

# Vlastnosti kompozitních materiálů na bázi PVC/kaolin

Bc. Veronika Vozáková

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2009/2010

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika VOZÁKOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vlastnosti kompozitních materiálů na bázi PVC/kaolin**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Připravte kompozit na bázi PVC/kaolin
3. Sledujte vliv různě upravených kaolínů na vlastnosti připravených PVC směsí
4. Diskutujte a zpracujte výsledky

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. WYPYCH, G., PVC formulary, ChemTec Publishing, 2009, ISBN: 978-1-895198-40-9, p. 379.
2. WYPYCH, G., Handbook of Fillers, ChemTec Publishing, 2000, ISBN: 978-1-884207-69-3, p. 909.
3. ROTHON, R., N., Particulate-Filled Polymer Composites, 2nd Edition, RaprTechnology Limited. 2003, ISBN: 1-85957-382-7, p. 571.
4. Dostupné elektronické databáze

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jitka Zýková**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



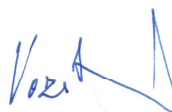
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně ..... 21. 5. 2010

.....  


---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Náplní této diplomové práce je sledování vlivu kaolinu na výsledné vlastnosti PVC směsi. V této práci suspenzní typ PVC byl použit jako polymerní matrice. Nadále dva druhy modifikovaných kaolinů, na které se váže výrobní tajemství, byly použity jako plniva. Kompozitní materiály byly připraveny interkalací v tavenině na dvouválcí při různém obsahu plniva. Následně připravené kompozitní vzorky byly studovány mechanickými a tepelnými zkouškami. Především se jedná o tahové zkoušky, měření tvrdosti, tepelnou stabilitu a termogravimetrickou analýzu.

Klíčová slova: PVC, kaolin, kompozitní materiál, mechanické a tepelné vlastnosti.

## **ABSTRACT**

The object of this thesis is monitoring the kaolin influence on the final PVC properties. In this work suspension type of PVC was used as a polymer matrix. Further, two types of modified kaolin, which are under the manufacturing secret, were used as fillers. Composite materials with various filler concentration were prepared by melt intercalation method using the laboratory double cylinder. Subsequently, prepared composite samples were studied by tensile test, hardness, thermal resistance and thermogravimetric analysis.

Keywords: PVC, kaolin, composite materials, mechanical and thermal properties.

Tímto bych chtěla poděkovat především vedoucí mé diplomové práce slečně Ing. Jitce Zýkové, za odborné vedení, cenné připomínky, trpělivost a rady při zpracování mé diplomové práce.

Zvláštní poděkování patří mé babičce Staničce za nesmírnou podporu při studiu na vysoké škole.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně dne

.....

Podpis studenta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
TEORETICKÁ ČÁST .....	11
<b>1 POLYVINYLCHLORID</b> .....	<b>12</b>
1.1 VLASTNOSTI PVC .....	12
1.2 VÝROBA PVC .....	14
1.2.1 Technologie polymerace .....	15
1.2.1.1 Suspenzní polymerace .....	15
1.2.1.2 Emulzní polymerace .....	16
1.2.1.3 Blokovaná polymerace .....	17
1.3 TYPY POLVINYLCHLORIDU .....	17
1.3.1 Tvrdý PVC .....	18
1.3.2 Měkčený PVC .....	18
1.3.3 Lehčený PVC .....	18
1.3.4 Houževnatý PVC.....	19
<b>2 KAOLIN</b> .....	<b>20</b>
2.1 KAOLINIT .....	21
2.1.1 Struktura.....	21
2.1.2 Klasifikace.....	21
2.1.3 Vlastnosti.....	23
2.1.4 Vznik.....	24
2.1.5 Naleziště.....	25
<b>3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>26</b>
3.1 POLYMERNÍ MATRICE .....	26
3.2 PLNIVA .....	27
3.2.1 Charakterizace vlastností plniv .....	28
3.2.2 Princip působení plniva v částicových kompozitech .....	29
3.2.3 Vliv adheze na mechanické vlastnosti částicových kompozitů.....	30
3.3 HRANIČNÍ FÁZE MEZI POLYMEREM A PLNIVEM .....	31
3.4 CHARAKTERISTIKA VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ PVC / KAOLIN .....	31
Praktická část .....	40
<b>4 CÍLE</b> .....	<b>41</b>
<b>5 VLASTNÍ EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ</b> .....	<b>42</b>
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	42
5.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	42
5.2.1 Příprava vzorků válcováním.....	42
5.2.2 Příprava vzorků lisováním .....	44
5.3 SPECIFIKACE METOD.....	45
5.3.1 Termogravimetrická analýza (TGA).....	45
5.3.2 Tepelná stabilita .....	51



5.3.3	Rentgenová difrakce (XRD).....	55
5.3.4	Tahová zkouška.....	59
5.3.5	Měření tvrdosti .....	70
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>78</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>81</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>86</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>88</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>90</b>

## ÚVOD

Kompozitní materiály představují novou etapu v rozvoji materiálové základny řady průmyslových odvětví. Zatímco dříve se museli uživatelé materiálů přizpůsobit jejich vlastnostem, existují dnes možnosti rozvíjet materiály „na míru“ pro požadované aplikace. Kompozitní materiály jsou velmi složitými systémy, empirický rozvoj zde nemůže vést k žádoucím výsledkům. Vědecký výzkum této problematiky nutně vyžaduje umění specifikovat jednotlivé faktory, rozhodující o vlastnostech materiálu. Ukazuje se, že vedle vlastností komponentů, je jedním z rozhodujících faktorů hraniční fáze mezi plnivem a polymerní maticí [33].

Vlastnosti kompozitních materiálů jsou ovlivněny mírou smíchání obou fází, které dohromady dávají výslednému produktu specifické fyzikální vlastnosti. Tento charakteristický jev se nazývá tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností. Organický polymer modifikovaný prostřednictvím začlenění plniva do polymerní matrice se vyznačuje unikátní mikrostrukturou, která je odpovědná za specifické vlastnosti výsledného kompozitního materiálu.

Za posledních deset let byl zaznamenán velký pokrok ve výzkumu polymer - jíl kompozitů, protože tyto materiály mohou nabídnout větší možnosti v průmyslovém odvětví díky lepším mechanickým a tepelným vlastnostem, celkovému snížení nákladů a zlepšení a kontrole procesních charakteristik.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYVINYLCHLORID

Historie PVC začíná již někdy v roce 1835 (Regnault). Brzy poté se zjistilo, že vinylchlorid přechází účinkem světla nebo ultrafialového záření na polymerní produkt ve formě amorfního prášku. Praktické využití nastalo po vyšetření některých výrobních a zpracovatelských problémů až po druhé světové válce. Od této doby výroba PVC velmi pokročila a můžeme říct, že zaujímá přední místo ve světové produkci plastů. PVC patří k polymerním materiálům s nejrychlejším rozvojem průmyslové produkce, právě díky svým příznivým vlastnostem [1].

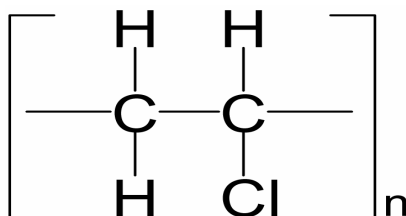
Důvody rozšíření PVC jsou:

- nízká cena,
- snadná zpracovatelnost prakticky všemi základními postupy
- schopnost želatinace s různými změkčovadly,
- významná chemická odolnost,
- nízká tepelná stabilita a vysoká viskozita taveniny,
- dobrá tepelná odolnost [2, 3]
- vysoký lesk a čírost,
- samozhášivost danou obsahem chloru,
- vysoká tvrdost, odolnost proti oděru a mechanická pevnost [4]

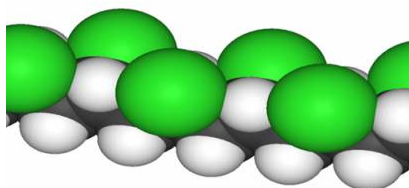
### 1.1 Vlastnosti PVC

PVC je amorfní termoplastická hmota, bez zápachu a barvy o molární hmotnosti 30 000 – 150 000 s malým podílem krystalinity 3 - 10 %, je rozpustný v tetrahydrofuranu, cyklohexanonu a chlorbenzenu a jeho strukturní vzorec je znázorněn na Obr. 1. PVC má mírně rozvětvenou strukturu, která je viditelná na Obr. 2, kde jsou znázorněny opakující se konstituční jednotky. Teplota skelného přechodu PVC je kolem 80 °C, a proto lze výrobky z neměkčeného polymeru používat krátkodobě do teploty 75 °C, dlouhodobě do 60 až 65 °C. Zahříváním nad teplotu 100 °C začíná degradovat za odštěpování chlorovodíku, což je doprovázeno změnou barvy polymeru z transparentní na žlutou až černou [2]. Tomuto jevu se věnovali Zhu a kolektiv [5], kteří definovali dva způsoby, jak snížit generaci

halogenových plynů v PVC. Jedním z nich je snížení obsahu chloridů v PVC použitím kopolymerů bez halogenů (např. polyolefiny nebo ethylen-vinylacetát kopolymeru (EVA)) nebo použití relativně malého množství uhličitanového plniva, které může absorbovat HCl efektivněji.



Obr. 1. Strukturální vzorec PVC,  
kde  $n$  je polymerační stupeň [6]



Obr. 2. Opakující se konstituční  
jednotky PVC [7]

PVC má vlastnosti, jež jsou u ostatních plastů těžko dosažitelné:

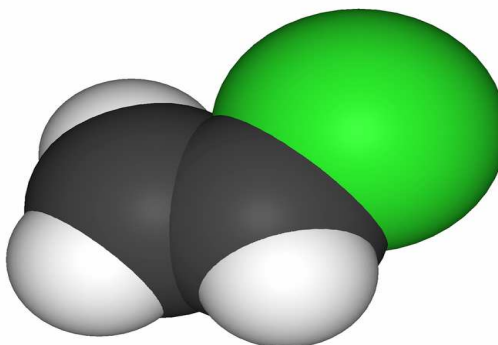
- vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým chemikáliím;
- nízká permeabilita vodní páry, kyslíku a mnohých těkavých organických sloučenin;
- vysoká tvrdost, odolnost proti oděru a mechanická pevnost;
- dobré elektroizolační vlastnosti;
- vysoký lesk a čírost;
- samozhášivost danou obsahem chloru ( asi 55,5 %),
- dobré mechanické a elektrické vlastnosti
- snadné zpracování [8].

## 1.2 Výroba PVC

Vinylchlorid (též chlorethen  $C_2H_3Cl$ ) je jedovatý a při pokojové teplotě bezbarvý plyn nasládlé vůně. Bod tání vinylchloridu je  $-153,8\text{ }^\circ\text{C}$ , teplota rozkladu nad  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento monomer je velice dobře rozpustný v alkoholu, etheru, tetrachlormethanu, benzenu a také je slabě rozpustný ve vodě.

Vinylchlorid tlumí centrální nervový systém, je lidský karcinogen, který způsobuje rakovinu ledvin a jater, proto je maximální povolená koncentrace při jeho zpracování v rozmezí 2 – 5 ppm. [9, 10]

V České republice je monopolním výrobcem vinylchloridu a následně také PVC firma Spolana a.s. v Neratovicích. Vinylchlorid se využívá pro výrobu chlorovaných rozpouštědel. Menší množství se používá v nábytkářství, čalounictví, stavebnictví, při obkládání stěn a k výrobě průmyslového i domácího zboží a automobilových součástek. Využití má i v gumárenství, papírnictví a ve sklářském průmyslu [9].



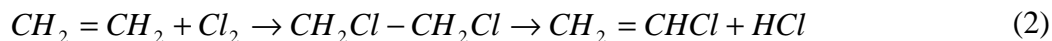
Obr. 3. Monomer vinylchlorid [11]

Pro výrobu PVC získáváme vinylchlorid těmito způsoby:

- adicí chlorovodíku na acetylen (1) - syntézu je možné provádět mokrou i suchou cestou v tekuté i plynné fázi při  $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ , katalyzátorem je směs  $CuCl_2$  a  $NH_4Cl$ .



- adice chloru na ethylen (2) – je druhou používanou reakcí pro výrobu vinylchloridu, při reakční teplotě  $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  se kyselina chlorovodíková odštěpuje účinkem hydroxidu sodného.



Vinylchlorid se snadno tlakem zkapalňuje a lze jej uchovávat a dopravovat v tlakových ocelových zásobnících. Protože velmi snadno polymeruje, lze jej při dopravě a skladování stabilizovat hydrochinonem nebo terc. butylkatecholem. Před polymerací se zbaví stabilizátorů novou destilací. Jeho bod varu je  $-14\text{ }^\circ\text{C}$ ; při  $25\text{ }^\circ\text{C}$  vyvíjí tlak asi  $0,4\text{ MPa}$  [2, 12].

### 1.2.1 Technologie polymerace

Téměř výhradním použitím vinylchloridu je jeho polymerace na polyvinylchlorid (PVC). Vinylchlorid polymeruje velmi snadno radikálovou a aniontovou polymerací. V průmyslu se však nejvíce využívá jen radikálového mechanismu suspenzní, emulzní a blokové polymerace [13].

#### 1.2.1.1 Suspenzní polymerace

V současnosti nejpoužívanější polymerační metoda, zaujímá asi  $80\%$  produkce PVC. Vinylchlorid se polymeruje ve vodě, v reaktorech z nerezavějící oceli za použití ochranného koloidu – stabilizátoru suspenze (polyvinylalkohol). Nejběžnějšími iniciátory jsou organické peroxidy rozpustné v monomeru (dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid, aj.) Polymeruje se obvykle při konstantní teplotě  $45\text{ až }75\text{ }^\circ\text{C}$ , jejíž výše je rozhodující pro hodnotu molekulové hmotnosti, a tlacích  $0,5\text{ až }1,4\text{ MPa}$ . Doba reakce je  $8\text{ až }14$  hodin. Polymeruje se v inertní atmosféře, do konverze  $75\text{ až }90\%$ . Přitom monomer vytváří pórovitou strukturu, která napomáhá lepší želatinaci se změkčovadly. Po úplném zbavení tlaku se polymer odděluje od vody, promývá se a zbavuje monomeru. Moderní demonomerační zařízení jsou buď diskontinuální, nebo speciálně kontinuálně pracující kolony. Intenzivní demonomerační se sníží obsah monomeru v produktu zpravidla pod  $10\text{ ppm}$ . Závažným problémem při suspenzní polymeraci je nalepování částec polymeru na stěny reaktoru. Tyto částičky, pokud jsou podrobeny druhé polymeraci, vytvářejí tvrdé, špatně zpracovatelné částice. Dříve se stěny polymeračních autoklávů čistily ručně, v dnešní době jsou autoklávy konstruovány tak, aby co nejméně ohrožovaly zdraví dělníků před účinky vinylchloridu a s co nejmenšími nerovnostmi stěn, na které se polymer nalepuje méně [8, 12].

Mezi další zdokonalení suspenzní polymerace patří využití sekundárního dispergovadla. Jedná se o povrchově aktivní látku, která pomáhá kontrolovat aglomeraci monomeru primárních částic formovaných uvnitř monomeru. Tyto látky se mohou od sebe výrazně lišit, ale mají dvě společné vlastnosti. První z nich je, že jsou rozpustné ve vodě, což způsobuje pórovitost monomeru. Rozpustnost ve vodě je v tomto případě nezbytná, protože musí být zajištěno, že tyto sekundární dispergátory se správně rozptýlí do monomerního zrna. Druhou možností je, že jsou rozpustné ve vinylchloridovém monomeru a mohou tak pracovat přímo uvnitř monomeru [14].

### *1.2.1.2 Emulzní polymerace*

S rozšiřováním suspenzní techniky, která poskytuje čistší a snáze zpracovatelný polymer, klesá význam dříve používané emulzní polymerace [8].

Probíhá v autoklávech s chlazením, kde se vinylchlorid emulguje ve vodě s iniciátorem, emulgátorem a popřípadě i stabilizátorem. Polymerace probíhá při teplotách 20 – 60 °C a tlacích 0,3 - 0,8 MPa, a to buď diskontinuálně v horizontálních rotačních autoklávech po dobu 1 až 2 hodin, nebo častěji kontinuálně ve svislých tlakových reaktorech. Do válcových autoklávů opatřených míchadlem a chladícím pláštěm se kontinuálně převádí emulgační roztok. Polymerující směs postupně přechází reaktorem. Konečná suspenze – latex se na dně reaktoru plynule odebírá a zbavuje se volného monomeru odplyňováním ve speciálních odplyňovačích. Poté se před sušením v rozprašovacích sušárnách, stabilizuje proti předčasnému vysrážení disperze např. polyvinylalkoholem. Z latexu se získává polymer ve formě bílého prášku o průměru zrn 0,1 až 2  $\mu\text{m}$ . Při sušení zůstává v produktu zadržen emulgátor, popř. i zbytky solí a získávají se tak produkty s nižší transparentí a s horšími elektroizolačními vlastnostmi než při suspenzní polymeraci [10, 12].

Typ mikrosuspenzní polymerace má obdobné použití jako PVC vyrobené emulzní polymerací. Rozdíl mezi suspenzní a mikrosuspenzní polymerací spočívá hlavně ve velikosti částic, kdy u mikrosuspenzní polymerace se jedná o jednotky  $\mu\text{m}$  a u suspenzní až o více než 100  $\mu\text{m}$ .

V dnešní době se zkoumá kombinace emulzní polymerace se standardním mikrosuspenzním procesem. Velká distribuce mikrosuspenzních částic by mohla být míchána v post – polymeraci s nižší distribucí emulzních částic. To by mohl být účinný způsob jak modifikovat velikost částic a změnit tak tokové vlastnosti polymeru [14].



### 1.2.1.3 *Bloková polymerace*

Je to investičně i provozně nejméně nákladná polymerace. Polymery mají minimální obsah nečistot, avšak byl zde problém s udržení teploty, proto se tato technologie zavádí až v poslední době. Polymerace probíhá ve vertikálním autoklávu s rychlo-míchadlem do konverze asi 10 % dle obrázku číslo 5. Ukončení polymerace se zajistí speciálními iniciátory, jejichž účinnost trvá právě až do dosažení uvedené konverze. Poté se ještě kapalná směs převede do horizontálního autoklávu se spirálovými míchadly, přidá se druhý nízkoteplotní iniciační systém a za pomalého míchání se polymeruje při teplotě -10 až -20 °C do konverze 80 až 85 %. Nejnověji byl postup vylepšen tím, že se druhý stupeň uskutečňuje ve vertikálním autoklávu se dvěma nezávisle poháněnými míchadly. Tento postup zvyšuje produktivitu a umožňuje snazší čištění. Na konci polymerace je potřeba odplynění, které se provádí přímo v autoklávu. Blokovou polymerací se získává nejčistší PVC o vysoké sypané hustotě, úzké distribuci velikosti zrn (hlavní podíl má velikost 60 až 150  $\mu$ ) a vysoké pórovitosti, což má značné praktické výhody v následném zpracování [10, 12].

Vinylchlorid polymeruje radikálově a produkuje mírně syndiotaktickou strukturu. Tato výhoda syndiotaktického umístění dodává PVC mírnou krystalinitu, díky níž se PVC chová jako termoplastický elastomer. Krystalinita také způsobí nerozpustnost polymeru v monomeru. V průběhu polymerace monomer nabobtná a polymerace je podstatně rychlejší, akceleruje s konverzí. Polymer urychluje průběh polymerace a vytváří tak specifickou pórovitost PVC částic. Tato pórovitost umožňuje zbylému monomeru obnovit velmi nízký stupeň polymerace za použití tepla a vakua, a také umožňuje efektivní doplnění složení přísad do PVC [14].

## 1.3 **Typy polvinylchloridu**

Vyrobený polvinylchlorid je bílý prášek termoplastického charakteru, který se nevyužívá samostatně, ale ve směsích s ostatními látkami – aditivami, která významně ovlivňují vlastnosti i zpracování PVC. Polvinylchlorid lze vyrobit jako tvrdý, měkký, lehčený a houževnatý [15].

### 1.3.1 Tvrdý PVC

PVC je teplem tvarovatelný nad teplotu 150 °C. Tato teplota je charakterizována hodnotou K 55 až 65, která je odvozena z Fikentscherovy rovnice. K sypkému prášku se přidávají stabilizátory, barviva a hlavně maziva, která zabraňují vzniku tepla třením zrn o sebe. Vše se mísí ve směšovacím extrudéru, ze kterého se homogenizovaná směs vytlačuje a granuluje [16].

### 1.3.2 Měkčený PVC

Směs pro přípravu měkčeného PVC musí kromě stabilizátorů a pigmentů, obsahovat hlavně změkčovadla, která solvatují molekuly polymeru a snižují tak počet kontaktů polymer - polymer, tím se snižuje  $T_g$  a můžeme tak dosáhnout vyšší plasticity za nižších teplot. Mimo jiné se díky změkčovadlům zlepšují vlastnosti polymeru. Snižuje se křehkost, pevnost v tahu a naopak se zlepšuje průhlednost, odolnost proti mrazu a v neposlední řadě také zpracovatelnost.

Po zahřátí směsi na teplotu 160 – 180 °C dochází k želatinaci. Vytvoření solu se pozná u neplněných směsí tak, že se směs stane průhlednou. U nás se měkčený PVC označuje jako Novoplast a jeho hodnota K je 70 až 80.

Měkčený PVC má širší uplatnění než tvrdý PVC. Asi 1/3 vyrobeného PVC se zpracovává ve formě past. Pasty PVC neboli plastisoly jsou disperze prášků PVC, nebo kopolymerů vinylchloridu ve změkčovadle. Pasty z PVC se používají pro natírání textilních podkladových tkanin, procesem odlévání při výrobě hraček a také jako nátěry spodků v automobilovém průmyslu. Vedle plastisolu se z prášku PVC vyrábějí i tzv. organosoly, které obsahují přídavek těkavých rozpouštědel pro snížení viskozity [8, 17].

### 1.3.3 Lehčený PVC

Lehčené hmoty na bázi PVC patří k nejstarším známým lehčeným plastům. Ke zpěnění dochází ve vysoce plastickém stavu účinkem chemických nadouvadec, např. sulfonylhydrazidu nebo hydrogenuhlíčitanu sodného. Dle použitého tlaku lze připravit materiály s uzavřenými nebo otevřenými póry. Využití měkčeného PVC je při výrobě trubek, profilů a také jako těsnění, polštářování, obkládání, aj., [3, 8].

#### 1.3.4 Houževnatý PVC

Při přípravě houževnatého polvinylchloridu se využívá přídavku polymeru ABS nebo kopolymeru methylnmethakrylát-butadien-styren. Tyto produkty jsou s PVC velmi dobře mísitelné. Mísí se ve válcích, míchačích a společnou koagulací latexů. Polymery MBS stejný index lomu jako PVC (1,535) a jejich přidáním lze získat houževnatý a přitom transparentní, zdravotně nezávadný materiál, vhodný pro výrobu lahví z PVC vyfukováním. Tyto houževnaté, vůči povětrnosti odolné typy PVC se používají k výrobě okenních rámu, okapových žlábků či trubek [3, 8].

## 2 KAOLIN

Výraz kaolin pochází z čínštiny - Kao-ling tchu, což znamená „hlína z Vysokého kopce“. Vychází ze jména bohatého naleziště Kao-ling („Vysoký kopec“) u města Ťing-te v čínské provincii Ťiang-si [18].

Kaolin je nezapevněná bělavá hornina reziduálního původu, v jejíž jílové složce jsou minerály kaolinitové skupiny zastoupeny více než 80 % [18]. Kromě primárně složeného kaolinitu může obsahovat i jiné minerály a organické hmoty, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jeho vlastnosti. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace  $\text{SiO}_2$ , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku dle následující tab. I [19].

Tab. I : Chemická analýza surového kaolinu [20]:

<i>Sloučenina</i>	<i>Hmotnost (hmot. %)</i>
$\text{SiO}_2$	67.25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.21
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.60
$\text{TiO}_2$	>0.01
$\text{CaO}$	0.02
$\text{MgO}$	0.05
$\text{Na}_2\text{O}$	0,52
$\text{K}_2\text{O}$	0,70
<i>Ztráty žíháním</i>	8,23

V technické praxi se jako kaolín označují i horniny, jejichž jílový podíl činí pouhých 10 až 15 %, neboť kaolín je hledanou surovinou hlavně při výrobě keramiky, porcelánu a papíru [18]. Je vhodné zmínit, že v poslední době se začíná uplatňovat nejen jako minerální plnivo do papíru, ale také i do kompozitních materiálů.

