

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv koncentrace pigmentu na vlastnosti PVC
The influence of pigment concentration on PVC properties

AUTOR: Klára Mukařovská

STUDIJNÍ PROGRAM: Strojní inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Zdeňka Jeníková Ph.D.

PRAHA 2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Mukařovská** Jméno: **Klára** Osobní číslo: **398096**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní a materiálové inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vliv koncentrace pigmentu na vlastnosti PVC

Název diplomové práce anglicky:

The influence of pigment concentration on PVC properties

Pokyny pro vypracování:

Cíl:

Sledovat závislost mezi koncentrací pigmentu a vlastnostmi PVC. Porovnat změnu ve vybarvení materiálu.

Postup:

1. Literární rešerše
2. Seznámení se s problematikou plniv polymerních materiálů
3. Příprava vzorků s různou koncentrací pigmentu
4. Měření vlastností vzorků
5. Vyhodnocení experimentů
6. Závěr včetně doporučení pro výrobu

Seznam doporučené literatury:

- [1] MEISNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: SNTL, 1988.
- [2] ČAUČÍK, P. Prísady do plastov. 1.vyd. Bratislava: Alfa, 1985. Edícia chemické literatury (Alfa).
- [3] Normy dle použitých zkoušek
- [4] Firemní literatura

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Zdeňka Jeníková Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:


Ing. Kamila Pazderová, Kopus a. s. Kolín

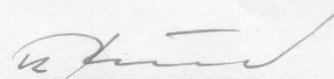
Datum zadání diplomové práce: **24.04.2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2017**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce

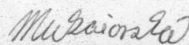

Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

28.4.2014
Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....
Podpis

Anotace

Diplomová práce se zabývá problematikou vlivu koncentrace pigmentů na vlastnosti polyvinylchloridu (PVC). Pigmenty jsou přidávány do PVC za účelem změny barvy a zvýšení kryvosti materiálu. V první části diplomové práce jsou popsána teoretická východiska, která jsou dále použita jako podklad pro část praktickou. Jsou zde uvedeny základní informace o polymerech (především PVC), druhy PVC a jejich základní vlastnosti. V závěru kapitoly jsou definována aditiva přidávaná do polymerů.

V experimentální části jsou zpracována praktická měření z reologické laboratoře společnosti Kopos Kolín a.s. a z laboratoří FS ČVUT. Praktická část je rozdělena na popis přípravy PVC směsí, na měření barvicí schopnosti pigmentů, na ověření vlivu koncentrace pigmentů na vlastnosti PVC a na zhodnocení zpracovatelských vlastností. Výsledky provedených měření jsou dále vyhodnoceny a porovnány.

Klíčová slova: polymery, PVC, pigmenty, barvivost, koncentrace pigmentů, zkoušky plastů

Annotation:

This diploma thesis deals with the influence of the concentration of pigments on the properties of polyvinylchloride (PVC). Pigments are added to PVC to change the colour and increase the opacity of the material. The first part of the diploma thesis describes the theoretical starting points, which are used as a basis for the practical part. Basic information on polymers (especially PVC), types of PVC and their basic properties are described. At the end of the chapter, additives added to the polymers are mentioned.

In the practical part, practical measurements from the rheological laboratory of Kopus Kolín a.s and the laboratory of CTU CT are compiled. The practical part is divided into the description of preparation of PVC mixtures, pigment staining, pigment concentration control and evaluation of processing properties. The results of the measurements are further evaluated and compared.

Keywords: Polymers, PVC, pigments, pigmentation, pigment concentration, plastic tests

Poděkování

Chtěla bych tímto poděkovat všem, co mi při realizaci této diplomové práce pomáhali. Především bych chtěla poděkovat vedoucí své diplomové práce Ing. Zdeňce Jeníkové, Ph.D. za čas a informace, které mi věnovala a své konzultantce Ing. Kamile Pazderové a všem v reologické laboratoři společnosti Kopos Kolín a.s. Dále bych chtěla poděkovat své rodině, blízkým a přátelům za podporu při tvorbě této práce.

Obsah

1. Úvod.....	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1. Polymery	10
2.1.1. Rozdělení plastů.....	12
2.1.2. Základní způsoby výroby polymerů	14
2.2. Polyvinylchlorid	16
2.2.1. Druhy PVC	18
2.2.2. Vlastnosti tvrdého PVC.....	19
2.2.3. Vlastnosti měkčeného PVC	22
2.2.4. Zpracovatelnost a reologické vlastnosti PVC	22
2.3. Aditiva přidávaná do tvrdých PVC a jejich vliv	23
2.3.1. Barvicí činidla a jejich vliv.....	24
2.3.2. Maziva a vosky a jejich vliv.....	26
2.3.3. Plniva a jejich vliv.....	27
2.3.4. Vliv modifikátorů toku a houževnatosti	29
2.3.5. Stabilizátory a jejich vliv	30
2.4. Zpracování polymerů	32
2.4.1. Vstřikování.....	32
2.4.2. Vytlačování.....	33
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1. Společnost Kopos Kolín a. s.	35
3.2. Příprava a zpracování směsí	36
3.2.1. Složení směsi	36
3.2.2. Míchání směsi	37
3.2.3. Zařízení použita ke zpracování.....	38
3.2.4. Zpracovávání směsi	39
3.3. Měření barvicí schopnosti pigmentů a struktura PVC vzorků	40
3.3.1. Měření barvivosti pigmentu	41
3.3.2. Vliv otáček extrudéru na barevnou odchylku.....	48
3.3.3. Struktury vzorků.....	50
3.4. Ověření vlivu koncentrace pigmentů na základní vlastnosti PVC	52
3.4.1. Chemická inertnost.....	53

3.4.2. Odolnost vůči teplu a světlu	56
3.4.3. Mechanické vlastnosti	66
3.4.4. Nepropustnost (nízká permeabilita)	69
3.5. Vliv koncentrace pigmentu na zpracovatelnost PVC směsí	71
3.5.1. Viskozita PVC směsí	71
3.5.2. Plastifikace	78
3.6. Diskuze výsledků	87
4. Závěr	89
Použitá literatura	91
Seznam použitých zkratk a označení	93
Seznam obrázků	95
Seznam tabulek	97
Seznam příloh	98
Přílohy	99

1. Úvod

Tématem diplomové práce je zkoumání vlivu koncentrace pigmentů na vlastnosti polyvinylchloridu. Téma bylo zadané firmou Kopus Kolín a. s., která se touto problematikou prakticky zabývá. Aditiva přidávaná do polymerů mohou ovlivňovat vlastnosti základního polymeru a mohou působit i sama na sebe, je tedy žádané tyto vzájemné interakce znát. Tato práce by tedy měla nalézt i praktické uplatnění.

Diplomová práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části je sepsána literární rešerše, která je úvodem do problematiky využívání přísad a pojednává i o základních vlastnostech PVC. V praktické části je nejprve měřena barvicí schopnost pigmentů. Výsledky tohoto měření by měly zjednodušit dávkování a míchání pigmentů do směsí. Další částí je stanovení chemické inertnosti, odolnosti vůči teple a světlu, pevnosti v tahu a nepropustnosti materiálu. Tyto zkoušky jsou provedeny u materiálu bez pigmentu a následně u materiálů s různou koncentrací pigmentu. Výsledky zkoušek jsou mezi sebou porovnávány. Posledním bodem praktické části je měření viskozity a plastifikace u směsí bez pigmentu a u směsí s pigmentem.

Cílem této práce je stanovit, zda koncentrace pigmentu ovlivňuje reologické, mechanické či zpracovatelské vlastnosti PVC a změřit barvicí schopnost pigmentu. V závěru by měla být poskytnuta i doporučení pro výrobu.

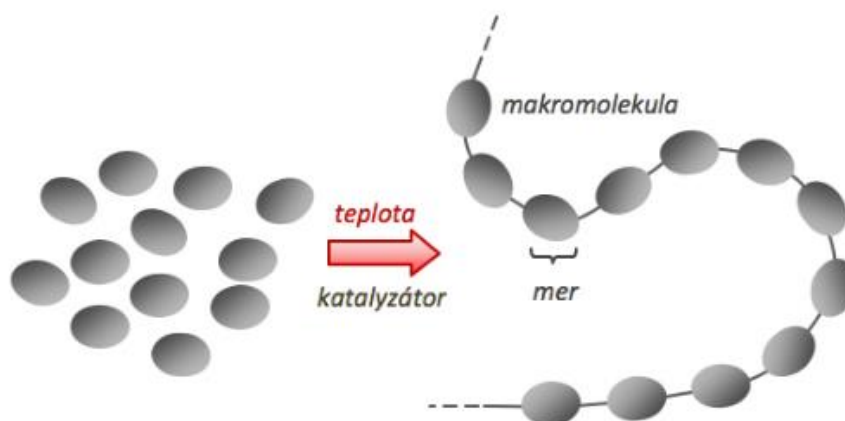
2. TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části práce jsou uvedeny základní informace o polymerech, a to především o polyvinylchloridu (PVC). Obsahuje popis vlastností PVC a pojednání o aditivech, která tyto vlastnosti ovlivňují. Práce je doplněna i o konkrétní výzkumy, které zkoumají vliv přísad na základní vlastnosti plastů.

V teoretické rešerši jsou charakterizovány především ty oblasti, které jsou následně podstatné pro praktickou část práce (např. tvrdé PVC a jeho vlastnosti, anorganické pigmenty atd.).

2.1. Polymery

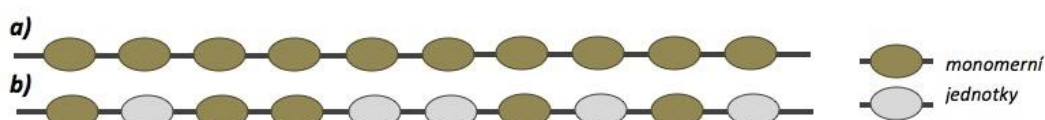
Polymery jsou především organické látky (mohou být i anorganické – např. silikony) přírodního či syntetického původu, tvořené velkými molekulami (makromolekulami), ve kterých se mnohokrát opakuje základní konstituční jednotka - „mer“ (schéma makromolekuly je zobrazeno na obrázku 1). Název polymer tedy označuje látku obsahující několik „merů“. Molekuly polymerů jsou nejčastěji tvořeny atomy uhlíku, vodíku a kyslíku (dále také dusíku, chloru atd.). Velikost molekul se vyjadřuje relativní molekulovou hmotností, takže relativní molekulová hmotnost polymerů se pohybuje od desítek tisíc až do milionů. To má za následek vysoký bod varu (ten se nachází nad teplotou jejich rozkladu). Při zpracování se polymery vyskytují ve stavu kapalném, což umožňuje měnit jejich tvar a vytvářet tak různé výrobky [1, 2, 3].



Obrázek 1: Schéma makromolekuly – při opakované chemické reakci dochází k přeměně monomeru na polymer (opakování základní monomerní jednotky - „meru“) [3]

Syntetické makromolekulární látky (od slova syntéza neboli příprava polymerů) jsou připravované jednoduchými a opakujícími se chemickými reakcemi (polyreakcemi). V důsledku opakování reakcí dochází ke změně nízkomolekulárního monomeru na vysokomolekulární polymer. Tzv. polyreakce (polymerace, polykondenzace, polyadice) může proběhnout, pokud má monomer v molekule minimálně dvě funkční skupiny schopné reakce. Při *polymeraci* (ta se dále dělí na radikálovou, iontovou a koordinační) spolu navzájem reagují velké počty molekul monomeru, které rozevřou své dvojně vazby, a jejich propojením vzniknou obrovské řetězovité molekuly polymeru. Polymerací se vyrábí polyethylen, polypropylen, polystyren a také polyvinylchlorid. *Polykondenzace* je také reakce, kdy se spojují molekuly monomerů do dlouhých řetězců, ale při každém propojení dochází k odštěpení vedlejšího produktu. Polykondenzací se vyrábí polyformaldehydy, polyamidy, polyimidy a polyestery. Poslední syntézou plastů je *polyadice*, při které dochází k reakci dvou odlišných druhů monomerů, které obsahují reaktivní atomové skupiny. Při reakci vzniká vodíkový atom, který se přesouvá z jedné reaktivní skupiny do jiné, čímž dochází ke slučování neboli adici. Polyadicí vznikají např. polyuretany a epoxidové pryskyřice [1, 3].

Pokud makromolekuly polymeru vznikají z jednoho druhu monomeru, pak je výsledný produkt označován jako *homopolymer*. V opačném případě se polyreakce účastní dva či více monomerů a výsledkem je tzv. *kopolymer*. Z polymeru se stává plast tak, že do polymeru jsou přidána aditiva za účelem zlepšení jejich vlastností. Řetězce makromolekuly homopolymeru a kopolymeru jsou zobrazeny na obrázku 2 [3, 4].



Obrázek 2: Schéma řetězce makromolekuly homopolymeru (a) a kopolymeru (b) [3]

2.1.1. Rozdělení plastů

Plasty je možné rozdělit podle několika hledisek. Nejběžnější dělení je podle nadmolekulární struktury, na základě teplotního chování a dle druhu přísad. Dále se používá dělení podle druhu aplikací (komerční, široké, inženýrské a špičkové aplikace), podle původu (přírodní, syntetické), dle chemické struktury plastů a podle polaridy (polární a nepolární).

- *Podle nadmolekulární struktury*

Polymery mohou existovat ve dvou základních stavech, a to v *částečně krystalickém a amorfním*.

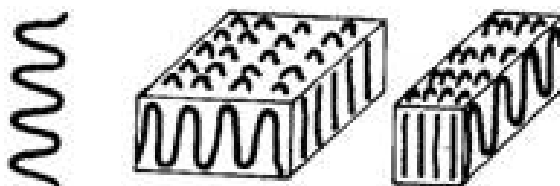
Amorfní polymery mají strukturu chaotickou bez jakéhokoliv uspořádání a jejich základním morfologickým útvarem jsou globuly (obrázek 3). Globuly jsou útvary (klubíčka) tvořené chaoticky uspořádanými makromolekulami. Amorfní polymery se vyznačují vysokou tvrdostí, pevností, vysokým modulem pružnosti a jsou průhledné.



Obrázek 3: Nadmolekulární struktura amorfních plastů – globula (vlevo), uspořádání globul (uprostřed), svazek (vpravo) [4]

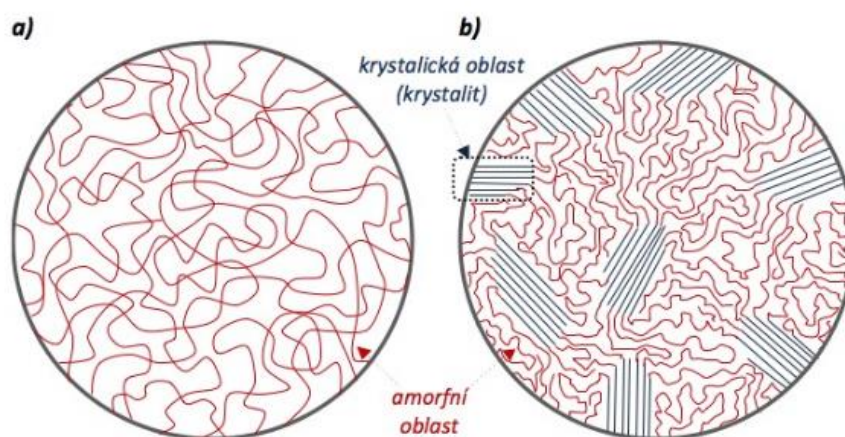
Druhou skupinou jsou *polymery částečně krystalické (semikrystalické)*, které vykazují určitý stupeň uspořádanosti označovaný jako stupeň krystalinity (obrázek 4). Stupeň krystalinity vyjadřuje podíl uspořádaných oblastí a nemůže nikdy být 100 %, proto se krystalické polymery označují jako semikrystalické. Vyznačují se mléčnou zakaleností až neprůhledností. Krystalický materiál lze většinou popsat jako houževnatý, pevný a jeho modul pružnosti roste se

stupněm krystalinity. Základním morfologickým útvarem jsou lamely (fibrily) či sférolity [1, 4].



Obrázek 4: Nadmolekulární struktura krystalických plastů - proužek (vlevo), lamela (uprostřed), fibrila (vpravo) [4]

Na obrázku 5 je pro názornost uvedeno porovnání amorfní a semikrystalické struktury polymerů.



Obrázek 5: Struktura polymerů – a) amorfni; b) semikrystalické [3]

- Na základě teplotního chování

Plasty se dělí na základě teplotního chování na *termoplasty*, *reaktoplasty* a *elastomery*.

Elastomer (kaučuk) je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek snadno elasticky (vratně) zdeformovat bez porušení. U elastomerů dochází při zahřívání k měknutí a pak je lze omezenou dobu tvářet. Při následném zahřívání dochází k tzv. vulkanizaci, kdy je struktura prostorově zesíťována. Nejznámějším zástupcem elastomerů je kaučuk, ze kterého se vyrábí pryž.

Oproti elastomerům jsou *termoplasty* a *reaktoplasty* většinou za normálních podmínek tvrdé a křehké.

O *termoplasty* se jedná, pokud je změna z plastického do tuhého stavu opakovatelná. Opakované zahřívání je možné, protože u termoplastů nedochází při zahřívání ke změnám chemické struktury. Termoplasty při zahřívání přecházejí do stavu viskózních neneutronovských kapalin. Při ochlazení pod teplotu tání (u semikrystalických plastů) či pod teplotu viskózního toku (u amorfních plastů) se molekuly na sebe „nalepí“ a zaháknou, čímž vznikne pevná a pružná molekulární struktura. Mezi termoplasty se řadí např. polyethylen, polypropylen, polystyren, polyamid, polyvinylchlorid a další.

Pokud je změna z plastického do tuhého stavu nevratná, jedná se o *reaktoplasty*. Reaktoplasty při zahřívání měknou a lze je tvářet jen omezenou dobu. Při dalším zahřívání dochází k prostorovému zesíťování struktury neboli vytvrzování. Vytvrzení struktury je děj nevratný, proto u vytvrzených reaktoplastů dochází při opětovném zahřívání k degradaci. Mezi reaktoplasty patří fenolformaldehydové hmoty, epoxidové pryskyřice a polyesterové hmoty [1, 3, 4, 6].

- *Dle druhu přísad*

Dle druhu přísad se polymery dělí na plněné a neplněné. Makromolekulární složka v plněných plastech splňuje funkci pojiva. Přidanými aditivami mohou být plniva, stabilizátory, maziva, pigmenty a barviva, změkčovadla, iniciátory, nadouvadla, tvrdidla, modifikátory, retardéry hoření atd. [4].

2.1.2. Základní způsoby výroby polymerů

Výroba polymerů polymerací probíhá pomocí čtyř výrobních postupů. Těmi jsou polymerace v monomerní fázi, roztoková polymerace, polymerace v emulzi a polymerace v suspenzi. Polymerací se vyrábí i polyvinylchlorid, a to polymerací v suspenzi (nejvíce – 75 až 80 %), v emulzi a polymerací v monomerní fázi [1, 8].

- *Polymerace v monomerní fázi*

Nazývá se také blokovou polymerací a jedná se o nejjednodušší způsob výroby polymeru. Probíhá postupným rozpouštěním polymeru v monomeru za vzniku stále viskóznějšího roztoku, který nakonec ztuhne a okopíruje tvar nádoby, ve které je. Vznikne tzv. blok. Pokud se polymer v monomeru nerozpouští, vznikají jemné částice. Nevýhodou polymerace v monomerní fázi je nesnadný odvod reakčního tepla. Polymerace je doprovázena zmenšením objemu a následným vznikem pnutí ve výrobku [1].

- *Roztoková polymerace*

Roztoková polymerace označuje postup výroby, kdy je k monomeru přidáno vhodné rozpouštědlo, čímž vznikne roztok monomeru. Molekulová hmotnost výsledného výrobku je vždy nižší než u polymerace v monomerní fázi. Při roztokové polymeraci se však lépe odvádí reakční teplo [1].

- *Polymerace v emulzi*

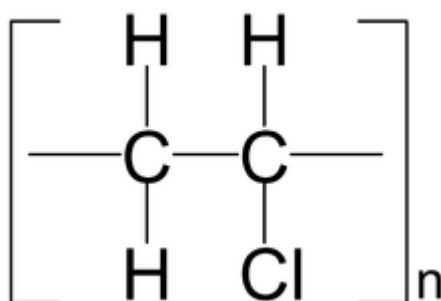
Polymerací v emulzi se vyrábějí polymery, jejichž monomery jsou prakticky nerozpustné ve vodě. Polymer se získává ve formě latexu. Částice monomeru jsou rozmíchávány ve vodě s emulgátorem (např. mýdlo) a iniciátorem. Každá částice monomeru je chráněna obalem emulgátoru a dojde k vytvoření prakticky jedné makromolekuly polymeru. Makromolekula nepřerušovaně roste na vysokou molekulovou hmotnost [1].

- *Polymerace v suspenzi*

Monomer s iniciátorem je rozmícháván ve vodě na malé částičky, kdy se pomalu mění monomer na polymer. Musí být nastaveny správné parametry míchání, protože s přeměnou monomeru na polymer se zvyšuje viskozita směsi a lepkavost rozmíchávaných částiček, které mají tendenci se slepovat. Slepění lze zabránit přidáním látek, které snižují viskozitu směsi (např. polyvinylalkohol) nebo které ulpívají na povrchu částiček (např. mastek) [1].

2.2. Polyvinylchlorid

PVC (vzorec je na obrázku 6) se podle předchozích uvedených dělení řadí mezi termoplasty s amorfní strukturou a mezi vinylové polymery. Polyvinylchlorid byl prvním vyrobeným syntetickým polymerem a v dnešní době je jedním z nejrozšířenějších a nejpoužívanějších polymerů. To je zapříčiněno hlavně jeho levným způsobem výroby, možností použití téměř všech základních postupů zpracování (např. vytlačování, vstřikování, válcování), schopností želatinace a chemickou odolností. Pojem želatinace označuje vznik gelu (síťové struktury) z polymerních roztoků – částic solu. Tento proces probíhá hlavně u termoplastů se změkčovadly. PVC má širokou škálu uplatnění. Používá se k výrobě potrubí, opláštování kabelů a na výrobu okenních rámu atd. [1, 8].



Obrázek 6: Vzorec PVC

Při výrobě polyvinylchloridu (suspenzní, emulzní a monomerní polymerací) vzniká pouze více či méně porézní prášek, protože PVC je nerozpustný v monomeru. Základní stavební jednotkou PVC je monomer vinylchlorid, což je jedovatý a bezbarvý plyn, který má bod varu 13,9 °C (při syntézách je pod tlakem 800–1250 kPa, aby byl kapalný). Jelikož vinylchlorid způsobuje rakovinu ledvin a jater, tak je jeho maximální povolené množství v pracovním prostředí od 2 ppm do 5 ppm. Vinylchlorid snadno polymeruje radikálovým a aniontovým mechanismem. *Radikálový mechanismus* je reakce, která probíhá při výrobě polymerů a k jejímu vzniku jsou nutné monomery, s neobvyklým způsobem rozpadu, zvané iniciátory. Při rozpadu se dva

elektrony z jedné vazby rozdělí jako tzv. nepárové elektrony. Molekuly, které tyto elektrony obsahují, se nazývají volné radikály. Poté probíhá tzv. iniciace, kdy volné radikály reagují s monomerem a vzniklé volné radikály znovu napadají dvojně vazby dalších monomerů. Postupný nárůst řetězce a připojování dalších a dalších monomerů se nazývá propagace. Volné radikály zanikají (spárováním, disproportionací) ve fázi reakce zvané terminace. *Aniontový mechanismus* je podobný jako radikálový, ale liší se tím, že neprobíhá terminace a reakce končí až po vyčerpání monomeru. Polymerace probíhá za vzniku dlouhých lineárních řetězců, které jsou slabě rozvětvené [1, 8].

PVC se vyznačuje amorfní mírně větvenou strukturou s malým podílem krystalické fáze (asi 3 až 10 %). Prostorové uspořádání chloru proti hlavnímu řetězci je nepravidelné. Teplota skelného přechodu polyvinylchloridu se pohybuje okolo 80 °C a k jeho měknutí dochází při 85 °C. Při zahřátí nad 100 °C se PVC začíná pozvolna rozkládat za odštěpování chlorovodíku. Výrobky z tvrdého PVC lze krátkodobě používat při teplotě 75 °C a dlouhodobě při teplotách 60 až 65 °C. Odštěpování HCl, ke kterému dochází při teplotách 190 až 200 °C (teplota rozkladu), má za následek nepravidelnosti či slabá místa v makromolekule [3, 8].

Čistý polyvinylchlorid je na rozdíl od polypropylenu, polyethylenu či polystyrenu obtížně zpracovatelný termoplast, což je dáno hlavně špatnými tokovými vlastnostmi PVC taveniny a nízkou tepelnou stabilitou. To je také důvodem, proč se do PVC přidávají maziva, změkčovadla a stabilizátory. Dielektrické vlastnosti jsou horší než u polyethylenu a chemická odolnost je s ním srovnatelná [3, 8].

V praxi se PVC charakterizuje tzv. hodnotou K, která závisí na tvaru a velikosti makromolekul a je odvozena z Fikentscherovy rovnice. Hodnota K je také téměř lineárně závislá na viskozimetricky stanovené molekulové hmotnosti. Tyto vztahy jsou uvedeny v následujících rovnicích:

$$\log \eta_r = \frac{75k^2c}{1+1,5kc} + kc \quad (1)$$

Kde

- η_r je relativní viskozita
- c je koncentrace v g na 100 ml
- $k = \frac{K}{1000}$

Hodnota K se vypočte z měření η_r dle rovnice:

$$K = \frac{1,5 \lg \eta_r - 1 + \sqrt{\left(1 + \frac{200}{c} + 2 + 1,5 \lg \eta_r\right) * 1,5 \lg \eta_r}}{(150 + 3c) * 10^{-3}} \quad (2)$$

Kde

- $\lg \eta_r$ je viskozimetricky stanovená molekulová hmotnost
- c je koncentrace v g na 100 ml

Pro výrobky z tvrdého PVC se používá polymer s K hodnotou okolo 55 až 65 a pro měkčené PVC je K -hodnota 70 až 80 [8].

2.2.1. Druhy PVC

Zpracování PVC probíhá dvěma různými způsoby, a to podle toho, zda obsahuje změkčovadla (měkčené PVC) nebo zda se do něj přidávají stabilizátory, modifikátory a maziva (neměkčené PVC). Lze ho tedy podle typu přísad rozdělit na tvrdé (neměkčené) a měkčené PVC. Pro náročnější aplikace se zvýšenou odolností lze použít speciální druhy PVC, jako je tzv. chlorovaný typ nebo zesítěný typ PVC. Chlorované PVC má obsah chloru zvýšený o 10 až 15 %, čímž lépe odolává proti zvýšeným teplotám (krátkodobě 100 °C, trvale 85 °C), takže se využívá pro výrobu trubek k rozvodu teplé vody. Stejným způsobem se používá i zesítěný typ PVC [3, 1, 8].

- *Neměkčené PVC*

Do tvrdého PVC se jako aditiva přidávají stabilizátory, maziva a modifikátory. Tvrdé PVC neobsahuje změkčovadla. Tento druh PVC je tvarovatelný při teplotě nad 150 °C. K sypkému PVC prášku se přidávají aditiva a vše se smísí v práškovém míšiči nebo ve směšovací extrudéru. Neměkčené

PVC se využívá k výrobě potrubí, desek, obalů potravin a kelímků, jako izolační materiál, pro výrobu okenních rámců, kanalizační roury, okapové žlaby a pro vrchní folie na podlahoviny. Tvrdé PVC je též známé pod obchodním názvem Novodur [1, 8].

- *Měkčené PVC*

Jedná se o polyvinylchlorid, který se zpracovává se změkčovadly. Změkčovadla se do PVC přidávají kvůli zvýšení vnitřní pohyblivosti jejich makromolekulárních řetězců, čímž se polymerům dodává ohebnost, tvárnost, vláčnost a snižuje se viskozita taveniny. Zpracování na polotuhé až měkké výrobky probíhá válcováním, vytlačováním a přetlačováním. Měkčené PVC se používá na výrobu folií, desek, podlahových krytin, dopravních pásů, k opláštování kabelů, jako těsnění, pro výrobu hraček, chirurgických rukavic, podlahovin atd. Měkčené PVC je též známé pod obchodním názvem Novoplast [1, 8].

Změkčovadla zlepšují vlastnosti jako houževnatost, zpracovatelnost a ohebnost materiálu, ale na úkor dalších mechanických vlastností [4].

V tabulce 1 jsou uvedeny vlastnosti měkčeného a tvrdého polyvinylchloridu.

Tabulka 1: Typické vlastnosti měkčeného a tvrdého PVC [3]

Polyvinylchlorid	Zkratka	Hustota [g/cm ³]	Teplota zesklnění [°C]	Modul pružnosti [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Navlhavost [%]
Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	1,38 + 1,55	85	1000+1350	50 + 75	0,04 + 0,40
Měkčený polyvinylchlorid	PVC-P	1,16 + 1,35	50 + 65	-	10 + 25	0,15 + 0,75

2.2.2. Vlastnosti tvrdého PVC

Mezi přednosti PVC patří především výborná odolnost vůči kyselinám, alkáliím, vodě a organickým rozpouštědlům; vysoká tvrdost, pevnost a odolnost proti otěru; dobré elektroizolační vlastnosti; samozhášivost a vzhled (vysoký lesk a čírost). PVC je při normálních teplotách pevný, tuhý a křehký materiál. Vlastnosti tvrdého PVC jsou zde probrány podrobněji, protože tato diplomová práce o něm pojednává.

2.2.2.1. *Chemická inertnost*

PVC je rozpustné v tetrahydrofuranu, nitrobenzenu, ethylendichloridu a cyklohexanonu. V těchto rozpouštědlech se i viskozimetricky stanovuje relativní molekulová hmotnost polyvinylchloridu. Je relativně odolný vůči působení organických rozpouštědel nepolárního charakteru a také vůči agresivním činidlům, hydroxidům, kyselinám bez oxidačního charakteru, alkáliím a vodě. Měně odolává oxidačním činidlům. Především tvrdé PVC, které neobsahuje změkčovadla, disponuje chemickou odolností [8, 10].

2.2.2.2. *Odolnost vůči teplotě a světlu*

PVC je odolné atmosférickému stárnutí, povětrnosti a také vůči teplotě a světlu. Tato odolnost je podmíněna použitím UV a tepelných stabilizátorů, které jsou do tvrdého PVC přidávány. Světelná stabilita polymerů je závislá na vlnové délce záření, chemickém složení a čistotě polymeru, obsahu aditiv a na předchozím zpracování.

Při působení teploty na polyvinylchlorid dochází k odštěpování nízkomolekulárních produktů. Z 95 % tvoří tyto produkty chlorovodík. Dochází tedy k tzv. dehydrochloraci PVC, kdy se vlivem vysokých teplot odštěpuje HCl. Odštěpená molekula chlorovodíku aktivuje další odštěpení molekuly HCl, čímž nastává tzv. zipový mechanismus. Tím dochází k degradaci PVC z důvodu změny chemického složení. Degradace se viditelně projevuje změnou barvy až do zčernání produktu. Tepelná stabilizace PVC spočívá ve vázání odštěpeného HCl, čímž se zmenšuje rychlost dehydrochlorace.

Působením ultrafialového záření na výrobky z PVC dochází k porušení vazby mezi dvěma atomy v řetězci a makromolekula se rozpadá na menší celky. To způsobuje štěpení radikálů a řetězovou reakci. Dochází ke ztrátě chlorovodíku a ke změnám barvy materiálu.

Působením ionizujícího záření dochází u tvrdého PVC k odštěpování chlorovodíku, změně barvy a zesíťování, což má za následek křehnutí PVC [8, 9, 10].

