

Srovnání vlivu kaolínu a uhličitanu vápenatého v měkčených PVC směsích

Bc. Vít Černý

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Vít ČERNÝ

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Technologie a management

**Téma práce: Srovnání vlivu kaolínu a uhličitanu vápenatého
v měkčených PVC směsích**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na použití uhličitanu vápenatého a kaolínu ve směsích PVC, zejména jejich vliv na mechanické a tepelné vlastnosti.**
- 2. Připravte PVC kompozity s různou koncentrací kaolínu a uhličitanu vápenatého a stanovte jejich finální vlastnosti.**
- 3. Diskutujte vliv vybraných plniv na finální vlastnosti PVC směsi, zejména tepelnou degradaci.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Wypych, G. Handbook of Fillers. Toronto, New York:ChemTec Publishing, c1999. ISBN 1884207693.
2. Wypych, G. PVC degradation & stabilization. Toronto, New York:ChemTec Publishing, c2008. ISBN 9781895198393 .
3. Heiberger, Ch. A. Encyclopedia of PVC. Volume 2, Compound design and additive. 2nd ed., rev. and expanded. New York:Marcel Dekker, c1992. ISBN 0824778227.
4. Nass, L. I. Encyclopedia of PVC. Volume 3, Compounding processe, production design and specification. 2nd ed., rev. and expanded.. New York:Marcel Dekker, c1992. ISBN 0824778227.
5. Dostupné elektronické databáze z Ústřední knihovny UTB ve Zlíně.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Lucie Kovářová, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2009

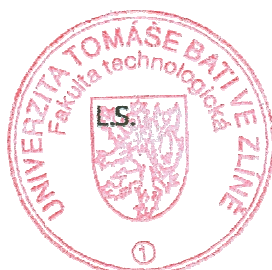
Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

ABSTRAKT

Polymerní matricí testovaných kompozitů byla měkčená směs polyvinylchloridu. Plnivem byly tři druhy kaolinů (Filemon W05, Filemon P05 a OT76M) a jeden druh uhličitanu vápenatého (jemně mletý vápenec). Jednotlivé kompozity byly připraveny s koncentracemi plniva: 5 hm. %, 10 hm. %, 15 hm. % a 20 hm. % pro každý druh plniva. Homogenizace kompozitu proběhla válcováním. Byla provedena: zkouška tvrdosti, tahová zkouška a pH vodného výluhu. Rychlost tepelné degradace byla měřena podle množství uvolňujícího se chlorovodíku metodami: Congo Red, pH a potenciometrie.

Klíčová slova:

Polyvinylchlorid, kalcinovaný kaolin, uhličitan vápenatý, potenciometrie, pH, kongo červeně.

ABSTRACT

The suspension type of PVC mixture was used as a polymer matrix. Three types of kaolin, namely Filemon W05, Filemon P05 a OT76M, and one type of calcium carbonate, more precisely pulverized limestone, were tested as fillers. Composites with 5, 10, 15 and 20 wt. % of each filler were prepared using laboratory roll mill. The final properties of composites were analysed by: hardness, tensile and pH of aqueous extract test. Moreover, the rate of the thermal degradation of composites were determined by evolving hydrogen chloride utilizing three methods, specifically Congo Red, pH and Potentiometry.

Keywords:

Polyvinylchloride, Calcinated Kaolin, Calcium Carbonate, Potentiometry, pH, Congo Red.

Rád bych poděkoval své rodině a zejména své manželce za její pochopení a podporu při psaní této diplomové práce i v průběhu celého studia.

Děkuji také vedoucí diplomové práce Ing. Lucii Kovářové Ph.D. za pečlivé vedení a Ing. Jitce Zýkové za pomoc v laboratoři, oběma za odborné rady a vstřícnost při psaní této diplomové práce.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	11
2 POLYVINYLCHLORID (PVC)	12
2.1 HISTORIE	12
2.2 STRUKTURA PVC	12
2.3 VLASTNOSTI PVC	13
2.4 VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ PVC	13
2.5 TEPELNÁ DEGRADACE PVC.....	14
2.5.1 Důvody tepelné nestability PVC	14
2.5.2 Důsledky tepelné degradace	15
3 PLNIVA	16
3.1 ROZDĚLENÍ PLNIV	17
3.1.1 Podle velikosti	17
3.1.2 Podle tvaru	17
3.1.3 Podle chemického složení	18
3.2 KAOLIN	18
3.2.1 Struktura kaolinu	19
3.2.2 Kalcinovaný kaolin.....	20
3.2.3 Vlastnosti kaolinu.....	20
3.2.4 Použití kaolinu	20
3.3 UHLIČITAN VÁPENATÝ (CaCO_3).....	21
3.3.1 Struktura CaCO_3	21
3.3.2 Vlastnosti CaCO_3	21
3.3.3 Použití CaCO_3	22
4 PVC KOMPOZITY OBECNĚ	23
4.1 DEFINICE KOMPOZITU	23
4.2 PVC KOMPOZITY S MINERÁLNÍMI PLNIVY	23
4.3 PVC KOMPOZITY S ORGANICKÝMI PLNIVY	25
5 KOMPOZITY mPVC – KAOLIN	26
5.1 VLASTNOSTI	26
5.1.1 Tepelná stabilita	26
5.1.2 Mechanické vlastnosti	26
5.2 POUŽITÍ	27
6 KOMPOZITY mPVC – CaCO_3	28
6.1 VLASTNOSTI	28
6.1.1 Tepelná stabilita	28
6.1.2 Mechanické vlastnosti	29

6.2	VÝROBA	29
6.3	POUŽITÍ	30
II	PRAKTICKÁ ČÁST	31
7	VÝCHOZÍ MATERIÁLY	32
7.1	PVC SMĚS	32
7.1.1	PVC Neralit 652	32
7.1.2	Lankromark LZB 968	33
7.1.3	DOP	33
7.1.4	Drapex 39	34
7.2	KAOLINY	34
7.2.1	Filemon P05	34
7.2.2	Filemon W05	34
7.2.3	OT76M	35
7.3	UHLIČITAN VÁPENATÝ	35
7.4	PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ	35
8	METODY MĚŘENÍ	38
8.1	MĚŘENÍ TVRDOSTI	38
8.1.1	Podstata zkoušky	38
8.1.2	Příprava zkušebních těles	38
8.1.3	Měření	39
8.1.4	Výsledky	39
8.1.5	Závěr	42
8.2	TAHOVÁ ZKOUŠKA	42
8.2.1	Příprava zkušebních těles	42
8.2.2	Měření	43
8.2.3	Výsledky	45
8.2.4	Vyhodnocení	63
8.2.5	Závěr	65
8.3	MĚŘENÍ TEPELNÉ STABILITY METODOU CONGO RED – KONGOČERVENĚ	66
8.3.1	Příprava vzorků a aparatura	66
8.3.2	Postup měření	67
8.3.3	Výsledky	67
8.3.4	Závěr	69
8.4	MĚŘENÍ TEPELNÉ STABILITY PH METODOU	69
8.4.1	Příprava vzorků a aparatura	69
8.4.2	Postup měření	70
8.4.3	Výsledky	71
8.4.4	Vyhodnocení	72
8.4.5	Závěr	74
8.5	MĚŘENÍ TEPELNÉ STABILITY METODOU POTENCIOMETRIE	75
8.5.1	Příprava vzorků a aparatura	75
8.5.2	Postup měření	76
8.5.3	Výsledky	76
8.5.4	Závěr	82

8.6	MĚŘENÍ PH VODNÉHO VÝLUHU	83
8.6.1	Příprava vzorků a aparatura.....	83
8.6.2	Postup měření.....	83
8.6.3	Výsledky.....	84
8.6.4	Závěr.....	85
9	VYHODNOCENÍ TEPELNÉ STABILITY.....	87
10	VLIV JEDNOTLIVÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI KOMPOZITU.....	90
10.1	KAOLIN FILEMON W05.....	90
10.2	KAOLIN OT76M.....	91
10.3	KAOLIN FILEMON P05	92
10.4	UHLIČITAN VÁPENATÝ.....	93
	ZÁVĚR	96
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	98
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	102
	SEZNAM OBRÁZKŮ	104
	SEZNAM TABULEK.....	105
	SEZNAM GRAFŮ	107
	SEZNAM VZORCŮ	109

ÚVOD

V současnosti existuje velmi široká skupina materiálů, ze kterých si mohou vývojáři a technologové vybírat. Zřejmě nejdynamičtěji se rozvíjející skupinou nových materiálů jsou polymery a kompozity na jejich bázi. Tyto materiály jsou totiž schopny nabídnout mnoho výhod a správnou volbou polymeru, plniva a jejich poměru je možno získat materiál jehož vlastnosti přesně odpovídají požadavkům na výrobek.

Polyvinylchlorid, jehož průmyslová výroba byla zahájena již v roce 1935 je v současnosti jedním z nejpoužívanějších polymerních materiálů. Jeho obliba spočívá zejména ve velké variabilitě tohoto polymeru, směsi PVC lze totiž vhodnou recepturou ovlivnit tak, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností. To znamená, že si můžeme „naprogramovat“ vlastnosti materiálu pro konkrétní aplikaci. Nevýhodou tohoto polymeru je jeho tepelná degradace provázená uvolňováním chlorovodíku.

Kaolin je plnivo, které bylo k PVC směsi přimícháváno. Je v kombinaci s PVC hojně používáno zejména kvůli zlepšení elektrických vlastností v kabelářském průmyslu. Při přípravě kompozitů v této diplomové práci byly použity dva druhy kalcinovaného (žíhaného) a jeden druh nekalcinovaného kaolinu.

Druhým použitým plnivem je uhličitan vápenatý, který je nejen nejrozšířenějším plnivem pro polymerní materiály vůbec, ale i nejčastěji používaným plnivem pro PVC kompozity. Toto plnivo snižuje cenu, zlepšuje tepelnou stabilitu, rázovou houževnatost atd. Pro technologii výroby je pozitivní to že uhličitan vápenatý zvyšuje tuhost taveniny, což je výhodou např. při vytlačování profilů.

Vytvořené kompozity byly podrobeny celé řadě zkoušek normovaných přímo pro PVC materiály. Zkoumaly se mechanické vlastnosti a tepelná stabilita. Tepelná stabilita byla vyhodnocena pomocí tří nezávislých metod.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

- 1) Vypracujte literární rešerši zaměřenou na použití uhličitanu vápenatého a kaolínu ve směsích PVC, zejména jejich vliv na mechanické a tepelné vlastnosti.
- 2) Připravte PVC kompozity s různou koncentrací kaolínu a uhličitanu vápenatého a stanovte jejich finální vlastnosti.
- 3) Diskutujte vliv vybraných plniv na finální vlastnosti PVC směsi, zejména tepelnou degradaci.

2 POLYVINYLCHLORID (PVC)

Je termoplastický amorfní polymer, který díky svým skvělým mechanickým vlastnostem, špatné hořlavosti a dobré zpracovatelnosti našel široké uplatnění v mnoha průmyslových oblastech [1].

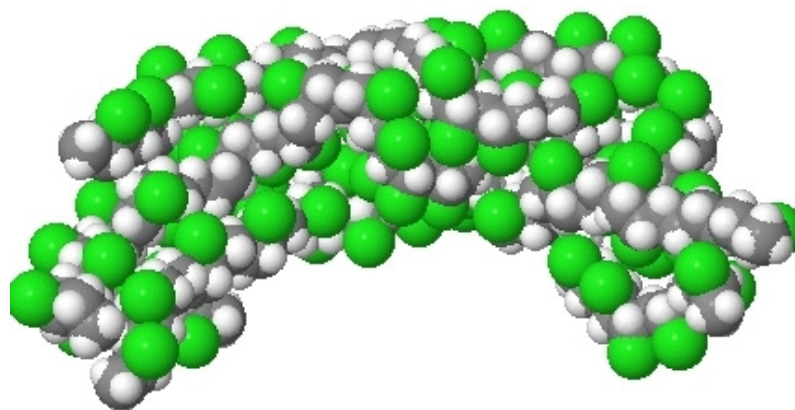
2.1 Historie

Vinylchlorid – monomer, ze kterého se vyrábí PVC poprvé vyrobil francouzský student chemie Henri Viktor Regnault a jeho učitel Justus von Liebig v roce 1835. Patent na „Polymeraci Vinylchloridu“ a jeho použití si podal v roce 1913 německý chemik Fritz Klatte. Průmyslová výroba PVC začala v roce 1935 ve společnosti IG Farben [2].

2.2 Struktura PVC

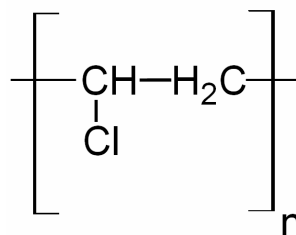
PVC je nejvýznamnějším představitelem skupiny vinylových polymerů. Jeho amorfní struktura s malým podílem krystalické fáze je mírně větvená [3], [4].

Na Obr. 1 je vidět 3D struktura PVC, kde šedě jsou znázorněny atomy uhlíku, bíle atomy vodíku a zeleně atomy chloru.



Obr. 1 3D struktura PVC [5].

Strukturní vzorec PVC je znázorněn na Obr. 2. Přítomnost chloru v molekulárním řetězci PVC umožňuje jeho mísitelnost s řadou dalších látek a také přispívá ke snížení hořlavosti [6].



Obr. 2 Struktura PVC [3].

2.3 Vlastnosti PVC

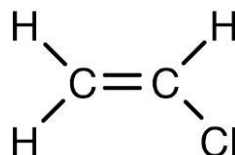
Důležitou výhodou PVC je fakt, že směsi PVC lze vhodnou recepturou ovlivnit tak, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností. To znamená, že si můžeme „naprogramovat“ vlastnosti materiálu pro konkrétní aplikaci. PVC má tedy široké spektrum vlastností a použití. Pro určení vlastností je nutné vědět, zda jde o tvrdé či měkčené PVC směsi a o vlastnostech měkčeného PVC rozhoduje množství změkčovadla. Charakteristické vlastnosti si ale PVC směs zachovává jen do teploty skelného přechodu [3].

2.4 Výroba a zpracování PVC

Průmyslově se PVC vyrábí suspenzní (největší část produkce), emulzní a také blokovou polymerací. Protože je nerozpustný ve svém monomeru, je výsledkem jeho výroby jakýmkoliv způsobem více či méně porézní prášek [1].

Polymerace je radikálová, kde se jako iniciátory používají redukčně – oxidační systémy nebo organické peroxidy.

Vinylchlorid (viz Obr. 3), je monomerem (základní stavební jednotkou) PVC. Při radikálové polymeraci jsou molekuly vinylchloridu spojovány do řetězců molekul PVC [6].



Obr. 3 Struktura vinylchloridu [4].

Při zpracování **tvrdé PVC směsi** probíhá vždy v prvním kroku plastifikace = odstranění primárních struktur ohřevem a působením mechanických napětí - smykem.

Při zpracování **měkčené PVC směsi** (mPVC) probíhá vždy v prvním kroku želatinace = přechod sol – gel (s likvidací primárních struktur).

Dále se PVC může zpracovávat téměř všemi základními postupy: válcování, lisování, vytlačování, vstřikování, vyfukování, vakuové tvarování, odlévání, máčení atd..

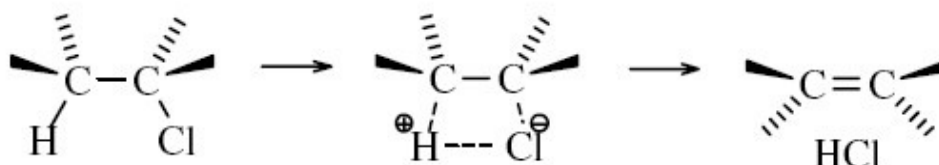
Všechny polymery včetně PVC vyžadují použití aditiv [3].

2.5 Tepelná degradace PVC

2.5.1 Důvody tepelné nestability PVC

Tepelná degradace PVC je soubor fyzikálních a chemických procesů, jejichž popsání je složité. Problémem je také určení souvislostí mezi jednotlivými ději.

- a) **Terciální (labilní) chlor** je považovaný za nejčastější příčinu dehydrochlorace PVC – viz Obr. 4 kdy dochází k odštěpení nízkomolekulárního produktu, konkrétně chlorovodíku (HCl) a vzniku dvojné vazby mezi atomy uhlíku.



Obr. 4 Princip odštěpení HCl [4].

- b) **Nenasycenost** sama o sobě nezvyšuje rychlost dehydrochlorace, ale může sloužit jako její aktivní iniciační centrum. Pokud se nenasycená vazba nachází na konci řetězce, na tepelnou stabilitu PVC nemá žádný vliv.
- c) **Skupiny obsahující kyslík** vznikají působením kyslíku na nenasycenou část řetězce, která vzniká důsledkem odštěpení HCl, viz bod a). Vzniklé chloroallylové skupiny se mohou rychle oxidovat na karbonyl - chloroallylové skupiny, které jsou odpovědné za iniciaci dehydrochloračního procesu (viz Obr. 5).



Obr. 5 Oxidace chloroallylových skupin do karbonyl - chloroallylových skupin [4].

Pokud může vazba C=C oslabit vazbu C-Cl v β pozici, tak může být ten samý efekt očekáván, pokud je dvojná vazba mezi uhlíkovým atomem a kyslíkem v blízkosti vazby C-Cl. Je známo, že karbonylová skupina vytvořená v průběhu fotodegradace zvětšuje později rychlost termodegradace.

Mnoho současných studií tento vliv skupin obsahujících kyslík neuvádí, protože neexistuje žádný důkaz o existenci měřitelného množství těchto skupin v PVC směsích.

- d) Struktura hlava – hlava:** podle některých studií PVC s uspořádáním monomerních jednotek hlava – hlava podléhá tepelné degradaci již při nižších teplotách. Nevýhodou PVC s uspořádáním hlava – pata je zase vyšší rychlost dehydrochlorace. Tyto rozdíly v chování nejsou nijak výrazné [4].

Termodegradace PVC je způsobena zejména působením atomů chloru a nenasycených vazeb (vznikají přenosem monomeru, končením disproportionací a při tepelném zpracování již od teploty 100 °C) [7].

2.5.2 Důsledky tepelné degradace

Důsledkem termodegradace jsou zejména následující změny v PVC:

- vyprchávání HCl,
- ztráta hmotnosti,
- změna optických vlastností (zežloutnutí),
- nárůst molekulové hmotnosti v důsledku síťovacích reakcí.

Tepelná degradace PVC nastává ve dvou krocích. V prvním kroku dochází k odpaření změkčovadla – molekuly změkčovadla pronikají k povrchu, z něhož se rychle odpařují. Začátek této hromadné difuze, která je příčinou rapidního zhoršení vlastností PVC je okolo 140 °C. Druhým stupněm degradace je změna barvy PVC směsi a začátek odpařování HCl.

3 PLNIVA

Plniva jsou přísady ovlivňující vlastnosti směsi i výrobku. Správně zvolenými plnivými lze vylepšit mechanické vlastnosti výrobku (např. pevnost, odolnost vůči otěru, houževnatost), jeho tepelnou stabilitu, odolnost proti ohni, korozi, stárnutí, ovlivnit jeho vzhled a snížit jeho cenu. Jde většinou o tuhé látky používané ve formě prášku, tuhých vláken nebo granulí. Plní se jimi kaučuky, termoplasty i reaktoplasty [8].

Plniva se v polymerních kompozitech používají zejména z těchto důvodů:

- redukce ceny,
- zlepšení mechanických vlastností:
 - tvrdost,
 - tuhost,
 - odolnost proti vzniku trhlin,
 - otěruvzdornost,
- zlepšení zpracovatelnosti,
- regulace elektrických vlastností (např. antistatičnost),
- regulace hustoty,
- zlepšení optických vlastností (např. průhlednost),
- regulace tepelné vodivosti,
- regulace magnetických vlastností,
- odolnost vůči hoření,
- regulace tepelné roztažnosti.

Je jasné, že jeden druh plniva nemůže splňovat všechny tyto požadavky. Každý typ plniva upravuje určité vlastnosti, zatímco jiné ne. Význam a použití efektu plniva není pouze funkcí plniva v kompozitu, ale je silně ovlivněn také velikostí, tvarem částice a povrchovou chemií [9].

3.1 Rozdělení plniv

Plniva můžeme rozlišovat podle mnoha kritérií, v následující části jsou zmíněna častější kritéria pro jejich členění.

3.1.1 Podle velikosti

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů:






Makrokompozity obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm a jsou používány především ve stavebnictví (železobeton, tj. beton zpevněný ocelovými lany nebo pruty, polymerbetony obsahující drcené kamenivo a pryskyřici).

Mikrokompozity mají v průmyslu největší význam, největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí 10^0 až 10^2 μm . Oproti kovům a jejich slitinám je hustota mikrokompozitních materiálů menší a mají tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě.

Nanokompozity jsou kompozitní materiály s polymerní matricí, u nichž je rozměr výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) v jednotkách nm.

3.1.2 Podle tvaru

Velmi důležitým faktorem v používání plniv u polymerů je jejich tvar (morfologie), který ovlivňuje technologii výroby i vlastnosti kompozitu. Typické tvary částicových plniv jsou patrné z Obr. 6 [10].

					
Tvar	Koule	Krychle	Kvádr	Destička	Vlákno
Poměr stran	1	1	2-4	5-150	10-200
Plnivo	Skleněná mikrokulička	Kalcit Živec	Barit Křemen	Kaolin Talek Slída	Skelné vlákno

Obr. 6 Tvary plniv [11].

3.1.3 Podle chemického složení

Minerální (anorganická) – existuje jich velké množství, plniva nejvíce používána při zpracování PVC:

- částicová: uhličitan vápenatý, kaolíny, talek, slída, kovy, křemičitany, písek,
- vláknová: skelná vlákna, hliníková vlákna.

Organická – nejvíce se při výrobě PVC kompozitů používají:

- částicová: dřevní moučka,
- vláknová: uhlíková vlákna, celulózová vlákna, konopná vlákna [11], [12].

3.2 Kaolin

Kaolin (někdy se uvádí kaolín) je bílá nebo světle zbarvená hornina (viz Obr. 7), obsahující podstatné množství jílových minerálů ze skupiny kaolinitu. Obsahuje vždy křemen, dále může obsahovat ostatní jílové minerály, slídy, živce a další podle povahy mateřské horniny. Kaolin vznikl nejčastěji zvětráním nebo hydrotermálními pochody z různých hornin bohatých živcem [13].

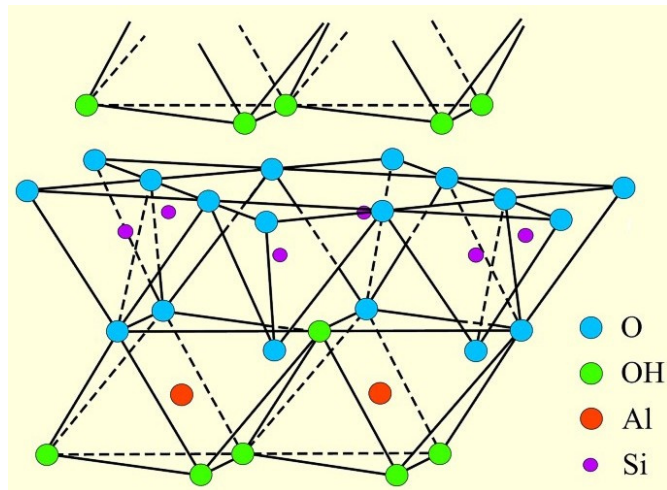


Obr. 7 Přírodní kaolin [14].

První začali kaolín používat Číňané a proto také výraz kaolin pochází z čínštiny: (Gāolǐng tǔ; Kao-ling tchu) znamená „hlína z Vysokého kopce“ vychází ze jména bohatého naleziště Kao-ling („Vysoký kopec“) u města Ťing-te v čínské provincii Ťiang-si [15].

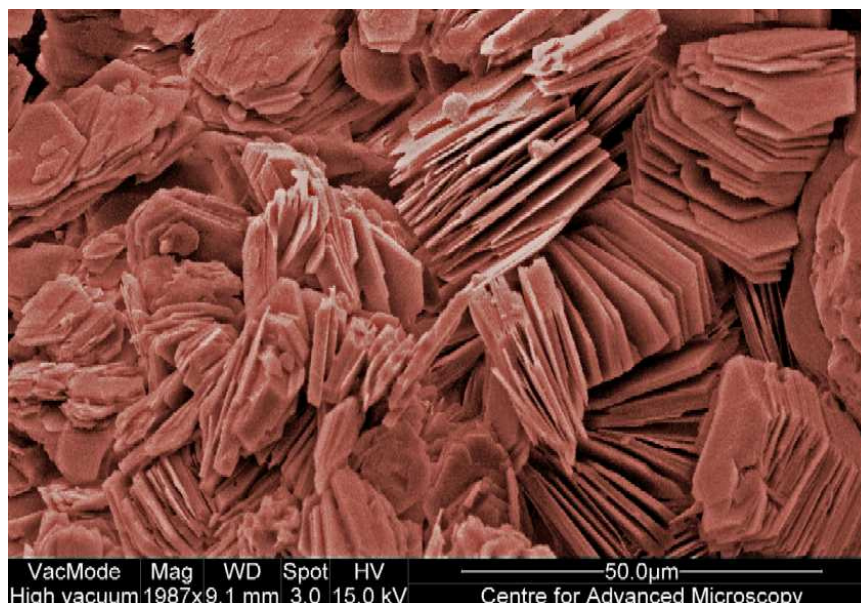
3.2.1 Struktura kaolinu

Kaolin je horninou obsahující kaolinit. Chemické složení kaolinu se podle jeho čistoty blíží teoretickému složení kaolinitu (viz Obr. 8). Teoretické chemické složení kaolinitu je $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.



Obr. 8 Struktura kaolinitu [16].

Na Obr. 9 můžeme vidět, že kaolinit je tvořen destičkovitými částicemi (v délce obvykle do 1 μm a tloušťce do 0,1 μm) srovnanými ve shlucích, resp. blocích (paketech), které pevněji nebo volněji drží pohromadě. Částice kaolinitu na sebe pevně vážou vodu, což je společně s jejich základním tvarem příčinou plastického chování ve styku s vodou [14].



Obr. 9 Kaolinit [17].

3.2.2 Kalcinovaný kaolin

Kalcinace (žíhání, pálení) kaolinu probíhá při $700 \div 1.000$ °C za účelem částečného odstranění vody a povrchových OH skupin, projevující se poklesem hydrofilnosti plniva. V průběhu kalcinace dochází ke snížení tvarového faktoru, zvětšení průměrné velikosti částic (která se následně znovu sníží mletím) a zvýšení bělosti a opacity (schopnost pohlcovat záření - veličina charakterizující průhlednost) kaolinu [18].

3.2.3 Vlastnosti kaolinu

Kaolin je relativně levné, mírně ztužující plnivo. Jeho charakteristickou vlastností je žáruvzdornost a plasticita. Ve vulkanizátech kaolin zvyšuje modul a pevnost. Kaolin má poměrně složitou povrchovou chemii, kterou lze využít při různých fyzikálních nebo chemických modifikacích vedoucích ke zlepšení vlastností jím plněných směsí.

Z chemického hlediska je kaolin odolný vůči kyselinám i zásadám.

Fyzikální vlastnosti:

- hustota: $2,58 \div 2,62$ g/cm³, kalcinovaný kaolin $2,5 \div 2,63$ g/cm³,
- Mohsova tvrdost: 2, kalcinovaný kaolin $4 \div 8$,
- tvar částic: destičky,
- velikost částic: $0,2 \div 0,7$ μm.

Vlastnosti kaolinu velmi záleží na konkrétním druhu kaolínu a jeho technologickém zpracování [12], [18].

3.2.4 Použití kaolinu

Používá se pro různé účely a podle toho jsou na surovinu kladeny různé nároky. Nejčastěji se kaolin používá v následujících odvětvích: kosmetika, farmacie, gumárenský průmysl, papírnický průmysl, zemědělství.

V polymerních aplikacích se nejčastěji používá ve spojení s gumárenskými směsmi, celulórou, polyuretany, polyetylenem, polypropylenem, polyamidy a PVC [12].

3.3 Uhličitan vápenatý (CaCO_3)

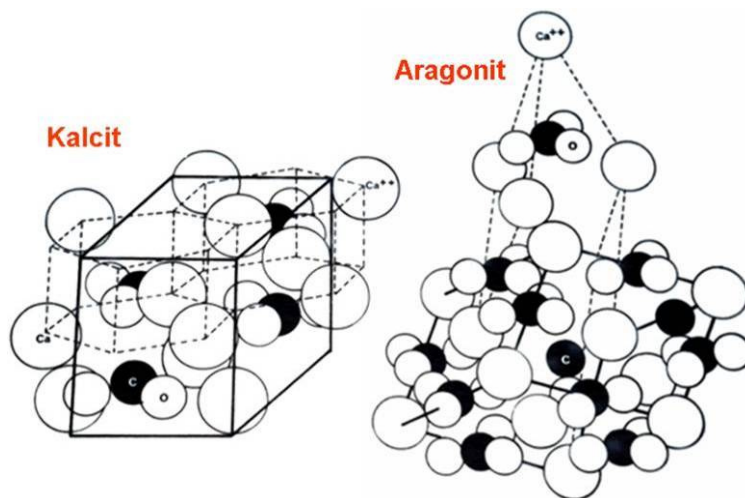
CaCO_3 (křída) je v současnosti nejvíce používaným plnivem (viz Obr. 10). Používá se zejména jako mletý nebo srážený. CaCO_3 je obsažen v hornině zvané vápenec. Vápence obsahují všechny sedimentární geologické formace na světě [12], [19].



Obr. 10 Přírodní CaCO_3 [20].

3.3.1 Struktura CaCO_3

Krystalických struktur CaCO_3 je více druhů, v oblasti plniv se nejčastěji využívají dva základní minerály: kalcit a aragonit (oba viz Obr. 11, aragonit dále ještě na Obr. 12).



Obr. 11 Struktura kalcitu a aragonitu [21].