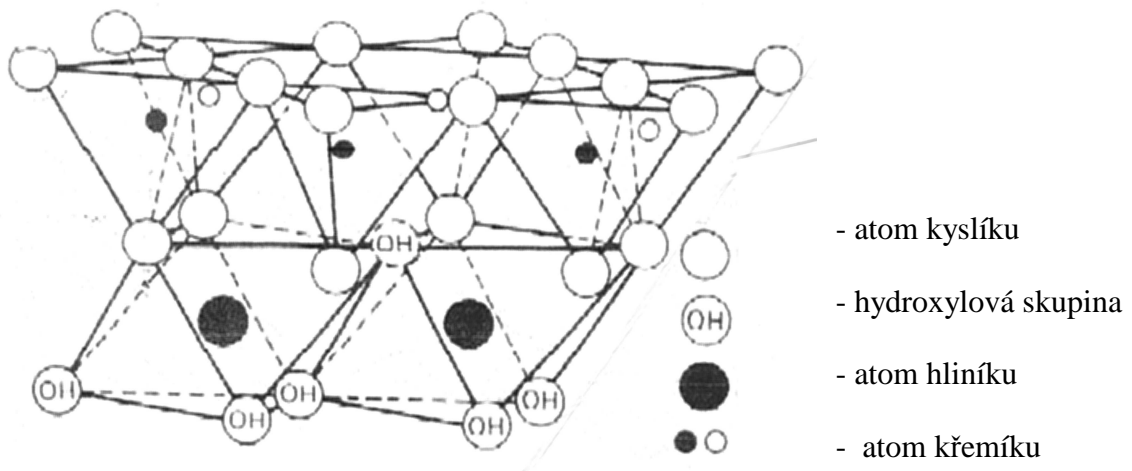
Dle studie od Silva a kol. [21], se odhaduje světová produkce kaolinu na 25 milionů tun ročně, z toho je přibližně 10 milionů určen pro papírenský průmysl, který vyžaduje kaolin s odpovídající kombinací jasů a neprůhlednosti, proto se do něj přidává oxid titaničitý, který splní tyto požadavky. Častější je však přídavek uhličitanu vápenatého, který je levnější.

## 2.1 Kaolinit

Kaolinit je minerál, který tvoří převážnou část kaolinové horniny a patří mezi hydratované hlinitokřemičitany E559. Polytypní modifikace kaolinitu jsou diokrit a nakrit.

### 2.1.1 Struktura

Jak je znázorněno na Obr. 4, jeho struktura je tvořena ze silikátové skupiny ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ), která je vázána na gibbsitovou vrstvu  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ . Vazba mezi silikátovou a gibbsitovou vrstvou je slabá, což způsobuje štěpnost minerálu a jeho měkkost. Kaolinit tedy můžeme jednoduše zapsat ve tvaru  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .



Obr. 4. Struktura kaolinitu [22]

### 2.1.2 Klasifikace

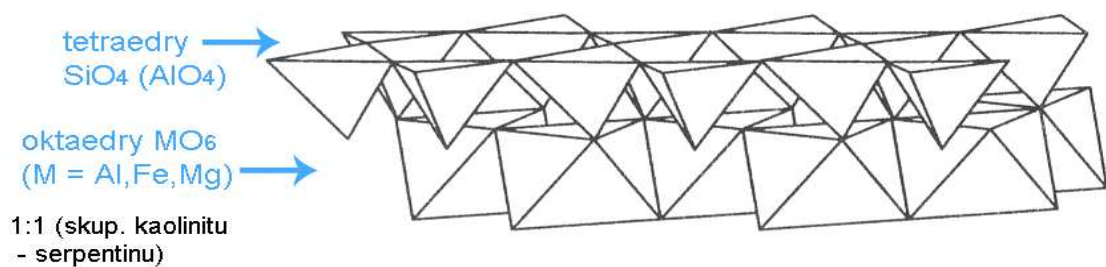
Kaolinit zařazujeme mezi jílové minerály s vrstevnatou krystalickou strukturou, která je znázorněna na Obr. 5. Destičkovité částice bývají v délce obvykle do 1  $\mu\text{m}$  a tloušťce do 0,1  $\mu\text{m}$  srovnány ve shlcích, resp. blocích (paketech), které pevněji nebo volněji drží pohromadě. Částice kaolinitu na sebe pevně vážou vodu, což je společně s jejich základním tvarem příčinou plastického chování ve styku s vodou. A právě fyzikální a technologické vlastnosti jsou ve velké míře ovlivněny charakterem základních destičkovitých částic

a jejich bloků - velikostí, tvarem, přítomností různých látek adsorbovaných na částicích [23].

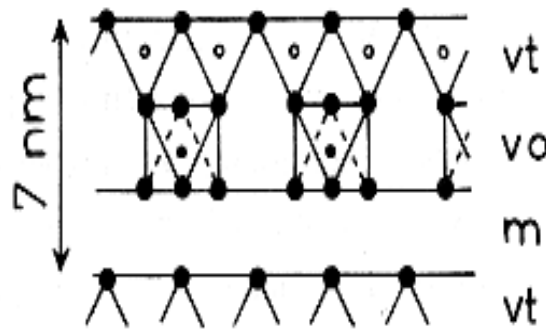


Obr. 5. Vrstevnatá struktura kaolinitu [24]

Kaolinit z odborného hlediska začleňujeme mezi planární fylosilikáty, které charakterizuje obsahující spojitě dvojrozměrné periodické sítě tetraedru (s tetraedry spojenými třemi vrcholy). Na Obr. 6 a 7 jsou tyto sítě spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedru a to buď skupinami kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationy vždy v poměru 1:1 [25, 26].



Obr. 6. Struktura fylosilikátů: střídání vrstev tetraedrických a oktaedrických [27]



Obr. 7. Střídání vrstev tetraedrických a oktaedrických [28]

kde vt -vrstvička tetraedrů kyslíku s atomem křemíku uprostřed,  
 vo - vrstvička oktaedrů kyslíku s atomem hliníku uprostřed,  
 m - mezivrstvý prostor (snadno do něj vniká voda, což vyvolává bobtnání).

Základní dvojrstevní motiv ve struktuře je sestaven tak, že oktaedry s centrálním Al se paralelně přikládají na vrstvu tetraedrů s centrálním Si. V základním dvojrství se střídají postupně nad sebou vrstvy tvořené kyslíky, kyslíky společně s hydroxidy, hliníkem a hydroxidy. Tloušťka základního dvojrství je 0,71 - 0,72 nm. Na povrchu kaolinitu neexistují nenasycené valence. Malá adsorbce vyměnitelných bází je podmíněna defekty vazeb na okrajích základních strukturních jednotek a je závislá na stupni krystalinity [29].

### 2.1.3 Vlastnosti

Kaolinity jsou typickými přírodními surovinami, jejichž charakteristickou vlastností je, že se ve vodní suspenzi (s obsahem vody cca 20 % hm.) stávají snadno tvarovatelné, bez porušení celistvosti. Po vysušení si vzniklé jílové těleso zachová svůj tvar a zároveň získá, mimo mechanickou pevnost, i odolnost proti působení okolního prostředí, zejména proti vodě a vlhkosti [30].

Podle pravidelnosti uspořádání základních dvojrstev nad sebou se rozlišují dva krajní strukturní typy:

- kaolinit T - triklinický dobře uspořádaný a

- kaolinit pM - pseudomonoklinický, ve kterém nastává posun hlavně ve směru osy b (=fire-clay mineral).

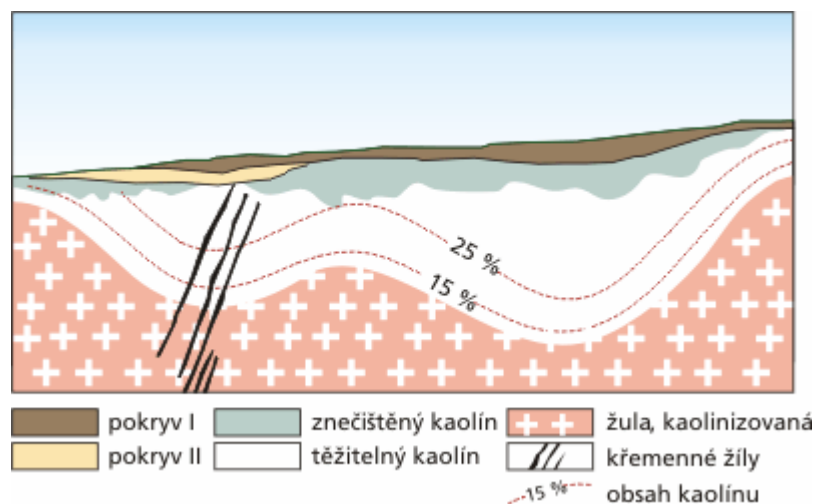
Mezi oběma typy existují časté přechody, jejichž rozlišení je snadné rentgenovými metodami.

Barvu má bílou, našedlou až nažloutlou a s vodou se stává plastickým. Má dokonalou štěpnost, perleťový lesk, u celistvých agregátů mastný. Opticky je dvojosý. Nad kahanem se netaví, v horké kyselině sírové se rozkládá. Žíhán v baničce uvolňuje vodu. Při zahřívání dochází při teplotě 500-750 stupňů k dehydrataci (vznik metakaolinitu), při teplotě 940-1000 stupňů k spontánní krystalizaci korundu a mullitu [29].

#### 2.1.4 Vznik

Kaolín vzniká dvěma způsoby, z nichž první je vyobrazen na obr. 8.,

1. zvětráváním neboli kaolinizací hornin bohatých živcem - zejména draselným (granitoidy, kyselá ortoruly, arkózy aj.), a to v podmínkách teplého a vlhkého klimatu, v kyselém prostředí;
2. hydrotermálním rozkladem podobných hornin. Primární kaolíny byly někdy rozrušeny a přeplaveny a vznikla tak druhotná ložiska kaolínu nebo kaolinických písků [18].



Obr. 8. Příklad ložiska vzniklého zvětráváním [18]

Kromě oslnivě bílého zbarvení kaolínů se mohou ve stěnách lomu vyskytovat nápadné hnědočerveně zbarvené polohy. Tento jev může být způsoben probarvením jemně



rozptýleným limonitem (žluté zbarvení) nebo hematitem (červené zbarvení). Zbarvení kaolinů je z velké části původní, často tvoří ostře ohraničené polohy. Způsobuje jej poněkud odlišné složení výchozího klastického materiálu, ve kterém se více uplatňují silně zvětralé proterozoické horniny. Část zbarvení má však i původ druhotný. Vyplavování a odnos železa v době druhohor a třetihor vedl k průsakům a koncentraci železa nad nepropustnými jílovitými polohami, někdy dokonce až ke vzniku železitých krust [31].

### 2.1.5 Naleziště

Kaolin se nachází v mnoha částech světa a je důležitým komerčním produktem [27]. Hlavními producenty kaolínu jsou USA, V. Británie, SNS a Čína. Následující Obr. 9 znázorňuje nejznámější oblasti těžby v České republice, z nichž nejkvalitnější ložiska se vyskytují na Karlovarsku. Další ložiska jsou na jižní Moravě a na Plzeňsku [18].



Obr. 9. Příklady výskytu kaolinitu v České republice: 1 - oblast Karlovarska (Božíčany, Sedlec); 2 - oblast Plzeňska (Horní Bříza); 3 – Podbořansko; 4 - Moravská Třebová; 5 – Znojensko; 6 - Ležánky u Tišnova; 7 - Veverská Bítýška [32]

### 3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kategorizace kompozitních materiálů je velmi problematická vzhledem k možnostem vzájemného kombinování jednotlivých složek. V odborných literaturách je uvedeno mnoho definic pro kompozitní materiál. Pro tuto práci byla vybrána definice od Meissnera a Zilvara, kteří označují kompozitní materiály jako heterogenní systémy tvořené minimálně dvěma fázemi obvykle rozdílného chemického složení, které se od sebe liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi [33].

U plněných plastů je jednou z komponent polymerní kontinuum nazvané matrice a diskrétní částice většinou anorganická plniva. Alespoň jedna z fází by měla být spojitá a mít funkci matrice. Druhou fází je fáze nespojitá, která je obvykle tvrdší a pevnější než spojitá a nazývá se vytvrzení neboli výztuž. Velikost těchto částic se ve většině prakticky využitelných plněných plastů pohybuje mezi 1 – 20  $\mu\text{m}$  [26].

Vlastnosti polymerních kompozitů jsou určeny třemi základními faktory:

- vlastnostmi jednotlivých fází,
- vzájemným rozložením fází,
- vlastnostmi mezifázového rozhraní, které odrážejí vzájemnou interakci jednotlivých fází [33].

Členění polymerních kompozitů:

- částicová - výrazně nepřesahuje jeden rozměr útvarů výztuže ostatní rozměry. Vytuzující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný.
- vláknová - s krátkými vlákny - délka vláken je výrazně menší v porovnání

s velikostí daného výrobku

- s dlouhými vlákny – délka je srovnatelná s velikostí výrobku

#### 3.1 Polymerní matrice

Pod pojmem matrice se rozumí materiál, kterým je prosycen systém vláken nebo partikulárních komponent tak, že po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek [34].

Členění polymerních kompozitů dle druhu materiálu matrice:

- kovové kompozity (slitiny, kovy vyztužené vlákny, aj.),
- polymerní kompozity (termoplasty a termosety),
- keramické kompozity (vápenatá, síranová, aj. fáze),
- skleněné kompozity,
- uhlíkové kompozity [35].

Dle polymerní matrice lze kompozity rozdělit na dva základní typy kompozitů:

- Termoplastické – jsou levnější, umožňují opětovné tepelné zpracování a vykazují vyšší houževnatost, (např. Polvinylchlorid, Polystyren, Polypropylen, Polyetylén). Vážným nedostatkem je creep materiálu při dlouhodobém zatížení. Tyto kompozity jsou využitelné v oboru teplot hluboko pod teplotou skelného přechodu. Charakteristickým strukturním znakem jsou velmi dlouhé molekuly vytvořené opakovaním stejných strukturních jednotek [33, 36].
- Reaktoplastické – na rozdíl od termoplastů dochází při zpracování termoreaktivních matric k chemické reakci. Termoreaktivní matrice se po přidání katalyzátoru a iniciátoru teplem vytvrzují za vzniku síťové struktury, která způsobí větší tepelnou a rozměrovou stabilitu, ale také způsobí pozdější netavitelnost a netvarovatelnost. Ve srovnání s termoplasty má větší odolnosti vůči chemikáliím. Dlouhodobý creep je v tomto případě minimální. Výhodou je i možnost regulace síťové struktury a tím i optimalizace mechanických vlastností kompozitů. Nevýhodou je jejich malá houževnatost [33].

### 3.2 Plniva

Samotná podstata polymerů definuje hranice jejich použití v konstrukčních aplikacích především v důsledku limitující tuhosti, pevnosti a tepelné odolnosti. Jestliže však do plastu přidáme sekundární komponentu ve formě práškových plniv, získáme zcela novou, unikátní skupinu materiálů kombinující mnohdy synergicky mechanické vlastnosti tohoto plniva se snadností zpracování polymeru. Skupina těchto materiálů obsahujících prášková plniva se nazývá plněné plasty. Tento termín se používal v počátcích vývoje těchto materiálů, kdy jeho využití spočívalo pouze v nahrazení dražšího polymeru bez významného ovlivnění výsledných vlastností. S postupem doby se začal rozvíjet výzkum a

výroba plněných plastů, ve kterých plnivo hrálo významnější roli než pouze náhrada polymerní fáze [26].

Typické využití plniv pro:

- zlepšení tuhosti,
- zvýšení tepelné vodivosti,
- snížení hořlavosti,
- zlepšení bariérových vlastností,
- zvýšení odolnosti proti šíření lomu,
- zvýšení povrchové tvrdosti,
- snížení tření,
- stabilnější chování materiálu za vyšší teploty např. tvarová stálost (lepší creepová odolnost),
- a v neposlední řadě i na snížení ceny materiálu při zachování fyzikálně-mechanických vlastností [26].

### 3.2.1 Charakterizace vlastností plniv

Z hlediska fyzikálních vlastností jsou plniva charakterizována tvarem a velikostí částic.

Podle tvaru dělíme plniva na:

- Izometrická – velikost částic u těchto plniv charakterizujeme jak průměrnou velikostí, tak maximální velikostí, pod kterou leží 97 hmot. % všech částic (např. uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3$ )
- Neizometrická – která dále dělíme na:

vrstevnatá – u těchto plniv je poměr průměru k výšce  $d/h > 10$  (např. mastek, kaolin, slída)

vláknitá – příkladem jsou skleněná a uhlíková vlákna nebo whiskery, které jsou charakterizovány tzv. tvarovým poměrem délky k průřezu  $l/d$  [33].

Dle chemického charakteru povrchu dělíme plniva na báze, kyseliny a povrchové volné radikály.

Parametry plniv ovlivňující strukturu a vlastnosti polymerního kompozitu:

- složení plniva,
- velikost plniva,
- distribuce velikostí,
- průměrná mezi částicová vzdálenost,
- aspektní poměr a tedy i tvar (sférický, vláknitý, destičkovitý..),
- povrch částic ( typ vazby, navlhavost, nukleární a katalytická aktivita ),
- tvrdost, abrazivní chování během zpracování směsi,
- disperzní chování,
- závislost na zpracování.

Polymerní kompozit se neskládá jen z matrice a výplně, nýbrž i ze stabilizátorů, kompatibilizátorů a pigmentů. Přítomnost výplně ovlivní přímo hustotu, tuhost a viskoelastické chování polymeru [37].

### 3.2.2 Princip působení plniva v částicových kompozitech

Průmyslově jsou částicové kompozity vyráběny mísením práškového plniva a tekuté matrice v kontinuálních mixerech – kompaundovacích zařízeních. Na rozdíl od vláknových kompozitů, kde je úkolem matrice především chránit výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a umožnit přenos vnějších napětí do výztuže, je matrice částicových kompozitů hlavním nositelem všech podstatných mechanicko-fyzikálních a chemických vlastností. Nositelem tuhosti částicových kompozitů je na rozdíl od vláknových kompozitů, kde dominují vlákna, jak plnivo tak i polymerní matrice. Role matrice se zvyšuje obecně s klesajícím obsahem plniva [26].

Princip vyztužení je u částicových kompozitů podstatně odlišný než u vláknových. Zvýšení tuhosti má u těchto materiálů dva mechanismy. Primárním mechanismem ztužení u běžných částicových kompozitů je prostá náhrada části objemu nízkomodulové matrice

vysokomodulovým plnivem. Rychlost s jakou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dán především tvarem a velikostí částic s poměrně malým efektem vlastního modulu pružnosti plniva, zvláště v oblasti prakticky využívaných obsahu běžných plniv jako vápence ( $\text{CaCO}_3$ ), hydroxid hlinitý ( $\text{Al(OH)}_3$ ), aj. U anizotropních plniv s částicemi ve tvaru jiném než kulovém (masek, kaolin) se především u vyšších obsahů plniv nad 20 hmot. % objevuje výrazný efekt orientace částic plniva, který je výraznější než efekt orientace struktury polymerní matrice. Modul pružnosti takovýchto kompozitů roste s obsahem plniva rychleji než v případě kompozitů s izomerickými částicemi [26].

V případě, že velikost částic plniv neklesá pod  $0,5 \mu\text{m}$ , je ztužení matrice v důsledku snížení segmentální pohyblivosti řetězců v blízkosti povrchu částic plniva při běžném obsahu plniva pouze sekundární. Výztužení plněných kompozitů je tedy obecně dosaženo obsahem vysoce anizotropních plniv [38].

### 3.2.3 Vliv adheze na mechanické vlastnosti částicových kompozitů

U částicových kompozitů je vliv adheze na výsledné vlastnosti daleko výraznější než u kompozitů vláknových. Charakteristickým rysem změny struktury matrice způsobené přítomností plniva je vznik tzv. mezivrstvy tvořené makromolekulami matrice se sníženou segmentální mobilitou. Tato segmentální pohyblivost je snížena v důsledku interakcí segmentů polymerního řetězce s povrchem plniva. Vlastnosti této mezivrstvy jsou do značné míry ovlivněny typem mezi povrchových interakcí a výrazně ovlivňují charakter mechanické odezvy částicového kompozitu. Tloušťka této mezivrstvy je jedním z nejvíce diskutovaných témat celého vědního pole. Je to dáno tím, že rozhraní mezivrstvy – plnivo je ostré, ale rozhraní mezivrstvy – objem matrice je difúzní a existuje na něm gradient vlastností. Mechanická pevnost tohoto rozhraní je limitována pevností vlastního polymeru. Přímé měření tloušťky mezivrstvy je téměř nemožné, jelikož jsou výsledky pro jakýkoliv systém matrice/plnivo velmi citlivé na použitou experimentální techniku [26].

Řízení mezi povrchové adheze je jedním z neúčinnějších a nejefektivnějších způsobů řízení výsledných vlastností částicových kompozitů. Koncentrace povrchových modifikátorů jsou obvykle do 1 hmot. %, takže na technologických linkách nezpůsobuje jejich dávkování žádné komplikace a nevyžaduje změny v nastavení vstupních periférií. Na druhé straně lze tímto způsobem měnit vlastnosti kompozitů až v rozsahu 100% [26].

### 3.3 Hraniční fáze mezi polymerem a plnivem

Někdy jsou povrchové úpravy plniva nedostačující pro dostatečně silnou adhezi mezi polymerem a plnivem, hlavně ty, které jsou založeny pouze na mezimolekulárních interakcích jako např. Londonovy síly - slabé přitažlivé síly nekovalentního charakteru působící mezi těsně interagujícími atomy. Jsou vyvolány tím, že pohyb elektronů se vzájemně synchronizuje a interagující atomy jsou k sobě slabě elektrostaticky přitahovány indukovanými dipóly. Tyto zcela nespecifické všudypřítomné interakce hrají významnou roli při sbalování a stabilizaci struktur mnoha biopolymerů. Klesá možnost přenést napětí z matrice na plnivo a při vyšších napětích klesá creepová odolnost kompozitu. Dále by hraniční fáze měla být schopna absorbovat mechanickou energii a tím přispět ke zvýšení lomové houževnatosti. Proto je důležité vytvořit rozhraní optimální struktury. Toho se v podstatě dosahuje dvěma hlavními způsoby:

- použitím kopolymerů s kyselými nebo bazickými skupinami – na jednom konci se vytvářejí acidobazické vazby s plnivem a na druhém konci se napojují na matrici.
- použitím kapalných reaktivních nánosů, kde funkční skupina již dříve naneseného vazebního činidla reaguje s kapalným polymerem nebo taveninou polymeru obsahujícím vhodné funkční skupiny.

Poslední dobou se rozvíjí snaha vytvářet hraniční fázi na základě tzv. fyzikálních sítí na rozdíl od výše uvedených sítí s kovalentními vazbami. Jejich výhodou je, že jsou snadněji recyklovatelné. Nutno poznamenat, že pevná mezifázová vazba může v některých případech vyvolat potřebu co nejhouževnatějšího pojiva. Lze shrnout, že optimalizace složení termoplastického a také termosetického kompozitu je vždy řešením s několika kompromisy [37].

### 3.4 Charakteristika vlastností kompozitů PVC / kaolin

Materiály z polyvinylchloridu mají rozsáhlé aplikace ve výrobcích profilů, trubek, obalů, lahví, rukavic, hraček, ale také mají velké uplatnění v automobilovém průmyslu, aj. A právě z důvodu jeho rozsáhlé variability použití byla v posledních letech věnována velká pozornost hlavně zlepšení jeho vlastností [39 - 41]. Tuhé anorganické částice, jako je uhličitan vápenatý, oxid křemičitý, kaolin, mohou vést ke zvýšení pevnosti v tahu, zvýšení síly, elektrických vlastností a tepelné odolnosti PVC kompozitů [42 - 44]. Nicméně,

meziplošné interakce mezi anorganickými částicemi a PVC matricí jsou stále řešeny. Pukanszky [45] navrhl, že dimenze rozhraní a síla interakce by mohla významně ovlivnit mechanické vlastnosti kompozitů.

