



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV PLNIV NA VLASTNOSTI MĚKČENÉHO PVC

THE INFLUENCE OF FILLER ON THE PROPERTIES OF SOFTENED PVC

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Loprais

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Petruš, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1945/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Štěpán Loprais**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Josef Petruš, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv plniv na vlastnosti měkkčeného PVC

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše na téma aplikace plniv do měkkčeného PVC se zaměřením na anorganická plniva a expandovaný grafit.

Praktická část zaměřená na aplikaci plniv do měkkčeného PVC s následnou charakterizací připravených vzorků.

Shrnutí a diskuze výsledků.

Závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Štěpán Loprais
student

Ing. Josef Petruš, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá aplikací plniv do měkčeného PVC. Teoretická část popisuje možnosti aditivace PVC s ohledem na funkční vlastnosti a termickou a UV stabilitu. Praktická část se zabývá aplikací expandovaného grafitu do měkčeného PVC s následnou charakterizací připravených materiálů. Pro popis vlivu expandovaného grafitu na vybrané vlastnosti měkčeného PVC byla připravena a testována série vzorků s různou koncentrací expandovaného grafitu, která byla podrobena akcelerovanému UV stárnutí s dobou expozice UV-A záření až 960 h. Změna chemické struktury po expozici UV záření byla posouzena pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). Míra foto-oxidační degradace byla posouzena na základě změny meze pevnosti a maximální deformace při mechanickém namáhání v tahu. Vybrané parametry odečtené z termické stability a profilu rozkladu vzorků měkčeného PVC byly vyhodnoceny pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Změna fázových přechodů byla, jakožto ukazatel degradace PVC a úbytku změkčovadla, vyhodnocena pomocí diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC). Morfologie povrchu měkčeného PVC po expozici UV záření byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Na základě výsledků uvedených charakterizačních metod byla zhodnocena možnost využití expandovaného grafitu jako aditivum pro zvýšení UV stability měkčeného PVC.

Klíčová slova

Polyvinylchlorid, expandovaný grafit, UV akcelerované stárnutí, změkčování PVC

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with application of fillers into softened PVC. Theoretical part describes additivation of PVC with focus on functional properties and thermal and UV stability. Practical part deals with application of expanded graphite into softened PVC and characterization of the newly created materials. For the purpose of describing influence of expanded graphite on softened PVC, a series of samples were prepared and tested with differing concentration of expanded graphite. These samples have been subjected to accelerated UV aging with UV-A exposition times up to 960 hours. Chemical changes within the material were examined with FTIR. The degree of photo-oxidation has been measured by tensile strength and maximum deformation in tensile mechanical tests. Chosen parameters taken from thermic stability and decomposition profile were closely examined in TGA analysis. Changes of phase transition as indicators of degradation and plasticizer loss in PVC were examined by DSC. Morphology of samples were examined by SEM after UV exposition. Based on the results of characterization methods the application of expanded graphite was evaluated.

Key words

Polyvinylchloride, expanded graphite, UV accelerated aging, softening of PVC

LOPRAIS, Štěpán. *Vliv plniv na vlastnosti měkčeného PVC*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156618>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Josef Petruš

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

.....
Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Josefu Petruši, Ph.D. za věnovaný čas, konzultace, diskusí nad daty a další pomocí. Dále bych rád poděkoval doc. RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za pomoc s akcelerovaným UV-stárnutím vzorků. Také bych rád poděkoval Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za pomoc s mechanickým testováním. Mé díky také patří Ing. Matějovi Březinovi, Ph.D. za SEM měření. Rád bych poděkoval Ing. Ivě Šilerové Ph.D. za asistenci při přípravě PVC vzorků. Neopomenu ani poděkovat Ing. Radce Bálkové Ph.D. za asistenci při analýze FTIR a TGA.

OBSAH

Úvod	4
1. Teoretická část	5
1.1 Polymerace PVC	5
1.1.1 Suspenzní polymerace	5
1.1.2 Emulzní polymerace PVC	6
1.1.3 Blokovaná polymerace PVC	6
1.1.4 Živá polymerace	7
1.2 Degradace PVC	7
1.2.1 Termická degradace PVC	7
1.2.2 Degradace PVC způsobená ultrafialovým zářením (UV)	9
1.2.3 Faktory ovlivňující degradaci PVC	13
1.3 Aditiva PVC	13
1.3.1 Změkčovadla PVC	13
1.3.2 Plniva PVC	15
1.3.3 Lubrikanty	15
1.3.4 Tepelné stabilizátory PVC	16
1.3.5 Kostabilizátory	18
1.3.6 UV stabilizátory PVC	24
2. Cíle práce	27
3. Experimentální část	28
3.1 Materiály a chemikálie	28
3.2 Příprava vzorků	29
3.2.1 Změkčování PVC	29
3.2.2 Akcelerované UV stárnutí měkčeného PVC	31
3.3 Metody charakterizace	31
4. Výsledky a diskuze	33
4.1 Vliv UV degradace na mechanické vlastnosti měkčeného PVC	33
4.2 Strukturální změny měkčeného PVC vlivem UV degradace	36
4.3 Vliv míry UV-degradace měkčeného PVC na termickou stabilitu	43
4.4 Vliv UV degradace na změnu teploty skelného přechodu	48
4.5 Změna morfologie povrchu měkčeného PVC po UV degradaci	50
5. Závěr	55
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	56
SEZNAM OBRÁZKŮ	58
SEZNAM TABULEK	60
SEZNAM PŘÍLOH	61
Seznam zkratk	62

Úvod

PVC neboli polyvinylchlorid patří mezi nejpoužívanější plasty současné doby. Jedná se o versatilní materiál, který se nachází okolo nás v řadě různých produktů a variací. Je více než pravděpodobné že okenní rám v místnosti kde se právě nacházíte, je z PVC. Další aplikace, se kterými se v životě setkáte, jsou: střešní krytiny, tzv. linolea, krevní vaky a trubičky, kabeláž, kreditní karty, trubky, obaly... Kdybychom se podívali do historie tak využití PVC nalezneme mnohem více. Od pláštěnek wehrmachtu od firmy IG Farben, po plastové tašky, kterým firma natrvalo propůjčila název igelitové tašky po komerčním názvu PVC.

V dnešní době evropská unie vytváří vysoký nátlak na chemický průmysl, a je tedy potřebné se zabývat udržitelností a bezpečností materiálu. PVC je pro cirkulární ekonomiku velmi lukrativní materiál z řady důvodů. Vysoká odolnost a flexibilita s nízkými emisemi CO₂ a obrovský potenciál pro recyklaci PVC je pár výhod, které zde vyjmenuji. Pokud vás zajímá uplatnění a budoucnost PVC, doporučoval bych vám navštívit stránky ECVM (evropského koncilu pro vinylové producenty), kde se můžete dozvědět mnohem více.

Achillovou patou PVC je však degradace způsobená ultra-fialovým zářením. Je tedy velmi lukrativní pro PVC nalézat aditiva, která mohou zpomalit či zastavit tento jev. Proto se tato práce zabývá PVC a jeho degradací.

Expandovaný grafit má potenciál být skvělé plnivo pro PVC. Je zde předpoklad, že by mohl sloužit jako UV lapač paprsků. Zatím nebyly provedeny žádné studie na téma UV stabilizace PVC pomocí EG, a tohle je tedy praktickým cílem bakalářské práce. [22]

1. Teoretická část

1.1 Polymerace PVC

Industriální polymerace PVC probíhá hlavně třemi metodami, suspenzní, emulzní, bloková. Dále se uvažuje se experimentální o tzv. živé polymeraci, která ale ještě nedosáhla komerčního využití. Nejvíce používanou metodou je suspenzní polymerace, která produkuje 80 % PVC světového PVC. Emulzní polymerace zodpovídá za 12 % a blokové polymerace je zodpovědná za 8 %. [1]

1.1.1 Suspenzní polymerace

Suspenzní polymerace se sestává ze čtyř hlavních kroků. Polymerace, separace monomeru vinylchloridu od PVC, centrifugace vodní suspenze pro odstranění vody a sušení. Reakční směs v reaktoru se skládá ze 100 částí vinyl chloridu, 120 částí demineralizované vody, 0,1 částí protektivního koloidu a množství radikálového iniciátoru se pohybuje mezi 0,03–0,16 částmi.

Protektivní koloid zastavuje aglomeraci vinyl chloridových částecek do malých kapek, které by narušily homogenitu roztoku a vedly by k různorodé velikosti částic, která by snížila kvalitu PVC. Většinou se jako protektivní koloid používá částečně hydrolyzovaný polyvinyl acetát a hydroxypropyl celulóza.

Polymerizace probíhá ve velkých reaktorech o velikosti až 200 m³. Jelikož vinylchlorid je karcinogen, reaktory jsou uzavřené. Před otevřením reaktoru může být provedeno několik stovek várek, to je možné díky pokrytí reaktoru ochrannou vrstvou, která zabraňuje usazování částic. Je taky extrémně důležité kontrolovat teplotu reaktoru, protože polymerace jsou exotermní reakce a PVC může termálně degradovat, odvod tepla tedy často bývá limitujícím faktorem reakce.

Po reakci jsou zdi reaktoru opláchnuté vodou, aby se zbavily jakýkoliv zbylých částic. Pokud by jakékoliv částice zůstaly pro další várku, mohly by pohltit monomer, který by v nich následně polymerizoval. Toto by vedlo ke vzniku neporézních částic, které by mohly zadržovat karcinogenní vinyl chlorid. Reaktor je vždy proto znovu pokryt ochrannou vrstvou předtím, než začne nová várka. Iniciátor suspenzních polymerací je rozpustný v monomeru, na rozdíl od emulzních polymerací.

V dalším kroku dochází k separaci monomeru od reakční směsi do množství pod 1 ppm. Aby tohle bylo splněno, je potřeba aby částice byly porézní, což neplatí pro částice z minulých várek. Používá se metoda strhávání vodní parou v moderních kolonách. Ve starších kolonách probíhá strhávání v nádobě, kam je vzniklá polymerní směs převedena. Teplota při strhání překračuje 100 °C a je tedy nutné, aby byl proces co nejkratší a nedocházelo k tepelné degradaci PVC. Většinou čas, po který je PVC vystaveno této teplotě, nepřesahuje 3 minuty.

Tato směs zbavená monomeru obsahuje více než 50 % vody a musí jí být zbavena. Dochází k tomu centrifugací, při které je odstraněno alespoň 60 % vody. Efektivita tohoto procesu je přímo úměrná teplotě směsi. Při teplotách nad teplotou skelného přechodu PVC (82 °C) je odebráno více vody.

Následně dochází k sušení, ke kterému se většinou se používají fluidizované vrstvy a rotační sušárny. Teplota se udržuje pod 100 °C, dokud je v směsi voda kvůli tomu, že teplo je spotřebováno na její odpaření. Blízko k odpaření veškeré vody teplota vzrůstá. Sušení je striktně kontrolováno kvůli tomu, že příliš moc vlhkosti povede k bublání při výrobě, ale příliš málo vody zase riskuje delší vystavení vyšším teplotám, které způsobují degradaci a také mohou vést ke slepování částic. Předtím, než je PVC baleno, dochází k zachytávání velkých částic. [1]

1.1.2 Emulzní polymerace PVC

Touto metodou se připravuje tzv. PVC pasta. Používají se převážně dvě metody, emulzní a mikrosuspenní. Jediný rozdíl mezi těmito metodami je proces polymerizace. Výroba PVC pasty probíhá většinou v menších reaktorech v rozmezích 20–80 m³.

V metodě mikrosuspenní polymerace se reakční směs skládá ze 100 částí vinyl chloridu, 137 částí vody, 0,2 částí v oleji rozpustném radikálovém iniciátoru a 1 částí emulzifikátoru. Naopak v emulzní je směs složená ze 100 částí vinylchloridu, 110–180 částí vody, 1–1,2 částí ve vodě rozpustného radikálového iniciátoru a 1–2 částí emulzifikátoru.

V mikrosuspenní polymeraci se směs homogenizuje v samostatné nádobě a potom je pumpována do reaktoru. Směs je pak zahřáta mícháním do polymerizační teploty. Ve stabilní emulzi vznikají částičky o velikosti 0,1–5 μm, na rozdíl od suspenní a blokové polymerace, kde velikosti částic přesahují 100 μm. Mikrosuspenní polymerace se odlišuje od emulzní v typu použitého iniciátoru a má další krok, kterým je homogenizace směsi.

V případě emulzní polymerace reakce začíná ve vodní fázi, kde se využívá faktu, že vinylchlorid je částečně rozpustný ve vodě. Polymerizace probíhá pouze v monomerní fázi, protože PVC není rozpustný ani v monomerní, ani ve vodní fázi. Dobrá kontrola částic probíhá na základě dobrého míchání a použití efektivního emulzifikátoru což umožňuje vznik PVC s velmi úzkou distribucí částic. Většinou se při samotné výrobě smíchává PVC vzniklé emulzní polymeraci s PVC vzniklým mikrosuspenní polymerací, který má mnohem širší distribuci velikosti částic. Tímto dochází k získávání PVC, které má maximální hustotu, což má výhodu nižší spotřeby plastifikátorů při výrobě plastisolů.

V emulzní polymeraci má největší vliv typ a množství použitého emulsifikátoru, který má přímý dopad na velikost částic ve vzniklém produktu. Na rozdíl od ostatních metod není emulsifikátor dávkován na začátku, ale je postupně dodáván během procesu. Dalším způsobem dosažení specifické velikosti částic (či jejich kombinace) je přidání zárodků z latexu.

Polymerizační reaktor je chráněn před usazováním částic svým složením (nerezová ocel či skleněný povrch), nebo ochranou vrstvou jako při suspenní polymeraci. Konverze monomeru pro obě metody se pohybuje v rozmezí 80–90 %. Následně dochází k oddělení monomeru vinyl chloridu odpařováním za zvýšené teplotě a ve vakuu, při čemž nesmí teplota překročit 82 °C, jinak bude docházet k degradaci. Další krok sušení je převedení roztoku do atomizéru, kde dochází k jeho rozprašování na malé kapičky, které padají do teplého vzduchu. Sušící teplota a rychlost otáček atomizéru ovlivňují aglomeraci části a teplota musí být kontrolována, aby nedocházelo k degradaci PVC. [1]

1.1.3 Bloková polymerace PVC

Jedná se o zde jmenovaný nejjednodušší proces. Reakční směs se skládá pouze z monomeru vinyl chloridu a iniciátoru. Je to velmi efektivní proces, který se provádí v malých reaktorech a má vysokou produkci. Vzniká také nejčistší možný polymer. Proces má i své nevýhody, jako například dlouhé zahřívání pro oddělení monomeru, špatné oddělování plynů od zbylého monomeru, vznik jemných částic, které se špatně oddělují, a dvoudílného procesu polymerace.

Dvoudílná proces je nutný kvůli tomu, že při polymeraci dochází ke změně fáze z roztoku na pevnou látku. Využívá se tedy dvou reaktorů, a to předpolymeračního reaktoru, kde dojde k 10 % konverzi, a popolymeračního reaktoru, kde dochází k 80 % konverzi monomeru. Jelikož předpolymerace je rychlejší (trvá 20 minut), jeden předpolymerizér zásobuje několik popolymerizérů. Teplota v prvním reaktoru je vyšší (60–70 °C) než ve druhém kroku (50–60 °C). Iniciátory v obou reaktorech jsou rozdílné kvůli využití radikálových iniciátorů, u nichž je rychlost iniciace závislá na teplotě. První krok vytváří zárodečné částice pro druhý krok

polymerace. První krok také rozhoduje o částicové morfologii, přičemž se s vyšší teplotou zvyšuje agregace, která je také ovlivňována iniciátorem v prvním kroku.

Teplota v druhém kroku ovlivňuje molekulární hmotnost. Většinou se používají 2–3 iniciátory, aby se dosáhlo konstantní teploty při reakci. Při konverzi 20–25 % dochází ke změně fáze z kapaliny na prášek. Konečná konverze je extrémně důležitá pro porozitu částic a vysoká konverze způsobuje zhušťování částic a snížení porozity. [1]

1.1.4 Živá polymerace

Tento proces již byl patentován a nebudu jej do hloubky rozebírat, protože se stále jedná o velmi experimentální metodu, která ještě nenašla komerční využití. Pokud by ale došlo k jejímu zdokonalení, mělo by to velký přínos pro problematiku degradace PVC, kvůli tomu, že při živé polymeraci nevznikají defekty, které by urychlovaly degradaci PVC. [1]

1.2 Degradace PVC

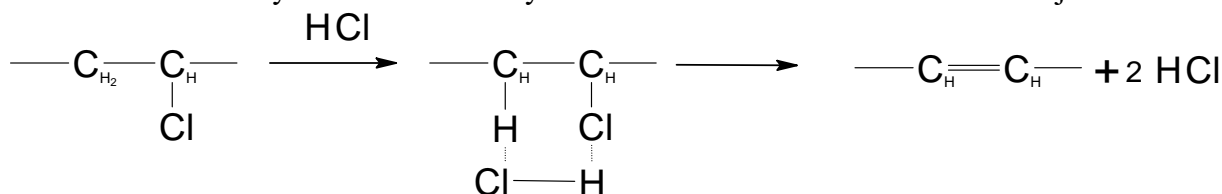
Základem studování aditiv zabraňujícím rozkladu PVC je nutné znát proces, jak k této degradaci dochází. V případě PVC je typickým degradačním procesem dehydrochlorace. Jedná se o chemickou reakci, při které dochází k odštěpení atomu chloru a vodíku ze sousedního atomu a vznik kyseliny chlorovodíkové a dvojně vazby na hlavním řetězci. Je nutné poznamenat že volná kyselina chlorovodíková, pomáhá iniciovat další degradaci PVC či může reagovat s dalšími aditivami v PVC. Proto je nutné, aby byla zachytávána specificky určenými aditivami pro tuto problematiku. Vznikající dvojná vazba, která napomáhá dehydrochloraci u sousedících molekul, tímto způsobem dochází k vzniku chromoforů, které pak urychlují degradaci PVC, Pro degradaci PVC jsou typické dvě hlavní odvětví. Termická degradace a degradace UV zářením slunečního spektra, v téhle práci se budeme zabírat blíže druhou možností. [1] [4]

1.2.1 Termická degradace PVC

PVC degradace je složitý proces, který se těžce mechanicky popisuje tak aby popsal všechny aspekty, které se odehrávají během degradace. V této kapitole se zaměřím na hlavní mechanismy tepelné degradace, protože jak bylo popsáno v následujících kapitolách řada defektů, které vznikají během zpracování má obrovský vliv na degradaci UV zářením. [1] [4]

Molekulární mechanismus

Molekulární mechanismus funguje na principu autokatalytické degradace interakcí mezi chlorovodíkovou kyselinou a řadovými molekulami PVC. Dle následující reakce.



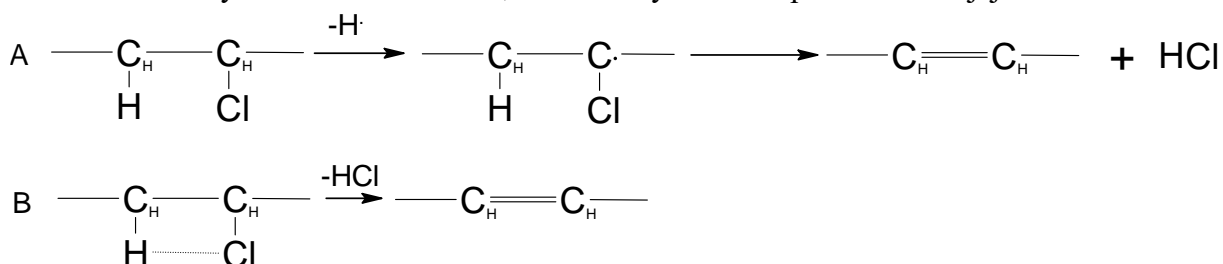
Obr. 1: Molekulární mechanismus degradace PVC

Tenhle mechanismus nezahrnuje formaci radikálů či ionizovaných skupin a nejedná se o řetězovou reakci a každé odštěpení HCl je samostatná reakce. Tenhle mechanismus kontra

diktuje, extenzi konjugace a formaci dlouhých polyenů při řetězové reakci. Je očekáváno že dehydrochlorace je způsobena molekulárním mechanismem allylového chloru, kvůli větší reaktivitě na rozdíl od terciálního chloru. [1]

Amer-Shapirův mechanismus

Amer a Shapiro nenalezli velký rozdíl mezi aktivační energií potřebnou pro katalyzovanou dehydrochloraci kyselinou chlorovodíkovou a nekatalyzovanou dehydrochloraci. Navrhli tedy tří krokový mechanismus, který odpovídá jejich datům.

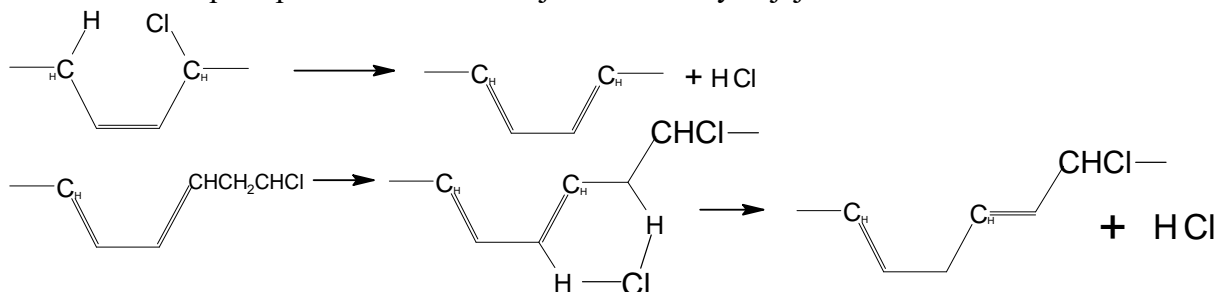


Obr. 2: Amer-Shapirův mechanismus

Dva mechanismy jsou povoleny A radikálový nebo za B 1,2 vnitro molekulární eliminace. První krok je pomalý a jedná se o rychlost určující reakci. V případě radikálového procesu pravděpodobné místo reakce je labilní skupiny. Pouze makromolekulární radikály odkud je Beta hydrogen odňat jsou schopné reagovat řetězově. Je důležité zmínit že je nutný vznik cis dvojné vazby, než reakce může pokračovat dále. [1]

Šesticentrový mechanismus

Amer a Shapiro pak navrhli následující dva kroky v jejich tří krokovém mechanismu.



Obr. 3: Amer-Shapirův šesticentrový mechanismus

Při druhém kroku dochází k eliminaci HCl z šesticentra a přemístění dvojné vazby které bylo katalyzováno HCl. Opakování těchto kroků je očekáváno, dokud je zachována syndiotaktická konformace řetězce. Bacaloglu a Fisch použili molekulární orbitální kalkulace a korelace aktivačních entropií a entalpií pro dehydrochloraci chlor alkanů a chlor alkenů, aby ověřili tento mechanismus. Jejich výsledek bylo že šesticentrový mechanismus odpovídal jejich výpočtům, ale upravili třetí krok, aby zohlednili propagaci a terminaci reakce. Která vyústila ve velmi jednoduché vysvětlení. V cis konfiguraci můžou vodík a chlor pokračovat znovu v reakci. Pokud řetězová reakce narazí na trans konfiguraci chloru a vodíku je zastavena. Důležitou součástí reakce je katalyzující kyselina chlorovodíková. Reakce tedy pokračuje do doby, kdy narazí na trans konfiguraci nebo kyselina chlorovodíková od difunduje pryč od aktivního řetězce který je následně stabilní. Popsaný mechanismus je elegantní ale neunikl kritice, protože

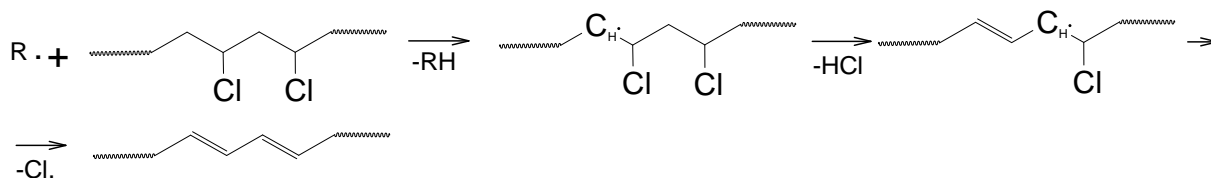
je málo informací, které by potvrdili přesmyk dvojně vazby, která je potřebná, aby reakce mohla pokračovat. [1]

Radikálová řetězová teorie

Winkler byl první kdo navrhl radikálový mechanismus. V jeho studiích byl prvotním radikálem zbytek iniciátor. Ze schématu lze jasně vidět, že jakmile proces započne, neustále pokračuje v rozšiřování polyenů do té doby, než se zachytí volný radikál. Podobný mechanismus je očekáván při dehydrochloraci v přítomnosti fázového katalyzátoru. Vznik benzenových jader začíná při nízkých teplotách mírně nad teplotou skelného přechodu, když jsou dostupné polyeny o dostatečné délce. Vznik jader byl pozorován i při velmi nízkém stupni dehydrochlorace (0,5 % při 180 °C). Řada mechanismů byla navržena pro tuto reakci.

Sítování a štěpení řetězce bylo pozorováno při dehydrochloraci v kyslíkové a dusíkové atmosféře. Přítomnost kyslíku tento proces urychlovala kvůli vzniku volných radikálů. Studie molekulárních hmotností dávají přímou evidenci o existenci těchto procesů.

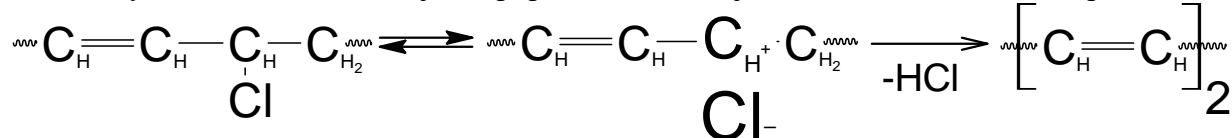
PVC pyrolýza dochází při teplotách vyšších než 200 °C. Do těchto mechanismů nebudu zacházet, ale zdroje se shodují na tom, že dehydrochlorace vytváří kyselinu chlorovodíkovou a polyeny. Následné reakce polyenů tvoří benzeny, naftaleny, fenantrény. [1]



Obr. 4: Winklerův radikálový mechanismus.

Iontový mechanismus

Iontový mechanismus je popsán následujícím ekvivalentním procesem.



Obr. 5: Iontový mechanismus

Mechanismus iontové nám ukazuje vznik iontového páru v alfa poloze od dvojitě vazby. Každý další krok má stejný mechanismus. Katalýza dehydrochlorace kyselinou chlorovodíkovou je v tomto mechanismu vysvětlována vzniku iontu HCl_2^- . Není ale žádné vysvětlení ohledně terminace a propagace a není vysvětlen vliv kyslíku na rychlejší dehydrochloraci. Většina podpůrných dat pro tento mechanismus pochází z nízkomolekulárních hmotnostních modelů a je potřeba spoustu bodů podrobit hlubšímu výzkumu. [1]

1.2.2 Degradace PVC způsobená ultrafialovým zářením (UV)

Degradace způsobená zářením dochází mechanismem excitace elektronu v molekule, pokud dojde k excitaci elektronu ve správné energetické hladině může dojít k odštěpení atomu z řetězce a k tvorbě volného radikálu. Pokud záření není v potřebné energetické hladině dochází k přeměně této energie v teplo. Tato energetická hladina je určena disociační energií daných

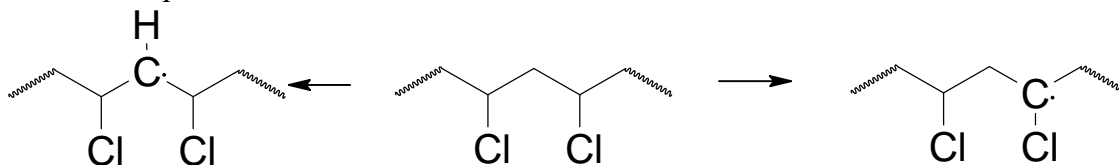
vazeb. V PVC nedochází k degradaci za podmínek viditelného světla. Díky tomu lze PVC využít jako materiál určený k venkovnímu použití. K degradaci PVC dochází až v ultrafialovém spektru. Tato degradace v ultrafialovém spektru je závislá na řadě podmínek a defektů který ten materiál v sobě má již z produkce či mohou vznikat vlivem degradace. Typickým defektem PVC řetězce je vznik takzvaného terciárního chlorovodíku, tento chlorovodík má nejnižší disociační energii 320 KJ/mol (viz. tabulka X) Tedy je nejjednodušejí degradovatelným a tímto vzniklá uhlíková dvojná vazba může sloužit jako iniciační centrum pro následnou degradaci materiálu. Dalšími důležitými podmínkami, které ovlivňují degradaci PVC je přístup kyslíku a vody. Kyslík může reagovat s řetězcem polymeru samotného či může reagovat s dvojnými vazbami, tento jev vede ke štěpení řetězce. Voda, která se na materiál dostává vede k následné erozi z degradovaného povrchu PVC což vede k obnažení další vrstvy PVC k degradaci. Při vystavení PVC slunečnímu záření dochází k celé další řadě nežádoucích efektů. North faced pinking, graying, mediterranean pinking... K těmto defektům se dostanu v samostatných kapitolách (buď s aditivy které tohle ovlivňují nebo v kapitolách samotných). Dalším důležitým způsobem degradace je ztráta plastifikátoru kvůli čemuž dochází ke ztrátě vlastnostem měkčeného PVC, které získává pro nás nežádoucí vlastnosti neměkčeného PVC. Tabulka X [1] [2] [4] [13]

Tab. 1.: Energie nejčastějších vazeb a jejich rozštěpitelnost slunečním světlem

Vazba	vazebná energie (kJ/mol)	je sluneční světlo schopné odštěpit vazbu?
C-H	420-560	ne
C-C	300-720	záleží na substituentech
C-Cl	320-460	záleží na substituentech
C-N	120-300	ano
C-O	1000	ne
C=O	500-700	ne
H-O	370-500	ve většině případů ne
O-O	150-210	ano
S-O	>550	ne

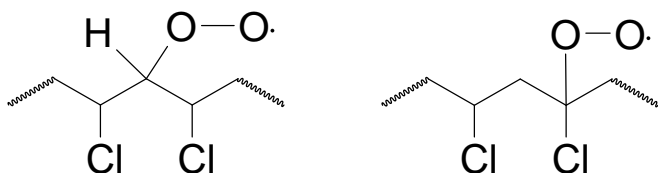
Mechanismus degradace foto-oxidací

Jedná se o jeden z teoretických mechanismů degradace PVC. Celý tento mechanismus začíná odštěpením vodíku z řetězce PVC.



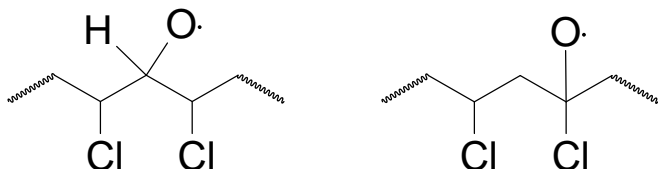
Obr. 6: Štěpení vodíku

Dle chování radikálů je preferovaný výsledek štěpení terciální radikál. Následně dochází k reakci se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxiradikálu.



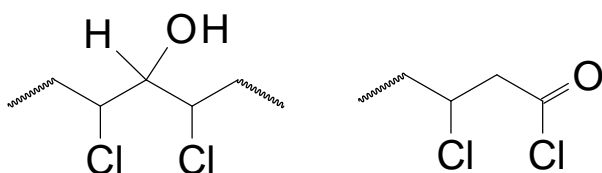
Obr. 7: Vznikající peroxiradikály

Následným rozkladem navázané kyslíkové vazby vzniká kyslíkový radikál.



Obr. 8: vzniklý radikál.

Následně jsou možné dvě ukončení radikálové reakce. Odštěpením vodíku z polymerního řetězce nám vzniká alkohol, nebo může docházet ke štěpení řetězce. Následnou reakcí vzniklého chloridu karboxylové kyseliny s vodou vzniká karboxylová kyselina.

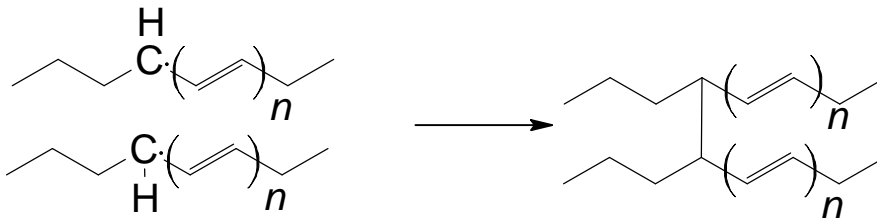


Obr. 9: konec radikálového mechanismu.

Pro UV degradaci jsou tedy důležité řada parametrů, které tento mechanismus ovlivňuje a umožňuje. Hlavní je záření, které prochází vzorkem a vede k odštěpení vodíku, další je difundování kyslíku do PVC, který je potřebný k fotooxidaci. Následně je důležitá teplota samotného vzorku, která snižuje energii záření potřebnou k rozštěpení vazby C-H.

Při UV degradaci pomocí foto-oxidace je nutné splnit dvě podmínky přístup kyslíku a UV záření o dostatečné energii na rozštěpení vazby vodíkové vazby, o které panuje přesvědčení, že je v energetické hladině $50-63 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tyto dvě podmínky jsou aplikovatelné na fotooxidaci jakýkoliv jiných polymerů. Z toho tedy vyplývá že k fotooxidaci může docházet pouze k nejexponovanějším vrstvám na povrchu vzorku. Ostatní studie tuto exponovanou vrstvu odhadují na vrchních 150 mikrometrů. Ve spodních vrstvách, kde nedochází k dostatečné difundování kyslíku, nebo se vzorek nachází ve vakuu či v atmosféře bez kyslíku, dochází k odštěpení kyseliny chlorovodíkové a následném vzniků polyenů. Polyeny jsou chromofory tedy dochází ke dvěma efektům, za prvé napomáhají k UV degradaci PVC, a za druhé se projevují nežádoucím efektem ze žloutnutí PVC.

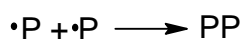
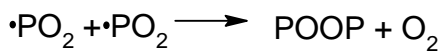
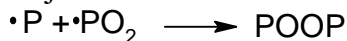
Další zajímavou reakcí, která se může odehrát v degradovaném polymeru je rekombinace radikálů polyenových která vede k síťování a vzniká frakce která je nerozpustná v plastifikátoru. [1] [2] [4] [13]



Obr. 10: Rekombinace polyenových radikálů

Mechanistický systém

Jedná se o systém navržený Anton-Prinet. Od fotooxidačního se odlišuje v řadě aspektů. Fotochemické změny jsou také způsobeny radikálovými procesy, ale iniciace není způsobená odštěpením vodíku ale hydroperoxydy, zdroj hydroperoxidů není uveden, ale očekává se, že pochází z termální degradace jsou hlavními iniciátory. Polyeny nejsou brány jako iniciátory, protože krátké polyeny až 2 konjugované dvojné vazby neabsorbují energii slunečního záření. Očekává se, že růst polyenů je způsoben katalýzou kyseliny chlorovodíkové a tepelně ovládanými procesy. Tento systém pracuje se třemi vrstvami okolo 50 mikrometrů tlustá vrstva ve které dochází k převážně k oxidaci. V druhé, která se nachází v hloubce od 200 do 300 mikrometrů hluboko převažuje hlavně propagace polyenů. Čím dochází ke změně barvy a pak pod touto vrstvou je nedegradované jádro. Tyhle fotochemické reakce probíhají do hloubky, do které pronikne UV radiace a kyslík. Mechanistický systém stejně jako fotooxidační mechanismus očekává že k síťování dochází kvůli rekombinaci polyenových radikálů, ale také navrhuje že dochází k rekombinaci oxidu obsahujících radikálů viz Obr.11.



Obr. 11: síťovací radikálové reakce.

Obě reakce s kyslíkovými radikály vytvářejí vysoce reaktivní peroxidy, které mohou znovu iniciovat řetězové reakce. S pokračující dobou expozice UV zářením dochází k popraskání první vrstvy z důvodů externích podmínek, či změny hustoty fází způsobenou degradací. Vrchní vrstva je potom strhnuta přírodními silami. Polyeny takhle přichází o svou „ochranou vrstvu“ a dochází k pokračování degradace materiálu. I když obě metody jsou si komplementární stále ani jedna dostatečně neosvětluje iniciaci samotné reakce. [1] [2] [13]

Konformační mechanismus

Castillovi studie při které se zabývali vlivem struktury PVC na dehydrochloraci u vzorků PVC které byli připraveny v tepelném rozpětí od -30 °C do 90°C. V těchto vzorcích se zvedající teplotou dochází ke zvýšenému výskytu terciárního chloru. Z těchto výzkumů vyplynulo že proces dehydrochlorace je přímo úměrný na množství výskytu terciárního chloru ve struktuře PVC. Došli k úsudku, že koordinovaná dehydrochlorace je možná pouze při tom, když vazby na hlavním řetězci jsou koplanární k polyenové sekvenci. Kvůli tomu, aby došlo k iniciaci degradace, a vzniku polyenové struktury, je nutné, aby v řetězci byly terciální atomy chloru, které mají nižší disociační energii, a jsou to tedy iniciační místa pro UV degradaci. [1]

1.2.3 Faktory ovlivňující degradaci PVC

I pod dusíkovou inertní atmosférou dochází k foto-degradaci, ale pomalejším tempem. Je to z toho důvodu že reakce využívají hydroperoxydy, které vznikly v průběhu zpracování PVC v malé míře. Tyto hydroperoxydy jsou konvertované na karbonylové skupiny. Měření u nově vzniklého PVC naznačuje že vznikají v malém měřítku při samotném zpracování PVC. I když jejich koncentrace bývá malá, věří se, že přispívají k nestabilitě PVC vystavené Ultrafialovému záření.

Voda ovlivňuje fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého (titanová běloba). Povětrnostní podmínky a déšť strhávají degradované vrchní vrstvy, extrahují části směsi PVC. Déšť také může přinášet polutanty jako malé množství kyseliny sírové která může reagovat s plnivou a ovlivňuje povrchové vlastnosti a může zvyšovat pórovitost což vede k většímu pronikání kyslíku do vrstev PVC a urychluje foto-oxidaci.

Třetím a největším faktorem který ovlivňuje celá proces je ztráta plastifikátoru který postupně difunduje do okolního prostředí, nebo sám degraduje. Ztráta plastifikátoru znova umožňuje větší pronikání kyslíku a napomáhá degradaci. [1] [2] [4] [13]

1.3 Aditiva PVC

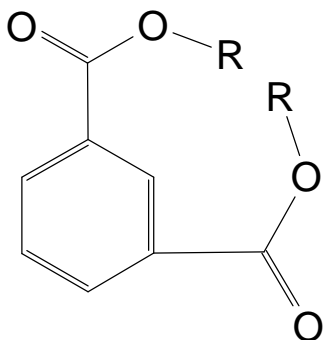
Aditiva PVC byly vždy extrémně důležité pro využití PVC. Jelikož bez využití plastifikátorů je PVC rigidním materiálem, který by byl použitelný pouze na pevné části tak by PVC bylo použitelné pouze na výrobu trubek apod. Díky využití plastifikátorů se radikálně mění vlastnosti PVC a získáváme tedy měkčené PVC které má řadu dalších využití (kabeláž, PVC podlahy, střešní folie ...)

V následujících kapitolách tedy se zaměříme na nejdůležitější aditiva do PVC s hlavním zaměřením na stabilizátory a plniva. Ale existuje celá řada aditiv, o kterých se v této práci nezmíním kvůli obrovskému množství aditiv, které pro PVC existují. [2] [3] [4] [5] [6]

1.3.1 Změkčovadla PVC

Plastifikátory neboli změkčovadla jsou jednou z nejdůležitějších aditiv pro výrobu PVC. V roce 2020 bylo vyrobeno 10 milionů tun plastifikátor z nichž podíl využitý při zpracování PVC se pohybuje v 80-90 % tun (10). Plastifikátory mají obrovský vliv na fyzikální vlastnosti PVC a jejich stabilita je velmi důležitá pro vlastnosti PVC, obzvláště pokud jsou vystaveny přírodním podmínkám. Z řady výhod, které přináší materiálu jsem vyjmenoval: nižší zpracovatelskou teplotu, nižší viskozita taveniny PVC, vyšší odolnost, měkkost a ohybnost při mechanickém zatížení, zlepšení povrchových vlastností, lepší vlastnosti při nízkých teplotách (teplota křehnutí)

Nejvýznamnější změkčovadla pro PVC jsou ftaláty, které jsou však kvůli dopadu na lidské zdraví na ústupu. Dalšími skupinami změkčovadel PVC jsou adipáty, alkylsulfonáty, azeláty, benzoáty, chlorované parafíny, citráty, estery dikarboxylových kyselin, epoxidizované oleje, Ether-esterová změkčovadla, glutaráty, parafínové oleje, naftalenové oleje, aromatické oleje, oleáty, Deriváty pentaerythritolu, aryl fosfáty, alkyl fosfáty, ester fosfáty, polyestery, glycerol ricinoleáty, sukcináty (kyselina jantarová), pyromelitáty.



Obr. 12 Obecné schéma složení ftalátů.

Existuje řada teorií, které se zabývají změkčováním plastů, významné jsou lubrikační, gelová, viskozitní a teorie volného objemu. Ze jmenovaných se blíže budu věnovat pouze teorii volného objemu.

Teorie volného objemu je založená na tezi že mezi molekulami a atomy neexistuje nic než volný objem, který slouží částicím k oscilaci a rotaci. Dle této definice je volný prostor nulový pro všechny skla. Jelikož tato definice je problematická nadále budeme definovat volný prostor jako rozdíl reálného prostoru a prostoru který je zabírán při teplotě absolutní nuly.

$$v_f = v_r - v_0$$

Pro plasty dochází k velké změně volného objemu při skelném přechodu, kdy dochází k zastavení rotací a pohybu a molekuly polymeru prakticky zamrzají na místě. Což vede k zvýšené tvrdosti a křehnutí materiálu a k snížení objemu. Kvůli tomu přidáváme do polymerní matrice změkčovadlo, které zvyšuje volný objem, a tedy snižuje teplotu skelného přechodu.

Abych shrnul poznatky, které dále budou aplikovány, volný prostor slouží k pohybu hlavního a postranního řetězce a jeho konců. Zvětšit volný prostor lze snížením molekulární hmotnosti, prodloužením či zvýšením množství postranních řetězců, tomuto fenoménu se přezdívá vnitřní plastifikace, či začleněním skupin s nízkým faktorem sterického pnutí či skupin s nízkou vnitřní molekulární přitažlivostí. Či přidáním kompatibilní látky (změkčovadla) o nízké molekulární hmotnosti, která má výše zmiňované vlastnosti. Navýšením teploty.

Tato teorie vysvětluje snížení teploty skelného přechodu, ale nedokáže vysvětlit anti-plastifikační efekt a tvrdí že jakákoliv nízkomolekulární látka s velkým volným objemem může sloužit jako plastifikátor pro jakýkoliv polymer a že tato teorie nerozlišuje při změkčování mezi krystaly a amorfní fází.

Anti-plastifikační efekt je že při přidání malého množství plastifikátoru dochází k snížení elasticity a k ztvrdnutí materiálu. Je předpokládáno že nastává kvůli tomu, že malé množství plastifikátoru umožňuje lepší pohyb v amorfní fázi, takže dochází k migrování řetězců, a tedy i iregularit které zabraňovaly k další krystalizaci. Následek je tedy snížení podílu amorfní fáze a úbytek volného objemu.

Sekundární plastifikátor má horší vlastnosti než primární plastifikátor, ale jeho přidáním se snižuje spotřeba hlavního plastifikátoru a mohou být upraveny některé další vlastnosti.

Změkčování PVC je proces, který začíná ze dvou výchozích stavů. Ze suspenze emulzního (kapitola 1.1.1) PVC nebo suchého mixu PVC a plastifikátoru. Chování obou stavů je velmi podobné. Zjednodušený popis sestává ze dvou kroků. Gelace je proces adsorpce změkčovadla částicemi PVC z důvodu zvýšené teploty za vzniku gelu bez mechanických vlastností asociovaným s měkčeným PVC. V druhém kroku následkem zvýšené teploty na 150 °C a vyšší dochází k ztavení změkčovadla a PVC do homogenního materiálu. Po zchlazení vzniká měkčené PVC.

Z chemické perspektivy jsou plastifikátory někde mezi rozpouštědly a lubrikanty. Typické pro změkčovadla jsou vlastnosti že s rostoucí molekulární hmotností klesá těkavost, roste

teplota rozpouštění, roste kompatibilita do maxima, po kterém začne znovu klesat, zvedají se lubrikační vlastnosti.

Častým problémem je exudace jedná se o proces, kdy dochází k výronu látky z daného materiálu. Typicky pryskyřice z kmene stromu. V kontextu měkčeného PVC se jedná o „vypocení“ plastifikátoru na povrch PVC což vede k zašpinění PVC a ztrátě elasticity a dalších vlastností materiálu. Většinou tomuto procesu napomáhá nedostatečná polarita plastifikátoru. [2] [3] [5] [10]

1.3.2 Plniva PVC

Plniva jsou látky, které byly přidávány do PVC (či jiného plastu), k snížení objemu plastu ve výrobku. Tak k tomu bylo na počátku v současnosti plniva mají i řadu dalších funkcí, a nejen šetření ceny materiálu pro výrobu. Mezi funkce plniv spadá snižování ceny, úprava hustoty a mechanických vlastností materiálu a optických vlastností (extrémně důležité pro UV degradaci), barvu, povrchové vlastnosti, izolační vlastnosti, chemickou reaktivitu, synergii s dalšími aditivami.

V dnešní době tedy došlo k ústupu snahy využívat plniva jako pomůcku ke snižování ceny, ale spíše, aby docházelo ke zvyšování kvality materiálu a získávání vlastností které jsou vhodné pro specifické aplikace. V této práci se tedy budu zabývat plnivami a jejich využitím a vlastnostmi. Převážně se zaměřím na saze, oxid vápenatý. [2] [3] [5]

Plniva, lubrikanty a další aditiva mají často vliv na Plate-out. Obecně se jedná o samovolné usazování jedné látky na povrchu látky druhé. V kontextu zpracování PVC se jedná o nezáměrné usazování látek na povrch extrudéru a dalších součástí. To mívá za následek pokles kvality produktu a zhoršení výrobního procesu. [2] [11]

Oxid Vápenatý

Křída se používá jako jedna z nejčastějších plniv. Pro nejlepší možné vlastnosti je nutné splnit řadu podmínek v jeho aplikaci. První podmínkou je, že křída neboli oxid vápenatý musí být ve formě dostatečně malého prachu, proto aby mohlo být dosaženo nejlepších vlastností. Většinou se jedná o velikost jednoho 1 μm Další podmínkou je, aby tyto částice byly povrchově upraveny. Druhou podmínkou je, že povrch částice musí být modifikován. To má za následek snížení povrchového napětí, menší absorpci vody a dalších aditiv, nižší frikci roztaveného polymeru a lepší vlastnosti toku. Při volbě povrchové vrstvy je důležité složení a množství krycí vrstvy. Nejvhodnější je kyselina stearová s mírou pokrytí 0,7-1,5 % [2]. Vyšší pokrytí mívá za následek plate out. Nutnost použití pokrytí je převážně pro venkovní aplikace, kde je PVC vystaveno negativním přírodním podmínkám. Další výhodou využití oxidu vápenatého s kombinací s PVC je jeho schopnost vázat vznikající kyselinu chlorovodíkovou. Tato vlastnost je limitovaná za normálních podmínek ale v případě požáru dochází k reakci se vznikající kyselinou chlorovodíkovou a k jejímu lapaní do chloridu vápenatého, podmínkou je přítomnost vody pro tuto reakci. [2] [3] [5]

1.3.3 Lubrikanty

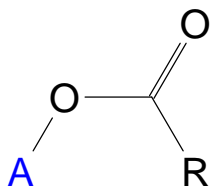
Lubrikanty neboli taky nazývané vosky jsou důležitou součástí zpracování PVC i když se nevyrovnají plnivům či plastifikátorům v množství. Používají se většinou spolu se stabilizátory v tzv. „one-pack“. Prakticky všechno zpracování PVC vyžaduje lubrikanty do určité míry. Vliv lubrikantů je na následující: čas zpracovatelnosti, plastifikace, mechanické vlastnosti při extruzi, přilnavost ke formě a kovu obecně, tření při extruzi, teplotu tání, tlak při extruzi, homogenitu roztáté směsi, viskozitu roztáté směsi, povrchovou kvalitu vzniklého produktu,

lesk, chování při „plate-out“, finální dimenze produktu, smrštění produktu po extruzi, distribuce nerozpustných složek většinou fillerů, hustotu finálního produktu, rychlost extruze, cenu finálního produktu.