2.2.2.3. *Mechanické vlastnosti*

PVC vykazuje poměrně vysokou tvrdost a mechanickou pevnost. Tvrdost polyvinylchloridu dle Brinella se pohybuje okolo 70 až 120, kdy byla k měření použita ocelová kulička o průměru 5 mm a byla vtlačována 30 s [11]. Hodnoty meze pevnosti v tahu jsou přibližně 40 až 90 MPa (mez pevnosti v ohybu je 90 až 120 MPa, mez pevnosti ve smyku 65 MPa, mez pevnosti v tlaku je přibližně 70 až 80 MPa). PVC také disponuje malou rázovou houževnatostí a malým sklonem ke creepu [3, 10, 11].

2.2.2.4. *Nízká permeabilita*

PVC téměř nepropouští vodní páry, kyslík a některé těkavé organické sloučeniny. Polyvinylchlorid obsahuje polární atomy chloru, což způsobuje, že je lehce navlhavý. Navlhavost PVC se mění s teplotou, kdy s nárůstem teploty stoupá schopnost PVC absorbovat vodu. Např. množství pohlcené vody v tvrdém PVC při 25 °C je přibližně 1 %. O schopnosti absorpce vody rozhoduje i množství emulgátorů či ochranných koloidů, které v materiálu zbyly po polymeračním procesu. V případě výroby elektroizolačních materiálů se využívá především suspenzního PVC, ve kterém se emulgátory či ochranné koloidy nevyskytují. Nasákavost se na vzhledu materiálu projeví mléčným zakalením [8, 10].

2.2.2.5. *Nízká hustota*

PVC disponuje nízkou hustotou, což má za následek nízkou hmotnost výrobků z PVC. Hustota polyvinylchloridu se pohybuje kolem 1,38 – 1,40 g.cm³. Hustota závisí nejen na chemickém složení, ale rovněž na nadmolekulární struktuře, kdy s rostoucí krystalinitou roste hustota (krystalinita se u PVC pohybuje od 3 do 10 %). Hustota také souvisí s množstvím aditiv [10, 14].

2.2.2.6. *Nízká přirozená hořlavost*

Samozhášivost je dána vysokým obsahem chloru (55,5 ± 1 %). Samozhášivost lze definovat jako odolnost materiálu proti šíření plamene. Tato odolnost je u různých skupin výrobků rozdělena pomocí příslušných

norem. Obecně platí, že materiál je samozhášivý, když po oddálení zdroje plamene zapálený materiál zhasne za normou stanovený čas [15].

2.2.3. Vlastnosti měkčeného PVC

Vlastnosti měkčeného PVC závisí nejen na vlastnostech použitého polymeru, ale i na množství a vlastnostech přidaných změkčovadel. Přítomnost změkčovadla ovlivňuje prakticky všechny významné vlastnosti, které jsou zde uvedeny u tvrdého PVC. Změkčovadla působí především na mechanické vlastnosti polyvinylchloridu. Snižují pevnost, křehkost a tvrdost a zvyšují tažnost. Mají vliv také na zpracovatelnost a tahové vlastnosti PVC. Změkčovadla usnadňují difuzi chemikálií (hlavně při obsahu změkčovadel nad 30 %), která se projevuje změnou fyzikálních vlastností v důsledku zkřehnutí materiálu, takže klesá i chemická odolnost. Zhoršuje se také odolnost vůči UV záření, při jehož působení dochází ke stárnutí materiálu a ke ztrátě změkčovadel [10, 16].

2.2.4. Zpracovatelnost a reologické vlastnosti PVC

PVC je oproti PP, PE a PS obtížně zpracovatelný, jelikož disponuje nízkou tepelnou stabilitou a špatnými tokovými vlastnostmi taveniny. Přidáním příměsí, jako jsou maziva, změkčovadla a stabilizátory dochází ke zlepšení jeho zpracovatelnosti.

Se zpracovatelností plastů souvisí tzv. reologické vlastnosti, které přináší data o tokovém chování materiálů při působení vnějších vlivů. Reologie se zabývá vztahem mezi smykovou rychlostí a smykovým napětím, z čehož vyplývá základní vyjádření tzv. Newtonova zákona pro ideální (newtonskou) kapalinu:

$$\tau = \eta \cdot D, \text{ nebo } \tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (3)$$

Kde:

τ je smykové napětí [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]

η je koeficient vnitřního tření kapaliny neboli dynamická viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

D je smyková rychlost [s^{-1}]

$\frac{dv}{dx}$ je gradient smykové rychlosti [s^{-1}]

Pro ideální kapaliny platí, že dynamická viskozita je při konstantní teplotě nezávislá na smykové rychlosti. Polyvinylchlorid se svými tokovými vlastnostmi nezařazuje mezi ideální kapaliny, ale chová se jako tzv. neneutonská kapalina. Neneutonské kapaliny se dělí na pseudoplastické (řidnouce) a dilatantní (houstnouce) [6, 10, 12, 13].

2.3. Aditiva přidávaná do tvrdých PVC a jejich vliv

V této kapitole jsou uvedena nejčastěji používaná aditiva přidávaná do tvrdých PVC a jejich vliv na vlastnosti polyvinylchloridu. Aditiva ale nepůsobí jen na PVC, ale také sama na sebe vzájemně. Např. u stabilizátorů může dojít k tzv. synergismu, kdy je vzájemný účinek několika stabilizátorů větší než stejné množství účinnějšího stabilizátoru. Působení několika druhů stabilizátorů však může mít i opačný účinek, nazývaný antagonistický [10].

Aditiva neboli přísady jsou látky, které jsou dispergovány v matrici polymerů. Do PVC jsou přidávána za účelem úpravy chování polymeru při zpracování a zlepšení výsledných vlastností výrobku. Aditiva ovlivňují molekulární či chemickou strukturu polymerů. O účinnosti přísad rozhodují vedle jejich vlastností především dva další faktory, a to jejich procentuální zastoupení ve směsi a také stupeň jejich dispergování a promísení. Aditiva se zpravidla rozdělují do dvou skupin, ze kterých byli dále specifikováni nejpoužívanější zástupci:

a. Přísady zlepšující fyzikální vlastnosti PVC

- Barvicí činidla, maziva a vosky, plniva a výztuže, modifikátory (dále separátory, nadouvadla, antistatika a síťovací prostředky).

b. Přísady zajišťující ochranu vůči degradačním procesům

- Tepelné a světelné stabilizátory, (dále antioxidanty a biocidní látky) [10].

2.3.1. Barvicí činidla a jejich vliv

Barvicí činidla jsou barevné prášky, které jsou používány z důvodu získání určitého barevného odstínu (estetika), kryvosti, světelné stability a stability vůči okolním vlivům. Barvicí činidla se rozdělují na *pigmenty* (barevné prášky), *barviva* a *barevné substráty*.

Pigmenty jsou prakticky nerozpustné v polymerech a zajišťují dosažení určitého barevného odstínu a kryvosti. Dělí se dále podle původu na organické, anorganické a bronze (práškové kovy). *Barviva* jsou organické látky, které jsou rozpustné a zachovávají transparentnost materiálu. K barvení plastů se mohou používat také *substráty*, což jsou organická barviva či pigmenty, která jsou upevněna na nosičích (plnivo atd.) [1, 10, 17].

Při barvení PVC je nutné zajistit čistotu barviv, aby nedošlo k rozkladu polymeru vlivem stopových prvků (např. železa). U vybarvování PVC je rozhodující, zda se jedná o polyvinylchlorid měkčený či tvrdý, protože měkčený se barví hůře. Pro barvení tvrdého PVC je možné použít organické i anorganické pigmenty, které odolávají teplotám 160 až 180 °C a které jsou světelně stálé. Měkčené PVC vyžaduje použití pigmentů, které jsou kromě světelné stálosti také nerozpustné ve změkčovadlech, jinak dochází k vykvétání a krvácení. Tyto podmínky splňuje jen malá škála barviv [10].

Anorganické pigmenty v polymerech snadno dispergují, při vysoké koncentraci disponují slušnou barvicí silou, mají dobré krycí schopnosti a dobré reologické vlastnosti. Oproti organickým barvivům je jejich barvicí schopnost a škála odstínů nízká. Organická barviva mají menší hustotu, jsou transparentnější a jsou také dražší, ale díky lepší barvicí síle je jejich potřeba menší množství. Také jsou ale méně světlostálá, méně chemicky odolná a méně termostabilní. Tyto vlastnosti jsou ale dnes již ošetřeny syntézou větších molekul či syntézou pigmentů [17].

V praxi se nejčastěji používají anorganické pigmenty, a to hlavně kvůli svým nízkým cenám. Hlavním zástupcem anorganických pigmentů je tzv. titanová běloba (neboli oxid titaničitý – TiO_2), což je bílý pigment. Nepoužívá se pouze pro dosažení bílého odstínu, ale i pro vyjasnění jiných barev. Titanová běloba má vynikající barvicí schopnost, kryvost, odolnost a tepelnou stabilitu. Existuje titanová běloba rutilová, která se uplatňuje pro venkovní aplikace a anastasová (namodralý odstín bílé), která lépe disperguje, ale ve venkovním prostředí žloutne. Dalšími anorganickými pigmenty jsou: oxidy železa (žlutá, červená, hnědá, černá), kadmiové pigmenty (červená), ultramarínové modře, titanáty (žlutá, zelená, modrá), práškové kovy – hliník, měď a bronz [10, 17].

Výrobky, které mají mít atraktivní vzhled, se barví dražšími organickými pigmenty. Do organických pigmentů se řadí velmi stabilní cheláty kovů. Při vybarvování barevnými organickými pigmenty je nutné mít podklad bílé barvy (ten zajišťuje především titanová běloba). Dalším zástupcem jsou saze, které se kromě barvicí schopnosti používají i ke zlepšení některých vlastností (např. světelné stability, zpracovatelnosti a ztužení). Dalšími zástupci jsou např. azopigmenty, azobarviva, chinakridony atd. [1, 10, 17].

Nevhodná velikost a tvar pigmentů může způsobit nehomogenitu materiálů a tím se mohou zhoršit mechanické vlastnosti. Při volbě vhodného tvaru a velikosti barvicích činidel nemají barvicí činidla obecně vliv na mechanické vlastnosti polymerů ve velkých blocích, ale ovlivňují mechanické vlastnosti tenkých vláken a filmů [10, 17].

Pokud se anorganický pigment v polymeru jen částečně rozpustí, může dojít ke změně jeho vlastností. Rozpustnost pigmentu ovlivňuje i teplota. Rozpouštějící se pigment také může migrovat a tím dochází ke vzniku již zmíněného krvácení či vykvétání [17].

Světlostálost je dána hlavně chemickým složením barviva, kdy jsou změny barevného odstínu vyvolány především fotochemickou oxidací. Oxidační reakce při fotooxidaci začínají na povrchu výrobku a v průběhu se dostávají do větší hloubky, kde způsobují změny v chemické struktuře polymerů. Dochází k větvení a síťování makromolekul, materiál je křehčí, méně

pružný, při jeho namáhání vznikají i trhliny, a i již zmiňovaná změna barvy [9, 10].

Reologické vlastnosti jsou ovlivňovány přítomností pigmentů, což je způsobeno vlivem teploty zpracování, která může mít za následek rozklad pigmentu. Druhou příčinou může být interakce pigmentu se stabilizátorem. Obecně je jedním z nejdůležitějších požadavků tepelná stálost pigmentů, aby nedocházelo k tepelnému rozkladu či k reakci mezi pigmenty a komponenty polymeru. Tento rozklad či reakce pigmentu má za následek nízkou vybarvenost finálního výrobku [10, 17].

Některé typy barvicích činidel mají schopnost působit ve struktuře jako krystalizační zárodky, čímž mohou ovlivnit morfologickou strukturu tvorbou krystalických fází, které vznikají při ochlazování po tepelné úpravě plastů [17].

2.3.2. Maziva a vosky a jejich vliv

Maziva a vosky byly původně vyvinuty, aby bylo možné obtížně zpracovatelné plasty (např. PVC) lépe zpracovávat. Maziva nejen že zlepšují zpracování, ale zlepšují i vzhled povrchu, tepelnou a světelnou stabilitu a odolnost vůči povětrnosti a korozi. Nejčastěji používanými mazivy jsou: kyselina stearová a její soli, uhlovodíky, mastné kyseliny, mastné alkoholy, organická mýdla a přírodní vosky [1, 10].

Funkce maziv spočívá v omezení lepení zpracovávané směsi polymeru ke kovovým součástem zpracovatelského zařízení tak, že vytváří mazivovou vrstvu. Maziva také snižují vnitřní tření ve hmotě, čímž zabraňují přehřátí taveniny vlivem frikčního tepla. Snížením přilnavosti na kovové součásti a vzrůstem rychlosti toku taveniny lze zvýšit výkon zpracovatelského zařízení a snazší vyjmutí materiálu z formy. Maziva by měla být co nejméně rozpustná v polymeru [10].

Maziva lze rozdělit podle typu jejich účinku v polymeru na maziva s vnějším a s vnitřním účinkem. *Maziva s vnějším účinkem* mají omezenou rozpustnost v polymeru a částečně vystupují k povrchu plastu, kde tvoří separační vrstvu mezi polymerem a používaným zařízením. Oproti tomu

maziva s vnitřním účinkem jsou dobře rozpustná v polymeru a tím snižují viskozitu taveniny [1, 10].

Mazivo pro PVC obaluje povrch primárních částic (aglomeráty makromolekul PVC), což má vliv na tečení hmoty. Tento vliv lze přirovnat k oleji v kuličkovém ložisku, takže primární částice snadno klouzají po roztavené vrstvě maziva. Mazivo tedy usnadňuje zpracovatelnost – zlepšuje se tekutost, snižuje či zvyšuje se doba nutná k plastifikaci (dle typu maziva, kdy vnější mazivo dobu plastifikace prodlužuje a vnitřní ji zkracuje) atd. [10].

Maziva a vosky (konkrétně esterové vosky s dlouhým řetězcem a oxidované polyethylenové vosky) ovlivňují i krystalinitu a viskozitu materiálu, což bylo zjištěno při laboratorním testování [18].

2.3.3. Plniva a jejich vliv

Plniva jsou látky používané pro úpravu vlastností materiálů (mechanické vlastnosti, vzhled povrchu, tokové vlastnosti). Často jsou také využívány z důvodu snížení ceny výrobku. Plniva mají vliv na téměř všechny vlastnosti (hustota, tvrdost, pevnost, zpracovatelnost atd.) i na konečný vzhled produktu.

Plniva jsou dělena z hlediska vzájemné interakce s polymerem na *aktivní* a *neaktivní*, kdy aktivita je dána vzájemnou adhezí mezi polymerem a plnivem. Ke zlepšení vlastností plněných polymerů se využívají apretační vazebné prostředky. Používaná plniva mají upravený povrch speciálními činidly, která zesilují adhezi mezi plnivem a polymerem. Zlepšení povrchu plniv se projeví především při použití ve vlhkém prostředí a za vyšších teplot. Apretačními vazebnými prostředky lze plnivo buď impregnovat nebo se přidává přímo do polymerní směsi. Časté používané apretační prostředky jsou silany a organotitanáty.

Plniva se rozdělují podle druhu materiálu, ze kterého jsou vyrobeny. Existují tedy skleněná plniva a plniva z jiných materiálů. *Skleněná plniva* se používají ve formě vláken, tkanin, rohoží, mikrokuliček a vloček a jsou vyráběny z různých typů skel (A-sklo, C-sklo a E-sklo). Mezi *plniva z jiných materiálů* se

řadí např. uhlíková, celulosová a kovová vlákna, slída, prášková plniva (minerály) atd.

Mezi nejčastější plniva do PVC a do dalších základních plastů patří minerály, které jsou opatřeny alkalickým povrchem. Ten reaguje s apretací. Nevyztužujícím zástupcem minerálních plniv je uhličitan vápenatý (CaCO_3) neboli křída, která se vyrábí mletím vápence. Křída při použití 10 hmotnostních % zlepšuje některé fyzikální vlastnosti PVC a v polymeru je rozptýlována pomocí kyseliny stearové či hydrofobními pryskyřicemi. Při použití křídly (uhličitan vápenatý) s organotitanovou úpravou povrchu dochází ke zkracování doby vmíchávání plniva do polymeru, zvětšení výkonu vytlačování a zvýší se rázová houževnatost polyvinylchloridu. Povrchově upravený CaCO_3 se také využívá k výrobě polyvinylchloridových trubek díky své značné odolnosti proti vlhkosti. Mezi další minerální plniva patří živec, wollastonit, mullit, křemen atd.

Interakce plniva s polymerem působí na modul pružnosti, pevnost v tahu, houževnatost, teplotní vlastnosti a smrštění materiálu. Modul pružnosti je vlivem plniv zvětšován, pevnost v tahu je snižována a houževnatost je podstatně zmenšována. Plniva dále zlepšují teplotní vlastnosti polymeru a zmenšují smrštění materiálu.

Mechanické vlastnosti jsou ovlivňovány především adhezí na rozhraní mezi plnivem a polymerem a velikostí částic plniva, kdy při použití jemných a polárních plniv se základní vlastnosti polymeru téměř nezmění, a naopak pokud jsou částice příliš velké, hodnoty mechanických vlastností PVC klesají [10].

Použitím plniv se zlepšuje chemická odolnost či tvarová stálost při zvýšené teplotě. Některá plniva (např. grafit) zlepšují kluzné vlastnosti. Plniva ve formě práškových kovů vylepšují tepelnou vodivost. Skleněné či kovové kuličky zase zlepšují rozměrovou stabilitu a odolnost proti rázům [4].

2.3.4. Vliv modifikátorů toku a houževnatosti

Modifikace vysokomolekulárními modifikátory se používá pro zlepšení vlastností polymerů, jak při zpracování materiálu, tak i zlepšení vlastností hotového výrobku. Modifikace je vlastně změna vlastností plastu pomocí přísad, kdy touto přeměnou dochází k získání polymeru s novými vlastnostmi (např. zvýšení vrubové houževnatosti, tokových vlastností atd.). Modifikace se provádí mechanickou (mechanické hnětení), mechanicko-chemickou či chemickou cestou [10].

- *Vliv modifikátoru houževnatosti*

Modifikátory houževnatosti se používají hlavně u polymerů, které mají nízkou vrubovou houževnatost (polyvinylchlorid). Při zvětšování vrubové houževnatosti PVC modifikátorem je nutné zachovat jeho vysokou pevnost, zpracovatelnost, tepelnou stabilitu a odolnost proti stárnutí. Modifikace probíhá tak, že se práškový polymer mechanicky smísí s modifikátorem houževnatosti, který by měl ideálně také být ve formě prášku, aby došlo k rovnoměrné dispergaci. V případě, že jsou všechny komponenty ve formě prášku, nemusí se k promísení směsi používat žádná speciální technologie. Modifikátor lze použít i v podobě granulí či kompaktní hmoty, pak je ale složitější zajistit rovnoměrnou dispergaci a distribuci.

Jako modifikátory houževnatosti pro PVC se používají chlorované polyethyleny, ethylen-vinylacetátové kopolymery, kaučukovité polymery a kaučuky atd. [10].

Z diplomové práce [19], která se zabývá vlivem modifikátoru houževnatosti na mechanické a reologické vlastnosti PVC, vyplývá, že se zvýšenou koncentrací modifikátoru se mění viskozita taveniny, což zhoršuje zpracovatelnost materiálu. Dále vzrůstá smykové namáhání taveniny, dochází k poklesu meze pevnosti v tahu, narůstá tažnost materiálu a klesá mez pevnosti v ohybu a také napětí při smluvním průhybu.

Součástí závěru diplomové práce [19] bylo porovnání dvou modifikátorů houževnatosti, a to typů KANE ACE B 56 a PARALOID KM 355. Výsledkem bylo, že

pro výrobky, na které jsou kladeny menší nároky, autor doporučuje použít KANE ACE B 56, který je levnější. Pro náročnější zákazníky zase PARALOID KM 355, který zajišťuje vyšší vrubovou houževnatost bez velké závislosti na nastavení stroje.

V práci [19] byl hodnocen i vliv technologických podmínek, kdy na barevný odstín neměly technologické podmínky žádný vliv. Naopak značný vliv měly na vrubovou houževnatost a na mez pevnosti v tahu [19].

- *Vliv modifikátoru toku*

Modifikátory toku se používají pro zlepšení zpracovatelnosti materiálů a zvýšení tekutosti plastů. K dosažení těchto vlastností se mohou používat i maziva, změkčovadla nebo použití vyšší teploty zpracování, přičemž ale u mnoha materiálů může dojít k degradaci. Změkčovadla navíc snižují teplotu zesknutí a modul pružnosti. Nejlepších výsledků je tedy dosaženo při použití modifikátoru toku, který snižuje hodnoty viskozity směsi, ale nemá vliv na pevnost polymeru. Modifikátory toku se používají hlavně pro PVC, který při vysokých teplotách snadno podléhá destrukci. Používané modifikátory toku pro PVC jsou akrylové a methakrylové kopolymery a polymery [10].

2.3.5. Stabilizátory a jejich vliv

Polyvinylchlorid je bez přísad většinou odolný vůči atmosférickému stárnutí, ale jeho odolnost vůči teplu a světlu je nízká. Teplo a ultrafialové záření způsobuje ztrátu chloru ve formě chlorovodíku. Tomuto procesu je možné zabránit přidáním UV a tepelných stabilizátorů. Stabilizátory jsou tedy určeny ke zpomalení degradačních procesů a zvýšení životnosti produktů [4].

- *Vliv tepelných stabilizátorů*

Zpracování polyvinylchloridu probíhá za teplot okolo 140 až 200 °C. Při těchto teplotách dochází k tepelné destrukci PVC a k odštěpování HCl. Znehodnocení materiálu se projevuje jeho zbarvením od žluté přes oranžovou a hnědou až k úplnému zčernání. Při působení tepla na PVC nedochází k výraznému zhoršení mechanických vlastností, proto je prvotní

funkcí tepelných stabilizátorů zabránit změně barvy. Z tohoto důvodu je nutné používat vhodné stabilizátory, jejichž funkci nenaruší ostatní aditiva přidaná do PVC. Ostatní přísady jako změkčovadla, plniva, pigmenty atd. mohou totiž snižovat účinnost stabilizátorů. Stabilizátory by měly neutralizovat degradaci a uvolňování HCl, které způsobuje korozi zpracovatelských zařízení. Při použití tepelných stabilizátorů lze tedy PVC zpracovávat vstřikováním a vytlačováním, protože zabraňují degradaci při vyšších zpracovatelských teplotách. Dále musí stabilizátory disponovat dobrou snášenlivostí s polymerem, nesmí se z něj vylouhovat do vody, nesmí zhoršit vzhled PVC (zakalením) a způsobit zhoršení dielektrických vlastností.

Existují různé druhy tepelných stabilizátorů. Lze je rozdělit do dvou skupin, a to na *stabilizátory metalické* (kyselé soli kovů a organocínité stabilizátory) a *organické* (epoxidové sloučeniny, antioxidanty atd.). Mezi nejvíce používané lze zařadit do nedávna používané stabilizátory olovnaté, které se dnes již nepoužívají kvůli svému škodlivému vlivu na lidský organismus a životní prostředí [10].

Tepelné stabilizátory mají vliv na migraci změkčovadel (ta se přidávají do měkčených PVC), hlavně di-2-ethyl-hexylftalátu (DEHA). Toto téma je diskutováno především ve zdravotnictví, protože se změkčovadla můžou uvolňovat z matrice PVC do lidského organismu a tím nepříznivě ovlivňovat zdraví člověka. Uvolňování stabilizátorů je diskutováno hlavně v souvislosti migrace změkčovadel z plastových obalů do potravin [7].

- *Vliv UV stabilizátorů*

Světelné stabilizátory (neboli UV stabilizátory) mají za úkol chránit polymer před fotooxidačním odbouráváním a tím zpomalovat degradační procesy slunečního záření. Polyvinylchlorid mění vlivem UV záření (vlnová délka 290 až 400 nm) barvu, protože dochází ke vzniku volných radikálů, které můžou způsobit štěpení či síťování makromolekul. To má za následek žloutnutí, proto je nutné použít vedle tepelných stabilizátorů i látky schopné bránit vlivu slunečního záření – UV stabilizátory. Stabilizátory, které brání odlučování chlorovodíku, fungují na základě různých mechanismů. Jako

akceptory HCl, jako antioxidanty HCl, jako absorbéry UV záření (UV záření absorbují a poté ho přeměňují na energeticky chudší) či tak, že se navážou na dvojnou vazbu vzniklou odštěpením HCl [3, 4, 10].

Stabilizátory musí být odolné vůči UV záření (např. saze). Mezi stabilizátory a polymerem a dalšími aditivy plastu nesmí docházet k chemické reakci, aby nedošlo ke změně barvy výsledného produktu. Dále musí být dobře mísitelné s polymerem, musí být málo těkavé, světlostálé, musí být tepelně a chemicky stabilní a zdravotně nezávadné [4, 10].

2.4. Zpracování polymerů

Polymery se mohou zpracovávat *tvářením* nebo *tvarováním*, kdy tváření probíhá za plastického stavu polymerů a při tvarování jsou polymery ve stavu kaučukovitém či tuhém. Při *tvarování* polymer mění svůj tvar bez velkého přemísťování částic a může probíhat za působení teploty i tlaku (i bez nich). Do tvarování patří technologie vyfukování, ohýbání, obrábění atd. *Tvářením* dochází k přemísťování částic materiálu a probíhá za působení teploty, či tlaku, nebo za působení obou parametrů současně. Mezi tvářecí technologie zpracování polymerů se řadí lisování, válcování, vstřikování, vytlačování atd. V této kapitole budou podrobněji definovány technologie vstřikování a vytlačování, protože ty jsou používány ve firmě Kopos Kolín a. s. [1, 2, 4, 21].

2.4.1. Vstřikování

Vstřikování je technologie zpracování polymerů, při které je dávka materiálu vstřikována vysokou rychlostí z tlakové komory do uzavřené dutiny kovové formy, kde ztuhne ve finální produkt. Vstřikováním se zpracovávají především termoplasty, dále také termoplastické elastomery, reaktoplasty, kaučuky, pryže atd.

Při vstřikování je polymerní granulát vsypán do násypky, z níž je odebírán a dopravován do tavicí komory vstřikovacího stroje. Granulát je z násypky nabírán pístem, šnekem nebo jinou pracovní částí zařízení. V tlakové komoře se vlivem tření a tepla z plastu stává tavenina. Následně je tavenina vstřikována do dutiny formy a poté dochází k tlakové fázi procesu, aby bylo

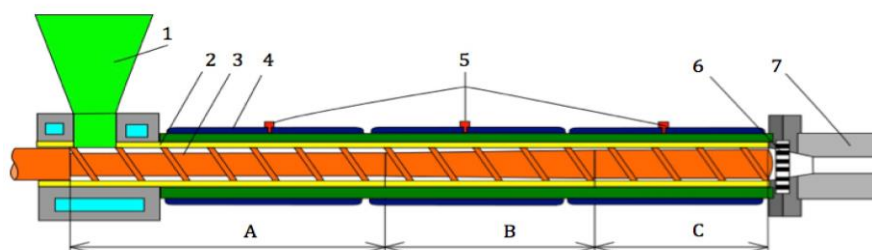
sníženo smrštění a rozměrové změny. Tavenina předává teplo vstřikovací formě a tím chladne až do úplného ztuhnutí. Během chladnutí dochází ke smrštění výrobku a toto zmenšení objemu se kompenzuje dodatečným dotlačením taveniny. Po dotlaku, chlazení a vyjmutí produktu z formy se cyklus opakuje. Začíná tedy plastifikace nové dávky plastu, kdy šnek opět nabírá granulát, plastifikuje ho a vtlačuje ho do prostoru před čelem šneku.

Technologie vstřikování je výhodná kvůli krátkému času cyklu, schopnosti vyrábět složité součásti atd. Naopak nevýhodami jsou vysoké investiční náklady, náročnost výroby forem a potřeba použití velkých výrobních zařízení [1, 4, 21].

2.4.2. Vytlačování

Při vytlačování je tavenina polymeru nepřetržitě vytlačována přes vytlačovací hlavu do volného prostoru. Vytlačování slouží k výrobě konečných tvarů nebo polotovarů. Podle tvaru polotovaru či produktu se vytlačování dělí do tří základních skupin, a to na vytlačování trubek a profilů, na vytlačování fólií a desek a na vytlačování ostatními způsoby (opláštění, výroba vláken, výroba povlaků atd.). Při vytlačování se používají především šnekové vytlačovací stroje, které jsou součástí výrobních linek, kde další stroje zajišťují odtah, kalibraci, doplňkovou úpravu tvaru nebo povrchu atd. [4].

Tato technologie je prováděna na vytlačovacích strojích tzv. extrudérech. Vytlačovací stroj se skládá z pevného rámu, ve kterém je uložen pohonný elektromotor s plynule říditelnými otáčkami a převodovka pracovního šneku (obrázek 7).



Obrázek 7: Schéma extrudéru v řezu: A – plnicí část, B – plastifikační zóna, C – vytlačovací zóna

1 – násypka, 2 – válec, 3 – šnek, 4 – elektrické odporové topení 5 – termočlánci k měření teploty v zónách A, B, C, 6 – lamča, 7 – vytlačovací hlava [23]

Šnek rotuje v ocelovém válci (plastifikační komoře), který je zahříván v několika regulovaných zónách elektrickými topnými pásy. Na začátku této komory je násypka na zpracováváný granulát a na opačném konci příruba pro nasazení vytlačovací hlavy. Délka šneku je násobkem průměru, obvykle 20 až 40 D. Granulát je šnekem dopravován od násypky do ohříváných zón a dále k vytlačovací hlavě. Válec, ve kterém se šnek pohybuje, má tři pásma – vstupní, přechodové a výstupní. Každé pásmo má samostatné topení a teplotní regulaci. Materiál se při průchodu válcem promíchává, homogenizuje, přechází do plastického stavu, zhutňuje se a je zbaven vzduchu, ohřívá na potřebnou teplotu a pod tlakem vytlačuje přes tzv. lamač. Lamač materiál dále homogenizuje a přivádí do hubice. Také podpírá síto, které zachycuje neroztavený granulát a náhodné pevné nečistoty. Takovéto sestavě se říká plastifikační jednotka [23].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Do experimentální části závěrečné práce je zahrnut popis postupu přípravy PVC směsí. Dále je popsáno měření barevného odstínu v závislosti na koncentraci pigmentu, vyhodnocení vlivu množství pigmentu na základní vlastnosti polyvinylchloridu a zhodnocení zpracovatelnosti směsí s větším podílem pigmentu. Výsledkem této části by mělo být stanovisko, zda má vyšší koncentrace pigmentu vliv na vlastnosti PVC.

3.1. Společnost Kopus Kolín a. s.

Tato diplomová práce vznikla ve spolupráci s firmou Kopus Kolín a. s. Společnost Kopus Kolín je tradiční český podnik, který se zabývá výrobou elektroinstalačních materiálů. Hlavní specializací firmy je produkce elektroinstalačních úložných materiálů, jako jsou elektroinstalační krabice, elektroinstalační lišty, kanály a příslušenství, elektroinstalační trubky a příslušenství, upevňovací materiál, kabelové chráničky, pomocné nářadí, samolepicí pásy a kabelové nosné systémy [15].

Závěrečná práce má společnosti Kopus Kolín a. s. pomoci s urychlením výrobních postupů, a to především v oblasti dosažení požadovaného barevného odstínu. Byla tedy provedena řada měření barevnosti v závislosti na koncentraci pigmentu. Výsledné hodnoty pomohou ke správnému smíchání komponent směsi a pigmentu v takovém poměru, aby byl zajištěn požadovaný odstín zadaný zákazníkem. Odstín barvy se tedy nebude muset opakovaně exaktně ověřovat a měřit, ale stanoví se pomocí naměřených výsledků z této práce. Bylo také zjišťováno, zda různé hodnoty obsahu pigmentu neovlivňují základní vlastnosti, které jsou zákazníkům garantovány. Je bráno v úvahu, že základní vlastnosti PVC, jako je inertnost, odolnost, pevnost, zpracovatelnost a nepropustnost jsou kromě pigmentů ovlivňovány i dalšími přidanými aditivami. Proto zůstává množství aditiv v každé PVC směsi konstantní a změna probíhá jen v množství přidávaného pigmentu [15].

