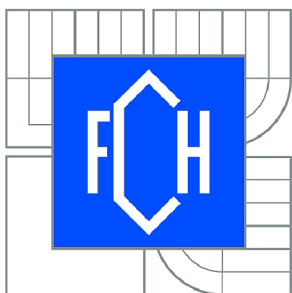




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV ADHEZNÍ MEZIVRSTVY NA LOMOVĚ-MECHANICKÉ CHOVÁNÍ KOMPOZITU PP + ANORGANICKÉ PLNIVO.

INFLUENCE OF ADHESIVE LAYER ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF PP+ INORGANIC FILLER COMPOSITE.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. DANA ŠVESTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. EVA NEZBEDOVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0549/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Dana Švestková	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.	
Konzultanti:	RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.	

Název diplomové práce:

Vliv adhezní mezivrstvy na lomově-mechanické chování kompozitu
PP + anorganické plnivo.

Zadání diplomové práce:

Studovat vliv adhezní vrstvy na lomově mechanické vlastnosti kompozitu PP + anorganické plnivo
Konfrontace výsledků struktura versus krátkodobé mechanické vlastnosti
Konfrontace výsledků struktura versus vybrané dlouhodobé mechanické vlastnosti
Doplnění o modelovou představu (MKP)

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Dana Švestková
Student(ka)

doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývala studiem systému PP a částicové plnivo, konkrétně PPH a jako částicové plnivo byl použit komerčně dostupný CaCO_3 (SOCAL P3). Tento typ plniva výrobce deklaruje jako plnivo bez povrchové úpravy. Práce měla za cíl především nalezení a odzkoušení vhodné metody a metodiky pro definované ošetření povrchu plniva. Toto je první krok nutný pro systematické studium vlivu různého typu adhesivní vrstvy na mechanické vlastnosti deklarovaného kompozitu. K povrchovému ošetření plniva byl využit plazmový výboj za atmosférického tlaku. Takto ošetřené plnivo bylo dále analyzováno pomocí sedimentační analýzy, infračervené spektroskopie (FT-IR) a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Kompozity s různým objemovým podílem plniva byly připraveny v PIB a dále studovány krátkodobými testy.

Vzhledem k experimentální náročnosti ošetření plniv, nebylo možné v daném časovém období realizovat celý původně zamýšlený program tj. studium vlivu různých typů adhezivní vrstvy, včetně vytvoření modelu pomocí MKP. Nicméně nalezení a odzkoušení vhodné metody ošetření povrchu je zcela zásadní pro další studium. Použitá metoda byla poprvé použita na případ ošetření částicového plniva a je tedy možno tento postup považovat za původní.

ABSTRACT

The diploma thesis was dealt with the study of system PP and particular filler, specifically PPH and like a filler was used commercially available CaCO_3 (SOCAL P3). This type of filler is declared by the producer as a filler without surface treatment. The submitted thesis had a goal to find and testing the suitable method and methodology for defined surface treatment of the filler. This is the first step for systematic study of influence the various types of adhesive layer on mechanical properties of declared composite. The plasma discharge behind static pressure was used for the surface treatment of the fillers. These fillers were afterwards analyzed by using of sedimentation analysis, infra - red spectroscopy (FT-IR) and scan electron microscopy (SEM). The composites with various volume part of the fillers were prepared in PIB and studied by short-time tests.

Regarding to experimental demand there wasn't possible to realize the whole originally intended program i. e. study of influence the different types of adhesive layer, including to form the model for FEM approach. Nevertheless finding and testing the suitable method of surface treatment is completely basic for the others study. The above mentioned method was used in this application for the first time and it is possible to consider this process like an original approach.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kompozit, PP, částicové plnivo, vlastnosti, struktura, povrchová úprava, bariérový výboj.

KEYWORDS

Composite, PP, particles, properties, structure, surface treatment, barrier discharge.

ŠVESTKOVÁ, D. *Vliv adhezni mezivrstvy na lomově-mechanické chování kompozitu PP + anorganické plnivo*. Brno, 2011. 58 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, ústav Chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

DECLARATION

I declare that the diploma thesis has been worked out by myself and that all the quotations from the used literary sources are accurate and complete. The content of the diploma thesis is the property of the Faculty of Chemistry of Brno University of Technology and all commercial uses are allowed only if approved by both the supervisor and the dean of the Faculty of Chemistry, VUT.