Lubrikanty mají řadu efektů na vlastnosti PVC a řada z nich nebývá očekávána, proto jakékoliv změny v lubrikaci mohou mít za následek dalekosáhlé změny v samotném produktu. [2] [3] [5]

1.3.4 Tepelné stabilizátory PVC

Tepelné stabilizátory lze rozdělit na několik hlavních skupin dle jejich složení. Organické sloučeniny bez kovů, kovy alkalických zemin s kombinací s kadmiovými a zinkovými solemi, organocínité sloučeniny, soli organických kyselin a vzácných kovů zejména lanthanu bismutu a antimonu, a olovené soli. [1] [2] [3] [4] [5]



Obr. 13: Univerzální struktura organických solí A označuje kov a R organický substituent. Na A bývá navázáno více organických kyselin.

Organické nekovové stabilizátory

Tahle skupina stabilizátorů se znovu dostala do obliby kvůli zakazování stabilizátorů, či omezování stabilizátorů obsahující těžké kovy, kvůli obavám o zdravotní nezávadnosti.

Močovina a její deriváty byly objeveny jako stabilizátory již v roce 1937. Jejich hlavním benefitem je zlepšení rané barvy a barevné stability, ale snižují dlouhodobou teplotní stabilitu PVC se zinečnatými stabilizátory. Nutné je také podotknout že v případě využití s olovenými stabilizátory vzniká černá diskolorace kvůli vzniku černého sulfidu olovnatého. Dicianamid a melamin a jejich deriváty se chovají podobně jako močovina a její deriváty a používají se jako kostabilizátory. Typicky ve využití PVC pro podlahové aplikace.

β -Aminokrotonová kyselina a její deriváty fungují dle teoretických poznatků jako substituenty které nahradí labilní chlor v řetězci a zachytávají uvolněnou kyselinu chlorovodíkovou. Jako stabilizátory fungují relativně dobře ale počáteční teplotní stabilita je pouze dostatečná. Nevýhodou může být potencionální vznik amoniaku při zpracování.

Dihydropyridiny byly používány, když vápenato-zinečnaté stabilizátory nedokázali umožnit výroby flašek na minerální vodu, a proto byl k nim přidány dihydropyridiny. Jejich nevýhodou je že po krátké době na světle intenzivně mění barvu, a mají tendenci migrovat v plastu, ale druhý problém lze jednoduše vyřešit přidáním alkylového substituentu.

Uracilové stabilizátory kombinují vlastnosti močovinových a β -aminokrotonových stabilizátorů bez negativních synergismů. Mají tedy dobrou počáteční barvu a dobrou dlouhodobou tepelnou stabilitu. Fungují na principu substituce labilního atomu chloridu v řetězci.

Dlouhou dobu se aminové sloučeniny nepovažovali jako stabilizátory kvůli tomu, že byli známi pro svou schopnost rozkládat PVC. V poslední době triethanol-amin a jeho deriváty získaly renomé pro využití jako stabilizátory, typicky v kombinaci s perchloráty. Jsou zajímavé pro své schopnosti zabraňovat růžovému zbarvení v organických stabilizačních systémech. [1] [2] [3] [4] [5]

Kovová mýdla jako bazické stabilizátory

Tato sekce nepojednává o jednom stabilizátoru ale o směsi solí vznikající z kovu a organické kyseliny. Pojednáváme se o solích barnatých, vápenatých, zinečnatých kademnatých a sodných, hořečnatých. Organické kyseliny mohou být jak alifatické i aromatické, fenoly jsou také možností. Typické použité kyseliny jsou kyselina benzoová, n-oktanová, kyselina laurová a kyselina stearová v pevných stabilizátorových kombinacích. V tekutých se používají kyselina ethylhexanová, kyselina olejová, alkybenzoové kyseliny a fenoly jsou preferované.

Zinek a kadmium mají dobrou ranou barvu, protože jsou schopné substituovat labilní atomy chloru z hlavního řetězce. Zajímavé výsledky prezentoval Onozuka kterého výsledky dokazovali, že nedochází k substituci terciárních chloridových atomů. Tyto objevy silně podporují iontový mechanismus. Při kterých vzniká chlorid zinečnatý a chlorid kademnatý. Obě tyto látky jsou známy jako Lewisovy kyseliny a mohou navázat více atomů chloridu za vzniku komplexů. Tyto komplexy mohou katalyzovat degradaci PVC a snižují dlouhodobou tepelnou stabilitu PVC. Tyto stabilizátory mohou také zachytávat kyselinu chlorovodíkovou za vzniku slabších organických kyselin.

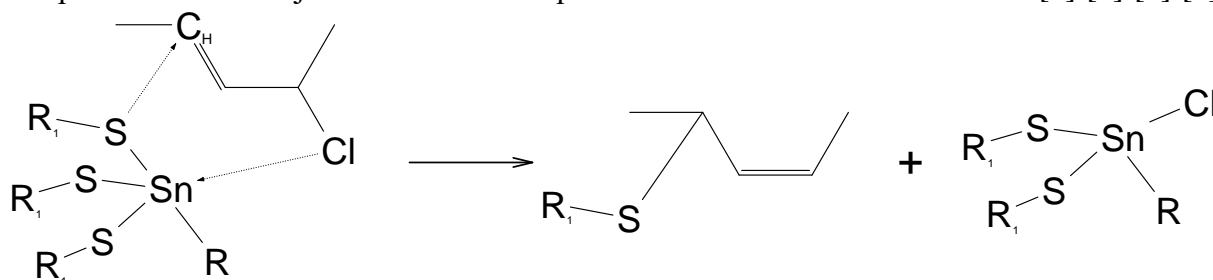
Lze docílit dobré dlouhodobé tepelné stability a dobré počáteční barvy úpravou poměru solí alkalických zemin a zinečnato-kademnatých mýdel. Pokud převažuje soli kovů alkalických zemin dobrá dlouhodobá tepelná stabilita je dosažena s průměrnou počáteční barvou. Čím více jsou zinečnato-kademnatá mýdla použita tím lepší je prvotní barva a horší je dlouhodobá tepelná stabilita.

Vznik chloridu zinečnatého podporuje degradaci PVC, a proto se přidávají kostabilizátory které mají tomuto zabránit navázáním kyseliny chlorovodíkové či Lewisovy kyseliny. Kadmiové stabilizátory se ale v Evropě již vůbec nepoužívají kvůli potenciální zdravotní zavadnosti, byly nahrazeny barnato-zinečnatými stabilizátory.

Novým zajímavým stabilizátorem je sodná sůl kyseliny adipové, která se převážně používá jako kostabilizátor cínčitých stabilizátorů. Neutralizuje kyselinu chlorovodíkovou vznikem chloridu sodného. [1] [2] [3] [4] [5]

Stabilizátory na bázi cínu

Hlavní vlastnosti cíničitých stabilizátorů jsou že se jedná o převážně neutrální organické a tekuté látky. Na rozdíl od olova, se kterým sdílí řadu vlastností kvůli tomu, že leží ve stejné skupině nevytváří černou diskoloraci, ale některé organocíničité stabilizátory obsahují síru. Stejně jako olovnaté stabilizátory dochází k legislativnímu tlaku na snížení jejich využití. Organocíničité merkaptidy jsou universálně aplikovatelnou skupinou cíničitých stabilizátorů. Sulfidová část má nejčastěji jako R částici 2-ethylhexyl ester anebo propionovou kyselinu, také kyselé estery olejové kyseliny se používají. Další skupiny jsou také možné, ale není nutné je rozebírat kvůli zastoupení. Mají několik způsobů, jak stabilizují. Zachytávají kyselinu chlorovodíkovou, substituují labilní chlor v polymerní řetězci a zabraňují diskoloraci a další degradaci polymeru. Sulfidové sloučeniny vzniklé neutralizací se mohou navázat na polyenové sekvence a narušovat diskoloraci a zlepšovat barvu PVC objektu. Je zajímavé že dialkylcíničité sloučeniny dávají PVC velmi dobrou barevnou stabilitu ale pouze přijatelnou počáteční barvu a monoalkylové deriváty mají dobrou počáteční barvu, ale jejich dlouhodobá stabilizace není zase tak dobrá. Jedná se o synergistický fenomén neboli synergistický efekt, kde se musí zmínit i trialkylcíničité sloučeniny. Jejich obsah, avšak musí být velmi malý kvůli vysoké toxicitě. Většinou pod 0,1 %. Tak malá množství jsou jen velmi špatně detekovatelná analyticky nebo se špatně charakterizují kvantitativně což přináší obtíže s dodržováním limitu. [1] [2] [3] [5]



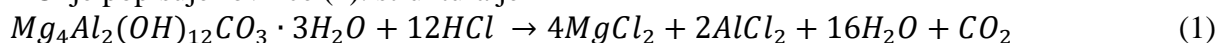
Obr. 14: Mechanismus stabilizace organocíničitých merkaptidů

1.3.5 Kostabilizátory

Kostabilizátory PVC jsou látky které nemohou být samotné použity ke stabilizaci PVC, ale synergisticky napomáhají tepelným stabilizátorům zabraňovat degradaci PVC. [1] [2] [3] [5]

Anorganické kostabilizátory

Řada anorganických bazických kostabilizátorů existuje, které neutralizují vyvíjející se kyselinu chlorovodíkovou, nejznámější jsou hydrotalcity, běžný hydrotalcit má strukturu $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 3H_2O$. Nejvíce používaný hydrotalcit $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ vznikl ve farmaceutické aplikaci na neutralizaci žaludečních kyselin, přičemž mechanismus neutralizace HCl je popisuje rovnice (1). struktura je



Magnezium a zinek mají podobné iontové radiusy a díky tomu lze atom hořčíku substituovat za zinek. Vznikající zinek obsahující hydrotalcit má vzorec $Mg_4ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$, i přes relativně vysoký obsah zinku nedochází k žádnému negativnímu efektu na dlouhodobou tepelnou stabilitu, jak by mnozí očekávali.

Oba hydrotalcity přináší dobrou dlouhodobou stabilitu, nízkou absorpci vody, skvělou odolnost proti počasí a dobré elektroizolační vlastnosti. Bývají používány ve venkovním využití a

v kabeláži, relativně vysoká cena ale snižuje množství aplikací. Jejich další nevýhodou je horší počáteční barva a barevná stabilita, ale je možné kompenzovat přidáním barev zlepšujících aditiv.

Pokud dojde k nahrazení hliníku vápníkem, vzniklé produkty nesou název hydrokalumity. Z těchto je komerčně významný pouze $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{HPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ který se používá v profilech a kabelech.

Další zajímavým kostabilizátorem je vápenatá sůl hydrokalumitu o sumárním vzorci $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ která má skvělou odolnost proti počasí a velmi dobrou prvotní barvu je skvělá k použití pro venkovní PVC a může se přidávat pro zlepšení vlastností do okenních profilů, nebo jako částečná náhražka cínu v cínitých stabilizátorech.

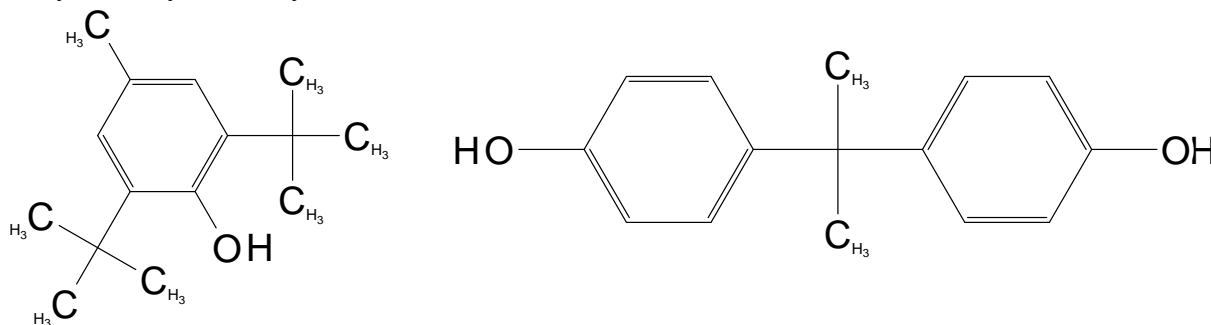
Hydrotalcity a hydrokalumity mohou být použity jako synergisté pro retardéry hoření k hydrátům kovů.

Hydroxid vápenatý lze také použít pro stabilizaci v levné izolaci a kabeláži, ale kvůli vysoké absorpci vody produktu stabilizace chloridu vápenatého nelze použít pro venkovní využití a kvalitnější kabeláž. Jelikož chlorid vápenatý se hydratuje až šesti molekulami vody, může docházet k popraskání materiálu.

Další látky, které se mohou používat jsou zeolity. Specificky se používají zeolity se sumárním vzorcem $\text{NaAlSiO}_4 \cdot X \text{H}_2\text{O}$. Na rozdíl od hydrotalcitů jsou to iontoměniče. Stabilizují dvěma způsoby neutralizací kyseliny chlorovodíkové nebo komplexací zinku iontovou výměnou. [1] [2] [3] [4] [5]

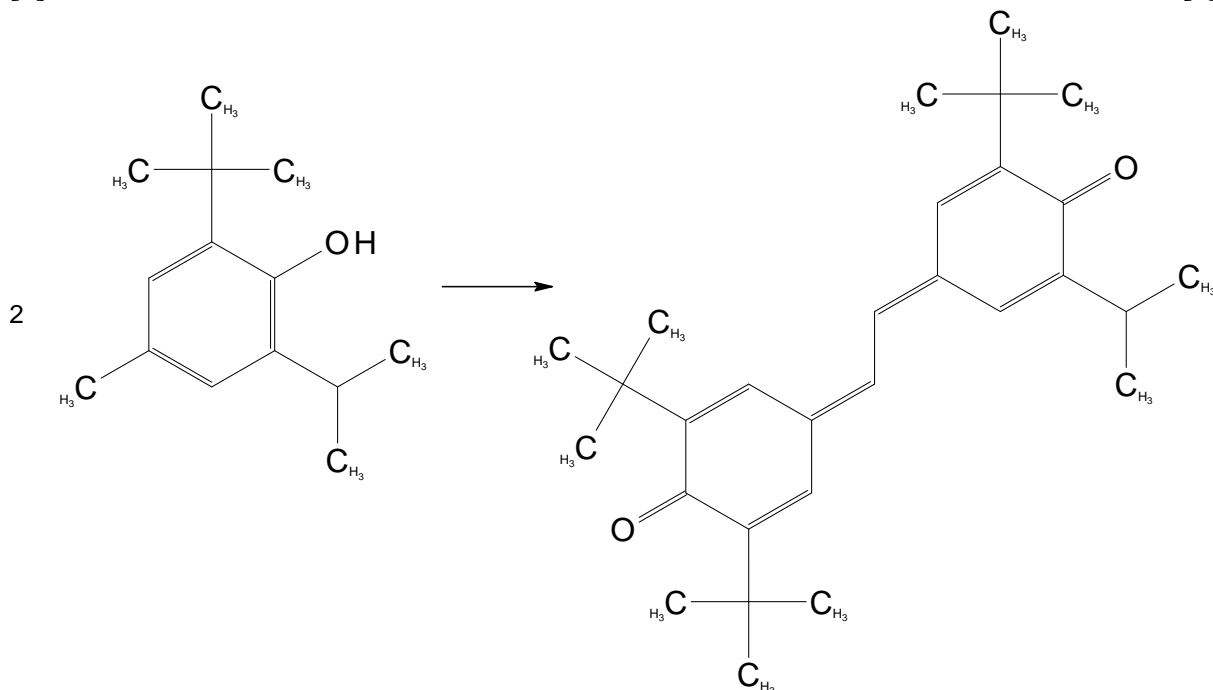
Fenoly

Patří s dalšími kapitolami níže mezi antioxidanty. V případě PVC je malé množství antioxidantů používáno k stabilizaci PVC prášku, proti termické degradaci. Pro neměkčené PVC je využití dalších antioxidantů na zvažování, zatímco u měkčeného PVC jsou nutné. Nejvýznamnějšími fenolovými antioxidanty jsou butyl hydroxyl toluene (BHT), Bisfenol A (BPA) a Irganox 1010 a 1076. Typické pro tyto látky je synergismus s organickými fosfity a stericky bráněnými fenoly.



Obr. 15: Butyl hydroxyl toluene a bisfenol A

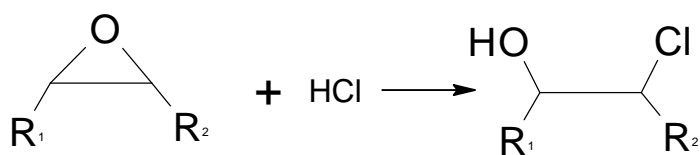
Mají však řadu nechtěných efektů BHT vede k plate-outu a BPA je zdravotně závadný, a tedy se od jeho využití odstupuje. Většina fenolových stabilizátorů může reagovat sama se sebou a vytvářet quinoidové struktury které způsobují žluto-červenou diskoloraci. [1] [2] [3] [4] [5]



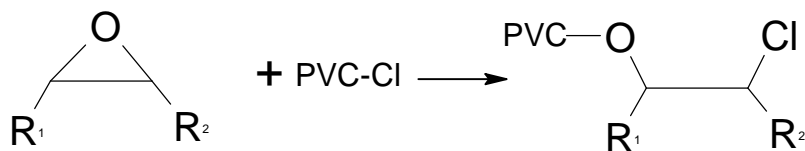
Obr. 16: Quinoidová struktura.

Epoxidové sloučeniny

Epoxidy neboli oxirany jsou jednou z nejvíce používaných kostabilizátorů, jejich struktura je charakterizovaná tříčlenným cyklem sestávajícím se z 2 atomů uhlíku a jednoho atomu kyslíku. Během výroby PVC zastávají dvě role. Zaprvé zachytávají volnou chlorovodíkovou kyselinu a zadruhé v přítomnosti zinečnatých či kadmenných iontů mohou substituovat labilní chlor v PVC řetězci.



Obr. 17: Mechanismus zachytávání kyseliny chlorovodíkové epoxidy



Obr. 18: Mechanismus substituování labilního chloru z hlavního řetězce PVC

Ještě k tomu že mají kostabilizační vlastnosti a mohou také fungovat jako sekundární plastifikátor. Množství primárního plastifikátoru může být redukováno, pokud dojde k využití dostatečného množství epoxidovaného rostlinného oleje anebo jeho derivátů. Nejčastěji používaným epoxidem v PVC zpracování je epoxidizovaný sójový olej, epoxidizovaný

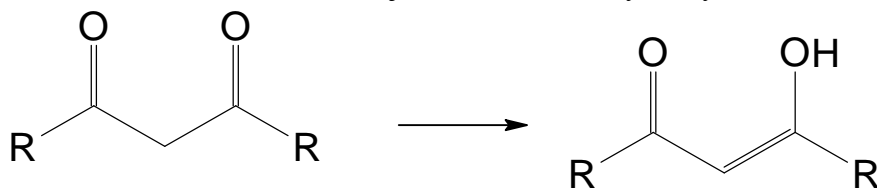
řepkový olej, slunečnicový olej, ricinový olej, lněný olej. Všechny jsou si velmi podobné ve struktuře, výrobě a efektu. Také mohou být použity epoxidizované estery olejové, linolové a linolenové kyselin.

V případě využití jako sekundárního plastifikátoru může docházet při výrobě k exudaci či k plate-outu a dochází ke snížení viskozity při výrobě a lepší flexibilitě při nižší teplotě.

Dalšími epoxidy, které se mohou použít, jsou epoxidy na základu reakce epichlorohydrinu s polyoly, fenoly. Těmto produktům se říká glycidyl ethery. Jejich výhodou je že snižují spotřebu zinečnatých mýdel, je dosažena velmi dobrá tepelná stabilita, a v kombinaci s perchloráty dochází k výborné barevné stabilitě. [1] [2] [3] [5] [10]

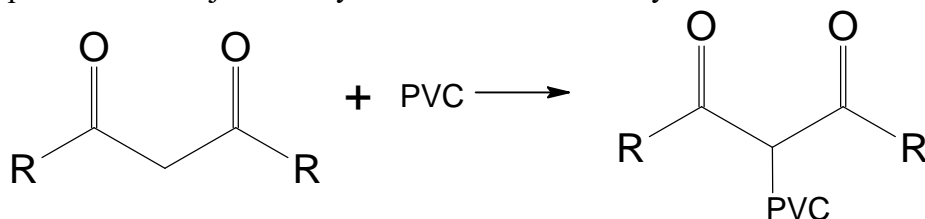
Diketony

Ve zpracování PVC se používají pouze β -diketony které podléhají keto-enol tautomerii, díky těmto vlastnostem mají funkci kyseliny o síle kyseliny octové.



Obr. 19: Keto-enol tautomerie β -diketonů

Jednou z funkcí diketonů je substituce labilního chloru v řetězci, avšak podmínkou je nutnost kovového stabilizátorů na rozdíl od jiných nekovových stabilizátorů. Kvůli této podmínce nemají žádné využití ve stabilizačních systémech bez kadmia nebo zinku.



Obr. 20: substituce labilního chloru v PVC

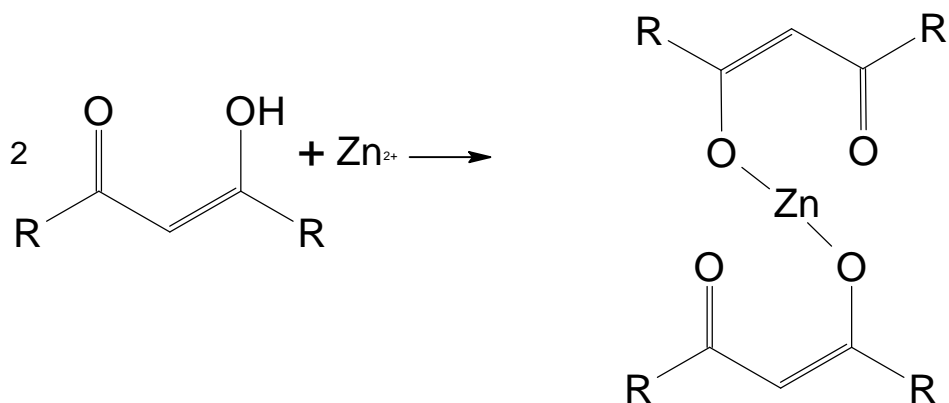
Další stabilizační funkcí je stabilizace kovů za vzniku komplexů. Ve vápenato-zinečnatých stabilizačních kombinacích dochází ke zakomplexování chloridu zinečnatého a dochází k potlačení jeho destabilizačních účinků a lepší dlouhodobá termická stabilita byla pozorována. Teoretické výpočty a testy ukázali na to že nejlepším tepelným stabilizátorem je acetylacetón ale teplota varu této látky je 138°C tedy je potřeba je buď substituovat uhlíkatým řetězcem a nebo vytvářet kovové soli. (Obr. 21). Nejvýznamnější z komerčního hlediska jsou vápenaté, hořečnaté a zinečnaté soli acetylacetónu.

Vápenatá sůl acetylacetónu zlepšuje dlouhodobou tepelnou stabilitu a zlepšuje počáteční barvu a barevnou stabilitu. Kombinuje vlastnosti β -diketonu a vápenatých solích.

Zinečnatá sůl acetylacetónu má mnohem lepší počáteční barvu než vápenatá sůl, ale dlouhodobá stabilizace PVC je nižší.

Hořečnatá sůl acetylacetónu se chová podobně jako vápenatá sůl, ale termo-stabilizační efekt není tak silný, ale má lepší počáteční barvu.

Tyhle tři sloučeniny se začínají rozkládat v teplotách nad 100 stupňů ale nezpůsobuje to žádné problémy pro PVC, ale může se dostávat do chladicí vody, pokud nemá přístroj kvalitní potrubí a dochází k červenému zbarvení chladicí vody.

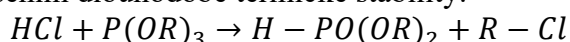


Obr. 21: Mechanismus komplexace zinečnatého iontu.

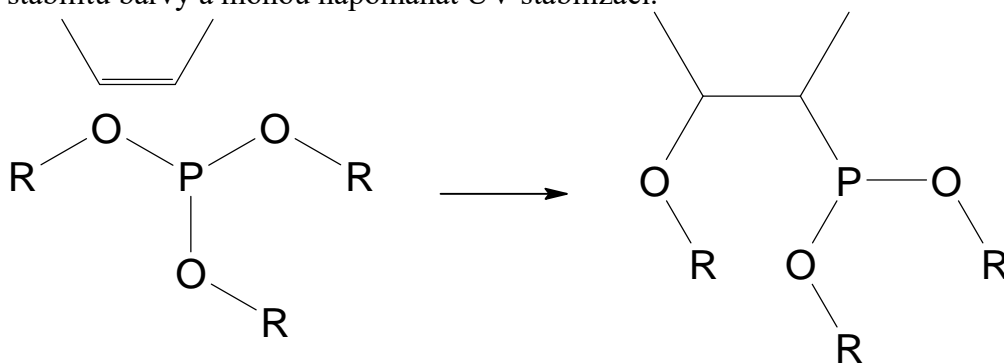
Velkou výhodou těchto látek že velmi čisté stabilizační systémy jsou povolené pro aplikace s jídlem ve většině Evropy a dalších vyspělých zemích. [1] [2] [3] [4] [5]

Organické fosfity

Jak již bylo zmíněno disponují synergickými vlastnostmi s ostatními antioxidanty. Ničí hydroperoxyd a patří mezi významnou skupinou skupiny PVC kostabilizátorů, používaných v kombinaci s olověnými, barnato-zinečnatými, barnato-kademnatými, vápenato-zinečnatými a v organických stabilizačních kombinacích. Mechanismus stabilizace je stále diskutovaným tématem ale je předpokládáno že vážou volnou chlorovodíkovou kyselinu. Tato reakce se projevuje zlepšením dlouhodobé termické stability.



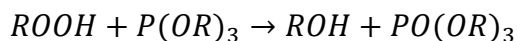
Také je předpokládáno že se organické fosfity dokážou vázat na dvojnou vazbu a zlepšují tedy stabilitu barvy a mohou napomáhat UV stabilizaci.

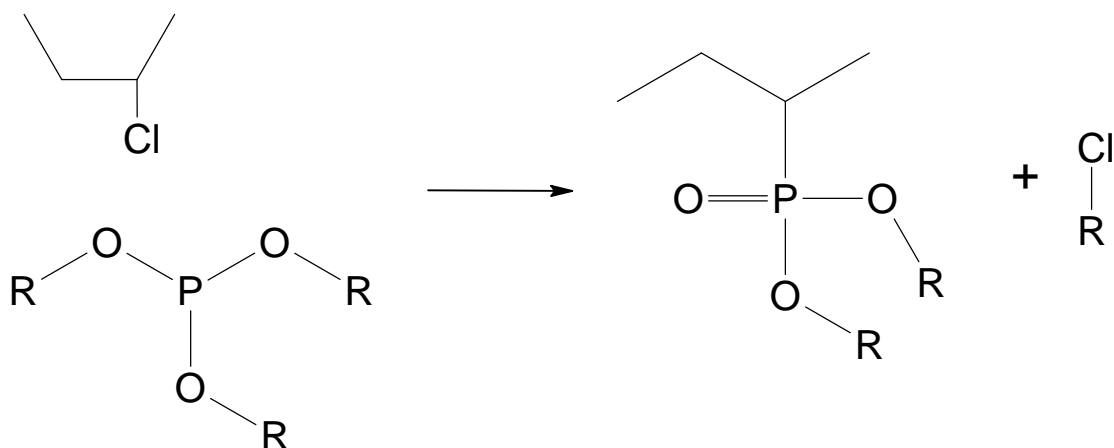


Obr. 22: Mechanismus vázání fosfitu na dvojnou vazbu

Alternativním předpokladem je jejich schopnost substituovat labilní chlor v PVC řetězci, což by také vysvětlovalo vliv fosfitů na stabilitu barvy. Vysoká efektivita s kombinovanými kovovými stabilizátory může být vysvětlena vzniku komplexů se zinečnatými a kademnatými ionty.

Také vedle termo-stabilizačních účinků jsou fosfity spojené s vysokou transparentností a zlepšenou stabilitou při vystavení UV záření, což je vysvětlováno dekompozicí hydroperoxidů.

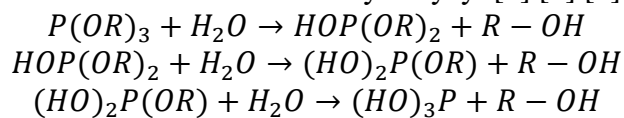




Obr. 23 Mechanismus substituce labilního chloru organickým fosfitem.

Při výběru fosfitu je důležité zvolit substituent dle použití, z čehož vyplývá že by se mělo vyhnout použití fenolů kvůli svým dopadům na zdravotní a čichové vlastnosti látky. Výhodou tekutých organických fosfitů je nižší cena ale ovlivňují teplotu měknutí a mohou způsobovat plate-out. Organické fosfity, které mají dva atomy fosforu v řetězci takové vlastnosti nemají, ale jsou dražší.

Ještě je důležitým faktorem že se stykem s vodou podléhají hydrolyze. Tato reakce je závislá na řadě podmínek jako je teplota, vlhkost acidita či bazicita prostředí. Tento proces probíhá i u finálních produktů PVC. Níže uvádím rovnici hydrolyzy. [1] [2] [3] [4] [5]



Polyoly

Typickými stabilizátory jsou pentaerythritol jeho dimer a trimer, trimethylolpropan a jeho dimer, sorbertin a mannitol, Tris(2-hydroxyethyl)isokyanurát. Všechny polyoly zvyšují míru pohlcování vody.

Pentaerythritol Výhody: cenově efektivní a dlouhodobě tepelná stabilita.

Nevýhody: Sublimuje, plate-out, průměrná barevná stabilita, nerozpouští se při výrobě.

Dipentaerythritol Výhody: méně sublimuje, dobrá tepelná stabilizace.

Nevýhody: Dražší než monomer, horší barevná stabilita, nerozpouští se během zpracování.

Trimethylolpropan výhody: cenově efektivní, dobrá barevná stabilita

nevýhody, sublimuje, plateout, nízká dlouhodobá tepelná stabilita.

Di-trimethylolpropan Výhody: cenově efektivní a dobrá barevná stabilita.

nevýhody:dražší než monomer, nízká dlouhodobá tepelná stabilita.

Sorbartin a Mannitol Výhody: Cenově efektivní,

Nevýhody: může karamelizovat a způsobovat diskoloraci

Triethanolamin výhoda: synergista v bez kovových bazických stabilizátorech

nevýhoda: tekutina.

Tris (2-hydroxyethyl) isokyanurát výhody: dobrá barevná stabilita a dlouhodobá tepelná

stabilizace a synergismus se zeolity.

nevýhody: jedná se o kapalinu což sťažuje zpracování a skladování. [1] [2] [3] [5]

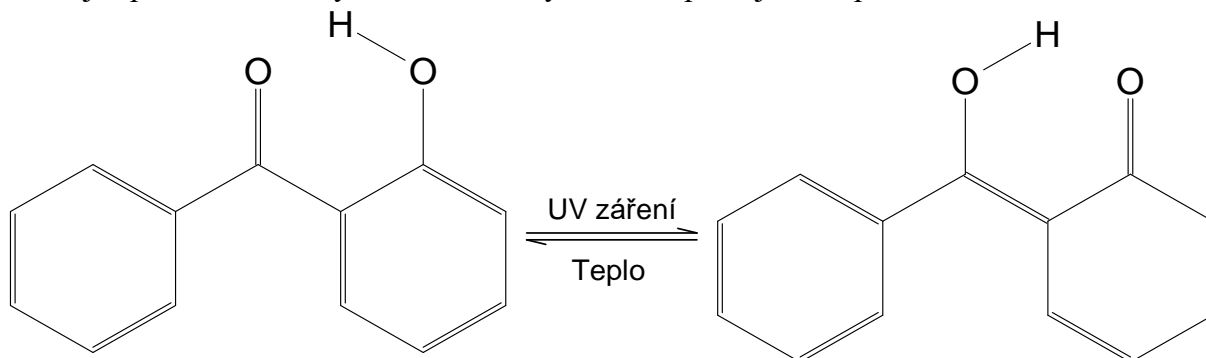
Chloristany

Chloristany lehčích kovů byly použity jako kostabilizátory s barnato-zinečnatými, vápenato-zinečnatými, cíničitými stabilizátory. Nejzajímavější chloristany jsou chloristan sodný adsorbovaný na křemičitan vápenatý nebo karbonát, chloristany obsahující hydrotalcity a zeolity upraveny chloristany. Chloristany dosahují dobrých výsledků v kombinaci s organickými stabilizátory pro trubky, vstříkolisy a technické profily, barvené kalendrované obaly a specifických auto průmyslových aplikací. Chloristany mohou mít pozitivní vliv na tepelnou stabilitu při stárnutí a v kontaktu s polyuretany. [1] [2] [3] [5]

1.3.6 UV stabilizátory PVC

Organické UV stabilizátory

Mechanismus ESIPT vnitromolekulární přenos protonu v excitovaném stavu je mechanismus, který způsobuje přeměnu UV záření na tepelnou energii. Typické molekuly, které podléhají ESIPT mají typickou enolovou formu v keto-enol tautomerii. Při absorbování fotonu dochází k excitaci protonu a molekula projde přesmykem na keto formu. Následně se molekula vrátí zpět do energeticky nejvýhodnější hladiny, která je enolová forma a energie UV záření se změní na tepelnou energii. Výhodou této metody je to že nedochází ke vzniku radikálu, který by mohl reagovat s jinými látkami či ke vzniku elektrického náboje. Tento mechanismus je typický pro celou řadu komerčních organických UV stabilizátorů na bázi benzofenonu a benzotriazolu. Výběr UV stabilizátorů je závislý na vhodné kompatibilitě a řada těchto UV stabilizátorů se odlišuje pouze navázanými substituenty které upravují kompatibilitu. [1] [2] [3] [5]



Obr. 24: Přesmyk Keto-Enol tautomerie způsobený zářením

Titanová běloba

Oxid titaničitý má dvě funkce jako lapač UV záření a aditivum které katalyzuje degradaci PVC. Výroba oxidu titaničitého je na základě dvou procesů sulfátovém a pyrometalurgickém Krollově procesu. Má tři hlavní modifikace anatas, brookit a rutil. Ve formě anatasové a rutilové se jedná o velmi důležitý technický pigment, který má vynikající barvicí schopnosti, ale dochází u něho k absorpci záření. Normální světelné stabilizátory přeměňují vysoce energetické ultrafialové záření na tepelnou energii. K podobnému efektu dochází i u povrchově modifikovaném rutilu. Což umožňuje jeho využití jako UV zachytávače místo pouze bílého pigmentu.

Oxid titaničitý absorbuje světlo pod vlnovou délkou 400 nanometrů, a odráží všechno světlo nad 400 nanometrů, čímž může být použito jako bílé barvivo. Světlo, které absorbuje musí samozřejmě vyvolat reakci dle Grotthus-Draperova zákona fotochemie. Reakce v případě oxidu titaničitého je že jeden z valenčních elektronů excitován do vyššího energetického stavu.

Tento stav způsobí že vznikne pozitivně nabitá díra a elektron který byl excitován má šanci že se zpátky deexcituje a energie získána UV zářením bude přeměna na tepelnou energii. Čím rychlejší je rekombinace díry a excitovaného elektronu, tím lepší je funkce oxidu titaničitého jako UV stabilizátoru. Avšak elektron a vzniklá díra se pohybují různými rychlostmi uvnitř atomu. Čímž dochází ke vzniku měřitelného elektrického potenciálu a prodlužování doby rekombinace. Tento elektrický potenciál nám může dát cenné informace o vlastnostech oxidu titaničitého a jeho modifikacích. Tento elektrický potenciál je ale potenciálně nebezpečný pro naše využití, pokud by se elektron přemístil do makromolekuly PVC způsobuje degradaci PVC. Toto chování je ovlivňováno řadou faktorů. Rutil a anatas absorbují na mírně odlišných vlnových délkách. S tím že anatas absorbuje na nižších vlnových délkách než rutil a propouští tedy více UV záření do vzorku. Další výhodou rutilu oproti anatasu je to že rutil má vyšší index lomu tedy způsobuje to, že ultrafialové záření proniká tenčí vrstvou PVC, a tedy dochází k degradaci v menší vrstvě.

Tedy abych shrnul poznatky:

Anatas napomáhá oxidaci PVC daleko více než rutil. Rutil je tedy lepším UV stabilizátorem. Iontové náboje, které vznikají na obou úpravách mají velký vliv na reakce jako jsou oxidace hydratace a další. Důležitý je také možnost pokrytí oxidu titaničitého vrstvou, která zabraňuje iontovým reakcím s kyslíkem či okolním PVC. Množství pigmentu ovlivňuje penetraci a absorpci záření (jedná se o Lambert-Beerův zákon).

Kromě vlivu na dlouhodobou degradaci ovlivňuje i řadu dalších krátkodobých vlivů jako je photobluing, photopinking, photograying.

Pro využití jako UV lapače je tedy důležité správném množství, správná modifikace a také správné pokrytí částecek oxidu titaničitého. Pro jednoduchou demonstraci, proč je důležité těmito prvky se zabývat zde přidávám tabulku fotoaktivního indexu. [1] [2] [3] [4] [5]

Tab. 2.: fotoaktivní index

Fotoaktivní pigment	fotoaktivní index (%)
70/30 anatas/rutil (fotokatalyzátor)	100
Anatas	47
Anatas pokrytý Al/Si	2,2
Rutil pokrytý Al	3,1
Rutil pokrytý Al/Zr	1,9
Rutil pokrytý Al/Si	0,62
Rutil pokrytý Al/Si/Zr	0,76
Rutil pokrytý Al/Si (venkovní PVC)	0,38

Saze

Karbonová černá lze popsat jako univerzální aditivum. Má praktické výhody pigmentace, výztuže, ochrany před UV zářením, proti statické vlastnosti, ale finální barva produktu je vždy černá či šedá. Typicky velikost částic karbonové černě se pohybuje v rozmezí desítek nanometrů. Žádoucí pro využití jako UV lapače jsou částice o velikosti 20 nanometrů. U nižších částic začíná převažovat odraz a třštění paprsků UV záření na rozdíl od jeho absorpce a přeměně na tepelnou energii. Další zajímavou vlastností je schopnost zachytávat volné radikály pomocí chemicky sorbovaných kyslíkových komplexů, což vede k inhibici řetězových reakcí. Přesný mechanismus absorbování UV záření není znám. [1] [3] [4] [5]

Grafen a Grafen Oxid a Expandovaný Grafit

Grafen oxid je grafen, který má na povrch z oxidované části vlastního řetězce. Tato úprava zlepšuje interakci s různými polymery, mezi které spadá i PVC. Samotný grafen jako materiál

má skvělé mechanické vlastnosti, jedná se o nejtenčí a zároveň ale i mechanicky nejsilnější nanomateriál. Nedochází k difundování plynů skrze jeho tenkou krystalickou mřížku, což by mohlo vést s přihlédnutím na mechanismus foto-degradace PVC ke zlepšení UV stabilizace. Provedené studie vlastností kompozitu grafenu a jeho variací s PVC měly změněné absorpční spektrum kde docházelo k nižší absorpci ultrafialového záření. Další vlastnosti, které byly ovlivněny byly zlepšené mechanické a tepelné stabilizační vlastnosti a zvýšená reflektance ultrafialového a viditelného záření. Lze tedy předpokládat že by grafen měl zlepšovat UV stabilitu PVC. Expandovaný grafit a grafen oxid jsou látky velmi podobné. Hlavní rozdíl je že expandovaný grafit má více defektů ve struktuře a horší vodivost. Dalším rozdílem je že grafen má pouze jednu vrstvu uhlíku, zatímco expandovaný grafit jich může mít více.

V současné době vzniká obrovské množství výzkumu ohledně vlastností grafenu a jeho potenciálního využití, protože se jedná o velmi zajímavý materiál, který se vyrábí z velmi dostupného grafitu. Není možné v rozsahu této práce se věnovat Grafěnu do větší hloubky, než v samotnému experimentu kvůli množství informací o grafenu a nízkému množství výzkumu ve vztahu s PVC. [5] [7][8][9][13][17]

Stericky bráněné aminy (SBA)

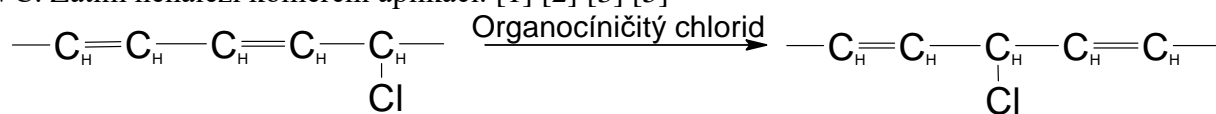
Další typ UV stabilizátoru jsou takzvané stericky bráněné aminy dále jen SBA. Jsou to vysoce účinné stabilizátory, které fungují proti UV zářením způsobené degradaci. SBA nepohlcují UV záření, ale fungují na principu zachytávání volných radikálů čímž zabraňují degradaci polymeru. Jedná se o deriváty 2,2,6,6-tetramethyl piperidinu. Dochází k velké úrovni stabilizace při velmi nízkých koncentracích a dochází k jejich regeneraci což umožňuje jejich dlouhodobou životnost a účinnost. SBA jsou ale citlivé na pH, takže je potřebné zvolit takový SBA aby nedocházelo u zvolené molekuly k acidobazickým reakcím v prostředí kde se bude nacházet. Tento případ je velmi typický u PVC kde vznikající kyselina chlorovodíková dehydrochlorací by řadu komerčně dostupných SBA zdeaktivovala. Proto je potřebné správně zvolit aktivní skupinu dle pK_a daného prostředí viz. Tab. [3]. [1] [3] [4] [5] [13]

Tab. 3.: hodnoty pK_a komerčních SBA [13]

Struktura	pK_a	komerční označení
>N-H	8-9,7	Tinuvin 770
>N-CH ₃	7,5-8,2	Tinuvin 292
>N-OR	4,2	Tinuvin 123
>N-C(O)CH ₃	2	Tinuvin 440

Organocínicí chlorid

Je teorizováno že u PVC vede k migraci na dvojné vazbě neboli izomeraci. Která naruší konjugované dvojité vazby, a tedy narušuje mechanismus degradace a zabraňuje změně barvy PVC. Zatím nenalezl komerční aplikaci. [1] [2] [3] [5]



Obr. 25: Migrace chloridu na konjugované vazbě

2. Cíle práce

Cílem práce v teoretické části byla rešerše aplikace plniv do měkčeného PVC se zaměřením na organická plniva a expandovaný grafit (EG).

Praktická část byla zaměřená na aplikaci EG do měkčeného PVC s následnou charakterizací vzorků. K tomuto účelu byly připraveny dílčí kroky.

1. Příprava vzorků PVC bez a s EG o různých koncentracích.
2. Měření mechanických vlastností vzorků.
3. Akcelerované stárnutí vzorků UV expozicí.
4. Analýza FTIR chemického složení povrchu vzorků se zaměřením na zjištění změn způsobených akcelerovaným stárnutím a vliv koncentrace EG na změny.
5. Měření TGA vzorků pro analýzu chemických změn vzorků.
6. Měření DSC pro zjištění změny teploty skelného přechodu.
7. Měření SEM pro zjištění stavu povrchu vzorků.
8. Shrnutí a diskuse výsledků.

3. Experimentální část

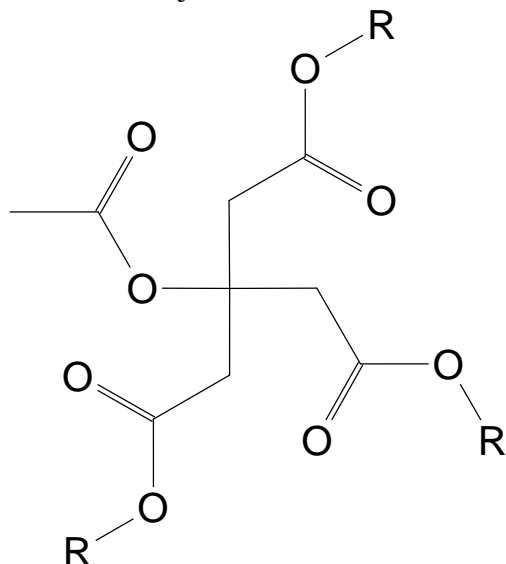
3.1 Materiály a chemikálie

Polymer – stabilizovaný PVC prášek

Použitý stabilizovaný PVC prášek byl založen na PVC Neralit 702 (Spolana Neratovice), což je bílý prášek vyráběný suspenzní polymerací a určený na výrobu měkčeného PVC. PVC prášek je bez chuti a zápachu, je fyziologicky inertní a je používán především na výrobu kabelů a pro izolaci elektrických vodičů. Lze ho využít i při kašírování. [18]. K hodnota je 69-71, sypná hmotnost je 0,45-0,51 g/ml. Dodavatelem deklarovaný obsah tepelného stabilizátoru byl 0,6 hm.%, obsah UV stabilizátoru pak 0,3 hm.%.

Změkčovadlo – acetyl tributyl citrát (ATBC)

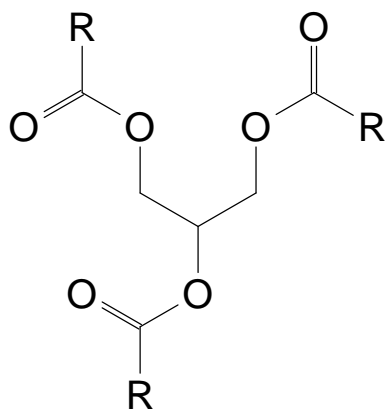
Acetyl tributyl citrát je používán jako netoxická alternativa k ftalátovým změkčovadlům. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která se používá i jako dochucovadlo s mírně sladkou vůní. Sumární vzorec je $C_{20}H_{34}O_8$ a molární hmotnost je 402,5 g/mol. [16]



Obr. 26. Struktura ATBC. R je butyl.

Mazadlo – stearin

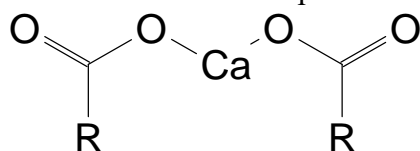
Stearin je bílá látka, která vypadá v čisté podobě jako malé bílé vločky. Při zpracování PVC se jedná o lubrikant viz. Kapitola lubrikanty 1.3.3. Molární hmotnost stearinu je 891,5 g/mol a teplota tání se pohybuje v rozmezí 55-73 °C. Látka je netoxická bez chuti a bez zápachu. Sumární vzorec stearinu je $C_{57}H_{110}O_6$. [14]



Obr. 27. Struktura stearinu. *R* je heptadecanyl.

Neutralizátor – stearan vápenatý

Stearan vápenatý je bílý prášek. Jedná se o vápenatou sůl kyseliny stearové. V PVC zachytává uvolňující kyselinu chlorovodíkovou ať během zpracování či během následné degradace UV i tepelné. Molární hmotnost je 607 g/mol a sumární vzorec je $C_{36}H_{70}O_4Ca$. Látka je netoxická ale dráždivá pro oči a dýchací systém. [15]



Obr. 28 Struktura stearanu vápenatého *R* je octadecanyl

Plnivo – expandovaný grafit (EG)

Obchodním názvem Sorbetin je expandovaný grafit, který se komerčně využívá pro adsorpci chemických a toxických látek všeho druhu. Sytná hmotnost je $0,01 \text{ g/cm}^3$. Ropných látek dokáže adsorbovat 30 až 80 g na 1 g EG a chemických látek 10 až 100 g na 1 g EG. Je nehořlavý a při teplotě $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje. [20]

Neutralizátor – hydrotalcit

Hybot MA2 je komerční označení hydrotalcitu synteticky vyráběnou firmou ASTIN catalysts and chemicals. DO receptury měkčeného PVC byl přidán z důvodu neutralizace zbytkové H_2SO_4 obsažené v EG po procesu expanze. Sumární vzorec je $CH_{24}Al_2Mg_6O_{24}$, molekulární hmotnost je 619,98 g/mol. Je to netoxická a nejedovatá látka která se používá jako lék při překyselení. [19]

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Změkčování PVC

Receptura měkčeného PVC částečně vychází z receptury publikované autory Paroli a kol. [3], která je založena na obsahu změkčovadla 28 hm.%, 12 hm.% plniva a pigmentu, 3 hm.% zpracovatelských aditiv a 2 hm.% stabilizátorů. Uvedená receptura byla autory zkoumána

s ohledem na aplikaci měkčeného PVC jako střešní membránu, tedy aplikaci, při které je PVC materiál dlouhodobě vystaven působení UV záření.