3.2. Příprava a zpracování směsí

V této kapitole je uvedena gramáž a druhy komponent pro přípravu zkoušených směsí. Je zde popsán popis mísení a dalšího zpracování na Plastographu Brabender, na kterém byla provedena měření a zhotoveny vzorky pro další zkoušky.

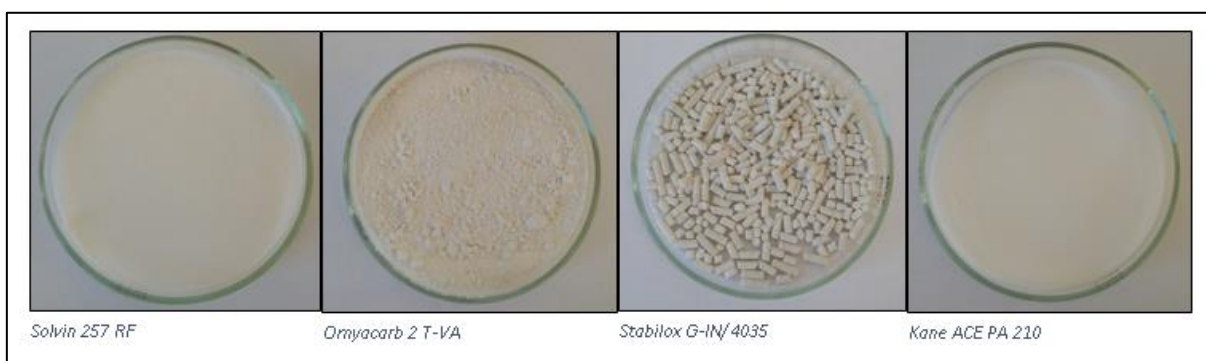
3.2.1. Složení směsi

Pro přípravu základní PVC směsi byla použita receptura zobrazená v tabulce 2, kde je uvedeno množství a konkrétní typy použitých komponent. Směs je složená z PVC prášku, plniva (křída), Ca-Zn stabilizátoru a modifikátoru toku.

Tabulka 2: Složení základní směsi

Základní směs bez pigmentu			
Druh složky	Typ složky	phr	Hmotnost [g]
PVC prášek	Solvin 257 RF	100	3500
Plnivo	Omyacarb 2T-VA	6	210
Ca-Zn stabilizátor	Stabilox G-IN/4035	4,65	162,75
Modifikátor toku	Kane ACE PA 210	1	35

Použité označení phr, uvedené v tabulce 2, znamená „per hundred rubber“, což je značení udávající množství (počet dílů) používané v plastikařském průmyslu (zde 1 phr = 35 g). Na obrázku 8 jsou zobrazeny komponenty, ze kterých se skládá směs používaná pro měření.



Obrázek 8: Komponenty směsi

K této základní směsi byl postupně přidáván anorganický pigment, kde je anorganická složka pigmentu navázána na organickém nosiči, aby byla zajištěna dobrá dispergace a distribuce ve směsi. Pigment v barvách žluté, modré, červené a zelené byl dávkován v množství 0,2; 0,4; 0,6 a 0,8 phr (u zelené barvy byly přidány i mezikroky 0,1; 0,3; 0,5; 0,7). Pigmenty byly dodány od výrobce Holland Colours a byly použity řady Holcobatch a Holcoprill. Pigmenty a jejich přidávané množství jsou uvedeny v tabulce 3 a na obrázku 9.

Tabulka 3: Množství přidávaného pigmentu (1phr = 35 g)

Barva	Žlutý pigment	Červený pigment	Modrý pigment	Zelený pigment
	Holcobatch Yellow 93-10-23429	Holcoprill Red 180-1020143	Holcobatch Blue 930093FF	Holcobatch Green 93-10-21166
Množství	-	-	-	0,1
	0,2	0,2	0,2	0,2
	-	-	-	0,3
	0,4	0,4	0,4	0,4
	-	-	-	0,5
	0,6	0,6	0,6	0,6
	-	-	-	0,7
	0,8	0,8	0,8	0,8



Obrázek 9: Odstíny pigmentů

3.2.2. Míchání směsi

Po navážení a ručním rozmíchání složek byla vzniklá směs vsypána do laboratorní míchačky. Po zapnutí míchačky byly nastaveny otáčky 2100 ot/min a směs byla míchána do dosažení maximální požadované teploty, tj. 120 °C. Míchání trvalo přibližně třicet minut. Po dosažení teploty 120 °C byla do pláště

míchačky přivedena voda a při otáčkách 360 ot/min probíhalo přibližně třicetiminutové chlazení. Při chlazení teplota směsi klesla ze 120 °C na 40 °C. Po vyprázdnění míchačky se sypká směs nechala před dalším zpracováním minimálně 24 hodin odstát, aby došlo k ustálení barvy (temperaturaci).

3.2.3. Zařízení použitá ke zpracování

Míchačka

Mísení bylo provedeno v laboratorní míchačce TRL – 10/FV/E (obrázek 10) od společnosti Plasmec. Jak již bylo uvedeno, mísení proběhlo ve dvou fázích, a to ohřevem při 2100 ot/min do 120 °C a následným chlazením.



Obrázek 10: Laboratorní míchačka TRL – 10/FV/E

Plastograph Brabender

Plastograph značky Brabender je pojízdná základní jednotka, která se využívá jako pohon pro různé měřicí přídatné hlavy. Měřicí nástavce, jako je hnětač, granulátor či extrudér, jsou na základní jednotku připojeni pomocí spojky. Všechny součásti systému jsou propojeny do jedné sítě, v rámci které probíhá vzájemná výměna informací. Naměřená data jsou zaznamenávána a vyhodnocována počítačem. Pomocí nástavců je možno provádět dynamická měření a zkoušky zpracovatelnosti. Plastographem Brabender mohou být v laboratorních podmínkách ověřovány procesy při hnětení a vytlačování.

Superchroma

Superchroma je přenosný spektrofotometr, který slouží ke kontrole jakosti. Princip je založen na spektrální reflektanci v oblasti viditelného spektra (vlnové délky 400–700 nm). Povrch vzorku je ozařován LED diodami, které způsobují kruhové osvětlení paprsky pod úhlem 45°. Podmínky měření byly D65/10°, kdy D65 označuje zdroj světla imitující denní záření a 10° je úhel pozorování. Rozeznávají se dva typy úhlů pozorování, které se rozlišují podle úhlu vstupu paprsků do oka, resp. podle plochy sítnice, která barvu vnímá. Při úhlu 10° pozorovatel vnímá barvu celou sítnicí a při úhlu 2° pozorovatel vnímá barvu nejcitlivější částí oka, tzv. žlutou skvrnou. Před začátkem měření je nutné zařízení kalibrovat. Ke kalibraci se používá černý, bílý a kontrolní zelený standard. Pomocí zeleného standardu se prověřuje nutnost kalibrace. Pokud tedy kalibrace zeleným standardem nevyhovuje, je potřeba provést kalibraci ještě pomocí černého a bílého standardu. Pokud vyhovuje, může se po kontrolním zeleném standardu přejít rovnou k měření. Měření probíhá přiložením přístroje na měřený vzorek po stisknutí operačního tlačítka. Na displeji se poté zobrazí hodnoty *CIE L*a*b* systému* [13].

3.2.4. Zpracování směsi

Směs byla po míchání a odstátí pomalu dávkována do násypky Plastographu Brabender, kde došlo k následnému zpracování na dvoušnekovém extrudéru typu CTSE-V nebo na hnětači typu W50. Na Plastograph Brabender lze připnout několik druhů nástrojů v závislosti na typu zjišťovaných parametrů.

Dvoušnekový a jednošnekový extrudér se používá pro zjišťování viskozity a pro vytlačení pásků, ze kterých se určuje barevný odstín. Na hnětači lze zase zjistit dynamickou tepelnou stabilitu (směs je pomocí mechanického působení hnětáků a teploty namáhána, až dojde k degradaci materiálu) a plastifikaci. Pomocí Plastographu Brabender lze také vytvořit ze suché směsi (dry-blendu) granulát, který se využívá pro zpracování ve vstřikovacích strojích.

Vytlačováním na dvojšnekovém extrudéru byly vytlačeny pásy pro zjišťování barevného odstínu, pro provedení tahové zkoušky, k zjištění degradačních procesů a pro hodnocení nasákavosti.

Na obrázku 11 je zobrazen laboratorní hnětač.



Obrázek 11: Laboratorní hnětač

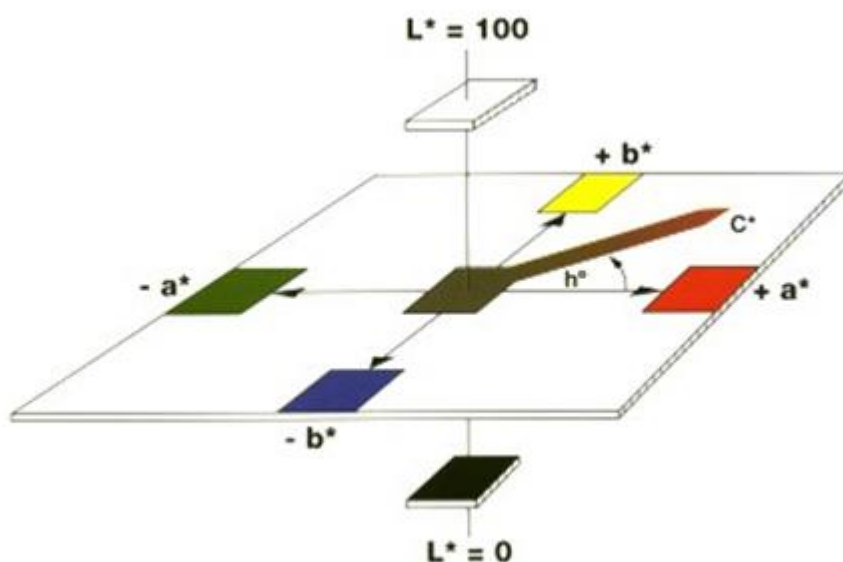
3.3. Měření barvicí schopnosti pigmentů a struktura PVC vzorků

Měření barevného odstínu probíhá na kolorimetru typu Superchroma (obrázek 12), který měří trichromatické souřadnice XYZ a z nich pak vypočítá hodnoty L^* a^* b^* (obrázek 13). $CIE L^* a^* b^*$ je smluvní systém, který měří tzv. totální barevnou diferenci.

Osa L^* znázorňuje hodnotu jasu, kdy nejsvětlejší odstín má hodnotu 100 a nejtmaší 0. Čím je tedy barva světlejší, tím více se blíží ke 100 a naopak. Pokud je hodnota parametru a^* kladná, odstín obsahuje více červené složky, pokud je záporná, tak obsahuje více zelené složky. Záporná hodnota u parametru b^* znamená, že barva obsahuje více modré složky a kladná, že obsahuje více složky žluté.



Obrázek 12: Zařízení superchroma

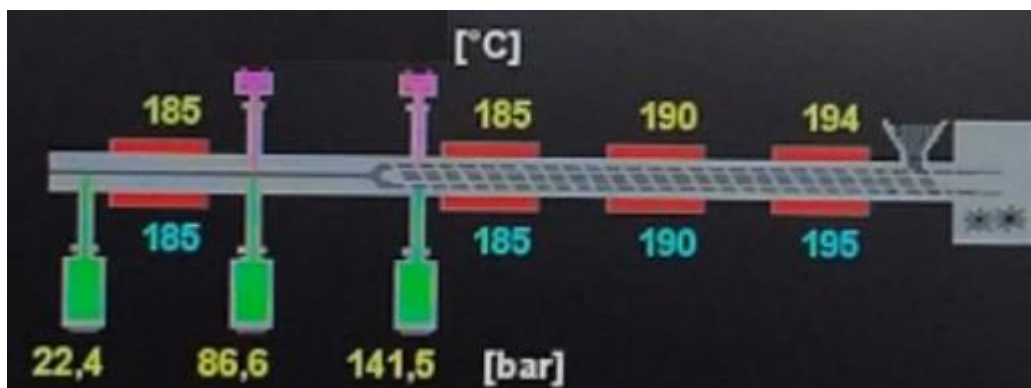
Obrázek 13: $L^* a^* b^*$ systém

3.3.1. Měření barvivosti pigmentu

Měření barevného odstínu u zkušebních vzorků vytlačených z extrudéru proběhlo za účelem zjištění vlivu koncentrace pigmentu na výslednou barvu. Měření bylo provedeno na vzorcích se žlutým, červeným, zeleným a modrým pigmentem a také u vzorku bez pigmentu. Jak již bylo uvedeno, nejprve byla připravena směs, která byla míchána a dále vytlačována na dvojšnekovém extrudéru ve formě pásků.

Dvojšnekový extrudér byl při vytlačování ohřátý na teploty dle teplotního profilu na obrázku 14 při rotaci šneku rychlostí 20 ot/min. Po

přiložení Superchromy na povrch vychladlých hotových pásek zařízení vygenerovalo hodnoty L^* , a^* , b^* systému. Délky pásek se pohybovaly v rozmezí 2,5 až 3 m a odstín barvy byl měřen nejméně na šesti místech pásku. Průměrné hodnoty jsou pro všechny barvy uvedeny v následujících tabulkách (tabulka 4 až tabulka 11) a k nim jsou vypočteny i příslušné směrodatné odchylky.



Obrázek 14: Teplotní profil extrudéru při vytlačování

- Vzorek bez pigmentu

Pro srovnání s ostatními vybarvenými vzorky byl nejprve změřen barevný odstín vzorku bez pigmentu. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Měření barvy vzorků bez pigmentu

Vzorek bez pigmentu			
Množství pigmentu	L^*	a^*	b^*
0,0 phr / 0 g	$71,41 \pm 0,25$	$-1,73 \pm 0,06$	$4,52 \pm 0,28$

Pásek bez pigmentu byl mírně transparentní, takže jeho barva byla měřena na bílém podkladu. Odstín barvy byl světlý (parametr L^*), mírně do zeleno-žluta (parametr a^* , b^*), jak můžeme vidět podle os $CIE L^*a^*b^*$ systému.

- Žlutý vzorek

Výsledky měření barevného odstínu žlutých vzorků s různou koncentrací pigmentu, které byly vytlačeny na extrudéru při otáčkách šneku 20 ot/min, jsou v tabulce 5 a na obrázku 15.

Tabulka 5: Měření barevné odchylky pro vzorky se žlutým pigmentem

Vzorky se žlutým pigmentem			
Množství pigmentu	L*	a*	b*
0,2 phr	76,87 ± 0,22	-11,82 ± 0,10	52,35 ± 0,46
0,4 phr	79,81 ± 0,12	-12,01 ± 0,06	60,47 ± 0,13
0,6 phr	82,36 ± 0,12	-11,75 ± 0,02	67,77 ± 0,10
0,8 phr	82,24 ± 0,09	-11,78 ± 0,04	68,01 ± 0,12

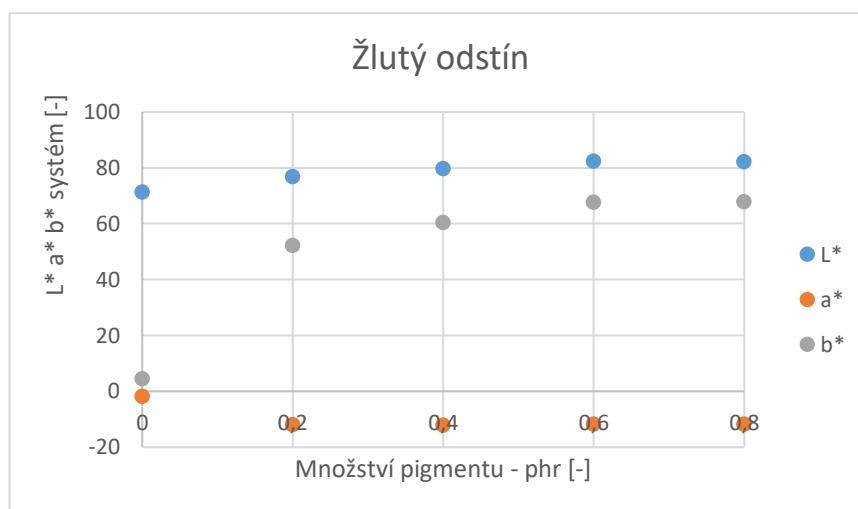
V tabulce 6 jsou vypočteny rozdíly, které způsobil přidavek většího množství pigmentu.

Tabulka 6: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu

Žlutý odstín – rozdíl			
Barevný rozdíl	Rozdíl L*	Rozdíl a*	Rozdíl b*
0,2 – 0,4 phr	2,94	-0,19	8,12
0,4 – 0,6 phr	2,55	0,26	7,30
0,6 – 0,8 phr	- 0,12	-0,03	0,24

V grafu (obrázek 15) jsou pro porovnání uvedeny hodnoty nejen pro žlutý vzorek, ale i pro vzorek bez pigmentu (na nulové ose). Z diagramu je zjevné, že se ve žlutém odstínu slabě projevuje zelená barva (parametr a^*). Ta se s rostoucí koncentrací pigmentu výrazně nemění (nejvyšší intenzita zeleného odstínu je při 0,4 phr). Hodnoty parametrů, značící světlost (L^*) a žlutý odstín (b^*), stoupají do hodnoty 0,6 phr. Poté je již jejich stoupající charakter zanedbatelný. Žlutý pigment ve svém složení obsahuje titanovou bělobu, která se se zvýšenou koncentrací pigmentu více projevuje, proto parametr L^* roste až do koncentrace 0,6 phr.

Z výsledků v tabulkách a v grafu je tedy patrné, že by množství pigmentu ve směsi mělo být maximálně 21 g (0,6 phr), protože barevný odstín se s 28 g (0,8 phr) téměř nemění. Také je zřejmé, že odstín barvy neroste úměrně s přidáním množství pigmentu.



Obrázek 15: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u žlutých vzorků (L^* = jas, kde 100 světlá, 0 tmavá; a^* = + červená/-zelená; b^* = +žlutá/-modrá)

- Červený vzorek

Výsledky měření barevného odstínu červených vzorků s různou koncentrací pigmentu, které byly vytlačeny na extrudéru při otáčkách šneku 20 ot/min, jsou v tabulce 7 a na obrázku 16.

Tabulka 7: Měření barevné odchylky pro vzorky s červeným pigmentem

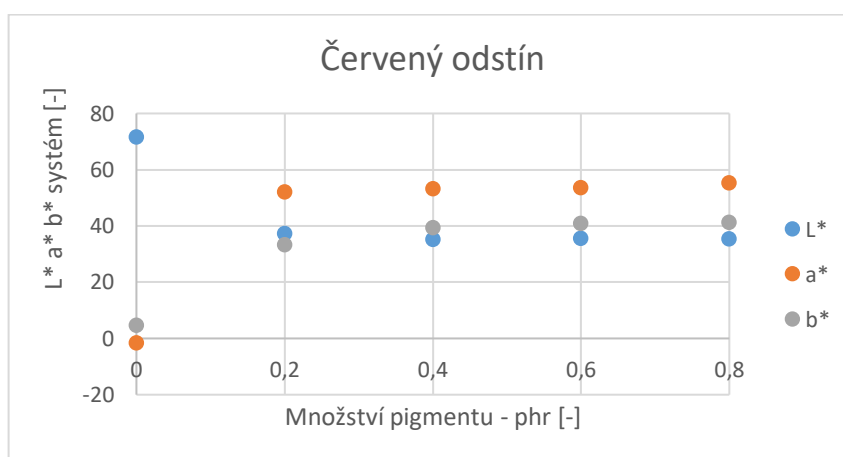
Vzorky s červeným pigmentem			
Množství pigmentu	L^*	a^*	b^*
0,2 phr	$37,14 \pm 0,32$	$51,86 \pm 0,15$	$33,16 \pm 0,86$
0,4 phr	$35,03 \pm 0,41$	$53,11 \pm 0,61$	$39,27 \pm 0,82$
0,6 phr	$35,54 \pm 0,14$	$53,44 \pm 0,28$	$40,78 \pm 0,13$
0,8 phr	$35,30 \pm 0,13$	$55,11 \pm 0,15$	$41,12 \pm 0,53$

V tabulce 8 jsou vypočteny rozdíly, které způsobil přidavek většího množství pigmentu.

Tabulka 8: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu

Červený odstín – rozdíl			
Barevný rozdíl	Rozdíl L^*	Rozdíl a^*	Rozdíl b^*
0,2 – 0,4 phr	-2,11	1,25	6,11
0,4 – 0,6 phr	0,51	0,33	1,51
0,6 – 0,8 phr	-0,24	1,68	1,85

U červených vzorků vykazuje parametr L^* nižší hodnoty než u žlutých vzorků, takže vzorek je tmavý. Na vzorcích se projevuje i žlutý odstín (b^*), který nejvíce narůstá mezi koncentracemi 0,2 a 0,4 phr pigmentu. Červený odstín (a^*) nestoupá s přidávaným pigmentem nijak výrazně. Nejvýraznější změna je v parametru L^* (roste tmavost vzorků). Vzhledem k možné změně barvy z červené na červenooranžovou by se mělo použít množství 0,4 až 0,6 phr červeného pigmentu. Výsledné hodnoty jsou pro přehlednost zaznamenány v grafu na obrázku 16, kde jsou opět i hodnoty vzorku bez pigmentu (nulová osa).



Obrázek 16: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u červených vzorků (L^* = jas, kde 100 světlá, 0 tmavá; a^* = + červená/-zelená; b^* = +žlutá/-modrá)

- *Modrý vzorek*

Výsledky měření barevného odstínu modrých vzorků s různou koncentrací pigmentu, které byly vytlačeny na extrudéru při otáčkách šneku 20 ot/min, jsou uvedeny v tabulce 9 a na obrázku 17.

Tabulka 9: Měření barevné odchylky pro vzorky s modrým pigmentem

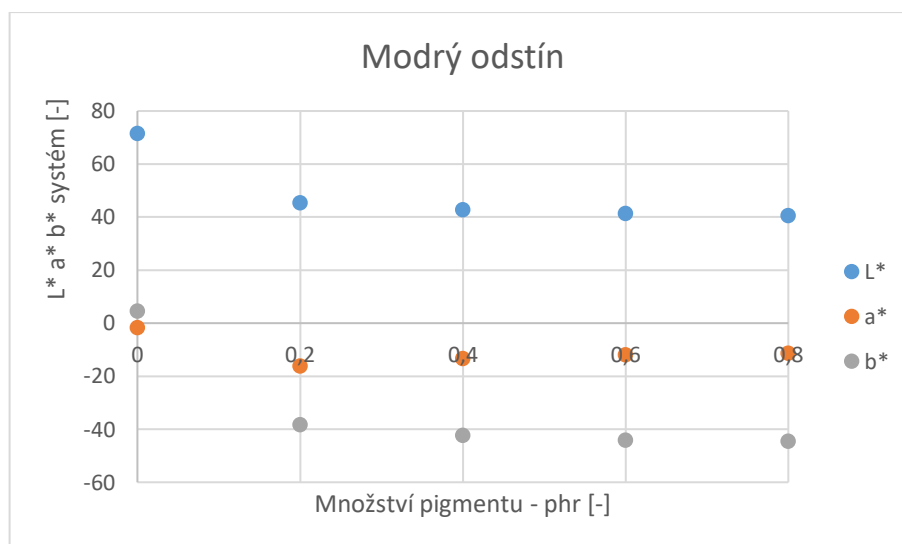
Vzorky s modrým pigmentem			
Množství pigmentu	L^*	a^*	b^*
0,2 phr	45,27 ± 0,47	-16,35 ± 0,22	-38,32 ± 0,09
0,4 phr	42,69 ± 0,19	-13,46 ± 0,09	-42,37 ± 0,23
0,6 phr	41,23 ± 0,19	-11,94 ± 0,16	-44,12 ± 0,22
0,8 phr	40,38 ± 0,28	-11,43 ± 0,05	-44,58 ± 0,48

V tabulce 10 jsou vypočteny rozdíly, které způsobil přidavek většího množství pigmentu.

Tabulka 10: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu

Modrý odstín – rozdíl			
Barevný rozdíl	Rozdíl L^*	Rozdíl a^*	Rozdíl b^*
0,2 – 0,4 phr	-2,58	2,28	-4,05
0,4 – 0,6 phr	-1,46	1,52	-1,75
0,6 – 0,8 phr	-0,85	0,51	-0,46

S postupným přidáváním pigmentu jas modrých pásků postupně klesá (L^*), což znamená, že vzorek tmavne. Zeleného odstínu (a^*) s rostoucí koncentrací pigmentu postupně ubývá. Modrý odstín (b^*) se nejvíce mění mezi 0,2 a 0,4 phr a s dalším vyšším množstvím přidaného pigmentu byly již rozdíly nevýrazné. U modrého odstínu by tedy bylo optimální použít množství pigmentu maximálně 0,4 phr pro dosažení syté modré barvy (obrázek 17).



Obrázek 17: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u modrých vzorků (L^* = jas, kde 100 světlá, 0 tmavá; a^* = + červená/-zelená; b^* = +žlutá/-modrá)

- Zelený vzorek

Výsledky měření barevného odstínu zelených vzorků s různou koncentrací pigmentu, které byly vytlačeny na extrudéru při otáčkách šneku 20 ot/min, jsou uvedeny v tabulce 11 a na obrázku 18. Koncentrace

pigmentů byla pro zajímavost zvětšována po menších krocích (0,1 phr) na rozdíl od ostatních pigmentů, kde je dávkování odstupňováno po 0,2 phr.

Tabulka 11: Měření barevné odchylky pro vzorky se zeleným pigmentem

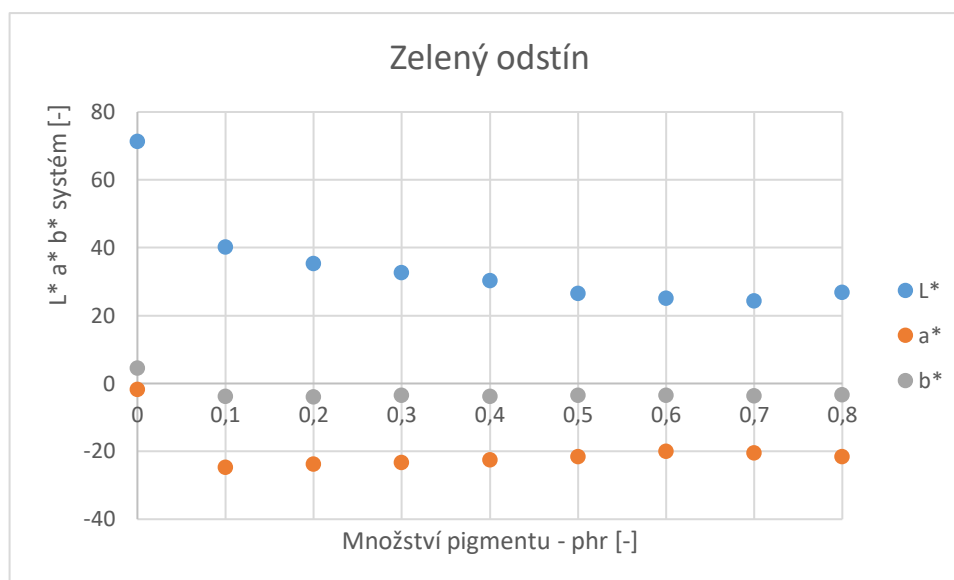
Vzorky se zeleným pigmentem			
Množství pigmentu	L*	a*	b*
0,1 phr	40,17 ± 0,25	-24,63 ± 0,21	-3,72 ± 0,11
0,2 phr	35,43 ± 0,48	-23,80 ± 0,21	-3,99 ± 0,21
0,3 phr	32,67 ± 0,27	-23,19 ± 0,25	-3,40 ± 0,14
0,4 phr	30,25 ± 0,18	-22,45 ± 0,20	-3,74 ± 0,18
0,5 phr	26,52 ± 0,32	-21,51 ± 0,20	-3,45 ± 0,10
0,6 phr	25,09 ± 0,68	-19,96 ± 0,41	-3,49 ± 0,30
0,7 phr	24,29 ± 0,05	-20,37 ± 0,25	-3,61 ± 0,08
0,8 phr	26,92 ± 0,37	-21,55 ± 0,47	-3,29 ± 0,25

V tabulce 12 jsou vypočteny rozdíly, které způsobil přídavek většího množství pigmentu.

Tabulka 12: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu

Zelený odstín – rozdíl			
Barevný rozdíl	Rozdíl L*	Rozdíl a*	Rozdíl b*
0,1 phr – 0,2 phr	-4,74	-0,83	0,27
0,2 phr – 0,3 phr	-2,76	-0,61	-0,59
0,3 phr – 0,4 phr	-2,42	-0,74	0,34
0,4 phr – 0,5 phr	-3,73	-0,94	-0,29
0,5 phr – 0,6 phr	-1,43	-1,55	0,04
0,6 phr – 0,7 phr	-0,80	0,41	0,12
0,7 phr – 0,8 phr	0,63	1,18	-0,32

U zelené směsi vzorky s rostoucím množstvím pigmentu tmavly (L^*) až do koncentrace 0,7 phr, kde došlo ke zlomu a mezi 0,7 a 0,8 phr došlo ke zesvětlení vzorku (teoreticky by zelený pigment mohl obsahovat saze nebo jiné černé komponenty). Parametr b^* se s rostoucí koncentrací téměř nemění a udává, že v zelených vzorcích je nízká intenzita modrého odstínu. Zajímavé je, že nejintenzivnějšího zeleného odstínu (a^*) je dosaženo při 0,1 phr a s postupným zvyšováním množství barvicího činidla intenzita zeleného odstínu klesá (až na 0,7 a 0,8 phr, kde intenzita lehce stoupá). Při vybarvování zeleným pigmentem je tedy dostačující použít pouze 0,1 phr pigmentu (obrázek 18).



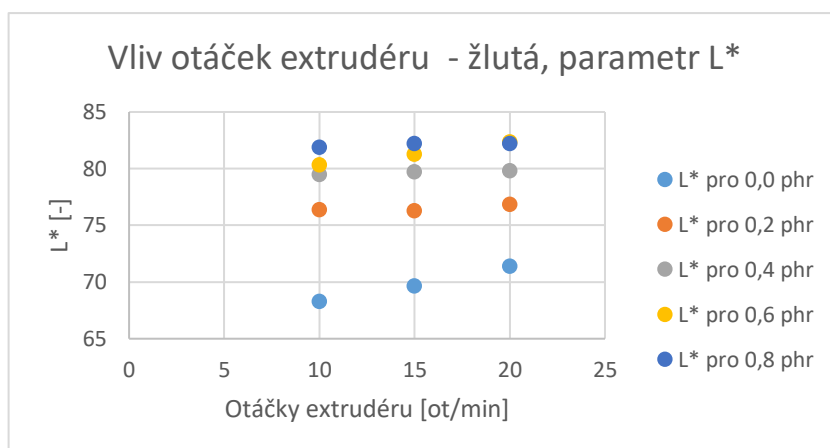
Obrázek 18: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u zelených vzorků (L^* = jas, kde 100 světlá, 0 tmavá; a^* = + červená/-zelená; b^* = +žlutá/-modrá)

3.3.2. Vliv otáček extrudéru na barevnou odchylku

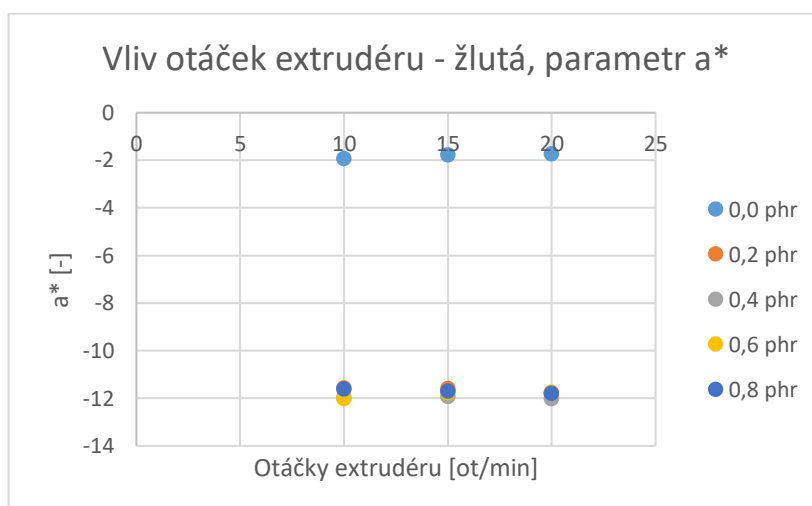
Při měření barevného odstínu se vzorky připravují vytlačováním z extrudéru při různých otáčkách. Cílem tohoto měření je zjistit, zda otáčky šneku extrudéru nemají vliv na výsledný odstín výrobku.

