

# Studium degradace PVC/PVB směsí

Bc. Erika Kutálková

---

Diplomová práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Erika Kutálková**  
Osobní číslo: **T15263**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium degradace PVC/PVB směsí.**

Zásady pro vypracování:

Na základě literární rešerže na témata spojená se studiem jak PVC tak PVB, studentka připraví vzorky PVC/PVB směsí o různé koncentraci. Zhodnotí jejich vlastnosti převážně z pohledu degradace, jak tepelné tak světelné a vhodnými metodami zdiskutuje získané výsledky. V závěru práce shrne získané informace a navrhne optimální poměr plnění PVC/PVB směsí z pohledu degradace a mechanických vlastností směsí.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**PIELICHOWSKI, K., NJUGUNA, J. Thermal degradation of polymeric materials. Shawbury: Rapra Technology, 2005. 296 s.**

**EBNESAJJAD, S. Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing. Amsterdam: William Andrew/Elsevier, 2011. PDL handbook series. 427 s.**

**YU, J; SUN, LS; MA, C; QIAO, Y; YAO, H. Thermal Degradation of PVC: A Review. Waste Management. 2016, 48, 300–314.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Alice Tesaříková Svobodová**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2017**

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: KUTÁLKOVÁ, ERIKA

Obor: INŽENÝRSTVÍ  
POLYMERŮ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 18. 5. 2014

Kutálková Erika

<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 nevydělčně 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 nahlázení 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá studiem vlastností PVC/PVB směsí převážně z pohledu degradace. Teoretická část se věnuje základní charakteristice daných polymerů, jejich zpracovatelským technologiím a metodám hodnocení. Praktická část je zaměřena na přípravu vzorků PVC/PVB, na nichž jsou vhodnými metodami zhodnoceny změny vlastností, jak po tepelné tak světelné degradaci. Na základě získaných výsledků je posouzeno, zda přidání PVB do PVC vede k posunu vlastností směrem k lepšímu.

Klíčová slova: polyvinylchlorid, polyvinylbutyral, tepelná degradace, světelná degradace.

## **ABSTRACT**

The Master's thesis deals with the study of the behavior of PVC / PVB blends mainly from the point of view of degradation. The theoretical part occupies by basic characteristics of studied polymers, their processing technologies and evaluation methods. The practical part is focused on preparation of PVC/PVB samples, where the change of properties, thermal and ultraviolet degradation is observed. Based on the obtained results, it is assessed that the addition of PVB to PVC leads to a shift in properties towards the better ones.

Keywords: poly (vinyl chloride), poly (vinyl butyrate), thermal degradation, ultraviolet degradation.

Ráda bych zde poděkovala vedoucí mé diplomové práce, paní Ing. Alici Tesaříkové Svobodové, za ochotný přístup, cenné připomínky a rady, ale také za trpělivost při zpracování práce. Dále paní Jiřině Dohnalové a panu Ing. Jiřímu Kalousovi za pomoc při měření. Poděkování v neposlední řadě patří všem, kteří mi poskytli potřebnou podporu nejen při vypracování této práce, ale také po celou dobu mého studia.

Diplomová práce byla napsána ve spolupráci se společností Fatra, a.s. v rámci projektu TAČR Epsilon (TH 01030054), které taktéž děkuji.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYVINYLCHLORID .....	12
1.1.1 Výroba monomeru vinylchloridu .....	12
1.1.2 Polymerace PVC .....	13
1.1.2.1 Suspenzní polymerace .....	13
1.1.2.2 Emulzní polymerace .....	14
1.1.2.3 Blokovaná polymerace .....	14
1.1.3 Vlastnosti PVC.....	15
1.1.4 PVC aditiva .....	17
1.1.4.1 Tepelné stabilizátory .....	17
1.1.4.2 Změkčovadla .....	18
1.1.4.3 UV stabilizátory a antioxidanty .....	19
1.1.4.4 Maziva .....	20
1.1.5 Aplikace PVC.....	20
1.2 POLYVINYL BUTYRAL .....	22
1.2.1 Výroba PVB .....	22
1.2.1 Vlastnosti PVB.....	23
1.2.2 PVB aditiva .....	24
1.2.3 Aplikace PVB.....	24
1.2.4 Recyklace PVB .....	25
1.3 DEGRADACE.....	27
1.3.1 Tepelná degradace PVC .....	27
1.3.2 Světelná degradace PVC .....	28
<b>2 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE POLYMERŮ</b> .....	<b>30</b>
2.1 VÁLCOVÁNÍ .....	30
2.2 VSTRÍKOVÁNÍ.....	32
2.3 VYTLAČOVÁNÍ .....	34
<b>3 METODY HODNOCENÍ</b> .....	<b>35</b>
3.1 TESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	35
3.1.1 Zkouška tahem .....	35
3.1.2 Tvrdost .....	36
3.2 TERMICKÉ ANALÝZY .....	37
3.2.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) .....	38
3.3 STRUKTURNÍ ANALÝZY .....	39
3.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	39
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	39
<b>4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>41</b>



<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>42</b>
<b>5 POUŽITÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ .....</b>	<b>43</b>
5.1 POLYMERNÍ MATERIÁLY .....	43
5.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ .....	44
5.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	44
5.4 TEPelnÁ STABILITA .....	45
5.1 SVĚTELNÁ STABILITA .....	45
<b>6 METODY STANOVENÍ A POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ .....</b>	<b>46</b>
6.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	46
6.1.1 Tahová zkouška .....	46
6.1.2 Tvrdost .....	46
6.2 DSC .....	47
6.3 FTIR .....	47
6.4 XRD ANALÝZA .....	48
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>49</b>
7.1 TEPelnÁ STABILITA .....	49
7.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	51
7.2.1 Tahová zkouška .....	51
7.2.2 Tvrdost .....	55
7.3 DSC .....	58
7.4 FTIR .....	60
7.5 XRD ANALÝZA .....	63
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>65</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>67</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>73</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>75</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>77</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>78</b>

## ÚVOD

Plasty patří k nejpoužívanějším materiálům současnosti, jejichž využitelnost neustále roste ve všech odvětvích průmyslu. Výjimkou není ani automobilový průmysl, kde využití plastů při výrobě automobilů stoupá. Předpokládá se, že do roku 2020 by čtvrtinu hmotnosti automobilu měl tvořit plast. Se zvyšující produkcí se také zvyšuje produkce jednotlivých komponentů, jako jsou např. bezpečnostní skla. Polyvinylbutyralová fólie je hlavní složkou mezivrstvy zmíněného bezpečnostního skla. Fólie je schopna zabránit vysypání střepu v případě průrazu cizího tělesa, ale také má výbornou izolační schopnost a transparentci.

Se zvyšující produkcí laminovaných skel samozřejmě dochází ke vzniku většího množství odpadu. Předcházení vzniku odpadů ve výrobě je někdy nemožné, avšak s tímto souvisí i směrnice o opětovném nakládání s odpady. PVB v mezivrstvě laminovaného skla není mechanicky namáhán a ani na něj nepůsobí žádné povětrnostní vlivy. Díky tomu si recyklovaný materiál zachovává dobré mechanické vlastnosti i molekulovou hmotnost a nachází uplatnění jako modifikátor v polymerech. Důvodem dalšího využití je především cena recyklátu, která je v porovnání s hojně využívaným polyvinylchloridem nízká.

V literatuře nalezneme řadu studií týkající se polyvinylchloridu, avšak o polyvinylbutyralu toho bylo publikováno velmi málo. Z toho důvodu se diplomová práce zabývá možností využití PVB ve směsích s PVC. Vysoká mísitelnost je dána podobnou polaritou obou polymerů a použitím změkčovadel. Směsi PVC s recyklovaným PVB, přinejmenším pro úsporu nákladů, mohou být využity pro podlahoviny, hydroizolační fólie, svařované výrobky nebo profily.

Polyvinylchlorid je jeden z nejcitlivějších polymerů vůči zvýšené teplotě a ultrafialovému záření. K degradaci dochází nejen v průběhu života daného výrobku, ale už při jeho technologickém zpracování. Z toho důvodu se materiál neobejde bez spousty přísad, kterými jsou hlavně stabilizátory (tepelné i světelné). Tady se nabízí další otázka, zda díky polyvinylbutyralu ve směsi nedojde ke zlepšení odolnosti z hlediska degradace.

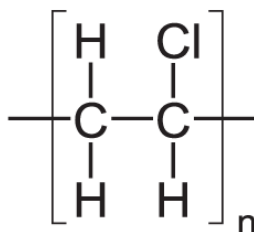
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 POLYMERY

## 1.1 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid, komerčně známý jako PVC, je lineární termoplastický polymer. Spolu s polypropylenem a polyetylenem patří do skupiny nejpoužívanějších plastů na světě. Jeho předností je především nízká cena a také snadná zpracovatelnost snad všemi základními technologiemi. Hlavní stavební jednotkou je monomer vinylchlorid [1, 2].

V současné době je poptávka po PVC 35 milionů tun ročně a předpokládaná míra růstu do roku 2021 by měla být nejméně 3,2 % ročně. V praxi se používá typ neměkčený, tvrdý (PVC-U) a měkčený (PVC-P).



Obr. 1: Strukturální vzorec PVC[3].

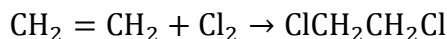
### 1.1.1 Výroba monomeru vinylchloridu

Příprava monomeru byla poprvé popsána Renaultem v roce 1935, ačkoli Liebig jej připravil již o něco dříve.

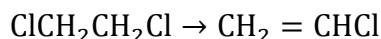
Pro komerční výrobu monomeru vinylchloridu z etylenu a chloru existují dvě hlavní metody. Chlor je možné vyrobit třemi technologiemi. Jednou z nich je membránový proces, který je v současné době nejrozšířenější v Evropě (61 %). Rtuťový proces byl z důvodu toxicity rtuti celosvětově vyřazen a poslední technologií je diafragmová metoda.

Vinylchlorid (VC) je plyn s bodem varu  $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , který má při pokojové teplotě vysoký tlak nasycených par, a tudíž musí být vyroben pod přísnou kontrolou kvality a bezpečnosti. Prvním způsobem výroby monomeru VC z etylenu (zisk z tepelného krakování) je přímá metoda chlorace, druhým způsobem je oxychlorace.

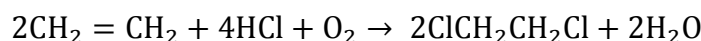
Od roku 1960, hlavní metodou komerčně vyrobeného VC je chlorace etylenu. V první fázi je připraven 1, 2 - dichlorethan (DCE), kde reakce probíhá buď v plynné anebo častěji kapalné fázi, a to v rozmezí 30–50 °C za přítomnosti katalyzátoru chloridu železitého.



Surový DCE se promývá roztokem hydroxidu sodného, a následně se destilací čistí a suší. Posléze se ze suchého a popraskaného DCE získá VC.



Je možno dosáhnout 40–65% stupně konverze. Reakční produkt se rychle zchladí, aby se zabránilo rozkladu. Monomer se poté izoluje frakční destilací. Zvláštním znakem této metody je, že chlorovodík vzniklý během dehydrochlorace, je pak použit pro metodu oxychlorace ke generování většího množství DCE.



V předchozích letech bylo hlavní cestou výroby vinylchloridu přidávání chlorovodíku k acetylenu v přítomnosti katalyzátoru chloridu rtuťnatého. Z hlediska ochrany životního prostředí byly katalyzátory na bázi rtuti vyloučeny. Dnes už je tenhle proces velmi zastaralý [3, 4].

### 1.1.2 Polymerace PVC

PVC se nejčastěji připravuje suspenzní radikálovou polymerací (80 %) a dále pak emulzní (10–15 %) a blokovou (10 %). Nejméně používaná je polymerace v roztoku (1 %). Právě emulzní a mikrosuspenzní polymerací se nejčastěji připravují PVC pasty, blokovým mechanismem neměkčené PVC a polymerací v roztoku laky. Polymerace obvykle probíhá při teplotě 40–75 °C, ačkoli rozmezí může být použitím činidla zvýšeno.

#### 1.1.2.1 Suspenzní polymerace

Jedná se o proces zahrnující čtyři kroky: polymerace, odstranění zbytkového vinylchloridu, odstranění vody a sušení.

Vnikající kapičky monomeru (50–150 μm v průměru) obsahují iniciátor rozpustný ve vodě. Polymerace probíhá uvnitř kapek, které brání nadměrnému hromadění tepla z exotermní reakce. Tvar kapek, velikost a jejich distribuce může být řízena rychlostí míchání.

Zkapalněný VC je přiváděn pod tlakem do polymeračního reaktoru nebo autoklávu. Autoklávy se liší velikostí, přičemž ta největší může mít objem až přes 100 m<sup>3</sup>. Autokláv obsahuje vodu a suspenzní činidlo. Nejběžnějšími činidly je částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát (polyvinylalkohol) a hydroxypropylmethylcelulóza, které se přidávají v koncentraci 0,05–0,06 %. Suspenzní činidlo zabraňuje aglomeraci kapiček vinylchloridu, které se později formují do lepkavých částic polymeru. Bez činidla by se uniformita suspenze změnila, částice by měly velký rozsah velikostí, a tím by se snížila kvality PVC. Do autoklávu se dále přivádí iniciátor (obvykle peroxid).

PVC se vyrábí reakcí tlaku nasycených par monomeru VC. V reaktoru je pak udržována teplota (40–75 °C), a to dokud tlak v důsledku spotřeby monomeru nezačne klesat. Jakmile je dosažen 80–90% stupeň konverze, reakce se zastaví a dojde k odstranění zbytkového monomeru a odstranění vody za pomoci centrifugy. PVC se získá sušením v horkovzdušné sušárně ve formě bílého prášku [3, 5, 6].

### ***1.1.2.2 Emulzní polymerace***

Polymerace probíhá v autoklávu při tlaku par monomeru a teplotě 40–60 °C. VC se při intenzivním míchání emulguje ve vodě za přidání povrchově aktivní látky (laurethsulfát sodný) a emulgátoru. Použité iniciátory jsou rozpustné ve vodě, jako jsou např. persírany. Získá se latex obsahující 40 % sušiny, který se poté suší rozprašováním. Vzniklý PVC prášek je tvořen částicemi o velikosti 0,1–10 µm a aglomeráty do 50 µm. Všechny částice pak mohou obsahovat nejen zbytky povrchově aktivních látek, ale také látky z výrobního procesu.

### ***1.1.2.3 Bloková polymerace***

Bloková polymerace je dvoustupňový proces, kdy monomer VC je možné polymerovat bez přítomnosti vody a jiného dispergačního činidla. V první fázi se VC polymeruje do 10% stupně konverze, za použití iniciátoru rozpustného v monomeru. V druhé fázi je přidán zbytek monomeru a polymerace probíhá až do 8–85% stupně konverze. Přebytný monomer se odstraní pomocí vakua. Takto vyrobené PVC je čisté, křišťálově průhledné s úzkou distribucí velikosti částic [5, 7].

### 1.1.3 Vlastnosti PVC

Jednou z nejdůležitějších vlastností je molekulová hmotnost, jejíž střední hodnota se pohybuje v rozmezí od 30 000 do 150 000 g/mol a stupeň polydisperzity je 2. PVC se charakterizuje pomocí K hodnoty z Fiskentscherovy rovnice – čím větší hodnota, tím vyšší molekulová hmotnost. Hodnota je závislá na tvaru, velikosti makromolekul a viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti:

$$\log \frac{\eta_c}{\eta_0} = \left( \frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + k \right) c$$

Kde:

$\eta_c$  – viskozita roztoku

$\eta_0$  – viskozita rozpouštědla

k – konstanta

c – koncentrace v g/100 ml

Fiskentscherova K hodnota je dána rovnicí:

$$K = 1000k$$

Pro měkčené PVC se K hodnota pohybuje od 67 do 80. Vysoká relativní molekulová hmotnost je nutná k dosažení dostatečné pevnosti v přítomnosti změkčovadla. U PVC past se hodnoty pohybují okolo 70–72. Tvrdé PVC, kvůli lepším zpracovatelským podmínkám, má nižší molekulovou hmotnost a jeho hodnota se proto pohybuje od 55 do 65. Pro vstříkovací procesy může být K hodnota okolo 57 [6, 8, 9].

PVC je z 80 % amorfní polymer. Radikálovou polymerací vzniká ataktický produkt, který se skládá z krátkých syndiotaktických a izotaktických sekvencí. Obsah syndiotaktických sekvencí se pohybuje okolo 55 %, a díky tomu se v PVC vyskytuje určitý stupeň krystalinity (cca 10 %). Výroba měkčeného PVC bez krystalinity by nebyla možná, jelikož by se polymer v plastifikátoru rozpustil. Kvůli malé velikosti krystalů se v materiálu nevytváří sférolity, a tudíž může být transparentní.

Teoretická teplota tání, dokonale syndiotaktického PVC (konfigurace podporující tvorbu krystalické struktury) se odhaduje na 400 °C, ale takový polymer doposud nebyl syntetizován. Teplota tání PVC vyrobeného radikálovou polymerací je 102–230 °C, a to z důvodu

malé velikosti krystalů a nedokonale uspořádané struktury. Teplota a orientace patří mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují sekundární krystalizaci (počet krystalů, jejich strukturu, velikost, distribuci a interakci). Tepelné procesy během polymerace, skladování a zpracování PVC, mají velký vliv na výslednou krystalickou strukturu materiálu. I přes nízkou úroveň krystalinity je ovlivněna prostorová stabilita – zvýšením teploty nad teplotu skelného přechodu, která je 82–87 °C, se zvýší krystalinita o 1–4 %. Krystalinita také např. ovlivňuje hustotu PVC (hustota amorfni fáze je 1,373 g/cm<sup>3</sup> a krystalické fáze je 1,530 g/cm<sup>3</sup>), pevnost v tahu, prodloužení, dehydrochloraci během UV expozice [9–11].

PVC je polární polymer díky silně elektronegativnímu atomu chloru. Polární vazby mezi molekulami zvyšují teplotu skelného přechodu. Přídavkem změkčovadel obsahující malé netěkavé molekuly, díky kterým dochází k oddálení řetězců v amorfni oblastech, čímž se teplota skelného přechodu snižuje. Makromolekuly PVC vykazují nízký stupeň větvení, a to v rozmezí 0,5–20 větví na 1000 atomů uhlíku.

Z chemického hlediska PVC dobře odolává zásadám a ještě lépe neoxidujícím kyselinám. Odolnost klesá se vzrůstající teplotou a stupněm změkčení. Naopak neodolává organickým rozpouštědlům, jako jsou chlorované uhlovodíky, ketony a cyklické ethery. Je dobře rozpustný v tetrahydrofuranu a cyklohexanonu. Nemodifikovaný pohltí okolo 1 % vlhkosti za běžné teploty [7, 12].

**Tab. 1:** Typické vlastnosti pro PVC-U (tvrdé PVC) a PVC-P (měkčené PVC) [10].

Vlastnost	PVC-U	PVC-P (40 % DEHP)
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,38–1,40	1,20–1,30
Teplota tání [°C]	170–180	170–180
Teplota skelného přechodu [°C]	80	-40 do 20
Pevnost v tahu [MPa]	45–55	10–20
Prodloužení [%]	20–100	100–500
Modul pevnosti v ohybu [GPa]	2–5	0,01–0,03
Rázová houževnatost [J/m]	20–100	90–110
Tvrdość Shore A [ShA]	30–80	
Tvrdość Shore D [ShD]	22–25	



#### 1.1.4 PVC aditiva

Přísady jsou přidávány v průběhu jeho zpracování – mícháním při rychlostech okolo 3000 ot/min. Jejich úlohou je zlepšení vlastností produktu. Obvykle jako první jsou vmíchány pevné látky a následně ty kapalné. Pevné přísady se nachází v dutinách na povrchu částic PVC, zatímco kapalné přísady jsou absorbovány a nachází se v porézních oblastech. Směs se zahřívá nad teplotu skelného přechodu (~80 °C) a míchání pokračuje, dokud teplota nedosáhne 120 °C, následně je směs vypuštěna do chladicí komory. Výsledná prášková směs může být přímo zpracována na výrobek či extrudována a poté granulována.

