

Degradace termoplastického polyvinylalkoholu při zpracovatelských teplotách

Bc. Jan Krba

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan KRBA**
Osobní číslo: **T09822**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Degradace termoplastického PVA materiálu při
zpracovatelských teplotách**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše - vlastnosti PVA, jeho termická degradace a sífování, současný stav poznání.
2. Volba a příprava materiálů, jejich charakterizace a série izotermických pokusů.
3. Charakterizace závislosti vlastností materiálů na době výdrže při dané teplotě (době degradace) pomocí dostupných metod.
4. Shrnutí experimentu a formulace závěru.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. HAMID, S.H. Handbook of polymer degradation. 2nd ed., rev. and expanded / edited by S. Halim Hamid. New York: Marcel Dekker, 2000. xiii, 773 p. ISBN 0824703243.
2. BARRERA J, RODRÍGUEZ J, PERILLA J, ALGECIRA N. A study of poly(vinyl alcohol) thermal degradation by thermogravimetry and differential thermogravimetry. Ing Investig 2007;27(2):100-105
3. HOLLAND B, HAY J. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). Polymer 2001;42(16): 6775-6783

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. et Ph.D. za ochotnou pomoc a čas, který mi věnoval. Dále bych mu chtěl poděkovat za jeho trpělivost a za cenné rady, o které mě obohatil.

Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Bažantovi za ochotu a pomoc přiměřením a vyhodnocováním dat.

Děkuji celému kolektivu Centra polymerních systémů za vytvoření velmi dobrých podmínek při práci. Rád bych také upřímně poděkoval rodičům, přátelům a kolegům za podporu a povzbuzení při studiu.

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

Příjmení a jméno: Obor:

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 obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu 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

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá izotremální degradací termoplastického polyvinylalkoholu v rozsahu zpracovatelských teplot. V tomto případě, byl k provedení studie vybrán materiál Mowiflex TC 232. Tento materiál byl vystaven zvýšeným teplotám ve vyhřívaném lisu po různou dobu. Způsobené změny jeho vlastností a struktury byly vyhodnoceny s pomocí následujících metod: testy bobtnání/rozpuštění, měření indexu žloutnutí, DSC a FTIR – ATR. Teplotní interval od 190 do 195 °C byl vyhodnocen jako kritická oblast přechodu mezi dvěma způsoby chování materiálu za tepelné zátěže. Materiál je dobře zpracovatelný při nižších teplotách, tj. 180 – 190 °C, v souladu s doporučením výrobce. Za určitých okolností by mohlo být zajímavé zpracovávat materiál při vyšších teplotách, zejména pro míchání s ostatními polymery. V tom případě se materiál chová konzistentně v rozsahu teplot 200 – 220 °C, ačkoliv je to vyváženo lehkou ztrátou jeho kvalit. Dále, pro veškeré zpracovatelské teploty by neměl být překračován čas setrvání 20 minut.

Klíčová slova: Termoplast, polyvinylalkohol, degradace, DSC, UV-VIS

ABSTRACT

The thesis deals with isothermal degradation of thermoplastic polyvinylalcohol within the range of processing temperature window. In this case, Mowiflex TC 232 was chosen as a representative material for the study. The material was exposed to elevated temperatures in a hot-press for various time periods. Induced changes in its properties and structure were evaluated by the means of swelling/dissolution tests, yellowness index estimation, DSC and FTIR-ATR. An interval from 190 to 195 °C was revealed as the critical region of transition between two distinct patterns of materials behaviour under thermal load. The material is well process-able at lower temperatures, i.e. 180 – 190°C according to the advices of the producer; however, it may be of some interest to use higher temperatures, especially for mixing with other polymers. In that case the material shows consistency in its behaviour in the range of temperature 200 -220 °C although it is counterbalanced by a slight deterioration of its properties. Moreover, the processing time of about 20 minutes shouldn't be exceeded during processing at any temperature.

Keywords: Thermoplastic, polyvinylalcohol, degradation, DSC, UV - VIS

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PLASTY	12
1.1 CHARAKTERISTIKA.....	12
1.2 DĚLENÍ PLASTŮ PODLE CHOVÁNÍ ZA ZVÝŠENÉ TEPLoty.....	13
2 POLYVINYLALKOHOL	14
2.1 CHARAKTERISTIKA.....	14
2.2 VÝROBA	17
2.3 VLASTNOSTI.....	18
2.4 APLIKACE A VYUŽITÍ.....	22
3 PVA SMĚSI	24
3.1 CHARAKTERISTIKA.....	24
3.2 VLASTNOSTI.....	24
3.3 DRUHY SMĚSÍ.....	25
3.4 VÝROBA	27
3.5 VYUŽITÍ	27
4 TERMOPLASTICKÝ PVA	28
4.1 CHARAKTERISTIKA.....	28
4.2 VÝROBA MOWIFLEXU TC 232	28
4.3 MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ.....	29
4.4 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ.....	30
5 DEGRADACE PVA	31
5.1 DEGRADAČNÍ PROCESY V POLYMERECH	31
5.2 DEGRADACE PVA	34
5.3 METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	36
5.4 METODA ZESLABENÉ TOTÁLNÍ REFLEXE – ATR (ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE).....	38
5.5 UV VIS	39
6 CÍLE PRÁCE	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	41
7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ	42
7.1 MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	42
7.2 PŘÍSTROJE	42
7.3 VYBAVENÍ.....	43
7.4 POUŽITÝ SOFTWARE	43
8 VÝROBA VZORKŮ	44
8.1 POUŽITÝ MATERIÁL.....	44
8.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	44
9 EXPERIMENT	46

9.1	POUŽITÉ METODY	46
9.2	FT – IR ATR (ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE)	53
10	VÝSLEDKY A DISKUZE	54
10.1	INDEX ŽLUTNUTÍ	54
10.2	ROZPOUŠTĚNÍ A BOBTNÁNÍ	56
10.3	DSC	60
10.4	FT – IR ATR	67
	ZÁVĚR	69
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, ZNAČEK, VELIČIN A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	76
	SEZNAM GRAFŮ	77
	PŘÍLOHA 1.....	79

ÚVOD

Plasty patří k nejpoužívanějším materiálům na světě díky možnosti dosažení potřebných vlastností za rozumnou cenu. S největší pravděpodobností jsou plasty materiálem budoucnosti, neboť možnosti jejich využití se neustále rozšiřují.

Polyvinylalkohol je synteticky připravený polymer, který bývá často středem zájmu studií možností nových aplikací díky svým speciálním vlastnostem: vynikající rozpustnosti ve vodě, možnosti biodegradace, výborné chemické odolnosti a fyzikálním vlastnostem, díky kterým již našel hojně uplatnění ve výrobě od obalových materiálů, přes kosmetické přípravky, až k využití v biomedicíně (výroba léků).

Bohužel možnosti technologického zpracování nemodifikovaného PVA jsou velmi omezené, termoplastický PVA by byl mnohem univerzálnější (lepší). Mezi dostupnými PVA formulacemi je v rámci této práce využíván materiál Mowiflex TC 232, vyrobený firmou KuraraySpecialitiesEurope. Mowiflex je směsí polyvinylalkoholu, glycerolu a ostatních aditiv, a jeho přesné složení je uchováváno jako výrobní tajemství. Z důvodu jakékoliv aplikace Mowiflexu jako termoplastu, je žádoucí prozkoumat jeho chování ve vztahu k možné degradaci za zpracovatelských teplot a časů. Očekávaný přínos takového bádání je nasnadě.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLASTY

1.1 Charakteristika

Plasty jsou látky složené ze směsi plniva spojeného většinou syntetickou vysokomolekulární pryskyřicí – *polymerem* (vytvořeným řetězcem molekul organických sloučenin – *monomerů*), schopné za určitých podmínek získat deformací nový tvar. Typickým znakem plastů je velikost molekul. Bez výjimky jsou tvořeny makromolekulami, jejichž relativní molekulová hmotnost je 10^3 až 10^7 g.mol⁻¹. Kromě látek polymerní povahy obsahují plasty ještě přísady (aditiva), jejichž účelem je specifická úprava vlastností. V současné době existuje na trhu několik tisíc různých druhů plastů. V technické praxi však výrazné uplatnění má jen několik desítek druhů plastů. Z celkového objemu světové produkce plastů představuje skoro 80 % jen šest druhů plastů tzv komoditní plasty, a z toho 70 % výroby jen tři druhy, a to polyolefiny, styrenové hmoty a polyvinylchlorid. Základní rozdělení plastů je zobrazeno v tabulce číslo 1.[1], [2], [3]

Tabulka 1 - Rozdělení plastů[36]

Skupina	Změna vlastností	Příklad plastů	Využití
Termoplasty (tepelně tvárné)	Působením tepla měknou a působením chladu opět tuhnou, mění se vratně	Polystyrén PVC Organické sklo	Spotřební průmysl
Reaktoplasty (tepelně tvrditelné)	Působením tepla dochází k chemické reakci a plasty se vytvrzují, mění se nevratně do netavitelného a nerozpustného stavu	Kartit Umakart Epoxydy Sklené lamináty Polyestery	Strojírenství Doprava Chemický průmysl

1.2 Dělení plastů podle chování za zvýšené teploty

Termoplasty

Termoplasty jsou polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních neneutronovských kapalin, kdy je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické plasty), resp. teplotu viskózního toku T_f (amorfní plasty). A pokud při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. Jedná se pouze o fyzikální proces. Do skupiny termoplastů patří PE, PP, PS, PVC, PA, atd.[3]

Reaktoplasty

Reaktoplasty(dříve termosety) jsou sesíťované polymery, které vytvářejí prostorovou trojrozměrnou síť. Změna z plastického do tuhého stavu je nevratná – chemickou reakcí účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel se vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Reaktoplast je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný. Jako např. epoxidové pryskyřice, fenolické pryskyřice, styrenový kaučuk.[4]

Elastomery, kaučuky a pryže

Jsou zvláštní skupinou plastů. Jsou to vysokomolekulární plasty, zachovávající elastické vlastnosti v širokém rozmezí teplot. Vznikají chemickými reakcemi přísad a nízkomolekulárních polymerů, tzv. *vulkanizací* (obdoba vytvrzování).[1]

2 POLYVINYLALKOHOL

2.1 Charakteristika

V roce 1924 Hermann a Haehnel poprvé připravili hydrolyzou polyvinylacetátu v etanolu s hydroxidem draselným polyvinylalkohol. Polyvinylalkohol je komerčně vyráběný z polyvinylacetátu, obvykle nepřetržitým procesem. Skupiny acetátu hydrolyzují záměnou esterů s metanolem v přítomnosti bezvodých metylu sodný či vodných hydroxidů sodných.[5]

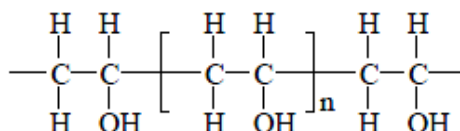
Polyvinylalkohol je bílá práškovitá hmota krystalického charakteru. Největší vliv na jeho fyzikální vlastnosti má polymerační stupeň a stupeň hydrolyzy. Na trhu jsou dva hlavní typy produktů: se stupněm hydrolyzy asi 98 mol. % a se stupněm hydrolyzy 87 až 89 mol. %. Obě skupiny zahrnují produkty s polymeračním stupněm 500 - 2500. Úplně hydrolyzovaný PVA má bod tání 228°C a T_g 85°C. Jeho rozpustnost závisí na polymeračním stupni – čím vyšší je polymerační stupeň, tím hůře se PVA rozpouští. PVA se stupněm hydrolyzy pod 88% je ve vodě lépe rozpustný za nižších teplot než při zvýšené teplotě. Tabulka číslo 2 popisuje charakteristické vlastnosti PVA.[6]

Tabulka 2 - charakteristika PVA[bezpečnostní list]

Forma	pevný
Barva	bezbarvý
Zápach	bez zápachu
pH	4,5 - 7,0 při 40 g/l 23°C
Bod tání	> 200°C
Teplota vznícení	>230°C
Hustota	cca. 1,3 g/cm ³ při 20°C
Sypná měrná hmotnost	400 - 600 kg/m ³
Rozpustnost ve vodě	při 20°C nerozpustná látka

Polymerní řetězec PVA

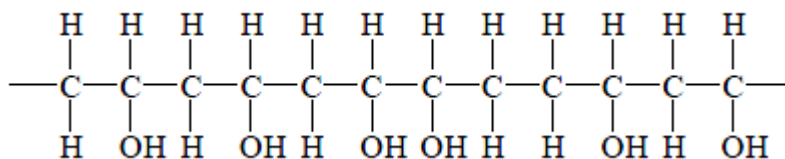
Struktura ideální polymerního řetězce PVA je zobrazena na obrázku číslo 1. Je tvořena lineárním řetězcem uhlíkových atomů, které jsou vázány jednoduchými vazbami, a na každém druhém uhlíku je navázaná hydroxylová skupina.



Obrázek 1 - Ideální řetězec PVA[7]

Výrobním procesem je získán polyvinylalkohol, jehož řetězec se může v mnoha parametrech lišit:

1. **Přítomnost acetátových skupin** - rozdělení na plně hydrolyzovaný (obsah 1 – 2 mol. %) zbytkových acetátových skupin) částečně hydrolyzovaný.
2. **Přítomnost 1,2 - glykolových struktur**– řetězec o ideálním složení, obsahuje pouze molekuly v poloze „hlava – pata“ (1,3 – glykolová struktura). Občas během polymerace dojde k seřazení molekul do prostorové polohy „hlava – hlava“ (1,2 - glykolových struktur 1–2 mol. %). [7]

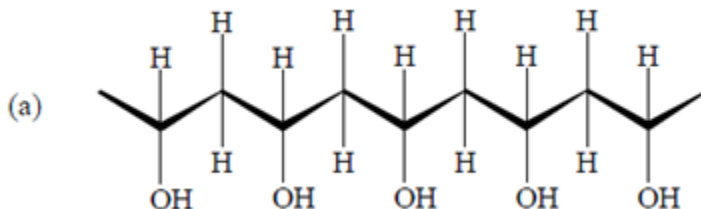


Obrázek 2 - Řetězec s 1,2 a 1,3 – glykolovými strukturami[7]

3. **Stupeň polymerizace**– stupeň polymerizace vyjadřuje, kolik základních jednotek obsahuje jedna molekula PVA.

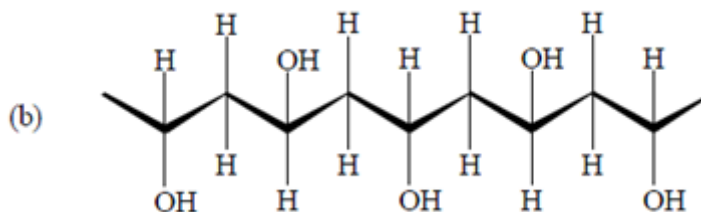
4. **Prostorová struktura (takticitá)**– PVA řetězec se vyskytuje ve třech různých prostorových strukturách.(v závislosti na umístění hydroxylových skupin):

a) Isotaktická – skupiny jsou uspořádány pouze na jedné straně řetězce.



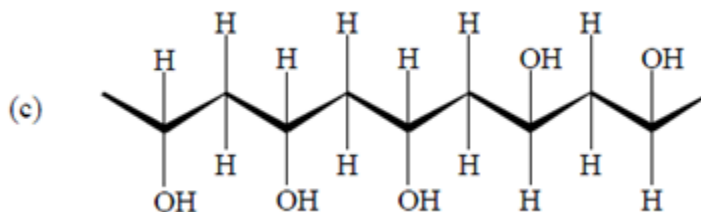
Obrázek 3- Isotaktická prostorová struktura molekuly PVA[7]

b) Syndiotaktická – skupiny se střídají pravidelně na jedné a na druhé straně řetězce.



Obrázek 4- Syndiotaktická prostorová struktura molekuly PVA[7]

c) Ataktická – skupiny jsou uspořádány nepravidelně podél řetězce.[7]



Obrázek 5- Izotaktická prostorová struktura molekuly PVA[7]

Možné nečistoty (včetně degradačních produktů)

Nečistoty vyplývající z výrobního procesu zahrnují octan sodný, methylalkohol a methylacetát. Koncentrace octanu sodného, reakčního vedlejšího produktu, jsou sledovány pomocí zbytků na zkoušce vzplanutí. Zbytkový methylalkohol a methylacetát jsou sledovány během výrobního procesu. Nejsou k dispozici žádné detailní informace o přítomnosti nezreagovaného monomeru v polymeru. [5]

2.2 Výroba

Polyvinylalkohol je polymer, který se nezískává z monomeru, neboť vinylalkohol jako monomer neexistuje. Produktem všech reakcí, které by jej mohly zdánlivě poskytnout, je acetaldehyd, neboť alkohol, jehož hydroxylová skupina by byla vázána na stejný uhlíkový atom, ze kterého vychází dvojné vazby, se přesmykem ještě ve stavu svého zrodu mění na odpovídající aldehyd.