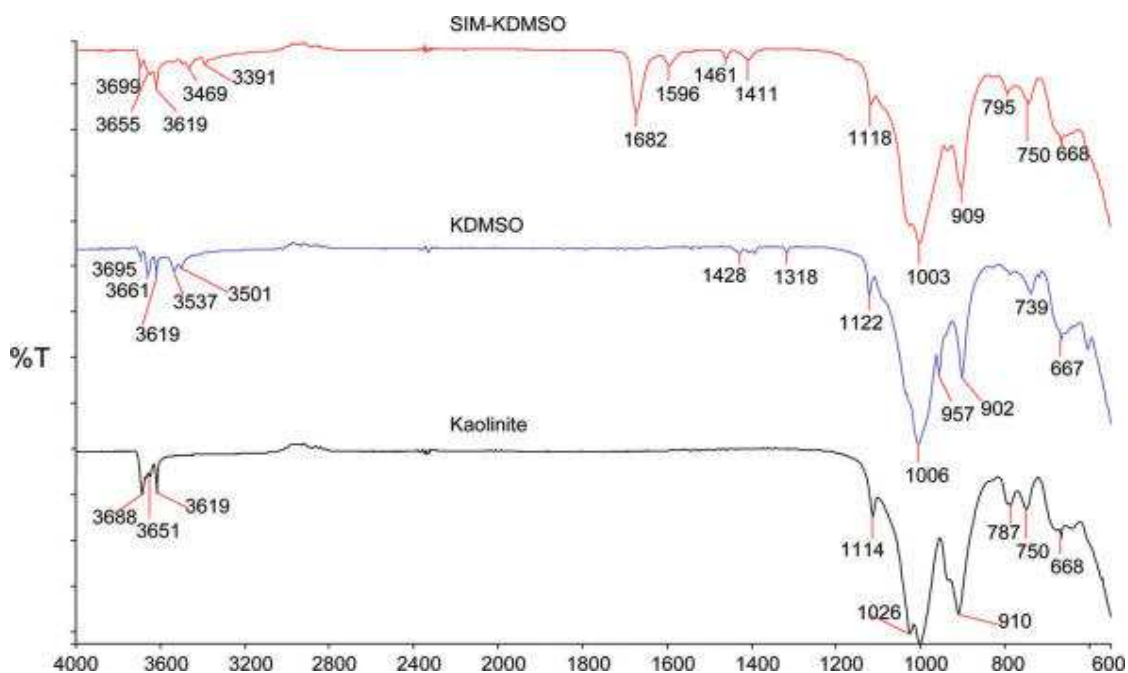
Awad a kol. [46] přišli na způsob jak zlepšit tvárnost matrice přidavkem změkčovadla diisodecylftalátu (DIDP) a propylen karbonátu (PC), jenž je známý jako polární aktivátor využívající se pro zlepšení částicové disperze v organických rozpouštědlech. Autoři zjistili, že přidavkem 10 hm. % DIDP do PVC zvyšuje prodloužení při přetržení z cca 30 % na 43 % nebo až na 51 %. Dalším přidáním 1 % hm. druhé malé molekuly PC do PVC/DIDP se zvýší prodloužení při přetržení pro ještě větší hodnotu téměř o 75 % [46].

Studii účinku kaolinu na tepelnou a optickou stabilitu PVC se zabývali Turhan Y. a kol. [47]. V této studii byly nanokompozity typu PVC/kaolinit připraveny metodou interkalace přírodního a modifikovaného kaolinitu. Pro zvětšení mezivrstevné vzdálenosti kaolinitu, byl kaolinit upraven dimethylsulfoxidem (DMSO) a poté sucinimidem (SIM). Nanokompozity PVC/kaolinit byly charakterizovány metodou rentgenovou difrakcí (XRD) a transmisí elektronovou mikroskopií (TEM). Interakce mezi kaolinitem a PVC byla měřena FTIR-ATR. Tato interakce potvrdila přítomnost vodíku, jenž se vytvořil mezi molekulami DMSO a vnitřním povrchem hydroxylové skupiny kaolinitu. Tepelnou stabilitu autoři měřili termogravimetrickou (TGA) a diferenciální termogravimetrickou analýzou (DTGA). XRD a TEM výsledky poskytly důkazy, že kaolinit byl dramaticky interkalován do nanometrů a jednotně rozptýlen v PVC matrici. Z TGA a DTGA vyplynulo, že včlenění jílu do polymerní matrice má za následek zvýšení tepelné stability. Dále autoři použili Kissingerovu metodu pro výpočet rozložení aktivační energie kompozitů. Výsledky ukázaly, že hodnoty aktivační energie kompozitu PVC/kaolinit jsou vyšší v porovnání s čistým PVC, což naznačuje, že přídavek kaolinitových částic zlepšuje tepelnou stabilitu PVC.

Každá molekula vykonává několik druhů pohybů, z nichž z hlediska IČ spektroskopie jsou nejdůležitější rotační a vibrační pohyby. Vibrace a rotace molekul se řídí zákony kvantové fyziky, tedy i vibrační a rotační energie jsou kvantovány. Při ozáření molekuly IČ zářením o energii rovné energetickému rozdílu dvou vibračních hladin, dojde k absorpci tohoto záření a molekula přejde do vyššího vibračního stavu. Při změně vibračního stavu dochází i ke změně rotačního stavu, proto mluvíme o vibračně-rotacích spektrech, které jsou pro modifikovaný i nemodifikovaný kaolin znázorněny na Obr. 10 [52]. Kaolinit modifikovaný



(DMSO) byl pojmenován KDMSO, byl sušen při teplotě 105 °C, poté remodifikován (SIM) a nazván SIM-KDMSO.



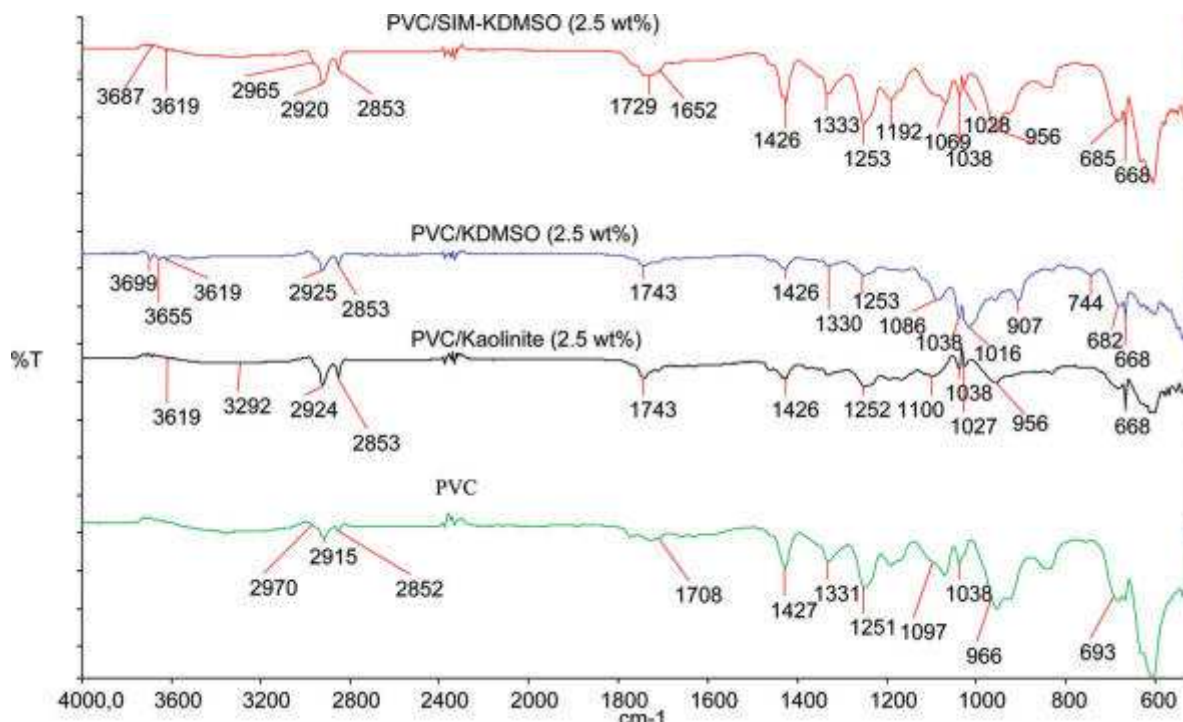
Obr. 10. FTIR-ATR spektra nemodifikovaného a modifikovaného kaolinitu

Z výše uvedeného obrázku jsou patrné podstatné rozdíly FTIR spekter mezi kaolinitem, KDMSO a SIM-KDMSO. Vzniklý rozdíl je důsledkem modifikace kaolinitu DMSO a SIM. Tato modifikace je u KDMSO vyjádřena vznikem vibrací na 3537 a 3501  $\text{cm}^{-1}$  a u SIM-KDMSO nahrazením těchto vibrací na 3469 a 3391  $\text{cm}^{-1}$ .

Si-O valenční vibrace kaolinitu na 910  $\text{cm}^{-1}$  a charakteristická vibrace kaolinitu na 3619  $\text{cm}^{-1}$  zůstávají relativně nedotčeny i u modifikovaných kaolinitů.

Dalším jasně viditelným rozdílem, který přitahuje pozornost jsou pásma na 1682, 1596, 1461 a 1411  $\text{cm}^{-1}$ . Tyto vzniklé vibrace jsou způsobeny vznikem dvojné vazby Cd=O na 1682  $\text{cm}^{-1}$ . Vznik tohoto intenzivního karbonylového úseku byl připisován symetrickému nebo antisymetrickému natahování karbonylových skupin.

Na následujícím Obr. 11 je specifikováno upřesnění vibračních spekter samotného PVC a PVC plněného modifikovaným i nemodifikovaným kaolinem.



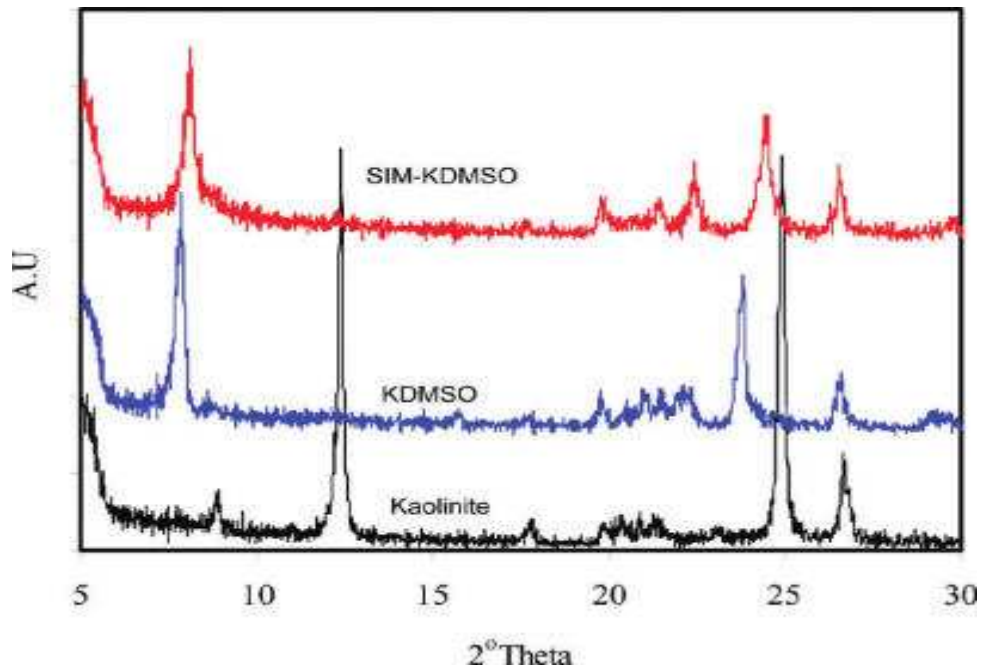
Obr. 11. FTIR-ATR spektra PVC a kompozitů PVC/kaolinit

Jak vyplývá z obr. 11, FTIR spektrum PVC ukázalo očekávané výrazné absorpce do kompozitu PVC/kaolin u vibrací  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  a  $1426 - 1427 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1331 - 1253 \text{ cm}^{-1}$ . FTIR spektra 2,5 hm.% kompozitu PVC/kaolinit, PVC/KDMSO a PVC/SIM-KDMSO znázorňují vrcholy PVC na  $1426 \text{ cm}^{-1}$ .

Tyto výsledky dokazují, že kompozity PVC/kaolinit se úspěšně syntetizovaly, protože intenzita kaolinových píků na  $3619 \text{ cm}^{-1}$  je nízká.

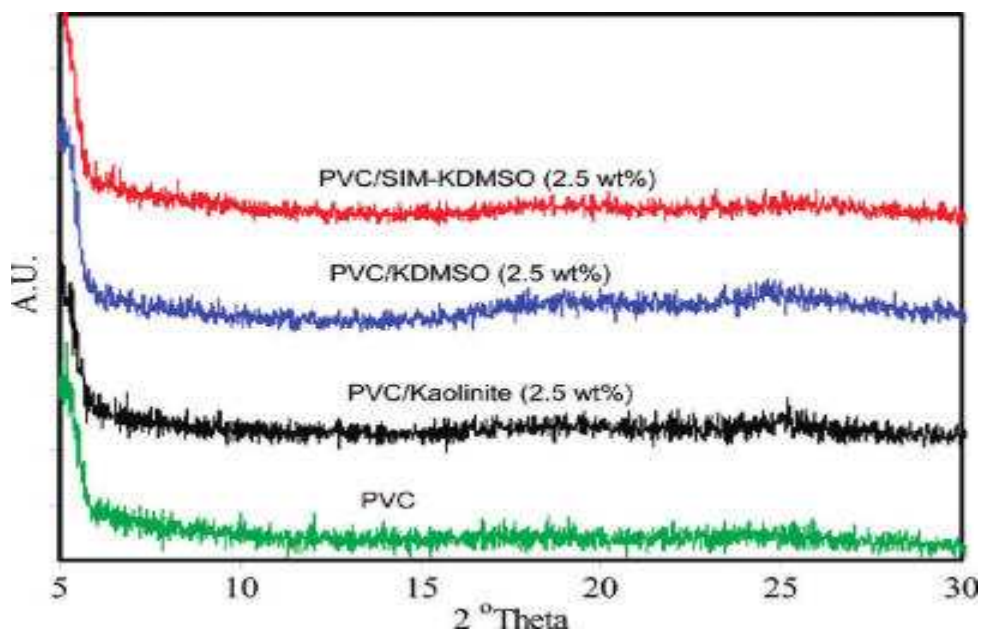
Srovnáním FTIR-ATR výsledků na Obr. 10 a 11 pro KDMSO a PVC/KDMSO je vidět, že kompozity mají charakteristické vrcholy patřící KDMSO i PVC. Obdobně tomu bylo i u PVC/SIM-KDMSO a PVC/kaolinit. Tyto výsledky ukazují, že kaolinit byl rozptýlen do PVC matrice velice dobře [47].

Dále se autoři zabývali metodou měření XRD, která charakterizuje morfologii nanokompozitních polymerních systémů. XRD umožňuje hodnocení interkalovaných struktur, tj. jak moc došlo ke smíchání polymeru s minerálem. Obr. 12 znázorňuje XRD kaolinitu a jeho interkalované sloučeniny KDMSO a SIM-KDMSO.



Obr. 12. XRD modely nemodifikovaného a modifikovaného kaolinitu

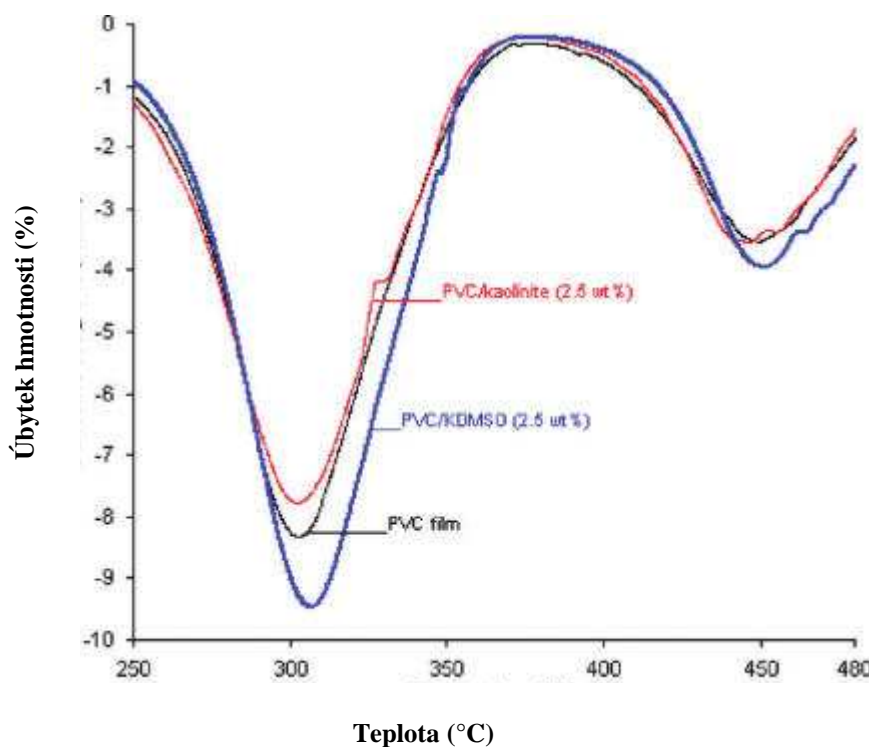
Jak je vidět na výše uvedeném obrázku, struktura kaolinitu má charakteristický pík při  $12,41^\circ$ . Po interkalaci kaolinitu DMSO se původní pík kaolinitu přeměnil z  $12,41^\circ$  na  $7,93^\circ$ . Bazální mezera KDMSO se rozšiřuje z  $0,712$  nm na  $1,113$  nm, což je nárůst o  $0,401$  nm. Stopy všech systémů PVC kompozitů jsou znázorněny na Obr. 13.



Obr. 13. XRD modely PVC a PVC / kaolinit nanokompozitů

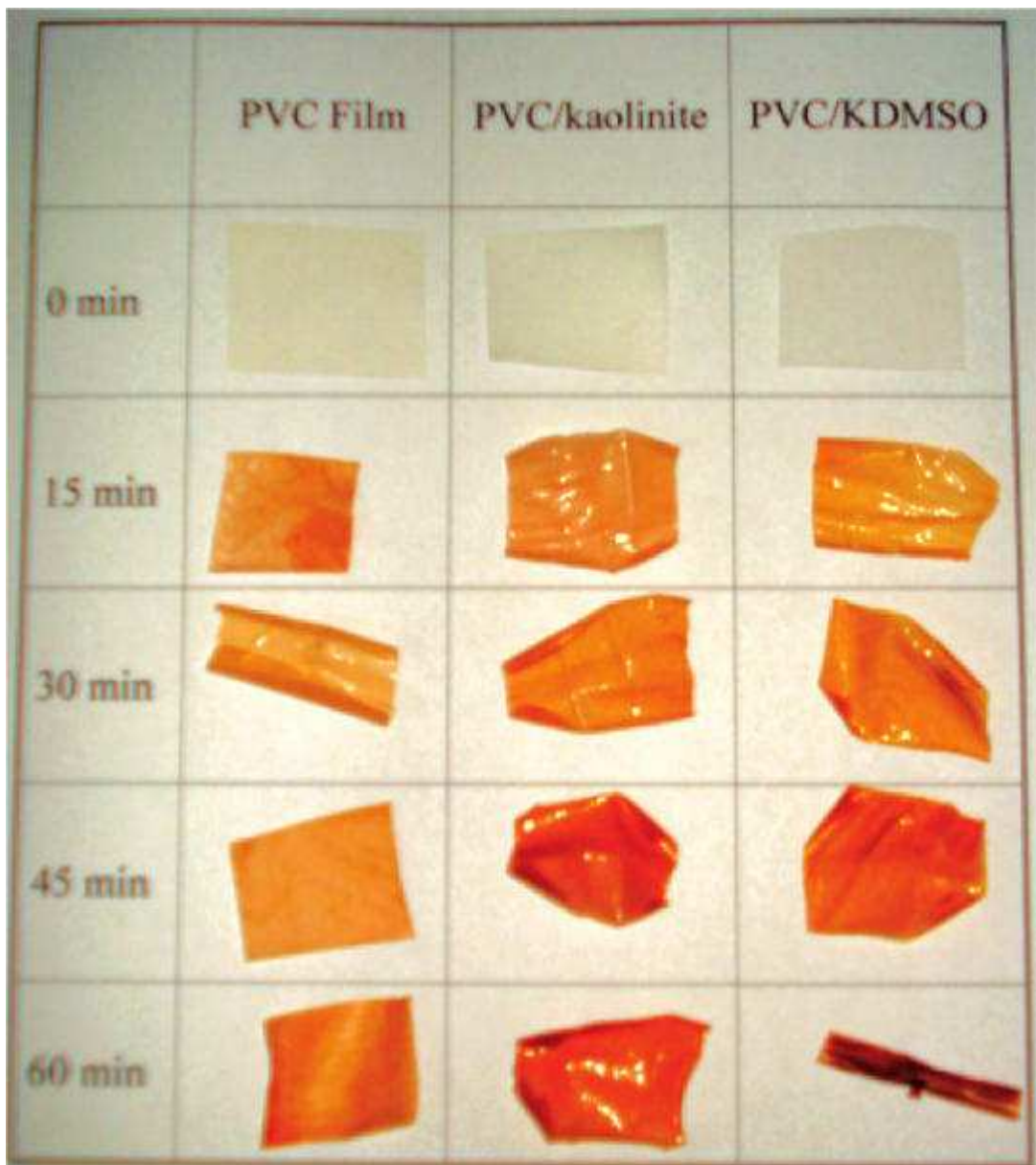
Vrchol kaolinitu v tomto případě nebyl zjištěn. Zmizení píku kaolinitu ve struktuře XRD bylo považováno za důkaz vysokého rozptylu kaolinitových vrstev nebo nedostatek orientace kaolinitových částic v PVC matrici. Intenzita difrakce vrcholu je závislá na objemovém zlomku kaolinitu, tj. čím nižší je objem frakce z kaolinitu, tím je difrakční vrchol slabší. Tyto výsledky naznačují, že kaolinit byl rozptýlen v PVC matrici velmi dobře.

Turkan a kol. také porovnávali tepelnou degradaci PVC a jeho kompozitů metodou TGA. Na Obr. 14 jsou viděny křivky jako výsledky z DTG pro neplněné PVC a jeho nanokompozity. Z těchto křivek je patrné, že k tepelné degradaci neplněného PVC a PVC nanokompozitů dochází dvěma degradačními kroky. Největší hmotnostní ztráty vzorku byly pozorovány při teplotách od 300 do 451 °C. V prvním kroku jsou hmotnostní ztráty způsobené dehydrochlorací PVC, přičemž druhý krok představuje celkový úbytek hmotnosti způsobený degradací dehydrochlorovaných zbytků. Degradační teplota nebo teplota, při které došlo k maximální ztrátě hmotnosti PVC nanokompozitů se mírně zvýšila oproti čistému PVC. To ukázalo, že existence kaolinitu v polymerní matrici zabraňuje degradaci PVC a organofilní částice zlepšují tepelnou stabilitu PVC/jíl nanokompozitů [47].



Obr. 14. DTG křivky PVC a jeho nanokompozitů

Tento výsledek byl potvrzen i metodou tepelné stability, ve které se vzorek zahřál na určitou teplotu a při stanoveném čase se sledoval vývoj HCl. Autoři vložili připravené vzorky do vyhřáté trouby, jejíž teplota byla stanovena na 175 °C. Poté vzorky vytahovali z trouby ve stanoveném časovém odstupu. Z Obr. 15 je patrné, že teplota má důležitý vliv na zbarvení jak samotného PVC, tak i obou nanokompozitů [47].



Obr. 15. Tepelná degradace PVC a PVC/kompozitů [47]

Je akceptovatelné, že HCl vznikající při dehydrochlorace řetězců PVC má autokatalytický účinek na termální degradaci PVC. HCl je absorbována kaolinitem a reagovala s kaolinitovými vrstvami. Z toho vyplývá, že degradace PVC kompozitů obsahující kaolinit

se snižuje a tepelná stabilita se zvyšuje [47]. Příklady tepelné stability PVC a PVC/kompozitů uvádí Awad [46] v Tab. III.