.....
student's signature

Velmi ráda bych poděkovala doc. Ing. Evě Nezbedové, CSc. z Polymer Institute Brno za cenné rady a připomínky při vedení této práce a za konzultace, nápady a doporučení RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc.

Také bych ráda poděkovala za spolupráci Ph. D., Ing. Janu Rybničkovi, Ph.D., Ing. Radce Bálkové, Ph.D., Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. a Jiřímu Dvořákovi.

V neposlední řadě patří díky mé rodině za pomoc, podporu a trpělivost.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Polypropylen	8
2.1.1	Stereochemie	8
2.1.2	Faktory ovlivňující charakteristické vlastnosti polypropylenu	10
2.1.2.1	Struktura a stereochemie.....	10
2.1.2.2	Molekulová hmotnost a index toku taveniny.....	11
2.1.2.3	Distribuce molekulové hmotnosti	11
2.1.2.4	Měrná elektrická vodivost	11
2.1.2.5	Chemická odolnost	12
2.1.3	Struktura a morfologie polypropylenu	12
2.1.4	Polymorfismus.....	15
2.2	Mezifáze v heterogenních vícesložkových materiálech	16
2.2.1	Interakce v částicemi plněných polymerech.....	16
2.2.2	Vliv mezifáze.....	17
2.2.3	Deformační procesy v částicemi plněných polymerech	18
2.2.4	Charakteristická plniva	18
2.2.5	Parametry plniv ovlivňující strukturu a vlastnosti polymerních kompozitů ..	20
2.2.5.1	Dispergace a velikost částic plniva	20
2.2.5.2	Povrchová modifikace částic plniva, adheze	20
2.2.6	Uhličitan vápenatý jako částicové plnivo.....	21
2.3	Plazmochemická modifikace povrchů	22
2.3.1	Dielektrický bariérový výboj.....	24
2.4	Mechanické vlastnosti polypropylenu	25
3	Cíl práce	27
4	Experimentální část.....	28
4.1	Specifikace použitých materiálů a chemikálií	28
4.2	Použitá zařízení a přístroje.....	28
	Ošetření částic uhličitanu vápenatého	29
4.3	Využití infračervené spektroskopie (FT-IR) k analýze plniva	29
4.4	Příprava kompozitů.....	30
4.5	Metody charakterizace materiálu	31
4.5.1	Konfokální laserová skenovací mikroskopie (CLSM).....	31
4.5.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	32

4.5.3	Tahová zkouška	32
4.5.4	Stanovení tvrdosti a redukovaného modulu pomocí nanoindentace	32
4.5.5	Stanovení lomové houževnatosti	33
5	Výsledky a diskuze	35
5.1	Opracování plniva CaCO ₃ v plazmatu	35
5.2	FT-IR analýza částic plniva CaCO ₃	38
5.3	Hodnocení mechanických vlastností a struktury kompozitů připravených lisováním	38
5.4	Hodnocení mechanických vlastností a struktury kompozitů připravených vstříkáním	47
6	Závěr	53
7	Použitá literatura	55

1 ÚVOD

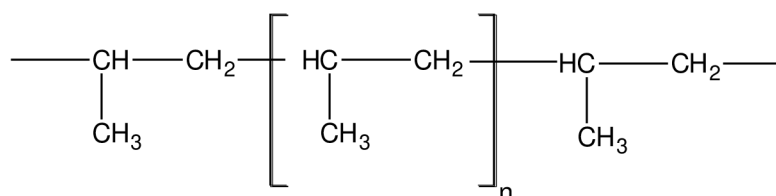
Částicemi plněné polymerní kompozitní materiály mají široké využití v mnoha průmyslových oblastech. Tyto materiály se hojně používají ve stavebnictví, spotřebním průmyslu, automobilové, letecké a námořní dopravě. Kompozitní materiály se skládají z několika komponent nebo fází, mezi kterými existuje mezifázové rozhraní. Jejich užité vlastnosti jsou ovlivněny vlastnostmi částic plniva, typem polymerní matrice, ale také tenkými vrstvami na rozhraní mezi částicemi plniva a polymerní matricí tzv. mezivrstvami.