Rovnice 1- Přesmyku polyvinylalkoholu na acetaldehyd[8]

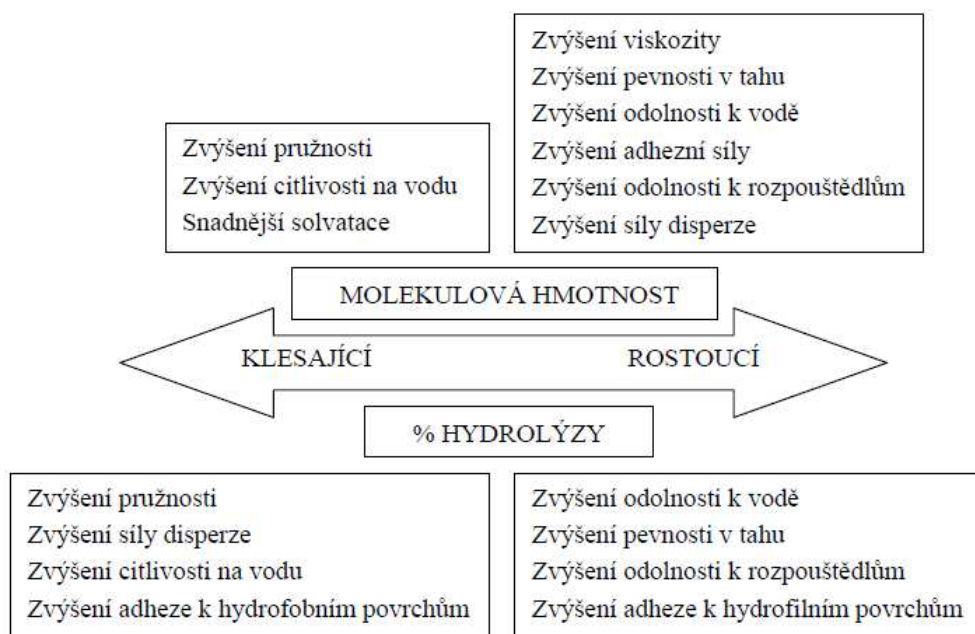
Proto se polyvinylalkohol vyrábí hydrolýzou polyvinylacetátu. Z tohoto důvodu obsahuje polyvinylalkohol vždy jisté množství polyvinylacetátových skupin, které tento polymer modifikují a jsou příčinou jeho dosti proměnných vlastností. [8]

Polyvinylalkohol se vyrábí diskontinuálně i kontinuálně. Při alkalické reesterifikaci se PVAc rozpouští v metanolu na 25%ní až 30%ní roztok. S méně než 1% CH_3ONa probíhá reakce i za normální teploty. S pokračující reesterifikací a za intenzivního míchání či hnětení vzniká nejprve silně zbotnalý gel, který ke konci reesterifikace vypadává z roztoku jako prášková suspenze v metanolu a methylacetátu. Produkt se promývá metanolem a suší se (nejlépe v bezkyslíkatém prostředí). Mnohé anorganické soli, zvláště sírany a fosfáty, srážejí PVA z vodných roztoků. Kyselina boritá a borax působí jako zahušťovadlo. Alkoholy PVA bobtnají, glycerol a triethylenglykol jej rozpouštějí, zvláště zatepla. V nepolárních rozpouštědlech a v olejích není PVA rozpustný ani při zvýšené teplotě. Viskozitu vodných roztoků PVA lze zvýšit přidáním nepatrného množství metanolu, etanolu nebo solí.[6]

2.3 Vlastnosti

Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastností PVA jako pevnost, rozpustnost ve vodě, propustnost plynů a tepelné vlastnosti se liší podle stupně krystalinity, což je silně závislé na stupni hydrolyzy a průměrné molekulové hmotnosti polymeru. Výsledné vlastnosti jsou také ovlivněny polymerizačními podmínkami výchozího polyvinylacetátu, podmínkami hydrolyzy, sušením a mletím. Vliv hydrolyzy a molekulové hmotnosti je uveden na obrázku. Změny vlastností s molekulovou hmotností jsou pro konstantní stupeň hydrolyzy (mol %), a vliv hydrolyzy je při konstantní molekulové hmotnosti (obrázek číslo 6).[9], [20]



Obrázek 6 – Schéma charakteristických vlastností PVAL na molekulové hmotnosti a mol. % hydrolyzy [9]

Skutečné množství krystalického podílu dále závisí na množství změkčovadla, množství vody začleněné do směsi PVA, výrobní proces (kyselostým nebo zásaditostým katalyzátorem), stupni hydrolyzy a molekulové hmotnosti. Částečně hydrolyzované stupně obsahují zbytky acetátových skupin, které snižují celkový stupeň krystalinity. To má za následek materiál s nižší pevností a zvýšenou rozpustností ve vodě, než plně hydrolyzované stupně. [20]

Velikost krystalů určuje bod tání. Uváděné hodnoty pro bod tání PVA jsou v rozmezí od 220 do 267 °C pro plně hydrolyzovaný PVA. Teplota skelného přechodu plně hydrolyzovaného PVA byla určena jako 85 °C pro materiály s vysokou molekulovou hmotností. Plně

hydrolyzovaný PVA je zcela rozpustný jen v horké až vařící vodě. Částečně hydrolyzované stupně jsou rozpustné při pokojové teplotě, ačkoliv stupně s hydrolyzou 70–80 % jsou rozpustné pouze ve vodě o teplotě 10–40 °C. Nad 40 °C dojde nejprve k zakalení (bod zákalu), následuje srážení PVA. Hydroxylové skupiny v PVA přispívají k tvorbě inter a intra molekulárních vodíkových můstků, které snižují rozpustnost ve vodě.[9]

Částečně hydrolyzované stupně lze považovat za kopolymery, zatímco ty, které jsou plně hydrolyzované, mohou být považovány za homopolymery.[20]

Tabulka 3 – Hodnoty specifické pro vlastnosti PVA[9]

Vlastnost	Hodnota
Vzhled	bílý až slonovinově bílý granulovaný prášek
Specifická hmotnost	1,27–1,31
Pevnost v tahu, MPa (98 –99% hydrolyzovaný)	67–100
Pevnost v tahu, MPa (87 –89% hydrolyzovaný)	24–79
Prodloužení, %	0–300
Specifické teplo, J/gK	1,67
Tepelná vodivost, W/mK	0,2
Teplota skelného přechodu, K	358 (98–99% hydrolyzovaný) 331 (87–89% hydrolyzovaný)
Teplota tání, K	503 (98–99% hydrolyzovaný) 453 (87–89% hydrolyzovaný)
Měrný odpor, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(3,1–3,8) \cdot 10^7$
Index lomu (n_D 20°C)	1,55
Stupeň krystality	0–0,54
Hořlavost	hoří podobně jako papír
Stabilita na slunečním světle	vynikající

Chemické vlastnosti

Chemické vlastnosti jsou dány především reaktivitou hydroxylových skupin s jinými látkami, kdy PVA reaguje obdobným způsobem jako jiné vícesytné sekundární alkoholy. Z hlediska průmyslového a komerčního využití mají největší význam reakce s aldehydy za

vzniku acetalů. PVA může být snadno zesíťován užitím vícefunkčních sloučenin reagujících s hydroxylovými skupinami. K nejvíce používaným síťovacím činidlům patří glutaraldehyd, glyoxal či kyselina boritá. [7]

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

Mechanické vlastnosti

Pevnost v tahuneplastifikovaného PVA závisí na stupni hydrolyzy, molekulové hmotnosti a relativní vlhkosti. Tepelné ošetření a molekulové uspořádání zvyšuje pevnost v tahu.

Pevnost při přetrženíroste s rostoucí relativní vlhkostí nebo s přidavkem malého množství plastifikátoru.

Bariérní vlastnostipolyvinylalkoholu pro kyslík při nízké vlhkosti jsou vynikající. Avšak účinnost bariérních vlastností se zhoršuje při relativní vlhkosti nad 60 %. Výkonnost plynové bariéry je ovlivněna stupněm hydrolyzy a rychle klesá při poklesu hydrolyzy pod 98 %.

Povrchové napětívodných roztoků PVA se mění s koncentrací, teplotou, stupněm hydrolyzy a distribucí acetátů na kostře PVA. Náhodné rozmístění acetylových skupin v polymeru má za následek větší povrchové napětí roztoku ve srovnání s těmi polymery, ve kterých jsou přítomny bloky acetylových skupin. Povrchové napětí klesá mírně s klesající molekulovou hmotností.[9]

Hygroskopičnost PVA filmů je trochu ovlivněná teplotou, polymeračním stupněm PVA, a to je závislé na stupni hydrolyzy PVA. Když se stupeň hydrolyzy snížil, obsah vlhkosti se zvýšil, kvůli zvýšenému bobtnání a hydrofilním vlastnostem. PVA filmy mají vysokou propustnost pro vodní páru (činitel propustnosti vodní páry $P_{H_2O} = 270 \text{ g} \cdot 0,1 \text{ mm} / 1 \text{ m}^2 \cdot 10 \text{ h} \cdot \text{cm Hg}$) ten se rychle zvyšuje s relativní vlhkostí vzduchu a se snížením stupně hydrolyzy. [10]

Rozpustnost PVA

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

Je-li v polymeru obsaženo 35% zbytkových acetátových skupin, přestává polymer být rozpustný v organických rozpouštědlech, ale rozpouští se ve vodě. Optimální rozpustnost v teplé i studené vodě je při obsahu 12% zbytkových acetátových skupin. Optimální rozmezí hydrolyzy pro rozpustnost v horké i studené vodě je 87 – 89%. [11]



Obrázek 7 – PVA granule [vlastní zdroj]

2.4 Aplikace a využití

Reaktivita polyvinylalkoholu a jeho schopnost rozpouštět se ve vodě je vhodná pro přípravu derivátů, ale nevhodná pro některé aplikace. Při použití se zvláště výhodně projevuje jeho odolnost proti olejům, tukům, uhlovodíkům, chlorovaným rozpouštědlům apod.

Polyvinylalkohol se aplikuje ve 3 hlavních formách:

1. Vodní roztoky – jako koloidní roztoky pro disperzní polymeraci, prostředek na přípravu emulzí, lepidel, šlichtovacích a apretačních materiálů, pro textilní a papírenský průmysl
2. Folie a filmy – na vodorozpustné obaly, jako separátory forem při odlévání nebo laminování, jako materiál na speciální hadice apod.
3. Vlákna – speciální technická vlákna (po úpravě formaldehydem nebo propylalkoholem nebo jinými procesy), na filtry, sítě apod. [12]

Vodní roztoky

V chemickém průmyslu se PVA používá jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, dále jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel (v kombinaci se škrobem) a impregnační hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Známé je také jeho použití jako separačního činidla při zpracování nenasyčených polyesterových pryskyřic na lamináty.[8]

Folie a filmy

Výhodné je, že fólie i vlákna je možné připravit ve vodorozpustné i vodovzdorné formě. Fólie mají velmi nízkou permeabilitu pro většinu plynů.[12]

Orientované barevné polyvinylalkoholové fólie polarizují světlo viditelné oblasti a používá se jich v kombinaci s polymetylmakrylátem (organickým sklem) k výrobě polarizačních filtrů (brýlí apod).[13]

Vlákna

Vlákno je velmi perspektivní pro svoji velmi nízkou cenu, vzhledem k levným surovinám. Výborné mechanické vlastnosti i vlastnosti povrchu naznačují perspektivní využití pro lamináty a vyztužené plastické hmoty. [12]

Polyvinylalkohol je důležitou výchozí surovinou pro výrobu chemických vláken. Vlákna acetylovaná na povrchu formaldehydem mají vynikající mechanickou pevnost, dobrou odolnost proti vodě a používá se jich v textilním průmyslu i v kombinaci např. s viskózními vlákny. Větší výroba tohoto druhu vláken je zavedena v Japonsku.[13]

Ostatní aplikace

Svým chováním polyvinylalkohol v mnohém připomíná želatinu. Proto se používá např. v potravinářství pro přípravu ovocného želé. V potravinářském průmyslu vyhovuje jako zahušťovací prostředek, v kosmetice se přidává jako čisticí prostředek do mycích past, holicích krémů i prostředků na ošetřování vlasů. Ve farmaceutickém průmyslu i v lékařství se ho využívá pro jeho fyziologickou nezávadnost jako nosiče různých léčiv apod.[8], [13]

Z měkčeného polyvinylalkoholu se vyrábějí vytlačované výrobky (trubky, hadice, těsnění), které výborně odolávají pohonným látkám. Zpravidla tvoří polyvinylalkoholová trubka vnitřní plášť trubky z jiných plastických hmot, event. kaučuku (aby se zabránilo vnějšímu styku s vodou). Přidává se také do mycích prostředků a v textilním průmyslu se ho využívá jako apretačního činidla pro textilie. Zlepšuje také vlastnosti inkoustů a tuší. [13]

3 PVA SMĚSI

3.1 Charakteristika

Směs PVA s ostatními polymery je také způsob jak navrhovat levné materiály, jež nabízí výborné kombinované vlastnosti, které musí být snadno zpracovatelné za nízkou cenu a snadno recyklovatelné.

PVA má mnoho možností míchání s ostatními polymery kvůli jeho struktuře. Hydroxylová skupina PVA může působit společně jinými reaktivními skupinami (fyzikální nebo chemická vazba). [10]

3.2 Vlastnosti

Je velmi obtížné uskutečnit precizní stanovení hranice mezi fyzickým a chemickým míšením polymeru, protože během míchacího procesu se reaktivní hydroxyly můžou účastnit mnoha jiných chemických reakcí, jako esterifikace, acetalizace, adice a tak dále.

Vlastnosti směsi by mohl být také změněny změnou PVA charakteristiky jako molekulární váha, stupeň hydrolyzy či takticita. [10]

Mechanické vlastnosti směsí jsou také ovlivněny typem matrice, složením menší fáze, chováním, typem a koncentrací kompatibilizátoru. Obecně bylo pozorované, že kompatibilizátor určuje zvýšení pevnosti v tahu a současně zvýšení prodloužení vedoucí k přetržení.

Pevnost v tahu zvyšuje se zvýšením stupně krystalizace polymeru a snižuje se, se stoupající vlhkostí a obsahem plasticity směsi. PVA/polyelektrolyt směsi hydrogelu vykazují aktivní mechanické chování. Směsi mohou tvořit mechanické napětí jako odpověď na změny prostředí například: rozpouštědlo, pH či teplota.

Bobtnání směsi se snižuje se zvýšením stupně sesíťování směsi, a zvětší se se stoupající teplotou. Směsi založené na PVA a jeho kopolymery prokazují dobré bobtnání ve vodě.

Směsi PVA s polyelektrolytem prokazují vlastnost výměny iontů.

Vodivost směsí, obecně se snižuje se stoupajícím obsahem PVA a zvyšuje se zvýšením obsahu vlhkostí.

Rychlost uvolnění u léků je vyšší pro částečně zesíťovaný než u plně zesíťovaného. [10]

3.3 Druhy směsí

Směsi PVA se syntetickými látkami

PVA může vytvářet směsi společně s uhlovodíkovými polymery, které obsahují konjugované dvojně vazby, s polyelektrolyty jako polykyseliny, vícesytné polysoli, a se syntetickými a přírodními polymery obsahujícími neionizační polární skupiny jako hydroxylové, aminové, amidové a esterové skupiny. Stručný přehled směsí je uveden v tabulce 4. Tyto vzájemné ovlivňování mohou být fyzické (vodíkový můstek) či chemické povahy. [10]

Směs polyvinylalkoholu s polyolefiny zahrnuje kombinace polárních, hydrofilních polymeru s nepolárními hydrofobními polymery vykazující špatnou mechanickou kompatibilitu. [14] PVA ale může být kompatibilní s polyolefiny jako polyetylen (PE) a polypropylen (PP) použitím zvláštního kompatibilizátoru. Posledně zmíněný obsahuje molekuly, které mohou ovlivňovat fyzicky či chemicky s hydroxylovými skupinami poloviční podíly, které obsahují řetězy uhlovodíku vykazující dobrou slučitelnost s polyolefiny (PO). [10]

Reaktivní vytlačení směsi polyolefinu s polyvinylalkoholem má významně lepší pevnost v tahu, prodloužení na mezi pevnosti, tlakového napětí zkoušku vrubové houževnatosti. [14]

Tabulka 4 – Přehled PVA směsí [14]

Blokový kopolymer	Frakce dalších monomerů	Vlastnosti/aplikace
PVA-PEO-PVA	25-34%	Nízké povrchové napětí. Části nezávisle krystalují 12% - 20%
PVA-PPO-PVA	12%	Transparentní film s želatinovou směsí (0-100% rozsah kompozitní směsi)
PVA-kys. polyakrylová	20%	Průhledné filmy se škrobem (až do 40% hm. škrobu)
PVA-polyakrylamid-kys. Polyakrylová	100-95/5%	
Propyl a oktadecylové alkany		Připravený modifikací koncových skupin PVAc v přítomnosti alkanů merkaptanu; modifikátor pro povrchové napětí a smáčecí vlastnosti; ochranný koloid.
PVA-PS-PVA		Připravený s různou syndiotakticitou. Nanometrové vlákna
PVA-Glykosilan-PVA		Enzymatická syntéza (Glukoza, mastné kyseliny)
PVA-polyakrilonitril-PVA	11-29%	Vnitřní mikro oblast oddělena, amfipatický samo - spojený ve vodě s nanovýtažkem.

Směsi PVA s přírodními látkami

Důležitá kategorie polymerů, které mohou být smíchané s PVA, jsou přírodní polymery jako: škrob, chitin a jeho deriváty, hedvábí, polysacharid - chitosan, cyklodextrin, celulóza, rozpustný kolagen, želatina a kyselina hyaluronová. Tyto směsi jsou zvláště důležité z hlediska nově navrhovaných materiálů a efektivní použití přírodních polymerů.

Obecně, tyto směsi jsou užívané jako biokompatibilní materiály, jako materiály chytající nepohyblivé enzymy v biologických senzorech, jako polopropustné membrány, jako hydrogely, které mohou kontrolovat jak uvolňování léčiva, tak plynové bariérové materiály a potravinové balení.[10], [14]

3.4 Výroba

Je mnoho způsobů pro PVA a jeho kopolymery k tomu, aby se smíchaly s jinými polymery: odlévání polymerních roztoků a vypařování rozpouštědla, opakované cykly mražení a tání, tavením a mícháním polymeru, vytlačováním rozpouštěné směsi, konvenčně či smykově řízené orientované vstřikování plastických hmot do forem, dispergujícími polymery v PVA matici, polymerace v přítomnosti PVA roztoku či v PVA nabobtnaném filmu.

Mohou být získány různé formy těchto směsí jako například film, pěna, hydrogel nebo tlusté desky.

Finální charakteristické rysy ukázaly, že směsi jsou závislé na vlastnostech individuálních složek stejně jako na morfologii fáze. Fáze morfologie může být manipulovatelná k tomu, aby získala požadované vlastnosti výrobku, optimalizací složení směsi a provozními podmínkami. Například, heterogenní struktura, obsahující orientovaná vlákénka a lupínky mají nižší prodyšnost, než disperze jemnějších částic, ale lepší mechanické vlastnosti. [10], [15]

3.5 Využití

V posledních letech, se zvýšil počet aplikací PVA směsí s ostatními polymery, které vedly k novým materiálům s vyššími vlastnostmi. Zájem o získávání nových materiálů založených na PVA se přesunul k speciálním okruhům působností jako biomateriály, bariérové materiály pro plyn a organická rozpouštědla, membrány pro rozdělení azeotropických směsí, směsi tepelně odolných a tepelně citlivých materiálů, formy řízeného uvolňování pro léky, senzory pro pH, teplotu, vlhkost, hroznový cukr, peroxid vodíku, vodivé polymerní materiály, katalýzu a ostatní. Novodobý výzkum ukázal, že PVA je ještě bohatý zdroj nových materiálů. [10]

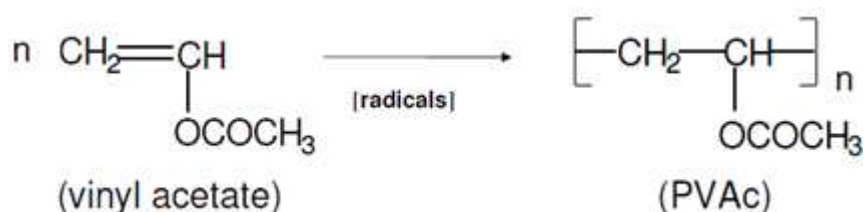
4 TERMOPLASTICKÝ PVA

4.1 Charakteristika

MOWIFLEX TC je obchodní značka směsi, kterou vyrábí firma KURARAY GmbH. Nová směs polymeru je navržena zvláště pro požadavky termoplastického zpracování. Nová polyvinylalkoholová pryskyřice není toxická a může být zpracovaná standardními termoplastickými technologiemi. Polyvinylalkohol obecně není považován za termoplast, ať tak nebo onak, specifické modifikace počítají s termoplastickým chováním. [14], [16]

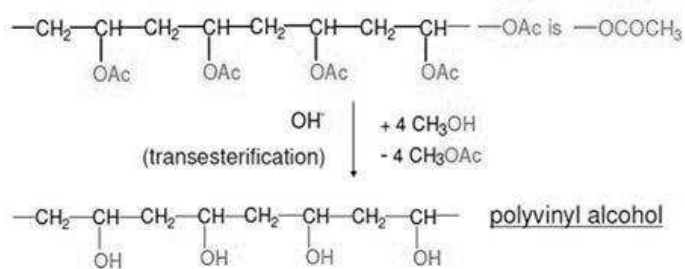
4.2 Výroba Mowiflexu TC 232

Radikálovou polymerací z vinylacetátů se připraví polyvinylacetát s polymeračním stupněm $300 \leq n \leq 4500$. Čím vyšší n , tím vyšší viskozity.