Tab. II: Výsledky TG analýzy PVC a PVC/kompozitů

	<i>Koncentrace plniva (%)</i>	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{max}$
<i>PVC</i>	0	282	322	290
<i>PVC/Mastek</i>	2	278	320	287
<i>PVC/CaCO<sub>3</sub></i>	2	281	323	289
<i>PVC/Kaolin</i>	2	282	327	290
<i>PVC/Bentonit</i>	3	272	326	284

Kde  $T_{10}$  - teplota při 10 % hmotnosti

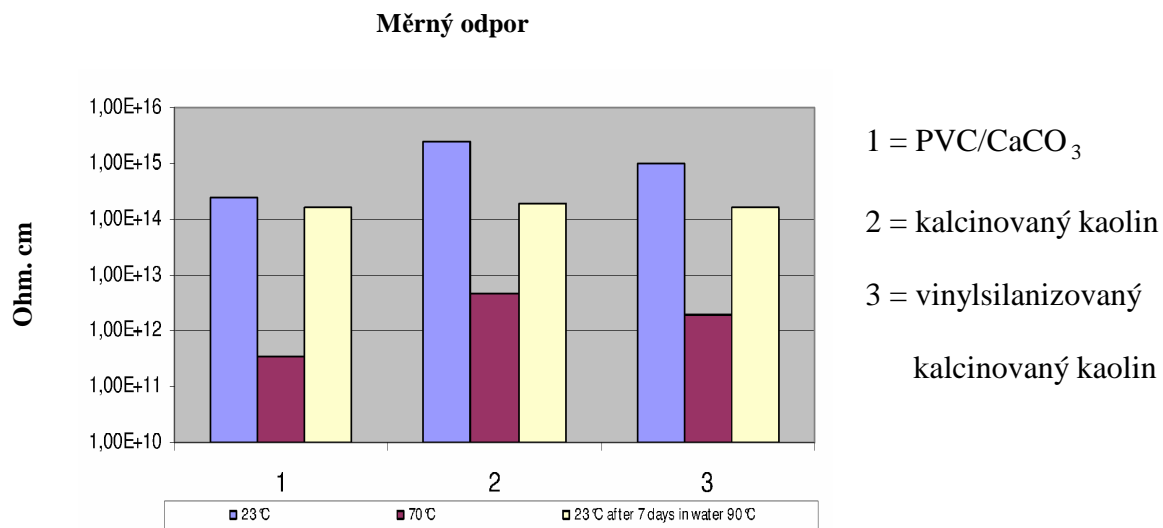
$T_{50}$  - teplota při 50 % hmotnosti

$T_{max}$  - teplota maximální degradace

Z výše uvedené tabulky vyplývá zhodnocení vlivu množství přidaného plniva na tepelnou stabilitu kompozitního materiálu. Při 10-ti %-ních hmotnostních ztrátách je vidět zhoršení tepelné stability kompozitních materiálů oproti neplněnému PVC. Při 50-ti %-ních hmotnostních ztrátách jsou teploty podobné pro všechny hodnocené kompozity, a to navzdory rozdílům u  $T_{10}$ . Teplota maximální degradace také není výrazně ovlivněna množstvím přidaného plniva.

Autoři se shodli na tom, že přidání anorganických plniv pouze urychlí začátek procesu degradace, ale nezdá se, že by měly stejný účinek v celém průběhu degradace [46].

Vlastnosti PVC/kaolinu také zkoumali pánové z výzkumného centra [48]. Zkouška byla zaměřena na testování měrného odporu kalcinovaného kaolinu ve směsi s měkčeným PVC (viz. Obr. 16).



*Obr. 16. Měření objemového odporu PVC kompozitů*

Výsledkem bylo zjištění, že PVC obsahující kalcinovaný kaolin (označený - 2) dosahuje lepších elektrických vlastností v polymerních kompozitech nežli PVC směs s uhlíkatým vápenatým. Směs vinylsilanu s kalcinovaným kaolinem prokázaly druhé nejlepší výsledky [48].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 4 CÍLE

S ohledem na téma této diplomové práce se budu dále věnovat těmto bodům:

1. Příprava kompozitní směsi na bázi PVC/kaolin s různě modifikovanými kaoliny.
2. U připravených směsí vyhodnocení tepelné odolnosti použitím následujících metod.
  - Termogravimetrická analýza
  - Tepelná stabilita
3. Uskutečnění měření mechanických vlastností, tvrdosti a XRD.
4. Vyhodnocení experimentálních dat a zhodnocení kompozitních materiálů na bázi PVC/kaolin a neplněné PVC směsi.

## 5 VLASTNÍ EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ

### 5.1 Použité materiály

Pro přípravu směsí byly použity následující materiály:

- Suspenzní polyvinylchlorid Neralit 601
- Plnivo kaolin s označením KATI 11 a KATI 16, jejichž složení je chráněno výrobním tajemstvím.

### 5.2 Příprava vzorků

Pro přípravu směsí byly použity dva druhy kaolinového plniva, která byla do směsi přidávána v množství 1 hm. %, 3 hm. %, 5 hm. %, 7 hm. % a 10 hm. %. Srovnávací vzorky byly vyrobeny z PVC směsí bez přídavku plniva.

#### 5.2.1 Příprava vzorků válcováním

Směs pro přípravu vzorků válcováním byla připravena tak, že se obě suroviny navázily v požadovaném procentuelním množství (viz. Tab. III.) do PE sáčku, v němž se směs promíchala. Po dostačujícím promíchání byla směs nasypána do laboratorního dvouválce Collin W 100 T (viz. Obr. 17), kde byla směs homogenizována ve stanoveném čase a počtu ot. (viz. Tab. IV., V., VI.). Teplota předního válce byla 181 °C a teplota zadního válce 177 °C. Šířka štěrby při vsypání směsi do dvouválce byla 0,1 mm, po 2 min se šířka štěrby rozšířila na 0,2 mm, po 3 min na 0,3 mm a po 10 min na 0,4 mm. Nakonec byla získána fólie přibližně o tloušťce 0,4 mm.



Obr. 17. Dvouválec COLLIN W 100 T

Tab. III: Složení PVC směsí připravených pro válcování

<i>Název Vzorku</i>	<i>PVC směs</i>		<i>Plnivo</i>	
	<i>Název</i>	<i>Koncentrace (hm.%)</i>	<i>Název</i>	<i>Koncentrace (hm.%)</i>
<i>PVC</i>	<i>PVC směs</i>	<i>100</i>	-	-
<i>PVC+KATI 11 – 1 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>99</i>	<i>KATI 11</i>	<i>1</i>
<i>PVC+KATI 11 – 3 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>97</i>	<i>KATI 11</i>	<i>3</i>
<i>PVC+KATI 11 – 5 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>95</i>	<i>KATI 11</i>	<i>5</i>
<i>PVC+KATI 11 – 7 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>93</i>	<i>KATI 11</i>	<i>7</i>
<i>PVC+KATI 11 – 10 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>90</i>	<i>KATI 11</i>	<i>10</i>
<i>PVC+KATI 11 – 1 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>99</i>	<i>KATI 16</i>	<i>1</i>
<i>PVC+KATI 11 – 3 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>97</i>	<i>KATI 16</i>	<i>3</i>
<i>PVC+KATI 11 – 5 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>95</i>	<i>KATI 16</i>	<i>5</i>
<i>PVC+KATI 11 – 7 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>93</i>	<i>KATI 16</i>	<i>7</i>
<i>PVC+KATI 11 – 10 %</i>	<i>PVC směs</i>	<i>90</i>	<i>KATI 16</i>	<i>10</i>

Tab. IV: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 1, 3, 5, 7 a 10 hm. % plniva

<i>Podmínky válcování</i>	<i>PVC+KATI 11</i>	<i>PVC+KATI 16</i>
<i>Počet ot.</i>	<i>17 ot. / min</i>	<i>17 ot. / min</i>
<i>Lisovací čas</i>	<i>15 min</i>	<i>15 min</i>

Tab. V: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 3, 5 a 7 hm. % plniva

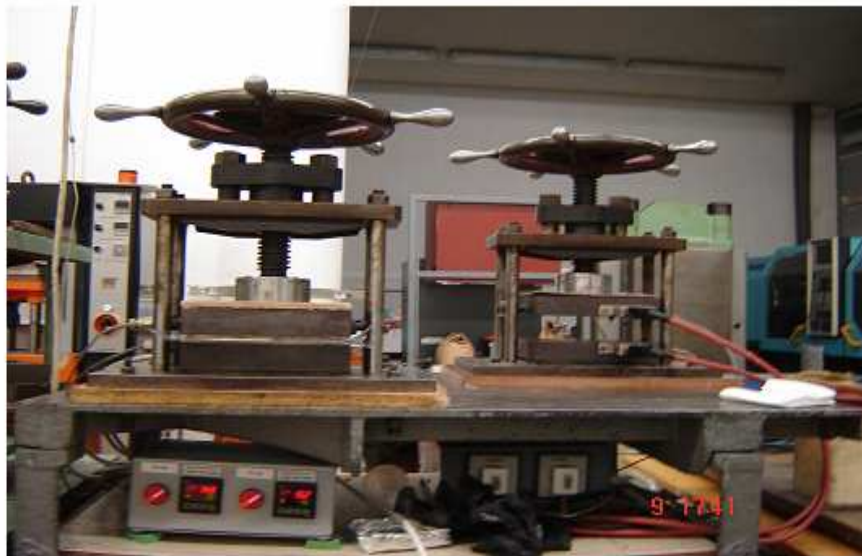
<i>Podmínky válcování</i>	<i>PVC+KATI 11</i>	<i>PVC+KATI 16</i>
<i>Počet ot.</i>	<i>10 ot. / min</i>	<i>10 ot. / min</i>
<i>Lisovací čas</i>	<i>15 min</i>	<i>15 min</i>

Tab. VI: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 3, 5 a 7 hm. % plniva

<i>Podmínky válcování</i>	<i>PVC+KATI 11</i>	<i>PVC+KATI 16</i>
<i>Počet ot.</i>	<i>10 ot. / min</i>	<i>10 ot. / min</i>
<i>Lisovací čas</i>	<i>20 min</i>	<i>20 min</i>

### 5.2.2 Příprava vzorků lisováním

Z válcovaných fólií byly v laboratorním lise vyrobeny desky, ze kterých se připravily zkušební vzorky pro další měření. Nejprve byla část vyválcované fólie nastříhána, zvážena na hmotnost asi 47,5 g a vložena do vytemperované formy připravené z ocelových desek a rámečku o rozměrech 125x125x2 mm. Poté byla forma uzavřena a vložena do vytemperovaného ručního lisu (viz. Obr. 18), kde byla předehřívána 90 sekund. Poté došlo k zalisování při teplotě 180 °C a čase 90 sekund.



*Obr. 18 Ruční laboratorní lis*

Po zalisování byla forma z ručního lisu vyňata a vložena do chladicího lisu (viz. Obr. 19), kde byla zchlazena na laboratorní teplotu. Po 7 minutách chlazení byla deska z formy vyňata a v případě nepoškození popsána a označena.



*Obr. 19. Laboratorní chladicí lis*

## 5.3 Specifikace metod

### 5.3.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

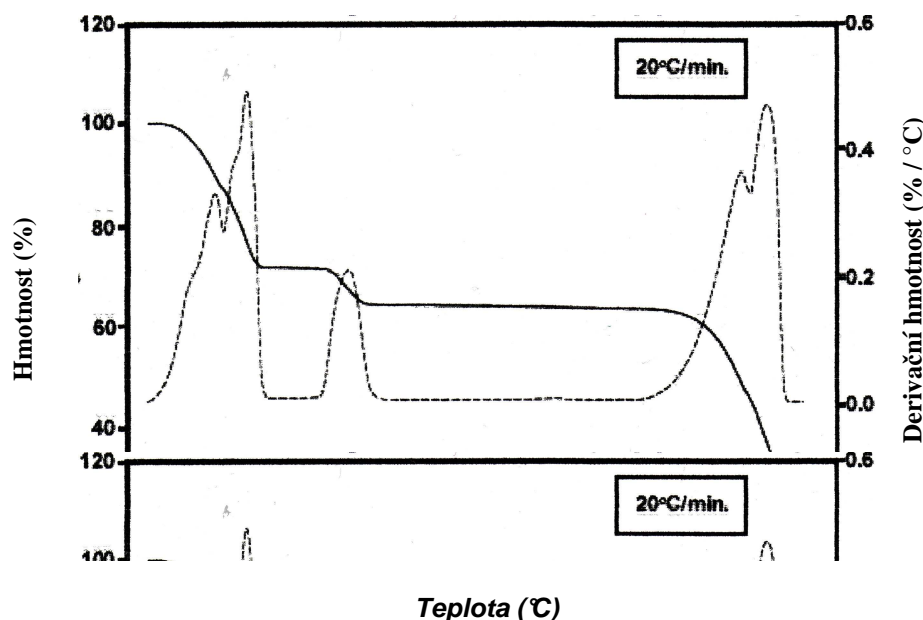
Termogravimetrická analýza nebo zkráceně termogravimetrie (TG nebo TGA) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti vzorku. Při statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost  $w$  v závislosti na čase  $t$  při konstantní teplotě.

Termogravimetrií se většinou označuje dynamický proces, kdy se zaznamenává hmotnost vzorku  $w$  v závislosti na programovaném růstu teploty  $T$ , která je u většiny dostupných komerčních přístrojů lineární funkcí času.

$$w = f(t) \quad T = \text{konstanta} \quad (3)$$

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti.

Některé přístroje zaznamenávají mimo termogravimetrické křivky také první derivaci (DTGA), která umožňuje lepší rozlišení jednotlivých procesů (viz. Obr. 20.) [49].



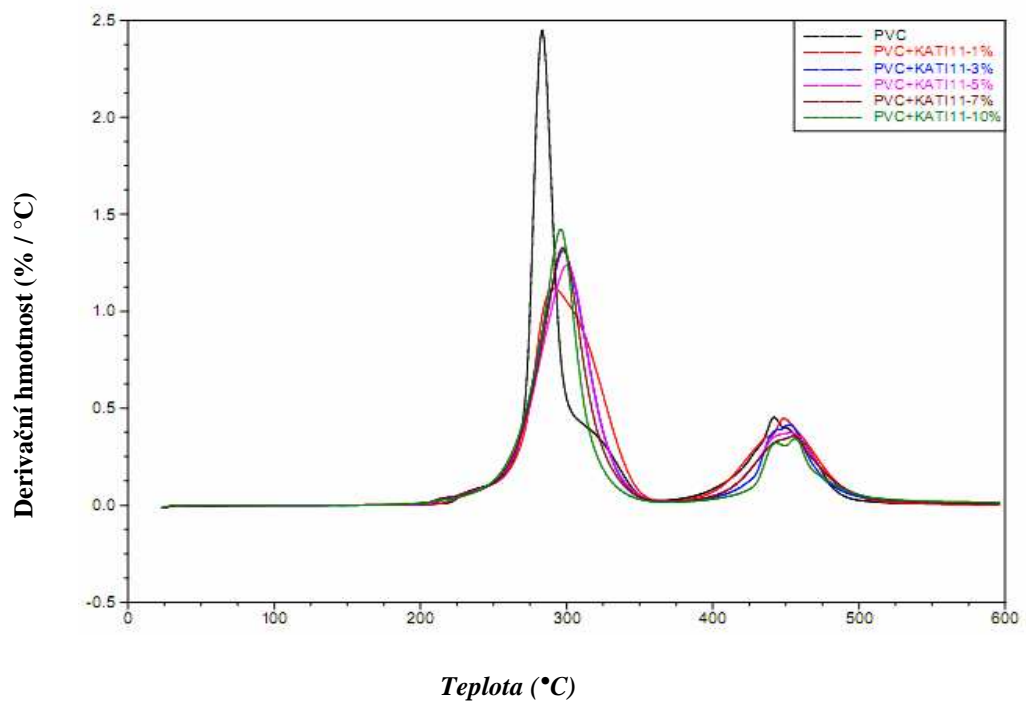
Obr. 20. Termografická křivka a její derivace [49]

### Postup měření

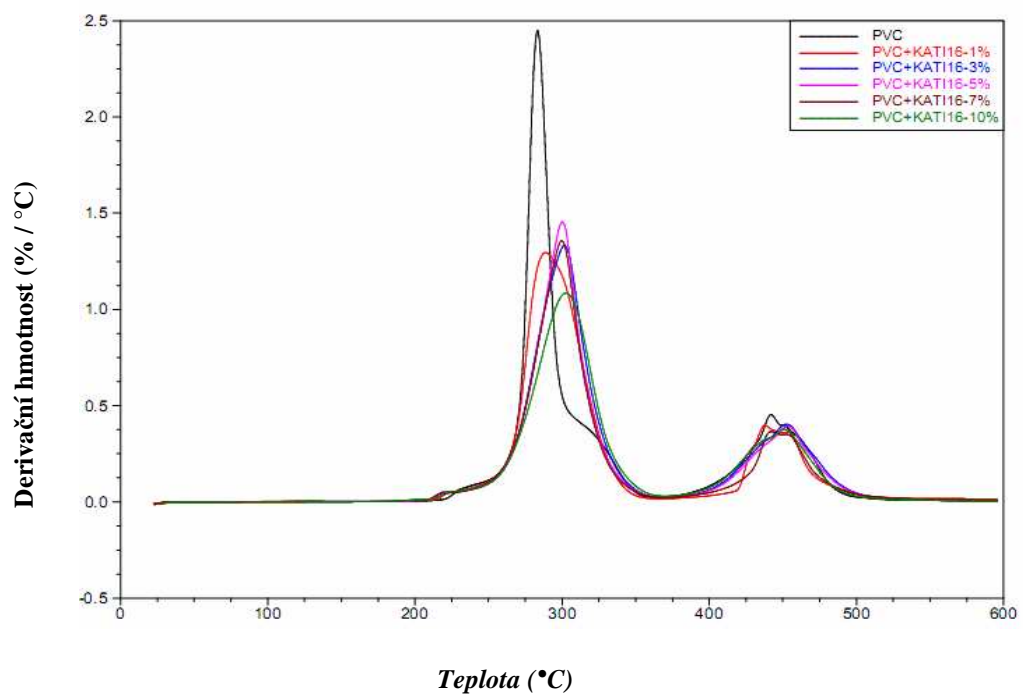
Připravené vzorky válcováním byly termogravimetricky měřeny na laboratorním přístroji METTLER TOLEDO STARe TGA/SDTA 851. Měření probíhalo při rychlosti ohřevu 20 °C/min v inertní atmosféře.

### Diskuze výsledků

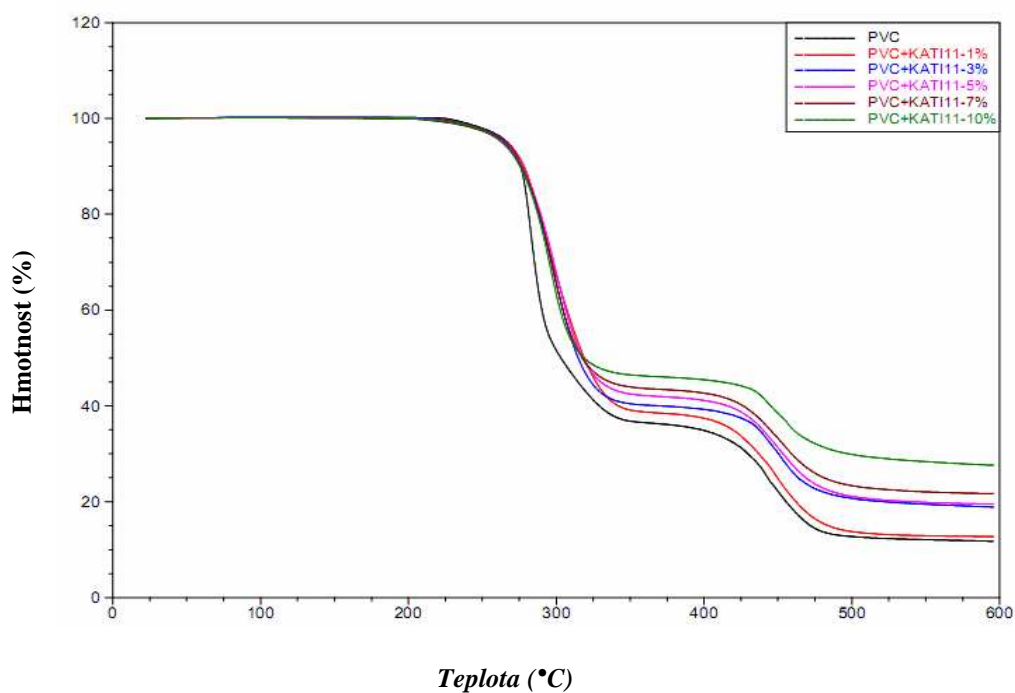
Výsledky z TGA a její derivace jsou uvedeny na Obr. 21 až 24 a Tab.VII. a VIII.



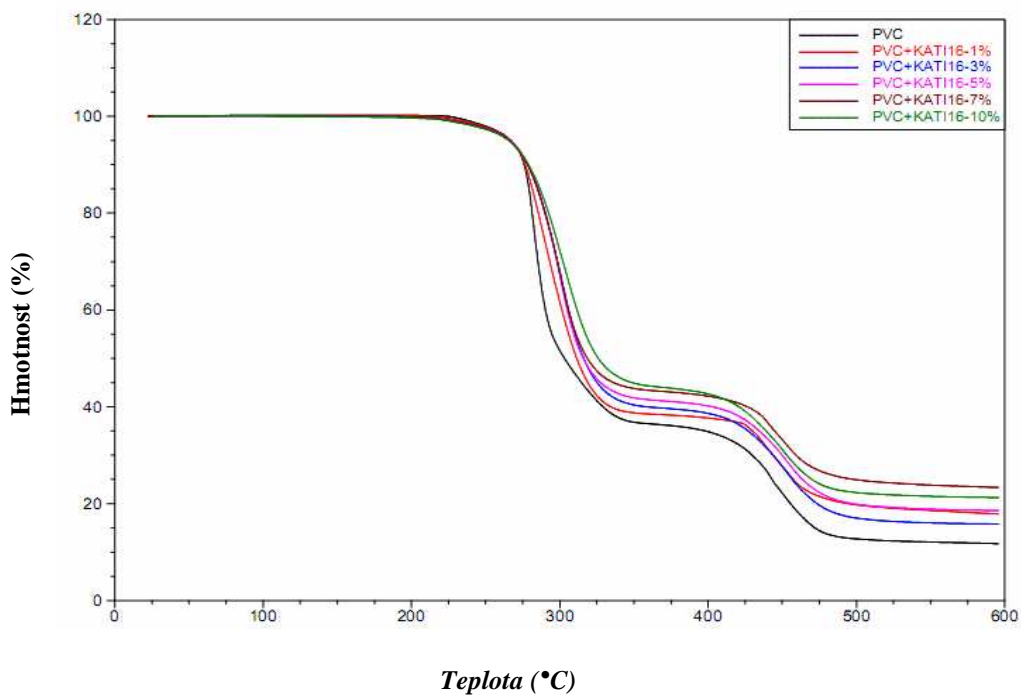
Obr. 21. Závislost derivovaného úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 11 na teplotě



Obr. 22. Závislost derivovaného úbytku PVC plněného KATI 16 na teplotě



Obr. 23. Závislost úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 11 na teplotě



Obr. 24. Závislost úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 16 na teplotě



Tab. VII: Výsledky termogravimetrické analýzy

	Koncentrace (hm. %)	První stupeň		Druhý stupeň	
		$T_{\text{počáteční}}$	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{počáteční}}$	$T_{\text{max}}$
<b>PVC</b>	0	274	283	422	443
<b>PVC+KATI 11</b>	1	270	291	423	450
<b>PVC+KATI 11</b>	3	273	297	430	450
<b>PVC+KATI 11</b>	5	274	300	426	450
<b>PVC+KATI 11</b>	7	274	297	426	452
<b>PVC+KATI 11</b>	10	274	296	433	454
<b>PVC+KATI 16</b>	1	270	289	425	443
<b>PVC+KATI 16</b>	3	276	302	425	453
<b>PVC+KATI 16</b>	5	277	300	427	453
<b>PVC+KATI 16</b>	7	276	300	428	446
<b>PVC+KATI 16</b>	10	274	303	423	450

Kde  $T_{\text{počáteční}}$  - teplota, při které dochází k prvopočátkům ztrát

$T_{\text{max}}$  - teplota, při které dochází k maximálním ztrátám hmotnosti

Tab. VIII. Výsledky termogravimetrické analýzy

	Koncentrace (hm. %)	$T_{10}^*$	$T_{50}$	$T_{80}$	Maximální ztráta hmotnosti (%)
<b>PVC</b>	0	276	303	456	88,3
<b>PVC+KATI 11</b>	1	278	319	462	87,3
<b>PVC+KATI 11</b>	3	277	315	525	81,2
<b>PVC+KATI 11</b>	5	277	318	545	80,5
<b>PVC+KATI 11</b>	7	276	318	596	78,4
<b>PVC+KATI 11</b>	10	276	319	596	72,4
<b>PVC+KATI 16</b>	1	277	311	496	82,1
<b>PVC+KATI 16</b>	3	278	316	474	84,2
<b>PVC+KATI 16</b>	5	279	316	499	81,4
<b>PVC+KATI 16</b>	7	279	326	596	78,7
<b>PVC+KATI 16</b>	10	278	319	595	76,7

Kde  $T_{10}$  - teplota při 10 % hmotnosti ztrát

$T_{50}$  - teplota při 50 % hmotnosti ztrát

$T_{80}$  - teplota při 80 % hmotnosti ztrát

## Diskuze výsledků

Z časových důvodů nebyly zkoušce TGA podrobeny všechny typy vzorků, pouze vzorky homogenizované za podmínek 17 ot./min při čase 15 min.