Barevný odstín byl měřen na pěti místech vzorku. Výsledné hodnoty jsou pro přehlednost zaznamenány do diagramů. V následujících grafech uvedených na obrázku 19, obrázku 20 a na obrázku 21 jsou uvedeny vzorky se žlutým pigmentem v porovnání se vzorky bez pigmentu. Ostatní výsledky měření jsou uvedeny v příloze č. 1 a zde jsou pouze zhodnoceny.

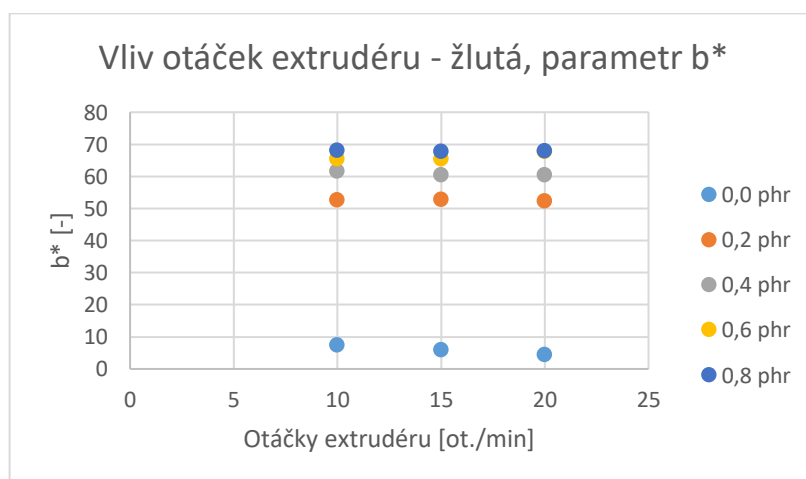
U výsledků není vypočtena směrodatná odchylka, protože kolorimetrické zařízení zprůměrovalo výsledky z pěti měření bez generování odchylky.



Obrázek 19: Vliv otáček extrudéru na parametr L* pro vzorky se žlutým pigmentem



Obrázek 20: Vliv otáček extrudéru na parametr a* pro vzorky se žlutým pigmentem



Obrázek 21: Vliv otáček extrudéru na parametr b* vzorky se žlutým pigmentem

Výsledkem měření je, že otáčky extrudéru mají jen zanedbatelný vliv na barevný odstín, kdy největší změna byla zaznamenána u parametru L^* a b^* pro vzorek bez pigmentu. Pro případného zákazníka je tento rozdíl bezvýznamný, protože odchylku není možné spatřit pouhým okem. Při vytlačování je vhodné použít 15 či 20 ot/min, kdy jsou zkušební pásky z extrudéru vytlačovány rovnoměrně a dosahují nejvyšší kvality (vzorky se nekrotí, nepřipalují atd.).

3.3.3. Struktury vzorků

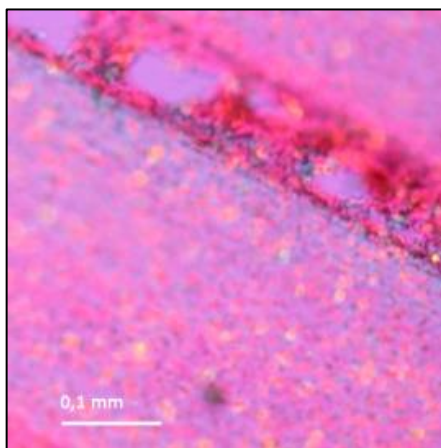
Struktury byly pozorovány, aby bylo zjištěno, zda došlo ke správné distribuci a dispergaci pigmentu ve směsi. Je tedy ověřováno, jestli je pigment ve struktuře dobře rozmíchán a zda se v ní nevyskytují nehomogenity. K pozorování struktur vzorků byly vytvořeny folie (seříznutá tenká vrstva vzorku), aby bylo možno použít průchozí světlo polarizačního mikroskopu.

Preparát s vytvořenou folií byl umístěn do mikroskopu Nikon Eclipse ME 600 (obrázek 22), ve kterém jsou struktury pozorovány a zaznamenávány. Pro pozorování struktury byl použit objektiv se zvětšením 10x.

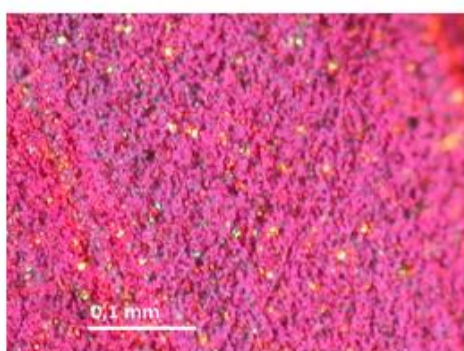


Obrázek 22: Nikon Eclipse ME 600

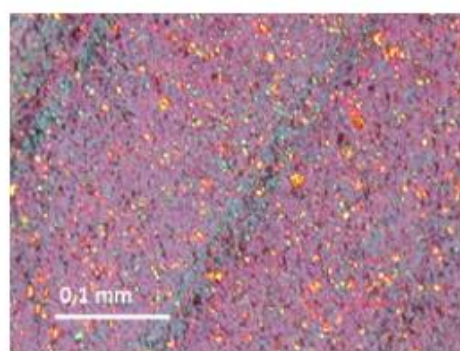
Na následujících obrázcích jsou snímky struktur vzorků, a to vzorku bez pigmentu a vzorků s nejmenší (0,2 phr) a největší (0,8 phr) koncentrací pigmentu všech použitých barevných odstínů.



Obrázek 23: Struktura vzorku bez pigmentu

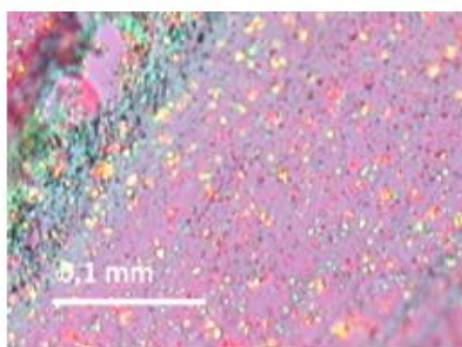


Žlutý vzorek s koncentrací 0,2 phr

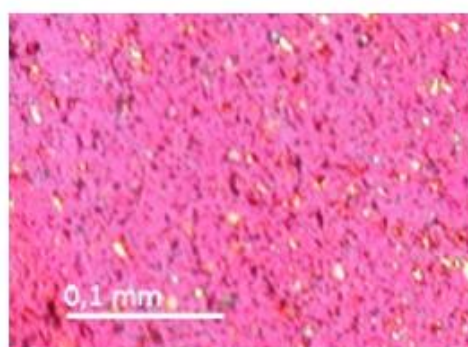


Žlutý vzorek s koncentrací 0,8 phr

Obrázek 24: Struktury žlutých vzorků

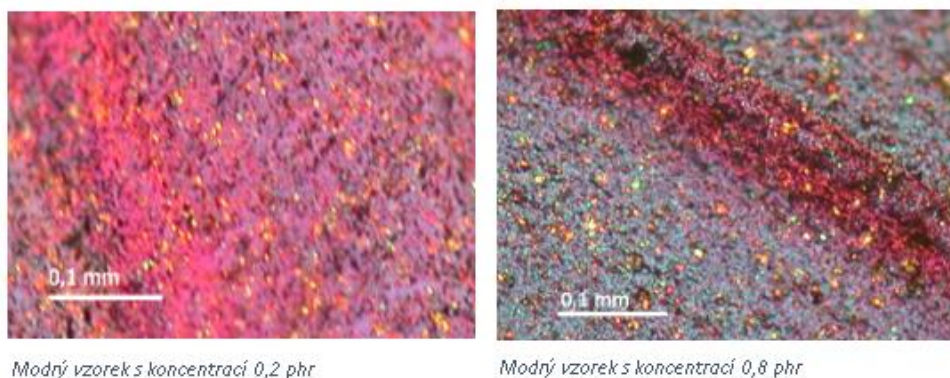


Červený vzorek s koncentrací 0,2 phr

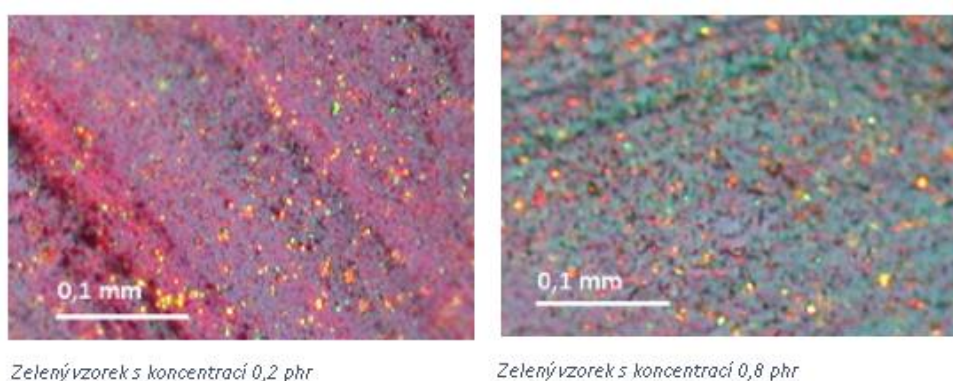


Červený vzorek s koncentrací 0,8 phr

Obrázek 25: Struktury červených vzorků



Obrázek 26: Struktury modrých vzorků



Obrázek 27: Struktura zelených vzorků

Z uvedených obrázků je patrné, že ve struktuře jsou viditelné částice křídly. Pigment je v základním polymeru rozptýlen a není viditelný (skládá se z jednoduchých molekul, které nelze spatřit mezi velkými řetězci makromolekul polymeru). Ze struktur je zřejmé, že pigment je dobře rozmíchán, protože se neobjevují jeho shluky (větší shluky by mohly být viditelné). Ve strukturách nejsou viditelné ani nehomogenity.

3.4. Ověření vlivu koncentrace pigmentů na základní vlastnosti PVC

Základní vlastnosti PVC byly popsány v teoretické části práce. V této kapitole je zjišťováno, jaký vliv mají různé koncentrace pigmentu na tyto vlastnosti.

3.4.1. Chemická inertnost

I když PVC obecně disponuje dobrou chemickou odolností, tak neodolává určitým rozpouštědlům (např. cyklohexanonu). Této rozpustnosti se využívá např. k určení relativní molekulové hmotnosti PVC, či ke stanovení množství zbylého stabilizátoru ve zdegradovaném PVC. Zdegradované PVC je kvůli vzniklým dvojným vazbám pomalu rozpustné, proto se pro urychlení rozpouštění používají tzv. míchátká. Po rozpuštění zdegradovaného PVC a po přidání metylalkoholu se v cyklohexanonu vysráží samotný polymer. Ten se z roztoku odebere a vážením se určí množství zbylého stabilizátoru ve zdegradovaném polyvinylchloridu.

Zkouška chemické inertnosti má za úkol zjistit hmotnostní úbytek vzorků po expozici v rozpouštědle (obrázek 28). Ověření, zda zvýšená koncentrace pigmentu nemá vliv na chemickou inertnost, spočívá v nastříhání přibližně stejných vzorků o váze okolo 2 g. Vzorky se poté zváží a vloží do rozpouštědla, v tomto případě do 20 ml cyklohexanonu. Vzorky jsou vstaveny vlivům rozpouštědla po dobu 4 hod a po vyjmutí se omyjí. Po omytí dochází k sušení, které trvá min. 72 hod a následuje vážení. Je hodnoceno, zda se vzorky s vyšší koncentrací pigmentu rozpouštějí rychleji než vzorky bez pigmentu a odečte se procentuální úbytek hmotnosti.



Obrázek 28: Měření chemické inertnosti

Chemická inertnost se měřila třikrát, takže výsledky v následujících tabulkách (tabulka 13 až tabulka 17) jsou zprůměrované hodnoty ze tří měření a jsou k nim spočítány příslušné směrodatné odchylky.

Tabulka 13: Výsledky chemické inertnosti vzorků bez pigmentu

Chemická inertnost vzorků bez pigmentu		
Původní hmotnost vzorku [g]	Hmotnost po 4 hod v cyklohexanonu [g]	Procentuální úbytek [%]
2,173 ± 0,134	2,067 ± 0,127	4,9 %

Tabulka 14: Výsledky chemické inertnosti vzorků se žlutým pigmentem

Chemická inertnost žlutých vzorků			
Množství pigmentu	Původní hmotnost vzorku [g]	Hmotnost po 4 hod v cyklohexanonu [g]	Procentuální úbytek [%]
0,2 phr	2,165 ± 0,061	2,043 ± 0,022	5,6 %
0,4 phr	2,064 ± 0,050	1,968 ± 0,022	4,7 %
0,6 phr	2,118 ± 0,024	2,013 ± 0,041	5,0 %
0,8 phr	2,193 ± 0,045	2,109 ± 0,036	3,8 %

Tabulka 15: Výsledky chemické inertnosti vzorků s červeným pigmentem

Chemická inertnost červených vzorků			
Množství pigmentu	Původní hmotnost vzorku [g]	Hmotnost po 4 hod v cyklohexanonu [g]	Procentuální úbytek [%]
0,2 phr	2,232 ± 0,012	2,163 ± 0,022	3,1 %
0,4 phr	2,245 ± 0,101	2,190 ± 0,049	2,4 %
0,6 phr	2,170 ± 0,053	2,073 ± 0,055	4,5 %
0,8 phr	2,168 ± 0,062	2,070 ± 0,049	4,6 %

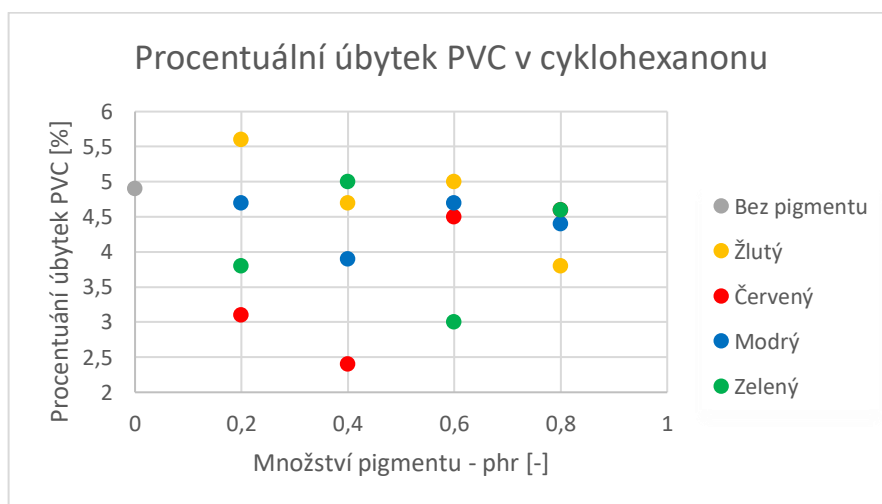
Tabulka 16: Výsledky chemické inertnosti vzorků s modrým pigmentem

Chemická inertnost modrých vzorků			
Množství pigmentu	Původní hmotnost vzorku [g]	Hmotnost po 4 hod v cyklohexanonu [g]	Procentuální úbytek [%]
0,2 phr	2,262 ± 0,100	2,156 ± 0,070	4,7 %
0,4 phr	2,254 ± 0,074	2,166 ± 0,025	3,9 %
0,6 phr	2,207 ± 0,132	2,104 ± 0,074	4,7 %
0,8 phr	2,235 ± 0,117	2,136 ± 0,069	4,4 %

Tabulka 17: Výsledky chemické inertnosti vzorků se zeleným pigmentem

Chemická inertnost zelených vzorků			
Množství pigmentu	Původní hmotnost vzorku [g]	Hmotnost po 4 hod v cyklohexanonu [g]	Procentuální úbytek [%]
0,2 phr	2,285 ± 0,064	2,198 ± 0,062	3,8 %
0,4 phr	2,297 ± 0,095	2,182 ± 0,077	5,0 %
0,6 phr	2,110 ± 0,111	2,046 ± 0,152	3,0 %
0,8 phr	1,986 ± 0,026	1,896 ± 0,023	4,6 %

Procentuální úbytky jsou zanesené do grafu na obrázku 29, kde jsou porovnávány.



Obrázek 29: Graf procentuálního úbytku PVC v cyklohexanonu

Procentuální úbytek se pohybuje od 2,4 % do 5,6 %. Nejnižší úbytek PVC je u vzorků s červeným a zeleným pigmentem a nejvyšší u vzorků se žlutým pigmentem. Z grafu je patrné, že vzorky s pigmentem (až na vzorek s 0,2 phr žlutého pigmentu) obecně vykazují vyšší chemickou odolnost než vzorky bez pigmentu.

3.4.2. Odolnost vůči teplu a světlu

Měření odolnosti probíhalo zatěžováním vzorků pomocí tepla (měření dynamické tepelné stability) a pomocí UV záření (degradace materiálu).

3.4.2.1. Měření dynamické tepelné stability

Dynamická tepelná stabilita byla zjišťována na hnětači. Hnětač slouží ke zjišťování degradace materiálu, při které dochází k nevratným změnám. Ty se projevují změnou barvy materiálu (materiál změní odstín do žluté, přes hnědou až k černé). Výsledky zobrazují nejen účinnost tepelného stabilizátoru, ale zahrnují i vliv jednotlivých komponent ve směsi.

Prášková směs PVC (60 g) byla vsypána do komůrky hnětače. Hnětáky pracovaly při 50 ot/min, za teploty 190 °C a materiál byl vystaven působení hnětače po dobu 30 min. Výsledkem byl diagram závislosti kroutícího momentu a teploty na době působení. Diagram udává tzv. bod rozkladu D, který nastává v momentě degradace (rozkladu) materiálu. Bod rozkladu odpovídá v diagramu místu, kde dojde k nárůstu teploty a kroutícího momentu.

Měření bylo vždy provedeno na dvou vzorcích a tato měření byla poté zprůměrována.

Výsledné parametry bodu rozkladu jsou zaznamenány v tabulce 18 až tabulce 22. Tyto hodnoty jsou odečteny z diagramů vygenerovaných zařízením Plastograph Brabender.

Tabulka 18: Parametry bodu rozkladu pro vzorky bez pigmentu

Parametry bodu rozkladu pro vzorky bez pigmentu			
	Čas [min]	Kroutící moment [Nm]	Teplota [°C]
Bez pigmentu	25:33 ± 0,11	15,20 ± 0,20	201,0 ± 0,00

Tabulka 19: Parametry bodu rozkladu pro vzorky se žlutým pigmentem

Parametry bodu rozkladu pro vzorky se žlutým pigmentem			
	Čas [min]	Kroutící moment [Nm]	Teplota [°C]
0,2 phr	25:29 ± 0,07	15,05 ± 0,25	201,5 ± 0,50
0,4 phr	26:19 ± 0,51	15,10 ± 0,60	201,0 ± 1,00
0,6 phr	26:20 ± 0,08	15,10 ± 0,10	200,0 ± 0,00
0,8 phr	26:11 ± 0,07	14,80 ± 0,30	200,5 ± 0,50

Tabulka 20: Parametry bodu rozkladu pro vzorky s červeným pigmentem

Parametry bodu rozkladu pro vzorky s červeným pigmentem			
	Čas [min]	Kroutící moment [Nm]	Teplota [°C]
0,2 phr	25:09 ± 0,03	14,70 ± 0,10	201,5 ± 0,50
0,4 phr	25:19 ± 0,17	15,15 ± 0,25	201,5 ± 0,50
0,6 phr	23:54 ± 0,02	15,15 ± 0,15	201,0 ± 0,00
0,8 phr	23:25 ± 0,97	15,05 ± 0,35	201,0 ± 0,00

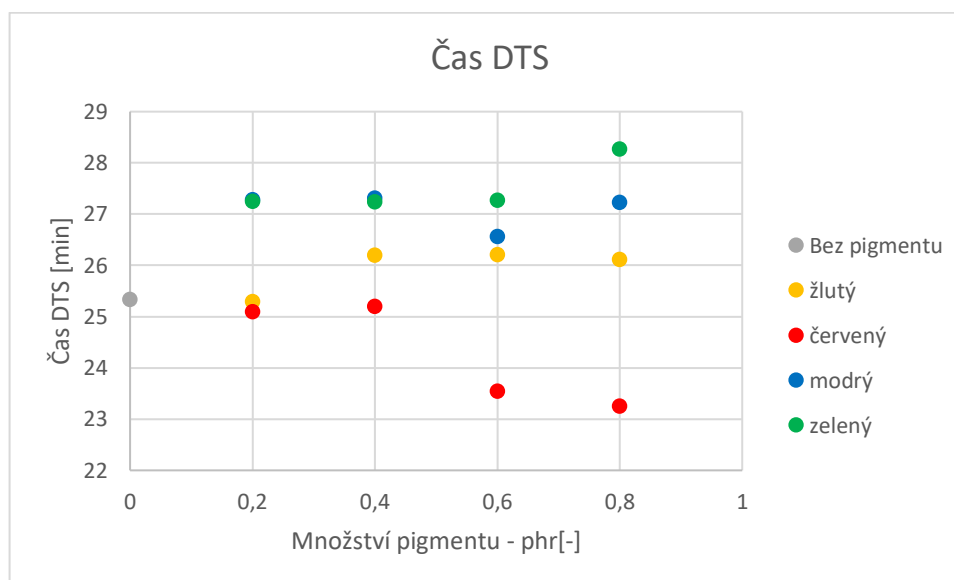
Tabulka 21: Parametry bodu rozkladu pro vzorky s modrým pigmentem

Parametry bodu rozkladu pro vzorky s modrým pigmentem			
	Čas [min]	Kroutící moment [Nm]	Teplota [°C]
0,2 phr	27:28 ± 0,50	15,30 ± 0,20	201,5 ± 0,50
0,4 phr	27:31 ± 0,35	15,00 ± 0,20	201,0 ± 0,00
0,6 phr	26:56 ± 0,00	14,75 ± 0,35	201,0 ± 0,00
0,8 phr	27:22 ± 1,42	13,80 ± 1,1	200,0 ± 1,00

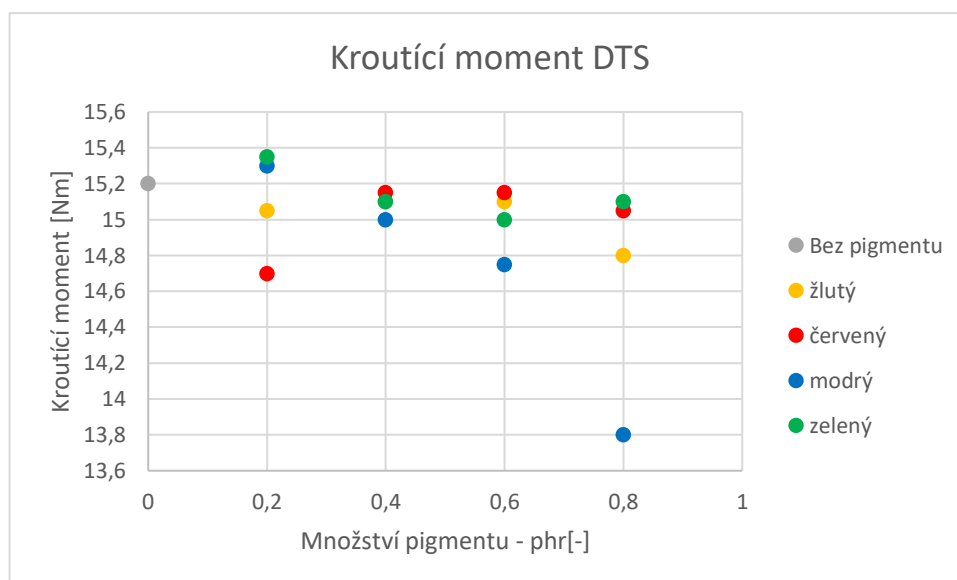
Tabulka 22: Parametry bodu rozkladu pro vzorky se zeleným pigmentem

Parametry bodu rozkladu pro vzorky se zeleným pigmentem			
	Čas [min]	Kroutící moment [Nm]	Teplota [°C]
0,2 phr	27:24 ± 0,42	15,35 ± 0,15	201,5 ± 0,50
0,4 phr	27:23 ± 0,29	15,10 ± 0,00	201,0 ± 0,00
0,6 phr	27:26 ± 0,04	15,00 ± 0,10	201,0 ± 0,00
0,8 phr	28:26 ± 0,20	15,10 ± 0,10	201,0 ± 0,00

Z výsledných tabulek je zřejmé, že teplota se při rozkladu materiálu v hnětači téměř nemění, proto nebude porovnávána. V následujících diagramech na obrázku 30 a obrázku 31 jsou znázorněny grafy popisující parametry dynamické teplotní stability, tedy dobu, než dojde k rozkladu materiálu a příslušný kroutící moment v bodě rozkladu.



Obrázek 30: Porovnání doby trvající do bodu rozkladu



Obrázek 31: Kroučící momenty při bodech rozkladu u směsí

Dynamická teplotní stabilita probíhá nejdelší dobu u směsí se zeleným pigmentem a nejkratší dobu u směsí s červeným pigmentem. Porovnáme-li směsi bez pigmentu a směsi s pigmentem, tak zjistíme, že směsi s pigmentem vydrží delší namáhání v hnětači, než u nich dojde k degradaci (vydrží přibližně o 2 min déle). Výjimku tvoří pouze směsi s červeným pigmentem, kde je tomu naopak.

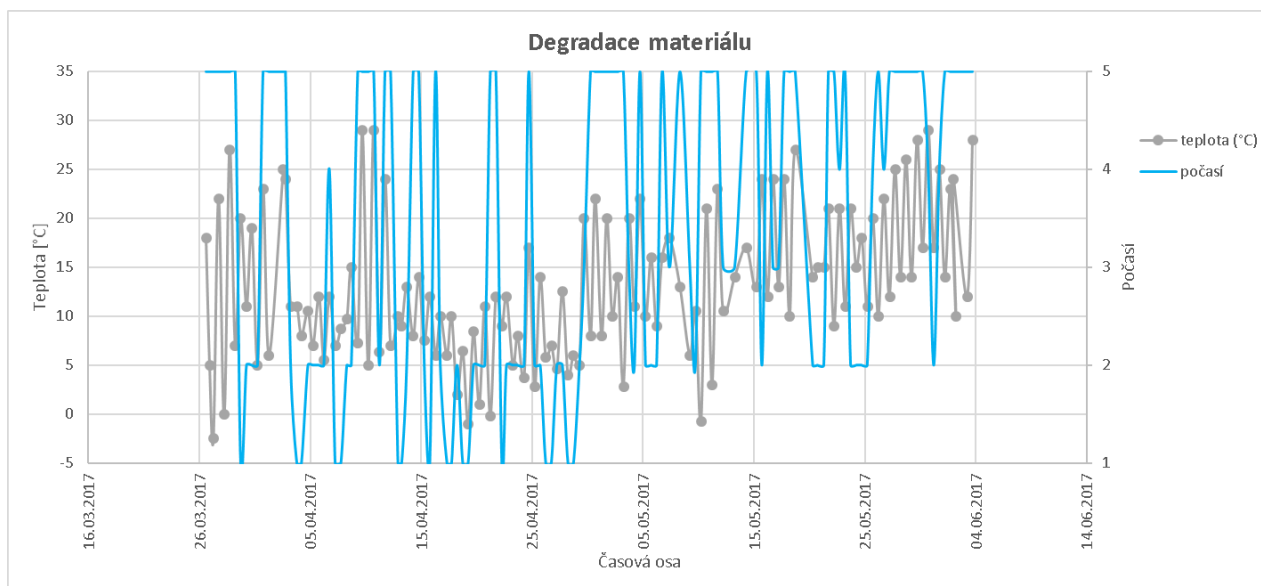
Kroučící momenty při dynamické teplotní stabilitě se výrazněji nemění, až na kroučící moment u směsí s 0,8 phr modrého pigmentu. V tomto případě se ale jedná o chybu měření, jak ukazuje směrodatná odchylka (tabulka 21).

3.4.2.2. Zkoušky degradace materiálu (UV stabilita)

Degradace materiálu způsobená UV zářením se projevuje změnou struktury polymeru, kdy dochází k odtržení atomů chlóru a vzniku dvojných vazeb v řetězci. To má za následek barevnou změnu výrobků. Dále také dochází ke změně reologických vlastností (např.: zvýšení viskozity, kroučícího momentu atd.).

Při této zkoušce byly vzorky umístěny ve venkovním i vnitřním prostředí po dobu 69 dnů a v určitých časových intervalech byla měřena

změna jejich zabarvení. Výsledky měření jsou v přílohách 2 a 3. Na obrázku 32 je uveden průběh počasí při měření.



Obrázek 32: Počasí při měření degradace, kde na vedlejší ose y je označeno: 1=děšť, 2=zataženo, 3=oblačno, 4=polojasno, 5=jasno

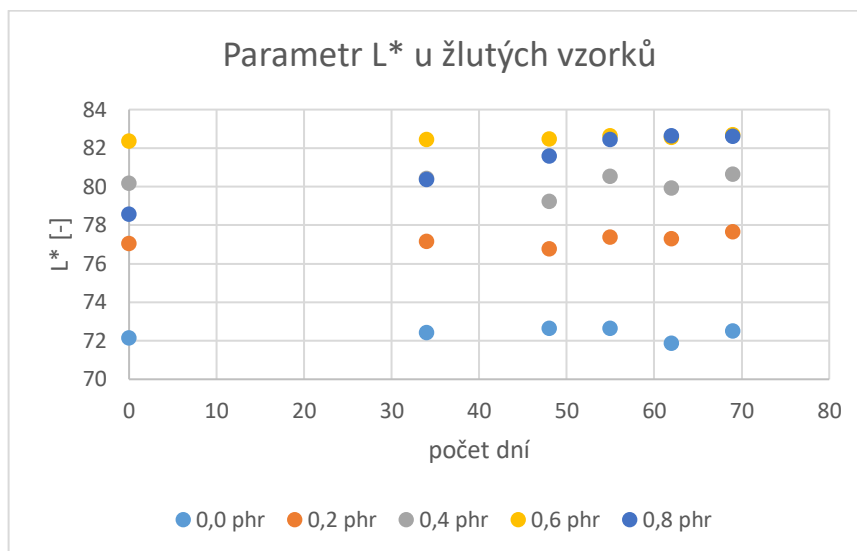
- *Degradace materiálu ve vnitřním prostředí*

Zkouška degradace ve vnitřním prostředí proběhla tak, že zkušební vzorky byly vystaveny slunečnímu záření, které procházelo skrz sklo a vzorky byly v prostředí s pokojovou teplotou.

Na obrázku 33, obrázku 34 a obrázku 35 jsou uvedeny grafy porovnávající změnu parametrů L^* , a^* , b^* pro vzorky se žlutým pigmentem. Výsledky vzorků s ostatními typy pigmentů jsou zde pouze zhodnoceny a jejich diagramy jsou umístěny v příloze 2.