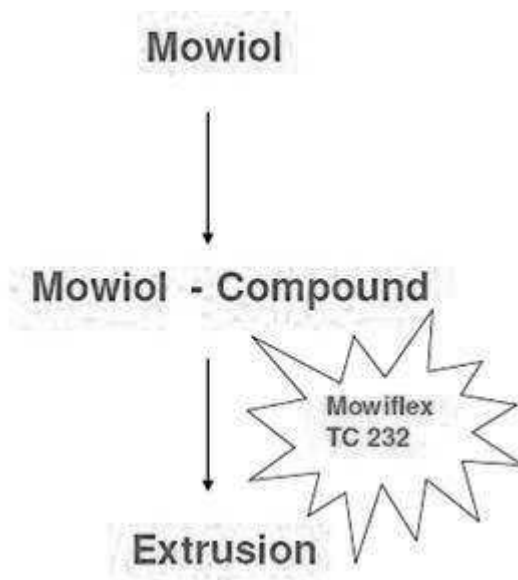
Rovnice 2 – Polymeraci vinylacetátu [17]

V dalším kroku probíhá transesterifikace polyvinylacetátu, ze kterého vznikne polyvinylalkohol. Polyvinylalkohol tvoří vodíkové můstky, které jsou velmi těžko tavitelné, proto se přidává změkčovadlo. Nejlepší změkčovadlo polyvinylalkoholu je voda (použití při výrobě litých filmů). Hydroxylové skupiny obsažené v nízkomolekulárních látkách např. glycerol nebo polyetylen glykol, se používají jako změkčovadla při termoplastickém zpracování. [17], [18]



Rovnice 3 – Transesterifikace polyvinylacetátu [17]

Polyvinylalkohol se plastifikuje ještě před termoplastickým procesem. Při tavicím procesu se, v teplotním rozsahu 80 – 120 °C, přimíchávají změkčovadla (v našem případě glycerol) a další přísady. Tato směs se pak vytlačuje při teplotě 180 - 220 °C. Na obrázku číslo 7 je schematicky popsána výroba Mowiflexu TC 232. [16], [17]



Obrázek 8 – Výroba Mowiflexu TC 232 [17]

4.3 Možnosti zpracování

MOWIFLEX TC je termoplastická směs, který může být zpracovaný s konvenčním plastovými zpracovávacími technologie, jako vyfukování a vytlačování filmu stejně jako vstříkávání plastických hmot do forem. Mowiflex TC může být zpracovaná jako jednotlivá sloučenina či, jako přísada ke standardním plastům jako PA. Na rozdíl od PVA, nemusí být ošetřený před termoplastickým zpracováním. Dodává se jako produkt určený k použití, který již obsahuje všechny potřebné přísady. Jinak bublinky se mohou vyskytovat v hnětení. Během vytlačování by tavicí teplota neměla přesahovat 225°C, protože ve vyšších teplotách materiál trpí tepelnou degradací, rozpoznatelnou žlutou barevnou skvrnou a zvýšením **rozpuštěného** tlaku a kroutivé síly. Vlhký materiál by měl být sušen při teplotách mezi 60°C a 80 °C šest až osm hodin ve vzduchem cirkulujících sušárnách. Jako všechny vodě citlivé termoplasty, musí být uložený v suchém a chladném místě.[16], [19]

Tabulka číslo 5 obsahuje charakteristické hodnoty pro Mowiflex TC 232. Ke zpracování Mowiflexu TC a nastavení vytlačovacího stroje se doporučuje:

- Teplota tavení cca. 5 – 10 °C nad T_{max}
- Krátká doba strávená ve vytlačovacím stroje 5 – 10 minut.

Mowiflex TC 232	T_g [°C]	T_{max} [°C]	ITT [g/10 min]*
	34	178	39 ± 8

Tabulka 5 – Hodnoty charakterizující Mowiflex[19]

*pozn. při 190 °C a zatížení 2,16 kg

MOWIFLEX TC může být zpracován následujícími procesy:

- extruzní vyfukování– extruze folie – extruze profilu (trubice)
- vyfukování
- vstřikování
- zvlákňováním z taveniny[19]

4.4 Vlastnosti a využití

MOWIFLEX TC je často srovnávaný s polyamidem kvůli podobným charakteristickým rysům. Je nutné říct, že Mowiflex má lepší propustnost pro vodní páru a menší náklady na technologické zpracování.[17]

Mowiflex TC získává všechny výhodné vlastnosti polyvinylalkohol. Rozpustnost ve vodě, tvoří jasný a lesklý film a vykazuje vysokou pevnost v tahu.

Vlastnostisměsi mohou být dobře přizpůsobeny do potřeb požadované aplikace. Směsi Mowiflexuposkytují vynikající svařitelnost a lepení, jsou snadno tisknutelné a mají nízký elektrostatický plošný náboj. Tyto charakteristické rysy dělají směs ideální pro obalové materiály nebo standardní systém balení.

Kvůli jeho vynikající rozpustnosti ve vodě, může být užíván také jako dočasný vazač. MowiflexTC je materiál s vysokými bariérovými účinky pro O₂, N₂, CO₂. Kvůli jeho chemické struktuře a fyzikálním vlastnostem, MowiflexTC je také ideální přísada do standardních plastů: Jeho vysoká pevnost v tahu například umožní individuální modifikaci mechanických vlastností konečného produktu. [16], [20]

5 DEGRADACE PVA

5.1 Degradální procesy v polymerech

Negativní vlastností plastů je kromě vyčerpávání fosilních zdrojů i jejich dlouhá doba rozkladu v přírodě. Proto jsou stále častěji využívány plasty, které se díky aditivům nebo složení rychleji rozkládají. Tyto plasty mají rozličné chemické složení a stavbu, ale díky své době rozkladu je můžeme definovat souhrnným názvem plasty se zkrácenou životností. Veškeré makromolekulární látky, mezi něž patří látky přírodní, ale i chemicky syntetizované, mají ve své struktuře určité množství aktivních skupin. Při degradačních pochodech (souhrn rozkladných procesů) v plastických hmotách dochází ke změnám především na aktivních skupinách nebo může dojít až ke štěpení polymerní vazby v makromolekulách. Změny mohou být vyvolány následujícími vlivy nebo jejichmi kombinacemi: **fyzikálními**, **biologickými** nebo **chemickými**. [21]

Degradační mechanismy

- a) vznikají (odštěpují se) nízkomolekulární produkty jako ethylen, propylen, acetylen, methanol, methan, kyselina chlorovodíková, octová, mravenčí, vodík, oxid uhličitý aj., a přitom nedochází ke zkracování řetězce makromolekuly. Mechanismus vzniku složeni nízkomolekulárních produktů závisí na chemické struktuře polymeru a atmosféře, ve které rozklad polymeru probíhá (dusík, kyslík, oxid uhličitý).
- b) náhodné štěpení řetězců, které je výsledkem homolytického štěpení vazeb řetězci polymeru (tj. štěpení kovalentní vazby, při kterém se každému atomu spojeného vazbou přesune jeden elektron, který vazbu tvořil). Výsledkem této reakce je směs produktů o různém složení a různé velikosti relativní molekulové hmotnosti. Při těchto reakcích se uplatňují intra- a intermolekulární radikálové přenosové reakce. Dochází tedy ke štěpení polymerů na nízkomolekulární produkty.
- c) depolymerace (resp. depropagace) se uplatňuje u polymerů, které nemají na kvartérním uhlíku vodík, např. polymethylmethakrylát nebo polytertafluorethylen. Monomer se uvolňuje od konce řetězce nebo v místě roztržení vazeb uhlík-uhlík. Řetězová reakce pak probíhá po celé délce řetězce zipovým mechanismem bez přeno-

su. K depolymeraci dochází u makromolekul, které neobsahují skupiny, které mohou chemicky reagovat při teplotách depolymerace, neobsahují vodík na kvartérním uhlíku nebo mají vysokou vazebnou energii. Polymery, které mají jeden substituent na alternujících (pravidelně se střídajících) uhlíkových atomech, podléhají tepelné destrukci jak mechanismem depolymerace, tak náhodného štěpení řetězce.[22], [23]

Typy degradací

Fotodegradace	degradace způsobná činností slunečního světla na polymer.
Biodegradace	způsobená činností mikroorganismů jako bakterie, kvasinky, houby a řasy
Autooxidace	degradace způsobena chemickými reakcemi s kyslíkem
Hydrolyza	degradace činností vody, která štěpí hlavní řetězce polymeru, má za následek snížení mol. hmotnosti a ztráty fyzikálních vlastností
Chemodegradace	degradace způsobená reakcemi s chemickými látkami
Tepelná degradace	změny struktury polymeru v důsledku zvýšené teploty, bez přítomnosti dalších degradačních vlivů
Termooxidace	degradace způsobena zvýšením teploty a přítomnosti kyslíku [24],[25]

Tepelná degradace

Tepelná degradace vede kde k změnám struktury polymeru v důsledku zvýšené teploty bez přítomnosti dalších degradačních vlivů. Je to případ, kdy chemické vazby polymerů absorbují tolik energie, že dochází k jejich spontánnímu roztržení. Tento způsob degradace je nevýznamný při dlouhodobém používání polymerního materiálu, kde v důsledku kontaktu se vzdušným kyslíkem je dominantní oxidativní degradace. Hraje ale důležitou roli při zpracování některých polymerů v tavenině. V makromolekule mohou vznikat funkční skupiny, které se projeví zbarvením nebo mají vliv na dlouhodobou oxidační stabilitu. Primární rozkladné produkty pak mohou dále reagovat a podle podmínek vytvářet další nežádoucí sloučeniny. Reakce probíhají v pevném stavu nebo ve velmi viskózní kapalině a jsou řízeny

difuzí. V zásadě dochází buď ke štěpení řetězců, nebo k reakcím funkčních skupin (možná je i kompetice těchto reakcí). V prvním případě klesá hmotnost polymer, ve druhém případě se polymerační stupeň nemění, ale tvoří se nové struktury. Nejběžnější při tepelném rozkladu polymerů obsahujících substituenty je eliminační reakce za současného vzniku dvojné vazby. Příkladem je prakticky velmi důležitá dehydrochlorace PVC, kde se odštěpuje HCl, a v řetězci polymeru vznikají polyenové sekvence absorbující záření ve viditelné oblasti.[26], [28]

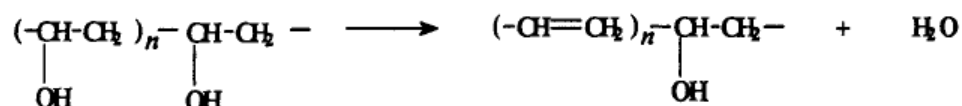
Termooxidativní degradace

Reálně dochází k čistě tepelné degradaci polymerů jen zřídka. Současně se zvýšenou teplotou působí obvykle i další činitelé, např. mechanické namáhání ve zpracovatelských strojích a téměř vždy je přítomen vzdušný kyslík. Z tohoto důvodu je dlouhodobá stabilita polymerních materiálů určována především odolností vůči oxidaci. Oxidace polymerů je radikálová reakce probíhající autokatalyticky. Stejně jako ostatní radikálové reakce zahrnuje řetězová autooxidace tři kroky: iniciaci, propagaci a terminaci. Původ primárního alkyldradikálu jako iniciátoru řetězové reakce není zcela jasný. Přímá reakce uhlovodíku s molekulárním kyslíkem je z termodynamického i kinetického hlediska nevýhodná. Předpokládá se proto, že pro iniciaci reakce je třeba přítomnosti nějakých nepolymerních příměsí, jako jsou nečistoty v monomeru nebo zbytky kovových katalyzátorů. S těmi pak nepatrné množství kyslíku reaguje za vzniku peroxy radikálu, který následně odejme z polymeru atom vodíku za vzniku hydroperoxidu. Na začátku je reakce pomalá (vykazuje tzv. indukční periodu) a zrychluje se s koncentrací vznikajících hydroperoxidů. Alkyldradikály uvolněné v tomto kroku reagují velmi ochotně s kyslíkem a autooxidační cyklu se opakuje. Rychlost rozkladu hydroperoxidů vzrůstá s teplotou a je urychlování působením světla i ionty kovů. Přítomnost některých kovových sloučenin urychluje oxidativní degradaci polymerů už při koncentracích $10^{-4}\%$. Velmi aktivní jsou sloučeniny Fe, Cu, Mn a Co. Zdrojem bývají obvykle zbytky iniciačních sestáv, nedostatečná čistota surovin, produkty koroze výrobních a zpracovatelských zařízení ale i některé pigmenty a barviva.[26]

5.2 Degradace PVA

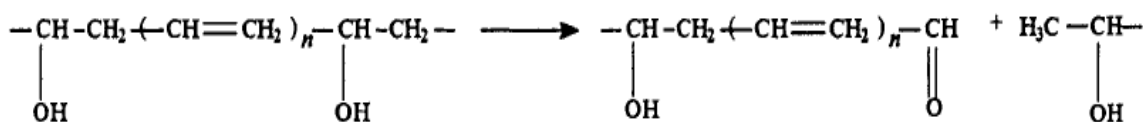
Tepelný rozklad PVA v nepřítomnosti kyslíku je považován za dvojstupňový proces. První stupeň eliminace bočních skupin začne přibližně při 200°C, zahrnuje převážně dehydrataci doprovázenou tvořením nestálých produktů. Zbytek jsou převážně makromolekuly polyenové struktury. Další ohřívání 400–500°C poskytuje uhlík a uhlovodíky. Fyzické a chemické vlastnosti polyvinylalkoholu, umožňují jeden z nejrychlejších rozkladů syntetického polymerů. [27]

Při degradaci ve vodě o teplotě 245°C se odštěpí boční skupiny a zůstane zbytek s konjugovanou polyenovou strukturou.



Rovnice 4 – Průběhu štěpení ve vodě[29]

Rozštěpení z několik vazeb uhlík-uhlík vede k tvoření karbonylových konců. Například, aldehyd konce vzejdou z reakce:



Rovnice 5 – Vzniku karbonylových konců[29]

V druhém kroku pyrolýzy PVA, se nestálé produkty skládají hlavně z uhlovodíků, to jest: n-alkany, n-alkeny a aromatické uhlovodíky.

Tepelná degradace PVA v přítomnosti kyslíku může být adekvátně popisovaná schématem dvojstupňového rozkládání, s jednou úpravou. Oxidace nenasyčeného polymerního zbytku z dehydratační reakce zavádí ketonovou skupinu do polymerního řetězce.

Tyto skupiny podporují dehydrataci sousedních vinylalkoholových jednotek a produkují konjugované nenasyčené ketonové struktury. Produkty vzniklé v prvním kroku degradace PVA pyrolýzou ve vzduchu, jsou podobné produktům získaných pyrolýzou ve vakuu. V teplotním rozsahu 260 – 280°C, druhý krok reakce odpovídá degradaci PVA (zhydrolyzovaného z 80%) až do ztráty 40% z celkové hmotnosti. Aktivační energie rozkládání je v souladu s hodnotou 53,6 kcal/mol, která je získaná z tepelné degradace PVA.[28], [29]

Tepelné zpracování PVA by mělo způsobit změny v IR spektrech. Po zahřívání PVA při teplotě 180°C na vzduchu, se ve spektrech objevily absorpční pásy na 1630 cm⁻¹ (C=C rozpínací v izolovaných dvojných vazbách), 1650 cm⁻¹ (C=C rozpínací v konjugovaném dienu a trienu), a 1590 cm⁻¹ (C=C rozpínací v polyenech). Intenzita karbonylového rozpínání v 1750 - 1720 cm⁻¹ se zvýšila, ačkoli míra zvýšení intenzity byla menší než u polyenových skupin při nízkých teplotách. Dále, nad 180°C, třebaže dehydratace byla nejdříve dominantní reakcí, se rychlost oxidace zvýšila po počáteční indukční periodě. [29]

Identifikace nízké koncentrace benzenu mezi nestálými produkty PVA je k tomu, aby signalizovala počátek síťovací reakce Diels - Alderovým mechanismem adice. Zřejmě v pevném zbytku po degradaci zůstávají benzenoidní struktury, které jsou nakonec také pozorovatelné v IR spektru. Kyselá katalýza zrychluje dehydrataci, podporuje tvoření konjugovaných sledů dvojných vazeb a Diels–Alderovou adici konjugovaných a izolovaných dvojných vazeb v jiných řetězcích může mít za následek mezimolekulární síťování, produkci struktur, které tvoří grafit nebo uhlík. [29]

5.3 Metody termické analýzy

Úvod

Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlčováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. Proto lze na základě změn průběhu zmíněných vlastností usuzovat na fázové přeměny probíhající v materiálu. Byla vyvinuta celá řada metod (viz tabulka číslo 6), které lze rozdělit do základních třech skupin:

- metody studia krystalizace
- metody studia fázových přeměn v tuhém stavu
- další metody

Tabulka 6 – Přehled metod termické analýzy [30]

Analytická metoda	Měřený parametr	Přístroj	Aplikace
DTA - Diferenční termická analýza	Teplo uvolněné nebo absorbované zkoumanou látkou	Diferenční termický analyzátor	Fázové přechody, teplota tavení, tepelného rozkladu, dehydratace
TGA - Termogravimetrie	Váhová změna	Termováhy	Dehydratace, tepelný rozklad
Dilatometrie	Objemová změna	Dilatometr	Fázové změny
Elektrotermická	Změna vodivosti	Potenciometr	Sintrování, tavení
Dekrepitometrie	Zvuk	Zesilovač	Geotermometrie
Termoluminiscence	Světelné záření	Fotonásobič	Geotermometrie
Entalpická termická analýza (DSC)	Teplo	Diferenční skenovací kalorimetr	Fázové přechody, skupenské teplo tání, tepelný rozklad, reakční teplo, krystalinita
Emanační termická analýza	Identifikace plynu	GC,MS	Pyrolýza (organické látky v horninách)

Základním úkolem těchto metod je získat informace pro vypracování technologických postupů pro lití, ochlazování, tepelné zpracování, tváření a další výrobní procesy. Vedle toho slouží uvedené metody studia fázových přeměn také pro stanovení některých fyzikálních vlastností, např. teplot tání čistých látek, stanovení Curieova bodu, koeficientu délkové teplotní roztažnosti, tepelné a elektrické vodivosti, pomáhají při studiu kinetiky a termodynamiky různých procesů a reakcí. [30]

Diference skenovací kalorimetrie

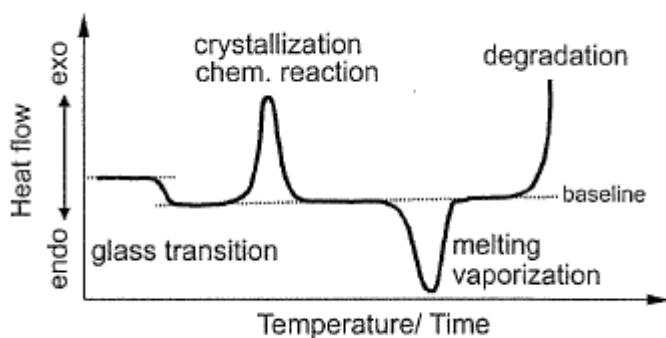
Princip metody DSC

Kalorimetrie je technika pro určení hodnot tepla, které je buď pohlcené či uvolněné látkou podstupující fyzickou či chemickou změnu. Tyto změny pronásledují změny vnitřní energie zkoumané látky. V konstantním tlaku, termodynamická energie je známá jako entalpie, H . Pro praktické aplikace většinou sledujeme změnu entalpie ΔH mezi dvěma stavy.