Termální gravimetrická analýza byla použita pro porovnání tepelného rozkladu PVC a jeho kompozitů. Z derivovaných křivek (viz. Obr. 21. a 22.) je vidět, že při tepelné degradaci dochází ke dvěma degradačním krokům. První fáze odpovídá hmotnostním ztrátám způsobeným dehydrochlorací PVC. Ve druhém stupni dochází k celkovým úbytkům hmotnosti, kde již vznikají karboxyly.

Pokud se zaměříme na první stupeň degradace všech zkoumaných vzorků, u neplněného PVC se teploty nacházejí v teplotním intervalu  $T_{\text{počáteční}}$  422 °C a  $T_{\text{max}}$  443 °C. U plněného PVC,  $T_{\text{počáteční}}$  vykazuje stejné nebo o něco málo snížené hodnoty. Výjimku tvoří KATI 16 s obsahem plniva 3, 5 a 7 hm. % s hodnotami 276, 277 a 276 °C, které jsou mírně zvýšené oproti ostatním plněným PVC. Tyto vzorky vykazují zlepšení oproti neplněnému PVC o 0,7 - 1,1 %. Při teplotě  $T_{\text{max}}$  došlo u všech vzorků k mírnému zvýšení, nejmarkantnější navýšení můžeme pozorovat u KATI 16-10 hm. % a to o 7,1 % v porovnání s neplněným PVC. Dále také u vzorků KATI 11 s obsahem plniva 5 hm. % a KATI 16 s obsahem plniva 3 hm. %, 5 hm. % a 7 hm. %, u nichž se projevilo zlepšení o 6 - 6,7 %.

Ve druhém stupni se  $T_{\text{počáteční}}$  u neplněného PVC navyšuje na teplotu 422 °C a  $T_{\text{max}}$  na 443 °C. U plněných PVC dochází opět k mírnému navýšení hodnot při němž nejlepších výsledků dosahovalo PVC plněné KATI 11 s obsahem plniva 10 hm. % a to o 2,6 % oproti neplněnému PVC.  $T_{\text{max}}$  v tomto stupni vykazuje také mírné navýšení, např. u PVC+KATI 11-10 hm. % o necelých 2,5 %.

Shrnutím výše uvedených informací, můžeme říct, že s rostoucím obsahem plniv v PVC, se  $T_{\text{počáteční}}$  zvyšuje, i když obsahy plniv při 10 hm. % jsou srovnatelné s neplněným PVC. Tato naměřená skutečnost by mohla být pravděpodobně zapříčiněna vlivem přídavku různých modifikací do kaolínových plniv, které jsou nám neznámy.

Dále je možné z křivek termogravimetrické analýzy (viz. Obr. 23. a 24.) pro PVC plněné KATI 11 a KATI 16 vyčíst, že čím větší je procentuelní zastoupení plniva kaolinu, tím nižší je maximální ztráta hmotnosti kompozitního materiálu. Tato skutečnost je shodná jak u PVC+KATI 11, tak i u PVC+KATI 16, u nichž při teplotě  $T_{10}$  nebyly patrné skoro žádné podstatné rozdíly. Avšak při teplotě  $T_{80}$  už můžeme říci, že neplněné PVC mělo největší

ztrátovou hmotnost ze všech zkoumaných vzorků. Nejnižší ztrátovou hmotností 72,4 % se vyznačovalo PVC plněné KATI 11 o hmotnostní koncentraci 10 hm. %. Základním vysvětlením je skutečnost, že u PVC nastává tepelný rozklad již při 360 °C. Oproti tomu kaolin je tepelně stálý do 950 °C a až po přesáhnutí této teploty dochází k jeho rozpadu.

Tyto skutečnosti potvrdily, že existence modifikovaných plniv KATI 11 a KATI 16 v polymerní matrici PVC zlepšuje tepelnou stabilitu kompozitního materiálu při hmotnostním zastoupení 3, 5 a 7 hm. %. Při nižších nebo vyšších koncentracích je účinek tepelné odolnosti těchto plniv vlivem degradace snížen.

### 5.3.2 Tepelná stabilita

Převážnou většinu polymerů tepelná a tepelně oxidační nestabilita ovlivňuje natolik, že je nelze bez patřičné znalosti jejich odolnosti a způsobu ochrany zpracovávat. Změny ve vlastnostech polymerů vyvolané degradací dokáží výsledné produkty zcela znehodnotit.

Degradační působení tepla se projevuje dvěma způsoby:

1. Polymer měkne či taje. Kinetická energie překoná mezimolekulární síly tzn., že pevná látka se chová pak jako kapalina a účinkem vnějších sil snadno mění svůj tvar.
2. Dochází ke změně struktury. Vysokomolekulární látky se štěpí na nízkomolekulární produkty popř. až na monomery (depolymerují), či odštěpují nízkomolekulární destrukční zplodiny [54].

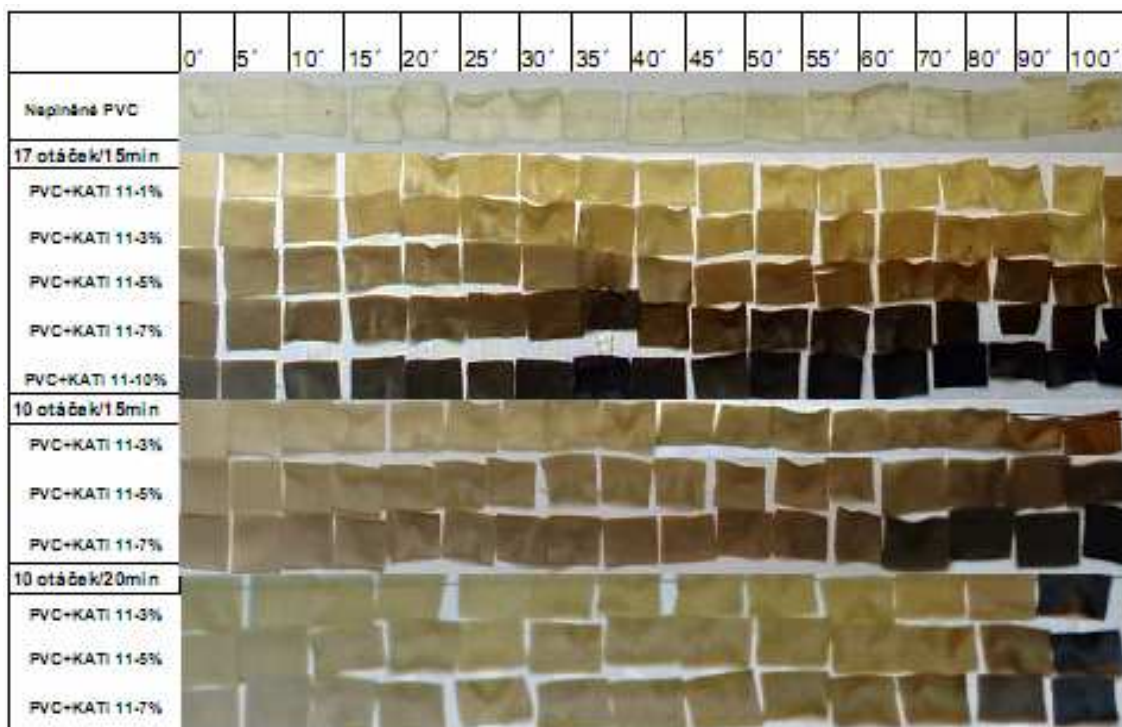
Podstatou této zkoušky je stanovení odolnosti PVC vůči tepelné degradaci, která se projevuje změnou barvy zahřívaného materiálu v závislosti na teplotě a času. Změna barvy je způsobena účinkem tepla působícího na polymerní řetězce PVC, při které se odštěpují nízkomolekulární produkty tzv. destruuji. Destrukční zplodinou v PVC je HCl, která může ve vlhkém prostředí velmi silně korodovat. S postupující destrukcí se PVC zabarvuje přes žlutou, oranžovou a hnědou až do černa [54].

### Postup měření

Zkušební vzorky byly připraveny z válcovaných fólií PVC (viz. kapitola 5.2.1.), ze kterých se připravilo z každého testovaného vzorku 17 zkušebních tělísek. Připravené vzorky byly

vloženy do horkovzdušné sušárny BINDER FD 53 s nucenou cirkulací vytemperovanou na 180 °C. Vzorky byly po dobu 60-ti minut vytahovány v 5-ti minutových intervalech. Po uplynutí 60-té minuty byly vzorky vytahovány po 10-ti minutách až do 100 minut. Vizuální výsledky tepelné odolnosti kompozitního materiálu PVC/kaolin jsou patrné z Obr. 25 a 26.

### Diskuze výsledků

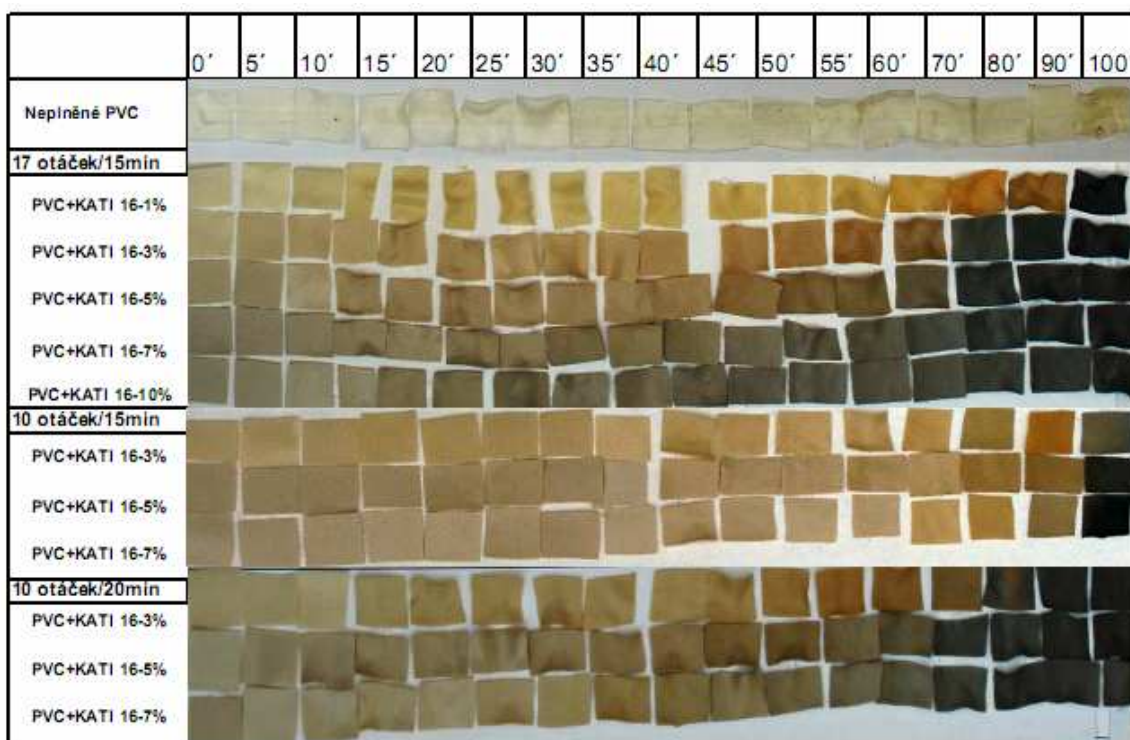


Obr. 25. Tepelná degradace neplněného PVC a PVC plněného kaolinem KATI 11

- Vzorky PVC obsahující 1 a 3 hm.% kaolinu KATI-11 válcované při 17-ti otáčkách a 15-ti min. času vykazují změnu zabarvení od 30-ti min, poté dochází k pozvolné degradaci a z ní vyplývající změny barvy ze žlutobílé na žlutou až hnědou. Výrazná změna barvy je zřetelná až od 100 minut, kdy se zabarvení změnilo ze žluté na oranžovohnědou. U vzorků s 5, 7 a hlavně u 10 hm.% je patrná tepelná degradace již od prvopočátku měření od 0 minut, tzn. že k tepelné degradaci došlo již během zpracování, degradace se zvyšující teplotou a koncentrací plniva roste a k úplnému ztmavnutí dojde při 100 minutách.
- Homogenizace vzorků při 10-ti otáčkách a 15-ti minutách vykazuje opožděnější počátek degradace nežli předchozí zkoumané vzorky. Degradace zde začíná u 1 hm.% při 40-ti minutách a postupně se mění zbarvení z hnědé na tmavě hnědou. U vzorků 3

a 5 hm. % při 10-ti minutách a skokově se zbarvení z hnědé na hnědočernou až černou mění po 60-té minutě.

- PVC+KATI 11- 3 hm.% míchaný při 10-ti otáčkách a 20-ti minutách, mění své zbarvení ze světle žlutého odstínu na tmavě žlutý nejpozději, a to při 40-ti minutách. K úplné degradaci dochází v 60-té minutě, kdy se vzorek mění ze světle hnědorůžové na hnědočernou barvu. U vzorků s koncentrací 5 a 7 hm.% je průběh obdobný, počátek degradace začíná při 40-ti minutách u 5 hm.% a při 45-ti minutách u vzorku s koncentrací 7 hm.%, kdy se mění zbarvení od tmavě žluté, přes hnědou až hnědočernou.



Obr. 26. Tepelná degradace neplněného PVC a PVC plněného kaolinem KATI 16

- Obdobný průběh degradace má i KATI 16 při podmínkách homogenizace 17 ot./15minut, kdy se změna zbarvení u 1 hm.% projevila při 15-ti minutách. Ke značné degradaci došlo při 80-ti minutách, jenž se projevilo změnou barvy z oranžové na hnědou až černou při 100 minut. Vývoj 3 a 5 hm.% vzorku je podobný, změna zbarvení začíná mezi 15 až 20-ti minutami a průběh zbarvení se postupně mění z hnědé na oranžovou až černou od 60-té minuty. Vzorek o koncentraci 5 hm.% je oproti 3 hm.% o odstín tmavší. PVC+KATI 11 plněné při koncentraci 7 a 10 hm.% má počátky degradace stejné jako PVC+KATI 16, kde počátky zbarvení byly

pozorovatelné již od 0 minut. Zabarvení se postupně měnilo z hnědošedé na hnědou, hnědočernou až zcela černou barvu.

- Vzorky připravené homogenizací při 10-ti otáčkách/15 min vykazují u všech tří koncentrací obdobné změny degradace. Počátky barevné změny začínají po 60-té minutě s decentním průběhem. Při 90-té minutě se skokově mění zbarvení u 3 hm.% ze sytě oranžové na tmavě šedohnědou a u vzorků plněných 5 a 7 hm.% z krémově hnědé na černou.
- Na válcovaných vzorcích při 10-ti otáčkách/20 minut můžeme pozorovat u PVC plněného na koncentraci 3 hm.% počátek degradace při 45-ti minutách a postupnou změnu zbarvení z hnědé na oranžovou až černou. U vzorků plněných KATI 16 na koncentraci 5 a 7 hm.% se barevná změna projevila opět od počátku působení tepla a změnila se ze světle hnědé na tmavě hnědou, hnědošedou až černou barvu.

U znázorněných zkušebních vzorků kompozitních materiálů PVC plněných kaolinovými plnivými KATI 11 a KATI 16 se vyhodnocování provádělo na základě vizuálních změn připravených vzorků z plněného a neplněného PVC. Tyto barevné změny jsou způsobeny vznikem nízkomolekulárních látek polyenů a karbonylů ve struktuře PVC, při odštěpování HCl z PVC. V prvních řadách jsou na obou obrázcích znázorněny srovnávací vzorky neplněného PVC, u něhož se počátky degradace objevily při 60-ti minutách tepelného působení.

Porovnáním obou typů kompozitních vzorků obsahujících KATI 11 a KATI 16 bylo zjištěno, že průběh degradace u obou plniv je velmi podobný. Liší se pouze rychlostí degradace, která je u KATI 16 pomalejší i když v konečném důsledku zcela stejná.

U obou vzorků PVC+KATI plněných při 10 ot./15min dochází od určitého času jejich počáteční degradace k velmi prudké změně zbarvení hnědé na tmavě hnědou až černou. U KATI 16 není toto zbarvení doprovázeno jednoznačně hnědou, ale hnědá je v tomto případě zastřena šedou barvou. Změna zbarvení se pak vyvíjí z hnědošedé na černošedou až černou barvu, což je způsobeno jiným složením plniv KATI 11 a KATI 16.

Z uvedeného měření vyplynulo, že na tepelnou degradabilitu nemá vliv jen doba válcování, ale i počet ot.. Z těchto výsledků vyplynuly nejlepší podmínky pro oddálení tepelné degradace 10 ot./min po dobu 15minut. Dalším zjištěním bylo, že se zvyšujícím se

obsahem modifikovaného kaolinu KATI 11 a KATI 16 v PVC kompozitech se tepelná stálost snižuje a degradace materiálu zvyšuje.

### 5.3.3 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenové záření (RTG) můžeme považovat za elektromagnetické záření s vlnovými délkami, jenž se zpravidla vymezují intervalem od 0,001 - 5 nm. Můžeme se zabývat mnoha typy rentgenového záření, avšak pro vysvětlení metody použité v této práci, je nejpodstatnější metoda rentgenové difrakce.

Studiu interakce rentgenového záření s krystalem (XRD) se zabývali fyzici M. Laue a W. H. a W. L. Braggové. Laue předpokládal, že atomy v krystalu jsou pravidelně prostorově uspořádány, a proto navrhl nahradit optickou mřížku spektrometru krystalem. Předpokládal totiž, že RTG záření procházející krystalem rozkmitá elektronové obaly atomů a ty se stanou zdroji sekundárního koherentního RTG záření. Ve zvolené rovině tak vzniknou difrakční maxima, které můžeme kvantitativně určit z Laueových rovnic. Předpokladem je, že RTG záření vlnové délky  $\lambda$ , šířené ve směru určeném jednotkovým vektorem  $s_0$ , dopadá na krystal s krystalovou mřížkou danou vektory  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Poté difrakční maxima vznikají ve směru jednotkového vektoru  $s$ , dle následujících rovnic (4), (5) a (6), v nichž  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  jsou konstanty,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  respektive  $\alpha_{10}$ ,  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{30}$  jsou úhly mezi difraktovaným - dopadajícím svazkem a vektory  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  [53].

$$a_1 \cdot (s - s_0) = a_1(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_{10}) = k_1 \lambda \quad (4)$$

$$a_2 \cdot (s - s_0) = a_2(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_{20}) = k_2 \lambda \quad (5)$$

$$a_3 \cdot (s - s_0) = a_3(\cos \alpha_3 - \cos \alpha_{30}) = k_3 \lambda \quad (6)$$

Braggův popis difrakce poukazuje na to, že difraktovaný paprsek vzniká „odrazem“ od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Dopadající i difraktovaný paprsek svírají s uvažovanou soustavou rovin stejný úhel  $\theta$ . Tento úhel odpovídá zákonu odrazu u něhož difraktované záření musí splňovat podmínku nazývanou Braggova rovnice (7), při níž záření difraktované atomy ze sousední roviny ve vzdálenosti  $d$  má dráhový rozdíl  $2d \cdot \sin \theta$ ,  $n$  je celé číslo reprezentující řád difrakce a  $\lambda$  je vlnová délka záření.

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Není-li podmínka (7) splněna, klesá výsledná intenzita difraktovaného záření velkým počtem rovin rychle k nule [53].

Pomocí XRD můžeme tedy pozorovat vznik difrakčních maxim kompozitu PVC/kaolin při záření rozptýleném na jednotlivých atomech v pravidelně prostorově uspořádané periodické struktuře plniva.

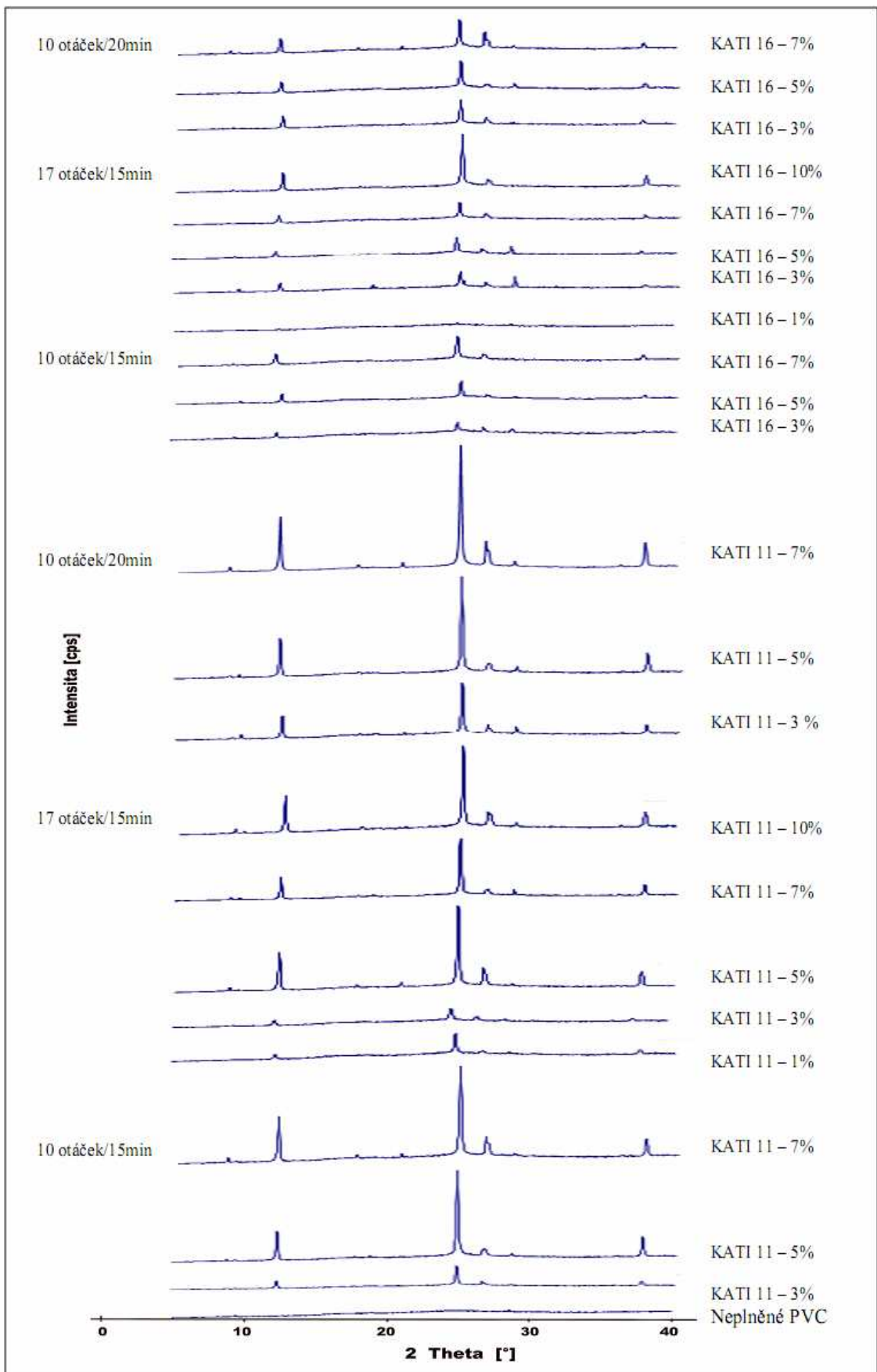
### Postup měření

Rentgenová difrakce byla provedena jak u neplněného PVC prášku, tak i u PVC+KATI 11 a PVC+KATI 16 při různých homogenizačních podmínkách na přístroji HZG 4 Diffractometer dle daných podmínek:

- krok měření –  $0,5 \ 2\theta$  [°]
- časová výdrž – 10 s
- vlnová délka – 0,154 nm
- interval – 0 -  $45 \ 2\theta$  [°]

Výsledky rentgenografického měření různých vzorků jsou uvedeny na Obr. 27. Pro lepší viditelnost a srovnatelnost jednotlivých měření, byly všechny vzorky vyhodnoceny do jednoho grafu.