Z obrázku 33 je patrné, že změna parametru L^* (u žlutých vzorků zkoušených ve vnitřním prostředí) ve většině případů nepodléhá velkým změnám (hodnota parametru L^* se jen nepatrně zvyšuje). U vzorku bez pigmentu se hodnota parametru L^* také téměř nemění. K nejvýraznější změně dochází u žlutého vzorku s 0,8 phr pigmentu, kde dochází k blednutí vzorku, jelikož se parametr L^* s dobou měření postupně zvyšuje. To může být způsobeno tím, že pigment v materiálu není světlostálý.

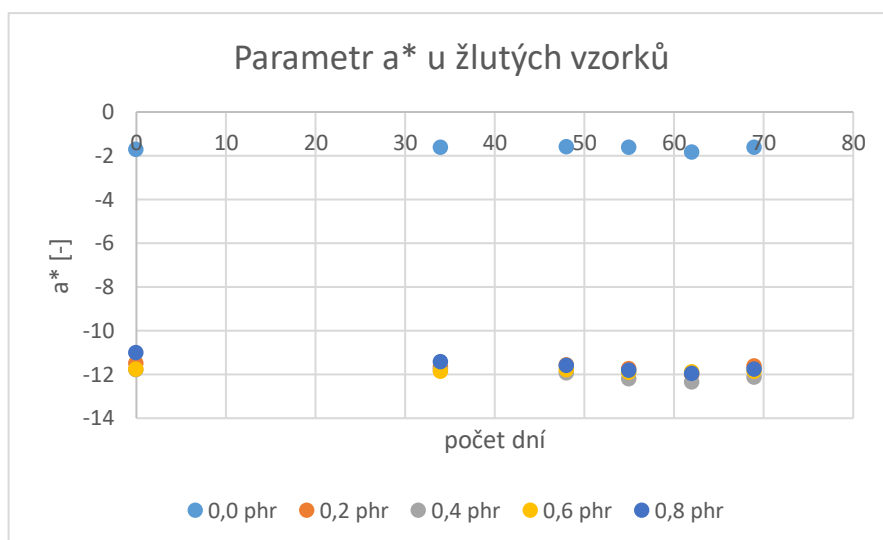
Parametr L^* u vzorků s červeným, modrým a zeleným pigmentem zůstává beze změny (příloha 2). Největší změna, jak již bylo uvedeno, nastává u vzorků se žlutým pigmentem.



Obrázek 33: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr L^*

Parametr a^* (obrázek 34) zůstává po dobu měření stejný jak u vzorků se žlutým pigmentem, tak i u vzorku bez pigmentu.

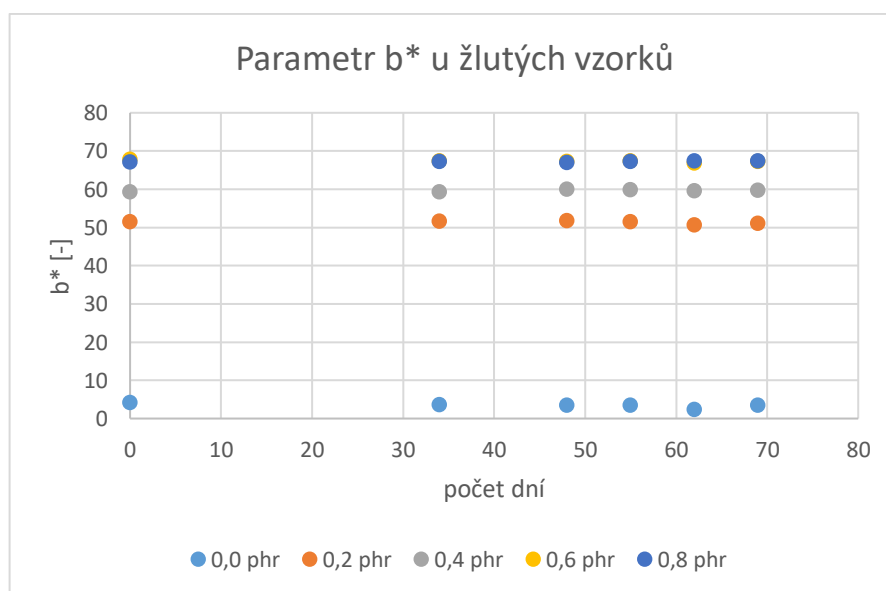
V příloze 2 je zobrazeno, že se u vzorků s červeným a zeleným pigmentem nevyskytuje žádná změna v hodnotách parametru a^* . U zeleného pigmentu dochází k poklesu hodnot parametru a^* po 48 dnech měření, a to u všech koncentrací pigmentu. Při přeměření po 55 dnech se však hodnoty parametru a^* vrátily zpět do původních hodnot, takže tento výkyv mohl být způsoben chybou měření.



Obrázek 34: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr a*

Z obrázku 35 je patrné, že parametr b^* se u žlutých vzorků i u vzorku bez pigmentu v průběhu měření téměř nemění. U vzorku bez pigmentu dochází k malému poklesu parametru b^* po 62 dnech měření.

U červených a modrých vzorků nedochází ke změně v hodnotách parametru b^* . U vzorků se zeleným pigmentem stouply hodnoty parametru b^* po 48 dnech měření u všech koncentrací pigmentu. Poté hodnoty parametru b^* postupně klesaly (jak již bylo uvedeno, tento výkyv mohl být způsoben chybou měření).



Obrázek 35: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr b*

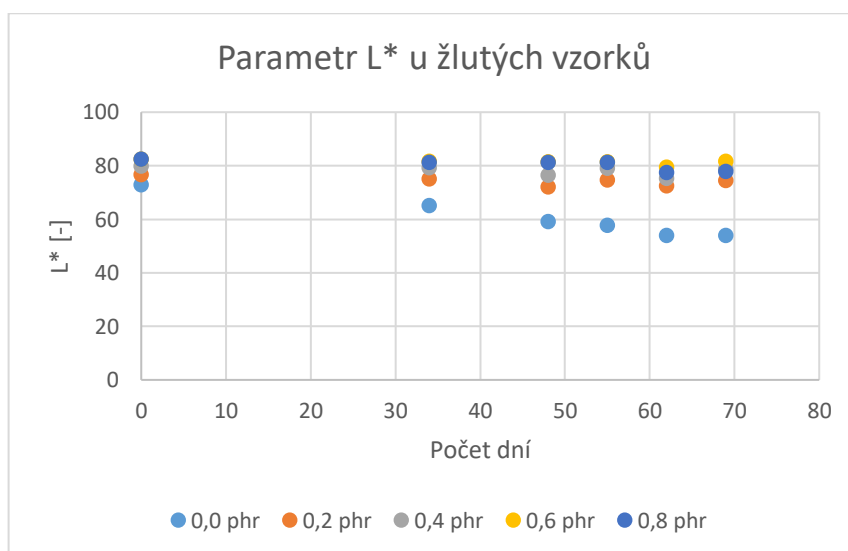
- *Degradace materiálu ve vnějším prostředí*

Při tomto měření byly vzorky vystaveny vnějším podmínkám (UV záření, déšť, povětrnost atd.) po dobu 69 dnů. Záznam teplot v průběhu měření je uveden v úvodu kapitoly na obrázku 32.

Na následujících obrázcích jsou uvedeny grafy (obrázek 36, obrázek 37, obrázek 38) porovnávající změnu parametrů L^* , a^* , b^* pro vzorky se žlutým pigmentem. Výsledky vzorků s ostatními typy pigmentů jsou zde pouze zhodnoceny a jejich diagramy jsou umístěny v příloze 3.

Na obrázku 36 je zobrazeno, že hodnoty parametru L^* u vzorků bez pigmentu znatelně klesají (parametr L^* je na začátku měření 76,7 a na konci měření 53,92). U vzorku bez pigmentu tedy došlo ke ztmavnutí (obrázek 39). U žlutých vzorků se hodnoty parametru L^* buď zvyšují nebo kolísají, ale ne tak markantně jako u vzorku bez pigmentu.

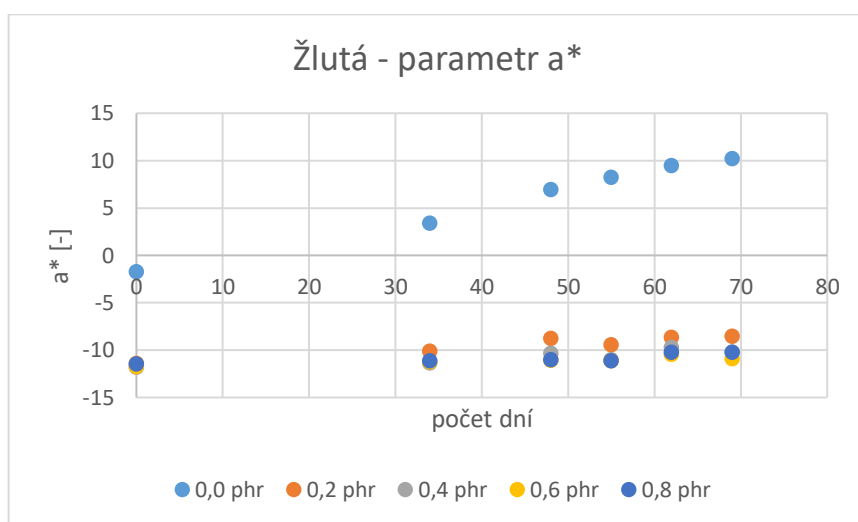
Hodnoty parametru L^* u vzorků s červeným, modrým a zeleným pigmentem se téměř nemění, takže pigment ve směsi působí jako UV stabilizátor a chrání PVC materiál před degradací. Z výsledků je patrné, že s vyššími koncentracemi pigmentu je materiál dokonce více chráněn před degradačními vlivy UV záření. Lepší kryvost zajišťují tmavší pigmenty, tj. modrý a zelený.



Obrázek 36: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr L^* , vnější prostředí

Parametr a^* se podle obrázku 37 nejvíce mění u vzorku bez pigmentu, kdy jeho hodnoty stoupají, takže se vzorek zbarvuje do červena. U žlutých vzorků se parametr a^* se v průběhu měření také zvyšuje, a to především u vzorků s nižšími koncentracemi pigmentu.

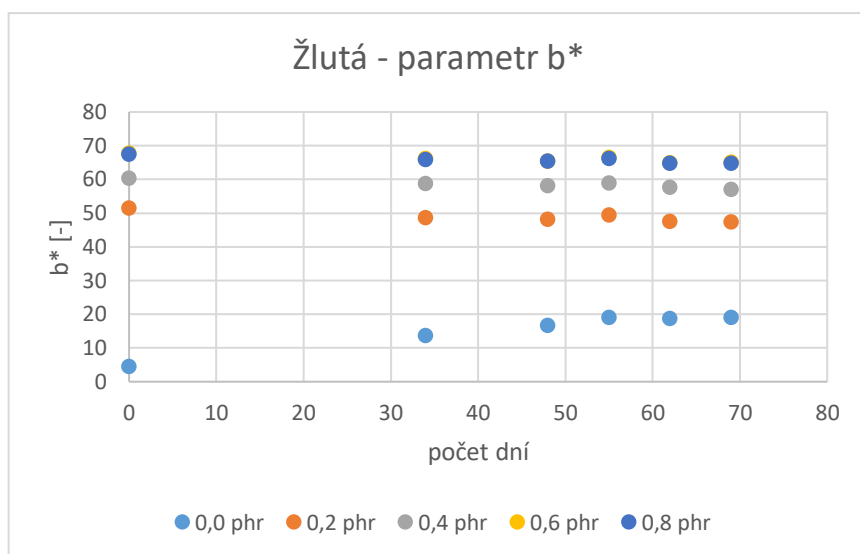
V příloze 3 jsou uvedeny výsledky změny parametru a^* u vzorků s ostatními druhy pigmentů. U červených vzorků má parametr a^* s rostoucím počtem dní spíše klesající charakter. Parametr a^* se u modrých vzorků téměř nemění (výjimkou je vzorek s 0,2 phr pigmentu, u kterého dochází k poklesu hodnoty parametru a^* při 48 dnech. Vzorky se zeleným pigmentem mají hodnoty pigmentu a^* prakticky neměnné.



Obrázek 37: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr a^* , vnější prostředí

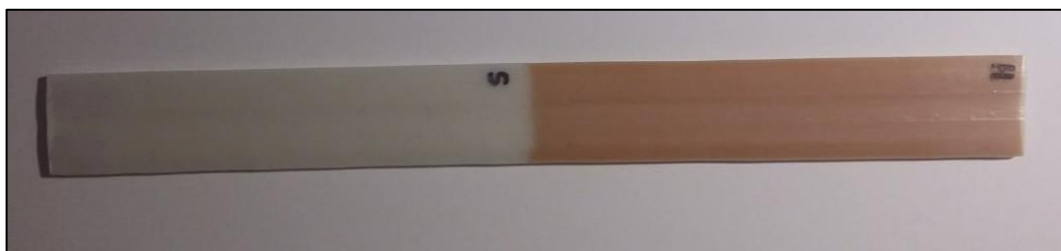
Hodnoty parametru b^* se u vzorku bez pigmentu zvyšují, takže vzorek vlivem UV záření žloutne (obrázek 38). Parametr b^* se u vzorků se žlutým pigmentem zásadně nemění. Největší kolísání jeho hodnot je zřejmé u vzorků s 0,2 phr žlutého pigmentu.

U vzorků s červeným, modrým a zeleným pigmentem se hodnoty parametru b^* téměř nemění.



Obrázek 38: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr b^* , vnější prostředí

Na obrázku 39 je zobrazena degradace PVC, která se projevuje zabarvením (nejprve byl vzorek žlutooranžový a postupně tmavl až do tmavě hnědé barvy). Při porovnání obrázku 39, kde je vzorek bez pigmentu s obrázkem 40, kde jsou vzorky s pigmentem, je zjevné, že pigment ve směsi zastává funkci UV stabilizátoru a kryje PVC materiál.



Obrázek 39: Degradace u vzorku bez pigmentu po 69 dnech ve vnějším prostředí (S označuje zakrytou půlku vzorku a H odkrytou)

Na obrázku 40 jsou porovnány vzorky s 0,2 phr pigmentu se vzorky s 0,4 phr pigmentu. U vzorků s 0,2 phr pigmentu jsou zřejmé rozdíly mezi horní půlkou (označenou H) a spodní půlkou (označenou S) vzorků. Na vzorcích s 0,4 phr už tento rozdíl viditelný není. Z toho vyplývá, že pigment opravdu působí jako stabilizátor UV záření a s jeho zvýšeným množstvím ve vzorku stoupá i krycí schopnost.



Degradace u vzorků s 0,2 phr pigmentu

Degradace u vzorků s 0,4 phr pigmentu

Obrázek 40: Porovnání degradace vzorků s 0,2 a 0,4 phr pigmentu (horní půlka vzorků byla vystavena UV záření a spodní byla zakryta)

3.4.3. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti PVC byly v této práci zjišťovány tahovou zkouškou.

Byly zjišťovány základní krátkodobé vlastnosti plastů. Zkouška standardně probíhá tak, že je normalizované zkušební těleso umístěno mezi čelisti a je natahováno silou ve směru své podélné osy. Natahování probíhá při konstantní rychlosti posuvu čelistí až do porušení zkušebního tělíska. Výsledkem zkoušky je tahový diagram, který zaznamenává závislost síly na prodloužení vzorku.

3.4.3.1. Tahová zkouška

V našem případě byla zkouška tahová provedena na nenormalizovaných vzorcích. Těmito vzorky byly pásky vytlačené z extrudéru, které byly dlouhé přibližně 200 mm, široké 21 ± 1 mm a jejich tloušťka byla $2,5 \pm 0,5$ mm. Tahové zkoušce byly podrobeny vzorky připravené u všech směsí, tedy pro všechny barvy a všechny koncentrace pigmentu. Pro každý typ směsi bylo testováno pět vzorků, což je minimální počet vzorků předepsaný v normě ČSN EN ISO 527.

Na obrázku 41 je zobrazeno zařízení použité k provedení tahové zkoušky.



Obrázek 41: Tahová zkouška

Protože vzorky mají nenormalizované rozměry, byly rozměry tloušťky a šířky přeměřeny u každého vzorku na třech místech. Tyto rozměry byly zprůměrovány a následně z nich byl vypočtena plocha průřezu vzorku. Z maximálních hodnot sil odečtených z pracovního diagramu byla vypočtena pevnost vzorků a výsledky byly mezi sebou porovnány.

Napětí na mezi kluzu bylo vypočteno z následujícího vztahu:

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A} \text{ [MPa], kde:} \quad (4)$$

- o σ_y je napětí na mezi kluzu (=pevnost) [MPa]
- o F_y je síla na mezi kluzu (= maximální síla) [N]
- o A je počáteční průřez zkušebního tělesa [mm²]

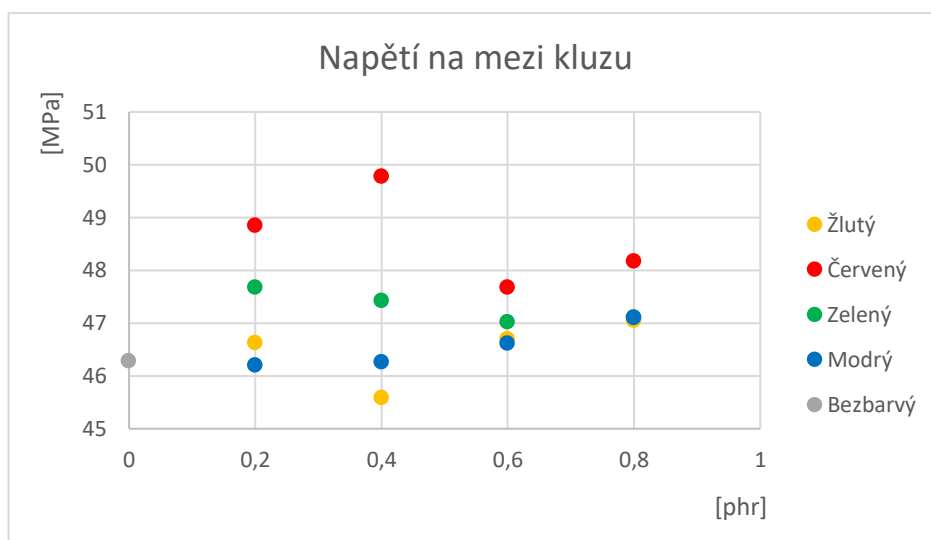
V tabulce 23 jsou uvedeny zprůměrované hodnoty pevnosti v tahu z pěti měření a příslušné směrodatné odchylky.

Tabulka 23: Výsledná napětí na mezi kluzu

Pevnost [MPa] pro všechny pigmenty					
	0,2 phr	0,4 phr	0,6 phr	0,8 phr	Bez pigmentu
Bez pigmentu	-	-	-	-	46,3 ± 1,54
Žlutý	46,6 ± 0,71	45,6 ± 0,45	46,7 ± 1,11	47,1 ± 1,40	-
Červený	48,9 ± 1,47	49,8 ± 2,83	47,7 ± 2,30	48,2 ± 2,75	-
Zelený	47,7 ± 1,01	47,4 ± 0,69	47,0 ± 0,64	47,1 ± 0,49	-
Modrý	46,2 ± 0,52	46,3 ± 0,69	46,6 ± 0,37	47,1 ± 0,67	-

Obecně je pevnost polyvinylchloridu v tahu přibližně 45 až 65 MPa. Podle výsledků v tabulce se zřejmé, že napětí na mezi kluzu u této směsi se pohybuje na dolní hranici obecně udávaného rozmezí pevnosti v tahu PVC. Z tabulky je také zjevné, že se hodnoty pevnosti výrazně nemění. Přesto vyšší pevnost vykazují vzorky s červeným a se zeleným pigmentem a nejnižší vzorky se žlutým a modrým pigmentem.

Na obrázku 42 je diagram, kde je vzorek bez pigmentu umístěn na nulovou osu. Je zřejmé, že největší vliv na pevnost má červený pigment, který ji zvyšuje. Toto zvýšení může být způsobeno tím, že v červeném pigmentu může být vyšší obsah mazadel či jiného nosiče pigmentu. Nejvyšší pevnost v tahu u červeného pigmentu je při 0,4 phr.



Obrázek 42: Napětí na mezi kluzu pro všechny vzorky

3.4.4. Nepropustnost (nízká permeabilita)

Nepropustnost je hodnocena zkouškou nasákavosti, kdy je vzorek zvážen a pak následně ponořen do vody a v určitých intervalech z vody vytahován a vážen. Je zjišťováno, zda se zvýšeným množstvím pigmentu nemá vzorek větší nasákavost, tedy zda neklesá jeho nepropustnost.

Tabulka 24: Nasákavost vzorků bez pigmentu

Hodnocení nasákavosti – vzorky bez pigmentu								
	0 dní	7 dní	15 dní	25 dní	58 dní	67 dní	74 dní	Σ nasáklé vody [%]
0 phr	7,185	7,194	7,202	7,202	7,210	7,210	7,211	0,36 %

Tabulka 25: Nasákavost vzorků se žlutým pigmentem

Hodnocení nasákavosti – žlutý pigment								
	0 dní	7 dní	15 dní	25 dní	58 dní	67 dní	74 dní	Σ nasáklé vody [%]
0,2 phr	7,768	7,778	7,783	7,785	7,794	7,795	7,796	0,36 %
0,4 phr	7,258	7,266	7,275	7,276	7,285	7,284	7,287	0,40 %
0,6 phr	6,589	6,597	6,605	6,609	6,613	6,613	6,615	0,40 %
0,8 phr	8,049	8,057	8,066	8,069	8,075	8,076	8,076	0,34 %

Tabulka 26: Nasákavost vzorků s červeným pigmentem

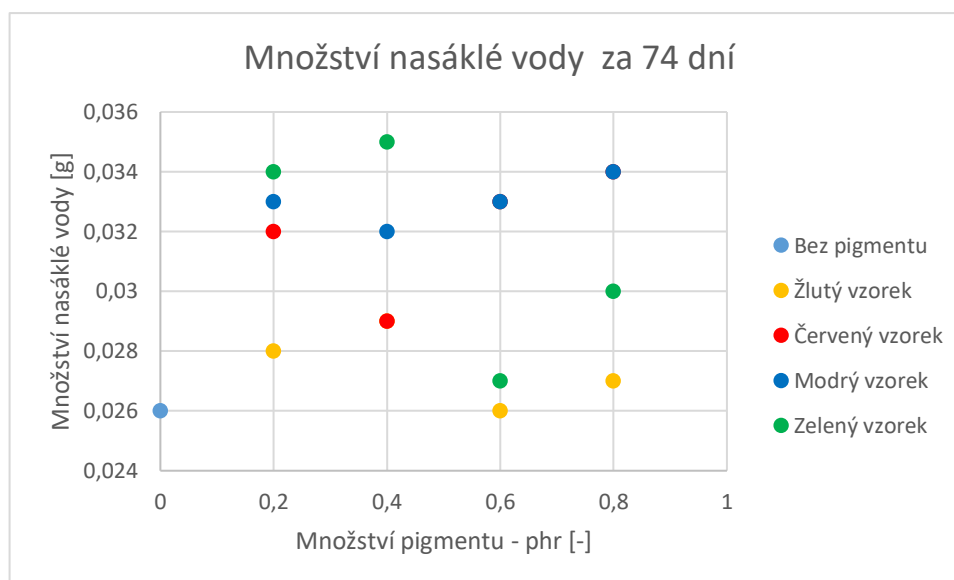
Hodnocení nasákavosti – červený pigment								
	0 dní	7 dní	15 dní	25 dní	58 dní	67 dní	74 dní	Σ nasáklé vody [%]
0,2 phr	7,755	7,765	7,771	7,776	7,785	7,786	7,787	0,24 %
0,4 phr	7,857	7,866	7,872	7,874	7,884	7,885	7,886	0,37 %
0,6 phr	8,028	8,044	8,047	8,051	8,061	8,061	8,061	0,41 %
0,8 phr	7,865	7,882	7,883	7,890	7,897	7,897	7,899	0,43 %

Tabulka 27: Nasákavost vzorků s modrým pigmentem

Hodnocení nasákavosti – modrý pigment								
	0 dní	7 dní	15 dní	25 dní	58 dní	67 dní	74 dní	Σ nasáklé vody [%]
0,2 phr	7,735	7,750	7,753	7,757	7,765	7,768	7,768	0,43 %
0,4 phr	7,784	7,802	7,802	7,805	7,815	7,816	7,816	0,41 %
0,6 phr	7,445	7,463	7,464	7,468	7,475	7,475	7,478	0,44 %
0,8 phr	8,133	8,148	8,152	8,157	8,164	8,166	8,167	0,42 %

Tabulka 28: Nasákavost vzorků se zeleným pigmentem

Hodnocení nasákavosti – zelený pigment								
	0 dní	7 dní	15 dní	25 dní	58 dní	67 dní	74 dní	Σ nasáklé vody [%]
0,2 phr	7,937	7,953	7,955	7,962	7,969	7,970	7,971	0,43 %
0,4 phr	7,997	8,013	8,016	8,022	8,030	8,032	8,033	0,44 %
0,6 phr	8,038	8,047	8,051	8,056	8,063	8,065	8,065	0,34 %
0,8 phr	6,862	6,877	6,879	6,884	6,888	6,889	6,892	0,44 %



Z diagramu je zjevné, že vzorky s pigmentem až na výjimky absorbují více vody než vzorek bez pigmentu, a to průměrně o 0,08 %.

3.5. Vliv koncentrace pigmentu na zpracovatelnost PVC směsí

Cílem tohoto měření bylo zjistit, jaký vliv má zvýšené množství pigmentu na parametry, které jsou důležité k výrobě produktů pro elektroinstalaci. Zkoušky byly provedeny na materiálu určenému pro vstřikování na *Plastographu Brabender*. U taveniny z PVC byla zjišťována viskozita a plastikace směsi.

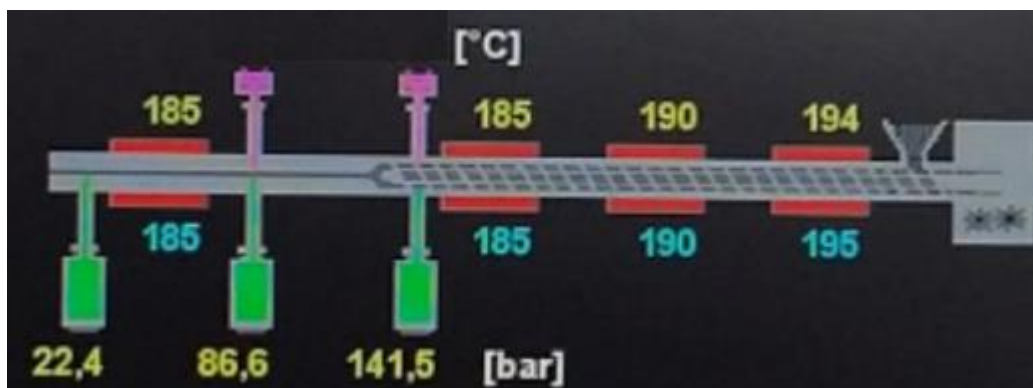
3.5.1. Viskozita PVC směsí

Viskozita úzce souvisí s reologií, což je disciplína, které se zabývá tokem taveniny a deformací. Viskozita je její základní veličina a charakterizuje tokové chování a vnitřní tření v kapalinách. Její velikost závisí na přitažlivých silách mezi částicemi. Kapaliny s větší přitažlivou silou mají větší viskozitu, tedy více brzděný pohyb kapaliny. Stanovením viskozity lze posuzovat vliv maziva na zpracovatelnost směsí.

3.5.1.1. Průběh měření viskozity

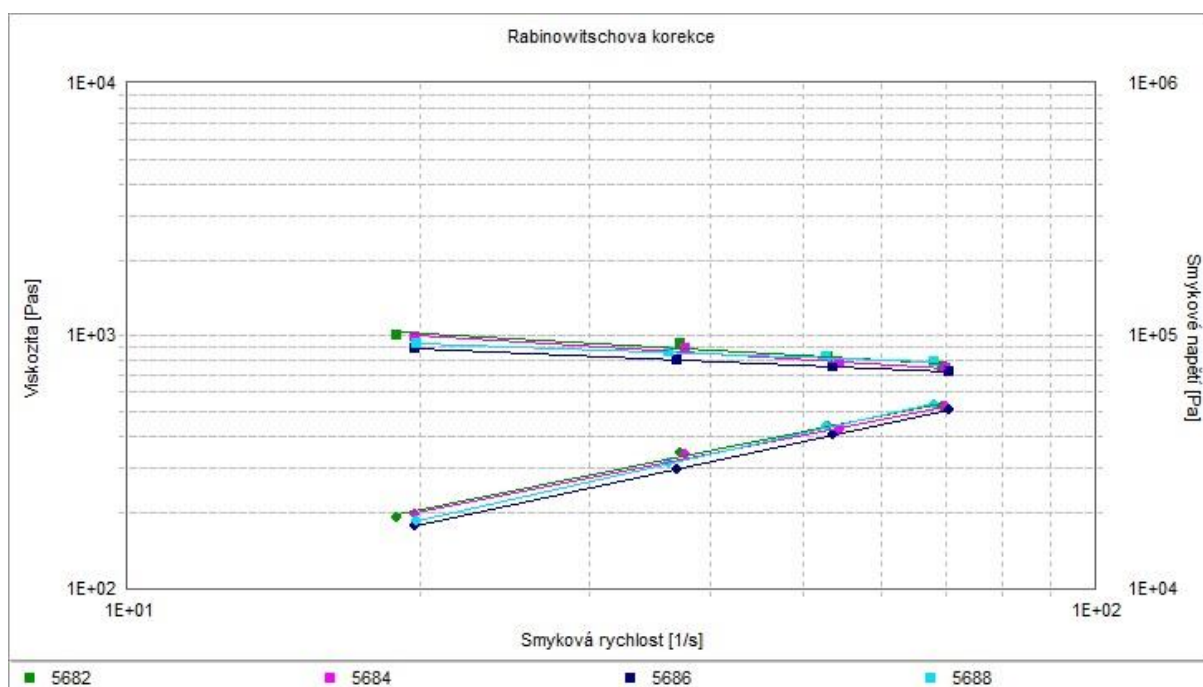
Viskozita PVC směsi byla měřena na *Plastographu Brabender* pomocí štěrbinové kapilární hlavy, která je nasazena na dvojšnekovém extrudéru. PVC granulát byl zpracováván při teplotách uvedených na obrázku 43 při 5, 10, 15 a

20 ot/min, kdy je tavenina šnekem vytlačována přes kapilární hlavu, ve které je umístěno čidlo tlaku a teploty, snímající tlaky taveniny.



Obrázek 43: Teplotní profil extrudéru při měření viskozity

Výsledné hodnoty jsou zaznamenávány v tabulkách 26 až 33 a na obrázcích 45 až 48. Tyto hodnoty jsou odečteny z diagramu viskozity, kde stoupající smykovou rychlostí $\dot{\gamma}$ či smykovým napětím τ dochází ke změně viskozity η . Tato závislost je pro příklad uvedena na obrázku 44. Diagram je v logaritmickém měřítku.



Obrázek 44: Naměřené výsledky vypočtené Rabinowitschovou korekcí pro směs se zelným pigmentem

Vzhledem ke tření taveniny o stěnu kapiláry se předpokládá nulová rychlost vrstvy taveniny, zatímco ve středu kapiláry je rychlost vrstvy taveniny největší. Pro výpočet viskozity se proto používá Rabinowitschova nebo

Bagleyho korekce. Plastograph Brabender pracuje s Rabinowitschovou korekcí, která má následující tvar:

$$\dot{\gamma}_{sk} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (5)$$

kde n je index nenewtonského chování kapalin, vyjádřený jako:

$$n = \frac{d \log(\tau_{sk})}{d \log(\dot{\gamma})} \quad (6)$$

Rabinowitschova korekce představuje zahrnutí odchylky od ideálního tvaru tokového profilu kapilárou.

- *Směs bez pigmentu*

V tabulce 29 jsou výsledky viskozity vzorku bez pigmentu pro různé otáčky.