Přísady s nízkou teplotou tání (např. maziva) mohou během zpracování či používání migrovat k povrchu materiálu. Ačkoli plniva většinou zůstávají ve svém původním množství a formě [13, 14].

##### 1.1.4.1 Tepelné stabilizátory

Jejich úlohou je zpomalení degračních procesů a zlepšení odolnosti při zvýšených teplotách, zejména při zpracování, ale také v aplikacích. Vzhledem ke své struktuře je PVC obzvláště citlivé na teplo. Tepelné stabilizátory jsou také nutné při recyklaci materiálu, kde mají dvojí úlohu – inhibitory degradace a restabilizátory polymerního odpadu.

Tepelné stabilizátory jsou založeny na bázi:

- kovů organických sloučenin,
- solí alkalických kovů (zejména vápenaté nebo barnaté) v kombinaci se solemi zinku nebo kadmia (smíšené kovové stabilizátory),
- organických sloučenin cínu,
- solí vzácných kovů, především lanthanu [15, 16].

Sloučeniny olova jsou levné a byly často používány v minulosti, avšak nyní jsou v Evropě vyřazeny kvůli toxicitě. Stabilizátory na bázi zinku a vápníku jsou méně účinné, a to zejména v posledních fázích degradace. Organické sloučeniny cínu jsou poněkud drahé, ale mohou být použity v nižších koncentracích. Existuje však celá řada sekundárních stabilizátorů, jako jsou např. epoxidové sloučeniny a hydrotalcity.

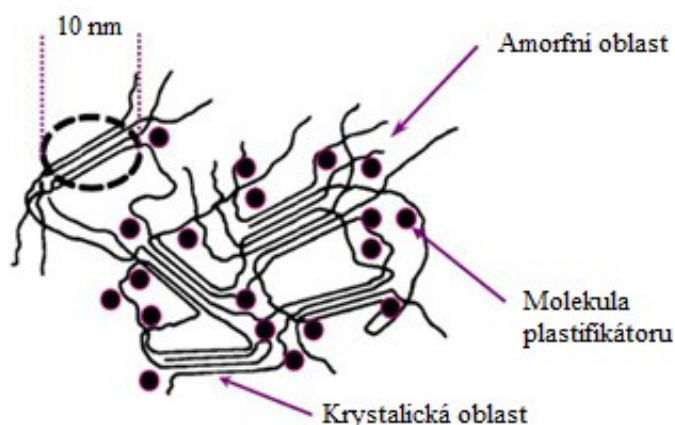
### 1.1.4.2 Změkčovadla

Jedná se o kompatibilní, netěkavé organické kapaliny, které snižují teplotu skelného přechodu. Čím větší množství změkčovadla je přidáno, tím je materiál flexibilnější. Typické množství změkčovadla je 30 až 80 phr (díly na sto dílů polymeru).

Změkčovadla jsou často klasifikována podle jejich specifických funkcí, a to následovně:

- Primární – mají dostatečnou kompatibilitu s PVC, a proto mohou být použity jako jediná změkčovadla ve směsi.
- Sekundární – mají omezenou kompatibilitu s PVC, mohou být použity ve směsi pouze s primárním změkčovadlem.
- Extendry – používají se ke snížení ceny, mohou částečně nahradit primární změkčovadla.
- Vysokoteplotní – při provozní teplotě mají nízkou těkavost a migraci.
- Nízkoteplotní – při nízké provozní teplotě jsou odolné proti křehnutí PVC-P.

Většina změkčovadel je uložena v amorfní oblasti polymeru, jak je znázorněno na obr. 2. Krystalická oblast zůstává beze změny, i když velmi aktivní změkčovadla mohou rozkládat některé méně dokonalé krystaly. V tavenině vzniká struktura sítě s flexibilními oblastmi, které drží pohromadě skupina krystalů. Měkčené PVC bez krystalické fáze neexistuje. V amorfních oblastech tedy dochází k plastifikaci, důsledkem interakce polárních skupin změkčovadel s řetězci polymeru, čímž dochází ke snížení polárních vazeb [13, 15, 16].



Obr. 2: Molekulární struktura PVC-P[15].

Změkčovadlo kromě kompatibility musí splňovat několik dalších požadavků:

- správný poměr cena/výkon,
- transparentnost,
- přijatelnou těkavost,
- dobrý výkon při nižších teplotách,
- použitelnost pro širokou škálu zpracovatelských technologií a aplikací produktů,
- vhodnou životnost,
- schválení v souladu s právními předpisy, pokud mají být použity pro specifické aplikace (hračky, potraviny, lékařství).

Při zpracování polymeru, změkčovadla plní spoustu funkcí, jako např. snížení vnitřního tření a přilnavosti na kovové předměty, snížení zpracovatelské teploty, pevnosti v tahu, Youngova modulu a zlepšení antistatických vlastností [6, 14, 16].

Nízká koncentrace změkčovadla (10 phr) vede k tomu, že výrobek zůstává tuhý a křehký, namísto očekávaného „změkčení“. Tento jev se vysvětluje následovně: nízké množství změkčovadla zaplní volný objem PVC, a tím nedochází k redukci jakéhokoliv působícího napětí. Tato inhibice je z makroskopického hlediska označována jako křehkost PVC.

Obecně používanými změkčovadly jsou téměř všechny ftaláty. Ty, které mají nízkou molekulovou hmotnost, již nejsou povoleny pro dětské hračky, ale s vyšší molekulovou hmotností ( $\geq C9$ ) nemají negativní vliv. Vedle esterů kyseliny ftalové existuje řada dalších změkčovadel, jako jsou citráty, benzoáty, sulfonáty, pyrrolidony, polyestery a jejich kopolymerů, deriváty polyethylenglykolu a jiné [13, 16].

#### ***1.1.4.3 UV stabilizátory a antioxidanty***

Pro veškeré PVC výrobky, které jsou určeny pro venkovní expozici je nutná ochrana proti dopadajícímu UV záření. Absorbované záření je přeměněno na energeticky chudší, tepelné záření. Stabilizátor musí být vůči UV záření rezistentní.

Nejúčinnějším PVC absorbérem jsou pigmenty – saze a oxid titaničitý. Nicméně použití těchto přísad vede k omezené barevnosti materiálu (černošedé odstíny). Dalším absorbérem může být uhličitán vápenatý, který má nízkou dielektrickou konstantu, je méně efektivní, a proto je nutná dodatečná UV stabilizace. Pro prevenci iniciace degračních mechanismů jsou užitečné i nízké hladiny stabilizátorů (0,2–0,8 phr). Komerčně využívané jsou deriváty benzofenonů, hydroxyfenylbenzotriazolů a stéricky stíněné aminy (HALS).

Nejčastějším antioxidantem jsou fosfity, které rozkládají hydroperoxydy produkované v průběhu degradace. Mohou nahradit allylchloridy, které zodpovídají za iniciační reakce [15, 17].

#### **1.1.4.4 Maziva**

Při zpracování tuhého PVC jsou nutná vnitřní i vnější maziva, zatímco v měkčeném PVC jsou pouze ta vnitřní. I když rozdíl mezi těmito dvěma typy není zcela přesný, obecně vnější maziva migrují k povrchu taveniny za účelem snížení tření mezi materiálem a povrchem zařízení. Příkladem tohoto typu maziva může být parafinový vosk. Naopak vnitřní maziva snižují tření mezi PVC částicemi, a tím dochází ke zlepšení toku. Nejběžnějším mazivem je stearát vápenatý, který je přidáván v množství 0,05–0,3 %.

Dalšími aditivami mohou být plniva, která se do PVC začleňují za účelem zlepšení elektrických vlastností, mechanické pevnosti, tuhosti, tvrdosti, a jako retardéry hoření. Uhlíčitán vápenatý je nejčastějším plnivem, ačkoliv se používají i různé silikáty (mstek, kaolín, slída).

Pomocnými látkami při zpracování mohou být pevné přísady, které zvýší pevnost taveniny během vytlačování. Nejběžnější látkou je polymethylmetakrylát, který má vysokou molekulovou hmotnost – v tavenině dochází k zaplétání s makromolekulami PVC a zabraňuje tak trhání materiálu při výstupu z vytlačovací hlavy [13, 18, 19].

#### **1.1.5 Aplikace PVC**

Vhledem ke své všestrannosti se s PVC výrobky setkáváme v každodenním životě, jako jsou třeba elektrické kabely (nízkonapěťové aplikace), zavazadla, sportovní potřeby, obuv, ubrusy, dětské hračky, střešní membrány, podlahoviny, automobilový nebo zdravotnický průmysl.

Přes tři čtvrtiny vyrobeného PVC slouží pro stavební a konstrukční aplikace. Z tvrdého PVC mohou být trubky (tlakové potrubí pro vodu, plyn, zavlažování; netlakové potrubí pro odpadní vody, kanalizace, chemické továrny), profily (okenní a dveřní rámy, soklové lišty) nebo zahradní nábytek.

Kabely a vodiče jsou největším odvětvím měkčeného PVC v Evropě. Slouží k napájení mnoha elektrických zařízení (ledničky, pračky, počítače, telefony, televizory a další).

Atom chloru v PVC působí jako retardér hoření, a proto může v případě požáru potlačit spalování.

Příchod PVC krevních vaků byl významným průlomem ve zdravotnictví. Díky jejich pružnosti, odolnosti a pevnosti jsou základem pro moderní krevní banky a rozvoj ambulantní medicíny. Kromě krevních vaků jsou z tohoto polymeru také vyrobeny katétry, kyslíkové masky, chirurgické zástěry, rukavice a další. Výrobky z PVC lze také snadno sterilizovat, např. pomocí páry nebo záření.

PVC jako obalový materiál je velmi odolný a udržuje integritu produktů, včetně léků. Používá se tedy ve zdravotnictví i pro výrobu blistrů [20 –24].



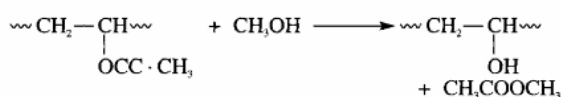
**Obr. 3:** *Výrobky z PVC [23, 24].*

## 1.2 Polyvinylbutyral

Polyvinylbutyral (PVB) je nejvýznamnějším polyvinylacetalem, jelikož tvoří okolo 90 % produkce. Využívá se jako hlavní surovina pro výrobu laminovaných automobilových bezpečnostních skel, a proto jsou kladeny vysoké nároky na optickou čistotu. Různé druhy PVB se od sebe liší zejména v molekulové hmotnosti výchozího polyvinylalkoholu.

### 1.2.1 Výroba PVB

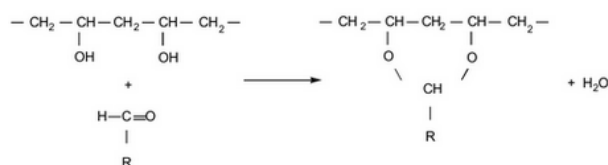
PVB se připravuje reakcí polyvinylalkoholu s butyraldehydem. Polyvinylalkohol je hydrofilní polymer, jehož monomer neexistuje, protože vinylalkohol není stabilní, a ihned po vzniku izomeruje na acetaldehyd. Reesterifikací (nejčastěji v metanolu v alkalickém nebo kyselém prostředí) polyvinylacetátu (PVAc) o různé molekulové hmotnosti se získá polyvinylalkohol (PVA) [8, 25, 26].



Obr. 4: Výroba PVA [27].

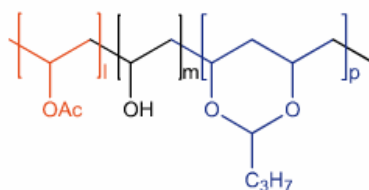
V přítomnosti malého množství minerální kyseliny, vodný roztok PVA reaguje v několika stupních s butyraldehydem tak, aby nevznikly barevné produkty.

Zjednodušené schéma reakce PVA s aldehydy je znázorněno následovně:



Obr. 5: Schéma výroby PVB [27].

Vzniklé aglomeráty jsou z vodného roztoku separovány filtrací, poté se PVB promývá a suší. Schéma výsledného PVB je znázorněno na obr. 6. Ve své struktuře obsahuje charakteristické skupiny polymerních meziproduktů, jejichž obsah má vliv nejen na molekulovou hmotnost, ale také na výsledné vlastnosti produktu. Obsahuje tedy 65–88 % acetalových skupin (p), 11–27 % hydroxylových skupin (m) a do 3 % acetátových skupin (l) [26, 27].



**Obr. 6:** *Strukturní schéma výsledného PVB [26].*

### 1.2.1 Vlastnosti PVB

PVB je termoplastický polymer, jehož chemická struktura je velmi důležitá, jelikož značně ovlivňuje vlastnosti polymeru. Vinylbutyral je hydrofobní jednotka, která podporuje dobrou zpracovatelnost, pružnost, houževnatost a kompatibilitu s mnoha polymery a změkčovadly. Díky hydrofilním jednotkám vinylalkoholu a vinylacetátu má vysokou přilnavost k anorganickým povrchům, jako je např. sklo.

Teplota tání u většiny obchodních typů je od 107 do 135 °C a střední molekulová hmotnost od 30 000 do 270 000 g/mol. Polymer je dobře rozpustný v alkoholech a jiných organických rozpouštědlech, naopak alifatické uhlovodíky a rostlinné oleje jej nerozpouští. Pokud se nachází ve směsi s alkoholy, pak je rozpustný také v esterech a ketonech. Filmy mají dobré mechanické vlastnosti, výbornou barevnou stálost, sít'ují při teplotách nad 150 °C a v kyselém prostředí jsou náchylné k hydrolýze [8, 28].

**Tab. 2:** *Typické vlastnosti PVB [10, 28].*

Vlastnost	
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,07–1,1
Teplota tání [°C]	107–135
Teplota skelného přechodu [°C]	57–71
Pevnost v tahu [MPa]	22–23
Prodloužení [%]	190–380
Modul pevnosti v ohybu [MPa]	14
Youngův modul [MPa]	100
Tvrdost Shore A [ShA]	63–82
Tvrdost Shore D [ShD]	27

### 1.2.2 PVB aditiva

Při výrobě vrstvených bezpečnostních skel je nutný přídavek změkčovadel pro zajištění dostatečné pevnosti a houževnatosti fólie. Vhodně zvolené změkčovadlo musí mít dokonalou kompatibilitu s polymerem, malou těkavost při zpracování, nesmí snižovat propustnost pro světlo a migrovat z polymerní matrice. Volba změkčovadla také závisí na zastoupení hydroxylových skupin v polymeru. Nejpoužívanější změkčovadla jsou rozvětvené estery etylenglykolu, které se přidávají v koncentraci 25–30 %. Během recyklace dochází ke snížení obsahu změkčovadel o 7 %. Koncentrace po dalším zpracování recyklátu (příprava směsí, extruze) může být nižší až o 15 %.

Plniva obecně zlepšují mechanické vlastnosti, jako je pevnost, houževnatost nebo tvrdost materiálu. Většinou se používají v práškové formě, ale pro lepší manipulaci se stále častěji granulují. Důležitým kritériem je také morfologie částic daného plniva. Typická plniva pro PVB jsou hydroxid hlinitý, uhličitán vápenatý, grafit, sepiolit nebo oxid zinečnatý. Do polymerní matrice se přidávají v rozmezí od 20 do 30 % [28, 29, 30].

### 1.2.3 Aplikace PVB

Nízko-viskózní typ se používá zejména pro výrobu laků na fólie nebo jako nátěry na kovy (hliník). Nejpoužívanějším rozpouštědlem je etanol s příměsí izopropylalkoholu. Středně viskózní typ je rovněž využíván pro laky na kovy, které jsou silně mechanicky namáhány.

Vysoko-viskózní typ se používá jako ochranná mezivrstva pro výrobu laminovaných bezpečnostních skel. Fólie o tloušťce asi 0,8 mm jsou připraveny z měkčeného PVB vytlačováním při teplotě nad 150 °C. Vyrobená fólie je značně plastická a lepicí. Samotné bezpečnostní sklo se poté vyrábí v autoklávu, kde se mezi dvě nebo více silikátových skel vloží připravená PVB fólie a celý sendvič se první předlisuje při teplotě 130 °C a tlaku 0,4 MPa. Meziprodukt se poté lisuje při teplotě 110–140 °C, tlaku 1,2 MPa a po dobu okolo 20 minut. V případě rozbití skla je mezivrstva z PVB schopna zabránit vysypání střepů z obou stran. Vrstvená skla se používají nejen jako čelní skla dopravních prostředků, ale také jako venkovní výkladní skříně, skleněná zábradlí, zvířecí pavilony, či mohou nalézt uplatnění v zeměpisných oblastech, kde jsou nutné různé konstrukce odolné proti silnému větru. PVB mezivrstva dává sklu také mnohem vyšší izolační vlastnosti v důsledku tlumícího účinku a blokuje 99 % dopadajícího UV záření.



Mezi další aplikace PVB patří: laky pro zvýšení intenzity barvy a lesku, lepidla pro zlepšení reologických vlastností, tiskařské barvy pro snížení viskozity roztoku, v keramice jako dočasné pojivo nebo lepidlo, nátěry zlepšující adhezi a ochranu proti korozi [8, 29, 31].

#### 1.2.4 Recyklace PVB

Okolo 65 % PVB je využíváno v automobilovém průmyslu. Celkové množství fólií vyrobených pro automobilový a architektonický průmysl se odhaduje na 120 milionů kg ročně. Podle vzniku můžeme odpad rozdělit do tří kategorií, a to na odpad při výrobě fólií, při výrobě bezpečnostních skel a největší část tvoří odpad při recyklaci bezpečnostních skel.

Odpad při výrobě fólií je klasifikován jako nejčistší ze všech tří zmíněných. Při vytlačování je potřeba fólii ořezat na požadovanou šířku, čímž vzniká odpad, který je poté nadrcen a znovu použit pro další extruzi. Dalším takovým odpadem může být výrobek, který obsahuje prachové částice nebo špatně dispergované složky.

Při výrobě bezpečnostních skel se používá větší plocha fólie, než je plocha použitých skel. Fólie je elastická a při lisování, vlivem zvýšené teploty, dochází k jejímu smrštění. Už při předlisování dochází k fixaci skla k fólii a přebytečné okraje jsou odřezány. Vzniklý odpad je při odřezávání často kontaminován skleněnými částicemi, kvůli nezabroušeným okrajům skla [29, 32].

Díky zvyšující se celosvětové produkci PVB fólií, dochází i k většímu vzniku odpadu, a proto je třeba se zaměřit na separaci skla od adhezivní mezivrstvy. V opačném případě je odpad spalován nebo skládkován. Fólie získaná z recyklace čelního skla nemůže být znovu zpracována v novou PVB mezivrstvu, z důvodu velkého množství skleněných zbytků a obsahu vody. Pokud bychom chtěli použít recyklovanou fólii při výrobě nového vrstveného skla, musela by obsahovat méně než 300 ppm úlomků skla nebo jiných kontaminujících látek. Vyšší obsah zbytkového skla negativně ovlivňuje nejen optické vlastnosti, ale také zpracovatelnost.

Oddělit sklo od PVB fólie lze dvěma způsoby:

- Suchý proces – získaný PVB obsahuje vysoký stupeň skleněného prachu (1–5 %) a jiných nečistot (papír, plast, kal).

