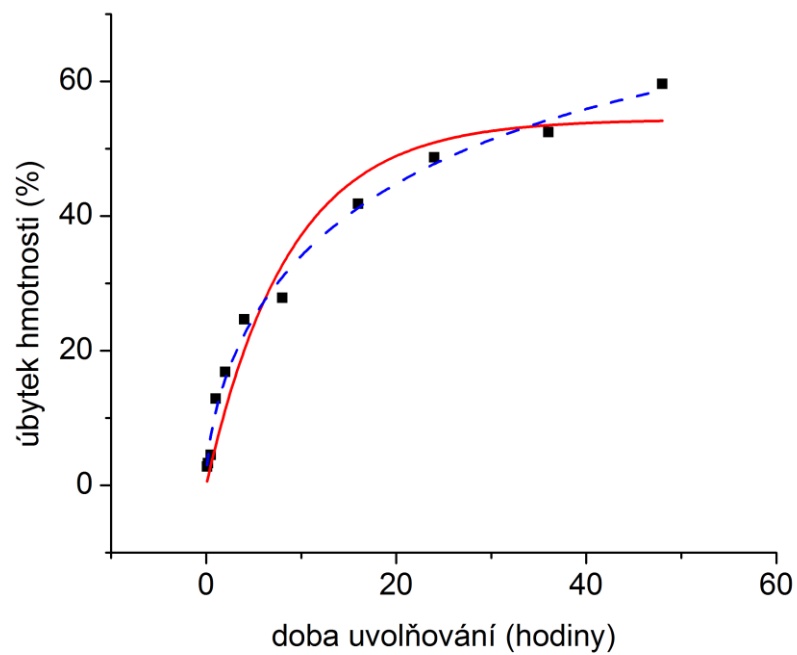
graf 2 Průběh uvolňování vzorku PVA90.

Směs: PVA 80 obj%, PA 20 obj%

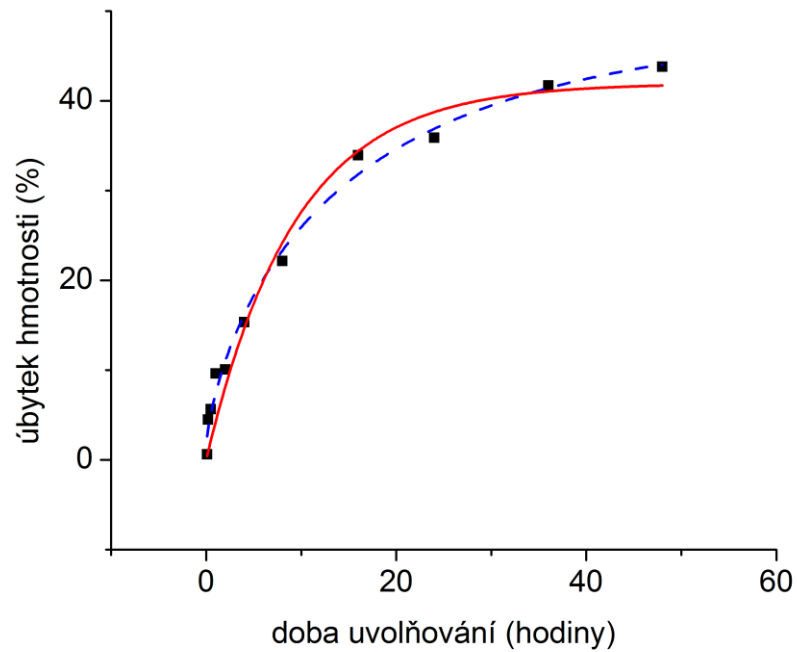
graf 3 Průběh uvolňování vzorku PVA80.

Směs: PVA 70 obj%, PA 30 obj%

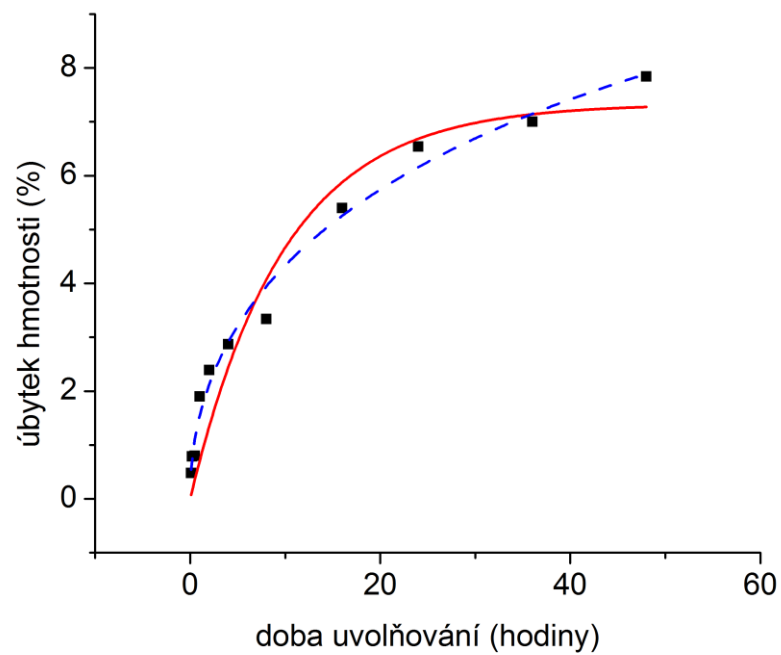
graf 4 Průběh uvolňování vzorku PVA70.

Směs: PVA 60 obj%, PA 40 obj%

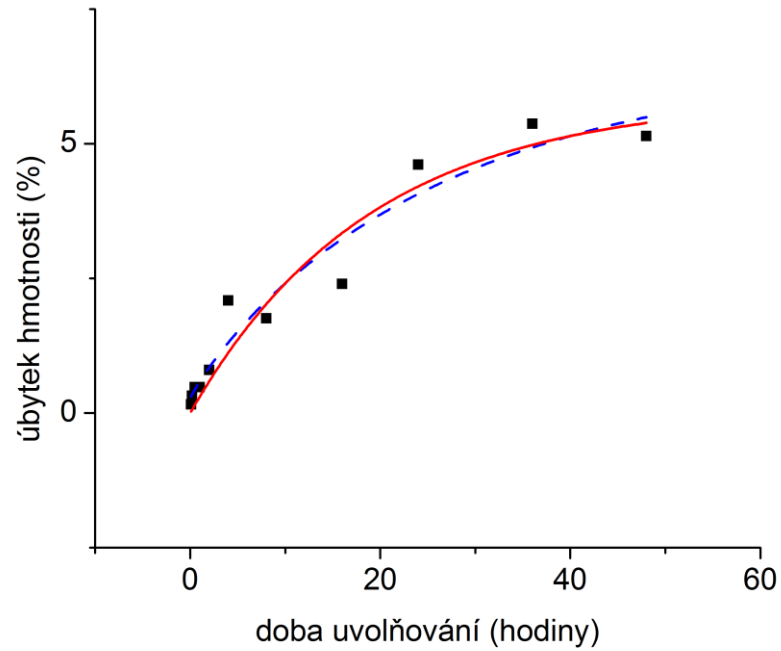
graf 5 Průběh uvolňování vzorku PVA60.

Směs: PVA 50 obj%, PA 50 obj%

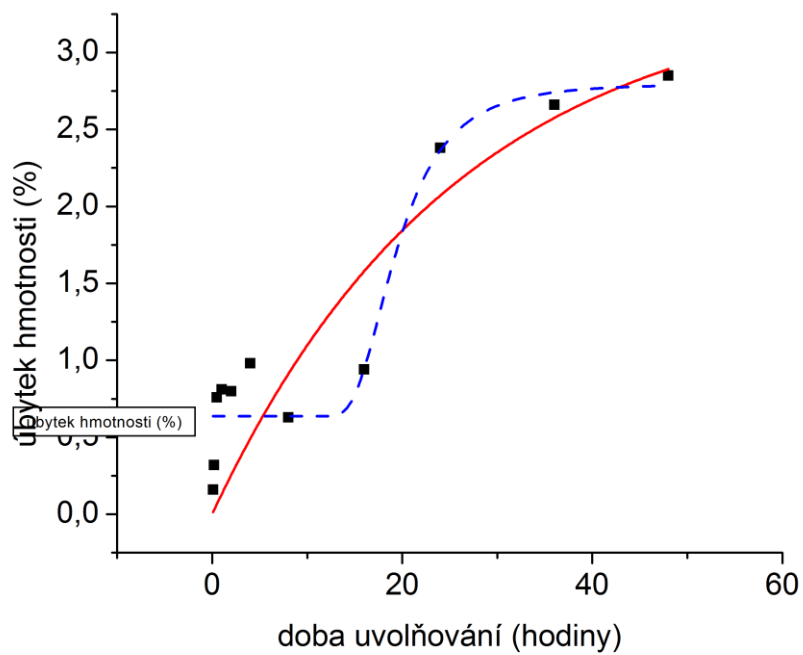
graf 6 Průběh uvolňování vzorku PVA50.