Obr. 27. Výsledky XRD vzorků PVC+KATI 11 a PVC+KATI 16 o různých koncentracích

### Diskuze výsledků

Z výsledků XRD na Obr. 27. můžeme vidět vznik difrakčních maxim vznikajících při dopadu na krystal plniva při RTG záření vlnové délky o velikosti přibližně 1,5 nm. Maximální intenzita difrakce záření se nachází mezi 24 až 26 °. V této oblasti se nacházejí charakteristické píky plniv typu KATI 11 a zároveň i pro KATI 16. Hodnota píku PVC je téměř nulová, protože nemá pravidelnou krystalickou strukturu.

- Když pohlédneme na vzorky KATI 11 s podmínkami válcování 10 ot./min po dobu 15-ti minut, můžeme říci, že intenzita maxima roste, tudíž roste i množství struktur přítomných v polymeru. Toto zjištění odpovídá rostoucí koncentraci plniv ve směsi.
- Za podmínek homogenizace vzorku KATI 11 při 17-ti otáčkách/min a 15-ti minutovém intervalu, lze rovněž pozorovat souměrné zvyšování maxim. Výjimkou je pík s koncentrací 5 hm. %, u něhož se velikost píků podobá velikosti píků vzorku s koncentrací 10 hm. %. Vyšší hodnota plniva o koncentraci 5 hm. % může být zatížena chybou měření.
- Obdobně je tomu i u vzorků válcovaných při 10-ti otáčkách po dobu 20-ti minut, u nichž opět dochází k rovnoměrnému zvyšování maxim. Při tomto měření byla zaznamenána nejvyšší hodnota intenzity píku ze všech měření, o které můžeme říci, že plnivo bylo nejméně rozptýlené ve směsi.

U PVC plněného KATI 16 je na první pohled vidět nižší velikost píků v porovnání s KATI 11, což může pravděpodobně svědčit o lepší dispergaci plniva v polymerní matrici.

- Z XRD záznamů je vidět rostoucí intenzita píků u vzorků KATI 16 válcované za podmínek 10 ot./min. po dobu 15-ti minut se stoupající koncentrací plniva.
- Analogický záznam závislosti koncentrace plniva na růstu píků, má i vzorek KATI 16 válcovaný při 17-ti otáčkách/min po dobu 15-ti minut u něhož lze také zaznamenat nejnižší hodnotu intenzity píku ze všech měření, která byla sledována u směsi o koncentraci 1 hm.%. Z tohoto výsledku můžeme soudit, že směs byla nejlépe rozdisperfována v polymerní matrici.
- Pro plnivo KATI 16 za podmínek válcování 10 ot./min po dobu 20-ti minut můžeme pozorovat velmi podobné výsledky difrakčních maxim u všech měřených koncentrací 3, 5 a 7 hm.%.

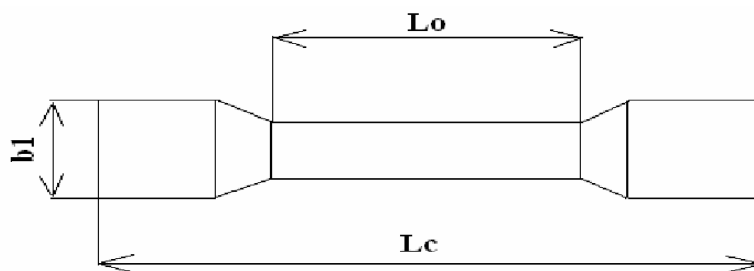
Srovnáním KATI 11 a KATI 16 můžeme pozorovat odlišnosti spočívající ve velikosti intenzity difrakčních maxim, které jsou u KATI 11 podstatně větší než u KATI 16. Můžeme tedy říci, že plnivo KATI 16 je lépe rozdispergováno v polymerní matrici PVC než-li plnivo KATI 11. Tento fakt souvisí s pronikáním polymeru mezi vrstvy kaolinu, což můžeme potvrdit Braggovou rovnicí, která nám říká, že čím vyšší je hodnota mezivrstevné vzdálenosti, tím snáze se polymer dostává mezi vrstvy plniva a následně dochází k celkové exfoliaci plniva. Dále můžeme říci, že kompozitní materiály typu PVC/kaolin se vyznačují difrakčními maximy, které s rostoucí koncentrací plniva ve vzorku rostou.

### 5.3.4 Tahová zkouška

Podstatou zkoušky je protahování zkušebního tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí zkoušení do jeho porušení nebo okamžiku, kdy napětí v tahu (zatížení) nebo protažení (poměrné prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. Zkouška probíhala podle normy ČSN ISO 527-1, 2 a 3.

#### Postup měření

Zkoušená tělíska byla vyseknuta na vysekávacím stroji sekacím nožem z připravených vylišovaných forem. Tělíska byla po vyseknutí zkontrolována a v případě, že nebyla nijak poškozena, byla změřena jejich tloušťka. Poté byla tělíska upevněna do upínacích čelistí trhacího stroje Tenzometr 2000 od firmy Alpha technology, kde na ně působila síla 500 N o konstantní rychlosti 500 mm/min. Zkušební tělíska byla napínána až do úplného přetrhnutí. Zkušební tělíska byla typu 5 v počtu osmi kusů, anizotropie je brána v potaz, proto byly testovány dva směry a to jak rovnoběžný, tak kolmý k orientaci fólie. Tvar zkušebního tělesa je vyobrazen na Obr. 28.



Obr. 28. Tvar zkušební lopatky pro tahovou zkoušku, kde  $L_0$  = měřená délka lopatky,

$L_c$  = celková délka lopatky,  $bl$  = šířka lopatky [51]

**Definice následných pojmů**

$\sigma_M$  - mez pevnosti v tahu – maximální napětí v tahu působící na zkušební těleso během zkoušky. Vyjadřuje se v MPa.

E – poměrné prodloužení – zvětšení délky vztažené na počáteční měřenou délku. Vyjadřuje se jako bezrozměrný poměr nebo v procentech.

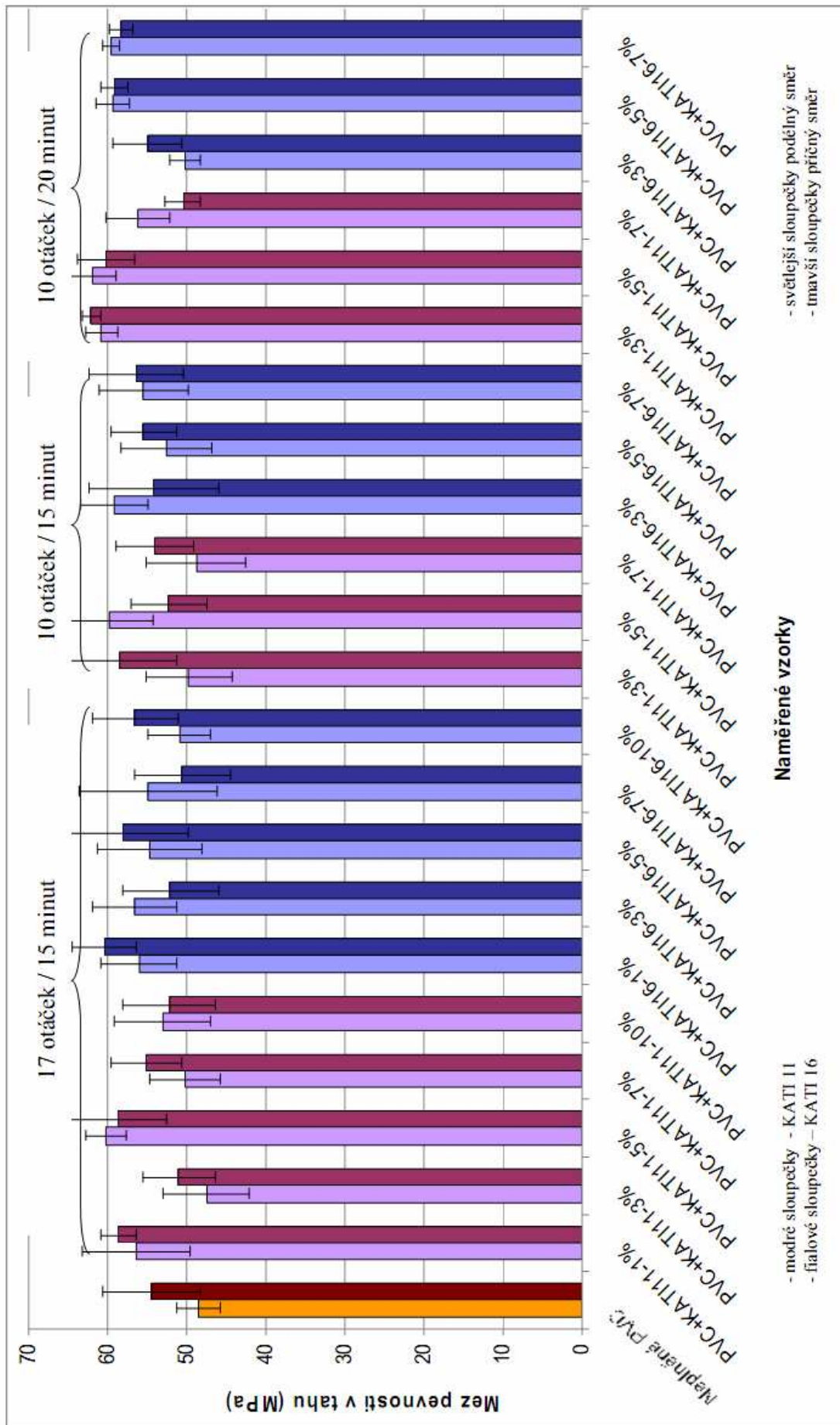
$\varepsilon_B$  - poměrné prodloužení při přetržení – poměrné prodloužení při odpovídajícím napětí v tahu při přetržení, jestliže dojde k přetržení bez meze kluzu. Vyjadřuje se jako bezrozměrný poměr nebo v %.

$\sigma_x$  - napětí v tahu při x-ním prodloužení – napětí, při kterém poměrné prodloužení dosáhne zadané hodnoty v %. Vyjadřuje se v MPa.

Naměřené hodnoty jsou shrnuty v tabulkách IX., X., XI a obrázcích 29, 30 a 31.

Tab. IX: Průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu

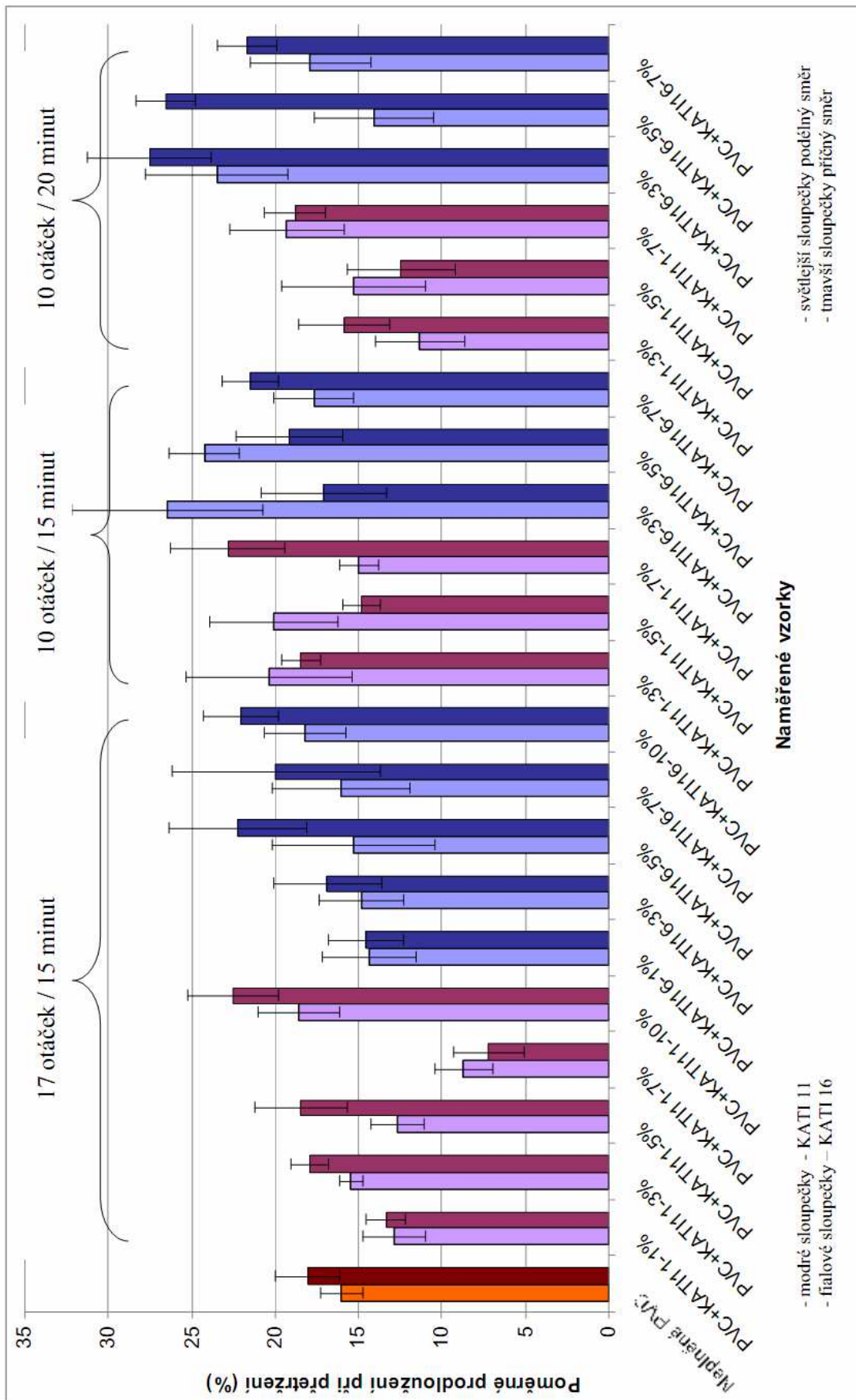
Měřený vzorek	Směr podélný		Směr příčný	
	Mez pevnosti v tahu [MPa]	$\Delta$	Mez pevnosti v tahu [MPa]	$\Delta$
PVC	48,5	2,82	54,5	6,13
<b>17 ot./15min</b>				
PVC+KATI11-1%	56,4	6,80	58,7	2,25
PVC+KATI11-3%	47,5	5,45	5,00	4,53
PVC+KATI11-5%	60,2	2,60	58,8	6,30
PVC+KATI11-7%	50,2	4,42	55,1	4,55
PVC+KATI11-10%	53,1	6,06	52,2	5,80
PVC+KATI16-1%	56,0	4,75	60,4	4,08
PVC+KATI16-3%	56,6	5,35	52,0	6,08
PVC+KATI16-5%	54,6	6,62	58,0	8,29
PVC+KATI16-7%	54,9	8,64	50,5	6,09
PVC+KATI16-10%	50,9	3,97	56,6	5,38
<b>10 ot./15min</b>				
PVC+KATI11-3%	49,8	5,46	58,5	7,34
PVC+KATI11-5%	59,7	5,39	52,3	4,76
PVC+KATI11-7%	48,8	6,31	54,0	4,95
PVC+KATI16-3%	59,2	4,19	54,2	8,10
PVC+KATI16-5%	52,5	5,79	55,6	4,16
PVC+KATI16-7%	55,4	5,56	56,3	5,92
<b>10 ot./20 min</b>				
PVC+KATI11-3%	60,7	1,96	62,1	1,16
PVC+KATI11-5%	61,8	2,97	60,2	3,65
PVC+KATI11-7%	56,1	4,04	50,5	2,31
PVC+KATI16-3%	50,3	1,95	54,9	4,39
PVC+KATI16-5%	59,4	2,13	59,2	1,72
PVC+KATI16-7%	59,5	1,07	58,3	1,54



Obr. 29. Průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu

Tab. X: Průměrné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení

Měřený vzorek	Poměrné prodloužení při přetržení – podél (%)	$\Delta$	Poměrné prodloužení při přetržení – napříč (%)	$\Delta$
PVC	16,0	1,27	18,1	1,89
<b>17 ot./15min</b>				
PVC+KATH1-1%	12,8	1,86	13,4	1,15
PVC+KATH1-3%	15,4	0,70	17,9	1,13
PVC+KATH1-5%	12,7	1,61	18,5	2,76
PVC+KATH1-7%	8,70	1,75	7,20	2,12
PVC+KATH1-10%	18,6	2,42	22,5	2,72
PVC+KATH16-1%	14,4	2,78	14,6	2,28
PVC+KATH16-3%	14,9	2,52	16,9	3,22
PVC+KATH16-5%	15,3	4,85	22,3	4,14
PVC+KATH16-7%	16,1	4,11	19,9	6,23
PVC+KATH16-10%	18,2	2,47	22,0	2,25
<b>10 ot./15min</b>				
PVC+KATH1-3%	20,4	4,96	18,5	1,18
PVC+KATH1-5%	20,1	3,85	14,8	1,13
PVC+KATH1-7%	15,0	1,18	22,8	3,46
PVC+KATH16-3%	26,4	5,74	17,1	3,77
PVC+KATH16-5%	24,2	2,10	19,2	3,20
PVC+KATH16-7%	17,7	2,36	21,5	1,69
<b>10 ot./20 min</b>				
PVC+KATH1-3%	11,3	2,64	15,8	2,72
PVC+KATH1-5%	15,3	4,32	12,5	3,23
PVC+KATH1-7%	19,3	3,43	18,8	1,86
PVC+KATH16-3%	23,5	4,31	27,5	3,71
PVC+KATH16-5%	14,0	3,55	26,6	1,79
PVC+KATH16-7%	17,9	3,61	21,7	1,78

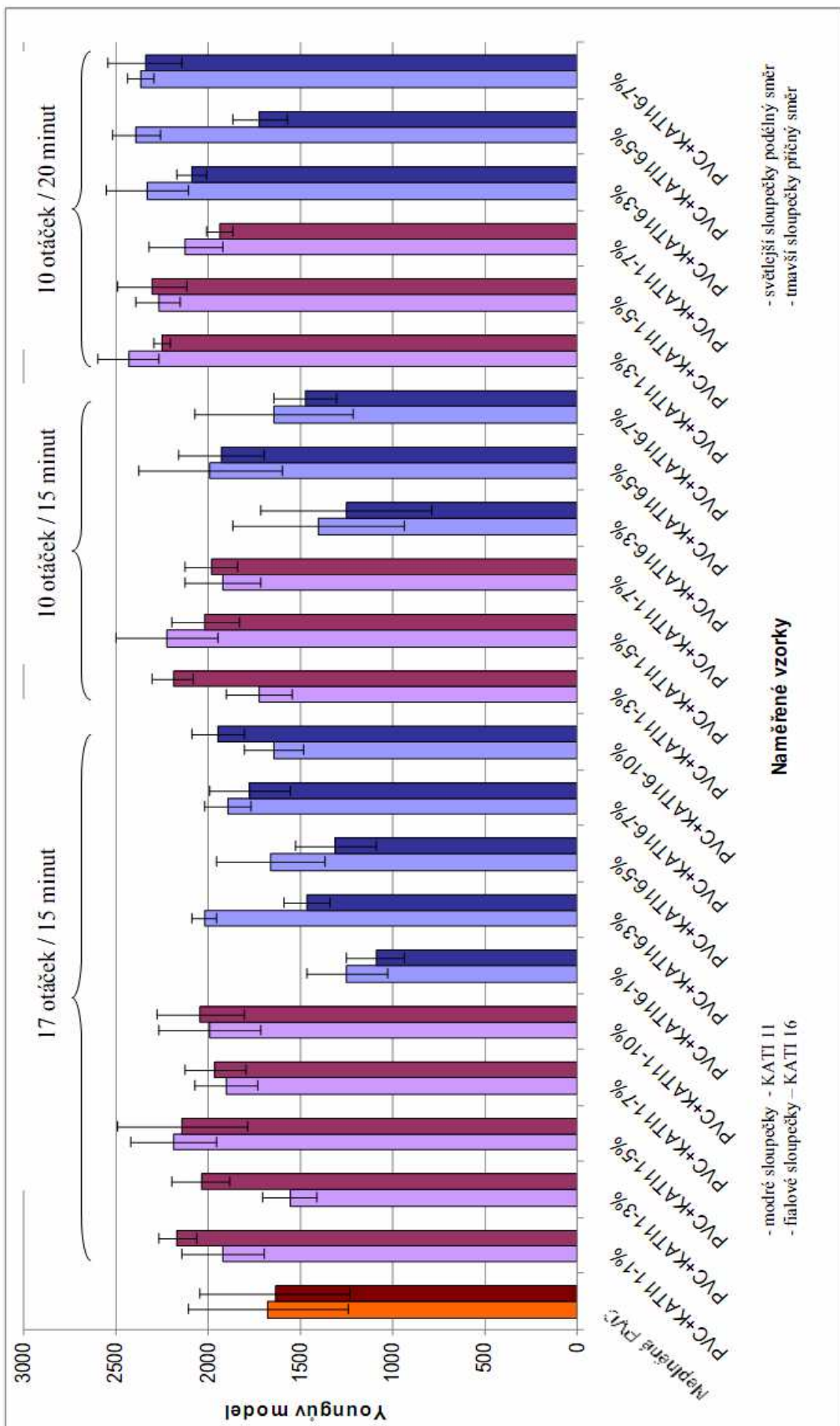


Obr. 30. Průměrné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení



Tab. XI: Průměrné hodnoty Youngova modulu

<i>Měřený vzorek</i>	<i>Youngův modul-podél (MPa)</i>	<i><math>\Delta</math></i>	<i>Youngův modul-napříč (MPa)</i>	<i><math>\Delta</math></i>
<i>PVC</i>	<i>1675</i>	<i>435</i>	<i>1638</i>	<i>408</i>
<i>17 ot./15min</i>				
<i>PVC+KATI11-1%</i>	<i>1917</i>	<i>223</i>	<i>2168</i>	<i>102</i>
<i>PVC+KATI11-3%</i>	<i>1557</i>	<i>148</i>	<i>2040</i>	<i>153</i>
<i>PVC+KATI11-5%</i>	<i>2184</i>	<i>232</i>	<i>2141</i>	<i>353</i>
<i>PVC+KATI11-7%</i>	<i>1901</i>	<i>169</i>	<i>1961</i>	<i>165</i>
<i>PVC+KATI11-10%</i>	<i>1988</i>	<i>277</i>	<i>2041</i>	<i>240</i>
<i>PVC+KATI16-1%</i>	<i>1250</i>	<i>219</i>	<i>1093</i>	<i>153</i>
<i>PVC+KATI16-3%</i>	<i>2020</i>	<i>68,5</i>	<i>1461</i>	<i>124</i>
<i>PVC+KATI16-5%</i>	<i>1659</i>	<i>295</i>	<i>1309</i>	<i>218</i>
<i>PVC+KATI16-7%</i>	<i>1893</i>	<i>122</i>	<i>1775</i>	<i>218</i>
<i>PVC+KATI16-10%</i>	<i>1640</i>	<i>162</i>	<i>1945</i>	<i>141</i>
<i>10 ot./15min</i>				
<i>PVC+KATI11-3%</i>	<i>1723</i>	<i>177</i>	<i>2189</i>	<i>112</i>
<i>PVC+KATI11-5%</i>	<i>2221</i>	<i>278</i>	<i>2014</i>	<i>181</i>
<i>PVC+KATI11-7%</i>	<i>1919</i>	<i>205</i>	<i>1981</i>	<i>144</i>
<i>PVC+KATI16-3%</i>	<i>1401</i>	<i>463</i>	<i>1253</i>	<i>465</i>
<i>PVC+KATI16-5%</i>	<i>1988</i>	<i>387</i>	<i>1926</i>	<i>232</i>
<i>PVC+KATI16-7%</i>	<i>1640</i>	<i>428</i>	<i>1475</i>	<i>171</i>
<i>10 ot./20 min</i>				
<i>PVC+KATI11-3%</i>	<i>2432</i>	<i>168</i>	<i>2250</i>	<i>45,2</i>
<i>PVC+KATI11-5%</i>	<i>2272</i>	<i>117</i>	<i>2303</i>	<i>190</i>
<i>PVC+KATI11-7%</i>	<i>2122</i>	<i>201</i>	<i>1937</i>	<i>70,6</i>
<i>PVC+KATI16-3%</i>	<i>2332</i>	<i>224</i>	<i>2089</i>	<i>76,0</i>
<i>PVC+KATI16-5%</i>	<i>2389</i>	<i>132</i>	<i>1719</i>	<i>146</i>
<i>PVC+KATI16-7%</i>	<i>2368</i>	<i>73,1</i>	<i>2341</i>	<i>203</i>



Obr. 31. Průměrné hodnoty Youngova modulu

## Diskuze výsledků

Z výsledků tahové zkoušky byly zjištěny tři základní atributy, a to mez pevnosti v tahu, poměrné prodloužení při přetržení a Youngův modul. Všechny tyto vlastnosti byly sledovány jak v podélném, tak i příčném směru.

