

Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů

Bc. Eliška Smetanová

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eliška SMETANOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Téma práce: **Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů**

Zásady pro vypracování:

- 1/ Vypracujte literární rešerši na dané téma.
- 2/ Připravte směsi s různou koncentrací plniva.
- 3/ Zhodnoťte mechanické a bariérové vlastnosti připravených materiálů.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucí diplomové práce

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **24. listopadu 2005**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2006**

Ve Zlíně dne 7. února 2006


prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan




prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

Dovolte, abych poděkovala především vedoucí diplomové práce, Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné vedení, poskytování konzultací a věcné připomínky při zadání a vypracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat panu doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za provedené měření DMA analýzy a panu Ing. Josefu Pleštilovi, CSc. z Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR, Praha za vyhodnocení RTG analýzy.

Poděkování patří také mým rodičům za jejich morální a finanční podporu během celého studia.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 11. 05. 2006

.....

podpis

RESUMÉ

Anotace česky

Úkolem této práce bylo zhodnotit současný vývoj nanokompozitních polymerních materiálů na bázi polyvinylchloridové matrice a vliv přídatku plniva na jejich vlastnosti. Jako nanoplňiva byly použity organicky modifikované jíly Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B.

Zkušební tělesa byla vyrobena válcováním a lisováním polymerních směsí. Připravené vzorky byly podrobeny jednotlivým zkouškám jako jsou paropropustnost, migrace změkčovadel, zkouška tvrdosti a odrazové pružnosti, tahové zkoušky a DMA analýza. Použité metody byly zaměřeny na sledování vlivu množství plniva na mechanické vlastnosti polymeru. Dále byla sledována struktura výsledného materiálu pomocí RTG analýzy a mikroskopie.

Z provedených měření se dá vyvodit, že organofilizační činidla ovlivňují jak strukturu polymerních směsí tak i jejich mechanické vlastnosti.

Anotace ve světovém jazyce

The aim of this diploma thesis was to determinate the current development of nanocomposite materials based the polyvinylchloride and the influence of fillers on their properties. As nanofillers were used organically modiflicated clays Cloisite Na⁺ and Cloisite 30B.

The specimens were made of polymer mixtures by rolling and moulding. The determination of water vapour transmission, migration of plasticizers, hardness and resilience, tensile properties and DMA analysis of these samples were tested. The used methods were aimed on determination of influence of fillers on mechanical properties. Further the structure of the materials were studied by XRD analysis and microscopy.

Based on study, it can be concluded that the organophilizing agents influence not only the structures of the polymer mixture but also their mechanical properties.

OBSAH

ÚVOD.....	8
1 POLYVINYLCHLORID	10
1.1 Výroba polyvinylchloridu.....	10
1.2 Vlastnosti polyvinylchloridu	12
1.3 Typy polyvinylchloridu	13
1.3.1 Tvrdé PVC	13
1.3.2 Měkčené PVC	13
1.3.3 Houževnaté PVC.....	14
1.3.4 Lehčené PVC	14
1.4 Zpracování polyvinylchloridu	14
1.5 Použití polyvinylchloridu	15
2 PLNIVA.....	17
2.1 Typy plniv.....	17
2.2 Vliv plniv na vlastnosti.....	19
2.3 Použití plniv v polyvinylchloridu	21
3 JÍLOVÉ MINERÁLY	23
3.1 Fylosilikáty	24
3.1.1 Tetraedrická síť	25
3.1.2 Oktaedrická síť	26
3.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	27
3.2 Montmorillonit	29
3.3 Modifikace jílových minerálů	30
3.3.1 Organofilizace	30
3.3.1.1 Ion-výměnná metoda (mokrý metoda)	31
3.3.1.2 Ion-dipólová metoda (suchá metoda)	32
4 NANOKOMPOZITY	33
4.1 Příprava nanokompozitů.....	34
4.1.1 Kompoundace	34
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
5.1 Popis zkušebních vzorků	36
5.2 Podmínky přípravy zkušebních vzorků	36

5.2.1 Příprava interkalátů	36
5.2.2 Příprava PVC směsí	37
5.3 Metody hodnocení	40
5.3.1 Paropropustnost.....	40
5.3.2 Stanovení migrace změkčovadel.....	42
5.3.3 Stanovení tvrdosti metodou Shore D	42
5.3.4 Stanovení odrazové pružnosti metodou Schob	43
5.3.5 Tahová zkouška.....	44
5.3.6 DMA analýza	47
5.3.7 RTG analýza.....	48
5.3.8 Mikroskopie	49
6 VYHODNOCENÍ ZKOUŠEK A DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	52
6.1 Vyhodnocení paropropustnosti.....	52
6.2 Vyhodnocení migrace změkčovadel.....	57
6.3 Vyhodnocení tvrdosti	60
6.4 Vyhodnocení odrazové pružnosti	63
6.5 Vyhodnocení tahové zkoušky.....	66
6.6 Vyhodnocení DMA analýzy	86
6.7 Vyhodnocení RTG analýzy	91
6.8 Vyhodnocení mikroskopie.....	96
ZÁVĚR.	101
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	103
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	105
SEZNAM OBRÁZKŮ	107
SEZNAM TABULEK.....	110
SEZNAM PŘÍLOH.....	111
PŘÍLOHY	112

ÚVOD

Polymerní nanokompozity spolu s jílovými minerály představují aktuální trend v materiálovém výzkumu.

Nanokompozit je stejně jako kompozitní materiál složen z více složek. Jejich vlastnosti se navzájem doplňují a dotvářejí fyzikální vlastnosti konečného produktu. Předpona nano pak charakterizuje velikost částic plniva v nano jednotkách. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z jílových částic, ty jsou interkalovány pomocí interkalačního činidla či přímo pomocí polymerních řetězců, obaleny a stmeleny polymerní maticí. (3)

Pojem nanotechnologie se začal používat na začátku 90. let a představuje zpracování a výrobu systémů obsahujících plnivo, které má nejméně jeden rozměr řádově 10^{-9} m. Od začátku 90. let se začíná zaznamenávat mnoho teoretických poznatků o nanokompozitních materiálech, které se přenášejí do praxe. Přes očekávání se ve výrobě těchto materiálů vyskytla řada problémů. Ve výzkumu je možné zaznamenat široké pole potenciálně významných materiálů, které jsou na bázi heterogenních anorganických/organických struktur, ale i struktur polymer/polymer. Mnohdy se jedná o vysoce specializované materiály mající uplatnění v exkluzivních oborech jako je např. elektronický průmysl, medicína či kosmonautika. (2)

Dále tyto materiály nacházejí uplatnění v potravinářské obalové technologii, v automobilovém průmyslu a rovněž ve stavebnictví. (18)

Pro masové aplikace se používají 3 typy rozdělení:

- polymery plněné uhlíkovými trubičkami
- nanokompozity na bázi nanostrukturálních siloxanů
- nanokompozity na bázi vrstvených minerálů (syntetické i přírodní).

Nejintenzivněji se zkoumají materiály na bázi vrstvených materiálů – jíly. Nejvíce používaný, jako zdroj nanoplňiva, je vrstvený jílový minerál montmorillonit (MMT). Důvodem zájmu o vrstevnaté jíly je jejich schopnost přijímat do své krystalické struktury organické látky. Druhý, neméně významný důvod zájmu o tyto minerály, je možnost získat z nich v polymerní maticí „lístky“ plniva s nanorozměry a velkým aspektálním poměrem. Toto umožňuje dosáhnout zlepšení vlastností nanokompozitních materiálů s mnohem nižším plněním ve srovnání s běžnými typy plniv. Taktéž z ekonomického hlediska je

použití vrstevnatých jíílů velkou předností zejména pro jejich snadnou dostupnost z přírodních zdrojů.

Využití jíílových minerálů jako plniv nachází široké uplatnění v komoditních polymerech jako např. PE, PP, PS či PVC. Využití nanokompozitních materiálů není zanedbatelné ani v oblasti konstrukčních plastů, např. PA, ABS, PC, PET aj.

PVC je jedním z největších spotřebitelů plniv. Ve směsích PVC se plniva používají hojně, a to především za účelem snížení ceny. Jiným důležitým účelem používání plniv v PVC je modifikace vlastností. Plnivo například upravuje tuhost, zlepšuje izolační vlastnosti výrobku či jeho životnost. Zpracování PVC s přídavkem plniv je tedy velmi důležité, neboť zohledňuje ekonomičnost a také správné využití a konečnou úpravu výrobku. Plnivo by v ideálním případě mělo zlepšovat vlastnosti PVC, snižovat cenu a nepůsobit obtíže při zpracování směsi. (6)

1 POLYVINYLCHLORID

Polyvinylchlorid je jedním z nejdůležitějších termoplastů. Má řadu výhodných vlastností a relativně nízkou cenu. Žádný jiný polymer nemá tak široké možnosti využití. Používá se např. k opláštění kabelů, na výrobu potrubí, ubrusů či okenních rámců. Monomerní vinylchlorid je plyn o bodu varu $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jeho struktura je mírně rozvětvená, amorfní s malým podílem krystalinity (3 až 10 %). Protože ale vyvolává rakovinu jater a ledvin, je při výrobě a zpracování pečlivě kontrolována jeho maximální přípustná koncentrace. (4, 5)

1.1 Výroba polyvinylchloridu

Vinylchlorid, základní monomer pro výrobu polyvinylchloridu, byl poprvé připraven v roce 1835 a již tehdy se zjistilo, že působením světla přechází vinylchlorid v polymerní produkt v podobě amorfního prášku, což bylo později potvrzeno. Zhruba od roku 1935 výroba vinylchloridu a polyvinylchloridu velmi pokročila, takže dnes plastické hmoty na bázi vinylchloridu zaujímají přední místo ve světové produkci plastických hmot. (6)

Vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek, radikálovým a aniontovým mechanismem. V průmyslu se využívá radikálového mechanismu a technik suspenzní, emulzní a blokové polymerace:



Emulzní polymerace zaujímá 10 až 15 % produkce PVC. Provádí se v autoklávech s chlazením, kde se vinylchlorid emulguje ve vodě obsahující emulgátor, iniciátor, popř. stabilizátor emulze. Jako iniciátory slouží peroxid vodíku, peroxodisíran draselný a různé redoxní systémy, zejména s hydrogensířičitanem sodným a přísádkem železnatých kationů. Pro optimální emulgační účinek je důležitá hodnota pH, která ovlivňuje také velikost částic nebo stabilitu latexu. Hodnota pH závisí na iniciačním systému a pohybuje se v rozmezí hodnot přibližně 4 až 7,5. Polymerace se uskutečňuje při teplotách 20 až 60 $^{\circ}\text{C}$ a tlacích 0,3 až 0,8 MPa po dobu 1 až 2 hodin a končí poklesem tlaku monomeru. Reakce je exotermní, proto se provádí chlazení přes dvojité pláště. Na závěr proběhne odplynění a oddělení

polymeru nástřikem do sušárny. Před sušením je však nutné latex stabilizovat proti předčasnému vysrážení disperze např. polyvinylalkoholem, želatinou, škrobem apod.. Emulzní polymeraci PVC je možné provádět jak diskontinuálním postupem v rotačních autoklávech tak i kontinuálně ve svislých tlakových reaktorech. (4)

V současné době se pro přípravu PVC používá nejčastěji suspenzní technika. Ta zaujímá zhruba 75 až 80 % produkce PVC. (4) Zpravidla se pracuje diskontinuálním způsobem v reaktorech z nerezové oceli o objemu 8 až 200 m³, opatřených duplikátory, míchadly a armaturami. Monomer se suspenduje v H₂O účinkem ochranného koloidu, např. polyvinylalkoholu, želatiny nebo derivátů celulosy. Vhodnými iniciátory suspenzní polymerace PVC jsou organické peroxidy, jako např. dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid aj.. Hodnota pH se upravuje zpravidla pomocí hydrogenfosforečnanu sodného. Polymeruje se obvykle při konstantní teplotě 45 až 75 °C, jejíž výše je rozhodující pro hodnotu molekulové hmotnosti, a tlacích 0,5 až 1,4 MPa. Doba reakce je 8 až 14 hodin. Průběh reakce lze sledovat podle poklesu tlaku. Aby se získaly produkty s pórovitým jádrem, které dobře želatinují se změkčovadly, polymeruje se do konverze 75 až 90 %, kdy monomer unikající z měkkých částecek vytvoří pórovitou strukturu. Efekt lze zesílit přidávkou inertního rozpouštědla analogických vlastností. Velikost vzniklých perliček bývá 50 až 200 μm. Zbytky vinylchloridu se odstraňují proháněním vodní parou. (4)

Závažnou otázkou při suspenzní polymeraci je nalepování částecek polymeru na stěny reaktoru. Tyto částičky, tzv. „rybí oka“, pokud jsou po nabotnění v monomerním vinylchloridu podrobeny další polymeraci, vytvářejí tvrdé, špatně zpracovatelné částice. S rozšiřováním suspenzní techniky, která poskytuje čistší a snáze zpracovatelný polymer, klesá význam dříve všeobecně používané emulzní polymerace.

Minimální obsah nečistot má polymer připravený blokovou polymerací. Tento postup je také investičně a provozně nejvýhodnější, ovšem zejména potíže ve zvládnutí odvodu tepla způsobily, že se tato technologie zavedla ze všech tří technologií nejpozději. Zaujímá tedy pouze asi 10 % produkce PVC. (5) Při polymeraci vinylchloridu bez přítomnosti rozpouštědel se získává polymer, který je ve svém monomeru nerozpustný. Při konverzi 15 až 20 % je zbylý monomer úplně absorbován ve vytvořených zrnech PVC, v nichž probíhá další polymerace. Polymerace se provádí dvoustupňově, aby byla zajištěna kontrola vznikajících částic polymeru. Ve vertikálním autoklávu s rychlomíchadlem se uskuteční polymerace monomeru až do konverze asi 10 %. Ukončení polymerace se zajistí speciálními iniciátory, jejichž účinnost trvá právě až do dosažení uvedené konverze. Jedná

se o tzv. polymeraci do mrtvého bodu. Ještě kapalná směs se převede do horizontálního stabilního autoklávu se spirálovými míchadly, přidá se druhý nízkoteplotní iniciační systém a za pomalého míchání se polymeruje při teplotě -10 až -20 °C do konverze 80 až 85 %. Aby byl splněn požadavek na velmi nízký obsah monomeru v produktu, je při polymeraci v bloku zapotřebí navazující intenzivní odplynění, které se uskutečňuje přímo v autoklávu. Odplynění se provádí zvýšením teploty při současné redukci tlaku. Demonomerovaný prášek polymeru se odvádí z autoklávu a třídí se proséváním. Odpadá zde filtrace, resp. odstředování a sušení, nutné při suspenzní polymeraci. Blokovou polymerací se získává nejčistší PVC o vysoké sypné hustotě, úzké distribuci velikosti zrn (hlavní podíl má velikost 60 až 150 μm) a vysoké pórovitosti, což má značné praktické výhody. (4, 5)

1.2 Vlastnosti polyvinylchloridu

PVC se řadí mezi termoplasty. Struktura PVC je mírně větvená. Jedná se o amorfní polymer s nízkým podílem krystalinity (3 až 10 %). Teplota skelného přechodu PVC se pohybuje kolem 80 °C. Z tohoto důvodu je možné výrobky z neměkčeného PVC používat krátkodobě do teploty 75 °C. PVC měkne kolem 85 °C. Dalším zahříváním nad 100 °C se zvolna začíná rozkládat za odštěpování chlorovodíku. (4, 5)

PVC se rozpouští např. v tetrahydrofuranu, cyklohexanonu nebo chlorbenzenu.

Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není u jiných plastů obecně dosažitelná, tj:

- vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým chemikáliím;
- nízká permeabilita vodní páry, kyslíku a mnohých těkavých organických sloučenin;
- vysoká tvrdost, odolnost proti oděru a mechanická pevnost;
- dobré elektroizolační vlastnosti;
- vysoký lesk a čírost;
- samozhášivost danou obsahem chloru (přibližně 55,5 %). (4)

Ačkoliv PVC v současnosti zaujímá přední místo ve světové produkci plastů, je to ve srovnání např. s PE, PP nebo PS hůře zpracovatelný termoplast. Je to dáno jak jeho nízkou tepelnou stabilitou, tak také nevýhodnými tokovými vlastnostmi termoplastické taveniny. To má za následek nutnost použití různých přísad při zpracování PVC, jako jsou např. maziva, změkčovadla a stabilizátory.

1.3 Typy polyvinylchloridu

Rozlišujeme 4 základní typy PVC:

- Tvrdé PVC tzv. Novodur
- Měkčené PVC tzv. Novoplast
- Houževnaté PVC
- Lehčené PVC

1.3.1 Tvrdé PVC

Tvrdé PVC obsahuje pouze malé množství změkčovadla v množství od 0 do 12%. K sypkému zrnitému prášku PVC se přidávají stabilizátory, maziva, popř. barviva. Vše se smíchá v práškovém mísiči nebo přímo ve směšovacím extrudéru, ze kterého se homogenizované materiály vytlačují při teplotách 150 až 200 °C a granulují se. (4)

Z tvrdého PVC se vyrábí trubky na kapaliny do teplot asi 60 °C, armatury na vodu, profily ve stavebnictví a nábytkářství, desky i fólie. Neměkčené PVC má vynikající odolnost vůči vodě a chemickým činidlům, vysokou pevnost, tvrdost i odolnost proti oděru, dobré elektroizolační vlastnosti. Díky obsahu chloru se vyznačuje samozhášivostí. Nevýhodou neměkčeného PVC je použitelnost jen do 60 °C. (16)

1.3.2 Měkčené PVC

Měkčené PVC představuje směs prášku PVC se změkčovadly, stabilizátory, popř. s pigmenty. Obsahuje 30 až 70 hmotnostních dílů změkčovadla na 100 dílů PVC. Změkčovadlo zlepšuje zpracovatelnost. Směs se zahřívá na teplotu 160 až 180 °C, kdy dochází k želatinaci. Při želatinaci polymer za působení tepla homogenizuje se změkčovadlem, příp. dalšími látkami. (4)

Měkčené PVC se používá na výrobu fólií, desek, profilů i různých ozdobných předmětů. Měkčené fólie lze vysokofrekvenčně svařovat nebo lepit lepidly na bázi chlorovaného PVC. (5)

1.3.3 Houževnaté PVC

V mnohých oblastech použití, zvláště při nízkých teplotách, není dostačující rázová houževnatost PVC, který je při nízkých teplotách pod 20 °C křehký. Rázovou houževnatost PVC lze zvýšit buď kopolymerací nebo přísadami.

Pro přípravu houževnatého PVC se používá přídavek polymeru akrylonitril-butadien-styrenu nebo kopolymerů methylnmethakrylát-butadien-styrenu (MBS), které jsou s PVC dobře mísitelné. Mísí se na válcích, v hnětičích nebo smíšením a společnou koagulací latexů. Polymery MBS mají stejný index lomu jako PVC (1,535) a jejich přidáním lze získat houževnatý a zároveň transparentní zdravotně nezávadný materiál, vhodný na výrobu lahví z PVC vyfukováním. (4)

1.3.4 Lehčené PVC

Lehčené hmoty na bázi PVC patří k nejstarší známým lehčeným plastům. K nalehčení je zapotřebí použít chemické nadouvadlo. Jeho účinkem pak dochází ve vysoce plastickém stavu ke zpěnění PVC. Z nadouvadla se používají např. azobisformamid, sulfonylhydrazidy nebo NaHCO_3 . Podle velikosti použitého tlaku lze nalehčením připravit materiály s uzavřenými nebo otevřenými póry. (4)

1.4 Zpracování polyvinylchloridu

PVC je teplem tvarovatelný nad teplotou 150 °C. K sytkému zrnitému prášku PVC se přidávají stabilizátory, maziva, popř. barviva. Vše se smíchá v práškovém mísiči nebo přímo ve směšovacím extrudéru, ze kterého se homogenizované materiály vytlačují při teplotách 150 až 200 °C a následně se granulují. (4)

Při zpracování PVC lze použít různé technologie. Např. fólie z tvrdého PVC se vyrábějí válcováním při teplotách zhruba 160 až 175 °C, desky se vyrábějí lisováním fólií při teplotách 160 až 180 °C a tlaku 3,5 až 6 MPa. Fólie a desky, u nichž je třeba získat větší tloušťku, se zpracovávají vytlačováním pomocí širokoštěrbinové hlavy při teplotách v rozmezí od 150 do 200 °C. Podobně se ve vytlačovacích strojích vytlačují trubky a profily, je pak ale zapotřebí použít kruhovou nebo profilovou hlavu. Technické dílce se vyrábějí přetlačováním do formy nebo vstřikováním na speciálně upravených vstřikovacích strojích. Polotovary z tvrdého PVC lze tvarovat při teplotách pohybujících se nad teplotou

skelného přechodu PVC, tj. nad 85 °C. Materiál lze pak následně svařovat horkým vzduchem při 200 až 280 °C či obrábět. (5)

Tvrký PVC slouží pro výrobu trubek na kapaliny do teplot 60 °C, ventilů a kohoutů. Používá se na samonosné nádoby, kádě a zásobníky. Desky a trubky lze kromě svařování i lepit lepidly na bázi chlorovaného PVC rozpuštěného v methylenchloridu. Tvrký PVC vyráběný v ČR má označení *Novodur*. (4)

PVC lze zvláknovat z roztoku, a to buď za mokra, kdy použijeme jako rozpouštědlo tetrahydrofuran, nebo za sucha ve směsi acetonu a sirouhlíku. Vlákná jsou vhodná pro využití k technickým účelům, a to zejména díky své odolnosti proti chemickým činidlům a také pevnosti. Používají se na výrobu kyselinovzdorných obleků, filtračních plachetek, sít nebo žíní. Nevýhodou je použitelnost pouze do 60 °C.

Směs PVC se změkčovadly, stabilizátory, popř. s pigmenty se zpracovává na polotuhé až měkké výrobky válcováním, vytlačováním a přetlačováním. Zpracovatelnost PVC se zlepšuje s přidavkem 10 až 60 hmotnostních dílů změkčovadla na 100 dílů PVC. Mechanické vlastnosti výsledného produktu či polotovaru jsou tedy závislé na stupni měkčení. V prvním kroku vždy dochází po zahřátí směsi na teplotu zhruba 160 až 180 °C k želatinaci. Vytvoření solu u neplněných směsí se pozná tak, že se směs stane průsvitnou až průhlednou. Měkký PVC se používá na výrobu fólií, desek, profilů a různých drobných předmětů. Měkčené fólie jsou dobře vysokofrekvenčně svařitelné nebo se lepí lepidly na bázi chlorovaného PVC, stejně tak jako tvrzené PVC. V ČR se měkčený PVC označuje jako *Novoplast*. (4, 5)

Asi 1/3 vyrobeného PVC se zpracovává ve formě past. Pasty PVC neboli plastisoly jsou disperze prášku PVC nebo kopolymerů vinylchloridu ve změkčovadle. Používají se pro natírání textilních podkladových tkanin, máčení nebo lití.

1.5 Použití polyvinylchloridu

Tvrký PVC se používá na výrobu vodovodních trubek, profilů ve stavebnictví, např. okenních či dveřních profilů, v nábytkářství, dále jako fólie a desky k obkládání fasád domů. Lze také z tPVC vyrábět duté výrobky, např. láhve na kosmetiku a čisticí prostředky.

Měkký PVC se zpracovává na fólie a desky, tj. např. ubrusy, pleny. Jedním z důležitých použití mPVC je jeho využití jako izolace elektrických vodičů. Válcováním se

pak zpracovává na podlahoviny. Rovněž koženky na sedadlech automobilů či tapety jsou vyráběny z mPVC. Pro dosažení přesnějších a složitějších tvarů lze použít technologii vstřikování. Touto technologií se vyrábí např. hračky. (7)

Houževnatý PVC je vhodný na výrobu lahví z PVC vyfukováním. Nevýhodou je nepoužitelnost materiálu na povětrnosti, a to díky obsahu dvojných vazeb. (4) Pro použití na povětrnosti jsou vhodné produkty získané přidáním 10 až 20 % chlorovaného polyethylenu s obsahem 40 až 48 % Cl, 5 až 10 % kopolymeru EVA s obsahem zhruba 37 % vinylacetátu nebo elastomerních akrylátů, které však nejsou transparentní. Tyto houževnaté, vůči povětrnosti odolné typy PVC se používají na výrobu okenních rámců, okapových žlabů či trubek nebo na obkládání stěn budov jako fasáda. Příkladem takového produktu je např. *Hostalit*. (4, 5)

Profily z lehčeného tvrdého PVC se používají ve stavebnictví a nábytkářství. Lehčený měkký PVC slouží k těsnění či obkládání. V případě lehčeného PVC se trubky a profily vyrábějí vytlačováním, jiné výrobky vstřikováním.

2 PLNIVA

Omezené možnosti rozšiřování sortimentu základních typů polymerů, snaha upravovat vlastnosti výrobků podle požadavků vyplývajících z podmínek aplikace, přičemž nemalou úlohu mají i cenové relace, přispěli k hledání jiných možností zabezpečujících dosažení uvedených cílů. V současnosti jedním z nejprogresivnějších směrů je příprava a zpracování polymerů plněných organickými nebo anorganickými plnivými.

Plniva jsou přísadou do polymerů, která se svojí strukturou, fyzikálními vlastnostmi ale i chemickým složením velmi podstatně liší od polymerní matrice. Plnivy ovlivňujeme zejména tvrdost a modul pružnosti polymerů. Jedním z hlavních důvodů používání plniv bylo v minulosti snížení ceny materiálů. (10)

Dávkování plniv je nutné dodržovat přesně, protože se stoupajícím množstvím plniva může hodnota vlastností jak růst, tak i klesat nebo přecházet maximem. (9) Proto je velmi důležité zvolit adekvátní množství plniva tak, aby se zabránilo nežádoucím vlastnostem.

2.1 Typy plniv

Podle základního členění se plniva rozdělují na anorganická a organická, podle výskytu na přírodní a syntetická, dále podle tvaru částic na vláknitá a nevláknitá (prášky, granule). Ve formě vláken se tak dodávají např. křída, kaolín, vápenec, těživec, břidlice, které mají malou adhezi k povrchu polymeru. S velkou adhezí se ve formě prášku dodávají saze, které mají velmi dobrý ztužující účinek. (10) Anorganická plniva se dále dělí na amorfní (oxid křemičitý, křemičitany) a krystalická (kaolíny, křída, oxid zinečnatý, barit a jiné). Mezi organická plniva patří dřevěná moučka, kaseinová moučka, textilní a papírová vlákna. (10)

Z hlediska vlivu plniv na rozhodující fyzikálně-chemické vlastnosti směsí se plniva dělí na aktivní a neaktivní. Rozdělení plniv na aktivní a neaktivní má však relativní význam, aktivita plniva je totiž podmíněna v podstatě vzájemnou adhezí plast – plnivo a mění se změnou charakteru použité polymerní matrice. Interakce mezi plnivem a plastem ovlivňuje např. modul pružnosti, pevnost v tahu, tažnost, houževnatost, tepelnou tvarovou stálost apod.

Kromě toho, ve zvoleném polymerním systému můžeme plnivo aktivovat vhodným způsobem jeho přípravy, případně chemickou úpravou jeho povrchu. Aplikací neaktivních plniv se ovlivňuje ekonomické hledisko výroby, lze tak totiž snížit cenu výrobku, resp. ušetří se polymer při stejné spotřebě základní suroviny. (10)

Vhodnou volbou aktivních plniv můžeme záměrně upravovat a regulovat zvolené vlastnosti původního polymeru. Aktivní plniva se všeobecně nazývají ztužovadla. Důvodem jejich používání je především zvýšení pevnosti v tahu, resp. v ohybu. Ztužující plniva mají tvar vláken, vlákna mohou být textilní, skleněná nebo kovová. Tento druh plniv se zpracovává s termosetickými fenolformaldehydovými pryskyřicemi, aminoformaldehydovými pryskyřicemi, nenasycenými polyestery a epoxidy na vrstvené materiály – lamináty. (8, 9)

Vzhledem k variabilitě požadavků na modifikaci vlastností polymeru i k širokému sortimentu plniv s běžnými až speciálními možnostmi aplikace je v současnosti základní klasifikace plniv už nedostačující. Výstižnější klasifikace plniv, zohledňující jejich chemický charakter, všeobecné a speciální fyzikální vlastnosti i geometrii jejich částic je rozdělení do následujících skupin:

- *minerální disperzní plniva* (uhličitan vápenatý a jeho modifikace, kaolín, oxid křemičitý, speciální minerální plniva aj.);
- *kovová elektrovedivá, tepelnovodivá a magnetizovatelná disperzní plniva* (elektricky vodivá a tepelnovodivá plniva – prášky kovů a jejich slitin – železo, hliník, měď, cín, zinek, nikl, bronz; magnetizovatelná plniva – měkké a tvrdé ferritové prášky);
- *plniva se současným účinkem retardace procesů hoření* (oxid antimonitý, hydratovaný oxid hlinitý, jiné typy anorganických a organických retardérů hoření);
- *organická plniva a plniva pro speciální účely* (technický uhlík – saze, dřevěná moučka, celulóza, sysal, juta, konopí, škrob);
- *sférická, resp. mikrosférická plniva* – plniva s částicemi kuličkovitého tvaru (kompaktní mikrosférická plniva, dutá mikrosférická plniva anorganického i organického charakteru);
- *šupinkovitá a plošná plniva* (slída a jiná šupinkovitá plniva, plniva s lamelárním tvarem částic);
- *krátkovláknitá plniva* (azbest, krátká mikrojemná vlákna, monokrystaly jehličkovitého tvaru);

- *dlouhovláknitá plniva* (skleněná vlákna, čedičová vlákna, organická vlákna s vysokým modulem pružnosti, bórová vlákna, uhlíková vlákna, keramická vlákna, kovová vlákna).
- (11)

2.2 Vliv plniv na vlastnosti

Při výběru plniv pro aplikaci v konkrétních polymerech je zapotřebí zohlednit určité požadavky, které jsou určujícími faktory pro vhodnost použití určitého plniva. Je to např. dostupnost na domácím a světovém trhu a v nemalé míře i cena. (12)

Dále se při výběru plniva pro konkrétní aplikaci v polymeru hodnotí především následující vlastnosti:

- tvar a velikost částic, distribuce velikosti částic (granulometrické složení),
- specifický povrch,
- hustota, sypná hmotnost,
- chemické složení,
- vlastnosti:
 - fyzikálně-mechanické (tvrdost, olejové číslo),
 - optické (index lomu, barevný odstín, transparentnost),
 - tepelné (tepelná vodivost, tepelná roztažnost, specifická tepelná kapacita, vliv zpracovatelských teplot),
 - elektrické (elektrický odpor, permitivita aj.).

Vlastnosti „ideálního“ plniva je možné definovat takto:

- výrazně zlepšuje požadované fyzikálně-chemické vlastnosti polymeru,
- nízká navlhavost,
- přiměřená hustota,
- nízký obsah nečistot,
- zanedbatelný vliv na opotřebení materiálů zpracovatelských zařízení,
- dostupnost, nízká cena,
- bezzapáchavost,

- vyhovující barevné vlastnosti, barevná stabilita během zpracování, zanedbatelný vliv na barvicí schopnost použitých barevných pigmentů,
- chemická stabilita,
- tepelná stabilita,
- nehořlavost,
- dobrá dispergovatelnost,
- nízká rozpustnost ve vodě a v organických rozpouštědlech,
- dostupnost z hlediska velikosti částic a distribuce velikosti částic. (13)

Žádné plnivo však nesplňuje v celém rozsahu všechny uvedené požadavky na vlastnosti a při jeho výrobě a aplikaci je nutné zvolit kompromis mezi jeho vlastnostmi a požadovanými vlastnostmi plněného polymerního materiálu.

Zesílujeme-li polymerní směs obsahující plnivo, vznikne dvoufázová struktura. Kontinuální fázi představuje síť s nízkým modulem, dispergovaná fáze je tvořena částicemi plniva, jehož modul je řádově vyšší. Přídavkem plniva modifikujeme tvar tahové křivky. Bude-li modul vzrůstat, pak bude křivka méně esovitě prohnutá, dojde ke zmenšení tažnosti a pevnost naopak vzroste. Plocha pod tahovou křivkou se zvětší, tzn. dojde k nárůstu deformační práce potřebné k přetržení výrobku. Pokles tažnosti lze očekávat vzhledem k tomu, že plnivo má v porovnání s polymerní sítí nulovou tažnost. (4, 14)

Všeobecně neaktivní a aktivní plniva ovlivňují vlastnosti termoplastů následujícím způsobem:

1. Neaktivní plniva zvyšují hustotu, modul pružnosti, pevnost v tlaku a v ohybu, snižují smrštění, zvyšují tvrdost, zlepšují kvalitu povrchu a tvarovou stálost za tepla a současně částečně eliminují vliv teploty na změnu mechanických vlastností. Mechanické vlastnosti plněných polymerů neaktivními plnivými nejsou většinou lepší než vlastnosti původního polymeru.
2. Aktivní plniva se ztužujícím účinkem zvyšují hodnoty pevnosti v tahu, tlaku a smyku, hodnotu meze pevnosti v tahu a při přetržení, modul pružnosti, houževnatost a tepelnou stabilitu. Přídavkem aktivních plniv lze částečně eliminovat vliv teploty na změnu mechanických vlastností, snížit stupeň smrštění apod. (15)

2.3 Použití plniv v polyvinylchloridu

Plněné typy měkčeného i neměkčeného polyvinylchloridu se v technické praxi zpracovávají na různé výrobky už poměrně dlouho. Narozdíl od mnohých jiných termoplastů, v případě PVC je hlavním důvodem přidávání plniv snížení ceny výrobku. S výjimkou odolnosti proti oděru a elektrických vlastností se přidávkem plniv většina ostatních základních fyzikálně-mechanických vlastností nezlepšuje.

Nejvýznamnější uplatnění mají plniva v oblasti zpracování neměkčeného PVC. Ze sortimentu plniv používaných v technologii zpracování neměkčeného PVC mají prvořadý význam přírodní a srážené (syntetické) typy uhličitany vápenatého. V menším rozsahu se jako plniva aplikují skleněná vlákna (ztužení vstříkovaných výrobků) či dřevěná moučka, jejíž význam má však rostoucí tendenci. (16)

Přírodní uhličitany vápenaté jsou z hlediska množství jejich spotřeby a počtu aplikací nejčastěji používaným plnivem do termoplastů. Podobně i v případě měkčeného PVC mají jako plniva prioritní postavení vzhledem k jejich vyhovujícím vlastnostem. Především je to dobrá dispergovatelnost produktů s vhodně upraveným povrchem vazebnými činidly, nízká adsorpce změkčovadel a ostatních přísad a vysoká chemická čistota (bez obsahu kovů iniciujících procesy stárnutí).

Přidávkem křídly lze částečně nahradit bílé pigmenty, zlepšit tvarovou stálost za tepla a snížit vyluhovatelnost aditiv vodou. Mleté uhličitany vápenaté s povrchovou úpravou pozitivně ovlivňují zpracovatelské vlastnosti. Kromě toho, že uhličitany vápenaté váží uvolněný chlorovodík, v kombinaci se stabilizátory působí často synergický efekt, čímž se dosahuje vyšší tepelné stability, příp. lze částečně redukovat přidávané množství stabilizátorů. (10)

Z přírodních typů uhličitany vápenatého se jako plniva do neměkčených PVC používají produkty s malou velikostí částic, jejichž povrch je nanejvýš upravený vazebnými činidly. Ze získaných poznatků vyplývá, že přidávkem látek, např. typu chlorovaných parafinů, do směsí neměkčeného PVC a křídly lze výrazně zvýšit odolnost materiálu proti oděru (obsah křídly ve směsi až 50 hmot. %). (10)

Používání srážených typů uhličitany vápenatého jako plniva má některé nevýhody. Jemnost plniva totiž způsobuje výrazné snížení tekutosti směsí, čímž se současně zvyšují nároky na energii během zpracování. Výrobky z neměkčeného PVC, plněného sráženými

typy uhličitanu vápenatého, mají lepší kvalitu povrchu, vyšší lesk, jemnější barevný odstín a vyšší hodnoty modulu pružnosti. (5)

Jako plniva do výrobků z měkčeného PVC se přidávají rovněž uhličitan vápenatý. A to do měkčených typů PVC v množství od 40 do 50 hmot. %. (10) Dále se používá kaolin, azbest, saze, křemičitany, hydratovaný oxid hlinitý, dolomit aj. (16)

Hlavním spotřebitelem kaolínu, podobně jako mleté křídly, je průmysl zabývající se výrobou kabelů (snížení materiálových nákladů, zvýšení výtlačku při izolování a oplášťování kabelů). Měkké kaolíny se přidávají i do podlahovin z PVC a do výrobků pro domácnosti. Ačkoliv přidávkem kaolínu můžeme zlepšit chemickou stabilitu výrobků a jejich elektrické vlastnosti, hlavním nedostatkem tohoto plniva je jeho schopnost vázat nadměrné množství změkčovadel. (16)

3 JÍLOVÉ MINERÁLY

Hlavní složku jílu představují fylosilikáty s vrstvenou strukturou. Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Tyto minerály, ale narozdíl od fylosilikátů, bývají obvykle pouze minoritními složkami jílu. Aluminosilikátové destičky o tloušťce 1 nm a plošném rozměru 0,5 - 1 μm jsou základním morfologickým elementem nanoplňiva. (1)

Jílové minerály jsou tvořeny různými variantami uspořádání dvou typů sítí:

Typy sítí:

- dvoudimensionální uspořádání tetraedrů oxidu křemíku;
- dvoudimensionální uspořádání oktaedrů tvořených oxidem uhlíku, popř.

hořčíku se substitucí kyslíku z hydroxylových skupin v místě, kde kyslík nevytvoří můstek mezi dvěma kationy.