Směs: PVA 40 obj%, PA 60 obj%

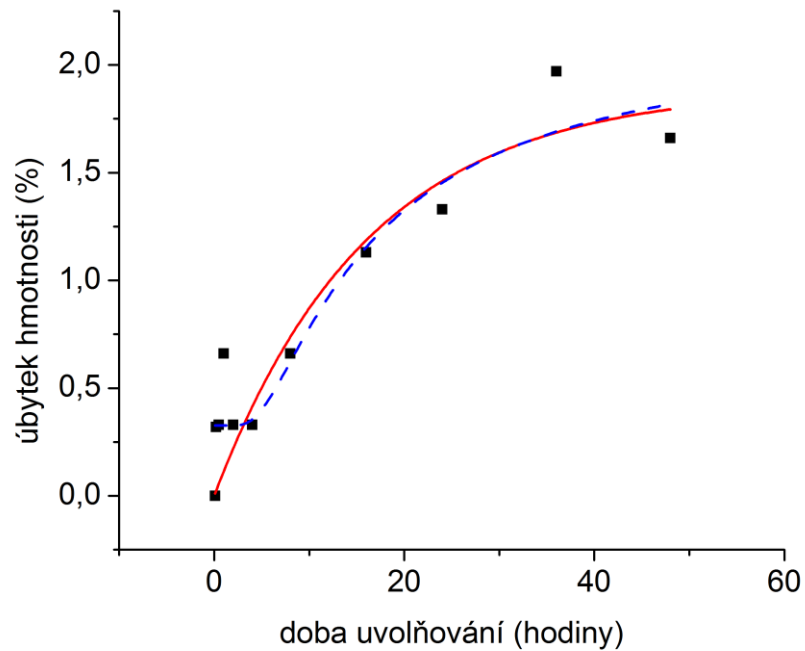
graf 7 Průběh uvolňování vzorku PVA40.

Směs: PVA 30 obj%, PA 70 obj%

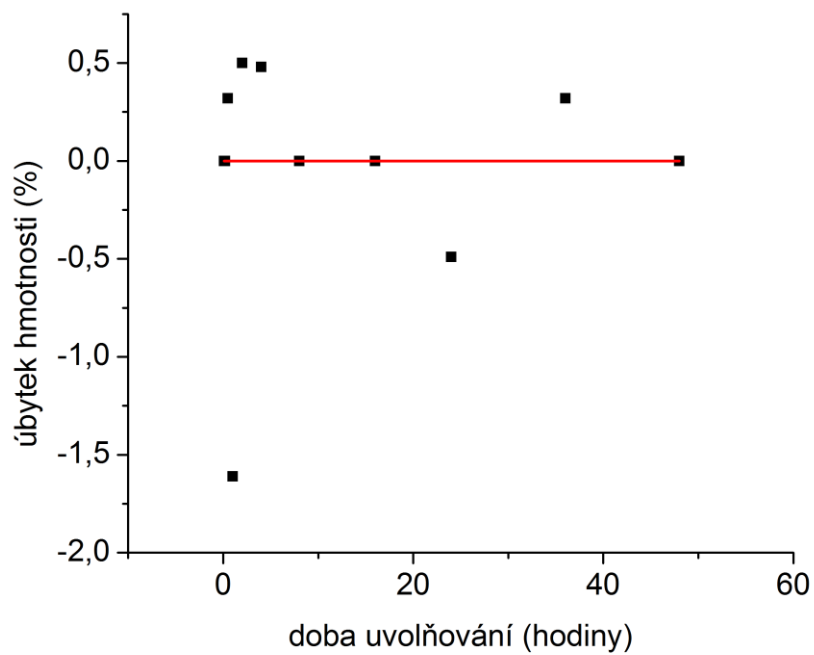
graf 8 Průběh uvolňování vzorku PVA30.

Směs: PVA 20 obj%, PA 80 obj%

graf 9 Průběh uvolňování vzorku PVA20.

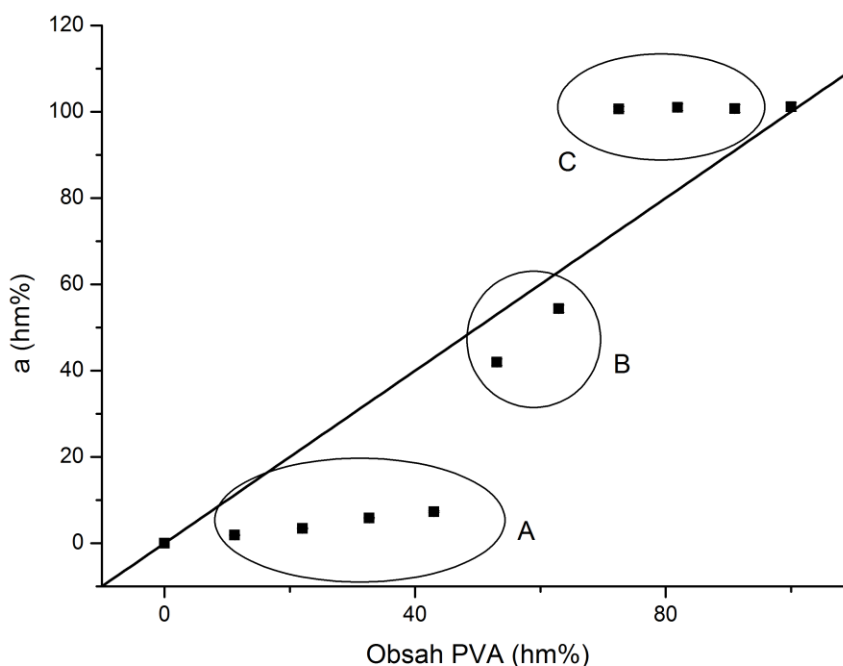
Směs: PVA 10 obj%, PA 90 obj%

graf 10 Průběh uvolňování vzorku PVA10.

Směs: PVA 0 obj%, PA 100 obj%

graf 11 Průběh uvolňování vzorku PVA0.

Ze získaných parametrů byl sestrojen souhrnný graf 12, ve kterém je vynesena parametr a na celkovém obsahu PVA ve vzorku. Tímto grafem byla proložena funkce $y = x$ (přímka se směrnicí 1, plná čára), aby bylo možno rozpoznat proporcionalitu složení výluhu a vzorku směsi PVA a PA. Hodnoty ležící na této přímce náležejí vzorkům, kde byl ustálený relativní hmotnostní úbytek stejný jako hmotnostní podíl rozpustného PVA ve zkoumaném vzorku. V grafu jsou vidět dva mezní body ležící na této křivce, které náležejí PVA0% a PVA100%. Vzorek PVA 0 se na přímce nachází, protože byl tvořen pouze PA, který je ve vodě nerozpustný. Druhý mezní bod na přímce, náležející vzorku PVA100 tvořenému 100% PVA, který je ve vodě zcela rozpustný, a tím ztratil celou svou hmotnost a dochází u něho ke 100% hmotnostnímu úbytku.



graf 12 Souhrnný graf analýzy experimentu dat

V grafu 12. lze dále najít další tři oblasti A, B, C. V oblasti A jsou obsaženy vzorky PVA10, PVA20, PVA30 a PVA40. U těchto vzorků s nízkým obsahem PVA v matrici tvořené PA, že se nejdříve uvolní jen malá část PVA, která je obsažena na povrchu, a až po větším časovém úseku je možné, že dojde k tak velké difuzi rozpouštědla do PVA přes PA matrici, která pod tlakem „praská“ a je možné uvolnění dalšího množství PVA ze vzorku,

Tabulka 5 Tabulka vypočtených parametrů pomocí weibullova modelu.