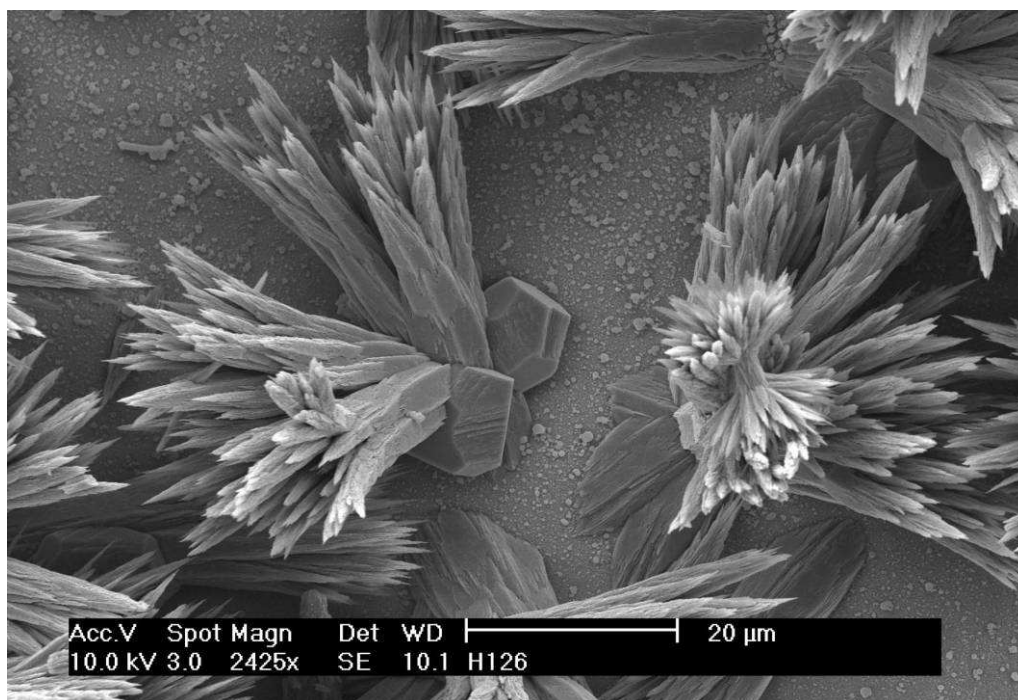
3.3.2 Vlastnosti CaCO_3

CaCO_3 je neaktivní plnivo sloužící zejména ke zlevnění (CaCO_3 je nejlevnější světlé plnivo), zvýšení tvrdosti polymerního kompozitu a ke zvýšení tuhosti taveniny [18].

CaCO_3 reaguje s kyselinami.

Fyzikální vlastnosti:

- hustota: $2,7 \div 2,9 \text{ g/cm}^3$,
- Mohsova tvrdost: $3 \div 4$,
- Youngův modul: 35.000 MPa,
- tvar částic: nepravidelný,
- velikost částic: $0,2 \div 30 \text{ } \mu\text{m}$, srážený CaCO_3 : $0,02 \div 0,4 \text{ } \mu\text{m}$.



Obr. 12 Aragonit [22].

3.3.3 Použití CaCO_3

CaCO_3 se používá jako plnivo zejména v následujících odvětvích a jeho použití záleží na tom o jaký CaCO_3 jde:

Mletý CaCO_3 : papírenský průmysl (mimo jiné např. cigaretový papír), výroba barev, polakování a mnoho dalších aplikací.

Srážený CaCO_3 : barvy, papír, plasty, gumárenský průmysl, farmacie, potravinářství, vinařství, výroba svařovacích elektrod.

V polymerních aplikacích se CaCO_3 nejčastěji používá ve spojení s PVC, gumárenskými směsmi, polyetylenem, polypropylenem, polyamidy, polystyrenem, silikony [12].

4 PVC KOMPOZITY OBECNĚ

4.1 Definice kompozitu

Polymerní kompozit můžeme definovat mnoha způsoby, ale většina autorů definuje polymerní kompozit jako materiál skládající se z více komponent různých fyzikálních vlastností. Tato definice je výstižná, ale není dostatečně vymežující. Následující text spojuje více informací o polymerním kompozitu, získaných z několika nezávislých zdrojů.

Polymerní kompozit je materiál, který specifickým způsobem kombinuje dvě nebo více komponent s výrazně odlišnými fyzikálními vlastnostmi. Kompozity jsou tvořeny jednou nebo více nespojitými fázemi, které jsou vnořeny ve fázi spojitě. Nespojitá fáze je obvykle tužší a pevnější než spojitá fáze a nazývá se plnivo (výztuž), zatímco spojitá fáze se nazývá matrice.

Podle současného chápání pojmu kompozit musí být k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitní materiály splněny následující podmínky:

- podíl plniva (výztuže) musí být větší než 5%,
- vlastnosti plniva a matrice se liší, plnivo je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice,
- kompozit musí být připraven smícháním složek [23].

4.2 PVC kompozity s minerálními plnivy

Minerální plniva byla v PVC kompozitech tradičně užívána ke snížení ceny kompozitu. Později začala být snaha nejen o redukci ceny, ale pomocí plniv i zlepšit vlastnosti konečného dílce.

Výběr nejlepšího minerálního plniva pro specifickou aplikaci musí být stanoven s ohledem na čistotu plniva, optické vlastnosti, distribuci velikosti částic, tepelnou stabilitu, reologii a technologii zpracování.

Požadavek na levné, vysoce plněné PVC kompozity byl výsledkem snahy vyvinout náhradu za vysoce plněné polyolefinové kompozity. Tyto snahy jsou patrné zejména v oblastech automobilového průmyslu a stavebnictví.

Nejčastěji používaná plniva a jejich vliv na vlastnosti kompozitu:

- **CaCO₃** (viz kapitola 6),
- **kaolin** (viz kapitola 5),
- **talek** (mastek) – zvětšení ohybového modulu, potlačení plate-out efektu (nežádoucí spontánní akumulace materiálu na hraně výstupní štěrbině při vytlačování polymerních látek – viz Obr. 13),



Obr. 13 Příklad plate – out efektu na PVC potrubí [24].

- **slída** – zvýšení tepelné odolnosti a rozměrové stability, zvýšení pevnosti v ohybu,
- **síran barnatý** – zvýšení hustoty kompozitu a zlepšení odolnosti proti kyselinám a zásadám,
- **síran vápenatý** (sádrovec) – používá se jako plastisol (disperze polymeru ve změkčovadle) a při výrobě podlahových krytin,
- **syenit nefelinický a živec** – zlepšuje čírost a průhlednost, snižuje viskozitu a zvyšuje otěruvzdornost,
- **skleněné mikrokuličky** – ať již duté nebo plné jsou ideálním vyztužujícím plnivem, jehož většímu rozšíření brání vyšší cena; zlepšují tahový a ohybový modul, tepelnou odolnost, korozivzdornost a elektrické vlastnosti [11].

4.3 PVC kompozity s organickými plnivy

Organická plniva již celá desetiletí zlepšují zejména mechanické vlastnosti PVC kompozitu a také pomáhají snižovat jeho cenu.

Ačkoliv minerální plniva zlepšují některé vlastnosti kompozitů, většinou mají ve srovnání s organickými plnivy tyto špatné vlastnosti: vysoká hustota, nepocházejí z obnovitelných zdrojů a způsobují opotřebenění zpracovatelského zařízení. Obecně se dá také říci, že organická plniva jsou většinou levnější než plniva minerální.

Nejčastěji používaná plniva:

- **dřevo** (moučka i vlákna),
- **uhlíková vlákna**,
- **konopná vlákna**,
- **juta**,
- **sisal**,
- **kokosová vlákna** [11].

5 KOMPOZITY mPVC – KAOLIN

Kaolin je používán jako plnivo v plastikářském průmyslu z důvodu jeho neutrální chemické povahy, unikátní velikosti, tvaru, struktury a zejména kvůli zlepšení elektrických vlastností.

5.1 Vlastnosti

Výsledné vlastnosti kompozitu na bázi mPVC – kaolín velmi závisí na typu použitého mPVC a na množství použitého kaolinu, jeho vlastnostech a případné kalcinaci, popř. modifikaci. Na vlastnosti kompozitu má rozhodující vliv i velikost částic kaolinu (zda jde o nanokompozit nebo mikrokompozit – viz kapitola 3.1.1).

Obecný vliv kaolinu použitého jako plnivo v mPVC směsi:

- snižuje cenu,
- zlepšuje bariérové vlastnosti,
- zvyšuje elektrickou a chemickou odolnost,
- zlepšuje tepelnou stabilitu,
- zvyšuje jas a bělost,
- zlepšuje rozměrovou stabilitu,
- vliv na mechanické a tepelné vlastnosti viz kapitoly 5.1.1 a 5.1.2.

5.1.1 Tepelná stabilita

Plnění kalcinovaným kaolinem zlepšuje tepelnou stabilitu PVC kompozitu [25].

5.1.2 Mechanické vlastnosti

Plnění kalcinovaným kaolinem ovlivňuje PVC kompozit takto:

- zvyšuje odolnost proti přetržení,
- snižuje tažnost (prodloužení při přetržení),
- zvyšuje rázovou houževnatost,
- zvyšuje tahový a ohybový modul,

- nemá vliv na pevnost v tahu [11].

5.2 Použití

Kompozity na bázi mPVC – kaolin nacházejí uplatnění v následujících oblastech:

- opláštění elektrických drátů a kabelů,
- podlahoviny,
- vytlačované výrobky,
- plastisoly [25], [26].

6 KOMPOZITY mPVC – CaCO₃

CaCO₃ je nejen nejrozšířenějším plnivem vůbec, ale i nejčastěji používaným plnivem pro PVC kompozity. V kompozitech s mPVC se nejvíce používá v množství 30 ÷ 40 hm. % [12].

6.1 Vlastnosti

Stejně jako u kompozitů na bázi mPVC – kaolin, závisí výsledné vlastnosti kompozitu na bázi CaCO₃, na typu použitého PVC, na množství použitého CaCO₃ a jeho vlastnostech. Na vlastnosti kompozitu má rozhodující vliv i velikost částic CaCO₃ (zda jde o nanokompozit nebo mikrokompozit – viz kapitola 3.1.1).

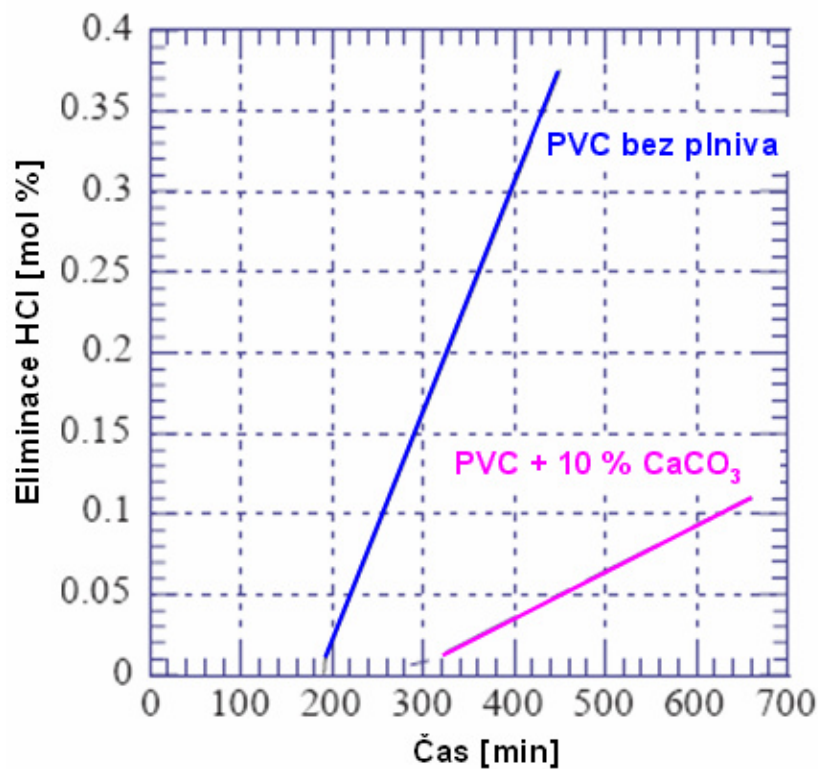
Obecný vliv CaCO₃ použitého jako plnivo v mPVC směsi je vyjádřen zejména následujícími vlastnostmi:

- snižuje cenu,
- zvyšuje tuhost taveniny,
- zlepšuje odolnost proti povětrnosti,
- zlepšuje kvalitu povrchu,
- zvyšuje jas a bělost
- vliv na mechanické a tepelné vlastnosti viz kapitoly 6.1.1 a 6.1.2 [11], [27].

6.1.1 Tepelná stabilita

Použití CaCO₃ jako plniva zlepšuje tepelnou stabilitu PVC kompozitů. Očekává se, že CaCO₃ eliminuje HCl, který se při tepelné degradaci uvolňuje (viz Obr. 14).

Při recyklaci PVC je doporučeno použít 10 % CaCO₃, což vede k posílení částečně vyčerpaného stabilizačního systému [4].



Obr. 14 Vliv CaCO₃ na tepelnou stabilitu PVC kompozitu [12].

6.1.2 Mechanické vlastnosti

Plnění CaCO₃ ovlivňuje PVC kompozit takto:

- zvyšuje odolnost proti přetržení,
- snižuje mez v kluzu,
- zvyšuje pružnost při nízkých teplotách,
- 15 % CaCO₃ zvyšuje rázovou houževnatost až o 150 %,
- zvyšuje Youngův modul,
- zvyšuje tvrdost [12].

6.2 Výroba

K výrobě kompozitů mPVC – CaCO₃ se používá mnoho technologií, mezi nejčastěji používané patří zejména:

- vytlačování a opláštění kabelů,
- válcování,

- lisování,
- vstřikování.

6.3 Použití

Kompozity na bázi mPVC – CaCO₃ nacházejí široké uplatnění, nejčastěji je můžeme najít zejména v následujících oblastech:

- opláštění elektrických drátů a kabelů (viz Obr. 15b),
- podlahoviny – dlaždice i role (viz Obr. 15c a Obr. 15d),
- vytlačované výrobky,
- čalounictví (výroba koženky),
- fólie pro nafukovací předměty – viz Obr. 15a),
- fólie pro bazény,
- těsnění [27].



Obr. 15 Příklady použití polymerních kompozitů mPVC – CaCO₃ [27].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 VÝCHOZÍ MATERIÁLY

7.1 PVC směs

Pro přípravu PVC směsi byly použity následující materiály:

- polymerní matrice: PVC Neralit 652 (viz kapitola 7.1.1),
- stabilizátor: Lankromark LZB 968 (viz kapitola 7.1.2),
- změkčovadlo: Dioktylfthalát (DOP) (viz kapitola 7.1.3),
- pomocná látka primárních stabilizátorů: Drapex 39 (viz kapitola 7.1.4).

Uvedené komponenty byly smíchány dohromady ve fluidní míchačce Papenmeier. Homogenizace směsi proběhla při 600 otáčkách/min a při teplotě $40 \div 90$ °C. Receptura (viz Tab. 1) a podmínky přípravy byly zvoleny po konzultaci s firmou Aliachem a.s., o.z. Fatra.

Tab. 1 Receptura PVC směsi.

Výchozí látky	Hmotnost [g]	Obsah složek [hm. %]
Neralit 652	735	73,5
Lankromark LZB 968	13	1,3
Dioktylfthalát (DOP)	242	24,2
Drapex 39	10	1

7.1.1 PVC Neralit 652

PVC, jehož obchodní název je Neralit, se vyrábí suspenzní polymerací vinylchloridu ve vodném prostředí za přítomnosti iniciátorů a stabilizátorů. Po odstředění a sušení je výsledným produktem jemný, bílý, dobře sypatelný prášek, tvořený zrny s úzkou distribucí velikosti částic. Výrobcem je Spolana a.s.

PVC Neralit je dostupný v několika typech. Jednotlivé typy se odlišují typovým číslem. První dvě číslice v číselném označení obchodního názvu udávají K – hodnotu, která je mírou střední molekulové hmotnosti polymeru.

Neralit 652 je středněmolekulární typ PVC s porézní hustotou zrn, vhodný pro zpracování na měkčené výrobky. Základní vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v Tab. 2. Je to

velmi čistý polymer s dobrou tepelnou stabilitou, umožňující výrobu transparentních produktů. Schopnost absorbovat změkčovadla je velmi dobrá a možná je i zpracovatelnost technologií suchých směsí.

Tab. 2 Vlastnosti materiálu Neralit 652.

Jakostní parametry	Garantované hodnoty
K - hodnota	65 ± 1
Sypná hmotnost	0,520 ± 0,03 g/ml
Velikost částic > 0,063 mm, minimálně	95 %
Velikost částic > 0,250 mm, minimálně	0,50 %
Velikost částic > 0,350 mm	0,05 %
Těkavé látky, maximálně	0,30 %
Nečistoty, maximálně	3 ks / 15 g
Nečistoty o velikosti nad 0,25 mm, maximálně	3 ks / 50 g
Etyleterový extrakt, maximálně	1,00 %
Rybí oka, maximálně	5 ks/g
Absorbce změkčovadla, minimálně	20 g / 100 g PVC
Zbytkový VCM, maximálně	1 ppm

Použití PVC Neralit 852:

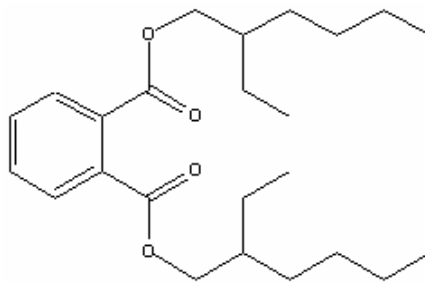
- vytlačované výrobky (hadice, profily),
- válcované výrobky (fólie, polotovary pro výrobu hraček),
- vstřikované výrobky (nádoby na chemikálie) [28].

7.1.2 Lankromark LZB 968

Lankromark LZB 968 je kapalný stabilizátor, který dává materiálu dobrou stabilitu i barvu. Vykazuje velmi nízkou těkavost a má Ba/Zn základ.

7.1.3 DOP

Dioktylfthalát (viz Obr. 16) je změkčovadlo používané do plastů. Výrobem je společnost Deza a.s. z Valašského Meziříčí. DOP je viskózní bezbarvá kapalina. Používá se pro následující aplikace: podlahoviny a tapety, kabelářské výrobky, PVC potrubí, profily, hadice, fólie a filmy, obuv, rukavice, plastisolové natahovací potahy a tmely [29].



Obr. 16 Struktura DOP [30].

7.1.4 Drapex 39

Drapex 39 je netoxický pomocný stabilizátor na bázi sojového oleje, který se používá v tvrdých i měkčených PVC směsích a jiných polymerech obsahujících chlor. Stabilizace je založena na schopnosti Drapexu 39 vázat HCl. Samostatně nemá tento pomocný stabilizátor požadované účinky zajišťující tepelnou stálost [31].

7.2 Kaoliny

7.2.1 Filemon P05

Filemon P05, byl vyvinut z tuzemského kaolinu. Toto plnivo bylo úspěšně testováno v kaučucích a polyolefinech.

Ztráta žíháním: 0,3 ÷ 1,5 hm. %.

Stupeň bělosti > 70 % síranu barnatého.

Distribuce velikosti částic je charakterizována hodnotami $D_{50} < 5 \mu\text{m}$ a $D_{90} < 12 \mu\text{m}$.

Postup přípravy plniva podléhá obchodnímu tajemství.

Výrobce: České lupkové závody, a. s., Nové Strašecí [32].

7.2.2 Filemon W05

Filemon W05, byl vyvinut z tuzemského kaolinu. Toto plnivo bylo úspěšně testováno v kaučucích a polyolefinech.

Ztráta žíháním < 0,5 hm. %.

Stupeň bělosti > 85 % síranu barnatého.

Distribuce velikosti částic je charakterizována hodnotami $D_{50} < 5 \mu\text{m}$ a $D_{90} < 12 \mu\text{m}$.

Postup přípravy plniva podléhá obchodnímu tajemství.

Výrobce: České lupkové závody, a. s., Nové Strašecí [33].

7.2.3 OT76M

OT76M je mletý kaolín se sumárním vzorcem: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Velikost částic: $< 2 \mu\text{m} - 60 \%$

Vlhkost: cca 1 %.

Výrobce: Sedlecký kaolin a. s. [14].

7.3 Uhlíčan vápenatý

Obchodní označení použitého CaCO_3 je Vápenec jemně mletý, druh č.11. Chemické a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Vlastnosti CaCO_3 .

Jakostní parametry	Garantované hodnoty
Obsah $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, minimálně	95 %
Obsah MgCO_3 , maximálně	4 %
Obsah SiO_2 , maximálně	3 %
Obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, maximálně	2 %
Obsah MnO , maximálně	0,03 %
Obsah SO_3 , maximálně	0,20 %
Velikost částic $> 0,063 \text{ mm}$, maximálně	5 %
Velikost částic $> 0,09 \text{ mm}$, maximálně	0,40 %
Vlhkost v den expedice, maximálně	1 %

Výrobce: Vápenka Vitoul s.r.o. [34].

7.4 Příprava kompozitů

Z výše uvedené PVC směsi, kaolinů a CaCO_3 byly připraveny kompozity, jejichž složení a označení je patrné z Tab. 4.

Tab. 4 Testované PVC kompozity a jejich složení.

Polymer		Plnivo		Označení kompozitu
Název	[hm. %]	Název	[hm. %]	
PVC směs	100			PVC směs
PVC směs	95	Filemon W05	5	PVC + W05 – 5 %
PVC směs	90	Filemon W05	10	PVC + W05 – 10 %
PVC směs	85	Filemon W05	15	PVC + W05 – 15 %
PVC směs	80	Filemon W05	20	PVC + W05 – 20 %
PVC směs	95	OT76M	5	PVC + OT76M – 5 %
PVC směs	90	OT76M	10	PVC + OT76M – 10 %
PVC směs	85	OT76M	15	PVC + OT76M – 15 %
PVC směs	80	OT76M	20	PVC + OT76M – 20 %
PVC směs	95	Filemon P05	5	PVC + P05 – 5 %
PVC směs	90	Filemon P05	10	PVC + P05 – 10 %
PVC směs	85	Filemon P05	15	PVC + P05 – 15 %
PVC směs	80	Filemon P05	20	PVC + P05 – 20 %
PVC směs	95	CaCO ₃	5	PVC + CaCO ₃ – 5 %
PVC směs	90	CaCO ₃	10	PVC + CaCO ₃ – 10 %
PVC směs	85	CaCO ₃	15	PVC + CaCO ₃ – 15 %
PVC směs	80	CaCO ₃	20	PVC + CaCO ₃ – 20 %

Po navážení obou složek kompozitu bylo provedeno důkladné mechanické promíchání v polyetylenovém sáčku. Potom následovala důsledná homogenizace na laboratorním dvouválcí Collin W100T (viz Obr. 17). Rozměry válců: \varnothing 300 mm, délka 600 mm.

Podmínky při míchání:

- čas: 15 min,
- teplota: 160 °C (přední i zadní válec),
- otáčky: 20 min⁻¹,
- šířka štěrbin: při míchání 0,2 mm,
- míchání probíhalo na obou válcích za neustálého překládání materiálu,
- nakonec se štěrbina rozšířila na 0,4 mm a vyválcovatel se konečný tvar fólie.



Obr. 17 Dvouválec Collin W100T.

8 METODY MĚŘENÍ

8.1 Měření tvrdosti

8.1.1 Podstata zkoušky

Měření tvrdosti spočívá v měření hloubky vtlačení přesně stanoveného hrotu vtačovaného do vzorku materiálu za stanovených podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu, závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu.

8.1.2 Příprava zkušebních těles

Zkušební vzorky byly připraveny dle normy ČSN EN ISO 868. Vzorky byly připraveny lisováním při teplotě 170 °C. Lisovalo se na ručním lise (viz Obr. 18) mezi dvě ocelové desky. Rozměry dutiny formy byly 1 mm x 125 mm x 125 mm. Do dutiny bylo vloženo vypočítané množství fólie kompozitu s patřičným přídavkem $m = 30$ g. Doba lisování byla celkem 2 min. (1 min. předehřev, 1 min. lisování). Chladilo se 2,5 min v laboratorním lisu chlazeném vodou (viz Obr. 19 a).



Obr. 18 Ruční lis.

Vylisované destičky byly použity k vyseknutí kruhových vzorků o \varnothing 55 mm a tloušťce 1 mm. Vysekávalo se na vysekávacím stroji (viz Obr. 19 b).



Obr. 19 a) Vodou chlazený lis, b) Vysekávací stroj.

8.1.3 Měření

Měření bylo provedeno na digitálním tvrdoměru se stojanem, který slouží k přitlačení přesně normou definovaného závaží a opěrné patky na zkušební těleso a to umožňuje lepší přesnost a reprodukovatelnost výsledků měření. Protože norma ČSN EN ISO 868 určuje minimální tloušťku zkušebního tělesa 6 mm, bylo potřeba k měření naskládat 6 vzorků na sebe, což norma povoluje. Měření probíhalo ve dvou časových úsecích, 1 s (tzv. okamžitá tvrdost) a 15 s.

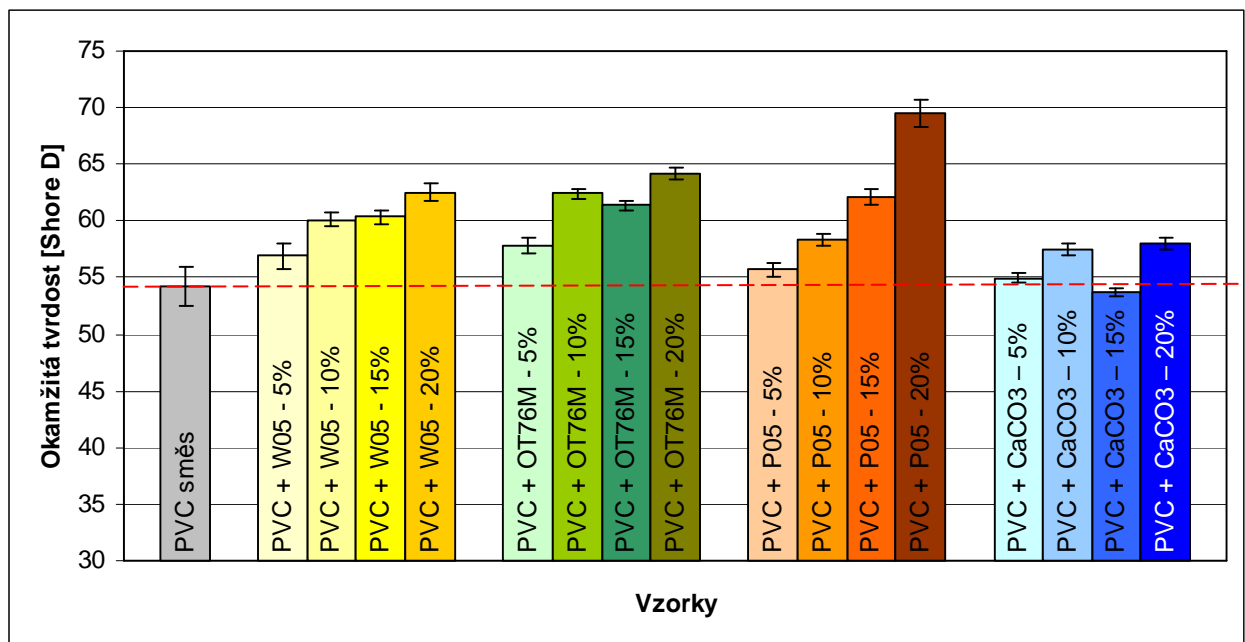
Nejdříve byl k měření použit hrot Shore A, ale jelikož naměřené hodnoty překračovaly 90, byl dále použit hrot Shore D, který je určen pro tvrdší materiály. Pro měření Shore D se použila síla odpovídající zatížení 5 kg. Každý vzorek byl při obou časech proměřen 5x (po každé na jiném místě) [35].

8.1.4 Výsledky

Výsledky měření tvrdosti jsou uvedeny v Tab. 5 (pro čas 1 s) a Tab. 6 (pro čas 15 s). Srovnání tvrdostí jednotlivých kompozitů a PVC směsi je uvedeno v Graf 1 a Graf 2.

Tab. 5 Okamžité hodnoty tvrdosti – Shore D - měřeno 1 s.