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT$$

Rovnice 6 - Výpočet změny entalpie[31]

Procesy, které zvyšují entalpii, jako tání, vypařování a skelný přechod jsou endotermické, zatím co procesy, které entalpii snižují jako krystalizace, postupné vytvrzování, rozkládání jsou exotermické. Tyto děje jsou zobrazeny na obrázku číslo 9. [31]



Obrázek 9 - Názorné schéma DSC křivky zobrazující možné přechody[31]

Popis metody DSC

Podle konstrukce dělíme DSC kalorimetry na 2 typy, kalorimetr s kompenzací výkonu a kalorimetr s tepelným tokem. Oblast použití DSC kalorimetrů je většinou udávána pro teploty v rozmezí od -170°C do 700°C . Metoda DSC je vhodná na měření charakteristických teplot fázových přechodů I. a II. druhého řádu a na kvantitativní stanovení entalpických charakteristik spojených s fyzikálními a chemickými přeměnami látek v kondenzovaných soustavách. Dále se dá využít na měření tepelné kapacity, stanovení čistoty látek, popis reakční kinetiky a na jiné speciální účely. Když je sledovanou fyzikální vlastností rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem jako funkce programové teploty, hovoříme o diferenční termické analýze. Používaná zkratka je DTA.

Možnosti měření DSC

- fázové přechody
- skupenské teplo tání
- reakční teplo
- krystalinita
- měření tepelné kapacity
- stanovení čistoty látek
- popis reakční kinetiky[32]

5.4 Metoda zeslabené totální reflexe – ATR (Attenuated Total Reflectance)

Jde o moderní techniku, vhodnou pro silně absorbující kapalně a viskózní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Především se metoda ATR volí tehdy, kdy se zajímáme o povrch studovaného materiálu. Její podstatou je totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu (viz obr. 7). Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřicím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (vzorek) zeslabující se (evanescentní) absorpční vlna, která klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní (řádově μm). ATR měření jsou ovlivňována řadou faktorů, jakými jsou např.: [33], [34]

- a) vlnová délka infračerveného záření
- b) index lomu
- c) hloubka průniku
- d) tvar ATR krystalu
- e) úhel dopadu
- f) kontakt vzorku s krystalem
- g) materiál ATR krystalu

5.5 UV VIS

Index žlutnutí YI (Yellow Index)

Vizuálně, žlutost je spojená s navulkanizováním, znečištěním, a hlavně degradací produktu světlem, chemickým vystavením, a zpracováním. Indexy žlutosti jsou užívány hlavně k měření typů degradace.

Index žlutosti je vypočítáný tímto způsobem:

$$YI = \frac{100 \cdot C_x X - C_z Z}{Y}$$

Rovnice 7 – Výpočet Yellow Index [35]

kde X, Y, a Z jsou CIE trichromatické složky a součinitelé závisí na druhu zdroje záření a na druhu pozorovatele. Index žlutostí může být určen pouze pro kombinace iluminant/pozorovatel D65/10° a C/2°. YC na přívodové šňůře displeje signalizuje žlutost používání C/2° a YD signalizuje index žlutosti používání D65/10°.

V praxi využívá měření pomocí souřadnic pro vypočítávání indexů žlutosti a bělosti aměření barvy.[35]

6 CÍLE PRÁCE

Na základě zadání diplomové práce a po vypracování literární rešerše byl vybrán ke studiu materiál Mowiflex TC 232 a byly stanoveny následující cíle práce:

1. Připravit plán experimentu, zvolit teploty a časy lisování materiálu s ohledem na cíl prostudovat změny jeho vlastností za zpracovatelských podmínek
2. Připravit vzorky lisováním.
3. Zvolit a pokud možno optimalizovat dostupné metody charakterizace zhotovených vzorků, zejména:
 - a. Měření indexu žlutosti (Yellow Index)
 - b. Rozpustnost a bobtnání
 - c. DSC (Differential Scanning Calorimetry)
 - d. FT-IR ATR
4. Charakterizace vlastností připravených vzorků.
5. Číselné a grafické vyhodnocení naměřených dat, jejich interpretace a diskuze
6. Vyvození závěrů a doporučení pro další výzkum a využití materiálu Mowiflex TC 232 a také zhodnocení použitelnosti (vhodnosti) vybraných metod analýzy a formulace doporučení pro jejich zlepšení, eventuálně doporučení dalších metod.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ

7.1 Materiály a chemikálie

Polyvinyl alkohol Mowiflex TC 232

Destilovaná voda

Etanol

7.2 Přístroje

Laboratorní váhy Denver Instruments Summit SI-2002

Třepačka IKA KS 260 Basic

Sušárna Memmert UFE 400 Excellent

Mettler Toledo DSC 1

Analytické váhy Denver Instruments Summit SI 64

Spektrometr Avantes - Avaspec-2048-2

Kalibrační lampa Avalight-DHS

NicoletAvatar320 FTIR

Lisovací stroj

Chladicí lis

Vysekávací stroj

7.3 Vybavení

Světlovodné vlákno (\varnothing 200 μm a 600 μm)

Lisovací rámeček o rozměru 60 x 60 mm

Lisovací desky

Alobal

Petriho miska

Vysekávací kleště

100ml kádinky

Vysekávací nože

7.4 Použitý software

OriginLab Pro 7

Microsoft Office Word

Microsoft Office Excel

STARe

AvaSoft

8 VÝROBA VZORKŮ

8.1 Použitý materiál

Na experiment byl použit materiál s obchodním názvem Mowiflex TC 232. Tato polymerní směs je vyrobena zpolyvinylalkoholu, glycerolu a dalších aditiv. KURARAY SpecialitiesEurope dodává MOWIFLEX TC ve standardu a v zákaznický přizpůsobeních, upravený k tomu, aby vyhověl precizním potřebám požadovaných aplikací. Proto není známo přesné složení a obsah složek tohoto materiálu. Mowiflex je vždy dodávánve forměgranulí, které jsou bezprašné, zpracování bere v úvahu jednoduché a bezpečné zacházení.

8.2 Příprava vzorků

Vzorky byly připraveny lisováním za tepla při různých teplotách, které byly voleny vzhledem k obvyklým i doporučeným zpracovatelským teplotám.Nejdříve se nastavila teplota lisu a nechaly se předeřhřát lisovací desky na požadovanou teplotu. Na předeřhřátou lisovací deskuse položípřipravená hliníková fólie (alobal) o rozměrech cca. 80 x 80 mm, aby nedošlo k přichycení vzorku k destičce.

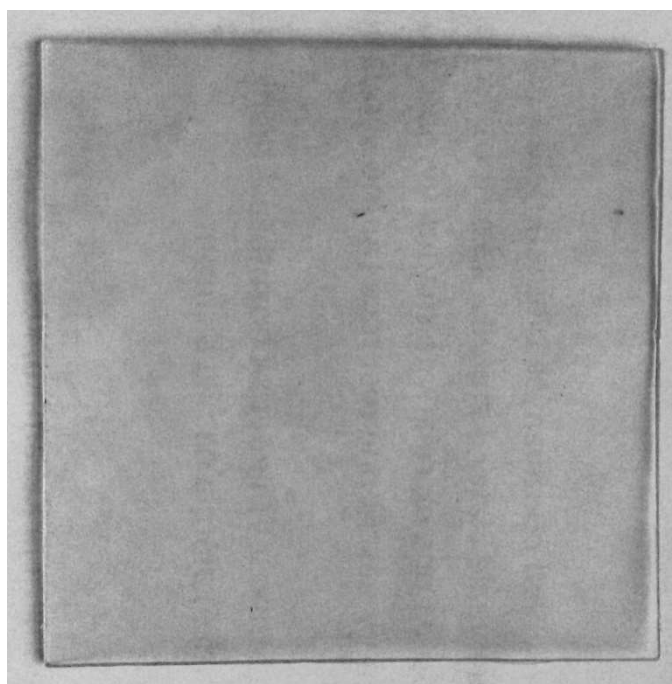
Na alobal se přiložil1 mm tlustý rámeček s formou čtverce o rozměru 60 x 60 mm. Do této formy se vysypal navážený materiál. Mowiflex byl vážený do Petriho misky na laboratorních váhách Denver Instruments Summit SI-2002.Hmotnost navážky se pohybovala v rozmezí 4,8 – 5,6 g v závislosti na teplotě lisování. Pro konkrétní teplotu byla navážka stanovena empiricky na základě vyhodnocení velikosti přetoků. Čím vyšší teplota, tím nižší hmotnost navážky.Poté byl materiál zakryt druhým kusem alobalu a vrchní předeřhřátou lisovací deskou a sestava byla umístěná do lisu, na předem stanovenou dobu.

Nejdříve byla vylisována předběžná série několika vzorků při odlišných teplotních a časových podmínkách. Podle vzhledu vzorků byly stanové časy a teploty pro plán měření.Byl zvolen teplotní interval 180 °C až 220 °C a doby 5 až 60 minut.Plán experimentálních podmínek je v tabulce číslo 7.

Tabulka 7- Přehled připravených vzorků (vlastí zdroj)

Teplota	170	180	185	190	195	200	205	210	220	225
Čas	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
5 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
20 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
30 min		X	X	X	X	X	X	X	X	
60 min		X	X	X	X	X	X	X	X	

Po vypršení lisovací doby byly desky vytáhnuty z vyhřívaného lisu a byly vloženy do chladícího lisu, aby došlo k zafixování tvaru rovnoměrným ochlazením. Jednotlivé vzorky byly chlazeny přibližně 5 minut a následně vytaženy z chladícího lisu (ukázka vzorku je na obrázku číslo 10). Následovalo odstranění ochranného alobalu, oříznutí možných přetoků a vložení do předem označeného (LDPE) uzavíratelného sáčku. Sáčky byly označeny číslem vzorku, dobou a teplotou lisování. Po nalisování sérií byly tyto sáčky uloženy v exsikátoru.



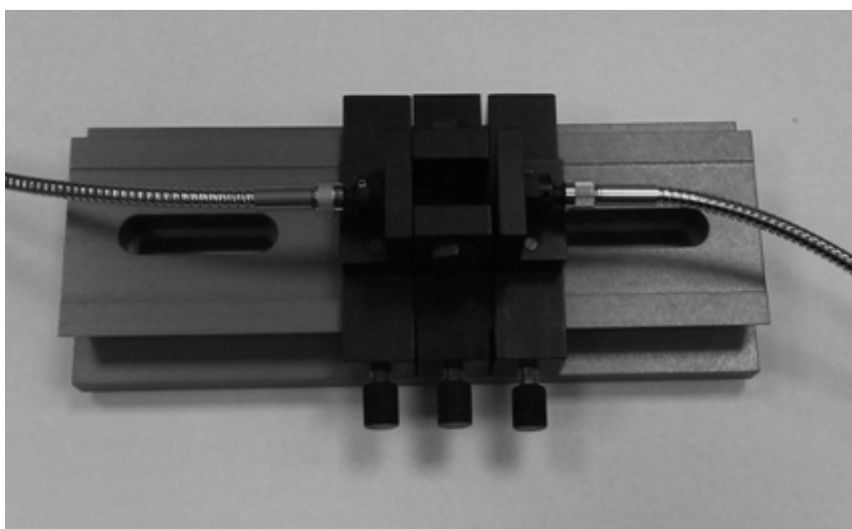
Obrázek 10 – Ukázka vylisovaného vzorku[vlastní zdroj]

9 EXPERIMENT

9.1 Použité metody

UV VIS Spektroskopie

Plán měření pro UV – VIS spekter byl použit přístroj od firmy Avantes - Avaspec-2048-2 a zdroj světla Avalight–DHS (obrázek číslo 11). Vzhledem k převážně transparentnímu charakteru vzorku byl zvolen transmisní mód měření. Na vyhodnocování indexu žlutnutí jsme zvolili kombinaci iluminant/pozorovatel D65/10°.



Obrázek 11 – Držák na vzorky a měřicí cela (vlastní zdroj)

Zdroj světla Avaspec obsahuje halogenovou žárovku a deuteriovou výbojku. Je nutné nechat tento zdroj stabilizovat 15 – 30 min, aby se zahřál na pracovní teplotu. Byla použita vláknová optika, od zdroje ke vzorku vlákno s průměrem 200 μm , od vzorku k detektoru vlákno s průměrem 600 μm .

Podmínky měření: integrační čas 9 ms

počet měření 50

Spektrometr je propojen přes USB vstup do PC, ve kterém pomocí softwaru Avasoft byla data zpracována a exportována do Excelu). Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření transmitance v různých místech, aby se dal index žlutnutí vyhodnotit statisticky.

Z naměřených hodnot transmitance byly pomocí softwaru OriginLab Pro 7 získány křivky reprezentující průměrná měření a směrodatnou odchylku v obou směrech, které byly interpolovány křivkou složenou z 81 bodů rozdělujících pravidelně interval od 380 do 780 nm po 5 nm. Tato data byla vstupem pro software Avasoft, z pomocí kterého byla určena barevnost v systému CIE, tedy souřadnice X, Y a Z. Složky X, Y, a Z jsou CIE trichromatické složky a součinitelé, kteří závisí na druhu zdroje záření a na druhu pozorovatele. Index žlutnutí (YI – Yellow Index) byl vyhodnocen podle normy ASTM E313 - 96, kde do výpočtu vstupují ještě C_X a C_Z konstanty podle zvolené metody. Pro naše měření tedy $D_{65/10^\circ}$, bylo C_X 1,3013, C_Z 1,1498 a výpočet byl proveden podle vzorce v rovnici 8.

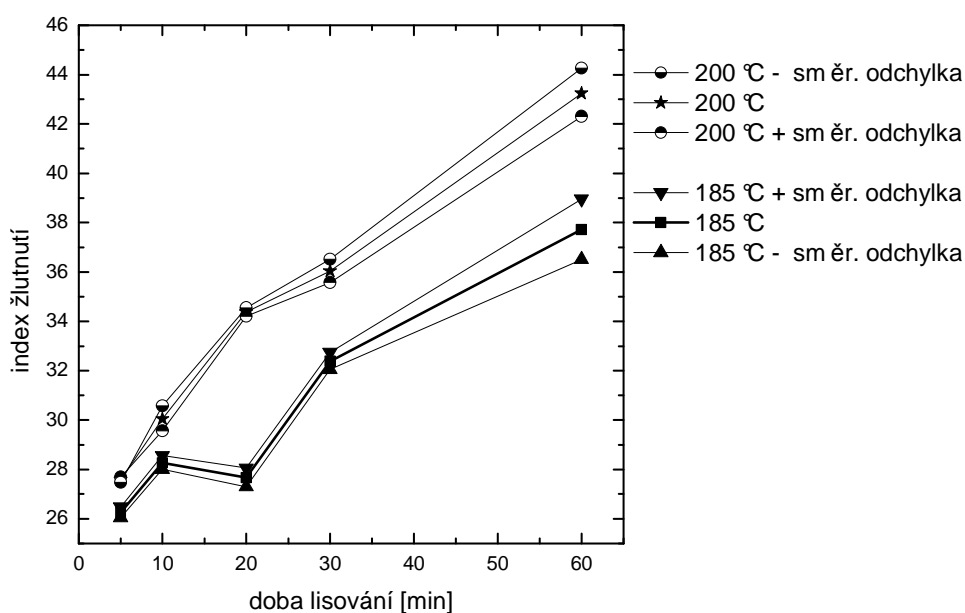
$$YI = \frac{100 \cdot C_X X - C_Z Z}{Y}$$

Rovnice 8 – Výpočet indexu žlutnutí [35]



Obrázek 12 – UV – VIS spektrometr [vlastní zdroj]

Ukázkou výsledku je graf na obrázku číslo 1, který ukazuje závislost indexu žlutnutí na době lisování. V grafu jsou průměrné hodnoty, doprovázeny pásem vyznačujícím \pm směrodatnou odchylku. Pro prezentaci dat v části „výsledky a diskuze“ byly zvoleny pouze průměrné hodnoty, jelikož by jinak grafy byly velmi nepřehledné a hodnoty směrodatné odchylky měření na jednom vzorku jsou evidentně významně menší, než variabilita mezi jednotlivými vzorky. Zároveň je zpracování indexu žlutnutí z pomoci směrodatné odchylky poněkud problematické, neboť se jedná o skalární veličinu, která je ovšem velice komplexním způsobem závislá na poli 81 párů hodnot transmitance, popř. reflektance. Tuto složitost názorně demonstruje případ vzorku lisovaného při 185 °C, kdy se hodnoty YI vypočtené z křivky pro kladné směrodatné odchylky transmitance drží nad průměrnými hodnotami YI a záporné pod, jak je rozumné očekávat, kdežto u vzorku zpracovaného při 200 °C si hodnoty YI pro směrodatné odchylky prohodily místo, takže index žlutnutí zjištěný z kladné křivky začíná nad průměrnými hodnotami YI a končí pod, přičemž u hodnot záporné směrodatné odchylky indexu žlutnutí je to přesně naopak.