Tabulka 29: Viskozita vzorku bez pigmentu

Viskozita vzorku bez pigmentu [Pa.s]	
Otáčky	Množství pigmentu
	0 phr
5 ot/min	1024,1
10 ot/min	934,6
15 ot/min	898,7
20 ot/min	823,6

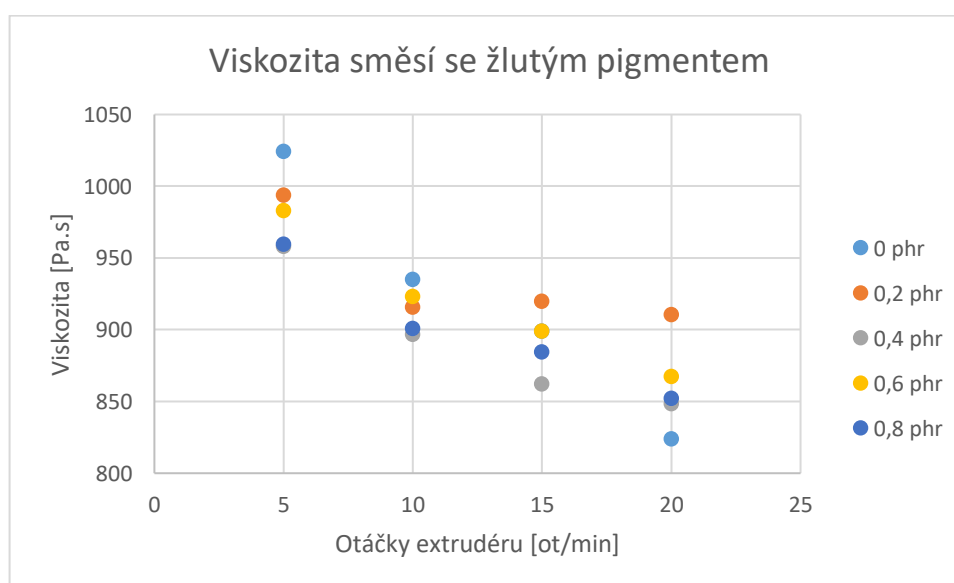
- *Směs se žlutým pigmentem*

V tabulce 30 jsou výsledky viskozity vzorků se žlutým pigmentem pro různé otáčky.

Tabulka 30: Viskozita vzorku se žlutým pigmentem

Viskozita žlutého vzorku [Pa.s]				
Množství pigmentu	0,2 phr	0,4 phr	0,6 phr	0,8 phr
Otáčky				
5 ot/min	993,4	957,7	982,7	959,3
10 ot/min	915,3	896,4	922,7	900,6
15 ot/min	919,4	862,0	898,6	884,2
20 ot/min	910,2	848,1	867,1	851,8

Na obrázku 45 je diagram, který porovnává hodnoty viskozit žlutých směsí a směsi bez pigmentu. Při 5 a 10 ot/min klesají hodnoty viskozity u směsí s pigmentem úměrně se zvýšenou koncentrací pigmentu ve směsi. Při 15 ot/min se toto stanovisko začíná měnit a při 20 ot/min má nejnižší viskozitu vzorek bez pigmentu. Nejmenší pokles viskozity je zaznamenán u vzorků s 0,2 phr žlutého pigmentu. Vzorky se žlutým pigmentem mají při 5 ot/min viskozitu nižší než vzorek bez pigmentu a při 20 ot/min zase vyšší. Hodnoty viskozity se s vyššími otáčkami snižují.



Obrázek 45: Viskozita směsí se žlutým pigmentem

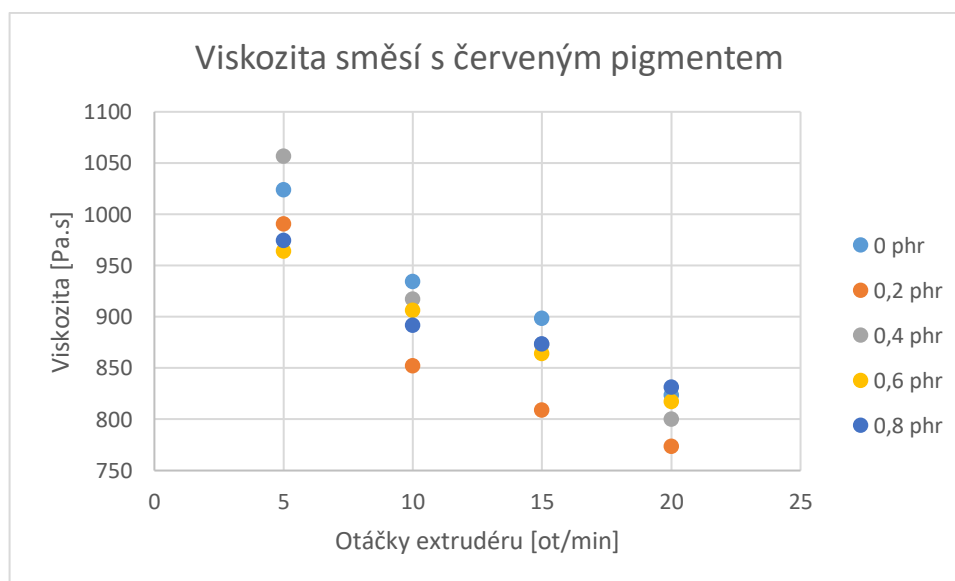
- *Viskozita směsí s červeným pigmentem*

V tabulce 31 jsou výsledky viskozity vzorků s červeným pigmentem pro různé otáčky.

Tabulka 31: Viskozita vzorku s červeným pigmentem

Viskozita červeného vzorku [Pa.s]				
Množství pigmentu Otáčky	0,2 phr	0,4 phr	0,6 phr	0,8 phr
5 ot/min	990,7	1056,8	964,3	974,6
10 ot/min	852,2	917,4	906,2	891,7
15 ot/min	809,2	873,0	864,1	873,4
20 ot/min	773,6	800,0	817,2	831,6

Viskozita u směsí s červeným pigmentem (obrázek 46) je většinou podobná nebo nižší než viskozita vzorků bez pigmentu. Nejnižší hodnoty viskozity vykazuje vzorek s 0,2 phr červeného pigmentu. Hodnoty viskozity se s rostoucími otáčkami opět zmenšují.



Obrázek 46: Viskozita směsí s červeným pigmentem

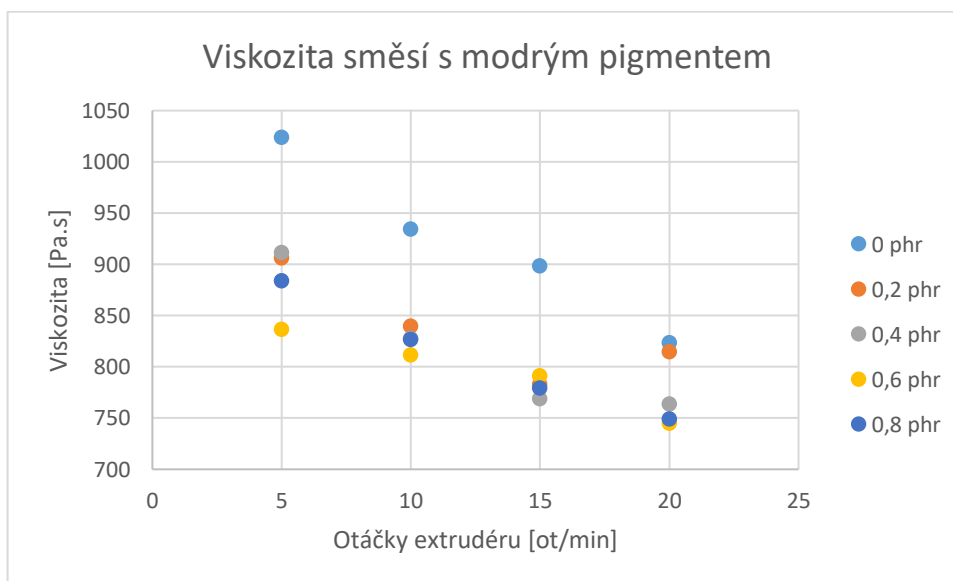
- *Viskozita směsí s modrým pigmentem*

V tabulce 32 jsou výsledky viskozity vzorků s modrým pigmentem pro různé otáčky.

Tabulka 32: Viskozita vzorku s modrým pigmentem

Viskozita modrého vzorku				
Množství pigmentu	0,2 phr	0,4 phr	0,6 phr	0,8 phr
Otáčky				
5 ot/min	906,3	911,4	836,5	884,2
10 ot/min	839,7	827,7	811,4	826,9
15 ot/min	782,8	768,8	791,5	779,3
20 ot/min	814,7	763,8	744,9	749,3

Viskozita směsí s modrým pigmentem (obrázek 47) je vždy mnohem nižší než viskozita směsi bez pigmentu. Hodnoty viskozity mají s rostoucí koncentrací pigmentu spíše klesající charakter. Jak již bylo uvedeno, viskozita klesá úměrně s vyššími otáčkami.



Obrázek 47: Viskozita směsí s modrým pigmentem

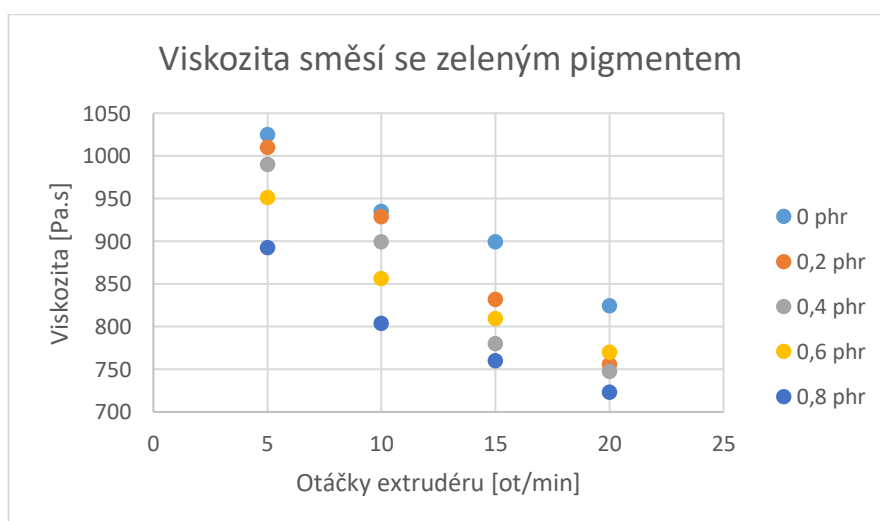
- *Viskozita směsí se zeleným pigmentem*

V tabulce 33 jsou výsledky viskozity vzorků se zeleným pigmentem pro různé otáčky.

Tabulka 33: Viskozita vzorku se zeleným pigmentem

Viskozita zeleného vzorku [Pa.s]				
Množství pigmentu Otáčky	0,2 phr	0,4 phr	0,6 phr	0,8 phr
5 ot/min	1009,5	989,3	950,5	892,0
10 ot/min	928,2	898,5	855,6	802,9
15 ot/min	831,6	779,6	809,1	759,3
20 ot/min	755,2	746,7	769,7	722,3

Z naměřených hodnot viskozit (obrázek 48) u zelených vzorků je zjevné, že viskozita je s vyššími otáčkami nižší. Dále je také patrné, že téměř u všech otáček viskozita klesá vlivem zvyšujícího se obsahu pigmentu. Zlom nastává u 20 ot/min, kdy se viskozita směsi s 0,4 phr pigmentu oproti 0,6 phr snižuje.

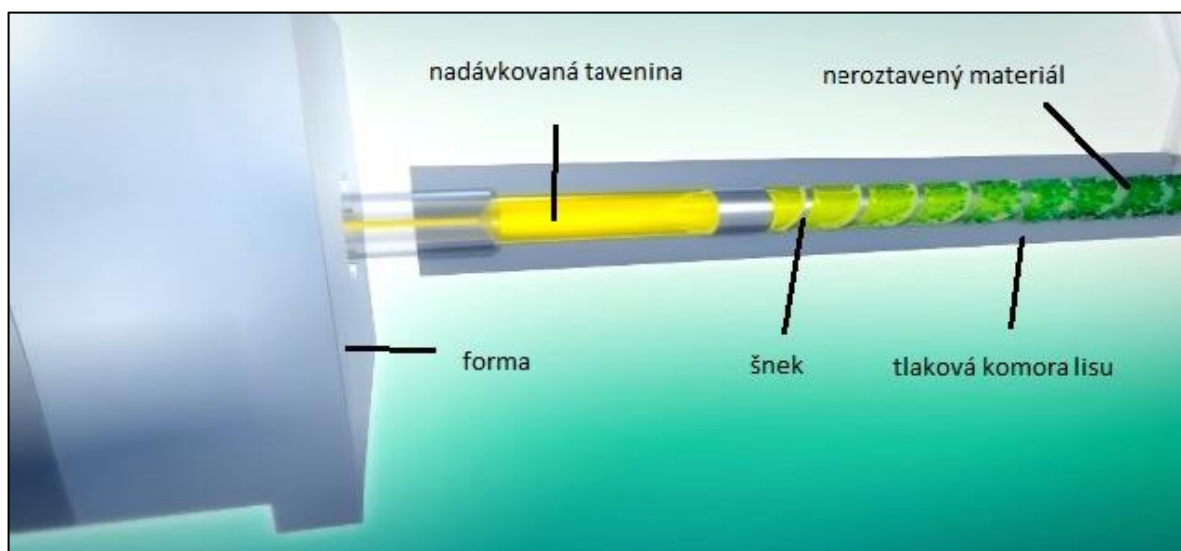


Obrázek 48: Viskozita směsí se zeleným pigmentem

3.5.2. Plastifikace

Plastifikace (neboli plastikace) je proces, kdy dochází k homogenizaci materiálu. Homogenizovaného stavu lze dosáhnout při roztavení a prohnětení materiálu takovým způsobem, aby ve hmotě nebyla místa s rozdílnou hustotou, vnitřním pnutím a se zbytky fázových rozhraní mezi jednotlivými částicemi zpracovávaného polymeru. K plastifikaci dochází především u termoplastů (tedy i u PVC) na válcových nebo šnekových zařízeních [1, 21].

Plastifikace je poslední fází přípravy materiálu před vlastním vstřikováním. Dochází k ní ve vstřikovací jednotce, která má kromě plastifikace za úkol také dopravu materiálu, vstřikování a dotlak taveniny. Vstřikovací jednotka je schopna zplastifikovat jen určitou hmotnost materiálu za jednotku času (plastifikační kapacita), kdy velikost této dávky musí zajistit naplnění formy, naplnění vtokového systému a také taveninu pro kompenzaci smrštění (dotlak). Tento celkový objem taveniny se nazývá polštář. Po dotlaku začíná plastifikace nové dávky materiálu. Šnek tedy otáčením znovu nabírá granulát z násypky, plastifikuje jej a vtlačuje do prostoru před čelem šneku (obrázek 49).



Obrázek 49: Nadávkování taveniny před čelo šneku po plastifikaci [22]

Zásadní je především doba plastifikace, což je čas potřebný ke zplastifikování dávky materiálu, k jejímu rovnoměrnému homogenizování a k umístění dávky před čelo šneku. Plastifikace by měla probíhat optimální

dobu. Pokud proběhne rychle, tak může materiál vlivem tepla a mechanického namáhání zdegradovat, protože je v komoře delší dobu, než je nutné. V případě pozdního průběhu plastifikace se do formy dostane nehomogenní materiál. Doba plastifikace je zásadní z hlediska kvality vstřikovaného materiálu, nemá však později vliv na dobu celého výrobního cyklu. Doba celého výrobního cyklu ovlivňuje především doba chlazení výrobků ve formě. Dávkování granulátu, jeho tavení a plastifikace probíhá během chlazení výrobku ve formě.

Při plastifikaci se materiál taví nejen teplem od topných těles, ale i vlivem tření granulátu o stěny komory a třením granulí mezi sebou (tzv. frikční teplo). Poměrově dvě třetiny tepla vznikají třením a jedna třetina topnými tělesy [4, 21].

Na plastifikaci má z přidávaných aditiv vliv použité mazivo, kdy mazivo s vnějším účinkem plastifikaci prodlužuje a mazivo s vnitřním účinkem ji zkracuje [20].

3.5.2.1. Průběh měření plastifikace

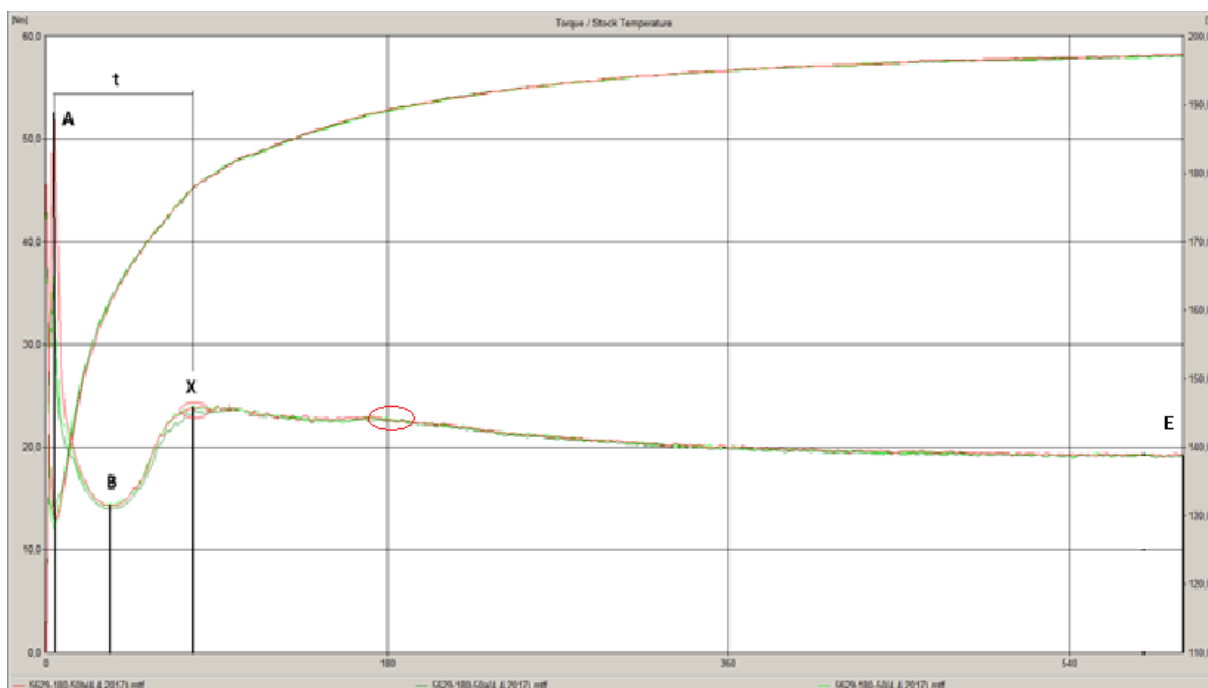
Směs byla podrobena namáhání v hnětači s válcovými hnětáky. Vstupní parametry zkoušky jsou uvedeny v tabulce 34. Při zkoušce plastifikace je důležité, aby zplastifikovaná dávka byla navážena přesně (60 g), aby bylo zabezpečeno naplnění dutiny hnětače a zároveň, aby se kompenzovalo smrštění materiálu.

Tabulka 34: Základní nastavené parametry

Vstupní parametry hnětače				
Teplota [°C]	Otáčky [ot/min]	Doba hnětení materiálu v hnětači [min]	Hmotnost práškové směsi [g]	Hmotnost závaží [kg]
180 °C	50 ot/min	10 min	60 g	5 kg

Zkouška proběhla nastavením vstupních parametrů a poté následovalo ruční vsypání a zatlačení směsi do komory hnětače. Hnětač byl zatížen pěti kilogramovým závažím. Doba ručního vsypání a zatlačení směsi musí být do 10 s. Po ukončení zkoušky se komora hnětače vyčistí, pak je zařízení připraveno k dalšímu zkoušení.

Výsledkem zkoušky plastifikace je plastifikační diagram, znázorňující kroutící moment a teplotu materiálu v závislosti na čase. Pro příklad je na obrázku 50 uveden diagram plastifikace žlutých směsí s 0,4 phr pigmentu. V diagramu je vyznačena doba plastifikace t , maximální kroutící moment při plnění A , minimální kroutící moment B , maximální kroutící moment po zplastifikování X a kroutící moment po 10 min hnětení E .



Obrázek 50: Plastifikace žlutých směsí s 0,4 phr, kde t = doba plastifikace, A = maximální kroutící moment při plnění, B = minimální kroutící moment, X = maximální kroutící moment po zplastifikování, E = kroutící moment po 10 min hnětení

V diagramu jsou červenou barvou označena dvě maxima kroutícího momentu po zplastifikování. Důvodem je, že k plastifikaci dochází u základního PVC materiálu (Solvin 257 RF) a u modifikátoru toku (Kane ACE PA 210), jelikož každá z těchto složek plastifikuje v jinou dobu. Z této zkoušky není

možné přiřadit maximální dobu plastifikace jednotlivým složkám. Pro vyhodnocení zkoušky je uváděn vyšší kroutící moment označený bodem X, což je maximální kroutící moment po zplastifikování.

Měření plastifikace proběhlo u třech vzorků směsi. V následujících tabulkách jsou uvedeny zprůměrované hodnoty ze tří měření, které jsou odečtené z plastifikačních diagramů: doba plastifikace t , maximální kroutící moment při plnění A , minimální kroutící moment B , maximální kroutící moment po zplastifikování X a kroutící moment po 10 min hnětení E . Ke všem hodnotám jsou uvedeny příslušné směrodatné odchylky. Pro přehlednost jsou naměřené výsledky zaznamenány do diagramů.

Při porovnávání výsledků nebudou porovnávány hodnoty bodu A (maximální kroutící moment při plnění), protože plnění dutiny hnětače probíhalo ručně, takže velikosti kroutících momentu při plnění jsou ovlivněny nepřesným a nestejnorodým zatlačením závaží na hnětač.

- *Plastifikace směsí bez pigmentu*

Nejprve byla provedena plastifikace směsi bez pigmentu, aby její výsledky mohly být dále v diagramech porovnávány s hodnotami plastifikace ostatních směsí (směsí s pigmentem).

Tabulka 35: Výsledky plastifikace směsi bez pigmentu

Výsledky plastifikace směsi bez pigmentu					
Výsledky plastifikace Množství pigmentu	Doba plastifikace t [s]	Kroutící moment A [Nm]	Kroutící moment B [Nm]	Kroutící moment X [Nm]	Kroutící moment E [Nm]
0,0 phr	$65 \pm 10,63$	$42,5 \pm 4,74$	$15,2 \pm 0,46$	$23,7 \pm 0,05$	$18,4 \pm 0,17$

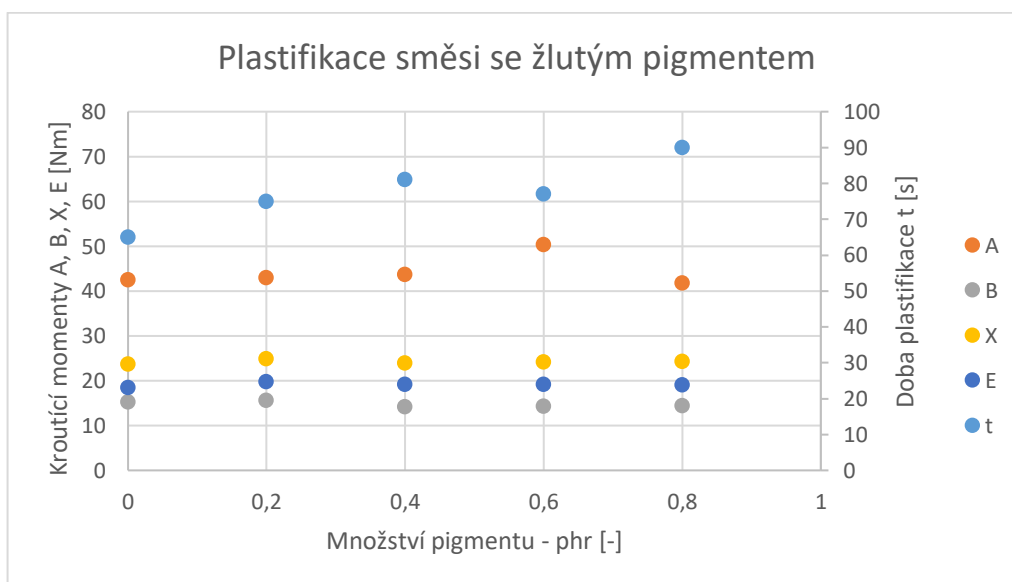
- *Plastifikace směsi se žlutým pigmentem*

V tabulce 36 jsou uvedeny výsledky plastifikace žlutých směsí, které jsou zaznamenány na obrázku 51.

Tabulka 36: Doba a kroutící momenty při plastifikaci směsi se žlutým pigmentem

Výsledky plastifikace směsí se žlutým pigmentem					
Výsledky plastifikace	Doba plastifikace	Kroutící moment A	Kroutící moment B	Kroutící moment X	Kroutící moment E
Množství pigmentu	t [s]	[Nm]	[Nm]	[Nm]	[Nm]
0,2 phr	$75 \pm 10,63$	$42,9 \pm 6,96$	$15,6 \pm 0,40$	$24,9 \pm 0,13$	$19,7 \pm 0,13$
0,4 phr	$81 \pm 7,72$	$43,7 \pm 9,18$	$14,1 \pm 0,17$	$23,9 \pm 0,09$	$19,2 \pm 0,09$
0,6 phr	$77 \pm 6,18$	$50,3 \pm 3,22$	$14,3 \pm 0,39$	$24,1 \pm 0,21$	$19,1 \pm 0,08$
0,8 phr	$90 \pm 1,63$	$41,7 \pm 8,94$	$14,4 \pm 0,25$	$24,3 \pm 0,37$	$19,0 \pm 0,08$

V diagramu na obrázku 51 jsou průměrné hodnoty plastifikace směsí bez pigmentu umístěny na nulové ose. Je zjevné, že u směsí s pigmentem vzrostla oproti směsi bez pigmentu doba plastifikace, a to průměrně o 16 s. Nejdelší doba plastifikace probíhá u směsi s 0,8 phr pigmentu. Koncentrace pigmentu tedy ovlivňuje dobu plastifikace, ovšem ne natolik výrazně, aby to mělo vliv na proces zpracování. Minimální kroutící momenty B , maximální kroutící momenty po zplastifikování X a kroutící momenty po 10 min hnětení E se v porovnání směsi bez pigmentu nijak výrazně nemění, nebo je změna zahrnuta v rámci chyby.



Obrázek 51: Graf plastifikace směsi se žlutým pigmentem

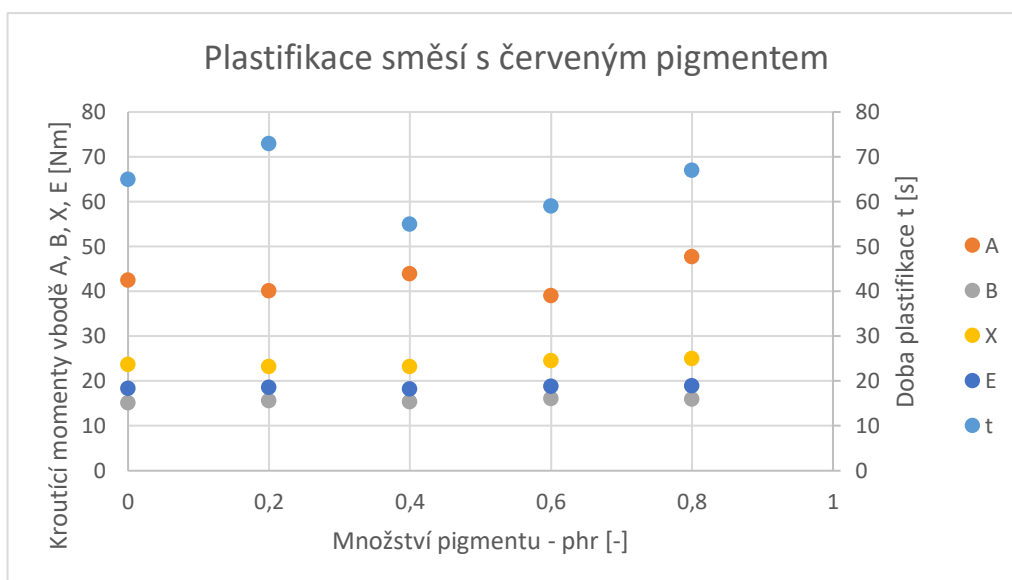
- *Plastifikace směsi s červeným pigmentem*

V tabulce 37 jsou uvedeny výsledky plastifikace červených směsí, které jsou zaznamenány v grafu na obrázku 52.

Tabulka 37: Výsledek plastifikace směsí s červeným pigmentem

Výsledky plastifikace směsí s červeným pigmentu					
Výsledky plastifikace Množství pigmentu	Doba plastifikace t [s]	Kroutící moment A [Nm]	Kroutící moment B [Nm]	Kroutící moment X [Nm]	Kroutící moment E [Nm]
0,2 phr	73 ± 11,12	40,1 ± 6,67	15,6 ± 0,21	23,3 ± 0,38	18,6 ± 0,17
0,4 phr	55 ± 7,72	44,0 ± 5,81	15,4 ± 0,40	23,2 ± 0,24	18,2 ± 0,00
0,6 phr	59 ± 4,99	39,1 ± 4,29	16,1 ± 0,26	24,6 ± 0,13	18,8 ± 0,17
0,8 phr	67 ± 8,06	47,7 ± 8,94	16,0 ± 0,26	25,0 ± 0,60	19,0 ± 0,25

Doba plastifikace t v diagramu na obrázku 52 dosahuje maxima u směsi s 0,2 phr pigmentu (je zde ale velká směrodatná odchylka, takže měření je nepřesné). S 0,4 phr pigmentu se doba plastifikace snižuje jak vzhledem ke směsi bez pigmentu, tak ke směsi s 0,2 phr pigmentu. Od koncentrace 0,4 phr pigmentu do 0,8 phr pigmentu doba plastifikace postupně narůstá. Minimální kroutící momenty B a kroutící momenty po 10 min hnětení E se prakticky nemění a hodnoty maximálního kroutícího momentu po zplastifikování X s vyšší koncentrací pigmentu stoupají.



Obrázek 52: Diagram plastifikace směsí s červeným pigmentem

- Plastifikace směsí s modrým pigmentem

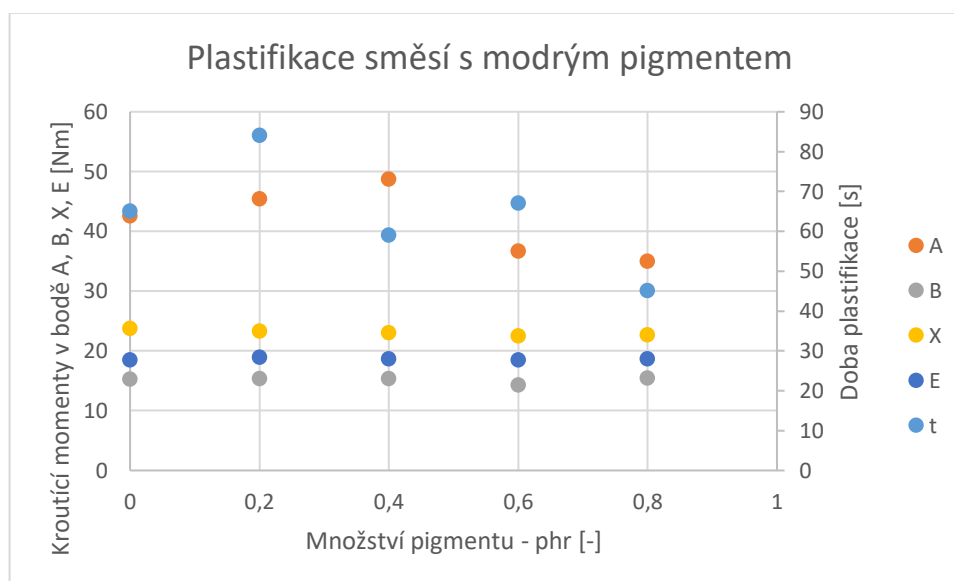
V tabulce 38 jsou uvedeny výsledky plastifikace modrých směsí, které jsou dále zaznamenány v grafu na obrázek 53.