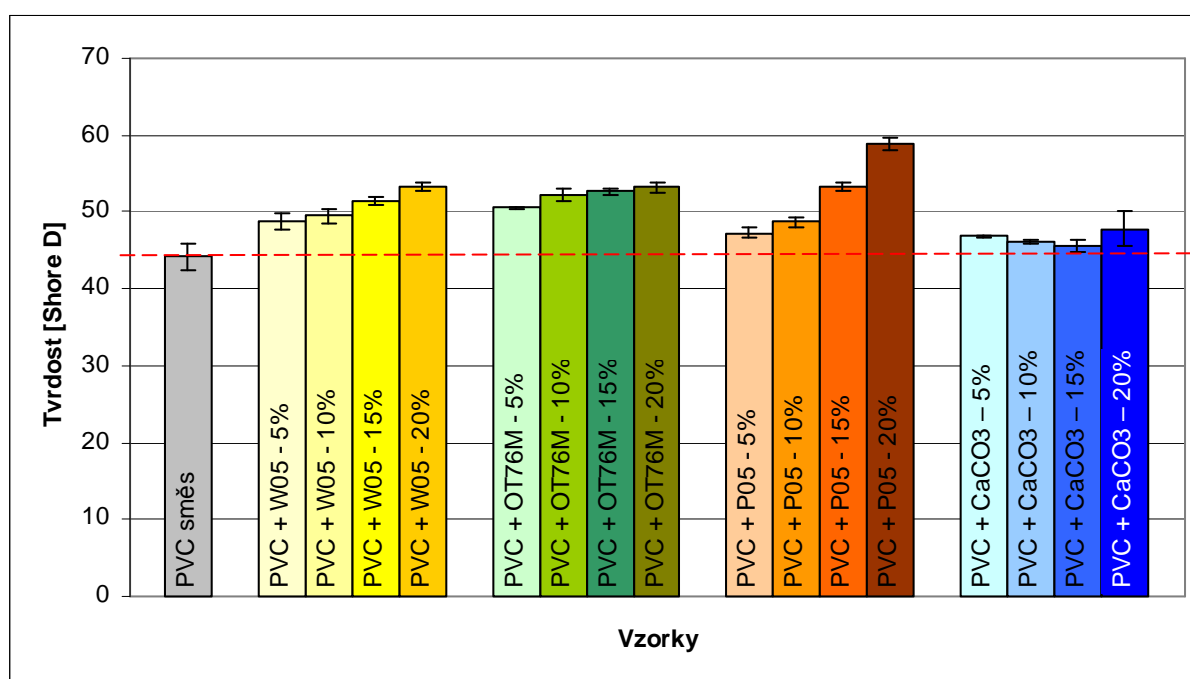
Vzorek	Minimální hodnota	Maximální hodnota	Průměrná hodnota	Median	Variance	Směrodatná odchylka
PVC směs	51,0	55,6	54,2	55,2	3,1	1,7
PVC + W05 - 5%	55,0	58,4	56,9	57,2	1,3	1,2
PVC + W05 - 10%	59,4	61,0	60,1	59,9	0,4	0,6
PVC + W05 - 15%	59,4	61,4	60,3	60,4	0,4	0,7
PVC + W05 - 20%	61,2	63,3	62,5	62,8	0,5	0,7
PVC + OT76M - 5%	56,6	58,8	57,8	58,0	0,5	0,7
PVC + OT76M - 10%	61,5	62,9	62,4	62,5	0,2	0,5
PVC + OT76M - 15%	60,8	61,8	61,4	61,5	0,2	0,4
PVC + OT76M - 20%	63,6	64,8	64,3	64,4	0,3	0,5
PVC + P05 - 5%	54,5	56,1	55,7	56,0	0,4	0,6
PVC + P05 - 10%	57,4	58,8	58,3	58,8	0,3	0,6
PVC + P05 - 15%	61,1	63,2	62,2	62,2	0,5	0,7
PVC + P05 - 20%	68,0	71,3	69,5	69,4	1,3	1,1
PVC + CaCO ₃ - 5%	54,5	55,7	55,0	54,7	0,2	0,4
PVC + CaCO ₃ - 10%	56,7	58,2	57,5	57,5	0,3	0,5
PVC + CaCO ₃ - 15%	53,0	54,1	53,7	53,8	0,1	0,4
PVC + CaCO ₃ - 20%	57,2	58,7	58,0	58,0	0,3	0,5



Graf 1 Srovnání okamžité průměrné tvrdosti vzorků (1 s).

Tab. 6 Hodnoty tvrdosti – Shore D - měřeno 15 s.

Vzorek	Minimální hodnota	Maximální hodnota	Průměrná hodnota	Median	Variace	Směrodatná odchylka
PVC směs	42,0	46,2	44,2	44,0	2,9	1,7
PVC + W05 - 5%	46,9	50,4	48,7	48,8	1,2	1,1
PVC + W05 - 10%	48,3	51,1	49,5	49,4	1,0	1,0
PVC + W05 - 15%	50,9	52,4	51,5	51,3	0,3	0,5
PVC + W05 - 20%	52,3	53,9	53,2	53,4	0,3	0,5
PVC + OT76M - 5%	50,3	50,8	50,5	50,5	0,0	0,2
PVC + OT76M - 10%	50,6	53,1	52,2	52,3	0,7	0,8
PVC + OT76M - 15%	52,4	53,3	52,7	52,6	0,1	0,3
PVC + OT76M - 20%	52,2	54,3	53,2	53,3	0,5	0,7
PVC + P05 - 5%	46,5	48,3	47,3	47,2	0,5	0,7
PVC + P05 - 10%	47,6	49,5	48,7	48,9	0,5	0,7
PVC + P05 - 15%	52,4	54,1	53,3	53,4	0,4	0,6
PVC + P05 - 20%	57,4	59,8	58,9	59,0	0,8	0,9
PVC + CaCO ₃ - 5%	46,6	47,1	46,8	46,7	0,0	0,2
PVC + CaCO ₃ - 10%	45,6	46,7	46,1	46,3	0,2	0,4
PVC + CaCO ₃ - 15%	44,5	46,6	45,6	45,7	0,8	0,9
PVC + CaCO ₃ - 20%	43,5	49,8	47,8	48,5	5,0	2,2



Graf 2 Srovnání průměrné tvrdosti vzorků (15 s).

8.1.5 Závěr

Byly získány dvě sady výsledků měření tvrdosti podle Shore D, okamžitá tvrdost (1 s) a tvrdost (15 s). Rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou výraznější u okamžité tvrdosti (jak je patrné z výsledků, hodnota tvrdosti s rostoucí dobou měření klesá).

Při měření **okamžité tvrdosti** (viz Tab. 5 a Graf 1) byla u PVC směsi naměřena tvrdost 54,2 Shore D, všechny kompozity vykazovaly větší tvrdost, výjimku tvoří pouze PVC + CaCO₃ – 15% u kterého bylo naměřeno 53,7 Shore D (u této hodnoty nelze říci, že by byla zhoršena, protože zapadá do chyby měření, která se pohybuje okolo 3 %). Nejvyšší tvrdost vykazoval kompozit PVC + P05 - 20%, jehož tvrdost byla 69,5 Shore D, tudíž došlo k téměř 30% zvýšení této hodnoty ve srovnání s čistou PVC směsí.

Při měření **tvrdosti** (viz Tab. 6 a Graf 2) byla u PVC směsi naměřena tvrdost 44,2 Shore D, všechny kompozity vykazovaly větší tvrdost. Nejvyšší tvrdost vykazoval opět kompozit PVC + P05 - 20%, jehož tvrdost byla 58,9 Shore D (o 33 % vyšší než PVC směs).

Obecně se dá říci, že všechny použité kaoliny zvyšovaly tvrdost více než CaCO₃. Se zvyšujícím se obsahem plniva tvrdost i okamžitá tvrdost roste (toto platí zejména pro kaoliny, u CaCO₃ jsou rozdíly minimální).

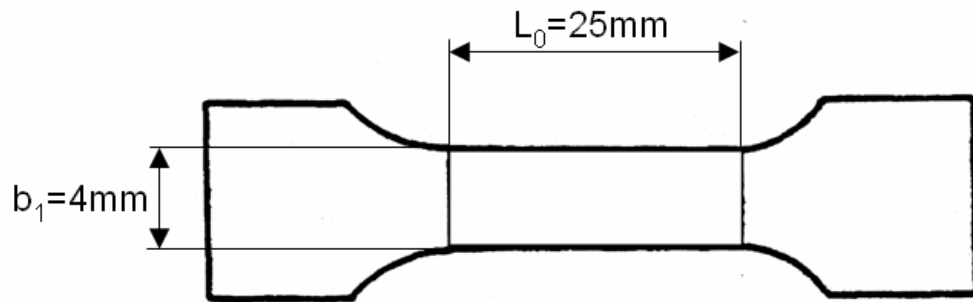
8.2 Tahová zkouška

Norma ČSN EN ISO 527 – 1, 2, 3 specifikuje zkušební podmínky pro stanovení tahových vlastností plastových materiálů pro tvářením. Tahová zkouška slouží ke zjištění pevnosti materiálu. Jde o statickou zkoušku, kdy je materiál namáhán pomalu se měnícími silami rovnoměrně až do okamžiku přetržení zkoušeného tělíska. Průběh zkoušky je charakterizován tahovou křivkou (závislost působícího napětí na deformaci). V lineární části tahové křivky platí Hookův zákon, což znamená, že velikost deformace je přímo úměrná působící síle, konstantou této úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu (viz Vzorec 2). Podrobnější popis měřených veličin je uveden v kapitole 8.2.2.

8.2.1 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravena dle normy ČSN EN ISO 527 – 2, typ zkušebního tělesa 5A. Příprava vzorků probíhala stejně jako u zkoušky tvrdosti (viz 8.1.2), pouze se vysekával

val jiný tvar zkušebních těles (viz Obr. 20). Tělesa, která neměla hladké okraje bez poškrábání a nějaké vruby byla ze zkoušky vyřazena.



Obr. 20 Tvar zkušebního tělesa pro tahovou zkoušku.

8.2.2 Měření

Vzorky byly zkoušeny na trhacím stroji Instron 8870 (viz Obr. 21) podle normy ČSN EN ISO 527 – 1, 2, 3. Vzorky se upínaly do čelistí trhacího stroje za jejich rozšířené konce. Vzorky byly trhacím strojem tahově namáhány rychlostí 500 mm/min až do okamžiku přetržení vzorku [36].



Obr. 21 Trhací stroj Instron 8870.

V průběhu tahové zkoušky byly sledovány zejména následující veličiny:

Mez pevnosti v tahu – pevnost v tahu je podle ČSN EN ISO 527 – 1, 2, 3 definována jako napětí, odpovídající největšímu zatížení (viz Vzorec 1), předcházejícímu přetržení zkušební vzorku.

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{S_0}$$

Vzorec 1 Výpočet meze pevnosti v tahu [37].

Kde: σ – mez pevnosti v tahu [MPa],

F_{\max} – maximální síla působící na zkušební těleso [N],

S_0 - původní průřez vzorku [mm²].

Youngův modul pružnosti – pro konstrukční účely má hlavní význam namáhání v oblasti pružných deformací. V této oblasti se úměrně s rostoucím napětím zvětšuje deformace. Tento zákon objevil Hook a matematicky jej formuloval Young v roce 1802 (viz Vzorec 2). Youngův modul pružnosti v tahu E lze vypočítat z tahových křivek, ale jen z lineární části této křivky. Modul je dán hodnotou směrnice jednotlivých přímek.

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

Vzorec 2 Výpočet Youngova modulu [37].

Kde: E – Youngův modul pružnosti v tahu [MPa],

$\Delta\sigma$ – rozdíl napětí [MPa],

$\Delta\varepsilon$ – prodloužení [%],

α – sklon křivky.

Poměrné prodloužení při přetržení (tažnost) – je dáno změnou délky vzorku z původní na konečnou délku (viz Vzorec 3)

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

Vzorec 3 Výpočet prodloužení [37].

Kde: ε – prodloužení [%],

L_0 – počáteční délka tělesa [mm],

L – konečná délka tělesa (po deformaci) [mm],

ΔL – rozdíl $L_0 - L$ [mm] [37].

8.2.3 Výsledky

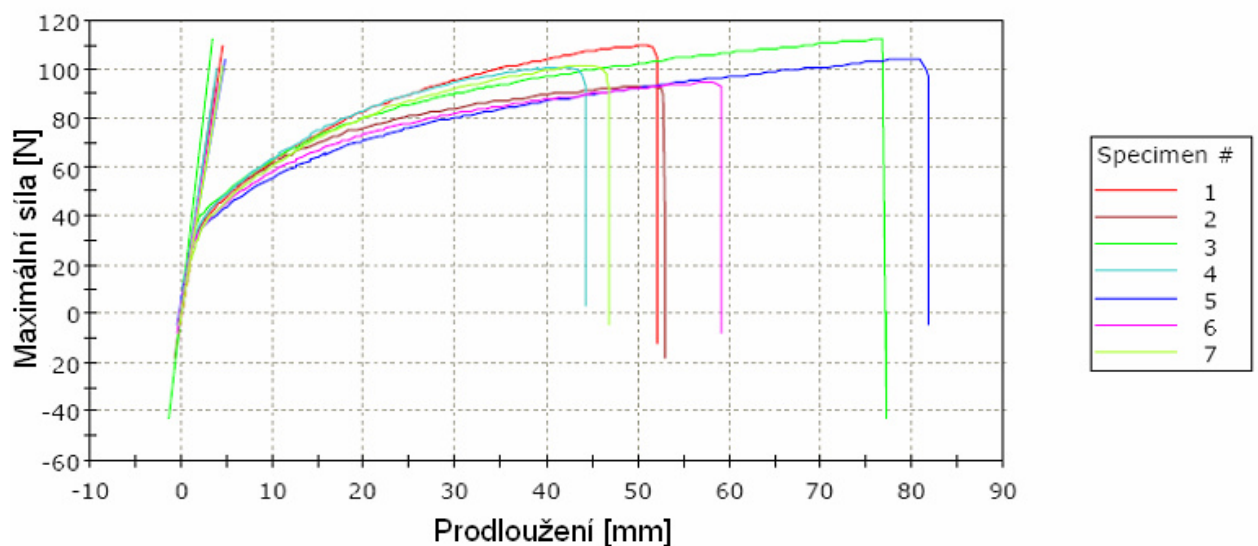
U každého vzorku bylo použito 8 zkušebních těles (tvar viz Obr. 20), v průběhu měření a při vyhodnocování byla některá měření vyřazena z důvodu přetržení vzorku mimo pracovní část (oblast $L_0 \times b_1$), jak stanovuje norma ČSN EN ISO 527 – 1, 2, 3.

V Tab. 7 jsou výsledky měření tahové zkoušky vzorku **PVC směs**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.8.

Tab. 7 Hodnoty tahové zkoušky pro PVC směs.

PVC směs	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,24	121	20,4	207	101
2	25	4	1,21	136	18,0	210	87
3	25	4	1,23	160	21,5	307	106
4	25	4	1,20	135	19,5	176	94
5	25	4	1,20	109	20,4	327	98
6	25	4	1,23	114	17,9	237	88
7	25	4	1,22	115	19,0	186	93
Průměr	25	4	1,22	127	19,5	236	95
Odchylka			0,02	18	1,3	59	7

V Graf 3 jsou patrné tahové křivky a přímkové úsečky pro **PVC směs**. Přímkové úsečky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



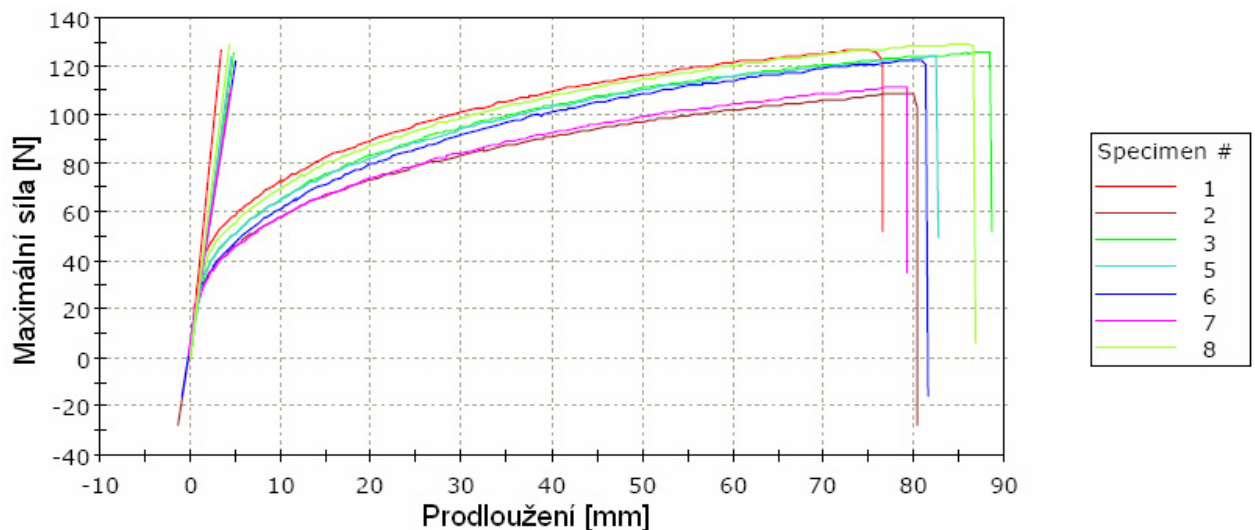
Graf 3 Tahové křivky a přímkové úsečky pro PVC směs.

V Tab. 8 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + W05 – 5 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.4.

Tab. 8 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 5 %.

PVC + W05 5 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,41	165	21,3	303	120
2	25	4	1,27	120	20,3	320	103
3	25	4	1,38	116	21,7	353	120
5	25	4	1,39	121	21,1	330	117
6	25	4	1,38	108	21,0	323	116
7	25	4	1,36	107	19,3	317	105
8	25	4	1,39	134	22,2	347	123
Průměr	25	4	1,37	124	21,0	328	115
Odchylka			0,05	20	1,0	17	8

V Graf 4 jsou patrné tahové křivky a přímký pro kompozit **PVC + W05 – 5 %**. Přímký vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



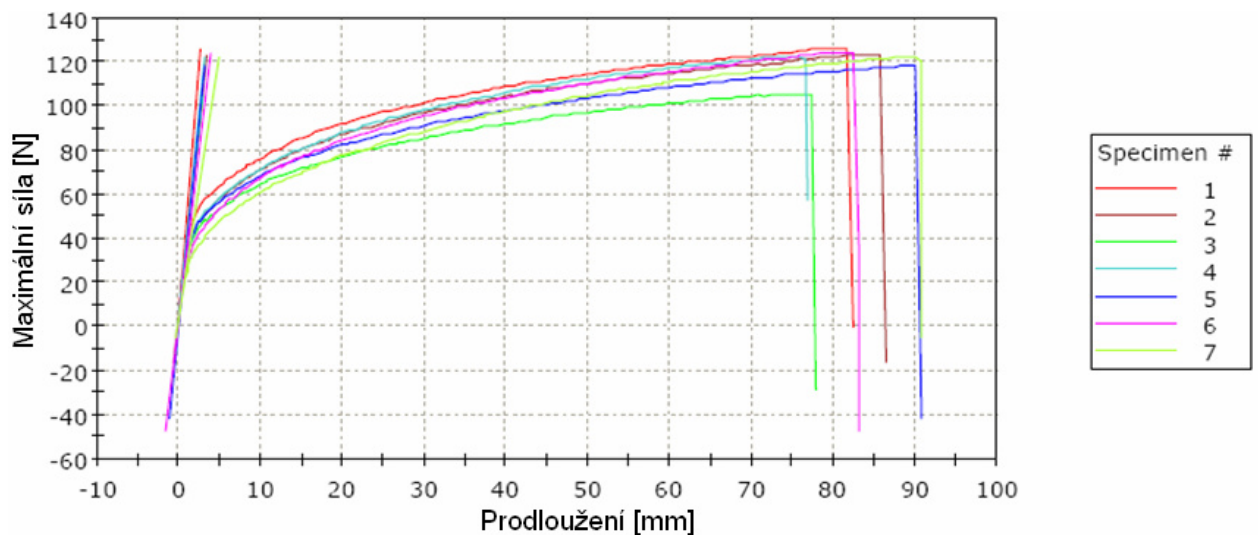
Graf 4 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 5 %.

V Tab. 9 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + W05 – 10 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.8.

Tab. 9 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 10 %.

PVC + W05 10 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,41	202	21,3	327	120
2	25	4	1,39	160	21,1	343	117
3	25	4	1,22	186	20,5	310	100
4	25	4	1,37	167	21,1	307	116
5	25	4	1,32	178	21,3	360	113
6	25	4	1,42	135	20,7	330	118
7	25	4	1,35	109	21,5	363	116
Průměr	25	4	1,35	163	21,1	334	114
Odchylka			0,07	32	0,3	22	7

V Graf 5 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + W05 – 10 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



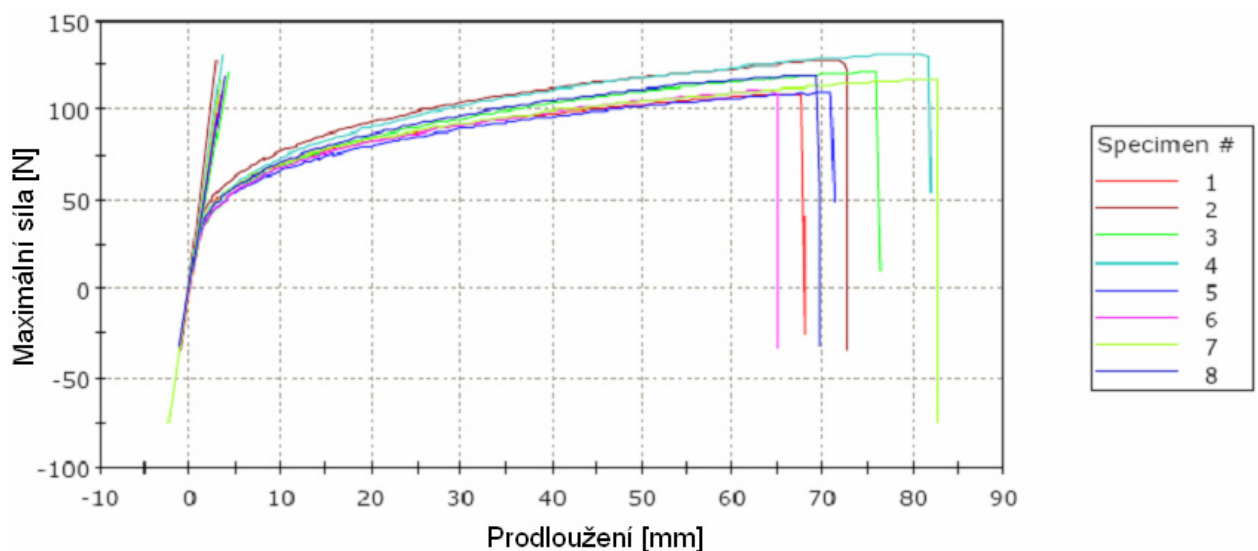
Graf 5 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + W05 – 10 %.

V Tab. 10 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + W05 – 15 %**.

Tab. 10 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 15 %.

PVC + W05 15 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,37	150	18,7	270	103
2	25	4	1,42	184	21,3	290	121
3	25	4	1,38	127	20,7	303	114
4	25	4	1,40	153	22,4	327	125
5	25	4	1,29	161	19,9	283	103
6	25	4	1,36	136	18,9	260	103
7	25	4	1,37	153	20,2	330	111
8	25	4	1,38	140	20,3	277	112
Průměr	25	4	1,37	151	20,3	293	111
Odchylka			0,04	17	1,2	26	9

V Graf 6 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + W05 – 15 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



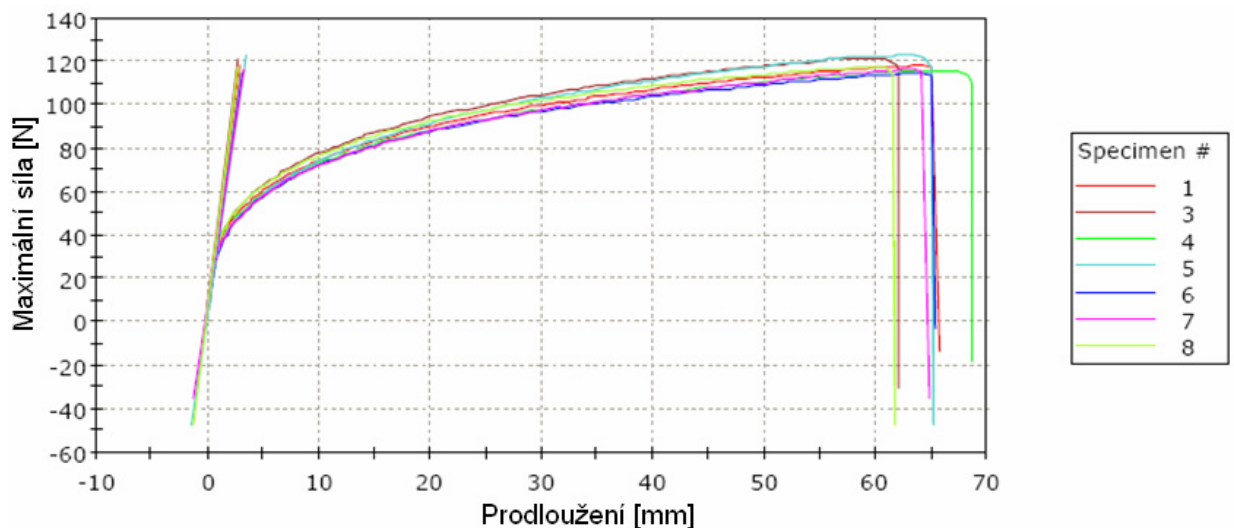
Graf 6 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + W05 – 15 %.

V Tab. 11 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + W05 – 20 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.2.

Tab. 11 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 20 %.

PVC + W05 20 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,33	184	20,9	260	111
3	25	4	1,32	203	21,8	247	115
4	25	4	1,32	170	21,0	273	111
5	25	4	1,38	156	21,3	258	117
6	25	4	1,29	172	20,8	260	107
7	25	4	1,32	159	20,5	257	108
8	25	4	1,32	199	20,9	247	110
Průměr	25	4	1,33	177	21,0	257	111
Odchylka			0,03	18	0,4	9	4

V Graf 7 jsou patrné tahové křivky a přímký pro kompozit **PVC + W05 – 20 %**. Přímký vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



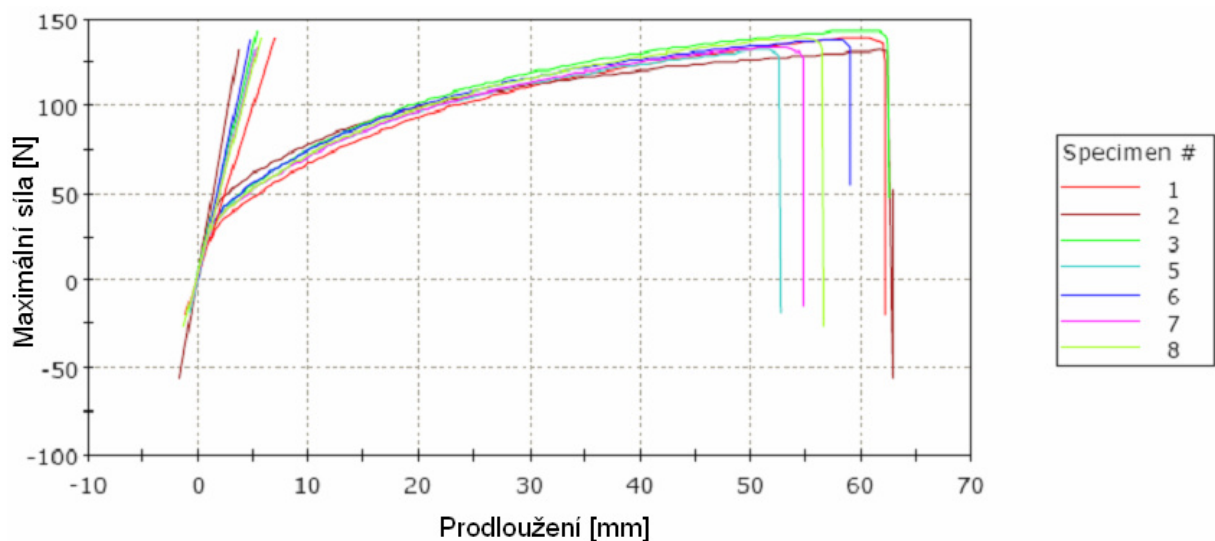
Graf 7 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 20 %.

V Tab. 12 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + OT76M – 5 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.4.

Tab. 12 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 5 %.

PVC + OT76M 5 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,32	92	24,7	247	130
2	25	4	1,35	165	22,8	250	123
3	25	4	1,30	124	26,0	249	135
5	25	4	1,24	128	24,3	210	120
6	25	4	1,33	132	24,1	233	128
7	25	4	1,25	122	24,7	217	124
8	25	4	1,33	113	24,3	223	129
Průměr	25	4	1,30	125	24,4	233	127
Odchylka			0,04	22	1,0	16	5

V Graf 8 jsou patrné tahové křivky a přímký pro kompozit **PVC + OT76M – 5 %**. Přímký vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



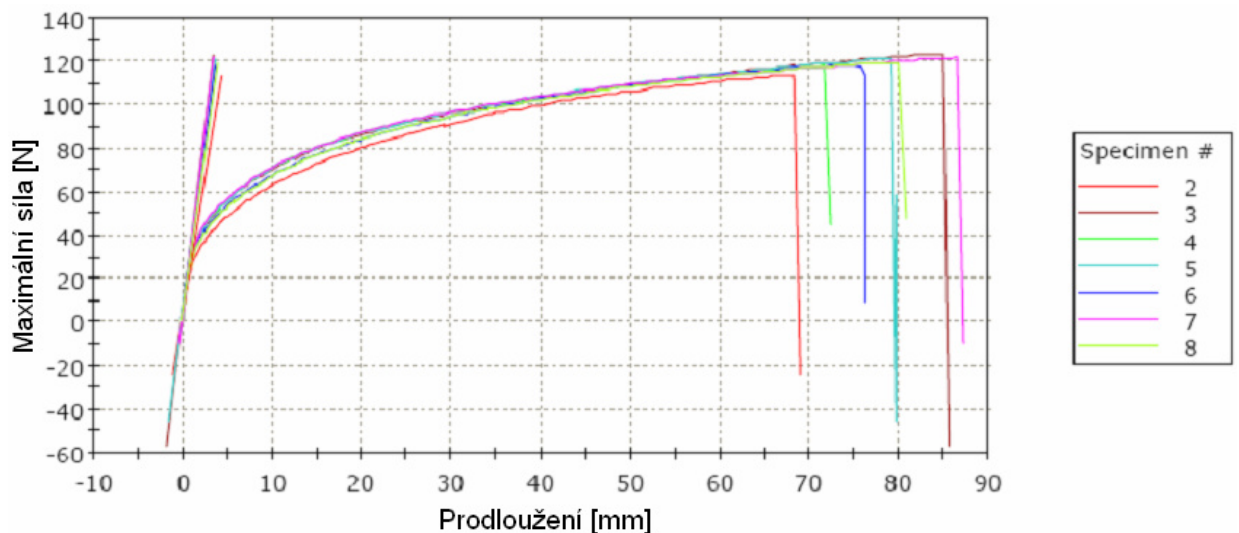
Graf 8 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + OT76M – 5 %.

V Tab. 13 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + OT76M – 10 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.1.

Tab. 13 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 10 %.