Částice plniva bývají cíleně povrchově upravovány s cílem zlepšení adheze částic k matrici, čímž se zajistí zlepšené užité vlastnosti kompozitu. Interakce fází je tedy jedním z hlavních faktorů ovlivňujících vlastnosti těchto materiálů a proto je studium a modifikace mezifázových interakcí velmi důležitá pro další vývoj.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polypropylen

Polypropylen je připravován polymerací propylenu, plynného bioproduktu rafinace ropy, za přísně kontrolované teploty a tlaku [1]. V průběhu polymerace jsou monomery propylenu spojovány v jednu rozsáhlou molekulu polypropylenu (Obr. 1).



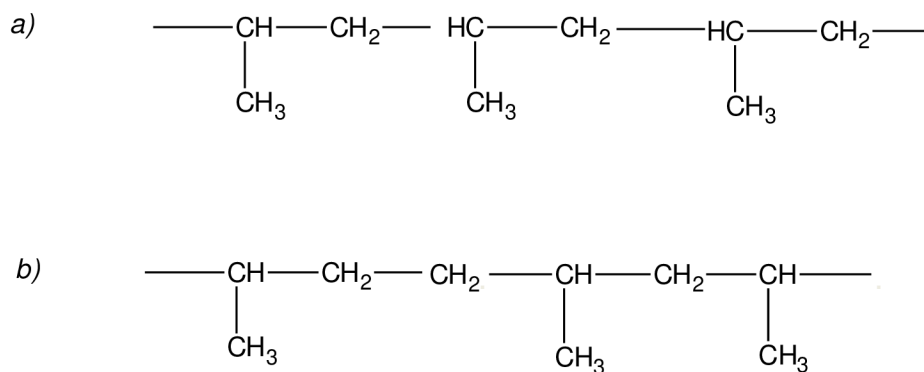
Obr. 1: Strukturální vzorec polypropylenu.

Polypropylen je univerzální termoplastický materiál užívaný pro mnoho komerčních aplikací. V plněných kompozitních materiálech má velký význam použitá matrice a její výchozí vlastnosti. Následující kapitoly stručně shrnují informace o struktuře a vlastnostech polypropylenu využívaného jako matriční materiál pro plněné kompozitní materiály.

2.1.1 Stereochemie

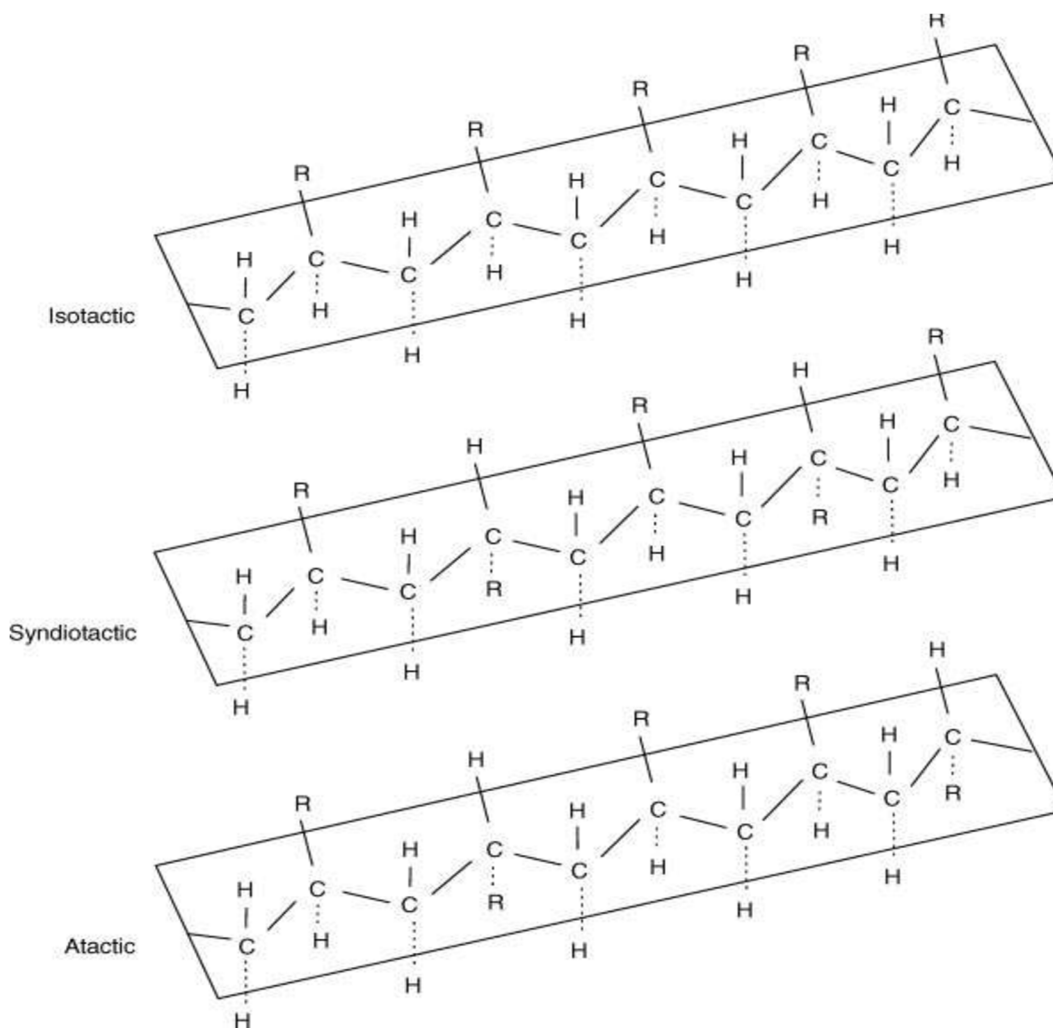
Při použití Ziegler-Nattových či Metallocenových katalyzátorů je polymerační reakce vysoce stereospecifická. Molekuly propylenu se připojují k polymernímu řetězci pouze v určité specifické orientaci v závislosti na struktuře použitého katalyzátoru, čímž je vytvořena pravidelně se opakující trojrozměrná struktura polymerního řetězce [2].