Graf 1 - Porovnání indexu žlutnutí i se směrodatnými odchylkami

Roupouštění a bobtnání

Z vylisovaných destiček byly vyseknuty pomocí vysekávacího nože a vysekávacího stroje zkušební tělíska pro tuto zkoušku. Vysekávací nůž měl kruhový tvar o průměru 8 mm, takže zkušební tělíska byly tvaru válce o výšce 1 mm, průměru podstavy 8 mm a hmotnosti od 0,0658 – 0,0840. Tělíska byly vážené na analytických vahách (Denver Instruments Summit SI 64 s přesností vážení na 0,0001 g) a opět vloženy do uzavíratelného sáčku s číslem vzorku.

Jako rozpouštěcí kapalina byla vybrána destilovaná voda, neboť polyvinylalkohol je rozpustný ve vodě. Teplota destilované vody odpovídala teplotě laboratorní místnosti, ve které experiment probíhal. Voda vždy byla temperována na teplotu 25 °C po dobu 30 minut, ve 100 ml kádinkách na třepačce (IKA KS 260 Basic). Na obrázku číslo 13 je zobrazena třepačka, která byla použita při zkoušce rozpustnosti.



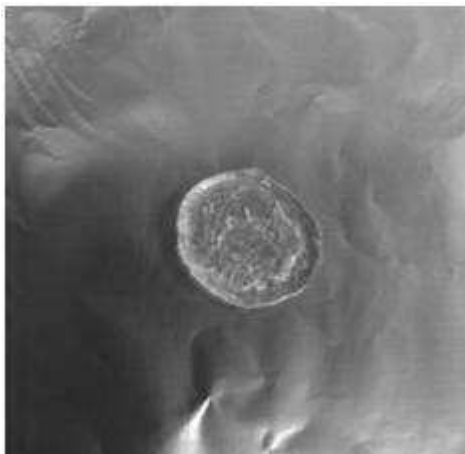
Obrázek 13 – Třepačka IKA KS 260 Basic[vlastní zdroj]

Experiment probíhal v místnosti, kde byla teplota $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ a 35% vlhkost. Rozpouštěcí objem a čas byly vybrány na základě několika předběžných pokusů. Otáčky třepačky byly z rozsahu diskretních hodnot nastavitelných na přístroji vybrány, tak aby jejich frekvence spadala zhruba do oblasti fyziologicky relevantních hodnot. Vzhledem k potenciální aplikaci v materiálu v medicíně a potravinářství. Amplituda byla zvolena nejmenší. V tabulce číslo 8 jsou uvedeny podmínky rozpouštění.

Objem rozpustné kapaliny	50ml
Teplota rozpustné kapaliny	25 °C
Doba rozpouštění	2 hod
Otáčky míchače	50 ot/min

Tabulka 8 - Podmínky rozpouštění (vlastní zdroj)

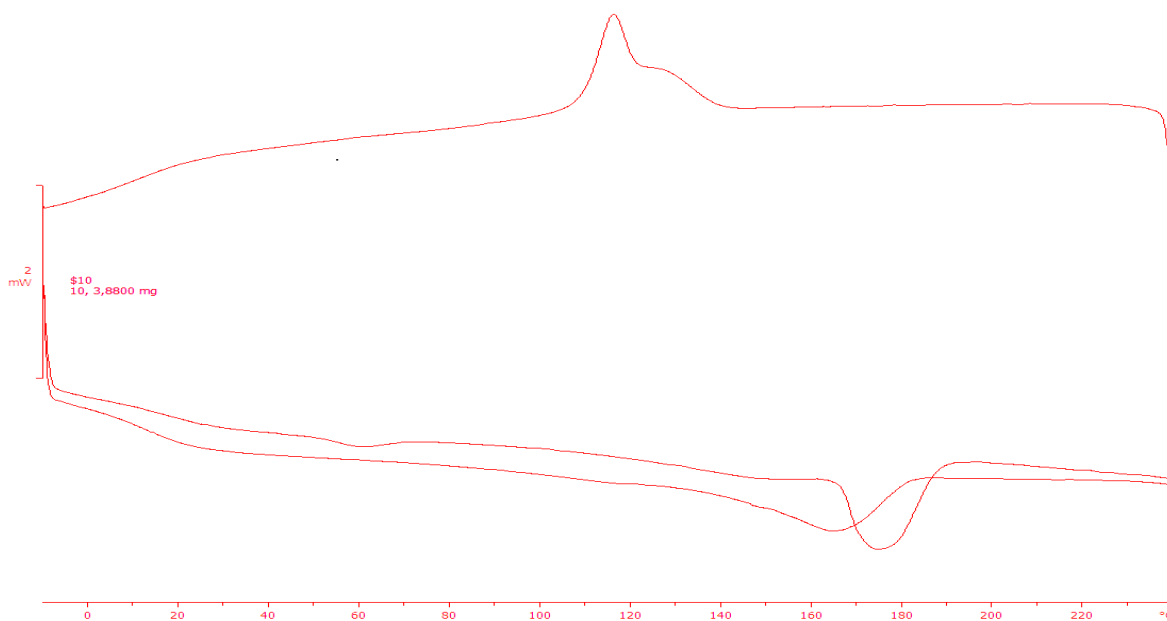
Vzorky byly vhazovány do kádinky s destilovanou vodou, ve 4 minutových intervalech, tak aby bylo možné po uplynutí 2 hodin každý vzorek vyjmout a zvážit v nabobtnalém stavu (viz obrázek 14). Tato procedura proběhla následovně: po uplynutí 2 hodinového intervalu, byly vzorky opatrně vyjmuty pomocí špachtličky, osušeny od ulpívajících kapek vody speciálním papírovým ubrouskem a položeny na označenou a zváženou podložku z alobalu. Vzorek s alobalem byl zvážen na analytických vahách (Denver Instruments Summit SI 64 s přesností vážení na 0,0001 g) a uložen na 48 hodin při teplotě 75 °C do sušárny (Mettler UFE 400 Excellent) a vysušen do konstantní hmotnosti. Naměřené data byly vyhodnoceny v programu OriginLab Pro 7 a převedeny do grafů.



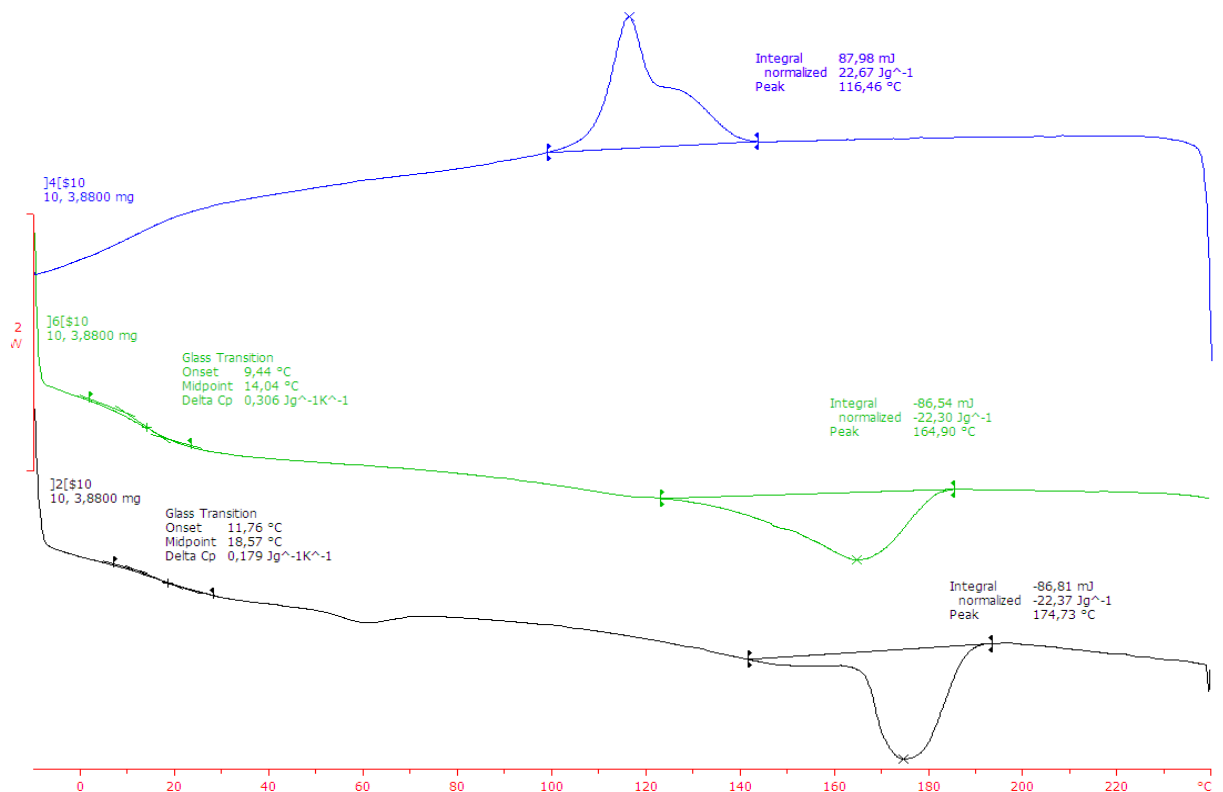
Obrázek 14 - Ukázka nabobtnaného vzorku [vlastní zdroj]

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Za nejsilnější analytickou metodu, použitou v této práci, lze považovat diferenciální skenovací kalorimetrii. Pomocí vysekávacích kleští byla připravena potřebné zkušební tělíška. Ty měly tvar válce o rozměrech 1mm výšky a 1 mm průměr podstavy a hmotnosti od 3,42 – 5,15 mg. Tělíška byla pomocí pinzety přenesena do hliníkového kelímku, zvážena s přesností 0,01 mg. Poté bylo na tento kelímek položeno víčko a vzorek byl uzavřen v kapsli lise. Takto připravená těsně uzavřená kapsle se vzorkem byla pomocí pinzety přenesena do zásobníku měřicího stroje. Do softwaru STARe, bylo třeba nastavit: číslo vzorku, hmotnost vzorku a pozici, do které byl uložen, a v neposlední řadě zvolen teplotní proces. Definovaný teplotní postup byl v rozsahu -10 až 240°C (ohřev 10 K za minutu) a měl 3 periody (1. ohřev, ochlazení a 2. ohřev)



Obrázek 15 - Kompletní DSC křivka[vlastní zdroj]

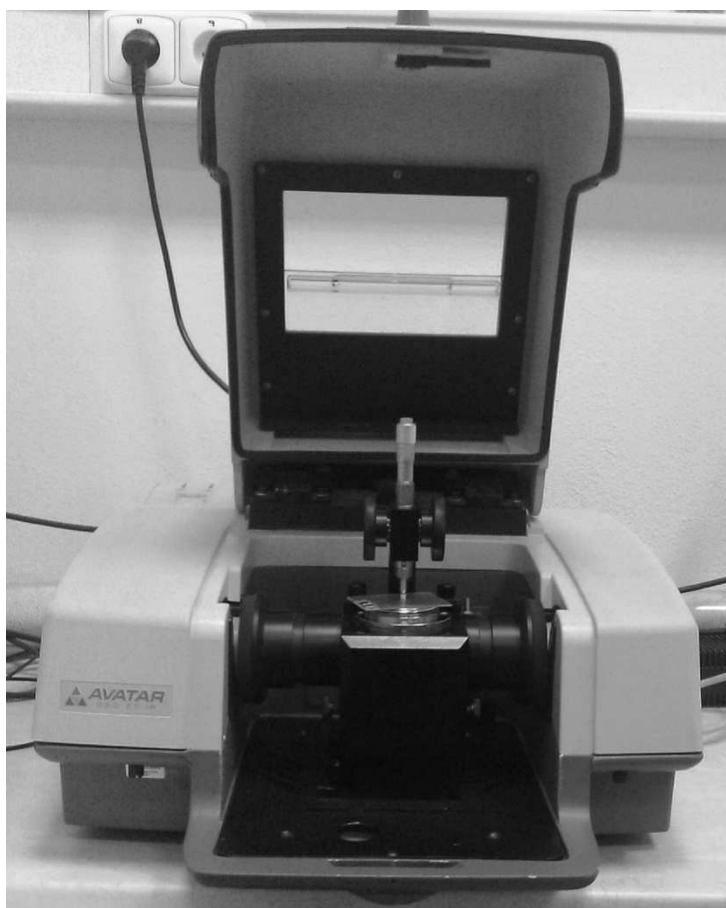


Obrázek 16 – Vyhodnocování DSC cyklů[vlastní zdroj]

Na obrázku číslo 15 je vyobrazena celková křivka v závislosti na teplotě. Tuto křivku bylo nutno rozdělit na 3 již zmiňované procesy (obrázek 16). Černá křivka je křivka prvního ohřevu, na které byly vyhodnocovány dva jevy. Jako první T_g (dále T_{g1} - teplota skelného přechodu prvního ohřevu) a změna měrné tepelné kapacity. Druhá charakteristická vyhodnocovaná teplota byla T_m (dále T_{m1} - teplota tání prvního ohřevu) a nínormalizovaná entalpie H_1 . Jelikož ohřev je exotermní proces, normalizovaná entalpie nabývala záporných hodnot. Na zelené křivce druhého ohřevu byly určovány stejné teploty a byly značeny analogicky (T_{g2} - teplota skelného přechodu druhého ohřevu, T_{m2} - teplota tání druhého ohřevu a normalizovaná entalpie H_2 , opět v záporných hodnotách). Mezi těmito dvěma ohřevy probíhalo chlazení, jehož průběh zaznamenává modrá křivka, na které se stanovovala teplota krystalizace T_c a opět normalizovaná entalpie H_3 .

9.2 FT – IR ATR (Attenuated Total Reflectance)

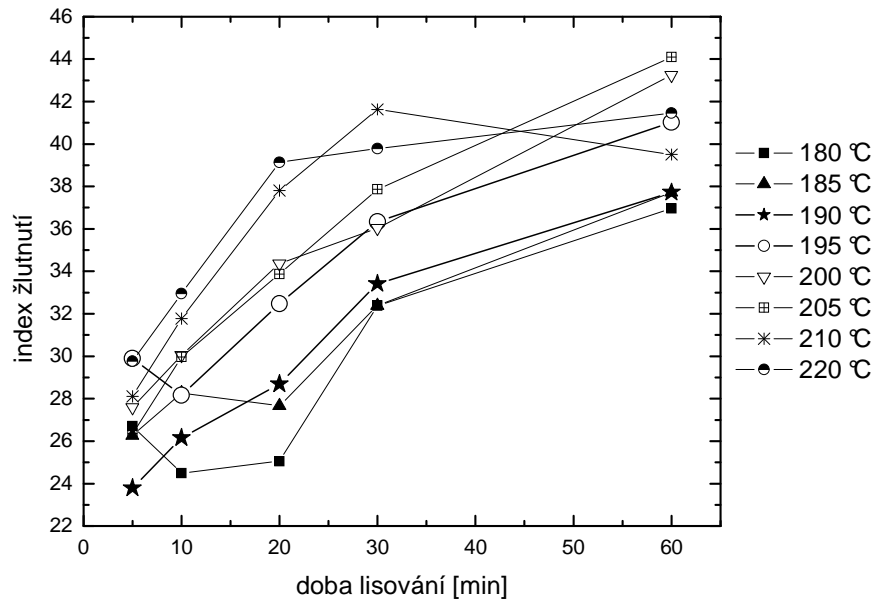
Absorpční spektra v IR oblasti vzorků byla měřena metodou zeslabené totální reflexe na přístroji NicoletAvatar320 FTIR s ZnSe krystalem (obrázek číslo. Tato metoda funguje na principu úplného násobného odrazu záření na fázovém rozhraní měřícího krystalu, které se skládá z materiálu o vysokém indexu lomu, a měřícího vzorku. Krystal je většinou ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Nejdříve bylo nutné si kalibrovat složení pozadí. Měření bylo nastaveno na 32 scanů o rozsahu $400 - 4000 \text{ vln cm}^{-1}$. Poté byl vzorek vložen do uchycovacího zařízení, kde musel být přitlačen k povrchu krystalu určitou silou, nastavenou pomocí dotažené pružiny, aby nedocházelo ke ztrátě signálu na fázovém rozhraní. Měření byly obě dvě strany vzorku. Naměřená data byla uložena ve formátu SPA a CSV, tak aby je bylo možné zpracovat pomocí softwaru OMNIC i Excel.



Obrázek 17 - Přístroj NicoletAvatar320 FTIR [vlastní zdroj]

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

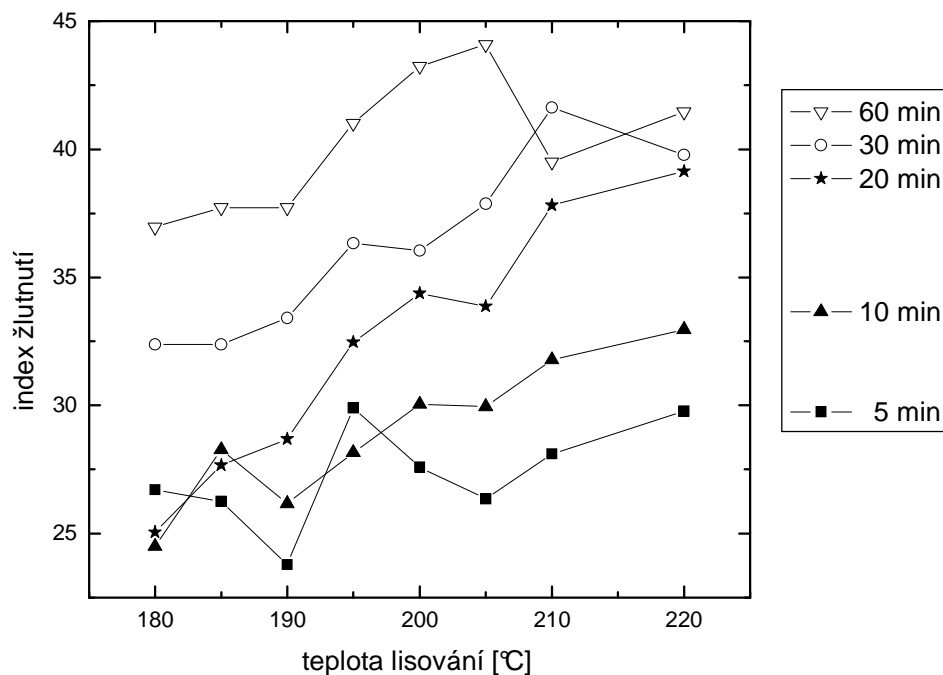
10.1 Index žlutnutí



Graf 2 - Závislost indexu žlutnutí na době lisování

Závislost indexu žlutnutí na době lisování pro různé teploty je znázorněna na grafu číslo 2. V grafu lze vysledovat 3 typy závislostí. První pro 180 a 185 °C, mají na počátku 20 minut nerostoucí hodnotu (indukční perioda?), poté začíná nárůst indexu žlutnutí. Křivky pro 190 a 195 °C lze označit jako druhou skupinu, ve které je pozorovatelný stálý trend nárůstu hodnoty YI. Ostatní křivky spíše vykazují rychlý nárůst IY při krátkých časech a od 30 minut spíše saturaci. Vzhledem k tomu, že prostor parametrů je třírozměrný (čas teplota a YI) jsou, a i ve všech dalších případech budou, data znázorněna také v závislosti na teplotě lisování. Kombinací těchto úhlů pohledů na stejná data lze zvýšit jejich vypovídací hodnotu.