PVC + OT76M 10 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
2	25	4	1,21	131	21,9	273	106
3	25	4	1,46	144	20,0	340	117
4	25	4	1,43	147	19,4	287	111
5	25	4	1,40	145	20,5	317	115
6	25	4	1,28	149	22,0	303	113
7	25	4	1,38	153	21,1	347	116
8	25	4	1,31	138	21,7	320	114
Průměr	25	4	1,35	144	20,9	312	113
Odchylka			0,09	7	1,0	27	4

V Graf 9 jsou patrné tahové křivky a přímkové úsečky pro kompozit **PVC + OT76M – 10 %**. Přímkové úsečky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



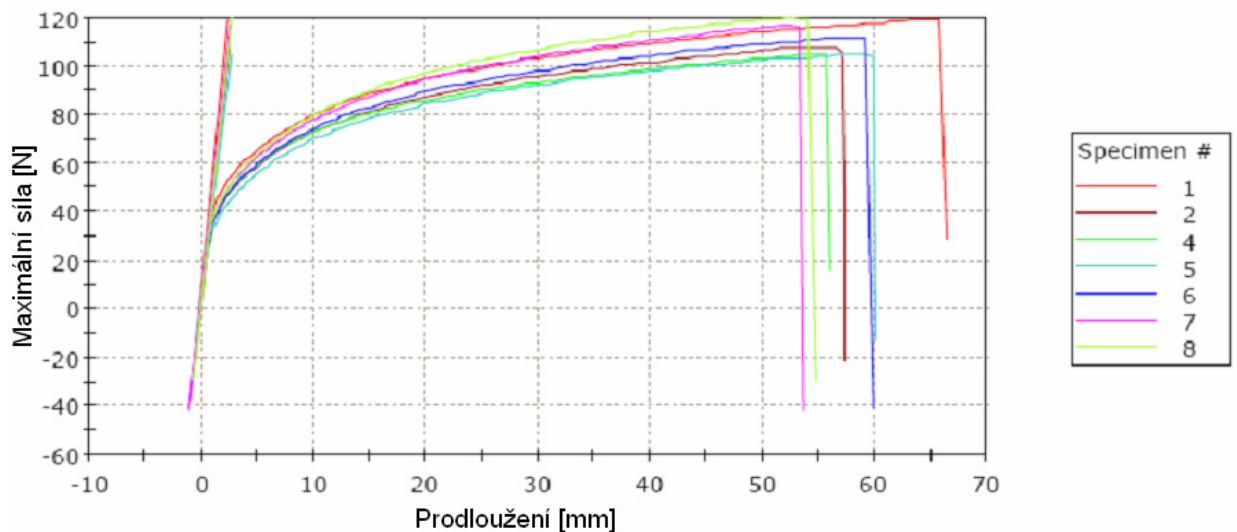
Graf 9 Tahové křivky a přímkové úsečky pro kompozit PVC + OT76M – 10 %.

V Tab. 14 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + OT76M – 15 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.3.

Tab. 14 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 15 %.

PVC + OT76M 15 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,36	219	20,8	263	113
2	25	4	1,26	203	20,1	227	101
4	25	4	1,25	216	19,4	223	97
5	25	4	1,24	186	19,8	240	98
6	25	4	1,28	203	20,4	237	105
7	25	4	1,29	210	20,9	213	108
8	25	4	1,37	198	20,3	217	111
Průměr	25	4	1,29	205	20,2	231	105
Odchylka			0,05	11	0,5	17	6

V Graf 10 jsou patrné tahové křivky a přímkové části pro kompozit **PVC + OT76M – 15 %**. Přímkové části vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookeova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



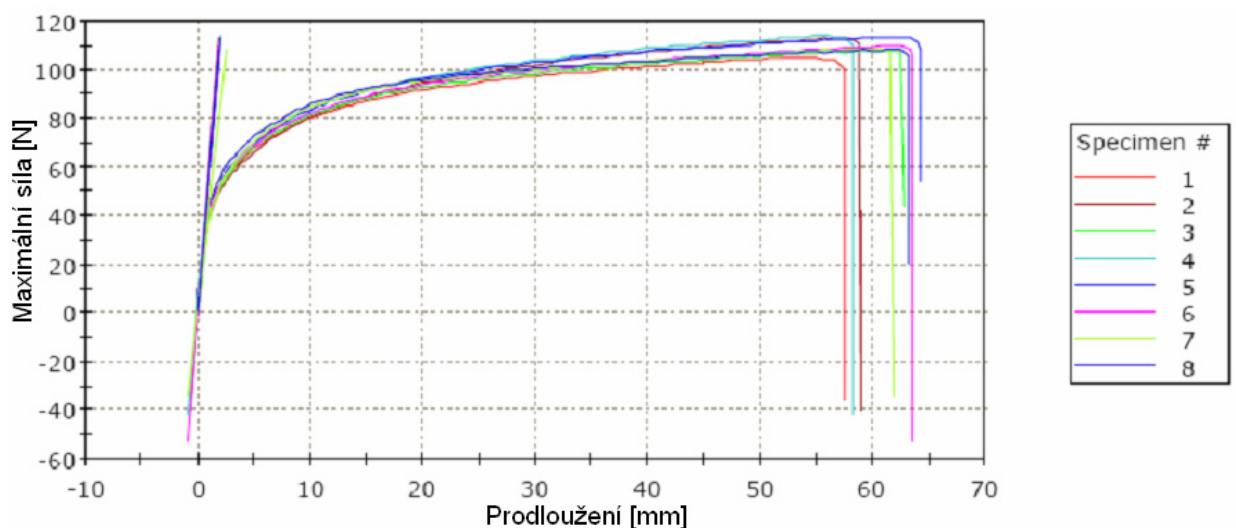
Graf 10 Tahové křivky a přímkové části pro kompozit PVC + OT76M – 15 %.

V Tab. 15 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + OT76M – 20 %**.

Tab. 15 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 20 %.

PVC + OT76M 20 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,26	280	20,0	230	101
2	25	4	1,29	275	20,8	233	107
3	25	4	1,34	259	19,2	250	103
4	25	4	1,35	252	20,1	233	109
5	25	4	1,34	260	20,4	256	109
6	25	4	1,35	278	19,4	253	105
7	25	4	1,32	196	19,7	247	104
8	25	4	1,30	285	20,1	250	104
Průměr	25	4	1,32	261	20,0	244	105
Odchylka			0,03	29	0,5	10	3

V Graf 11 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + OT76M – 20 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookeova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



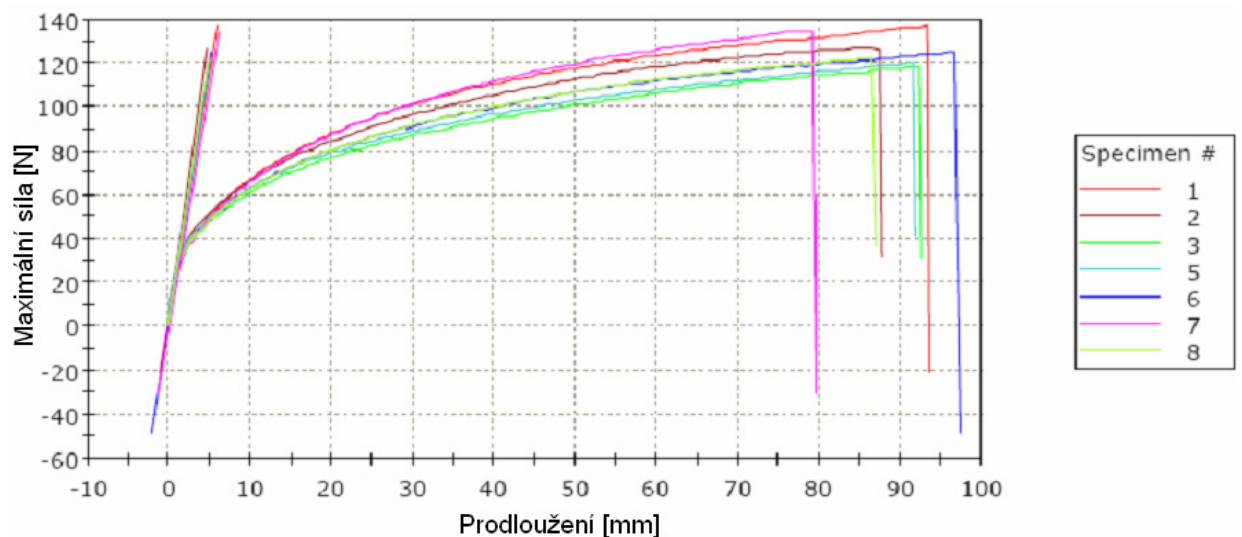
Graf 11 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + OT76M – 20 %.

V Tab. 16 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + P05 – 5 %**. U tohoto vzorku bylo vyřazeno (z důvodu přetržení tělesa mimo pracovní část) těleso č.4.

Tab. 16 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 5 %.

PVC + P05 5 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,42	96	22,9	373	130
2	25	4	1,39	114	22,0	350	122
3	25	4	1,36	106	20,6	370	112
5	25	4	1,40	105	20,2	367	113
6	25	4	1,37	106	21,7	387	119
7	25	4	1,40	97	22,6	317	127
8	25	4	1,36	110	21,2	347	116
Průměr	25	4	1,39	105	21,6	359	120
Odchylka			0,02	7	1,0	23	7

V Graf 12 jsou patrné tahové křivky a přímký pro kompozit **PVC + P05 – 5 %**. Přímký vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



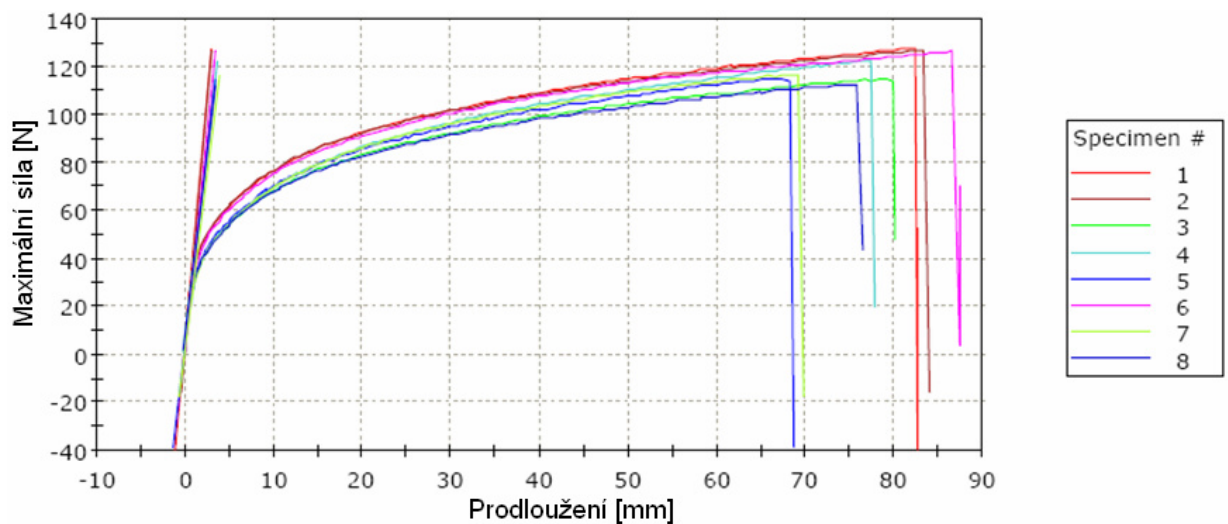
Graf 12 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + P05 – 5 %.

V Tab. 17 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + P05 – 10 %**.

Tab. 17 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 10 %.

PVC + P05 10 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,46	175	20,6	330	120
2	25	4	1,46	170	20,5	333	120
3	25	4	1,32	151	20,6	320	109
4	25	4	1,40	144	20,5	310	115
5	25	4	1,35	150	19,9	273	108
6	25	4	1,43	155	21,0	350	120
7	25	4	1,40	127	19,6	277	110
8	25	4	1,28	154	20,7	303	106
Průměr	25	4	1,39	153	20,4	312	113
Odchylka			0,07	15	0,5	27	6

V Graf 13 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + P05 – 10 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



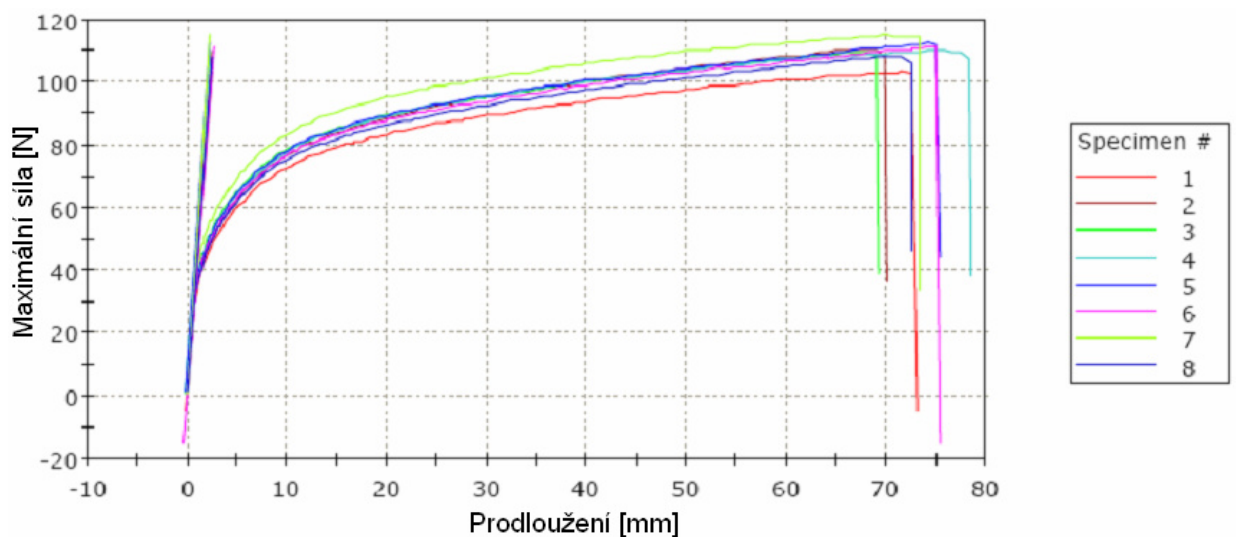
Graf 13 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + P05 – 10 %.

V Tab. 18 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + P05 – 15 %**.

Tab. 18 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 15 %.

PVC + P05 15 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,23	210	20,1	290	99
2	25	4	1,30	198	20,1	280	105
3	25	4	1,36	210	19,1	277	104
4	25	4	1,35	219	19,8	313	107
5	25	4	1,35	217	19,7	300	106
6	25	4	1,28	201	20,5	300	105
7	25	4	1,32	226	21,0	293	111
8	25	4	1,28	202	20,2	290	103
Průměr	25	4	1,31	210	20,1	293	105
Odchylka			0,04	10	0,6	12	3

V Graf 14 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + P05 – 15 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



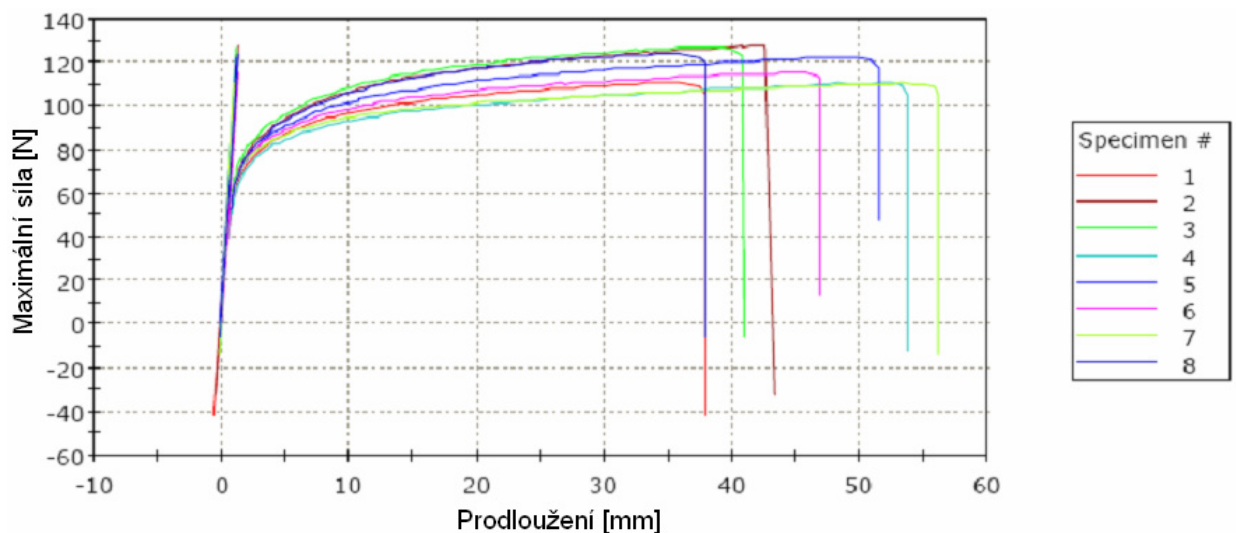
Graf 14 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + P05 – 15 %.

V Tab. 19 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + P05 – 20 %**.

Tab. 19 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 20 %.

PVC + P05 20 %	Délka L_0 [mm]	Šířka b_1 [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,37	397	19,1	150	105
2	25	4	1,38	431	21,7	170	120
3	25	4	1,40	458	21,6	163	121
4	25	4	1,34	419	19,8	213	106
5	25	4	1,39	450	21,2	203	118
6	25	4	1,36	413	20,3	187	111
7	25	4	1,31	494	20,4	223	107
8	25	4	1,38	391	21,2	150	117
Průměr	25	4	1,37	432	20,7	182	113
Odchylka			0,03	34	0,9	29	7

V Graf 15 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + P05 – 20 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



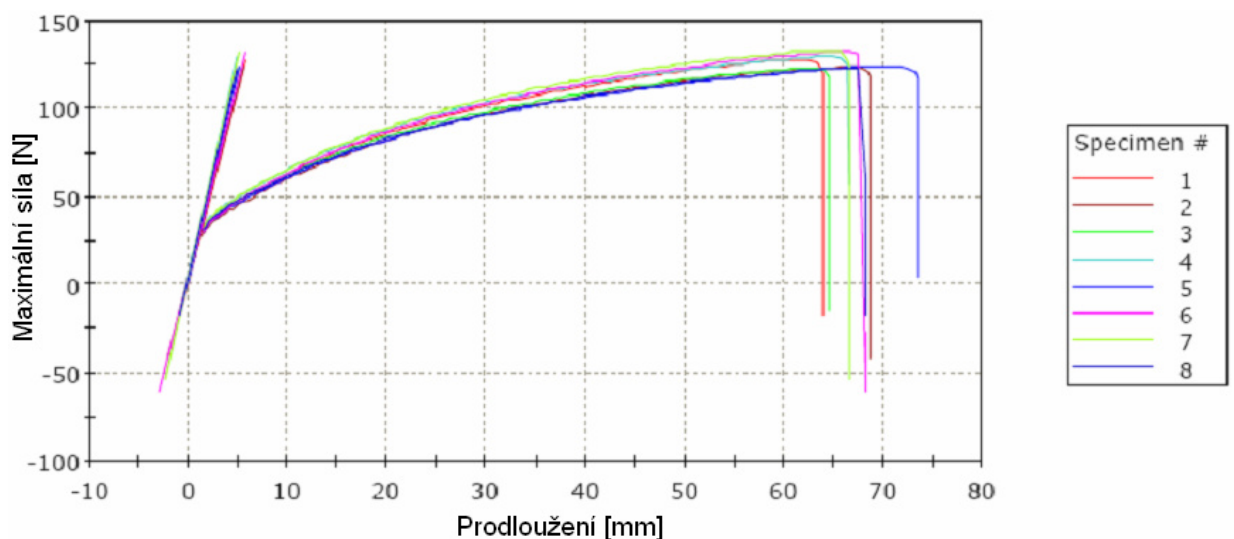
Graf 15 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + P05 – 20 %.

V Tab. 20 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + CaCO₃ – 5 %**.

Tab. 20 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 5 %.

PVC + CaCO₃ 5 %	Délka L ₀ [mm]	Šířka b ₁ [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,40	97	21,5	253	120
2	25	4	1,36	100	21,5	273	117
3	25	4	1,40	105	20,3	257	114
4	25	4	1,39	117	21,8	263	121
5	25	4	1,35	107	21,9	293	118
6	25	4	1,40	99	22,0	270	123
7	25	4	1,41	110	22,4	266	126
8	25	4	1,38	109	20,8	270	115
Průměr	25	4	1,39	106	21,5	268	119
Odchylka			0,02	7	0,7	12	4

V Graf 16 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + CaCO₃ – 5 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



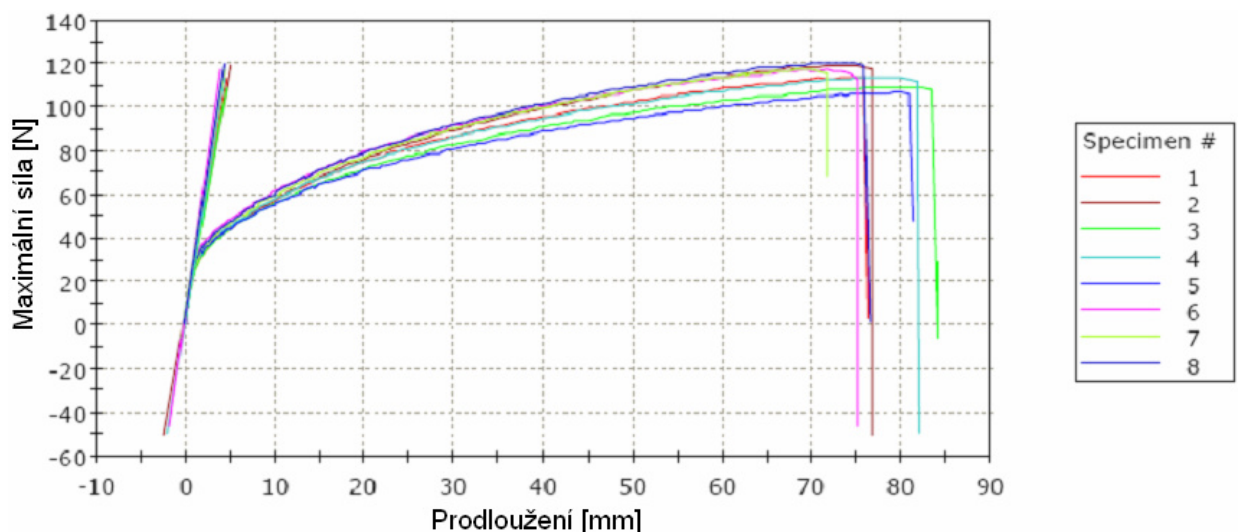
Graf 16 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 5 %.

V Tab. 21 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + CaCO₃ – 10 %**.

Tab. 21 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 10 %.

PVC + CaCO₃ 10 %	Délka L ₀ [mm]	Šířka b ₁ [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,39	109	19,2	303	107
2	25	4	1,37	106	20,6	307	113
3	25	4	1,36	108	19,2	333	105
4	25	4	1,35	118	20,2	327	109
5	25	4	1,30	128	19,5	323	101
6	25	4	1,39	130	20,1	300	112
7	25	4	1,38	119	19,9	287	110
8	25	4	1,39	121	20,4	303	113
Průměr	25	4	1,37	117	19,9	310	109
Odchylka			0,03	9	0,5	16	4

V Graf 17 jsou patrné tahové křivky a přímkové části (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



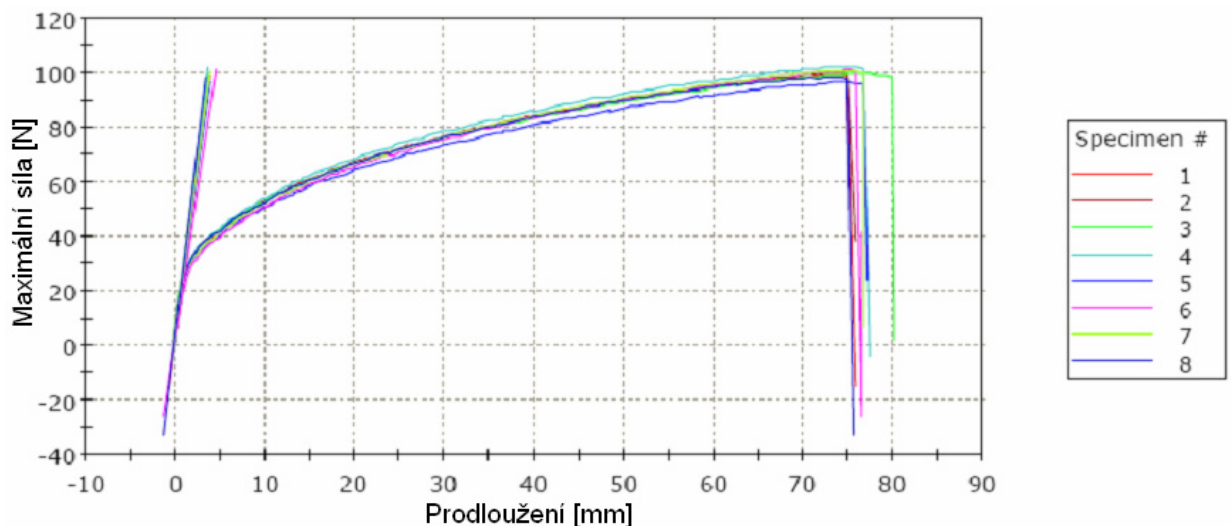
Graf 17 Tahové křivky a přímkové části pro kompozit PVC + CaCO₃ – 10 %.

V Tab. 22 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + CaCO₃ – 15 %**.

Tab. 22 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 15 %.

PVC + CaCO₃ 15 %	Délka L ₀ [mm]	Šířka b ₁ [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,27	123	18,3	300	93
2	25	4	1,29	130	18,0	300	93
3	25	4	1,27	128	18,6	320	95
4	25	4	1,32	125	18,1	307	96
5	25	4	1,23	121	18,5	307	91
6	25	4	1,29	105	18,2	303	94
7	25	4	1,28	122	18,4	307	94
8	25	4	1,25	139	18,5	300	92
Průměr	25	4	1,28	124	18,3	305	93
Odchylka			0,03	10	0,2	7	1

V Graf 18 jsou patrné tahové křivky a přímky pro kompozit **PVC + CaCO₃ – 15 %**. Přímky vycházející z počátku (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



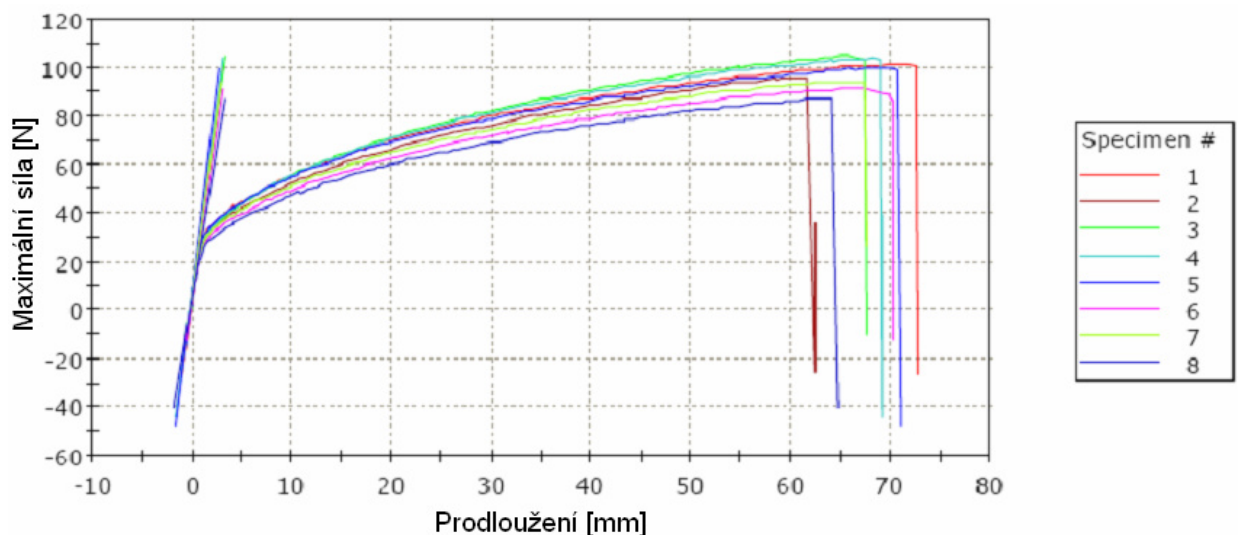
Graf 18 Tahové křivky a přímky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 15 %.

V Tab. 23 jsou výsledky měření tahové zkoušky kompozitu **PVC + CaCO₃ – 20 %**.

Tab. 23 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO₃ – 20 %.

PVC + CaCO₃ 20 %	Délka L ₀ [mm]	Šířka b ₁ [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Max. protažení při přetržení [%]	Max. síla [N]
1	25	4	1,37	145	17,3	290	95
2	25	4	1,28	153	17,0	247	87
3	25	4	1,36	136	17,8	270	97
4	25	4	1,38	145	17,5	277	97
5	25	4	1,32	162	17,7	283	93
6	25	4	1,21	146	17,9	279	86
7	25	4	1,21	159	18,1	270	88
8	25	4	1,15	138	17,3	257	80
Průměr	25	4	1,29	148	17,6	272	90
Odchylka			0,09	9	0,4	14	6

V Graf 19 jsou patrné tahové křivky a přímkové části (lineární části - oblasti pružných deformací - platnosti Hookova zákona) tahových křivek a slouží k výpočtu Youngova modulu.



Graf 19 Tahové křivky a přímkové části pro kompozit PVC + CaCO₃ – 20 %.