Tabulka 38: Výsledky plastifikace směsí s modrým pigmentem

Výsledky plastifikace směsí s modrým pigmentu					
Výsledky plastifikace / Množství pigmentu	Doba plastifikace t [s]	Krouťící moment A [Nm]	Krouťící moment B [Nm]	Krouťící moment X [Nm]	Krouťící moment E [Nm]
0,2 phr	$84 \pm 4,90$	$45,3 \pm 8,42$	$15,3 \pm 0,28$	$23,2 \pm 0,42$	$18,9 \pm 0,17$
0,4 phr	$59 \pm 1,89$	$48,7 \pm 4,82$	$15,3 \pm 1,16$	$23,0 \pm 0,16$	$18,6 \pm 0,09$
0,6 phr	$67 \pm 12,04$	$36,6 \pm 5,04$	$14,2 \pm 0,25$	$22,4 \pm 0,29$	$18,4 \pm 0,08$
0,8 phr	$45 \pm 3,40$	$34,9 \pm 2,62$	$15,4 \pm 0,29$	$22,6 \pm 0,17$	$18,6 \pm 0,13$

Z diagramu na obrázku 53 je zřejmé, že doba plastifikace t směsi s 0,2 phr modrého pigmentu vzrostla oproti době plastifikace u směsi bez pigmentu o 19 s. Tento nárůst doby plastifikace poté nepravidelně klesal a nejkratší dobu plastifikace měla směs s 0,8 phr pigmentu, kdy je rozdíl mezi směsí s 0,2 phr pigmentu a směsí s 0,8 phr pigmentu 39 s. Lze tedy uvést, že

v případě modrého pigmentu jeho vyšší koncentrace způsobuje pokles doby plastifikace. U kroutících momentů B, X a E nedochází k výraznější změně.



Obrázek 53: Graf plastifikace směsí s modrým pigmentem

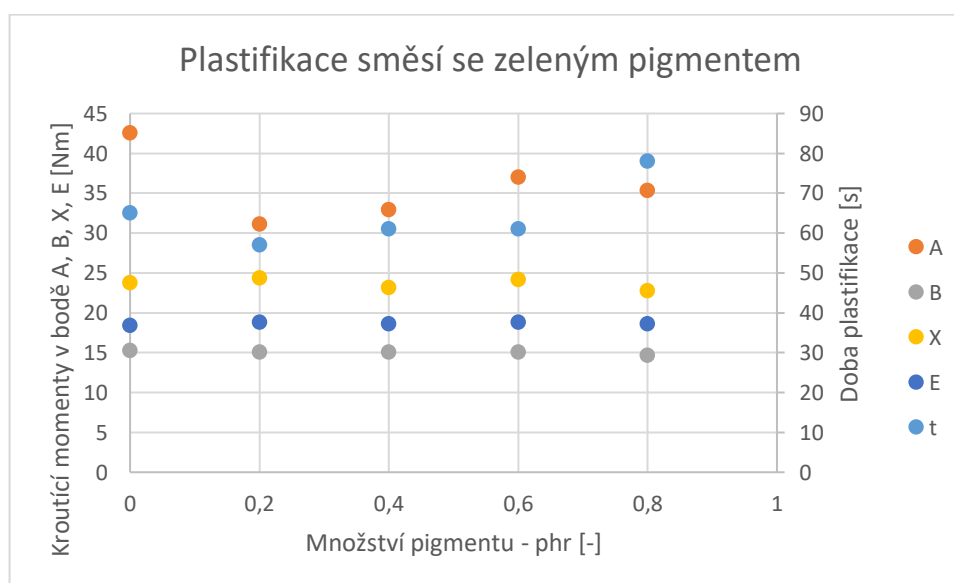
- Plastifikace směsí se zeleným pigmentem

V tabulce 39 jsou uvedeny výsledky plastifikace zelených směsí, které jsou následně zaznamenány do grafu na obrázku 54.

Tabulka 39: Výsledky plastifikace směsí se zeleným pigmentem

Výsledky plastifikace směsí se zeleným pigmentem					
Výsledky plastifikace	Doba plastifikace	Kroutící moment A	Kroutící moment B	Kroutící moment X	Kroutící moment E
Množství pigmentu	t [s]	[Nm]	[Nm]	[Nm]	[Nm]
0,2 phr	57 ± 3,40	31,1 ± 3,04	15,0 ± 0,25	24,3 ± 0,21	18,8 ± 0,19
0,4 phr	61 ± 3,40	32,9 ± 3,54	15,0 ± 0,85	23,1 ± 0,17	18,6 ± 0,13
0,6 phr	61 ± 7,54	37,0 ± 3,18	15,0 ± 0,76	24,1 ± 0,53	18,8 ± 0,14
0,8 phr	78 ± 8,17	35,3 ± 5,80	14,6 ± 1,02	22,7 ± 0,13	18,6 ± 0,05

Na obrázku 54 je diagram výsledků plastifikace směsí se zeleným pigmentem, ze kterých je patrné, že doba plastifikace t mírně stoupá se zvýšenou koncentrací pigmentu ve směsích. I když je z měření patrný nárůst, tak se tento přírůstek pohybuje v rozmezí chyby měření. Rozdíl mezi dobami plastifikace pro různé koncentrace pigmentu je v rámci desítek sekund, aby došlo k ovlivnění procesu plastifikace, muselo by se jednat o rozdíl v řádech minut. Oproti směsi bez pigmentu je až na směs s 0,8 phr doba plastifikace nižší. Kroutící moment B a E se prakticky nemění jak u směsí s pigmentem, tak i v porovnání se směsí bez pigmentu. Hodnoty maximálního kroutícího momentu po zplastifikování X se střídavě mění a nejnižší jsou při 0,8 phr zeleného pigmentu.



Obrázek 54: Graf plastifikace směsí se zeleným pigmentem

3.6. Diskuze výsledků

V této diplomové práci byla provedena řada měření za účelem zjistit, jaký vliv má koncentrace pigmentu na probarvení vzorků, na základní vlastnosti polyvinylchloridu a na zpracovatelnost PVC směsí. Byly měřeny reologické, zpracovatelské a mechanické vlastnosti PVC v závislosti na koncentraci pigmentu.

Při zkoumání barvicí schopnosti pigmentů bylo zjištěno, že maximální množství pigmentu ve směsi by se obecně nemělo pohybovat nad 0,6 phr. Pro dosažení sytého žlutého odstínu výrobku stačí použít směs se 0,4 phr. U červeného pigmentu by se vzhledem k možné změně barvy z červené na červenooranžovou mělo použít množství nad 0,4 phr pigmentu (i 0,6 phr pigmentu). Modrého pigmentu by se optimálně mělo použít maximálně 0,4 phr. Nejvíce z naměřených výsledků vybočovaly závěry dosažené u posuzování množství zeleného pigmentu, kterého stačí použít pouze 0,1 phr.

Při ověřování vlivu otáček extrudéru na výslednou barvu zkoumaných vzorků bylo zjištěno, že otáčky vytlačovacího šneku nemají téměř žádný vliv na barevný odstín. Největší vliv otáček byl zaznamenán u vzorku bez pigmentu. Ze zpracovatelského hlediska je optimální používat 15 (či 20) ot/min.

Ze struktur, pozorovaných na světelném mikroskopu, je zřejmé, že se v materiálu nevyskytují nehomogenity a pigment je ve směsi dobře distribuován a dispergován.

Měření chemické inertnosti v cyklohexanonu bylo zjištěno, že vzorky s pigmentem vykazují vyšší chemickou odolnost než vzorky bez pigmentu.

Doba trvání dynamické teplotní stability a dosažení bodu rozkladu probíhá rozdílnou dobu u rozdílných druhů pigmentů. Namáhání v hnětači odolává do rozkladu materiálu ve všech případech déle než 23 minut. Lze říct, že vzorky s pigmentem vydrží namáhání v hnětači po delší dobu než vzorky bez pigmentu. Výjimku tvoří vzorky s červeným pigmentem, které naopak v hnětači degradují rychleji než vzorky bez pigmentu.

Materiál není určený pro používání ve vnějším prostředí, ale z výsledků degradace ve vnějších podmínkách je patrné, že UV záření mnohem lépe odolávají materiály s tmavším pigmentem (zelená, modrá). U vzorků žluté a červené barvy se změny projevují rychleji. Na žádném ze vzorků, které byly vystaveny UV záření ve vnitřních podmínkách, nebyly sledovány výraznější změny. Pouze u žlutých vzorků došlo vlivem špatné světlostálosti pigmentu ke slabému zesvětlení vzorku. Pigment zajišťuje určitou kryvost materiálu, ta se zlepšuje se zvýšenou koncentrací pigmentu. Materiál tedy pomaleji degraduje.

Z námi změřených hodnot tahové zkoušky je zjevné, že se hodnoty pevnosti výrazně nemění. Přesto vyšší pevnost vykazují vzorky s červeným a se zeleným pigmentem a nejnižší vzorky se žlutým a modrým pigmentem.

Z hodnocení nasákavosti vyplývá, že vzorky s pigmentem obecně absorbují průměrně o 0,08 % více vody než vzorek bez pigmentu.

Zkoušení viskozity ukázalo, že hodnoty viskozity klesají s rostoucími otáčkami extrudéru. U vzorků se žlutým pigmentem byla při nízkých otáčkách viskozita nižší než u vzorku bez pigmentu a při vyšších otáčkách tomu bylo naopak. U směsi s 0,2 phr pigmentu došlo k nižšímu poklesu viskozity než u ostatních žlutých směsí. Viskozity červených směsí vykazovaly podobné hodnoty jako viskozita směsí bez pigmentu. Viskozita směsí s modrým pigmentem je při všech otáčkách mnohem nižší než viskozita směsí bez pigmentu. U směsí se zeleným pigmentem viskozita klesá vlivem zvyšujícího se obsahu pigmentu.

Koncentrace pigmentu ovlivňuje dobu plastifikace, ale ne tak výrazně, aby to mělo vliv na průběh pracovního procesu.

4. Závěr

Cíle diplomové práce byly splněny. Byla sledována závislost mezi koncentrací pigmentu a vlastnostmi PVC a pozorována změna ve vybarvení materiálu. Dodržen byl rovněž postup pro vypracování práce. Byla vypracována literární rešerše a uvedení do problematiky aditiv přidávaných do polymerů. Byla popsána příprava zkušebních vzorků, měření jejich vlastností, vyhodnocení experimentu a byl vytvořen závěr včetně doporučení pro výrobu.

Při hodnocení barvivosti pigmentů bylo prokázáno, že pro každý odstín pigmentu by se mělo použít jiné množství koncentrace pigmentu, aby bylo dosaženo sytého odstínu a požadované kryvosti. Obecně by ale množství pigmentu ve směsi nemělo překročit množství 0,6 phr pigmentu. Přidávání pigmentu nad 0,6 phr je již ekonomicky nevýhodné. Bylo zjišťováno, zda i otáčky extrudéru nemají při vytlačování vliv na barevnost vzorků. Vzhledem k pracovnímu taktu je vhodné použít 15 ot/min (může být i 20 ot/min). Na výslednou barvu vzorků má vliv i to, zda je pigment ve směsi dobře rozmíchán a zda je směs homogenní. Při pozorování struktur bylo zjištěno, že se ve struktuře nevyskytují nehomogenity.

V diplomové práci byl zjištěn vliv koncentrace pigmentu na základní vlastnosti materiálů. Zkoušením inertnosti bylo zjištěno, že pigmenty nepatrně zlepšují chemickou odolnost vzorků. Degradace materiálu hodnocená bodem rozkladu probíhá pomaleji u směsí s pigmentem (výjimkou jsou směsi s červeným pigmentem) v porovnání se směsí bez pigmentu. Při degradaci materiálu bylo zjištěno, že degradace u vzorků s pigmentem probíhá pomaleji než u vzorku bez pigmentu. Odolné jsou především vzorky s tmavých pigmentem (zelená, modrá). Pokud by společnost Kopos Kolín a. s. uvažovala o venkovních aplikacích svých výrobků, měly by při stávajících podmínkách obsahovat vyšší koncentrace pigmentů pro zajištění kryvosti a ochrany před UV zářením. Ve vnitřním prostředí nedochází k degradaci materiálu, proto je tento materiál vhodné použít do interiérů. Zkoušky degradace PVC vzorků nemají zcela vypovídající hodnotu vzhledem ke krátké době expozice okolním

vlivům. Pro relevantnější výsledky je doporučeno prodloužit dobu expozice. Z výsledků tahové zkoušky je zjevné, že se hodnoty pevnosti výrazně nemění se zvyšováním koncentrace pigmentu. Množství pigmentu ve směsi u našich vzorků tedy nemá vliv na pevnost v tahu. Zkouškou nasákavosti bylo zjištěno, že vzorky s pigmentem pohlcují více vody než vzorky bez pigmentu.

Se zpracovatelností materiálů souvisí reologické vlastnosti zpracovávané směsi. Bylo zjištěno, že viskozita klesá se zvyšujícím se množstvím pigmentu ve směsi. Pigment mírně ovlivňuje dobu plastifikace, ale nejedná se o prodloužení doby plastifikace v minutách, ale pouze v desítkách sekund, takže námi zjišťovaná koncentrace pigmentu neovlivňuje pracovní proces a zpracovatelnost.

Závěrem je nutné dodat, že každý druh (odstín) pigmentu ovlivňuje námi měřené parametry rozdílně, proto se ke každému typu pigmentu a jeho dávkování musí přistupovat individuálně.

Použitá literatura

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. přeprac. vyd. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2011.
- [2] ŠVORČÍK, V. *Struktura a vlastnosti polymerů „některé základní informace“* [online]., 28 [cit. 2017-06-20]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne__Svorcik.pdf
- [3] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2016 [cit. 2017-06-23]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [4] LENFELD, Petr. *Technologie II-část 2: Zpracování plastů* [online]. TUL Liberec [cit. 2017-04-06]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta__tkp/sekce__plasty/obsah__plasty.htm
- [5] *POLYMERY II MECHANISMY VZNIKU – VÝROBNÍ POSTUPY* [online]. [cit. 2017-06-23]. Dostupné z: http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/2__%20POLYMERY%20-%20MECHANISMY%20VZNIKU%20-%20V%3%9DROBN%3%8D%20POSTUPY.pdf
- [6] KREBS, Stefan. *Technologie zpracování plastů a kompozitů – Přednášky*.
- [7] KLEGER, Ladislav. *Základní fakta o výrobě a používání polyvinylchloridu – Environmentální a zdravotní dopady, hledání alternativ* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://arnika.org/zakladni-fakta-o-vyrobe-a-pouzivani-polyvinylchloridu-environmentalni-a-zdravotni-dopady-hledani-alternativ>
- [8] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vydání. V Praze: Sobotáles, 1993.
- [9] VIMMROVÁ, Alena. *Degradace polymerů* [online]. [cit. 2017-06-24]. Dostupné z: http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/IMP/IMP__3b.pdf
- [10] ŠTĚPEK, Jiří, Jiří ZELINGER a Antonín KUTA. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha ; Bratislava: Nakl. techn. lit. : Alfa, 1989.
- [11] FABRIGER, Daniel. *Měření tvrdosti polymerů* [online]. Universita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008 [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/5692/fabriger__2008__bp.pdf?sequence=1

- [12] *Reologické vlastnosti polymerů* [online]. [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_02.pdf
- [13] *Podklady společnosti Kopus a.s.* Kolín.
- [14] *Plasty* [online]. [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/NOM2/PLASTY_podklady.ppt
- [15] *Kopus a.s.* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <http://www.kopus.cz/cs/>
- [16] *Odlévání PVC* [online]. [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: www.utb.cz/file/36182_1_1/
- [17] *Pigmenty* [online]. [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-pigmenty.pdf>
- [18] TREFFLER, B. *Impact of lubricants on processing behaviour of U-PVC* [online]. [cit. 2017-06-26]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328905X55506?journalCode=yprc20>
- [19] SOCHOR, Miroslav. *Vliv polymerního modifikátoru houževnatosti na reologické a mechanické vlastnosti PVC*. TU v Liberci, 2005.
- [20] ŠENIGLOVÁ, Hana. *Optimalizace procesu plastifikace materiálu*. Brno, 2014. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Libor Pantělejev, Ph.D.
- [21] LENFELD, Petr. *Technologie vstřikování* [online]. 2016 [cit. 2017-07-01]. ISBN 978-80-88058-74-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/184/Cover.html>
- [22] DOSTÁL, V. *Aplikace Mucell technologie na vybraný plastový díl*. Diplomová práce, Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2013
- [23] LENFELD, Petr. *Technologie zpracování plastů* [online]. 2016 [cit. 2017-07-20]. ISBN 978-80-88058-77-9 Dostupné z: <https://publi.cz/books/183/Cover.html>

Seznam použitých zkratk a označení

η	Dynamická viskozita [Pa s]
η_r	Relativní viskozita [-]
τ	Smykové napětí [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
σ	Napětí na mezi kluzu [MPa]
γ	Smyková rychlost
A	Počáteční průřez zkušebního tělesa [mm^2]
A	Kroutící moment při plnění [Nm]
B	Minimální kroutící moment [Nm]
a^*	Osa barevného systému CIE $L^*a^*b^*$
b^*	Osa barevného systému CIE $L^*a^*b^*$
c	Koncentrace [g/100 ml]
D	Smyková rychlost [s^{-1}]
E	Kroutící moment po 10 min hnětení [Nm]
F_y	Síla na mezi kluzu [N]
k	Konstanta
K	Hodnota odvozená z Fikentscherovy rovnice
L^*	Osa barevného systému CIE $L^*a^*b^*$
n	Index nenewtonského chování kapalin
phr	Množství pigmentu (parts per hundred of rubber)
t	Doba plastifikace [s]
X	Maximální kroutící moment po zplastifikování [Nm]
DEHA	Di-2-ethyl-hesylftalát
DTS	Dynamická teplotní stabilita
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
HCl	Chlorovodík

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A OZNAČENÍ

TiO ₂	Oxid titaničitý
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma makromolekuly – při opakované chemické reakci dochází k přeměně monomeru na polymer (opakování základní monomerní jednotky - „meru“) [3].....	10
Obrázek 2: Schéma řetězce makromolekuly homopolymeru (a) a kopolymeru (b) [3]	11
Obrázek 3: Nadmolekulární struktura amorfních plastů – globula (vlevo), uspořádání globul (uprostřed), svazek (vpravo) [4].....	12
Obrázek 4: Nadmolekulární struktura krystalických plastů - proužek (vlevo), lamela (uprostřed), fibrila (vpravo) [4]	13
Obrázek 5: Struktura polymerů – a) amorfní; b) semikrystalické [3].....	13
Obrázek 6: Vzorec PVC.....	16
Obrázek 7: Schéma extrudéru v řezu: A – plnicí část, B – plastifikační zóna, C – vytlačovací zóna	33
Obrázek 8: Komponenty směsi	36
Obrázek 9: Odstíny pigmentů	37
Obrázek 10: Laboratorní míchačka TRL – 10/FV/E	38
Obrázek 11: Laboratorní hnětač.....	40
Obrázek 12: Zařízení superchroma	41
Obrázek 13: L* a* b* systém	41
Obrázek 14: Teplotní profil extrudéru při vytlačování.....	42
Obrázek 15: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u žlutých vzorků	44
Obrázek 16: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u červených vzorků	45
Obrázek 17: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u modrých vzorků	46
Obrázek 18: Závislost koncentrace pigmentu na barevném odstínu u zelených vzorků	48
Obrázek 19: Vliv otáček extrudéru na parametr L* pro vzorky se žlutým pigmentem.....	49
Obrázek 20: Vliv otáček extrudéru na parametr a* pro vzorky se žlutým pigmentem.....	49
Obrázek 21: Vliv otáček extrudéru na parametr b* vzorky se žlutým pigmentem	49
Obrázek 22: Nikon Eclipse ME 600.....	50
Obrázek 23: Struktura vzorku bez pigmentu.....	51
Obrázek 24: Struktury žlutých vzorků	51
Obrázek 25: Struktury červených vzorků	51
Obrázek 26: Struktury modrých vzorků	52
Obrázek 27: Struktura zelených vzorků	52
Obrázek 28: Měření chemické inertnosti	53
Obrázek 29: Graf procentuálního úbytku PVC v cyklohexanonu	55
Obrázek 30: Porovnání doby trvající do bodu rozkladu	58

Obrázek 31: Kroutící momenty při bodech rozkladu u směsí	59
Obrázek 32: Počasí při měření degradace, kde na vedlejší ose y je označeno: 1=déšť, 2=zataženo, 3=oblačno, 4=polojasno, 5=jasno	60
Obrázek 33: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr L^*	61
Obrázek 34: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr a^*	62
Obrázek 35: Průběh degradace materiálu se žlutým pigmentem ve vnitřním prostředí – parametr b^*	62
Obrázek 36: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr L^* , vnější prostředí.....	63
Obrázek 37: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr a^* , vnější prostředí.....	64
Obrázek 38: Degradace vzorků se žlutým pigmentem – parametr b^* , vnější prostředí.....	65
Obrázek 39: Degradace u vzorku bez pigmentu po 69 dnech ve vnějším prostředí (S označuje zakrytou půlku vzorku a H odkrytou)	65
Obrázek 40: Porovnání degradace vzorků s 0,2 a 0,4 phr pigmentu (horní půlka vzorků byla vystavena UV záření a spodní byla zakryta)	66
Obrázek 41: Tahová zkouška	67
Obrázek 42: Napětí na mezi kluzu pro všechny vzorky	69
Obrázek 43: Teplotní profil extrudéru při měření viskozity	72
Obrázek 44: Naměřené výsledky vypočtené Rabinowitschovou korekcí pro směs se zelným pigmentem	72
Obrázek 45: Viskozita směsí se žlutým pigmentem.....	74
Obrázek 46: Viskozita směsí s červeným pigmentem	75
Obrázek 47: Viskozita směsí s modrým pigmentem.....	76
Obrázek 48: Viskozita směsí se zeleným pigmentem	77
Obrázek 49: Nadávkování taveniny před čelo šneku po plastifikaci [22]	78
Obrázek 50: Plastifikace žlutých směsí s 0,4 phr, kde t = doba plastifikace, A = maximální kroutící moment při plnění, B = minimální kroutící moment, X = maximální kroutící moment po zplastifikování, E = kroutící moment po 10 min hnětení.....	80
Obrázek 51: Graf plastifikace směsi se žlutým pigmentem.....	82
Obrázek 52: Diagram plastifikace směsí s červeným pigmentem	84
Obrázek 53: Graf plastifikace směsí s modrým pigmentem.....	85
Obrázek 54: Graf plastifikace směsí se zeleným pigmentem	86

Seznam tabulek

Tabulka 1: Typické vlastnosti měkčeného a tvrdého PVC [3].....	19
Tabulka 2: Složení základní směsi.....	36
Tabulka 3: Množství přidávaného pigmentu (1phr = 35 g).....	37
Tabulka 4: Měření barvy vzorků bez pigmentu.....	42
Tabulka 5: Měření barevné odchylky pro vzorky se žlutým pigmentem.....	43
Tabulka 6: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu.....	43
Tabulka 7: Měření barevné odchylky pro vzorky s červeným pigmentem.....	44
Tabulka 8: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu.....	44
Tabulka 9: Měření barevné odchylky pro vzorky s modrým pigmentem.....	45
Tabulka 10: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu.....	46
Tabulka 11: Měření barevné odchylky pro vzorky se zeleným pigmentem.....	47
Tabulka 12: Barevný rozdíl mezi pásy s různou koncentrací pigmentu.....	47
Tabulka 13: Výsledky chemické inertnosti vzorků bez pigmentu.....	54
Tabulka 14: Výsledky chemické inertnosti vzorků se žlutým pigmentem.....	54
Tabulka 15: Výsledky chemické inertnosti vzorků s červeným pigmentem.....	54
Tabulka 16: Výsledky chemické inertnosti vzorků s modrým pigmentem.....	55
Tabulka 17: Výsledky chemické inertnosti vzorků se zeleným pigmentem.....	55
Tabulka 18: Parametry bodu rozkladu pro vzorky bez pigmentu.....	57
Tabulka 19: Parametry bodu rozkladu pro vzorky se žlutým pigmentem.....	57
Tabulka 20: Parametry bodu rozkladu pro vzorky s červeným pigmentem.....	57
Tabulka 21: Parametry bodu rozkladu pro vzorky s modrým pigmentem.....	57
Tabulka 22: Parametry bodu rozkladu pro vzorky se zeleným pigmentem.....	58
Tabulka 23: Výsledná napětí na mezi kluzu.....	68
Tabulka 24: Nasákavost vzorků bez pigmentu.....	69
Tabulka 25: Nasákavost vzorků se žlutým pigmentem.....	69
Tabulka 26: Nasákavost vzorků s červeným pigmentem.....	70
Tabulka 27: Nasákavost vzorků s modrým pigmentem.....	70
Tabulka 28: Nasákavost vzorků se zeleným pigmentem.....	70
Tabulka 29: Viskozita vzorku bez pigmentu.....	73
Tabulka 30: Viskozita vzorku se žlutým pigmentem.....	74
Tabulka 31: Viskozita vzorku s červeným pigmentem.....	75
Tabulka 32: Viskozita vzorku s modrým pigmentem.....	76
Tabulka 33: Viskozita vzorku se zeleným pigmentem.....	77
Tabulka 34: Základní nastavené parametry.....	79
Tabulka 35: Výsledky plastifikace směsi bez pigmentu.....	81
Tabulka 36: Doba a kroutící momenty při plastifikaci směsi se žlutým pigmentem.....	82
Tabulka 37: Výsledek plastifikace směsi s červeným pigmentem.....	83
Tabulka 38: Výsledky plastifikace směsi s modrým pigmentem.....	84
Tabulka 39: Výsledky plastifikace směsi se zeleným pigmentem.....	85

Seznam příloh

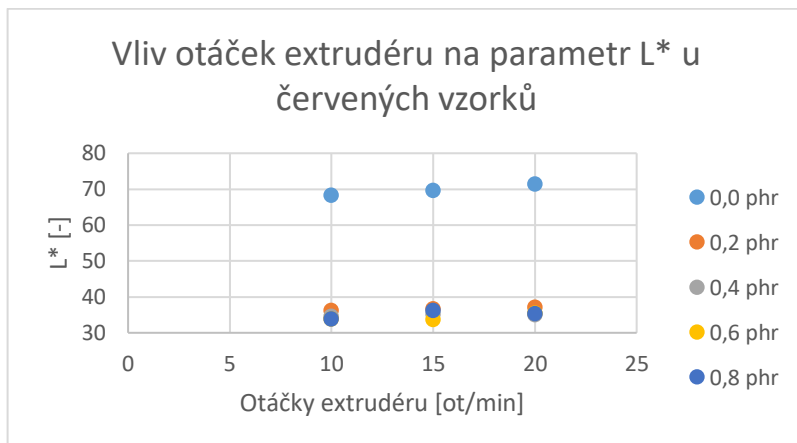
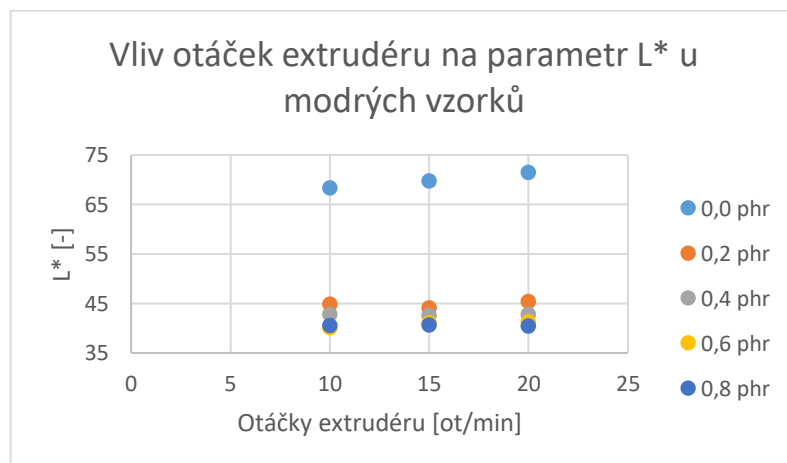
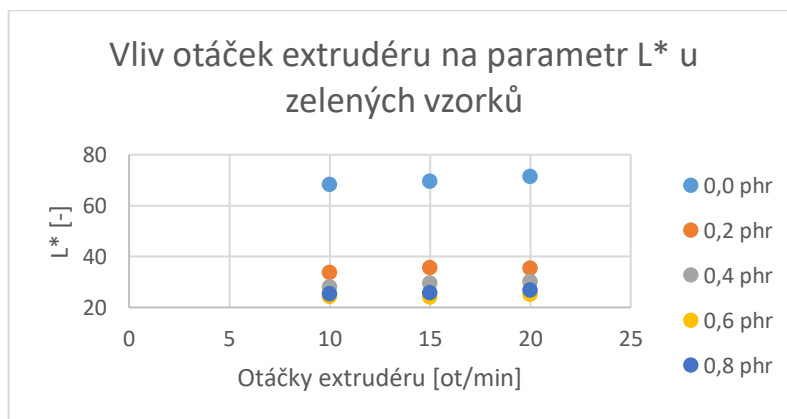
Příloha č. 1 – Diagramy vlivu otáček extrudéru na barvu vzorků

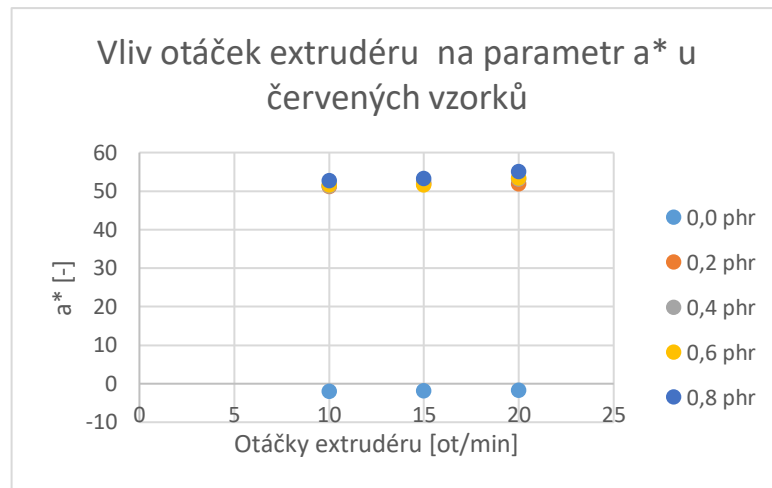
Příloha č. 2 – Grafy popisující degradaci ve vnitřním prostředí