Vzorek	a parametr	d chyba	b parametr	b chyba	d parametr	d chyba	k parametr	k chyba
PVA100	100,8829	2,8686	5,6314	5,0252	1,1714	0,2386	0,2858	0,0353
PVA90	100,4865	0,9608	2,7064	1,5809	1,0840	0,0668	0,2341	0,0094
PVA80	99,2717	1,5972	6,7147	2,4281	1,6016	0,2055	0,3064	0,0181
PVA70	101,5575	2,2959	1,6171	3,2090	0,9408	0,1106	0,1767	0,0159
PVA60	75,5402	21,0837	0,0000	3,5082	0,5843	0,1530	0,0416	0,0340
PVA50	48,9412	5,7377	1,4663	1,7436	0,7290	0,1341	0,0642	0,0204
PVA40	14,2496	14,2041	0,0782	0,6751	0,5154	0,2219	0,0135	0,0406
PVA30	6,6783	3,4447	0,2691	0,4000	0,9095	0,4522	0,0370	0,0403
PVA20	0,6368	0,1039	2,7957	0,2352	-5,3349	2,5437	0,0552	0,0047
PVA10	0,3263	0,0946	2,1828	0,8774	-1,1882	0,9758	0,0748	0,0378
PVA0	0,0000	0,2137	0,0000		485,3550		140,3246	

10.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

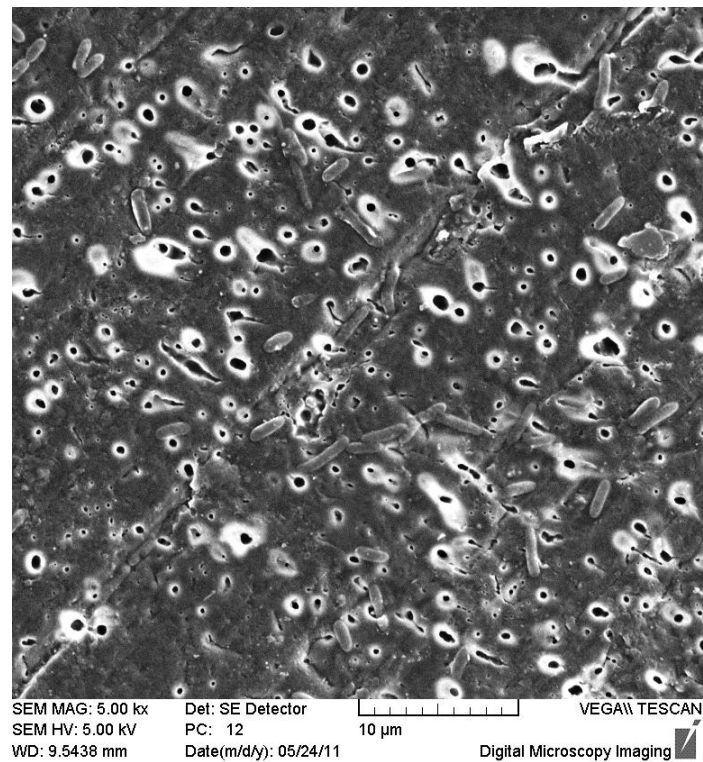
Při zkoumání vlastností směsí PVA/PA6/6,6 byly získány jejich teploty krystalizace, teploty skelného přechodu a teploty tání v závislosti na obsahu PVA ve směsi. Z těchto teplot se později sestrojila Tabulka 4. Nutno připomenout, že touto metodou nebyly zkoumány vzorky podrobené uvolňovací studii.

Tabulka 6 Tabulka termodynamických parametr získaných z DSC

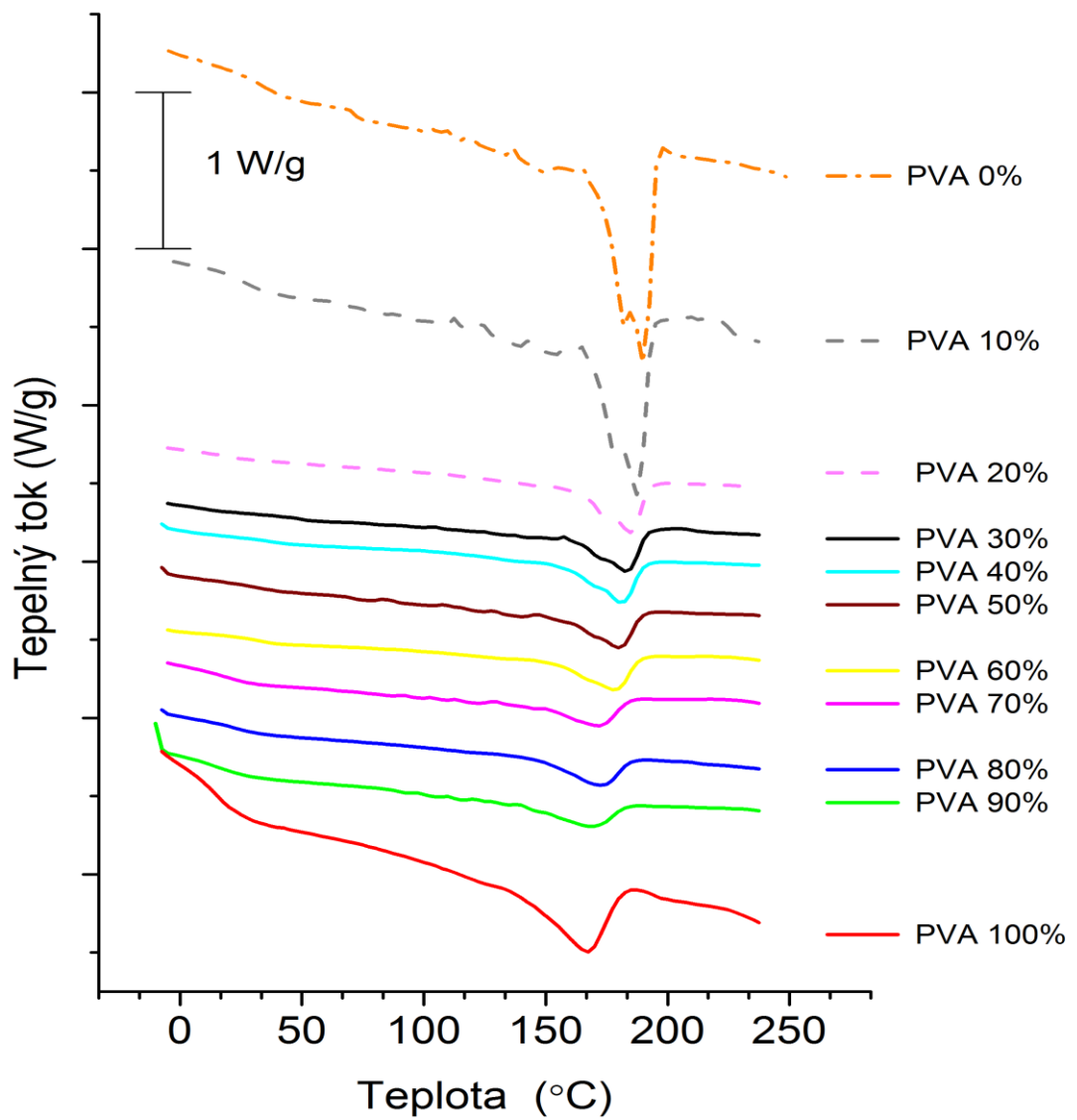
Vzorek	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]	T_m [°C]	T_{kl} [°C]	ΔC_{p1} [J.g ⁻¹ .K ⁻¹]	ΔC_{p2} [J.g ⁻¹ .K ⁻¹]
PVA0	24,7	-	190,0	152,9	0,31	-
PVA10	26,6	-	187,4	147,4	0,24	-
PVA20	17,4	-	184,7	144,9	0,20	-
PVA30	12,5	49,9	183,0	142,2	0,12	0,16
PVA40	37,8	-	181,0	140,5	0,19	-
PVA50	33,1	-	180,0	140,0	0,19	-
PVA60	23,5	-	178,0	137,0	0,28	-
PVA70	22,8	-	171,4	123,0	0,29	-
PVA80	23,4	-	172,0	121,5	0,32	-
PVA90	17,4	-	168,6	120,0	0,48	-
PVA100	18,9	-	167,0	126,0	0,41	-