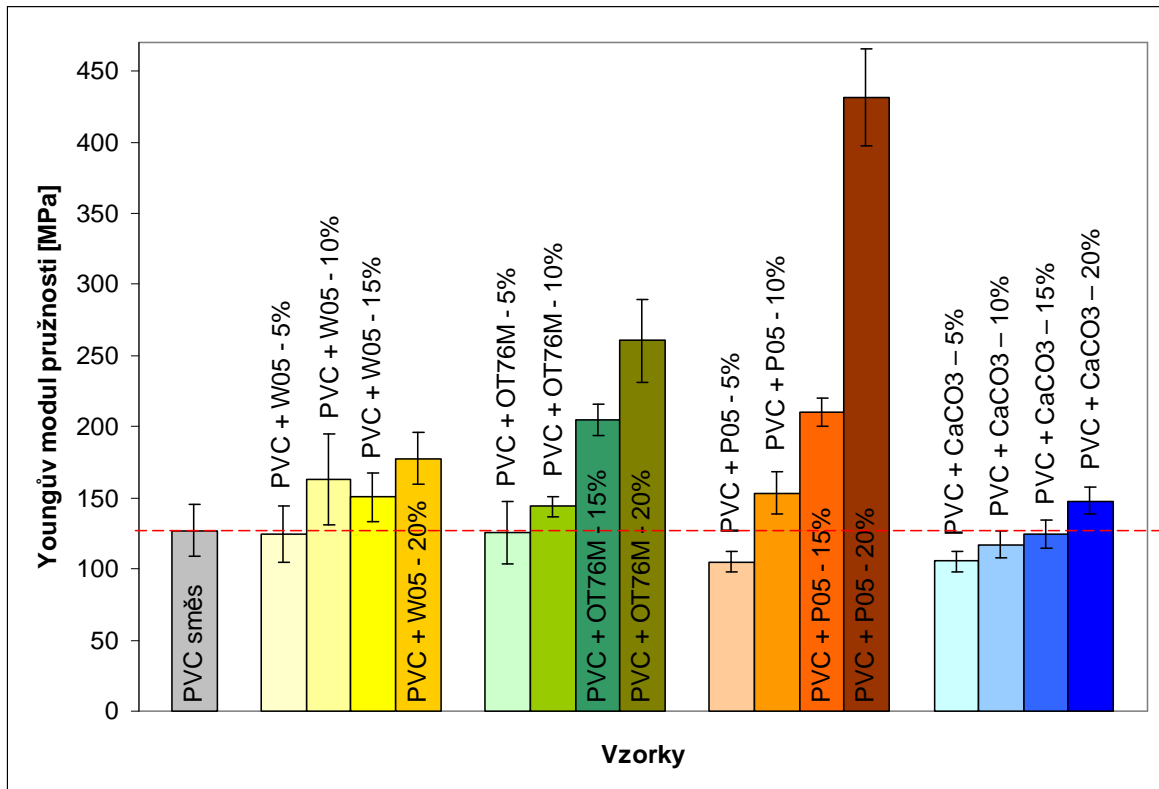
8.2.4 Vyhodnocení

V Tab. 24 jsou uvedeny průměrné hodnoty pro sledované veličiny tahové zkoušky.

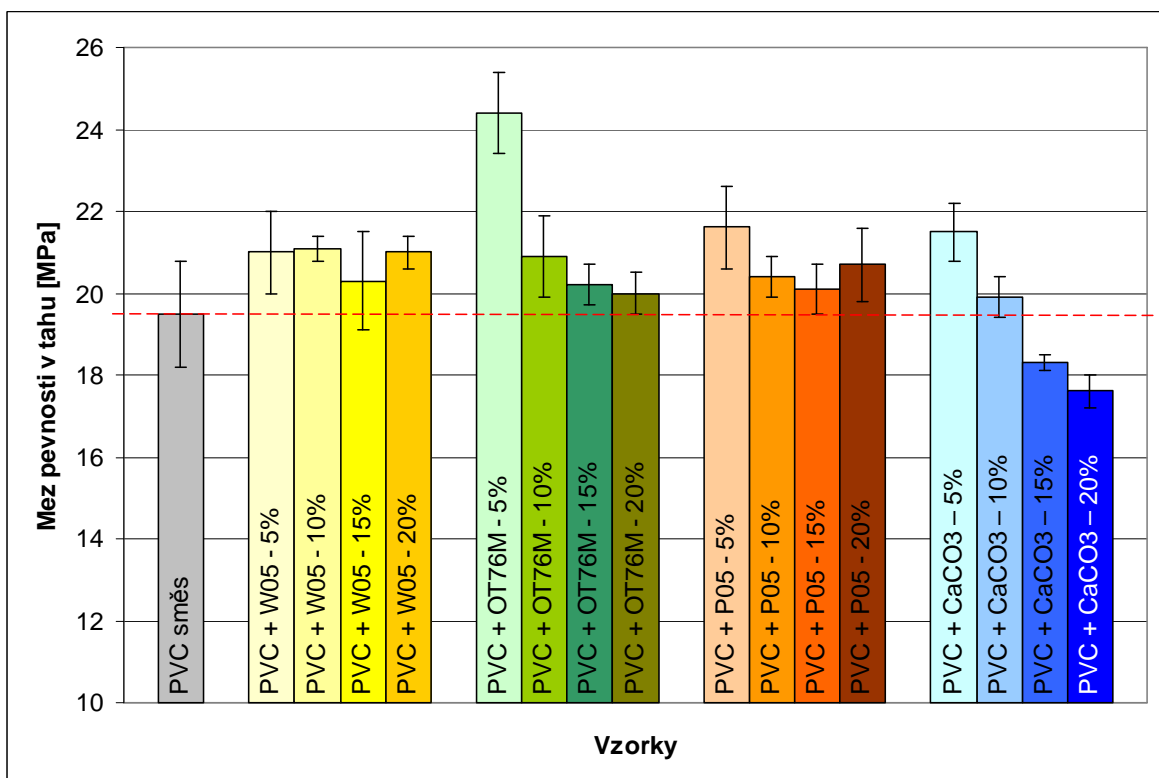
Tab. 24 Srovnání výsledků tahových zkoušek.

Vzorek	Mez pevnosti v tahu Průměr [MPa]	Youngův modul pružnosti Průměr [MPa]	Prodloužení Průměr [mm]
PVC směs	19,5	127	42
PVC + W05 – 5 %	21,0	124	64
PVC + W05 – 10 %	21,1	163	65
PVC + W05 – 15 %	20,3	151	55
PVC + W05 – 20 %	21,0	177	47
PVC + OT76M – 5 %	24,4	125	42
PVC + OT76M – 10 %	20,9	144	60
PVC + OT76M – 15 %	20,2	205	40
PVC + OT76M – 20 %	20,0	261	43
PVC + P05 – 5 %	21,6	105	71
PVC + P05 – 10 %	20,4	153	59
PVC + P05 – 15 %	20,1	210	54
PVC + P05 – 20 %	20,7	432	28
PVC + CaCO ₃ – 5 %	21,5	106	50
PVC + CaCO ₃ – 10 %	19,9	117	59
PVC + CaCO ₃ – 15 %	18,3	124	57
PVC + CaCO ₃ – 20 %	17,6	148	50

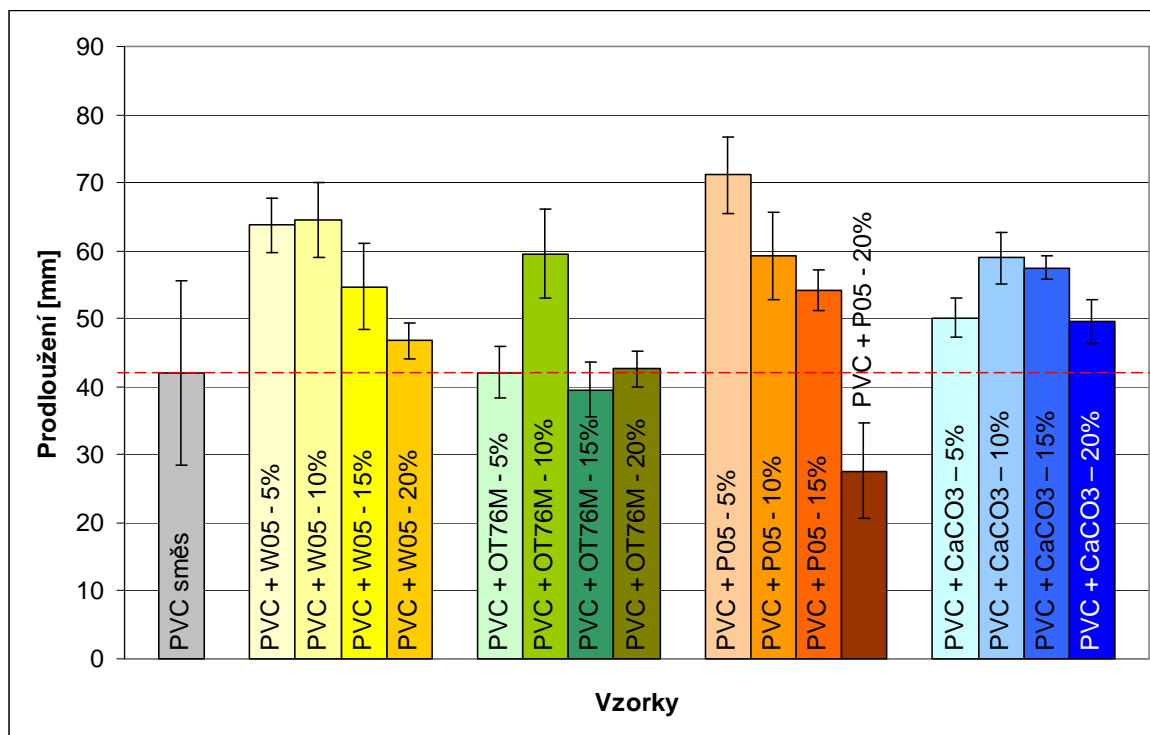
Mechanické vlastnosti jednotlivých kompozitů můžeme přehledně porovnat v Graf 20, Graf 21 a Graf 22.



Graf 20 Srovnání Youngova modulu pružnosti u jednotlivých vzorků.



Graf 21 Srovnání meze pevnosti v tahu u jednotlivých vzorků.



Graf 22 Srovnání prodloužení u jednotlivých vzorků.

8.2.5 Závěr

Z výsledků tahové zkoušky byly sledovány tři základní vlastnosti: Youngův modul pružnosti, mez pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení.

Hodnota **Youngova modulu pružnosti** (viz Graf 20) byla u PVC směsi 127 MPa. U všech kompozitů při 5 hm. % koncentraci plniva hodnota Youngova modulu pružnosti klesla pod hodnotu PVC směsi (nejnižší byla u PVC + P05 – 5 % - 105 MPa, snížení o 17 %, ale chyba měření byla 14 %, může být konstatováno, že plnivo tyto hodnoty neovlivnilo). S rostoucím obsahem plniva stoupala u všech kompozitů i hodnota modulu. Nejvyšší hodnota (432 MPa, zvýšení o 240 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) byla změřena u kompozitu PVC + P05 – 20 % . Nejvyšší vliv měl přídatek kaolinu P05, zatímco nejmenší CaCO₃.

Mez pevnosti v tahu (viz Graf 21) PVC směsi činila 19,5 MPa. U všech kompozitů při 5 hm. % koncentraci plniva byla hodnota meze pevnosti v tahu vyšší než u PVC směsi (nejvyšší byla u PVC + OT76M – 5 % - 24,4 MPa, zvýšení o 25 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí). Mez pevnosti v tahu u většiny plniv s rostoucí koncentrací plniva klesala.

Nejnižší hodnota (17,6 MPa, snížení o 10 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) byla změřena u kompozitu PVC + CaCO₃ – 20 %.

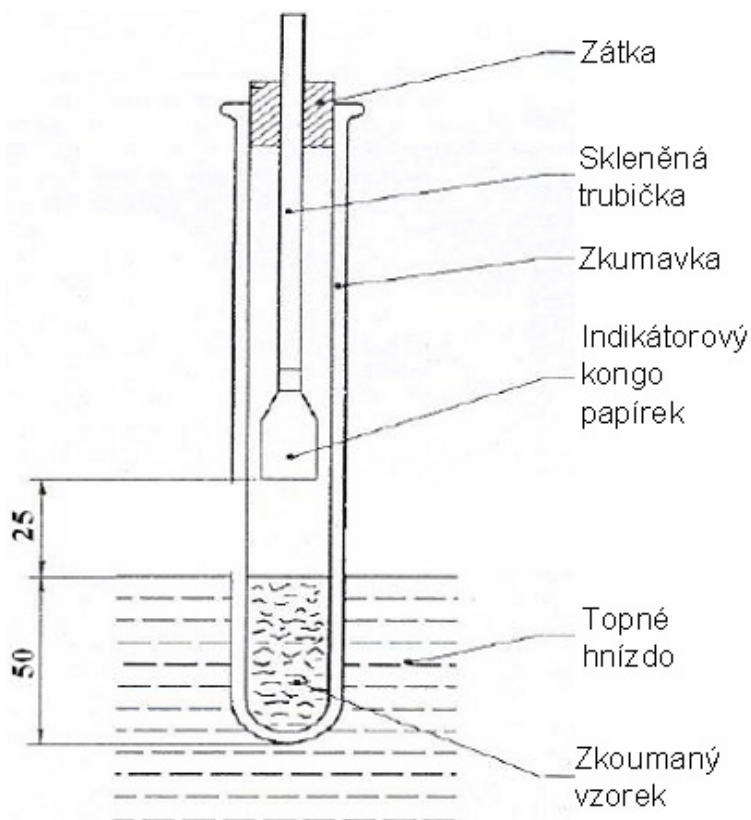
42 mm byla **tažnost (prodloužení při přetržení)** (viz Graf 22) u PVC směsi. Nejnižší hodnota (28 mm, snížení o 34 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) byla změřena u kompozitu PVC + P05 – 20 %, zatímco nejvyšší (71 mm, zvýšení o 69 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) u PVC + P05 – 5 %.

8.3 Měření tepelné stability metodou Congo Red – kongočerveně

Tato metoda slouží ke stanovení tepelné stability zahříváním vinylchloridových kopolymerů a homopolymerů s postupnou dehydrochlorací. Tato dehydrochlorace je detekována změnou barvy u indikátorových kongo papírků. Měření bylo provedeno v souladu s normou EN ISO 182-1.

8.3.1 Příprava vzorků a aparatura

Jednotlivé vzorky PVC kompozitů byly nastříhány na malé čtverečky o rozměrech cca 2 x 2 mm. Jako výchozí materiál pro přípravu těchto vzorků byla použita fólie (viz kapitola 7.4). Takto připravený vzorek hmotnosti 5 g ± 0,01 g byl vložen do zkumavky tak, aby sahal do výšky 50 mm ode dna zkumavky. Zkumavka se utěsnila silikonovou zátkou s otvorem, do kterého se vsunula skleněná trubička. Do dolní části trubičky (ta ve zkumavce) byl vložen indikátorový kongo papírek, který se ještě před uzavřením zkumavky navlhl destilovanou vodou. Spodní hrana papírku byla od horní části měřeného vzorku 25 mm (tzn. 75 mm ode dna zkumavky) Uspořádání jednotlivých komponentů je patrné z Obr. 22 [38].



Obr. 22 Aparatura pro zkoušku Congo red [38].

8.3.2 Postup měření

Vzorek připravený ve zkumavce (viz Obr. 22) se vložil do topného hnízda předehřátého na teplotu 210 °C. V tento okamžik se začal stopovat čas. V okamžiku, kdy se barva indikátorového změnila z červené na fialovou, byl odečten první stabilizační čas. Druhý stabilizační čas byl zaznamenán v okamžiku, kdy se fialová barva změnila na modrou.

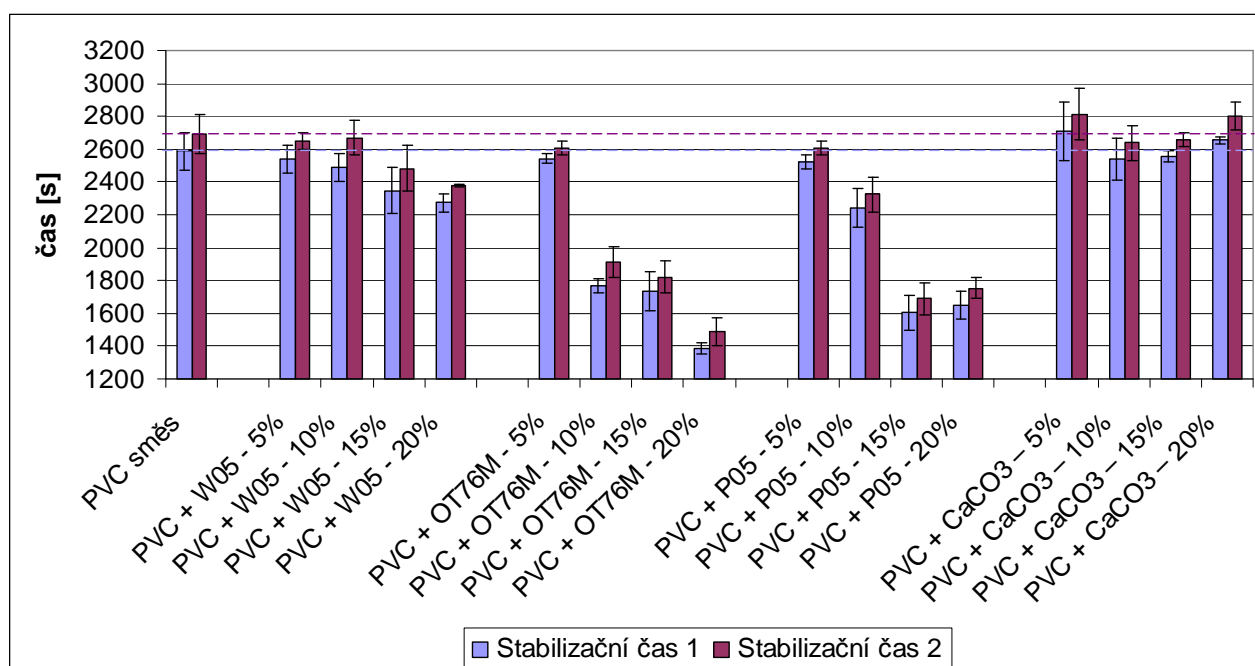
Oba stabilizační časy se zaznamenaly a měření se opakovalo. Celkem byl každý vzorek měřen 3x a z těchto hodnot se vypočítal průměrný stabilizační čas 1 a průměrný stabilizační čas 2, které jsou vedeny v Tab. 25.

8.3.3 Výsledky

Srovnání hodnot průměrných stabilizačních časů jednotlivých vzorků je patrné z Graf 23.

Tab. 25 Hodnoty stabilizačních časů naměřených metodou Congo red.

Vzorek	Stabilizační čas 1 Průměr [s]	Směrodatná odchylka stab. času 1	Stabilizační čas 2 Průměr [s]	Směrodatná odchylka stab. času 2
PVC směs	2588	117	2693	117
PVC + W05 – 5 %	2535	85	2648	53
PVC + W05 – 10 %	2490	85	2670	106
PVC + W05 – 15 %	1733	138	2483	138
PVC + W05 – 20 %	2273	53	2378	11
PVC + OT76M – 5 %	2543	32	2610	42
PVC + OT76M – 10 %	1770	42	1913	95
PVC + OT76M – 15 %	1733	117	1823	95
PVC + OT76M – 20 %	1388	32	1485	85
PVC + P05 – 5 %	2520	42	2610	42
PVC + P05 – 10 %	2243	117	2325	106
PVC + P05 – 15 %	1605	106	1688	95
PVC + P05 – 20 %	1650	85	1755	64
PVC + CaCO ₃ – 5 %	2708	180	2813	159
PVC + CaCO ₃ – 10 %	2535	127	2640	106
PVC + CaCO ₃ – 15 %	2558	32	2655	42
PVC + CaCO ₃ – 20 %	2655	21	2805	85



Graf 23 Srovnání stabilizačních časů naměřených metodou Congo red.

8.3.4 Závěr

U PVC směsi byl naměřen první stabilizační čas 2 588 s a druhý stabilizační čas 2 693 s. Jak je patrné z Graf 23, přidáním kaolinu došlo ke snížení obou stabilizačních časů vzhledem k PVC směsi. S rostoucím obsahem kaolinu stabilizační čas dále klesal. Kompozity obsahující 5 hm. % a 20 hm. % CaCO_3 mají stabilizační časy delší.

Nejdelší stabilizační časy byly naměřeny u kompozitu PVC + CaCO_3 – 5 % (stabilizační čas 1 = 2 708 s a stabilizační čas 2 = 2 813 s). Naopak nejkratší stabilizační časy byly zaznamenány u kompozitu PVC + OT76M – 20 % (stabilizační čas 1 = 1 388 s a stabilizační čas 2 = 1 485 s).

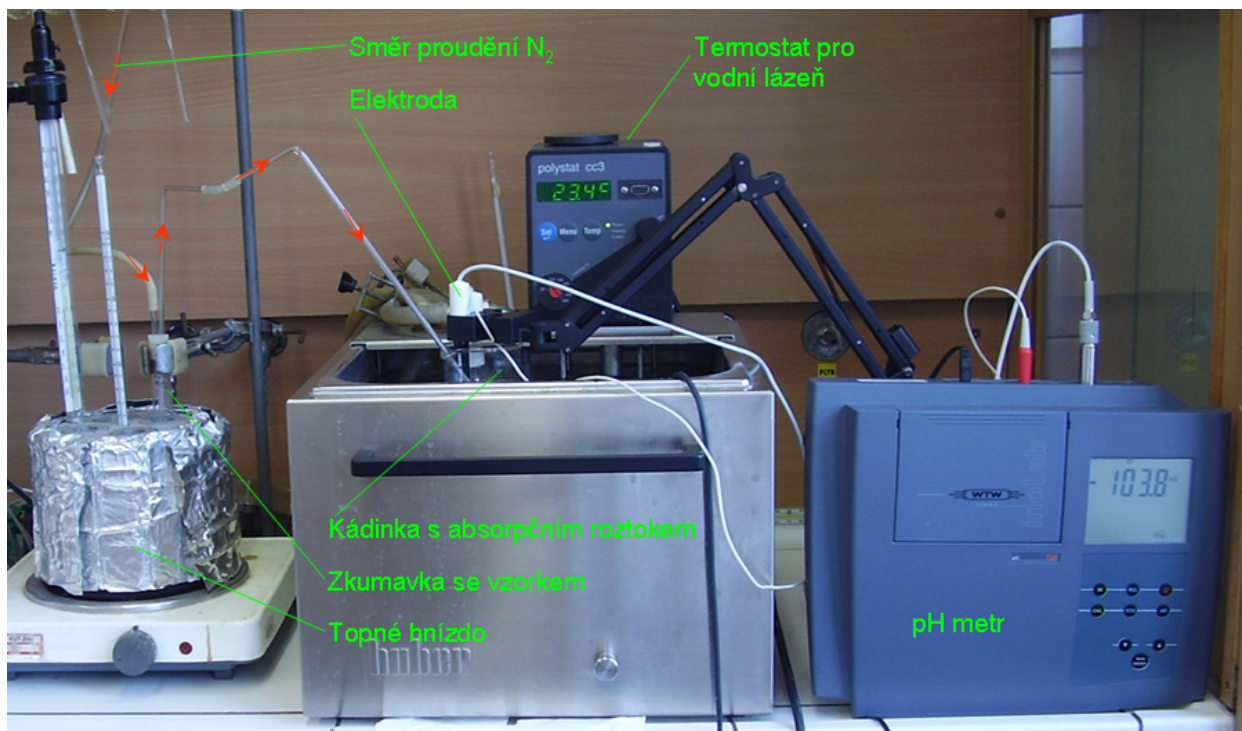
Srovnání výsledků u všech použitých metod měření tepelné stability včetně vyhodnocení je uvedeno v kapitole 9.

8.4 Měření tepelné stability pH metodou

Tato metoda je další možností, jak změřit tepelnou stabilitu u vinylových polymerů. Metoda pH funguje na principu měření změny pH v absorpčním roztoku, do kterého je pomocí nosného média (N_2) vháněn HCl unikající ze zahřívajícího PVC vzorku. Měření bylo provedeno v souladu s normou EN ISO 182-2.

8.4.1 Příprava vzorků a aparatura

Jednotlivé vzorky PVC kompozitů byly nastříhány na malé čtverečky o rozměrech cca 2 x 2 mm. Jako výchozí materiál pro přípravu těchto vzorků byla použita fólie (viz kapitola 7.4). Takto připravený vzorek hmotnosti $2 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ byl vložen do zkumavky. Zkumavka se utěsnila silikonovou zátkou se dvěma otvory, do kterých se vsunuly skleněné trubičky. Jedna trubička byla napojena na zdroj N_2 , který proudil rychlostí $120 \text{ cm}^3/\text{min} \pm 4 \text{ cm}^3/\text{min}$., zatímco druhá trubička vedla do absorpčního roztoku, ukončena difuzorem. Kádinka se 180 ml absorpčního roztoku (0,1 mol chlorid sodný) byla vložena do vodní lázně, jejíž konstantní teplotu $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ zajišťovalo zařízení Huber Polysat CC3. V kádince byla do absorpčního roztoku vložena také elektroda, připojená k zařízení na měření pH Inolab pH/ion 735. Uspořádání jednotlivých komponentů je patrné z Obr. 23.



Obr. 23 Aparatura pro měření pH.

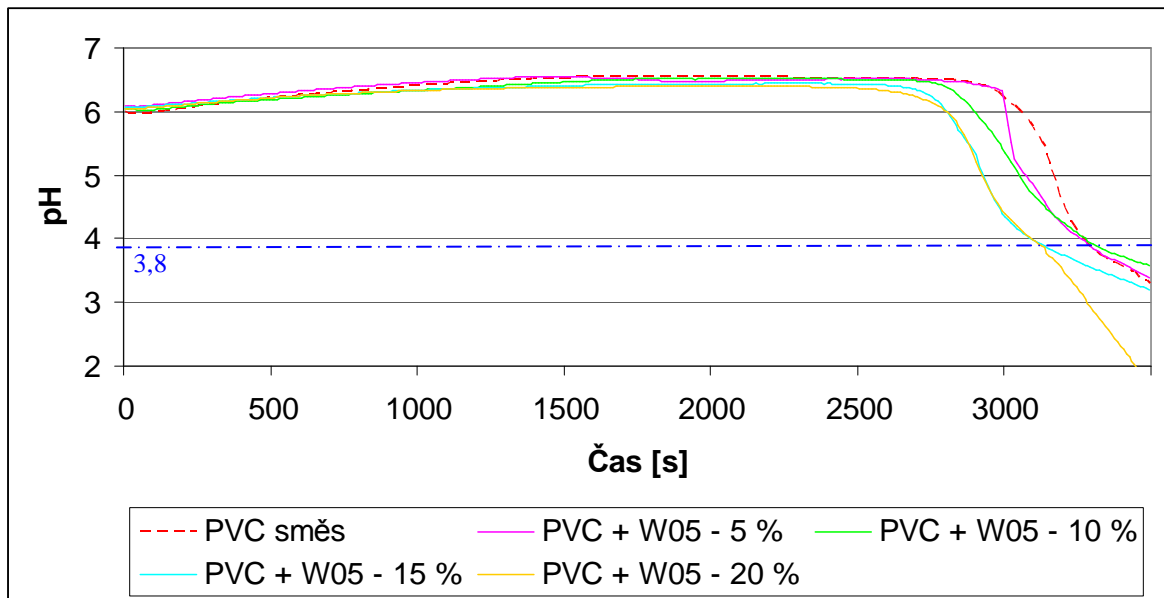
8.4.2 Postup měření

Zkumavka se zkušebním vzorkem byla připojena ke zdroji N₂. N₂ se nechal proudit trubičkovým systémem a zkumavkou, aby došlo k vytlačení kyslíku ze systému. Připravený absorpční roztok se nalil do kádinky a vložilo se do ní také magnetické míchadlo a elektroda pro měření pH. Takto připravená kádinka byla vložena do temperované vodní lázně. Proběhla úprava pH na hodnotu $\text{pH } 6 \pm 0,1$. K dosažení této hodnoty byl použit 0,1 mol/l hydroxid sodný nebo 0,1 mol/l HCl. V tomto okamžiku se zkumavka se vzorkem vložila do topného hnízda a difuzor do kádinky s absorpční kapalinou. Na pH metru se spustilo zaznamenávání hodnot pH v intervalu 10 s.

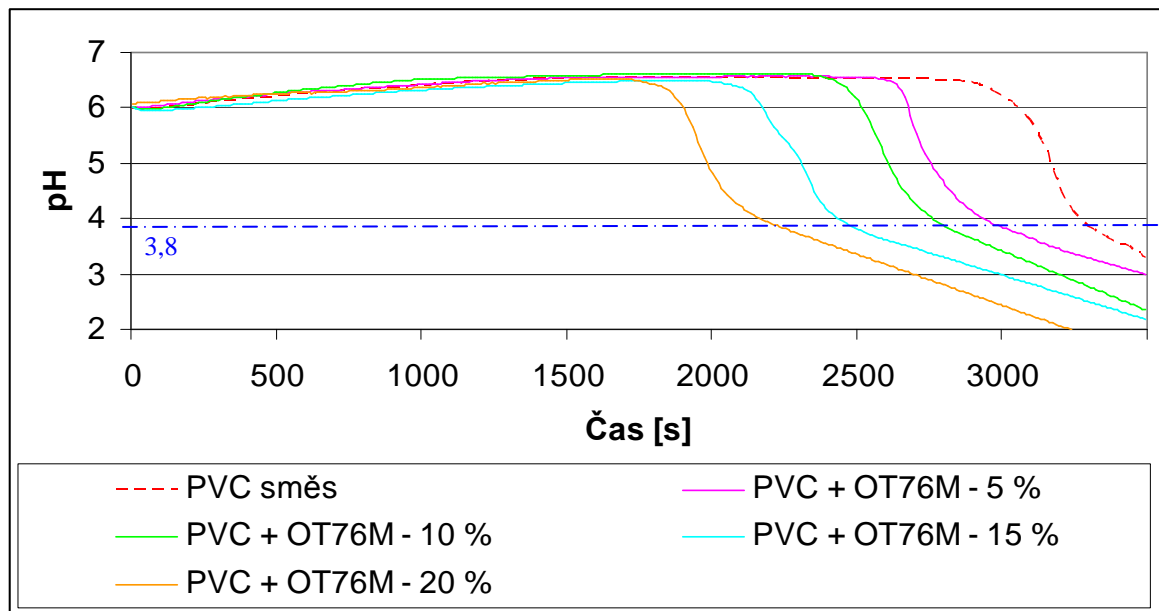
Měření probíhalo minimálně do doby, kdy hodnota pH u absorpčního roztoku klesla na pH 3,8. Doba, kterou trvá změna z pH 6 na pH 3,8 se nazývá stabilizační čas a značí se t_s [39].