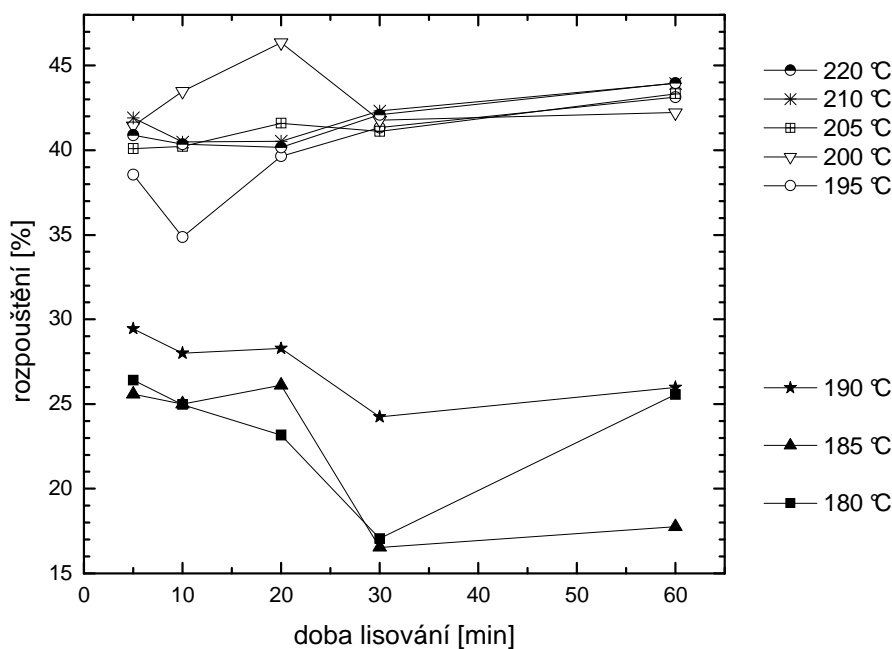
Proto se předchozí interpretace grafu 2 dá ověřit v grafu 3, kde se jako signifikantní čas dá určit 20 minut. Pro krátké časy dochází při všech teplotách jen k malému nárůstu hodnoty YI, zatím co pro dlouhé časy jsou hodnoty YI vždy vysoké. Pro čas 20 minut dosažená hodnota YI závisí na teplotě lisování. Rozdíl minimální a maximální hodnoty indexu žlutnutí vzorků lisovaných po dobu 20 minut je 14, kdežto při časech 5 nebo 60 minut je rozdíl 6,1 a 7. Křivky v grafu tak vzdáleně připomínají tvar písmene Z, kde křivka pro 20 minut tvoří šikmé břevno propojující 2 skupiny převážně horizontálně orientovaných křivek. Tyto průběhy křivek naznačují přítomnost sedlového bodu. Na základě měření YI lze pro Mowiflex označit za svým způsobem přelomové, mezní, hodnoty teploty 190 a 195 °C a časy do 20ti minut.



Graf 3 - Závislost indexu žlutnutí na teplotě lisování

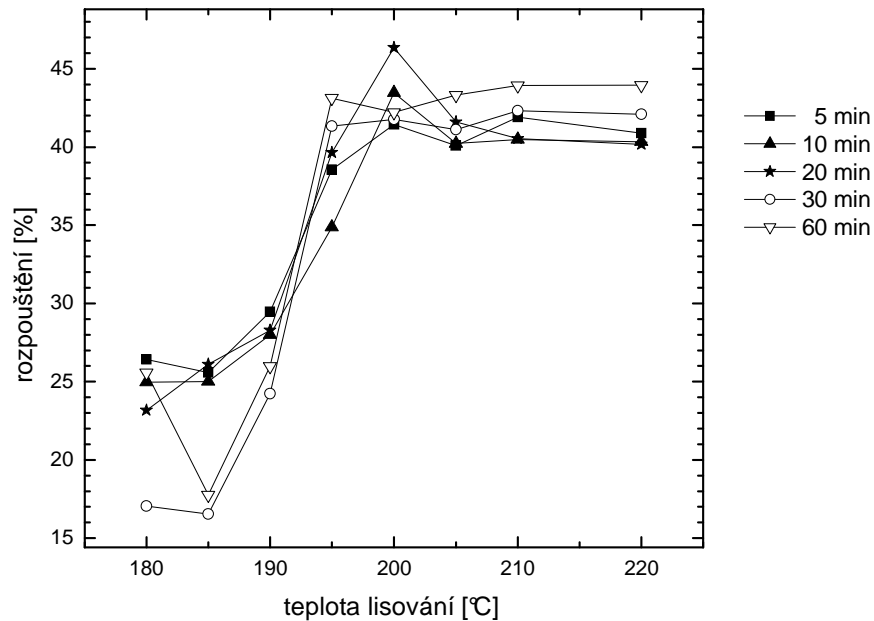
10.2 Rozpouštění a bobtnání

Procesy rozpouštění a bobtnání polymerního materiálu jsou závislé na jeho struktuře, z hlediska cílů této práce je zajímavá zejména závislost na stupni zesíťování a střední molekulové hmotnosti. Na druhou stranu komplexní rozpouštěcí a uvolňovací studie by přesahovala rámec zadání i možností diplomové práce. Proto bylo na několika předběžných experimentech odzkoušeno, že čas, při kterém se již dostatečně znatelně projeví odlišnost zkoumaných materiálů je asi 2 hodiny, přičemž ovšem nedojde k úplnému rozpouštění vzorku, takže 2 hodiny byly arbitrárně stanoveny jako standardní rozpouštěcí a bobtnací čas v této studii.



Graf 4 - Závislost rozpouštění na době lisování

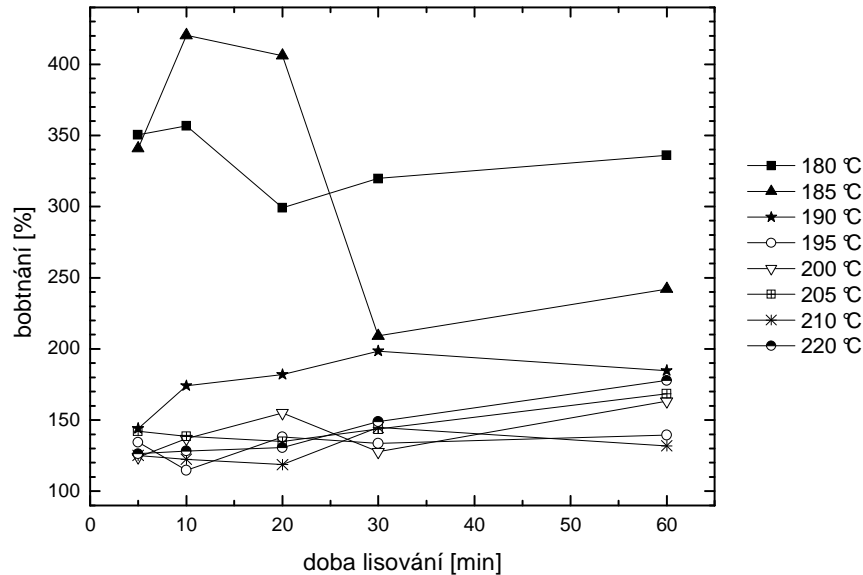
Výsledky experimentu s rozpouštěním jsou v závislosti na době lisování znázorněny v grafu číslo 4 a v závislosti na teplotě lisování v grafu číslo 5. V grafu číslo 4 je evidentní, že v závislosti na teplotě lisování lze rozdělit zkoumané vzorky materiálů na 2 skupiny. První skupina (plné symboly) jsou materiály lisované při teplotách do 190 °C včetně. Druhou skupinu tvoří materiály, které byly lisovány při vyšších teplotách. Hranice mezi těmito skupinami musí nutně ležet mezi 190 až 195 °C. Přelom mezi těmito dvěma skupinami je velmi výrazný i v grafu číslo 5, kde je vidět, že i po 1 hodině lisování dojdou obě skupiny materiálů do různých koncových stavů.



Graf 5 -Závislost mezi rozpouštěním a teplotou lisování

Rozpustnost je význmně vyšší pro materiály lisované na vyšších teplotách, což nenasvědčuje síťování materiálu, které by bylo lze očekávat. Naopak vzorky připravené při nižších teplotaách si nejen svoji relativně nízkou rozpustnost nejen ponechávají, ale v průběhu lisování dochází k jejímu dalšímu snížení, byť ne zcela zřetelnému. Toto pozorování dobře koreluje s výsledkem měření bobtnání, prováděných vlastně na týchž vzorcích.

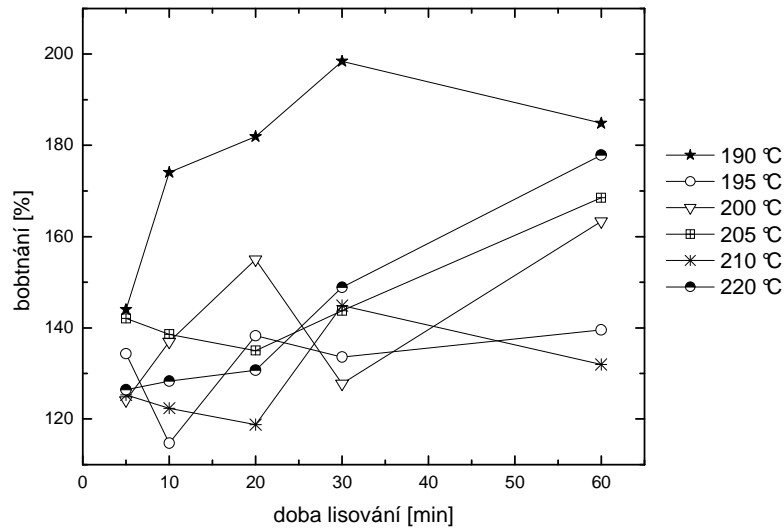
Z grafu číslo 6 je vidět, že u vzorků zpracovaných při 180 °C a 185 °C bylo bobtnání velmi silné. Druhá skupina se utvořila v oblasti vyšší teplot, a pro názornost je v detailu zobrazena v grafu číslo 7.



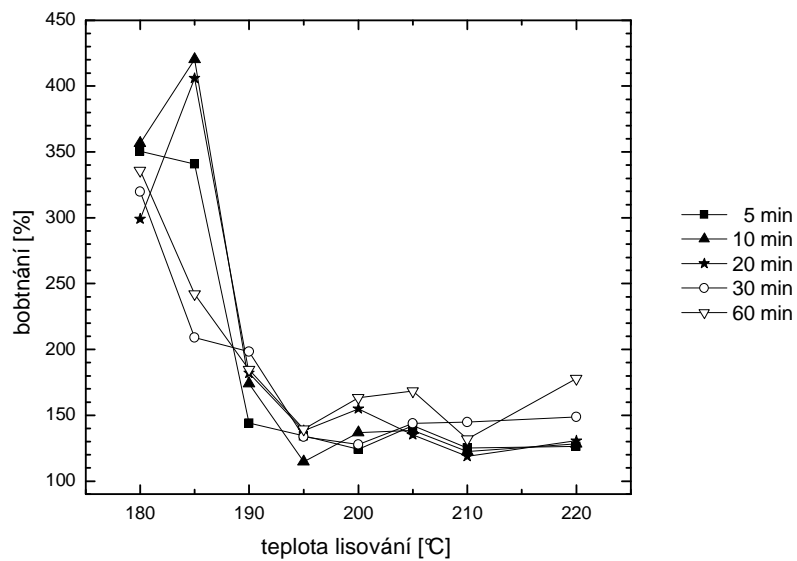
Graf 6 - Závislost bobtnání na době lisování

Z grafu 6 a detailnějšího pohledu v grafu 7 lze vyvodit existenci 2 základních skupin sledovaných materiálů. První skupina jsou materiály lisované při nízkých teplotách, zde zastoupeny lisovacími teplotami 180 a 185 °C. Tyto materiály mají více než dvojnásobnou schopnost bobtnat, než ostatní. Druhá skupina jsou materiály jejíž schopnost bobtnat je prakticky konstantní, eventuelně velmi mírně s dobou lisování roste. Materiál připravovaný při teplotě 190 °C představuje hraniční typ mezi oběma skupinami.

Pokud se vynese závislost bobtnání na teplotě lisování (graf 8) potvrdí takto zorganizovaná data existenci dvou základních skupin materiálů, a dále i teploty 180 a 190 °C jako hraniční. Zatímco předchozí graf číslo 7 dobře členil skupiny vzorků, tak graf číslo 8 spíše jasně ukazuje kritickou teplotu. Odlišnost mezi skupinami vzorků je zde pozorovatelná pouze pro teplotu 185 °C.



Graf 7 – Detail spodní části z grafu číslo 6

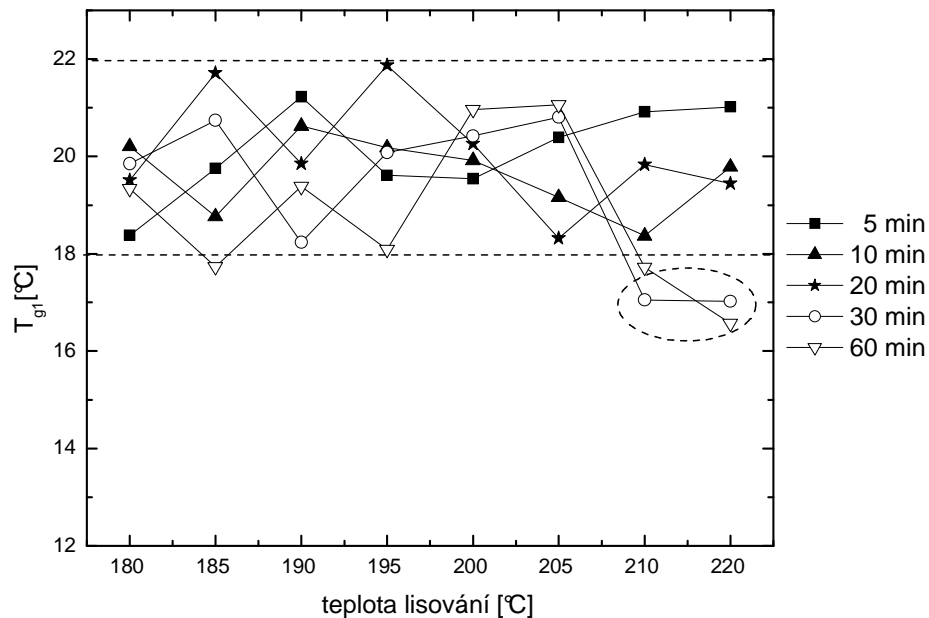


Graf 8 - Závislost bobtnání na teplotě lisování

10.3 DSC

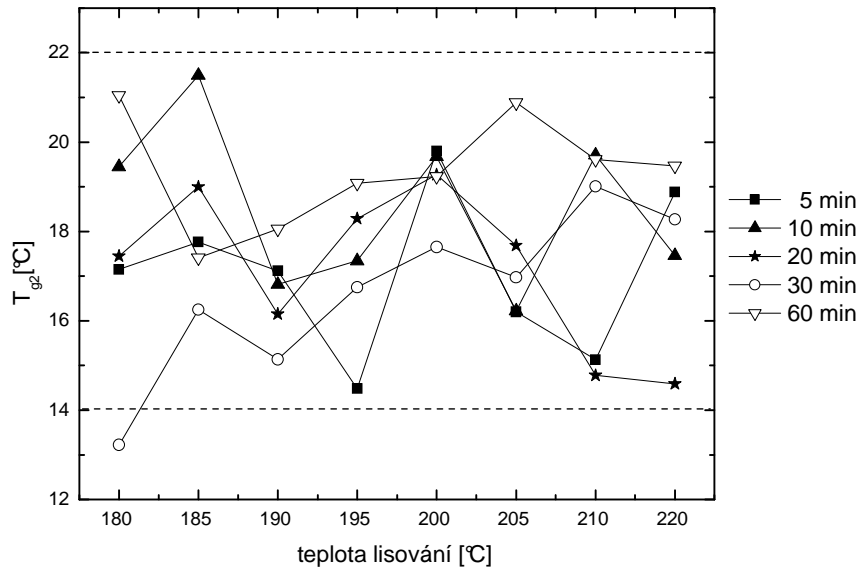
DSC je metoda termické analýzy, která má silnou vypovídací schopnost o struktuře polymeru i závislosti jeho vlastností na tepelné historii.

První veličinou, kterou je nasnadě vyhodnotit, je teplota skelného přechodu. Výsledky jsou znázorněny v grafech číslo 9 a 11 pro T_{g1} a v grafech 10 a 12 pro T_{g2} . Hodnoty T_{g1} leží v pásmu od 22 – 18 °C, což je více méně rozpětí experimentální chyby, a lze konstatovat, že doba lisování nemá vliv na teplotu skelného přechodu určenou z prvního ohřevu. Pouze 3 body pro dlouhé časy a nejvyšší teploty lisování (v grafech vyznačeno čárkovaným oválem), by snad mohly být považovány za počátek nějakého trendu.