Při DSC měřeních bylo zjištěno, že polymerní směsi jsou kompatibilní, nakolik na to lze usuzovat z výskytu jediného T_g , až na směs PVA30, u které jsou viditelné dvě teploty skelného přechodu a to při teplotách 12,5 a 49,9 °C, tento poznatek vedl k prozkoumání povrchu vzorku na SEM (viz. Obrázek 43), na které jsou vidět malé válcovité útvary o velikosti 4 μm . U teplot tání a krystalizace bylo zjištěno, že s rostoucím procentuálním objemem PVA ve směsi klesá jejich teplota tání i krystalizace. Například u vzorku PVA0, kde

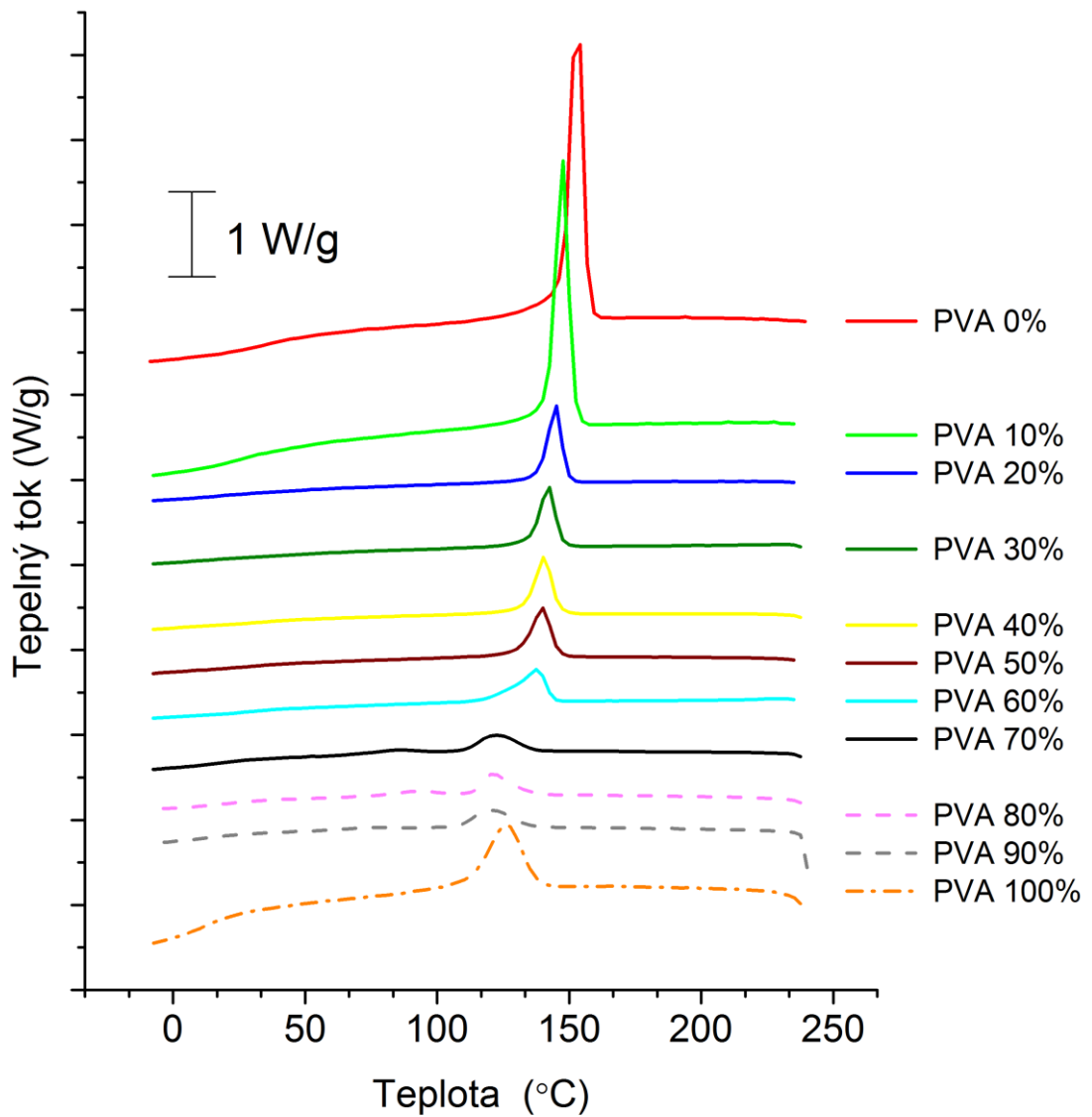
byla teplota tání 190 °C a teplota krystalizace 152,9 °C, se přidavkem 50 obj.% PVA, u vzorku PVA50, teplota klesla tání na 180 °C a teplota krystalizace na 140 °C. Tento trend pokračoval až ke vzorku PVA100, kde byla teplota tání 167 °C a krystalizace 126 °C, pro znázornění změny byly sestaveny Graf 12. a Graf 13.



Obrázek 43 Snímek povrchu vzorku PVA30 po 36 hodinách uvolňování, měřítko 10 µm.



graf 13 Křivky druhého ohřevu při DSC znázorňující posun teploty tání při rozdílném obsahu PVA ve směsích.



graf 14 Křivky chlazení při DSC znázorňující posun teploty krystalizace při rozdílném obsahu PVA ve směsích.

10.5 Tahové zkoušky

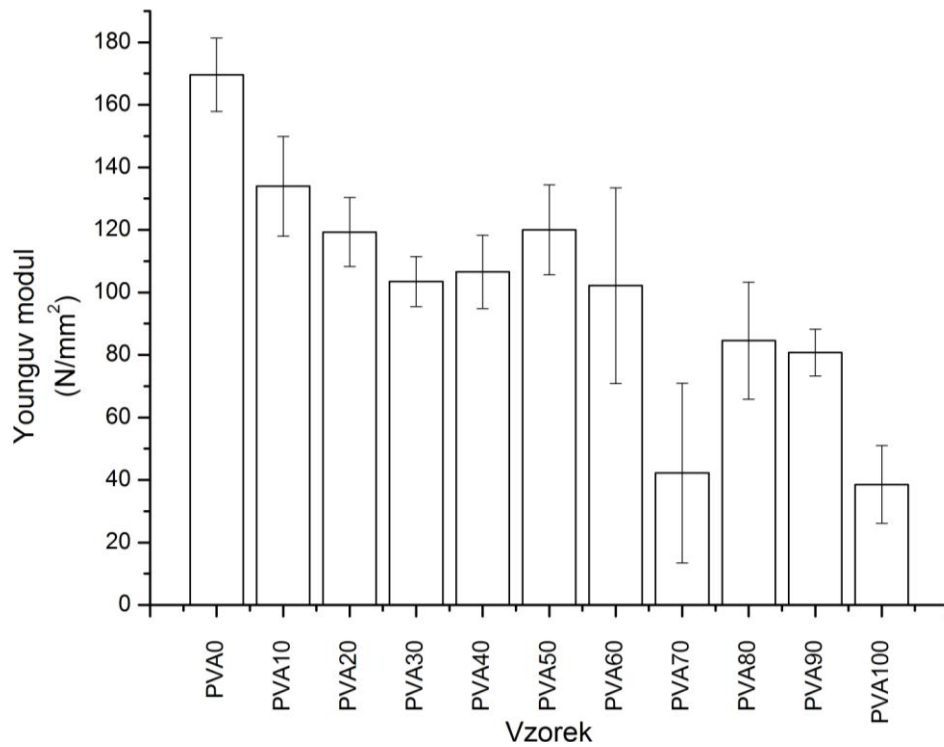
Při tahových zkouškách byly u směsí získány hodnoty Youngova modulu, prodloužení při přetržení a napětí při přetržení, ze kterých byly později vytvořeny následující grafy, které porovnávají hodnoty u vyrobených směsí.