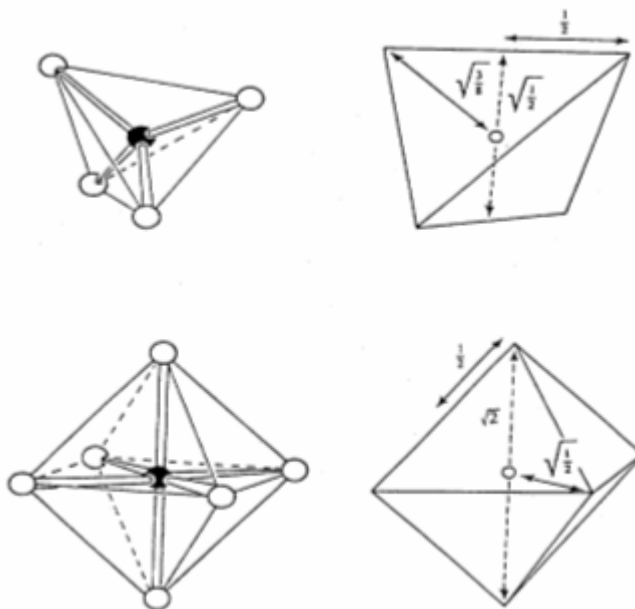
Tyto sítě na základě odlišných chemických vazeb vytvářejí základní strukturní jednotku, která má tloušťku v rozmezí 0,7 – 1,4 nm. Vazby působící v těchto minerálech jsou různě silné Van der Waalsovy síly. Tyto síly drží základní jednotky v pravidelném uspořádání s periodou, která je typická pro daný materiál. Vzniklé kompaktní útvary dosahující tloušťky v setinách mikrometrů, tzv. taktoidy, vytvářejí pak určitým chaotickým způsobem porézní strukturu zrna. (2, 14)

Jílové minerály se tedy řadí do skupiny fylosilikátů, které obsahují spojitě dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů. Ty jsou vázány dvojrozměrnými periodickými sítěmi oktaedrů a skupinami kationtů s koordinační sférou nebo samostatnými kationty. Vrstvy tedy vznikají spojením sítě tetraedrickými a oktaedrickými kationty. Některé vrstvy mohou být spojeny mezi sebou vodíkovými vazbami nebo skupinami kationtů s koordinační sférou či samostatnými kationty. Dohromady vytváří základní jednotku struktury. Prostor mezi dvěma vrstvami se označuje jako mezivrstva. Velikost meziatomárních vzdáleností je závislá především na chemickém složení polyedrů, tj. na typu centrálního kationtu a aniontu polyedru. Vhodná úprava jílu přináší zvýšení vzájemné snášlivosti a zvětšení mezivrstevní vzdálenosti. Hovoříme o tzv. organofilizaci, tj. úpravě vrstevnatého materiálu (MMT) pomocí organických látek. Dalším důležitým

činitelem ovlivňujícím konečný výsledek je kompondace, tj. míchání polymeru a upraveného jílu (MMT).

3.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty se řadí mezi jílové minerály. Jejich strukturu tvoří síť tetraedrů $[TO_4]$ a oktaedrů $[MA_6]$. Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů a kromě nejčistšího Si^{4+} jimi mohou být např. Al^{3+} , Fe^{3+} a Ge^{4+} . Centrální kationty oktaedrů jsou označeny jako M a tvoří je např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} či Li^+ . Označení aniontů A se používá proto, že ve fylosilikátech vystupují jako některé anionty oktaedrů nejen O^{2-} , ale také OH^- či F^- . (1)



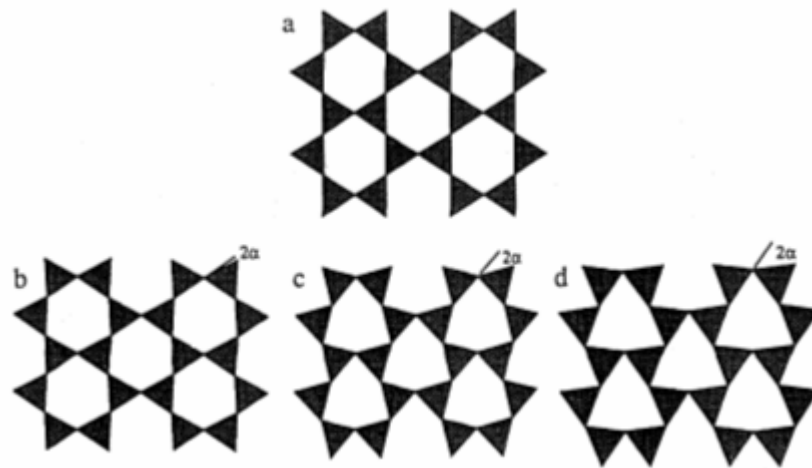
Obr. 1. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černým kroužkem jsou označeny centrální kationty a prázdným kroužkem anionty

Fylosilikáty se dále dělí na planární a neplanární fylosilikáty. Struktura planárních fylosilikátů je tvořena spojitými dvojrozměrně periodickými sítěmi tetraedrů a oktaedrů. U neplanárních fylosilikátů dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, ohnutí či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí. (1, 17)

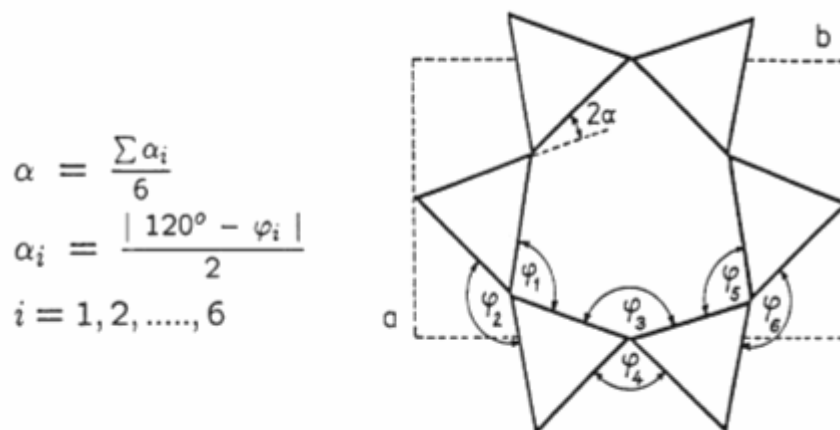
3.1.1 Tetraedrická síť

Tetraedrická síť je dvojrozměrná periodická síť. Tetraedry jsou spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. V ideálním případě mají hexagonální symetrii. Nejčastěji centrálním atomem bývá Si^{4+} , ale mohou jím být také Al^{3+} , Fe^{3+} nebo Ge^{4+} . (1)

Rotací tetraedrů dochází k desymetrizaci nebo k ditrigonalizaci, a tím se celá síť deformuje. Hodnota ditrigonalizace je vyjadřována úhlem rotace tetraedrů α . Je-li $\alpha = 0^\circ$, jedná se o idealizovanou hexagonální síť. (1)



Obr. 2. Míra ditrigonalizace tetraedrické sítě

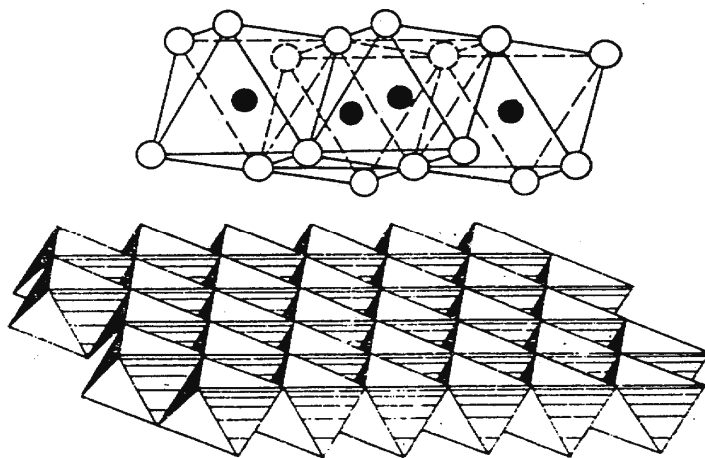


Obr. 3. Výpočet úhlu rotace tetraedrů α v tetraedrické síti

Ve struktuře fylosilikátů samostatná tetraedrická síť neexistuje, ale je vždy poměrně těsně spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků. Tato skutečnost je také hlavní příčinou ditrigonalizace tetraedrické sítě. Ditrigonalizace vede ke zmenšení laterálních rozměrů tetraedrické sítě, dochází k redukci parametrů základní buňky a a b . Velikost úhlu rotace tetraedrů α může být ovlivněna kromě laterálního rozměrového nesouhlasu tetraedrické a oktaedrické sítě, také dalšími faktory, jako např. vlivem silového pole mezivrstevních kationtů či vlivem systému vodíkových vazeb mezi vrstvami. (1)

3.1.2 Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. (1)



Obr. 4. Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení

Centrálními kationty oktaedrů jsou nejčastěji Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} či Li^+ . Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě do tří skupin:

- homo-oktaedrické,
- meso-oktaedrické,
- hetero-oktaedrické.

Jednotlivé typy oktaedrických sítí mohou však být rozlišeny jen podrobnou strukturní analýzou fylosilikátů. Na první pohled jsou definice jednoduché, ale v praxi jsou obtížně proveditelné. (1)

Oktaedrické sítě ve fylosilikátech mohou být také rozděleny podle obsazení oktaedrických aniontů. V oktaedru mohou vystupovat jako anionty O^{2-} , OH^- , Cl^- či F^- . Velikost oktaedrů v sítích fylosilikátů a tím i míra jejich deformace jsou ovlivněny způsobem obsazení oktaedrických pozic a kvalitou kationtů, jimiž jsou tyto pozice obsazeny. (1)

Další rozdělení oktaedrických sítí je podle relativní velikosti oktaedrů, a to na tři základní typy:

- typ I - představuje stejně velké oktaedry,
- typ II - čtyři různá uspořádání trojice oktaedrů, z nichž jsou dva oktaedry stejně velké a třetí se od nich velikostí liší,
- typ III - různá uspořádání s odlišnou velikostí oktaedrů. (1)

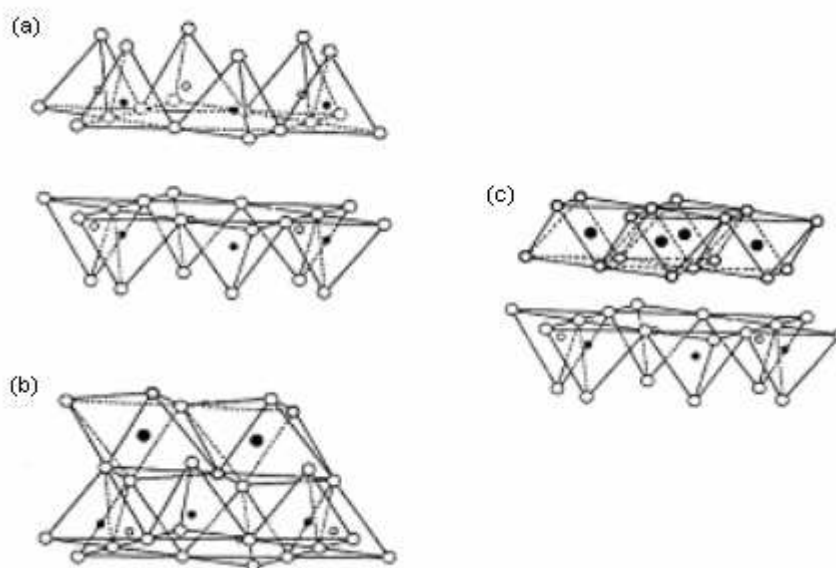
3.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě:

- a/ spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí (viz. Obr. 5a):
- přímo pomocí slabých van der Waalsových sil,
 - pomocí kationtů, které spolu s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedry a vzniklé vazby mají iontový charakter,
 - pomocí kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou podstatně slabší, neboť řídicím faktorem je interakce mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb.
- b/ spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů s charakterem polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů. (viz. Obr. 5b)

Díky tomuto spojení může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy:

- Vrstvy 1:1, které vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.
 - Vrstvy 2:1, které vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s obrácenou polaritou. Nesdílené kyslíkové atomy vytváří dvě roviny bazálních kyslíků.
- c/ spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH^- oktaedrické sítě (viz. Obr. 5c).
Toto spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb. (1)



Obr. 5. Tři typy možného spojení tetraedrické a oktaedrické sítě ve strukturách fylosilikátů

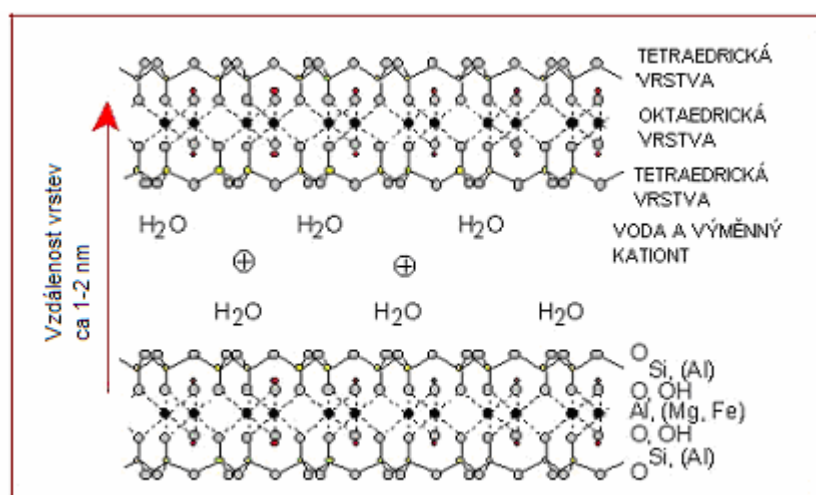
Popsané způsoby spojení sítí tedy vytvářejí předpoklady pro kladení sítí na sebe, a to ve směru kolmém na tyto sítě. Je nutno podotknout, že sítě mohou být jedna oproti druhé různě orientované. Vrstvením stejných typů sítí můžeme vybudovat různé struktury (periodické či neperiodické ve směru jejich kladu). Tento jev se nazývá polytypismus. (1, 2)

3.2 Montmorillonit

V současnosti nejvíce využívaný vrstevnatý jílový minerál v oblasti nanosystémů polymer/jíl je montmorillonit (MMT). Společně s beidelitem, nontronitem nebo volkonskoitem patří do skupiny smektitů. MMT tvoří hlavní složku skupiny bentonitových hornin, nejčastěji používaných v těžebním a úpravárenském průmyslu.

Přírodní typy smektitů mají obvykle mezivrstvy obsazeno společně kationty různého typu a typ převažujícího kationtu výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitu. Převaha sodíku ovlivňuje reologické vlastnosti, tj. tixotropii a viskozitu. (1) V řadě aplikací je proto velmi důležité, aby byla mezivrstva obsazena jen jedním typem kationtu. To lze zajistit například vícenásobným sycením příslušným kationtem z vodného roztoku jeho chloridu, dusičitanu nebo octanu. (1) Kationty nejsou však stejně vyměnitelné a výměnná reakce neprobíhá často kvantitativně. Vzhledem k heterointovému obsazení mezivrstvy přírodních smektitů lze hovořit o výrazné převaze vyměněného kationtu v mezivrstvě.

MMT se řadí mezi koncové členy dioktaedrických smektitů. Je pro něj typické, že tetraedrické pozice vykazují jen velmi malou míru substituce hliníku za křemíkem. Náboj vrstvy 2 : 1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí. MMT vytváří typicky velmi malé až mikroskopické destičky, popř. šupinky. (2, 17, 18)



Obr. 6. Struktura Montmorillonitu

Barva MMT je obvykle bílá, šedá nebo růžová se žlutými nebo zelenými odstíny. Krystaly jsou průsvitné, masy bývají obvykle matné. Mezi nejvýraznější vlastnosti smektitů patří jejich schopnost přijímat a odevzdávat vodu v závislosti na prostředí a

vnějších podmínkách. (19, 20) Mezi důležité faktory patří destičkový tvar jednotlivých vrstev MMT plniva, jehož aspektální poměr je 500 až 1000.

3.3 Modifikace jílových minerálů

Vrstevnaté materiály jsou obecně látky vysoce hydrofilní, tudíž prosté smíchání s nepolárním polymerem nemůže dát uspokojivý výsledek.

Úpravy jílových minerálů jsou dané jejich použitím v různých oblastech, kdy jsou pro jednotlivé účely vyžadovány specifické hodnoty některých vlastností, důležité pro danou oblast. Přírodní formy smektitů mají především mezivrství obsazeno společně kationty různých typů, přičemž převažující typ kationtu výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitu. Reologické vlastnosti ovlivňuje převaha sodíku. Z tohoto důvodu může být jedním ze způsobů modifikace vícenásobné sycení minerálu příslušným kationtem, abychom získali co nejvyšší obsah jednoho kationtu v mezivrství. Takto upravený smektit získává mnohem vyšší tepelnou stabilitu. Dalším způsobem modifikace jílových minerálů je tzv. interkalace pomocí organických látek. Pak hovoříme o tzv. organofilizaci. (1, 2)

Pokud bychom se pokusili smíchat přímo montmorillonit a polymer, pak by byl výsledek stejný jako pro systém voda – olej. Různý hydrofobní charakter u některých nepolárních polymerů a montmorillonitu může sebou nést velké komplikace. Toto se týká hlavně polyolefinů, zejména polypropylenu a polyethylenu. Důležitá je chemická úprava polypropylenové matrice, aby došlo k dobré snášenlivosti k ostatním složkám. K dosažení obdobné polaritě obou složek, je nutné složky chemicky upravit právě pomocí organofilizace.

3.3.1 Organofilizace

Organofilizací se označuje úprava jílového minerálu organickými molekulami. Dochází k vmezeření organické sloučeniny do mezivrstvy, která upravuje vlastnosti minerálu potřebné pro jeho funkci jako nanoplňiva v polymerních kompozitech a současně se zvětší vzdálenost mezi vrstvami. (2, 24) Vhodná úprava jílu tedy přináší zvýšení vzájemné snášenlivosti a zvětšení mezivrstevní vzdálenosti.

Existují dva způsoby organofilizace:

- *Ion – výměnná metoda*, která je založena na schopnostech MMT sorbovat dané kationty a zadržet je ve výměnném stavu. Tímto způsobem se připravují produkty dostupné na trhu. (2, 18)
- *Ion – dipólová metoda*, která má princip založený na využití interakce dipólů organických sloučenin a mezivrstevního kationtu. Tuto metodu rozvíjí především firma Nanocor. (2, 8, 9, 14)

Výsledek organofilizace může být různého stupně. Uvádějí se zejména dvě úrovně. První je delaminace, která znamená přítomnost částečně rozpadnutých částic montmorillonitu. Dalším stupněm je exfoliace, kdy dochází k indikaci zcela rozpadnutých částic montmorillonitu na jednotlivé „lístky“. Dosažený stupeň organofilizace, popř. exfoliace je závislý také na charakteristikách zvoleného kompatibilizátoru, kde významnou roli hrají obsah polárních skupin v řetězci a molární hmotnost. Exfoliace znamená stav, kdy rozptýl částíček MMT je stejnoměrně distribuován v polymerní matici. Delší řetězce kompatibilizátoru s vyšší polární skupinou zajistí vyšší exfoliaci. (2, 9)

3.3.1.1 *Ion-výměnná metoda (mokrý metoda)*

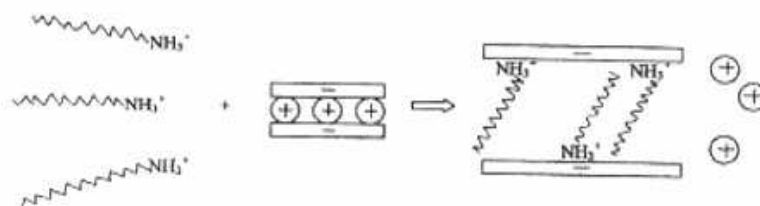
Při této reakci se využívá schopnosti montmorillonitu vstřebávat kationty a udržet je ve stavu, který umožňuje jejich výměnu. Celý proces probíhá ve vodném prostředí. Nevýhodou je vytvoření soli na povrchu produktu, po ukončení se proto musí promývat.

Důležitým parametrem pro charakterizaci tohoto typu organofilizace je ion-výměnná kapacita, která udává množství vyměnitelných kationtů. Hodnota se udává v miliekvivalentech na 100g. U montmorillonitu dosahuje hodnot v rozsahu od 80 do 150 meq/100g. Při této metodě se většinou montmorillonit nasatí NH_4^+ nebo Ba^{2+} a jejich množství se stanoví konduktometrickou titrací. (18)

Velmi častým organofilizačním činidlem jsou alkylamoniové ionty. U alkylamoniových iontů $-\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$, (n se pohybuje od 1 do 18), probíhá organofilizace mezi vrstvy velmi snadno. Délka alkylového řetězce ovlivňuje vlastnosti konečného nanokompozitu. (18)

Dalším často používaným organofilizačním činidlem jsou aminokyseliny. Aminokyseliny obsahují aminoskupinu $-\text{NH}_2$ a karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$. V mírně kyselém prostředí se proton z karboxylu přesouvá na aminovou skupinu nebo při vyšší kyselosti se aminová skupina protonizuje za vzniku amoniového iontu. Pak je možná iontová výměna mezi kationtem obsahujícím skupinu $-\text{NH}_4^+$ a kationty jílu (většinou Na^+).

(1)



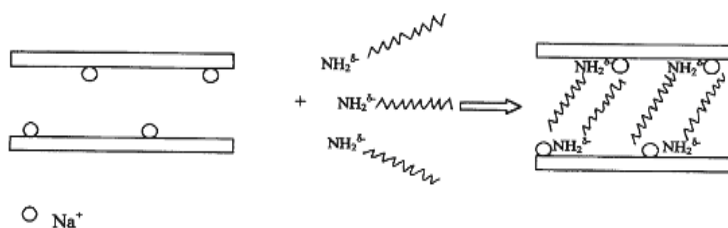
Obr. 7. Organofilizace jílu ion - výměnnou metodou

V závislosti na koncentraci a typu použitého organofilizačního činidla mohou v mezivrstvích jílu vznikat monovrstvy, dvojevrstvy, pseudomolekulární vrstvy a parafínový typ monovrstev molekul organofilizačního činidla. (2, 17)

3.3.1.2 Ion-dipólová metoda (suchá metoda)

Metoda je založena na přitažlivosti dvou dipólů. K organofilizaci se používají látky schopné indukovat záporný dipól, který je schopný interakce s kladnými ionty umístěnými v mezivrstvích jílu (většinou Na^+). Při této metodě nevznikají vedlejší produkty. Protože organofilizace neprobíhá ve vodném prostředí, není nutné výsledný produkt sušit. Tato technika je velmi jednoduchá a poměrně univerzální. Organofilizační činidla jsou v tomto případě organické sloučeniny s alkylovými řetězci a polární skupinou. (2)

Nanokompozity vyrobené touto metodou vykazují zlepšení modulu a bariérových vlastností.



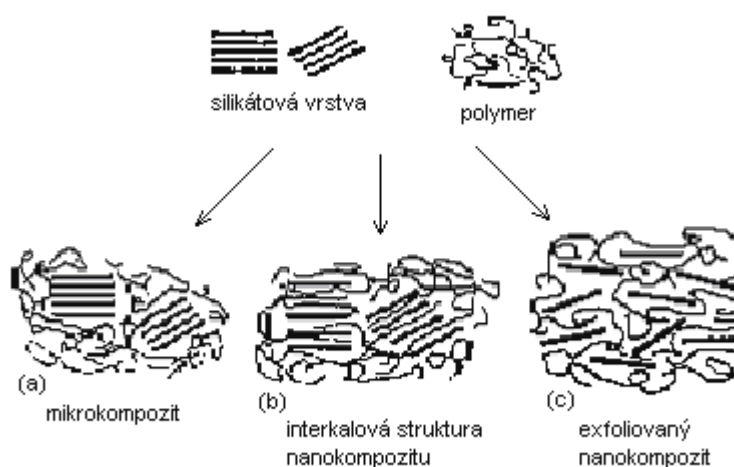
Obr. 8. Organofilizace jílu ion- dipólovou metodou

4 NANOKOMPOZITY

Nanokompozity jsou materiály, kde alespoň jeden rozměr plniva je v nanometrech. Většinou se jedná o dvousložkové systémy. V případě polymer/jíl nanokompozitů tvoří dvě základní složky systému vrstevnaté plnivo, jíl, a polymerní matrice.

V závislosti na podmínkách přípravy a na složkách, které obsahují, vznikají tři typy kompozitů (viz. Obr. 9):

- 1) První typ je tradiční *mikrokompozit*.
- 2) U druhého typu se jedná o *interkalovou strukturu nanokompozitu*. Natažené polymerní řetězce jsou vmezeřeny mezi vrstvy plniva. Tyto struktury jsou výjimečné svou uspořádanou strukturou pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev.
- 3) Třetí případ je *exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit*. Silikátové vrstvy tvoří tenké destičky a jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matrici.



Obr. 9. Tři typy kompozitních materiálů

Nanokompozity patří v poslední době k velmi populárním materiálům v polymerní technologii. Mezi jejich přednosti patří příznivý poměr hmotnosti a ceny, zlepšení mechanických vlastností, jako např. zvýšení pevnosti, tuhosti a tvrdosti, odolnost proti hoření (zabraňují vzplanutí, při hoření neodkapávají), tepelná stabilita, tenkostěnnost apod. Zajímavé je zvýšení bariérových vlastností bez ztráty průhlednosti materiálu. Těchto vlastností je dosaženo díky co nejdokonalejšímu rozvrstvení a homogenizování extrémně

tenkých šupinek nanoplniva v polymeru. Touto tzv. exfoliací plniva vznikne v polymerní matrici mnohonásobná překážka podobající se labyrintu. Ta znesnadňuje přímou difúzi plynů nebo vodních par v polymeru. (3, 21, 22, 23)

Výše zmíněných vlastností lze dosáhnout s mnohem nižším plněním (2 až 6 %) ve srovnání s konvenčními typy plniv (20-60 %). Za tato zlepšení je zodpovědná enormně velká mezifázová plocha polymer/plnivo, kdy montmorillonit může v ideálním případě vytvořit mezifázovou plochu až 750 m²/g plniva. Obvykle se v praxi dosahuje hodnot 500 až 600 m²/g. Tato hodnota je však mnohem vyšší než při použití běžných typů plniva (50 až 100 m²/g) nebo mikrosráženého uhličitanu vápenatého (10 m²/g). (2)

4.1 Příprava nanokompozitů

Nanokompozity je možné připravit in-situ hydrolytickou polymerací v přítomnosti vhodně modifikovaného montmorillonitu či roztočovou polymerací. Dalším způsobem přípravy je zamíchání upraveného plniva do taveniny polymeru na vhodném kompoundačním zařízení.

Přípravu a výrobu nanokompozitních materiálů na bázi polymer/jíl lze rozdělit do dvou fází:

- organofilizace – úprava vrstevnatého materiálu (montmorillonitu) pomocí organických látek;
- polymerace či kompoundace.

Při získávání nanomateriálu polymer/jíl se specifickými vlastnostmi mícháním v tavenině, které se zajišťují dokonalou dispergací nanočástic v polymerní matrici, je nutné vypracovat postup přípravy, který bude zahrnovat počáteční úpravy jílu a vhodný způsob zamíchání předem upraveného plniva do polymeru. (2)

4.1.1 Kompoundace

Kompoundace patří mezi nejdůležitější kroky v postupu přípravy nanokompozitního materiálu v případě nanokompozitů připravovaných mícháním taveniny. Pro získání konečného produktu je hlavním krokem zvolení vhodného způsobu míchání, tedy kompoundace. Ta by měla vést k co nejlepší dispergaci nanoplniva. Jednotlivé vrstvy montmorillonitu by se měly dokonale homogenizovat. Současně by

během míchání mělo být dosaženo co největší úrovně exfoliace organofilizovaného plniva. Na druhé straně se musí zajistit co nejmenší degradace jak polymeru tak organofilizačního činidla, které montmorillonit obsahuje.

Dobré rozdispergování částic plniva v polymerní matrici lze ovlivnit typem použitého kompoundačního zařízení, otáčkami šneku, dobou zdržení v kompoundačním zařízení. Svou roli hraje i zpracovatelská teplota. (2, 17, 18, 25, 26)

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Popis zkušebních vzorků

Tabulka I. Použité zkušební vzorky

	Označení vzorku	Množství plniva (%)
Referenční vzorek	Buss 119 PVC	0 % plniva
Přídavek plniva Cloisite Na⁺	Buss 135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺
	Buss 120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺
	Buss 118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺
	Buss 121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺
	Buss 44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺
	Buss 45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺
	Buss 122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺
	Buss 123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺
	Buss 124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺
	Buss 125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺
Přídavek plniva Cloisite 30B	Buss 134 PVC	0,5 % Cloisite 30B
	Buss 127 PVC	1 % Cloisite 30B
	Buss 117 PVC	3 % Cloisite 30B
	Buss 128 PVC	3 % Cloisite 30B
	Buss 37 PVC	5 % Cloisite 30B
	Buss 39 PVC	10 % Cloisite 30B
	Buss 129 PVC	15 % Cloisite 30B
	Buss 130 PVC	20 % Cloisite 30B

5.2 Podmínky přípravy zkušebních vzorků

5.2.1 Příprava interkalátů

Jako zdroj nanočástic byl použit montmorillonit firmy Southern Clay Products, Inc., USA pod obchodním označením Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B. Cloisite Na⁺ představuje

přírodní typ jílu sycený Na^+ ionty. Cloisite 30 B je modifikovaný typ jílu pomocí ion-výměnné metody.

Tabulka II. Charakteristika použitých nanoplňiv

Typ nanoplňiva	Charakteristika	Mezivrstevní vzdálenost	Modifikační činidlo
Cloisite Na^+	přírodní montmorillonit sycený Na^+ ionty	1,17 nm	žádné
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,85 nm	Methyl tallow bis-2-hydroxyethyl amonium (tallow = ~ 65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Oba jíly byly následně modifikovány pomocí změkčovadla dioktyftalátu (DOP). Postup organofilizace probíhal na základě ion-dipólové metody. Organofilizované jíly byly připraveny mícháním v rotačním mixéru Thermomix při teplotě 90 °C v poměru 1dl MMT/0,4 dl DOP. Teplota 90 °C byla udržována po dobu 10 minut, poté na dalších 10 minut poklesla na 80 °C.

5.2.2 Příprava PVC směsí

PVC směsi byly připraveny v podniku Fatra a.s., Napajedla. Byl použit tvářecí proces vytlačování, kdy PVC směs byla vytlačena na jednošnekovém vytlačovacím stroji Buss KO – hnětič s profilovou hlavou. Proces probíhal ve 4 teplotních zónách s různými teplotními režimy (viz. tab. III.) při zhruba 280 až 290 ot/min na hnětači a 70 ot/min na vynášecím šneku, při poměru L/D = 30. Struna vytlačená do volného prostoru byla ihned granulována na granulovacím stroji.

Tabulka III. Připravené směsi PVC

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Otáčky (ot/min)	Teplota (°C)
119 PVC	referenční (1500 g směsi celkem)	Vš = 70 H = 287	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 286	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	Vš = 69 H = 289	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	Vš = 68 H = 290	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 150, Vš 150, h150
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 287	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 287	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 287	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 287	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	Vš = 69 H = 290	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	Vš = 70 H = 290	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	Vš = 68 H = 293	I. 190, II. 180, III. 170, IV. 160, Vš 160, h160
134 PVC	0,5 % Cloisite 30	Vš = 70 H = 286	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
127 PVC	1 % Cloisite 30B	Vš = 70 H = 290	I. 140, II. 150, III. 160, IV. 160, Vš 160, h160
117 PVC	3 % Cloisite 30B	Vš = 68 H = 290	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 150, Vš 150, h150
128 PVC	3 % Cloisite 30B	Vš = 68 H = 280	I. 140, II. 150, III. 160, IV. 160, Vš 160, h160
37 PVC	5 % Cloisite 30B	Vš = 68 H = 280	I. 140, II. 150, III. 160, IV. 160, Vš 160, h160
39 PVC	10 % Cloisite 30B	Vš = 68 H = 280	I. 140, II. 150, III. 160, IV. 160, Vš 160, h160
129 PVC	15 % Cloisite 30B	Vš = 68 H = 283	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160
130 PVC	20 % Cloisite 30B	Vš = 70 H = 290	I. 130, II. 140, III. 150, IV. 160, Vš 160, h160

Pozn.: Vš = vynášecí šnek

H = hnětač

h = vytlačovací hlava

Všechny zkušební vzorky, mimo referenční vzorek s označením Buss 119 PVC, obsahují určité procentuální zastoupení plniva (montmorillonitu). Jednotlivé polymerní směsi se od sebe liší přidáním množstvím plniva. Vzorky Buss 117 PVC a Buss 118 PVC byly připraveny za odlišných podmínek míchání.

Byla použita směs pro nášlapnou vrstvu podlahoviny.

Tab. IV. Receptura m-PVC – nášlapná vrstva podlahoviny

Surovina	Hmotnost (g)
Suspenzní PVC K 65 – např. Neralit 652	735
Stabilizátor – Lankromark LZB 968	13
Změkčovadlo = dioktylfthalát (DOP)	242
ESO = epoxid. sojový olej – např. Drapex 39	10
Celkem	1000

Pozn.: Obsah změkčovadla byl snížen o množství potřebné k interkalaci jílu.

Ze získaných granulátů byly na hydraulickém lisu vylisovány destičky o velikosti 125 x 125 x 1 mm. Teplota lisování byla 180 °C a doba lisování 2,5 až 3 minuty. U směsi s přídavkem plniva Cloisite 30B byla doba lisování zkrácena na 2 minuty, aby destičky nezačaly předčasně degradovat.

Pro vyhodnocovací metodu migrace bylo zapotřebí vylisovat navíc destičky z nízkohustotního polyetylénu (LDPE) typu Bralen RA 2-63, vyrobeného společností Slovnaft Bratislava. Doba lisování byla 2 minuty.

Ze všech připravených PVC destiček byly na vysekávacím stroji pomocí vysekávacího nože vysekнуты vzorky pro tahovou zkoušku, zkoušku tvrdosti a odrazové pružnosti, RTG analýzu, DMA analýzu a mikroskopii. U některých zkušebních tělísek s vysokým obsahem plniva bylo nutné před vysekáváním tělíška zahřát, aby nedošlo k jejich poškození. Toto bylo nutné hlavně pro měření tahových zkoušek.

Pro hodnotící metodu paropropustnosti byly v podniku Fatra vyrobeny PVC fólie o tloušťce 100 µm. Výrobním procesem bylo v tomto případě válcování, a to při teplotě 160 °C. Takto připravené fólie byly použity rovněž pro tahovou zkoušku.

5.3 Metody hodnocení

5.3.1 Paropropustnost

Paropropustnost se řadí mezi tzv. bariérové vlastnosti a je důležitým parametrem určujícím vhodnost použití daného materiálu pro určitou aplikaci. Lze ji definovat jako míru transportu pronikající látky plochou daného materiálu a je nepřímo úměrná tloušťce materiálu. Struktura výsledného polymeru a teplota ovlivňují propustnost polymerního materiálu. Hodnoty propustností jsou v praxi často označovány jako hustota toku. Ta se využívá pro popis pronikání vlhkosti nebo organických látek a je definována jako množství prostupující látky prošlé plochou za určitou dobu. Hustota toku se používá pro porovnání materiálu za stejných podmínek, které byly při popisu výsledku stanoveny. (27)

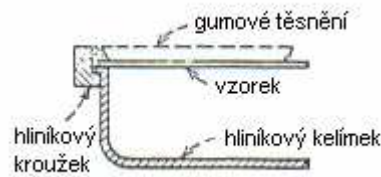
Vodní pára ovlivňuje propustnost dvěma způsoby. První je v případě, že voda způsobuje zbotnění fólií, účinkem se podobá změkčovadlům. Tento účinek vede ke zvýšení propustnosti pro plyny. V druhém případě jde o fólie, které vodu neabsorbují, ale na povrchu tvoří vodní plyn a difúzní zábranu pronikajícímu plynu, tím snížíme propustnost. Pro přesnější udání hodnot propustnosti se udává i relativní vlhkost, při které byla propustnost stanovena. (28)

- ❖ Technická norma: **E 96 - 95** (*Standard Test Methods fo Water vapor Transmission of Materials*)

Příprava zkušebních vzorků:

- vyseknutá kruhová tělíska o průměru 48 mm z válcovaných PVC fólií o tloušťce 100 μm
- sestava = hliníkový kelímek, 2x gumové těsnění, víčko (hliníkový kroužek), vzorek, 10 ml destilované vody

Pozn.: Paropropustnost se stanovuje 3x pro jeden materiál.



Obr. 10. Sestava pro měření paropropustnosti

Podmínky:

- teplota v sušárně: $t = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$
- relativní vlhkost vzduchu v sušárně: $h = 50\%$

Zkouška paropropustnosti je velmi závislá na dokonalém těsnění kelímků. Je třeba kelímky řádně zatáhnout a zkontrolovat jejich těsnící schopnosti po temperaci sestavy v sušárně. Doporučuje se rovněž zakapat spoje voskem.