8.4.3 Výsledky

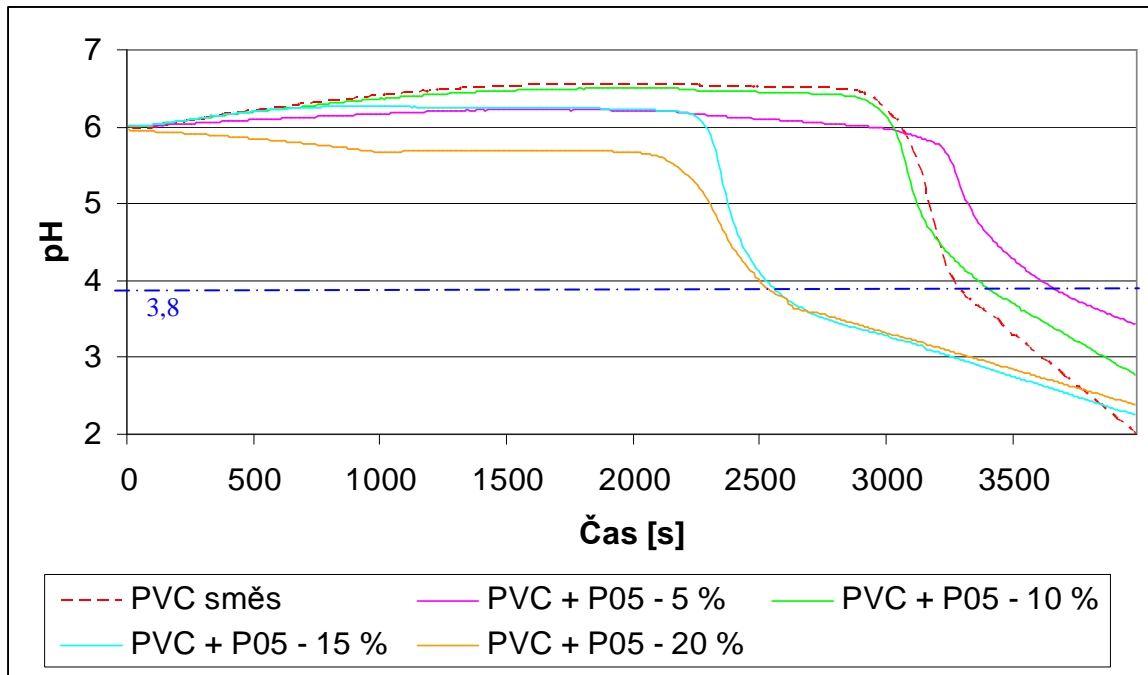
Křivky závislosti hodnot pH na čase degradace jsou v Graf 24, Graf 25, Graf 26 a Graf 27. V každém grafu je PVC směs srovnána se všemi čtyřmi koncentracemi daného plniva.



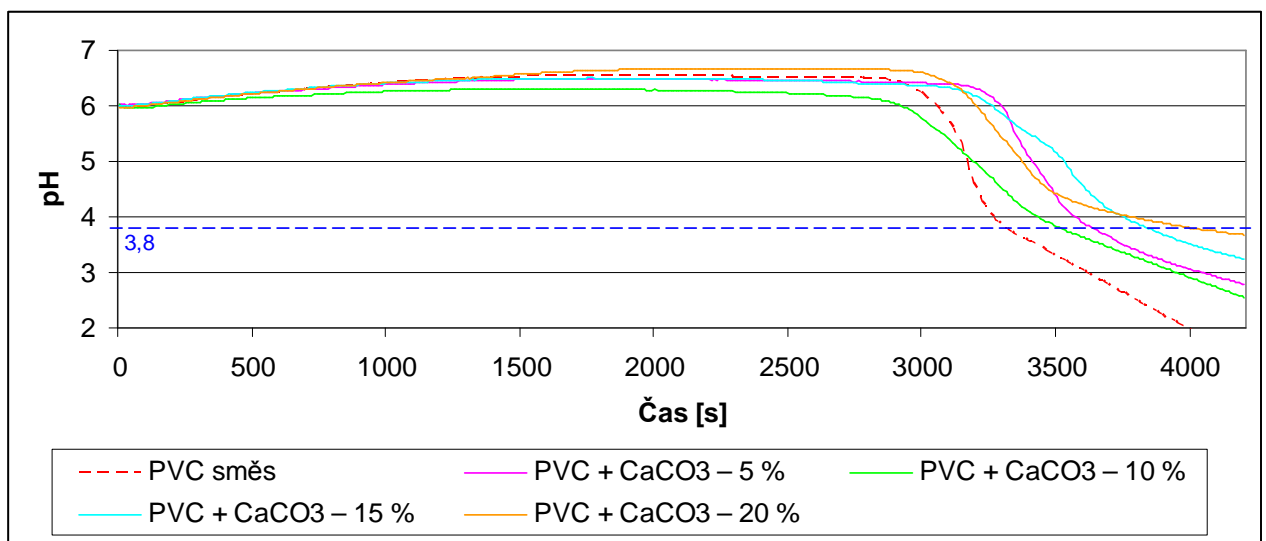
Graf 24 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + W05.



Graf 25 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + OT76M.



Graf 26 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + P05.



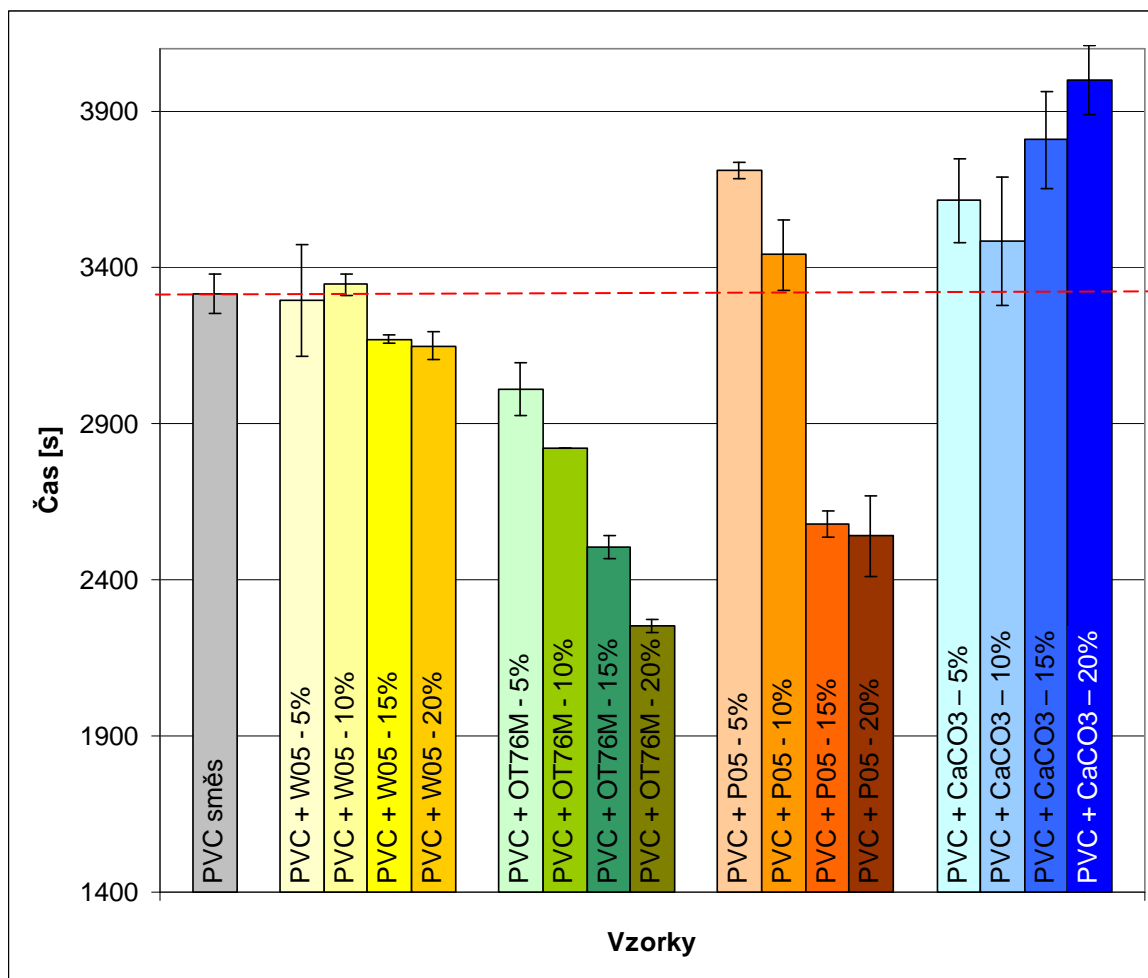
Graf 27 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + CaCO₃.

8.4.4 Vyhodnocení

Stabilizační časy pro PVC směs a jednotlivé kompozity jsou uvedeny v Tab. 26. Přehledné srovnání stabilizačních časů jednotlivých kompozitů s PVC směsí je patrné z Graf 28.

Tab. 26 Stabilizační časy pro pH metodu.

Vzorek	Stabilizační čas t_s (průměr) [s]	Směrodatná odchylka
PVC směs	3315	64
PVC + W05 – 5 %	3295	177
PVC + W05 – 10 %	3345	35
PVC + W05 – 15 %	3170	14
PVC + W05 – 20 %	3150	42
PVC + OT76M – 5 %	3010	85
PVC + OT76M - 10 %	2820	0
PVC + OT76M – 15 %	2505	35
PVC + OT76M – 20 %	2255	21
PVC + P05 – 5 %	3710	28
PVC + P05 - 10%	3440	113
PVC + P05 – 15 %	2580	42
PVC + P05 – 20 %	2540	127
PVC + CaCO ₃ – 5 %	3615	134
PVC + CaCO ₃ – 10 %	3485	205
PVC + CaCO ₃ – 15 %	3810	156
PVC + CaCO ₃ – 20 %	4000	113



Graf 28 Srovnání stabilizačních časů naměřených pH metodou.

8.4.5 Závěr

U PVC směsi byl naměřen stabilizační čas 3 315 s. Z Graf 28 je patrné, že u kaolinů byla stabilizační doba prodloužena pouze u těchto vzorků: PVC + W05 – 10 %, PVC + P05 – 5 % a 10 %. U všech ostatních kompozitů na bázi kaolinů došlo ke zkrácení stabilizačního času pod úroveň PVC směsi. S rostoucím obsahem kaolinu stabilizační čas dále klesal. Použití CaCO₃ vedlo u všech kompozitů k prodloužení stabilizačního času. S rostoucím obsahem CaCO₃ stabilizační čas dále narůstal.

Nejdelší stabilizační čas (4 000 s, zvýšení o 20 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) byl naměřen u kompozitu PVC + CaCO₃ – 20 %. Zatímco nejkratší stabilizační čas (2 255 s, snížení o 32 % ve srovnání s neplněnou PVC směsí) byl zaznamenán u kompozitu PVC + OT76M – 20 %. Srovnání výsledků u všech použitých metod měření tepelné stability včetně vyhodnocení je uvedeno v kapitole 9.

8.5 Měření tepelné stability metodou potenciometrie

Poslední metodou použitou v této diplomové práci pro zjištění tepelné stability vinylových polymerů je potenciometrie. Potenciometrie je elektrochemická analytická metoda založená na měření změny rovnovážného napětí (elektromotorického napětí) článku, který je složen z měrné (indikační) a srovnávací (referenční) elektrody. Tato změna potenciálu (φ) je sledována v absorpčním roztoku, do kterého je pomocí nosného média (N_2) vháněn HCl unikající ze zahřívaného PVC vzorku

Měření bylo provedeno v souladu s normou EN ISO 182-4.

8.5.1 Příprava vzorků a aparatura

Příprava vzorků a aparatura je shodná s metodou pH (viz kapitola 8.4.1 a Obr. 23), liší se pouze v následujících bodech:

- jiné elektrody,
- jiný absorpční roztok.

Při této metodě byly použity dvě elektrody, jedna referenční (srovnávací) a druhá chloridová. Zatímco potenciál (zaznamenáván v jednotkách mV) chloridové elektrody je závislý na podmínkách absorpčního roztoku, potenciál referenční merkurosulfátové elektrody se při daných podmínkách nemění. Chloridová elektroda je citlivá na změny koncentrace daného iontu (v tomto případě chloridového) v absorpčním roztoku. Rozdíl ve změnách potenciálu je vztažen k elektrodě referenční.

Jako absorpční roztok bylo použito 180 ml dusičnanu draselného (KNO_3) o koncentraci 10^{-7} mol/l. Nejdříve se připravil roztok KNO_3 o koncentraci 10^{-1} (navážka KNO_3 byla 10,11 g), který se následně postupně zředil až na koncentraci 10^{-7} . Z roztoku o koncentraci 10^{-1} se odpipetovalo 100 ml do odměrné baňky o objemu 1 l. Potom se objem tekutiny v odměrné baňce doplnil destilovanou vodou na 1l. Takto vznikl roztok KNO_3 o koncentraci 10^{-2} , ze kterého se stejným způsobem připravil roztok o koncentraci 10^{-3} , atd.

8.5.2 Postup měření

Každý den před počátkem měření bylo potřeba sestrojít kalibrační křivky jak stanovuje norma EN ISO 182-4. K tomuto účelu se připravilo 7 kalibračních roztoků chloridu draselného (KCl) s koncentracemi: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} a 10^{-7} mol/l. Navážka KCl pro roztok o objemu 100 ml činila 0,8028 g. Tento roztok se postupně zředil až na koncentraci 10^{-7} mol/l (stejný postup jako u absorpčního roztoku (viz předchozí kapitola), pouze byly použity odměrné baňky o objemu 100 ml, takže se odpipetovávalo pouze 10 ml. U všech kalibračních roztoků bylo upraveno pH na hodnotu 6 pomocí zředěného roztoku kyseliny dusičné nebo hydroxidu draselného.

U kalibračních roztoků byl postupně proměřen potenciál (začalo se roztokem o koncentraci 10^{-7} mol/l). Měření probíhalo v kádince za stálého míchání pomocí magnetického míchadla. Naměřené hodnoty byly použity k sestrojení kalibrační křivky. V lineární části se křivka proložila spojnicí trendu. U této spojnice se vypočítala směrnice rovnice přímky. Tato konkrétní rovnice byla v daný den měření použita k výpočtu stabilizačního potenciálu (φ_s) pro jednotlivé vzorky (popis výpočtu viz následující kapitola).

Po vytvoření kalibrační křivky a spočítání příslušné hodnoty φ_s se postupovalo stejně jako u měření pH. Zkumavka se zkušebním vzorkem byla připojena ke zdroji N_2 . N_2 se nechal proudit trubičkovým systémem a zkumavkou, aby došlo k vytlačení kyslíku ze systému. Připravený absorpční roztok se nalil do kádinky a vložilo se do ní také magnetické míchadlo a obě elektrody pro měření potenciálu (popis elektrod viz předchozí kapitola). Takto připravená kádinka byla vložena do temperované vodní lázně. V tomto okamžiku se zkumavka se vzorkem vložila do topného hnízda a difuzor do kádinky s absorpční kapalinou. Potom se pH metr přepnul do režimu měření potenciálu a spustilo se zaznamenávání hodnot v intervalu 10 s.

Měření probíhalo minimálně do doby, kdy hodnota potenciálu u absorpčního roztoku klesla na vypočtenou hodnotu φ_s . Doba, kterou trvá změna z počátečního na stabilizační potenciál se nazývá stabilizační čas a značí se t_s .

8.5.3 Výsledky

V Tab. 27 jsou uvedeny naměřené a vypočtené hodnoty kalibračních roztoků pro první kalibraci. Pro sestrojení spojnice trendu byly použity pouze hodnoty φ u kalibračních roztoků

o koncentrací 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} a 10^{-4} mol/l, protože hodnoty φ u kalibračních roztoků o koncentraci 10^{-5} , 10^{-6} a 10^{-7} mol/l již nepokračovaly v lineárním trendu kalibrační křivky.

Výpočet skutečné koncentrace chloridových iontů (c_{Cl}) je patrný ze Vzorec 4.

$$c_{Cl} = \frac{m_{KCl}}{V_{KCl} \cdot M_{KCl}}$$

Vzorec 4 Výpočet koncentrace chloridových iontů.

Kde: m_{KCl} – hmotnost navážky KCl [g],

V_{KCl} – objem roztoku KCl [cm³],

M_{KCl} – molární hmotnost KCl [g.mol⁻¹],

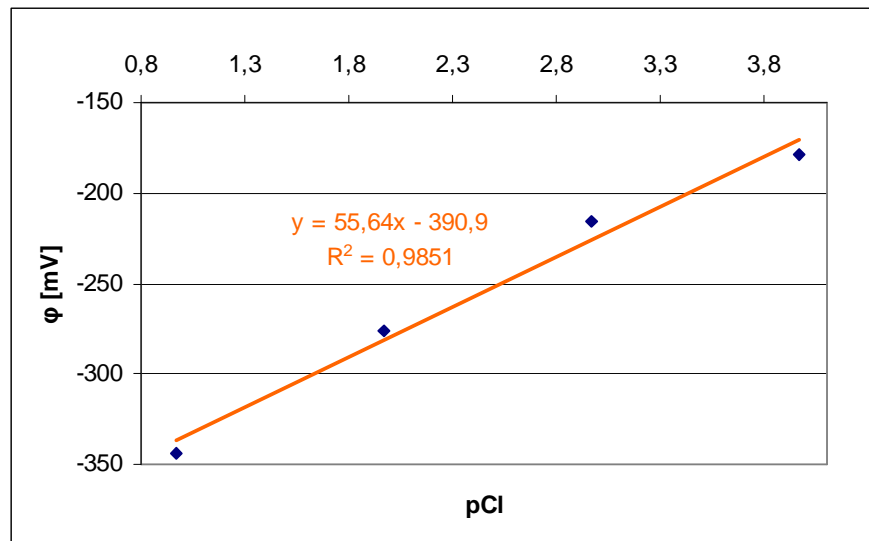
Další veličinou uvedenou, kterou zavádí norma EN ISO 182-4 v je pCl, která se vypočítá dle Vzorec 5.

$$pCl = -\log c_{Cl}$$

Vzorec 5 Výpočet pCl [40].

Tab. 27 Hodnoty pro sestavení první kalibrační křivky.

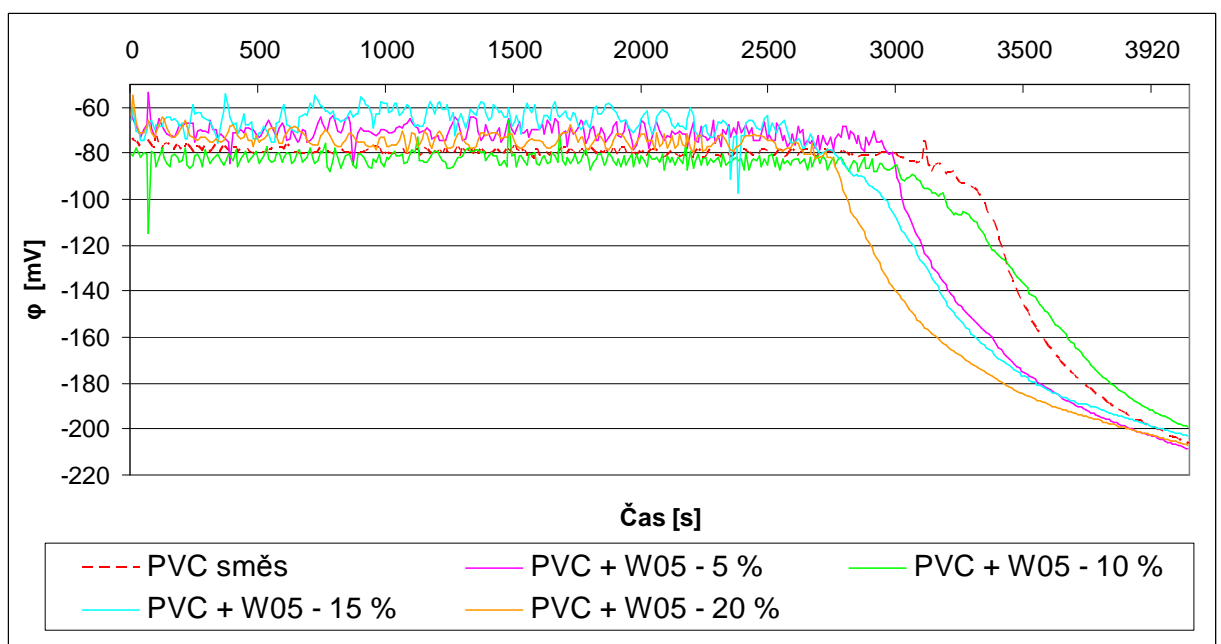
Koncentrace KCl [mol/l]	Skutečná koncentrace KCl = c_{Cl} [mol/l]	pCl	Potenciál φ [mV]
10^{-1}	1,0773E-01	0,968	-343,6
10^{-2}	1,0773E-02	1,968	-276,6
10^{-3}	1,0773E-03	2,968	-215,8
10^{-4}	1,0773E-04	3,968	-178,4
10^{-5}	1,0773E-05	4,968	-146,7
10^{-6}	1,0773E-06	5,968	-154,1
10^{-7}	1,0773E-07	6,968	-171,6



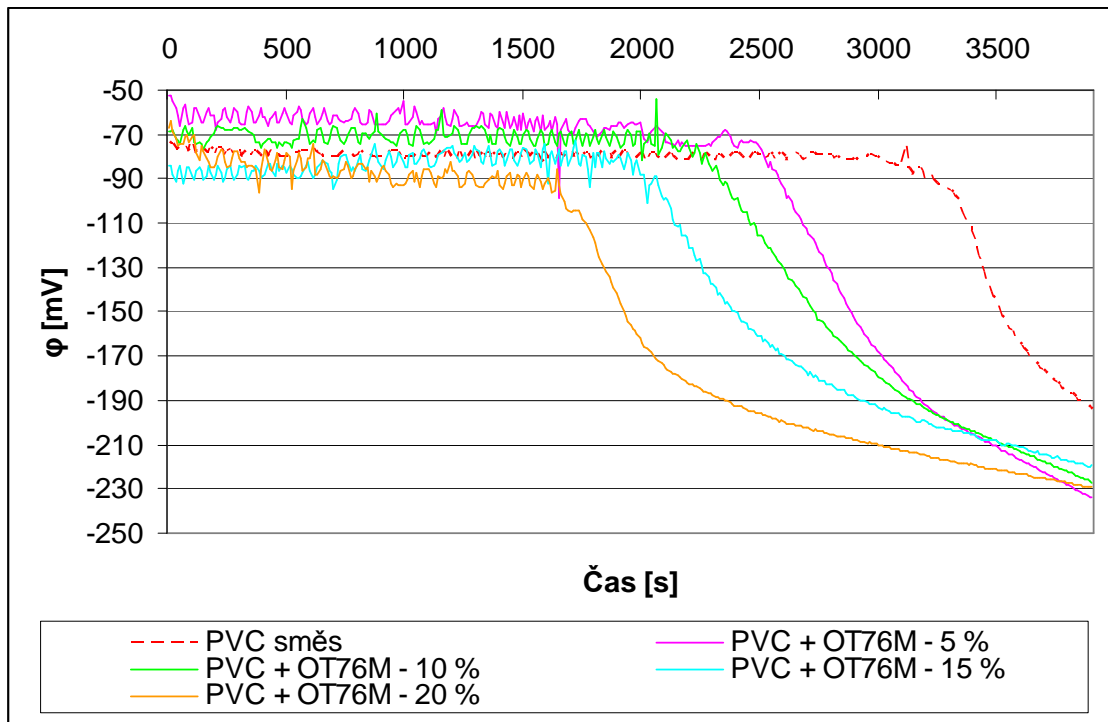
Graf 29 Body kalibrační křivky, směrnice trendu a rovnice přímky pro první měření.

Z Graf 29 byla získána směrnicová rovnice přímky, která byla použita k výpočtu φ_s , podle předpokladu, že $y = \varphi_s$, kde za x byla dosazena hodnota **3,8** [40].

Celkem bylo nutno v průběhu měření potenciometrie sestavit 7 kalibračních křivek, protože potenciometrie se měřila v sedmi dnech. Další kalibrační křivky zde nebudou uvedeny, protože pro vyhodnocení tepelné stability jsou důležité pouze konečné hodnoty t_s . Kalibrační křivka pro první měření zde byla uvedena pouze pro získání úplného přehledu o potenciometrické metodě.



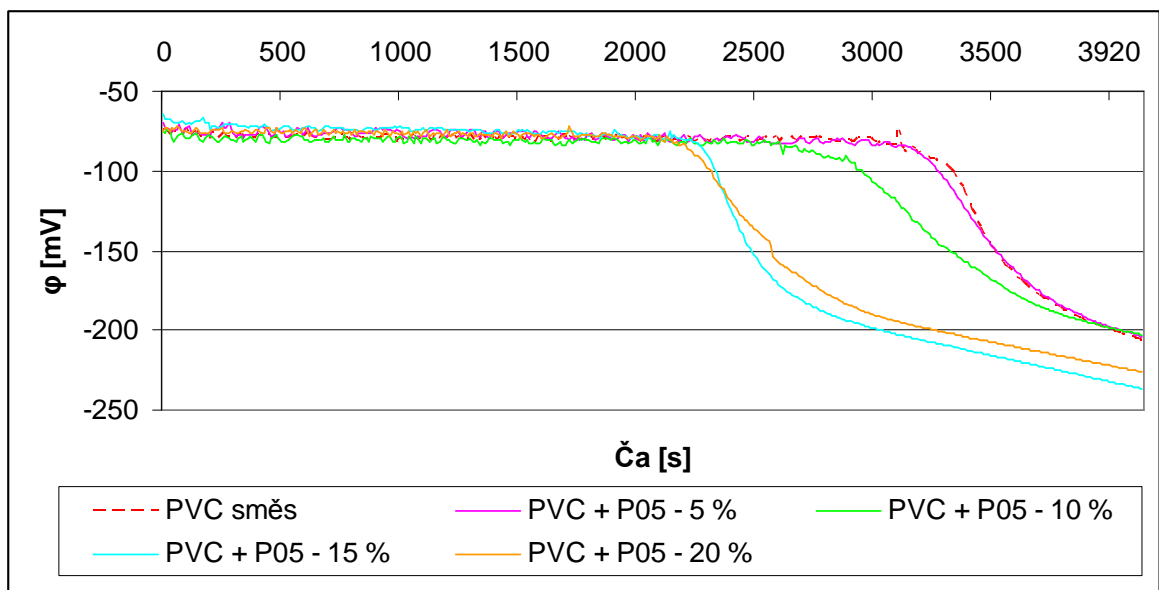
Graf 30 Závislost φ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + W05.



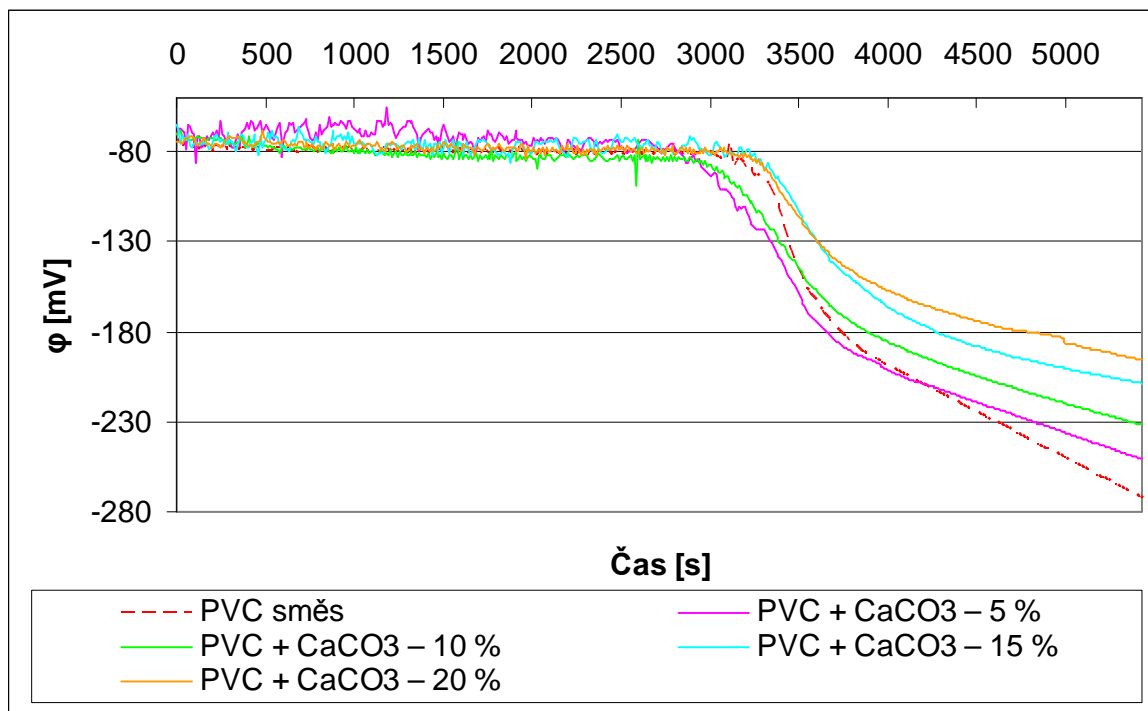
Graf 31 Závislost ϕ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + OT76M.

Křivky závislosti hodnot ϕ na čase degradace jsou v Graf 30, Graf 31, Graf 32 a Graf 33.

V každém grafu je PVC směs srovnána se všemi čtyřmi koncentracemi daného plniva.