Tabulka 7 Tabulka průměrných hodnot u tahových zkoušek

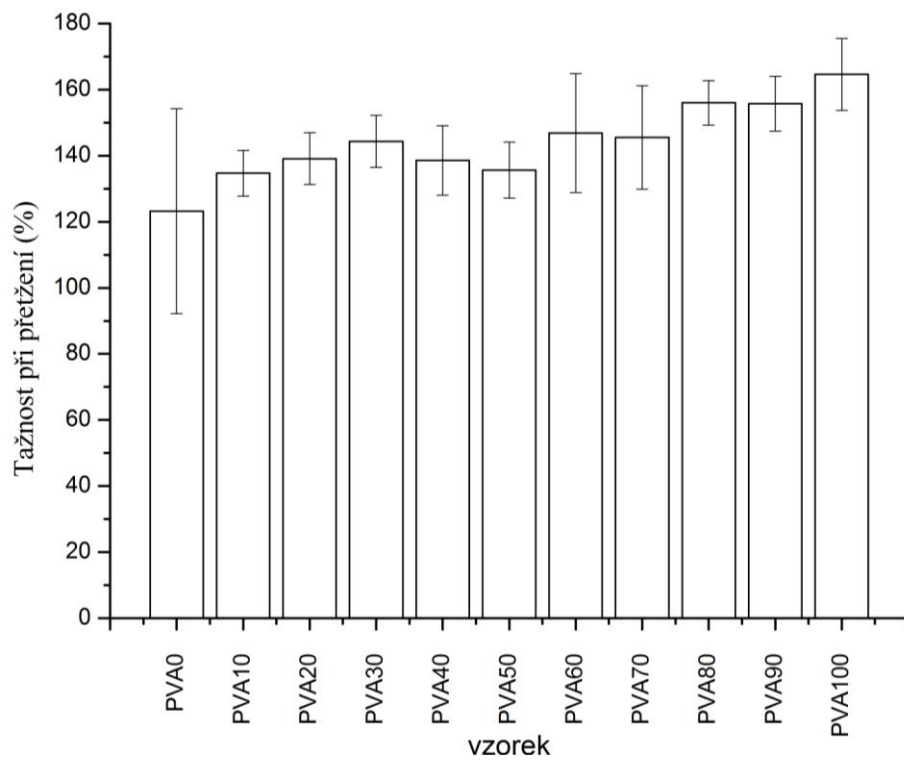
Vzorek	Youngův modul (N/mm ²)	Prodloužení při přetržení (%)	Napětí při přetržení (N/mm ²)
PVA0	170	120	5,8
PVA10	130	134	6,0
PVA20	120	139	6,3
PVA30	103	144	6,8
PVA40	110	140	6,5
PVA50	120	137	6,2
PVA60	102	147	5,5
PVA70	40	146	5,2
PVA80	84	156	5,6
PVA90	80	156	4,3
PVA100	39	165	3,9

Při pozorování Youngova modulu pružnosti v tahu (viz. graf 14.) polymerních směsí PVA/PA6/6,6 je patrné že modul pružnosti je u směsi PVA100 která má obsah 100 obj% PVA nejmenší s průměrnou velikostí hodnoty 39 N/mm², což je asi o 400% méně než u směsi PVA0 která má obsah 100 obj% PA. Pro diskusi porovnání vlastností lze s výhodou redukovat počet směsí vzatých úvahu na PVA100, PVA80, PVA50 a PVA20 u kterých, je difference v hodnotách dané veličiny vždy vyšší než chyba jednoho určení. Už samotným obohacením směsi 20 obj% PA se její Youngův modul pružnosti v tahu zvýší o 200%, u směsi obohacené 50 obj% a 80obj% PA se zvýší o 300%. Takže je viditelné že PA vylepšuje Youngův modul PVA.

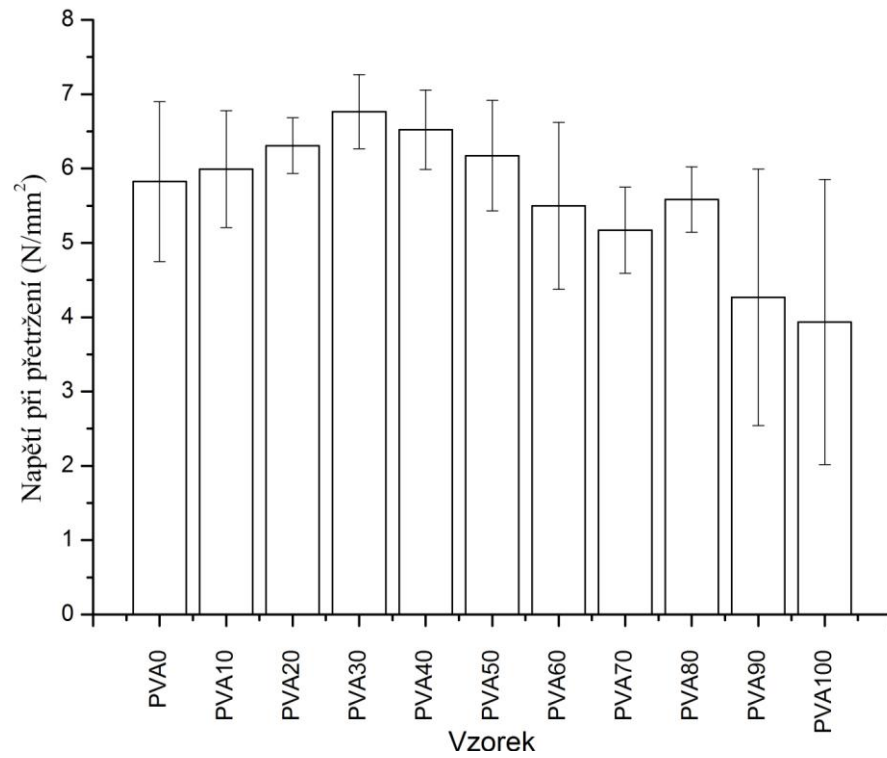
Naopak je tomu však u prodloužení při přetržení (viz. graf 15.) u polymerní směsi PVA100 má tažnost hodnotu 165% oproti tomu směsi PVA0 má tažnost 120% to znamená že rozdíl mezi tažností je 14%. Při porovnání směsí PVA100 a PVA50 zjistíme, že prodloužení při přetržení kleslo o 8%.



graf 15 Graf Youngova modulu v závislosti na obsahu PVA ve směsi PVA/PA6/6,6.



graf 16 Graf Tažností při přetržení v závislosti na obsahu PVA ve směsi PVA/PA6/6,6.



graf 17 Graf napětí při přetržení v závislosti na obsahu PVA ve směsi PVA/PA6/6,6.

ZÁVĚR

Cílem bakalářská práce byla příprava polymerní směsi PVA/PA6/6,6 o různém procentuálním zastoupením vcházejících složek, charakterizace její struktury a vlastností, a dále experiment, zabývající se uvolňováním vodorozpustného PVA ze směsi PVA/PA6/6,6. Eventuální použití této směsi je v medicíně coby media pro cílenou dopravu a řízené uvolňování léčiv v lidském organismu. Méně náročné, avšak reálnější je využití těchto směsí v obalech a potravinářství. Libovolná aplikace je samozřejmě podmíněna znalostí mechanických, fyzikálních a chemických vlastností směsí.

Charakterizace směsí byla provedena pomocí DSC, tahových zkoušek a mikroskopie optické i elektronové. Měřeními pomocí DSC jsme zjistili, že s rostoucím procentuálním obsahem PVA ve směsích klesá jejich teplota krystalizace a teplota tání. U tahových zkoušek je z výsledků viditelné, že Youngův modul klesá s obsahem PVA ve směsi, kdežto protažení při přetržení roste se zvětšujícím procentuální obsahem PVA ve směsi.

Po uskutečnění experimentu uvolňování PVA ze směsi PVA/PA6/6,6 byla získaná data zpracována a zjistilo se, že eventuální použití polymerní směsi PVA/PA6/6,6 by bylo možné pro směsi PVA60 a PVA50, ze kterých se uvolnilo většinové množství PVA, přičemž matrice, která byla tvořena PA, zůstala neporušená. Tyto směsi mají vyvinutou kontinuální dvoufázovou strukturu. U vzorků s malým obsahem PVA bylo zjištěno, že dochází k velmi pomalému a nedokonalému uvolňování PVA, přičemž celkové uvolnitelné množství PVA ani nezáleží na složení materiálu. Naopak u vzorků s vysokým obsahem PVA ve směsi je uvolňování materiálu ze vzorku do kapalného média velmi rychlé, přičemž se uvolňuje i PA složka, což je z hlediska mnoha perspektivních aplikací nežádoucí a dokonce nebezpečné, například v dávkování léčiv, kdyby se uvolněné částice dostaly do krevního oběhu, mohly by způsobit embolii.