Mokrý proces – vodné prostředí efektivněji vymývá střepy a nečistoty, ale rozbíjí vodíkové vazby mezi sklem a -OH skupinou PVB (změna mechanických, fyzikálních i chemických vlastností fólie); získané PVB obsahuje 0,5–3 % skleněného prachu [29, 33, 34].



**Obr. 7:** PVB vločky po recyklaci bezpečnostního skla [31].

Recyklovaný PVB z bezpečnostních skel lze použít v mnoha polymerech (např. PP) jako modifikátor rázové houževnatosti. V některých případech může vzniknout nová sloučenina, na jejíž vlastnosti bude mít vliv obsah vlhkosti a změkčovadla.

PVB není v autosklech nijak mechanicky namáhán, nepůsobí na něj zvýšená teplota, kyslík ani ozón. Díky těmto aspektům si recyklovaný PVB zachovává stále vysokou molární hmotnost. Bylo také zjištěno, že komerční a recyklovaný PVB jsou kompatibilní, je tedy možné je míchat v různých poměrech. Jejich mechanické vlastnosti jsou podobné, a to by mohlo vést k výrobě nových PVB fólií z recyklátu. Během recyklace dochází ke ztrátě obsahu změkčovadla, což by mohl být problém pro následující aplikaci [28, 31, 35].

## 1.3 Degradace

Degradace vede k nevratným změnám ve struktuře a vlastnostech polymerních materiálů. K degradaci může docházet působením různých vlivů, jako jsou např. mikroorganismy, teplota, sluneční záření, kyslík, voda nebo chemická činidla. Princip tepelné a světelné degradace bude vysvětlen na PVC níže. Degradace PVB doposud v literatuře není podrobněji zpracována.

V běžných aplikacích není polymerní výrobek vystaven působení pouze jednoho z degradačních faktorů, ale vždy jejich kombinací. Při zpracování plastů nejčastěji dochází k degradaci vlivem tepelného nebo mechanického namáhání. U některých materiálů během první fáze degradace může docházet ke zlepšení mechanických vlastností. Důvodem je zesíťování struktury vlivem tepla. Pro zlepšení odolnosti jsou polymerní materiály modifikovány chemickými a fyzikálními metodami.

### 1.3.1 Tepelná degradace PVC

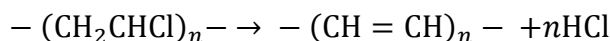
PVC, díky své chemické struktuře a složení, je mnohem více tepelně citlivější než např. PE nebo PP. V průběhu let proběhla řada diskuzí o tom, zda je degradace iontový nebo radikálový mechanismus. Došlo se k závěru, že jak iniciace, tak následné vytvoření konjugovaných polyenových sekvencí probíhá pomocí iontových struktur. Je však také prokázáno, že při tepelném rozkladu, může být monomerní jednotka radikálovým mechanismem převedena na allylchlorid.

Přítomnost chloridové skupiny v každém atomu uhlíku hlavního řetězce, umožňuje nejen tvorbu vysoce nestabilních sekundárních volných radikálů, ale také vede k uvolnění kyseliny chlorovodíkové do prostředí. Z tohoto důvodu je použití tepelných stabilizátorů nezbytné. Řetězec není příliš teplotně citlivý, spíše různé strukturální nepravidelnosti vytvořené během polymerace, jako jsou nenasycené vazby a rozvětvení s terciárním atomem chloru. Tyto nepravidelnosti jsou iniciačními centry dehydrochlorace.

Tepelný rozklad začíná v koncových skupinách makromolekuly, zatímco kyslík iniciuje rozklad řetězce. Dehydrochlorace vede v hlavním řetězci k tvorbě konjugovaných dvojných vazeb, a to za vzniku polyenu s délkou 4–10 opakujících se jednotek. Zkrácení vazby má za následek změnu absorpčního spektra, a tím se postupně mění barva PVC, od žluté až po hnědočernou.

Rychlost tvorby kyseliny chlorovodíkové je ovlivněna několika faktory – molekulovou hmotností, stupněm krystalinity a přítomností kyslíku v prostředí. Tvorba volných radikálů spíše vede k zesíťování než štěpení řetězců [6, 36, 37].

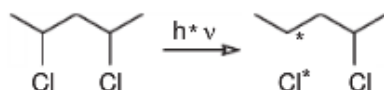
Tepelná degradace je popsána následující rovnicí:



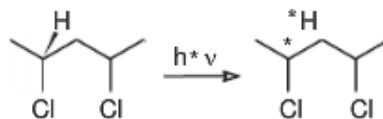
### 1.3.2 Světelná degradace PVC

Výrobky z PVC, které jsou určeny pro venkovní aplikace, vyžadují světelnou stabilizaci. Absorbci světelné energie dochází k fotochemickým reakcím vedoucím k destrukci polymeru. Z celkové sluneční energie dopadající na zemský povrch je asi 5 % UV záření o vlnové délce 290 až 400 nm. Mechanismus fotochemické degradace je srovnatelný s tepelnou degradací. Nicméně fotodegradací se generuje více HCl molekul [14, 37].

Pro zkoumání fotochemické degradace PVC, je třeba rozlišit absorpci světla mezi samotným PVC a jinou molekulou, např. oxidem titaničitým. V případě absorpce světla molekulou oxidu titaničitého může vznikat celá řada různých radikálů. V případě, že PVC řetězec absorbuje záření, prvním krokem je vytvoření radikálů, a to následovně:

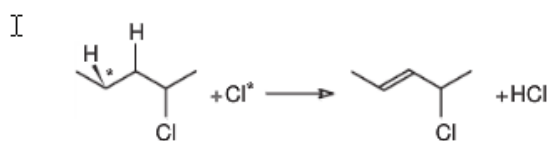


**Obr. 8:** Štěpení C-Cl vazby v hlavním řetězci PVC absorpcí záření [37].



**Obr. 9:** Štěpení C-H vazby v hlavním řetězci PVC absorpcí záření [37].

V druhém kroku dojde nejpravděpodobněji k vytvoření izolované dvojné vazby pomocí abstrakce vodíkového atomu:



**Obr. 10:** *Tvorba dvojné vazby reakcí atomu chloru s polymerním radikálem (abstrakce vodíku) [37].*

Eliminační reakce mohou být pozorovány pomocí UV-VIS spektroskopie, jelikož konjugované polyeny absorbují pod vlnovou délkou 600–700 nm. Oxidační reakce jsou viditelné nárůstem IR absorpčního pásma pro C=O na 1720 cm<sup>-1</sup>. Vzhledem k pomalé difúzi kyslíku do PVC, oxidační produkty vznikají do vzdálenosti 200 mm od povrchu materiálu, nikoliv v celém jeho objemu [16, 37].

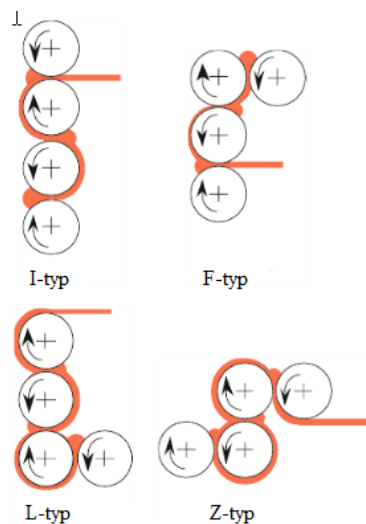
## 2 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE POLYMERŮ

Hlavním kritériem při výběru zpracovatelského postupu, kromě vlastností daného polymeru, je požadavek na sériovost výroby. Termoplasty jsou schopny setrvat v roztavené formě dlouho beze změny, aniž by se viskozita taveniny s časem příliš měnila. Polymery se používají nejčastěji ve formě granulátu, anebo ve formě prášku a polotovarů. Zpracovatelské teploty PVB a PVC se pohybují od 150 do 200 °C (pro PVC je dána jeho K hodnotou (viz kapitola 1.1.3)).

### 2.1 Válcování

Válcování (kalandrování) je jednou z hlavních zpracovatelských technologií pro PVC, jehož spotřeba činí okolo 25 %. Jde o proces, při němž se z PVC vyrábí měkčené (např. ubrusy) i tvrdé fólie, podlahoviny, anebo se polymerní směsí nanáší na textilní podložky (např. syntetická kůže na sedadla).

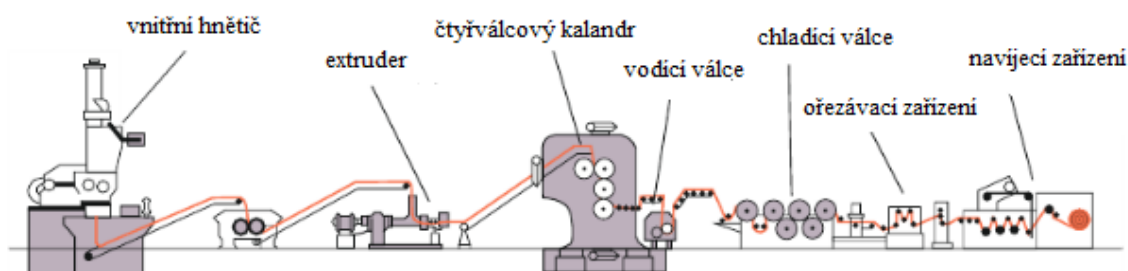
Hlavním strojem je tzv. kalandr, který je vybaven třemi nebo více pochromovanými ocelovými válci, otáčejícími se opačným směrem (obr. 13). Existuje celá řada uspořádání kalandrů, z nichž některá znázorňuje obr. 11. Nejpoužívanějším typem je L a Z. Uspořádání Z je obvykle více flexibilní, naopak u uspořádání typu L může nastat problém s nastavením spodních válců [38, 39].



**Obr. 11:** Typické upořádání čtyřválců kalandru [39].

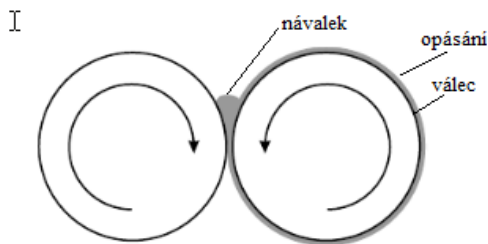
Centrální válec je poháněn hlavním pohonem a ty ostatní jsou poháněny ozubenými převody. Většina válců kalandru je umístěna na pohyblivých ložiscích, pomocí kterých je nastavena tloušťka fólie – její regulace je velmi důležitá, jelikož jsou vyráběny fólie i o tloušťce pouhých 0,04 mm. U novějších typů kalandrů je štěrbinina nastavena počítačem s vysokou přesností a válce mají také nastavitelný rychlostní gradient. Na válce kalandru je, kvůli elastickým vlastnostem materiálů, vyvíjen tlak – ve štěrbině mezi válci vznikají rozpěrné síly, a tím dochází k jejich deformaci. To bývá eliminováno pomocí broušení povrchu válců a křížením válců (úprava pohonu a ložisek), jelikož i minimální průhyb ovlivňuje kvalitu produktu.

Při regulaci teploty je třeba zohlednit řadu vlivů a parametrů. Jednotlivé válce mají samostatné ovládací prvky teploty a jsou vyhřívány buď parou, vodou nebo teplotnosnými kapalinami. Teplota je závislá na rychlosti (čím vyšší rychlost, tím nižší doba zdržení materiálu), tloušťce (čím větší tloušťka, tím vyšší teplota) a na frikčním koeficientu, který se zvyšuje s rychlostí válců [38, 40, 41].



**Obr. 12:** Válcovací linka pro výrobu PVC fólií [39].

Typická válcovací linka pro výrobu PVC fólií (obr. 12) obsahuje plastifikační jednotku (vnitřní hnětič, extrudér), která zásobuje polymerní směsí první štěrbinu mezi válci. Ostatní štěrbininy jsou poté zásobovány materiálem vedeným z předcházející štěrbininy pomocí otáčejících se válců kalandru. Před každou štěrbinou tedy vzniká návalek – spodní vrstva pásu zůstává nezměněna, zatímco horní vrstva je znovu hnětena (s každou další štěrbinou se kvalita povrchu zvyšuje).



**Obr. 13:** Princip válcování [42].

Pokud součástí linky není plastifikační jednotka, je možné směs připravit jinde a jednoduše poté předeřhřát na víceválcích. První pár válců kalandru řídí rychlost posuvu, zatímco ostatní válce kalibrují tloušťku produktu. Teplota válců (závisí na tloušťce fólie) se pohybuje v rozmezí od 150 do 200 °C.

Za kalandrem následuje soustava vodících válců, na které navazuje řezací zařízení a poslední částí je navíjecí ústrojí. Linka může být opatřena dezénovacím válcem např. při výrobě podlahovin.

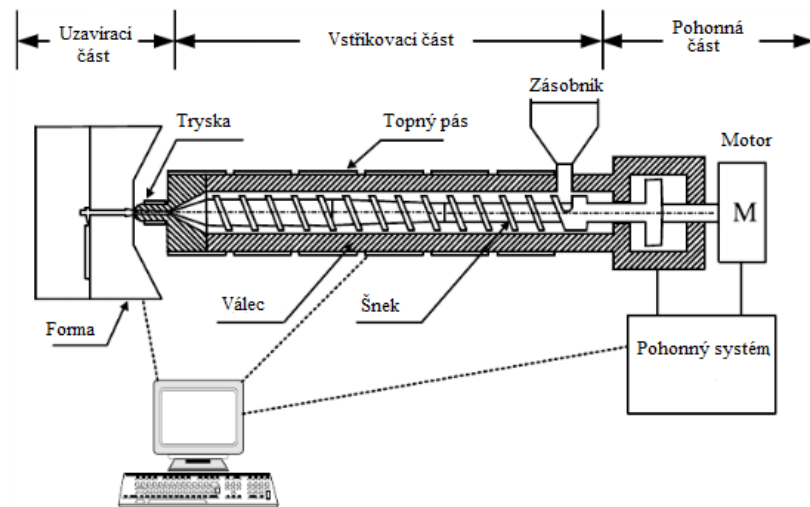
Válnování, v případě zpracování PVC, má oproti vytlačování velkou výhodu z hlediska tepelného namáhání (kratší doba zdržení materiálu), což vede ke snížení potřebného stabilizátoru. Jedná se tedy o efektivní postup, protože stabilizátory tvoří hlavní složku celkových nákladů na zpracování těchto polymerů [38, 39, 42].

## 2.2 Vstřikování

Vstřikování bylo poprvé vynalezeno v roce 1872 Johnem Wesley Hyattem a je dobře rozvinutou technologií. Umožňuje širokou produkci komplexních a identických výrobků. Nejpoužívanějšími materiály jsou termoplasty, ale vstřikují se i reaktoplasty a kaučuky. Vstřikováním se z tvrdého PVC vyrábí duté výrobky (láhve na kosmetiku a čisticí prostředky), ale i různé technické dílce.

Vstřikovací stroj se skládá z plastikační jednotky, vstřikovací jednotky, vstřikovací trysky, formy a uzavírací jednotky. Jedná se o cyklický tvářecí proces, který můžeme rozdělit na tři hlavní fáze: plastikace, plnění a dotlak, chlazení a vyhození výstřiku [39, 43].





**Obr. 14:** Zjednodušené schéma vstřikovacího stroje [43].

Uvnitř plastikační jednotky, která může být pístová nebo šneková, se materiál přeměňuje v taveninu působením třecích koeficientů a převodem tepla z topných pásů pláště válce. Výhoda šnekové plastikační jednotky oproti té pístové spočívá ve vyšším výkonu a lepší kvalitě taveniny. Šnek se otáčí, současně ustupuje dozadu a v prostoru před ním se hromadí tavenina.

Plnění nastává po uzavření formy – během této fáze, vstřikovací šnek uvnitř hydraulického válce vyvíjí vysoký tlak a tlačí polymerní taveninu do dutiny formy. Dotlak má velký vliv na výsledné vlastnosti výstřiku (eliminace propadlin či mikropórovitosti).

Forma je opatřena chladicím zařízením – chlazení výlisku začíná v okamžiku plnění formy a v průběhu dotlaku. Doba chlazení závisí na teplotě taveniny a formy, designu výlisku a chladicího systému, vstřikovací rychlosti a dotlaku. Po dostatečné době chlazení se forma otevře a výstřik je vyhozen. Současně během chladicí fáze probíhá plastikace materiálu ve válci a vstřikovací jednotka se opět přisouvá na formu. Stroj je poté připraven pro další cyklus [43–45].

## 2.3 Vytlačování

Jedná se o produkty z PVC, které pokrývají jak průmyslové, tak domácí použití – trubky, fólie, izolace elektrických vodičů, ale také různé profily (okenní nebo dveřní rámy).

Vytlačování je kontinuální proces, během něhož je surový materiál roztaven a formován na produkt určitého tvaru. Výrobky mají konstantní profil průřezu, a mohou být poté řezány na požadovanou délku. Existují různé druhy vytlačovacích strojů v závislosti na tavicích mechanismech, např. diskové, pístové a nejpoužívanější šnekové extrudéry. Vytlačovací stroje jsou také využívány k přípravě směsí (práškový polymer + přísady), kde se potřebné komponenty smíchají, a vytlačovaná struna je sekána na granule, které jsou použity pro sekundární procesy. Tímto způsobem se také velice často připravují směsi s PVC.

Vytlačovací stroj se skládá ze čtyř hlavních částí: plnicí sekce, válec se šnekem, vytlačovací hlava a komponenty pro řízení procesních proměnných.

Extrudér má tři základní zóny: vstupní, kompresní a výstupní. Vytlačovací proces začíná dopravou materiálu do násypky. Ve vstupní zóně je polymerní materiál předehříván, avšak teplota nesmí být vyšší než teplota tání. Konstrukce tohoto pásma je důležitá, jelikož konstantní hloubka kanálu musí zásobovat kompresní zónu dostatečným množstvím materiálu. V kompresní zóně dochází k samotnému tavení materiálu. Hlavním úkolem je přitlačovat polymer k vyhřívané stěně válce (hloubka kanálu se postupně snižuje) – v kanálu se současně vyskytuje jak tuhé lože, tak polymerní tavenina. Výstupním pásmo zajišťuje homogenitu směsi a dopravu k výstupní štěrbině.

Délka každé zóny závisí na řadě faktorů, které zahrnují tepelnou charakteristiku polymeru, teplotní gradient a rychlost otáčení šneku. V případě teplotně citlivého PVC, je nutné udržovat úzkou kompresní zónu a minimalizovat teplo přenášené na polymer. Délka typického vytlačovacího stroje je mezi 20 až 30 násobkem průměru šneku. Existuje mnoho faktorů ovlivňující kvalitu výrobku, jako je teplota, tlak a viskozita taveniny.

Taveninu z vytlačovacího stroje formuje do požadovaného tvaru vytlačovací hlava. Podle tvaru výrobku je několik typů vytlačovacích hlav: plochá (folie, povlaky), profilová (okenní profily), kruhová (trubky, folie) a oplášťovací hlava (dráty, trubky). Vytlačovací linka je podle typu výrobku doplněna o další komponenty (chladicí, odtahové zařízení atd.) [46–49].

### 3 METODY HODNOCENÍ

V této kapitole jsou obecně popsány některé metody hodnocení polymerů, které byly použity v praktické části diplomové práce.

#### 3.1 Testování mechanických vlastností

Každý materiál je jak při zpracování, tak při používání vystaven různým způsobům zatížení. Většinou namáhání nepůsobí samostatně, ale jako kombinace dvou a více činitelů. Na změnu mechanických vlastností má značný vliv teplota a jiné vnější vlivy, kterým je materiál vystaven. Zkoušky pro hodnocení mechanických vlastností můžeme rozdělit do dvou skupin:

- Statické zkoušky
  - Krátkodobé – zatížení působí pozvolna (minuty), jedná se o zkoušky pevnosti v tahu, tlaku, ohybu, smyku a krutu.
  - Dlouhodobé – zatížení působí delší dobu (dny až roky), jedná se o kríповé zkoušky a zkoušky trvalé deformace.
- Dynamické zkoušky – velikost zatížení se prudce, popřípadě opakovaně mění (rázová a vrubová houževnatost, únavové zkoušky) [50].