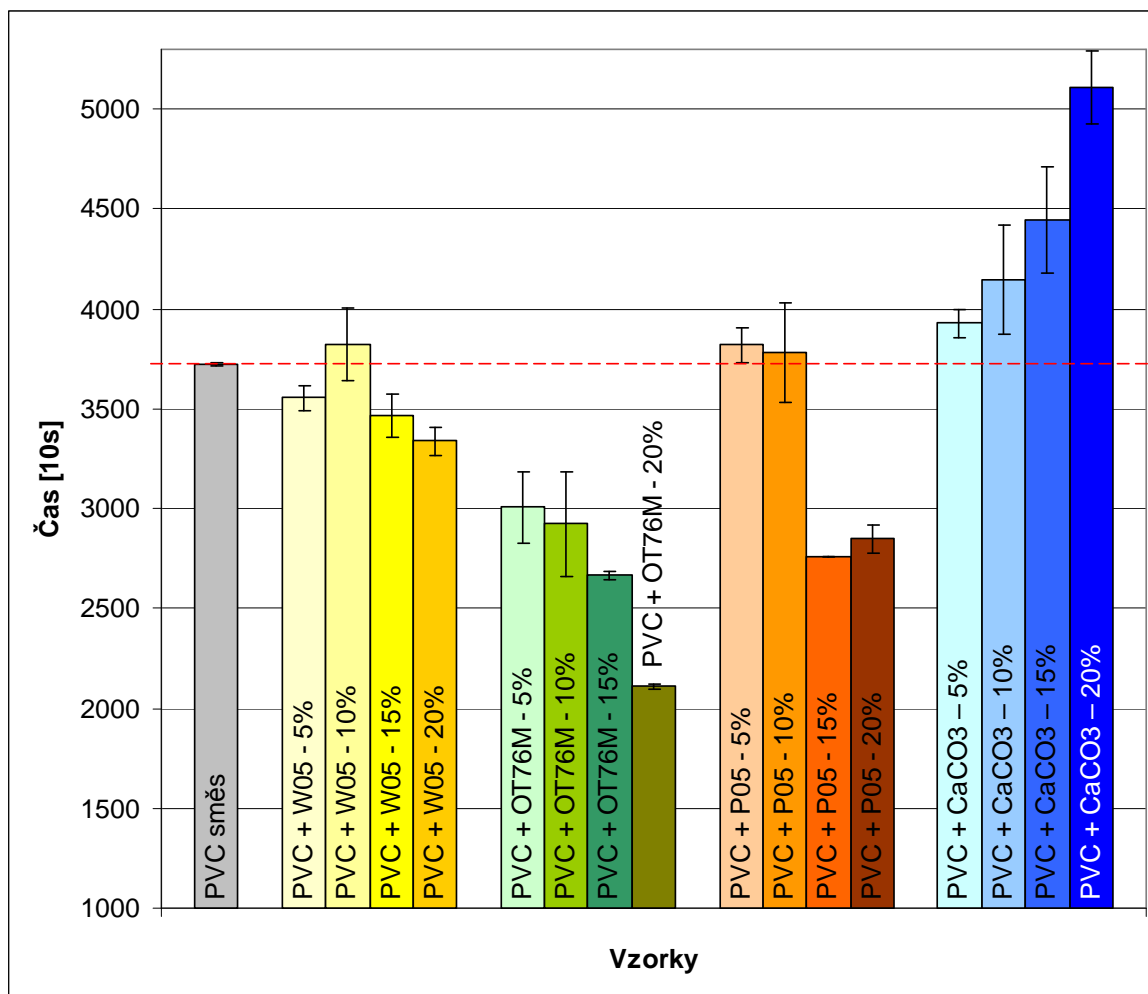
Graf 32 Závislost ϕ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + P05.



Graf 33 Závislost ϕ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + CaCO₃. Stabilizační časy pro PVC směs a jednotlivé kompozity jsou uvedeny v Tab. 28. Přehledné srovnání stabilizačních časů jednotlivých kompozitů s PVC směsí je patrné z Graf 34.

Tab. 28 Stabilizační časy pro potenciometrii.

Vzorek	Stabilizační čas t_s (průměr) [s]	Směrodatná odchylka
PVC směs	3725	7
PVC + W05 – 5 %	3555	64
PVC + W05 – 10 %	3820	184
PVC + W05 – 15 %	3465	106
PVC + W05 – 20 %	3340	71
PVC + OT76M – 5 %	3005	177
PVC + OT76M – 10 %	2925	262
PVC + OT76M – 15 %	2665	21
PVC + OT76M – 20 %	2110	14
PVC + P05 – 5 %	3820	85
PVC + P05 – 10 %	3780	247
PVC + P05 – 15 %	2760	0
PVC + P05 – 20 %	2850	71
PVC + CaCO ₃ – 5 %	3930	71
PVC + CaCO ₃ – 10 %	4145	276
PVC + CaCO ₃ – 15 %	4445	262
PVC + CaCO ₃ – 20 %	5110	184



Graf 34 Srovnání stabilizačních časů naměřených potenciometrií.

8.5.4 Závěr

U PVC směsi byl naměřen stabilizační čas 3 725 s. Z Graf 34 je patrné, že u kaolinů byla stabilizační doba prodloužena pouze u těchto vzorků: PVC + W05 – 10 % (zlepšení o 3 %), PVC + P05 – 5 % (zlepšení o 3 %) a PVC + P05 – 10 % (zlepšení o 1 %). U všech ostatních kompozitů na bázi kaolinů došlo ke zkrácení stabilizačního času pod úroveň PVC směsi. S rostoucím obsahem kaolinu stabilizační čas dále klesal. Použití CaCO₃ vedlo u všech kompozitů k prodloužení stabilizačního času. S rostoucím obsahem CaCO₃ stabilizační čas dále narůstal.

Nejdelší stabilizační čas (5 110 s, zvýšení o 37 % vůči neplněné PVC směsi) byl naměřen u kompozitu PVC + CaCO₃ – 20 %. Zatímco nejkratší stabilizační čas (2 110 s, snížení o 43 % vůči neplněné PVC směsi) byl zaznamenán u kompozitu PVC + OT76M – 20 %.

Srovnání výsledků u všech použitých metod měření tepelné stability včetně vyhodnocení je uvedeno v kapitole 9.

8.6 Měření pH vodného výluhu

Toto měření slouží ke stanovení pH vodného výluhu homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu pH metrem se skleněnou elektrodou. Postupovalo se podle normy ČSN EN ISO 1264.

8.6.1 Příprava vzorků a aparatura

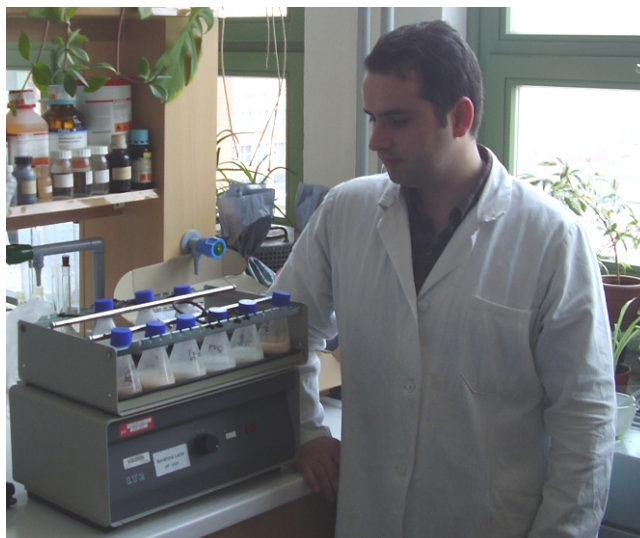
U měření pH vodného výluhu je velmi podstatné deaktivovat všechno použité laboratorní sklo. Důvodem pro tuto deaktivaci je výměna iontů na stěně skla. Draselné kationy, které sklo obsahuje je potřeba pomocí HCl vyměnit na vnitřní stěně nádoby za vodíkové kationty. Deaktivace laboratorního skla probíhala následovně, sklo se ponořilo na 2 dny do roztoku HCl o koncentraci 100 g/l. Po dvou dnech se HCl vylila, vлил se čerstvý roztok a nechal se odstát další dva dny. Potom se sklo 5x promylo deionizovanou vodou, 3x destilovanou vodou a sušilo se v sušárně 24 hodin při teplotě 120 °C.

Měřený vzorek PVC směsi (popř. PVC kompozitu) je v práškové formě.

8.6.2 Postup měření

Na začátku měření byl připraven roztok chloridu sodného (NaCl) o koncentraci 10 g/l, který byl neutralizovaný na $\text{pH } 7 \pm 0,2$ roztokem kyseliny nebo zásady.

Před měřením pH vodného výluhu byla provedena slepá zkouška u roztoku NaCl, která byla vyhodnocena jako vyhovující, protože stanovená hodnota pH byla 7,02.



Obr. 24 Třepací stroj.

Do deaktivované Erlenmayerovy baňky se vtilo 50 ± 2 ml roztoku NaCl a vsypalo $10 \pm 0,5$ g PVC směsi (popř. PVC kompozitu) v práškové formě. Všechny Erlenmayerovy baňky se pečlivě uzavřely a byly upevněny do třepacího stroje (viz Obr. 24). Vzorky s roztokem NaCl byly na třepacím stroji intenzivně promíchávány po dobu 60 ± 5 min. Potom se nechaly baňky stát 10 min. aby se prášek PVC směsi (popř. PVC kompozitu) usadil na dně nebo na hladině kapaliny. Odpipetovalo se 40 ml kapaliny a převedlo se do kádinky. Pomocí pH metru bylo změřeno pH vodného roztoku [41].

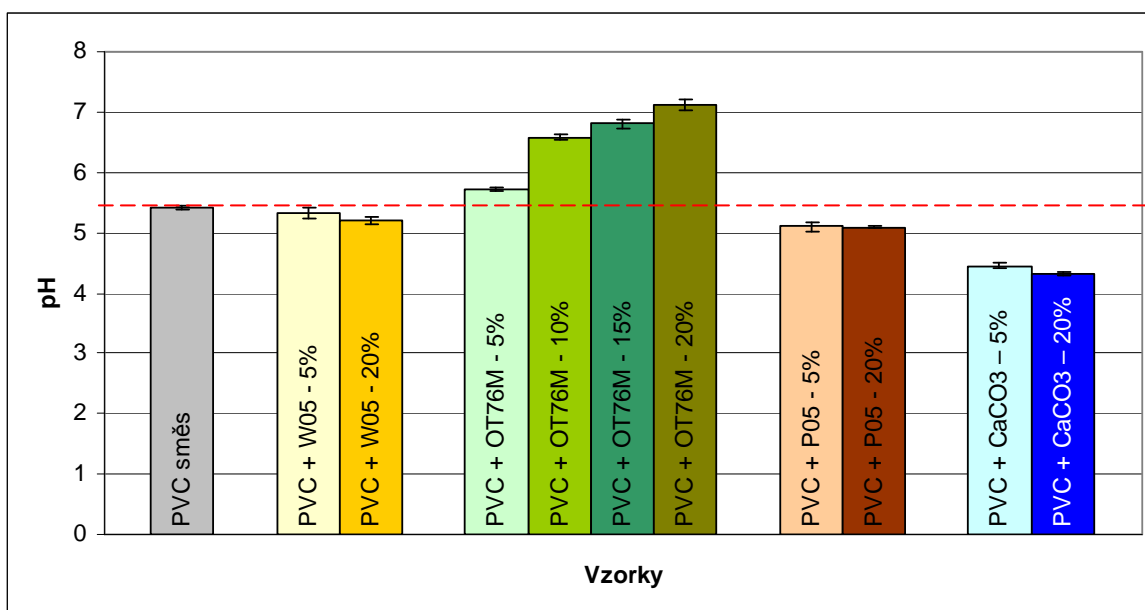
8.6.3 Výsledky

V Tab. 29 jsou uvedeny výsledky měření pH vodného výluhu. Nejdříve byly u všech PVC kompozitů proměřeny vzorky o maximální a minimální koncentraci plniva, aby se ověřilo, zda má zvýšení koncentrace plniva vliv na změnu pH. Tento vliv byl prokázán pouze u kaolinu OT76M, který byl proto proměřen ve všech koncentracích.

Grafické znázornění výsledků jednotlivých vzorků je patrné z Graf 35.

Tab. 29 Naměřené hodnoty pH vodného výluhu.

Vzorek	1. měření pH	2. měření pH	Průměr pH	Směrodatná odchylka
PVC směs	5,39	5,43	5,41	0,03
PVC + W05 – 5 %	5,26	5,38	5,32	0,08
PVC + W05 – 20 %	5,17	5,25	5,21	0,06
PVC + OT76M – 5 %	5,73	5,69	5,71	0,03
PVC + OT76M – 10 %	6,61	6,55	6,58	0,04
PVC + OT76M – 15 %	6,75	6,86	6,81	0,08
PVC + OT76M – 20 %	7,05	7,19	7,12	0,10
PVC + P05 – 5 %	5,15	5,05	5,10	0,07
PVC + P05 – 20 %	5,08	5,11	5,10	0,02
PVC + CaCO ₃ – 5 %	4,42	4,49	4,46	0,05
PVC + CaCO ₃ – 20 %	4,35	4,29	4,32	0,04



Graf 35 Srovnání výsledků pH vodného výluhu u jednotlivých vzorků.

8.6.4 Závěr

U pH došlo téměř u všech vodných výluhů k významným změnám vůči původnímu roztoku NaCl, který měl pH 7.

S výjimkou kaolinu OT76M byla hodnota pH vodného výluhu u všech vzorků téměř nezávislá na obsahu plniva (tzn. pH bylo téměř stejné pro 5 hm. % i 20 hm. % obsah plniva). OT76M byl také jediným plnivem, u něhož byla hodnota pH vyšší než u PVC směsi, což bylo zřejmě způsobeno tím, že nebyl kalcinovaný.

U PVC směsi byla hodnota pH 5,41. Nejvyšší pH (7,12) bylo naměřeno u kompozitu PVC + OT76M – 20 %. Nejnižší pH (4,32) bylo naměřeno u kompozitu PVC + CaCO₃ – 20 %.

9 VYHODNOCENÍ TEPELNÉ STABILITY

Ke zjištění tepelné stability u jednotlivých vzorků byly použity tři metody: Congo red (viz kapitola 8.3), pH metoda (viz kapitola 8.4) a potenciometrie (viz kapitola 8.5). Srovnání stabilizačních časů u pH metody a potenciometrie je uvedeno v Tab. 30. Pro větší přehlednost jsou v této tabulce doplněny i stabilizační časy v minutách.

Tab. 30 Srovnání stabilizačních časů u pH metody a potenciometrie.

Vzorek	Stabilizační čas t_s (průměr) [s]		Stabilizační čas t_s (průměr) [min]	
	pH	Potenciometrie	pH	Potenciometrie
PVC směs	3315 ± 64	3725 ± 7	53,3 ± 1,1	62,1 ± 0,1
PVC + W05 – 5 %	3295 ± 177	3555 ± 64	54,9 ± 2,9	59,3 ± 1,1
PVC + W05 – 10 %	3345 ± 35	3820 ± 184	55,8 ± 0,6	63,7 ± 1,1
PVC + W05 – 15 %	3170 ± 14	3465 ± 106	52,8 ± 0,2	57,8 ± 1,8
PVC + W05 – 20 %	3150 ± 42	3340 ± 71	52,5 ± 0,7	55,7 ± 1,2
PVC + OT76M – 5 %	3010 ± 85	3005 ± 177	50,2 ± 1,4	50,1 ± 3,0
PVC + OT76M – 10 %	2820 ± 0	2925 ± 262	47,0 ± 0,0	48,8 ± 4,4
PVC + OT76M – 15 %	2505 ± 35	2665 ± 21	41,8 ± 0,6	44,4 ± 0,4
PVC + OT76M – 20 %	2255 ± 21	2110 ± 14	37,6 ± 0,4	35,2 ± 0,2
PVC + P05 – 5 %	3710 ± 28	3820 ± 85	61,8 ± 0,5	63,7 ± 1,4
PVC + P05 – 10 %	3440 ± 113	3780 ± 247	57,3 ± 1,9	63,0 ± 4,1
PVC + P05 – 15 %	2580 ± 42	2760 ± 0	43,0 ± 0,7	46,0 ± 0,0
PVC + P05 – 20 %	2540 ± 127	2850 ± 71	42,3 ± 2,1	47,5 ± 1,2
PVC + CaCO ₃ – 5 %	3615 ± 134	3930 ± 71	60,6 ± 2,2	65,5 ± 1,2
PVC + CaCO ₃ – 10 %	3485 ± 205	4145 ± 276	58,1 ± 3,4	69,1 ± 4,6
PVC + CaCO ₃ – 15 %	3810 ± 156	4445 ± 262	63,5 ± 2,6	74,1 ± 4,4
PVC + CaCO ₃ – 20 %	4000 ± 113	5110 ± 184	66,7 ± 1,9	85,2 ± 3,1

Protože hodnoty všech tří metod nejsou přímo srovnatelné, jsou hodnoty v Tab. 31 vztaheny k PVC směsi, které byla přiřazena hodnota 1,00. Toto vyjádření poskytuje přehlednější znázornění vlivu daného plniva na vlastnosti výsledného kompozitu. Číslo větší než 1,00 znamená zlepšení (prodloužení) tepelné stability, číslo menší než 1,00 znamená její naopak zhoršení (zkrácení).

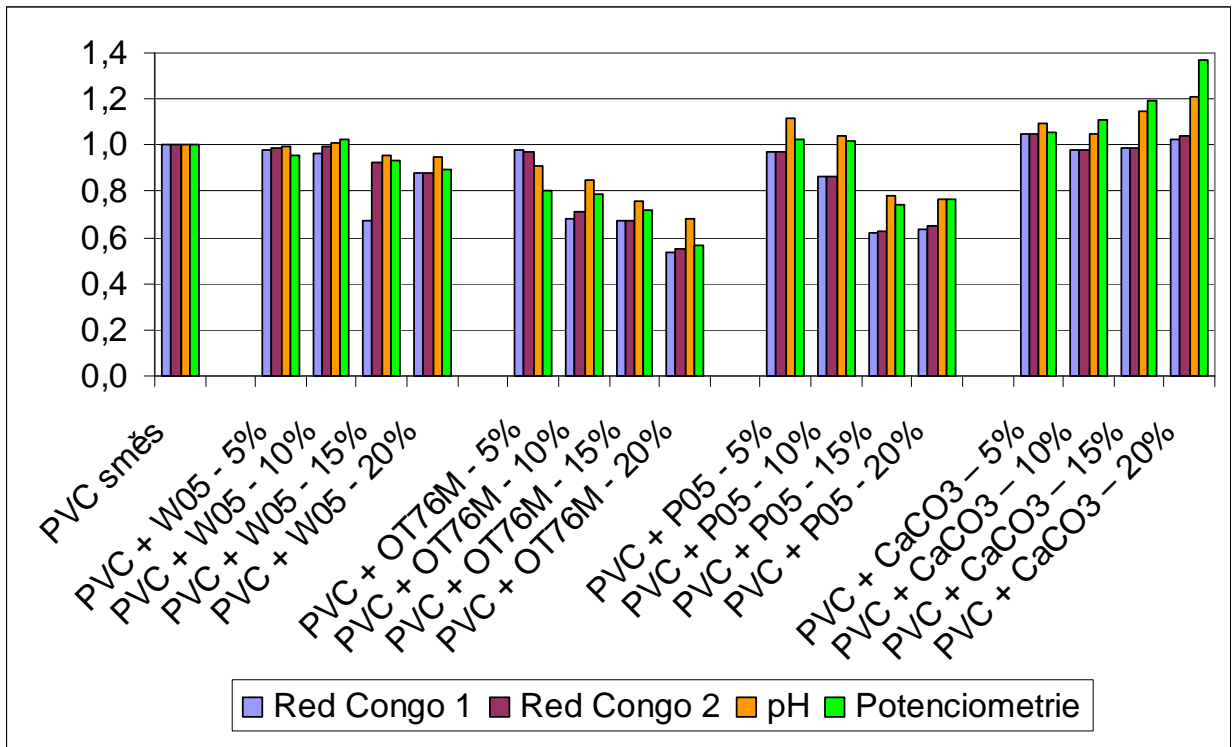
Tab. 31 Poměrové srovnání všech metod měření tepelné stability.

Vzorek	Red Congo		Relativní stabilizační čas t_s	
	Relativní stabilizační čas 1	Relativní stabilizační čas 2	pH	Potenciometrie
PVC směs	1,00	1,00	1,00	1,00
PVC + W05 – 5 %	0,98	0,98	0,99	0,95
PVC + W05 – 10 %	0,96	0,99	1,01	1,03
PVC + W05 – 15 %	0,67	0,92	0,96	0,93
PVC + W05 – 20 %	0,88	0,88	0,95	0,90
PVC + OT76M – 5 %	0,98	0,97	0,91	0,81
PVC + OT76M – 10 %	0,68	0,71	0,85	0,79
PVC + OT76M – 15 %	0,67	0,68	0,76	0,72
PVC + OT76M – 20 %	0,54	0,55	0,68	0,57
PVC + P05 – 5 %	0,97	0,97	1,12	1,03
PVC + P05 – 10 %	0,87	0,86	1,04	1,01
PVC + P05 – 15 %	0,62	0,63	0,78	0,74
PVC + P05 – 20 %	0,64	0,65	0,77	0,77
PVC + CaCO ₃ – 5 %	1,05	1,04	1,09	1,06
PVC + CaCO ₃ – 10 %	0,98	0,98	1,05	1,11
PVC + CaCO ₃ – 15 %	0,99	0,99	1,15	1,19
PVC + CaCO ₃ – 20 %	1,03	1,04	1,21	1,37

Z Tab. 31 a Graf 36 je patrné, že relativně (vzhledem k PVC směsi) přepočítané výsledky jsou podobné (vykazují stejný trend) u pH metody a potenciometrie, zatímco výsledky metody Congo red jsou odlišné.

Pokud bychom měli všechny tři metody srovnat podle přesnosti, tak nejméně přesná je metoda Congo red, kdy je výsledek měření plně závislý na vnímání barev pozorovatelem. Tato metoda je využívána zejména v praxi k přibližnému stanovení stabilizačního času. pH metoda je přesnější, přesto může být ovlivněna působením kyselých či zásaditých složek z polymeru či plniva. Posoudit tento vliv pomáhá měření pH vodného výluhu. Z Graf 35 je patrné, že nižší (vůči potenciometrii) stabilizační čas, naměřený u pH metody je ovlivněn působením kyselých složek v CaCO₃ (pH vodného výluhu je u CaCO₃ nižší než u kaolinů Filemon P05 a W05). Na základě těchto informací byla jako metoda

s nejpřesnějšími výsledky vyhodnocena potenciometrie (s menšími odchylkami byly tyto výsledky potvrzeny pH metodou).



Graf 36 Poměrové srovnání všech metod měření tepelné stability.

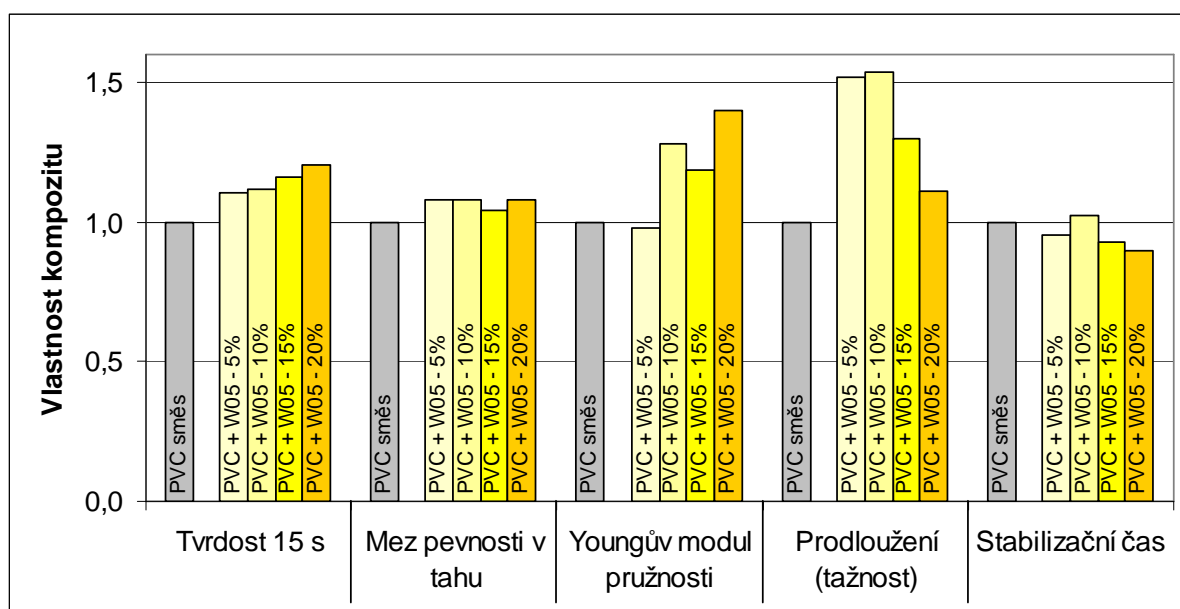
10 VLIV JEDNOTLIVÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI KOMPOZITU

10.1 Kaolin Filemon W05

V Tab. 32 můžeme porovnat vliv kaolinu Filemon W05 na mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu kompozitu. Výsledky jsou vztaženy relativně k PVC směsi, které byla přiřazena hodnota 1,00. Číslo větší než 1,00 znamená zlepšení vlastností, číslo menší než 1,00 naopak znamená jejich zhoršení.

Tab. 32 Vliv plniva Filemon W05 na vlastnosti kompozitu.

Vzorek	Tvrdość 15 s [-]	Mez pevnosti v tahu [-]	Youngův modul pružnosti [-]	Prodloužení (tažnost) [-]	Stabilizační čas t_s Potenciometrie
PVC směs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PVC + W05 - 5%	1,10	1,08	0,98	1,52	0,95
PVC + W05 - 10%	1,12	1,08	1,28	1,53	1,03
PVC + W05 - 15%	1,16	1,04	1,18	1,30	0,93
PVC + W05 - 20%	1,20	1,08	1,40	1,11	0,90



Graf 37 Vliv plniva Filemon W05 na vlastnosti kompozitu.

Z Graf 37 je zřejmé, že plnivo Filemon W05 ovlivňuje vlastnosti kompozitu takto:

- zvyšuje tvrdost (s rostoucím obsahem plniva dále roste),

- mírně zvyšuje mez pevnosti v tahu (změna je na úrovni chyby měření),
- od obsahu plniva 10 % zvyšuje Youngův modul pružnosti,
- zvyšuje tažnost (do obsahu plniva 10 % tažnost s rostoucím obsahem plniva roste potom s rostoucím obsahem plniva tažnost klesá),
- s výjimkou obsahu plniva 10 % snižuje tepelnou stabilitu kompozitu (kompozit PVC + W05 – 10 % má tepelnou stabilitu pouze o 3 % vyšší ve srovnání s PVC směsí, což je zanedbatelné, protože směrodatná odchylka tohoto výsledku je 4,8 %).

10.2 Kaolin OT76M

V Tab. 33 můžeme porovnat vliv kaolinu OT76M na mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu kompozitu. Výsledky jsou vztaženy relativně k PVC směsi, které byla přiřazena hodnota 1,00. Číslo větší než 1,00 znamená zlepšení vlastností, číslo menší než 1,00 naopak znamená jejich zhoršení.

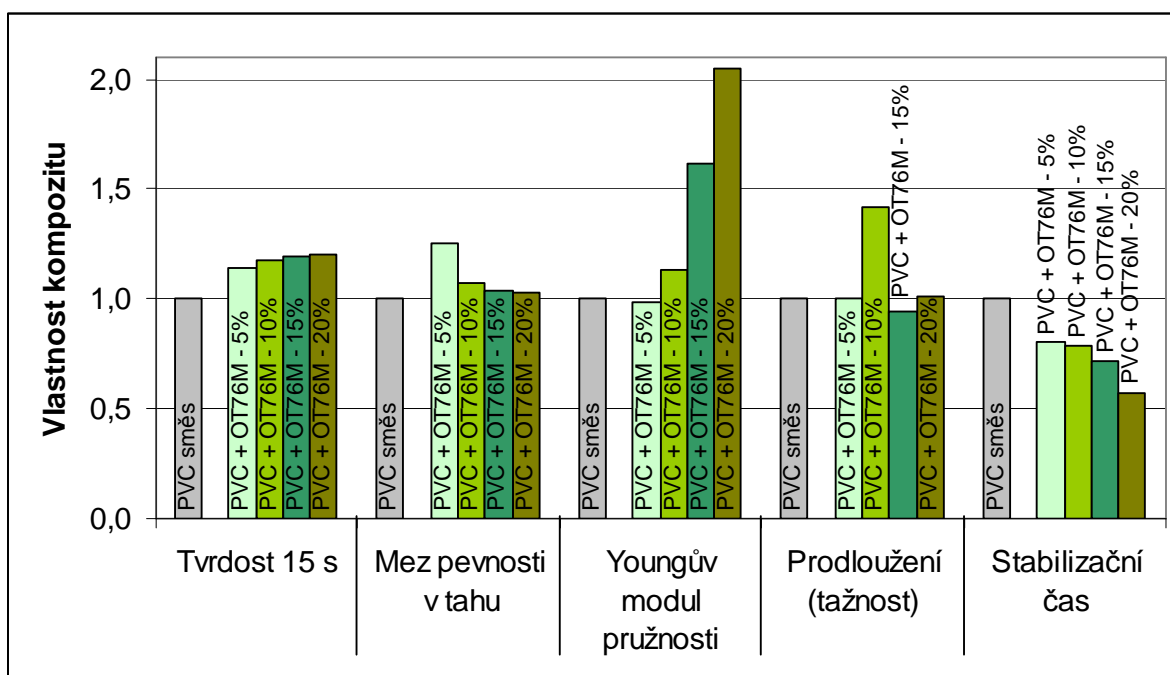
Tab. 33 Vliv plniva OT76M na vlastnosti kompozitu.

Vzorek	Tvrdość 15 s [-]	Mez pevnosti v tahu [-]	Youngův modul pružnosti [-]	Prodloužení (tažnost) [-]	Stabilizační čas t_s Potenciometrie
PVC směs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PVC + OT76M – 5 %	1,14	1,25	0,98	1,00	0,81
PVC + OT76M - 10%	1,18	1,07	1,13	1,42	0,79
PVC + OT76M - 15%	1,19	1,04	1,61	0,94	0,72
PVC + OT76M - 20%	1,20	1,03	2,05	1,01	0,57

Z Graf 38 je zřejmé, že plnivo Filemon W05 ovlivňuje vlastnosti kompozitu takto:

- zvyšuje tvrdost (s rostoucím obsahem plniva dále mírně roste),
- zvyšuje mez pevnosti v tahu do obsahu 10 % (potom s rostoucím obsahem plniva mez pevnosti v tahu klesá, téměř až na úroveň PVC směsi),
- od obsahu plniva 10 % zvyšuje Youngův modul pružnosti (kompozit PVC + OT76M – 20 % má Youngův modul pružnosti vyšší o 105 % ve srovnání s PVC směsí),

- obsah plniva 10 % zvyšuje tažnost kompozitu (ostatní koncentrace plniva zanechávají tažnost téměř stejnou jako u PVC směsi),
- již při obsahu plniva 5 % je tepelná stabilita kompozitu snížena na 81 % tepelné stability PVC směsi. (kompozit PVC + OT76M – 20 % má tepelnou stabilitu pouze 57 % PVC směsi).