Pro další výzkum těchto směsí s eventuálním využitím jako médium pro cílenou dopravu léčiv bych doporučil vylepšit vlastnosti vzorku PVA50 a PVA60, například přípravy směsí při různých teplotách, a také uvolňování testovat např. v simulovaných tělních tekutinách.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MEISSNER, CSC., Ing. Bohumil; ZILVAR, CSC., Doc. Ing. Václav. Fyzika polymerů : Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1987. Praha : Nakladatelství technické literatury Alfa, 1987. 308 s. 04-634-87.
- [2] STOKLASA K.: Makromolekulární chemie I. Polymerní materiály. [skriptum] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická 2005.
- [3] FORTELNÝ CSC, Ivan. Struktura polymerů a jejich zkoušení, *Vítání prvňáčků* [online]. 2.11.2006, 2011 [cit. 2011-06-02]. [Http://vitani-prvnacku.ic.cz](http://vitani-prvnacku.ic.cz). Dostupné z WWW: <<http://vitani-prvnacku.ic.cz/podkl/>>.
- [4] PAC, 2007, 79, 1801 (Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)) on page 1817
- [5] Polymer blog [online]. 2011-04-20 [cit. 2011-05-26]. [Http://polym.org/polymer-information/polyme](http://polym.org/polymer-information/polyme). Dostupné z WWW: <<http://www.patentstorm.us/patents/5446095/fulltext.html>>.
- [6] VOHLÍDAL, CSC., Doc. RNDr. Jiří. Makromolekulární chemie. 1. vydání. Univerzita Karlova v Praze : Vydavatelství karolinum, 1995. 273 s. ISBN 382-119-95.
- [7] ISAYEV, Avraam I. . Encyclopedia of Polymer Blends : Volume 1: Fundamentals. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2010. 330 s.
- [8] HORÁK , RnDr. Zdeněk; SVOBODOVÁ, Ing. Olga. Polymerní směsi. In ERBENOV, Ing. Michaela. Polymerní směsi[online]., 8.12.2000, 2011 [cit. 2011-06-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.techportal.cz/1/1/polymerni-smesi-cid33948/>>.
- [9] Utracki, L.A., Polymer Alloys and Blends:Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publishers, 1989
- [10] Ducháček V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 077. ISBN 80-7080-617-6
- [11] Kulshreshtha, A.K.; Vasile, C. (2002). Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4.. Smithers Rapra Technology. Online version available at:

- http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2219&VerticalID=0
- [12] SAXENA, S.K. Chemical and Technical Assessment : POLYVINYL ALCOHOL (PVA) Indie, 2004. 3 s. Dostupné z WWW: <<http://www.scribd.com/doc/53853685/CTA-61-PVA>>.
- [13] Mowiol Polyvinyl Alcohol. Sulzbach / Hessen: Clariant GmbH, 1999, 105 s
- [14] Ehow [online]. 10.12.2010, 2011 [cit. 2011-06-02]. [Http://www.ehow.com](http://www.ehow.com). Dostupné z WWW: <http://www.ehow.com/list_7641940_properties-pva.html>.
- [15] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2000. Brno : Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 8085920727.
- [16] BRANDRUP J.; IMMERGUT E. H.; GRULKE E. A. Polymer handbook. 4th ed. New York; [Chichester]: Wiley – Interscience, 2004. 2 v. ISBN 0471479365
- [17] UTRACKI, L.A. Polymer blends handbook. Dordrecht ; London: Kluwer Academic Publishers, 2002. 2 v. (xviii, 1442 p.). ISBN 1402011148
- [18] KLUČÁKOVÁ, Martina. Základy makromolekulární chemie. Brně: VUT v Brně, 2008. s. 14.
- [19] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie II. Polymerní materiály. [skriptum] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [20] MatWeb : MATERIAL PROPERTY DATA [online]. 1996, 2011 [cit. 2011-06-02]. [Http://www.matweb.com](http://www.matweb.com). Dostupné z WWW: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a2e79a3451984d58a8a442c37a226107>>.
- [21] ROTATECH : procesní a těsnící technika [online]. 2005, 2.6.2011 [cit. 2011-06-02]. [Http://www.rotatech.cz](http://www.rotatech.cz). Dostupné z WWW: <<http://www.rotatech.cz/download/Polyamid-6.pdf>>.
- [22] PROKOPOVÁ, Irena. Makromolekulární chemie. 2. v. Praha : Vydavatelství VŠCHT v Praze, 2007. Polyamidy, s. 207. ISBN 978-80-7080-662-3.

- [23] PROKOPOVÁ, CSC, Ing. Olga. Technický portál [online]. 2.2.2001, 2011 [cit. 2011-06-02]. [Http://www.techportal.cz](http://www.techportal.cz). Dostupné z WWW: <<http://www.techportal.cz/1/1/polyamidy-cid33960/>>.
- [24] KULSHRESHTHA, A.K.; VASILE, C. Handbook of polymer blends and composite . 1-4. England : Smithers Rapra Technology, 2002. 1000 s. Dostupné z WWW: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2219>. ISBN 978-1-85957-309-6.
- [25] CUI, Li, et al. The Effect of Poly(vinyl alcohol) Hydrolysis on the. Polymer engineering and science. 2009, 49, 8, s. 1553 -1561. Dostupný také z WWW: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21382/pdf>>.
- [26] NICHOLSON, J.W. The chemistry of polymers. vol. 3. Royal Society of Chemistry (Great Britain) : Royal Society of Chemistry, 2006. 177 s. Dostupné z WWW: <<http://books.google.cz/books?id=FnniJ4MZciQC>>. ISBN 9780854046843.
- [27] VOLLMER, Bruno. Základy makromolekulární chemie. 1. Praha : ČSAV, 1970. 776 s. ISBN 104-21-825.
- [28] Kufner M, Kufner S. Micro-optics and lithography. Brussels: VUBPRESS; 1997.
- [29] Ueberreiter K. The solution process. In: Crank J, Park GS, editors. Diffusion in polymers. New York, NY: Academic Press; 1968. p. 219–57.
- [30] NICHOLSON, John W. The chemistry of polymers. Third Edition. Royal Society of Chemistry (Great Britain) : RSC Publishing, 2006. 177 s. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=FnniJ4MZciQC&printsec=frontcover&source=gb_s_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. ISBN 0-85404-684-4.
- [31] FINCH C. A.: Polyvinylalkohol - Developments, John Wiley &sons, Aylesbury, UK, (1992)
- [32] KOULOURI , E.G.; KALLITSIS, J.K. Miscibility behavior of Poly(vinyl alcohol)/Nylon 6 blends and their reactive blending with Poly(ethylene-co-ethyl acrylate). Polymer. 1998, 39, 11, s. 2373-2379. Dostupný také z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386197005429>>.
- [33] BAŽANT P.: Příprava materiálů obsahujících nanočástice stříbra, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008

- [34] Vydavatelství vscht [online]. 2010, 2011 [cit. 2011-06-03].
Http://vydavatelstvi.vscht.cz. Dostupné z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/botnani.html>.
- [35] 2001/58/EC. Safety data sheet : Mowiflex TC 232. Frankfurt : Kuraray Specialities
Europe GmbH , 2003. 7 s.
- [36] 1907/2006/EC. Safety Data Sheet : UBE Nylon 502. Spain : UBE Engineering
Plastics, S.A., 18.01.2006. 4 s.
- [37] SUVAKANTA , Dash, et al. KINETIC MODELING ON DRUG RELEASE
FROM CONTROLLED DRUG DELIVERY SYSTEMS. *Acta Poloniae Pharmaceutica : Drug Research*. 2010, Vol. 67, No 3., s. pp. 217-223. ISSN 0001-6837.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA	Polyamid
PEEA	Poly(etylen-co-etyl akrylát)
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetát
ΔH_M	Směšovací entalpie
$\Delta_{\text{mix}}G$	Směšovací Gibbsova energie
Φ	Objemový zlomek složky
ΔS_M	směšovací entropie.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Závislost objemového zastoupení složek na struktuře směsi kopolymerů[4].....	14
Obrázek 2 Diagram volné energie míšení pro binární systémy [3]	16
Obrázek 3 příprava polyvinyl acetátu z vinyl acetátu [13].....	19
Obrázek 4 výroba PVA z PVAc [13]	19
Obrázek 5 strukturní vzorec PA 6,6	22
Obrázek 6 Schéma přípravy PA6,6.....	23
Obrázek 7 strukturní vzorec PA6,10	23
Obrázek 8 Strukturní vzorec PA6	24
Obrázek 9 Strukturní vzorec PA12	24
Obrázek 10 Strukturní vzorec PA6	25
Obrázek 11 Schéma přípravy PA11.....	25
Obrázek 12 Schéma rozptylu rozpouštědla a rozpouštění polymeru [30]	28
Obrázek 13 Vzorek PVA100.	38
Obrázek 14 Vzorek PVA100 po 4h	38
Obrázek 15 Vzorek PVA90.	38
Obrázek 16 Vzorek PVA90 po 4h	38
Obrázek 17 Vzorek PVA80.	39
Obrázek 18 Vzorek PVA80 po 4h	39
Obrázek 19 Vzorek PVA70.	39
Obrázek 20 Vzorek PVA70 po 4h	39
Obrázek 21 Vzorek PVA60.	39
Obrázek 22 Vzorek PVA60 po 4h	39
Obrázek 23 Vzorek PVA50	40
Obrázek 24 Vzorek PVA50 po 4h	40
Obrázek 25 Vzorek PVA40	40
Obrázek 26 Vzorek PVA40 po 4h	40
Obrázek 27 Vzorek PVA30	40
Obrázek 28 Vzorek PVA30 po 4h	40
Obrázek 29 Vzorek PVA20	41
Obrázek 30 Vzorek PVA20 po 4h	41
Obrázek 31 Vzorek PVA10	41