Výpočty:

- Vzorec pro výpočet paropropustnosti:

$$\mathbf{WVT=(G/t)/A}$$

kde WVT ...paropropustnost (g/hm^2)

G změna hmotnosti misky v daném čase (g)

T čas, za který došlo ke změně G (h)

A testovaná plocha ($A = \pi r^2 = \pi \cdot 0,018^2 = 0,0010179\text{ m}^2$)

- Vzorec pro výpočet permeance:

$$\mathbf{Permeance = WVT/\Delta p = WVT/S(R_1-R_2)}$$

kde WVT ...paropropustnost (g/hm^2)

Δp rozdíl tlaku sytých par (mm Hg)

S tlak sytých vodních par při dané teplotě $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($S = 59,47485714 \cdot 10^2\text{ Pa}$)

R_1 relativní vlhkost v sušárně ($R_1 = 50\%$)

R_2 relativní vlhkost v misce ($R_2 = 100\%$)

5.3.2 Stanovení migrace změkčovadel

Jedná se o metodu, která stanoví schopnost změkčovadel migrovat z plastu do jiných materiálů nebo jiných plastů při jejich vzájemném kontaktu. Zkušební těleso tvaru kotouče vyseknuté z destičky zkoušeného materiálu se vloží mezi dvě podložky z jiného materiálu schopného absorbovat změkčovadlo tak, aby plochy byly zcela v dotyku. Podložky by měly být také tvaru kotouče, ale o větším průměru, než je průměr zkušebních vzorků. Pak se vystaví působení teploty za předepsaných podmínek. Úbytek hmotnosti zkušebního tělesa, teoreticky rovný zvýšení hmotnosti absorbujících podložek, je měřítkem migrace změkčovadla. (31)

- ❖ Technická norma: **ČSN ISO 177** (*Stanovení migrace změkčovadel*)

Příprava zkušebních vzorků:

- vyseknutá tělíska o průměru 50 mm z lisovaných PVC destiček o tloušťce zhruba 1 mm a podložky z lisovaných destiček LDPE o průměru 60 mm a tloušťce 1 mm
 - sestava = zkušební těleso tvaru kotouče o průměru 50 mm + 2x absorbující kotouč (podložka) o průměru 60 mm z absorbujícího materiálu (LDPE bez přísad)
- Pozn.: Na označené sklíčko se naskládá sestava (podložka + vzorek + podložka). Od každého zkušebního materiálu se měří 3 vzorky. Tak se na sebe naskládá celkem 15 vzorků (tj. 3 x 5). Celá sestava se zatíží závažím o hmotnosti 5 kg.

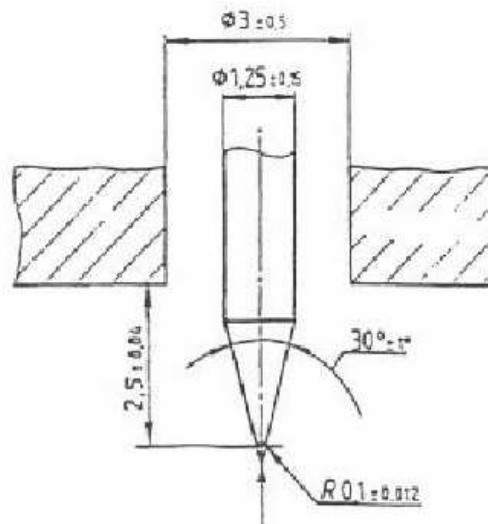
Podmínky:

- teplota v sušárně: $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
- zatížení 5 kg

5.3.3 Stanovení tvrdosti metodou Shore D

Jedná se o posuzování tvrdosti vtláčováním hrotu do zkušebních těles za daných podmínek. Tvrdost Shore D se odečítá na tvrdoměru po 15 s zatížení závažím o síle 37,5 N. Tloušťka zkušebního tělesa musí být minimálně 6 mm. Měří se 5krát, tzn. na 5 různých místech vzorku, přičemž hrot by měl být 12 mm od okraje zkoušeného tělesa. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtláčení hrotu, závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu.

Tvrdoměr se skládá z opěrné patky s otvorem o průměru 2,5 až 3,5 mm. Vzdálenost středu otvoru od okraje patky je v kterémkoliv směru minimálně 6 mm. Zkušební hrot o průměru 1,1 mm až 1,4 mm je vytvořený na tyčince z kalené oceli. Hodnota tvrdosti je odečítána pomocí ukazatele délky vysunutím špičky zkušební hrotu z opěrné patky. Na zkušební hrot tvrdoměru působí silou kalibrační pružina. (29)



Obr. 11. Zkušební hrot tvrdoměru typu D

- ❖ Technická norma: **ČSN EN ISO 868** (*Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*)

Příprava zkušebních vzorků:

- vyseknutá kruhová tělíska z lisovaných PVC destiček o tloušťce 1 mm
- tloušťka zkušebních těles: 6 vrstev (tloušťka 1 vrstvy $1 \text{ mm} \pm 10 \%$)

Podmínky:

- zkušební zařízení \Rightarrow digitální tvrdoměr typu Shore D
- pokojová teplota

5.3.4 Stanovení odrazové pružnosti metodou Schob

Stanovením odrazové pružnosti se posuzuje schopnost materiálu absorbovat nebo vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Odrazová pružnost se pak vyjadřuje jako

poměr energie vrácené k energii dodané při rázu, a to v procentech. Podstatou zkoušky je tedy stanovení vráceného podílu po nárazu kyvadla.

Měření se provádí na přístrojích Lupke nebo Schob. Pro naše měření bylo použito přístroje Schob.

Hodnota odrazové pružnosti se mění v závislosti na zkušební teplotě, typu, rozměru, hmotnosti a rychlosti dopadu kyvadla a rozměrech zkušebního tělesa. Určuje se medián ze 3 měření.

Zkušební zařízení se skládá z kyvadla, dopadové tuhé plochy s upínacím zařízením pro uchycení zkušebního tělesa a stupnice pro odečítání naměřených dat. (30)

- ❖ Technická norma: **ČSN 62 1480** (*Stanovení odrazové pružnosti pryže na přístrojích Lupke a Schob*)

Příprava zkušebních těles:

- vyseknutá kruhová tělíska z lisovaných PVC destiček o tloušťce 1 mm
- tloušťka zkušebních těles: 6 vrstev (tloušťka 1 vrstvy 1 mm ± 10 %)

Podmínky:

- zkušební zařízení ⇒ přístroj typu Schob
- laboratorní teplota

5.3.5 Tahová zkouška

Tahová zkouška patří mezi statické zkoušky. Je důležitou zkouškou pro vyhodnocení mechanických vlastností určitého materiálu, především pevnosti.

Na zkušební těleso necháme působit stále se zvyšující sílu až do určité mezní hodnoty, kdy dojde k přetržení materiálu. Pevnost v tahu se vyjadřuje pomocí napětí potřebného k přetržení hmoty.

Na plochu působí A_0 napětí:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{MPa})$$

hranol začne měnit původní rozměry, deformuje se až do okamžiku, kdy dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Je-li potřeba těleso dále deformovat, je nutné zvýšit napětí až na hranici, kdy dojde k jeho přetržení.

S prodloužením tělesa se bude měnit jeho původní délka l_0 na l . Délková změna se nazývá poměrné prodloužení:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení (tažnost), je definována:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100$$

kde l_t je délka tělesa při přetržení.

V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen pomocí Hookova zákona:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

kde E je Youngův modul. Ten je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí. (32)

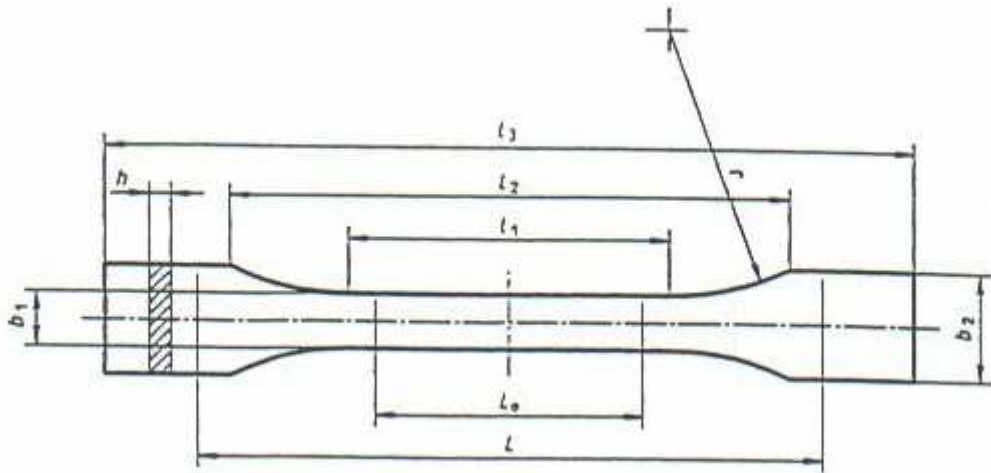
- ❖ Technická norma: **ČSN EN ISO 527- 3** (*Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky*)



Obr. 12. Trhací přístroj INSTRON

Příprava zkušebních vzorků:

- vyseknutá tělíska ve tvaru oboustranných lopatek typu 5 z lisovaných PVC destiček o tloušťce 1 mm
- vyseknutá tělíska ve tvaru oboustranných lopatek typu 5 z válcovaných PVC fólií o tloušťce 100 μm



Obr. 13. Zkušební tělíska pro tahovou zkoušku – oboustranná lopatka

Sledované veličiny:

- pevnost v tahu
- tažnost
- pevnost při 1%, 3%, 5%, 10%, 50% a 100% prodloužení.

Pozn.: Určuje se medián:

- u lisovaných PVC desek ze 6 vzorků pro každý materiál
- u válcovaných PVC fólií z 5 vzorků pro každý materiál (zvláště v podélném a příčném směru)

Podmínky:

- trhací přístroj Alpha technologies T2000
- rychlost deformace 500 mm/min
- pokojová teplota

5.3.6 DMA analýza

Metoda dynamicko-mechanické analýzy je metoda, kterou se zjišťují dynamické vlastnosti materiálu. Spočívá v mechanickém namáhání vzorku definovanou silou, resp. napětím, a měření jeho deformační odezvy za různých podmínek, např. s měnící se teplotou. Pokud má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Některé přístroje, nazývané obvykle dynamické termomechanické spektrometry, umožňují aplikovat i namáhání vzorku vhodným nesinusovým průběhem, který má široké spektrum harmonických frekvencí. Analýzou dat pak lze získat naráz výsledky pro celé spektrum frekvencí. (33)

Vzorek se umístí do temperační komory a temperuje se na požadovanou teplotu. Dobrému přestupu tepla napomáhá tzv. dynamická atmosféra proudícího plynu, která je vytvářena speciálním ventilátorem. Pomocí lineárního motoru se na vzorek aplikuje požadovaná síla. Skutečná velikost síly se měří tenzometrem a deformace vzorku se snímá pomocí snímače s vysokou přesností. Signály síly a deformace se zpracovávají automaticky řídicí elektronickou jednotkou a spolu s dalšími daty jsou odeslány do počítače, kde se průběžně zpracovávají pomocí programu DMA Grapher.

Ze získaných závislostí modulu pružnosti a ztrátového modulu pružnosti a ztrátového úhlu na teplotě, čase, frekvenci působící síly, velikosti deformace aj. je možné určit charakteristické vlastnosti testovaného materiálu.



Obr. 14. Přístroj pro měření dynamicko-mechanické analýzy

Příprava zkušebních vzorků:

- vyseknuté vzorky z lisovaných PVC destiček o tloušťce 1 mm a rozměru 50 x 10mm

Podmínky:

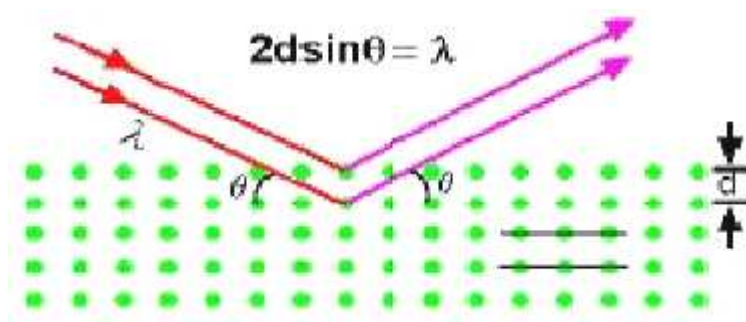
- přístroj DMA DX04T
- teplota 0-100 °C, ohřev 2 °C/min
- frekvence 1 Hz

5.3.7 RTG analýza

Metoda rentgenografie využívá ke zhodnocení povrchů, řezů či celých vzorků difrakci rentgenového záření. U nanokompozitů polymer/jíl jsme schopni pomocí rentgenografie určit vzdálenosti mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Lze tedy pomocí této metody zjistit u nanokompozitů stupeň interkalace či exfoliace. Tuto metodu je však vždy nutné kombinovat s metodami mikroskopickými.

Jako primární zdroj rentgenových paprsků slouží Rentgenova trubice, která obsahuje 2 elektrody, mezi kterými je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově v desítkách kV. Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává tak, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl dvou paprsků je roven $2d\sin\theta$. Úhel θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Podmínka vzniku difrakčních maxim dvou paprsků je dána Braggovou rovnicí:

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



Obr. 15. Grafické vyjádření Braggovy rovnice

Je-li známa vlnová délka λ a změřen úhel Θ , lze pak určit vzdálenosti d krystalových rovin. Na tomto principu je založen vědní obor rentgenová strukturní analýza. (34)



Obr. 16. Rentgenový difraktometr

Příprava zkušebních vzorků:

- vzorky z lisovaných PVC destiček o tloušťce 1 mm a rozměru 30 x 30 mm

Podmínky:

- zařízení pro RTG analýzu typu HZG 4 (Freiberg Präzisionsmechanik)
- rozsah měření $2\Theta = 1,4 - 20^\circ$; krok 0,1; zdržení 10 s

5.3.8 Mikroskopie

Mikroskopické metody umožňují přímé zobrazení a analýzu morfologie polymerů. Těchto metod je možné úspěšně využít např. pro hodnocení krystalických útvarů u polymerů. Vyznačují se obecně vysokou rozlišovací schopností, umožňující rozlišit detaily určité velikosti. Pomocí optických nebo elektronových mikroskopů tak lze zvětšit rozlišovací schopnost lidského oka.

Nejběžněji jsou používány převážně 2 typy mikroskopů:

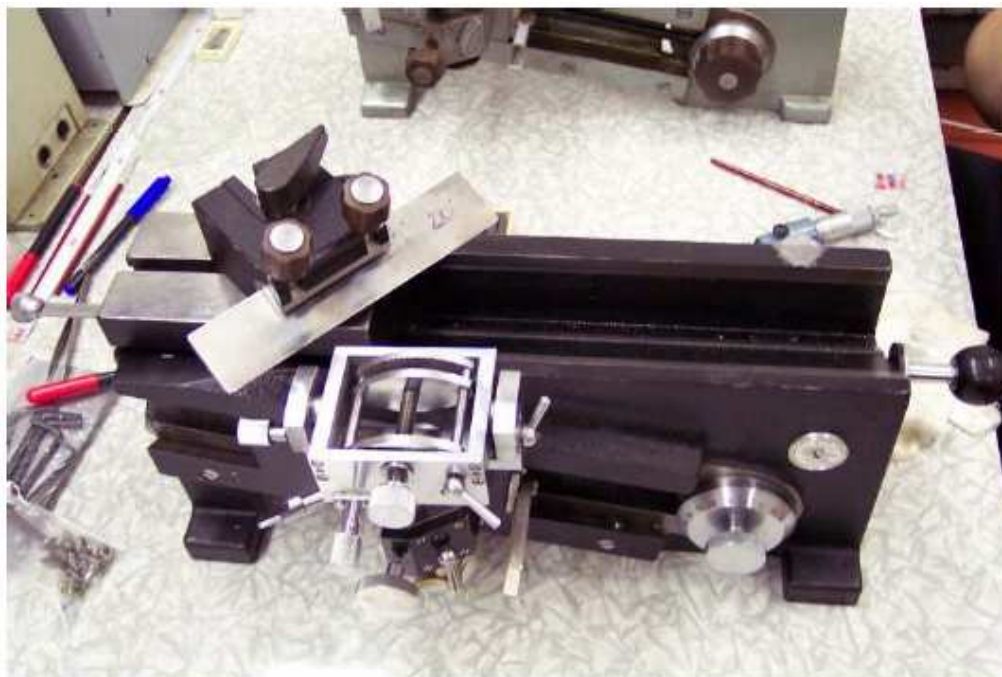
- *světelný* – k zobrazení zvětšeného objektu se používá viditelná část spektra elektromagnetického vlnění nebo přílehlé oblasti;
- *elektronový* – objekt je pozorován v elektronovém svazku, optická soustava mikroskopu je tvořena až čtyřmi skupinami elektromagnetických čoček.



Obr. 17. Světelný mikroskop typu Zeiss NU

Příprava zkušebních vzorků:

- vzorky z lisovaných PVC destiček, jejichž tloušťka byla 1mm, řezané na mikrotomu typu FOK GYEM OE-908 za pokojové teploty.
Tloušťka řezu cca 40 μm .
- řez fixován mezi dvě mikroskopická sklíčka s pomocí silikonového oleje



Obr. 18. Řezací zařízení mikrotom typu FOK GYEM OE-908

Podmínky:

- mikrotom typu FOK GYEM OE-908
- světelný mikroskop na průchod typu Zeiss NU
- měřítko: 1 mm/0,01
- zvětšení: 63x/0,80
- fotoaparát SONY F-717

6 VYHODNOCENÍ ZKOUŠEK A DISKUZE VÝSLEDKŮ

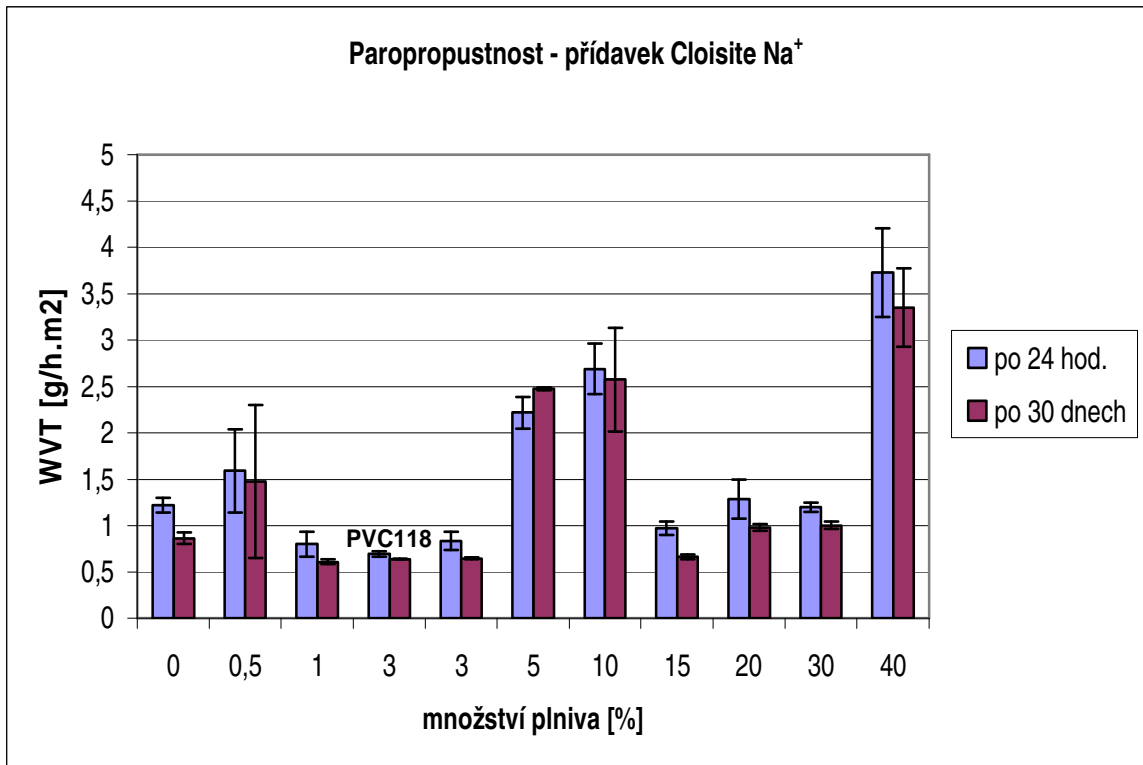
6.1 Vyhodnocení paropropustnosti

Tabulka V. Naměřené hodnoty paropropustnosti, tloušťka vzorku 100 μm

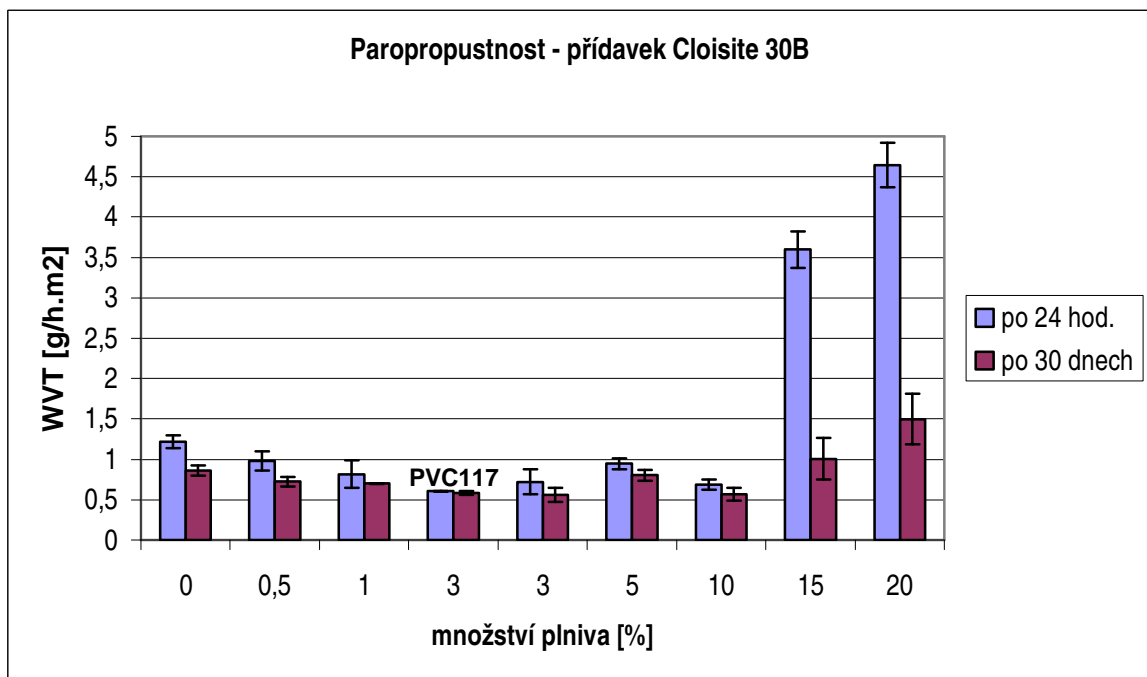
Označení vzorku	Množství plniva (%)	WVT po 24 hod. (g/h.m ²)	Odchylka Δ (g/h.m ²)	Změna (%)	WVT po 30 dnech (g/h.m ²)	Odchylka Δ (g/h.m ²)	Změna (%)
119 PVC	referenční vzorek	1,2178	0,0782	---	0,8629	0,0613	---
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	1,5903	0,4487	30,59	1,4746	0,8237	70,89
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	0,7996	0,1354	-34,34	0,6066	0,0263	-29,70
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	0,6938	0,0261	-43,03	0,6381	0,0013	-26,05
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	0,8351	0,0984	-31,43	0,6448	0,0088	-25,28
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	2,2166	0,1708	82,02	2,4754	0,0173	186,87
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	2,6894	0,2721	120,84	2,5756	0,5580	198,48
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	0,9722	0,0724	-20,17	0,6612	0,0227	-23,37
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	1,2840	0,2107	5,44	0,9776	0,0334	13,29
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	1,1973	0,0492	-1,68	1,0028	0,0414	16,21
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	3,7271	0,4775	206,05	3,3517	0,4231	288,42
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	0,9804	0,1187	-19,49	0,7240	0,0617	-16,10
127 PVC	1 % Cloisite 30B	0,8187	0,1737	-32,77	0,7016	0,0027	-18,69
117 PVC	3 % Cloisite 30B	0,6058	0,0058	-50,25	0,5820	0,0242	-32,55
128 PVC	3 % Cloisite 30B	0,7225	0,1534	-40,67	0,5621	0,0850	-34,86
37 PVC	5 % Cloisite 30B	0,9456	0,0674	-22,35	0,8052	0,0659	-6,69
39 PVC	10 % Cloisite 30B	0,6877	0,0619	-43,53	0,5680	0,0811	-34,18
129 PVC	15 % Cloisite 30B	3,5961	0,2287	195,29	1,0085	0,2608	16,87
130 PVC	20 % Cloisite 30B	4,6441	0,2750	281,35	1,4992	0,3118	73,74

Pozn.: WVT = paropropustnost

+ změna (%) = zhoršení; - změna (%) = zlepšení



Obr. 19. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺ na paropropustnost

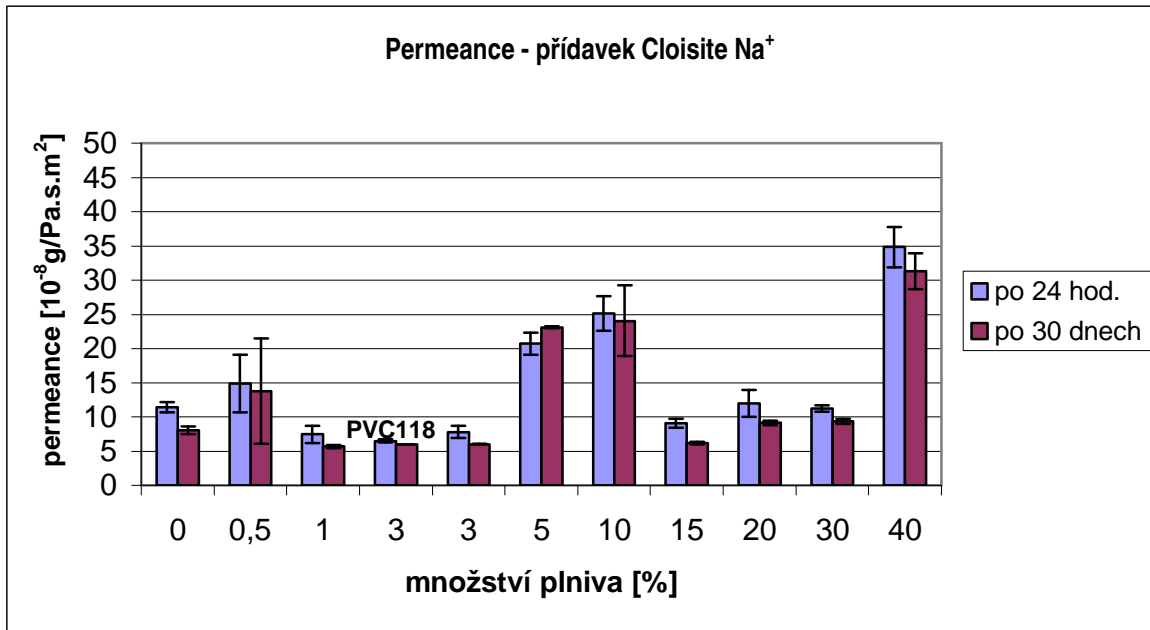


Obr. 20. Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na paropropustnost

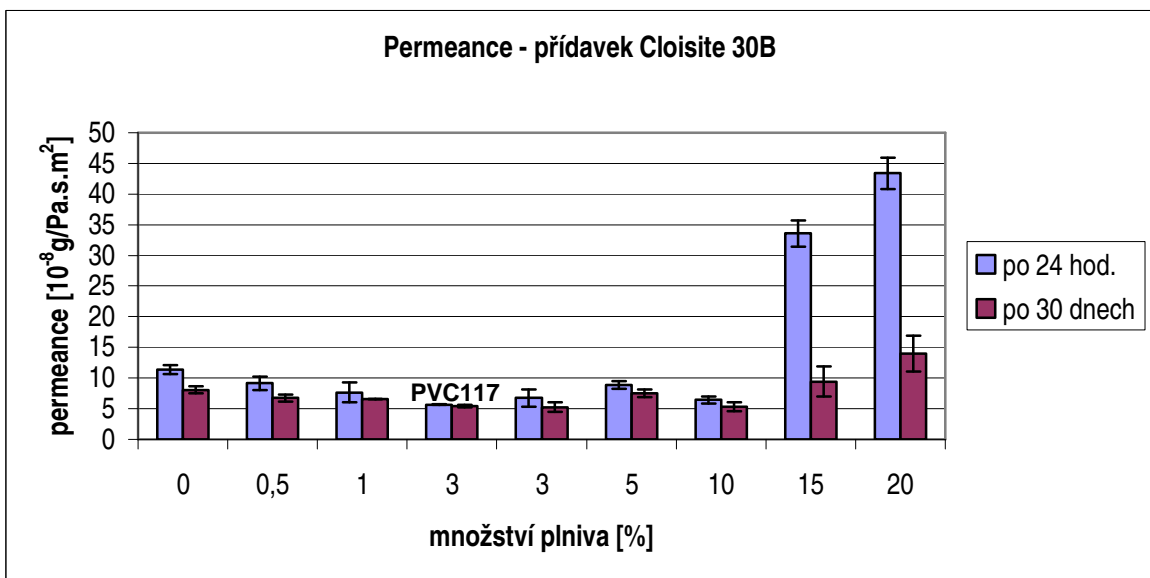
Tabulka VI. Naměřené hodnoty permeance, tloušťka vzorku 100 μm

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Permeance po 24 hod. ($10^{-8} \text{ g/Pa.s.m}^2$)	Δ ($10^{-8} \text{ g/Pa.s.m}^2$)	Změna (%)	Permeance po 30 dnech ($10^{-8} \text{ g/Pa.s.m}^2$)	Δ ($10^{-8} \text{ g/Pa.s.m}^2$)	Změna (%)
119 PVC	referenční vzorek	11,3756	0,7300	---	8,0602	0,5725	----
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	14,8552	4,1909	30,59	13,7747	7,6937	70,90
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	7,4690	1,2649	-34,34	5,6666	0,2456	-29,70
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	6,4812	0,2433	-43,03	5,9604	0,0121	-26,05
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	7,8004	0,9193	-31,43	6,0230	0,0821	-25,27
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	20,7055	1,5952	82,02	23,1230	0,1613	186,88
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	25,1219	2,5416	120,84	24,0583	5,2124	198,48
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	9,0814	0,6760	-20,17	6,1767	0,2116	-23,37
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	11,9938	1,9685	5,43	9,1321	0,3120	13,30
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	11,1844	0,4596	-1,68	9,3675	0,3869	16,22
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	34,8151	2,9871	206,05	31,3078	2,6549	288,42
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	9,1578	1,1086	-19,50	6,7627	0,5762	-16,10
127 PVC	1 % Cloisite 30B	7,6475	1,6223	-32,77	6,5538	0,0252	-18,69
117 PVC	3 % Cloisite 30B	5,6591	0,0541	-50,25	5,4363	0,2256	-32,55
128 PVC	3 % Cloisite 30B	6,7489	1,4330	-40,67	5,2504	0,7944	-34,86
37 PVC	5 % Cloisite 30B	8,8328	0,6295	-22,35	7,5213	0,6155	-6,69
39 PVC	10 % Cloisite 30B	6,4239	0,5786	-43,53	5,3058	0,7571	-34,17
129 PVC	15 % Cloisite 30B	33,5915	2,1360	195,29	9,4202	2,4362	16,87
130 PVC	20 % Cloisite 30B	43,3803	2,5686	281,35	14,0041	2,9126	73,74

Pozn.: + změna (%) = zhoršení; - změna (%) = zlepšení



Obr. 21. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺ na permeanci



Obr. 22. Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na permeanci

Diskuze výsledků:

Nejvyšších hodnot prostupu vodních par (WVT) bylo dosaženo při 40 % plniva Cloisite Na⁺, kdy po 24 hodinách došlo oproti referenčnímu vzorku ke zhoršení o 206,05 %. Po 30 dnech bylo zhoršení až 288,42 %. Nejlepšího výsledku bylo naopak dosaženo u směsí obsahujících 3 % jílu a to jak Cloisite Na⁺, tak Cloisite 30B, kde toto zlepšení dosahovalo rozmezí 40 až 50 %.

V případě rostoucího plnění u směsí s přísávkem Cloisite Na⁺ pozorujeme zhoršení WVT od plnění 5 %. U směsí s plnivem Cloisite 30B jsou hodnoty prostupu vodních par mnohem vyrovnanější. Materiály v rozmezí plnění 0,5 až 10 % vykazují zlepšení od 20 do 50 %. Výrazného zhoršení bylo u těchto směsí dosaženo až při plnění 15 a 20 %. Stejný trend byl zaznamenán u hodnot permeance.

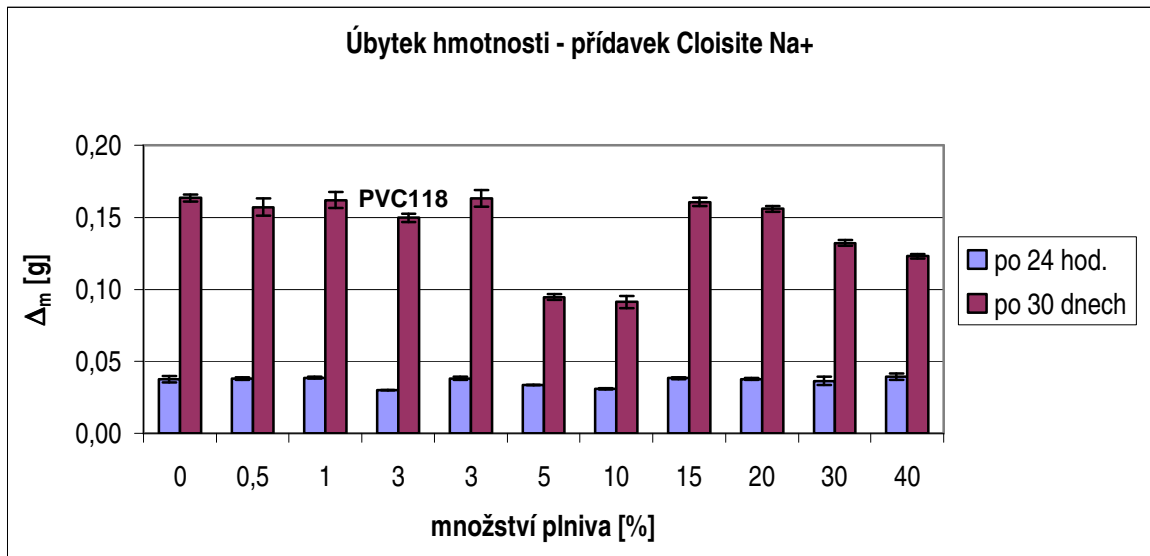
Pokud srovnáme měření po 30 dnech a po 24 hodinách, všimneme si, že hodnoty paropropustnosti (WVT) po 30 dnech poklesly oproti hodnotám naměřeným po 24 hodinách. Pouze vzorek s 5 % Cloisite Na⁺ měl opačnou tendenci.

6.2 Vyhodnocení migrace změkčovadel

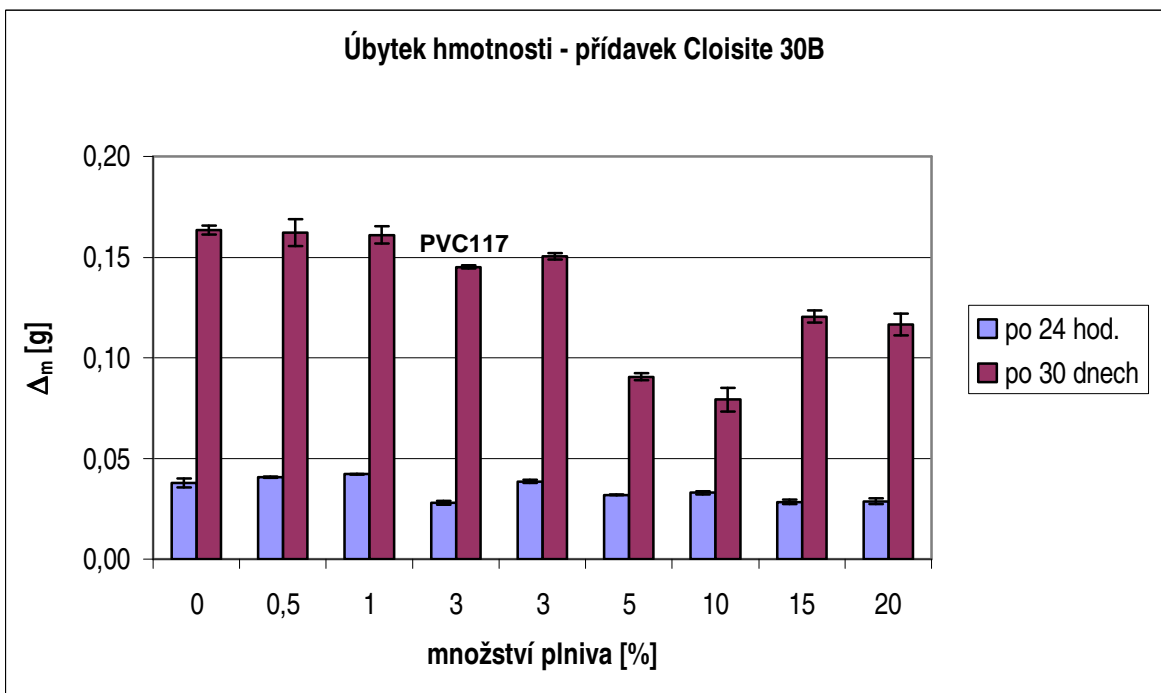
Tabulka VII. Naměřené hodnoty úbytků hmotnosti při migraci změkčovadla DOP, tloušťka vzorku 100 μm

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Úbytek hmotnosti po 24 hod. (g)	Odchylka Δ (g)	Změna (%)	Úbytek hmotnosti po 30 dnech (g)	Odchylka Δ (g)	Změna (%)
119 PVC	referenční vzorek	0,0378	0,0022	---	0,1635	0,0024	---
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	0,0380	0,0009	0,50	0,1572	0,0062	-3,88
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	0,0388	0,0008	2,62	0,1620	0,0057	-0,90
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	0,0301	0,0001	-20,29	0,1497	0,0028	-8,45
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	0,0383	0,0010	1,40	0,1632	0,0059	-0,18
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	0,0337	0,0002	-10,95	0,0946	0,0020	-42,14
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	0,0310	0,0005	-17,99	0,0912	0,0043	-44,22
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	0,0385	0,0007	1,80	0,1607	0,0027	-1,71
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	0,0378	0,0006	0,03	0,1559	0,0018	-4,67
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	0,0365	0,0028	-3,54	0,1323	0,0019	-19,10
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	0,0395	0,0021	4,44	0,1231	0,0017	-24,73
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	0,0407	0,0004	7,59	0,1623	0,0067	-0,76
127 PVC	1 % Cloisite 30B	0,0421	0,0002	11,35	0,1611	0,0042	-1,49
117 PVC	3 % Cloisite 30B	0,0279	0,0009	-26,32	0,1452	0,00070	-11,20
128 PVC	3 % Cloisite 30B	0,0386	0,0008	2,01	0,1504	0,0017	-7,99
37 PVC	5 % Cloisite 30B	0,0319	0,0002	-15,71	0,0905	0,0018	-44,63
39 PVC	10 % Cloisite 30B	0,0330	0,0007	-12,83	0,0792	0,0058	-51,54
129 PVC	15 % Cloisite 30B	0,0283	0,0011	-25,08	0,1204	0,0031	-26,35
130 PVC	20 % Cloisite 30B	0,0287	0,0015	-24,02	0,1165	0,0054	-28,73

Pozn.: + změna (%) = zlepšení; - změna (%) = zhoršení



Obr. 23. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺ na migraci změkčovadla DOP



Obr. 24. Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na migraci změkčovadla DOP

Diskuze výsledků:

Stanovením migrace změkčovadla DOP u PVC směsí jsme zjistili, že u vzorků z PVC dochází k úbytku hmotnosti, kdežto u podložek z LDPE hmotnost narůstá. LDPE podložka dané změkčovadlo absorbuje.