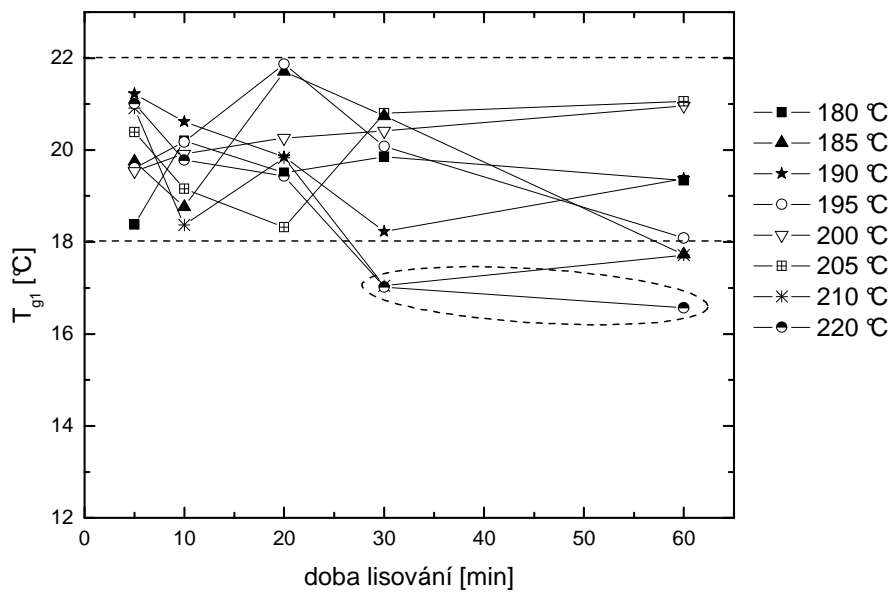


Graf 9 - Závislost T_{g1} na teplotě lisování

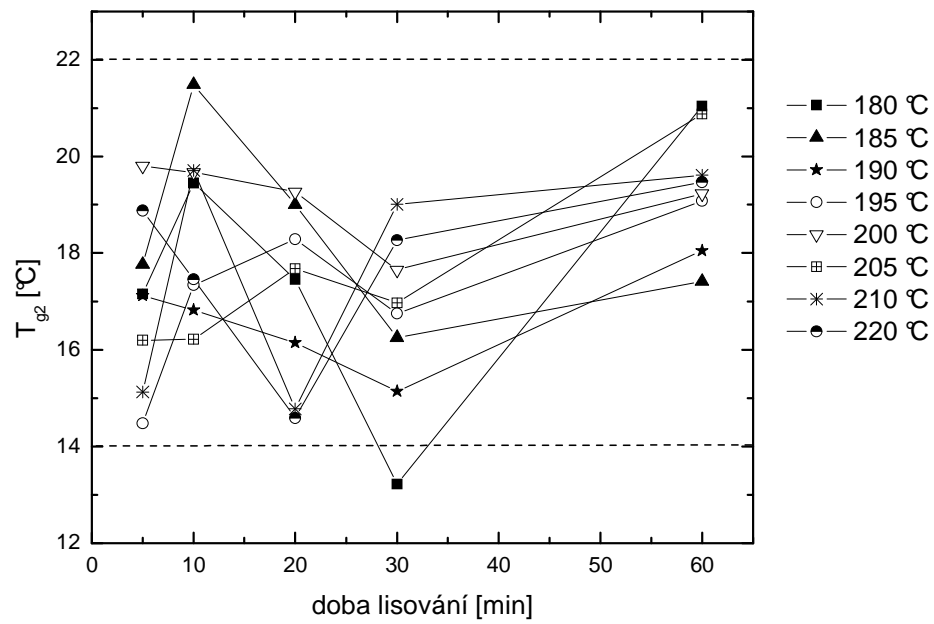
T_{g2} nevykazuje také žádné trendy, ovšem je zajímavé, že teplota skelného přechodu (T_{g2}) určená z druhého ohřevu má větší rozptyl, než T_{g1} . Stejně lze popsat i data prezentovaná v závislosti na době lisování v grafech číslo 11 a 12.



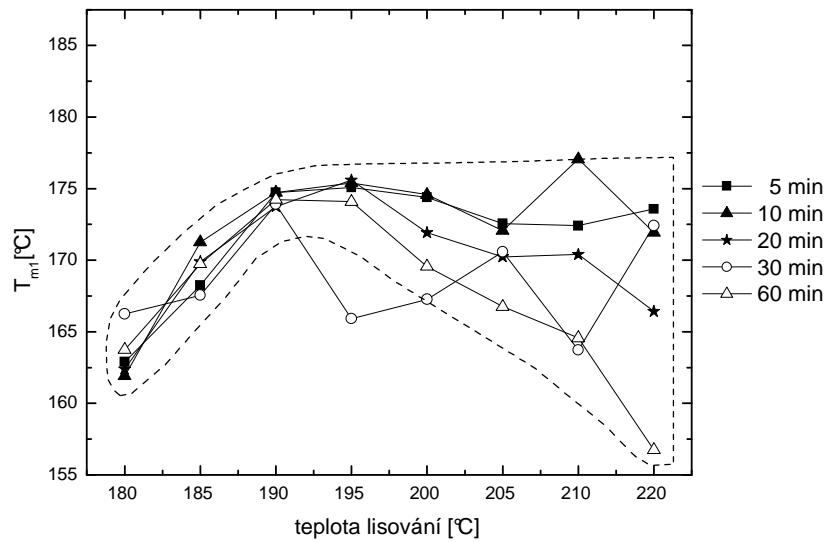
Graf 10 - Závislost T_{g1} na teplotě lisování



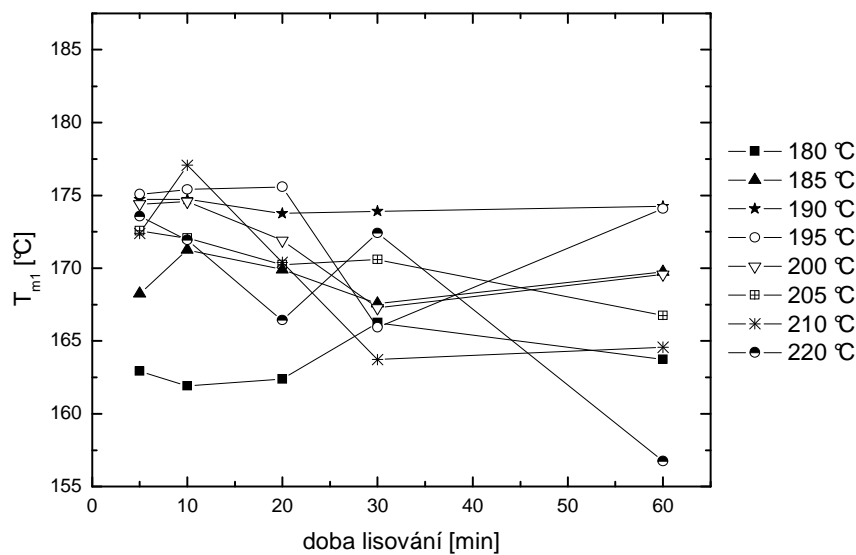
Graf 11 - Závislost T_{g1} na době lisování

Graf 12 - Závislost T_{g2} na době lisování

Další veličinou, kterou lze z DSC měření vyhodnotit je teplota tání T_{m1} z prvního ohřevu. V grafu číslo 13 je vidět, že data pro nízké teploty (180 až 190 °C) vykazují rostoucí trend s poměrně malou variabilitou. Naproti tomu statistika se zhoršuje pro hodnoty zjištěné na vzorcích s teplotou lisování vyšší než nebo rovno 195 °C. V grafu 13 je to znázorněno čárkovaným polygonem. Druhý způsob prezentace týchž dat, v grafu číslo 14, nepřináší, příliš jasný pohled na vývoj T_{m1} v závislosti na teplotě lisování.

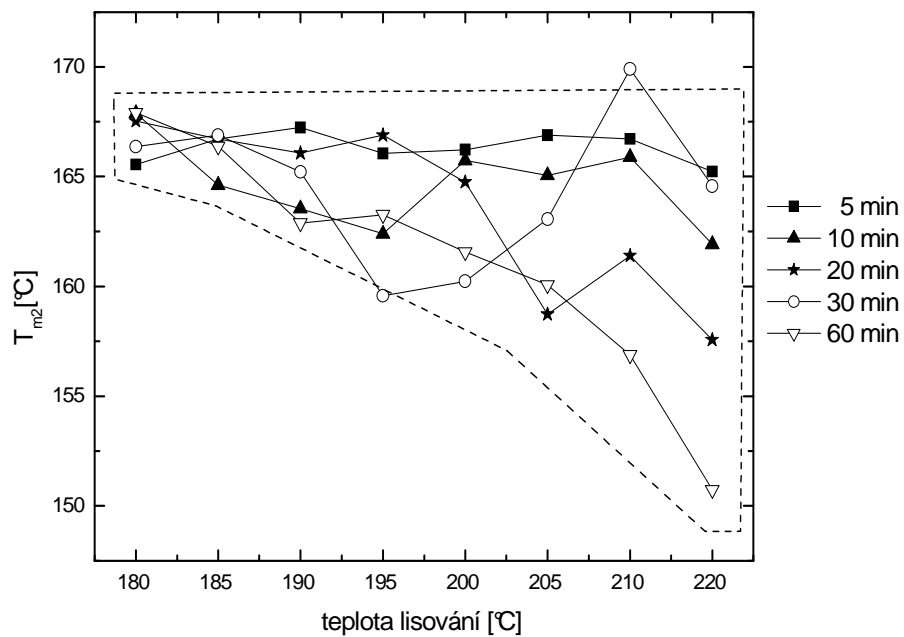


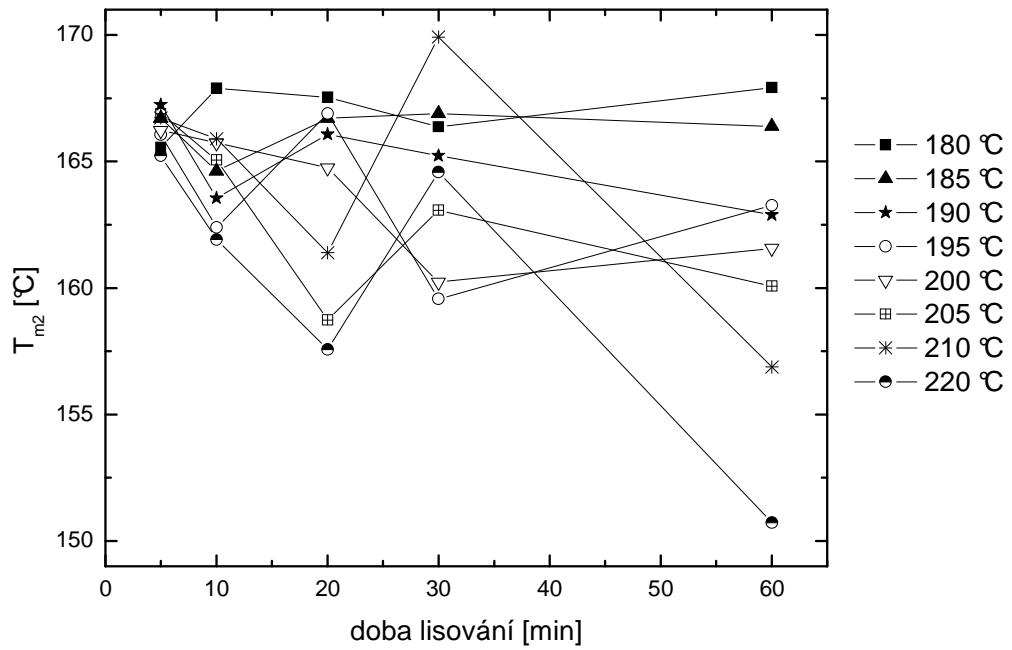
Graf 13 - Závislost T_{m1} na teplotě lisování



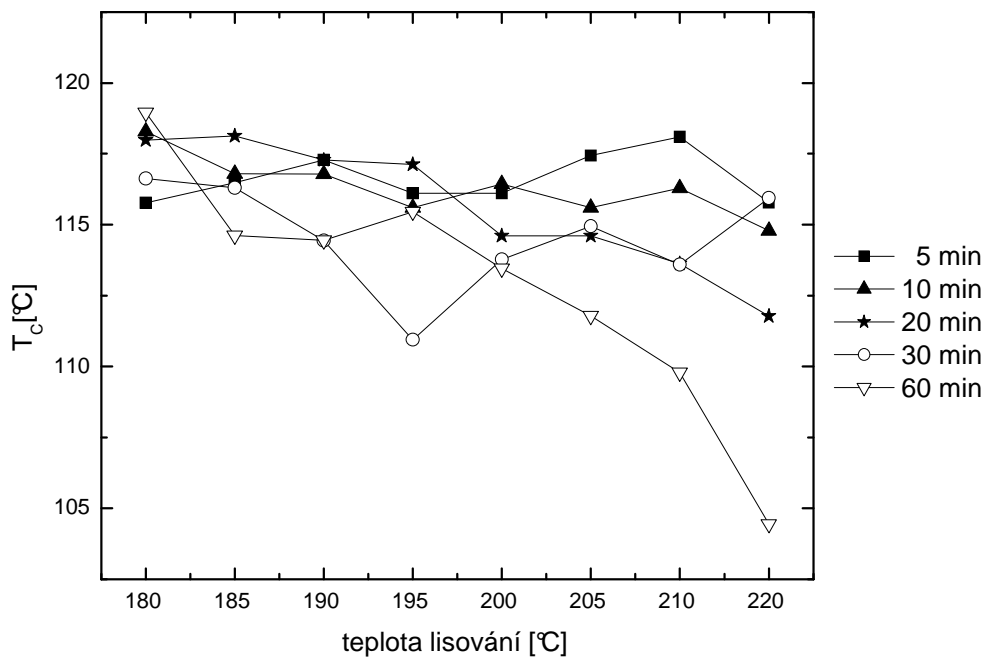
Graf 14 - Závislost T_{m1} na době lisování

Teplota tání T_{m2} určená z druhého ohřevu, která již nereflektuje tepelnou historii, ale změnu materiálu způsobenou lisováním, vykazuje v závislosti na teplotě lisování (graf 15) i v závislosti na době lisování (graf 16) obdobný trend, a sice že pro dlouhé časy a vysoké teploty lisování se T_{m2} snižuje. Také toto pozorování koreluje s předchozími výsledky z bobtnání a rozpouštění i měření indexu žloutnutí. Naopak pro nízké teploty a krátké časy, změny prakticky pozorovány nejsou. Zcela stejné trendy lze pozorovat v závislostech T_c (graf číslo 17 a graf číslo 18), která byla zjišťována z prvního chlazení.

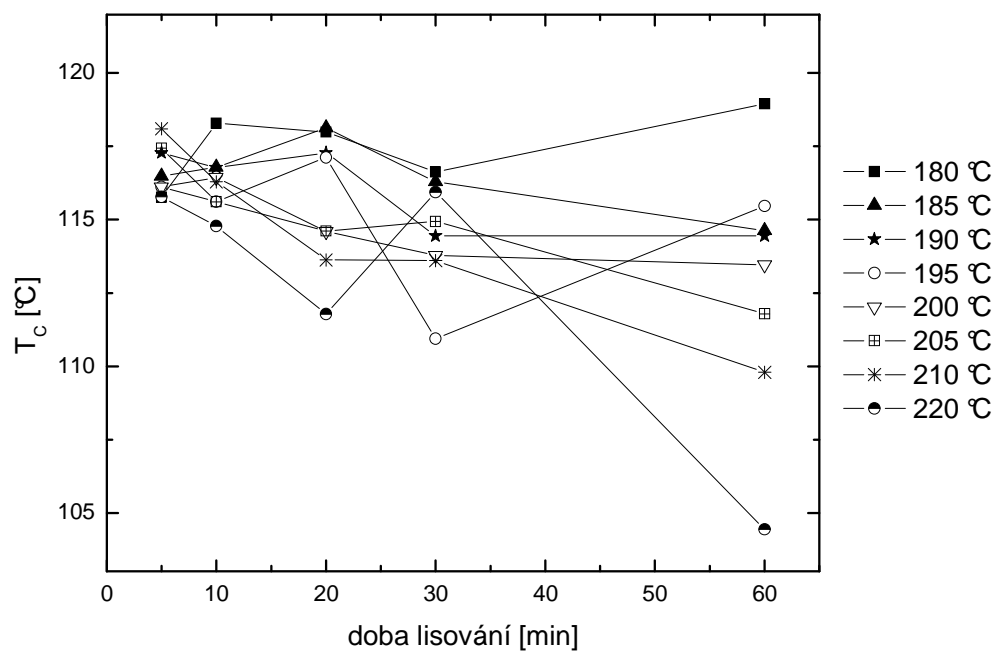
Graf 15 - Závislost T_{m2} na době lisování



Graf 16 - Závislost T_{m2} na době lisování

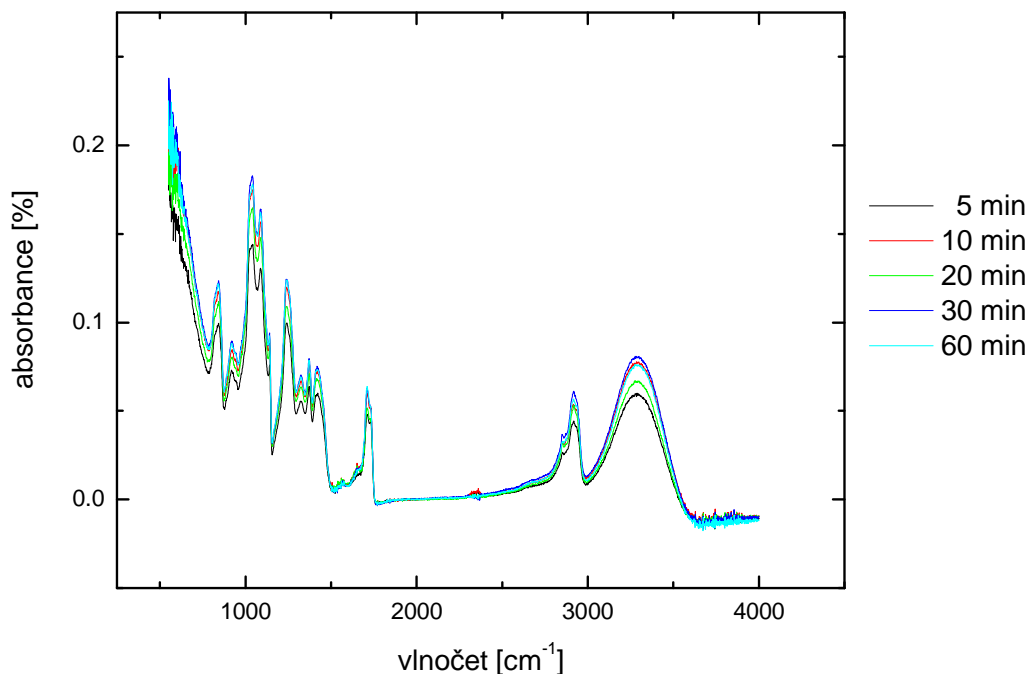


Graf 17 - Závislost T_c na době lisování

Graf 18 - Závislost T_c na době lisování

V porovnání s předchozími metodami není DSC dostatečně citlivá na probíhající změny v materiálu a spíše by se osvědčila až při extenzi rozsahu zkoumaných parametrů směrem k vyšším lisovacím teplotám a delším časům.

10.4 FT – IR ATR



Graf 19 – Závislost absorbance na vlnočtu

Všechny vzorky byly charakterizovány pomocí metody ATR z obou stran a získaná spektra jsou ve výborné kvalitě, avšak neukazují prakticky žádné změny. Vzhledem k očekávaným mechanismům tepelné degradace Mowiflexuje racionální se domnívat, že případné změny se nebudou projevovat vznikem absorpčních pásů na nových místech ve FT – IR absorpčních spektrech. Navíc je vzhledem k povaze vzorků nutné použít techniku ATR, která má následující nevýhody: Je několikrát méně citlivější, než transmisní technika na stejném přístroji, za porovnatelného nastavení parametrů. Dále penetrační hloubka, ze které se sbírají informace, závisí na vlnočtu, takže spektra je nutné korigovat na intenzitu směrem k vyšším vlnočtům. Potom vyvstává otázka, který pík po odečtu pozadí použít jako referenční, aby bylo možné posoudit změny v intenzitách jednotlivých absorpčních pásů. Přehled všech měřených spekter této metody v závislosti na čase je uveden v příloze 1.