Obrázek 32 Vzorek PVA10 po 4h	41
Obrázek 33 Vzorek PVA0	41
Obrázek 34 Vzorek PVA0 po 4h	41
Obrázek 35 PVA50 před rozpouštěním, měřítko je 200 μm	42
Obrázek 36 PVA50 před rozpouštěním, měřítko je 10 μm	42
Obrázek 37 PVA50 po 1 hodině rozpouštění, měřítko je 200 μm	42
Obrázek 38 PVA50 po 1 hodině rozpouštění, měřítko je 10 μm	42
Obrázek 39 PVA50 po 4 hodinách rozpouštění, měřítko je 200 μm	43
Obrázek 40 PVA50 po 4 hodinách rozpouštění, měřítko je 10 μm	43
Obrázek 41 PVA50 po 36 hodinách rozpouštění, měřítko je 200 μm	43
Obrázek 42 PVA50 po 36 hodinách rozpouštění, měřítko je 10 μm	43
Obrázek 43 Snímek povrchu vz. PVA30 po 36 hodinách uvolňování, měřítko 10 μm	55

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vlastností PVA – Moviflex TC 232 uvedené v bezpečnostním listu.....	31
Tabulka 2 Vlastností PA – UBE 5024 uvedené v bezpečnostním listu.	32
Tabulka 3 Navažovaná množství na výrobu směsí při daných poměrech	33
Tabulka 6 Tabulka vypočtených parametrů pomocí rovnice kinetiky prvního řádu.	52
Tabulka 7 Tabulka vypočtených parametrů pomocí weibullova modelu.	53
Tabulka 4 Tabulka termodynamických parametrů získaných z DSC	54
Tabulka 5 Tabulka průměrných hodnot u tahových zkoušek.....	58
Tabulka 8 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 100 %, PA 0%</i>	71
Tabulka 9 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 90 %, PA 10%</i>	72
Tabulka 10 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 80 %, PA 20%</i>	72
Tabulka 11 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 70 %, PA 30%</i>	73
Tabulka 12 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 60 %, PA 40%</i>	73
Tabulka 13 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 50 %, PA 50%</i>	74
Tabulka 14 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 40 %, PA 60%</i>	74
Tabulka 15 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 30 %, PA 70%</i>	75
Tabulka 16 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 20 %, PA 80%</i>	75
Tabulka 17 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 10%, PA 90%</i>	76
Tabulka 18 <i>Hmotnostní tabulka pro směs PVA 0 %, PA 100%</i>	76

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: TABULKY HMOTNOSTÍ

PŘÍLOHA P I: TABULKY HMOTNOSTÍ

Směs: PVA 100 %, PA 0 %

Tabulka 8 *Hmotnostní tabulka pro směs PVA 100 %, PA 0%*

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku [g] m2	Hmotnost nabotnaný stav [g] m3	Hmotnost po uvolňování [g] m4	Úbytek PVA [g] m1-m4	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m3-m1
1	0,1	0,0697	0,0697	0,0889	0,0657	0,0040	5,74	0,0192
2	0,2	0,0699	0,0699	0,1068	0,0645	0,0054	7,73	0,0369
3	0,5	0,0686	0,0686	0,1064	0,0601	0,0085	12,39	0,0378
4	1	0,0707	0,0707	0,1153	0,0448	0,0259	36,63	0,0446
5	2	0,0694	0,0694	0,0933	0,0434	0,0260	37,46	0,0239
6	4	0,0698	0,0698	0,0841	0,0216	0,0482	69,05	0,0143
7	8	0,0702	0,0702	0	0	0,0702	100	0
8	16	0,0689	0,0689	0	0	0,0689	100	0
9	24	0,0699	0,0699	0	0	0,0699	100	0
10	36	0,0694	0,0694	0	0	0,0694	100	0
11	48	0,0704	0,0704	0	0	0,0704	100	0

Směs: PVA 90 %, PA 10 %

Tabulka 9 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 90 %, PA 10%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0717	0,0645	0,0974	0,0693	0,0024	3,72	0,0257
2	0,2	0,0692	0,0623	0,0930	0,0643	0,0049	7,87	0,0238
3	0,5	0,0685	0,0617	0,1049	0,0616	0,0069	11,19	0,0364
4	1	0,0715	0,0644	0,0997	0,0542	0,0173	26,88	0,0282
5	2	0,0721	0,0649	0,0997	0,0455	0,0266	40,99	0,0276
6	4	0,0692	0,0623	0,1071	0,0276	0,0416	66,80	0,0379
7	8	0,0691	0,0622	0,0541	0,0081	0,0610	98,09	0
8	16	0,0681	0,0613	0	0	0,0681	100	0
9	24	0,0694	0,0625	0	0	0,0694	100	0
10	36	0,0698	0,0628	0	0	0,0698	100	0
11	48	0,0689	0,0620	0	0	0,0689	100	0

Směs: PVA 80 %, PA 20 %

Tabulka 10 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 80 %, PA 20%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0668	0,0534	0,0863	0,0634	0,0034	6,36	0,0195
2	0,2	0,0733	0,0586	0,0945	0,0678	0,0055	9,38	0,0212
3	0,5	0,0689	0,0551	0,1038	0,0605	0,0084	15,24	0,0349
4	1	0,0662	0,0530	0,1082	0,0503	0,0159	30,02	0,0420
5	2	0,0730	0,0584	0,0869	0,0471	0,0259	44,35	0,0139
6	4	0,0656	0,0525	0,0688	0,0135	0,0521	99,28	0,0032
7	8	0,0694	0,0555	0,0333	0,0044	0,0650	100	0
8	16	0,0671	0,0537	0	0	0,0671	100	0
9	24	0,0683	0,0546	0	0	0,0683	100	0
10	36	0,0722	0,0578	0	0	0,0722	100	0
11	48	0,0701	0,0561	0	0	0,0701	100	0

Směs: PVA 70 %, PA 30 %Tabulka 11 *Hmotnostní tabulka pro směs PVA 70 %, PA 30%*

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před voliváním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0698	0,0489	0,0894	0,0669	0,0029	5,94	0,0196
2	0,2	0,0674	0,0472	0,0994	0,0635	0,0039	8,27	0,0320
3	0,5	0,0685	0,0480	0,1084	0,0629	0,0056	11,68	0,0399
4	1	0,0696	0,0487	0,1074	0,0538	0,0158	32,43	0,0378
5	2	0,0672	0,0470	0,0974	0,0450	0,0222	47,19	0,0302
6	4	0,0683	0,0478	0,1056	0,0312	0,0371	77,60	0,0373
7	8	0,0693	0,0485	0,1077	0,0198	0,0495	100	0,0384
8	16	0,0670	0,0469	0,0000	0,0000	0,0670	100	0,0000
9	24	0,0705	0,0494	0,0000	0,0000	0,0705	100	0,0000
10	36	0,0691	0,0484	0,0000	0,0000	0,0691	100	0,0000
11	48	0,0663	0,0464	0,0000	0,0000	0,0663	100	0,0000