Na základě kritického zhodnocení poznatků z literární rešerše byla připravena série vzorků měkčeného PVC se dvěma typy UV stabilizátorů – komerční UV stabilizátor a experimentálně testovaný UV screener – expandovaný grafit (EG). Obsah EG byl v rozmezí 1,1–5,6 hm.% (Tab. 6). Jako referenční vzorek byl připraven vzorek měkčeného PVC bez UV stabilizátoru a teplotního stabilizátoru. Součástí základní receptury bylo změkčovadlo – ATBC (29 hm.%), tepelný stabilizátor blíže nespecifikované struktury (0,6 hm.%), neutralizátor - stearan vápenatý (2,3 hm.%), mazadlo – stearin (1,9 hm.%). Relativně nižší obsah změkčovadla ve všech vzorcích byl zvolen s ohledem na předpokládanou vyšší citlivost materiálu na změnu mechanických vlastností v důsledku UV degradace. Součástí obecné receptury byl také tepelný stabilizátor, který byl součástí směsi s PVC z důvodu zamezení termo-oxidační degradace PVC v průběhu testů akcelerovaného stárnutí, během kterého dochází k vývinu tepla ze zdroje UV záření. Ke vzorkům s EG byl přidán sekundární neutralizátor hydrotalcit (HT)

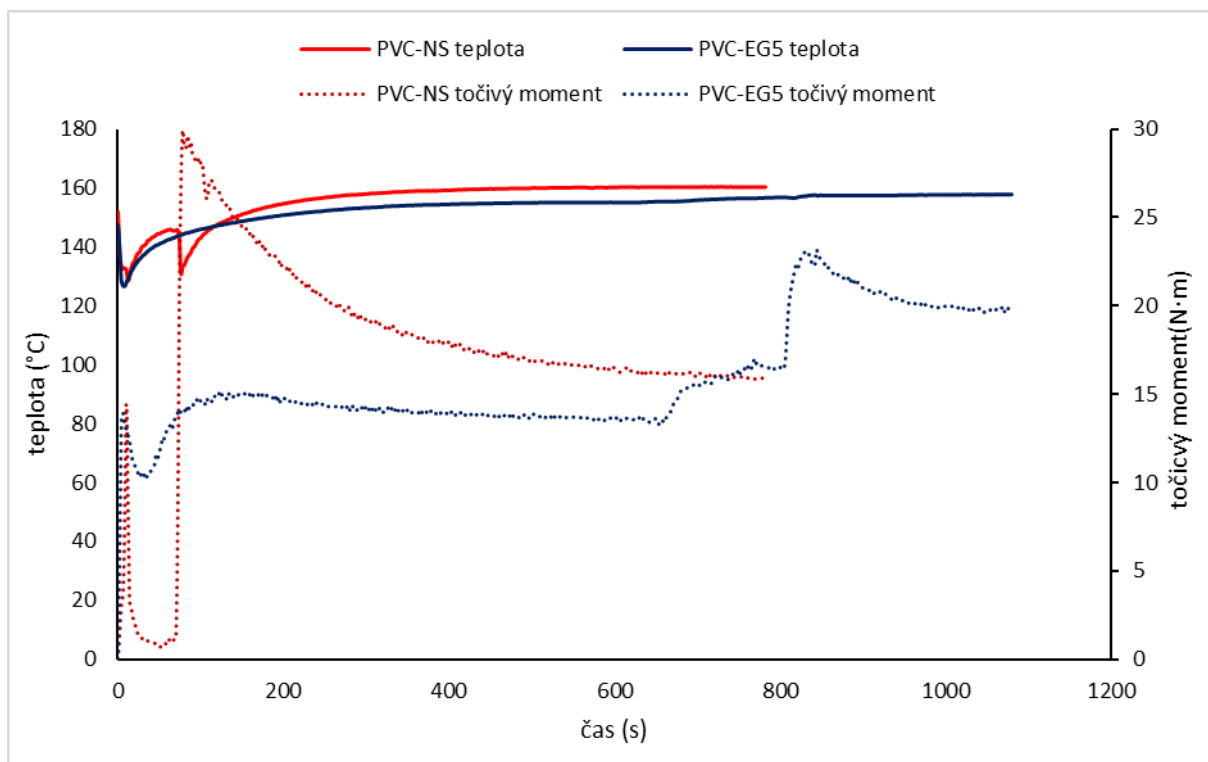
Tab. 4. Složení vzorků měkčeného PVC.

Vzorek	EG (phr)	EG (hm.%)	Hydrotalcit (phr)	Hydrotalcit (hm.%)
PVC-NC	-	-	-	-
PVC-S	-	-	-	-
PVC-EG1	1,76	1,15	0,25	0,16
PVC-EG2	3,00	2,27	0,49	0,32
PVC-EG3	5,29	3,35	0,74	0,47
PVC-EG4	7,06	4,42	0,99	0,62
PVC-EG5	9,12	5,62	1,28	0,79

První krokem při přípravě vzorků měkčeného PVC byla homogenizace směsi práškového PVC a příslušných aditiv. Připravené směsi neobsahovaly EG a HT, který byl přidáván až po procesu změkčování z důvodu možné sorpce ATBC strukturou EG a tím zamezení průniku molekul ATBC do struktury PVC. Připravené směsi byly ponechány v klidu alespoň 24 h, aby došlo k dostatečné difúzi ATBC do struktury PVC. Změkčování PVC bylo provedeno v laboratorním mixéru (Brabender Plastograph EC Plus W 50 EHT) při teplotě 150 °C a 30 ot./min. po dobu 18 min. Prvních 12 min. docházelo ke změkčování PVC a následně byl přidán do směsi EG spolu s hydrotalcitem z výše uvedeného důvodu. (Při přípravě prvního setu vzorků zvolená teplota byla 155 °C, po pozorování vysokého točivého momentu a nárůstu teploty byl postup upraven na výše zmíněné hodnoty, křivky pro 155 °C PVC-NS vs 150 °C PVC-EG5 „Obr. 29. Křivky točivého momentu a teploty v komoře laboratorního mixéru v průběhu změkčování PVC“.

Vzorky měkčeného PVC byly lisovány ve vyhřívaném hydraulickém lisu s distančními pásky o tloušťce 0,8 mm při 150 °C po dobu 2 minut při tlaku 100 kN. Z připravených vzorků byla následně vyseknuta testovací tělíska „dog-bone“ pro UV akcelerované stárnutí a další testování.

Z těchto vytvořených vzorků po otestování na tahové zkoušky byly zvoleny vzorky expandovaného grafitu na další měření o hmotnostních procentech 1,1 hm.% (PVC-EG1), 3,4 hm.% (PVC-EG3) a 5,6 hm.% (PVC-EG5) [3].



Obr. 29. Křivky točivého momentu a teploty v komoře laboratorního mixéru v průběhu změkčování PVC.

3.2.2 Akcelerované UV stárnutí měkčeného PVC

Testovací tělíska dog-bone měkčeného PVC byly ozařovány po dobu 960 hodin v přístroji Q-sun model Xe-S, nastavená intenzita záření byla $0,47 \text{ W/m}^2$ pro vlnovou délku 340 nm a stabilní teplota komory byla $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky byly odebrány v intervalech 240 h, přičemž při jednotlivých odběrech bylo pro analýzy odebráno pět testovacích tělísek od každého vzorku. Např. vzorek s označením *PVC-NS-480H* znamená nestabilizované PVC s dobou expozice UV záření 480 h.

3.3 Metody charakterizace

Vzorky měkčeného PVC po expozici UV záření byly charakterizovány metodou testování mechanických vlastností při namáhání v tahu, infračervenou spektroskopií (FTIR), termogravimetrickou analýzou (TGA), diferenciální kompenzační kalorimetrií (DSC) a rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM).

Testování mechanických vlastností při namáhání v tahu bylo zvoleno jako praktický ukazatel projevu degračních změn po akcelerovaném UV stárnutí s dostatečnou citlivostí a aplikovatelností. Měření byla prováděna na testovacím zařízení pro namáhání v tahu (Zwick Roell), pro každý vzorek bylo testováno pět testovacích tělísek s rychlostí deformace 50 mm/min . Hlavními parametry, které byly vyhodnoceny, byly mez pevnosti (σ) a maximální deformace (ϵ).

Pro sledování změn chemického složení povrchu PVC v důsledku UV degradace byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Měření bylo prováděno s diamantovým krystalem v rozmezí vlnočtů $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, rozlišení 4 cm^{-1} a 32 skenů. Pro reprodukovatelnost měření bylo pro každý vzorek změřeno 5 FTIR spekter.

Termická stabilita, míra dehydrochlorace a obsah jednotlivých složek v závislosti na době expozice UV stárnutí byl vyhodnocen pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). TGA probíhala v tepelném rozmezí 20–650 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min (N₂ atmosféra) s následným výpalem v oxidační atmosféře při 650 °C po dobu 7 minut. Vyhodnocovanými hodnotami byly a) T_{onset} začátek degradace, b) T_s teplota odpovídající ztrátě 5% hmotnosti, c) T_{max} teplota odpovídající maximální rychlosti rozkladu vzorku a d) $w_{\text{res}}\%$ nespalitelný podíl.

Vliv expozice UV záření míru degradačních změn a souvisejících fyzikálně-chemických změn byl vyhodnocen pomocí diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC). Na základě DSC měření byla vyhodnocena teplota skelného přechodu (T_g), což je důležitá hodnota pro posouzení změny molekulové hmotnosti PVC a podává informace o případném úbytku změkčovadla. DSC měření probíhalo na přístroji DSC Discovery (TA Instruments) v teplotním rozmezí – 30 až 120 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min v N₂ atmosféře.

Morfologie povrchu a povrchové defekty způsobené UV degradací vybraných vzorků měkčeného PVC byly pozorovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). SEM bylo měřeno při napětí 5 kV. Použity byly SE (sekundární elektrony) a EDS (elektronové disperzní spektrum) detektory.



Obr. 30: Vzorky PVC před osvitom v přístroji Q-sun.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Vliv UV degradace na mechanické vlastnosti měkčeného PVC

Bylo pozorováno, že některé vzorky kvůli difundování změkčovadla na povrch se staly lepkavými, tento jev byl pozorován u nestabilizovaného sady PVC při prvním odběru po 240 hodinách. U stabilizované sady byl pozorován až po expozici 720 h a silně pozorován při odběru po 960 h. U vzorků s EG tento jev byl pozorován pouze u vzorku *PVC-EG1 960H*. Degradace projevující se barevnou změnou byla pozorovatelná pouhým okem pouze u vzorků PVC-NS a PVC-S, u vzorků s EG byla degradace maskována EG. Je třeba zmínit že rozdíl v intenzitě ozařování přístroje v závislosti na umístění v přístroji je pouhých 15 % takže dále je předpokládáno že se jedná o zanedbatelný jev. Přístroj Q-sun degraduje 7-8 rychleji než sluneční svit. Xenonová výbojka nedokáže dokonale napodobit spektrum záření slunce je tedy možné, že může docházet k jiným degradačním reakcím než za běžných podmínek. Xenonová výbojka je ale nejlepší výbojka pro modelování UV degradace slunečním svitem. [12]

V první části testování mechanických vlastností byl posouzen vliv koncentrace EG na mez pevnosti (σ) a maximální relativní deformaci (ϵ). S rostoucí koncentrací EG klesá σ , což lze vysvětlit a) nedokonalou homogenitou EG v PVC, b) minimálním přínosem EG k mechanickým vlastnostem a c) kysele katalyzovanou dehydrochlorací PVC v přítomnosti H_2SO_4 , která je přítomna ve struktuře EG po procesu expandování. Maximální relativní deformace (ϵ) má lokální maximum u vzorku *PVC-EG3* a mechanické vlastnosti nemají lineární závislost na množství přidaného EG. Tento jev je pravděpodobně způsoben nerovnoměrnou distribucí EG a možnou aglomerací jeho částic.

Dle naměřených hodnot byly vybrány vzorky PVC-EG1, PVC-EG3 a PVC-EG5 pro následné akcelerované UV stárnutí. Vzorek *PVC-EG1* byl vybráno kvůli nejvyšším hodnotám σ a ϵ a jako vzorek pro posouzení efektu minimální koncentrace EG na UV stabilitu. Vzorek *PVC-EG5* byl vybrán z důvodu nejvyššího obsahu EG s mechanickými vlastnostmi nad 50 % v porovnání s *PVC-EG1* i *PVC-NS* bez EG a s očekávaným největším stabilizačním efektem vůči UV záření. Vzorek *PVC-EG3* byl vybrán kvůli nejlepším mechanickým vlastnostem oproti ostatním zbylým vzorkům PVC-EG a pro upřesnění závislosti koncentrace EG na sledovaných vlastnostech.

Tab. 5. Naměřené hodnoty pro experimentální vzorky na určení testovaných vzorků

Vzorek	σ (MPa)	ϵ (%)
PVC-NS	22,09±0,86	152,14±14,00
PVC-EG1	18,84±1,18	171,94±5,79
PVC-EG2	17,4±1,12	129,75±17,65
PVC-EG3	17,19±1	136,77±9,75
PVC-EG4	15,61±1,7	121,29±14,07
PVC-EG5	14,61±0,56	98,48±7,67

Nestabilizovaný vzorek *PVC-NS* byl vybrán jako referenční materiál, na kterém byly nejlépe identifikovatelné projevy UV degradace. Výrazná změna mechanických vlastností byla pozorována již po 240 h expozice, kdy vzorek *PVC-NS 240H* vykazoval pokles ϵ na 35,93 % \pm 1,08 % původní hodnoty a σ na 56,15 % \pm 2,74 % původní hodnoty. Významný pokles obou parametrů jasně poukazuje na nízkou odolnost PVC vůči UV záření a tím nutnost stabilizace PVC. Obecně udávaná hranice poklesu mechanických vlastností je ve většině aplikací 50 %, nicméně je nutné přihlídnout ke konkrétní aplikaci materiálu a míře

mechanického namáhání. V případě nízkých nároků na odolnost vůči mechanickému namáhání materiálu může být přijatelný i výraznější pokles mechanických vlastností. Dle zmíněného obecného kritéria ztrácí *PVC-NS* přijatelnou hodnotu ε_{rel} při 240 h osvit (35,93±1,08 %). Pod přijatelnou hodnotu klesá σ těsně pod hranici 480 h osvit (49,74±4,92 % σ_{rel}).

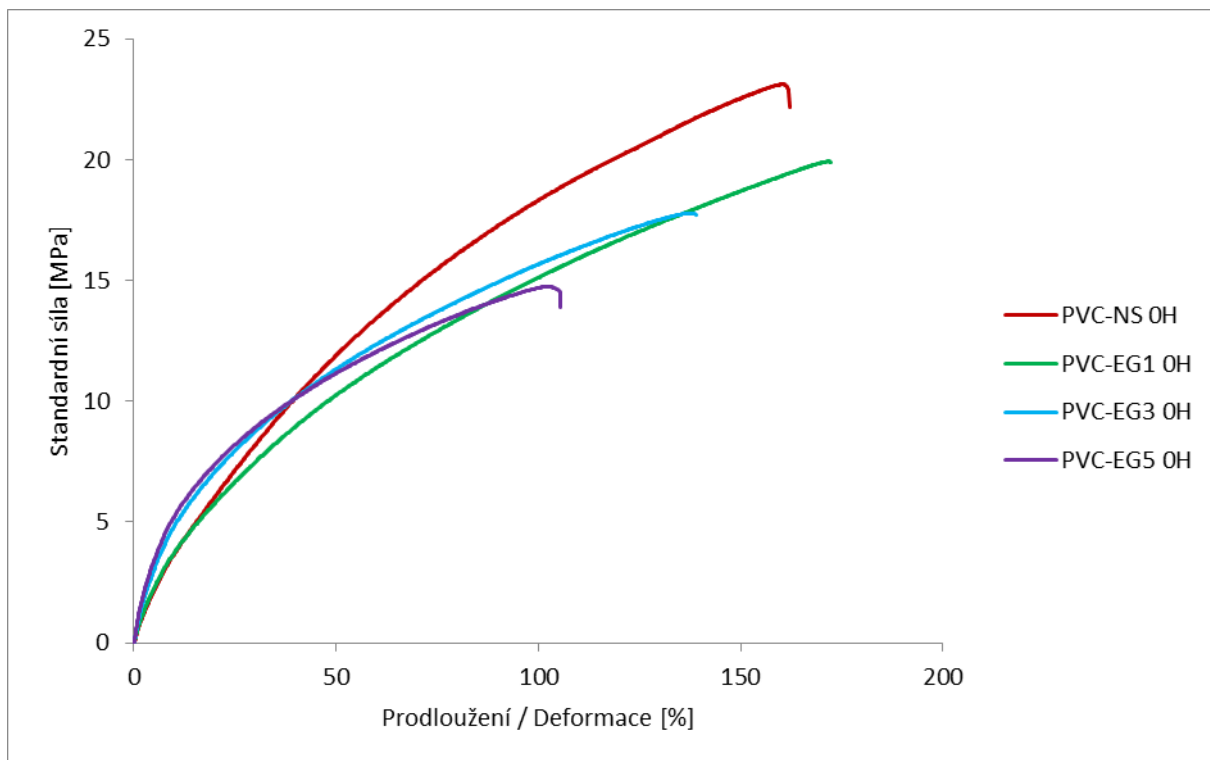
Vzorek *PVC-S*, obsahující komerční UV stabilizátor, byl zvolen jako pozitivní reference, ke kterému se ostatní vzorky budou poměřovat. *PVC-S* dosahovalo nízké degradace mechanických vlastností při 240 h (ε 106,59±8,64 %) (σ 15,99±1,02 MPa). *PVC-S* ztrácí přijatelné mechanické vlastnosti při 480 h (ε_{rel} 34,78±4,11) (44,82±3,32 % σ_{rel}).

Vzorek *PVC-EG1* měl oproti *PVC-S* vyšší hodnoty deformace po 0 h (19,8% rozdíl), 480 h (8,81% rozdíl) a 720 h (9,76% rozdíl) UV osvit a od 480 h UV osvit měl vyšší σ oproti *PVC-S*. Zvláštním fenoménem je tedy proč tělíska po prvních 240 hodinách degradace měli nižší mechanické vlastnosti a dehydrochlorace způsobená UV zářením by měla být limitovaná pouze na povrch. Jak bylo rozebíráno dále tyto nesrovnalost mohli být způsobeny difúzí změkčovadla z *PVC* do *EG*. Přijatelné deformační vlastnosti vzorek ztrácí při 480 h osvit (35,90±8,29 % ε_{rel}). Přijatelnou pevnost v tahu vzorek během času osvit neztratil ale vlastnosti jsou těsně na hranici (50,32±10,94 % σ_{rel}).

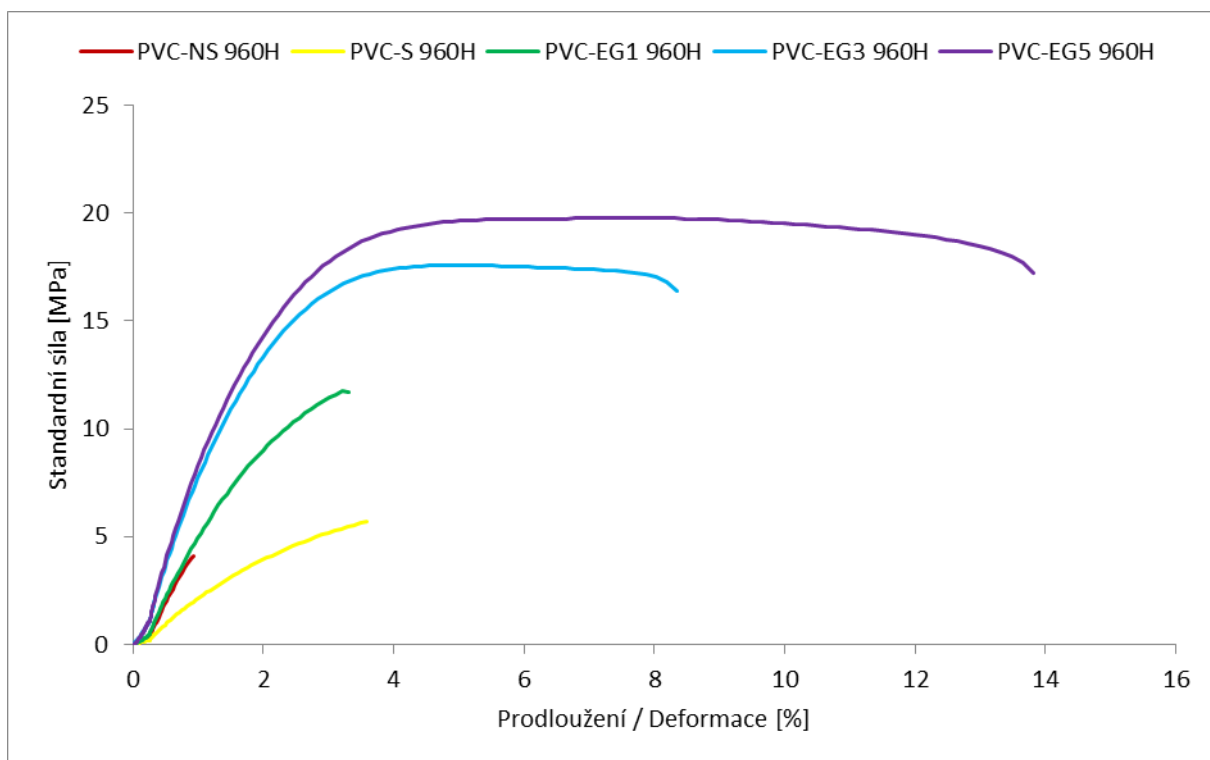
Vzorek *PVC-EG3* začínal ozařování z nižšími deformačními vlastnostmi než *PVC-S* a *PVC-EG1* podobně jako *PVC-EG1* tento vzorek zaznamenal rychlou prvotní degradaci deformace po 240 hodinách ale vztáhneme-li deformaci procentuálně k času $t = 0$ h, je patrná nižší míra degradace v porovnání s *PVC-EG1* ve všech měřených časech a při 480 h ozařování měl vzorek vyšší σ (77,34 % ±11,94 %) než oba předešlé - rozdíl proti *PVC-S 480H* je 24,43% a rozdíl proti *PVC-EG1 480H* je 15,62%, hodnota ε je prakticky identická s *PVC-EG1 720H*.

Neočekávaný vývoj σ materiálu *PVC-EG3* však nastává po 480 h osvit, kdy hodnota σ následně roste a je prakticky stejná jako před expozicí UV záření. Tento jev může vést k hypotéze, že změna mechanických vlastností nebyla způsobena pouze degradací *PVC*, nýbrž i difúzí změkčovadla z *PVC* do expandovaného grafitu. Jak již bylo rozebíráno v kapitole 1.3.1, při změkčování roste elasticita a klesá síla v tahu. Jak je diskutováno níže, FTIR analýza tuto hypotézu potvrzuje, protože nedochází k změně koncentrace změkčovadla na povrchu. Dalším faktorem, který podporuje tuto hypotézu je vysoký povrch expandovaného grafitu, kde může docházet k fyzikální adsorpci. Pod 50 % hodnotu ε_{rel} se dostává vzorek *PVC-EG3 720H* (23,87±17,62 %).

U vzorku *PVC-EG5* vedlo velké množství *EG* k snížení σ a ε . A tedy bylo předpokládáno že místo degradace hlavní vliv na změnu mechanických vlastností mělo difundování změkčovadla z *PVC* do expandovaného grafitu a následná adsorpce na povrch. Tento jev lze pozorovat v růstu σ namísto jeho poklesu, který by bylo možné předpokládat při degradaci *PVC*. Pod kritickou ε_{rel} se dostává vzorek *PVC-5EG 720H* (30,89±12,39 %).



Obr. 31: Tahové křivky závislosti aplikované síly na deformaci pro neozařované vzorky



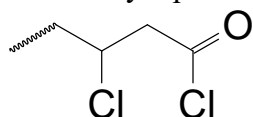
Obr. 32: Tahové křivky závislosti aplikované síly na deformaci pro vzorky při 960 h osvitu

Tab. 6. Absolutní a relativní hodnoty maximální deformace (ϵ) a meze pevnosti v tahu (σ) vzorků měkčeného PVC po akcelerovaném UV stárnutí.

	ϵ (%)	$\epsilon_{rel.}$ (%)	σ (MPa)	$\sigma_{rel.}$ (%)
PVC-NS 0H	152,1±14,00	100±9,21	22,09±0,86	100,00±3,89
PVC-S 0H				
PVC-EG1 0H	171,94±5,79	100,00±3,37	18,84±1,18	100,00±6,25
PVC-EG3 0H	136,77±9,75	100,00±7,13	17,19±1,00	100,00±5,84
PVC-EG5 0H	98,48±7,67	100,00±7,78	14,38±0,56	100,00±3,87
PVC-NS 240H	54,66±1,64	35,93±1,08	12,41±0,61	56,15±2,74
PVC-S 240H	106,59±8,64	70,06±5,68	15,99±1,02	72,40±4,61
PVC-EG1 240H	95,00±17,12	55,25±9,96	15,55±0,77	82,55±4,09
PVC-EG3 240H	86,37±10,83	63,15±7,92	15,07±0,44	87,69±2,57
PVC-EG5 240H	73,34±18,36	74,47±18,64	13,75±1,51	95,63±10,50
PVC-NS 480H	44,44±13,59	29,21±8,93	10,99±1,09	49,74±4,92
PVC-S 480H	52,91±6,25	34,78±4,11	9,90±0,73	44,82±3,32
PVC-EG1 480H	61,72±14,26	35,90±8,29	11,11±0,33	58,99±1,75
PVC-EG3 480H	77,34±11,94	56,55±8,73	13,78±0,41	80,14±2,37
PVC-EG5 480H	52,53±12,89	53,34±13,09	15,02±0,44	104,48±3,03
PVC-NS 720H	3,35±0,77	2,20±0,51	6,11±0,63	27,64±2,84
PVC-S 720H	24,69±18,92	16,23±12,43	7,32±2,36	33,15±10,67
PVC-EG1 720H	34,45±14,81	20,03±8,61	10,66±0,89	56,59±4,72
PVC-EG3 720H	32,64±24,10	23,87±17,62	15,66±2,63	91,09±15,31
PVC-EG5 720H	30,42±12,20	30,89±12,39	15,01±1,48	104,36±10,28
PVC-NS 960H	1,15±0,37	0,76±0,25	4,29±1,03	19,40±4,65
PVC-S 960H	5,79±4,85	3,80±3,19	5,83±2,42	26,38±10,96
PVC-EG1 960H	4,91±3,20	2,86±1,86	9,48±2,06	50,32±10,94
PVC-EG3 960H	6,56±5,49	4,80±4,01	17,15±1,69	99,76±9,85
PVC-EG5 960H	6,85±1,86	6,95±1,89	16,71±2,00	116,24±13,92

4.2 Strukturální změny měkčeného PVC vlivem UV degradace

Data FTIR nemohou nám podat informace o koncentraci EG na povrchu, jestli dochází k obohacování nebo ztrátě EG. K obohacování dochází degradací PVC a obnažování EG, k ztrátě EG na povrchu by docházelo vlivem povětrnostních podmínek. Přístroj Q-sun simuloval pouze UV záření a zvýšenou teplotu, nikoliv vlhkost či zkrápění vzorků, kterému by vzorky byly vystaveny při reálném použití. Charakteristické vazby, které byly identifikovány, byly C=O vibrace ATBC, C=C vazby a CO-Cl vznikající dehydrochlorací a foto-oxidací PVC (viz kap. 1.2.2). Hlavní charakteristické vazby jsou uvedeny v tab. 7. Existuje řada dalších rezonančních vazeb pro dané látky, nicméně z důvodu dobrého rozlišení v měřeném rozsahu vlnočtů byla pozornost soustředěna na výše uvedené [1][12][13].



Obr. 33: chlorid kyseliny vzniklý štěpením PVC foto-oxidací.

Tab. 7. Seznam absorpčních pásů pozorovaných v průběhu akcelerovaného UV stárnutí vzorků měkčeného PVC.

Vlnočít (cm ⁻¹)	Rezonance vazby	Sloučenina (vliv na signál)
2850-2960	CH ₂	alkyly
1815-1790	C=O	chlorid kyseliny (foto-oxidace)
1732	C=O	ATBC (vypocování změkčovadla)
1701	C=O	ATBC/COOH (vypocování)
1625	C=C	Alkeny (dehydrochlorace)
1464	CH ₂	Stearan
1428	CH ₂	PVC (funkční skupina)
1369	C-H	alkoholy/ketony (vypocování/foto-oxidace)
1230	C=O	ATBC (vypocování)
1182	C-O	Citráty (vypocování)
1063	C-O	ATBC (vypocování)
1044	C-O	Alkenoly (foto-oxidace/vypocování)
959	C-C	PVC (funkční skupina)
783	C-H	alkyly/ aldehydy
681	C-Cl	PVC (funkční skupina)
600	C-Cl	PVC (funkční skupina)

FTIR spektrum vzorku *PVC-NS 0H* neobsahuje žádný charakteristický absorpční pás odpovídající C=C vibracím v oblasti vlnočítů okolo 1650–1600 cm⁻¹. Po 240 h a 480 h expozice je pozorován výskyt absorpčního pásu 1625 cm⁻¹ odpovídající násobným C=C vazbám, které vznikají v důsledku dehydrochlorace PVC. Intenzita signálu narůstá s dobou expozice a dosahuje maxima při době expozice 960 h. Tento jev je potvrzen výskytem absorpčního pásu v rozmezí vlnočítů 1790-1815 cm⁻¹ (-CO-Cl) vzorků *PVC-NS 720H* a *PVC-NS 960H* (*pozorovatelné* v Obr. 39, Obr. 40, *mechanismus vzniku kapitola 1.2.2*), který je detekován jako rameno sousedního absorpčního pásu C=O vibrací ATBC. Zjištěný stav PVC odpovídá naměřeným datům z tahové zkoušky, kde PVC-NS ztratilo veškeré mechanické vlastnosti ve vzorcích *PVC-NS 720H* a *PVC-NS 960H*. Je třeba také zmínit, že vlivem foto-oxidace dochází ve vzorcích měkčeného PVC k difundování změkčovadla na povrch ve velkém množství po celou dobu UV expozice, přičemž charakteristické pásy, kterými lze popsat tento jev, jsou 1732 (C=O) a 1183 cm⁻¹ (C–O). Je také vysoce pravděpodobné, že dochází ke vzniku keto – sloučenin a alkoholových produktů degradace skupin na řetězci degradovaného PVC, jejich signál se však silně překrývá se signálem ATBC a je tedy obtížné odlišit mezi vznikem těchto funkčních skupin a difúzí změkčovadla na povrch. Jediný signál, který vypovídá o foto-oxidačním vzniku alkenolů, je slabý nárůst absorpčního pásu při 1040 cm⁻¹ (C–O vibrace) ve vzorcích *PVC-NS* a *PVC-S* s časy osvitů 720 a 960 h (mechanismus Obr. 34 spektra Obr. 39 Obr. 40). Množství změkčovadla na povrchu klesá při 960 h osvitů pravděpodobně z důvodu difúze většiny změkčovadla ze vzorku na povrch kde došlo k odpaření. Intenzita absorpčních pásů, typických pro vazby ve struktuře PVC (681 a 600 cm⁻¹) roste při 240 h a 720 h osvitů, lze tedy předpokládat že dochází k narušení povrch a obnažení nových vrstev PVC na povrch a jejich následné degradaci.

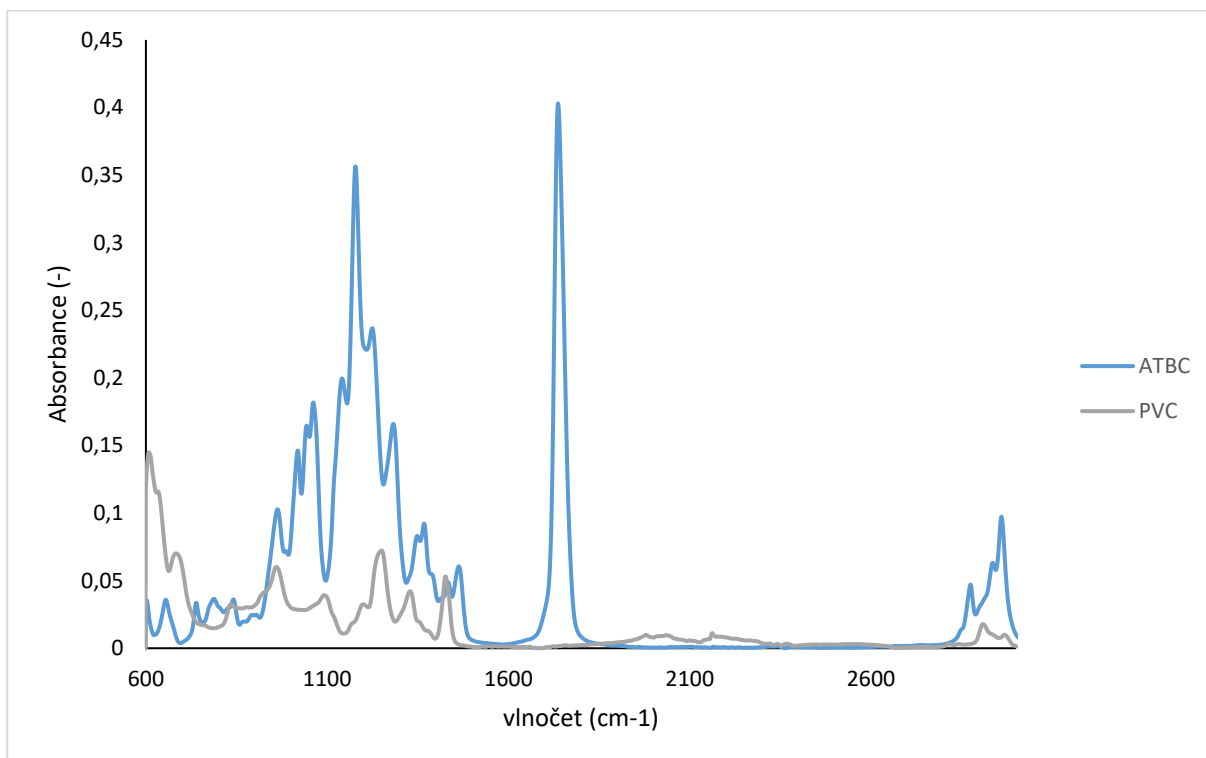
Vzorek *PVC-S 0H* nemá žádnou odezvu pro násobné C=C vazby. Po 240 h a 480 h osvitů je vznik polyenových vazeb na základě intenzity příslušného absorpčního pásu (1625 cm⁻¹) prakticky zanedbatelný (Obr. 38: FTIR graf vzorků při 480 h UV osvitů). Po 720 h a 960 h osvitů ale dochází k nárůstu polyenových vazeb (1625 cm⁻¹) na úroveň intenzity *PVC-NS* po 720 h a 960 h osvitů (Obr. 39 Obr. 40). Vzorky *PVC-S 720H* a *PVC-S 960H* mají detekovatelný signál pro chlorid kyseliny (1815-1790 cm⁻¹), což znamená, že i přes komerčně aplikovanou

UV stabilizaci dochází ke snadno detekovatelné degradaci a štěpení PVC řetězců. Data z testování mechanických vlastností potvrzují výraznou degradaci pro oba časy osvitů 720 h a 960 h. Intenzita absorpčního pásu ketonů a alkoholů změkčovadla (1732 a 1182 cm^{-1}) narůstá po 240 h a 480 h osvitů minimálně, difúze ATBC je patrná až po 720 h a 960 h. Lze tedy předpokládat, že míra difundování ATBC je ovlivněna mírou degradace PVC. Zvýšená teplota expoziční komory $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ napomáhá a urychluje difuzi ATBC, jak je u akcelerovaného stárnutí předpokládatelné, ale nezpůsobuje ho (důkazem je minimální nárůst charakteristického signálu ATBC ve vzorcích PVC-S při 240 a 480 h osvitů při minimální degradaci). U PVC-S dochází k zvýšení signálu PVC při 720 h a 960 h osvitů což vypovídá o rychlosti degradace a obnažování nových vrstev PVC na povrch.

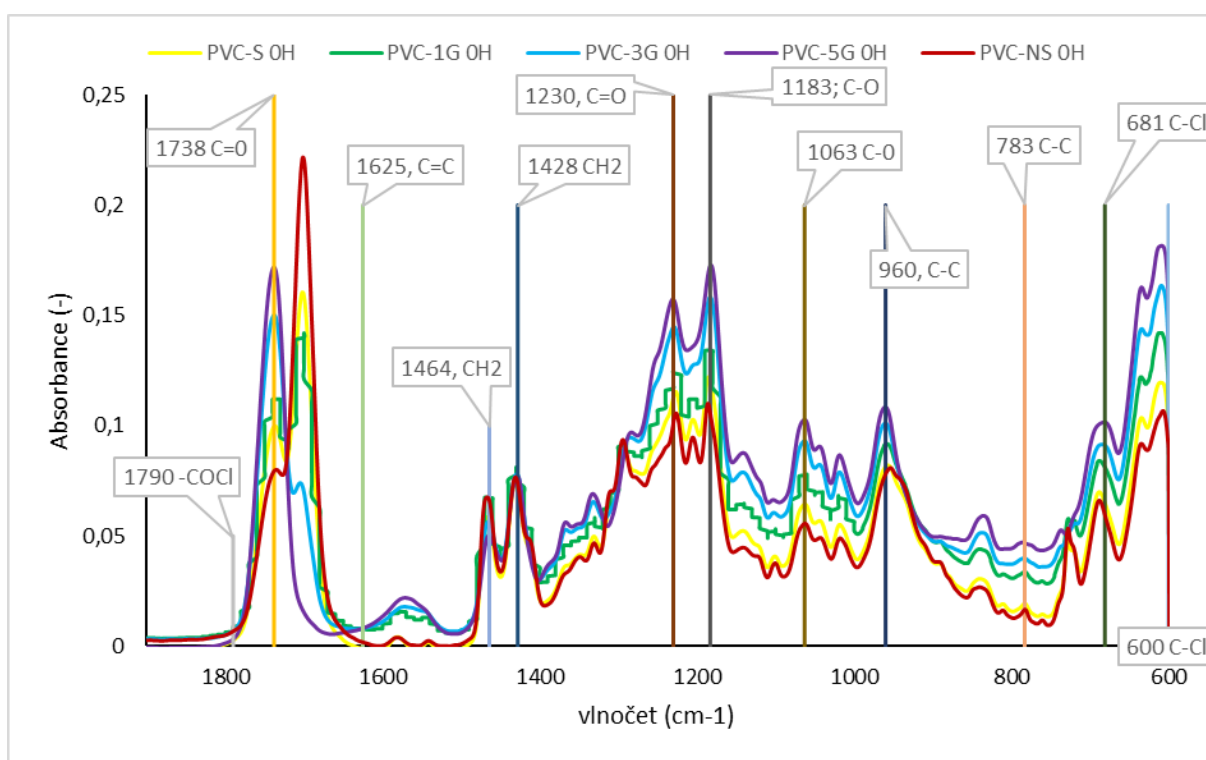
Vzorek *PVC-EG1 0H* neobsahuje žádný absorpční pás odpovídající polyenovým vazbám. K mírnému nárůstu tohoto signálu dochází po 240 h a 480 h osvitů. Míra signálu pro polyenové vazby je nejintenzivnější po 720 h a znovu klesá při 960 h. Žádný signál charakteristický pro chlorid kyseliny nebyl pozorovaný (1815 - 1790 cm^{-1}) po celou dobu osvitů. Z FTIR spekter tak lze předpokládat postupnou difuzi změkčovadla na povrch po celou dobu ozařování projevující se nárůstem intenzity charakteristického absorpčního pásu (1732 a 1182 cm^{-1}). Trend difúze změkčovadla znovu odpovídá charakteristickému signálu polyenových vazeb. Vznik kyslíkových sloučenin foto-oxidací PVC nebyl nijak pozorován a všechny změny spektra odpovídají difúzi ATBC na povrch vzorku.

PVC-EG3 nárůst charakteristického polyenového signálu (1625 cm^{-1}) je velmi pozvolný po celou dobu osvitů a nedosahuje hodnot žádného předešlého vzorku. Signál typický pro chlorid kyseliny nebyl pozorován. Difundování změkčovadla na povrch vzorku je minimální. Data tedy jasně svědčí o stabilizačních vlastnostech EG proti UV osvitů, tento jev je dobře pozorovatelný v grafu pro 720 h osvitů (Obr. 39)

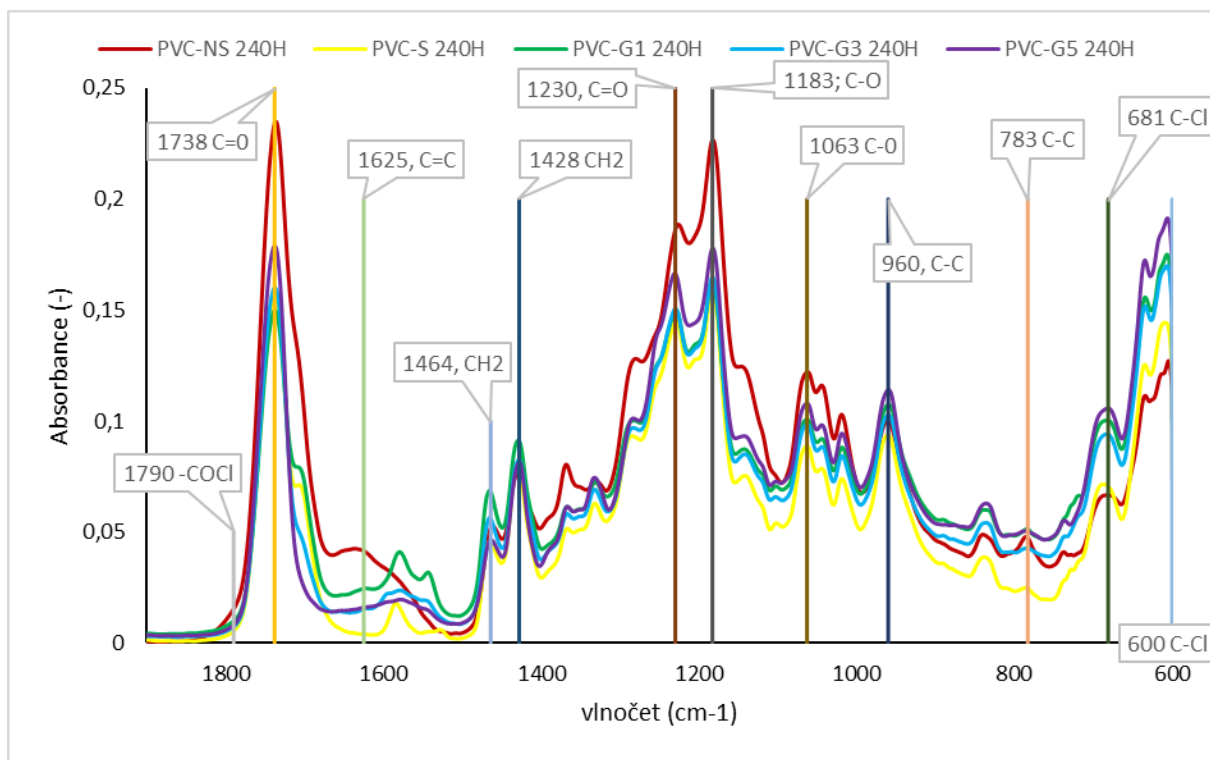
PVC-EG5 spektrum je prakticky neměnné po celou dobu osvitů. Nárůst signálu pro polyeny je minimální.



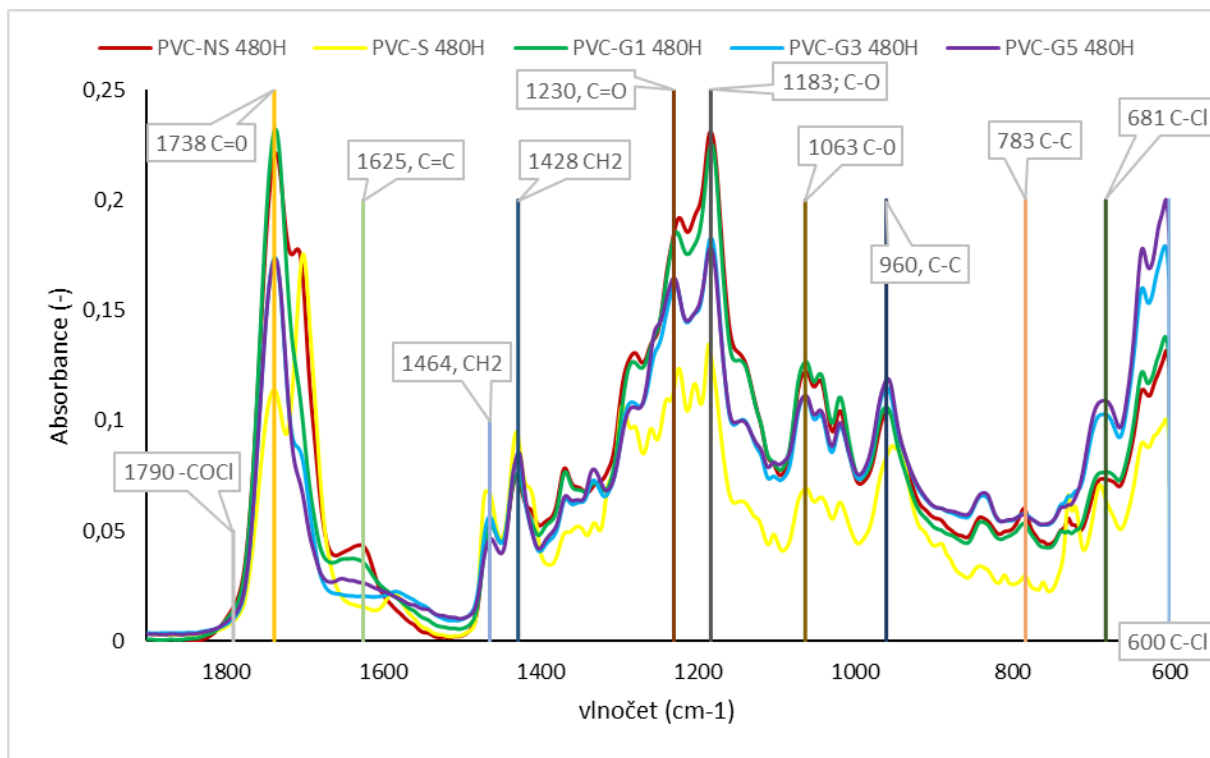
Obr. 35: Spektra FTIR PVC a ATBC.