Graf 38 Vliv plniva OT76M na vlastnosti kompozitu.

10.3 Kaolin Filemon P05

V Tab. 34 můžeme porovnat vliv kaolinu Filemon P05 na mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu kompozitu. Výsledky jsou vztaženy relativně k PVC směsi, které byla přiřazena hodnota 1,00. Číslo větší než 1,00 znamená zlepšení vlastností, číslo menší než 1,00 naopak znamená jejich zhoršení.

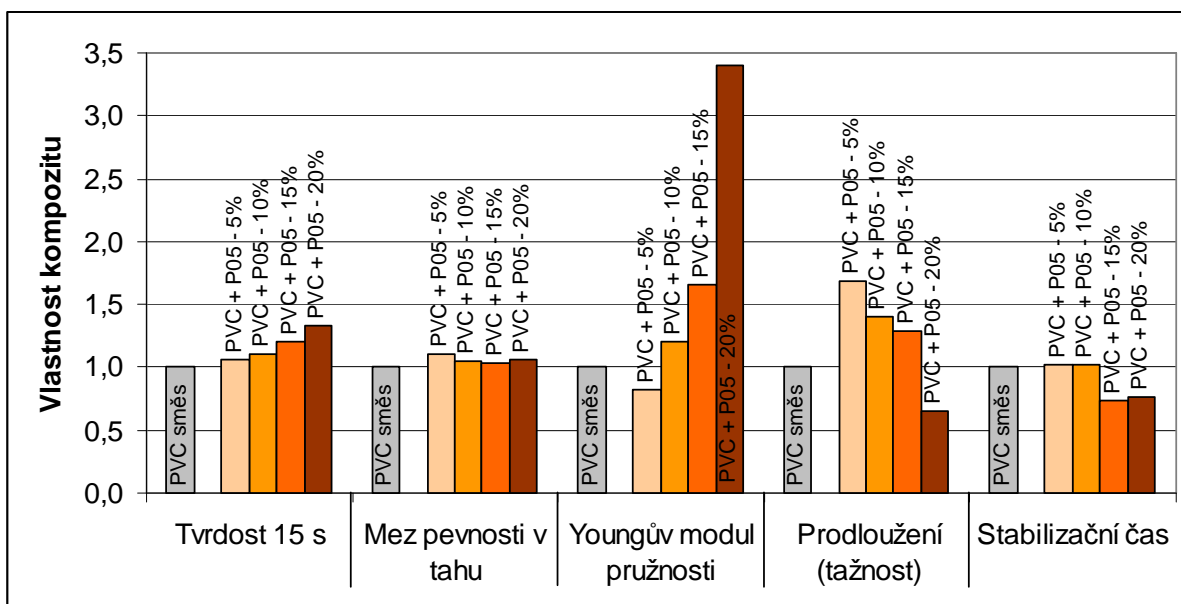
Z Graf 39 je zřejmé, že plnivo Filemon W05 ovlivňuje vlastnosti kompozitu takto:

- zvyšuje tvrdost (s rostoucím obsahem plniva dále roste),
- mírně zvyšuje mez pevnosti v tahu (změna je na úrovni chyby měření),
- od obsahu plniva 10 % zvyšuje Youngův modul pružnosti (kompozit PVC + P05 – 20 % má Youngův modul pružnosti vyšší o 240 % ve srovnání s PVC směsí),

- obsah plniva 5 % zvýšil tažnost 69 % vůči PVC směsi (potom s rostoucím obsahem plniva tažnost klesá),
- s výjimkou obsahu plniva 5 % a 10 % snižuje tepelnou stabilitu kompozitu (kompozit PVC + W05 – 5 % má tepelnou stabilitu pouze o 3 % vyšší ve srovnání s PVC směsí, což je zanedbatelné, protože směrodatná odchylka tohoto výsledku je 2,2 %).

Tab. 34 Vliv plniva Filemon P05 na vlastnosti kompozitu.

Vzorek	Tvrдост	Mez pevnosti	Youngův modul	Prodloužení	Stabilizační čas
	15 s [-]	v tahu [-]	pružnosti [-]	(tažnost) [-]	t_s Potenciometrie
PVC směs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PVC + P05 - 5%	1,07	1,11	0,82	1,69	1,03
PVC + P05 - 10%	1,10	1,05	1,21	1,41	1,01
PVC + P05 - 15%	1,20	1,03	1,65	1,29	0,74
PVC + P05 - 20%	1,33	1,06	3,40	0,66	0,77



Graf 39 Vliv plniva Filemon P05 na vlastnosti kompozitu.

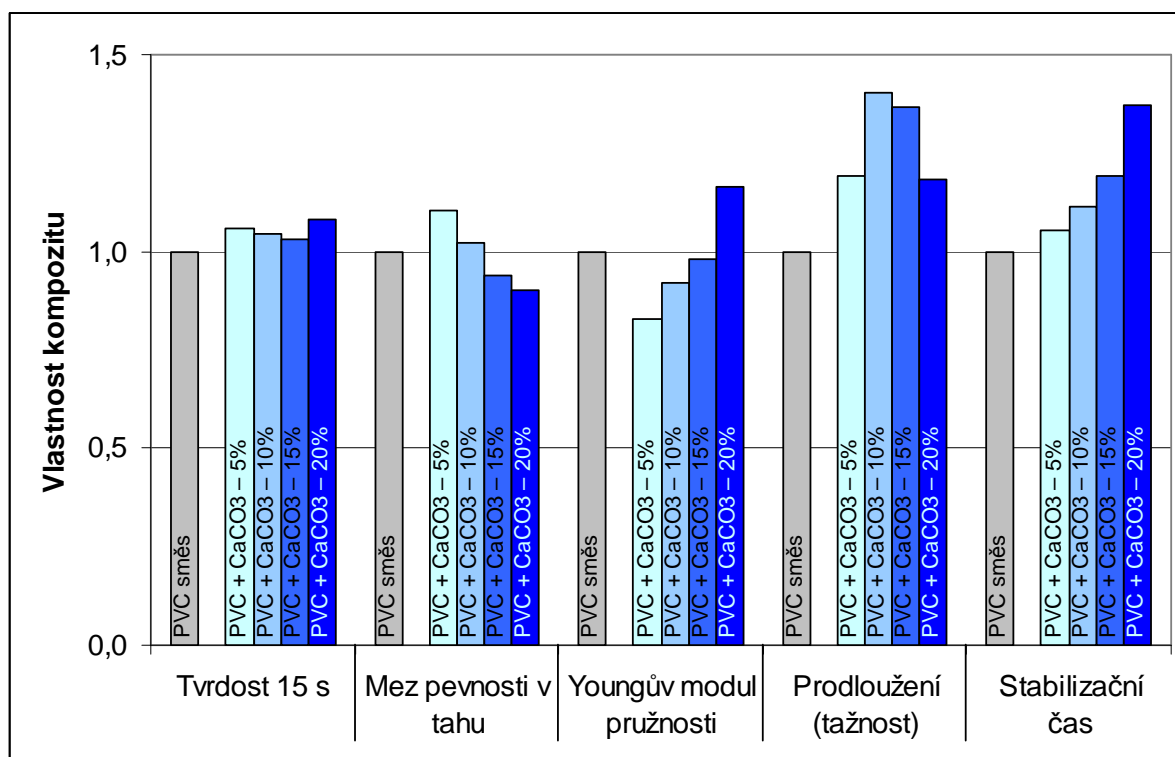
10.4 Uhličitán vápenatý

V Tab. 35 můžeme porovnat vliv uhličitánu vápenatého na mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu kompozitu. Výsledky jsou vztaženy relativně k PVC směsi, které byla přiřa-

zena hodnota 1,00. Číslo větší než 1,00 znamená zlepšení vlastností, číslo menší než 1,00 naopak znamená jejich zhoršení.

Tab. 35 Vliv plniva CaCO_3 na vlastnosti kompozitu.

Vzorek	Tvrdość 15 s [-]	Mez pevnosti v tahu [-]	Youngův modul pružnosti [-]	Prodloužení (tažnost) [-]	Stabilizační čas t_s Potenciometrie
PVC směs	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PVC + CaCO_3 – 5%	1,06	1,10	0,83	1,19	1,06
PVC + CaCO_3 – 10%	1,04	1,02	0,92	1,40	1,11
PVC + CaCO_3 – 15%	1,03	0,94	0,98	1,37	1,19
PVC + CaCO_3 – 20%	1,08	0,90	1,16	1,18	1,37



Graf 40 Vliv plniva CaCO_3 na vlastnosti kompozitu.

Z Graf 40 je zřejmé, že plnivo CaCO_3 má ovlivňuje vlastnosti kompozitu takto:

- velmi mírně zvyšuje tvrdost,
- do obsahu plniva 10 % zvyšuje mez pevnosti v tahu (nejvyšší je při obsahu 5 %, potom stále klesá),

- od obsahu plniva 20 % zvyšuje Youngův modul pružnosti (kompozit PVC + CaCO₃ – 20 % má Youngův modul pružnosti vyšší o 16 % ve srovnání s PVC směsí),
- zvyšuje tažnost,
- zvyšuje tepelnou stabilitu kompozitu (kompozit PVC + CaCO₃ – 20 % má tepelnou stabilitu dokonce o 37 % vyšší ve srovnání s PVC směsí).

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vyhodnotit změny mechanických vlastností a tepelné stability u polymerních kompozitů na bázi PVC – kaolin, PVC – CaCO₃ a porovnat je.

Jako plnivo byly použity dva typy kalcinovaných kaolinů, jeden typ nekalcinovaného kaolinu a jemně mletý uhličitan vápenatý.

Kalcinovaný kaolin **Filemon W05** zvyšuje tvrdost, tažnost a mírně zvyšuje mez pevnosti v tahu. Od obsahu plniva 10 hm. % zvyšuje Youngův modul pružnosti. S výjimkou obsahu plniva 10 hm. % snižuje tepelnou stabilitu kompozitu (kompozit PVC + W05 – 10 % má tepelnou stabilitu pouze o 3 % vyšší ve srovnání s PVC směsí, což je zanedbatelné, protože směrodatná odchylka tohoto výsledku je 4,8 %). Z hlediska tepelné stability je vhodné Filemon W05 přidávat v množství 10 hm. %, kdy si víceméně zachovává tepelnou stabilitu jako PVC směs bez plniva. Záleží na konkrétní aplikaci, zda uvedená změna mechanických vlastností bude u mPVC přínosem a pokud ano, tak zda není vhodnější ovlivnit mechanické vlastnosti spíše množstvím změkčovadla.

Nekalcinovaný kaolin **OT76M** zvyšuje tvrdost, obsah plniva 10 hm. % zvyšuje tažnost (ostatní koncentrace plniva zanechávají tažnost téměř stejnou jako u PVC směsi) a mírně zvyšuje mez pevnosti v tahu (nejvíce u obsahu plniva 5 hm. %). Od obsahu plniva 10 hm. % zvyšuje Youngův modul pružnosti. Již při obsahu plniva 10 hm. % snižuje tepelnou stabilitu o 19 % vůči PVC směsi bez plniva. Z hlediska tepelné stability tedy není vhodné OT76M přidávat. Záleží na konkrétní aplikaci, zda uvedená změna mechanických vlastností bude u mPVC přínosem a pokud ano, tak zda není vhodnější ovlivnit mechanické vlastnosti spíše množstvím změkčovadla.

Kalcinovaný kaolin **Filemon P05** zvyšuje tvrdost, tažnost (do obsahu plniva 15 hm. %) a mírně zvyšuje mez pevnosti v tahu. Od obsahu plniva 10 hm. % zvyšuje Youngův modul pružnosti. S výjimkou obsahu plniva 5 hm. % a 10 hm. % snižuje tepelnou stabilitu (kompozit PVC + W05 – 5 % má tepelnou stabilitu pouze o 3 % vyšší ve srovnání s PVC směsí, což je zanedbatelné, protože směrodatná odchylka tohoto výsledku je 2,2 % a kompozit PVC + W05 – 10 % má tepelnou stabilitu pouze o 1 % vyšší ve srovnání s PVC směsí). Z hlediska tepelné stability je vhodné Filemon W05 přidávat v množství 5 (maximálně 10) hm. %, kdy si víceméně zachovává tepelnou stabilitu jako PVC směs bez plniva. Záleží na konkrétní aplikaci, zda uvedená změna mechanických vlastností bude u mPVC přínos-

sem a pokud ano, tak zda není vhodnější ovlivnit mechanické vlastnosti spíše množstvím změkčovadla.

Uhličitan vápenatý zvyšuje tvrdost, tažnost a do obsahu plniva 10 hm. % zvyšuje mez pevnosti v tahu (nejvyšší je při obsahu 5 hm. %, potom stále klesá). Od obsahu plniva 20 hm. % zvyšuje Youngův modul pružnosti (kompozit PVC + CaCO₃ – 20 % má Youngův modul pružnosti vyšší o 16 % ve srovnání s PVC směsí). S rostoucím obsahem plniva zvyšuje tepelnou stabilitu (kompozit PVC + CaCO₃ – 20 % má tepelnou stabilitu dokonce o 37 % vyšší ve srovnání s PVC směsí). Z hlediska tepelné stability je nejvhodnější CaCO₃ přidávat v množství 20 hm. %, kdy má kompozit nejvyšší tepelnou stabilitu. Záleží na konkrétní aplikaci, zda uvedená změna mechanických vlastností bude u mPVC přínosem a pokud ano, tak zda není vhodnější ovlivnit mechanické vlastnosti spíše množstvím změkčovadla.

Srovnání kaolinů a uhličitanu vápenatého z hlediska tepelné stability hovoří jasně ve prospěch CaCO₃, u něhož je tepelná stabilita o 34 % vyšší než u nejlepších kaolinů. Pokud srovnáme kaoliny navzájem, tak je patrné, že výsledky obou kalcinovaných kaolinů jsou podobné, zatímco nekalcinovaný kaolin (OT76M) je z hlediska tepelné stability naprosto nevhodným plnivem.

Jak je uvedeno výše, určit, zda změna mechanických vlastností je výhodná či nevýhodná bez znalosti účelu použití daného kompozitu nelze. Proto je zde uvedeno pouze vyhodnocení vlastností:

- nejtvrdší: PVC + P05 – 20 %, nejměkčí: PVC + P05 – 5 %,
- nejvyšší mez pevnosti v tahu: PVC + OT76M – 5 %, nejnižší mez pevnosti v tahu: PVC + CaCO₃ – 20 %,
- nejvyšší Youngův modul pružnosti: PVC + P05 – 20 %, nejnižší Youngův modul pružnosti: PVC + P05 – 5 %,
- nejvyšší tažnost: PVC + P05 – 5 %, nejnižší tažnost: PVC + P05 – 20 %.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] Fachhochschule Trier. *Geschichte – PVC* [online]. 2006 [cit. 2009-02-02]. Dostupný z WWW: <http://fht.fh-trier.de>.
- [3] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II*. 2006. 87 s. Interní studijní materiály UTB Zlín.
- [4] WYPYCH, G. *PVC Degradation & Stabilization*. Toronto: ChemTec Publishing, 2008. 521 s. ISBN 978-1-895198-39-3.
- [5] HARRISON, K. *PVC Molecule* [online]. 2007 [cit. 2009-02-18]. Dostupný z WWW: www.3dchem.com/imagesofmolecules.
- [6] *Krátce z historie plastů* [online]. 2006 [cit. 2009-02-18]. Dostupný z WWW: <http://www.argona.cz>.
- [7] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989. 637 s.
- [8] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT, 2005. 176 s. ISBN 80-7080-588-4.
- [9] ČAUČÍK, P. *Prísady do plastov*. Bratislava: ALFA, 1985. 488 s. ISBN 63-040- 85.
- [10] ROTHON, R. N. *Particulate Fillers for Polymers*. Shawbury: Rapra Technology, 2002. 154 s. ISBN 978-1-85957-310-5.
- [11] WILKES, CH. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, CH. A. *PVC Handbook*. Munich: Hanser Gardner, 2005. 701 s. ISBN 1-56990-379-4.
- [12] WYPYCH, G. *Handbook of fillers*. New York: ChemTec Publishing, 1999. 895 s. ISBN 1-895198-19-4.
- [13] Česká geologická služba - Geofond. *Kaolin* [online]. 2006 [cit. 2009-02-20]. Dostupný z WWW: <http://www.geofond.cz>.
- [14] *Sedlecký kaolin* [online]. 2008 [cit. 2009-02-22]. Dostupný z WWW: <http://www.sedlecky-kaolin.cz>.

- [15] *Kaolin Geschichte* [online]. 2008 [cit. 2009-02-22]. Dostupný z WWW: <http://www.kaolin-towns.eu>.
- [16] *Kaolin Clay* [online]. 2008 [cit. 2009-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.truthinskincare.com>.
- [17] STAIN, CH.. *Kaolinite Clay* [online]. 2008 [cit. 2009-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.reading.ac.uk/cfam/imageofthemonth/2008/February2008.htm>.
- [18] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie*. 2007. 250 s. Interní studijní materiály UTB Zlín.
- [19] Univerzita Komenského v Bratislave. *Vápenec* [online]. 2007 [cit. 2009-03-03]. Dostupný z WWW: <http://pvoc.sk>.
- [20] *Heavy Calcium Carbonate* [online]. 2008- [cit. 2009-03-03]. Dostupný z WWW: http://www.diytrade.com/china/4/products/5040937/Heavy_Calcium_Carbonate_Head_100-3000.html.
- [21] *Aragonite in Caves* [online]. 2005 [cit. 2009-03-03]. Dostupný z WWW: <http://www.pengellytrust.org/museum/aragonite.htm>.
- [22] *Environmental Scanning Electron Microscope* [online]. 2004 [cit. 2009-03-03]. Dostupný z WWW: <http://www.itg.uiuc.edu/ms/equipment/microscopes/esem/>.
- [23] KORÍNEK, Z.. *Kompozity* [online]. 2005 [cit. 2009-03-06]. Dostupný z WWW: <http://www.volny.cz/zkorinek>.
- [24] World Minerals. *Reduction of plate out in PVC* [online]. 2008 [cit. 2009-03-05]. Dostupný z WWW: http://www.worldminerals.com/news_pvc_plateout.html.
- [25] Thiele Kaolin Company. *Kaolin* [online]. 2008 [cit. 2009-03-10]. Dostupný z WWW: <https://www.innovateatthiele.com>.
- [26] *Kaolin portfolio for plastics* [online]. 2007 [cit. 2009-03-10]. Dostupný z WWW: <http://www.imerys-perfmins.com>.
- [27] Specialty Minerals. *Flexible Polyvinyl Chloride (PVC) Using Specialty Minerals Calcium Carbonates* [online]. 2009 [cit. 2009-03-12]. Dostupný z WWW: <http://www.specialtyminerals.com>.

- [28] SPOLANA a. s.. *NERALIT® suspenzní PVC (homopolymer)* [online]. 2007 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <http://www.unipetrol.cz/prilohy/f2f8de55/Specifikace%20S-PVC%20Neralit.pdf>.
- [29] *Di-2-ethylhexyl phthalate (DOP, DEHP) CAS No.117-81-7* [online]. 2001 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <http://www.mindfully.org/Plastic/DEHP-Carcinogen-EHIS.htm>.
- [30] National Toxicology Program. *Chemicals - Di-(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP)* [online]. 2008 [cit. 2009-03-14]. Dostupný z WWW: <http://cerhr.niehs.nih.gov/chemicals/dehp/dehp.html>.
- [31] Chemtura. *Drapex® 39* [online]. 2007 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <http://www.chemtura.com>.
- [32] KOUTNÍK, P.. *Technologie výroby plniva FILEMON P05* [online]. 2005 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <http://aplikace.isvav.cvut.cz/resultDetail.do?rowId=RIV%2F62243136%3A%2F05%3A00000030!RIV06-MPO-62243136>.
- [33] KOUTNÍK, P.. *Technologie výroby plniva FILEMON W05* [online]. 2005 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <http://aplikace.isvav.cvut.cz/resultDetail.do?rowId=RIV%2F62243136%3A%2F05%3A00000031!RIV06-MPO-62243136>.
- [34] Vápenka Vitoul s.r.o.. *Vápenec velmi jemně mletý, druh č.11* [online]. 2005 [cit. 2009-03-16]. Dostupný z WWW: <http://www.vitoul.cz>.
- [35] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. *ČSN EN ISO 868 Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*.
- [36] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. *ČSN EN ISO 527-1, 2, 3 Stanovení tahových vlastností*.
- [37] VŠCHT. *Mechanické zkoušení* [online]. 2006 [cit. 2009-03-20]. Dostupný z WWW: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_mechanicke_zkouseni/teorie.htm.

- [38] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 182–1, Plastics – Determination of the tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other products at elevated temperatures – Congo red method.*
- [39] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 182–2, Plastics – Determination of the tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other products at elevated temperatures – pH method.*
- [40] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 182–4, Plastics – Determination of the tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other products at elevated temperatures – Potentiometric method.*
- [41] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. *ČSN EN ISO 1264 Plasty – homopolymery a kopolymery vinylchloridu - Stanovení pH vodného výluhu.*

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid.
HCl	Chlorovodík.
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý.
mPVC	Měkčené PVC.
DOP	Dioktylfталát.
VCM	Vinylchloridový monomer.
PVC + W05 – 5 %	Kompozit PVC + 5 hm. % kaolinu Filemon W05.
PVC + W05 – 10 %	Kompozit PVC + 10 hm. % kaolinu Filemon W05.
PVC + W05 – 15 %	Kompozit PVC + 15 hm. % kaolinu Filemon W05.
PVC + W05 – 20 %	Kompozit PVC + 20 hm. % kaolinu Filemon W05.
PVC + OT76M – 5 %	Kompozit PVC + 5 hm. % kaolinu OT76M.
PVC + OT76M – 10 %	Kompozit PVC + 10 hm. % kaolinu OT76M.
PVC + OT76M – 15 %	Kompozit PVC + 15 hm. % kaolinu OT76M.
PVC + OT76M – 20 %	Kompozit PVC + 20 hm. % kaolinu OT76M.
PVC + P05 – 5 %	Kompozit PVC + 5 hm. % kaolinu Filemon P05.
PVC + P05 – 10 %	Kompozit PVC + 10 hm. % kaolinu Filemon P05.
PVC + P05 – 15 %	Kompozit PVC + 15 hm. % kaolinu Filemon P05.
PVC + P05 – 20 %	Kompozit PVC + 20 hm. % kaolinu Filemon P05.
PVC + CaCO ₃ – 5 %	Kompozit PVC + 5 hm. % CaCO ₃ .
PVC + CaCO ₃ – 10 %	Kompozit PVC + 10 hm. % CaCO ₃ .
PVC + CaCO ₃ – 15 %	Kompozit PVC + 15 hm. % CaCO ₃ .
PVC + CaCO ₃ – 20 %	Kompozit PVC + 20 hm. % CaCO ₃ .
t _s	Stabilizační čas.
KNO ₃	Dusičnan draselný.

KCl	Chlorid draselný.
φ	Elektrický potenciál.
φ_s	Elektrický stabilizační potenciál.
c_{Cl}	Koncentrace chloridových iontů.
NaCl	Chlorid sodný.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 3D struktura PVC [5].....	12
Obr. 2 Struktura PVC [3].....	13
Obr. 3 Struktura vinylchloridu [4].	13
Obr. 4 Princip odštěpení HCl [4].	14
Obr. 5 Oxidace chloroallylových skupin do karbonyl - chloroallylových skupin [4].....	14
Obr. 6 Tvary plniv [11].....	17
Obr. 7 Přírodní kaolin [14].	18
Obr. 8 Struktura kaolinitu [16].	19
Obr. 9 Kaolinit [17].	19
Obr. 10 Přírodní CaCO ₃ [20].	21
Obr. 11 Struktura kalcitu a aragonitu [21].	21
Obr. 12 Aragonit [22].	22
Obr. 13 Příklad plate – out efektu na PVC potrubí [24].	24
Obr. 14 Vliv CaCO ₃ na tepelnou stabilitu PVC kompozitu [12].....	29
Obr. 15 Příklady použití polymerních kompozitů mPVC – CaCO ₃ [27].	30
Obr. 16 Struktura DOP [30].....	34
Obr. 17 Dvouválec Collin W100T.....	37
Obr. 18 Ruční lis.	38
Obr. 19 a) Vodou chlazený lis, b) Vysekávací stroj.	39
Obr. 20 Tvar zkušebního tělesa pro tahovou zkoušku.....	43
Obr. 21 Trhací stroj Instron 8870.	44
Obr. 22 Aparatura pro zkoušku Congo red [38].	67
Obr. 23 Aparatura pro měření pH.	70
Obr. 24 Třepací stroj.....	84

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Receptura PVC směsi.	32
Tab. 2 Vlastnosti materiálu Neralit 652.	33
Tab. 3 Vlastnosti CaCO_3	35
Tab. 4 Testované PVC kompozity a jejich složení.	36
Tab. 5 Okamžité hodnoty tvrdosti – Shore D - měřeno 1 s.	40
Tab. 6 Hodnoty tvrdosti – Shore D - měřeno 15 s.	41
Tab. 7 Hodnoty tahové zkoušky pro PVC směs.	46
Tab. 8 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 5 %.	47
Tab. 9 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 10 %.	48
Tab. 10 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 15 %.	49
Tab. 11 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + W05 – 20 %.	50
Tab. 12 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 5 %.	51
Tab. 13 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 10 %.	52
Tab. 14 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 15 %.	53
Tab. 15 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + OT76M – 20 %.	54
Tab. 16 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 5 %.	55
Tab. 17 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 10 %.	56
Tab. 18 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 15 %.	57
Tab. 19 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + P05 – 20 %.	58
Tab. 20 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO_3 – 5 %.	59
Tab. 21 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO_3 – 10 %.	60
Tab. 22 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO_3 – 15 %.	61
Tab. 23 Hodnoty tahové zkoušky pro kompozit PVC + CaCO_3 – 20 %.	62
Tab. 24 Srovnání výsledků tahových zkoušek.	63
Tab. 25 Hodnoty stabilizačních časů naměřených metodou Congo red.	68
Tab. 26 Stabilizační časy pro pH metodu.	73
Tab. 27 Hodnoty pro sestrojení první kalibrační křivky.	77
Tab. 28 Stabilizační časy pro potenciometrii.	81
Tab. 29 Naměřené hodnoty pH vodného výluhu.	85
Tab. 30 Srovnání stabilizačních časů u pH metody a potenciometrie.	87
Tab. 31 Poměrové srovnání všech metod měření tepelné stability.	88

Tab. 32 Vliv plniva Filemon W05 na vlastnosti kompozitu.....	90
Tab. 33 Vliv plniva OT76M na vlastnosti kompozitu.....	91
Tab. 34 Vliv plniva Filemon P05 na vlastnosti kompozitu.	93
Tab. 35 Vliv plniva CaCO ₃ na vlastnosti kompozitu.	94

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Srovnání okamžité průměrné tvrdosti vzorků (1 s).....	40
Graf 2 Srovnání průměrné tvrdosti vzorků (15 s).....	41
Graf 3 Tahové křivky a přímký pro PVC směs.....	46
Graf 4 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 5 %.....	47
Graf 5 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 10 %.....	48
Graf 6 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 15 %.....	49
Graf 7 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + W05 – 20 %.....	50
Graf 8 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + OT76M – 5 %.....	51
Graf 9 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + OT76M – 10 %.....	52
Graf 10 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + OT76M – 15 %.....	53
Graf 11 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + OT76M – 20 %.....	54
Graf 12 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + P05 – 5 %.....	55
Graf 13 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + P05 – 10 %.....	56
Graf 14 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + P05 – 15 %.....	57
Graf 15 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + P05 – 20 %.....	58
Graf 16 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + CaCO ₃ – 5 %.....	59
Graf 17 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + CaCO ₃ – 10 %.....	60
Graf 18 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + CaCO ₃ – 15 %.....	61
Graf 19 Tahové křivky a přímký pro kompozit PVC + CaCO ₃ – 20 %.....	62
Graf 20 Srovnání Youngova modulu pružnosti u jednotlivých vzorků.....	64
Graf 21 Srovnání meze pevnosti v tahu u jednotlivých vzorků.....	64
Graf 22 Srovnání prodloužení u jednotlivých vzorků.....	65
Graf 23 Srovnání stabilizačních časů naměřených metodou Congo red.....	68
Graf 24 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + W05.....	71
Graf 25 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + OT76M.....	71
Graf 26 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + P05.....	72
Graf 27 Závislost pH na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + CaCO ₃	72
Graf 28 Srovnání stabilizačních časů naměřených pH metodou.....	74
Graf 29 Body kalibrační křivky, směrnice trendu a rovnice přímký pro první měření.....	78
Graf 30 Závislost ϕ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + W05.....	78
Graf 31 Závislost ϕ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + OT76M.....	79

Graf 32 Závislost φ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + P05.	79
Graf 33 Závislost φ na čase degradace pro kompozity na bázi PVC směs + CaCO ₃	80
Graf 34 Srovnání stabilizačních časů naměřených potenciometrií.	82
Graf 35 Srovnání výsledků pH vodného výluhu u jednotlivých vzorků.	85
Graf 36 Poměrové srovnání všech metod měření tepelné stability.	89
Graf 37 Vliv plniva Filemon W05 na vlastnosti kompozitu.	90
Graf 38 Vliv plniva OT76M na vlastnosti kompozitu.	92
Graf 39 Vliv plniva Filemon P05 na vlastnosti kompozitu.	93
Graf 40 Vliv plniva CaCO ₃ na vlastnosti kompozitu.	94

SEZNAM VZORCŮ

Vzorec 1 Výpočet meze pevnosti v tahu [37].	44
Vzorec 2 Výpočet Youngova modulu [37].	45
Vzorec 3 Výpočet prodloužení [37].	45
Vzorec 4 Výpočet koncentrace chloridových iontů.	77
Vzorec 5 Výpočet pCl [40].	77