##### 3.1.1 Zkouška tahem

Tahová zkouška je nejpoužívanější metodou pro hodnocení mechanických vlastností materiálů. Jestliže známe plochu (A) průřezu vzorku a sílu (F) působící na jednotku plochy, potom definujeme tahové napětí jako:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Tahové napětí je důležitou veličinou, protože síla je aplikovaná na skutečnou plochu průřezu vzorku. Spousta materiálů má vůči aplikované síle stejnou odolnost, pokud průřez vzorku má odpovídající velikost. V důsledku tahové síly dochází k prodloužení – změně původní délky vzorku.

Poměrné prodloužení je definováno poměrem změny délky  $\Delta L$  k původní délce vzorku  $L_0$ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Je důležité poznamenat, že poměrné prodloužení je bezrozměrné číslo, a proto se obvykle uvádí jako zlomek nebo jako násobek sta, tzv. protažení v procentech.

V jednosměrném tahu je možné stanovit efektivní napětí (vztaženo na okamžitou plochu průřezu vzorku) nebo smluvní napětí (vztaženo na původní plochu průřezu vzorku). Vztah mezi deformací ( $\varepsilon$ ) a napětím ( $\sigma$ ) je přímo úměrný, a je popsán Hookovým zákonem, kde konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti ( $E$ ):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

U polymerních materiálů je hodnota závislá na teplotě, čase a vlhkosti. Čím je Youngův modul vyšší, tím je zkoušený materiál tužší.

Tvary zkušebních těles jsou stanoveny pro konkrétní polymerní materiál a jsou definovány příslušnou normou. Vzorky mají většinou tvar oboustranných lopatek [50, 51].

### 3.1.2 Tvrдост

Tvrдост definujeme jako odpor, který materiál klade proti průniku cizího tělesa. Je jednou z nejpoužívanějších metod při zkoušení materiálů. Při zkoušce je nutné uvádět následující parametry: doba zatěžování, doba zatížení, teplota při měření a historie materiálu. Existují různé způsoby měření tvrдост v závislosti na zkoušeném materiálu – použití vtláčovacího tělesa (kulička, jehlan, kužel) a materiálů (diamant, ocel).

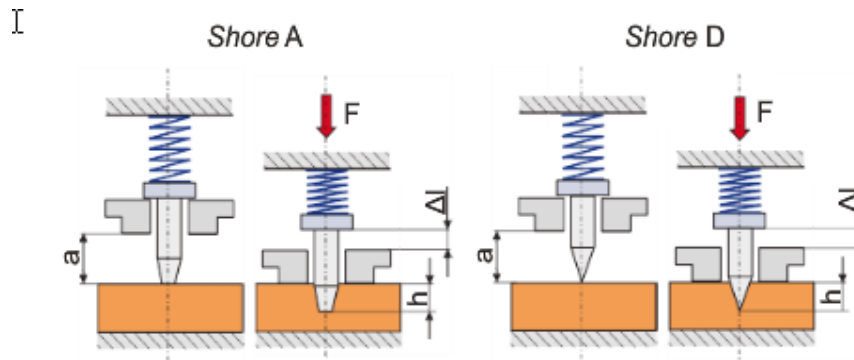
Tvrдост ( $H$ ) pro plasty je definována jako podíl zkušebního zatížení ( $F$ ) v N a plochy vtisku ( $A$ ) v  $\text{mm}^2$ . Jednotkou tvrдостi je tedy  $\text{N}/\text{mm}^2$ .

$$H = \frac{F}{A}$$

Rovnice je poté upravena v závislosti na použité zkušební metodě:

- Tvrдост podle Shore
- Tvrдост podle Vickerse
- Tvrдост podle Rockwella
- Tvrдост podle Barcola

Každá metoda je standardizovaná příslušnou normou. Tvrdost polymerních materiálů nejčastěji měříme metodou podle Shore nebo Rockwella. U metody Shore se podle typu materiálu používá měření tvrdosti Shore A nebo Shore D. Tvrdoměry se od sebe liší tvarem vlačovacích hrotů. Pomocí pružiny je do vzorku vlačován komolý kužel (Shore A) nebo komolý kužel se zakulaceným vrchlíkem (Shore D). Mírou tvrdosti je hloubka vlačení.



**Obr. 15:** Měření tvrdosti Shore A a Shore D [52].

Naměřená hodnota se ihned zobrazí na displeji v jednotkách Shore 0 až 100. Shore D se použije v případě, kdy tvrdost daného materiálu překračuje 85 jednotek stupnice Shore A. [52,53].

### 3.2 Termické analýzy

Jedná se o metody, které měří změnu fyzikálních i chemických vlastností materiálu. Vzorky jsou umístěny ve speciální cele, kde jsou vystaveny teplotnímu programu při definovaných atmosférických podmínkách. Můžeme např. sledovat strukturní změnu (teplota tání, skelného přechodu, krystalizace a další.), mechanické vlastnosti nebo chemické reakce (teplotní stabilita). Nejdůležitějšími metodami jsou:

- Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).
- Diferenční termická analýza (DTA) – měření energetické změny vzorku.
- Termogravimetrická analýza (TGA) – měření hmotnostní změny vzorku.
- Termomechanická analýza (TMA) nebo dynamická mechanická analýza (DMA) – měření deformace vzorku při zatížení.

Termogravimetrické a termomechanické analýzy sledují určité fyzikální vlastnosti závislé na teplotě. DSC a DTA sleduje teplotní rozdíl nebo tepelný tok mezi referenčním a měře-

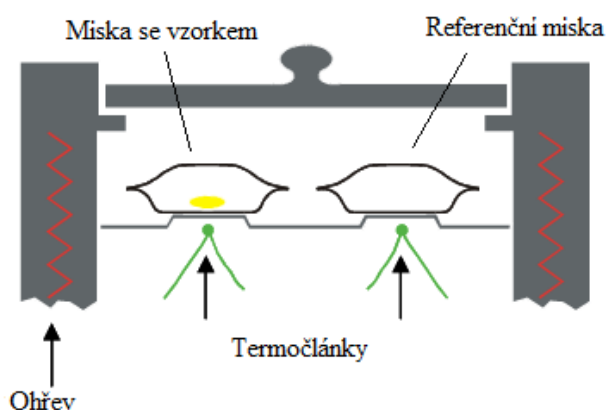
ným vzorkem [50]. V experimentální části pro vyhodnocení tepelných vlastností byla použita metoda DSC.

### 3.2.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Vzorek je podroben naprogramovanému ohřevu nebo chlazení a měří se rozdíl tepelné energie potřebné k vyrovnání teplot mezi sledovaným a referenčním vzorkem. DSC je široce využíváno pro určení charakteristických teplot různých materiálů, jako je teplota tání, skelného přechodu, krystalizace a další. DSC je oproti DTA kvalitnější, přesnější a rychlejší metodou. Je možné sledovat chování pevných i kapalných vzorků v širokém rozmezí teplot.

Princip měření spočívá v konstantním ohřívání (chlazení) dvou symetrických nádob, jedna nádoba je referenční (obsahuje vzduch) a druhá nádoba obsahuje sledovaný vzorek. Nádoby jsou nezávisle temperovány na stejnou teplotu. Ve vzorku dochází k fázovým změnám, a tím se mění tepelný tok mezi nádobami. Pokud probíhá endotermní reakce (exotermní reakce), tak dojde ke zvýšení (snížení) tepelné kapacity vzorku. Teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí musí být kompenzován – současně se vzorkem se zahřívá i reference.

Pro analýzu se naváží malé množství vzorku (v řádech desítek mg) do příslušné hliníkové misky, následné měření obvykle probíhá v inertní atmosféře. V závislosti na použitém přístroji lze měřit v rozmezí teplot od -100 do 650 °C [50, 54, 55].



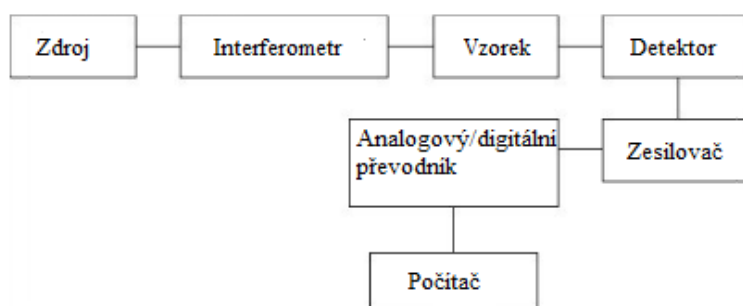
Obr. 16: Schéma principu metody DSC [56].

### 3.3 Strukturní analýzy

#### 3.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervené záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou 800 nm až 0,5 mm a s rozsahem vlnočtů 12 500 až 20  $\text{cm}^{-1}$ . V elektromagnetickém spektru leží mezi viditelným a mikrovlnným zářením.

Disperzní infračervené spektrometry pracují na principu rozkladu světla (malá citlivost, obtížnost se silně absorbujícími materiály). FTIR spektrometr na rozdíl od disperzního přístroje obsahuje interferometr. Získá se interferogram obsahující všechny spektrální informace, a ten se převede Fourierovou transformací na infračervené spektrum. Metoda je využívána k analýze strukturní charakteristiky polymerů, zejména pro kvalitativní identifikaci funkčních skupin. FTIR spektrometry mají velkou rozlišovací schopnost, rychlost záznamu, výbornou světelnost a měřitelnost v širokém rozsahu vlnočtů [57, 58].



Obr. 17: Základní komponenty FTIR spektrometru [57].

#### 3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakce umožňuje studium struktury semikrystalických, ale i amorfních látek. Každá krystalická látka má ojedinělý difraktogram, díky kterému můžeme určit parametry krystalické mřížky, přítomnost vad, krystalografické orientace a stupeň krystalinity. Kvantitativní difrakční analýza amorfních polymerů poskytuje informace o lokální atomové struktuře (délka vazeb, morfologie a jiné).

Dopadající rentgenové záření (10 nm až 1 pm) je vzorkem částečně absorbováno, částečně rozptýleno a zbytek transmittuje. K rozptýlení dochází v důsledku interakce rentgenového záření s elektrony atomů a po následné interferenci záření vznikají difrakční maxima (po-

loha, intenzita a tvar závisí na druhu a uspořádání atomů v krystalové mřížce) – pro tento děj musí být splněna Braggova podmínka:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Kde:

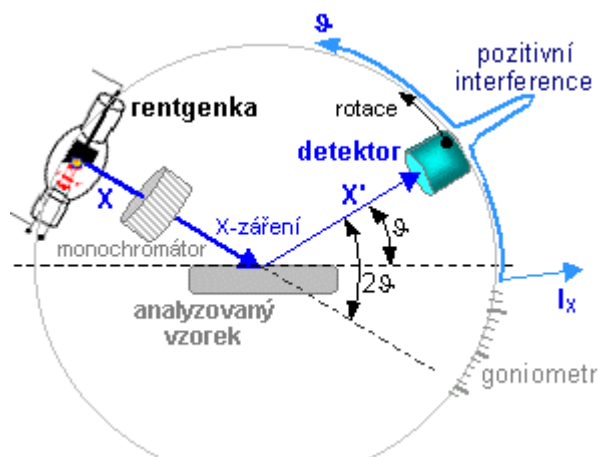
$n$  – celé číslo

$\lambda$  – vlnová délka rentgenového záření

$d$  – mřížková konstanta

$\theta$  – úhel mezi dopadajícím paprskem a krystalem [59, 60]

Pro měření XRD slouží difraktometr, který je tvořen goniometrem. Princip metody je znázorněn na obr. 18.



**Obr. 18:** Princip difraktometru [61].



## 4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo připravit směsi PVB/PVC o různé koncentraci jednotlivých polymerních složek, a poté posoudit vliv degradace, jak tepelné tak světelné. U všech vzorků byly zhodnoceny mechanické vlastnosti, pomocí tahové zkoušky a tvrdosti. Na základě těchto výsledků byla vybrána směs s optimálním poměrem plnění, která měla sloužit pro další metody hodnocení:

- DSC – porovnání teplot skelného přechodu mezi čistými složkami a degradovanými vzorky.
- FTIR – změna chemické struktury vznikem specifických funkčních skupin.
- XRD analýza – změna v uspořádání struktury.

Ze získaných poznatku budeme hodnotit, zda je vhodné částečně nahradit degradačně citlivé PVC, použitím PVB (recyklovaného a nerecyklovaného).

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 POUŽITÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VZORKŮ

### 5.1 Polymerní materiály

Byly připraveny směsi PVC jak s nerecyklovaným, tak recyklovaným PVB v různých směšovacích poměrech. Materiál PVC poskytla společnost Fatra, a.s. Recyklované PVB z bezpečnostních skel dodal PRAKTIK group, s.r.o. a čisté PVB bylo dodáno firmou Kuraray Europe Moravia, s.r.o.

#### Složení PVC:

- Typ PVC – ONGROVIL S-5070
- Změkčovač – diisononylfthalát (DINP)
- Tepelný stabilizátor – Baerostab MC 91024-2 CP

Pro PVC byla K hodnota 70, tedy jeho  $M_w$  činila 75 000 g/mol. Obsah změkčovačů DINP byl 38 %.

#### Složení PVB:

- 80 % acetalových skupin
- 18 % hydroxylových skupin
- < 2 % acetátových skupin
- Změkčovač – Triethylenglykol bis (2-ethylhexanoat)

Nerecyklovaný PVB (N-PVB) obsahoval 28 % změkčovačů,  $M_w$  byla 410 000 g/mol a jeho distribuce = 4,0 (stanovena GPC analýzou). Pro recyklovanou formu PVB (R-PVB) se předpokládá  $M_w$  o něco nižší a jeho distribuce bude širší. Z literatury je patrné, že recyklovaný materiál má také nižší obsah změkčovačů (20–25 %).

## 5.2 Příprava směsí

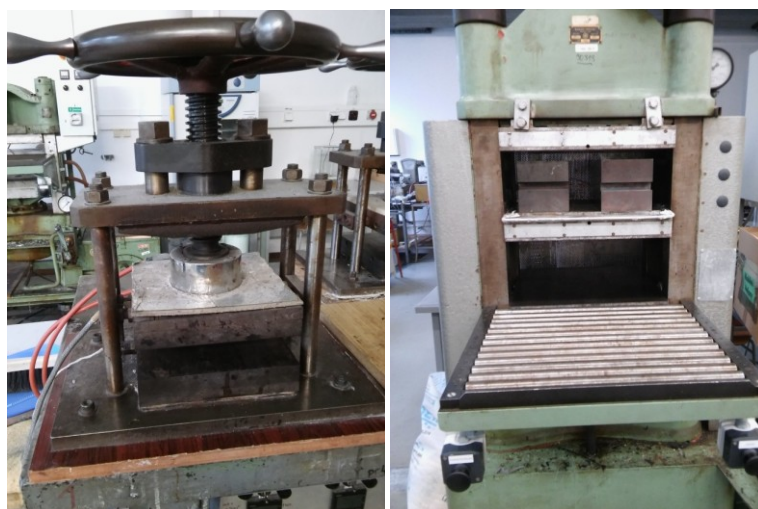
Nejprve byly připraveny směsi PVC s N-PVB, a poté k porovnání vlastností také směsi s R-PVB. Poměr plnění se zvyšoval po deseti procentech a byl od 10 % do 90 % PVB. Mechanické vlastnosti byly změřeny celkem na 126 vzorcích, ačkoli bylo namícháno 21 směsí, z toho tři pro 100% materiály (PVC, N-PVB, R-PVB). Příprava probíhala na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Buss ve Fatře, a.s. Napajedla, kde byly směsi také nagraňulovány.



Obr. 19: Dvoušnekový vytlačovací stroj.

## 5.3 Příprava vzorků

Z připraveného granulátu byly vylisovány destičky o rozměrech 125 x 125 x 2 mm, které sloužily pro následné stanovení vlastností.



Obr. 20: Mechanický lis (vlevo) a hydraulický lis (vpravo).

Do předem vyhřátého rámečku s kovovými deskami bylo převedeno 35 g materiálu. Jako separační prostředek byla použita PET fólie. Lisování probíhalo na ručním laboratorním lisu při teplotě 160 °C po dobu 7 minut (4 min předehřev + 3 min lisování). Destičky byly následně chlazeny v hydraulickém lisu při teplotě 23 °C po dobu 6 minut.

Z takto připravených vzorků se dále vysekávala tělíska pro mechanické vlastnosti, měření tvrdosti, tepelné a světelné stability, a dalších.

## 5.4 Tepelná stabilita

K tepelné degradaci byla využita izolovaná horkovzdušná sušárna BINDER, opatřena odtahem pro vznikající toxické látky. Vzorky o rozměrech 30 x 20 mm byly rozloženy na hliníkovou fólii, pokrytou separačním prostředkem (pečicí papír) a vloženy do vytemperované sušárny na teplotu 170 °C. Každá série vzorků byla odebírána ve stejnou dobu, a to od 5 do 60 minut. Časový interval byl zvolen nejprve po 5 minutách, ale po překročení půl hodiny se prodloužil na 10 minut.

Stanovení bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 305 (metoda B). Byla sledována vizuální kontrola změna barvy, nikoliv změna tvaru. Barevná změna byla zdokumentována snímky.

## 5.1 Světelná stabilita

Byly provedeny dvě zkoušky urychleného povětrnostního stárnutí, a to QUV 318B a QUV 340A. Oba testy probíhaly 550 hodin na základě normy ČSN EN ISO 4892-3. QUV přístroj je navržen tak, aby simuloval vliv UV složky slunečního záření pomocí fluorescentní UV lampy. Měření bylo provedeno ve Fatře, a.s. Napajedla.

Cyklus UVA (lampy UV 340A):

- UV – 5 hodin, 60 °C.
- Sprchování – 1 hodina, 25 °C.

Cyklus UVB (lampy UV 313B):

- UV – 4 hodiny, 60 °C.
- Kondenzace – 4 hodiny, 50 °C.

## 6 METODY STANOVENÍ A POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

### 6.1 Mechanické vlastnosti

#### 6.1.1 Tahová zkouška

Pomocí trhacího stroje Galdabini Quasar 25 a příslušného softwaru Graphwork 6 byly stanoveny tahové vlastnosti vzorků – napětí při přetržení a protažení při přetržení. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 527-2. Z každého vzorku bylo vyseknuto 10 tělísek ve tvaru oboustranných lopatek typu 5A. Tloušťka vzorků se pohybovala od 2 do 3 mm. Byly nastaveny dvě rychlosti trhání, a to 1 mm/min a 10 mm/min. Zkouška probíhala při laboratorní teplotě 23 °C.



Obr. 21: Trhací stroj Galdabini.

#### 6.1.2 Tvrdost

Tvrdost byla stanovena pomocí laboratorního tvrdoměru Bareiss typu Shore D a dle normy ČSN ISO 868. Rozměry vzorků byly 40 x 40 mm skládající se ze tří vrstev, aby bylo dosaženo minimální tloušťky 6 mm. Hodnoty tvrdosti byly odečítány po 1 s. Pro každý vzo-

rek bylo provedeno pět měření na různých místech, z nichž byla vypočtena střední hodnota. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 23 °C.