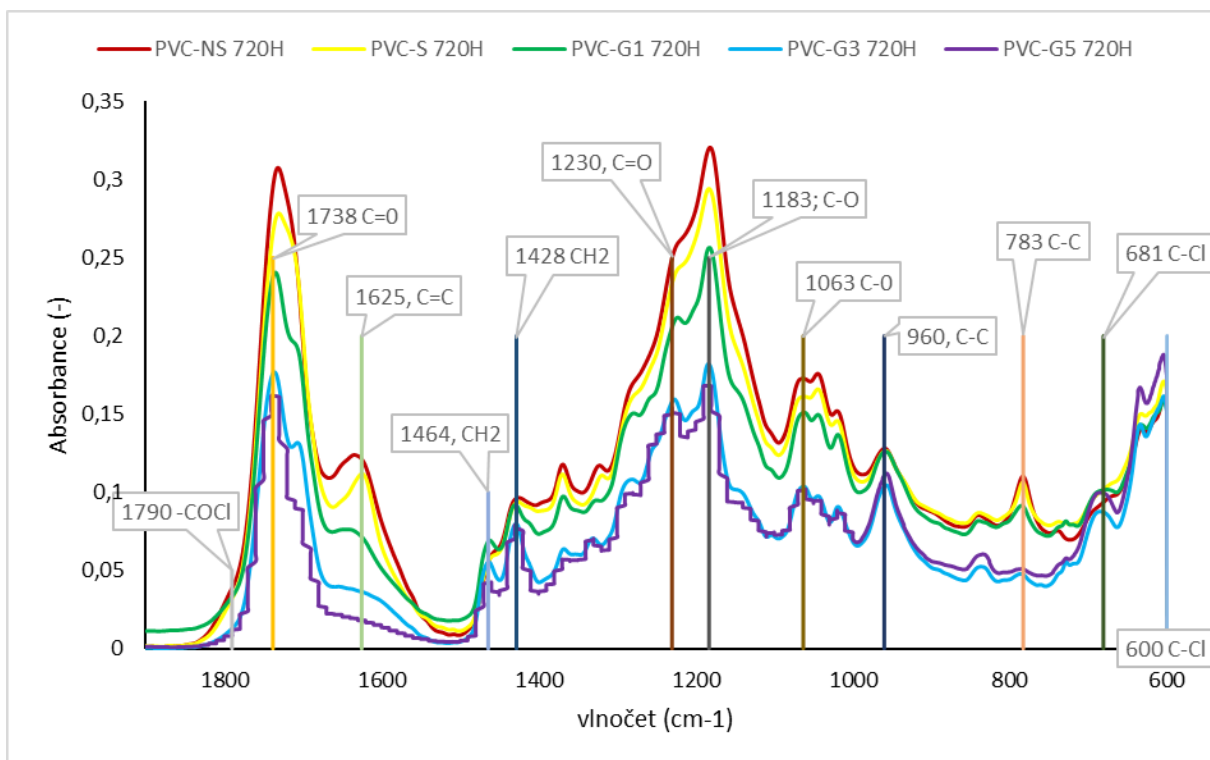
Obr. 36: FTIR graf vzorků při 0 h UV osvitů



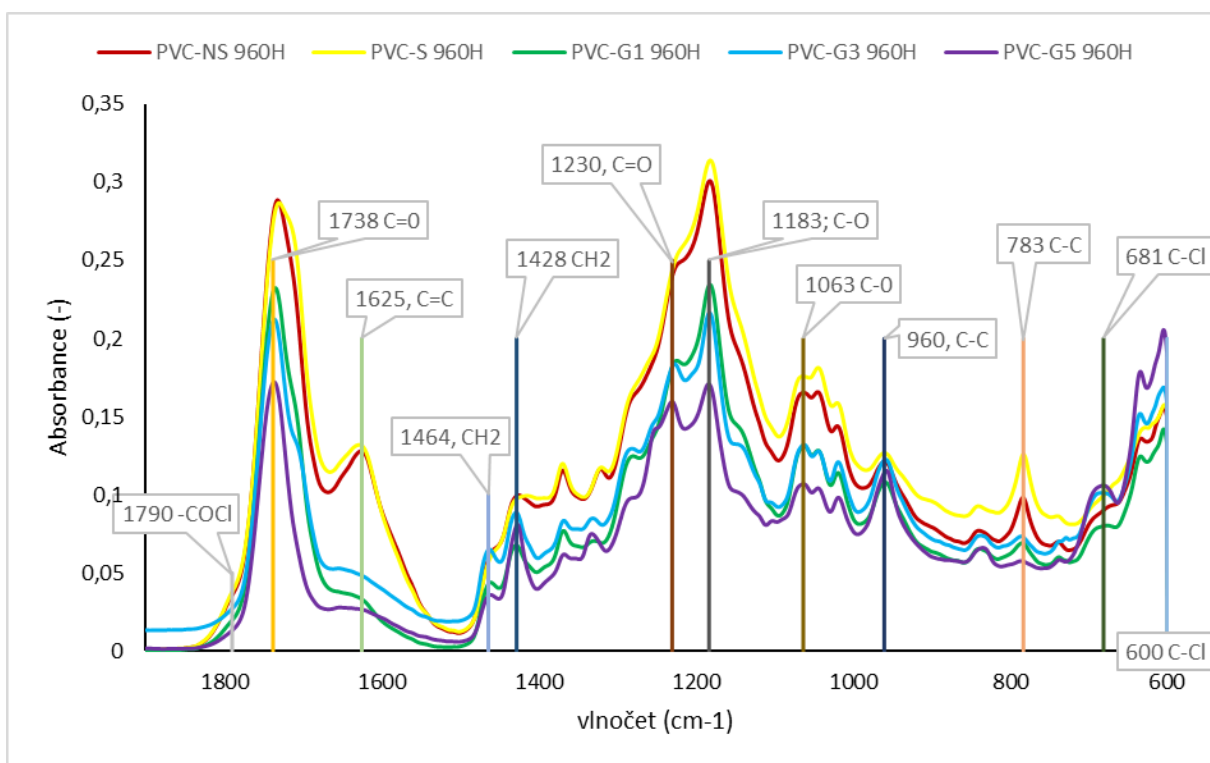
Obr 37: FTIR graf vzorků při 240 h UV osvitu.



Obr. 38: FTIR graf vzorků při 480 h UV osvitu



Obr. 39: FTIR graf vzorků při 720 h UV osvitu



Obr. 40: FTIR graf vzorků při 960H UV osvitu.

4.3 Vliv míry UV-degradace měkčeného PVC na termickou stabilitu

Na PVC-NS šlo jasně pozorovat trendy UV degradace které jsem pozoroval i v následujících vzorcích. Pokles T_{onset} je spojen jak s degradací samotného PVC, tak je i silně spjatý s rozkladem změkčovadla (viz Obr. 41). T_{onset} je nižší, než u samotného ATBC pro vzorky PVC-NS 240 h a 480 h, od 720 h osvitů dochází k růstu u 960 h osvitů je teplota T_{onset} nejvyšší ze všech vzorků (159,17 °C). Změkčovadlo může podléhat v určité míře UV degradaci díky přítomnosti chromoforů ve struktuře ATBC (např. C=O skupiny). Kvůli fyzikálním interakcím mezi změkčovadlem, PVC a ostatními látkami ve vzorku dochází ke zpomalení odpařování ATBC, a tedy k růstu T_{onset} pro 0 h osvitů oproti T_{onset} samotného ATBC. Akcelerované stárnutí vede k vypocování ATBC na povrch, kde je vystaven intenzivnímu UV osvitů, změkčovadlo tedy může podléhat v určité míře UV degradaci díky přítomnosti chromoforů ve struktuře ATBC (např. C=O skupiny). Následný nárůst T_{onset} je pravděpodobně způsoben reakcí degradačních produktů ATBC s degradačními produkty PVC. Celý proces je akcelerován zvýšenou teplotou, a tedy za normálních podmínek nemusí probíhat. Teplota maximální rychlosti rozkladu T_{max1} je ovlivněna jak změkčovadlem i mírou dehydrochlorace řetězců PVC. Hodnota w_{loss} je ovlivněna jak odpařováním změkčovadla, tak samotnou dehydrochlorací PVC. Po celou dobu osvitů je pozorován jasný trend klesání w_{loss} charakteristický pro ztrátu změkčovadla a dehydrochloraci PVC.

U vzorku PVC-S je pozorováno stejné chování jako u PVC-NS, pouze v menším měřítku kvůli menší míře UV degradace v přítomnosti UV stabilizátoru. U těchto vzorků je však nutné podotknout že degradace není rovnoměrná v celém objemu vzorků. I přesto může být pozorována vysoká míra degradace materiálu prostřednictvím nárůstu množství nespalitelného podílu w_{res} , který souvisí se vzájemnými reakcemi PVC s vysokým obsahem C=C vazeb vznikajících v průběhu rozkladu při TGA měření. Hodnota w_{loss} narůstá pomaleji než u PVC-NS, díky stabilizaci dochází k předpokládanému zpomalení ztráty změkčovadla a k snížení dehydrochlorace PVC.

U vzorku PVC-EG1 byly hodnoty relativně neměnné v závislosti na hodiny ozařování. Množství nespalitelného podílu poukazuje na fakt, že nedocházelo k UV degradaci v materiálu mimo povrchové vrstvy. Hodnota w_{loss} klesá pomaleji v závislosti na hodinách UV osvitů než u předešlých vzorků a začíná na nižší hodnotě kvůli podílu EG.

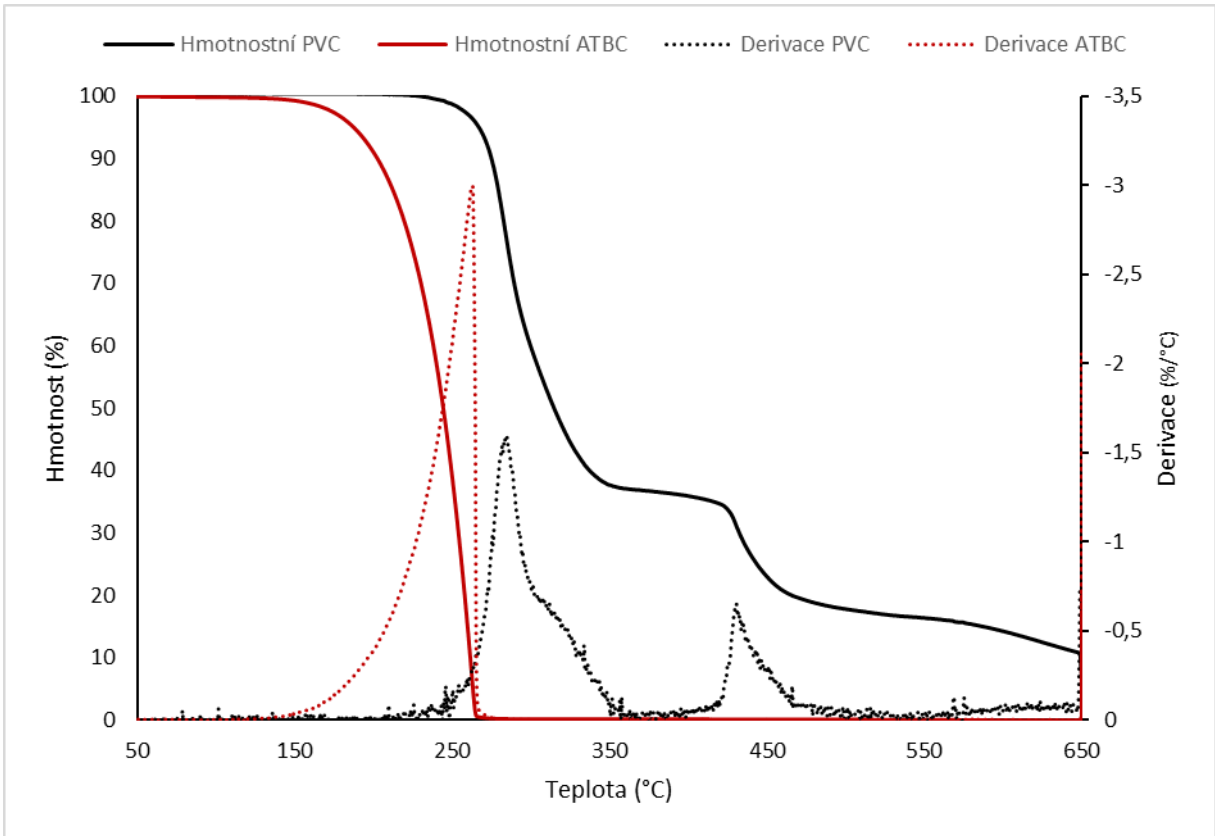
TGA data PVC-EG3 poukazují na fakt, že EG má pozitivní vliv na hodnotu w_{res} před akcelerovaným UV stárnutím, přičemž relativně nižší množství w_{res} bylo vyhodnoceno pro všechny doby UV osvitů, což vypovídá o nižší míře UV degradace v materiálu. Dalším zajímavým jevem je nárůst teploty T_5 během času ozařování. Dle předešlé hypotézy změkčovadlo difunduje do expandovaného grafitu, kde se fyzikálně váže, a tedy dochází k ovlivnění hodnot které jsou silně závislé na změkčovadle. Vztah w_{loss} je stejný jako u vzorku PVC-EG1, ale není zaznamenána pozitivní korelace mezi vyšším množstvím EG a snižováním poklesu w_{loss} .

U PVC-EG5 dochází k nárůstu T_{onset} a T_5 . Jak již jsem dříve popisoval nárůst obou hodnot je spojen s difundováním rozpouštědla z PVC do expandovaného grafitu. To vede k nárůstu všech hodnot silně svázanými s rozpouštědlem, protože expandovaný grafit chrání změkčovadlo před odpařením či jinou degradací. Neměnné množství nespalitelného podílu poukazuje na to, že nedocházelo k UV degradaci PVC ozařováním v měřitelném množství v materiálu samotném. w_{loss} se chová stejně jako u ostatních vzorků PVC-EG. Pokles počáteční hodnoty w_{loss} je přímo úměrný množství přidaného EG.

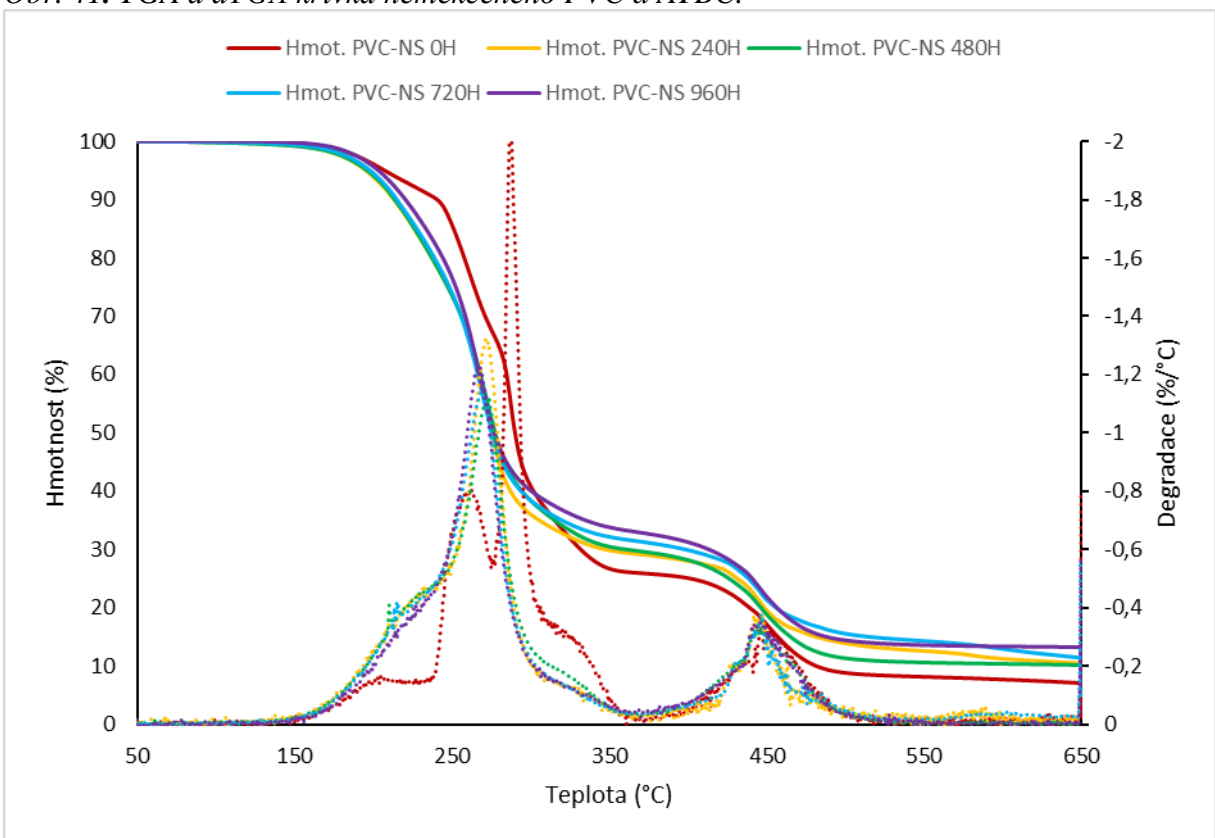
Důležité je zmínit že použitý EG sorbertin. se běžně používá na sorpci chemických látek. Je tedy zcela možné, že pokles hodnot w_{loss} je způsobena navázáním změkčovadla na EG.

Tab. 8. Podstatné hodnoty odečtené z TGA a dTGA křivek vzorků měkčeného PVC: Počátek rozkladu (T_{onset}), teplota rozkladu 5 hm.% vzorku (T_5), teplota maximální rychlosti rozkladu (T_{max}), obsah nespalitelného podílu (w_{res}), ztráta hmotnosti při rozkladném kroku (w_{loss}), rozdíl mezi w_{loss} před a po UV osvitu

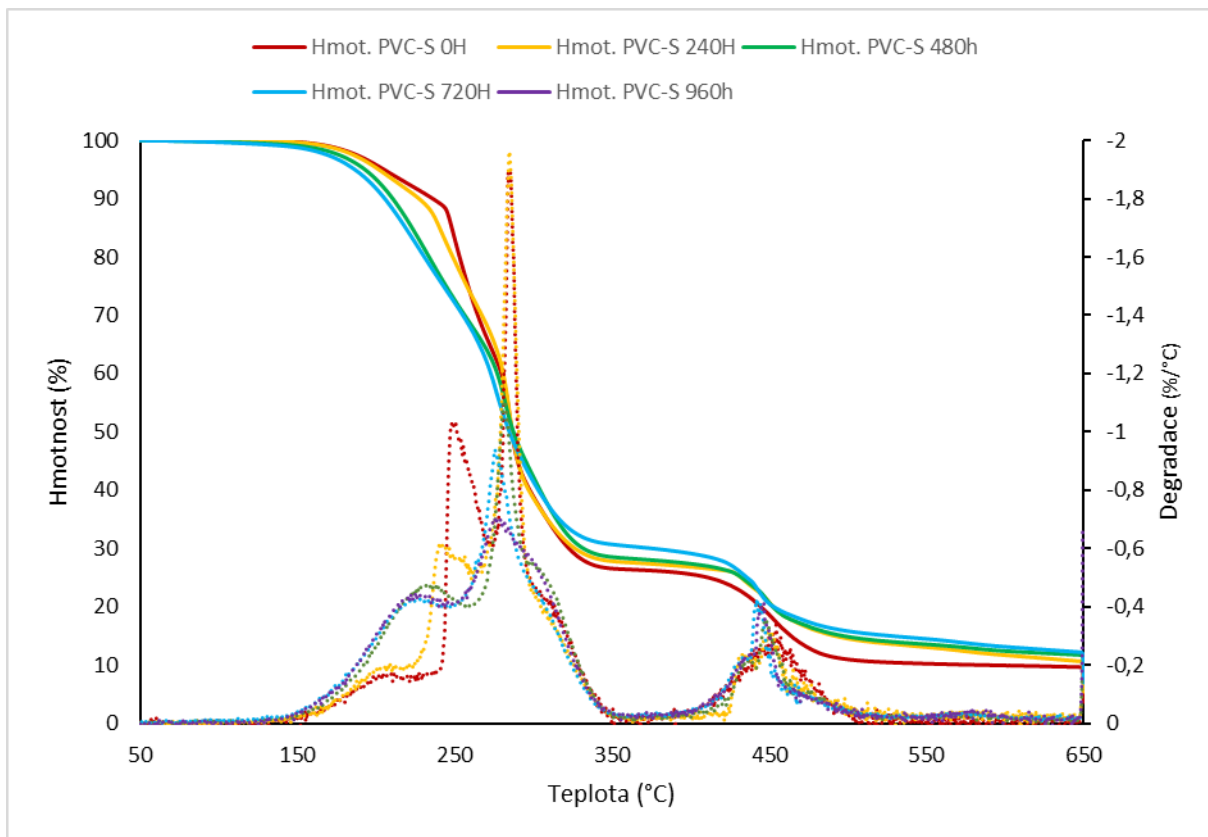
Vzorek	T_{onset} (°C)	T_5 (°C)	T_{max} (°C)	w_{res} (%)	w_{loss} (%)	$w_{lossrozdí}$ (%)
ATBC	146,13	187,48	263,10	0,00	99,70	
PVC	209,58	267,02	285,02	6,37	63,65	
PVC-NS 0H	152,65	207,11	286,97	1,21	74,18	
PVC-S 0H	153,73	205,04	284,00	3,66	73,70	
PVC-EG1 0H	154,50	210,51	300,50	2,13	72,68	
PVC-EG3 0H	152,15	205,15	304,09	1,39	70,33	
PVC-EG5 0H	151,28	207,54	306,62	2,83	67,97	
PVC-NS 240H	125,98	195,34	271,59	5,26	70,87	3,31
PVC-S 240H	152,98	201,64	271,59	5,42	72,51	1,19
PVC-EG1 240H	151,26	208,65	298,08	2,02	72,04	0,64
PVC-EG3 240H	154,67	209,10	301,87	1,31	69,81	0,52
PVC-EG5 240H	153,81	212,56	304,34	3,20	67,03	0,94
PVC-NS 480H	122,59	196,25	273,00	5,19	70,29	3,89
PVC-S 480H	131,87	192,90	281,31	4,91	71,81	1,89
PVC-EG1 480H	139,40	200,68	303,44	2,59	71,39	1,29
PVC-EG3 480H	156,01	209,75	303,04	1,53	69,16	1,16
PVC-EG5 480H	157,08	218,49	305,27	2,43	66,97	1,00
PVC-NS 720H	132,18	198,02	268,11	5,01	68,56	5,62
PVC-S 720H	103,07	186,54	275,61	6,99	69,67	4,03
PVC-EG1 720H	142,11	198,05	307,65	3,22	70,02	2,67
PVC-EG3 720H	151,30	206,83	300,94	2,27	66,49	3,84
PVC-EG5 720H	156,86	225,08	304,38	3,36	64,26	3,71
PVC-NS 960H	159,17	203,29	266,56	6,85	67,11	7,07
PVC-S 960H	142,25	190,29	275,36	6,60	69,66	4,03
PVC-EG1 960H	159,38	203,88	306,15	2,90	69,52	3,16
PVC-EG3 960H	154,18	213,14	302,42	2,02	66,77	3,56
PVC-EG5 960H	160,94	222,64	304,76	2,78	64,97	2,99



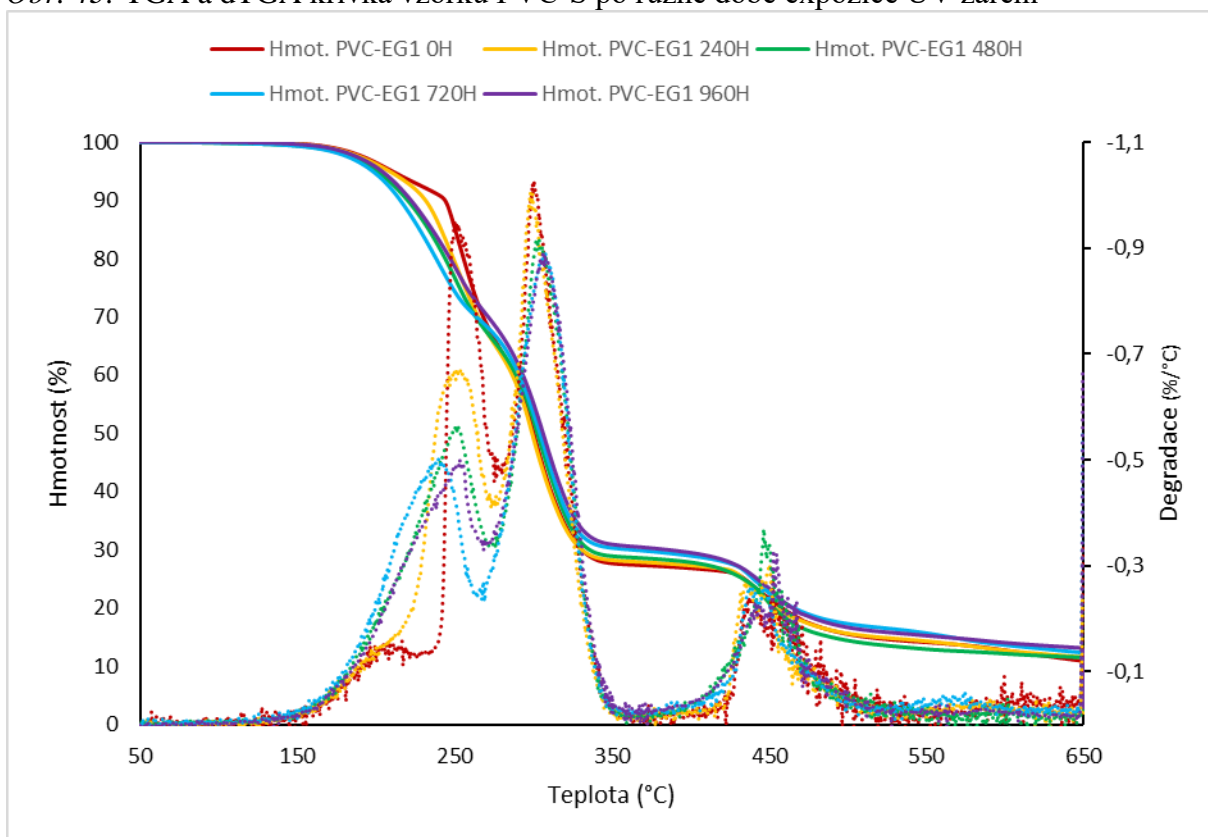
Obr. 41. TGA a dTGA křivka neměkčeného PVC a ATBC.



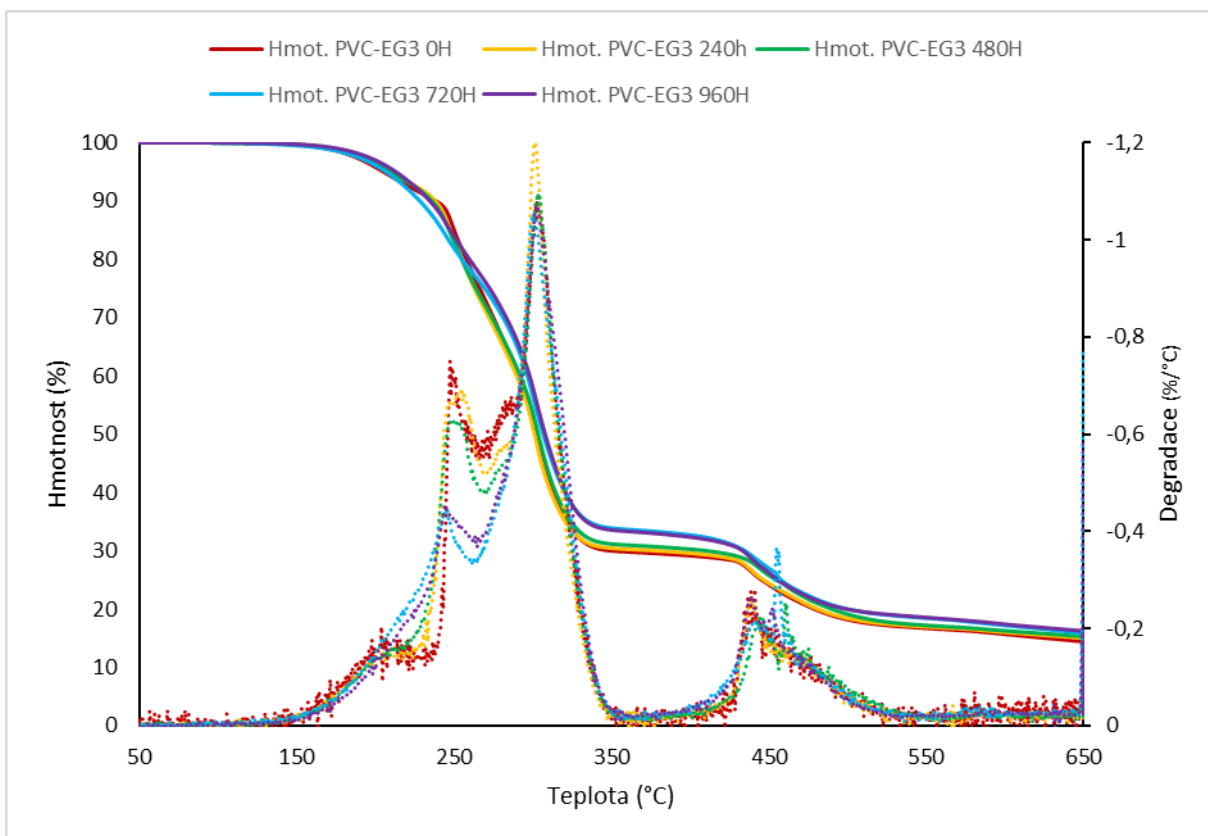
Obr. 42. TGA a dTGA křivka vzorku PVC-NS po různé době expozice UV záření



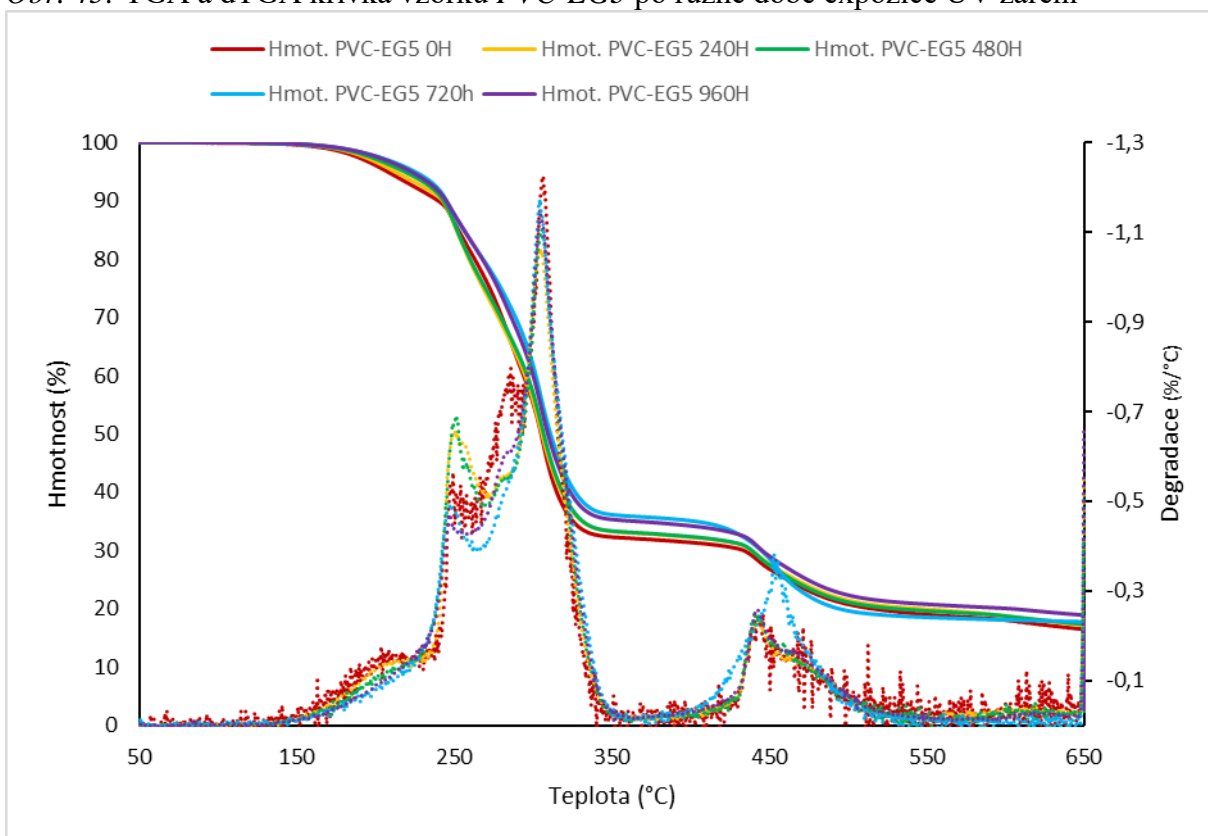
Obr. 43: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-S po různé době expozice UV záření



Obr. 44: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG1 po různé době expozice UV záření



Obr. 45: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG3 po různé době expozice UV záření



Obr. 46: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG5 po různé době expozice UV záření

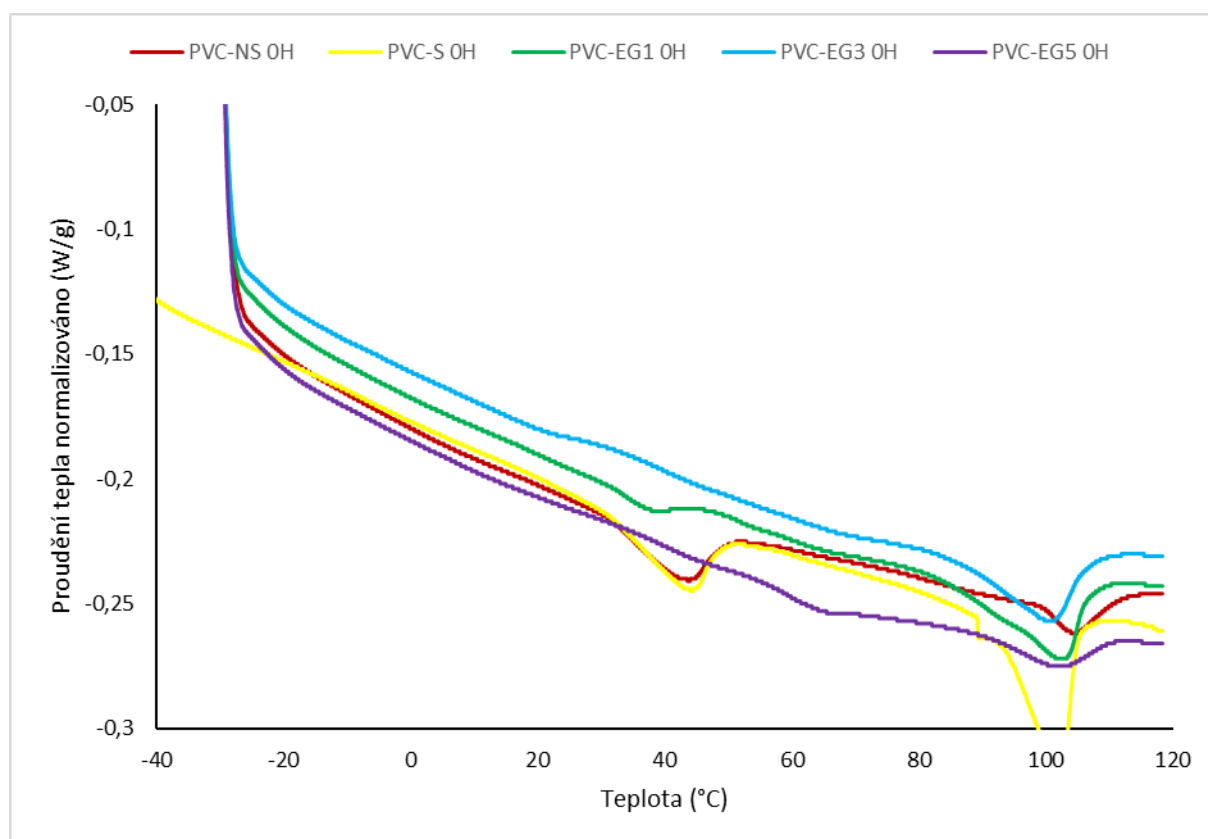
4.4 Vliv UV degradace na změnu teploty skelného přechodu

DSC měření bylo prováděno za účelem stanovení teploty skelného přechodu (T_g), která úzce souvisí s molekulovou hmotností PVC a množstvím ATBC (viz kap. 1.3.1).

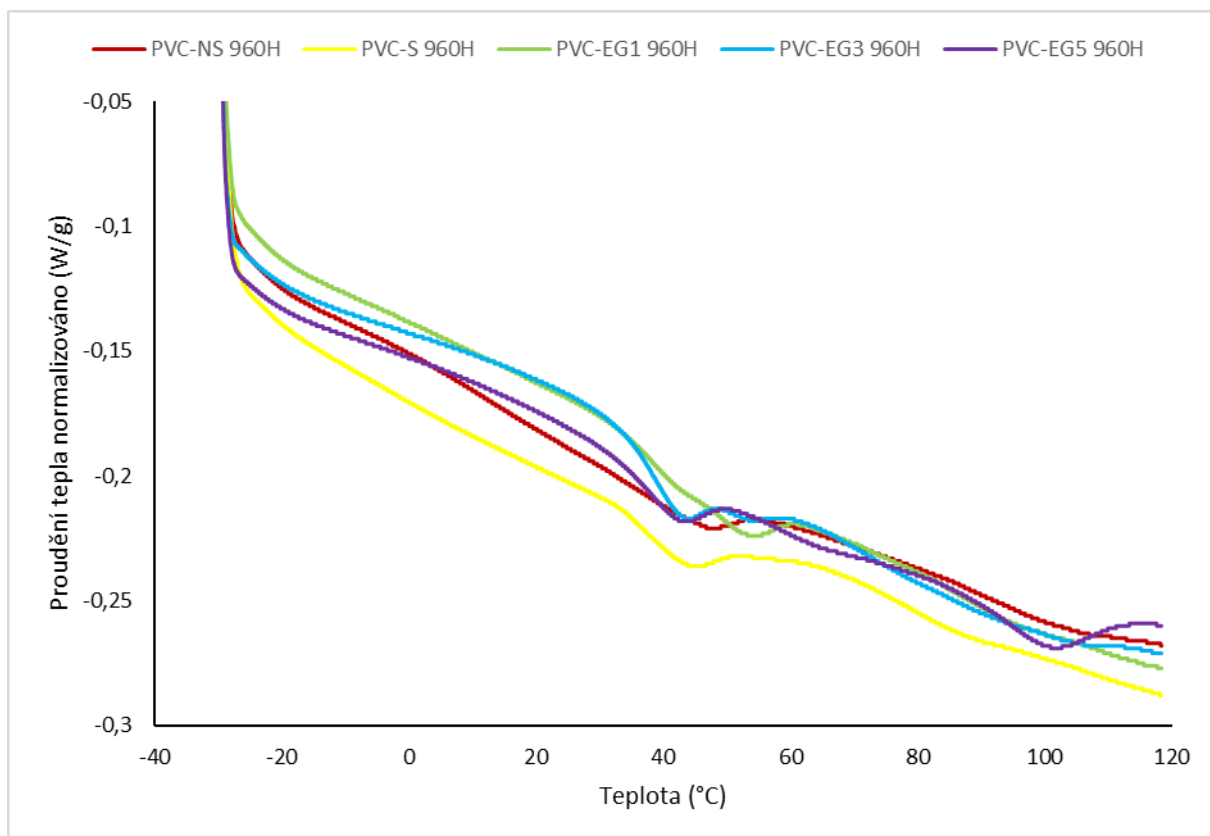
PVC-NS vzorky byly charakterizovány růstem T_g způsobeného úbytkem změkčovadla, který převládá i nad výraznou degradací PVC, která byla potvrzena zejména FTIR analýzou. Vzorek PVC-S vykazoval mírný nárůst T_g po 240 h a 480 h UV osvit. Pro dobu UV osvit 720 h a 960 h je pak T_g nižší. Pozorovaný jev odpovídá výsledkům FTIR analýzy, kde degradace při 240 h a 480 h osvit byla minimální, stejně jako úbytek ATBC. Při 720 h a 960 h UV osvit dochází jak k úbytku ATBC, tak k rozkladu PVC, avšak dle změny T_g převládá efekt degradace a štěpení řetězců nad úbytkem ATBC. PVC-EG1 má nejnižší teplotu skelného přechodu při 0 h osvit což odpovídá mechanickým vlastnostem. Dochází k rapidnímu navýšení teploty skelného přechodu pro 240 h osvit a teplota skelného přechodu zůstává neměnná do 960 h osvit kdy dochází ke skokovému nárůstu. Což odpovídá silné difuzi změkčovadla na povrch pozorované ve FTIR při 960 h osvit. Lze předpokládat že vznik C=C vazeb měl minimální vliv na teplotu skelného přechodu a hlavní vliv měla difuze změkčovadla a možná interakce změkčovadla s EG.

PVC-EG3 teplota skelného přechodu roste v intervalu 0-480 h osvit a rapidně klesá při 720 h osvit a znova roste při 960 h osvit ale nedosahuje teploty skelného přechodu při 0 h osvit. Zvláštní chování je pravděpodobně způsobeno interakcí změkčovadla a EG.

PVC-EG5 nemá žádné trendy chování skelného přechodu. Pravděpodobně dochází k fyzikálním interakcím mezi změkčovadlem a EG, ale data měření nebyla průkazná.



Obr. 47: DSC křivka pro vzorky při 0 h UV osvit



Obr. 48: DSC křivka pro vzorky při 960 h UV osvitů.

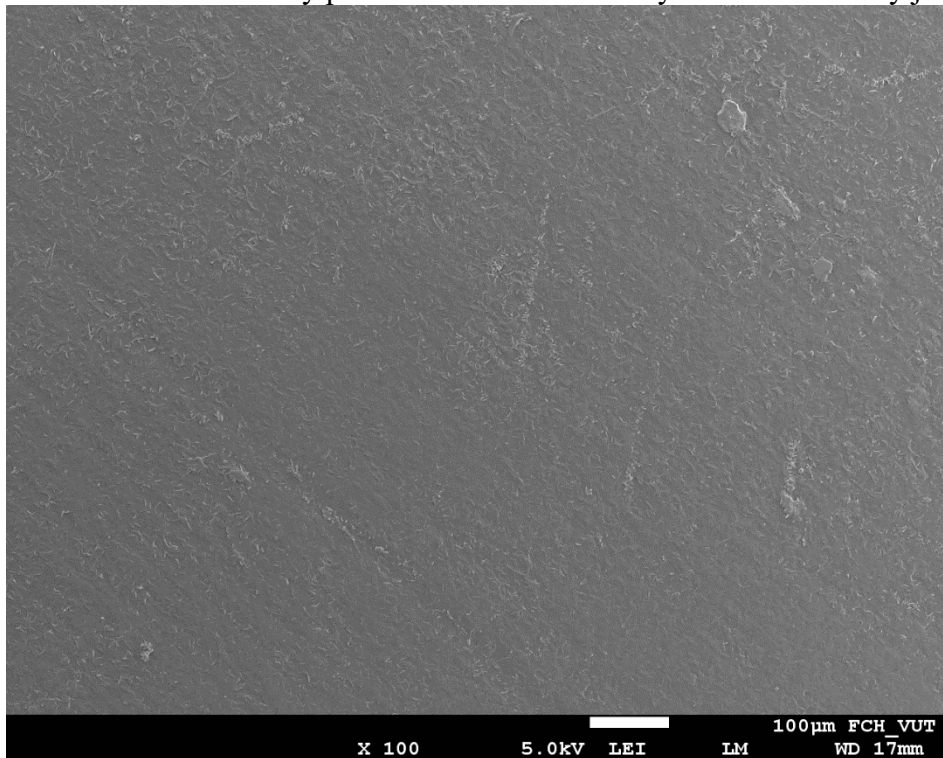
Tab. 9. Stanovené hodnoty T_g (°C).

hodiny	PVC-NS	PVC-S	PVC-EG1	PVC-EG3	PVC-EG5
0	36,12	38,42	34,25	38,45	39,04
240	37,94	39,54	39,67	40,5	37,98
480	38,35	39,62	39,42	43,34	42,32
720	41,63	38,8	39,63	36,91	36,98
960	43,26	38,52	43,44	37,98	38,68

4.5 Změna morfologie povrchu měkčeného PVC po UV degradaci

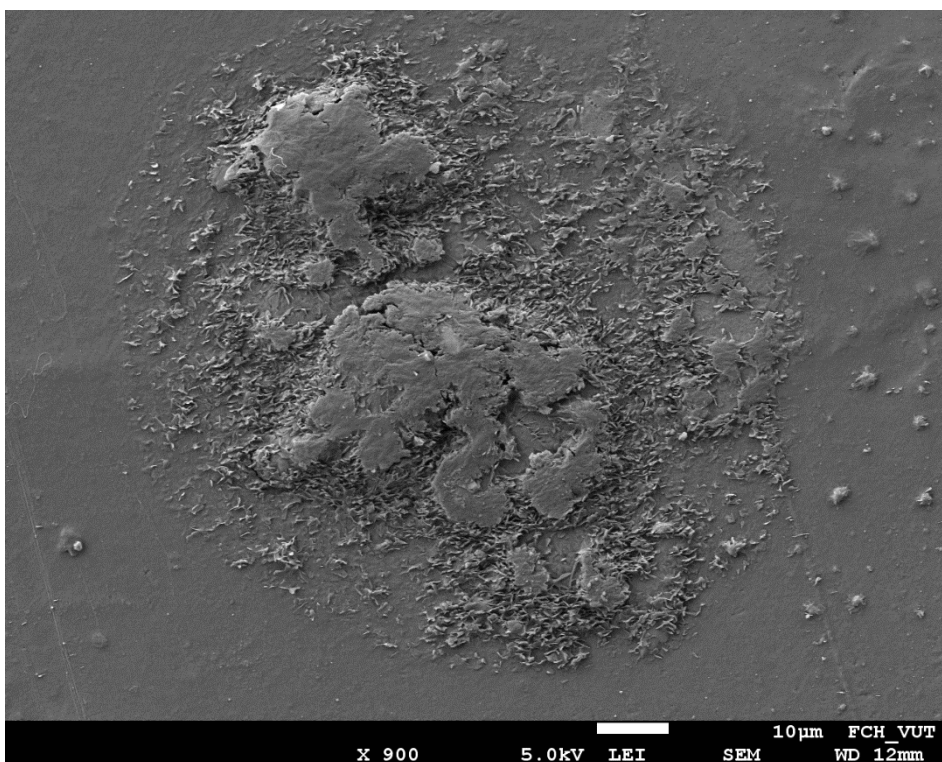
Elektronovou mikroskopii jsem zkoumal povrch a zjišťoval, jestli nedochází k vzniku specifický vad, specificky aglomerace EG. Kvůli náročnosti měření byly měřeny pouze vzorky (v závorkách je označení v příloze) PVC-S 0H, (PVC 1), PVC-EG3 0H (PVC2), PVC-NS 960H (PVC 3), PVC-S 960H (PVC 4), PVC-EG1 960H (PVC5), PVC-EG3 (PVC6), PVC-EG5 (PVC7).

PVC-NS 0H měl hladký povrch s minimem vad. Byl to vzorek určený jako standard.



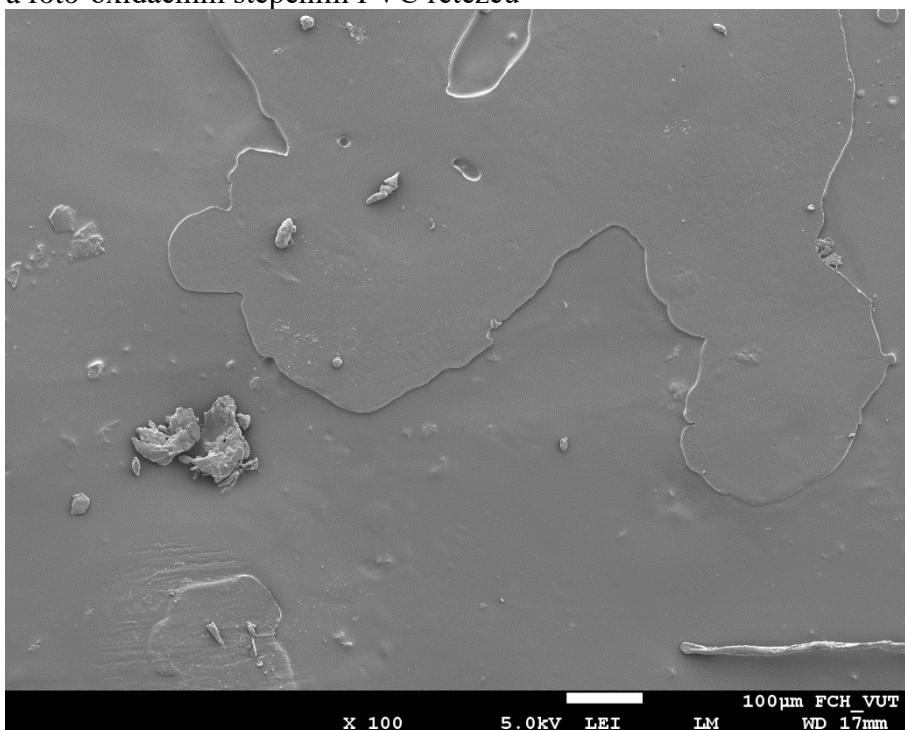
Obr. 49: Povrch PVC-NS 0H snímáný SEM zvětšení 100×

PVC-EG3 měl také hladký povrch s lokalizovanými aglomeracemi expandovaného grafitu. Viz. [Obr. 54] Zvláštním jevem byl zvýšené množství sodíku v aglomeraci EG. Nelze určit, jestli se jedná o kontaminaci EG nebo kontaminaci způsobenou prací se vzorky.