Po 24 hodinách nebyl úbytek hmotnosti vzorků PVC tak výrazný jako po 30 dnech. Jak pro směsi s přidavkem plniva Cloisite Na⁺ tak s přidavkem Cloisite 30B nedochází k výraznějším rozdílům v úbytku hmotností s obsahem plniva.

Po 24 hodinách nepozorujeme v případě směsí s plnivem Cloisite Na⁺ výraznější rozdíly v migraci změkčovadla. Pouze vzorek se 3 % plnění dosahuje zhoršení 20 %. Taktéž vzorky s přidavkem plniva Cloisite 30B nevykazují velké rozdíly. U většiny vzorků se migrace zhoršila o více než 20 %. Nejlepší hodnoty dosahují vzorky s 3% plnění připravené za teploty 160 °C, které vykazují migraci srovnatelnou s referenčním vzorkem. Stejný trend byl zaznamenán po 30 dnech měření. Nejvyšší hodnoty migrace byly zaznamenány u vzorků s 5 a 10 % plnění u obou typů směsí.

6.3 Vyhodnocení tvrdosti

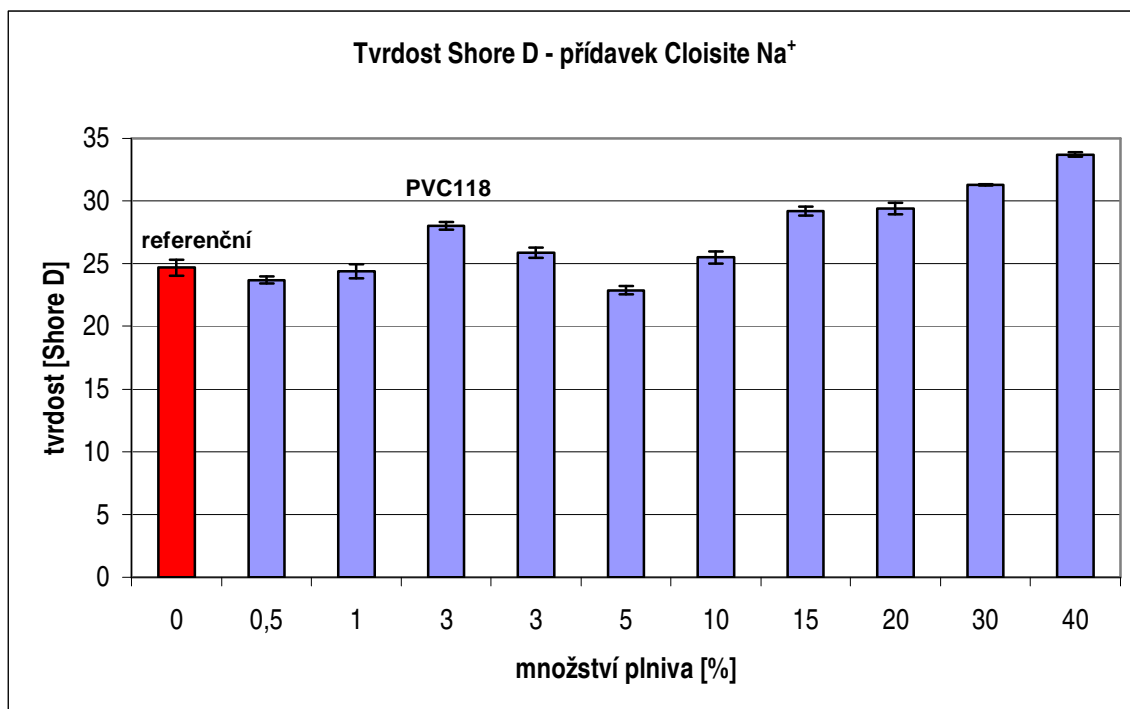
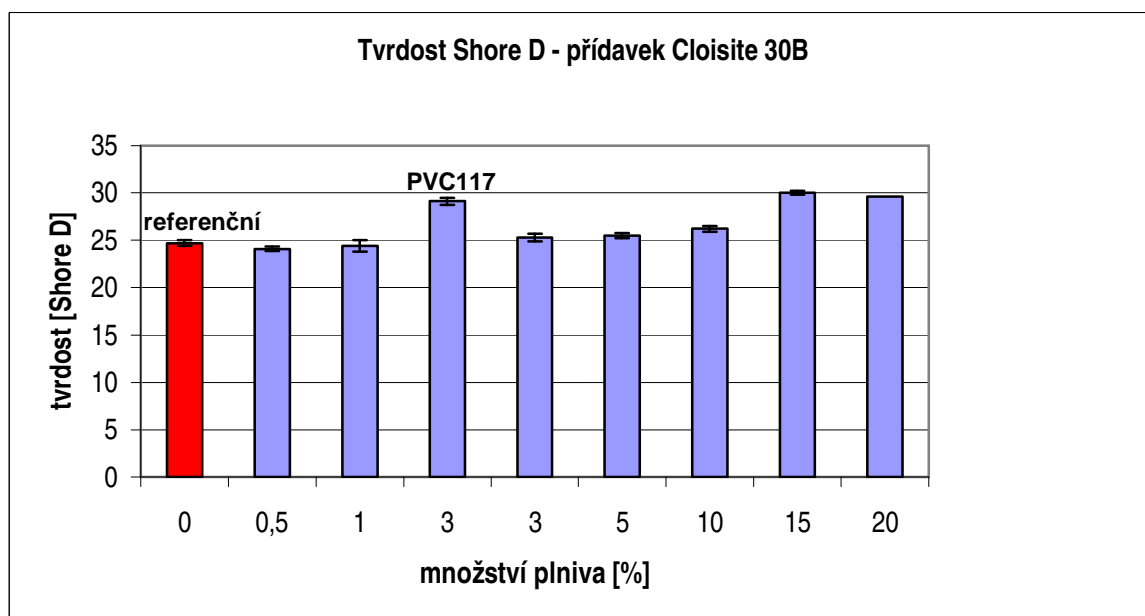
Tabulka VIII. Naměřené hodnoty tvrdosti

Označení vzorku	Množství a druh plniva	Průměrná tvrdost (Shore D)	Odchylka Δ (Shore D)	Změna (%)
Buss 119 PVC	referenční vzorek	24,7	0,6	0,0
Buss 135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	23,7	0,3	-4,0
Buss 120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	24,4	0,6	-1,2
Buss 118 PVC	3 % Cloisite Na⁺	28,0	0,3	13,4
Buss 121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	25,9	0,4	4,9
Buss 44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	22,9	0,3	-7,3
Buss 45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	25,5	0,5	3,2
Buss 122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	29,2	0,4	18,2
Buss 123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	29,4	0,4	19,0
Buss 124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	31,3	0,1	26,7
Buss 125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	33,7	0,2	36,4
Buss 134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	24,1	0,3	-2,4
Buss 127 PVC	1 % Cloisite 30B	24,4	0,2	-1,2
Buss 117 PVC	3 % Cloisite 30B	29,1	0,6	17,8
Buss 128 PVC	3 % Cloisite 30B	25,3	0,4	2,4
Buss 37 PVC	5 % Cloisite 30B	25,5	0,4	3,2
Buss 39 PVC	10 % Cloisite 30B	26,2	0,3	6,1
Buss 129 PVC	15 % Cloisite 30B	30,0	0,3	21,5
Buss 130 PVC	20 % Cloisite 30B	29,6	0,2	19,8

Pozn.: + změna (%) = zlepšení, - změna (%) = zhoršení

Průměrná tvrdost je vypočtena z dílčích naměřených hodnot.

(viz. Příloha 1: *Dílčí naměřené hodnoty tvrdosti*)

Obr. 25. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺ na tvrдост Shore D

Obr. 26. Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na tvrдост Shore D

Diskuze výsledků:

Měřením bylo zjištěno, že hodnota tvrdosti narůstá s obsahem plniva. To je zřejmé i z grafů závislosti tvrdosti na obsahu plniva. Zkušební vzorky Buss 118 PVC a Buss 117 PVC byly vyrobeny za jiných podmínek než ostatní vzorky. Lze pozorovat, že hodnoty jejich tvrdostí jsou vyšší oproti materiálům Buss 121 PVC a Buss 128 PVC.

U vzorku Buss 125 PVC s obsahem 40 % plniva Cloisite Na⁺ vzrostla tvrdost oproti tvrdosti referenčního vzorku Buss 119 PVC z 24,7 Shore D na 33,7 Shore D, tj. o 36,4 %. Tato hodnota představuje nejvyšší hodnotu naměřené tvrdosti.

Co se týká směsi s plnivem Cloisite 30B lze sledovat rostoucí tendenci veličiny s rostoucím přídatkem plniva. Nejvyšší tvrdost dosahují vzorky s obsahem plniva 15 a 20 %. Dosažené hodnoty jsou shodné s hodnotami dosaženými u směsí s plnivem Cloisite Na⁺. Lze tedy předpokládat, že při ještě vyšším obsahu plniva Cloisite 30B, by bylo dosaženo podobných hodnot jako u plniva Cloisite Na⁺.

Lze rovněž upozornit na fakt, že vzorky s obsahem plniva 3 % připravené za vyšší rychlosti míchání a nižší teploty, a to jak v případě Cloisite Na⁺ tak i Cloisite 30B (Buss 118 a 117 PVC) vykazují hodnoty tvrdosti blízké hodnotám získaným při plnění 15 %.

6.4 Vyhodnocení odrazové pružnosti

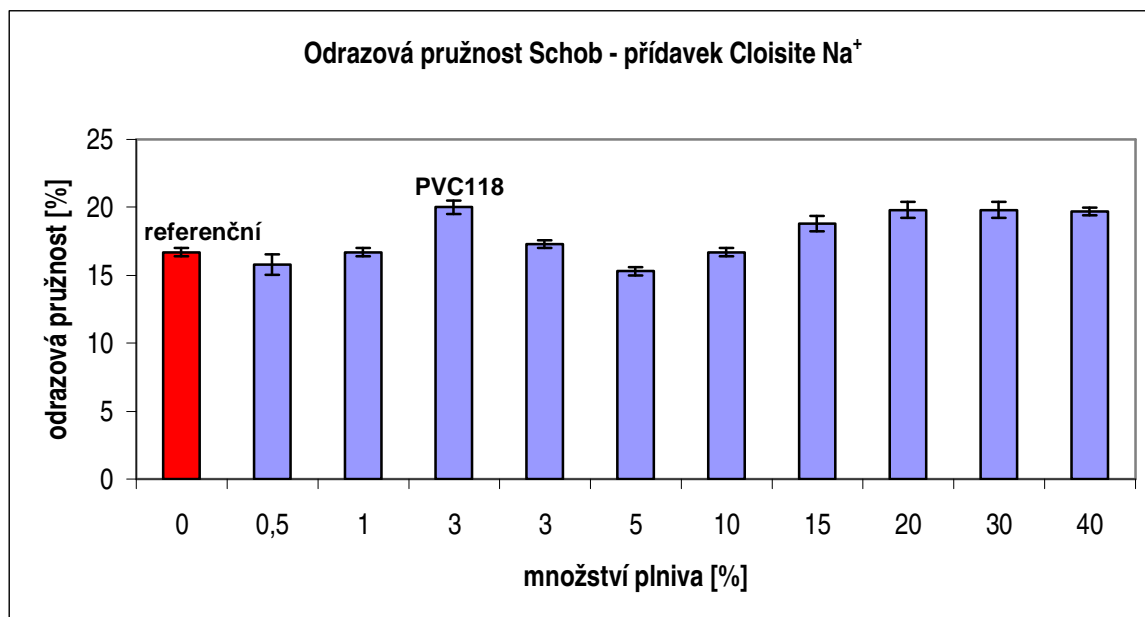
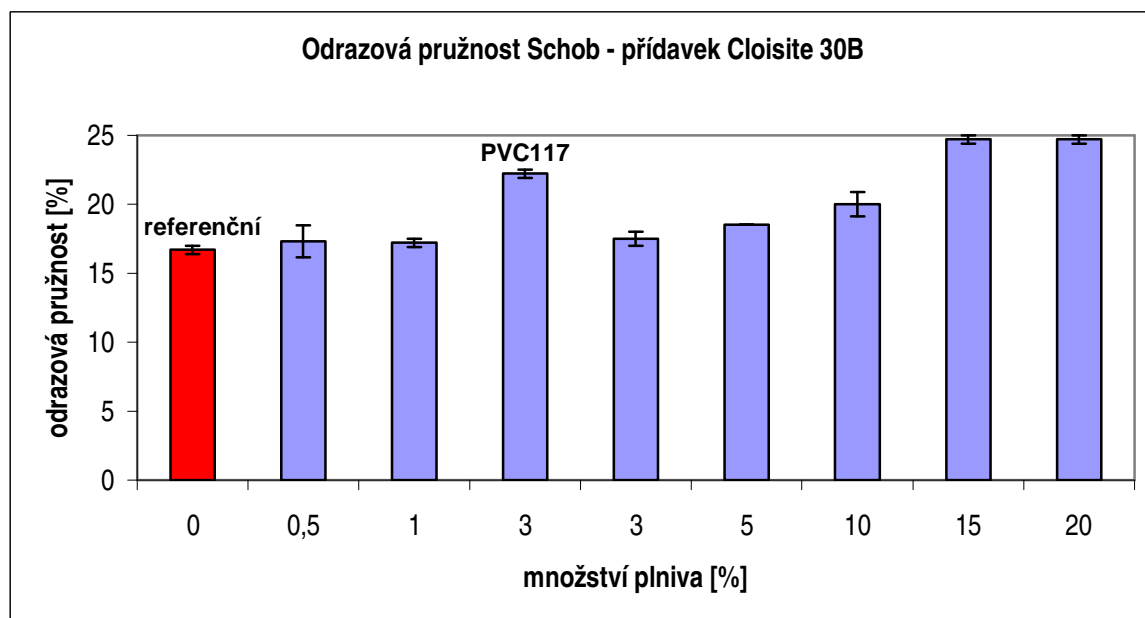
Tabulka IX. Naměřené hodnoty odrazové pružnosti

Označení vzorku	Množství a druh plniva	Průměrná odrazová pružnost (%)	Odchylka Δ (%)	Medián R (%)	Změna (%)
Buss 119 PVC	referenční vzorek	16,7	0,3	16,5	0,0
Buss 135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	15,8	0,8	16,0	-5,4
Buss 120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	16,7	0,3	16,5	0,0
Buss 118 PVC	3 % Cloisite Na⁺	20,0	0,5	20,0	19,8
Buss 121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	17,3	0,3	17,5	3,6
Buss 44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	15,3	0,3	15,5	-8,4
Buss 45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	16,7	0,3	16,5	0,0
Buss 122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	18,8	0,6	18,5	12,6
Buss 123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	19,8	0,6	19,5	18,6
Buss 124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	19,8	0,6	19,5	18,6
Buss 125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	19,7	0,3	19,5	18,0
Buss 134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	17,3	1,2	18,0	3,6
Buss 127 PVC	1 % Cloisite 30B	17,2	0,3	17,0	3,0
Buss 117 PVC	3 % Cloisite 30B	22,2	0,3	22,0	32,9
Buss 128 PVC	3 % Cloisite 30B	17,5	0,5	17,5	4,8
Buss 37 PVC	5 % Cloisite 30B	18,5	0,0	18,5	10,8
Buss 39 PVC	10 % Cloisite 30B	20,0	0,9	19,5	19,8
Buss 129 PVC	15 % Cloisite 30B	24,7	0,3	24,5	47,9
Buss 130 PVC	20 % Cloisite 30B	24,7	0,3	24,5	47,9

Pozn.: + změna (%) = zlepšení, - změna (%) = zhoršení

Průměrná odrazová pružnost je vypočtena z dílčích naměřených hodnot.

(viz. Příloha 2: *Dílčí naměřené hodnoty odrazové pružnosti*)

Obr. 27. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺ na odrazovou pružnost

Obr. 28. Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na odrazovou pružnost

Diskuze výsledků:

Při stanovení odrazové pružnosti PVC směsí s obsahem plniva do 10 % Cloisite Na⁺ nedocházelo k výraznějším rozdílům v naměřených hodnotách. Výjimku představuje opět vzorek Buss 118 PVC, kde lze pozorovat zlepšení o 19,8 % oproti referenčnímu vzorku, což je nejvyšší dosažená hodnota pro směsi s přídavkem plniva Cloisite Na⁺. Při vyšším obsahu plniva vzrostla odrazová pružnost výrazněji. Tak např. pro směsi s obsahem plniva nad 15 % Cloisite Na⁺ byla zaznamenána hodnota odrazové pružnosti 19,8 %, což činí oproti odrazové pružnosti referenčního vzorku (16,7 %) zlepšení o 18,6 %.

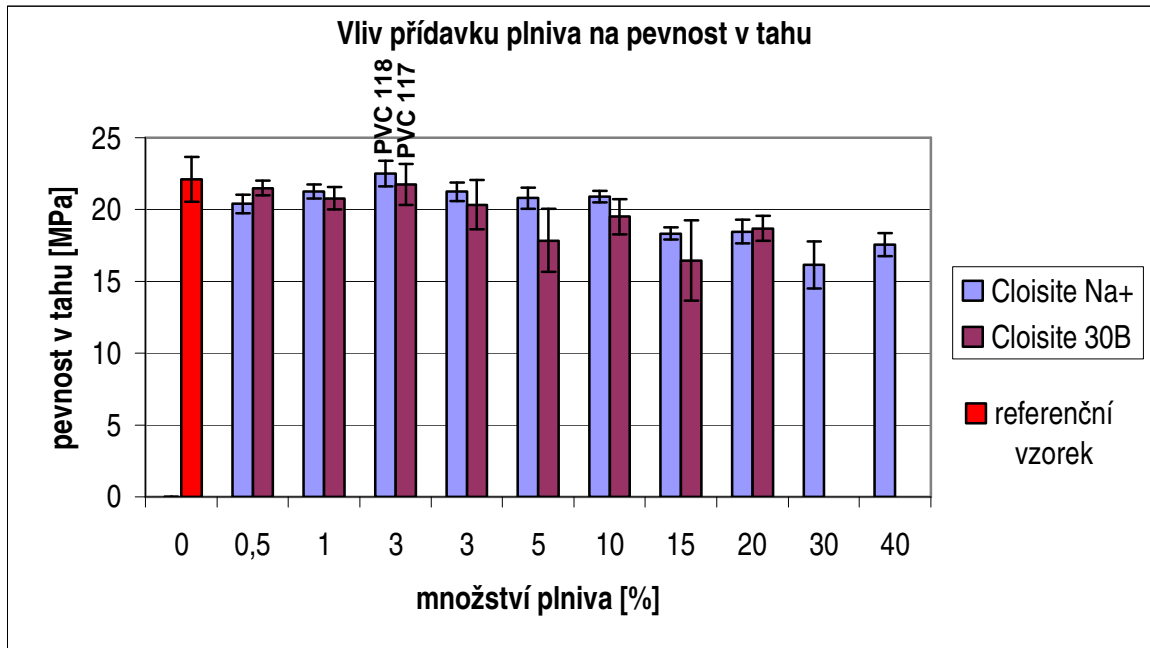
U PVC směsí s přídavkem plniva Cloisite 30B byla zjištěna stejná tendence jako u Cloisite Na⁺. Při nejvyšším obsahu plniva, tj. 15 až 20 % Cloisite 30B se dosáhlo zlepšení 47,9 %. Pokud porovnáme směsi se stejným množstvím plniva Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B pak při stejném množství plniv lze dosáhnout s plnivem Cloisite 30B vyšší odrazové pružnosti. Přídavek plniva Cloisite 30B má tedy větší vliv na odrazovou pružnost. Tento fakt lze dát pravděpodobně do souvislosti s vyšší mírou exfoliace, lepší afinitou mezi polymerní fází a jílem, lepší dispergací jílových částic v polymeru a tím pádem menším množstvím nestabilit ve směsi. I v tomto případě směs Buss 117 PVC vykazuje vyšší hodnotu odrazové pružnosti oproti směsi Buss 128 PVC. Platí totéž co pro směs Buss 118 PVC.

6.5 Vyhodnocení tahové zkoušky

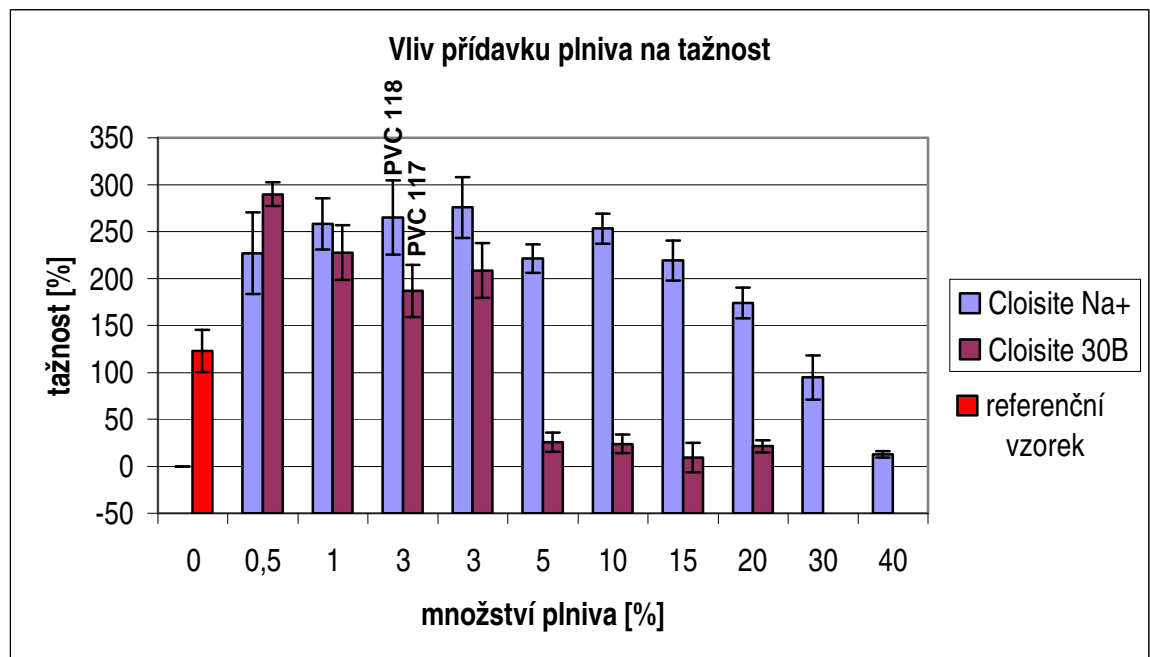
Tabulka X. Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC desky

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost materiálu při poměrném prodloužení (MPa)					
				1%	3%	5%	10%	50%	100%
119 PVC	referenční	22,116	122,90	2,692	5,771	7,463	9,506	18,266	22,320
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	20,404	226,95	2,162	4,586	5,690	7,261	14,153	16,950
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	21,271	258,30	2,603	5,275	6,851	8,529	14,649	17,162
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	22,499	265,00	3,640	8,663	10,485	12,455	17,997	19,435
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	21,248	275,60	2,951	6,046	7,356	9,100	15,124	17,527
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	20,802	221,10	6,200	8,590	9,900	11,998	17,150	18,959
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	20,926	253,10	6,750	9,801	10,900	13,450	17,400	18,689
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	18,337	219,10	2,972	9,055	11,499	13,529	16,600	17,199
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	18,482	174,00	3,685	10,383	12,772	14,624	17,301	17,813
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	16,137	94,700	5,864	14,252	16,833	17,606	17,471	17,007
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	17,585	12,500	12,199	18,219	18,500	17,800	***	***
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	21,504	289,60	1,952	4,878	6,023	7,686	14,156	16,719
127 PVC	1 % Cloisite 30B	20,791	227,85	2,777	5,819	6,934	8,764	15,411	18,043
117 PVC	3 % Cloisite 30B	21,755	186,95	5,488	10,563	12,500	14,199	19,041	20,385
128 PVC	3 % Cloisite 30B	20,345	208,40	3,367	6,797	8,132	9,875	16,192	18,809
37 PVC	5 % Cloisite 30B	17,853	25,750	6,750	12,445	14,200	15,681	***	***
39 PVC	10 % Cloisite 30B	19,508	23,750	7,350	15,061	16,200	18,349	***	***
129 PVC	15 % Cloisite 30B	16,473	9,200	9,907	15,175	16,076	17,690	***	***
130 PVC	20 % Cloisite 30B	18,704	21,300	9,512	15,662	16,558	17,986	***	***

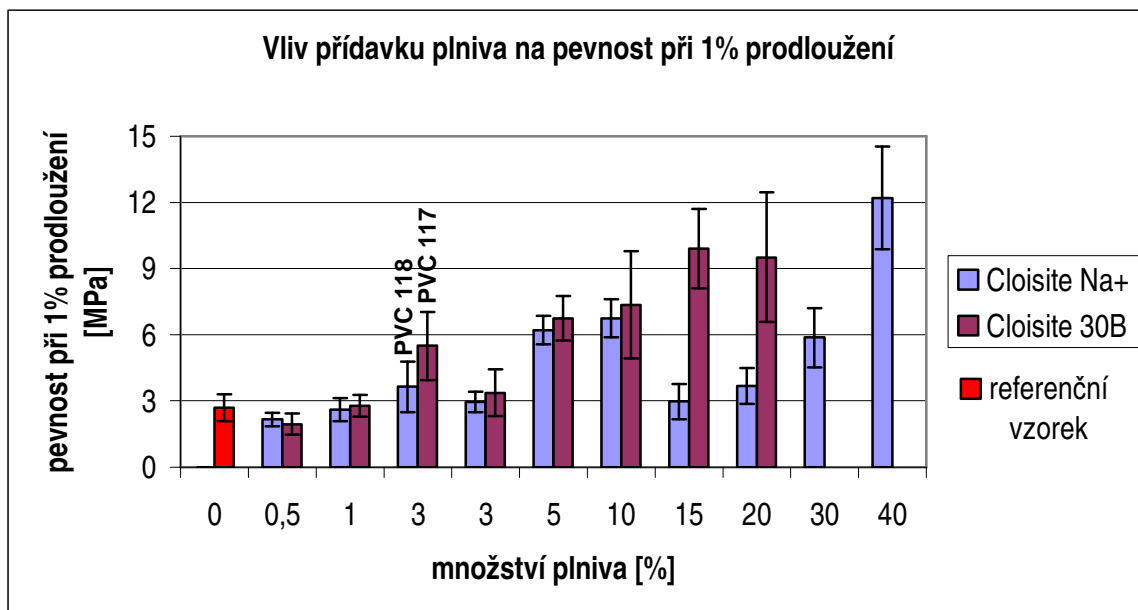
Pozn.: Srovnání relativních veličin (viz. Přílohy 3-10)



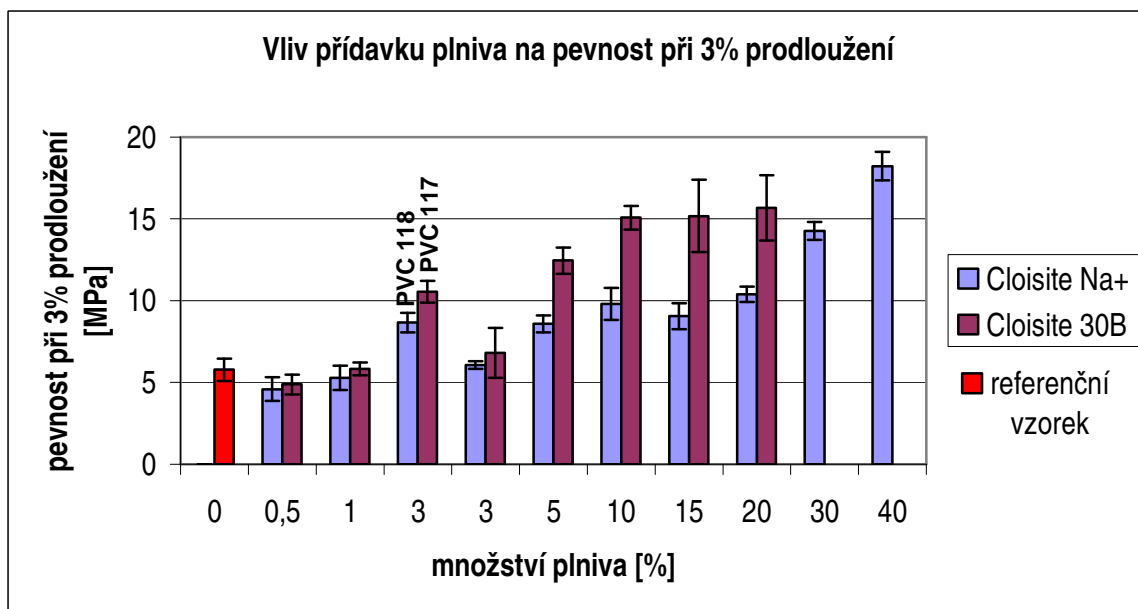
Obr. 29. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost v tahu pro PVC desky



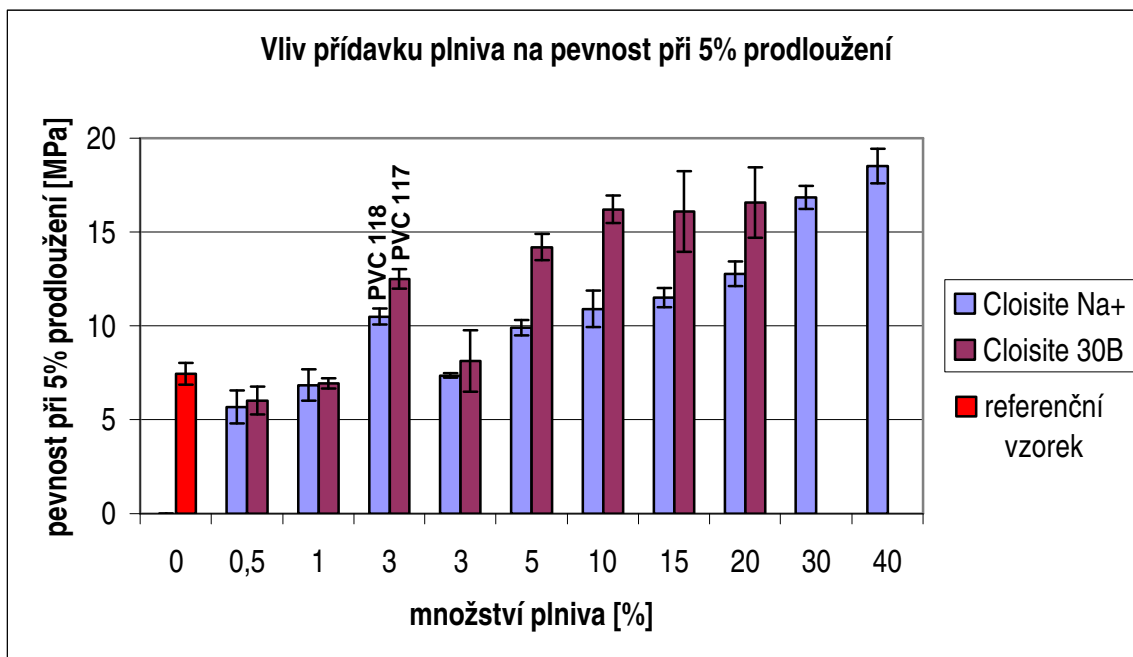
Obr. 30. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na tažnost pro PVC desky



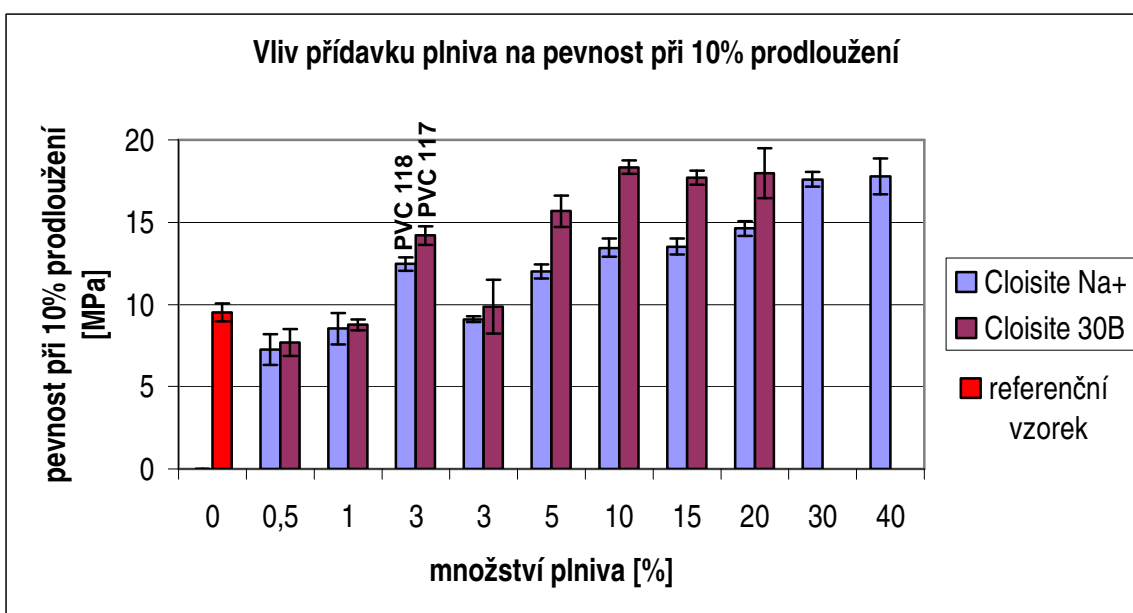
Obr. 31. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 1% prodloužení pro PVC desky



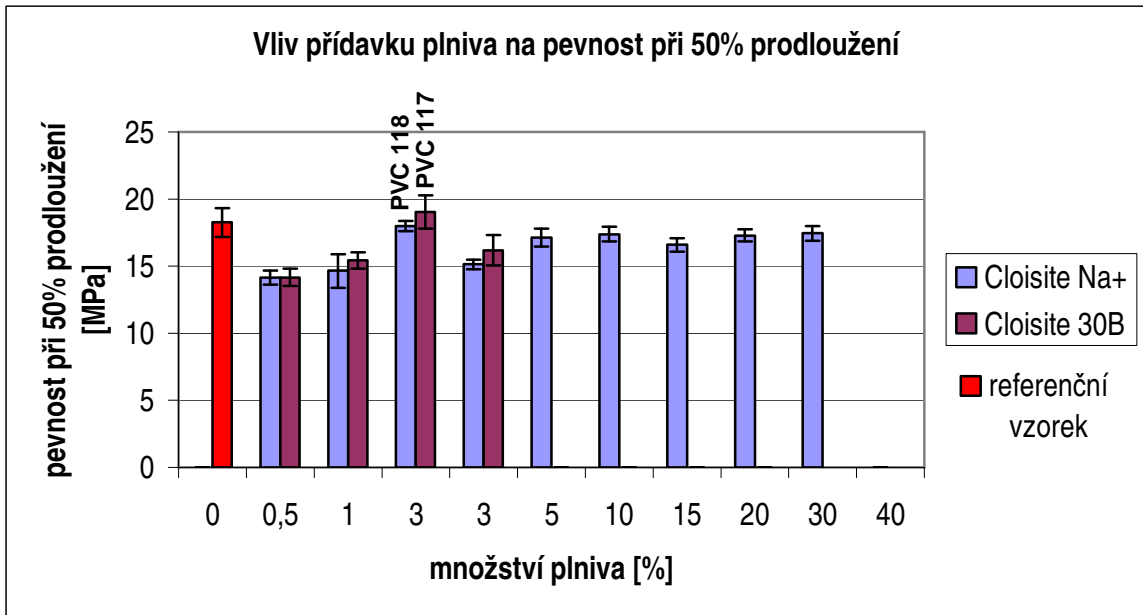
Obr. 32. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 3% prodloužení pro PVC desky



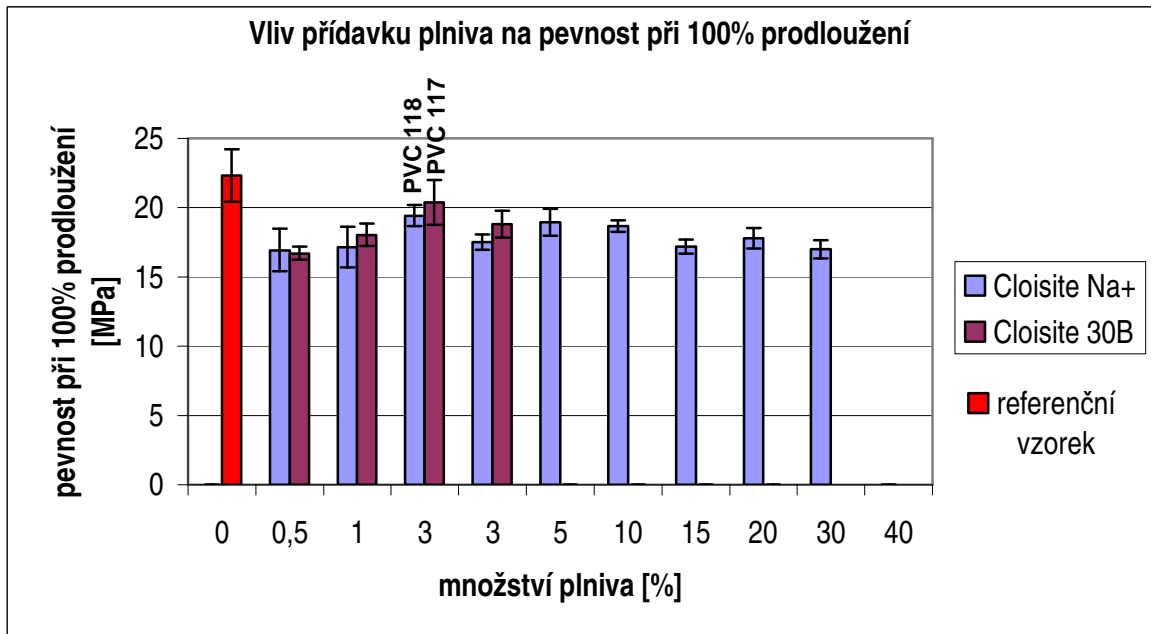
Obr. 33. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 5% prodloužení pro PVC desky



Obr. 34. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 10% prodloužení pro PVC desky



Obr. 35. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 50% prodloužení pro PVC desky



Obr. 36. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 100% prodloužení pro PVC desky

Diskuze výsledků:

Pevnost v tahu lisovaných PVC desek s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ narůstá od 0,5 % do 3 % plnění, při vyšším plnění je trend opačný, tzn. pevnost klesá. U vzorků s nejvyšším obsahem plniva, jak Cloisite Na⁺ tak Cloisite 30B, jsem pak opět zaznamenala nárůst pevnosti. Výjimkou jsou, stejně jako u ostatních zkoušek, směsi PVC-118 a PVC-117, které byly připraveny za odlišných podmínek než ostatní vzorky. Mají tak vyšší hodnoty pevnosti než PVC-121 a PVC-128, které obsahují stejné procentuální množství plniva, tj. 3 %. Vzorek Buss 118 PVC mírně převyšuje hodnotou pevnosti referenční vzorek. Pokud tedy pomineme tento vzorek, největší pevnost zaznamenáme u referenčního vzorku PVC-119, který neobsahuje žádné plnivo. Přídavek plniva Cloisite 30B zapříčinil pokles pevnosti v tahu u všech vzorků. V případě plnění 0,5 až 3 % však není tento pokles příliš výrazný a hodnoty se velmi blíží hodnotám referenčního vzorku.