Napojováním molekul propylenu roste polymerní řetězec, methylové skupiny, napojené na atomech uhlíku, se nepravidelně střídají. Sekvence molekul propylenu je obvykle hlava-pata, což má za následek, že postranní methylové skupiny polypropylenového řetězce jsou napojené na střídající se uhlíky. Při sekvenci molekul pata-pata by došlo k porušení pravidelného uspořádání. Nahodilá sekvence by vedla k porušení krystalické struktury a ke snížení bodu tání polymeru [3, 4].



Obr. 2: a) Hlava-pata adice propylenu v polypropylenovém řetězci; b) Pata-pata adice propylenu v polypropylenovém řetězci.

Z hlediska molekulární struktury může být polypropylen izotaktický, syndiotaktický a ataktický (Obr. 3). Jednotlivé typy se liší orientací postranní methylové skupiny.



Obr. 3: Stereochemické konfigurace polypropyleny.

Izotaktický polypropylen je nejběžnější komerční forma, postranní methylové skupiny mají stejnou konfiguraci a jsou orientovány na stejnou stranu polymerního řetězce. Díky pravidelnému uspořádání má izotaktický polypropylen vysokou míru krystalinity. Syndiotaktický polypropylen má postranní methylové skupiny orientované na protilehlých stranách polymerního řetězce a v ataktickém polypropyleny je jejich orientace zcela náhodná. Množství izotaktického, syndiotaktického a ataktického podílu je dáno použitým katalyzátorem a podmínkami polymerace. [5,6,7].

2.1.2 Faktory ovlivňující charakteristické vlastnosti polypropylenu

2.1.2.1 Struktura a stereochemie

Struktura a stereochemie výrazně ovlivňuje charakteristické vlastnosti polypropylenu. Všeobecně má polypropylen vlivem sterické interakce postranních methylových skupin vyšší tažný, ohybový modul a pevnost v tlaku než polyethylen. [9].

Díky uspořádané struktuře má izotaktický polypropylen nejvyšší krystalinitu, což má za následek dobré mechanické vlastnosti, jako je tuhost a pevnost v tahu. Syndiotaktický polypropylen má menší tuhost než izotaktický polypropylen, ale vykazuje lepší rázovou houževnatost a vysokou průzračnost. Ataktická forma polypropylenu má díky nepravidelné struktuře nízkou krystalinitu, což je příčinou jeho „lepkavosti“. Používá se pro zajímavé aplikace s perspektivním odbytem (plastické tmely, modifikátory bitumenů apod.) [5, 8].

Všeobecné vlivy ataktického podílu jsou shrnuty v tab. 1. [6, 9].

Tab. 1: Vliv ataktického podílu na vlastnosti polypropylenu.