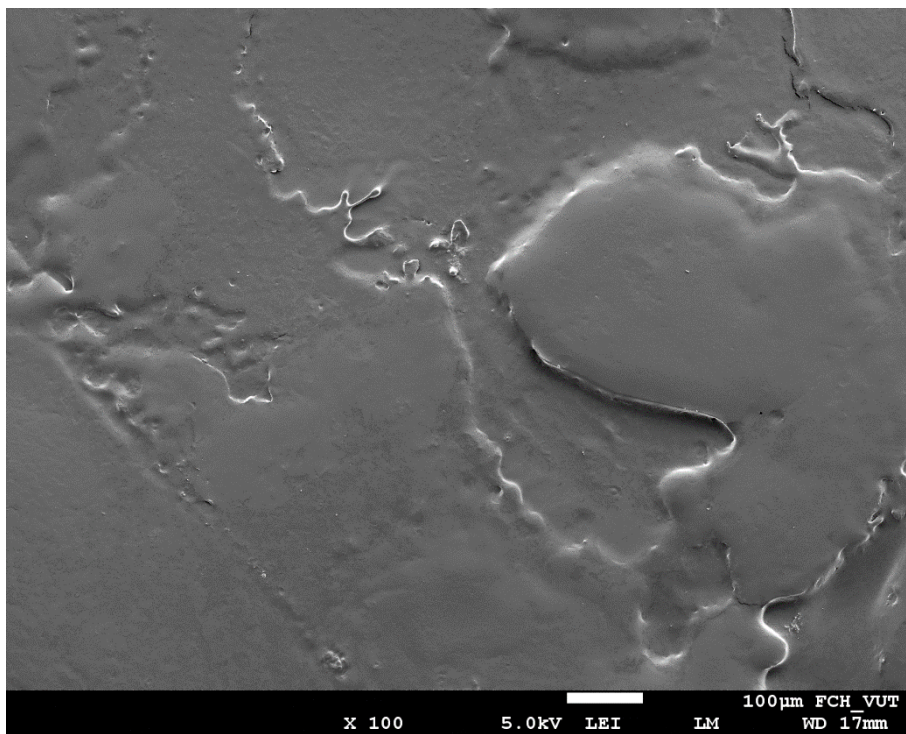
Obr. 50: SEM snímek povrchu vzorku PVC-EG3 0H, zvětšení 900× aglomerace expandovaného grafitu snímáný SEM

PVC-NS 960H bylo jasně pozorovatelné postupné loupání povrchu způsobené degradací a foto-oxidačním štěpením PVC řetězců



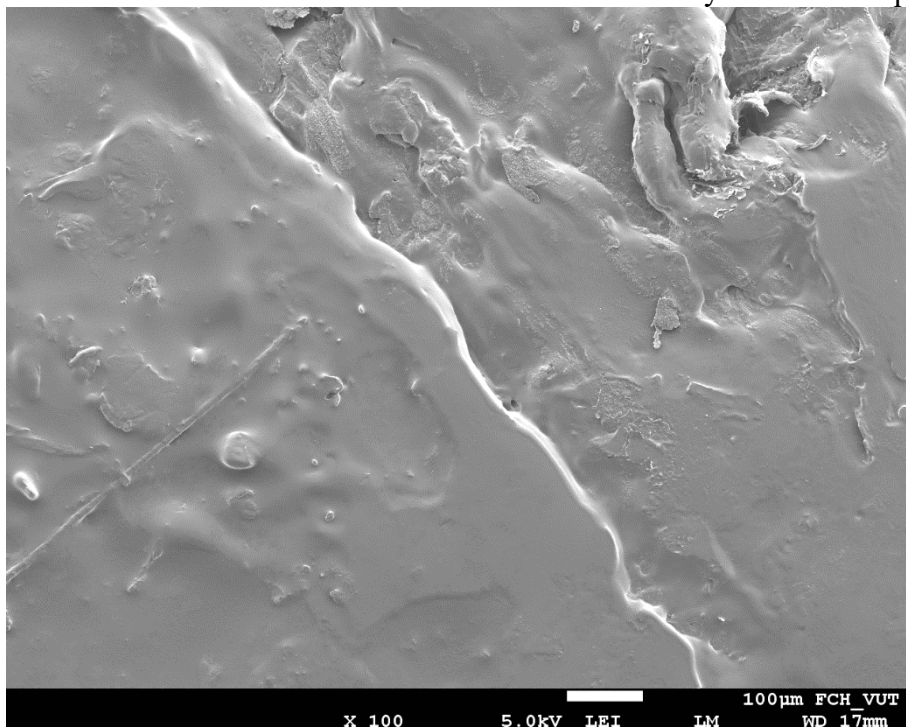
Obr. 51: Povrch PVC-NS 960H s jasnými známkami degradace snímáný SEM zvětšení 100×

PVC-S 960H projevuje stejné známky povrchové degradace jako PVC-NS 960H jak bylo předpokládáno z výsledku FTIR měření.



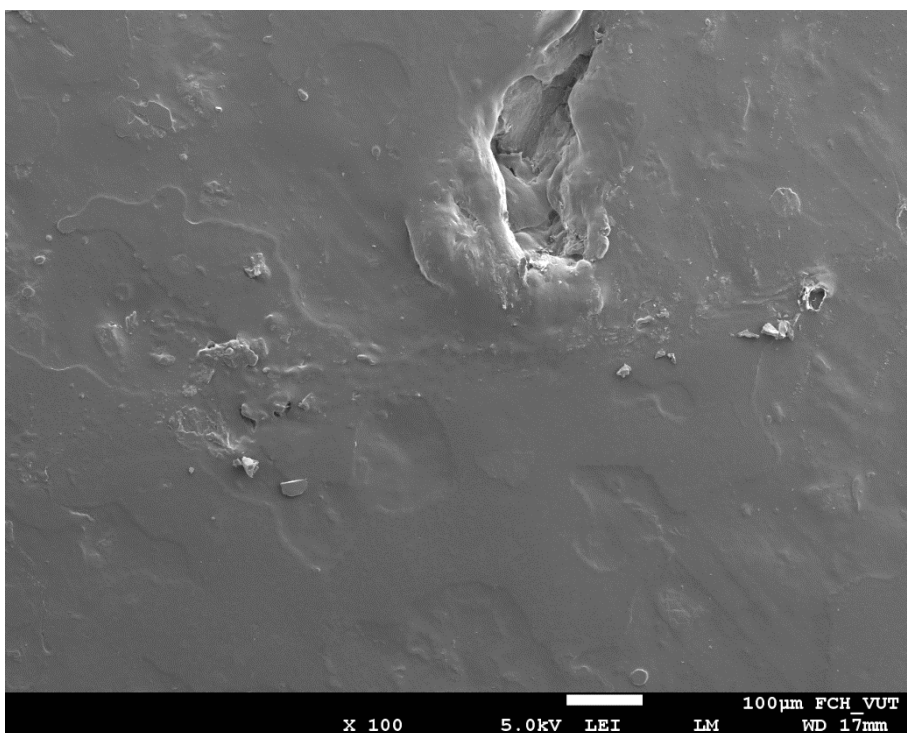
Obr. 52: Povrch PVC-S 960H snímáný SEM zvětšení 100×

PVC-EG1 nemá hladký povrch oproti předešlým vzorkům, tento jev je způsoben nerovnoměrnou degradací povrchu kvůli zachytávání UV záření EG. Částičky EG také mohli ovlivňovat lokální vlastnosti PVC a vést k lokalizovaným narušením povrchu.



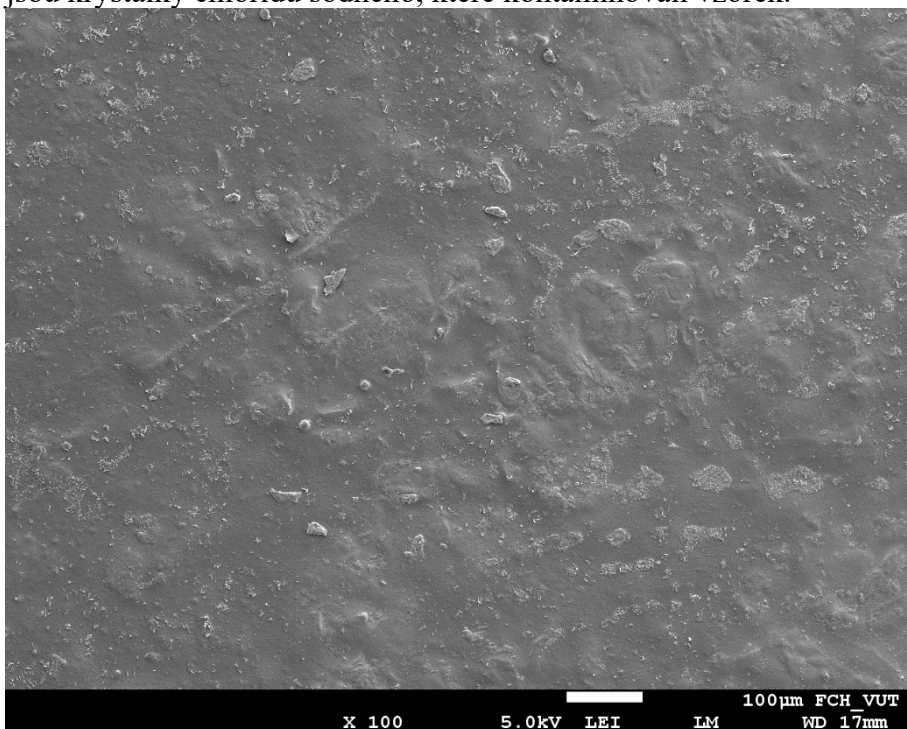
Obr. 53: Povrch PVC-EG1 960 snímáný SEM zvětšení 100×

PVC-EG3 lze jasně pozorovat sníženou degradaci PVC kde povrch je hladký a nedochází k degradování vrstev PVC. Lze pozorovat malé nedokonalosti na povrchu a velký defekt byl způsoben buď při zpracování nebo manipulací se vzorkem.



Obr. 54: Povrch PVC-EG3 960 snímáný SEM zvětšení 100×

PVC-EG5 lze pozorovat nízkou mírou míru degradace častý jev aglomerace EG. Bílé tečky jsou krystalky chloridu sodného, které kontaminovali vzorek.



Obr. 55: Povrch PVC-EG5 960H snímáný SEM zvětšení 100×

Z pozorovaných snímků SEM jsem pozoroval pozitivní vliv expandovaného grafitu na degradaci povrchu. Zdroj kontaminace se bohužel nepodařilo jednoznačně určit. V příloze jsou vloženy další snímky SEM.

Tabulka naměřených hodnot je pouze orientační, protože přístroj nebyl řádně na kalibrován pro tento typ měření. Očekávaný trend z ostatních měření byl potvrzen EG snížil míru fotooxidace, a snížil míru vypocování změkčovadla na povrch.

Tab. 10.: SEM naměřené hodnoty procentuálního atomového zastoupení ve vzorcích. Detektor EDS.

	C (%)	O (%)	Cl (%)
PVC-S 0H	90	7,43	1,98
PVC-EG3 0H	80,55	7,71	11,16
PVC-NS 960H	77,14	18,54	4,32
PVC-S 960H	85,03	11,2	3,77
PVC-EG1 960H	83,54	10,29	6,17
PVC-EG3 960H	80,55	7,71	11,16
PVC-EG5 960H	87	5,64	7,34

5. Závěr

V teoretické části byla vypracována literární rešerše shrnující aditiva pro PVC, mechanismus termické a UV degradace a možnosti stabilizace.

Cílem experimentální části bakalářské práce bylo posouzení plniva EG pro využití v měkčeném PVC se zaměřením na ovlivnění mechanických vlastností a UV stability. Byly připraveny vzorky měkčeného PVC spolu s různou koncentrací EG a jejich vlastnosti byly porovnány s referenčními vzorky nestabilizovaného měkčeného PVC a PVC stabilizovaného komerčním UV stabilizátorem. V rámci přípravy vzorků byla optimalizován proces změkčování v laboratorním mixéru a byla připravena testovací tělíska pro akcelerované UV stárnutí s dobou expozice UV záření až 960 h. Pro posouzení míry UV degradace byly vybrány metody FTIR, TGA, DSC, SEM a testování mechanických vlastností při namáhání v tahu.

Na základě testování mechanických vlastností bylo pozorováno výrazné ovlivnění meze pevnosti a maximální deformace měkčeného přítomností EG. Bylo prokázáno, že již 1 hm.% EG zvyšuje maximální deformaci nedegradovaného PVC. Při nízkých dobách expozice UV záření byly hodnoty meze pevnosti a maximální deformace vyšší pro vzorek měkčeného PVC s komerčním UV stabilizátorem (*PVC-S 240H*), zatímco při delších dobách UV osvětlení (nad 480 h) se prostřednictvím mechanických vlastností projevil pozitivní účinek EG nižším relativním poklesem meze pevnosti a maximální deformace v porovnání se vzorky PVC-NS a PVC-S. Z pohledu mechanických vlastností by tak bylo možné předpokládat funkci EG jako UV screeneru.

FTIR analýzou byla jasně pozorována UV degradace prostřednictvím nově detekovaných absorpčních pásů odpovídajících produktům UV degradace (ketony, alkoholy, polyeny). Nestabilizované PVC-NS již při nízkých dobách UV expozice podléhalo výrazné UV degradaci v porovnání se vzorkem PVC-S, u kterého docházelo k výraznější míře foto-oxidace při dobách UV osvětlení 720 h a 960 h. U obou vzorků byl pozorovaný charakteristický signál koncové skupiny chloridu kyseliny (COCl), což je jasným ukazatelem štěpení PVC řetězců s následnou foto-oxidační reakcí. U vzorku *PVC-EG1* docházelo k nárůstu polyenových vazeb charakteristický pro dehydrochloraci PVC, ale nebyly pozorované COCl vibrace. I malé množství EG tedy zvyšuje rapidně UV stabilitu PVC. Vzorek *PVC-EG3* vykazoval nižší nárůst polyenových vazeb po celou dobu UV osvětlení, a tedy nižší míru degradace. Pro nejvyšší koncentraci EG (*PVC-EG5*) byla koncentrace polyenových skupin minimální a FTIR spektrum bylo po celou dobu UV expozice prakticky neměnné. FTIR data tedy jasně potvrzují výsledky mechanického testování a pozitivní vliv EG na UV stabilitu měkčeného PVC.

TGA analýza prokázala rozdíly v termické stabilitě stabilizovaného a nestabilizovaného měkčeného PVC po UV expozici. vzorků PVC-NS, PVC-S i degradaci vzorku PVC-EG1 vlivem UV osvětlení. U vzorků PVC-EG3 a PVC-EG5 nebyla degradace prokazatelná pomocí TGA metody.

DSC analýza prokázala vliv změkčovadla na T_g a v případě nestabilizovaného *PVC-NS* naznačuje změna T_g vyšší citlivost DSC metody pro efekt úbytku ATBC než pro pokles molekulové hmotnosti PVC. Vhodnější metodou by mohla být dynamicko-mechanická analýza (DMA).

SEM jasně poukazuje na pozitivní vliv EG na stabilitu povrchů vzorku. Kde s rostoucí koncentrací EG koresponduje menší narušení povrchu vlivem UV osvětlení.

Důležité je zmínit že EG pravděpodobně fyzikálně adsorbuje změkčovadlo ATBC na svůj povrch. Interakce mezi EG a změkčovadly bude vyžadovat další výzkum, pokud se má uplatnit jako plnivo pro měkčené PVC. Další lukrativní výzkum s EG by mohl být zaměřen na zlepšení zpracování a případnou kompatibilizaci EG, aby bylo dosaženo co nejlepších mechanických vlastností. Doporučená koncentrace pro další experimenty je 3,4 % a více hmotnostních procent EG. Výsledky mé práce poukazují na potenciál EG jako plniva pro měkčené PVC.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Wypych, George. (2020). PVC Degradation and Stabilization (4th Edition). ChemTec Publishing. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPVCDSE15/pvc-degradation-stabilization/pvc-degradation-stabilization>
2. Schiller, Michael. (2022). PVC Additives - Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability (2nd Edition). Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPVCAPC02/pvc-additives-performance/pvc-additives-performance>
3. Wypych, George. (2020). PVC Formulary (3rd Edition). ChemTec Publishing. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPVCFE016/pvc-formulary-3rd-edition/pvc-formulary-3rd-edition>
4. McKeen, Laurence W.. (2019). *Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers* (4th Edition). Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEUVLWP11/effect-uv-light-weather/effect-uv-light-weather>
5. Murphy, John. (2001). *Additives for Plastics Handbook* (2nd Edition). Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPHE0001/additives-plastics-handbook/additives-plastics-handbook>
6. (1999). *ANTEC 1999 Plastics: Bridging the Millennia, Volume 3: Special Areas*. Society of Plastics Engineers (SPE). Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpANTECP31/antec-1999-plastics-bridging/antec-1999-plastics-bridging>
7. Wypych, George. (2019). *Graphene - Important Results and Applications*. ChemTec Publishing. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpGIRA000A/graphene-important-results/graphene-important-results>
8. HASAN, Mudassir a LEE, Moonyong. Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC. Online. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014, roč. 24, č. 6, s. 579-587. ISSN 10020071. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.10.004>. [cit. 2024-01-25].
9. WANG, Han; XIE, Guiyuan; YING, Zhe; TONG, Yu a ZENG, You. Enhanced Mechanical Properties of Multi-layer Graphene Filled Poly(vinyl chloride) Composite Films. Online. *Journal of Materials Science & Technology*. 2015, roč. 31, č. 4, s. 340-344. ISSN 10050302. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.009>. [cit. 2024-01-25].
10. Wypych, George. (2023). *Handbook of Plasticizers* (4th Edition). ChemTec Publishing. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHPE00051/handbook-plasticizers/handbook-plasticizers>
11. Varshney, N., Gilbert, M., Walon, M. and Schiller, M. (2012), Plate-out in PVC extrusion. II. Lubricant effects on the formation of die plate-out in lead-based rigid PVC formulations. *J Vinyl Addit Technol*, 18: 209-215. <https://doi.org/10.1002/vnl.20298>
12. KLEMPPOVÁ, Simona; ORAVEC, Michal a VIZÁROVÁ, Katarína. Analysis of thermally and UV-Vis aged plasticized PVC using UV-Vis, ATR-FTIR and Raman spectroscopy. Online. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023, roč. 294. ISSN 13861425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122541>. [cit. 2024-04-24].
13. Wypych, George. (2020). *Handbook of UV Degradation and Stabilization* (3rd Edition). ChemTec Publishing. Retrieved from

-
<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHUVVDSE12/handbook-uv-degradation/handbook-uv-degradation>
14. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 11146, Tristearin. Retrieved May 5, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tristearin>.
 15. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 15324, Calcium stearate. Retrieved May 5, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-stearate>.
 16. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 6505, Acetyl tributyl citrate. Retrieved May 5, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetyl-tributyl-citrate>.
 17. Dodiuk, Hanna Goodman, Sidney H.. (2014). <i>Handbook of Thermoset Plastics (3rd Edition)</i>. Elsevier. Retrieved from
<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHTPE0012/handbook-thermoset-plastics/handbook-thermoset-plastics>
 18. SKUPINA ORLEN UNIPETROL. *Spolana*. Online. Spolana. 2016. Dostupné z: <https://www.spolana.cz/CZ/Stranky/default.aspx>. [cit. 2024-05-06].
 19. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 73415812, Hydrotalcite. Retrieved May 15, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrotalcite>.
 20. *Sorbetin*. Online. [HTTPS://WWW.SORBETIN.COM](https://www.sorbetin.com). Sorbetin. 2023, 2024. Dostupné z: <https://www.sorbetin.com/certifikace/>. [cit. 2024-05-15].
 21. YOUSIF, Emad a HASAN, Ali. Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run. Online. *Journal of Taibah University for Science*. 2018, roč. 9, č. 4, s. 421-448. ISSN 1658-3655. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>. [cit. 2024-05-17].
 22. ECVM. *Pvc.org*. Online. [Pvc.org](https://pvc.org/). 2024. Dostupné z: <https://pvc.org/>. [cit. 2024-05-20].

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1: Molekulární mechanismus degradace PVC“
Obr. 2: Amer-Shapirův mechanismus
Obr. 3: Amer-Shapirův šesticentrový mechanismus
Obr. 4: Winklerův radikálový mechanismus.
Obr. 5: Iontový mechanismus
Obr. 6: Štěpení vodíku
Obr. 7: Vznikající peroxiradikály
Obr. 8: vzniklý radikál.
Obr. 9: konec radikálového mechanismu.
Obr. 10: Rekombinace polyenových radikálů
Obr. 11: síťovací radikálové reakce.
Obr. 12: Obecné schéma složení ftalátů.
Obr. 13: Univerzální struktura organických solí A označuje kov a R organický substituent.
Na A bývá navázáno více organických kyselin.
Obr. 14: Mechanismus stabilizace organocíničtých merkaptidů
Obr. 15: Butyl hydroxyl toluene a bisfenol A
Obr. 16: Quinoidová struktura.
Obr. 17: Mechanismus zachytávání kyseliny chlorovodíkové epoxidy
Obr. 18: Mechanismus substituování labilního chloru z hlavního řetězce PVC
Obr. 19: Keto-enol tautomerie β -diketonů
Obr. 20: substituce labilního chloru v PVC
Obr. 21: Mechanismus komplexace zinečnatého iontu.
Obr. 22: Mechanismus vázání fosfitu na dvojnou vazbu
Obr. 23: Mechanismus substituce labilního chloru organickým fosfitem.
Obr. 24: Přesmyk Keto-Enol tautomerie způsobený zářením
Obr. 25: Migrace chloridu na konjugované vazbě
Obr. 26: Struktura ATBC. R je butyl.
Obr. 27: Struktura stearinu. R je heptadecanyl.
Obr. 28: Struktura stearanu vápenatého R je octadecanyl
Obr. 29: Křivky točivého momentu a teploty v komoře laboratorního mixéru v průběhu změkčování PVC.
Obr. 30: Vzorky PVC před osvitem v přístroji Q-sun.
Obr. 31: Tahové křivky závislosti aplikované síly na deformaci pro neozařované vzorky
Obr. 32: Tahové křivky závislosti aplikované síly na deformaci pro vzorky při 960 h osvit
Obr. 33: chlorid kyseliny vzniklý štěpením PVC foto-oxidací.
Obr. 34: Schéma reakcí UV degradace PVC [21]
Obr. 35: Spektra FTIR PVC a ATBC.
Obr. 36: FTIR graf vzorků při 0 h UV osvit
Obr. 37: FTIR graf vzorků při 240 h UV osvit.
Obr. 38: FTIR graf vzorků při 480 h UV osvit
Obr. 39: FTIR graf vzorků při 720 h UV osvit
Obr. 40: FTIR graf vzorků při 960 h UV osvit.
Obr. 42: TGA a dTGA křivka neměkčeného PVC a ATBC.
Obr. 43: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-NS po různé době expozice UV záření
Obr. 44: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-S po různé době expozice UV záření
Obr. 45: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG1 po různé době expozice UV záření
Obr. 46: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG3 po různé době expozice UV záření

- Obr. 47: TGA a dTGA křivka vzorku PVC-EG5 po různé době expozice UV záření
- Obr. 48: DSC křivka pro vzorky při 0 h UV osvitu
- Obr. 49: DSC křivka pro vzorky při 960 h UV osvit.
- Obr. 50: Povrch PVC-NS 0H snímáný SEM zvětšení 100×
- Obr. 51: SEM snímek povrchu vzorku PVC-EG3 0H, zvětšení 900× aglomerace expandovaného grafitu snímáný SEM
- Obr. 52: Povrch PVC-NS 960H s jasnými známkami degradace snímáný SEM zvětšení 100×
- Obr. 53: Povrch PVC-S 960H snímáný SEM zvětšení 100×
- Obr. 54: Povrch PVC-EG1 960 snímáný SEM zvětšení 100×
- Obr. 55: Povrch PVC-EG3 960 snímáný SEM zvětšení 100×
- Obr. 56: Povrch PVC-EG5 960H snímáný SEM zvětšení 100×

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.: Energie nejčastějších vazeb a jejich rozštěpitelnost slunečním světlem

Tab. 2.: fotoaktivitní index

Tab. 3.: hodnoty pK_a komerčních SBA [13]

Tab. 4. Složení vzorků měkčeného PVC.

Tab. 5. Naměřené hodnoty pro experimentální vzorky na určení testovaných vzorků

Tab. 6. Absolutní a relativní hodnoty maximální deformace (ϵ) a meze pevnosti v tahu (σ) vzorků měkčeného PVC po akcelerovaném UV stárnutí.

Tab. 7. Seznam absorpčních pásů pozorovaných v průběhu akcelerovaného UV stárnutí vzorků měkčeného PVC.

Tab. 8. Podstatné hodnoty odečtené z TGA a dTGA křivek vzorků měkčeného PVC: Počátek rozkladu (T_{onset}), teplota rozkladu 5 hm.% vzorku (T_5), teplota maximální rychlosti rozkladu (T_{max}), obsah nespalitelného podílu (w_{res}), ztráta hmotnosti při rozkladném kroku (w_{loss}), rozdíl mezi w_{loss} před a po UV osvit

Tab. 9. Stanovené hodnoty T_g ($^{\circ}C$).

Tab. 10.: SEM naměřené hodnoty procentuálního atomového zastoupení ve vzorcích. Detektor EDS.

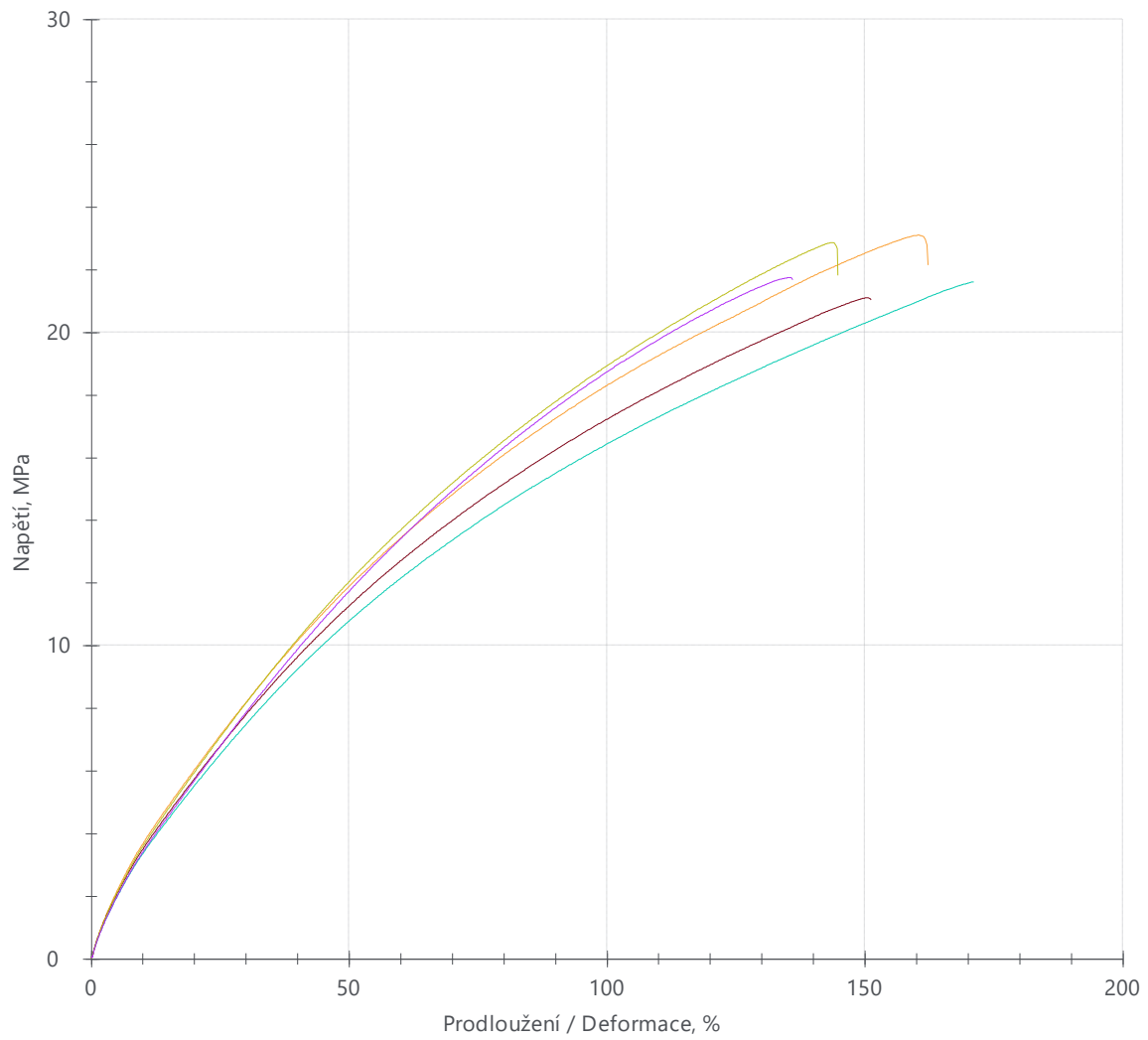
SEZNAM PŘÍLOH

1 grafy tahových zkoušek

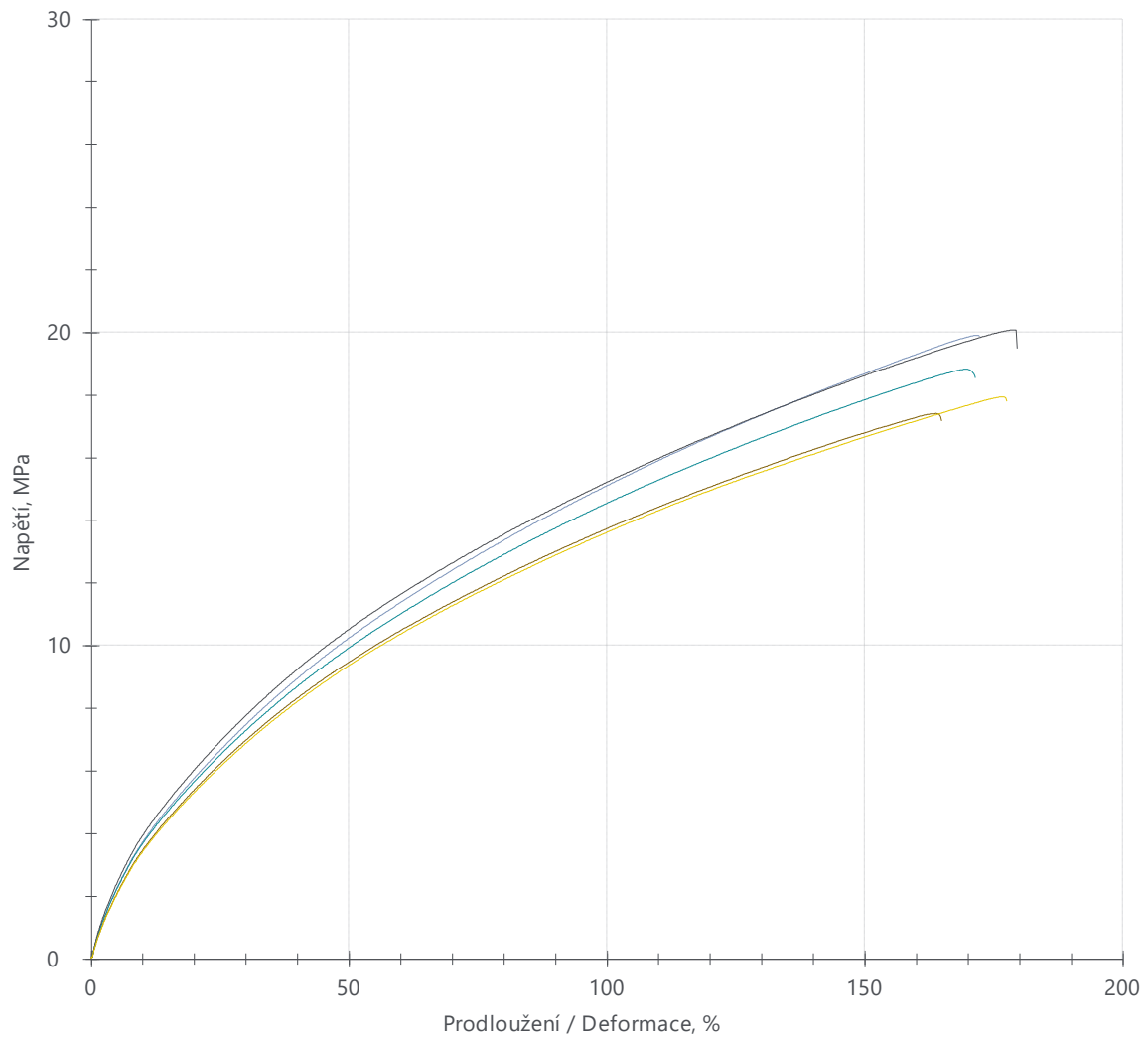
2 SEM měření

Seznam zkratek

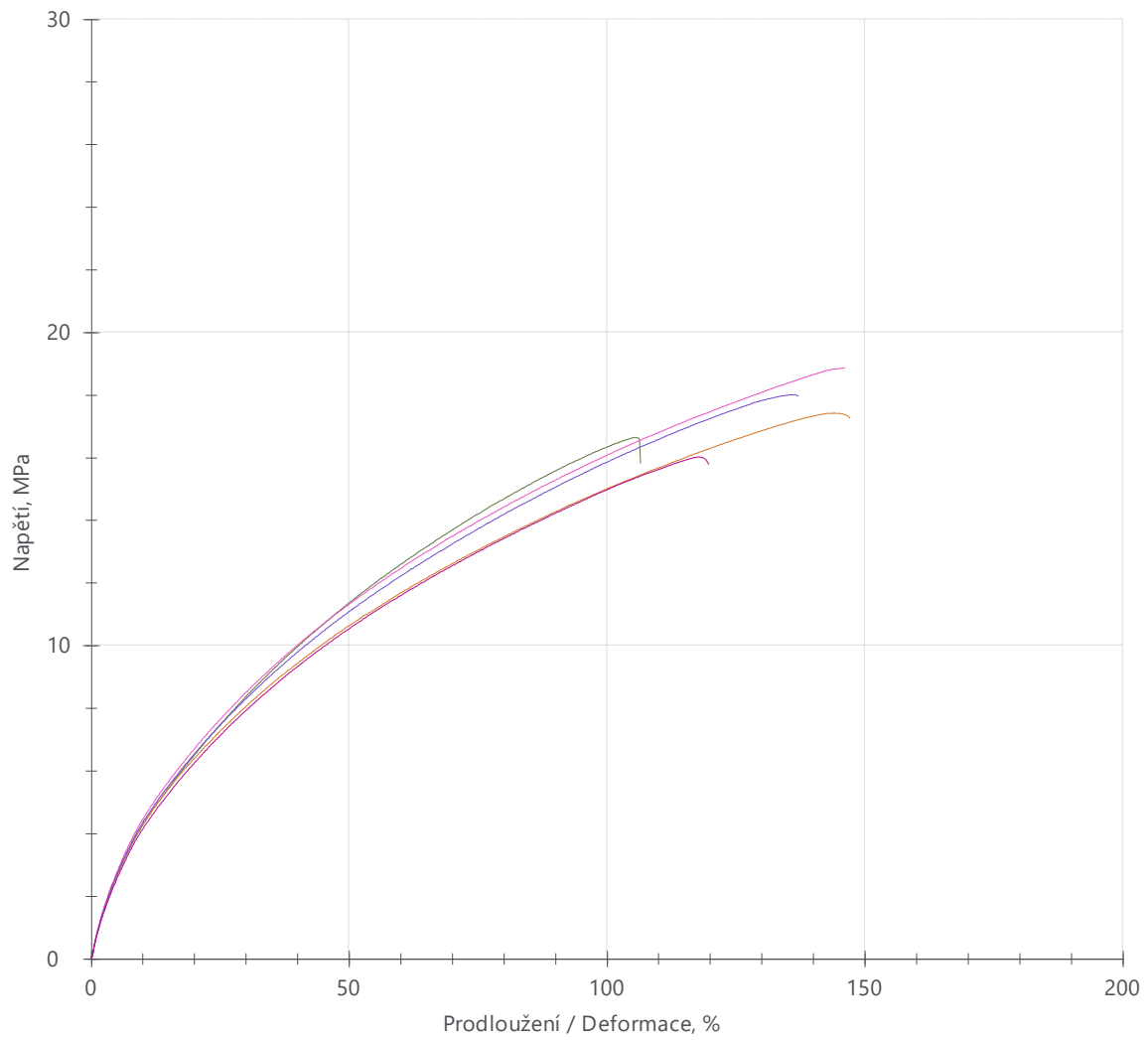
Zkratka	Vysvětlení
PVC	Polyvinylchlorid
ATBC	Acetyltributylcitrát
UV	Ultra fialové záření
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TGA	Termogravitační analýza
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ε	Mez pevnosti v tahu
σ	Deformace
BHT	Butyl hydroxyl toluene
BPA	Bisfenol A
ESIPT	Vnitromolekulární přenos protonu v excitovaném stavu je mechanismus
SBA	Stericky bráněné aminy
HT	Hydrotalcit
PVC-NS	Vzorek nestabilizovaného PVC
PVC-S	Vzorek stabilizovaného PVC
PVC-EG	Vzorek PVC s expandovaným grafitem
X_{rel}	Hodnota procentuálně vztažená k hodnotě při 0h UV osvit
T_{onset}	Teplota první ztráty hmotnosti
T_{max}	Teplota nejrychlejší degradace
w_{ress}	Nespalitelný podíl
w_{loss}	Ztráta hmotnosti při degradačním kroku (dehydrochlorace+ vypaření ATBC)
T_5	Teplota rozkladu 5% hmotnostní vzorku
dTGA	Derivace hmotnostní křivky vztažené k teplotě
T_g	Teplota skelného přechodu