**Obr. 22:** Tvrdoměr typu Shore D.

## 6.2 DSC

Změny tepelného toku vzorků byly zaznamenávány přístrojem DSC 1 Mettler Toledo. Do hliníkových pánviček byly připraveny vzorky o hmotnosti 3–6 mg a vloženy do měřicí komory (referencí byl vzduch). Rychlost ohřevu byla 5 °C/min. Teplotní rozsah byl nastaven od -80 °C do 150 °C. Vyhodnocení získaných křivek probíhalo pomocí příslušného softwaru, STAR<sup>®</sup> Evaluation.

## 6.3 FTIR

Infračervené spektra vzorků byla změřena pomocí FTIR spektrometru AVATAR 320 od firmy Nicolet, což je standardního jednoparskového FTIR spektrometr, pracující v rozsahu vlnočtů 4000–500 cm<sup>-1</sup>. Měření bylo provedeno metodou ATR (metoda zeslabené reflexe). Vyhodnocení probíhalo pomocí příslušného softwaru OMNIC 8. Ze spektrálních záznamů

byly pozorovány změny v chemické struktuře mezi nedegradovanými a degradovanými vzorky.



**Obr. 23:** FTIR spektrometr AVATAR 320.

#### 6.4 XRD analýza

Rentgenová difrakční analýza vzorků o rozměrech cca 20 x 20 mm, byla provedena za použití difraktometru URD 6. Měření probíhalo při reflexním módu v rozsahu  $1,0000^\circ$  až  $70,0128^\circ$   $2\theta$ , při napětí 40 kV, proudu 30 mA a velikosti kroku  $0,0263^\circ$ .



## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Tepelná stabilita

Na obrázcích níže jsou zobrazeny vzorky všech připravených směsí i jejich jednotlivých polymerních složek, po vystavení tepelné degradaci v horkovzdušné sušárně při teplotě 170 °C.

Vzorek	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
100 % PVC										
10 % N-PVB/PVC										
20 % N-PVB/PVC										
30 % N-PVB/PVC										
40 % N-PVB/PVC										
50 % N-PVB/PVC										
60 % N-PVB/PVC										
70 % N-PVB/PVC										
80 % N-PVB/PVC										
90 % N-PVB/PVC										
100 % N-PVB										

**Obr. 24:** Tepelná degradace nerecyklovaných vzorků v závislosti na čase.

Obr. 24 znázorňuje změnu barevnosti nerecyklovaných vzorků po degradaci, v závislosti na době setrvání při dané teplotě. U jednotlivých polymerních složek směsí vidíme, že změna barvy není příliš výrazná, u PVB téměř žádná. V případě 100% PVC změna barvy nastala až v 50. minutě. Naopak vysoký stupeň zabarvení do oranžové, vykazují vzorky plněné od 40 do 90 % PVB. Tyto vzorky mají viditelnou změnu od 20. minuty, oproti vzorkům plněným 10–30 % PVB, kdy tomu tak bylo až ve 40. minutě. Barevná změna PVC/PVB směsí může být způsobena rozpadem řetězců během míchání směsí a vlivem dvou různých změkčovadel, popřípadě použitými stabilizátory.

Vzorek	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
10 % R-PVB/PVC										
20 % R-PVB/PVC										
30 % R-PVB/PVC										
40 % R-PVB/PVC										
50 % R-PVB/PVC										
60 % R-PVB/PVC										
70 % R-PVB/PVC										
80 % R-PVB/PVC										
90 % R-PVB/PVC										
100 % R-PVB										

**Obr. 25:** Tepelná degradace recyklovaných vzorků v závislosti na čase.

U vzorků plněných recyklovaným PVB byla barevná změna daleko výraznější než v předchozím případě. Můžeme pozorovat, že všechny vzorky směsí se zabarvily už v 15. minutě, a to do světle oranžové. Poté se tepelná stabilita se zvyšující dobou snižovala a barevnost se tedy měnila přes oranžovou až po tmavě červenou. Naopak nejmenší barevnou změnu i po dostatečně dlouhé době, vykazuje 100% R-PVB. Zhoršení barevné stability recyklovaného PVB lze přisuzovat změnám ve struktuře materiálu, způsobené opětovným zpracováním PVB recyklátu.

Na základě posouzení barevné změny byly pro další metody hodnocení vybrány vzorky po 5, 30 a 60 minutách (TD 5, 30, 60 min).

## 7.2 Mechanické vlastnosti

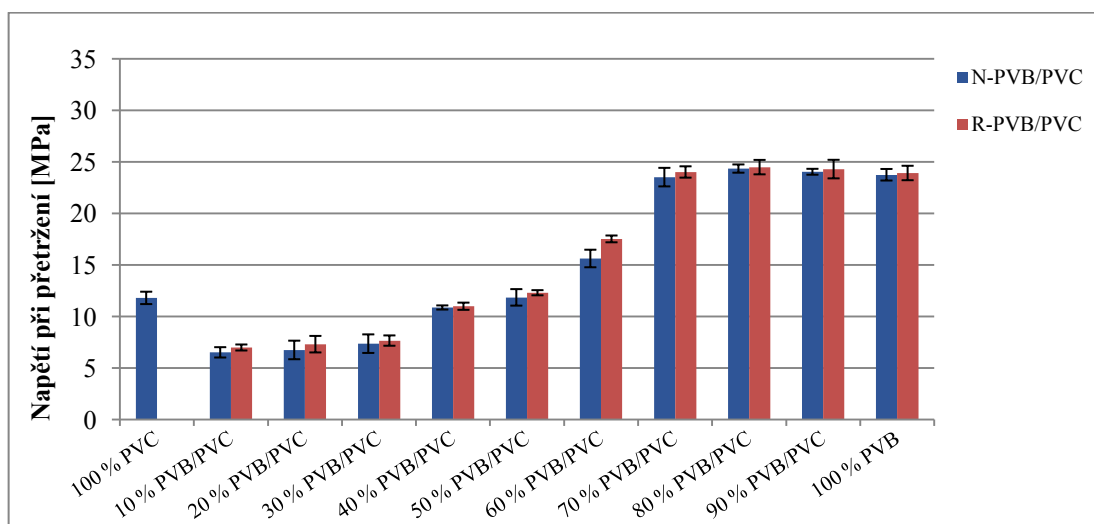
Tahová zkouška i tvrdost byla provedena u všech připravených vzorků směsí – nedegradované, tepelně degradované (v čase 5, 30 a 60 minut) a světelně degradované (UVA, UVB).

### 7.2.1 Tahová zkouška

Na obr. 26 je znázorněno grafické srovnání napětí při přetržení nedegradovaných směsí. Můžeme vidět, že čisté PVC má o polovinu nižší pevnost oproti PVB. U směsí obsahující 10 až 50 % PVB se pevnost pohybuje od 6 do 12 MPa. Hodnoty se poměrně zvyšují až od 60 % PVB, kde nejvyšší pevnost, okolo 25 MPa dosahuje směs s 80 % PVB a 20 % PVC. Pokud srovnáme recyklované a nerecyklované PVB, tak můžeme konstatovat, že recyklát ve všech směsích dosahuje nepatrně vyšších hodnot. To může být způsobeno pozůstatky skleněných stěpů po recyklaci.

Vysvětlivky:

- N-PVB/PVC (PVC s nerecyklovaným PVB)
- R-PVB/PVC (PVC s recyklovaným PVB)

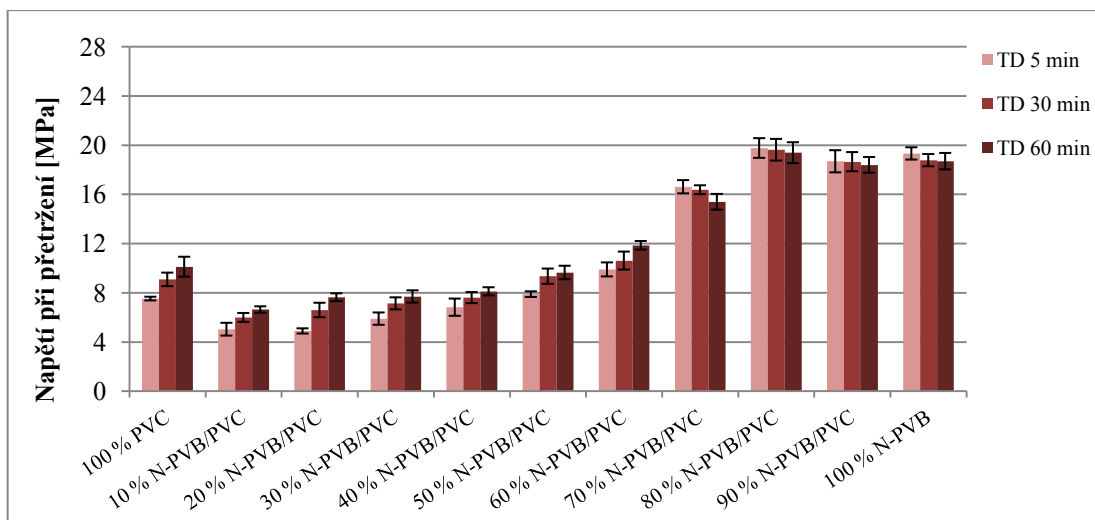


**Obr. 26:** Napětí při přetržení pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky.

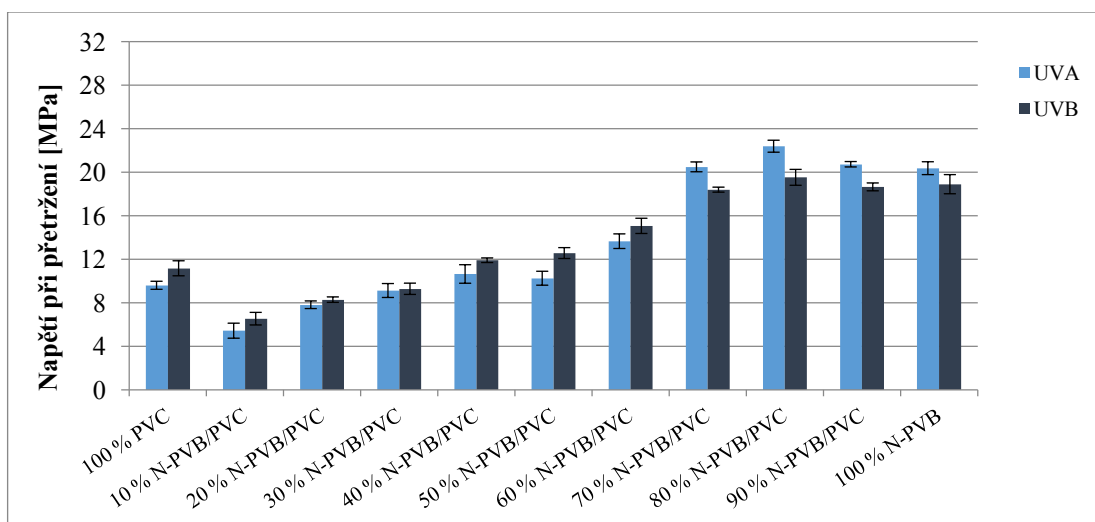
U tepelně degradovaných vzorků (viz obr. 27) se pevnost (pro 10 až 60 % N-PVB) s dobou degradace nepatrně zvyšuje, avšak od 70 % N-PVB jsou si hodnoty velmi podobné. Vzrůst napětí se zvyšující dobou degradace, mohl nastat z důvodu vzniku nových vazeb ve směsi PVC/PVB.

Vysvětlivky:

- TD 5, 30 a 60 min (tepelná degradace v čase 5, 30 a 60 min)
- UVA a UVB (světelná degradace po expozici UVA nebo UVB)



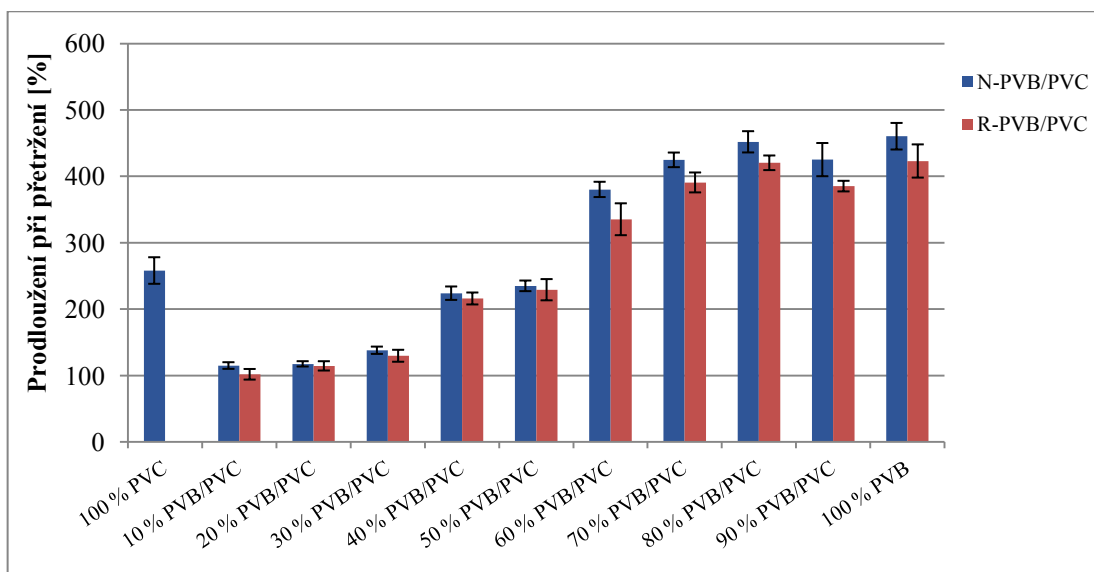
**Obr. 27:** Napětí při přetržení pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.



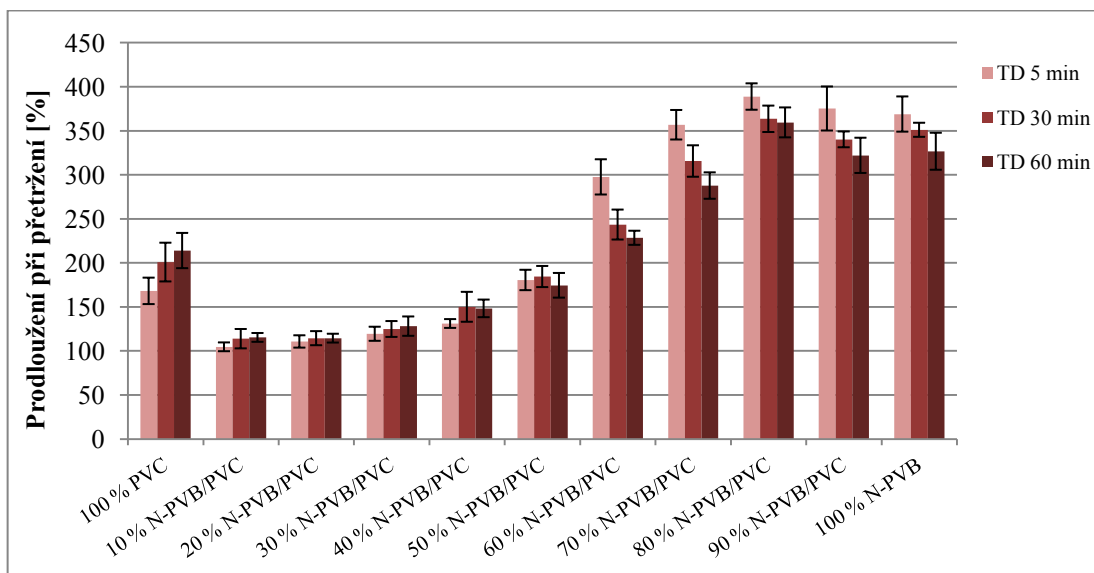
**Obr. 28:** Napětí při přetržení pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.

Na obr. 28 je znázorněno napětí při přetržení u světelně degradovaných vzorků. Z grafu vidíme, že u vzorků obsahující nad 50 % PVC, napětí dosahuje nižších hodnot po expozici UVA. Naopak se snižujícím obsahem PVC ve směsi, dochází k výraznějšímu snížení hod-

not po UVB degradaci. Toto zjištění může svědčit o větším vlivu UVB záření na směsi a o jeho škodlivosti.



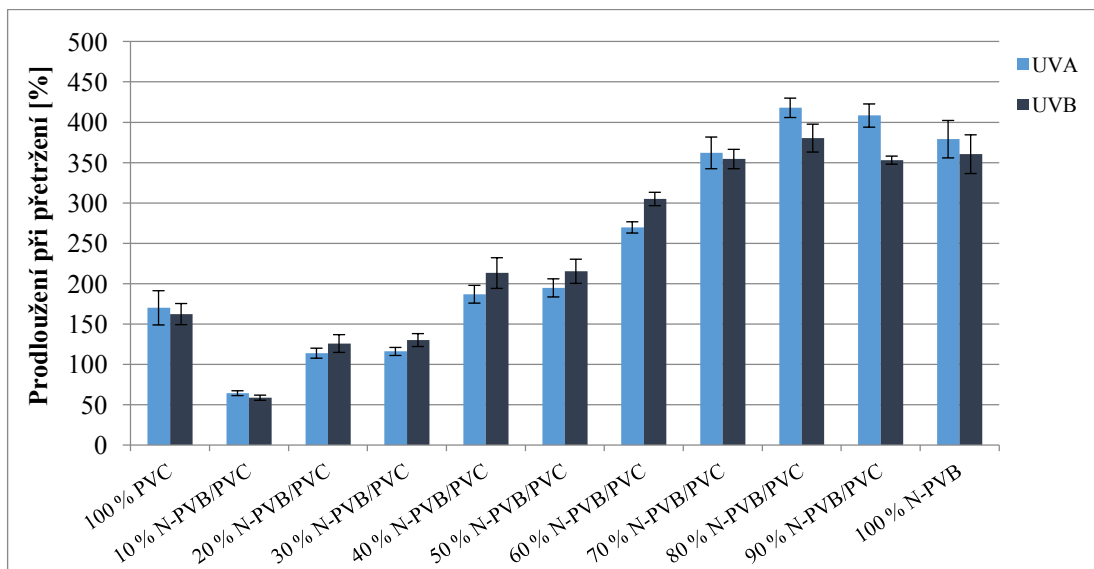
**Obr. 29:** Prodloužení při přetržení pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky.



**Obr. 30:** Prodloužení při přetržení pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.

Prodloužení při přetržení u nedegradovaných směsí (viz obr. 29) roste v závislosti na zvyšujícím se obsahu PVB ve směsi. R-PVB je při protažení křehčí (možný vliv zbytků skla),

a proto jsou hodnoty o něco nižší než u N-PVB. Nejvyšší prodloužení vykazuje čisté N-PVB. Nejvyšší hodnota u směsí byla naměřena pro 80 % PVB/PVC.



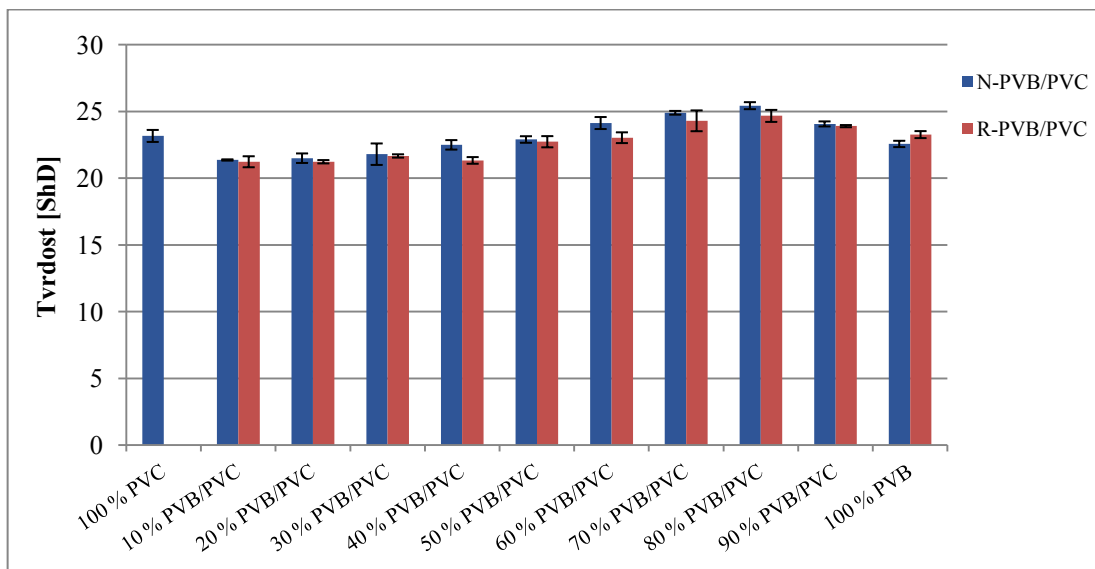
**Obr. 31:** Prodloužení při přetržení pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.