Vlastnost	Růst ataktického podílu
Tuhost	snížení
Moduly (tažný, ohybový)	snížení
Pevnost	snížení
Odolnost vůči nárazu při pokojové teplotě	zvýšení
Roztažnost	zvýšení
Prodloužení	zvýšení
Smyková reologie	zvýšení
Odolnost vůči dlouhodobému tepelnému namáhání	snížení
Odolnost vůči světelnému záření	zvýšení
Rozpustnost	zvýšení
Obecné optické vlastnosti	zlepšení
Teplota tání	snížení
Teplo tání	snížení
Teplota krystalizace	snížení

2.1.2.2 Molekulová hmotnost a index toku taveniny

Čím delší je polypropylenový řetězec, tím vyšší je molekulová hmotnost polymeru. Průměrná molekulová hmotnost polypropylenu se obecně pohybuje v rozsahu 220 000 do 700 000 g.mol⁻¹ a index toku taveniny (MFI – Melting Flow Index) je odhadem průměrné molekulové hmotnosti polymeru. Vysoký index toku taveniny poukazuje na nižší molekulovou hmotnost [9, 10, 11, 12].

Stupeň houževnatosti polypropylenu přímo souvisí s molekulovou hmotností. Čím vyšší je molekulová hmotnost, tím vyšší je houževnatost. Následkem toho, polypropylen s vyšší molekulovou hmotností má vyšší odolnost proti nárazu a prodloužení a menší křehkost [9, 10, 11].

Všeobecné účinky rostoucí molekulové hmotnosti na vlastnosti polypropylenu jsou shrnuty v tab. 2.

Tab. 2: Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polypropylenu.

Vlastnost	Rostoucí molekulová hmotnost
Odolnost proti nárazu	zvýšení
Prodloužení	zvýšení
Moduly (tažný, ohybový)	snížení
Pevnost	snížení
Smyková reologie	zvýšení
Teplota tání	zvýšení
Odolnost vůči světelnému záření	snížení
Rozpustnost	snížení
Teplota krystalizace	snížení

2.1.2.3 Distribuce molekulové hmotnosti

Polymery jsou tvořeny četnými polymerními řetězci proměnných délek a molekulových hmotností. Distribuce molekulových hmotností (MWD – Molecular Weight Distribution) udává střídání molekulových hmotností v jednotlivých formulacích, je daná jako poměr hmotnostní a číselné průměrné molekulové hmotnosti (Mw/Mn) a pohybuje se v rozsahu od 2,1 do 11,0. MWD je úzká, jestliže je většina řetězců přibližně stejné délky a široká, jsou-li řetězce délkově velice odlišné.

S šířkou distribuce molekulových hmotností klesá tažnost, pevnost v rázu a strukturní pevnost. Vyrůstá pevnost taveniny. Polymerní materiály s širokou MWD se snadněji zpracovávají při vstřikovacích aplikacích a materiály s úzkou MWD se používají pro vytlačování [8, 10, 13].

2.1.2.4 Měrná elektrická vodivost

Elektricky vodivé materiály (např. kovy) mají delokalizované elektrony, které se snadno pohybují v gradientu potenciálu. Elektrony kovalentních vazeb organických molekul (např. polypropylen) se nemohou volně pohybovat materiálem, následkem toho jsou špatné vodiče elektřiny [14]. Vysoká izolační pevnost, nízká dielektrická konstanta a ztrátový činitel

polypropylenu jsou příčinnou jeho izolačních vlastností [15]. Pro aplikace vyžadující elektrickou vodivost se k polypropylenu přidávají vodivé materiály např. uhlík [16].