Směs: PVA 60 %, PA 40 %Tabulka 12 *Hmotnostní tabulka pro směs PVA 60 %, PA 40%*

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0648	0,0389	0,0752	0,0630	0,0018	4,63	0,0104
2	0,2	0,0664	0,0398	0,0800	0,0642	0,0022	5,52	0,0136
3	0,5	0,0664	0,0398	0,0767	0,0634	0,0030	7,53	0,0103
4	1	0,0645	0,0387	0,0755	0,0562	0,0083	21,45	0,0110
5	2	0,0658	0,0395	0,0758	0,0547	0,0111	28,12	0,0100
6	4	0,0673	0,0404	0,0864	0,0507	0,0166	41,11	0,0191
7	8	0,0668	0,0401	0,0918	0,0482	0,0186	46,41	0,0250
8	16	0,0653	0,0392	0,0844	0,0380	0,0273	69,68	0,0191
9	24	0,0735	0,0441	0,0857	0,0377	0,0358	81,18	0,0122
10	36	0,0644	0,0386	0,0750	0,0306	0,0338	87,47	0,0106
11	48	0,0654	0,0392	0,0697	0,0264	0,0390	99,39	0,0043

Směs: PVA 50 %, PA 50 %

Tabulka 13 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 50 %, PA 50%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m2	Hmotnost po uvolňování [g] m3	Úbytek PVA [g] ml-m3	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m2-m1
1	0,1	0,0643	0,0322	0,0702	0,0639	0,0004	1,24	0,0059
2	0,2	0,0602	0,0301	0,0696	0,0575	0,0027	8,97	0,0094
3	0,5	0,0620	0,0310	0,0748	0,0585	0,0035	11,29	0,0128
4	1	0,0633	0,0317	0,0716	0,0572	0,0061	19,27	0,0083
5	2	0,0646	0,0323	0,0700	0,0581	0,0065	20,12	0,0054
6	4	0,0639	0,0320	0,0749	0,0541	0,0098	30,67	0,0110
7	8	0,0636	0,0318	0,0812	0,0495	0,0141	44,34	0,0176
8	16	0,0610	0,0305	0,0767	0,0403	0,0207	67,87	0,0157
9	24	0,0624	0,0312	0,0767	0,0400	0,0224	71,79	0,0143
10	36	0,0638	0,0319	0,0689	0,0372	0,0266	83,39	0,0051
11	48	0,0614	0,0307	0,0632	0,0345	0,0269	87,62	0,0018

Směs: PVA 40 %, PA 60 %

Tabulka 14 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 40 %, PA 60%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m2	Hmotnost po uvolňování [g] m3	Úbytek PVA [g] ml-m3	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m2-m1
1	0,1	0,0631	0,0252	0,0701	0,0628	0,0003	1,19	0,0070
2	0,2	0,0636	0,0254	0,0674	0,0631	0,0005	1,97	0,0038
3	0,5	0,0624	0,0250	0,0677	0,0619	0,0005	2,00	0,0053
4	1	0,0632	0,0253	0,0688	0,0620	0,0012	4,75	0,0056
5	2	0,0627	0,0251	0,0691	0,0612	0,0015	5,98	0,0064
6	4	0,0628	0,0251	0,0729	0,0610	0,0018	7,17	0,0101
7	8	0,0628	0,0251	0,0780	0,0607	0,0021	8,36	0,0152
8	16	0,0630	0,0252	0,0809	0,0596	0,0034	13,49	0,0179
9	24	0,0627	0,0251	0,0804	0,0586	0,0041	16,35	0,0177
10	36	0,0629	0,0252	0,0787	0,0585	0,0044	17,49	0,0158
11	48	0,0625	0,0250	0,0777	0,0576	0,0049	19,60	0,0152

Směs: PVA 30 %, PA 70 %

Tabulka 15 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 30 %, PA 70%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0643	0,0193	0,0764	0,0642	0,0001	0,52	0,0121
2	0,2	0,0631	0,0189	0,0657	0,0629	0,0002	1,06	0,0026
3	0,5	0,0620	0,0186	0,0653	0,0617	0,0003	1,61	0,0033
4	1	0,0620	0,0186	0,0663	0,0617	0,0003	1,61	0,0043
5	2	0,0622	0,0187	0,0672	0,0617	0,0005	2,68	0,0050
6	4	0,0623	0,0187	0,0691	0,0610	0,0013	6,96	0,0068
7	8	0,0625	0,0188	0,0762	0,0614	0,0011	5,87	0,0137
8	16	0,0625	0,0188	0,0760	0,0610	0,0015	8,00	0,0135
9	24	0,0629	0,0189	0,0779	0,0600	0,0029	15,37	0,0150
10	36	0,0633	0,0190	0,0767	0,0599	0,0034	17,90	0,0134
11	48	0,0623	0,0187	0,0754	0,0591	0,0032	17,12	0,0131

Směs: PVA 20 %, PA 80 %

Tabulka 16 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 20 %, PA 80%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0644	0,0129	0,0774	0,0643	0,0001	0,78	0,0130
2	0,2	0,0625	0,0125	0,0652	0,0623	0,0002	1,60	0,0027
3	0,5	0,0657	0,0131	0,0678	0,0652	0,0005	3,81	0,0021
4	1	0,0617	0,0123	0,0639	0,0612	0,0005	4,05	0,0022
5	2	0,0627	0,0125	0,0655	0,0622	0,0005	3,99	0,0028
6	4	0,0613	0,0123	0,0674	0,0607	0,0006	4,89	0,0061
7	8	0,0630	0,0126	0,0722	0,0626	0,0004	3,17	0,0092
8	16	0,0635	0,0127	0,0716	0,0629	0,0006	4,72	0,0081
9	24	0,0630	0,0126	0,0750	0,0615	0,0015	11,90	0,0120
10	36	0,0638	0,0128	0,0751	0,0621	0,0017	13,32	0,0113
11	48	0,0631	0,0126	0,0740	0,0613	0,0018	14,26	0,0109

Směs: PVA 10 %, PA 90 %

Tabulka 17 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 10%, PA 90%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0616	0,0062	0,0734	0,0616	0,0000	0,00	0,0118
2	0,2	0,0629	0,0063	0,0643	0,0627	0,0002	3,18	0,0014
3	0,5	0,0605	0,0061	0,0617	0,0603	0,0002	3,31	0,0012
4	1	0,0605	0,0061	0,0619	0,0601	0,0004	6,61	0,0014
5	2	0,0612	0,0061	0,0634	0,0610	0,0002	3,27	0,0022
6	4	0,0610	0,0061	0,0650	0,0608	0,0002	3,28	0,0040
7	8	0,0607	0,0061	0,0674	0,0603	0,0004	6,59	0,0067
8	16	0,0617	0,0062	0,0676	0,0610	0,0007	11,35	0,0059
9	24	0,0601	0,0060	0,0767	0,0593	0,0008	13,31	0,0166
10	36	0,0608	0,0061	0,0706	0,0596	0,0012	19,74	0,0098
11	48	0,0601	0,0060	0,0698	0,0591	0,0010	16,64	0,0097

Směs: PVA 0 %, PA 100 %

Tabulka 18 Hmotnostní tabulka pro směs PVA 0 %, PA 100%

vzorek č.	Doba uvolňování [hod]	Hmotnost před uvolňováním [g] ml	obsah PVA ve vzorku	Hmotnost nabotnaný stav [g] m ²	Hmotnost po uvolňování [g] m ³	Úbytek PVA [g] ml-m ³	úbytek PVA [%]	příbytek nabotnaný stav [g] m ² -ml
1	0,1	0,0621	0	0,0679	0,0621	0,0000	0,00	0,0058
2	0,2	0,0621	0	0,0635	0,0621	0,0000	0,00	0,0014
3	0,5	0,0617	0	0,0630	0,0615	0,0002	0,32	0,0013
4	1	0,0621	0	0,0631	0,0621	0,0001	1,42	0,0010
5	2	0,0601	0	0,0615	0,0598	0,0003	0,50	0,0014
6	4	0,0627	0	0,0644	0,0624	0,0003	0,48	0,0017
7	8	0,0615	0	0,0669	0,0615	0,0000	0,00	0,0054
8	16	0,0612	0	0,0659	0,0612	0,0000	0,00	0,0047
9	24	0,0616	0	0,0671	0,0619	-0,0003	-0,49	0,0055
10	36	0,0625	0	0,0686	0,0623	0,0002	0,32	0,0061
11	48	0,0610	0	0,0676	0,0610	0,0000	0,00	0,0066