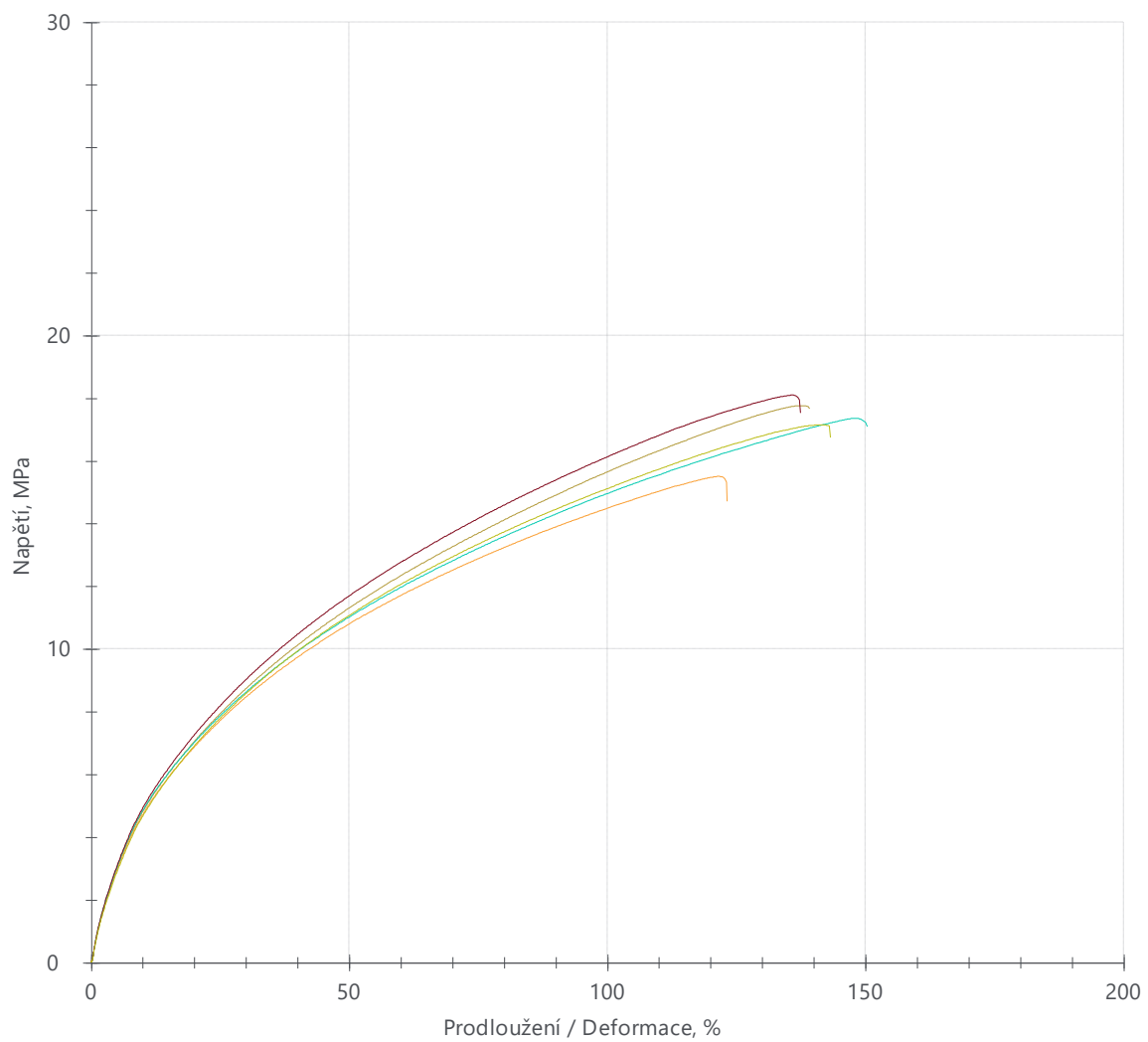
PVC-NS OH



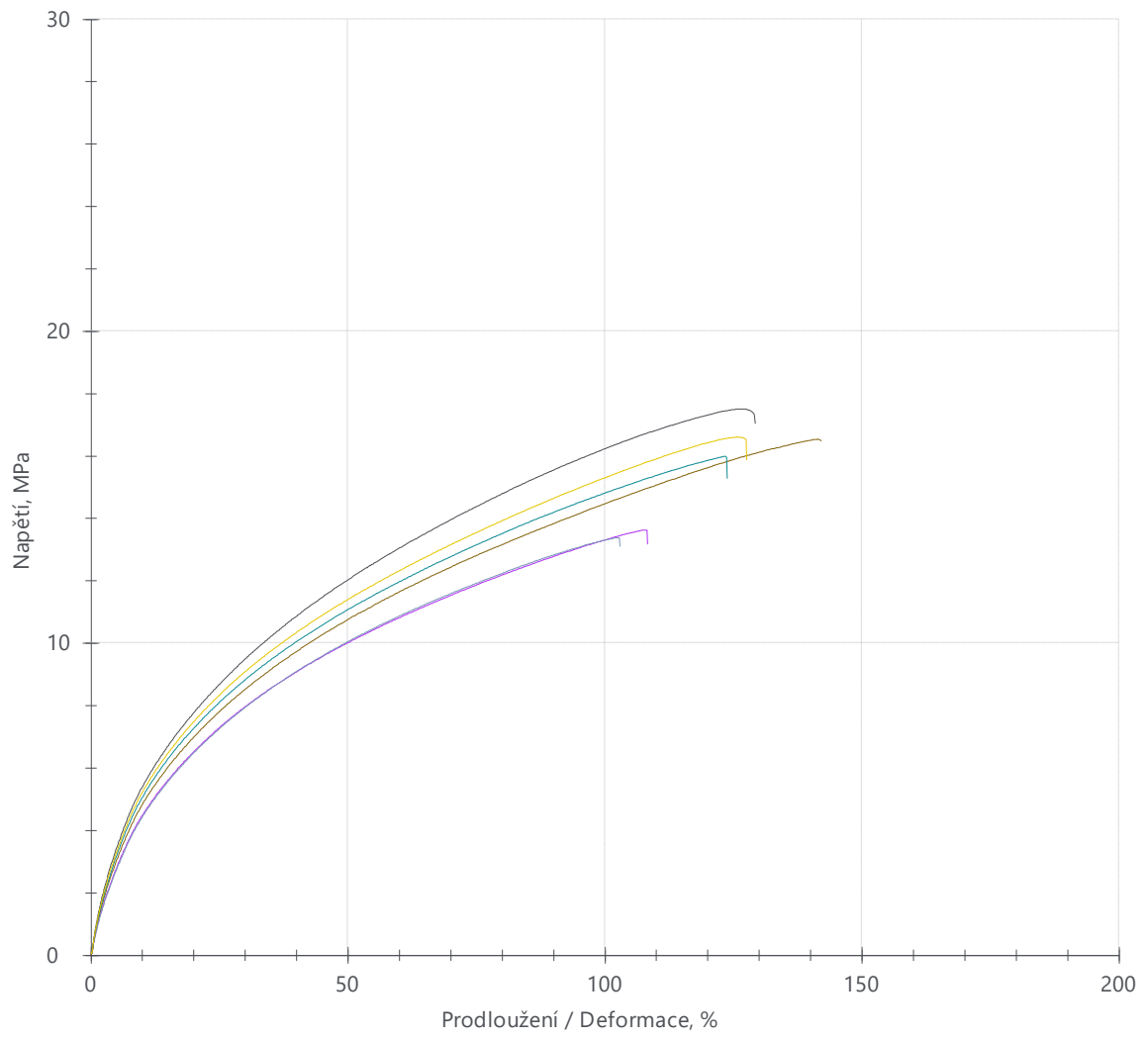
PVC-EG1 0H



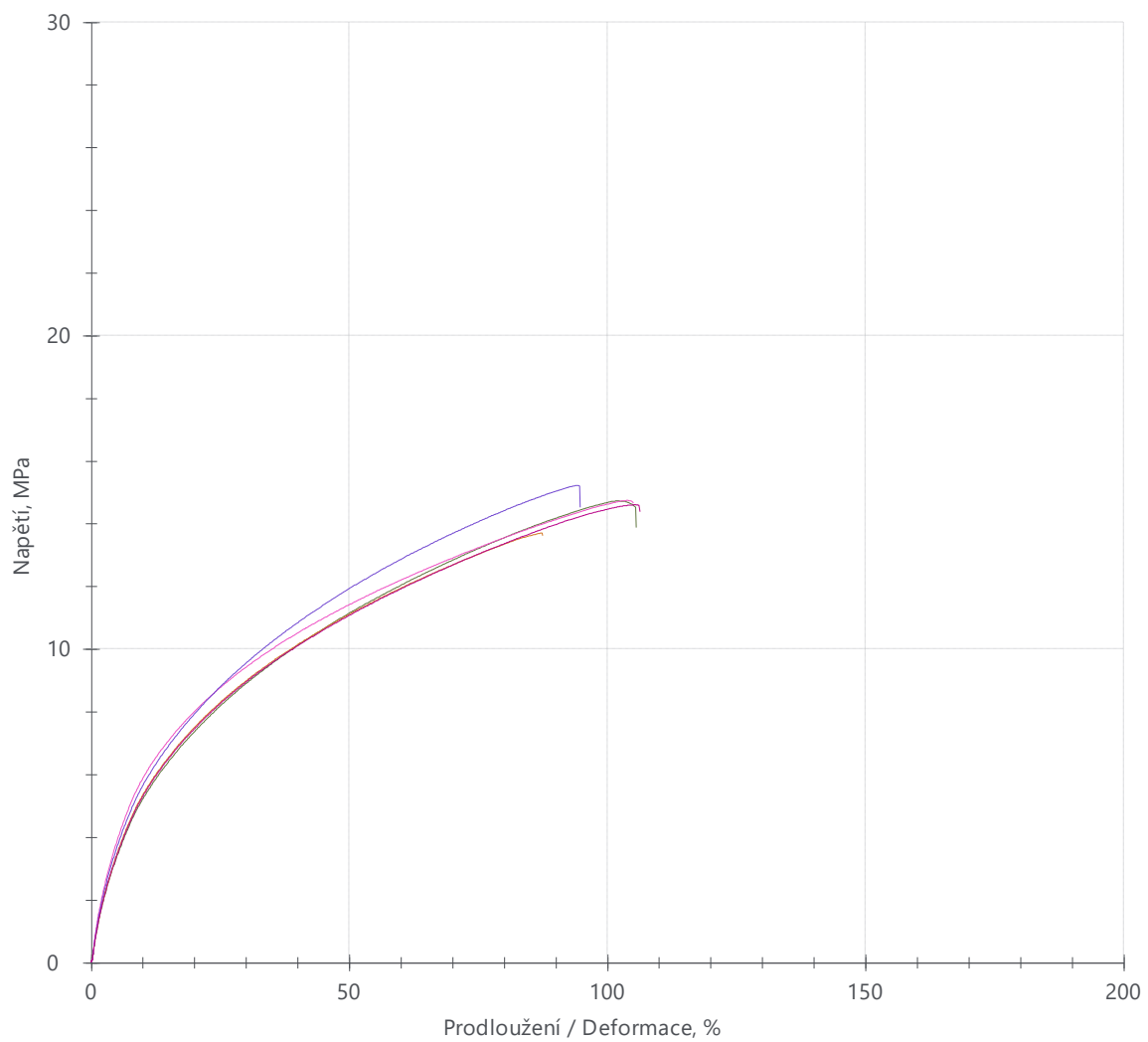
PVC-EG2 0H



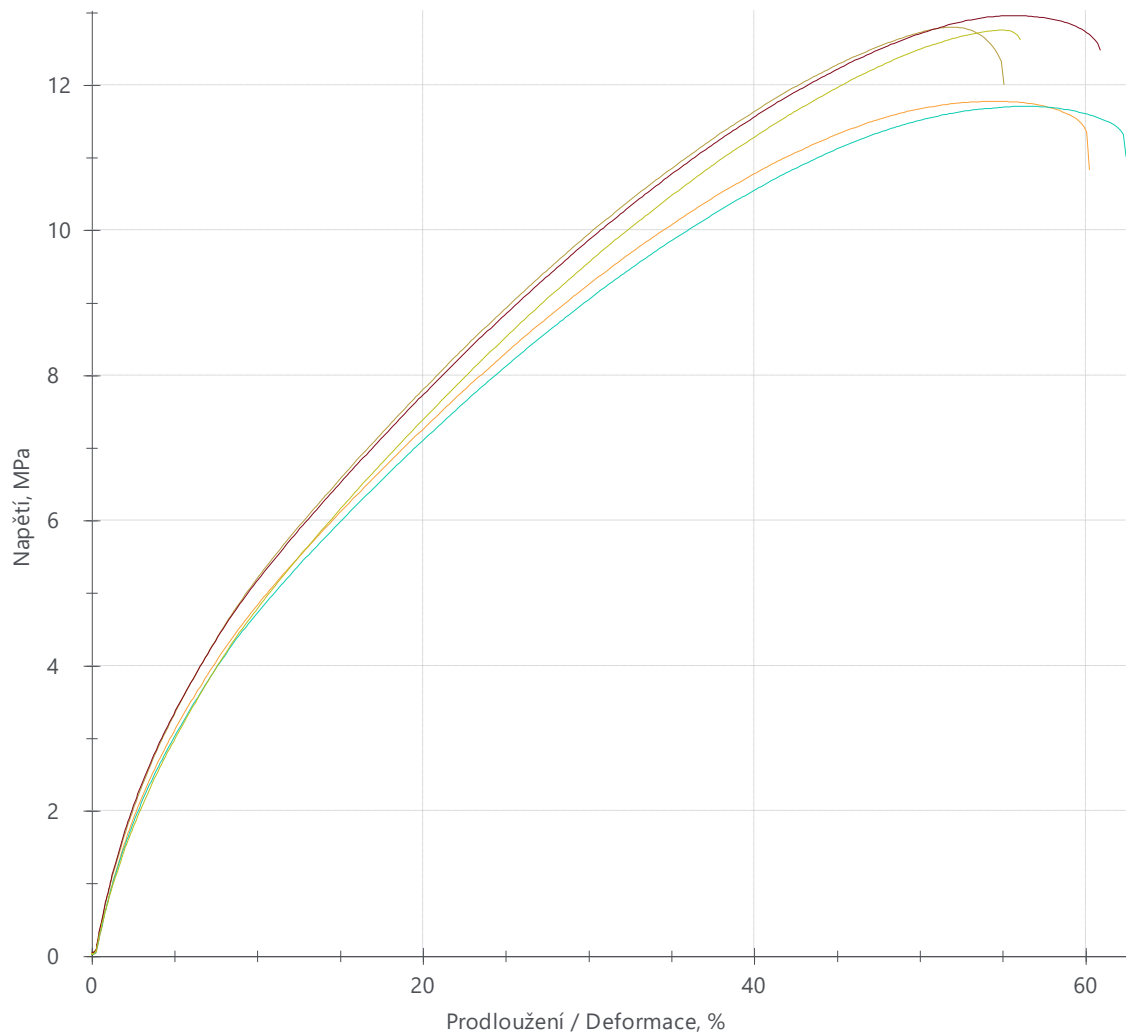
PVC-EG3 0H



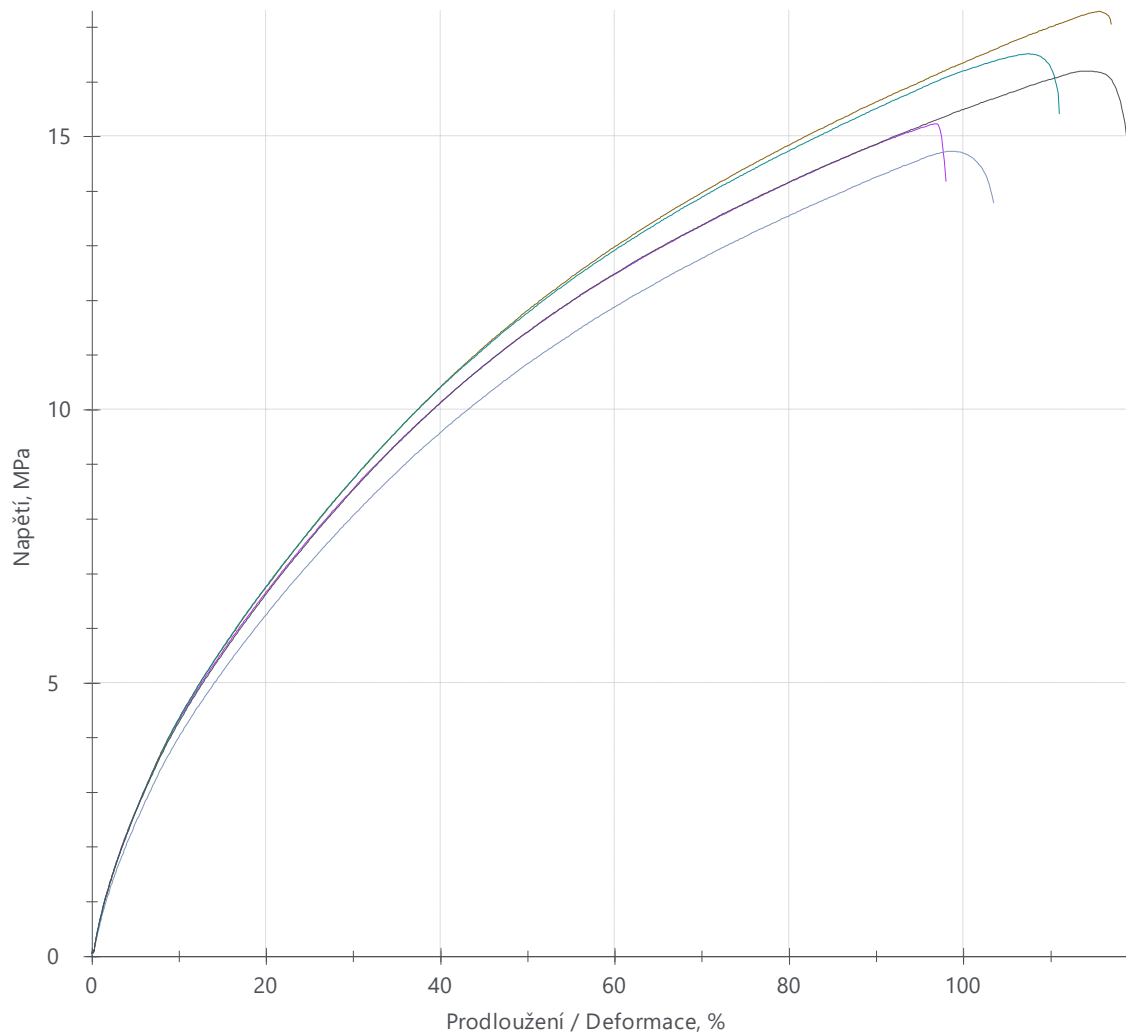
PVC-EG4 0H



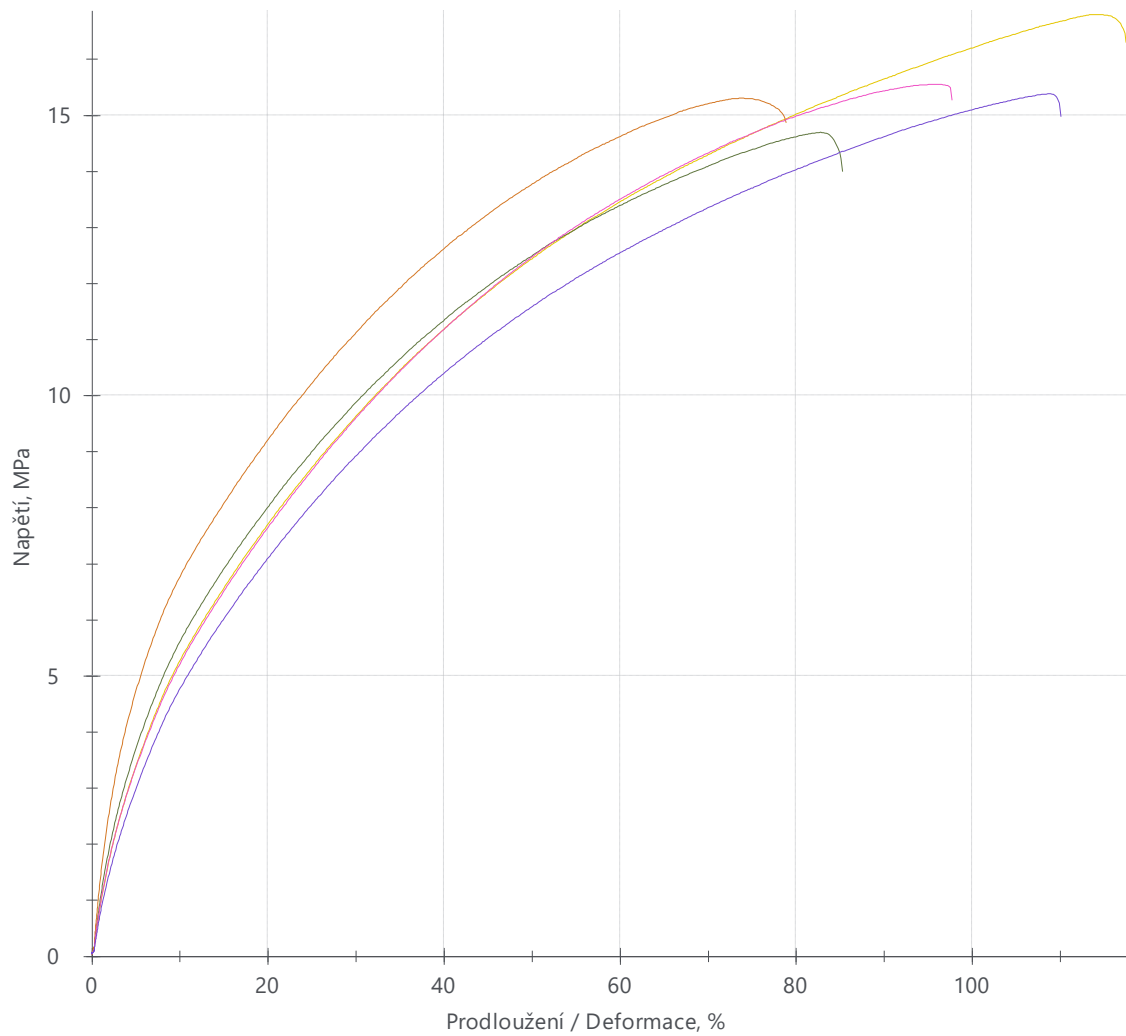
PVC-EG5 0H



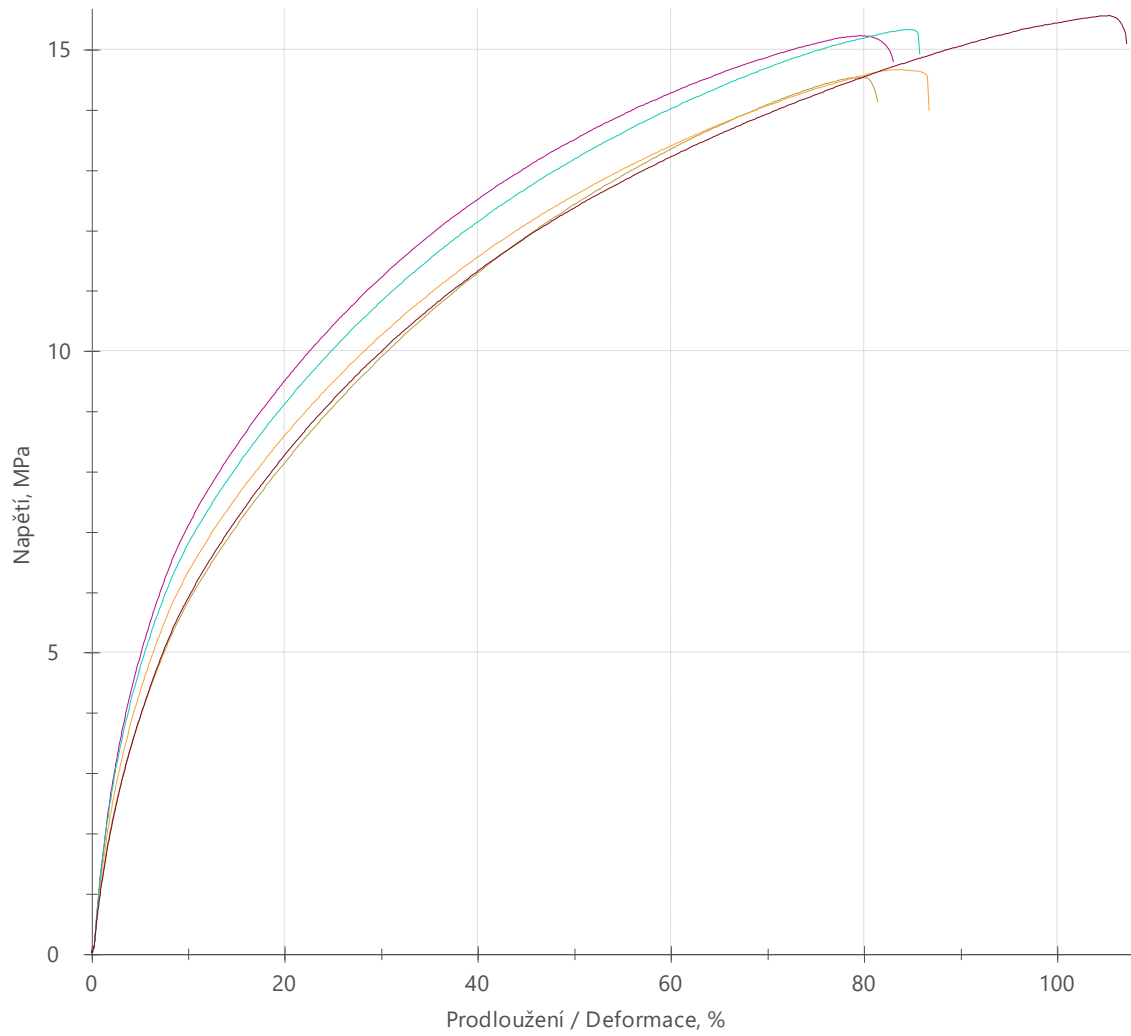
PVC-NS 240H



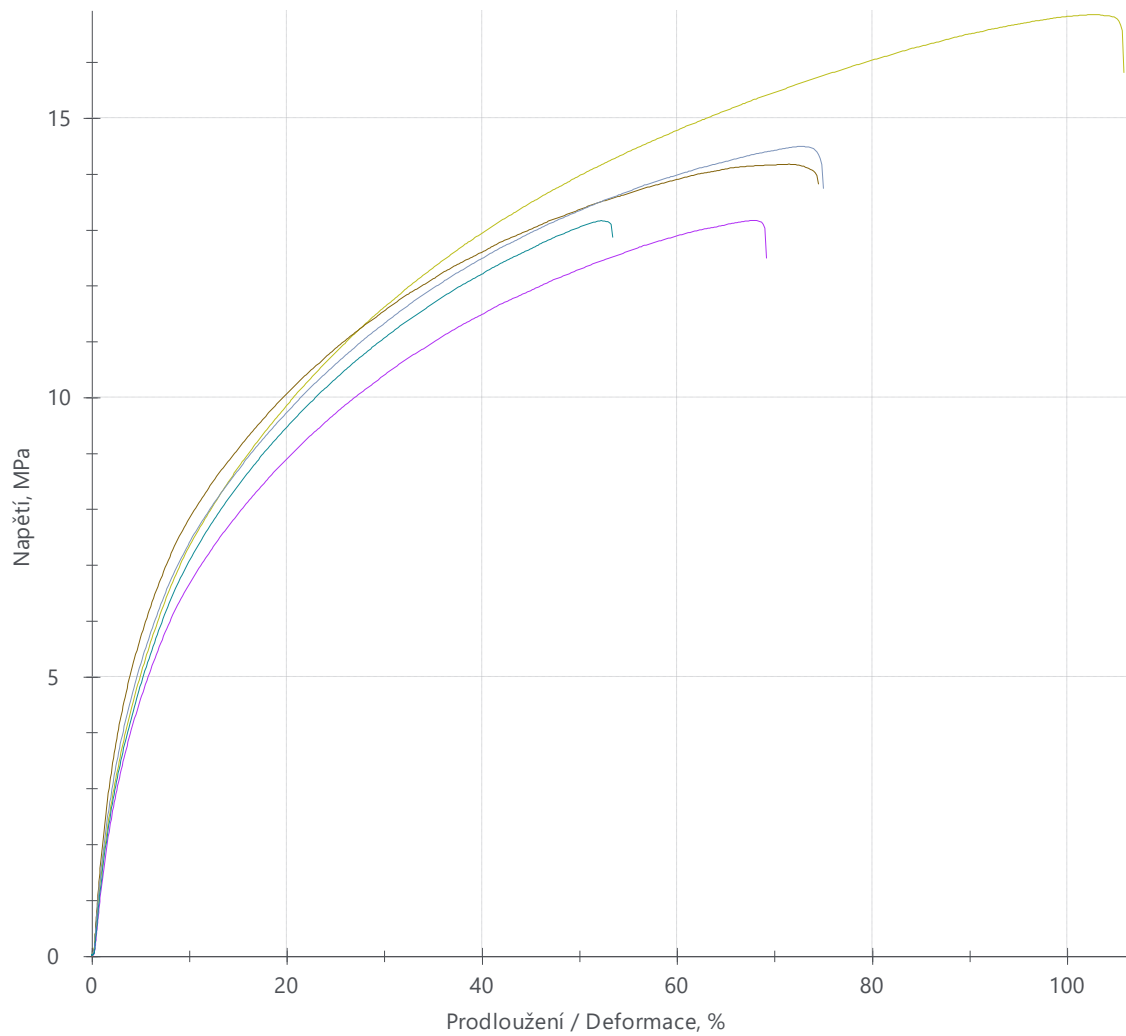
PVC-S 240H



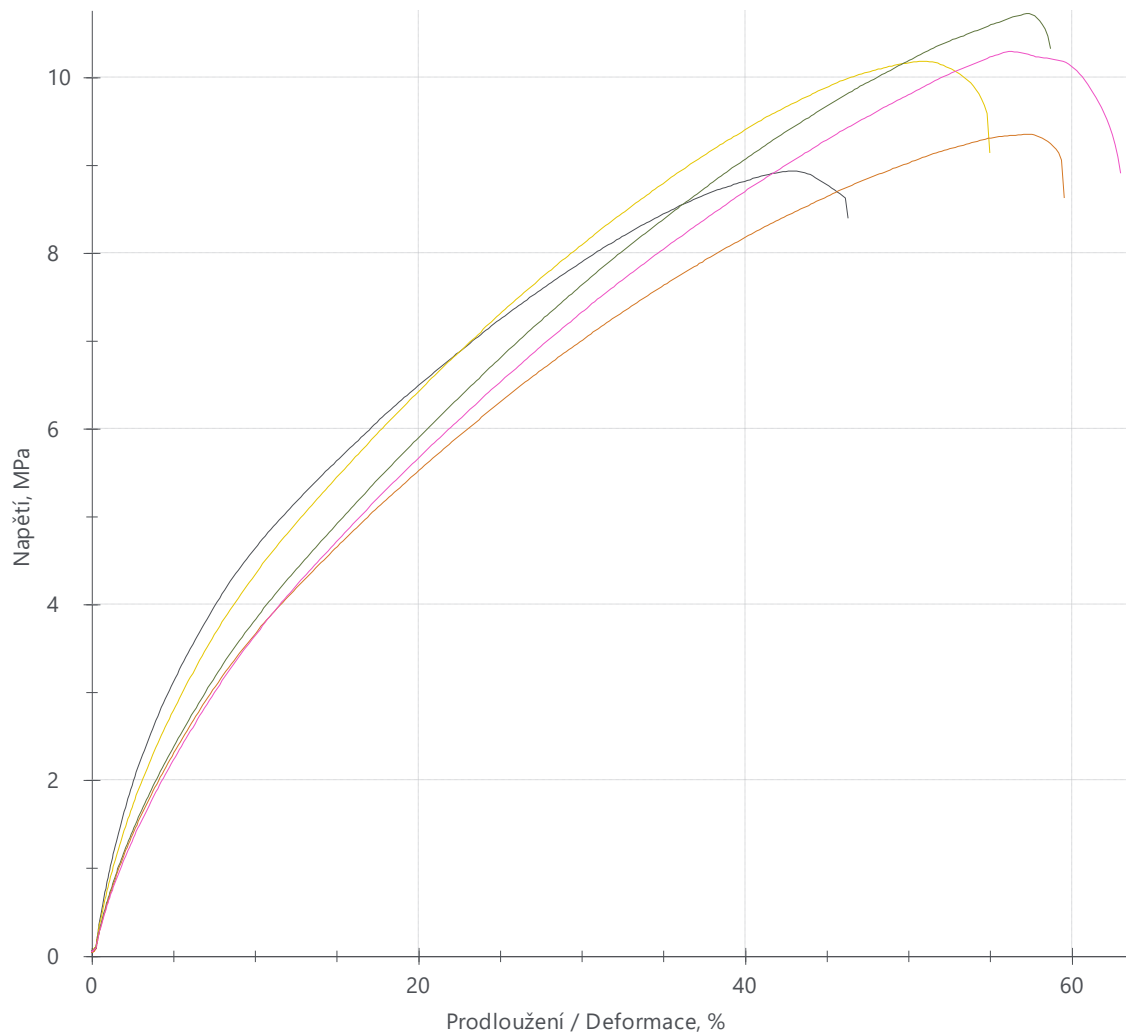
PVC-EG1 240H



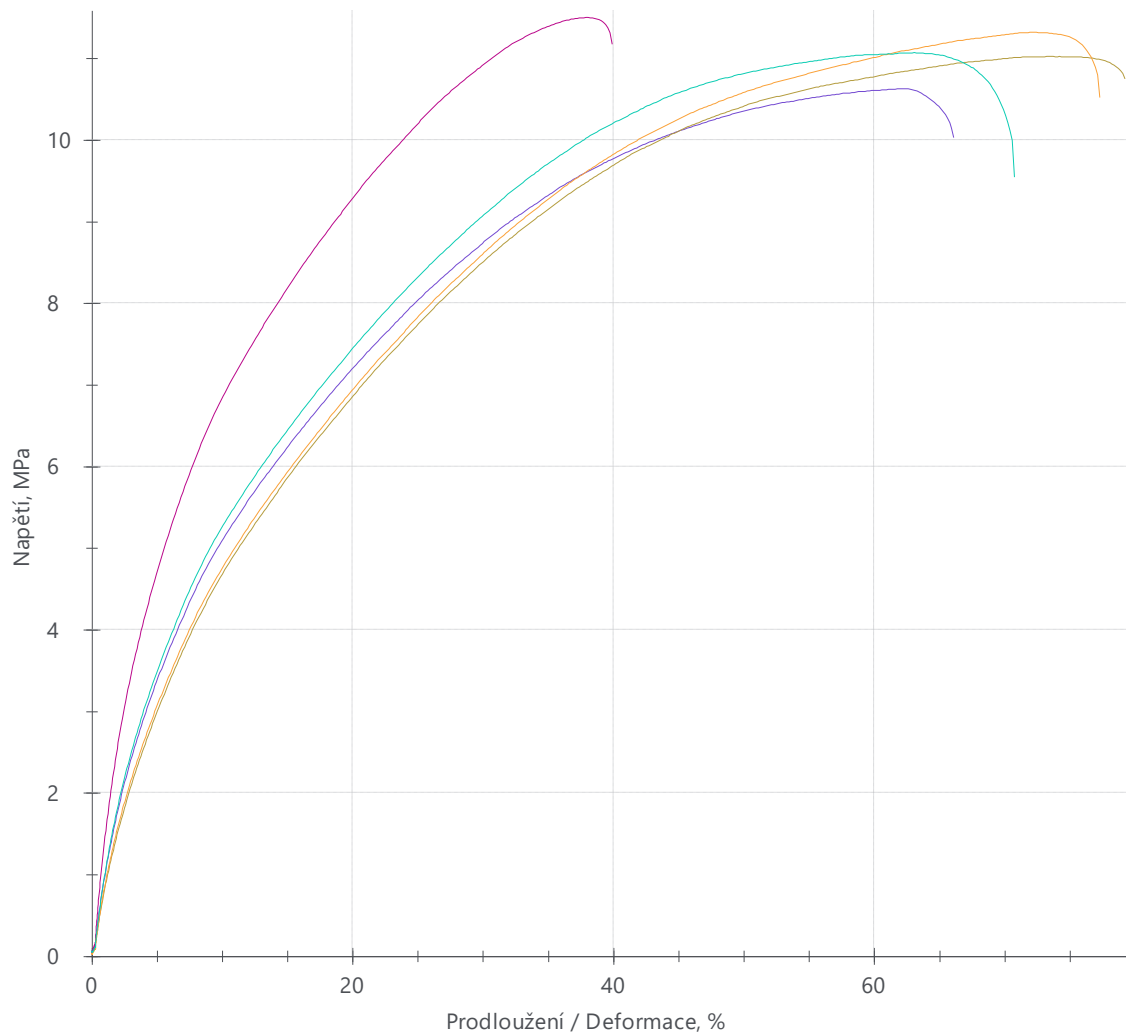
PVC-G3 240H



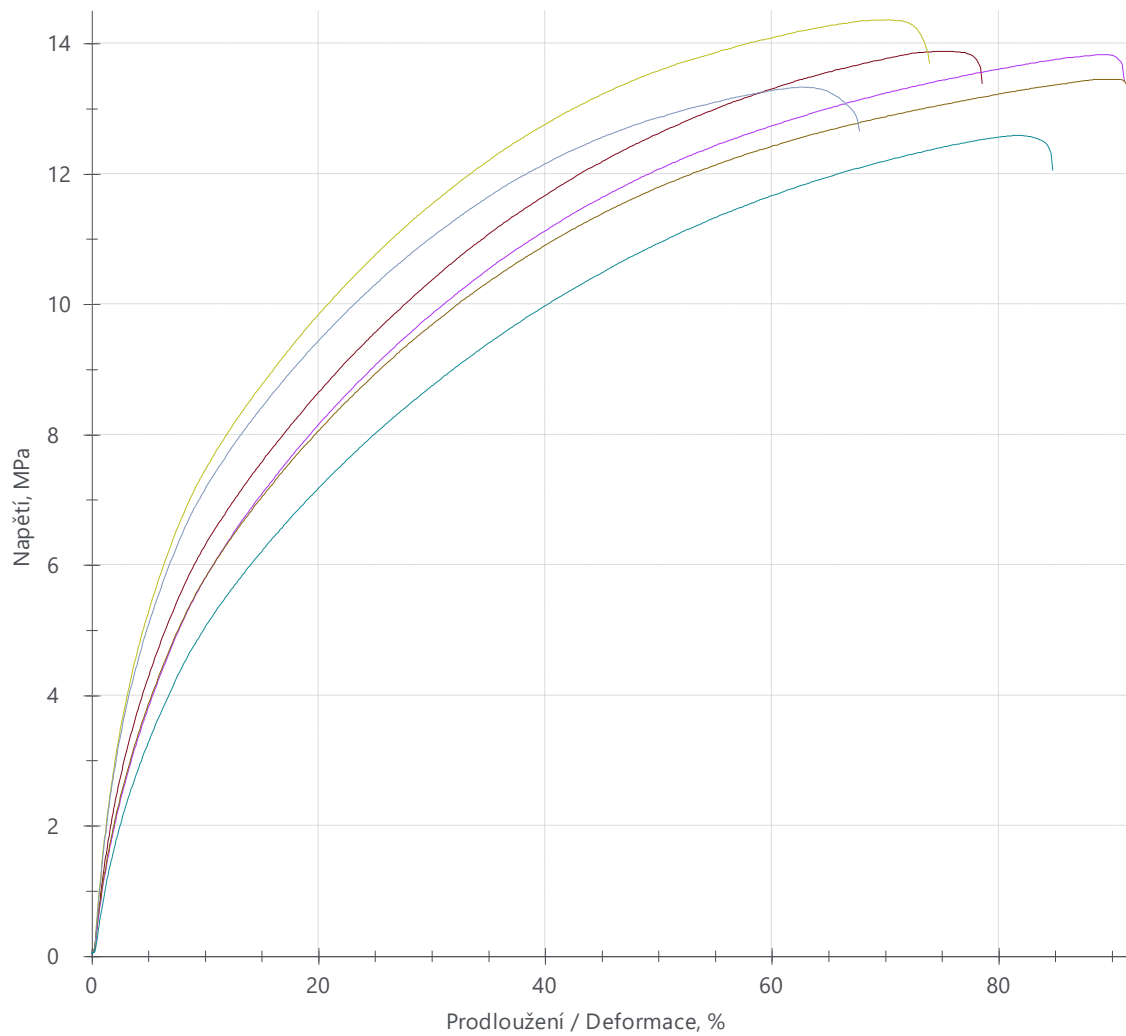
PVC-EG5 240H



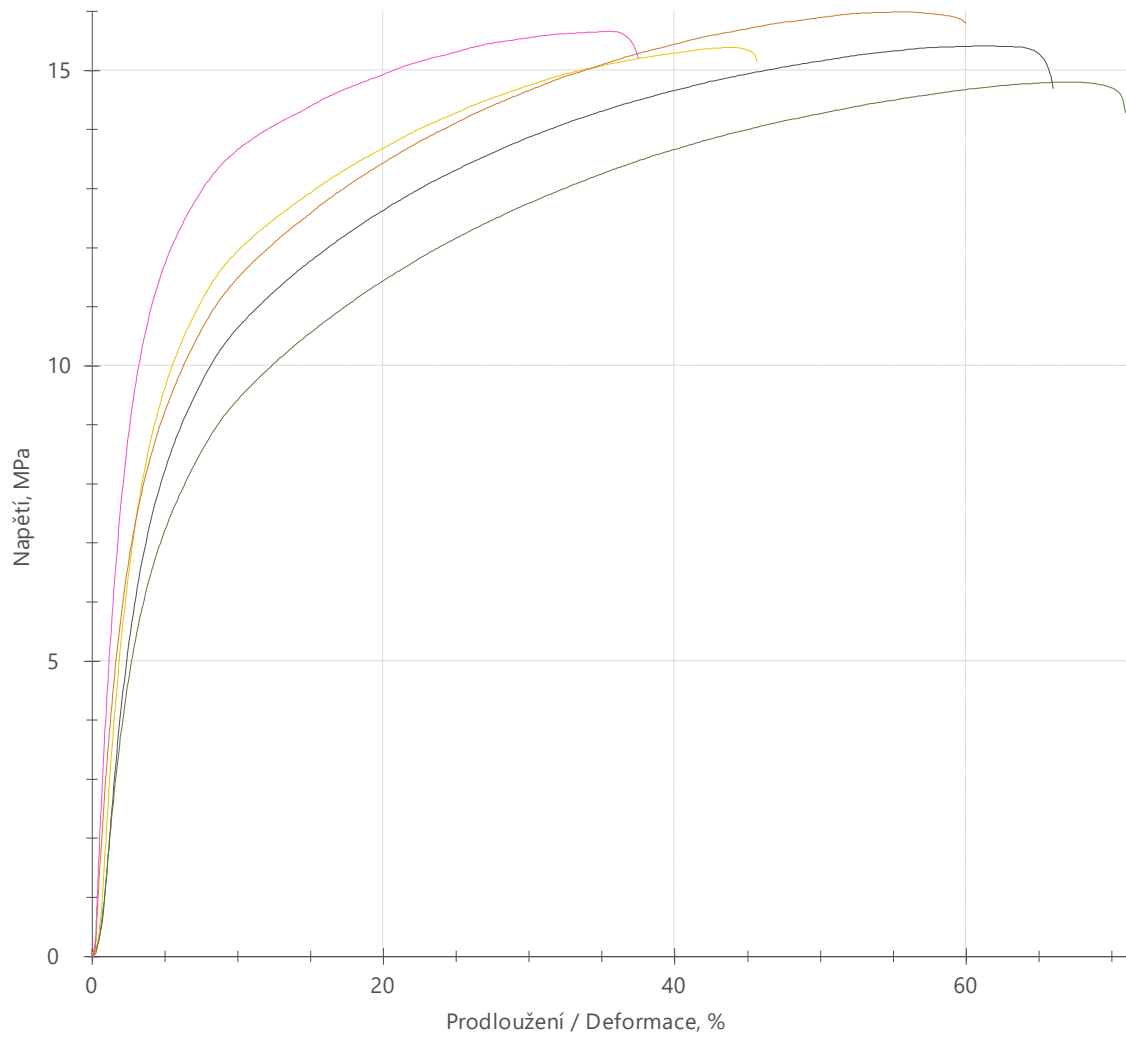
PVC-S 480H



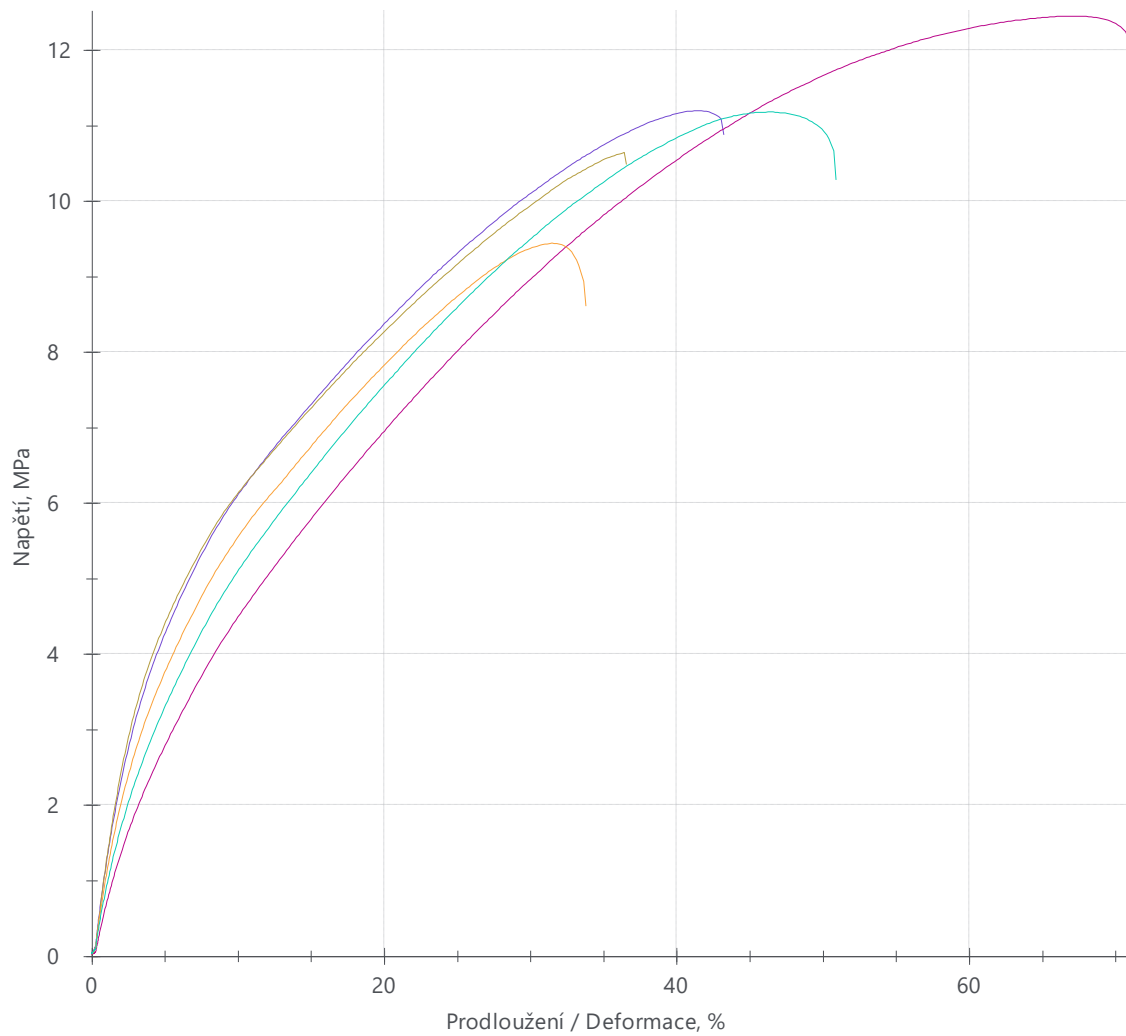
PVC-EG1 480H



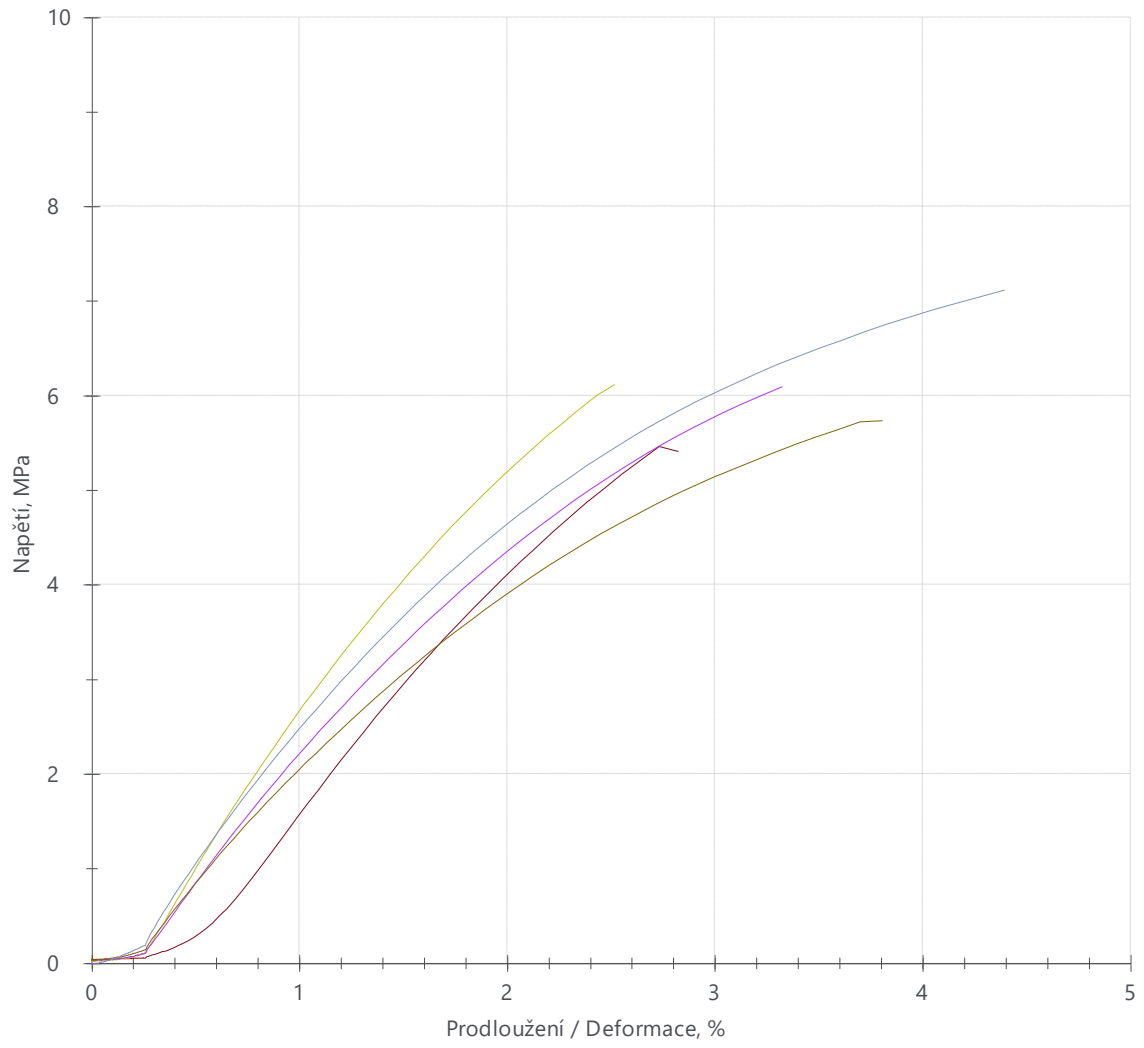
PVC-EG3 480H



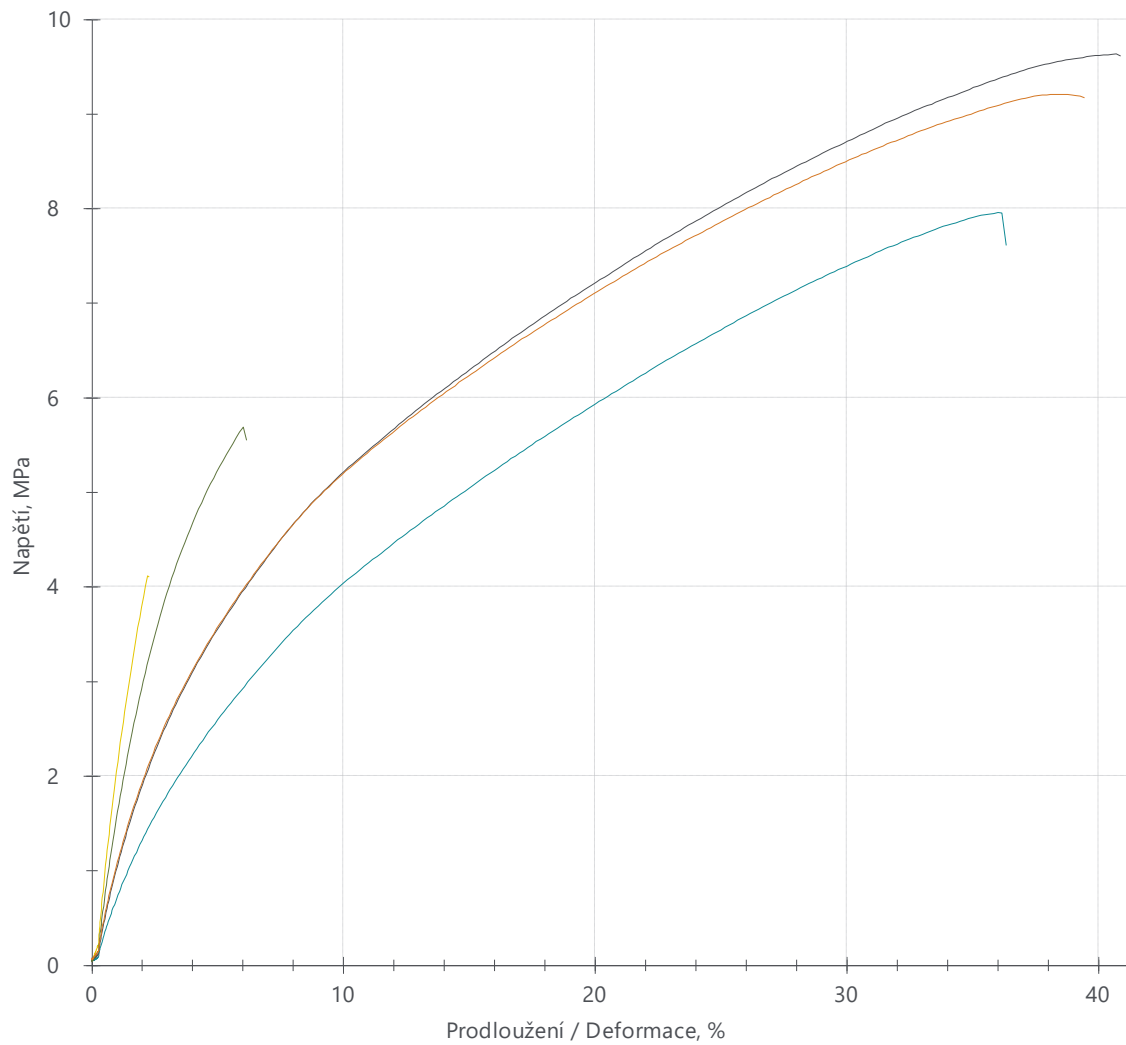
PVC-EG5 480H



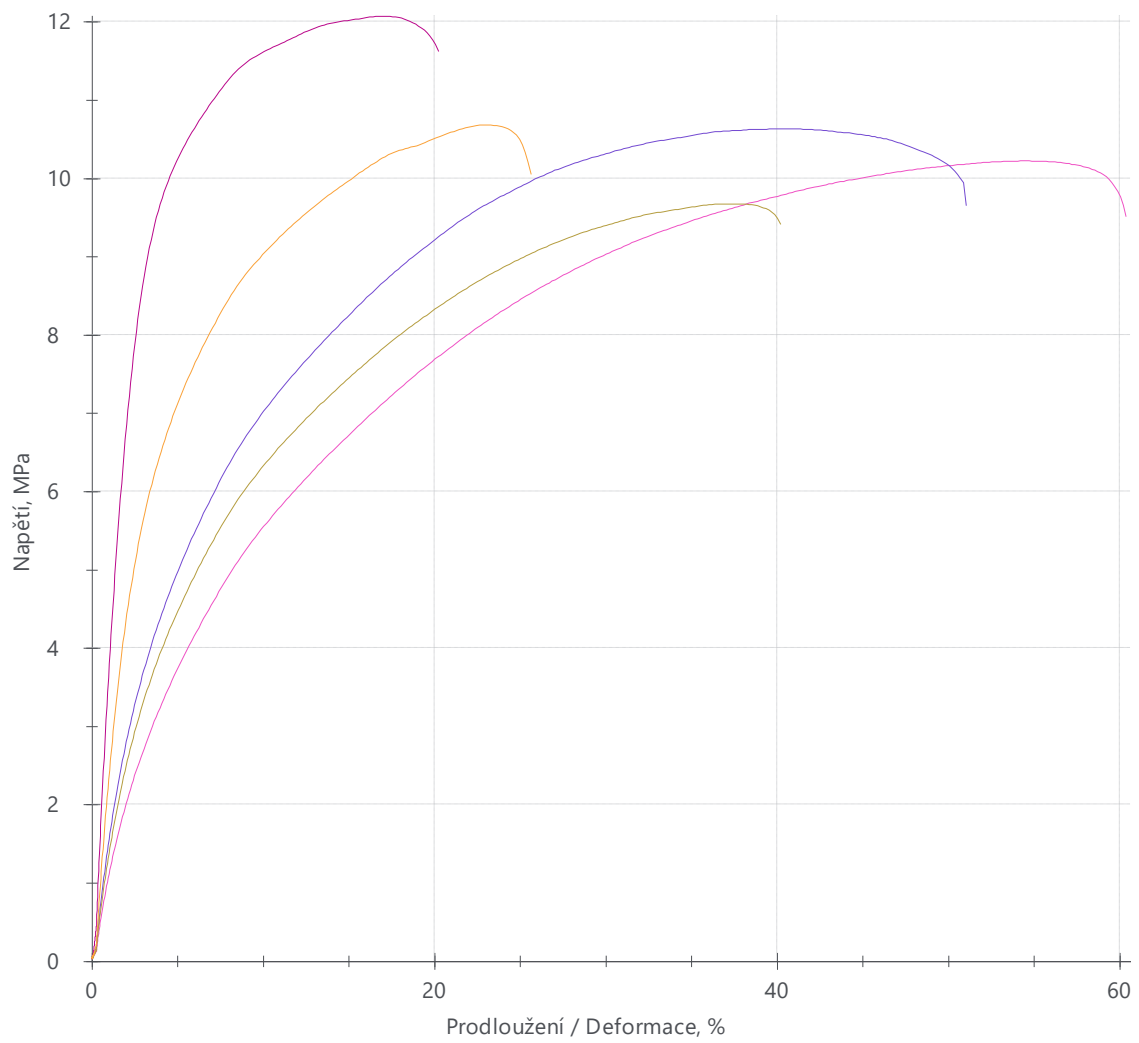
PVC-NS 480h



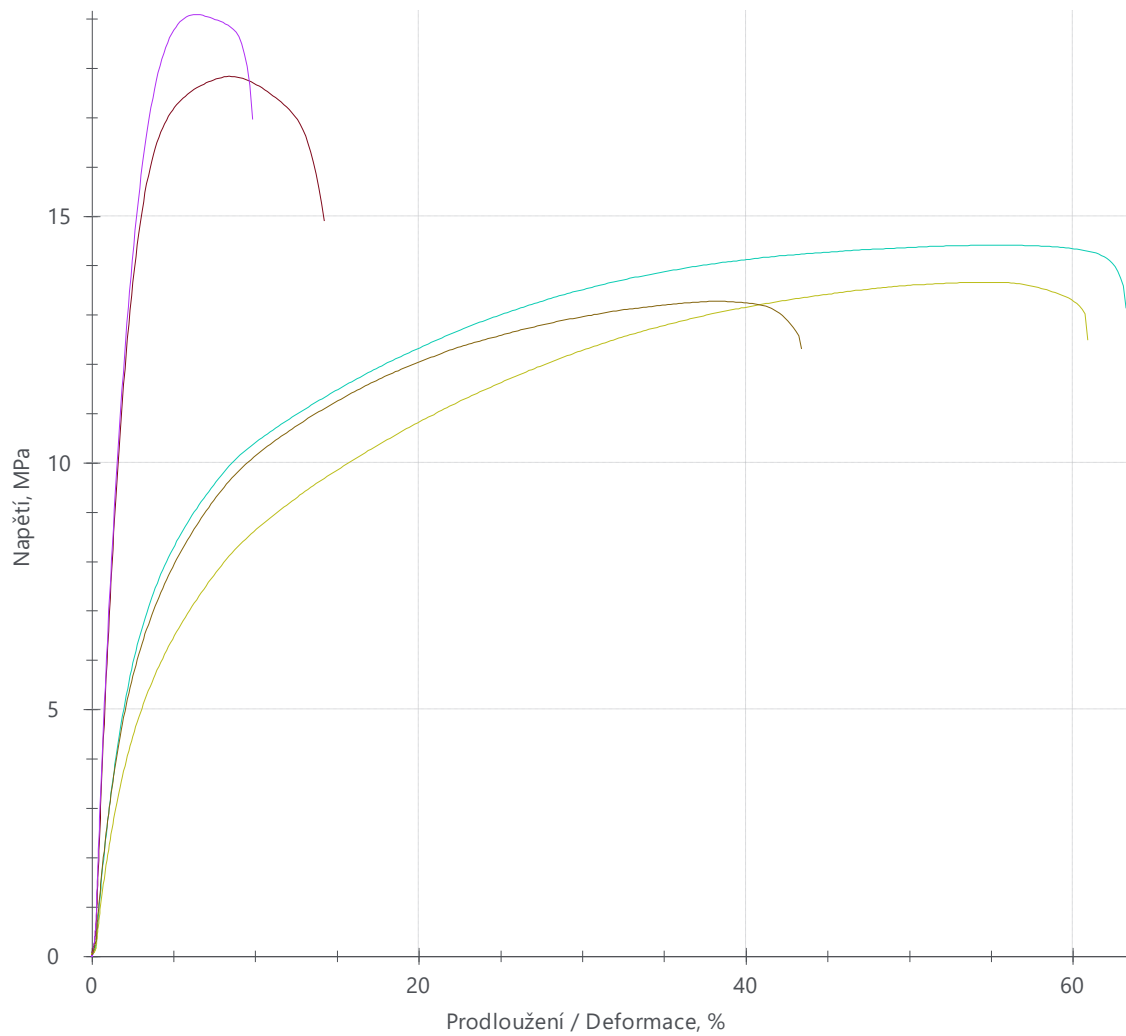
PVC-NS 720h



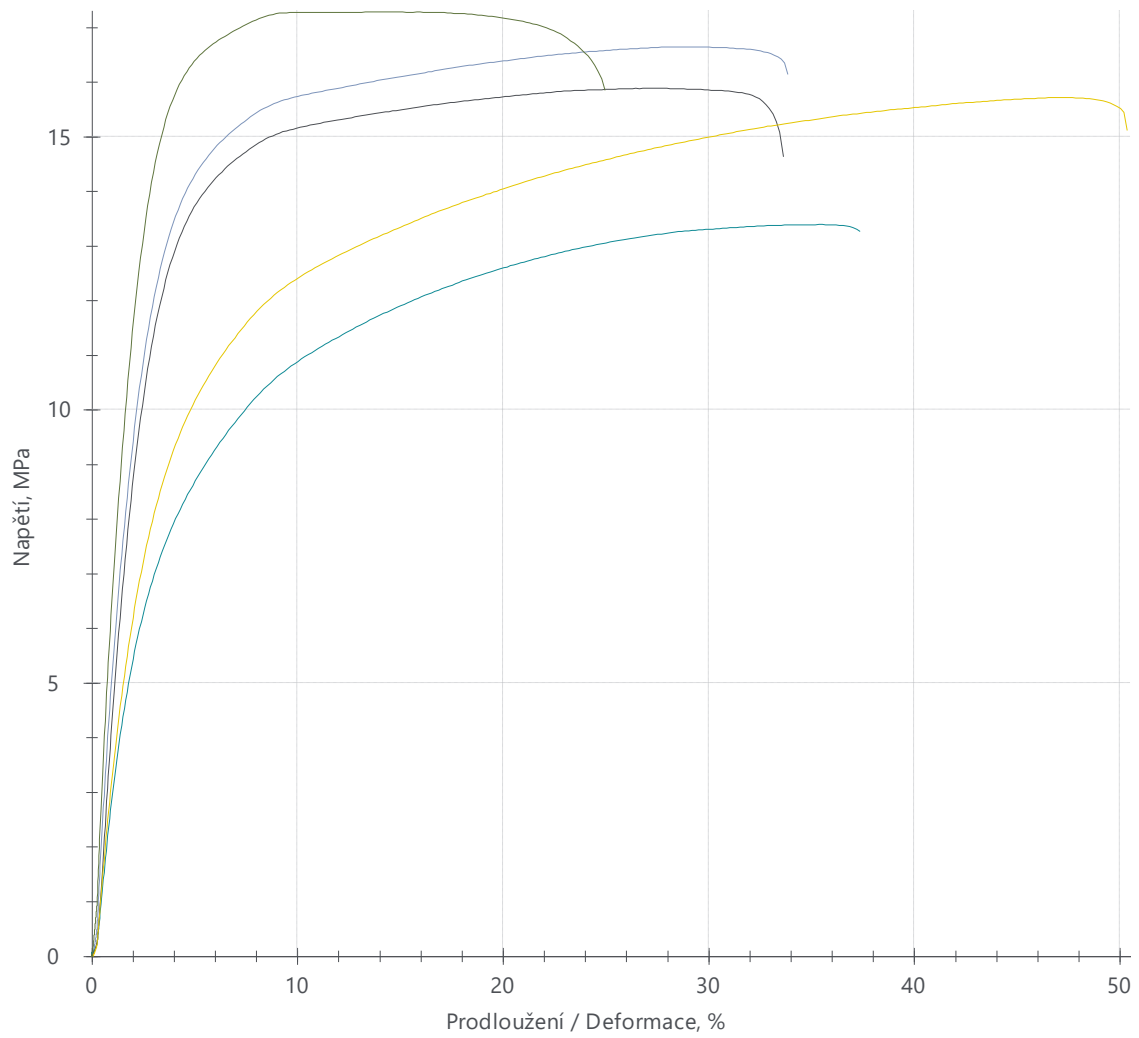
PVC-S 720H



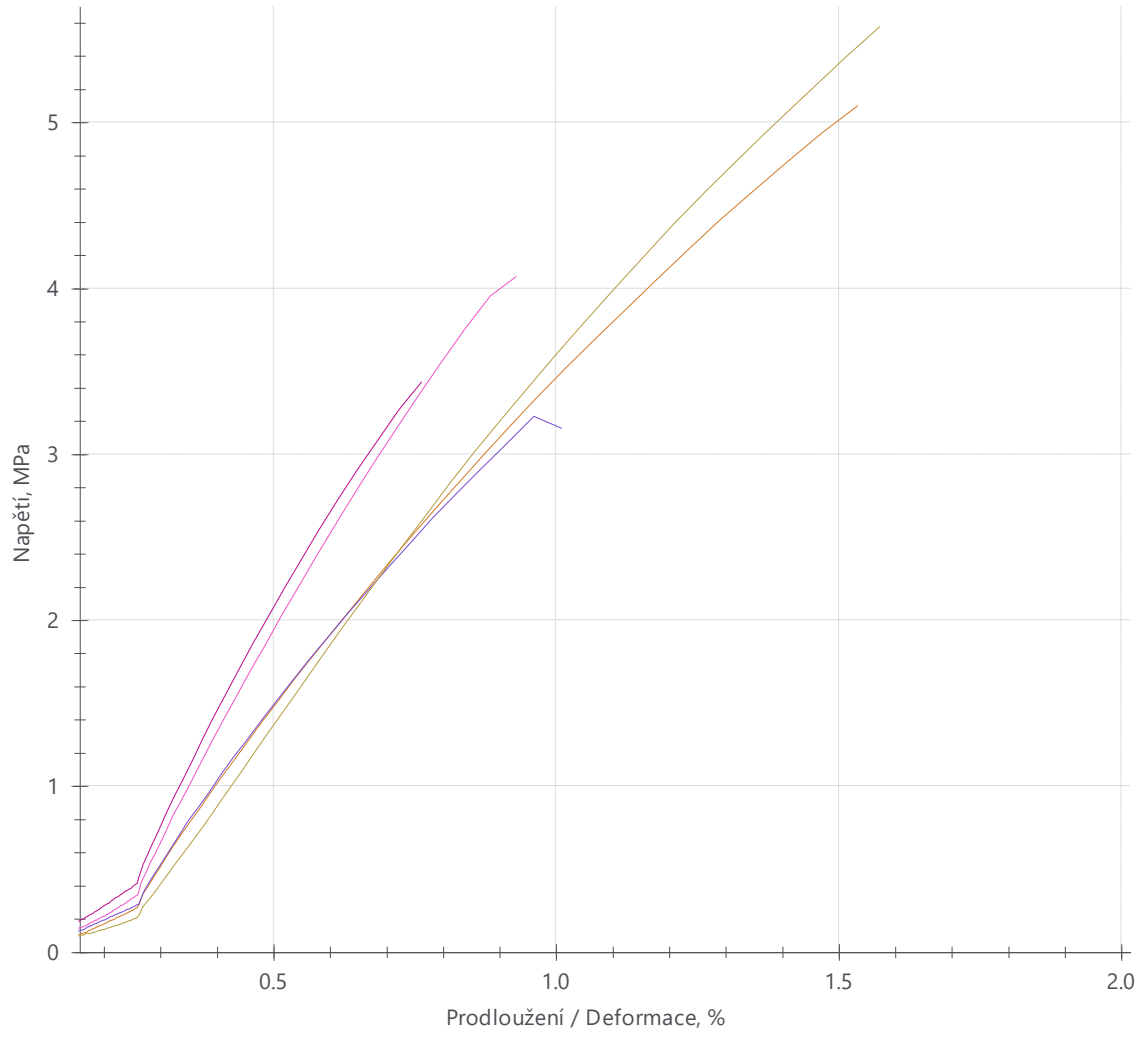
PVC-EG1 720H



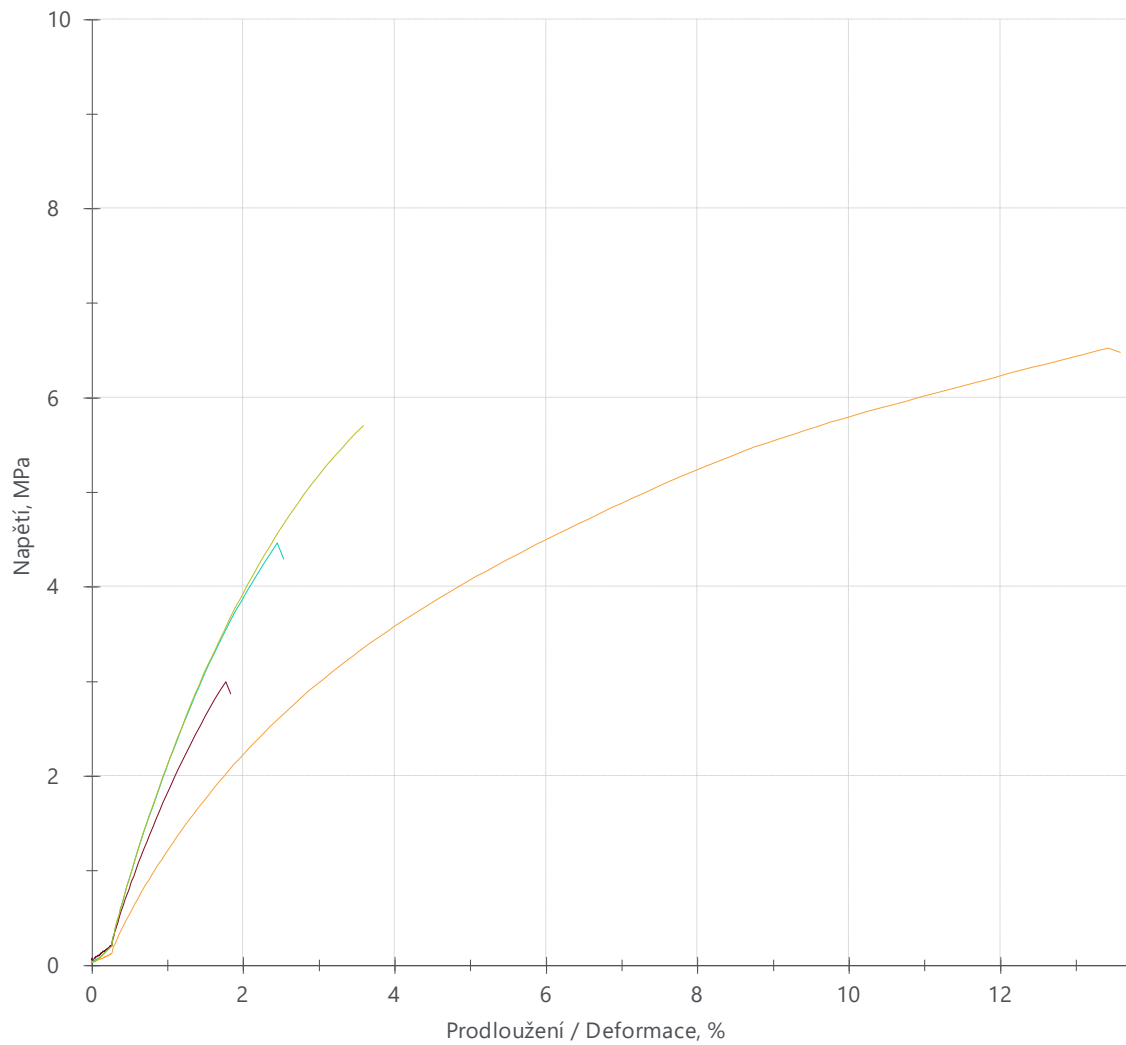
PVC-EG3 720H



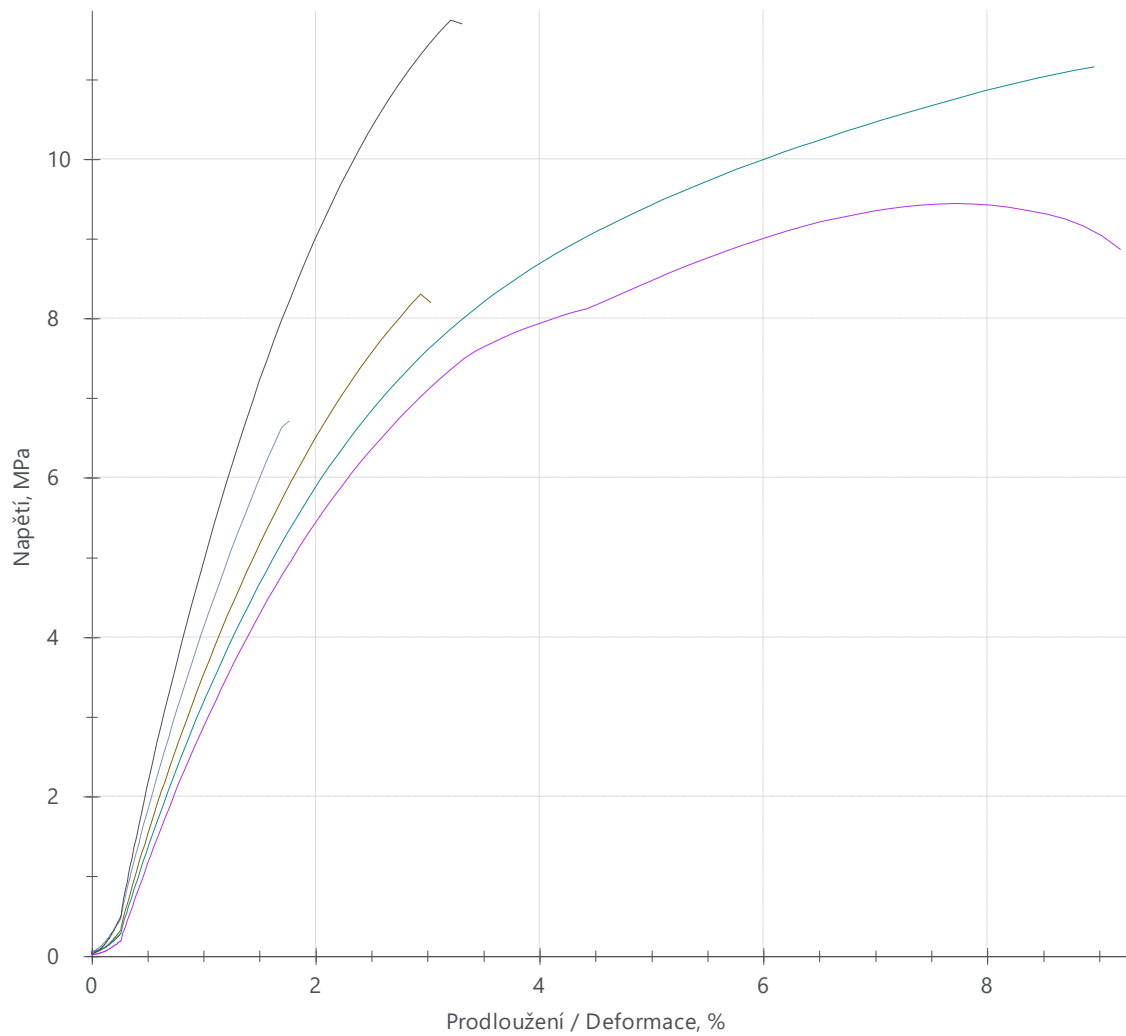
PVC-EG5 720H



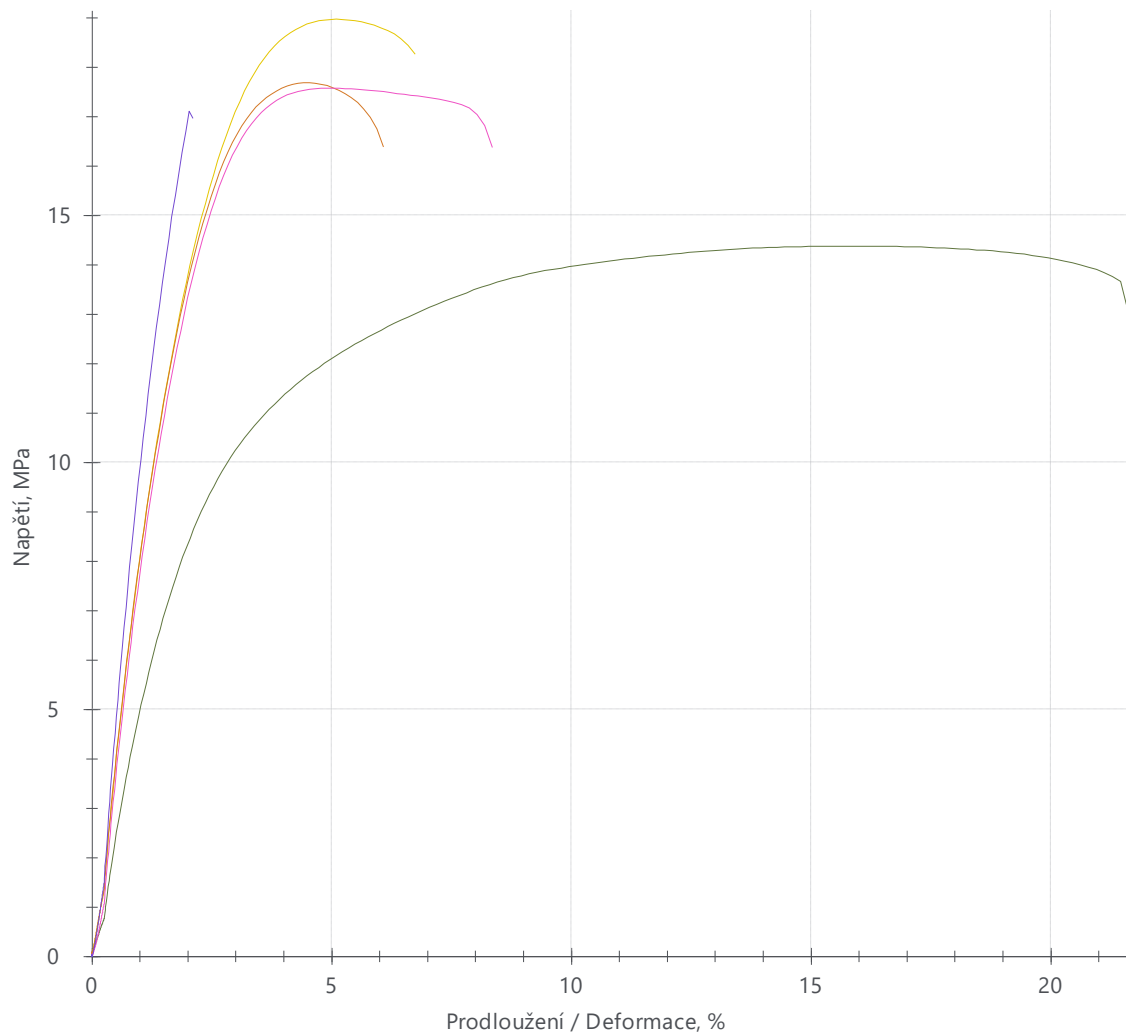
PVC-NS 960H



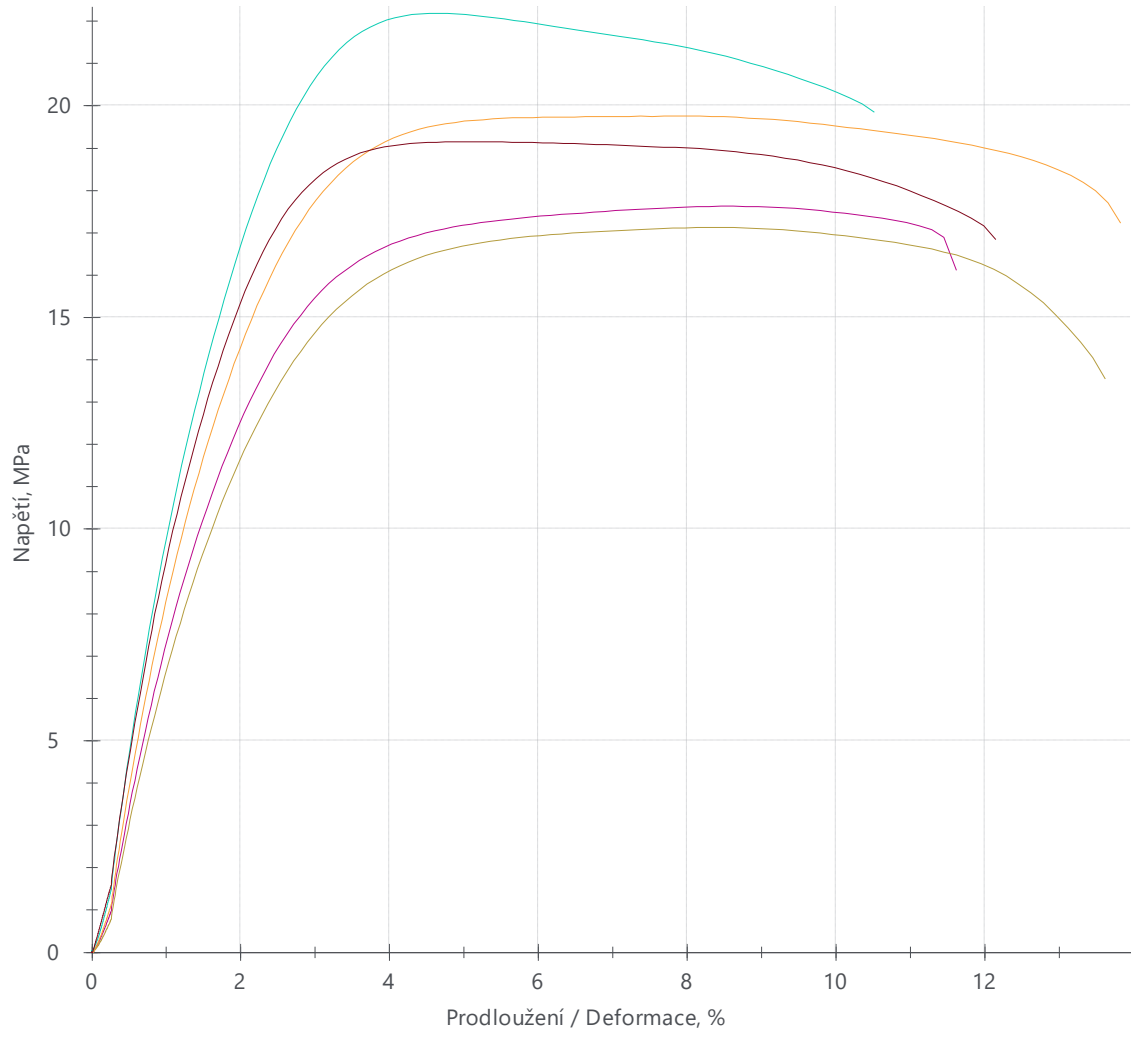
PVC-S 960H



PVC-EG1 960H



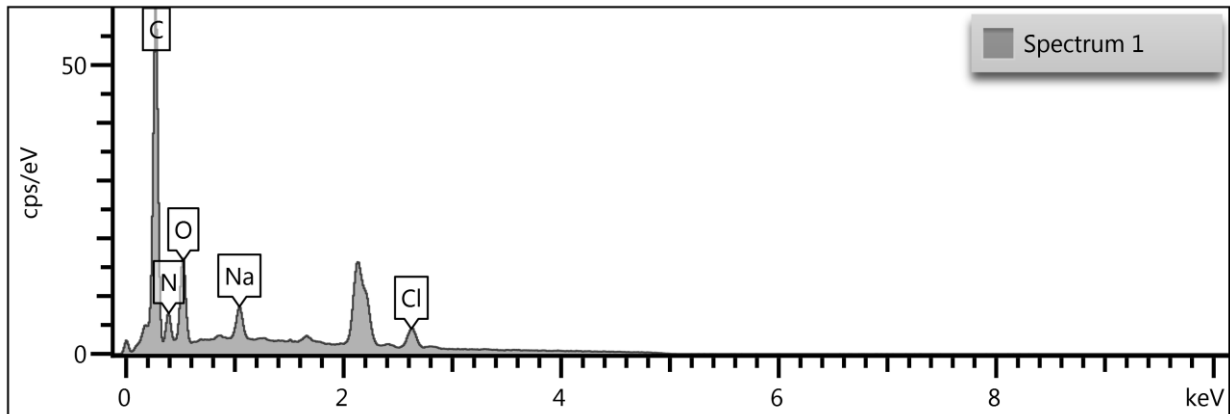
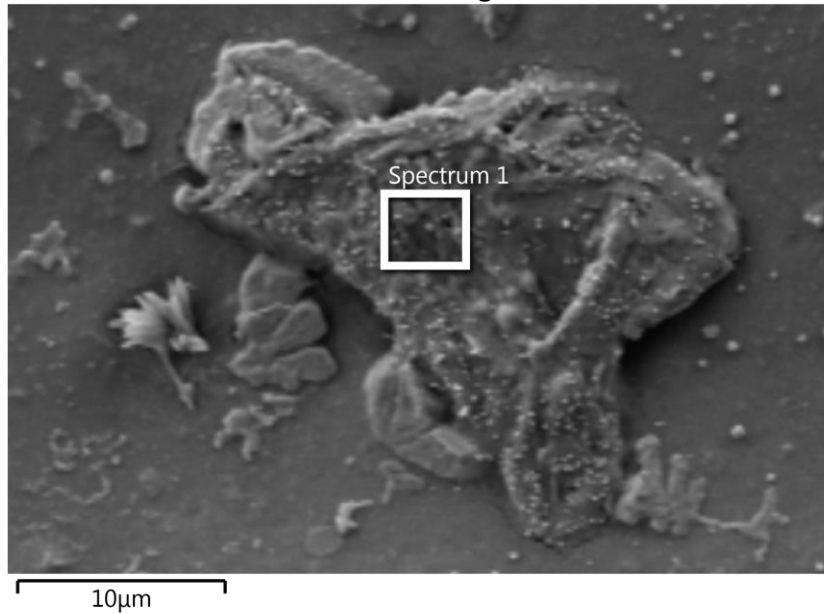
PVC-EG3 960H



PVC-EG5 960H

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 1

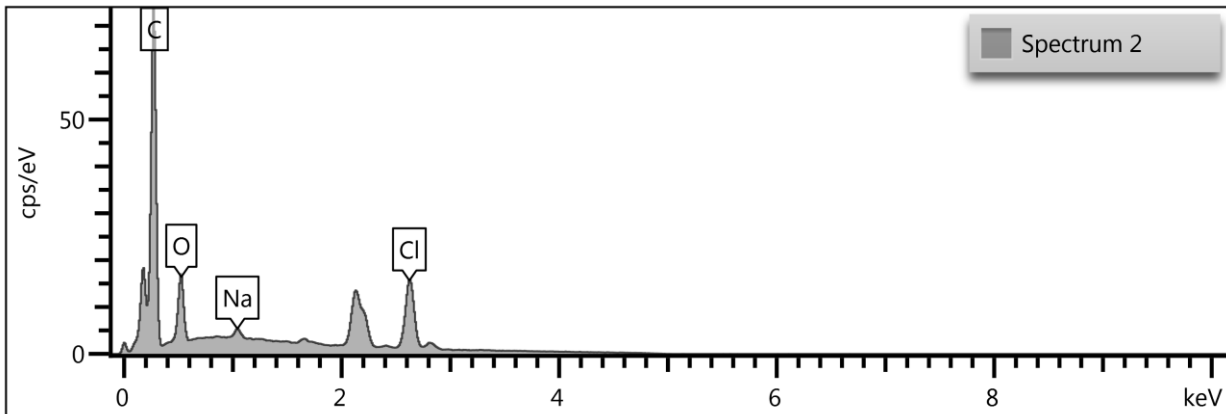
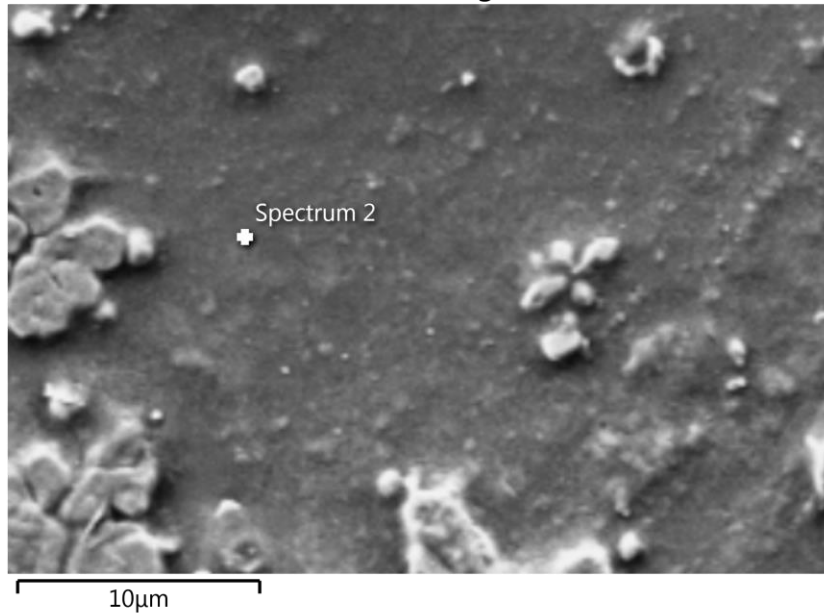
Electron Image 1



Spectrum 1			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	57.41	0.29	69.04
N	10.17	0.25	10.49
O	13.15	0.15	11.87