Příloha č. 3 – Grafy popisující degradaci ve vnějším prostředí

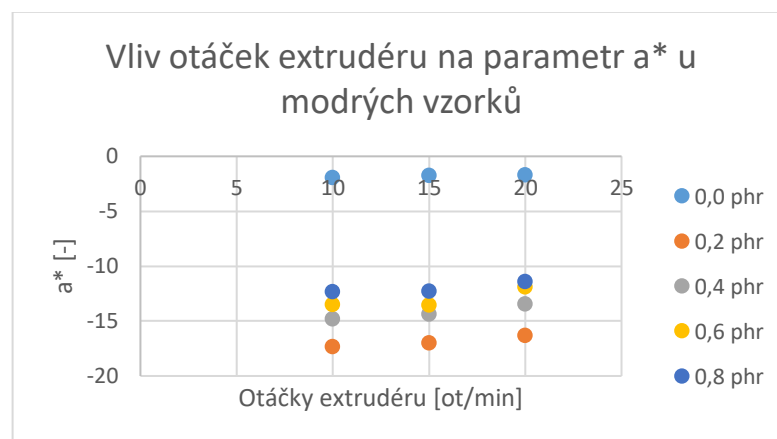
Přílohy

Příloha č. 1 – Diagramy vlivu otáček extrudéru na barvu vzorků

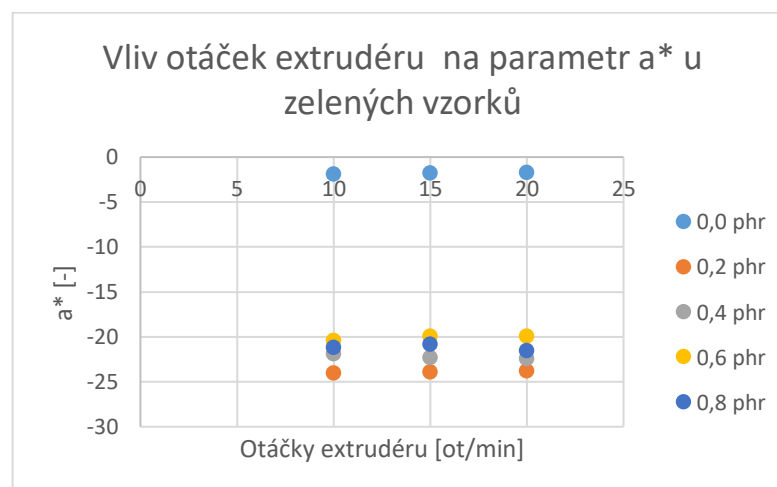
Vliv otáček extrudéru na parametr L^* u vzorků s červeným pigmentemVliv otáček extrudéru na parametr L^* u vzorků s modrým pigmentemVliv otáček extrudéru na parametr L^* u vzorků se zeleným pigmentem



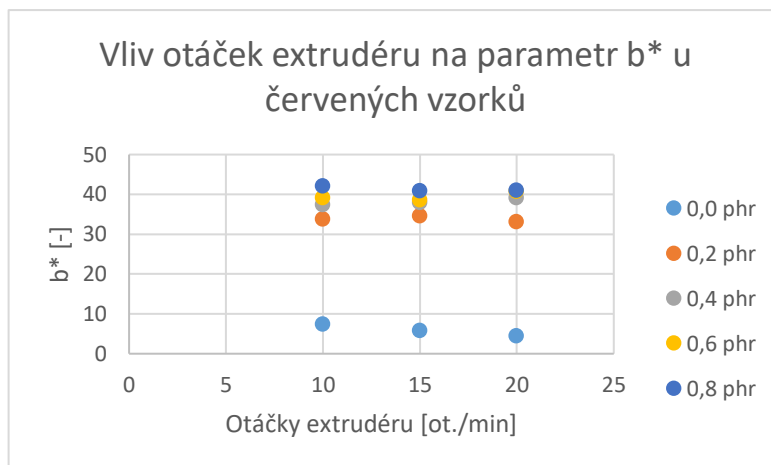
Vliv otáček extrudéru na parametr a^* u vzorků s červeným pigmentem



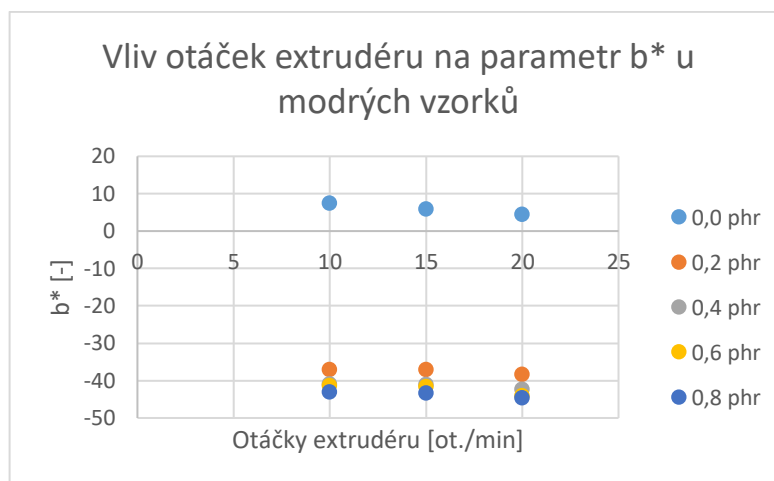
Vliv otáček extrudéru na parametr a^* u vzorků s modrým pigmentem



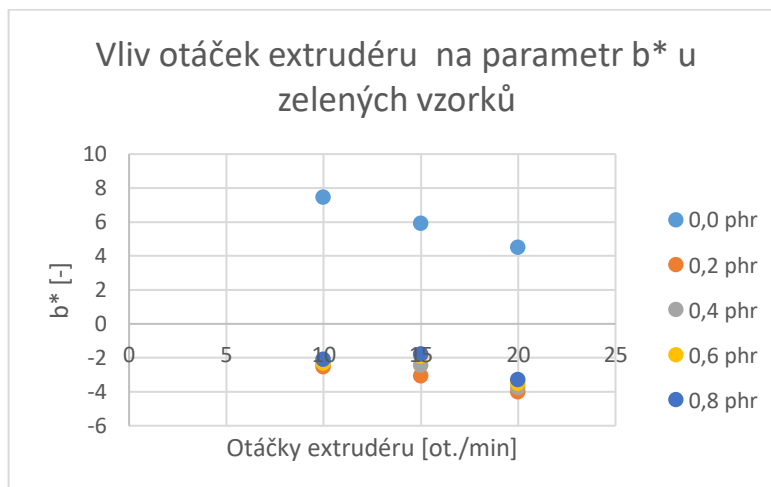
Vliv otáček extrudéru na parametr a^* u vzorků se zeleným pigmentem



Vliv otáček extrudéru na parametr b^* u vzorků s červeným pigmentem

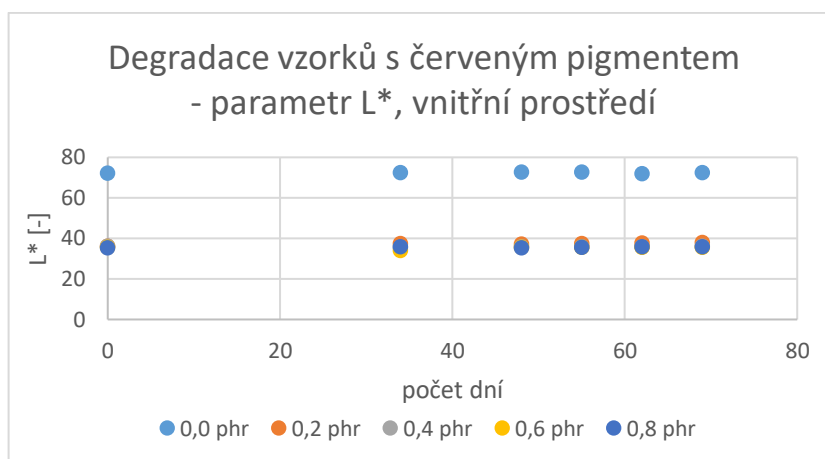
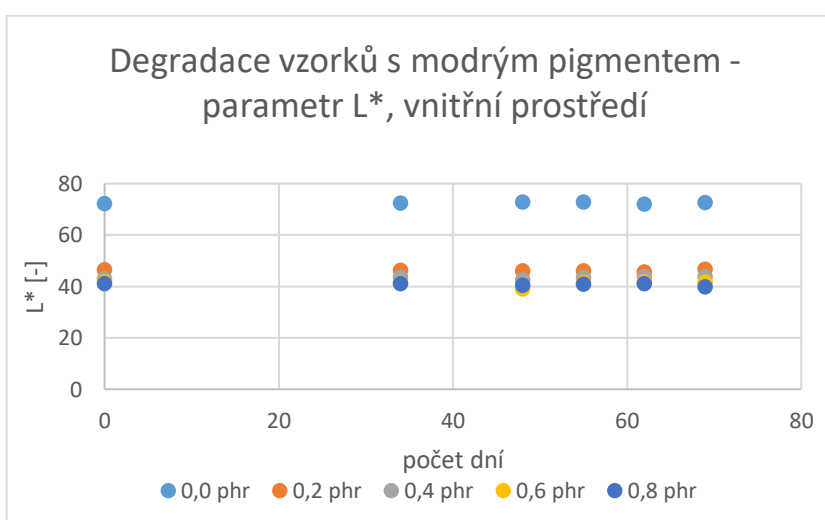
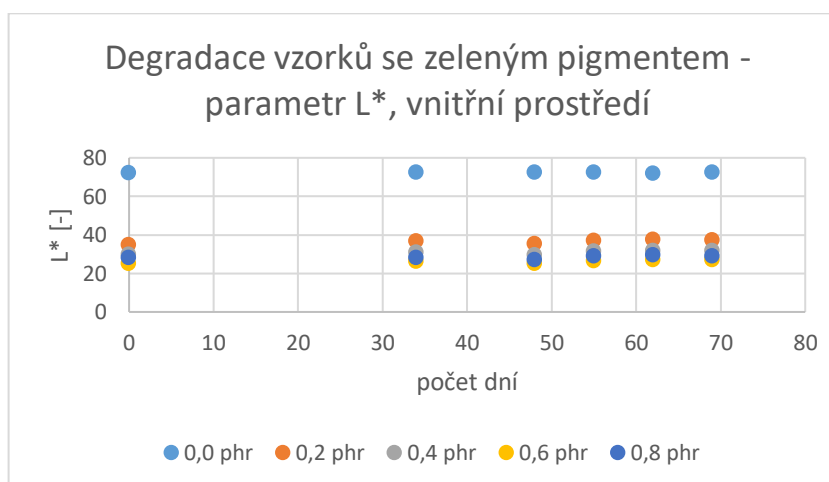


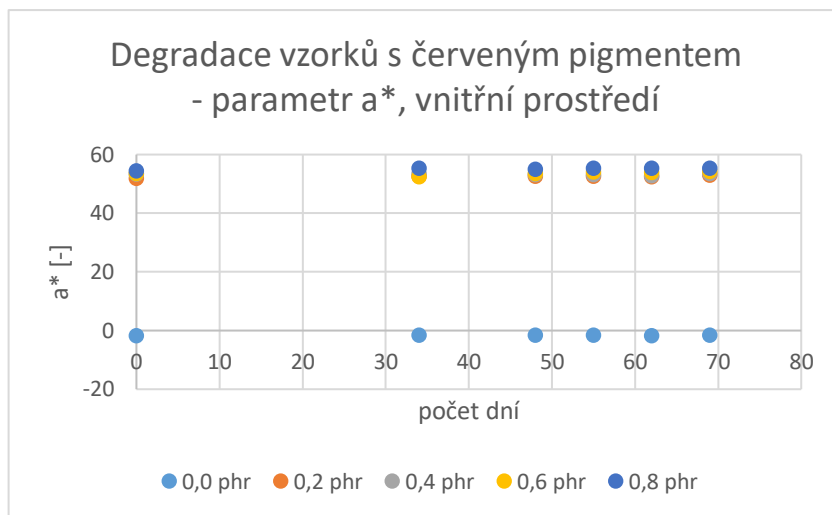
Vliv otáček extrudéru na parametr b^* u vzorků s modrým pigmentem



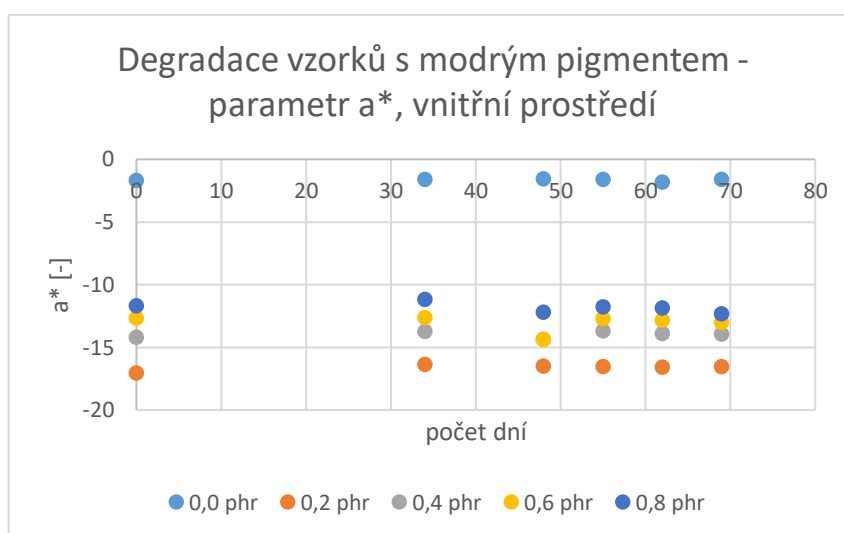
Vliv otáček extrudéru na parametr b^* u vzorků se zeleným pigmentem

Příloha č. 2 – Grafy popisující degradaci ve vnitřním prostředí

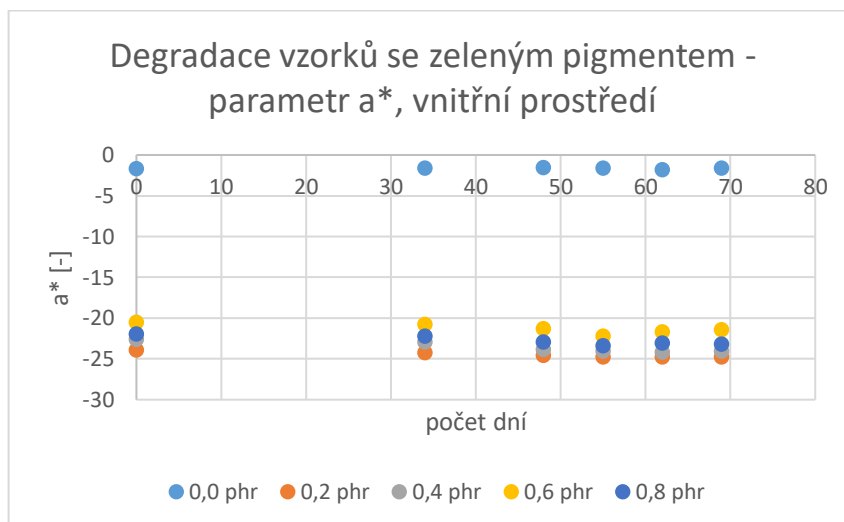
Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr L^* , vnitřní prostředíDegradace vzorků s modrým pigmentem – parametr L^* , vnitřní prostředíDegradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr L^* , vnitřní prostředí



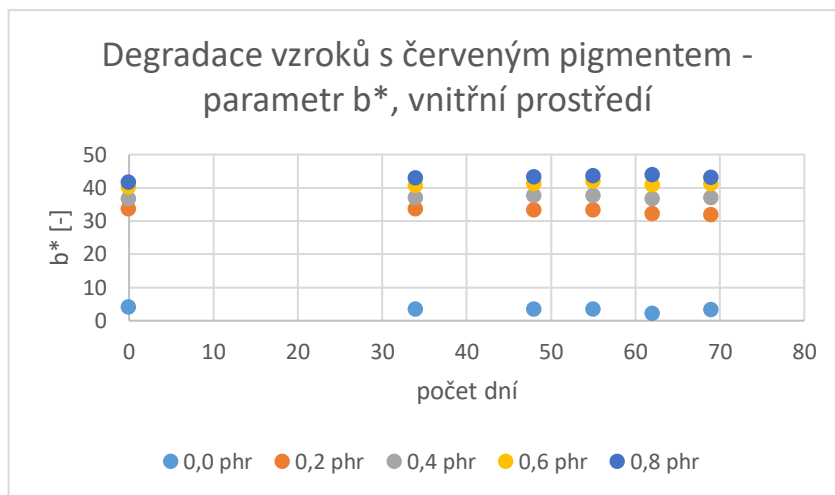
Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr a*, vnitřní prostředí



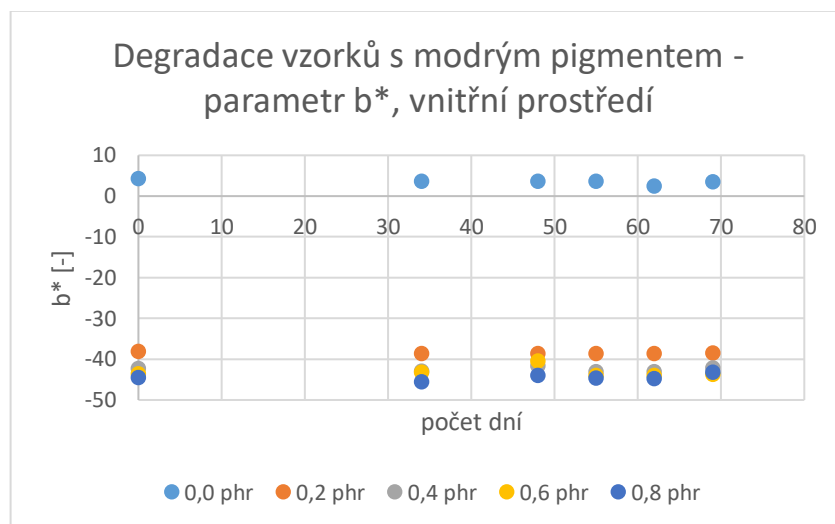
Degradace vzorků s modrým pigmentem – parametr a*, vnitřní prostředí



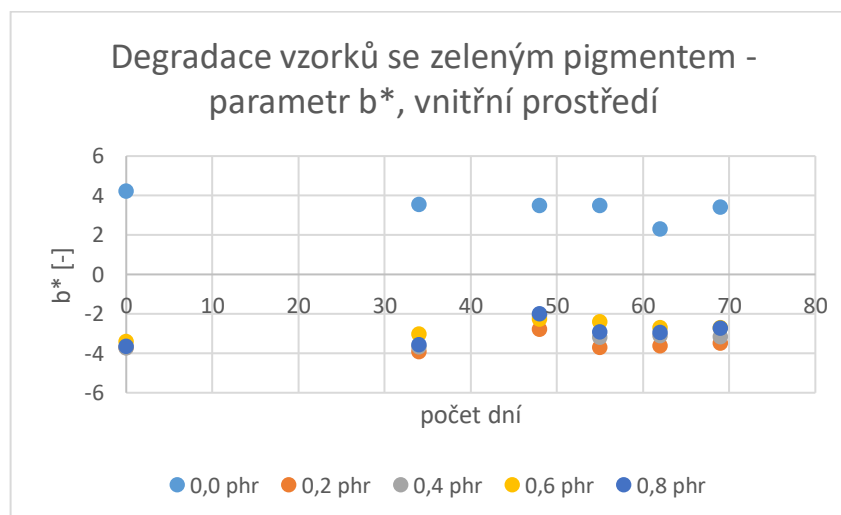
Degradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr a*, vnitřní prostředí



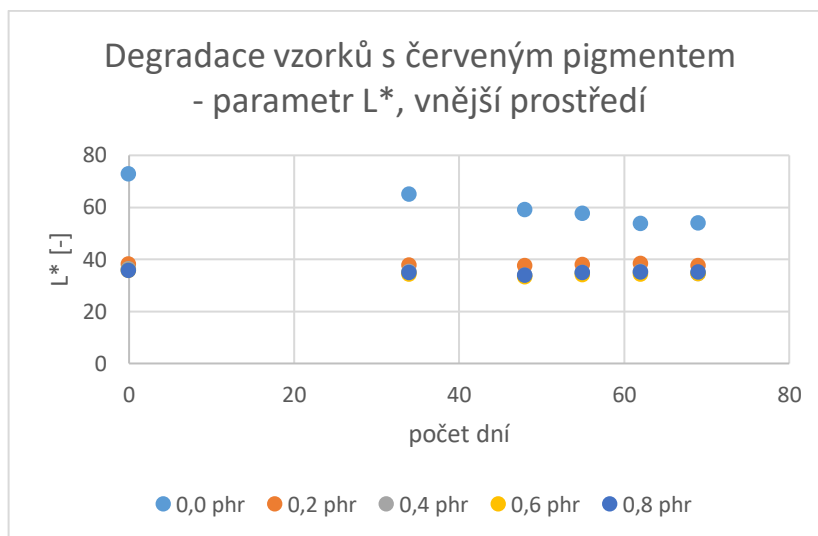
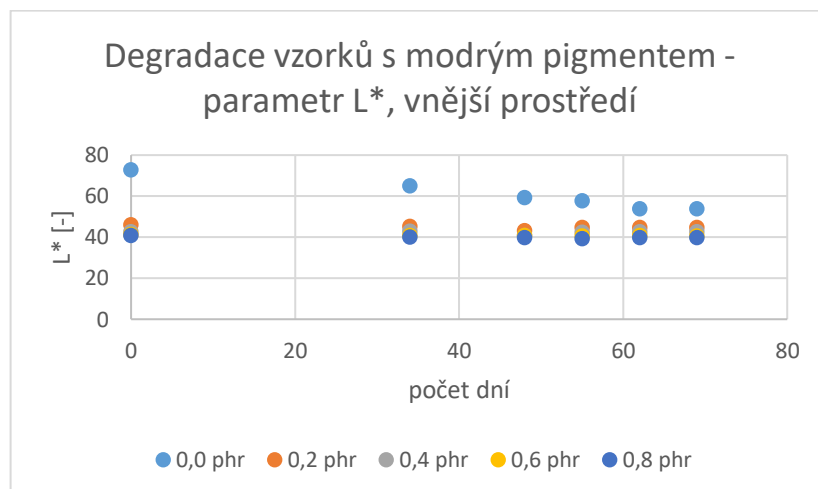
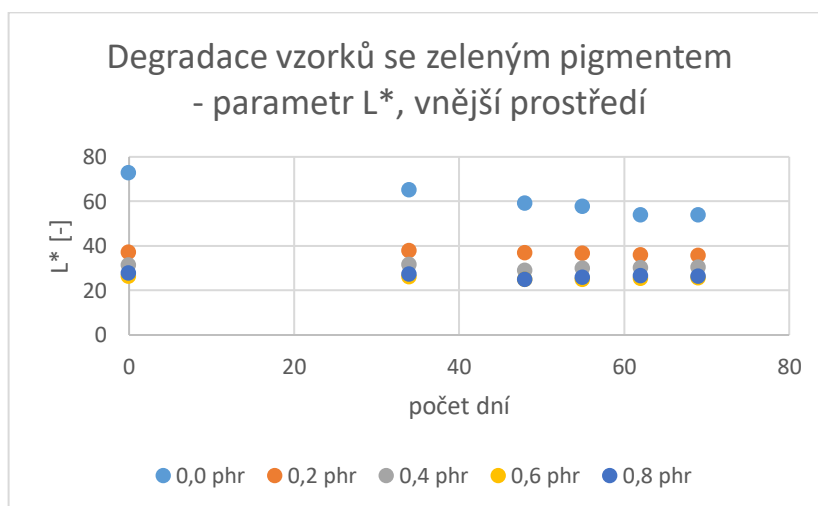
Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr b^* , vnitřní prostředí

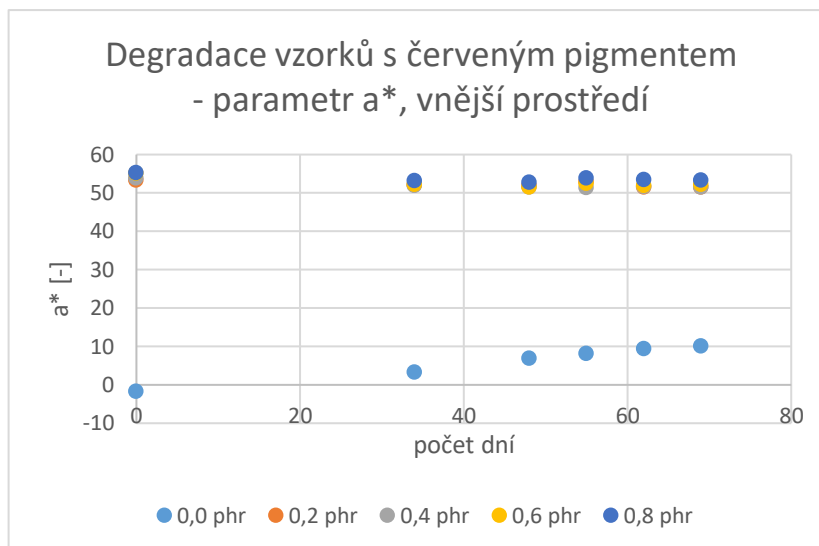


Degradace vzorků s modrým pigmentem – parametr b^* , vnitřní prostředí

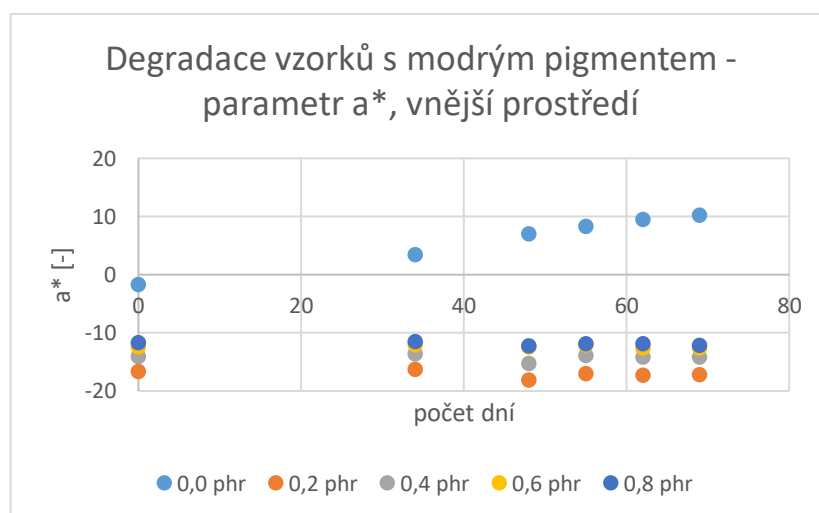


Degradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr b^* , vnitřní prostředí

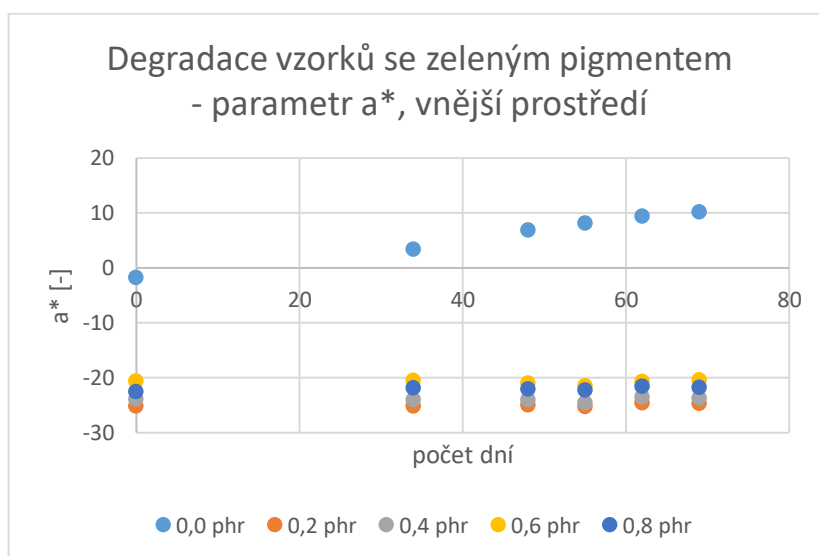
Příloha č. 3 – Grafy popisující degradaci ve vnějším prostředí*Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr L^* , vnější prostředí**Degradace vzorků s modrým pigmentem – parametr L^* , vnější prostředí**Degradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr L^* , vnější prostředí*



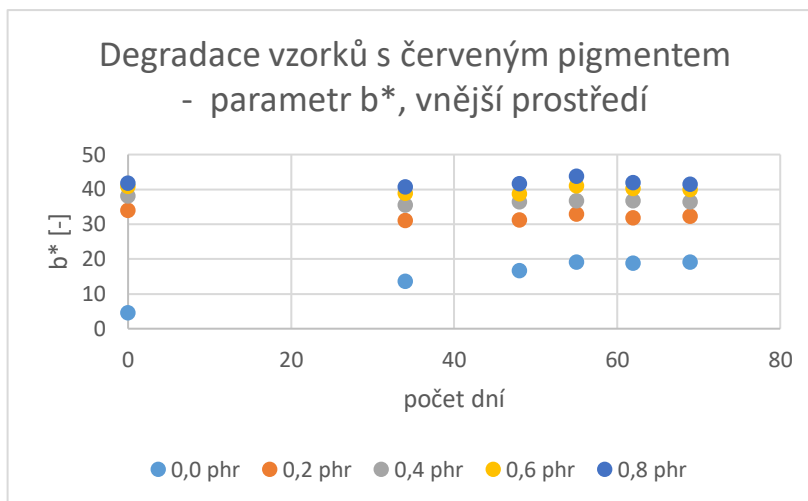
Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr a*, vnější prostředí



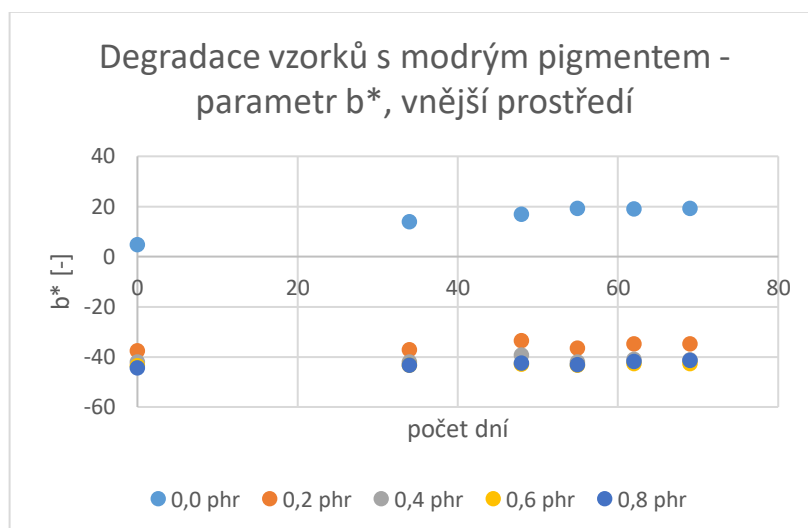
Degradace vzorků s modrým pigmentem – parametr a*, vnější prostředí



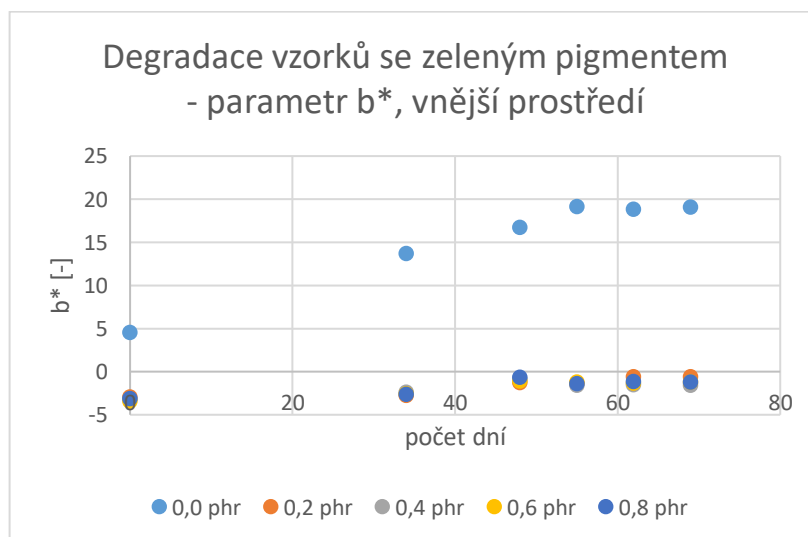
Degradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr a*, vnější prostředí



Degradace vzorků s červeným pigmentem – parametr b^* , vnější prostředí



Degradace vzorků s modrým pigmentem – parametr b^* , vnější prostředí



Degradace vzorků se zeleným pigmentem – parametr b^* , vnější prostředí