Shrnutí diskuze z hlediska přínosu jednotlivých metod

V pořadí křivek FT – IR nejsou vysledovatelné trendy. Z předchozích měření však víme, že v materiálu určité změny probíhají, takže musejí být jen velmi malého rozsahu a zůstávají skryty pod mezí citlivosti FT – IR spektrometrů dostupných na UTB. Dá se odhadnout, že se rozsah probíhajících změn nedotýká ani 1 – 2 % chemických vazeb. Na druhou stranu i přes obvyklá omezení absorpčních metod UV – VIS absorpční spektrometrie je dostatečně citlivá a probíhající změny registruje pomocí indexu žloutnutí, který v sobě zahrnuje zejména efekt vznikajících konjugovaných dvojných vazeb v polyvinylalkoholu. Důvodem je fakt, že v průběhu procesu vznikají nové chromofory, zatímco jejich výchozí hladina v čistém materiálu, je nízká. Z hlediska termických vlastností Mowiflexu dochází k pozorovatelným změnám pomocí metody DSC teprve při nejdelších časech a nejvyšších teplotách lisování. Citlivou, ale se značným rozptylem zjištěných hodnot, se ukázala metoda měření rozpouštění a bobtnání studovaného materiálu. Po jejím dalším zpřesnění, pomocí sofistikovanější metody odběru vzorku a sledování průběhu rozpouštění on-line analýzou sležení roztoku, popřípadě automatizací, by byla pro sledování změn probíhajících ve zkoumaném materiálu, v rozsahu zpracovatelských teplot, nejlepší.

ZÁVĚR

Předložená práce shrnuje pozorování změn materiálu Mowiflex TC 232 za různých zpracovatelských teplot, kterým byl vystaven po různě dlouhou dobu. Rozsah teplot i časů byl zvolen jako mírně překračující obvyklé hodnoty zpracovatelských teplot i odhadované doby zádrže v běžných zpracovatelských zařízeních, a byla provedena řada izotermních příprav studovaných materiálů. Celkem bylo otestováno 46 různých vzorků, což představuje, kromě předběžných pokusů, celkem 798 jednotlivých měření.

Na základě zjištěných informací lze pro zpracování Mowiflexu doporučit teploty pod 190 °C, eventuelně, kdyby toho bylo třeba, například ve směsi s jinými polymery, za vyšších teplot s materiálem pracovat od 200 °C, kdy se opět chová poměrně předvídatelně, byť s horší statistikou libovolné měřitelné vlastnosti, a pravděpodobně s částečnou degradací. Za nevhodný pro zpracování lze považovat přechodový region teplot mezi 190 až 195 °C. Z časového hlediska lze pro zpracování považovat za bezpečnou dobu setrvání materiálu v zařízení maximálně 20 minut.

Z hlediska rozvoje experimentálních metod, bych doporučil zpřesnit analýzu bobtnání a rozpouštění (např. pomocí automatického měření rozpouštěcích křivek). Dále by bylo zajímavé otestovat vzorky dynamickou mechanickou analýzou (DMA). Při zpracovatelských teplotách by bylo možné také provádět nejenom statické (lisování), ale i dynamické (např. reologická měření, stanovení indexu toku taveniny atd.). Pro získání pevnějšího rámce představ o dějích probíhajících v materiálu při studovaných teplotách, bych doporučil poněkud více překročit rozsah studovaných parametrů, tj. teplot a časů, a získat tak lepší informace o trendech probíhajících změn, ze kterých by se směrem k mírnějším hodnotám parametrů dalo lépe interpolovat.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KUNORZOVÁ, Marie. *Základy výrobních technologií: Technologie výroby plastů*, 2008. 7 s. Semestrální práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta managementu a ekonomiky.
2. PAKOSTA, Michal. Úvod do problematiky plastů. *Povrcháři* [online]. 02/2008. 14 s. [cit. 2011-04-18]. Dostupný z WWW: <http://www.povrchari.cz/kestazeni/200802_povrchari.pdf>.
3. LENFELD, Petr . www.ksp.tul.cz [online]. 2000 [cit. 2011-04-19]. *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti*. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm>.
4. [Http://ateam.zcu.cz/](http://ateam.zcu.cz/) [online]. 199X [cit. 2011-04-21]. Plasty. Dostupné z WWW: http://www.ateam.zcu.cz/download_prednasky.html.
5. SAXENA, S.K. *Polyvinylalcohol. (PVA)*. [online]. 2004. [cit. 2011-04-21]. Dostupné z WWW: <ftp://ftp.fao.org/esn/jecfa/cta/CTA_61_PVA.pdf>.
6. MLEZIVA, Josef. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vyd. 1. Praha: Sobotáles, 1993. 525 s. ISBN 8090127041
7. MACH, Václav. *Tuhé pěny založené na acetalizovaném PVAL*. 2008. 52 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
8. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. 354 s. ISBN 8070802413
9. POTOČKOVÁ, Lucie. *Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým*, 2009. 38 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
10. KULHRESHTHA, A.K.; Vasile, C. *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Volumes 1-4. SmithersRapra Technology, 2002. 758 s. ISBN 1859573045
11. KOPECKÁ, Hana. *Uvolňování PVA ze směsí PVA/PVC do vodných roztoků*, 2010. 69 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

12. KOVAČIČ, Ľudomír; BÍNA, Jaroslav. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie*. Vyd. 1. Bratislava: Alfa, 1974. 339 s.
13. DOLEŽAL, Vladimír. *Plastické hmoty*. Vyd. 2. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 296 s.
14. PRASAD, Paras. Et al. *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials - Emerging Technologies and Business Opportunities*. Springer - Verlag. 1998. 883 s. ISBN 9780306458200
15. MARK, James E. *Polymer Data Handbook*. Vyd. 2. Oxford University Press, 2009. 1274 s. ISBN 9780195181012
16. *Thermoplastic Processable Polyvinyl alcohol. Mowiflex TC*. In *Specialized in Specialities* [online]. 09/2004 [cit. 2011-04-25]. Dostupné z WWW: <http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowiflex_TC_Flyer.pdf>.
17. *Thermoplastic Processing of Mowiol / PVOH*. Kuraray America Inc. [online]. America, 200X [cit. 2011-04-25]. Dostupné z WWW: <http://www.kuraray-am.com/pvoh-pvb/downloads/Mowiflex_TC_232_Introduction.pdf>.
18. ALEXY, Pavol . et al. *Poly(vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing. Polymer Degradation and Stability* [online]. 15/05/2002. 78 s. [cit. 2011-04-26]. Dostupný z WWW: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14353361>>.
19. Kuraray Specialities Europe GmbH. *Mowiflex TC 232*. Preliminary Technical Data Sheet. Frankfurt am Main. 07/2002. s. 2.
20. HODGKINSON, N., TAYLOR, M. *Thermoplastic Poly (Vinyl Alcohol) (PVOH)*. *Materials World*, [online]. 08/2000. 8. [cit. 2011-04-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=266>>.
21. HONZÍK, Roman: *Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace*. *Biom.cz* [online]. 18/08/2004. [cit. 2011-04-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace>>. ISSN: 1801-2655.
22. HAMID, S. H. *Handbook of polymer degradation*. Vyd. 2. New York. Arcel Dekker, 2000. 773 s. ISBN 08247003243

23. KUČEROVÁ, Irena. *Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství*: Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. 24/Feb/2009 [cit. 2011-04-28]. Mechanizmy koroze polymerů. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf>.
24. KUTZ, Myer. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. William Andrew Publishing. 2005. 598 s. ISBN 9780815515005
25. DUCHÁČEK, Vratislav. *Základní pojmy z chemie a technologie polymerů, jejich mezinárodní zkratky a obchodní názvy*, Vyd. 1. Vysoká škola chemicko-technická v Praze. 1996, 50 s. ISBN 8070802650
26. FORTELNÝ, I., SÝKORA, A., HORÁK, P. *Aplikovaná makromolekulární chemie*. (přednášky).
27. BINGHAM, Eula., COHRSEN, Barbara., POWELL, Charles H. *Patty's Toxicology* (5th Edition) Volumes 1-8. John Wiley & Sons. 2001. 9008 s. ISBN 9780471319436
28. HOLLAND, B., HAZ, J., *Thermal degradation of poly(vinyl alcohol)*. Polymer. 06/2001. Vol 42, Number 16,
29. LOMAKIN, S. M., Zaikov, G. E., *Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy*. VSP - An imprint of BRILL. 1999. 162 s. 9789067642989
30. SULOVSKÝ, Petr. *Oficiální stránky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity* [online]. © 1996–2009. 2002 [cit. 2011-04-29]. Termická analýza. Dostupné z WWW: <http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Termicka_analyza.pdf>.
31. EHRENSTEIN, G. W., Riedel G., Pia T., *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Hanser Gardner Publications. 2004. 368 s. ISBN 9781569903629
32. ŠIMON, Peter. *Vedomostný a technologický transfer v oblasti výskumu a vývoja-prírodných nanomateriálov* [online]. ©2005 [cit. 2011-04-29]. Termická analýza.

Dostupné z WWW:

<http://www.pvoc.sk/nano/skripta/5_SkriptumDTASimon_nove.pdf>.

33. KSANDR, Z., *Infračervená Spektroskopie: Transmisní techniky*. [online]. 200X [cit. 2011-05-22]. Dostupné z WWW: <<http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>>.
34. *Reflektanční techniky*. [Http://lms.vscht.cz/](http://lms.vscht.cz/) [online]. 200X [cit. 2011-04-29]. Dostupné z WWW: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/IR/Atr.htm>>.
35. *MeasurementValues*. [online]. 09/2006 [cit. 2011-04-30]. Dostupné z WWW: <http://www.hunterlab.com/manuals/cfchapter10_2_4.pdf>.
36. [Http://ucivozs.sweb.cz/](http://ucivozs.sweb.cz/) [online]. 200X [cit. 2011-04-30]. Rozdělení plastů a jejich průmyslové zpracování. Dostupné z WWW: <<http://ucivozs.sweb.cz/plast2.html>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, ZNAČEK, VELIČIN A ZKRATEK

C_p	měrné teplo tání	J/g
ΔH	změna entalpie	J/gK
T	termodynamická teplota	K
T_c	teplota krystalizace	°C
T_f	teplota viskózního toku	°C
T_g	teplota skelného přechodu	°C
T_m	teplota tání	°C
YI	index žlutnutí	-

ATR metoda zeslabené totální reflexe

IR infračervené

DTA diferenční termická analýza

PA polyamid

PE polyetylen

PEO polyoxoetylén

PO polyolefiny

PPO polyoxopropylen

PP polypropylen

PS polystyren

PVA polyvinylalkohol

PVAc polyvinylacetát

PVC polyvinylchlorid

TGA termogravimetrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Ideální řetězec PVA [7]	15
Obrázek 2 - Řetězec s 1,2 a 1,3 – glykolovými strukturami [7]	15
Obrázek 3- Isotaktická prostorová struktura molekuly PVA [7]	16
Obrázek 4- Syndiotaktická prostorová struktura molekuly PVA [7]	16
Obrázek 5- Izotaktická prostorová struktura molekuly PVA [7]	16
Obrázek 6 – Schéma charakteristikých vlastností PVAL na molekulové hmotnosti a mol. % hydrolyzy [9]	18
Obrázek 7 – PVA granule [vlastní zdroj]	21
Obrázek 8 – Výroba Mowiflexu TC 232 [17]	29
Obrázek 9 - Názorné schéma DSC křivky zobrazující možné přechody [31]	37
Obrázek 10 – Ukázka vylisovaného vzorku [vlastní zdroj]	45
Obrázek 11 – Držák na vzorky a měřicí cela (vlastní zdroj)	46
Obrázek 12 – UV – VIS spektrometr [vlastní zdroj]	47
Obrázek 13 – Třepačka IKA KS 260 Basic [vlastní zdroj]	49
Obrázek 14 - Ukázka nabobtnaného vzorku [vlastní zdroj]	50
Obrázek 15 - Kompletní DSC křivka	51
Obrázek 16 – Vyhodnocování DSC cyklů	52
Obrázek 17 - Přístroj Nicolet Avatar 320 FTIR	53

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Rozdělení plastů [36].....	12
Tabulka 2 - charakteristika PVA [bezpečnostní list]	14
Tabulka 3 – Hodnoty specifické pro vlastnosti PVA [9].....	19
Tabulka 4 – Přehled PVA směsí [14]	26
Tabulka 5 – Hodnoty charakterizující Mowiflex [19]	30
Tabulka 6 – Přehled metod termické analýzy [30]	36
Tabulka 7- Přehled připravených vzorků (vlastí zdroj)	45
Tabulka 8 - Podmínky rozpouštění (vlastní zdroj)	50

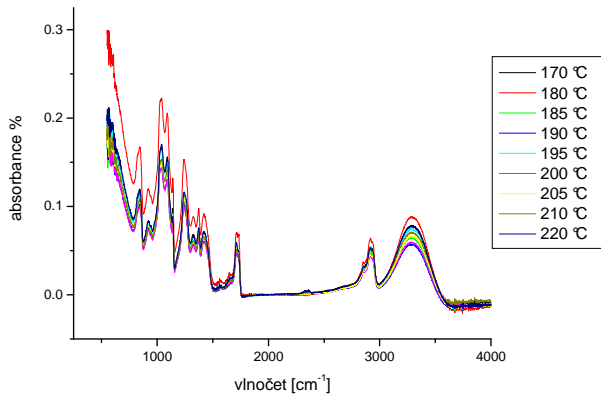
SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Porovnání indexu žlutnutí i se směrodatnými odchylkami	48
Graf 2 - Závislost indexu žlutnutí na době lisování	54
Graf 3 - Závislost indexu žlutnutí na teplotě lisování	55
Graf 4 - Závislost rozpouštění na době lisování	56
Graf 5 - Závislost mezi rozpouštěním a teplotou lisování	57
Graf 6 - Závislost bobtnání na době lisování	58
Graf 7 – Detail spodní části z grafu číslo 6	59
Graf 8 - Závislost bobtnání na teplotě lisování	59
Graf 9 - Závislost T_{g1} na teplotě lisování	60
Graf 10 - Závislost T_{g1} na teplotě lisování	61
Graf 11 - Závislost T_{g1} na době lisování	61
Graf 12 - Závislost T_{g2} na době lisování	62
Graf 13 - Závislost T_{m1} na teplotě lisování	63
Graf 14 - Závislost T_{m1} na době lisování	63
Graf 15 - Závislost T_{m2} na době lisování	64
Graf 16 - Závislost T_{m2} na době lisování	65
Graf 17 - Závislost T_c na době lisování	65
Graf 18 - Závislost T_c na době lisování	66
Graf 19 – Závislost absorpance na vlnočtu	67
Graf 20 – Absorbance pro lisovací doby 5 minut	79
Graf 21 - Absorbance pro lisovací doby 5 minut	79
Graf 22 - Absorbance pro lisovací doby 20 minut	79
Graf 23 - Absorbance pro lisovací doby 30 minut	79
Graf 24 - Absorbance pro lisovací doby 60 minut	79

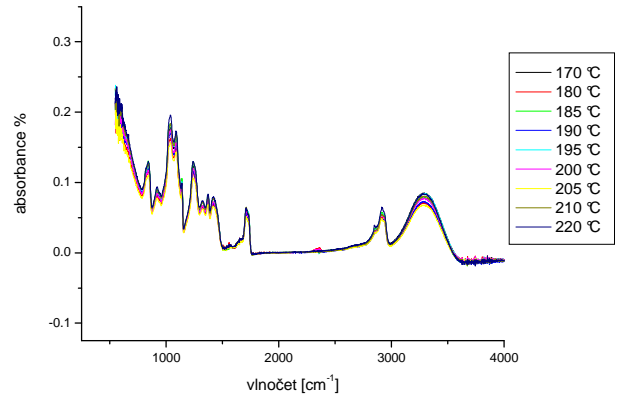
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 - FT – IR – ATR spektrum

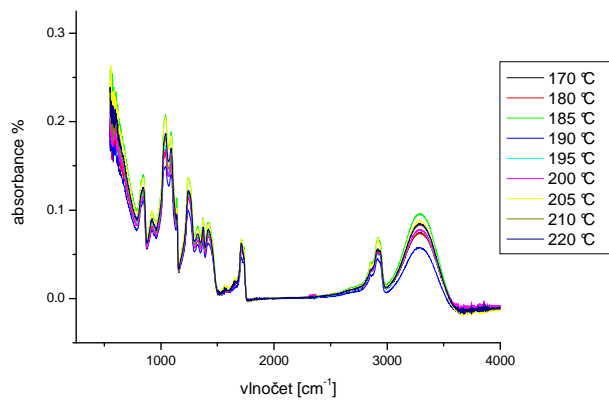
PŘÍLOHA 1



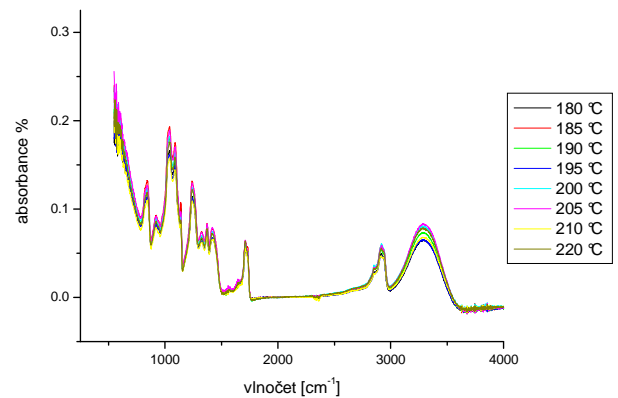
Graf 20 – Absorbance pro lisovací doby 5 minut



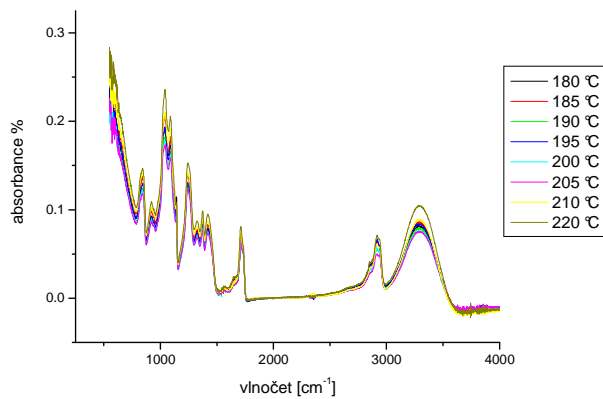
Graf 21 - Absorbance pro lisovací doby 5 minut



Graf 22 - Absorbance pro lisovací doby 20 minut



Graf 23 - Absorbance pro lisovací doby 30 minut



Graf 24 - Absorbance pro lisovací doby 60 minut