Na	3.39	0.07	2.13
Cl	15.89	0.28	6.47
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 2

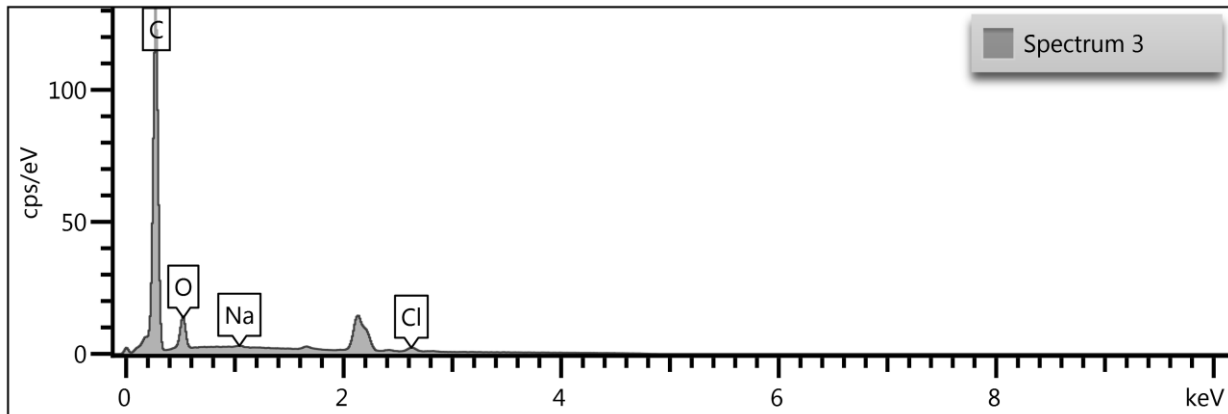
Electron Image 2



Spectrum 2			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	58.45	0.15	77.42
O	6.92	0.06	6.88
Na	0.65	0.03	0.45
Cl	33.99	0.15	15.25
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-S oH
 Site 1

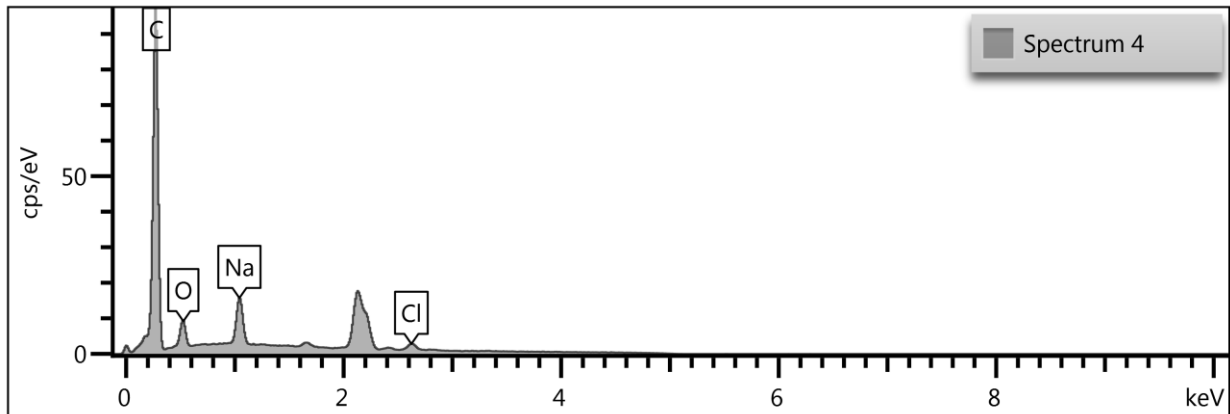
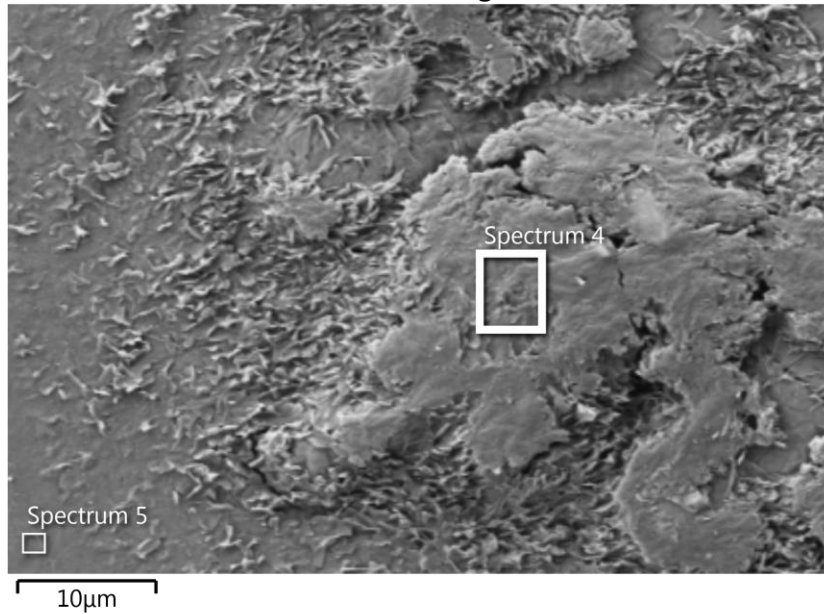
Electron Image 3



Spectrum 3			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	84.95	0.15	90.44
O	9.30	0.08	7.43
Na	0.27	0.04	0.15
Cl	5.49	0.14	1.98
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 oH
 Site 1

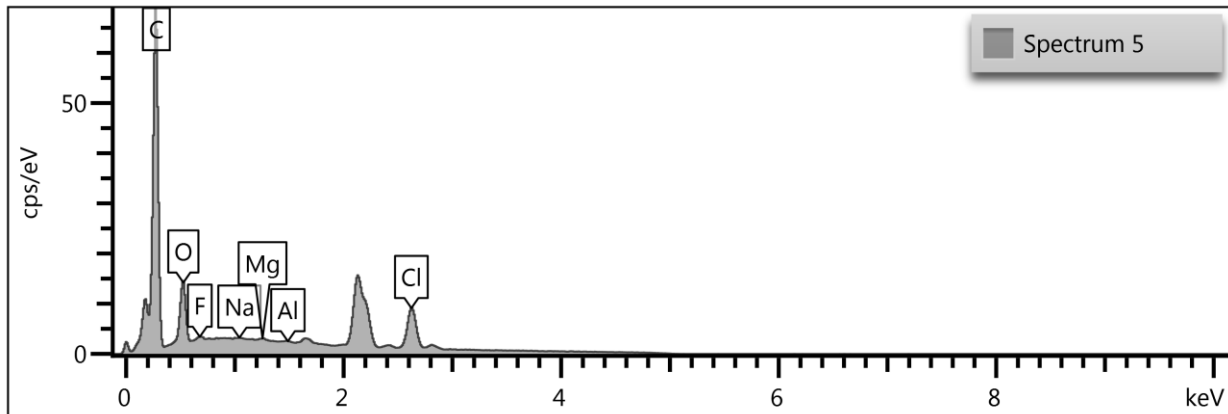
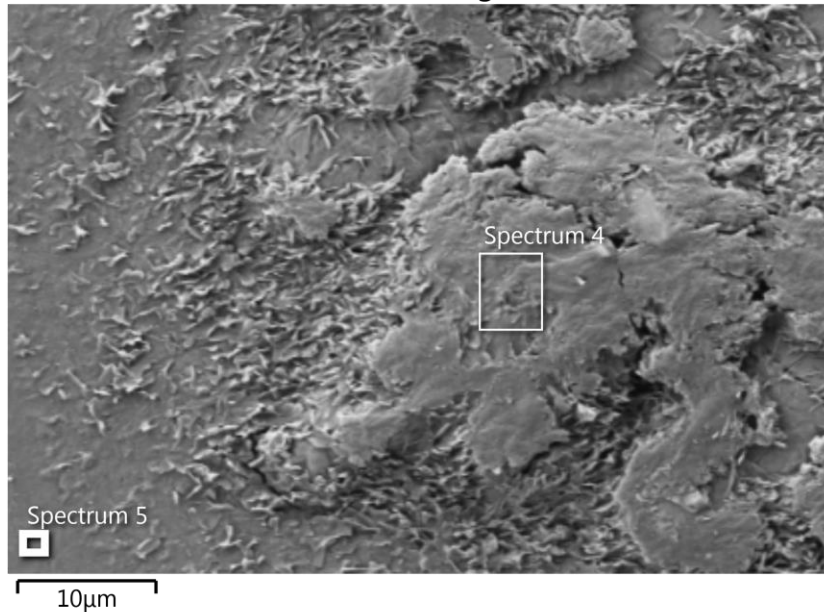
Electron Image 4



Spectrum 4			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	78.03	0.21	87.12
O	6.35	0.10	5.32
Na	8.07	0.08	4.70
Cl	7.56	0.20	2.86
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 oH
 Site 1

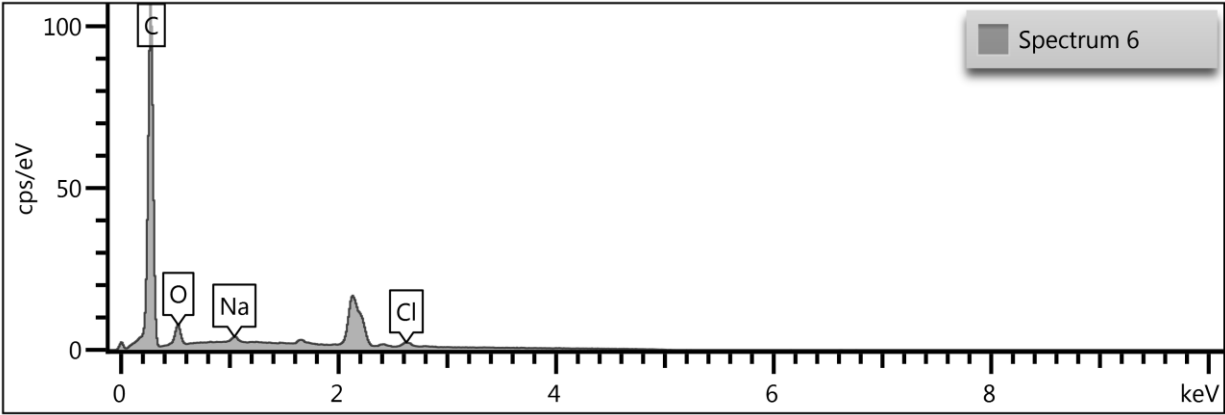
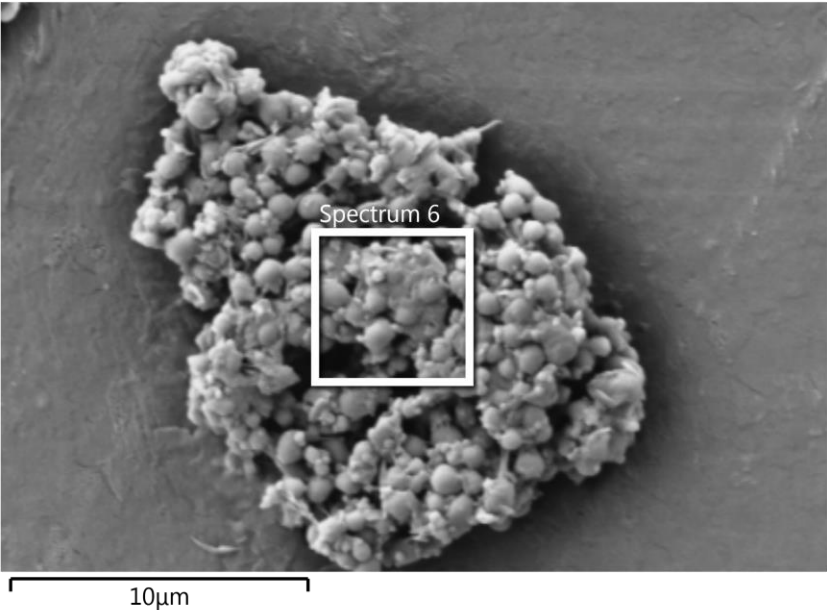
Electron Image 4



Spectrum 5			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	64.54	0.18	80.55
O	8.23	0.08	7.71
F	0.40	0.05	0.32
Na	0.10	0.03	0.07
Mg	0.20	0.03	0.12
Al	0.13	0.04	0.07
Cl	26.39	0.17	11.16
Total:	100.00		100.00

PVC
PVC-EG3 oH
Site 2

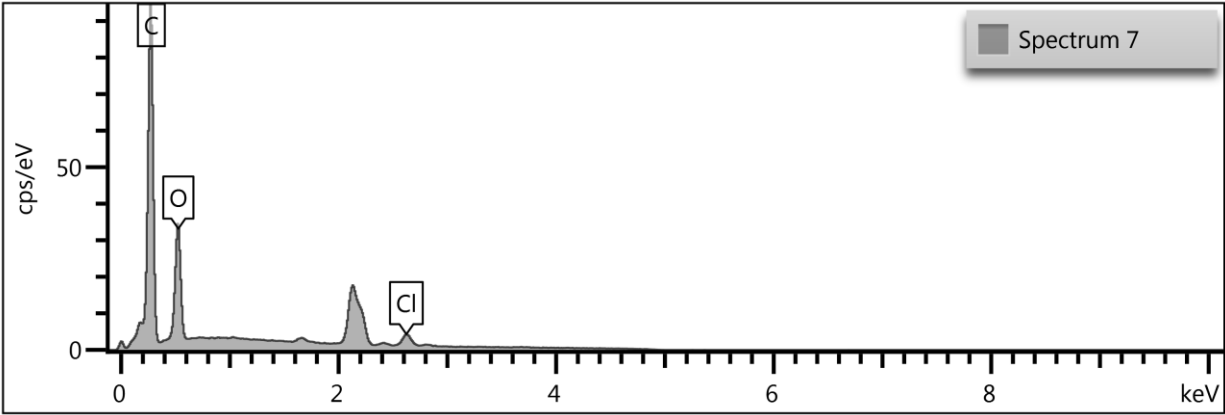
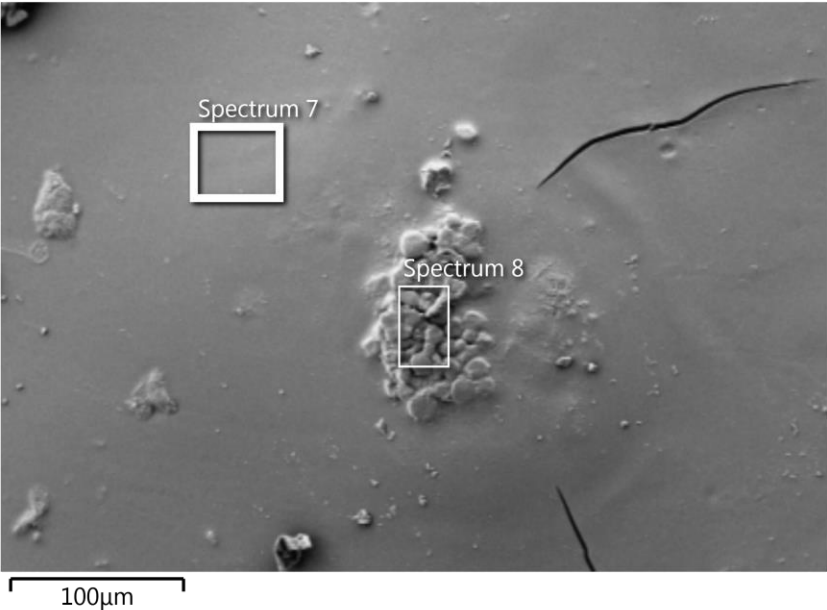
Electron Image 5



Spectrum 6			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	86.80	0.28	92.48
O	5.80	0.12	4.64
Na	1.08	0.07	0.60
Cl	6.33	0.26	2.28
Total:	100.00		100.00

PVC
PVC-NS 960H
Site 1

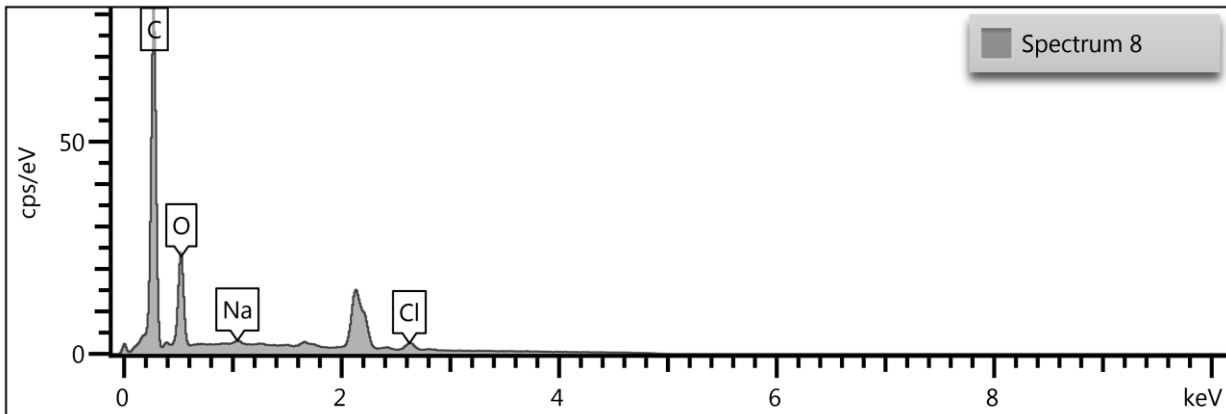
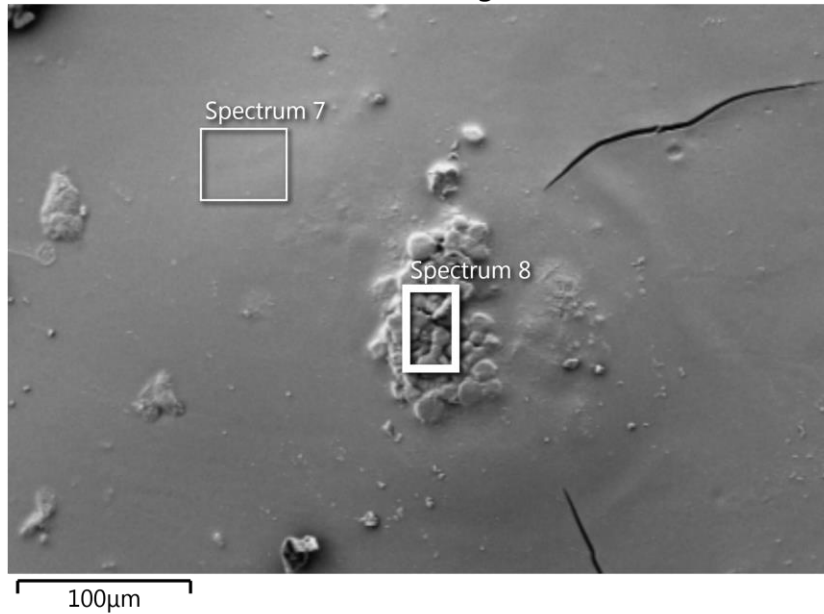
Electron Image 6