Hodnoty meze pevnosti v tahu (viz. Obr. 29.) u neplněného PVC byly stanovené v podélném směru 48,5 MPa a příčném směru 54,5 MPa. Tyto hodnoty slouží pro porovnání s kompozitními materiály.

- Při zhlédnutí výsledků vzorků KATI 11 válcovaných za podmínek 17-ti ot./min po dobu 15-ti minut, můžeme pozorovat nejvyšší hodnoty v podélném směru i příčném směru u vzorku KATI 11 o koncentraci 5 hm. %, a to v podélném směru zvýšení hodnot oproti neplněnému PVC o 24 % a v příčném směru o 7,3 %. Nejnižší hodnotou meze pevnosti v tahu při těchto podmínkách byla hodnota v podélném směru KATI 11 o koncentraci 3 hm.%, což je v porovnání s neplněným PVC o 2,1 % nižší. V příčném směru se nejnižší hodnota jevila u vzorku KATI 16 o koncentraci 7 hm. %, v porovnání s neplněným PVC byla tato hodnota o 7,3 % nižší. Porovnáním všech PVC vzorků plněných KATI 11 a KATI 16 a homogenizovaných za stejných podmínek (17 ot./min. po dobu 15-ti min.) můžeme říci, že mají velmi podobný růstový charakter hodnot meze pevnosti v tahu.
- U PVC kompozitních vzorků, které byly připraveny za podmínek 10-ti ot./min. po dobu 15-ti min. můžeme shlednout obdobné výsledky jako u předchozích podmínek. Nejvyšší hodnotu vzorku KATI 11 v podélném směru, vykazoval vzorek o koncentraci 5 hm. %, což je v porovnání s neplněným PVC o 23,1 % více. V příčném směru se s nejvyšší hodnotou vzorku KATI 11 jevil vzorek s koncentrací 3 hm. %, což je v porovnání s neplněným PVC o 7,3 % více. Nejnižší hodnoty této podmínky měření v podélném směru byly pozorovány u vzorku KATI 11 o koncentraci 7 hm.%, tato hodnota byla o 0,62 % menší nežli u neplněného PVC. V příčném směru byla nejnižší hodnota nalezena u vzorku KATI 11 o koncentraci 5 hm. %, což je ve srovnání s neplněným PVC o 4 % méně.
- Vzorky PVC plněné KATI 11 při homogenizaci 10-ti ot./min. a čase 20-ti min. vykazují u hodnot podélného i příčného směru klesající charakter v závislosti na množství přidávaného plniva. U KATI 16 je tento jev opačný. Se zvyšující se

koncentrací plniva, roste mez pevnosti v tahu. Nejvyšší hodnotou meze pevnosti v tahu v podélném směru tohoto měření byl vzorek KATI 11 o koncentraci 5 hm. %, což je v porovnání s neplněným PVC o 27 % vyšší. V příčném směru byla nejvyšší hodnota nalezena u vzorku KATI 11 o koncentraci 3 hm. %, což je ve srovnání s neplněným PVC o 13,9 % více.

Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení u neplněného PVC byly stanoveny v podélném směru 16 % a v příčném směru 18,1 %. Tyto hodnoty sloužily jako srovnávací pro ostatní kaolinem plněné směsi PVC.

- U válcovaných vzorků KATI 11 při 17-ti ot./min. po dobu 15-ti min. byly zjištěny nižší hodnoty v podélném směru ve srovnání s neplněným PVC, výjimku tvoří vzorek o koncentraci 10 hm. %, který je v porovnání s neplněným PVC o 2,6 % vyšší. Hodnoty KATI 11 ve směru příčném jsou buď stejné nebo nižší v porovnání s neplněným PVC, opět s výjimkou vzorku o koncentraci 10 hm. %, který jednoznačně převyšuje hodnoty neplněného PVC a to o 4,4 %. Za těchto podmínek byly zkoumány i PVC vzorky plněné KATI 16, jejichž hodnoty byly v porovnání s KATI 11 vyšší. Z Obr. 30. je vidět, že plniva KATI 16 zkoumané v podélném směru mají stoupající charakter hodnot poměrného prodloužení při přetržení v závislosti na množství přidávaného plniva. U vzorků měřených v příčném směru jsou výsledky analogické s výjimkou PVC vzorku plněného 5-ti hm. %, který vykazuje hodnoty poměrného prodloužení při přetržení podobné jako vzorek plněný 10-ti hm. %. Nejvyšší hodnota poměrného prodloužení při přetržení v podélném i příčném směru byla zaznamenána u vzorku KATI 11 o koncentraci 10 hm.%, hodnota podélného směru se jevila v porovnání s neplněným PVC o 2,6 % větší, hodnota příčného směru o 4,4 %. Nejnižší hodnotou v podélném i příčném směru se vyznačoval vzorek KATI 11 o koncentraci 7 hm.%, jenž byl v podélném směru v porovnání s neplněným PVC o 7,3 % menší a v příčném směru o 10,9 % menší.
- Z výsledků měření KATI 11 a KATI 16 homogenizovaných při 10-ti ot./min v čase 15 minut, můžeme vyhodnotit rozdíl mezi těmito plnivami ve velikosti prodloužení, které bylo u KATI 16 větší jak v podélném, tak i příčném směru. Při měření příčného směru bylo zjištěno, že směsi PVC plněné KATI 11 mají stejně jako směsi PVC plněné KATI 16 stoupající charakter závislý na množství přidávaného plniva. Výjimku tvoří KATI 11 o koncentraci 5 hm. % s velmi nízkou hodnotou poměrného prodloužení při

přetržení, což může být pravděpodobně zapříčiněno chybou v měření. Nejvyšší hodnota poměrného prodloužení při přetržení v podélném směru byla zaznamenána u vzorku KATI 16 o koncentraci 3 hm. %, tato hodnota byla v porovnání s neplněným PVC o 10,4 % vyšší. Nejvyšší hodnotu tohoto měření v příčném směru zaznamenal vzorek KATI 11 o koncentraci 7 hm. %, což je v porovnání s neplněným PVC o 4,7 % více. Naopak nejnižší hodnota měření v podélném směru byla u vzorku KATI 11 o koncentraci 7 hm.%, což bylo v porovnání s neplněným PVC o 1 % méně. Nejnižší hodnota příčného směru byla zaznamenána u vzorku KATI 11 o koncentraci 5 hm.%, tato hodnota je ve srovnání s PVC o 3,3 % méně.

- Vzorky připravené válcováním při 10-ti ot./min po dobu 20-ti min. vykazují snížené hodnoty KATI 11 jak v příčném, tak i podélném směru oproti KATI 16. Nejvyšší zaznamenaná hodnota poměrného prodloužení při přetržení tohoto měření je u vzorku KATI 16 o koncentraci 3 hm.%, která je v podélném směru o 7,5 % vyšší než u neplněného PVC a v příčném směru o 9,4 % vyšší než u neplněného PVC. Nejnižší hodnota tohoto měření byla zaznamenána u PVC vzorku obsahující 1 hm. % KATI 11 v podélném směru, která byla o 4,7 % nižší než u neplněného PVC. V příčném směru PVC s obsahem plniva 5 hm. % KATI 11 byla hodnota poměrného prodloužení při přetržení nižší o 5,6 % v porovnání s neplněným PVC.

Hodnoty Youngova modulu (viz. Obr. 31.) u neplněného PVC byly stanoveny v podélném směru 1675 MPa a v příčném směru 1438 MPa. Tyto hodnoty sloužily jako srovnávací pro ostatní kaolinem plněné směsi PVC.

- PVC vzorky plněné KATI 11 homogenizované při 17-ti ot./min po dobu 15-ti minut vykazují zvýšení Youngova modulu oproti neplněnému PVC jak v příčném, tak i v podélném směru, s výjimkou PVC vzorku KATI 11 o koncentraci 3 hm. %, který vykazuje sníženou hodnotu v podélném směru oproti PVC a to o 7 %, což může být způsobeno chybou měření. Naproti tomu vzorky KATI 16 homogenizované za stejných podmínek vykazují nižší hodnoty Youngova modulu nežli vzorky KATI 11. Nejvyšší naměřenou hodnotou podélného směru Youngova modulu za daných podmínek válcování byl vyhodnocen vzorek KATI 11 o koncentraci 5 hm.%, jenž má v porovnání s neplněným PVC o 30 % vyšší hodnoty Youngova modulu. Za stejných podmínek válcování můžeme vyhodnotit nejvyšší hodnoty Youngova modulu v příčném směru u vzorku KATI 11 o koncentraci 1 hm.%, které v porovnání

s neplněným PVC vykazují vyšší výsledky o 32 %. Naopak nejnižší výsledky za stejných podmínek při podélném i příčném směru vykazoval vzorek KATI 16 o koncentraci 1 hm.%, což je v porovnání s neplněným PVC v podélném směru o 25 % méně a příčném směru o 33 % méně.

- Srovnáním vzorků plněných KATI 11 a KATI 16 homogenizovaných při 10 ot./min. po dobu 15 min. můžeme konstatovat, že hodnoty Youngova modulu za daných podmínek jsou u KATI 11 vyšší než u KATI 16 jak v příčném, tak i podélném směru. Nejvyšší hodnota Youngova modulu v podélném směru byla zaznamenána u vzorku KATI 11 o koncentraci 5 hm.%, hodnota podélného směru se jevila v porovnání s neplněným PVC o 33 % větší. Nejvyšší hodnota příčného směru byla zjištěna u vzorku KATI 11 o koncentraci 3 hm. %, jenž byla v porovnání s neplněným PVC o 34 % větší. Naopak nejnižší hodnoty podélného i příčného směru za daných podmínek vykazoval vzorek KATI 16 o koncentraci 3 hm.%, který udával ve srovnání s neplněným PVC hodnoty o 16,3 % menší v podélném směru a o 23,5 % v příčném směru.
- Za podmínek homogenizace vzorků KATI 11 i KATI 16 při 10-ti otáčkách/min po dobu 20 min vznikly směsi vykazující nejvyšší hodnoty Youngova modulu u všech vzorků o různých koncentracích ze všech měřených podmínek. Nejvyšší hodnotou tohoto měření v podélném směru byl vzorek KATI 11 o koncentraci 3 hm.%, který měl o 45,2 % vyšší hodnoty než neplněné PVC. Nejvyšší hodnotou příčného směru byl vzorek KATI 16 o koncentraci 7 hm.%, jenž měl v porovnání s neplněným PVC hodnoty o 43 % vyšší. Nejnižší hodnoty Youngova modulu v podélném směru měl vzorek KATI 11 o koncentraci 7 hm.%, který měl v porovnání s neplněným PVC hodnoty vyšší než PVC o 27 %. Nejnižší hodnota příčného směru byla stanovena u vzorku KATI 16 o koncentraci 5 hm.%, jenž byla v porovnání s neplněným PVC o 5 % vyšší.

### 5.3.5 Měření tvrdosti

*Tvrdość* je definována jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa, uvádí se bezrozměrně s udáním způsobu měření nebo stupnice.

### Postup měření

Zkouška měření tvrdosti kompozitních vzorků typu PVC/kaolin připravených lisováním (viz. kap. 5.2.2.) o různých koncentracích kaolinu KATI-11 a KATI-16, byla provedena na digitálním tvrdoměru (viz. Obr. 32) podle normy ČSN EN ISO 868. Měřená tělesa byla odečítána ze stupnice podle Shore D. Tvrdoměr se přiložil kolmo na zkušební těleso tak, aby špička zkušebního hrotu byla nejméně 12 mm od kteréhokoliv okraje zkušební tělesa. Opěrná patka se co nejrychleji a bez nárazu přitlačila na zkušební těleso, přičemž musela být stále rovnoběžná s povrchem zkušební tělesa. Volil se tlak právě dostačující k tomu, aby došlo k pevnému kontaktu mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem. Měření bylo provedeno v čase 1 s a 15 s. Naměřené hodnoty tvrdosti jsou uvedeny v tabulkách XII., XIII., XIV., XV. a obrázcích 33 a 34.



Obr. 32. Digitální tvrdoměr se stojanem

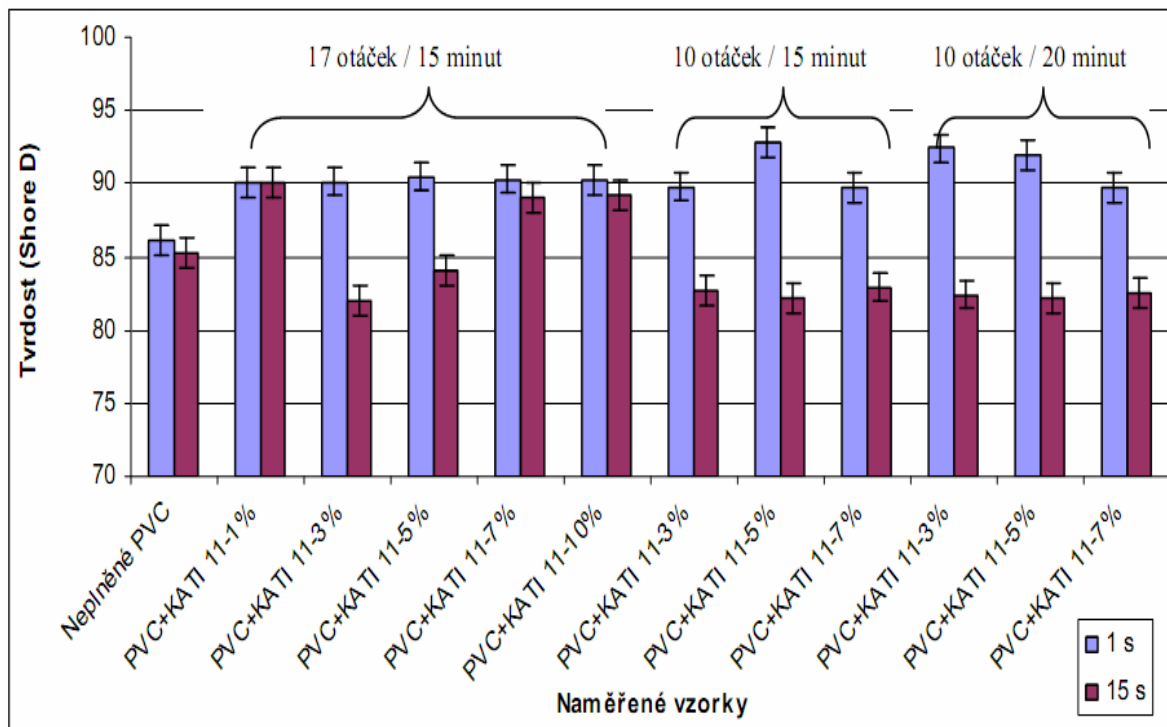
Tab. XII: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s

<b>PVC</b>					
<b>Obsah PVC</b>	<b>průměr</b>	<b>minimum</b>	<b>maximum</b>	<b>median</b>	<b><math>\Delta</math></b>
100 %	86,1	85,2	87,3	85,9	0,77
<b>PVC+KATI 11</b>					
<b>Obsah plniva</b>	<b>průměr</b>	<b>minimum</b>	<b>maximum</b>	<b>median</b>	<b><math>\Delta</math></b>
<b>10 ot./20min</b>					
3%	92,4	92,2	92,5	92,4	0,10
5%	91,9	91,3	92,5	91,8	0,50
7%	89,8	88,8	90,6	89,7	0,60
<b>10 ot./15min</b>					
3%	89,8	89,1	90,5	89,7	0,50
5%	92,8	92,1	93,5	92,9	0,50
7%	89,7	89,0	90,1	89,8	0,40
<b>17 ot./15min</b>					
1%	90,1	89,4	90,8	90,1	0,60
3%	90,1	88,5	91,0	90,6	1,00
5%	90,5	89,7	91,8	90,1	0,80
7%	90,3	89,6	90,8	90,7	0,50
10%	90,2	89,6	90,8	90,2	0,50



Tab. XIII: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 15 s

<b>PVC</b>					
<b>Obsah PVC</b>	<b>průměr</b>	<b>minimum</b>	<b>maximum</b>	<b>median</b>	<b>Δ</b>
100 %	85,3	84,4	85,7	85,4	0,50
<b>PVC+KATI 11</b>					
<b>Obsah plniva</b>	<b>průměr</b>	<b>minimum</b>	<b>maximum</b>	<b>median</b>	<b>Δ</b>
<b>10ot./20min</b>					
3%	82,4	81,9	83,2	82,3	0,40
5%	82,2	81,7	82,6	82,3	0,30
7%	82,5	81,1	82,8	82,7	0,70
<b>10ot./15min</b>					
3%	82,6	81,7	83,6	82,4	0,70
5%	82,2	80,9	83,4	82,2	0,80
7%	82,9	82,3	83,3	82,9	0,40
<b>17ot./15min</b>					
1%	90,0	88,9	90,7	90,2	0,70
3%	82,0	81,3	83,1	81,7	0,70
5%	84,1	83,5	84,3	84,2	0,30
7%	89,0	88,5	89,6	89,1	0,40
10%	89,2	88,4	89,7	89,3	0,50



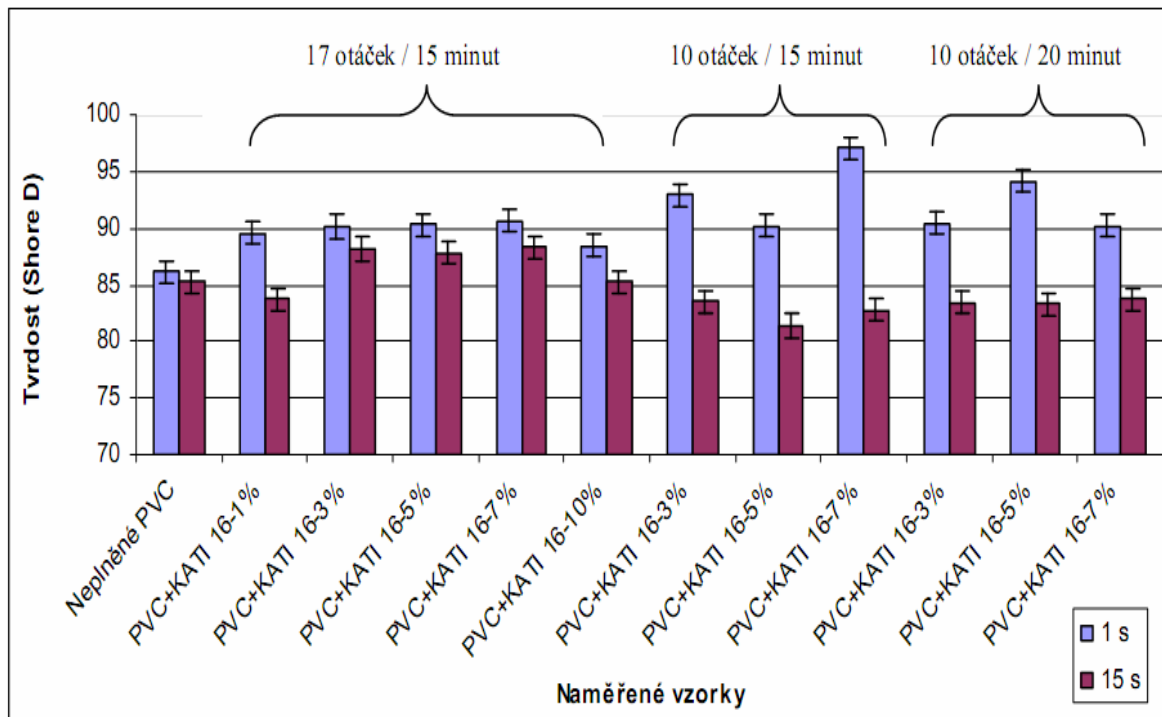
Obr.33. Znárodnění průměrných hodnot neplněného PVC a PVC+KATTI 11

Tab. XIV: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s

<i>PVC</i>					
<i>Obsah PVC</i>	<i>průměr</i>	<i>minimum</i>	<i>maximum</i>	<i>median</i>	<i>Δ</i>
100 %	86,1	85,2	87,3	85,9	0,77
<i>PVC+KATI 16</i>					
<i>Obsah plniva</i>	<i>průměr</i>	<i>minimum</i>	<i>maximum</i>	<i>median</i>	<i>Δ</i>
<i>10ot./20min</i>					
3%	90,4	89,5	91,2	90,5	0,6
5%	94,1	92,4	96,1	93,2	1,7
7%	90,2	89,6	91,0	90,3	0,5
<i>10ot./15min</i>					
3%	92,9	92,7	93,3	92,9	0,2
5%	90,2	89,6	92,9	90,3	0,4
7%	97,1	96,1	99,1	96,6	1,1
<i>17ot./15min</i>					
1%	89,6	89,0	90,3	89,7	0,5
3%	90,2	89,6	90,8	90,0	0,5
5%	90,3	90,0	90,8	90,1	0,4
7%	90,6	90,4	90,9	90,5	0,2
10%	88,5	86,3	89,9	88,6	1,4

Tab. XV: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 15 s

PVC					
Obsah PVC	průměr	minimum	maximum	median	$\Delta$
100 %	85,3	84,4	85,7	85,4	0,50
PVC+KATI 16					
Obsah plniva	průměr	minimum	maximum	median	$\Delta$
10ot./20min					
3%	83,4	82,9	83,8	83,6	0,3
5%	83,3	82,6	84,2	83,0	0,7
7%	83,8	83,3	84,4	83,6	0,4
10ot./15min					
3%	83,5	83,1	84,1	83,4	0,4
5%	81,4	80,3	82,7	81,4	0,9
7%	82,7	82,1	83,2	83,0	0,5
17ot./15min					
1%	83,7	83,0	84,4	83,6	0,5
3%	88,2	87,8	88,8	87,9	0,4
5%	87,8	86,7	88,7	87,6	0,8
7%	88,3	87,9	88,8	88,4	0,4
10%	85,3	84,5	85,9	85,4	0,5



Obr. 34. Znázornění průměrných hodnot PVC a PVC+KATI 16

### Diskuze výsledků

Z Obr. 33. a 34. můžeme porovnat výsledky neplněného PVC s výsledky vzorků KATI 11 a KATI 16 při měření tvrdosti na digitálním tvrdoměru po dobu 1s a 15 s při různých podmínkách plnění.

- Při měření vzorků KATI 11 homogenizovaných při 17-ti otáčkách po dobu 15-ti min měřených v čase 1 s můžeme pozorovat výrazné zlepšení tvrdosti oproti neplněnému PVC u všech vzorků. Téže vzorky při měření tvrdosti po dobu 15 sekund vykazují zvyšování hodnot tvrdosti se stoupající koncentrací plniva, přičemž vzorky s koncentrací 3 a 5 hm. % mají nižší hodnoty oproti neplněnému PVC o 3,9 % a 1,4 %. Výjimkou je vzorek KATI 11 o koncentraci 1 hm. %, který vykazuje nejvyšší hodnoty měření za daných podmínek oproti neplněnému PVC o 5,6 %, což může být způsobenou chybou měření.
- Vzorky KATI 11 připravené válcováním při 10-ti otáčkách po dobu 15-ti minut vykazují téměř srovnatelné výsledky se vzorky homogenizovanými při 17-ti otáčkách a 15-ti minutách v čase měření 1 s. Avšak vzorek KATI 11 o koncentraci 5 hm. % tvoří výjimku vykazující hodnoty o 3 % vyšší nežli ostatní naměřené vzorky těchto dvou podmínek přípravy. Při měření tvrdosti v čase 15 s, jsou všechny tři výsledky o koncentracích 3, 5, 7 hm.% srovnatelné a v porovnání s neplněným PVC nižší přibližně o 3,1 %, 3,6 % a 2,7 %.
- Výsledky zkoumaných vzorků KATI 11 za podmínek homogenizace 10 ot./min po dobu 20 minut jsou velmi podobné výsledkům předchozím. Z měření tvrdosti vzorků o koncentraci 3, 5, 7 hm. % po dobu 1 s můžeme říci, že jsou výsledky opět vyšší než PVC a to o 7,3 %, 6,7 % a 4,2 %. Zde je vidět trošku odlišný trend, kdy se zvyšující se koncentrací tvrdost roste, což je odlišné od ostatních vzorků. Porovnáním neplněného PVC se vzorky měřenými při 15 s můžeme říci, že jsou výsledky tohoto měření opět nižší než u neplněného PVC.

Hodnoty měření pro KATI 16 jsou velmi podobné hodnotám PVC plněným KATI 11.