Po tepelné degradaci, hodnoty prodloužení u směsí s nízkým obsahem N-PVB jsou si velmi podobné. Viditelná změna nastává až u vzorků nad 50 % N-PVB – se zvyšující dobou degradace, klesá prodloužení při přetržení. Z obr. 31 můžeme usuzovat, že UVB má na prodloužení při přetržení větší vliv než UVA.

Hodnoty napětí a prodloužení při přetržení pro degradované směsi s R-PVB byly ve srovnání s N-PVB velmi obdobné (Tabulky viz PŘÍLOHA I a II).

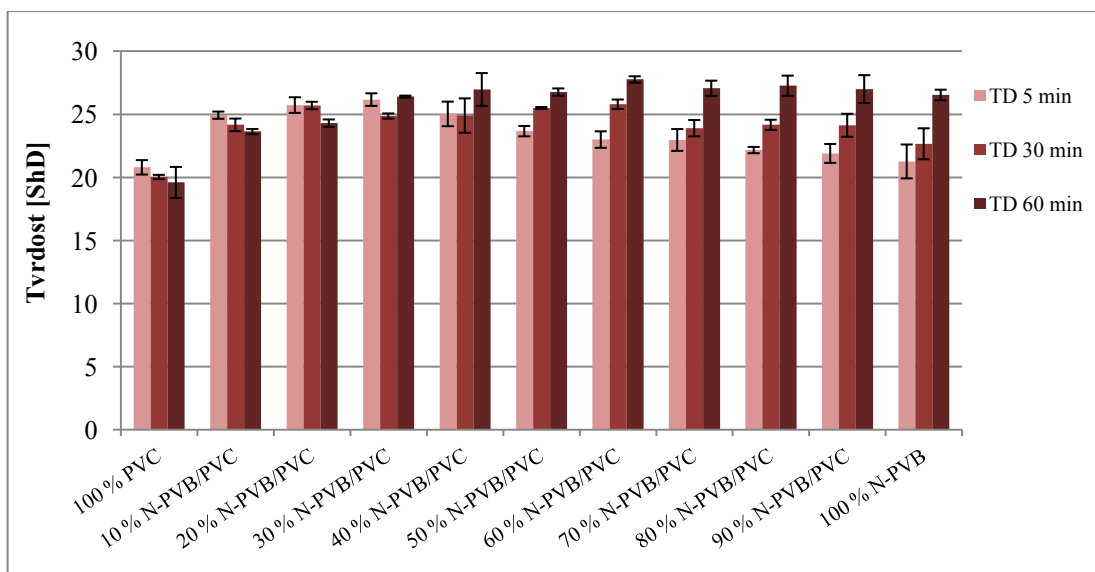
### 7.2.2 Tvrdost

V našem případě byla tvrdost změřena tvrdoměrem Shore D, jelikož materiál překračoval 85 jednotek stupnice Shore A (viz kapitola 3.1.2).

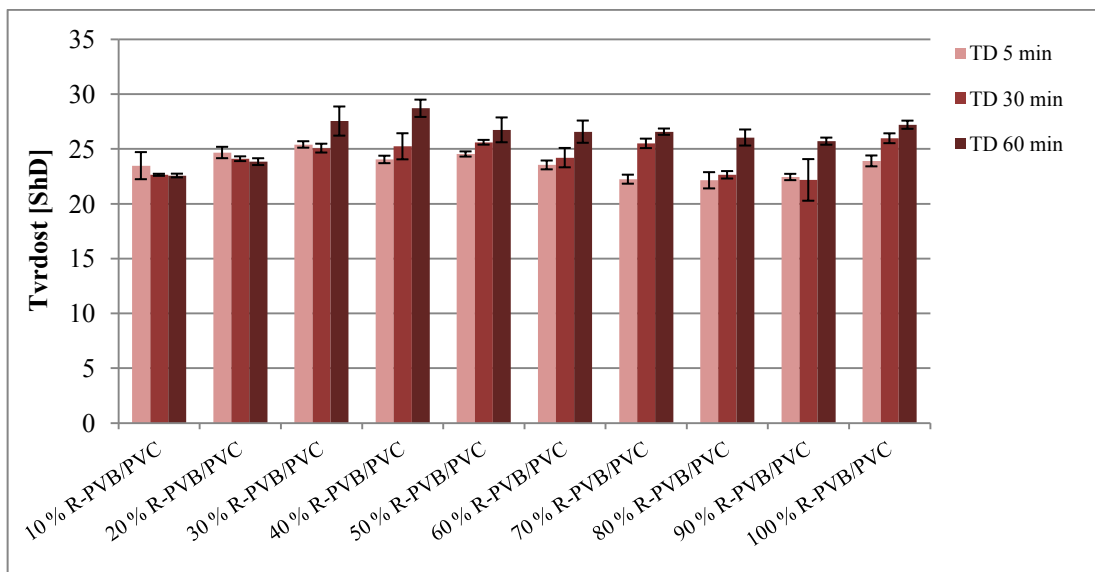


**Obr. 32:** Tvrdost Shore D pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky.

U nedegradovaných vzorků (obr. 32), R-PVB má hodnoty oproti N-PVB nepatrně nižší, pouze u 100% R-PVB tvrdost vzrostla. Hodnoty Shore D se pohybují v rozmezí od 21 do 25 ShD.



**Obr. 33:** Tvrdost Shore D pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.

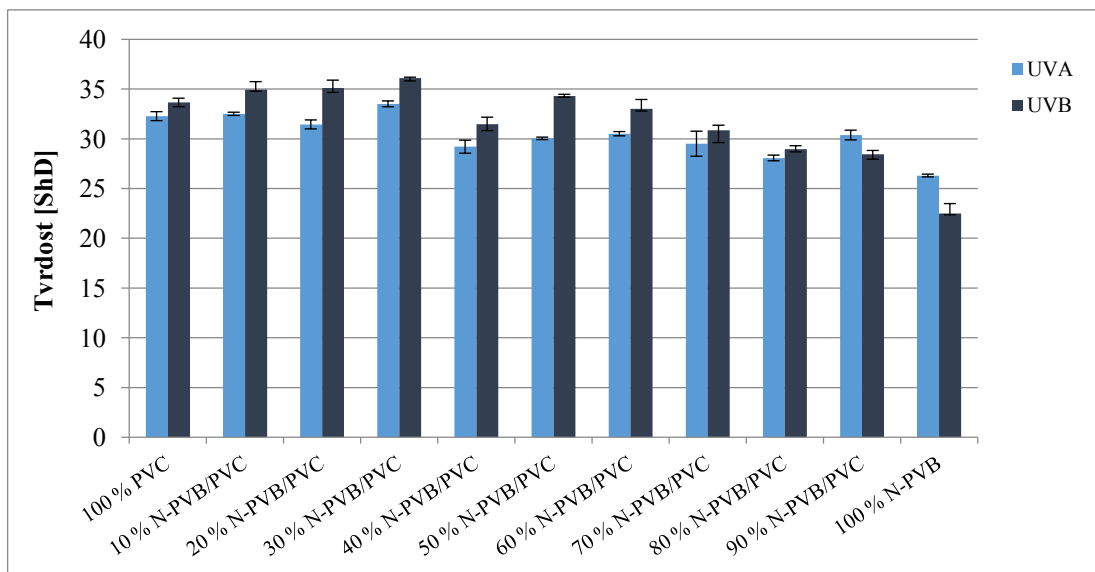


**Obr. 34:** Tvrđost Shore D pro tepelně degradované směsi R-PVB/PVC.

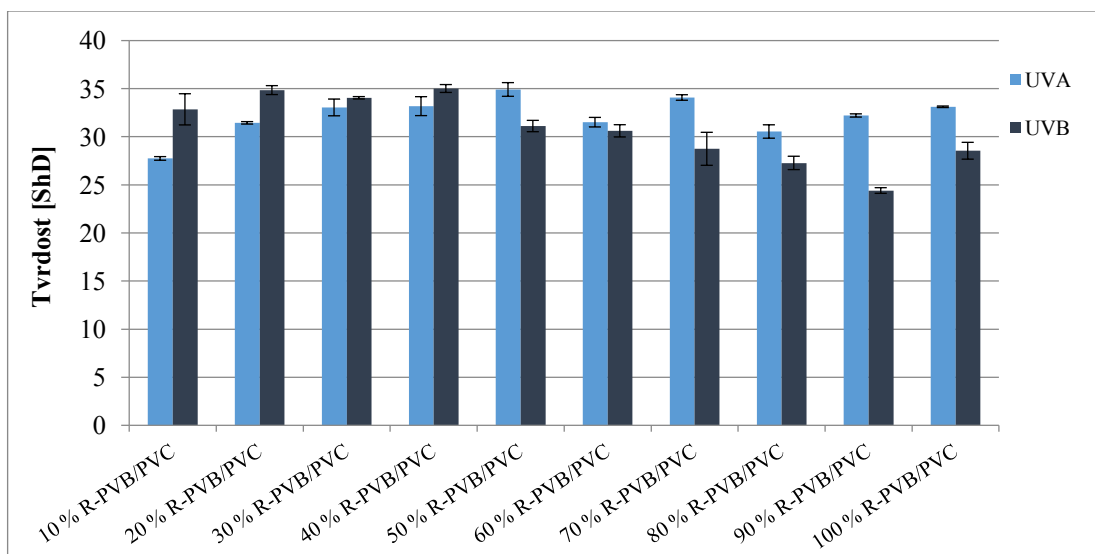
Měřením bylo zjištěno, že s delší dobrou tepelné degradace (viz obr. 33 a 34) u směsí obsahující okolo 90 % PVC, tvrdost klesá. U vzorků s větším obsahem PVB tomu bylo naopak. Rozdíly mezi R a N-PVB nebyly tolik výrazné.

Tyto výsledky nám napovídají, že tvrdost PVC/PVB směsí se nijak výrazně nemění, a tudíž by bylo možné použít tyto směsi jako náhrada PVC v aplikacích, kde jsou kladeny mj. požadavky na tvrdost a odolnost materiálu.





**Obr. 35:** Tvrdost Shore D pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.

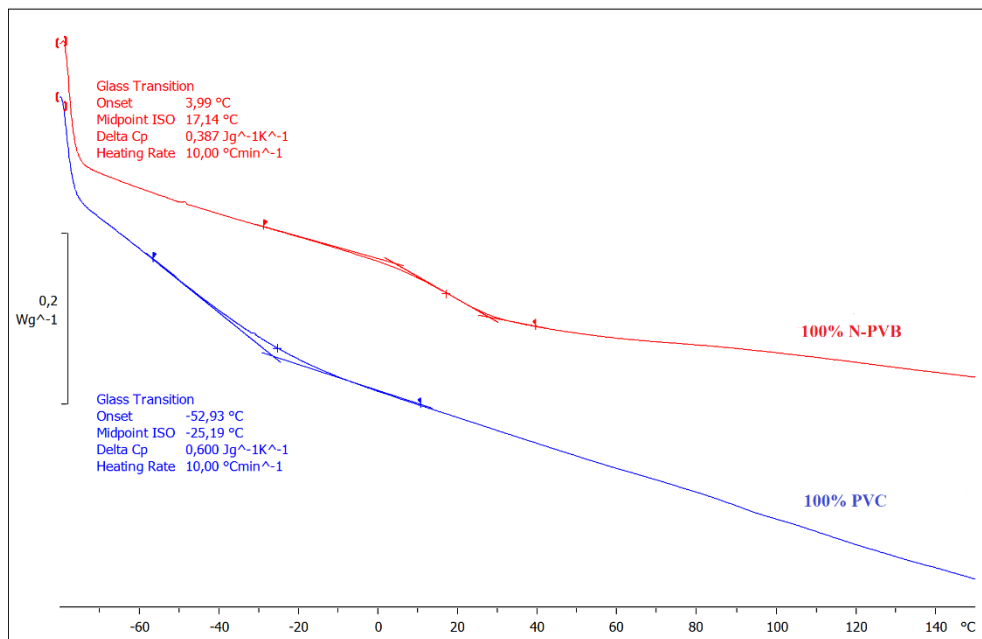


**Obr. 36:** Tvrdost Shore D pro světelně degradované směsi R-PVB/PVC.

Po světelné expozici došlo u všech směsí k výraznému navýšení hodnot až nad 30 ShD, v porovnání s obr. 32, kde tvrdost nepřesáhla 26 ShD. Z grafu na obr. 35 vidíme, že většina směsí s N-PVB má vyšší tvrdost po UVB, ale u R-PVB hodnoty vzrostly po UVA. Toto může být opět způsobeno novými vazbami vznikajícími při degračních procesech.

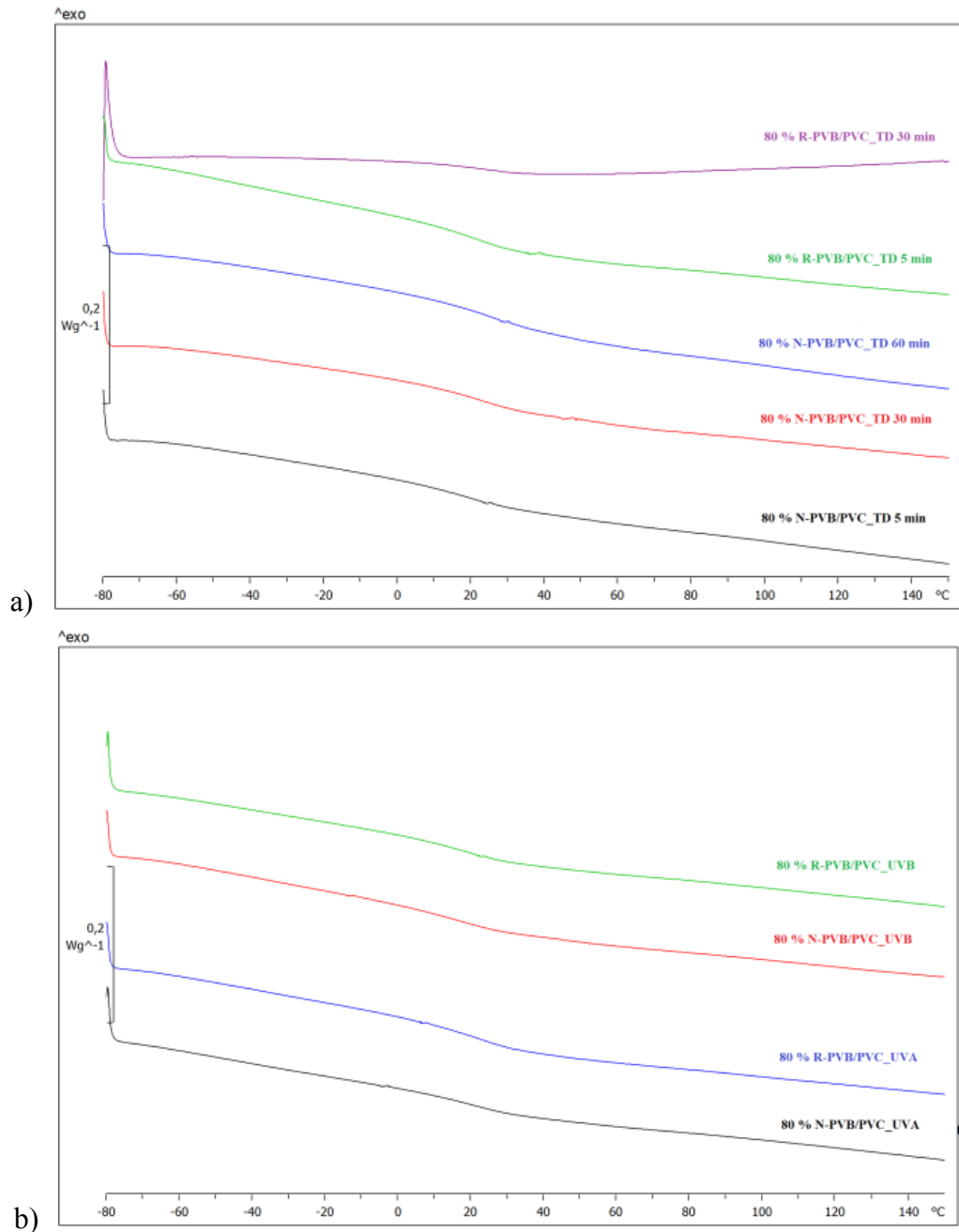
### 7.3 DSC

Při měření mechanických vlastností a tvrdosti, směs s 80 % PVB vykazovala hodnoty, které bychom mohly považovat za „lepší“. Z toho důvodu (a z důvodu velkého počtu vzorků pro měření) byla tato směs použita nejen pro měření DSC, ale i pro další metody (FTIR, XRD) hodnocení vlastností z pohledu degradace.



**Obr. 37:** DSC křivky PVC a PVB – T<sub>g</sub>.

Na obr. 37 jsou znázorněny DSC křivky, ze kterých byla vyhodnocena teplota skelného přechodu – pro čisté PVC -25,09 °C a PVB 17,14 °C. Pokud to porovnáme s tabelovanou hodnotou, která v případě PVC je okolo 80 °C a pro PVB od 50 do 70 °C, tak můžeme vidět, že se značně liší. Důvodem takového rozdílu je množství a druh použitého změkčovadla. Jak už bylo zmíněno (viz kapitola 1.1.4), změkčovadla snižují T<sub>g</sub> až o desítky °C.



**Obr. 38:** DSC křivky tepelné (a) a světelné (b) degradace směsi 80 % PVB/PVC.

V tab. 3 jsou uvedeny  $T_g$  PVB zjištěné ze záznamu DSC (viz obr. 38 a, b). Hodnoty  $T_g$  PVC nebyly na záznamu patrné (o jejich hodnotách bychom mohli pouze spekulovat), nejspíš z důvodu nižšího rozsahu měření použitého přístroje. Se zvyšující se dobou tepelné degradace se také zvyšuje teplota skelného přechodu (mezi 5 a 60 minuty je rozdíl  $7^\circ\text{C}$ ). Změny mezi recyklovaným a nerecyklovaným PVB ve směsi byly nepatrné, kde teplota byla vyšší u R-PVB, a to pouze o  $1^\circ\text{C}$ .