Tažnost s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ nejdříve roste (tj. plnění od 0,5 do 3 %) a od 15 % plnění klesá. Nejnižší hodnota je tedy dosažena při 40% plnění Cloisite Na⁺. V případě plniva Cloisite 30B lze pozorovat prudký nárůst tažnosti. S rostoucím množstvím plniva tažnost klesá, ale vzorky dosahují vyšších hodnot než referenční vzorek, a to až do plnění 3 %. Nejvyšší hodnoty tažnosti bylo dosaženo u směsi s 0,5 % plnění plnivem Cloisite 30B. Od 5 % Cloisite 30B ve směsi došlo k prudkému zhoršení tažnosti. Nejmenší hodnoty tažnosti dosahuje vzorek s 15 % plnění Cloisite 30B.

Dále byla sledována pevnost v tahu při 1, 3, 5, 10, 50 a 100% protažení. Tato veličina narůstá úměrně s množstvím plniva. V případě pevnosti při 1% poměrném prodloužení sledujeme nárůst hodnot od 0,5 do 10 % plnění u obou typů směsí. Dále růst pokračuje jen u směsí s plnivem Cloisite 30B. Pro směsi s 15 a 20 % plniva Cloisite Na⁺ byl zaznamenán pokles a následně dochází opět k růstu hodnoty. Při poměrném protažení se hodnoty pevnosti zvyšují u obou směsí. Výjimku tvoří jen vzorky PVC-128 a PVC-121 se 3 % plniva Cloisite 30B a Cloisite Na⁺. Stejný trend pozorujeme i u 5, 10, 50 a 100% protažení.

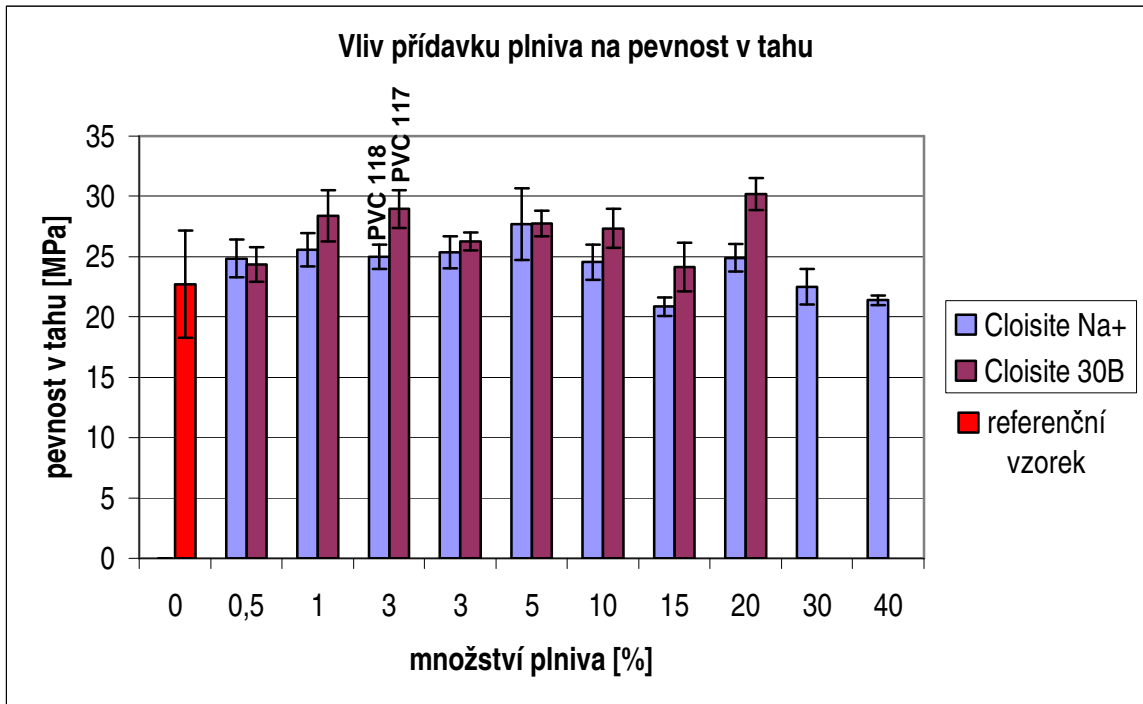
Lze pozorovat, že pevnost materiálu při 100% poměrném protažení je téměř shodná s referenčním vzorkem. V případě 1% protažení byla sledována vyšší hodnota pevnosti než u referenčního vzorku. Pevnost postupně klesá s rostoucí mírou protažení, až se přibližuje referenčnímu materiálu. Vzorky PVC-118 a PVC-117 tvoří výjimku i zde. Bylo dosaženo opět mírně vyšších hodnot než u vzorků PVC-121 a PVC-128 se stejným obsahem plniva.

U vzorků se 40 % Cloisite Na⁺ a u plnění Cloisite 30B už s 5 % plniva, došlo při protažení o 50 % k destrukci materiálu.

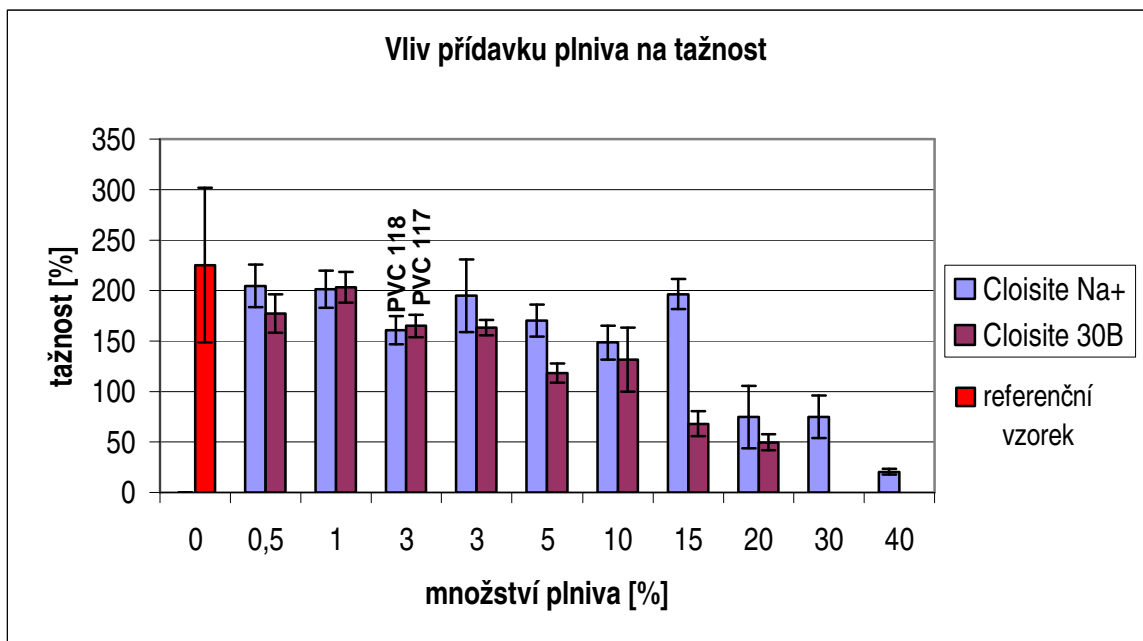
Tabulka XI. Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC fólie - podél

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost materiálu při poměrném prodloužení (MPa)					
				1%	3%	5%	10%	50%	100%
119 PVC	referenční	22,703	225,40	4,071	8,130	9,514	11,279	16,926	19,250
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	24,848	204,50	3,346	7,055	8,710	10,614	16,334	19,000
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	25,571	201,30	3,035	6,559	7,669	9,194	15,843	19,826
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	25,002	160,70	4,786	9,782	11,386	12,554	18,206	21,809
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	25,365	194,90	3,117	6,647	7,931	9,749	16,465	19,864
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	27,690	170,30	6,987	12,549	13,900	15,800	21,200	23,952
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	24,546	148,60	8,271	15,070	16,800	17,700	21,600	23,614
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	20,838	196,50	6,628	14,017	15,260	16,340	18,612	19,342
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	24,902	74,700	7,301	13,179	15,079	16,396	22,751	23,224
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	22,519	74,900	10,684	17,563	19,150	20,214	22,572	21,536
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	21,369	20,300	15,523	21,213	21,660	21,715	***	***
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	24,338	177,10	2,692	7,389	8,840	10,416	16,742	20,743
127 PVC	1 % Cloisite 30B	28,390	203,10	3,352	6,818	8,149	9,696	16,525	20,454
117 PVC	3 % Cloisite 30B	28,946	165,00	8,425	14,511	15,686	16,880	22,751	25,650
128 PVC	3 % Cloisite 30B	26,277	163,00	5,488	10,031	11,102	12,938	19,565	23,029
37 PVC	5 % Cloisite 30B	27,732	118,600	10,216	14,763	16,300	19,100	25,000	27,450
39 PVC	10 % Cloisite 30B	27,330	131,700	16,129	21,261	22,300	24,300	27,600	28,570
129 PVC	15 % Cloisite 30B	24,144	67,900	12,218	16,299	17,738	19,433	25,040	***
130 PVC	20 % Cloisite 30B	30,192	49,600	14,872	20,318	21,231	23,388	29,954	***

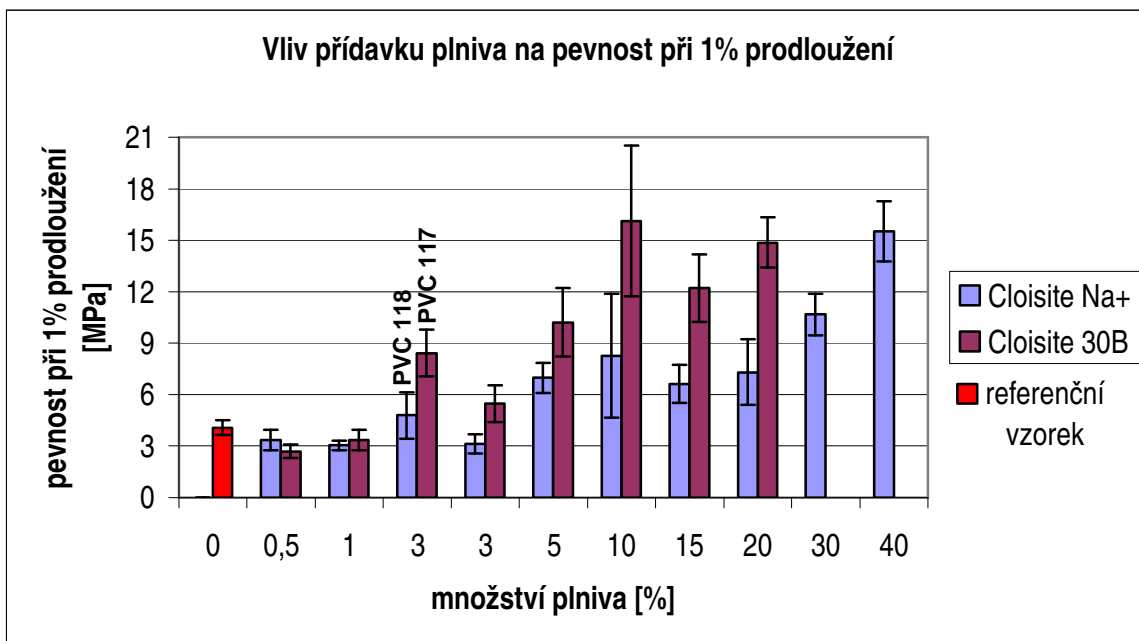
Pozn.: Srovnání relativních veličin (viz. Přílohy 3-10)



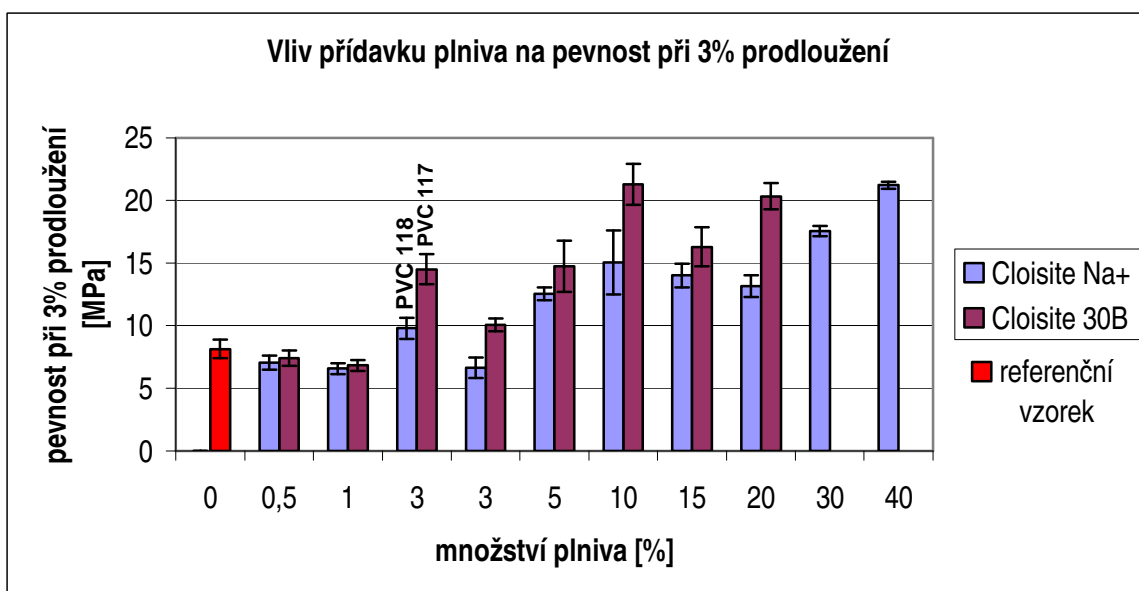
Obr. 37. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost v tahu pro PVC fólie - podél



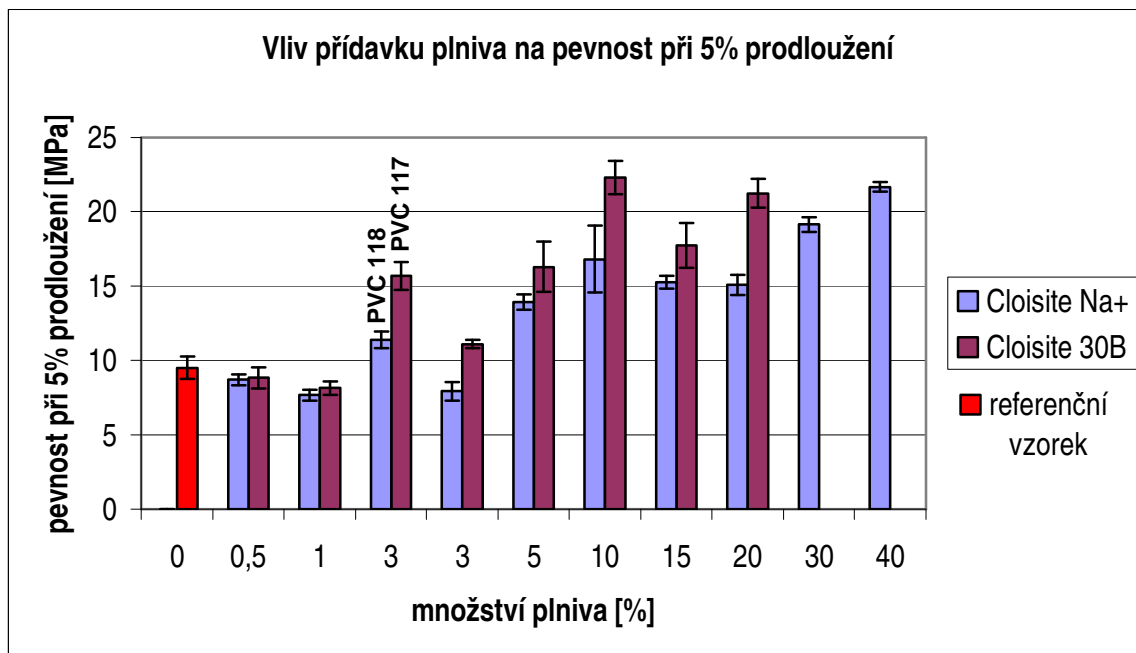
Obr. 38. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na tažnost pro PVC fólie - podél



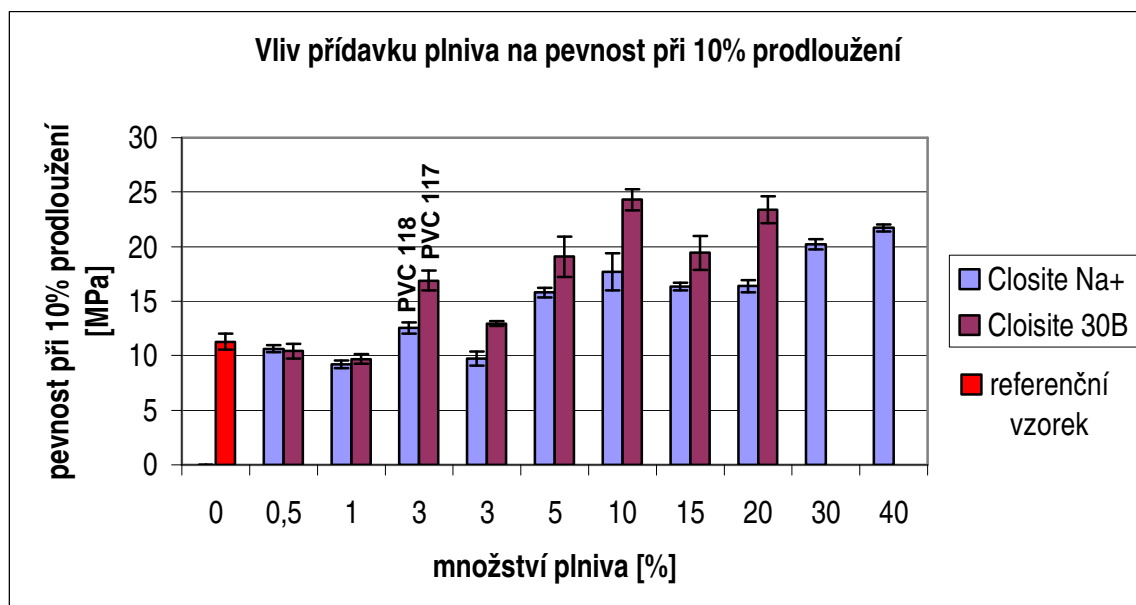
Obr. 39. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 1% prodloužení pro PVC fólie - podél



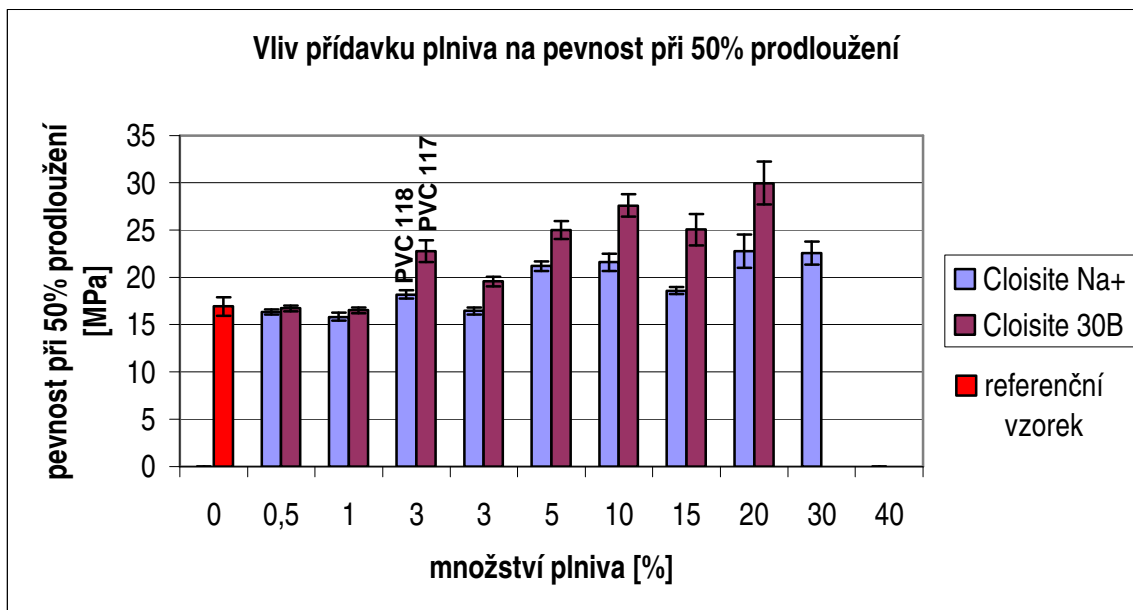
Obr. 40. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 3% prodloužení pro PVC fólie - podél



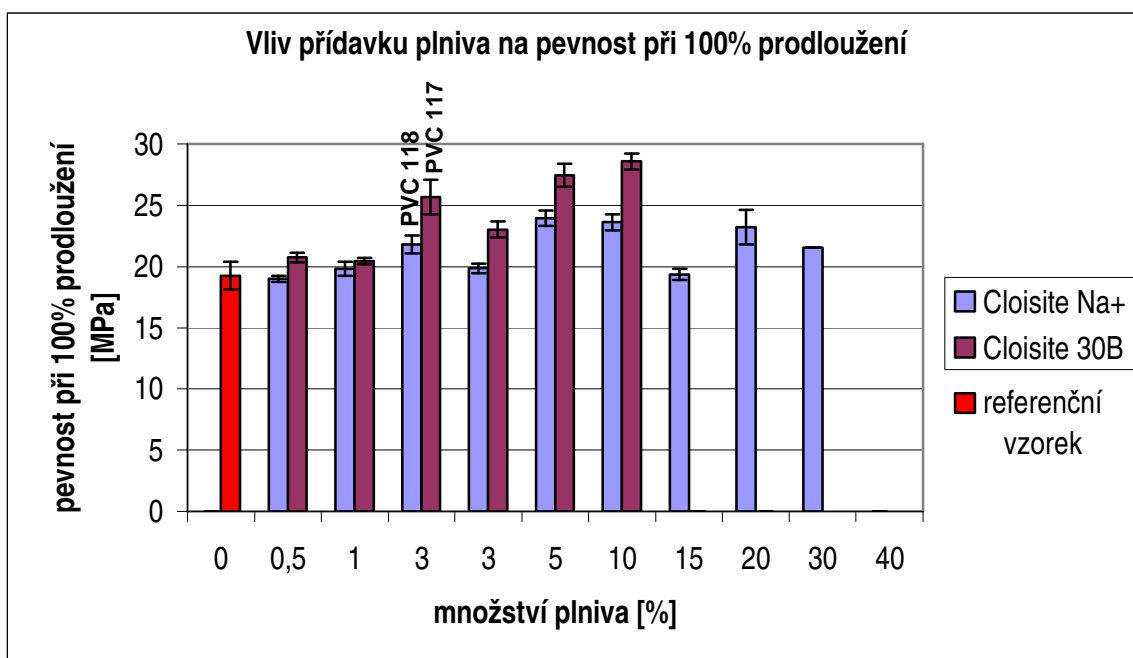
Obr. 41. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 5% prodloužení pro PVC fólie - podél



Obr. 42. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 10% prodloužení pro PVC fólie - podél



Obr. 43. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 50% prodloužení pro PVC fólie - podél



Obr. 44. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 100% prodloužení pro PVC fólie - podél

Diskuze výsledků:

Pevnost v tahu PVC fólií lisovaných ve směru podélném s přidavkem plniva Cloisite Na⁺ narůstá oproti pevnosti referenčního vzorku do 5 % plnění, při vyšším plnění je pak trend opačný, tzn. pevnost klesá. Pro vzorky s přidavkem plniva Cloisite 30B narůstá pevnost u vzorků do 3% plnění a poté klesá. Výjimkou je vzorek PVC-130 s 20 % přidavku Cloisite 30B, u kterého bylo dosaženo nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu. Výjimkou jsou, stejně jako u ostatních zkoušek, i směsi PVC-118 a PVC-117, které byly připraveny za odlišných podmínek než ostatní vzorky. PVC-118 má tak nižší hodnotu pevnosti oproti vzorku PVC-121 se stejným množstvím plniva Cloisite Na⁺. Hodnota pevnosti v tahu u vzorku PVC-117 s plnivem Cloisite 30B je vyšší oproti pevnosti vzorku PVC-128.

Tažnost s přidavkem plniva Cloisite Na⁺ klesá. Pouze vzorek s 15% plněním Cloisite Na⁺ má hodnotu tažnosti vyšší než vzorky s obsahem plniva od 3 do 10 %. Nejnižší hodnota je tedy dosažena při 40% plnění Cloisite Na⁺. V případě plniva Cloisite 30B lze pozorovat nárůst tažnosti do 1% plnění. Nejvyšší hodnoty tažnosti bylo dosaženo u referenční směsi PVC-119. Nejmenší hodnoty tažnosti dosahují vzorky se 40% plněním Cloisite Na⁺ a 20% plněním Cloisite 30B. U vzorku PVC-118 byla i zde zaznamenána nižší hodnota tažnosti než u vzorku PVC-121. U vzorku PVC-117 je hodnota tažnosti vyšší než u PVC-128.

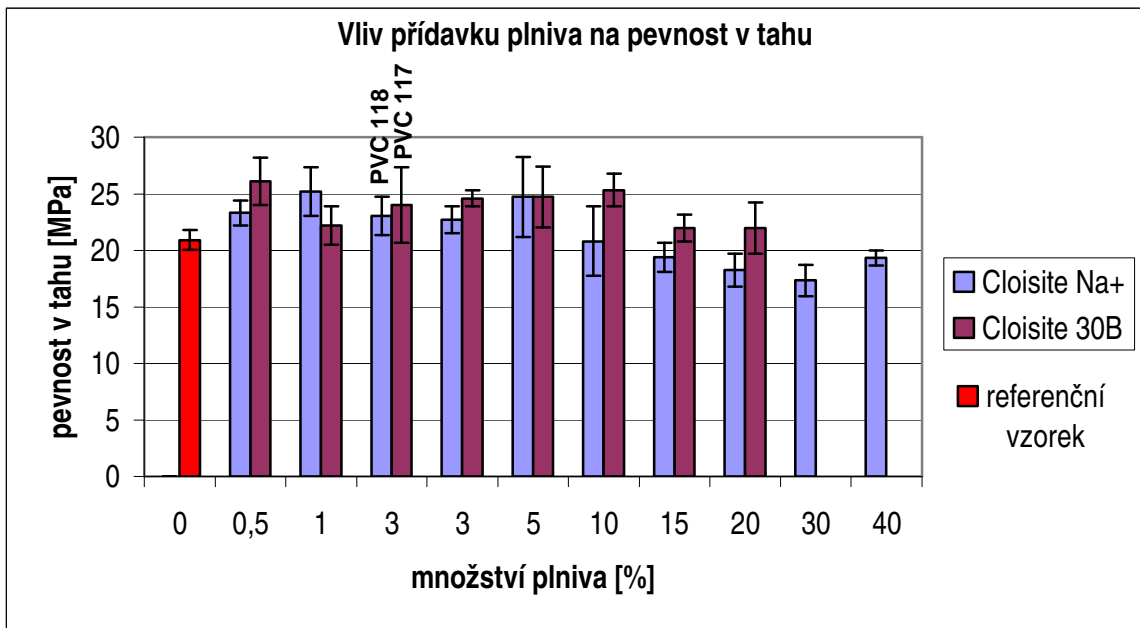
Dále byla sledována pevnost v tahu při 1, 3, 5, 10, 50 a 100% protažení. Tato veličina narůstá s množstvím plniva. V případě pevnosti při 1% poměrném prodloužení sledujeme nárůst hodnot od 1 do 10 % plnění u obou typů směsí. Pro směsi s plnivem Cloisite Na⁺ dále pevnost klesá do 20 % plniva. Při ještě vyšším plnění jsme pak opět zaznamenali nárůst pevnosti. Vzorky PVC-118 a PVC-117 tvoří výjimku i zde. Bylo dosaženo mírně vyšších hodnot než u vzorků PVC-121 a PVC-128 se stejným obsahem plniva. Stejný trend pozorujeme i u 5, 10, 50 a 100% protažení.

U vzorků se 40 % Cloisite Na⁺ došlo při protažení o 50 % k destrukci materiálu. U plnění Cloisite 30B došlo při protažení o 100 % k destrukci materiálu už při 15% plnění. V porovnání s materiály připravenými lisováním byly naměřené hodnoty pevnosti v tahu i poměrného prodloužení válcovaných materiálů vyšší. Tažnost u válcovaných směsí oproti hodnotám zjištěným u lisovaných materiálů, mimo referenční PVC, směsi se 40 % plniva Cloisite Na⁺ a nad 5 % plniva Cloisite 30B, poklesla.