- Vzorky KATI 16 o koncentracích 1, 3, 5, 7 a 10 hm.% za podmínek homogenizace 17 ot./ 15 min udávají oproti neplněnému PVC zvýšené hodnoty při měření tvrdosti po dobu 1 s o 0,7 %, 4,8 %, 4,9 %, 5,2 % a 2,8 %. V čase 15 s udávají vzorky o

koncentraci 3, 5, 7 hm. % zvyšující se charakter oproti neplněnému PVC a to o 4,7 %, 4,9 % a 5,2 %.

- U vzorků o koncentraci 3, 5 a 7 hm.% válcovaných při 10-ti otáčkách a 15-ti minutách jsou výsledky měření tvrdosti při 1s v porovnání s neplněným PVC vyšší o 7,9 %, 4,8 %, 12,8 %. Avšak při měření vzorků o koncentraci 3, 5, 7 hm. % v čase 15 s se velmi liší oproti předcházející podmínce válcování při 17-ti otáčkách/min po dobu 15-ti minut. Jsou zde vidět snížené hodnoty oproti neplněnému PVC o 2,1 %, 4,6 %, 82,7 %.
- Hodnoty vzorků válcovaných při 10-ti otáčkách/min po dobu 20-ti minut naměřené tvrdosti v čase 1s mají opět stoupající charakter oproti neplněnému PVC o 5 %, 9,3 %, 4,8 %.. Po dobu 15 s jsou výsledky měřených vzorků o koncentraci 3, 5, 7 hm. % nižší než neplněné PVC o 2,2 %, 2,3 %, 1,8 %.

Z uvedených výsledků vyplývá, že při měření tvrdosti při čase 1 s vykazují kompozitní materiály PVC plněné KATI 11 a KATI 16 vyšší hodnoty než vzorek z neplněného PVC. Avšak při měření po dobu 15-ti sekund vykazuje převážná část plněných vzorků nižší hodnoty než neplněné PVC.

Nejvyšší hodnotou měřenou při 1s se vyznačoval vzorek PVC KATI 16 o koncentraci 7 hm. % válcovaný za podmínek 10 ot./min po dobu 15-ti minut s hodnotou vyšší než neplněné PVC o necelých 13 hm. %. Nejnižší hodnotou měřenou při 1s vykazoval vzorek KATI 16 o koncentraci 10 hm.% za podmínek plnění 17 ot./min po dobu 15 minut s hodnotou vyšší než neplněné PVC o 2,8 %.

Při měření tvrdosti po dobu 15 s byl zjištěn vzorek válcovaný za podmínek 17 ot./min po dobu 15 minut s nejvyšší hodnotou KATI 11 o koncentraci 1 hm. %, který byl o 5,8 % vyšší než neplněné PVC. Nejnižší hodnotou disponoval vzorek KATI 16 o koncentraci 5 hm. % homogenizovaný za podmínek 10-ti ot./min po dobu 15-ti minut, a to o 4,5 % menší než neplněné PVC.

## ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravení kompozitních materiálů na bázi PVC/kaolin a následné vyhodnocení vlivu modifikovaného kaolinu na tepelné a mechanické vlastnosti výsledného materiálu. Jedná se především o vyhodnocení termogravimetrické analýzy, tepelné stability, tahových zkoušek, tvrdosti a rentgenové difrakce. Pro přípravu kompozitních materiálů byly použity dva druhy kaolinových plniv a to KATI 11 a KATI 16, na které se vztahuje výrobní tajemství. Jako polymerní matrice bylo zvoleno suspenzní typ PVC. Vzorky byly připraveny homogenizací na válcovacím stroji za odlišných podmínek a různých koncentrací. První podmínkou byla příprava vzorků při 17 ot./min. po dobu 15-ti min, druhá 10 ot./min. také po dobu 15-ti min. a třetí podmínka 10 ot./min. v setrvání 20-ti minut.

V teoretické části této diplomové práci bylo zjištěno, že tuhé anorganické částice kaolinu mohou vést ke zvýšení meze pevnosti v tahu, poměrného prodloužení při přetržení, elektrických vlastností i tepelné odolnosti PVC kompozitů, nicméně jsou tyto vlastnosti stále řešeny hlavně z důvodu mezimolekulární interakce na rozhraní PVC matrice a kaolinu.

Jednou z metod použitých pro hodnocení tepelné stability kompozitních materiálů na bázi PVC/kaolin bylo stanovení termogravimetrické analýzy, která byla použita pro porovnání tepelného rozkladu daných kompozitů. Z naměřených výsledků, lze říci, že s rostoucím obsahem plniv v PVC, se  $T_{\text{počáteční}}$  zvyšuje, i když obsahy plniv při 10 hm. % jsou srovnatelné s neplněným PVC. Dále je možné z křivek termogravimetrické analýzy vyčíst, že čím větší je procentuelní zastoupení plniva kaolinu, tím nižší je maximální ztráta hmotnosti kompozitního materiálu. Nejnižší ztrátovou hmotností 72,4 % se vyznačovalo PVC plněné 10 hm. % KATI 11. Základním vysvětlením je skutečnost, že u PVC nastává tepelný rozklad již při 360 °C. Oproti tomu kaolin je tepelně stálý do 950 °C a až po přesáhnutí této teploty dochází k jeho rozpadu. Lze tedy říci, že existence modifikovaných plniv KATI 11 a KATI 16 v polymerní matrici PVC zlepšuje tepelnou stabilitu kompozitního materiálu při hmotnostním zastoupení 3, 5 a 7 hm. %. Při nižších nebo vyšších koncentracích je účinek tepelné odolnosti těchto plniv vlivem degradace snížen.

Druhou z použitých metod pro stanovení tepelné stability kompozitních materiálů bylo stanovení tepelné degradace, u níž se porovnávaly dva druhy plniva KATI 11 a KATI 16

při teplotě 180 °C v časovém intervalu od 0 min. do 100 min. Porovnáním kompozitních vzorků směsi PVC obsahující KATI 11 a KATI 16 bylo zjištěno, že průběh degradace u obou plniv je velmi podobný. Liší se pouze rychlostí degradace, která je u KATI 16 pomalejší. Dále můžeme konstatovat, že na tepelnou degradabilitu nemá vliv jen doba válcování, ale i počet ot., z čehož vyplývá, že nejlepší podmínky pro oddálení tepelné degradace měly vzorky válcované při 10 ot./min. po dobu 15 minut. Dalším zjištěním bylo, že se zvyšujícím se obsahem modifikovaného kaolinu KATI 11 a KATI 16 v PVC kompozitech se tepelná stálost snižuje a degradace materiálu zvyšuje.

Měřením rentgenové difrakce jsme zaregistrovali vznik difrakčních maxim vznikajících při dopadu na krystal plniva při RTG záření. Maximální intenzita difrakce záření pro KATI 11 a zároveň i pro KATI 16 se nacházela mezi 24 až 26 °, kde velikost intenzity difrakčních maxim byla u KATI 11 podstatně větší než u KATI 16. Můžeme tedy říci, že plnivo KATI 16 bylo pravděpodobně lépe rozdispergováno v polymerní matici PVC než-li plnivo KATI 11.

Poslední metodou měření bylo zkoumání mechanických vlastností metodou tahových zkoušek a tvrdosti. Při hodnocení mechanických vlastností válcovaného PVC bylo zjištěno, že mez pevnosti v tahu v podélném směru vykazuje mírně zlepšené výsledky než neplněné PVC. Co se týká příčného směru, jsou hodnoty z převážné části také lepší než u neplněného PVC. Při měření hodnoty poměrného prodloužení při přetržení bylo zjištěno, že vzorky KATI 16 dosahují vyšších hodnot, nežli PVC plněné KATI 11. Srovnáním vzorků válcovaných při všech třech podmínkách v příčném i podélném směru, můžeme říci, že PVC plněné KATI 11 vykazuje vyšší hodnoty než PVC plněné KATI 16. Nejvyšších hodnot Youngova modulu v příčném i podélném směru v porovnání s neplněným PVC i v porovnání s ostatními vzorky válcovanými za různých podmínek, dosáhly vzorky KATI 11 i KATI 16 při podmínkách homogenizace 10 ot./min. po dobu 20-ti min. Nejvyšší hodnotu podélného směru udává PVC vzorek plněný KATI 11 o koncentraci 3 hm. %, který je v porovnání s neplněným PVC o 45,2 % vyšší. Nejnižší hodnotu Youngova modulu dosahuje vzorek PVC plněný KATI 16 o koncentraci 7 hm. %, jenž je v porovnání s neplněným PVC o 42,5 % nižší.

Z uvedených výsledků tvrdosti vyplývá, že při měření tvrdosti v čase 1 s vykazují kompozitní materiály PVC plněné KATI 11 a KATI 16 vyšší hodnoty nežli vzorek

z neplněného PVC. Dále můžeme konstatovat, že hodnoty měření pro KATI 16 jsou velmi podobné hodnotám PVC plněným KATI 11.

Výsledky měření prokázaly pozitivní vliv plniv KATI 11 a KATI 16 na některé ze zkoumaných vlastností (termogravimetrická analýza, rentgenová difrakce, tepelná stabilita, mechanické vlastnosti). Otázkou však zůstává jaký druh modifikovaných kaolinových plniv a v jakém poměru je v budoucím měření použít, tak aby vlastnosti výsledného kompozitního materiálu na bázi PVC/kaolin byly přesně takové jaké požadujeme.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ZÝKOVÁ, J.: *Tepelná odolnost PVC/jíl nanokompozitů*, diplomová práce UTB ve Zlíně 2007.
- [2] STOKLASA, K. : *Makromolekulární chemie II*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně 2005.
- [3] PATRIC STUART, G.: *PVC Compounds and Processing*, Rapra Technology Ltd, Apríl 2004, p. 176, ISBN 9781859574720.
- [4] *Historie plastů* [on-line]. [cit. 2009-03-02]. Dostupný z www: <<http://www.maturita.cz/referaty/referat.asp?id=4772>>.
- [5] ZHU, S., ZHANG, Y., ZHANG, C.: *Effect of CaCO<sub>3</sub>/LiCO<sub>3</sub> on the HCl generation of PVC during combustion*, Polymer Testing 22 (2003), p. 539–543
- [6] *Polvinylchlorid* [on-line]. [cit. 2009-12-01]. Dostupný z www: <<http://sk.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid>>.
- [7] *Polvinylchlorid* [on-line]. [cit. 2009-12-01]. Dostupný z www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid>>.
- [8] MLEZIVA, J., ŠNUPÁREK, J.: *Polymery - Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, Praha 2000, s. 537, ISBN 80-85920-72-7.
- [9] *Vinylchlorid* [on-line]. [cit. 2009-12-01]. Dostupný z www: <<http://www.irz.cz/latky/vinylchlorid>>.
- [10] WYPYCH, G.: *PVC Degradation & Stabilization 2nd Edition*, Chemtec Publishing, Toronto 2008, ISBN 978-1-895198-39-3, p. 30–35.
- [11] *Vinylchlorid* [on-line]. [cit. 2009-12-01]. Dostupný z www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vinylchlorid>>.
- [12] ZÁMORSKÝ, Z.: *Nauka o polymerech II*, VUT v Brně 1980, ISBN 55-510-80, s. 235.

- [13] MLEZIVA, J.: *Polymery – Výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha 1993, ISBN 80-90-1570-41.
- [14] WILKES, C., E., SUMMERS, J., W., DANIELS, C., A.: *PVC Handbook*, Hanser Gardner Publications 2005, ISBN: 3-446-22714-3.
- [15] DUCHÁČEK, V.: *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd., VŠCHT Praha, 1996, ISBN 80-7080-617-6.
- [16] SCHIFFERS, H.: *Grundlagen der Aufbereitung von Polyvinylchlorid*, VDI Verlag, Düsseldorf 1978.
- [17] WYPYCH, G.: *Handbook of fillers*, Chemtec Publishing, 2000, ISBN 1-85957-382-7, p. 571.
- [18] *Geologická encyklopedie – kaolin* [on-line]. [cit. 2009-2-20]. Dostupný z www: <<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kaolin>>.
- [19] *Ílové Suroviny – Úvod, Kaolíny, Bentonity, Zeolity, Íly* [on-line]. [cit. 2009-2-21]. Dostupný z www: <[http://www.fns.uniba.sk/?cx=016706168475968036652%3Ak\\_xdsb5bdv8&cof=FORID%3A10&ie=UTF-8&q=kaolin&sa=#816](http://www.fns.uniba.sk/?cx=016706168475968036652%3Ak_xdsb5bdv8&cof=FORID%3A10&ie=UTF-8&q=kaolin&sa=#816)>.
- [20] DEEBA, M., A., GARETH, J., P.: *Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene*, Science direkt, Polymer 45 (2004) p. 1823–1831.
- [21] SILVA, F., A., N., G., LUZ, A., B., at. all.: *Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema–Seridó region (Brazil)*, Applied Clay Science 44 (2009), p. 189–193.
- [22] CIOLLO, P., A.: *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary*, Noyes Publications 1996, United States, p. 607, ISBN 0-8155-1408-5.
- [23] *Sedlecký kaolin* [on-line]. [cit. 2009-2-21]. Dostupný z www: <<http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/vznik-kaolinu.htm>>.
- [24] *SEM of kaolinite* [on-line]. [cit. 2009-2-21]. Dostupný z www: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/DisplayImage.cfm?ID=116>>.

- [25] WEISS, Z., KUŽVART, M.: *Jílové materiály – jejich nanostruktura a využití*, Univerzita Karlova v Praze, Karolinum, Praha 2005, ISBN 80-246-0868-5.
- [26] JANČAŘ, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, VUT v Brně 2003, s. 194, ISBN 80-214-2443-5.
- [27] *Mineralogie a suroviny* [on-line]. [cit. 2009-2-27]. Dostupný z www: <[www.vscht.cz/sil/download/mineralogie\\_a\\_suroviny.ppt](http://www.vscht.cz/sil/download/mineralogie_a_suroviny.ppt)>.
- [28] *Jílové minerály* [on-line]. [cit. 2009-2-27]. Dostupný z www: <[http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove\\_mineraly](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly)>.
- [29] *Kaolinit* [on-line]. [cit. 2009-2-23]. Dostupný z www: <<http://www.mineral.cz/minerally-kaolinit-mineral-nerost-2237.html>>.
- [30] *Izolace zdíva jílovými vrstvami* [on-line]. [cit. 2009-2-23]. Dostupný z www: <<http://www.casopisstavebnictvi.cz/clanek.php?detail=1140>>.
- [31] *Karbon u Horní Břízy a Kaznějova* [on-line]. [cit. 2009-2-25]. Dostupný z www: <[http://www.kbi.zcu.cz/studium/geo/frvs/Kar\\_ex05.htm](http://www.kbi.zcu.cz/studium/geo/frvs/Kar_ex05.htm)>.
- [32] *Horninotvorné minerály* [on-line]. [cit. 2009-2-21]. Dostupný z www: <[http://geologie.vsb.cz/praktikageologie/KAPITOLY/2\\_MINERALOGIE/2\\_MINERALOGIE\\_FYLO.htm](http://geologie.vsb.cz/praktikageologie/KAPITOLY/2_MINERALOGIE/2_MINERALOGIE_FYLO.htm)>.
- [33] VESELÝ, K., ZILVAR, V., LEDNICKÝ, F. a ostatní: *Polymerní kompozity*, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 1990, ISBN 80-85009-05-6.
- [34] GOTTFRIED, W.E., *Polymerní kompozitní materiály*, Scientia Praha 2009, 1.vyd., s. 351, ISBN 978-80-86960-29-6.
- [35] *Kompozitní materiály* [on-line]. [cit. 2009-3-10]. Dostupný z www: <[http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy\\_II/kompozitni\\_materialy.pdf](http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/kompozitni_materialy.pdf)>.
- [36] ELIAS, H.: *An Introduction to Plastics*, Mörlenbach 2003, ISBN 3-527-29602-6.
- [37] *Částicové kompozitní materiály a některé jejich bioaplikace* [on-line]. [cit. 2009-3-15]. Dostupný z www: <<http://www.irsm.cas.cz/?Lang=ENG&Menu=20,52,0,0>>.

- [38] FRAS., I., BOUDEULLE, M., CASSAGNAU, P., MICHEL, A.: *Mechanical properties of plasticized poly(vinylchloride): effect of drawing and filler orientation*, Polymer Vol. 39 No. 20, p. 4773-4783, Great Britain 1998.
- [39] KLARIC, I., VRANDECIC, N., S., ROJE, U.: *Effect of polyvinylchloride/chlorinated polyethylene blend composition on thermal stability*, J. Appl. Polym. Sci. 78 (2000), p. 166–172.
- [40] DENIN, R. D., LIN CHUANG, W.Z.: *ABS and CPE modifiers in rigid PVC*, J. Vinyl. Additive Technol. 9 (1987), p. 60–62.
- [41] CHEN, C. H., WESSON, R.D., COLLIER, J. R., LO, Y.W.: *Studies of rigid polyvinylchloride (PVC) compounds. I. Morphological characteristics of polyvinylchloride/chlorinated polyethylene (PVC/CPE) blends*, J. Appl. Polym. Sci. 58 (1995), p. 1087–1091.
- [42] M. Pan, X. Shi, X. Li, H. Hu, L. Zhang, *Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization*, J. Appl. Polym. Sci. 94 (2004) 277–286.
- [43] X.L. Xie, Q.X. Liu, R.K.Y. Li, X.P. Zhou, Q.X. Zhang, Z.Z. Yu, *Processability and mechanical properties of PVC/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites prepared by in situ polymerization*, Polymer 45 (2004) 6665– 6673.
- [44] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, *Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites*, Polym. Degrad. Stab. 84 (2004) 289–294.
- [45] B. Pukanszky, *Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites*, Composites 21 (1990) 255–262.
- [46] Walid H. Awad a, Gu¨ nter Beyer b, Daphne Benderly c, Wouter L. Ijdo c, Ponusa Songtipya d,e, Maria del Mar Jimenez-Gasco e, E. Manias d,\* , Charles A. Wilkie a,\* *Material properties of nanoclay PVC composites* Polymer 50 (2009) 1857–1867
- [47] Yasemin Turhan, Mehmet Dog˘ an,\* and Mahir Alkan, *Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties*, Department of Chemistry, Faculty of Science and Literature, Balikesir UniVersity, 10145 Baly´ kesir, Turkey, Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 1503–1513
- [48] *Use of Elast\_Al KK 60 in soft PVC blends – Stage*, [on-line]. [cit. 2009-3-10]. Dostupný z www: <<http://www.bene-fit.biz>>.

- [49] *Metody termické analýzy*, [on-line]. [cit. 2009-4-22]. Dostupný z www: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>>.
- [50] *Povrchové úpravy železitých nanočástic ke zlepšení jejich vlastností pro IN-SITU reduktivní dechloraci organických kontaminantů*, [on-line]. [cit. 2009-4-22]. Dostupný z www: <[http://centrum-sanace.cs.cas.cz/.download/tmp.gsE4LMX/upload-teze\\_klimkova.2009-10-06.13-56-56.pdf](http://centrum-sanace.cs.cas.cz/.download/tmp.gsE4LMX/upload-teze_klimkova.2009-10-06.13-56-56.pdf)>.
- [51] SCHÄTZ. M., *Zkoušení polymerů*, Praha, 1979. SNTL.
- [52] *Rentgenová spektroskopie a difrakce*, [on-line]. [cit. 2009-4-28]. Dostupný z www: <[http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt\\_421.pdf](http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf)>.
- [53] KALEDOVÁ, A.: *Posouzení stupně degradace PVC pomocí IČ spektroskopie*, Laboratorní cvičení z předmětu zpracovatelské inženýrství polymerů, UTB ve Zlíně.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PVC	polyvinylchlorid
PC	propylen karbonat
EVA	ethylen-vinylacetát
HCl	kyselina chlorovodíková
$C_2H_3Cl$	chlorethen
ppm	díl na milion dílů polymeru (parts per milion)
$CuCl_2$	chlorid měďnatý
$NH_4Cl$	chlorid amonný
MPa	megapascal
$\mu m$	mikrometr
K	hodnota odvozená z Fikentscherovy rovnice
$T_g$	teplota skelného přechodu
pM	pseudomonoklinický
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý
$Al(OH)_3$	hydroxid hlinitý
hm. %	hmotnostní procento
DIDP	diisodecylftalát
DMSO	dimethylsulfoxid
SIM	sucunimid
XRD	metoda rentgenové difrakce
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA	termogravimetrická analýza
DTGA	diferenciální termogravimetrická analýza

---

KDMSO	kaolinit modifikovaný dimethylsulfoxidem
SIM-KDMSO	remodifikace KDMSO sucunimidem
TG	termogravimetrická analýzy
tzn.	to znamená
tj.	to je
mm	milimetr
g	gram
KATI 11	označení plniva kaolinu
KATI 16	označení plniva kaolinu
$\Delta$	odchylka
RTG	rentgenové záření
$\lambda$	vlnová délka
nm	nanometr
$\sigma_M$	mez pevnosti v tahu
E	poměrné prodloužení
$\varepsilon_B$	poměrné prodloužení při přetržení
$\sigma_x$	napětí v tahu při x-ním prodloužení
MPa	megapascal
ot.	otáček
Shore D	stupnice pro měření tvrdosti
s	sekunda

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Strukturní vzorec PVC..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 2. Opakující se konstituční jednotky PVC..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 3. Monomer vinylchlorid ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 4. Struktura kaolinitu ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 5. Vrstevnatá struktura kaolinitu..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 6. Struktura fylosilikátů: střídání vrstev tetraedrických a oktaedrických **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 7. Střídání vrstev tetraedrických a oktaedrických... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 8. Příklad ložiska vzniklého zvětráváním..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 9. Příklady výskytu kaolinitu v České republice..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 10. FTIR-ATR spektra nemodifikovaného a modifikovaného kaolinitu **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 11. FTIR-ATR spektra PVC a kompozitů PVC/kaolinit **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 12. XRD modely nemodifikovaného a modifikovaného kaolinitu **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 13. XRD modely PVC a PVC / kaolinit nanokompozitů **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 14. DTG křivky PVC a jeho nanokompozitů ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 15. Tepelná degradace PVC a PVC/kompozitů..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 16. Měření objemového odporu PVC kompozitů... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 17. Dvouválec COLLIN W 100 T ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 18. Ruční laboratorní lis ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 19. Laboratorní chladící lis ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 20. Termografická křivka a její derivace ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 21. Závislost derivovaného úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 11 na teplotě..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 22. Závislost derivovaného úbytku PVC plněného KATI 16 na teplotě **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 23. Závislost úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 11 na teplotě **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 24. Závislost úbytku hmotnosti PVC plněného KATI 16 na teplotě **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 25. Tepelná degradace neplněného PVC a PVC plněného kaolinem KATI 11 **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 26. Tepelná degradace neplněného PVC a PVC plněného kaolinem KATI 16 **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 27. Výsledky XRD vzorků PVC+KATI 11 a PVC+KATI 16 o různých koncentracích ..... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 28. Tvar zkušební lopatky pro tahovou zkoušku .... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 29. Průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu.....62
- Obr. 30. Průměrné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení.....64



Obr. 31. Průměrné hodnoty Youngova modulu.....66

Obr. 32. Digitální tvrdoměr se stojanem..... **Chyba! Záložka není definována.**

Obr. 33. Znázornění průměrných hodnot neplněného PVC a PVC+KATTI 11**Chyba! Záložka není de**

Obr. 34. Znázornění průměrných hodnot PVC a PVC+KATTI 16**Chyba! Záložka není definována.**

**SEZNAM TABULEK**

Tab. I: Chemická analýza surového kaolinu [20]: ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. II: Výsledky TG analýzy PVC a PVC/kompozitů .. **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. III: Složení PVC směsí připravených pro válcování **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. IV: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 1, 3, 5, 7 a 10 hm. % plniva ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. V: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 3, 5 a 7 hm. % plniva **Chyba! Záložka není d**

Tab. VI: Podmínky válcování pro PVC vzorky obsahující 3, 5 a 7 hm. % plniva **Chyba! Záložka není d**

Tab. VII: Výsledky termogravimetrické analýzy ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. VIII. Výsledky termogravimetrické analýzy ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. IX: Průměrné hodnoty meze pevnosti v tahu ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. X: Průměrné hodnoty poměrného prodloužení při přetržení **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. XI: Průměrné hodnoty Youngova modulu ..... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. XII: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s.... **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. XIII: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 15 s **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. XIV: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 1s .. **Chyba! Záložka není definována.**

Tab. XV: Průměrné hodnoty okamžité tvrdosti po 15 s **Chyba! Záložka není definována.**