**Tab. 3:** Stanovené  $T_g$  PVB z měření DSC.

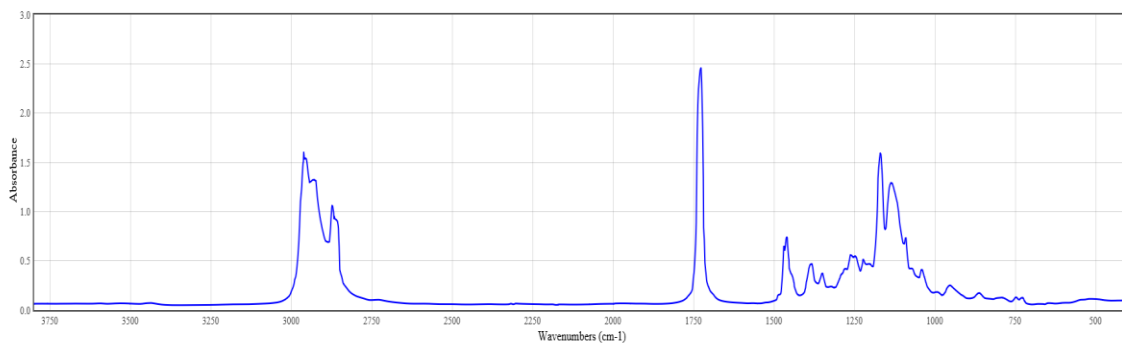
Vzorek	$T_g$ PVB [°C]
80 % N-PVB/PVC _TD 5 min	20,22
80 % R-PVB/PVC _TD 5 min	21,95
80 % N-PVB/PVC _TD 30 min	24,91
80 % R-PVB/PVC _TD 30 min	25,66
80 % N-PVB/PVC _TD 60 min	27,11
80 % N-PVB/PVC _UVA	26,70
80 % R-PVB/PVC _UVA	24,78
80 % N-PVB/PVC _UVB	20,77
80 % R-PVB/PVC _UVB	17,08

Teplota skelného přechodu pro degradované vzorky UVA byla vyšší než pro UVB, a to o cca 6 °C. Skelný přechod s R-PVB byl nižší než s N-PVB – v případě tepelné degradace tomu bylo naopak.

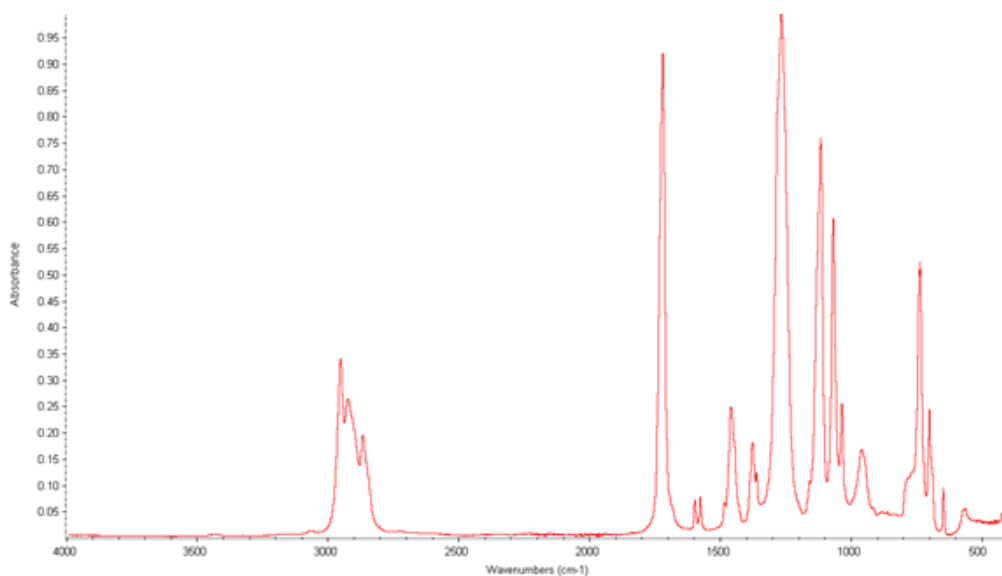
Rozdíl v  $T_g$  mezi PVB čistým a PVB ve směsi je způsoben sníženou účinností změkčovadla v důsledku menší pohyblivosti řetězců v dané směsi (vzájemná interakce PVC a PVB). Obecně a podle naměřených hodnot lze také konstatovat, že se zvyšujícím se obsahem PVB ve směsi rostou i jeho hodnoty  $T_g$ .

## 7.4 FTIR

Při degradaci obou polymerů dochází k chemickým změnám v jejich struktuře, a tedy v oblasti kolem  $1720\text{ cm}^{-1}$  se objevují charakteristické skupiny degradace. Ve sledované oblasti vlnových délek  $1815\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$  byla vyhodnocena velikost plochy píku a výška píku. Avšak změkčovadla obou polymerních materiálů vykazují píky v téže vlnové délce (viz obr. 39 a 40.)



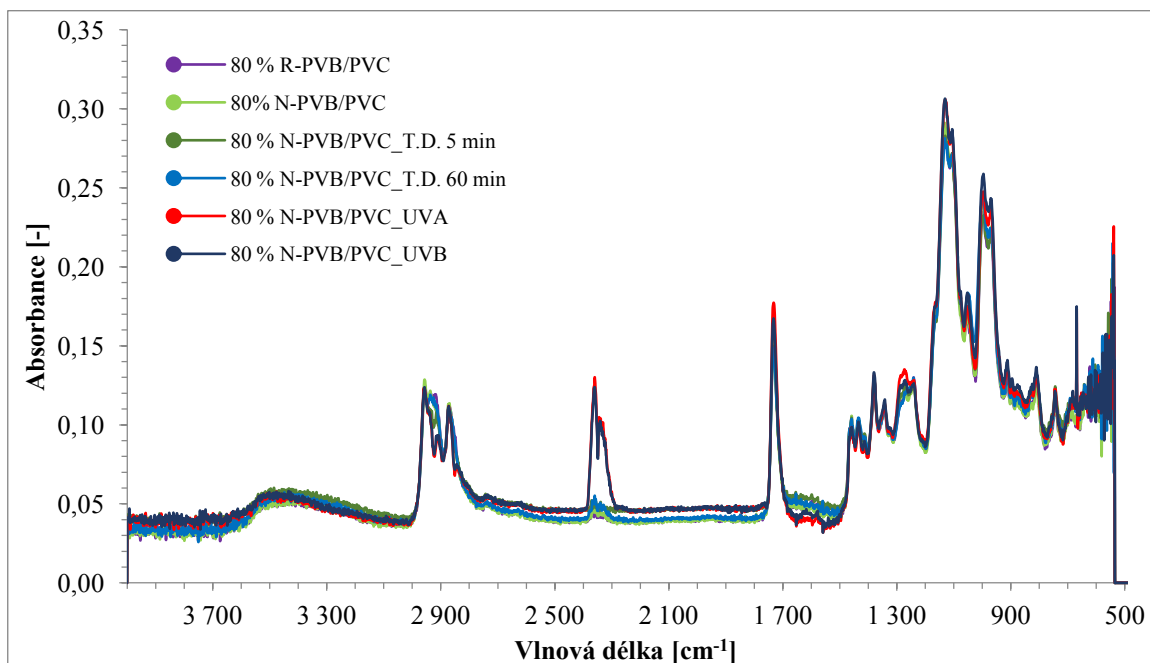
**Obr. 39:** FTIR spektrum změkčovadla PVB (triethylenglykol bis (2-ethylhexanoat)) – databáze Hummel.



**Obr. 40:** FTIR spektrum změkčovadla PVC (diisononylfthalát) – databáze Hummel.

Jak již bylo zmíněno výše, píky obou změkčovadel polymerů se nachází na vlnočtu  $1720\text{ cm}^{-1}$ . V téže oblasti vznikají specifické funkční skupiny degradace, a to C=O a C=C vazby. Píky se tedy navzájem překrývají, a proto nemůžeme zcela objektivně posoudit vliv degradace.

Na obrázku níže jsou znázorněna spektra vybraných vzorků. Nedegradované i tepelně degradované, jak recyklované tak nerecyklované, jsou téměř shodná. U vzorků degradovaných UVA a UVB vidíme poměrně velký nárůst píku v oblasti 2200–2400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Obr. 41:** FTIR spektra vybraných vzorků (80 % PVB/PVC) před degradací a po degradaci – sledovaná oblast 1815–1625  $\text{cm}^{-1}$ .

Z výsledků velikosti píku (viz tab. 4) vidíme, že tepelně degradované (TD) vzorky, ať už 5 nebo 60 minut vykazují mezi sebou malé rozdíly. Hodnoty ploch píku u R-PVB/PVC\_TD a N-PVB/PVC\_TD se taktéž nepatrně liší, avšak o něco větší plochu měla směs s recyklátem. Největší rozdíl můžeme pozorovat u vzorků degradovaných UVA. Můžeme konstatovat, že UVA ani UVB se nijak výrazně neliší ve vlivu na degradaci PVB/PVC směsí.

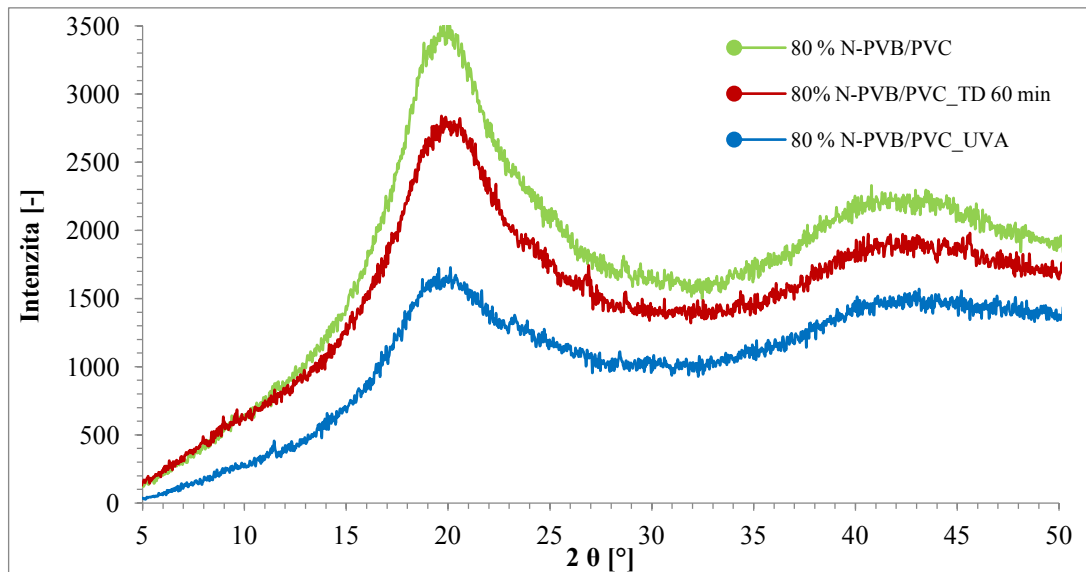
**Tab. 4:** Velikost plochy píku v oblasti 1815–1625  $\text{cm}^{-1}$  a velikost výšky píku na vlnočtu 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

Vzorek	Plocha [-]	Výška [-]
100 % PVC	5,565	0,141
100 % N-PVB	3,923	0,102
80 % N-PVB/PVC	3,859	0,098
80 % R-PVB/PVC	3,800	0,111
80 % N-PVB/PVC _TD 5 min	3,217	0,100
80 % R-PVB/PVC _TD 5 min	3,414	0,118
80 % N-PVB/PVC _TD 30 min	3,720	0,121
80 % R-PVB/PVC _TD 30 min	3,531	0,112
80 % N-PVB/PVC _TD 60 min	3,385	0,124
80 % R-PVB/PVC _TD 60 min	3,395	0,102
80 % N-PVB/PVC _UVA	4,220	0,134
80 % R-PVB/PVC _UVA	4,107	0,131
80 % N-PVB/PVC _UVB	3,566	0,121
80 % R-PVB/PVC _UVB	3,898	0,122

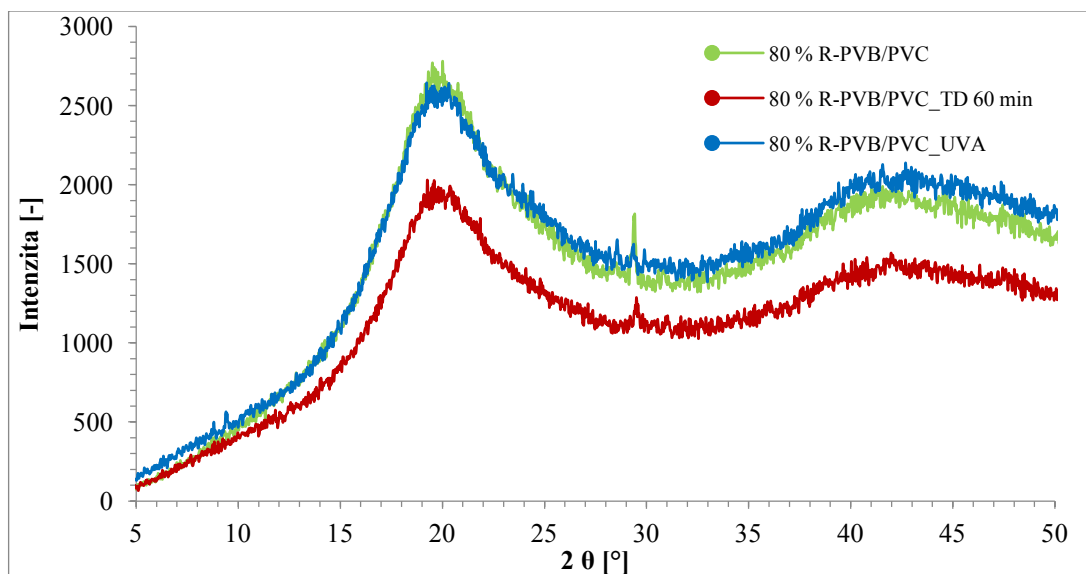
## 7.5 XRD analýza

Z dostupných zdrojů je patrné, že pokud i amorfni materiál má ve své struktuře uspořádanou fázi, bude ji charakterizovat vzniklý pik. Na obrázcích níže ze závislosti intenzity na  $2\theta$  můžeme vidět, že ve všech směsích se nachází nějaká uspořádaná struktura, která vnikla ve sledované oblasti  $10^\circ$  až  $35^\circ$ .

V porovnání je zde graf recyklované (Obr. 42) a nerecyklované (Obr. 43) směsi. V obou případech vidíme, že píky se od sebe v hodnotě  $2\theta$  neliší, ale pouze ve změně intenzity. Intenzita pro nedegradované vzorky je vyšší než pro degradované, ať tepelně nebo světelně. Jelikož degradací došlo k porušení určitého stupně uspořádané fáze (změna chemické struktury), tak intenzita u vzorků klesla. Můžeme z grafů také konstatovat, že UVA u nerecyklovaného materiálu mělo mnohem větší vliv než u recyklovaného, kde jsou křivky téměř shodné. U ostatních vzorků degradovaných tepelně (5 a 30 min) i světelně (UVB) je pokles intenzity obdobný.



**Obr. 42:** RTG nedegradované směsi 80 % N-PVB/PVC v porovnání s tepelně a světelně degradovanou.



**Obr. 43:** RTG nedegradované směsi 80 % R-PVB/PVC v porovnání s tepelně a světelně degradovanou.

Toto zjištění tedy odpovídá narušení uspořádanosti řetězců během degradace a vlivem kombinace dvou různých změkčovadel. Podobné faktory narušení uspořádanosti můžeme vidět i u ostatních vyhodnocovaných vlastností.



## ZÁVĚR

Jak již bylo popsáno, cílem diplomové práce byla příprava PVC/PVB směsí a studium jejich degradace. Směsi se od sebe lišily nejen poměrem zastoupení jednotlivých polymerních složek, ale také použitím nerecyklovaného a recyklovaného PVB.

Všechny vzorky směsí byly podrobeny tepelné a světelné degradaci, na nichž posléze byla naměřena tahová zkouška a tvrdost, za účelem změny mechanických vlastností. Pevnost v tahu u nedegradovaných vzorků byla vyšší pro směsi s R-PVB, ale prodloužení při přetržení bylo naměřeno větší pro N-PVB. Tepelně degradované vzorky, se zvyšující dobrou degradace a s vyšším obsahem PVB vykazovaly pevnost v tahu i prodloužení při přetržení nižší. U světelně degradovaných vzorků s obsahem nad 50 % PVB došlo k výraznému snížení pevnosti i prodloužení po expozici UVB než po UVA.

Hodnoty tvrdosti pro nedegradované vzorky směsí byly vyšší s N-PVB. Tvrdost pro tepelně degradované směsi s N i R-PVB se zvyšovala se zvyšující dobrou degradace. U světelně degradovaných vzorků, tvrdost výrazně vzrostla nad hodnoty nedegradovaných. Na základě vyhodnocených mechanických vlastností byla pro podrobnější hodnocení vybrána směs 80 % PVB a 20 % PVC (s N i R-PVB). Na těchto dvou tepelně (v čase 5, 30 a 60 minut) i světelně (UVA a UVB) degradovaných směsí byly provedeny zkoušky pomocí DSC, FTIR a XDR analýzy.

DSC metodou byla sledována změna teploty skelného přechodu. U tepelně degradovaných vzorků 80 % PVB/PVC se teplota se zvyšující dobrou degradace mírně zvyšovala. Tentýž vzorek po UVA degradaci měl teplotu skelného přechodu vyšší než po UVB.

Další metodou byla spektrální analýza FTIR, kde bylo zjištěno, že píky obou změkčovadel polymerů se nachází na stejném vlnočtu. Vzniklé specifické funkční skupiny degradace se taktéž nachází na stejné vlnové délce ( $1815\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ ), a tudíž se píky překrývají. Rozdíly ve velikosti plochy píku mezi tepelně degradovanými a nedegradovanými nebyl velmi patrný. Značné rozdíly byly až u světelně degradovaných – plocha píku po UVA degradaci byla výrazně větší.

Poslední metodou hodnocení byla XRD analýza, kterou bylo zjištěno, že ve směsi 80 % PVB/PVC je uspořádaná fáze. Z RTG záznamu vzorků bylo patrné, že degradací došlo k narušení uspořádanosti řetězců. Posun v hodnotě  $2\theta$  u degradace nenastal, pouze intenzita se snížila ve srovnání s nedegradovaným vzorkem.

Na závěr ze získaných výsledků lze konstatovat, že použitím PVB ve směsích s PVC jednoznačně dochází ke zlepšení mechanických vlastností. Taktéž tepelná i světelná stabilita PVC je se zvyšujícím obsahem PVB zlepšena. Co se týče vlastností nerecyklovaného a recyklovaným PVB, můžeme tvrdit, že směsi s recyklátem měly zachovány dostatečně dobré vlastnosti i po degradaci. Tato druhotná surovina by se tedy mohla stát využitelnou ve směsích, jako náhrada PVC, např. při výrobě podlahových krytin nebo střešních fóliových hydroizolačních systémů.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [2] KULSHRESHTHA, A. K. and C. VASILE. *Handbook of polymer blends and composites*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology, 2002. ISBN 9781601196668.
- [3] GILBERT, Marianne. *Brydson's plastics materials*. 8th ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-35824-8.
- [4] PVC. Vinyl Chloride Monomer (VCM) Production. *PVC* [online]. [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.pvc.org/en/p/vinyl-chloride-monomer-vc>.
- [5] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing, materials, and applications*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-39040-8.
- [6] WYPYCH, George. *PVC degradation and Stabilization*. 3rd ed. Toronto: ChemTec Pub, 2015. ISBN 978-1-895198-85-0.
- [7] SASTRI, V. R. *Plastics in medical devices: properties, requirements, and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2014. ISBN 978-1-4557-3201-2
- [8] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [9] WYPYCH, George. *PVC formulary*. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2014. ISBN 978-189-5198-843.
- [10] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-895198-92-8.
- [11] SELKE, Susan E. M. and John D. CULTER. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 2016. ISBN 978-1-56990-443-5.
- [12] CHEREMISINOFF, Nicholas P. *Advanced polymer processing operations*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, 1998. ISBN 978-0-8155-1426-8.
- [13] GAO, Fengge. *Advances in polymer nanocomposites: types and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-1-84569-940-6.