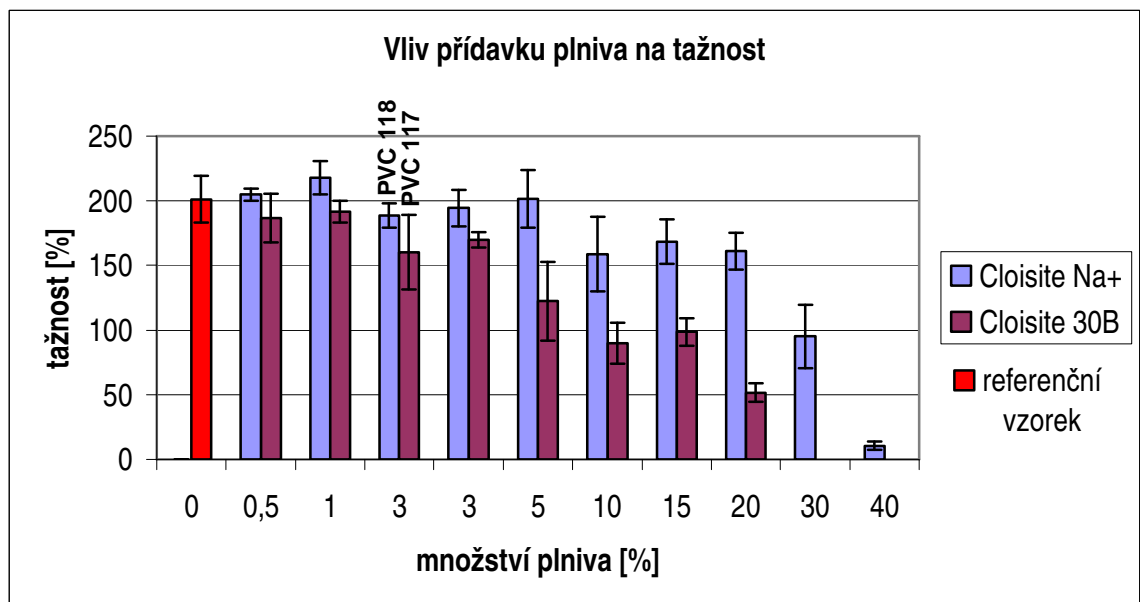
Tabulka XII. Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC fólie – napříč

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost materiálu při poměrném prodloužení (MPa)					
				1%	3%	5%	10%	50%	100%
119 PVC	referenční	20,921	201,30	3,480	7,735	9,274	10,841	16,177	18,246
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	23,310	204,90	3,912	7,159	8,538	10,203	15,836	18,154
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	25,199	218,10	3,121	6,344	7,593	9,178	15,377	18,426
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	23,044	188,80	5,674	10,812	11,873	12,742	16,401	18,980
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	22,719	194,50	3,342	6,199	7,262	8,958	15,095	18,212
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	24,734	201,70	4,954	12,258	14,000	15,600	19,000	20,213
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	20,813	158,80	8,832	15,061	16,900	17,200	19,100	20,051
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	19,358	168,40	7,201	13,115	14,291	15,460	17,404	18,125
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	18,275	160,90	7,476	13,219	14,134	15,009	16,358	17,098
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	17,338	95,300	12,522	17,383	18,223	18,894	18,276	16,255
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	19,327	10,600	11,831	18,960	19,459	19,295	***	***
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	26,089	186,80	2,940	6,992	8,720	10,333	15,952	19,609
127 PVC	1 % Cloisite 30B	22,181	191,70	3,215	6,958	8,306	10,008	15,687	18,938
117 PVC	3 % Cloisite 30B	24,037	160,30	6,341	13,429	14,569	15,799	19,760	21,685
128 PVC	3 % Cloisite 30B	24,582	169,80	5,201	9,150	10,764	12,513	17,833	20,712
37 PVC	5 % Cloisite 30B	24,732	122,30	11,044	16,535	18,000	19,500	22,800	24,254
39 PVC	10 % Cloisite 30B	25,331	89,800	16,174	19,557	20,900	21,800	24,300	25,260
129 PVC	15 % Cloisite 30B	21,987	98,600	10,805	15,528	16,731	18,298	21,029	22,051
130 PVC	20 % Cloisite 30B	21,984	51,600	11,461	17,801	18,695	19,988	23,177	***

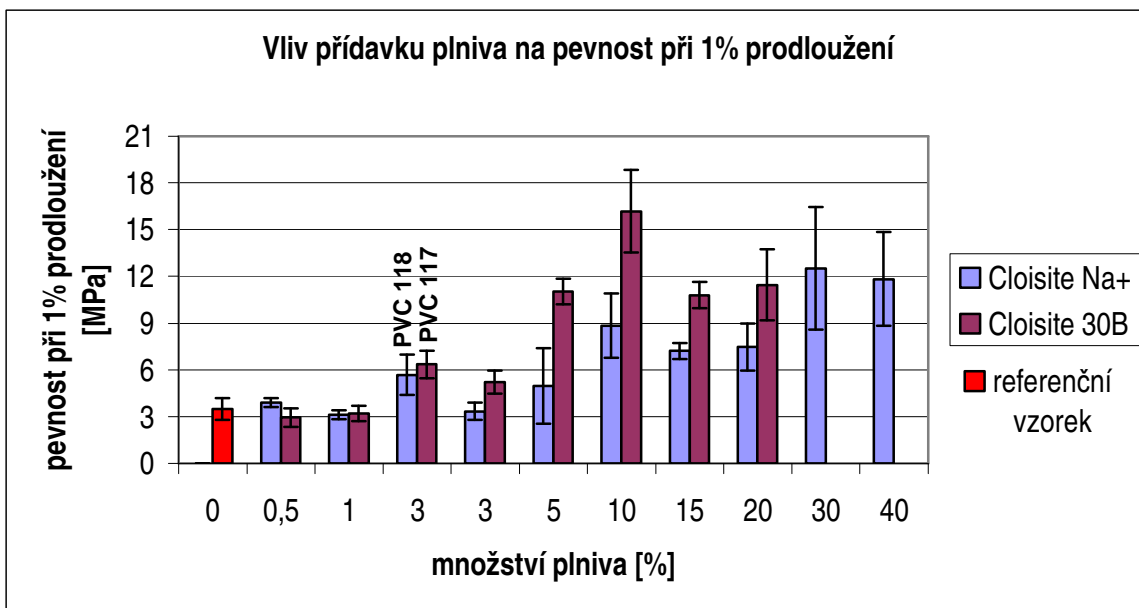
Pozn.: Srovnání relativních veličin (viz. Přílohy 3-10)



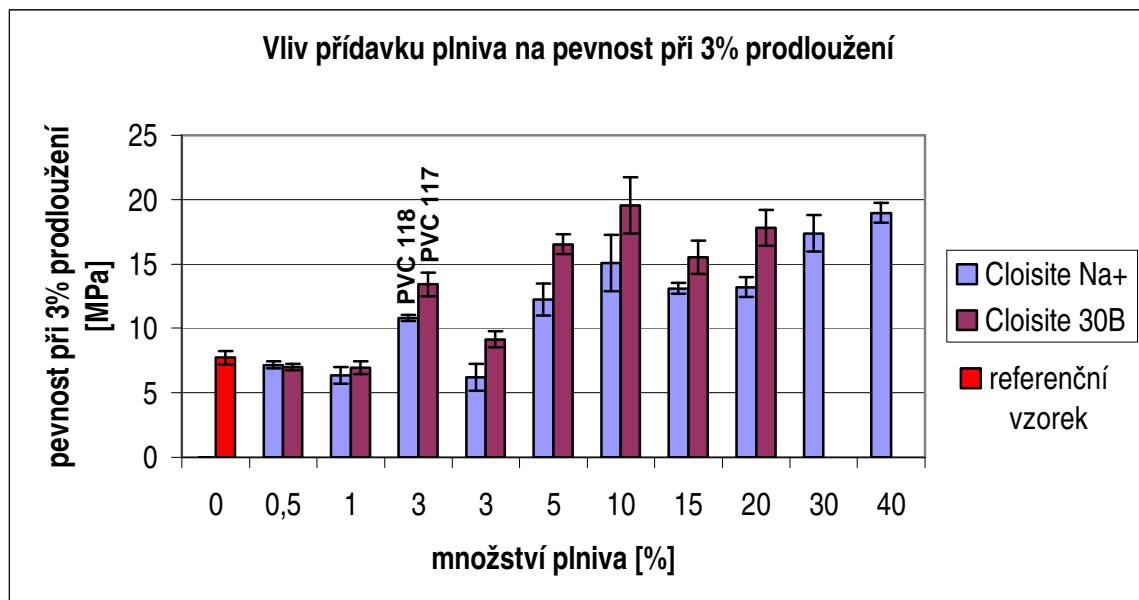
Obr. 45. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost pro PVC fólie - napříč



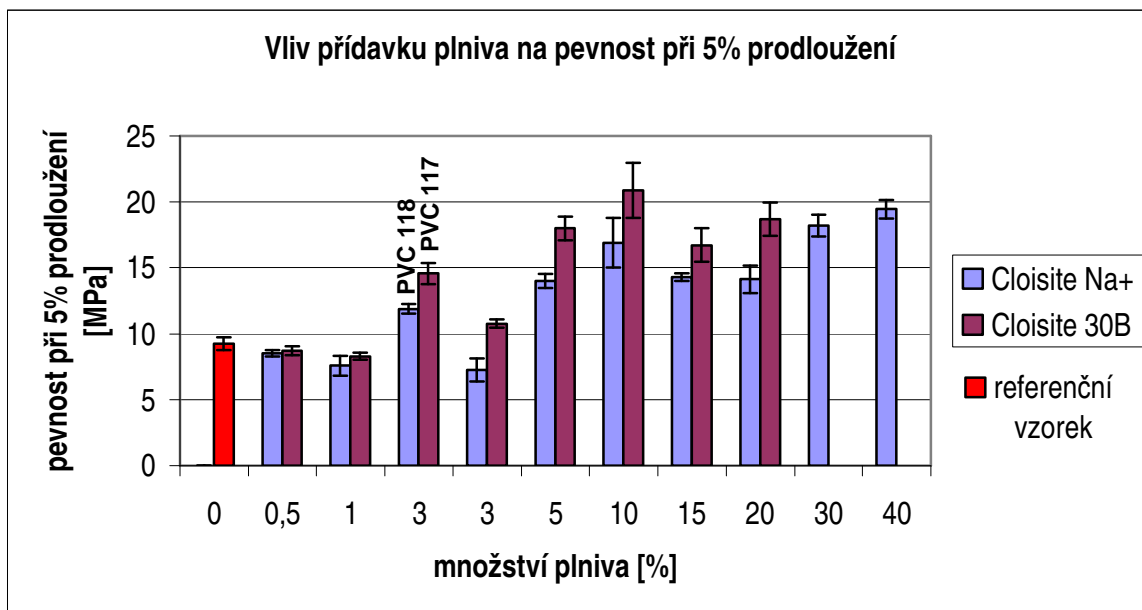
Obr. 46. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na tažnost pro PVC fólie - napříč



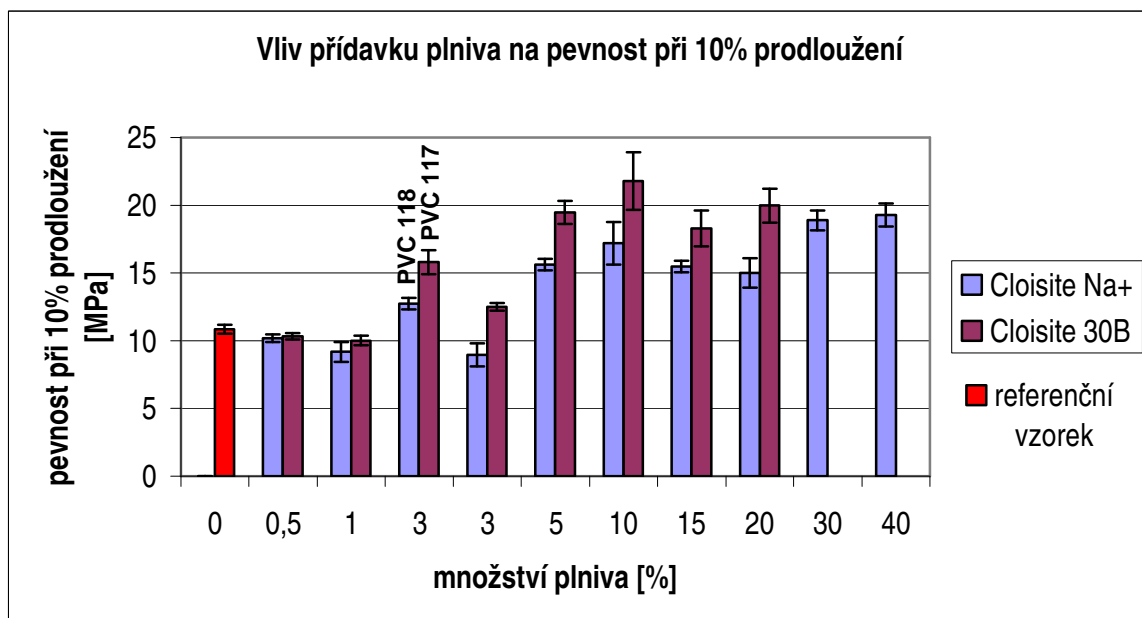
Obr. 47. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 1% prodloužení pro PVC fólie - napříč



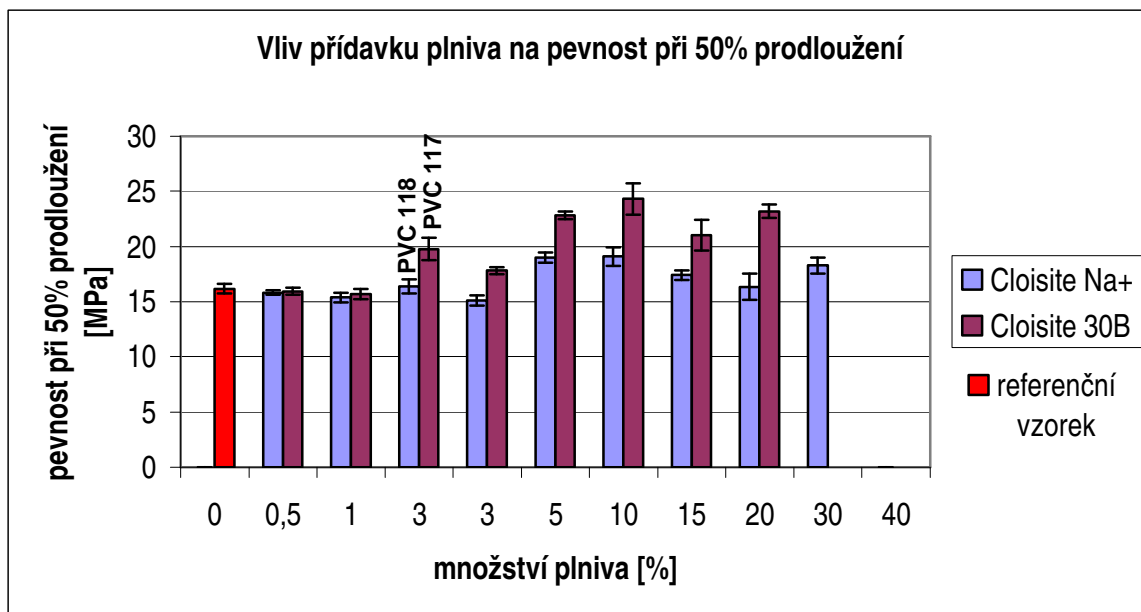
Obr. 48. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 3% prodloužení pro PVC fólie - napříč



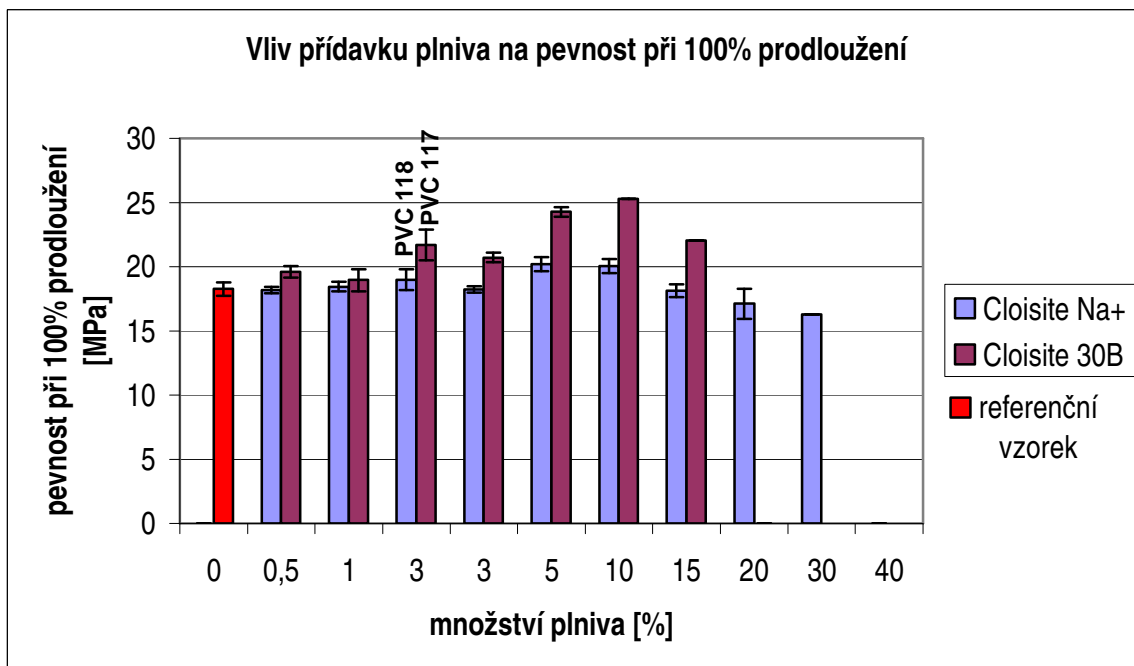
Obr. 49. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 5% prodloužení pro PVC fólie - napříč



Obr. 50. Vliv přídavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 10% prodloužení pro PVC fólie - napříč



Obr. 51. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 50% prodloužení pro PVC fólie - napříč



Obr. 52. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na pevnost při 100% prodloužení pro PVC fólie - napříč

Diskuze výsledků:

Pevnost v tahu PVC fólií lisovaných ve směru příčném s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ narůstá oproti pevnosti referenčního vzorku do 1% plnění, při vyšším plnění je pak trend opačný, tzn. pevnost klesá. Pouze u vzorku s 5% plněním je dosaženo hodnoty pevnosti blízké se pevnosti při 1% plnění. Pro vzorky s přídavkem plniva Cloisite 30B narůstá pevnost vzorků od 1 do 10% plnění a poté při vyšším obsahu plniva hodnota pevnosti klesá. Výjimkou je vzorek PVC-134 s 0,5 % přídavku Cloisite 30B, u kterého bylo dosaženo nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu. Stejně jako u ostatních zkoušek, směsi PVC-118 a PVC-117 tvoří výjimku. PVC-118 má tak vyšší hodnotu pevnosti oproti vzorku PVC-121 se stejným množstvím plniva Cloisite Na⁺. Hodnota pevnosti v tahu u vzorku PVC-117 s plnivem Cloisite 30B je nižší oproti pevnosti vzorku PVC-128.

Tažnost s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ klesá od 1% plnění. Pouze tažnost u vzorků s 5 a 10 % plniva Cloisite Na⁺ tento trend narušuje. Nejnižší hodnota je tedy dosažena při 40% plnění Cloisite Na⁺. V případě plniva Cloisite 30B platí totéž. Lze pozorovat nárůst tažnosti do 1% plnění. Poté došlo k poklesu tažnosti, přičemž nejvyšší zjištěná hodnota je opět při nejvyšším obsahu plniva. Vyšších hodnot tažnosti než u referenční směsi PVC-119 bylo dosaženo při 0,5 až 1% plnění Cloisite Na⁺. U směsi s 5 % Cloisite Na⁺ je zjištěná hodnota tažnosti rovna hodnotě u referenční směsi. Nejmenší hodnoty tažnosti dosahují vzorky se 40% plněním Cloisite Na⁺ a 20% plněním Cloisite 30B. U vzorků PVC-118 a PVC-117 byla i zde zaznamenána nižší hodnota tažnosti než u vzorku PVC-121 a PVC-128.

Dále byla sledována pevnost v tahu při protažení 1, 3, 5, 10, 50 a 100%. V případě pevnosti při 1% poměrném prodloužení sledujeme do 1% plnění Cloisite Na⁺ pokles hodnot. Poté pevnost narůstá do 10 % plniva. Při obsahu plniva Cloisite Na⁺ nad 10 % hodnoty pevnosti mírně poklesnou. Při 30 % Cloisite Na⁺ je opět zaznamenán nárůst hodnot. Zde je pak dosaženo maximálních hodnot pevnosti. Stejný trend platí i pro směsi s přídavkem Cloisite 30B, u kterých je dosaženo maximálních hodnot při 10% plnění Cloisite 30B. Vzorky PVC-118 a PVC-117 tvoří opět výjimku. Bylo u nich dosaženo vyšších hodnot než u vzorků PVC-121 a PVC-128 se stejným obsahem plniva. Podobný trend pozorujeme i u 5, 10, 50 a 100% protažení.

U vzorků se 40 % Cloisite Na⁺ došlo při protažení o 50 % k destrukci materiálu. U 20% plnění Cloisite 30B došlo k destrukci materiálu při protažení o 100 %.

Oproti vzorkům připraveným válcováním ve směru podélném hodnoty pevnosti v tahu u vzorků válcovaných v příčném směru poklesly. Výjimkou je vzorek s 0,5% plněním Cloisite 30B, kde byla vyšší hodnota pevnosti v tahu zaznamenána u vzorku válcovaného příčně.

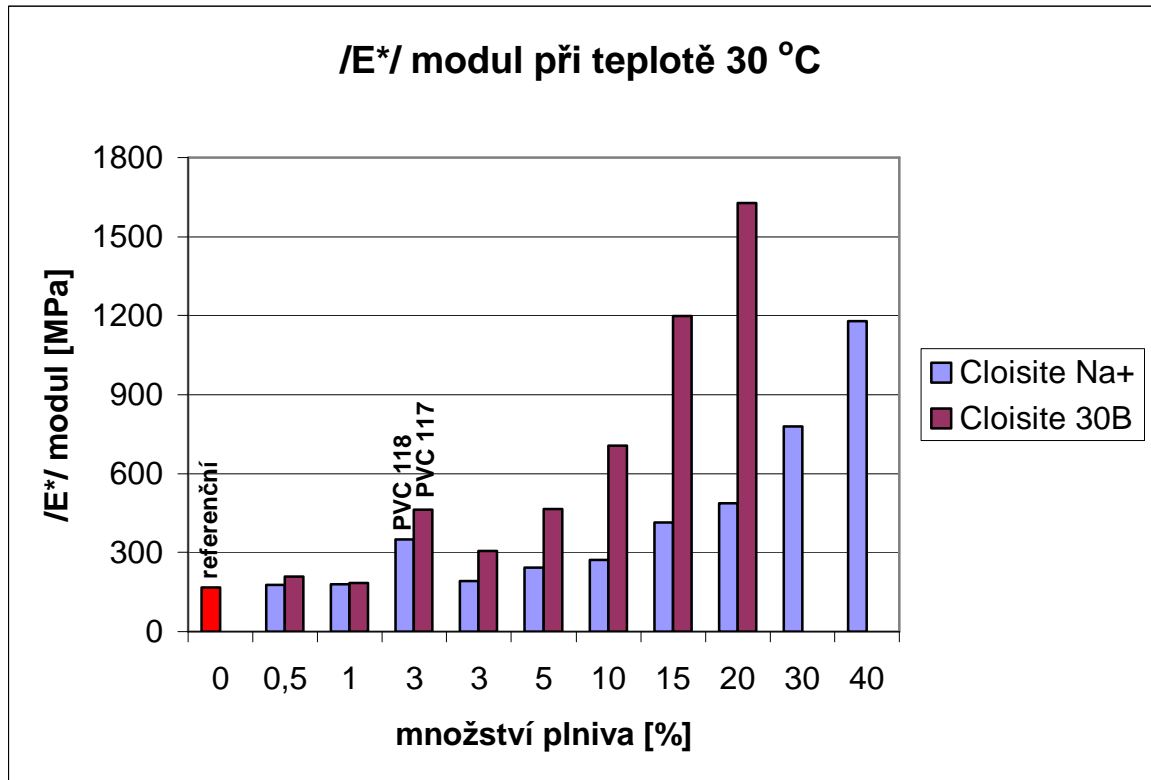
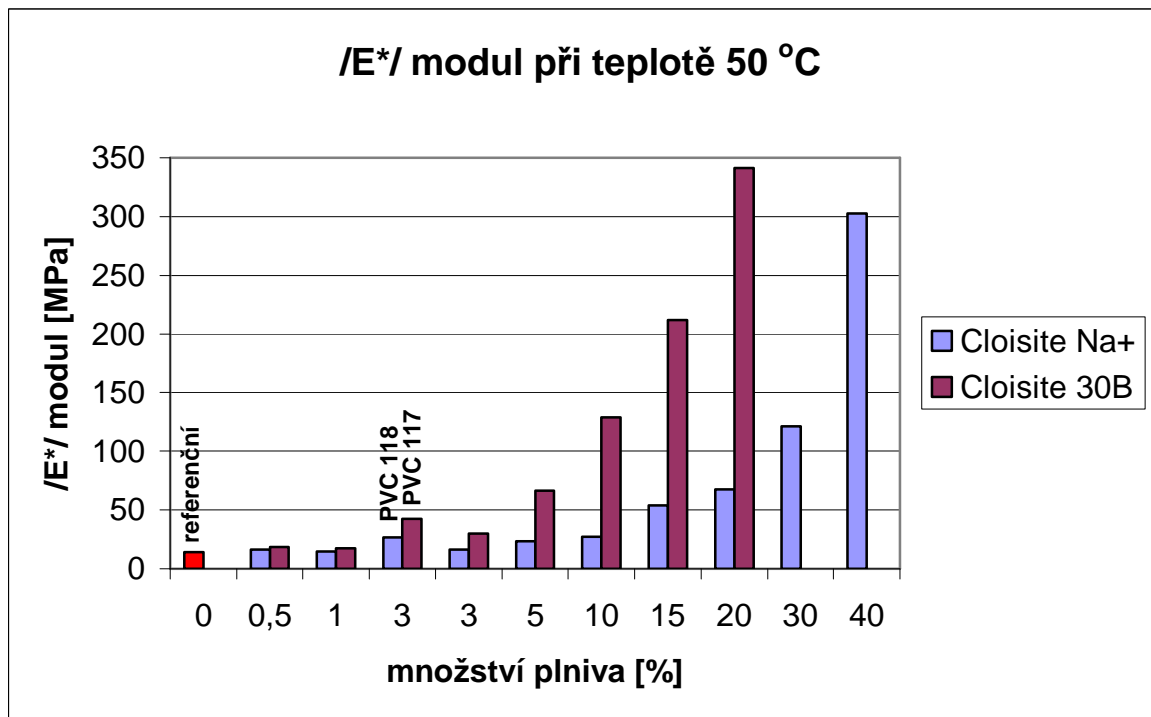
V porovnání s materiály připravenými lisováním byly naměřené hodnoty pevnosti v tahu i poměrného prodloužení válcovaných materiálů vyšší. Tažnost u válcovaných směsí oproti hodnotám zjištěným u lisovaných materiálů, mimo referenční PVC, směsi se 40 % plniva Cloisite Na⁺ a nad 5 % plniva Cloisite 30B, poklesla.

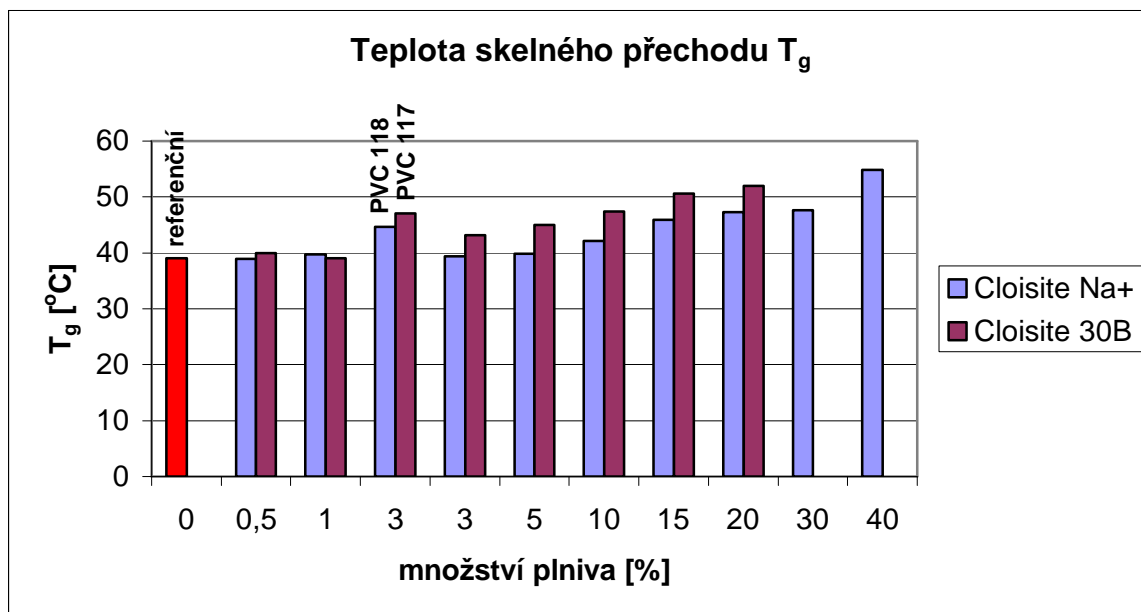
6.6 Vyhodnocení DMA analýzy

Tabulka XIII. Hodnoty dynamických veličin naměřené pomocí DMA analýzy

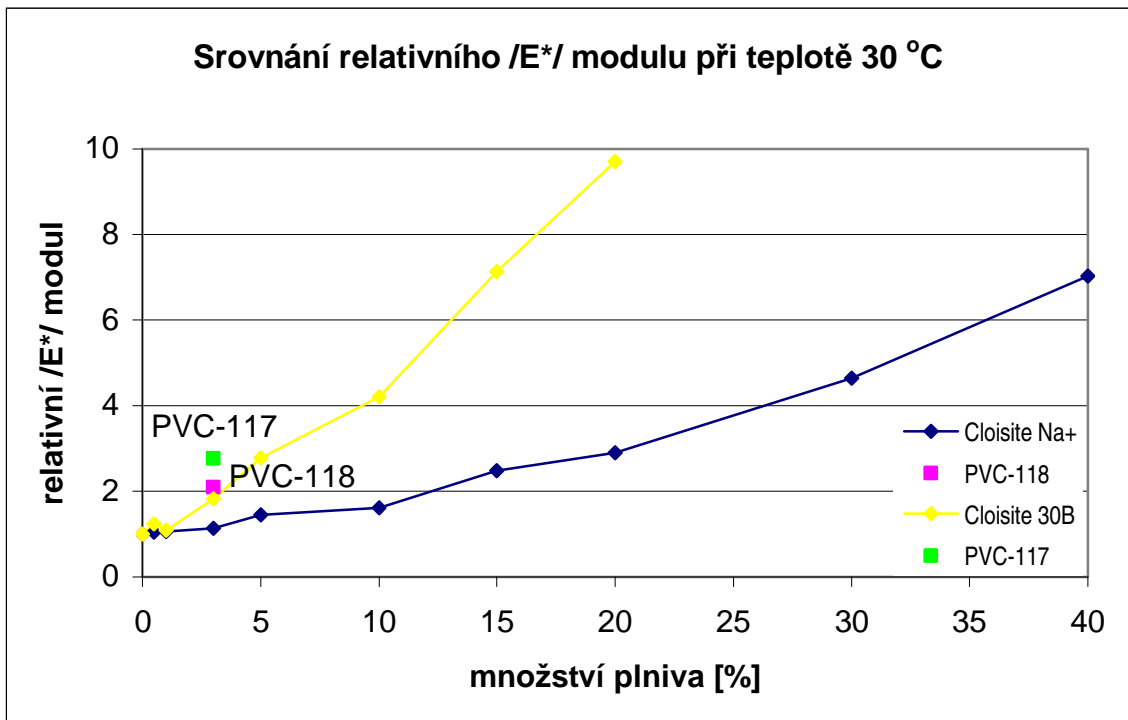
Označení vzorku	Množství plniva (%)	E^* / modul při 30 °C (MPa)	Relativní E^* / modul při 30 °C (MPa)	E^* / modul při 50 °C (MPa)	Relativní E^* / modul při 50 °C (MPa)	T_g (°C)
119 PVC	referenční vzorek	167,8411	1,0000	14,2420	1,0000	39,02
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	176,5829	1,0521	16,2756	1,1428	38,98
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	179,0812	1,0670	14,7738	1,0373	39,72
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	350,0649	2,0857	26,4750	1,8589	44,64
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	190,6010	1,1356	16,3414	1,1474	39,42
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	242,6271	1,4456	23,4778	1,6485	39,90
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	271,3016	1,6164	27,4685	1,9287	42,12
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	415,0173	2,4727	54,0863	3,7977	45,88
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	486,6204	2,8993	67,5490	4,7429	47,34
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	779,3293	4,6433	121,2664	8,5147	47,68
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	1179,282	7,0262	302,3805	21,2316	54,82
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	208,1075	1,2399	18,7624	1,3174	39,96
127 PVC	1 % Cloisite 30B	183,8062	1,0951	17,4258	1,2236	39,10
117 PVC	3 % Cloisite 30B	462,2526	2,7541	42,1877	2,9622	47,02
128 PVC	3 % Cloisite 30B	306,3181	1,8250	29,9964	2,1062	43,12
37 PVC	5 % Cloisite 30B	466,3897	2,7788	66,3373	4,6579	45,00
39 PVC	10 % Cloisite 30B	706,2213	4,2077	128,8465	9,0469	47,44
129 PVC	15 % Cloisite 30B	1197,198	7,1329	211,6944	14,8641	50,66
130 PVC	20 % Cloisite 30B	1628,089	9,7002	341,3340	23,9667	52,04

Pozn.: Vliv přídatku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na průběh $\log(E)$, E^* / modul a $\tan \delta$ jednotlivých směsí. (viz. Přílohy 11-16)

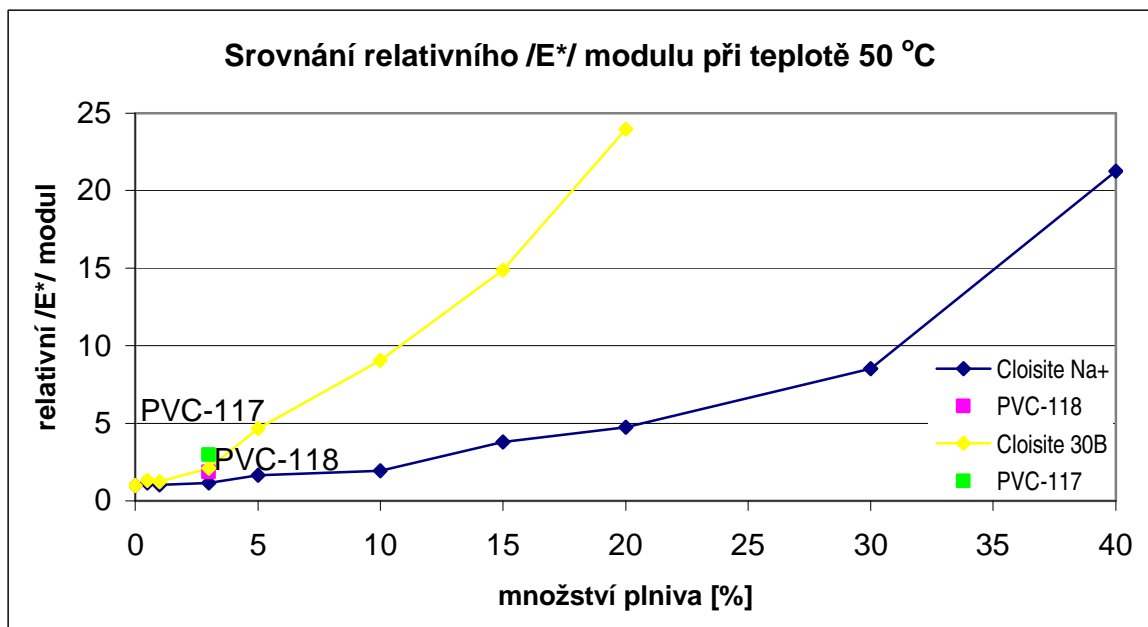
Obr. 53. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na /E*/ modul při teplotě 30 °CObr. 54. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na /E*/ modul při teplotě 50 °C



Obr. 55. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na teplotu skelného přechodu



Obr. 56. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na relativní E^* modul při teplotě 30 °C



Obr. 57. Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺, Cloisite 30B na relativní E^* modul při teplotě 50 °C

Diskuze výsledků:

Zkušební vzorky z lisovaného PVC byly vystaveny cyklickému namáhání a zvyšující se teplotě. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky s různým množstvím plniva byly pozorovány u měřených veličin komplexně dynamického modulu pružnosti v tahu $/E^*/$ a závislosti úhlu fázového posunutí $tg\delta$ na vzrůstající teplotě.

Z vynesení hodnot do grafu je na první pohled patrné narůstání $/E^*/$ modulu s množstvím plniva, a to jak Cloisite Na⁺ tak Cloisite 30B. Roste tudíž i relativní $/E^*/$ modul. Při teplotě 50 °C došlo k prudkému poklesu hodnot $/E^*/$ modulu oproti hodnotám naměřeným při 30 °C.

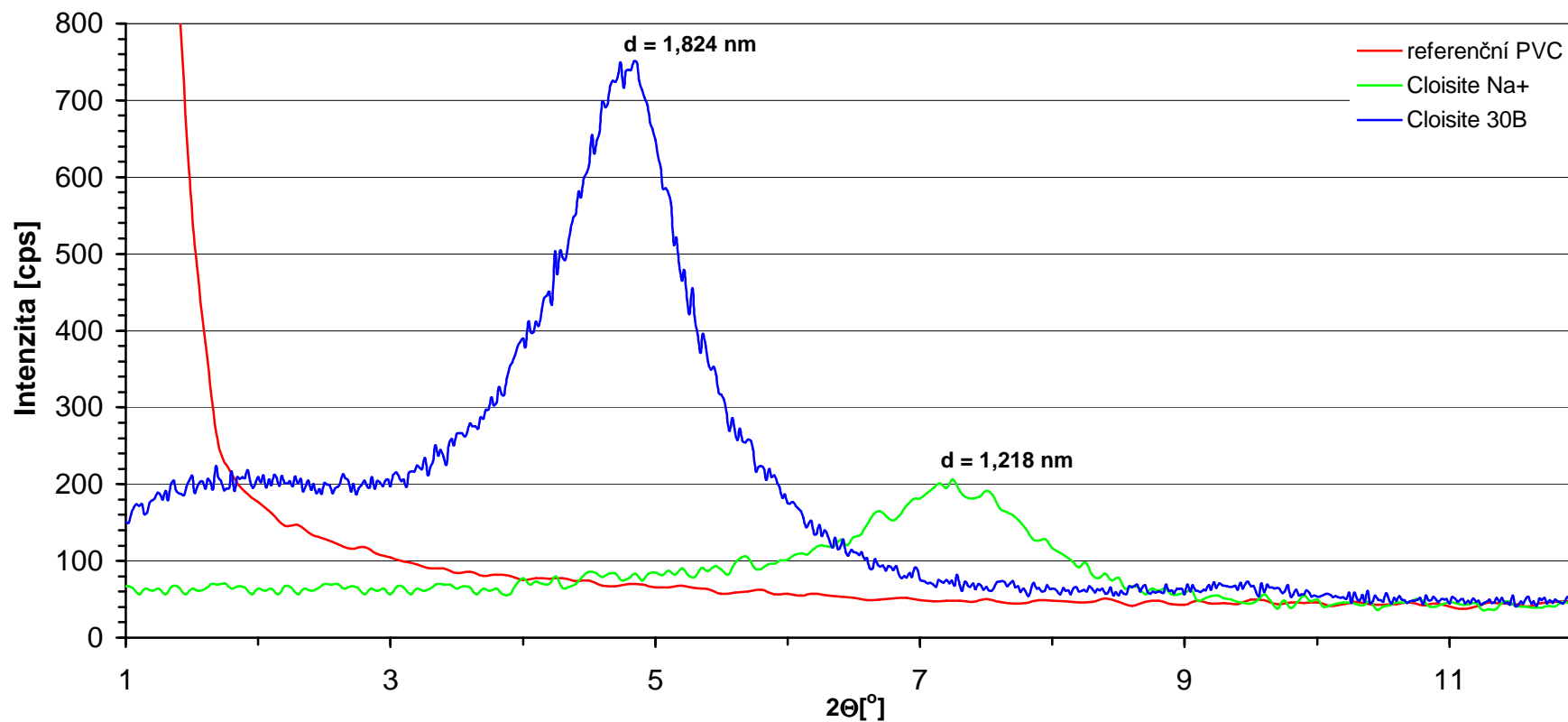
Rovněž teplota skelného přechodu se s procentuálním zastoupením plniva zvyšuje. Takže referenční materiál dosahuje nejnižších hodnot $/E^*/$ modulu i teploty skelného přechodu. U vzorků PVC-118 a PVC-117, kde byly směsi připraveny při trochu jiných podmínkách, hodnoty měřených veličin mírně vzrostly oproti hodnotám zjištěným u vzorků se stejným množstvím plniva.