Spectrum 7			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	67.32	0.22	77.14
O	21.55	0.15	18.54
Cl	11.13	0.23	4.32
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-NS 960H
 Site 1

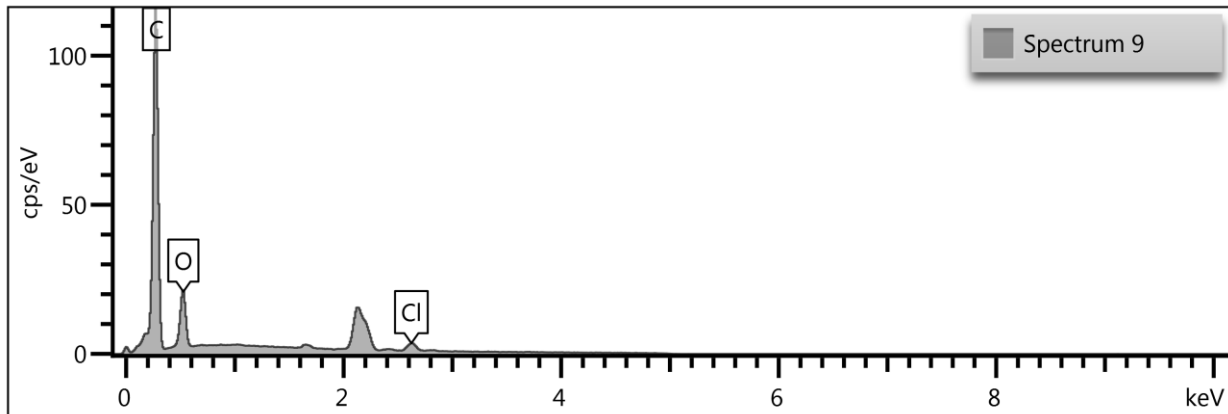
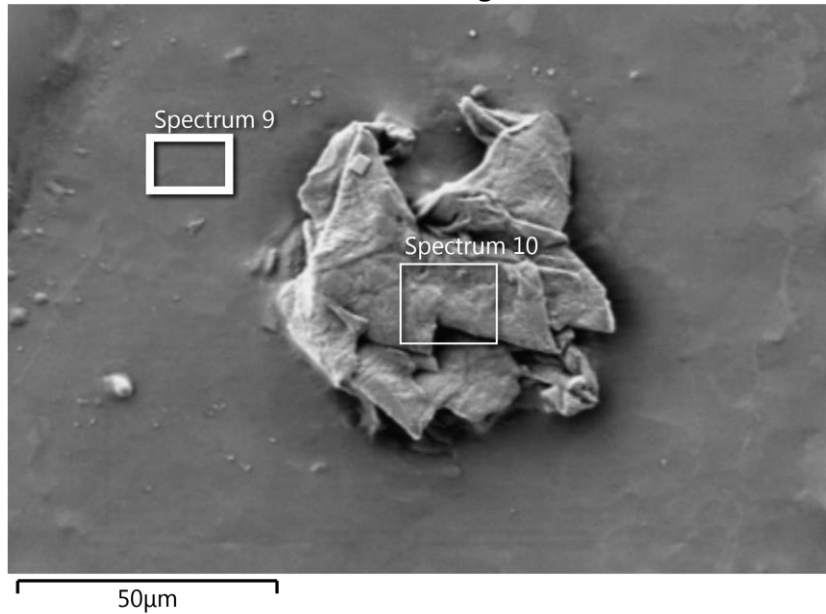
Electron Image 6



Spectrum 8			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	71.12	0.23	79.55
O	20.39	0.15	17.12
Na	0.56	0.06	0.32
Cl	7.93	0.24	3.00
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-S 960H
 Site 1

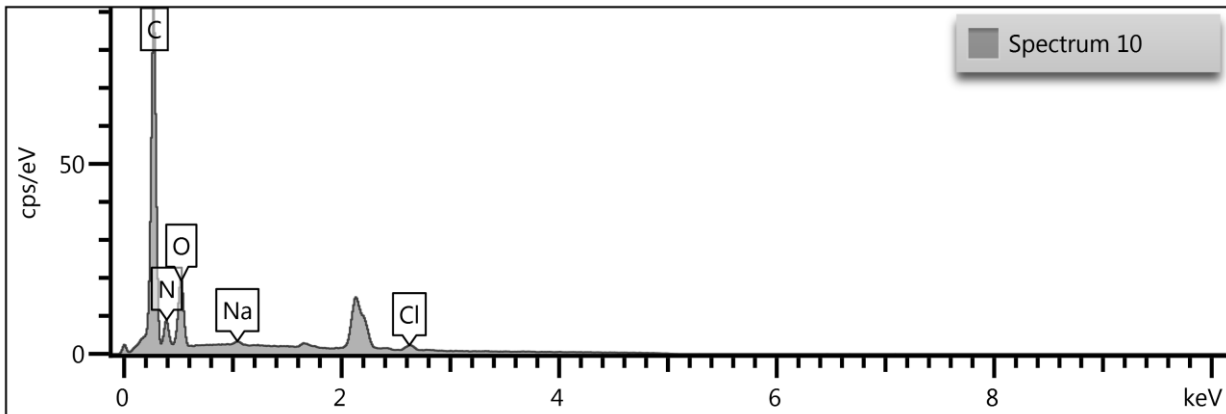
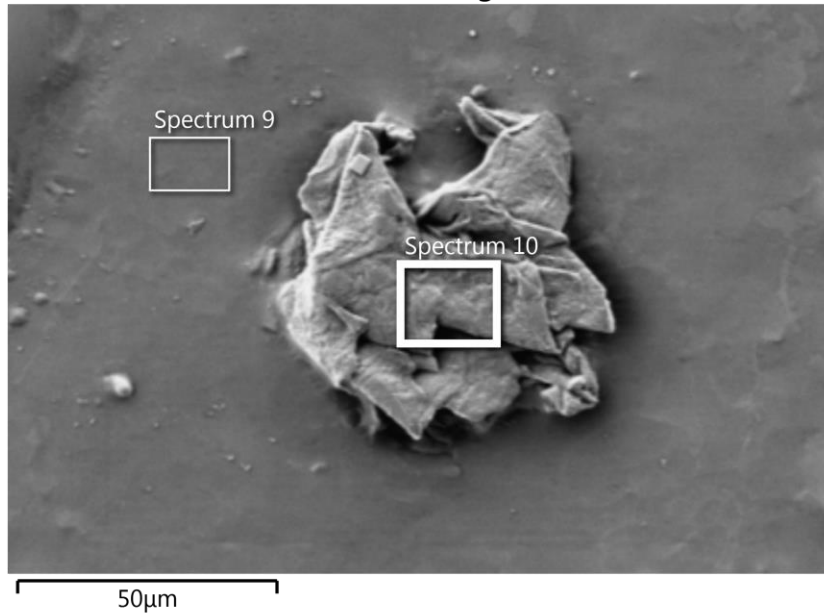
Electron Image 7



Spectrum 9			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	76.55	0.25	85.03
O	13.43	0.14	11.20
Cl	10.02	0.25	3.77
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-S 960H
 Site 1

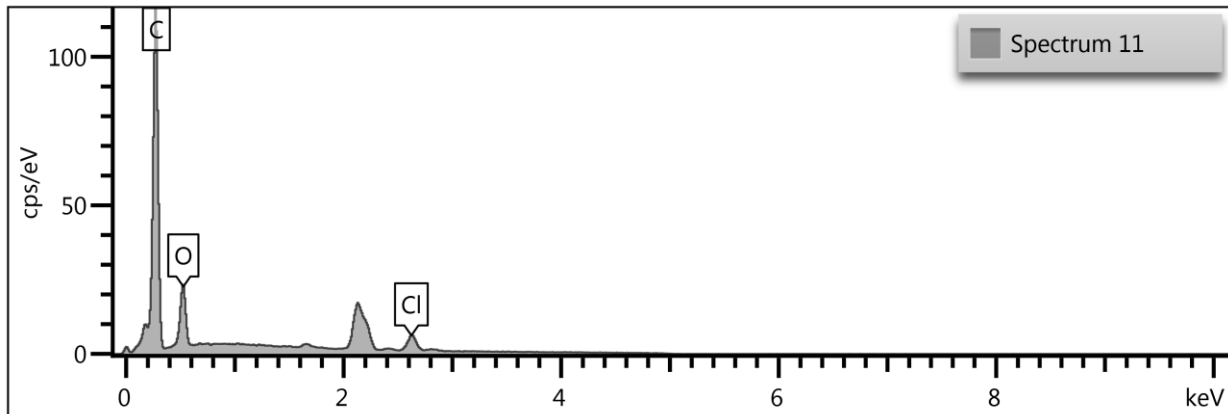
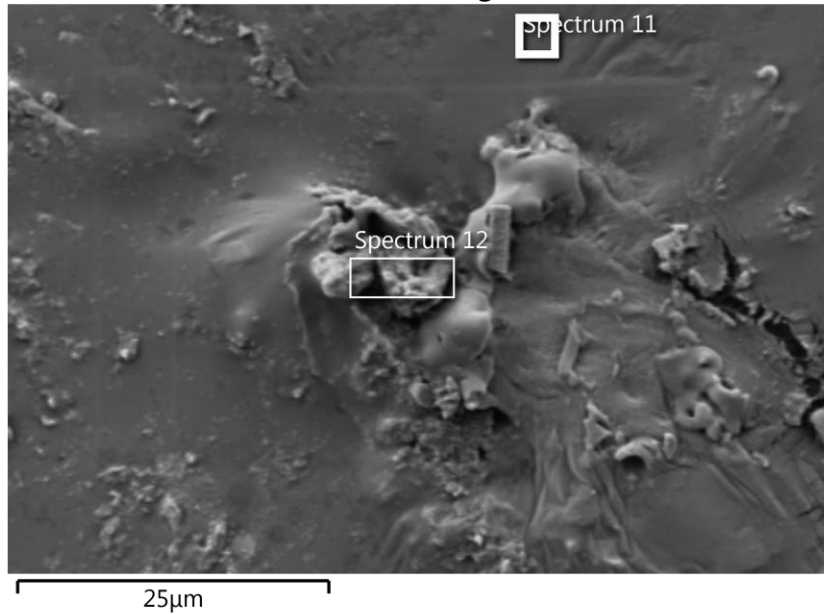
Electron Image 7



Spectrum 10			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	65.22	0.29	72.52
N	12.49	0.26	11.91
O	15.41	0.15	12.86
Na	0.52	0.05	0.30
Cl	6.36	0.24	2.40
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG1 960H
 Site 1

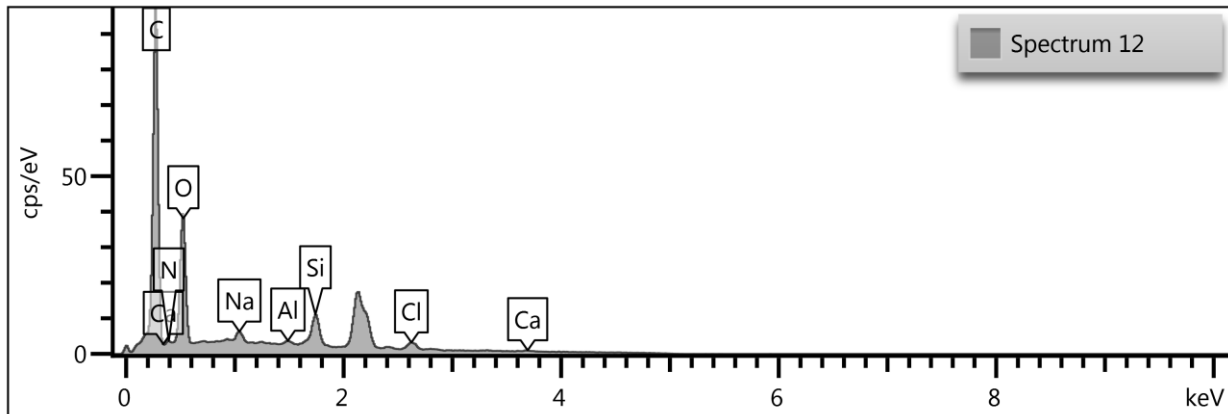
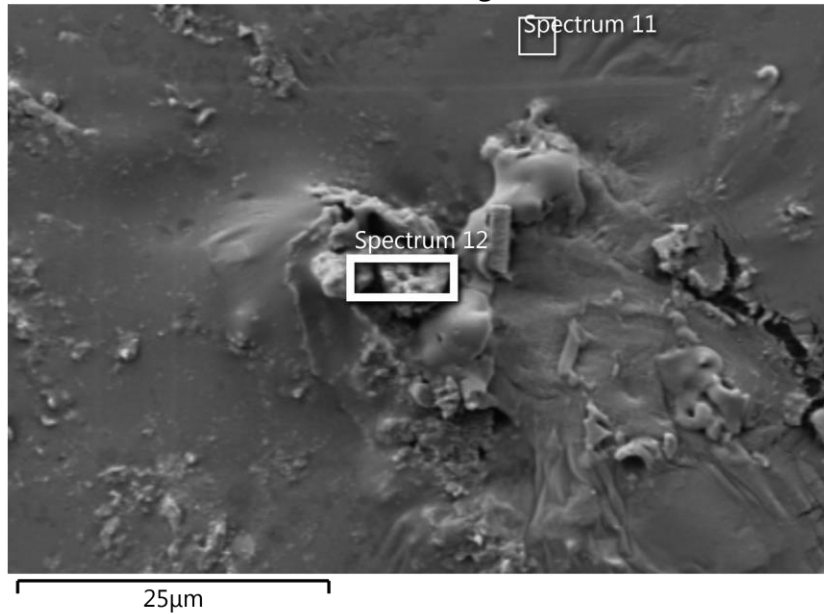
Electron Image 8



Spectrum 11			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	72.36	0.27	83.54
O	11.88	0.14	10.29
Cl	15.76	0.28	6.17
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG1 960H
 Site 1

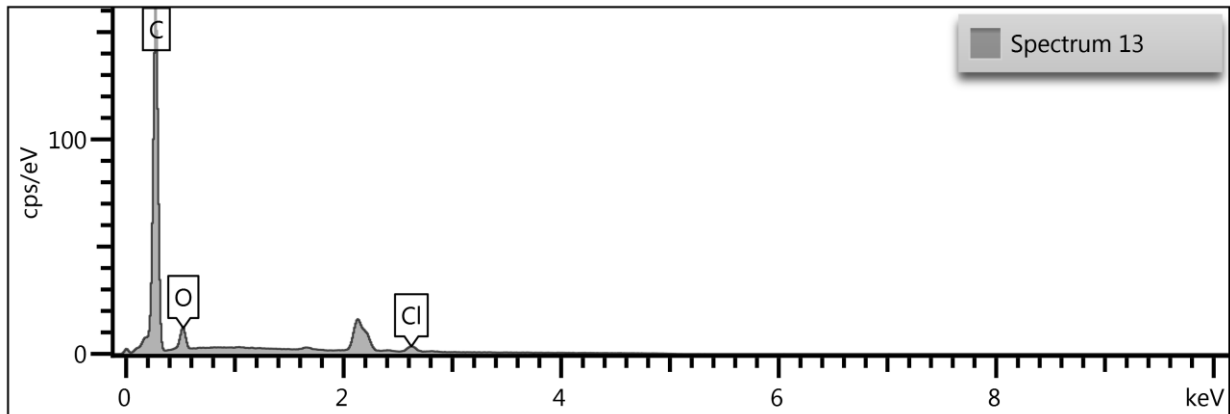
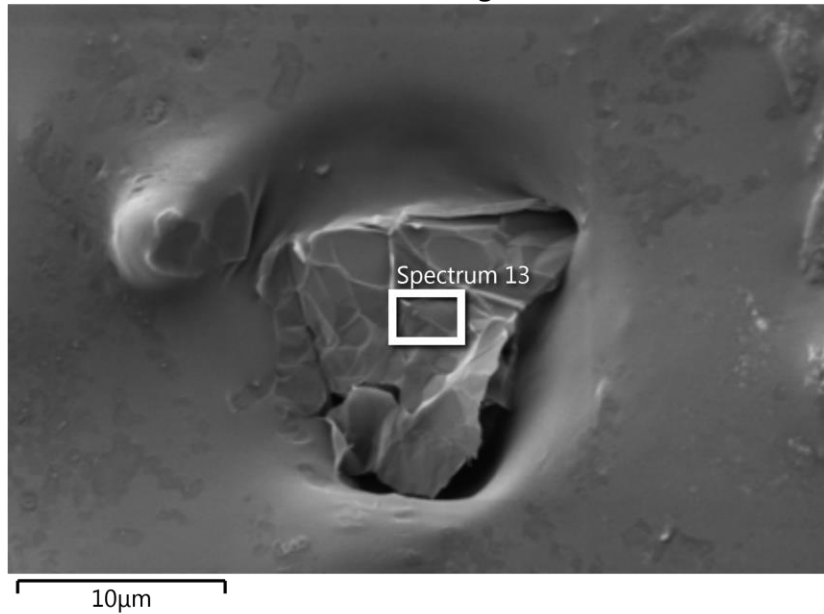
Electron Image 8



Spectrum 12			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	55.52	0.66	68.79
N	1.73	0.25	1.84
O	20.77	0.28	19.32
Na	1.17	0.05	0.76
Al	0.59	0.06	0.33
Si	7.16	0.13	3.79
Cl	6.54	0.22	2.75
Ca	6.52	1.06	2.42
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG1 960H
 Site 2

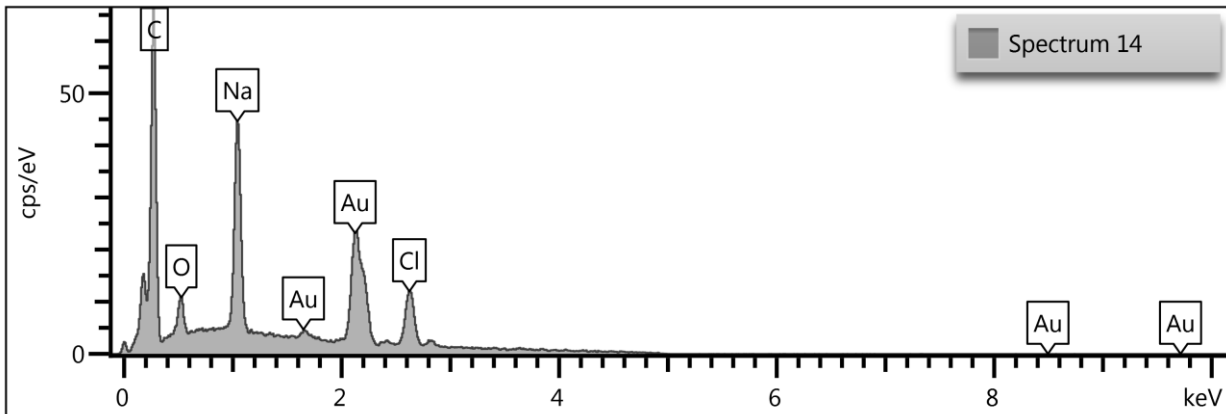
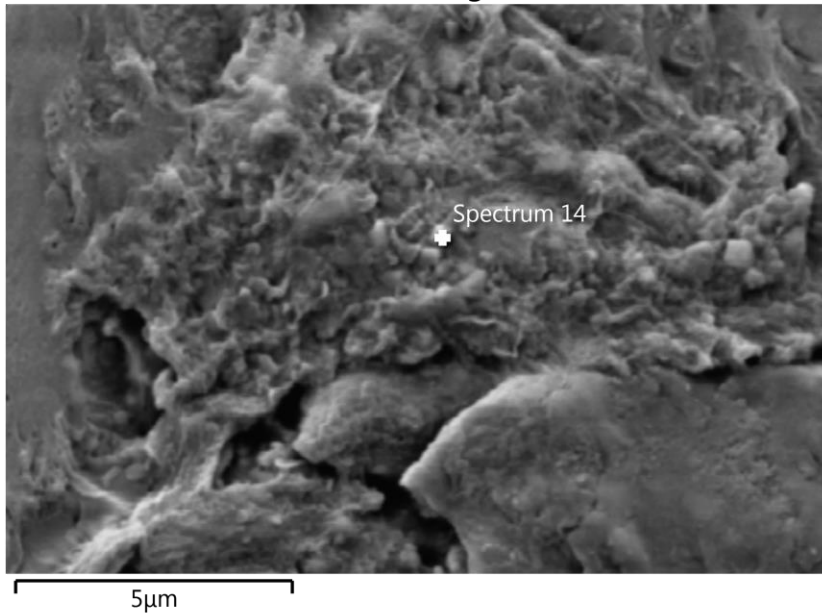
Electron Image 9



Spectrum 13			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	85.52	0.21	91.96
O	6.23	0.09	5.03
Cl	8.25	0.20	3.01
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 960H
 Site 1

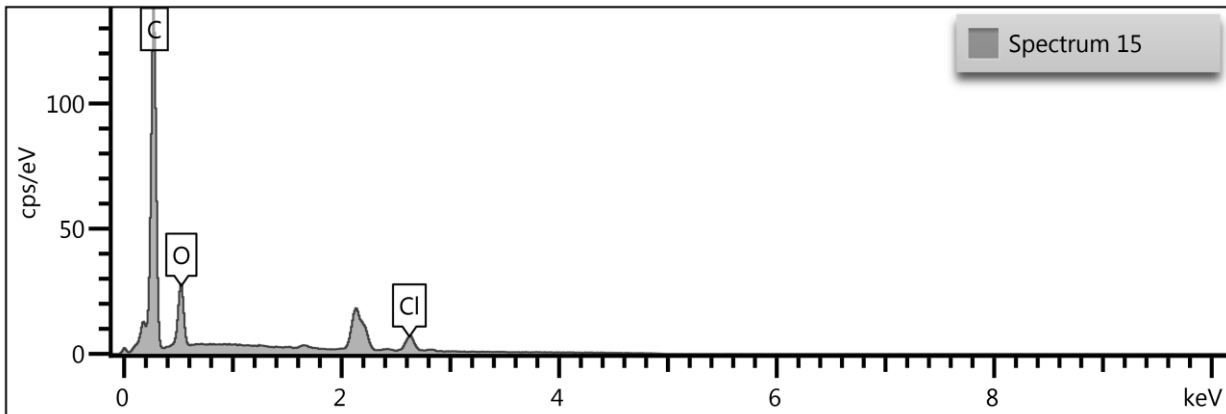
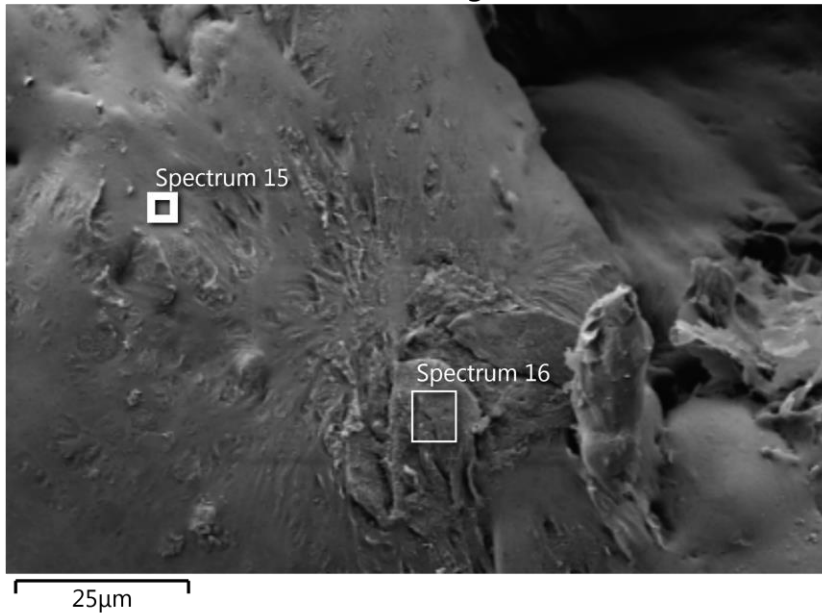
Electron Image 10



Spectrum 14			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	52.51	0.51	72.24
O	3.57	0.19	3.69
Na	14.26	0.22	10.25
Cl	29.66	0.54	13.83
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 960H
 Site 2

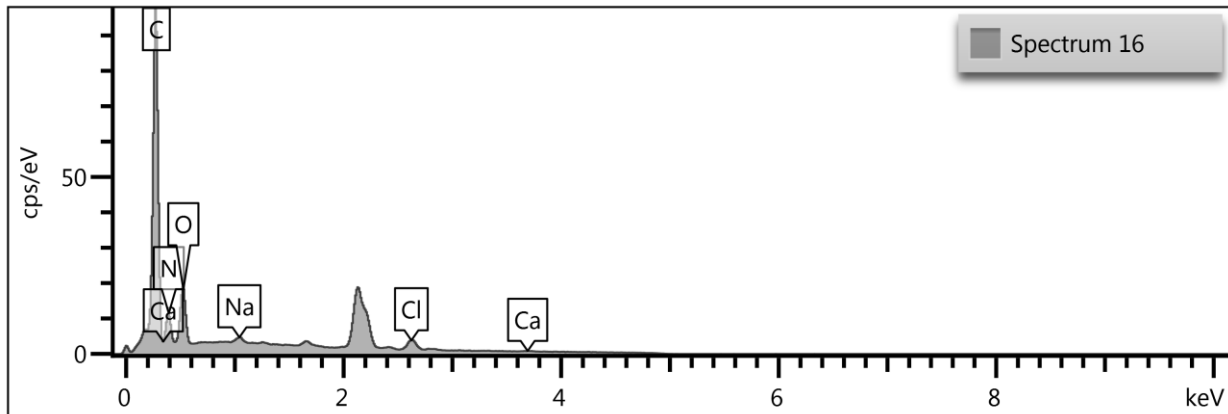
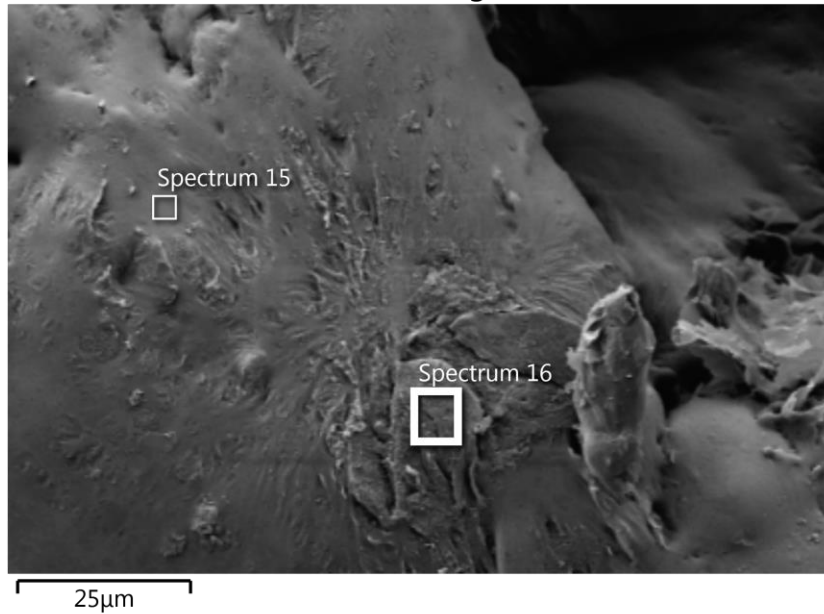
Electron Image 11



Spectrum 15			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	72.37	0.31	83.45
O	12.11	0.17	10.49
Cl	15.52	0.32	6.06
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 960H
 Site 2

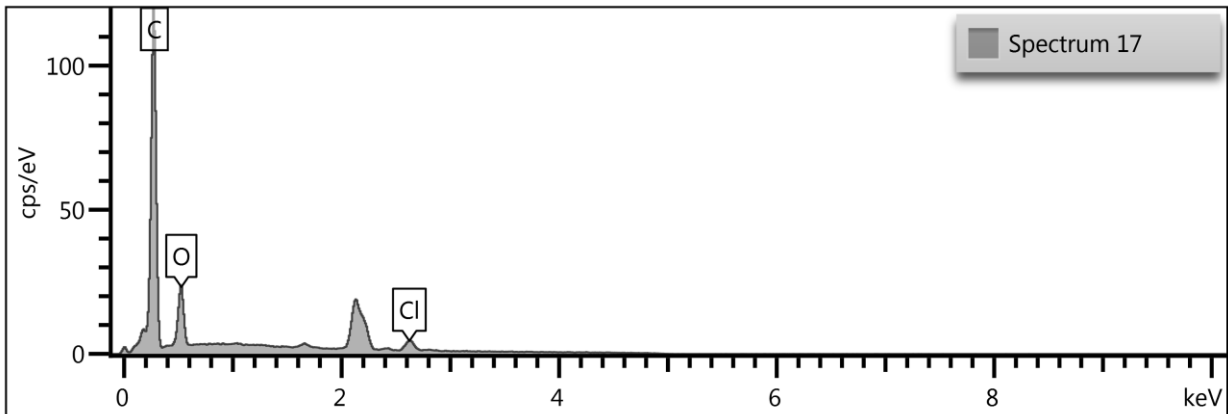
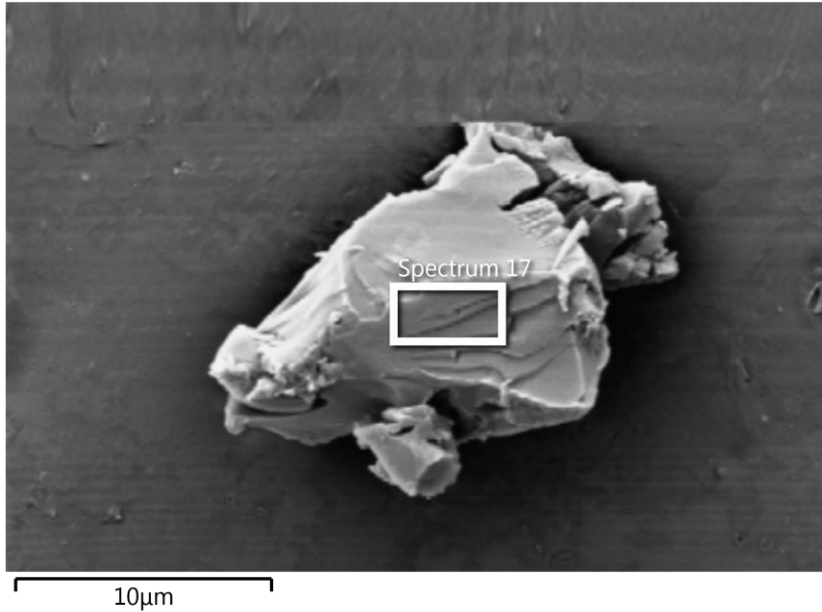
Electron Image 11



Spectrum 16			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	60.21	0.60	70.65
N	13.58	0.25	13.66
O	11.01	0.14	9.70
Na	0.68	0.04	0.42
Cl	10.12	0.20	4.02
Ca	4.40	0.88	1.55
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG3 960H
 Site 3

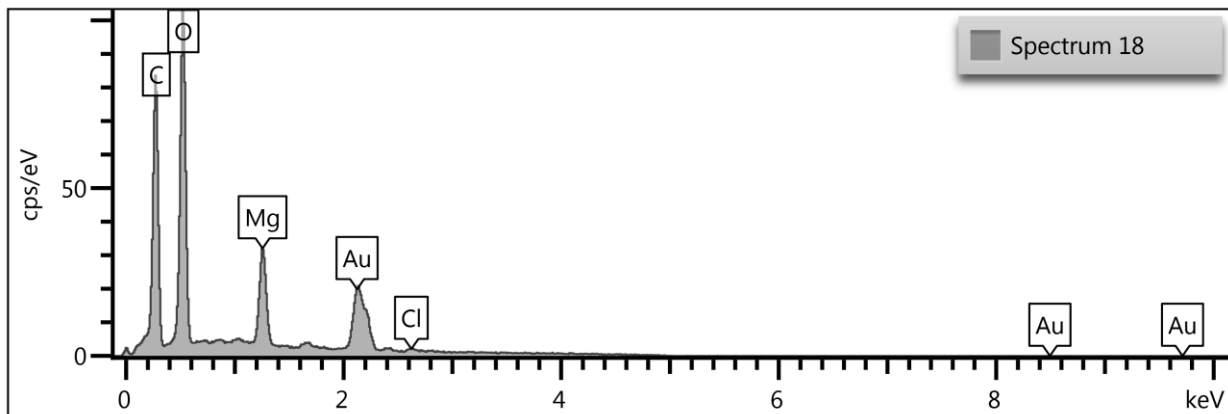
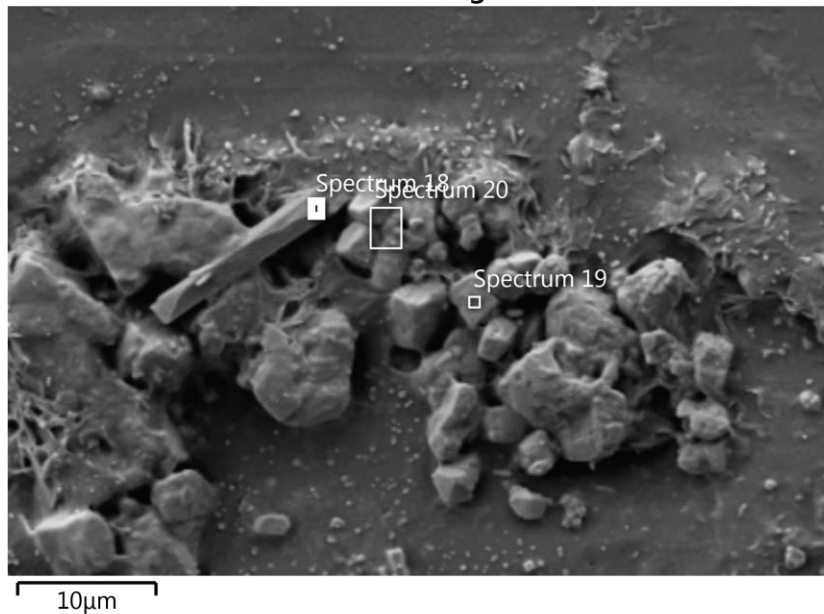
Electron Image 12



Spectrum 17			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	74.67	0.32	84.17
O	13.27	0.18	11.23
Cl	12.05	0.33	4.60
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 1

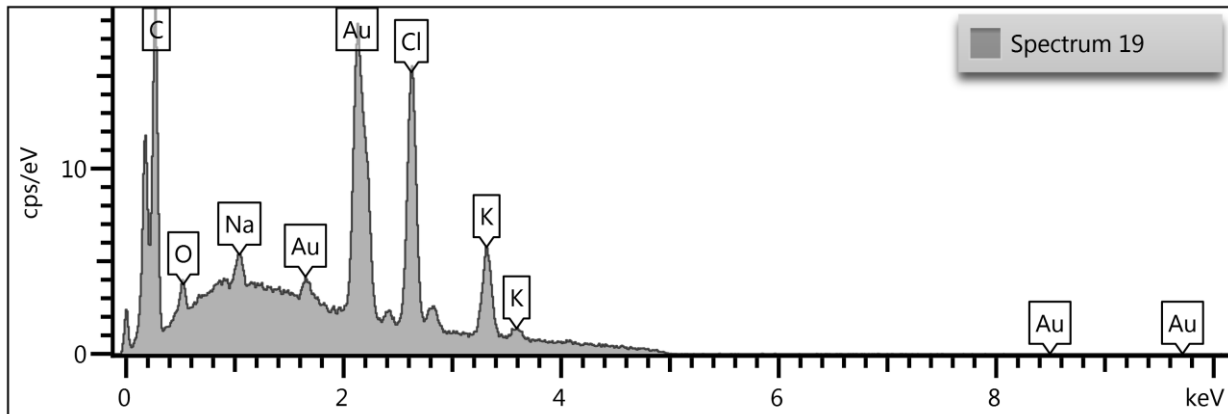
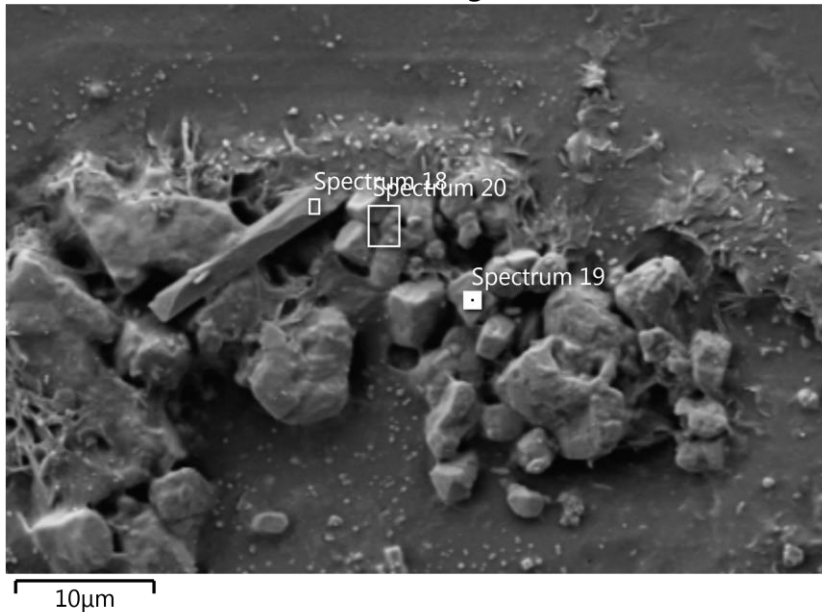
Electron Image 13



Spectrum 18			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	40.29	0.38	49.96
O	43.79	0.38	40.77
Mg	13.40	0.22	8.21
Cl	2.52	0.42	1.06
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 1

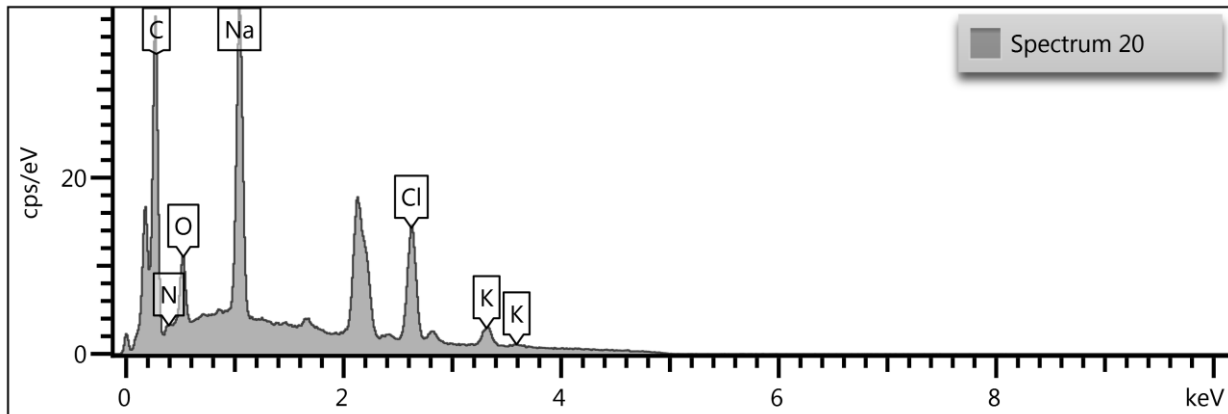
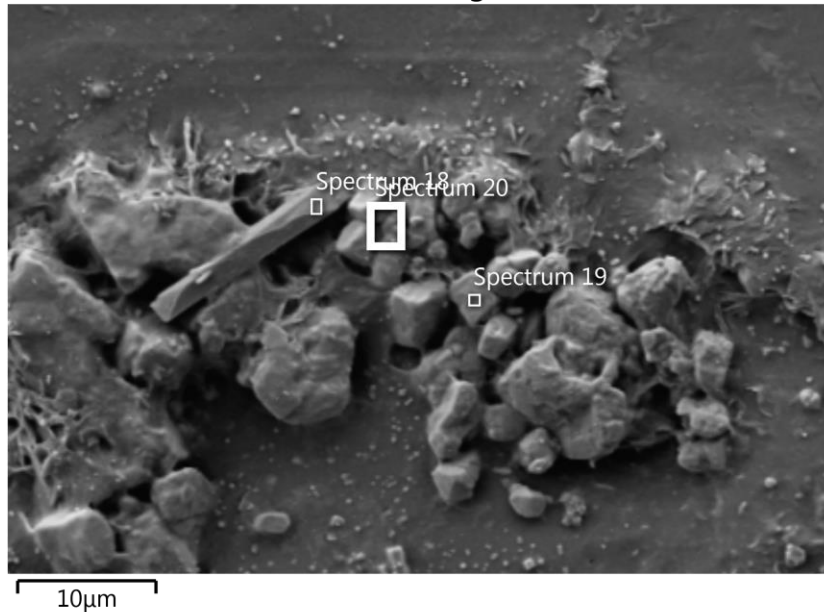
Electron Image 13



Spectrum 19			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	14.16	0.39	33.40
O	1.03	0.11	1.82
Na	0.68	0.07	0.84
Cl	39.63	0.52	31.68
K	44.51	0.62	32.26
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 1

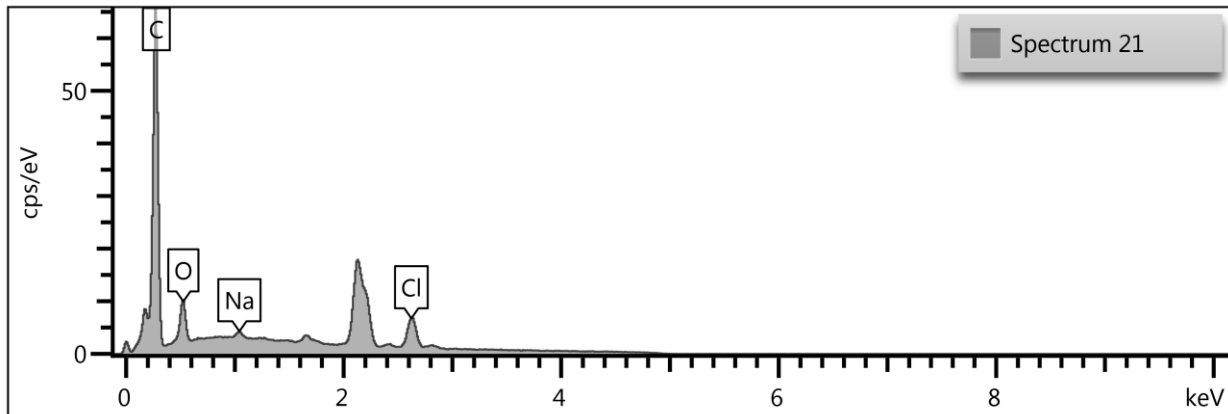
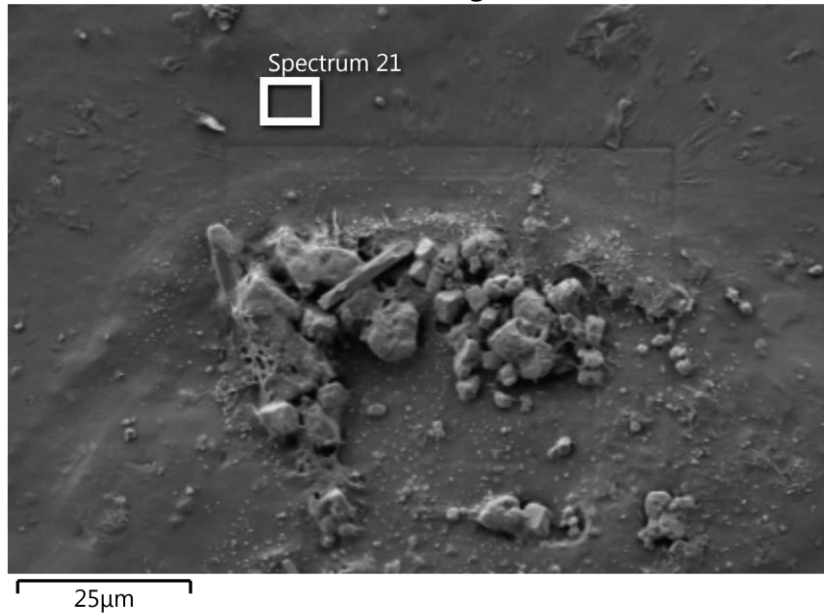
Electron Image 13



Spectrum 20			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	29.22	0.37	51.22
N	0.93	0.20	1.40
O	4.12	0.11	5.42
Na	12.30	0.14	11.26
Cl	34.86	0.36	20.70
K	18.57	0.52	10.00
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 2

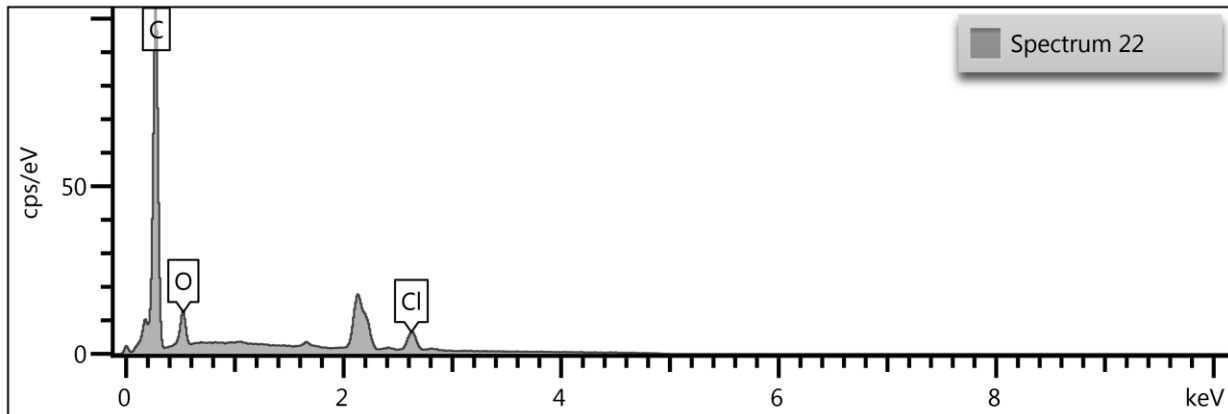
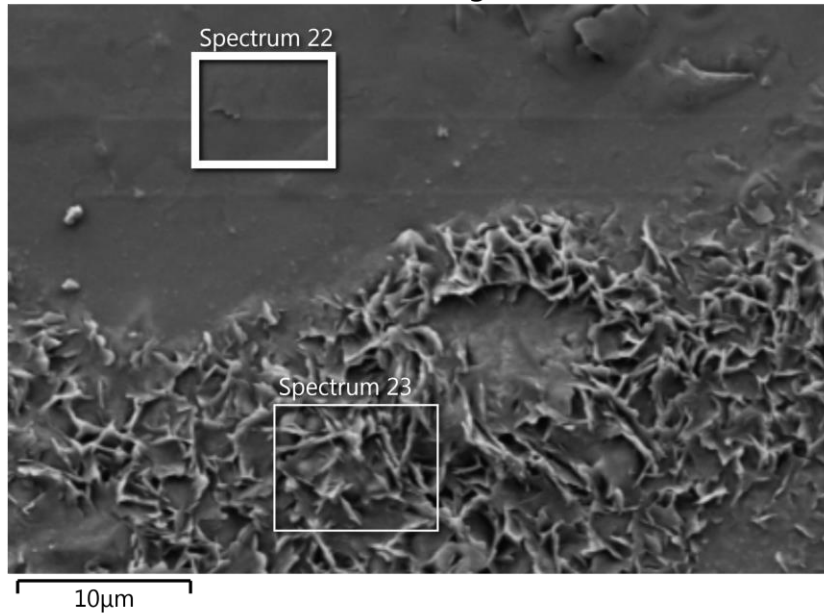
Electron Image 14



Spectrum 21			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	68.38	0.27	83.57
O	6.35	0.11	5.83
Na	0.62	0.06	0.39
Cl	24.65	0.28	10.21
Total:	100.00		100.00

PVC
 PVC-EG5 960H
 Site 3

Electron Image 15



Spectrum 22			
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	74.89	0.30	87.02
O	6.47	0.13	5.64
Cl	18.64	0.30	7.34
Total:	100.00		100.00