- [14] MURALISRINIVASAN, N., S. *Update on Troubleshooting the PVC Extrusion Process*. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2011. ISBN 978-184-7355-508.
- [15] ASSO-GASTINEL, Carlos Federico and José M. KENNY. *Modification of polymer properties*. Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-44353-1.
- [16] SCHILLER, Michael. *PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability*. Munich: Hanser Publishers, 2015. ISBN 978-1-56990-543-2.
- [17] MCKEEN, Laurence. *Flourinated coatings and finishes handbook: the definitive user's guide*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. ISBN 978-0-323-37126-1.
- [18] CROMPTON, T.R. *Additive migration from plastics into foods: a guide for analytical chemists*. Shawbury, England: Smithers Rapra Technology, 2007. ISBN 978-184-7350-558.
- [19] MURALISRINIVASAN, N., S. *Plastics Waste Management: Processing and Disposal*. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2016. ISBN 978-1-91024-296-4.
- [20] PVC. How is PVC used. *PVC* [online]. [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.pvc.org/en/p/how-is-pvc-used>.
- [21] European Plasticisers initiative. Applications. *Plasticisers Information Centre* [online]. Brussels: European Plasticisers, ©2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: [http://www.plasticisers.org/en\\_GB/applications](http://www.plasticisers.org/en_GB/applications).
- [22] European Plasticisers initiative. Cables and wires. *Plasticisers Information Centre* [online]. Brussels: European Plasticisers, ©2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: [http://www.plasticisers.org/en\\_GB/applications/wire-and-cable](http://www.plasticisers.org/en_GB/applications/wire-and-cable).
- [23] AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. Polyvinyl Chloride. *Chemical Safety Facts* [online]. Washington: American Chemistry Council, ©2014 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/polyvinyl-chloride-post>.
- [24] PVC MED. PVC medical device. *PVC Med* [online]. Brussels: PVC Med Alliance, ©2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://pvcmed.org/pvc-in-healthcare/pvc-medical-devices/>.
- [25] VESELÝ, Karel. *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno: ČSPCH, 1992. ISBN 80-020-0951-7.

- [26] ENDRES, Hans, Josef and Andrea SIEBERT-RATHS. *Engineering biopolymers: markets, manufacturing, properties, and applications*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2011. ISBN 978-1-56990-461-9.
- [27] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 978-0-7506-4132-6.
- [28] SÔNEGO, Marília, Lidiane Cristina COSTA and José Donato AMBRÓSIO. Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam. *Polímeros* [online]. Associação Brasileira De Polímeros, 2015, **25**(2), 175–180 [cit. 2017-04-27]. DOI: 10.1590/0104-1428.1944. ISSN 01041428.
- [29] TUPY, Michael, Pavel MOKREJS, Dagmar MERINSKA, Petr SVOBODA and Josef ZVONICEK. Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Wiley-blackwell, 2014, **131**(4) [cit. 2017-04-27]. DOI: 10.1002/app.39879. ISSN 00218995.
- [30] VALERA, Ticiane Sanches and Nicole Raymonde DEMARQUETTE. Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. *European Polymer Journal* [online]. University of São Paulo, 2008, **44**(3), 755-768 [cit. 2017-05-2]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.12.012. ISSN 00143057.
- [31] SCHMIEMANN, Achim. Recycling of Polyvinyl Butyral (PVB) from Laminated Safety Glass. *ANTEC 2012 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*. Orlando: Society of Plastics Engineers, 2012, April 2–4, 1963–1967. ISBN 978-1-62276-083-1.
- [32] TUPÝ, M., J. ZVONÍČEK a D. MĚŘÍNSKÁ. Problematika recyklace PVB fólie určené pro bezpečnostní skla. *Plasty a kaučuk*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008, **45**(7–8), 208–211. ISSN 0322-7340.
- [33] SWAIN, Basudev, Jae RYANG PARK, Dong YOON SHIN, Kyung-Soo PARK, Myung HWAN HONG a Chan GI LEE. Recycling of waste automotive laminated glass and valorization of polyvinyl butyral through mechanochemical separation. *Environmental Research* [online]. Academic Press Inc Elsevier Science, 2015, **142**, 615–623 [cit. 2017-04-27]. DOI: 10.1016/j.envres.2015.08.017. ISSN 00139351.

- [34] BOYD, R. S. and D. M. Sullivan. Recycling PVB Automotive Windshield Inter-layer. *ANTEC 2000 Plastics: The Magical Solution*. Orlando: Society of Plastics Engineers, 2000, May 7-11, 717–720. ISBN 978-1-56676-957-0.
- [35] DHALIWAL, A.K and J.N. HAY. Characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. *Thermochimica Acta* [online]. Elsevier B.V, 2002, **391**(1), 245–255 [cit. 2017-04-27]. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00187-9. ISSN 00406031.
- [36] KUTZ, Myer. *Handbook of environmental degradation of materials*. 2nd ed. Oxford: William Andrew /Elsevier, 2012. ISBN 978-1-4377-3455-3.
- [37] HALLEY, Peter J. and Graeme A. GEORGE. *Chemorheology of polymers: from fundamental principles to reactive processing*. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-521-80719-7.
- [38] WYPYCH, George. *Handbook of plasticizers*. 3rd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2017. ISBN 978-1-895198-97-3.
- [39] OSSWALD, Tim A. and Georg MENGES. *Material science of polymers for Engineers*. 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 2012. ISBN 978-1-56990-514-2.
- [40] MARK, J. E., B. ERMAN and C. M. ROLAND, ed. *The science and technology of rubber*. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-394584-6.
- [41] CHANDRASEKARAN, V. C. *Tank linings for chemical process industries*. Shrewsbury, UK: iSmithers, 2009. ISBN 9781847351050.
- [42] PEACOCK, Andrew J. and Allison R. CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2006. ISBN 978-1-56990-397-1.
- [43] YANG, Yi, Xi CHEN, Ningyun LU and Furong GAO. *Injection molding process control, monitoring, and optimization*. Munich: Hanser Publishers, 2016. ISBN 978-1-56990-592-0.
- [44] BIRON, Michel. *Thermoplastics and thermoplastic composites*. 2nd ed. Waltham, MA: William Andrew, 2013. ISBN 978-1-4557-7898-0.
- [45] QIN, Yi. *Micro-Manufacturing Engineering and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-81-551545-6.

- [46] PETHRICK, R. A. *Polymer science and technology for scientists and engineers*. Dunbeath, Scotland: Whittles Pub., 2010. ISBN 978-1-68015-397-2.
- [47] CRAWFORD, R. J. *Engineering plastics*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 978-0-7506-3764-0.
- [48] THOMAS, Sabu, RAJISHA K. R., Hanna J. MARIA, Chin Han CHAN, Laly A. POTHAN and Jithin JOY. *Natural rubber materials*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 978-1-84973-610-7.
- [49] HAN, Chang Dae. *Rheology and processing of polymeric materials: Volume 2 Polymer Processing*. New York: Oxford University Press, 2007. ISBN 01-951-8783-0.
- [50] PAVLÍNEK, V. Kontrolní a zkušební metody. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín: UTB, Fakulta technologická, 2011 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=kzm>.
- [51] POCIUS, Alphonsus V. *Adhesion and adhesives technology: an introduction*. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publications, 2012. ISBN 978-1-56990-511-1.
- [52] KONRAD, Herrmann. *Hardness Testing: Principles and Applications*. Ohio: ASM International, 2011. ISBN 978-1-61503-832-9.
- [53] GRELLMANN, Wolfgang and Sabine SEIDLER. *Polymer testing*. 2nd ed. Munich: Hanser Publishers, 2013. ISBN 978-1-56990-548-7.
- [54] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). In: *ChemPoint* [online]. Brno: VUT, Fakulta chemická, 2011 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik->
- [55] VENUGOPALAN, S. and R. SIVABALAN. *Demystifying explosives: concepts in high energy materials*. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-12-801576-6.
- [56] SCHICK, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. Springer Heidelberg, 2009, **395**(6), 1589-1611 [cit. 2017-04-28]. DOI: 10.1007/s00216-009-3169-y. ISSN 16182642.
- [57] HU, Jinlian. *Shape memory polymers and textiles*. Cambridge: Woodhead in association with The Textile Institute, 2007. ISBN 978-184-5690-472.

- [58] KANIA, Patrik. Infračervená spektroskopie. In: *VŠCHT* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>.
- [59] BERGSTROM, Jorgen. *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-31150-2.
- [60] MÁSilKO, Jiří, Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *Chem-Point* [online]. Brno: VUT, Fakulta chemická, 2011 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- [61] ULLMANN, Vojtěch. Aplikace ionizujícího záření. *AstroNuklFyzika* [online]. 2017 [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm>.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ČSN	Česká státní norma
DCE	dichlorethan
DEHP	vis (2-ethylhexyl)ftalát
DINP	diisononylftalát
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
EN ISO	Evropská norma
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC	gelová permeační chromatografie
HALS	stéricky stíněné aminy
IR	infračervená spektroskopie
Mw	hmotnostně střední molární hmotnost
N	nerecyklované
PE	polyetylen
phr	díly na sto dílů polymeru
PP	polypropylen
ppm	částice na milion (en: parts per milion)
PVA	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát
PVB	polyvinylbutyral
PVC	polyvinylchlorid
PVC/PVB	směs polyvinylchloridu a polyvinylbutyralu
PVC-P	měkčený polyvinylchlorid
PVC-U	tvrdý polyvinylchlorid
R	recyklované

---

TD	tepelná degradace
Tg	teplota skelného přechodu
TGA	termogravimetrická analýza
Tm	teplota tání
TMA	termomechanická analýza
UV	ultrafialové záření
UVA	ultrafialové záření o vlnové délce 400–320 nm
UVB	ultrafialové záření o vlnové délce 320–280 nm
UV-VIS	ultrafialovo-viditelná spektroskopie
VC	vinylchlorid
XRD	rentgenová difrakční analýza

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1:</b> <i>Strukturní vzorec PVC</i> [3].....	12
<b>Obr. 2:</b> <i>Molekulární struktura PVC-P</i> [15]. .....	18
<b>Obr. 3:</b> <i>Výrobky z PVC</i> [23, 24]. .....	21
<b>Obr. 4:</b> <i>Výroba PVA</i> [27]. .....	22
<b>Obr. 5:</b> <i>Schéma výroby PVB</i> [27]. .....	22
<b>Obr. 6:</b> <i>Strukturní schéma výsledného PVB</i> [26].....	23
<b>Obr. 7:</b> <i>PVB vločky po recyklaci bezpečnostního skla</i> [31].....	26
<b>Obr. 8:</b> <i>Štěpení C-Cl vazby v hlavním řetězci PVC absorpcí záření</i> [37]. .....	28
<b>Obr. 9:</b> <i>Štěpení C-H vazby v hlavním řetězci PVC absorpcí záření</i> [37]. .....	28
<b>Obr. 10:</b> <i>Tvorba dvojné vazby reakcí atomu chloru s polymerním radikálem</i> .....	29
<b>Obr. 11:</b> <i>Typické upořádání čtyřválců kalandru</i> [39]. .....	30
<b>Obr. 12:</b> <i>Válcovací linka pro výrobu PVC fólií</i> [39]. .....	31
<b>Obr. 13:</b> <i>Princip válcování</i> [42]. .....	32
<b>Obr. 14:</b> <i>Zjednodušené schéma vstřikovacího stroje</i> [43]. .....	33
<b>Obr. 15:</b> <i>Měření tvrdosti Shore A a Shore D</i> [52]. .....	37
<b>Obr. 16:</b> <i>Schéma principu metody DSC</i> [56]. .....	38
<b>Obr. 17:</b> <i>Základní komponenty FTIR spektrometru</i> [57]. .....	39
<b>Obr. 18:</b> <i>Princip difraktometru</i> [61]. .....	40
<b>Obr. 19:</b> <i>Dvoušnekový vytlačovací stroj</i> . .....	44
<b>Obr. 20:</b> <i>Mechanický lis (vlevo) a hydraulický lis (vpravo)</i> . .....	44
<b>Obr. 21:</b> <i>Trhací stroj Galdabini</i> . .....	46
<b>Obr. 22:</b> <i>Tvrdoměr typu Shore D</i> . .....	47
<b>Obr. 23:</b> <i>FTIR spektrometr AVATAR 320</i> . .....	48
<b>Obr. 24:</b> <i>Tepelná degradace nerecyklovaných vzorků v závislosti na čase</i> . .....	49
<b>Obr. 25:</b> <i>Tepelná degradace recyklovaných vzorků v závislosti na čase</i> . .....	50
<b>Obr. 26:</b> <i>Napětí při přetržení pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky</i> . .....	51
<b>Obr. 27:</b> <i>Napětí při přetržení pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky</i> . .....	52
<b>Obr. 28:</b> <i>Napětí při přetržení pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky</i> . .....	52
<b>Obr. 29:</b> <i>Prodloužení při přetržení pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky</i> . .....	53

<b>Obr. 30:</b> <i>Prodloužení při přetržení pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.</i> .....	53
<b>Obr. 31:</b> <i>Prodloužení při přetržení pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.</i> .....	54
<b>Obr. 32:</b> <i>Tvrдость Shore D pro nedegradované směsi a jejich polymerní složky.</i> .....	55
<b>Obr. 33:</b> <i>Tvrдость Shore D pro tepelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.</i> .....	55
<b>Obr. 34:</b> <i>Tvrдость Shore D pro tepelně degradované směsi R-PVB/PVC.</i> .....	56
<b>Obr. 35:</b> <i>Tvrдость Shore D pro světelně degradované směsi N-PVB/PVC a jejich polymerní složky.</i> .....	57
<b>Obr. 36:</b> <i>Tvrдость Shore D pro světelně degradované směsi R-PVB/PVC.</i> .....	57
<b>Obr. 37:</b> <i>DSC křivky PVC a PVB – T<sub>g</sub>.</i> .....	58
<b>Obr. 38:</b> <i>DSC křivky tepelné (a) a světelné (b) degradace směsi 80 % PVB/PVC.</i> .....	59
<b>Obr. 39:</b> <i>FTIR spektrum změkčovadla PVB (triethylenglykol bis (2-ethylhexanoat)) – databáze Hummel.</i> .....	61
<b>Obr. 40:</b> <i>FTIR spektrum změkčovadla PVC (diisononylfalát) – databáze Hummel.</i> .....	61
<b>Obr. 41:</b> <i>FTIR spektra vybraných vzorků (80 % PVB/PVC) před degradací a po degradaci – sledovaná oblast 1815–1625 cm<sup>-1</sup>.</i> .....	62
<b>Obr. 42:</b> <i>RTG nedegradované směsi 80 % N-PVB/PVC v porovnání s tepelně a světelně degradovanou.</i> .....	64
<b>Obr. 43:</b> <i>RTG nedegradované směsi 80 % R-PVB/PVC v porovnání s tepelně a světelně degradovanou.</i> .....	64

**SEZNAM TABULEK**

<b>Tab. 1:</b> <i>Typické vlastnosti pro PVC-U (tvrdé PVC) a PVC-P (měkčené PVC) [10].</i> .....	16
<b>Tab. 2:</b> <i>Typické vlastnosti PVB [10, 28].</i> .....	23
<b>Tab. 3:</b> <i>Stanovené <math>T_g</math> PVB z měření DSC.</i> .....	60
<b>Tab. 4:</b> <i>Velikost plochy píku v oblasti <math>1815\text{--}1625\text{ cm}^{-1}</math> a velikost výšky píku na vlnočtu <math>1720\text{ cm}^{-1}</math>.</i> .....	63

## SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I: Tahová zkouška – napětí při přetržení.

PŘÍLOHA II: Tahová zkouška – prodloužení při přetržení.

**PŘÍLOHA I: TAHOVÁ ZKOUŠKA – NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ**

Vzorek	Napětí při přetržení [MPa]					
	Nedegr.	TD 5 min	TD 30 min	TD 60 min	UVA	UVB
100 % PVC	11,8	7,52	9,08	10,11	9,59	11,15
10 % N-PVB/PVC	6,52	5,03	5,99	6,63	5,42	6,52
20 % N-PVB/PVC	6,75	4,89	6,59	7,63	7,80	8,27
30 % N-PVB/PVC	7,36	5,89	7,13	7,69	9,11	9,27
40 % N-PVB/PVC	10,87	6,82	7,61	8,11	10,63	11,89
50 % N-PVB/PVC	11,85	7,88	9,34	9,64	10,24	12,55
60 % N-PVB/PVC	15,62	9,89	10,61	11,85	13,64	15,05
70 % N-PVB/PVC	23,51	16,61	16,37	15,39	20,47	18,38
80 % N-PVB/PVC	24,34	19,76	19,62	19,38	22,37	19,51
90 % N-PVB/PVC	24,03	18,68	18,65	18,39	20,71	18,63
100 % N-PVB	23,74	19,32	18,77	18,69	20,35	18,88
10 % R-PVB/PVC	6,99	4,41	5,76	6,78	6,07	8,26
20 % R-PVB/PVC	7,31	4,74	6,99	7,56	6,05	8,41
30 % R-PVB/PVC	7,66	5,68	7,14	7,83	7,39	9,08
40 % R-PVB/PVC	10,99	7,31	7,44	8,25	6,33	8,92
50 % R-PVB/PVC	12,30	8,58	8,67	11,02	8,79	10,36
60 % R-PVB/PVC	17,52	11,18	12,14	12,42	12,95	14,33
70 % R-PVB/PVC	24,01	15,69	16,02	15,64	14,05	16,51
80 % R-PVB/PVC	24,48	19,01	18,25	18,05	22,2	19,83
90 % R-PVB/PVC	24,29	18,29	17,02	16,63	21,41	19,01
100 % R-PVB	23,91	18,11	17,25	17,07	21,19	19,24

## PŘÍLOHA II: TAHOVÁ ZKOUŠKA – PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ

Vzorek	Prodoužení při přetržení [%]					
	Nedegr.	TD 5 min	TD 30 min	TD 60 min	UVA	UVB
100 % PVC	258,06	168,10	200,80	213,90	170,01	162,30
10 % N-PVB/PVC	115,02	104,58	113,82	115,25	64,25	58,62
20 % N-PVB/PVC	117,53	110,65	114,38	114,41	113,85	125,80
30 % N-PVB/PVC	137,99	119,39	124,82	128,04	115,97	130,08
40 % N-PVB/PVC	223,95	131,05	150,01	148,23	186,91	213,15
50 % N-PVB/PVC	235,01	180,48	184,38	174,43	194,73	215,34
60 % N-PVB/PVC	380,21	297,52	243,41	228,38	269,74	304,98
70 % N-PVB/PVC	424,70	356,75	315,55	287,68	362,13	354,49
80 % N-PVB/PVC	451,88	388,78	363,49	359,42	417,96	380,45
90 % N-PVB/PVC	425,10	375,20	340,15	322,00	408,37	353,15
100 % N-PVB	460,30	368,90	351,00	326,63	379,08	360,50
10 % R-PVB/PVC	101,82	106,82	188,34	167,82	78,45	117,01
20 % R-PVB/PVC	114,49	92,69	126,98	167,94	109,74	128,10
30 % R-PVB/PVC	129,71	142,94	159,62	132,57	146,67	177,89
40 % R-PVB/PVC	215,98	177,40	176,18	136,20	152,50	203,60
50 % R-PVB/PVC	229,18	184,42	225,79	175,42	211,34	224,77
60 % R-PVB/PVC	335,28	291,57	272,53	234,43	234,34	283,61
70 % R-PVB/PVC	390,72	327,30	308,54	255,96	272,09	334,43
80 % R-PVB/PVC	420,28	401,17	386,44	238,03	402,38	352,99
90 % R-PVB/PVC	385,20	358,30	334,55	255,14	393,96	387,09
100 % R-PVB	423,00	379,46	336,26	271,46	412,95	395,44