6.7 Vyhodnocení RTG analýzy

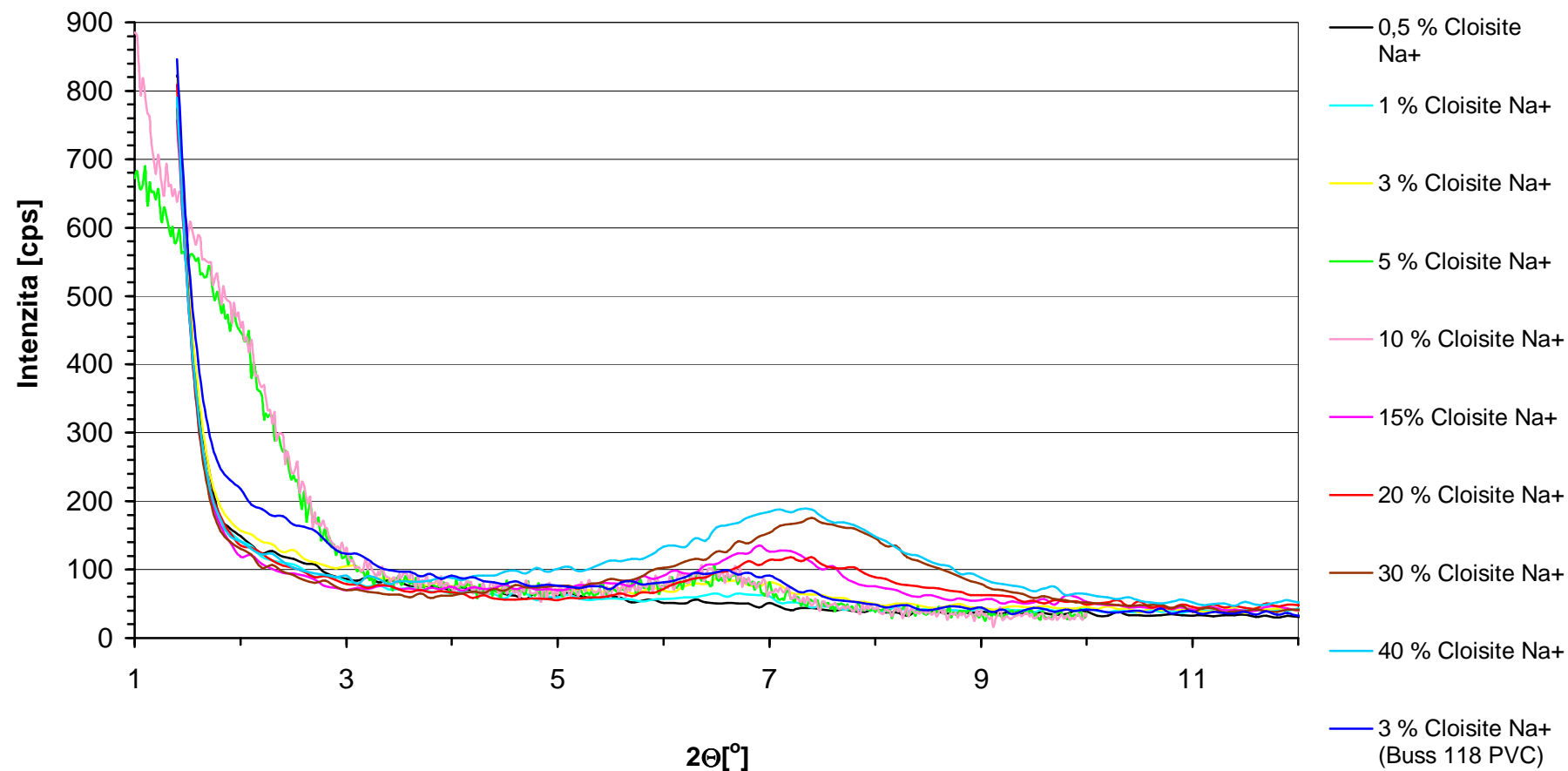
Tabulka XIV. Hodnoty mezirovinných vzdáleností naměřené pomocí RTG analýzy

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Mezirovinná vzdálenost d_1 (nm)	Mezirovinná vzdálenost d_2 (nm)	Mezirovinná vzdálenost d_3 (nm)
119 PVC	referenční	***	***	***
Cloisite Na+	100 % Cloisite Na+	1,218	***	***
135 PVC	0,5 % Cloisite Na+	***	***	***
120 PVC	1 % Cloisite Na+	1,318	***	***
118 PVC	3 % Cloisite Na+	1,338	***	***
121 PVC	3 % Cloisite Na+	1,358	***	***
44 PVC	5 % Cloisite Na+	1,362	***	***
45 PVC	10 % Cloisite Na+	1,322	***	***
122 PVC	15 % Cloisite Na+	1,280	***	***
123 PVC	20 % Cloisite Na+	1,226	***	***
124 PVC	30 % Cloisite Na+	1,193	***	***
125 PVC	40 % Cloisite Na+	1,210	***	***
Cloisite 30B	100 % Cloisite 30B	1,824	***	***
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	***	***	***
127 PVC	1 % Cloisite 30B	1,298	1,919	2,451
117 PVC	3 % Cloisite 30B	1,447	1,801	3,268
128 PVC	3 % Cloisite 30B	***	***	***
37 PVC	5 % Cloisite 30B	1,471	1,878	***
39 PVC	10 % Cloisite 30B	1,254	1,801	3,904
129 PVC	15 % Cloisite 30B	1,244	1,731	***
130 PVC	20 % Cloisite 30B	1,193	1,665	3,152

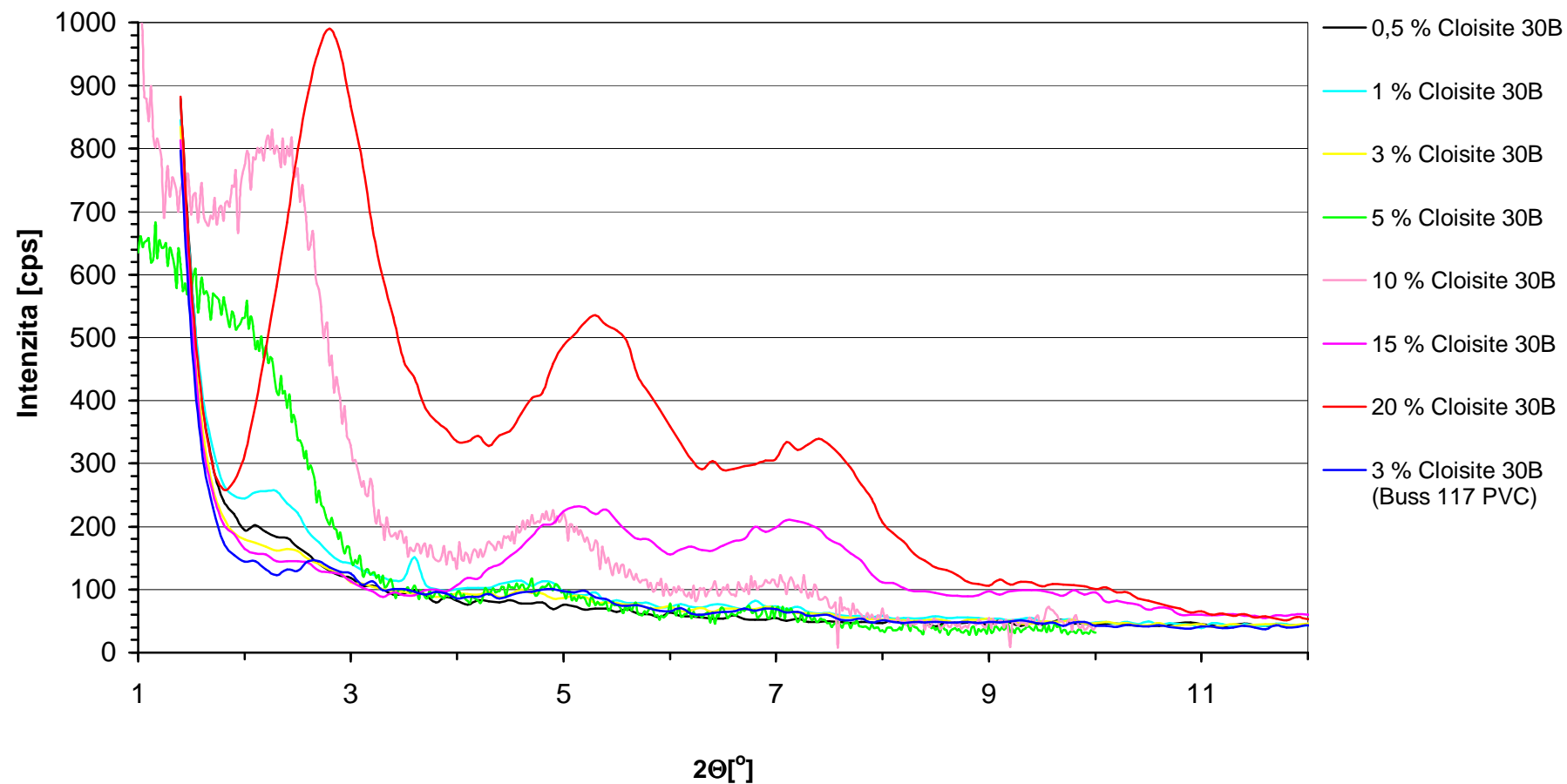
RTG záznam -
referenční PVC, Cloisite Na⁺, Cloisite 30B



Obr. 58. RTG záznam - referenční PVC, Cloisite Na⁺, Cloisite 30B

RTG záznam směsí PVC s plnivem Cloisite Na⁺Obr. 59. RTG záznam směsí PVC s přidavkem Cloisite Na⁺

RTG záznam směsí PVC s plnivem Cloisite 30B



Obr. 60. RTG záznam směsí PVC s přídatkem Cloisite 30B

Diskuze výsledků:

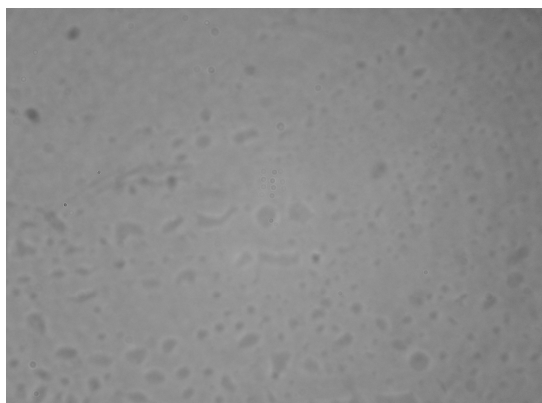
Pomocí RTG analýzy byla sledována maximální intenzita v oblasti 2Θ mezi 2 až 12°.

Na obr. 59 je zachycen RTG záznam referenční směsi PVC bez přídavku plniva, použitého nemodifikovaného MMT Cloisite Na⁺ a modifikovaného Cloisite 30B. Z obrázku je zřejmé, že referenční směs nevykazuje žádný pík oproti čistým plnivům. Maximální intenzita Cloisite Na⁺ se nachází v oblasti 2Θ mezi 7 až 8° s mezivinnou vzdáleností $d = 1,218$. Dodavatelská firma udává hodnotu 1,17 nm. V této oblasti se objevuje charakteristický pík s určitým množstvím uspořádaných struktur pro čistý jí MMT. Pro modifikovaný Cloisite 30B se maximální intenzita nachází v oblasti 2Θ mezi 4 až 5° s mezivinnou vzdáleností $d = 1,824$. Dodavatelská firma udává hodnotu 1,85 nm. V této oblasti je opět viditelný charakteristický pík.

S množstvím plnění Cloisite Na⁺ roste intenzita maxima, tudíž roste i množství struktur přítomných v polymeru. Tento fakt odpovídá rostoucí koncentraci plniv ve směsi. Od 0,5 do 5% plnění plnivem Cloisite Na⁺ lze rovněž pozorovat nepatrné zvětšení mezivinné vzdálenosti d . Tento fakt souvisí s částečným pronikáním změkčovadla či polymeru mezi vrstvy jílu. Čím vyšší je hodnota mezivinné vzdálenosti, tím snáze se polymer dostává mezi vrstvy plniva a následně dochází k celkové exfoliaci plniva neboli jeho rozlískování. Při plnění od 10 do 40 % mezivinná vzdálenost klesá a velmi se blíží úrovni původní mezivinné hodnoty plniva. Lze tedy usuzovat, že proces organofilizace nebyl dostatečný.

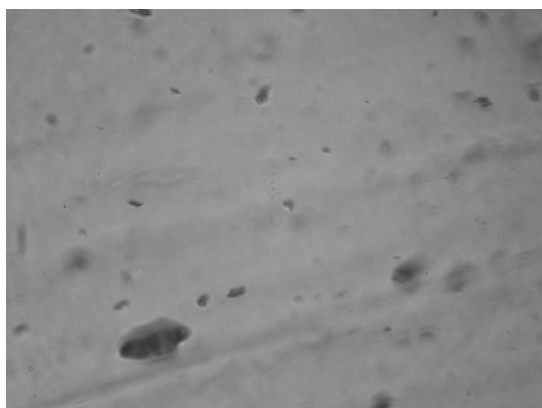
U směsi s plnivem Cloisite 30B lze pozorovat 3 maxima v RTG záznamu, což odpovídá přítomnosti rozličných typů uspořádání ve struktuře jílu. V případě plnění 0,5 % a 3 % jílu (Buss 128 PVC) nebylo zaznamenáno žádné maximum. Tento fakt by mohl svědčit o velmi dobré dispergaci či exfoliaci plniva v polymerní matrici. Je však nutno podložit tento výsledek mikroskopickým pozorováním. Největší zaznamenaná hodnota mezivinné vzdálenosti d byla sledována u směsi s 10 % plniva Cloisite 30B. Pro vzorek s 15% plněním by tato hodnota mohla být ještě vyšší, ale bohužel nebyla naměřena, a to díky schopnostem měřicího zařízení. U směsi s 20% plněním dochází k poklesu mezivinné vzdálenosti. Tento fakt může souviset s příliš velkou mírou plnění, kdy v matrici není dostatek prostoru pro další interkalaci či případnou exfoliaci plniva.

6.8 Vyhodnocení mikroskopie



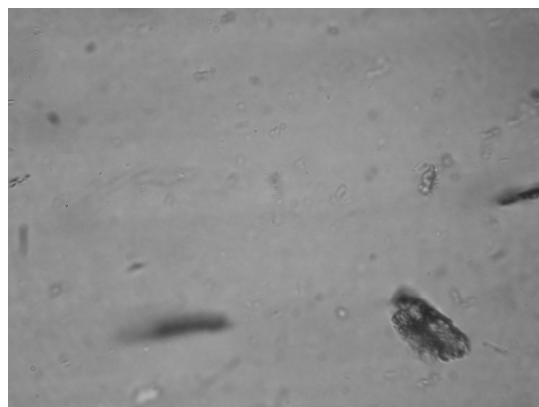
0,05 mm

Obr. 61 Struktura referenčního PVC



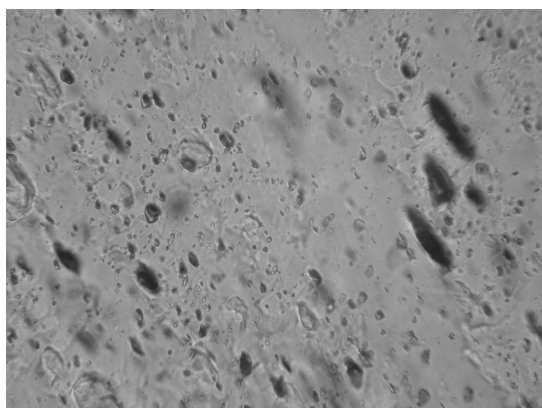
0,05 mm

Obr. 62 Struktura PVC směsi s 0,5 %
Cloisite Na⁺



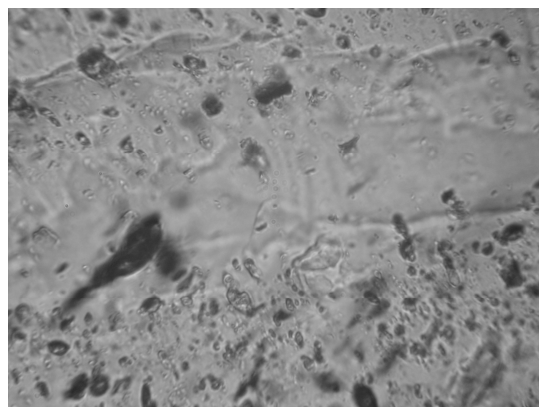
0,05 mm

Obr. 63 Struktura PVC směsi s 1 %
Cloisite Na⁺



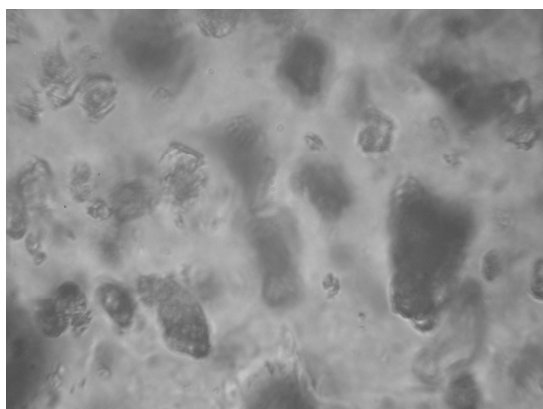
0,05 mm

Obr. 64 Struktura PVC směsi s 3 %
Cloisite Na⁺

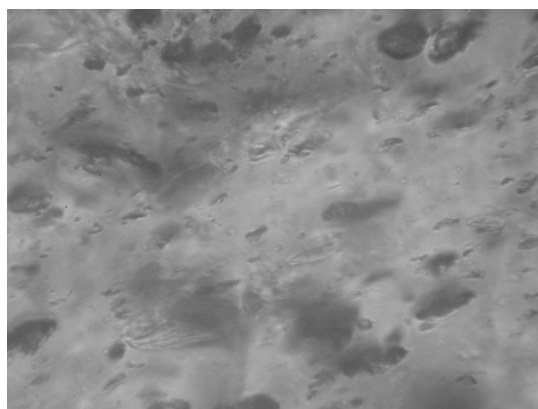


0,05 mm

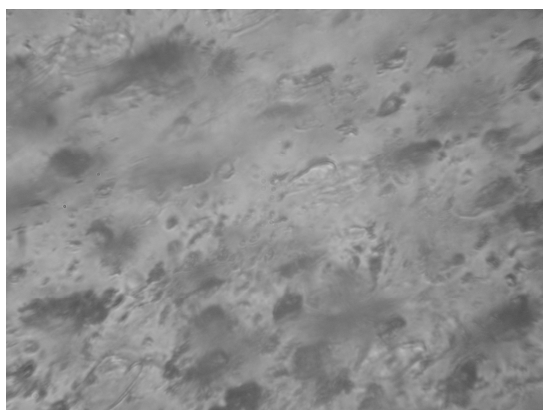
Obr. 65 Struktura PVC směsi s 3 %
Cloisite Na⁺ (Buss 118 PVC)



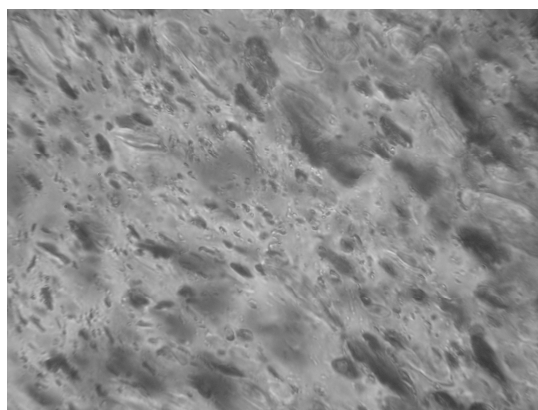
Obr. 66 Struktura PVC směsi s 5 %
Cloisite Na⁺



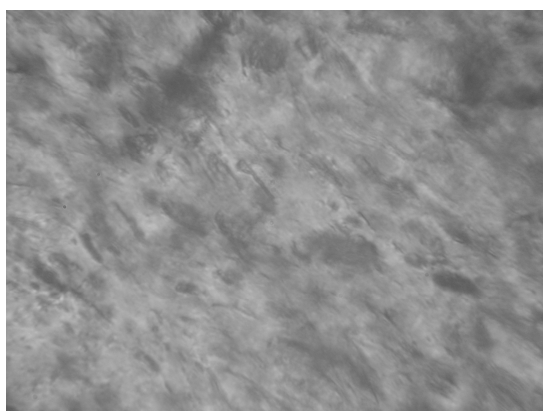
Obr. 67 Struktura PVC směsi s 10 %
Cloisite Na⁺



Obr. 68 Struktura PVC směsi s 15 %
Cloisite Na⁺



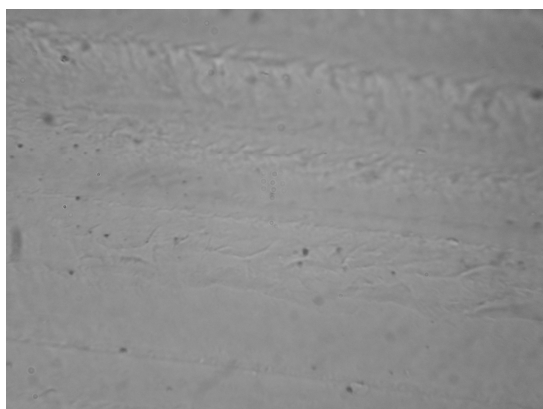
Obr. 69 Struktura PVC směsi s 20 %
Cloisite Na⁺



Obr. 70 Struktura PVC směsi s 30 %
Cloisite Na⁺



Obr. 71 Struktura PVC směsi se 40 %
Cloisite Na⁺



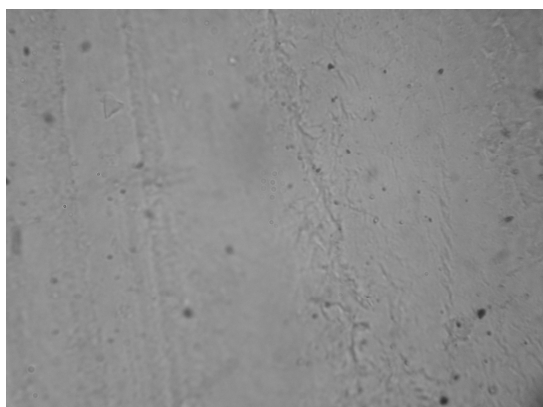
0,05 mm

Obr. 72 Struktura PVC směsi s 0,5 %
Cloisite 30B



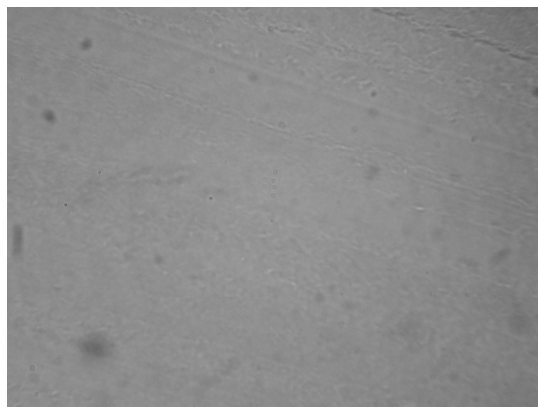
0,05 mm

Obr. 73 Struktura PVC směsi s 1 %
Cloisite 30B



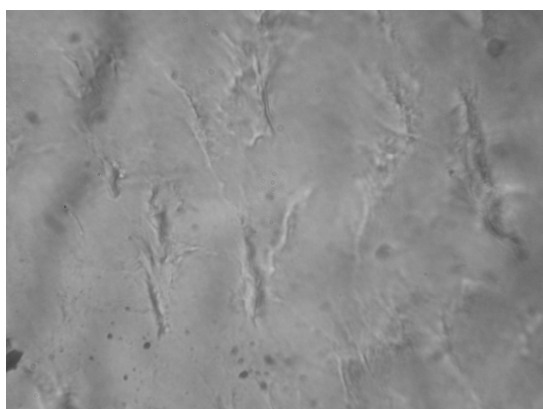
0,05 mm

Obr. 74 Struktura PVC směsi s 3 %
Cloisite 30B



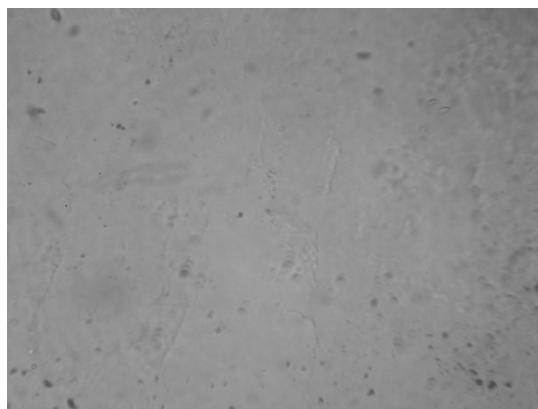
0,05 mm

Obr. 75 Struktura PVC směsi s 3 %
Cloisite 30B (Buss117 PVC)



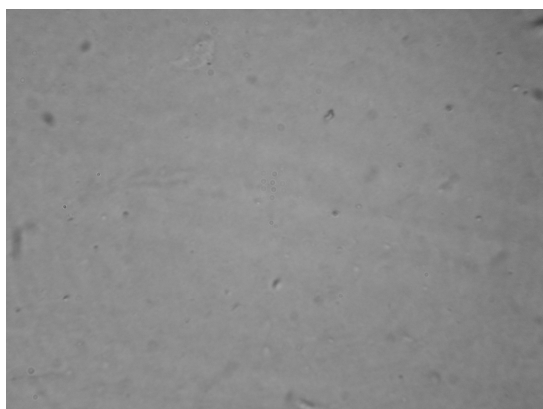
0,05 mm

Obr. 76 Struktura PVC směsi s 5 %
Cloisite 30B

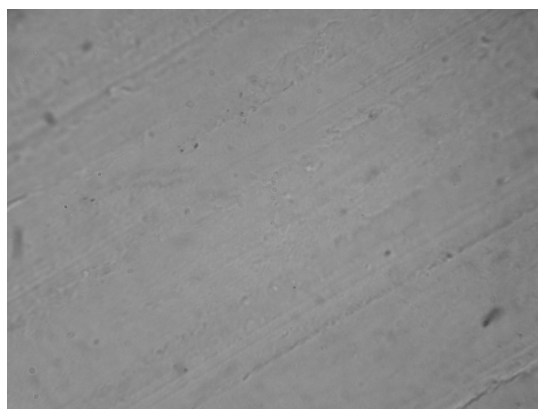


0,05 mm

Obr. 77 Struktura PVC směsi s 10 %
Cloisite 30B



Obr. 78 Struktura PVC směsi s 15 %
Cloisite 30B



Obr. 79 Struktura PVC směsi s 20 %
Cloisite 30B

Diskuze výsledků:

Vzorky připravené z PVC směsí o různém obsahu plniv Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B byly pozorovány na světelném mikroskopu. Jako nejvhodnější se jevílo zvětšení 63x. Při tomto zvětšení byly vyhotoveny fotografie, na kterých lze pozorovat rozdíl ve struktuře jednotlivých vzorků, a to v závislosti na množství a druhu plniva ve směsi.

U referenčního vzorku Buss 119 PVC nejsou viditelné žádné částice plniva. Při porovnání struktury směsí s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B je zřejmé, že Cloisite 30B se v PVC lépe rozpadá. U všech připravených směsí snímky vykazují jednotnou strukturu. Tento fakt napovídá, že došlo k určitému stupni interkalace a exfoliace plniva v polymerní matrici. Což dokazují i RTG záznamy. Pro lepší charakterizaci by bylo zapotřebí využít transmisní elektronové mikroskopie.

U směsí s přídavkem plniva Cloisite Na⁺ je znatelný rozdíl i co do velikosti částic plniva oproti plnění Cloisite 30B. Lze pozorovat, že s rostoucím množstvím plniva roste i zastoupení aglomerátů ve struktuře výsledného materiálu. Plnivo není rozlískováno (exfoliováno). Lze sledovat, že nedochází ani k výrazné interkalaci polymerní fáze mezi vrstvy plniva. Světelná mikroskopie nám tedy potvrdila výsledky plynoucí z RTG analýzy.

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce bylo zhodnotit vliv přídatku plniv Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B na vlastnosti nanokompozitu. Polymerní matricí byl v našem případě polyvinylchlorid.

Prvním krokem byla příprava PVC vzorků na zařízení Buss KO-hnětič. Následovala příprava zkušebních tělísek z válcovaných PVC fólií a lisovaných PVC desek o různém procentuálním zastoupení plniva. Byly hodnoceny nejprve bariérové vlastnosti polymer/jíl nanokompozitních systémů, poté mechanické a termo-dynamické vlastnosti a nakonec morfologie. Vlastnosti připravených PVC nanokompozitů byly vždy srovnány se směsí čistého PVC.

Z naměřených hodnot paropropustnosti lze usuzovat, že nejlepšími výsledky bylo dosaženo u směsí se 3 % jílu, a to jak Cloisite Na⁺, tak Cloisite 30B. Tyto směsi dosahovaly zlepšení oproti referenčnímu vzorku až o 50 %. Nejhorších výsledků paropropustnosti bylo dosaženo u směsí s nejvyšším obsahem jílu. Při stanovení migrace změkčovadla DOP jsme určovali úbytek hmotnosti vzorků. Nejlepšími výsledky bylo dosaženo u směsí s 3% plněním připravených při 160 °C. Tyto směsi vykazují migraci srovnatelnou s referenčním vzorkem. Nejvyšší hodnoty migrace byly zaznamenány u vzorků s 5 a 10 % plnění u obou typů směsí.

Při hodnocení mechanických vlastností jsme zkouškou tvrdosti zjistili, že s obsahem plniva tvrdost daného materiálu roste. Totéž lze tvrdit o odrazové pružnosti, ta se zvyšujícím se plněním vzrůstá. Pokud porovnáme směsi se stejným množstvím plniva Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B, pak při stejném množství plniv lze dosáhnout s plnivem Cloisite 30B vyšší odrazové pružnosti. Tahovou zkouškou jsme dokázali, že se zvyšujícím se E- modulem u PVC směsí hodnoty tažností klesají. Organofilizovaný jíl u těchto směsí plní ztužující funkci, proto tažnost s množstvím plniva klesá. Z dynamické zkoušky lze usuzovat, že s množstvím plniva narůstá dynamický /E*/ modul. Rovněž teplota skelného přechodu se s procentuálním zastoupením plniva zvyšuje. Referenční materiál tak dosahuje nejnižších hodnot /E*/ modulu i teploty skelného přechodu. V porovnání s materiály připravenými lisováním byly hodnoty pevnosti v tahu i poměrného prodloužení válcovaných materiálů vyšší. Tažnost u válcovaných směsí oproti hodnotám zjištěným u lisovaných materiálů, mimo referenční PVC, směsi se 40 % plniva Cloisite Na⁺ a nad 5 %

plniva Cloisite 30B, poklesla. U vzorků s vyšším obsahem jílu, dochází pak při větším protažení k destrukci materiálu.

Pomocí RTG analýzy jsme stanovili, že s množstvím plnění Cloisite Na⁺ roste intenzita maxima, tudíž roste i množství přítomných struktur v polymeru. To odpovídá rostoucí koncentraci plniv ve směsi. Do 5 % plnění Cloisite Na⁺ jsme pozorovali i nepatrné zvětšení mezirovinné vzdálenosti d . Při vyšším plnění Cloisite Na⁺ pak mezirovinná vzdálenost poklesla a velmi se blížila úrovni původní mezirovinné vzdálenosti plniva. U směsí s přidavkem plniva Cloisite 30B jsme zaznamenali 3 maxima, což odpovídá přítomnosti rozlišných typů uspořádání ve struktuře. U směsí s plněním 0,5 % a 3 % Cloisite 30B nebylo zaznamenáno žádné maximum. Tento fakt svědčí o velmi dobré dispergaci či exfoliaci plniva v polymerní matrici. Nejvyšší hodnotu mezirovinné vzdálenosti vykazuje vzorek s 10% plněním Cloisite 30B. Při vyšším plnění došlo k poklesu mezirovinné vzdálenosti. Při příliš velké míře plnění není v matrici dostatek prostoru pro další interkalaci či případnou exfoliaci plniva. Výsledky zjištěné pomocí RTG analýzy je nutné většinou podložit ještě pozorováním morfologie systému. Pomocí mikroskopie jsme tak dokázali, že plnivo Cloisite 30B se v daném polymerním systému rozpadá lépe než Cloisite Na⁺. Pro lepší charakterizaci směsí s plnivem Cloisite 30B by bylo vhodné použít metody transmisní elektronové mikroskopie. Mikroskopická pozorování nám však i v tomto případě dokázala částečně potvrdit výsledky RTG analýzy. Mikroskopickým pozorováním jsme rovněž podložili fakt, že s rostoucím množstvím plniva roste i zastoupení aglomerátů ve struktuře výsledného materiálu. Plnivo není rozlískováno. Nedochozí k výrazné interkalaci polymerní fáze mezi vrstvy plniva.

I když u některých směsí s vyšším obsahem plniva byly provedenými zkouškami zjištěny lepší hodnoty výsledných vlastností, jako neoptimálnější se jeví směsi s přidavkem 3 % jílu Cloisite Na⁺ a Cloisite 30B. 3% plnění totiž poskytuje nejlepší soubor vlastností. Příliš velké množství plniva ve směsi může vést ke zhoršení některých vlastností výsledného materiálu. Rovněž z ekonomického hlediska není vhodné přidávat do směsí příliš mnoho plniva. Plnivo je totiž drahé. Čím méně plniva tím je směs levnější.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) WEISS, KUŽVART: Jílové minerály, jejich struktura a použití. Karolinum Praha, v tisku.
- (2) MĚŘÍNSKÁ, D.: Polymerní nanokompozity na bázi organofilizovaných jílu (Polymer nanocomposite based on organophilized clays) – teze ke státní doktorské zkoušce. FT UTB Zlín, 2002.
- (3) <http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>
- (4) MLEZIVA, J.: Polymery – Výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles, Praha 1993.
- (5) STOKLASA, K.: Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II.
- (6) KUBÍK, J., GRUNDĚL, F. a kol.: PVC – Výroba, zpracování a použití. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1958.
- (7) <http://www.chemie.fu.berlin.de/fb/fachdid/kunststoffe/polyvinylchloride/htm>
- (8) DOLEŽAL, V.: Plastické hmoty. SNTL, 1961.
- (9) SEBOK, T.: Přednášky z předmětu Zpracovatelské inženýrství I.
- (10) ČAUČÍK, P.: Prísady do plastov. Alfa, Bratislava 1985.
- (11) KATZ, H.S., MILEWSKI, V.: Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics. 1981.
- (12) GUCHTER, R., MULLER, H.: Taschenbuch der Kunststoff-Additive. Carl-Hanser Verl. Munchen, Wien 1979.
- (13) RITCHIE, P. D.: Plasticizers, Stabilizers and Fillers. Iliffe Books, Ltd., London 1972.
- (14) MEISSNER, B. a ZILVAR, V.: Fyzika polymerů. Alfa, Praha 1987.
- (15) ELIAS, H. G.: Makromolekule. Hutfig und Wepf Verl., Basel 1979.
- (16) OBADAL, M.: Přednášky z předmětu Aplikace syntetických polymerů. 2005/2006.
- (17) ŠKRABALOVÁ, L.: Nanokompozitní materiály polyolefin – jíl (Diplomová práce). FT UTB Zlín, 2003.
- (18) KUBIŠOVÁ, H.: PE – jíl nanokompozit v obalové technologii (Bakalářská práce). FT UTB Zlín, 2004.

- (19) XU, WEIBING: European Polymer Journal, 39 (7), 1467-1474. Elsevier Science, Ltd., 2003.
- (20) LEE, J. A.: Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers, 60th (Vol. 2), 2230–2234. Society of Plastics Engineers, 2002.
- (21) FORTELNÝ, I.: Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie. Září - leden, 2003 - 2004.
- (22) SIKORA, A.: Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie. Září - leden, 2003 – 2004.
- (23) HORÁK, Z.: Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie. Září - leden, 2003 - 2004.
- (24) PIGLOWSKI, JACEK: Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskie. Chemia, 2001.
- (25) MICHAIL, K., DOLGOVSKIJ: Department of Chemical Engineering and Materials Science. Antec, 2003/2255.
- (26) NOIKI, HASEGOWA, J.: Appl. Polym. Sci., 67, 82-92. John Willey & Sons, Inc., 1992.
- (27) CÍSAŘ: Přednáška Plastko 2005. Fatra Napajedla
- (28) ŠTĚPÁNEK J., ZELINGER, J.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů, 637s., 04-602-89.
- (29) ČSN EN ISO 868 Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)
- (30) ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti pryže na přístrojích Lupke a Schob
- (31) ČSN ISO 177 Stanovení migrace změkčovadel
- (32) ČSN EN ISO 527-3 Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky
- (33) ŠVEJKA, R. Manuál pro dynamický termomechanický analyzátor. R.M.I., 1991-7.
- (34) RYBNIKÁŘ, F., DITRYCH, Z., KLÁCEL, Z., ORDET, O. Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	akrylonitril-butadien-styren
DMA	dynamicko-mechanická analýza
DOP	dioktylfthalát
EVA	ethylen-vinylacetát
MBS	methylnmethakrylát-butadien-styren
MMT	montmorillonit
NaHCO₃	hydrogenuhličitan sodný
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
RTG	rentgenografie
mPVC	měkčené PVC
tPVC	tvrdé PVC
WVT	paropropustnost
A_0	průřez tělesa [mm ²]
E	Youngův modul
ε	poměrné prodloužení [%]
ε_t	tažnost [%]
l	délka tělesa [mm]
l_0	původní délka tělesa [mm]

l_t	délka tělesa při přetržení [mm]
R	odrazová pružnost [%]
σ	napětí [MPa]
Θ	úhel [deg]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Schéma tetraedru a oktaedru	24
Obr. 2	Míra ditrigonalizace tetraedrické sítě	25
Obr. 3	Výpočet úhlu rotace tetraedrů α v tetraedrické síti	25
Obr. 4	Oktaedrická síť v atomárním a polyedrickém zobrazení	26
Obr. 5	Typy spojení tetraedrické a oktaedrické sítě ve strukturách fylosilikátů	28
Obr. 6	Struktura Montmorillonitu	29
Obr. 7	Organofilizace jílu ion-výměnnou metodou	32
Obr. 8	Organofilizace jílu ion-dipólovou metodou	32
Obr. 9	Tři typy kompozitních materiálů	33
Obr. 10	Sestava pro měření paropropustnosti	41
Obr. 11	Zkušební hrot tvrdoměru typu D	43
Obr. 12	Trhací přístroj INSTRON	45
Obr. 13	Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku - oboustranná lopatka	46
Obr. 14	Přístroj pro měření dynamicko-mechanické analýzy	47
Obr. 15	Grafické vyjádření Braggovy rovnice	48
Obr. 16	Rentgenový difraktometr	49
Obr. 17	Světelný mikroskop typu Zeiss NU	50
Obr. 18	Řezací zařízení mikrotomu typu FOK GYEM OE-908	51
Obr. 19	Vliv přídavku plniva Cloisite Na ⁺ na paropropustnost	53
Obr. 20	Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na paropropustnost	53
Obr. 21	Vliv přídavku plniva Cloisite Na ⁺ na permeanci	55
Obr. 22	Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na permeanci	55
Obr. 23	Vliv přídavku plniva Cloisite Na ⁺ na migraci změkčovadla DOP	58
Obr. 24	Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na migraci změkčovadla DOP	58
Obr. 25	Vliv přídavku plniva Cloisite Na ⁺ na tvrdost Shore D	61
Obr. 26	Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na tvrdost Shore D	61
Obr. 27	Vliv přídavku plniva Cloisite Na ⁺ na odrazovou pružnost	64
Obr. 28	Vliv přídavku plniva Cloisite 30B na odrazovou pružnost	64
Obr. 29	Vliv přídavku plniv na pevnost v tahu pro PVC desky	67
Obr. 30	Vliv přídavku plniv na tažnost pro PVC desky	67
Obr. 31	Vliv přídavku plniv na pevnost při 1% prodloužení pro PVC desky	68

Obr. 32	Vliv přidavku plniv na pevnost při 3% prodloužení pro PVC desky	68
Obr. 33	Vliv přidavku plniv na pevnost při 5% prodloužení pro PVC desky	69
Obr. 34	Vliv přidavku plniv na pevnost při 10% prodloužení pro PVC desky	69
Obr. 35	Vliv přidavku plniv na pevnost při 50% prodloužení pro PVC desky	70
Obr. 36	Vliv přidavku plniv na pevnost při 100% prodloužení pro PVC desky	70
Obr. 37	Vliv přidavku plniv na pevnost v tahu pro PVC fólie - podél	74
Obr. 38	Vliv přidavku plniv na tažnost pro PVC fólie - podél	74
Obr. 39	Vliv přidavku plniv na pevnost při 1% prodloužení pro PVC fólie - podél	75
Obr. 40	Vliv přidavku plniv na pevnost při 3% prodloužení pro PVC fólie - podél	75
Obr. 41	Vliv přidavku plniv na pevnost při 5% prodloužení pro PVC fólie - podél	76
Obr. 42	Vliv přidavku plniv na pevnost při 10% prodloužení pro PVC fólie - podél	76
Obr. 43	Vliv přidavku plniv na pevnost při 50% prodloužení pro PVC fólie - podél	77
Obr. 44	Vliv přidavku plniv na pevnost při 100% prodloužení pro PVC fólie - podél	77
Obr. 45	Vliv přidavku plniv na pevnost v tahu pro PVC fólie - napříč	80
Obr. 46	Vliv přidavku plniv na tažnost pro PVC fólie - napříč	80
Obr. 47	Vliv přidavku plniv na pevnost při 1% prodloužení pro PVC fólie - napříč	81
Obr. 48	Vliv přidavku plniv na pevnost při 3% prodloužení pro PVC fólie - napříč	81
Obr. 49	Vliv přidavku plniv na pevnost při 5% prodloužení pro PVC fólie - napříč	82
Obr. 50	Vliv přidavku plniv na pevnost při 10% prodloužení pro PVC fólie - napříč	82
Obr. 51	Vliv přidavku plniv na pevnost při 50% prodloužení pro PVC fólie - napříč	83
Obr. 52	Vliv přidavku plniv na pevnost při 100% prodloužení pro PVC fólie - napříč	83
Obr. 53	Vliv přidavku plniv na E^* / modul při teplotě 30 °C	87
Obr. 54	Vliv přidavku plniv na E^* / modul při teplotě 50 °C	87
Obr. 55	Vliv přidavku plniv na teplotu skelného přechodu	88
Obr. 56	Vliv přidavku plniv na relativní E^* / modul při teplotě 30 °C	89
Obr. 57	Vliv přidavku plniv na relativní E^* / modul při teplotě 50 °C	89
Obr. 58	RTG záznam - referenční PVC, Cloisite Na ⁺ , Cloisite 30B	92
Obr. 59	RTG záznam směsí PVC s přidavkem Cloisite Na ⁺	93
Obr. 60	RTG záznam směsí PVC s přidavkem Cloisite 30B	94
Obr. 61	Struktura referenčního PVC	96
Obr. 62	Struktura PVC směsi s 0,5 % Cloisite Na ⁺	96
Obr. 63	Struktura PVC směsi s 1 % Cloisite Na ⁺	96
Obr. 64	Struktura PVC směsi s 3 % Cloisite Na ⁺	96

Obr. 65	Struktura PVC směsi s 3 % Cloisite Na ⁺ (Buss 118 PVC)	96
Obr. 66	Struktura PVC směsi s 5 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 67	Struktura PVC směsi s 10 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 68	Struktura PVC směsi s 15 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 69	Struktura PVC směsi s 20 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 70	Struktura PVC směsi s 30 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 71	Struktura PVC směsi se 40 % Cloisite Na ⁺	97
Obr. 72	Struktura PVC směsi s 0,5 % Cloisite 30B	98
Obr. 73	Struktura PVC směsi s 1 % Cloisite 30B	98
Obr. 74	Struktura PVC směsi s 3 % Cloisite 30B	98
Obr. 75	Struktura PVC směsi s 3 % Cloisite 30B (Buss 117 PVC)	98
Obr. 76	Struktura PVC směsi s 5 % Cloisite 30B	98
Obr. 77	Struktura PVC směsi s 10 % Cloisite 30B	98
Obr. 78	Struktura PVC směsi s 15 % Cloisite 30B	99
Obr. 79	Struktura PVC směsi s 20 % Cloisite 30B	99

O

SEZNAM TABULEK

Tab. I	Použité zkušební vzorky	36
Tab. II	Charakteristika použitých nanoplňiv	37
Tab. III	Připravené směsi PVC	38
Tab. IV	Receptura m-PVC - nášlapná vrstva podlahoviny	39
Tab. V	Naměřené hodnoty paropropustnosti	52
Tab. VI	Naměřené hodnoty permeance	54
Tab. VII	Naměřené hodnoty úbytků hmotnosti při migraci změkčovadla DOP	57
Tab. VIII	Naměřené hodnoty tvrdosti	60
Tab. IX	Naměřené hodnoty odrazové pružnosti	63
Tab. X	Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC desky	66
Tab. XI	Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC fólie - podél	73
Tab. XII	Naměřené hodnoty mechanických veličin pro PVC fólie - napříč	79
Tab. XIII	Hodnoty dynamických veličin naměřené pomocí DMA analýzy	86
Tab. XIV	Hodnoty mezirovinných vzdáleností naměřené pomocí RTG analýzy	91

SEZNAM PŘÍLOH

P1	Dílčí naměřené měřené hodnoty tvrdosti	112
P2	Dílčí naměřené hodnoty odrazové pružnosti	113
P3	Srovnání relativní pevnosti v tahu	114
P4	Srovnání relativní tažnosti	115
P5	Srovnání relativní pevnosti při 1% prodloužení	116
P6	Srovnání relativní pevnosti při 3% prodloužení	117
P7	Srovnání relativní pevnosti při 5% prodloužení	118
P8	Srovnání relativní pevnosti při 10% prodloužení	119
P9	Srovnání relativní pevnosti při 50% prodloužení	120
P10	Srovnání relativní pevnosti při 100% prodloužení	121
P11	Vliv přísadku plniva Na ⁺ na průběh log (E)	122
P12	Vliv přísadku plniva 30B na průběh log (E)	123
P13	Vliv přísadku plniva Na ⁺ na průběh /E*/ modulu	124
P14	Vliv přísadku plniva 30B na průběh /E*/ modulu	125
P15	Vliv přísadku plniva Na ⁺ na průběh tan δ	126
P16	Vliv přísadku plniva 30B na průběh tan δ	127

PŘÍLOHY

P1: Dílčí naměřené hodnoty tvrdosti

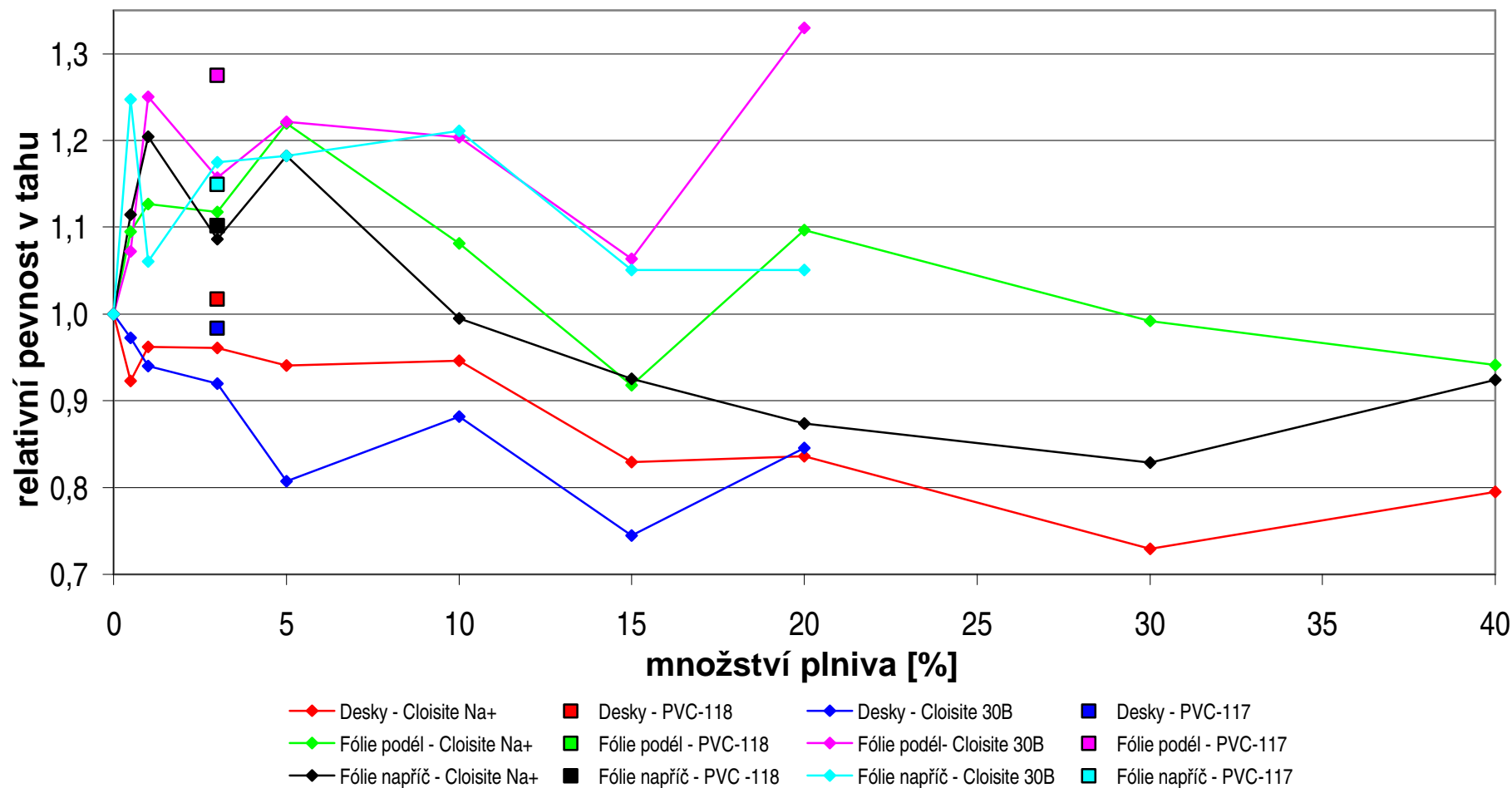
Označení vzorku	Množství plniva (%)	Tvrdost Shore D měření 1	Tvrdost Shore D měření 2	Tvrdost Shore D měření 3	Tvrdost Shore D měření 4	Tvrdost Shore D měření 5
119 PVC	referenční	25,3	23,6	24,9	24,8	24,7
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	23,7	24,1	23,7	23,8	23,3
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	24,5	24,9	23,4	24,6	24,5
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	27,7	27,6	28,3	28,0	28,2
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	26,6	25,9	25,8	25,6	25,6
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	23,2	22,5	22,8	22,7	23,3
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	24,7	25,4	25,7	25,6	25,9
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	29,2	29,6	29,2	28,7	29,5
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	30,0	29,3	29,6	28,8	29,2
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	31,2	31,3	31,3	31,2	31,3
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	33,7	33,5	34,0	33,7	33,6
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	23,8	24,3	24,1	24,5	23,9
127 PVC	1 % Cloisite 30B	24,4	24,1	24,5	24,4	24,7
117 PVC	3 % Cloisite 30B	28,4	28,9	29,8	29,7	28,8
128 PVC	3 % Cloisite 30B	24,6	25,6	25,2	25,4	25,5
37 PVC	5 % Cloisite 30B	25,5	25,1	26,0	25,2	25,9
39 PVC	10 % Cloisite 30B	25,9	25,9	26,1	26,5	26,4
129 PVC	15 % Cloisite 30B	29,8	30,2	30,0	30,4	29,7
130 PVC	20 % Cloisite 30B	29,5	29,8	29,6	29,8	29,4

P2: Dílčí naměřené hodnoty odrazové pružnosti

Označení vzorku	Množství plniva (%)	Odrazová pružnost Schob měření 1	Odrazová pružnost Schob měření 2	Odrazová pružnost Schob měření 3
119 PVC	referenční	16,5	17,0	16,5
135 PVC	0,5 % Cloisite Na ⁺	16,0	16,5	15,0
120 PVC	1 % Cloisite Na ⁺	16,5	16,5	17,0
118 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	19,5	20,5	20,0
121 PVC	3 % Cloisite Na ⁺	17,0	17,5	17,5
44 PVC	5 % Cloisite Na ⁺	15,0	15,5	15,5
45 PVC	10 % Cloisite Na ⁺	17,0	16,5	16,5
122 PVC	15 % Cloisite Na ⁺	18,5	19,5	18,5
123 PVC	20 % Cloisite Na ⁺	20,5	19,5	19,5
124 PVC	30 % Cloisite Na ⁺	19,5	20,5	19,5
125 PVC	40 % Cloisite Na ⁺	20,0	19,5	19,5
134 PVC	0,5 % Cloisite 30B	18,0	16,0	18,0
127 PVC	1 % Cloisite 30B	17,5	17,0	17,0
117 PVC	3 % Cloisite 30B	22,5	22,0	22,0
128 PVC	3 % Cloisite 30B	18,0	17,5	17,0
37 PVC	5 % Cloisite 30B	18,5	18,5	18,5
39 PVC	10 % Cloisite 30B	21,0	19,5	19,5
129 PVC	15 % Cloisite 30B	25,0	24,5	24,5
130 PVC	20 % Cloisite 30B	25,0	24,5	24,5

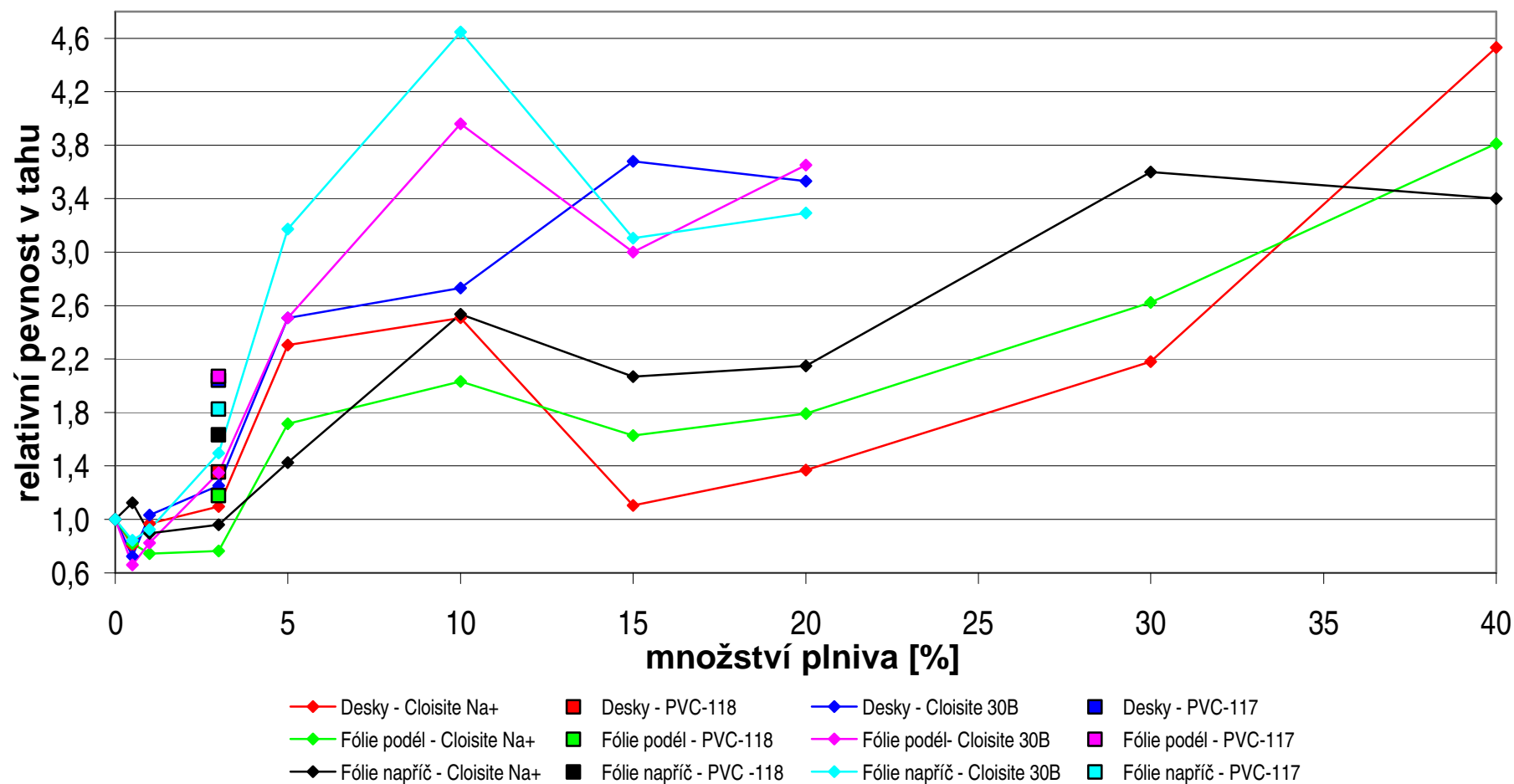
P3: Srovnání relativní pevnosti v tahu

Srovnání relativní pevnosti v tahu



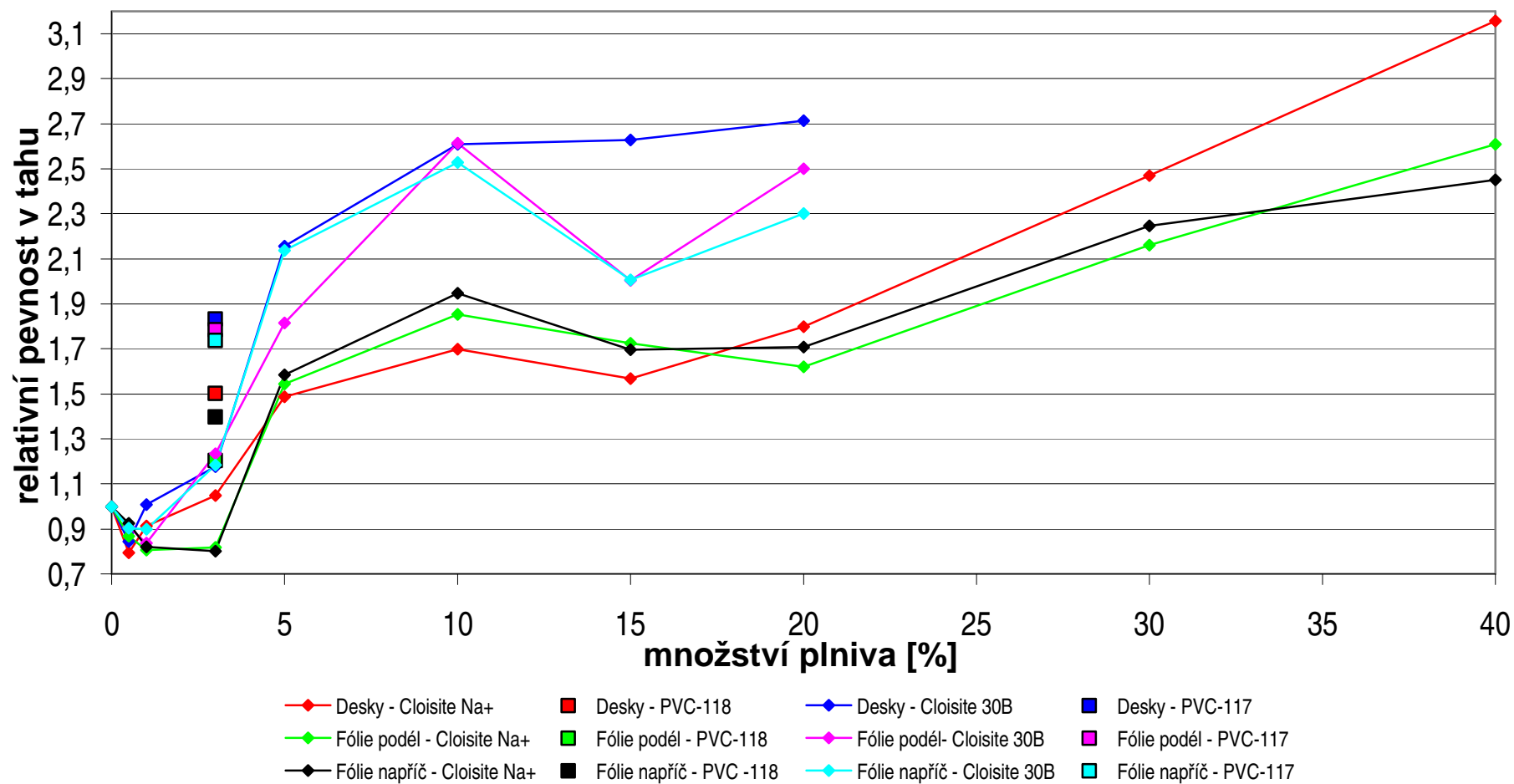
P5: Srovnání relativní pevnosti při 1% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 1% prodloužení



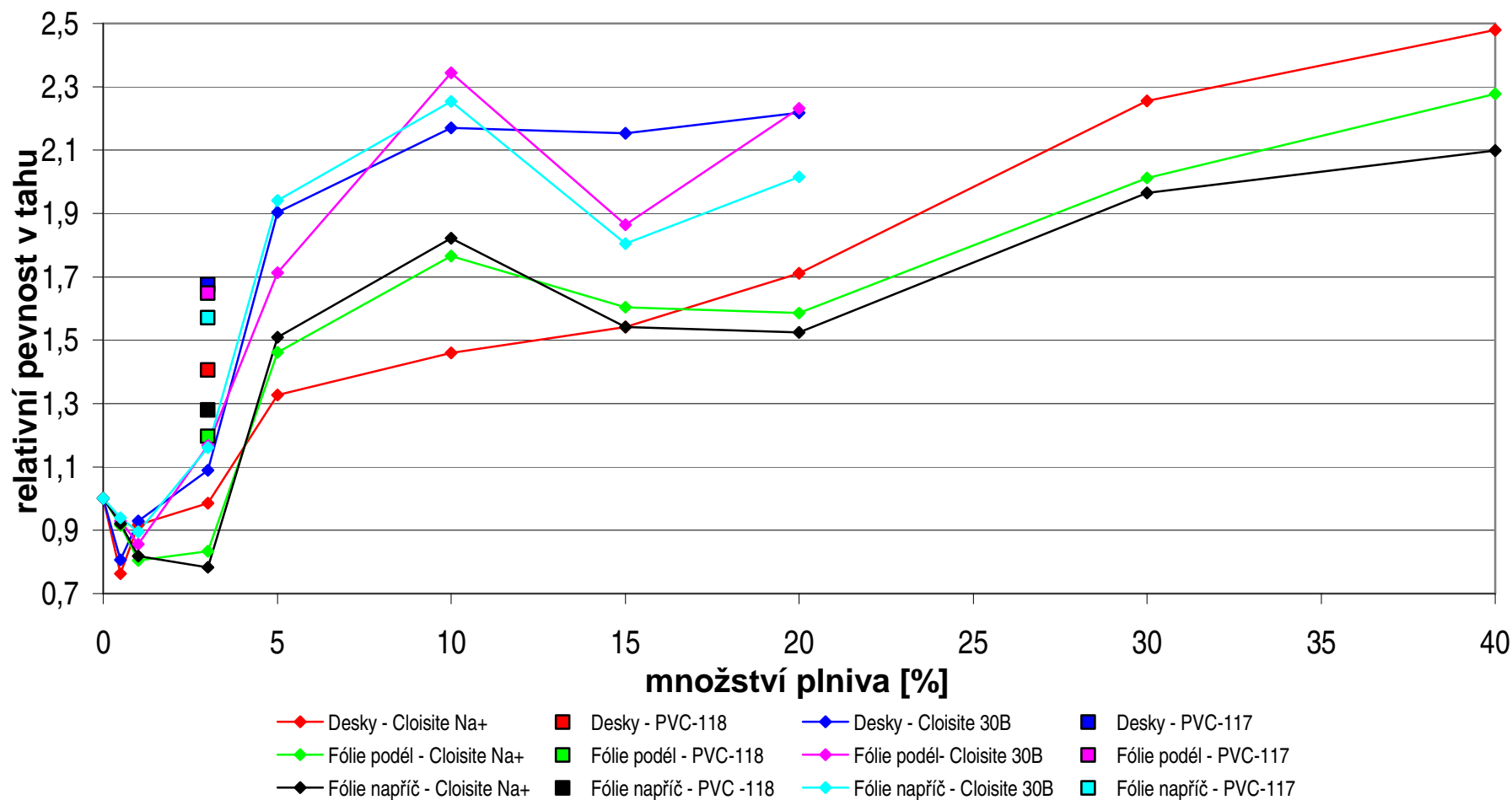
P6: Srovnání relativní pevnosti při 3% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 3% prodloužení



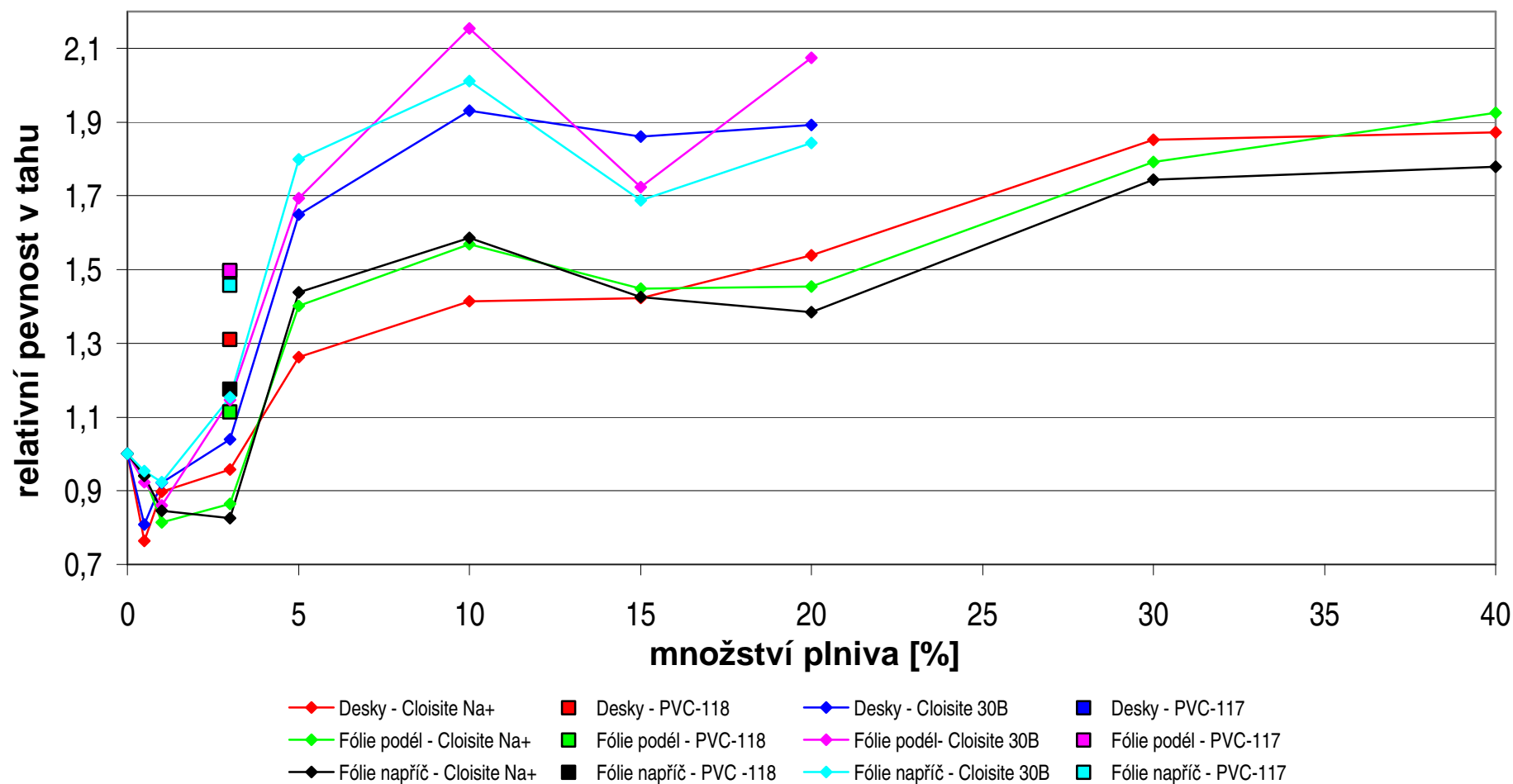
P7: Srovnání relativní pevnosti při 5% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 5% prodloužení



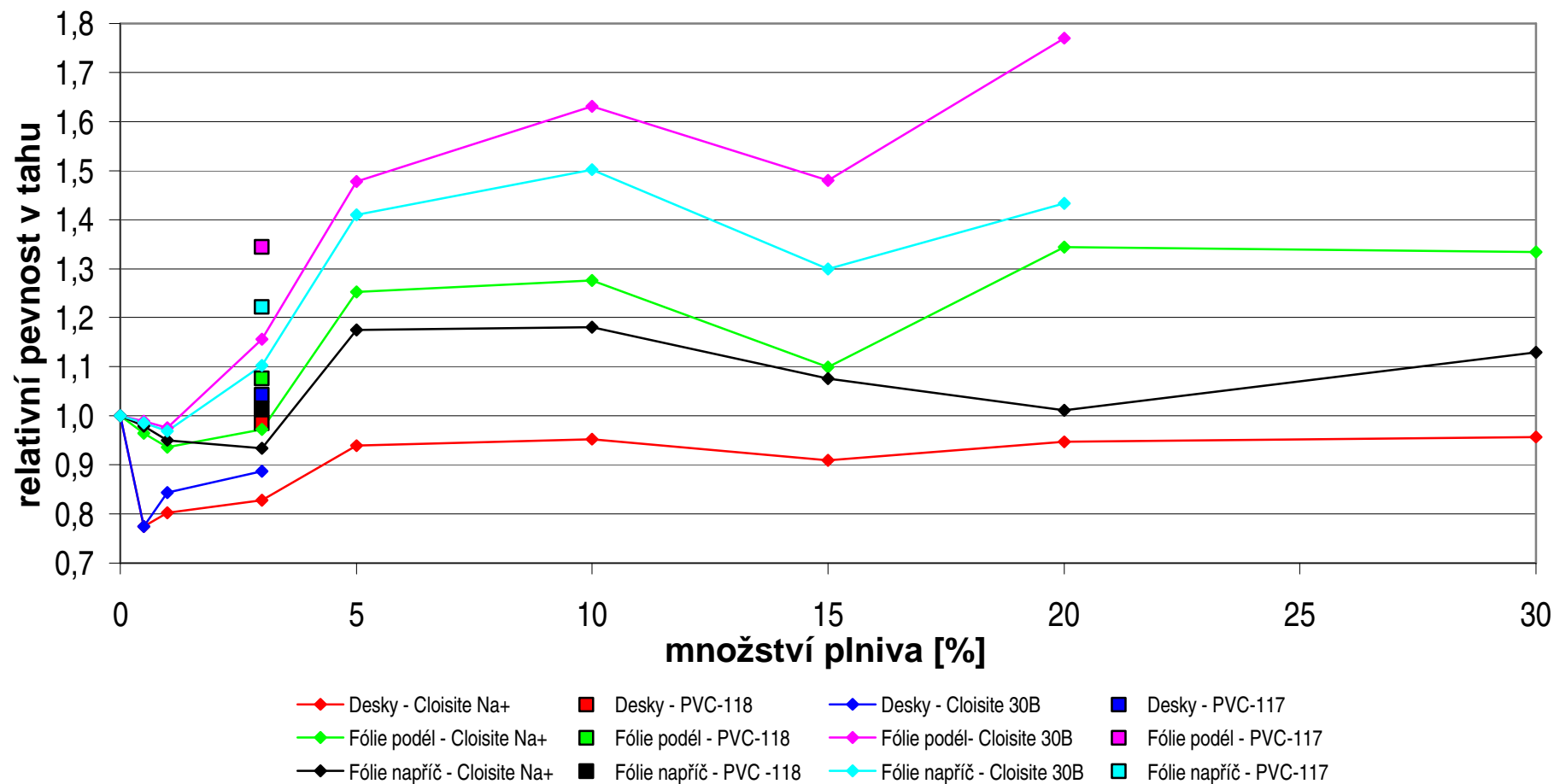
P8: Srovnání relativní pevnosti při 10% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 10% prodloužení



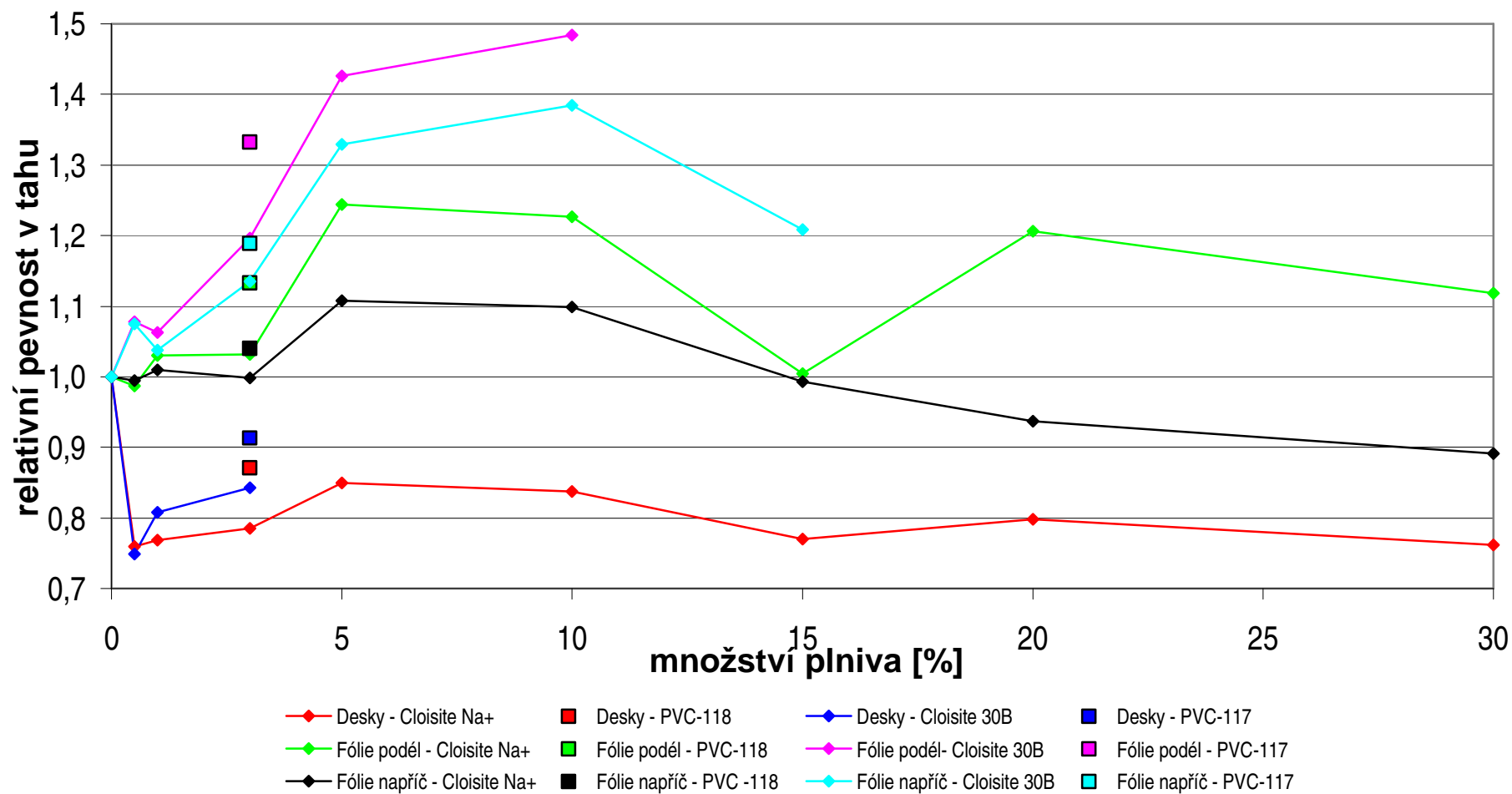
P9: Srovnání relativní pevnosti při 50% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 50% prodloužení



P10: Srovnání relativní pevnosti při 100% prodloužení

Srovnání relativní pevnosti při 100% prodloužení



P13: Vliv přidavku plniva Cloisite Na⁺ na průběh /E*/ modulu

Vliv přidavku Cloisite Na⁺ na /E*/ modul