2.1.2.5 Chemická odolnost

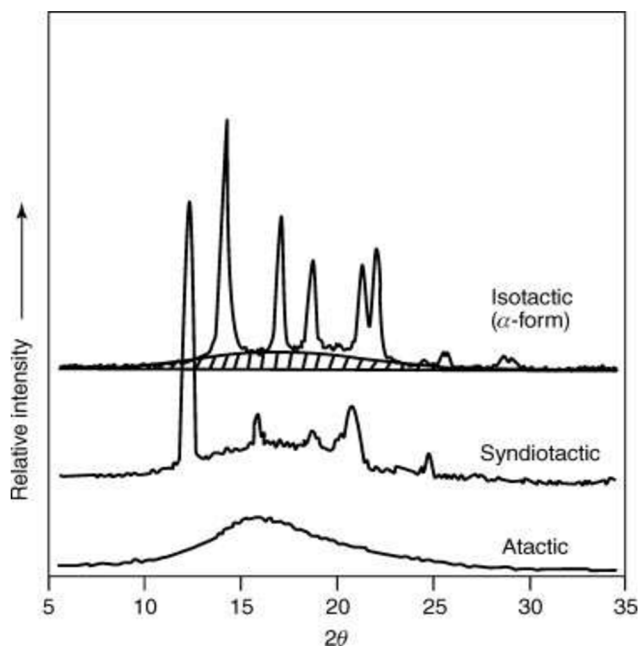
Polypropylen neobsahuje žádné polární atomy (kyslík, dusík), skládá se pouze z atomů uhlíku a vodíku, je tedy nepolární. Obecně jsou nepolární molekuly dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Následkem toho, jsou nepolární molekuly pohlcovány polypropylenem snadněji než molekuly polární.

Polypropylen je odolný vůči ataku polárních chemikálií např. mýdla, detergenty. Alkoholy v přítomnosti kapalných uhlovodíků nebo chlorovaných rozpouštědel mohou vyvolat bobtnání, změkčení a vznik povrchových trhlin. Silná oxidovadla (dýmavá kyselina dusičná, koncentrovaná kyselina sírová) mohou způsobit zbobtnání a degradaci polypropylenu. Velký stupeň absorpce může vést ke změně fyzikálních vlastností [13].

2.1.3 Struktura a morfologie polypropylenu

Nadmolekulární struktura popisuje uspořádání makromolekul v prostoru. Toto uspořádání může být pravidelné, nepravidelné nebo částečně pravidelné a na základě tohoto uspořádání se rozlišuje struktura krystalická, amorfni a semikrystalická.

Stereochemie polypropylenu má rozhodující roli v řízení uspořádání polymerních řetězců v morfologických krystalických oblastech. Na obrázku č. 4 je znázorněna širokouhlová rentgenová difrakce (WAXS) pro vzorky izotaktického, syndiotaktického a ataktického polypropylenu. Pravidelná struktura izotaktického a syndiotaktického polypropylenu umožňuje krystalizaci, vedoucí k difrakci záření na atomech pravidelně uspořádaných v krystalických rovinách. Ataktický polypropylen postrádá pravidelnou molekulární strukturu a nekrystalizuje, což vede k širokému difuznímu rozptylu v rentgenografu [17].



Obr. 4: Širokoúhlová rentgenová difrakce izotaktického, syndiotaktického a ataktického polypropylenu.

Nejmenší jednotkou krystalové mříže je elementární buňka s rozměry angstroms (Å). Elementární buňky jsou geometrické útvary s paralelními stranami (tj. tetragonální, kubická, hexagonální), které reprezentují umístění atomů. Při tvorbě krystalické struktury se uspořádání mnohonásobně opakuje v trojrozměrném prostoru [14, 18].

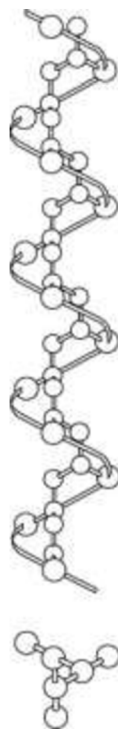
Vlastnosti polymerů se mění s teplotou a jsou pro ně důležité dvě přechodové teploty: teplota tání polymeru (T_m) a teplota skelného přechodu (T_g). Ve skelném stavu se polymery vyznačují křehkým chováním vysokým modulem pružnosti. Působením deformačních sil dochází ke změně mezimolekulárních atomových vzdáleností a valenčních úhlů. Zvyšováním teploty nad T_g dochází k uvolnění mikro a makro Brownova pohybu. Polymer přechází ze skelného do kaučukovitého stavu, kde je možný pohyb segmentů v amorfních oblastech a dochází k poklesu modulu elasticity. Krystalické oblasti zůstávají beze změny. Při dalším zvyšování teploty nad T_m dochází k tání krystalických oblastí. Krystalické oblasti tají v určitém intervalu, protože jsou krystality složené z lamel různé tloušťky. Materiál přechází do stavu viskózní kapaliny.

Ochlazením polypropylenu pod T_m (teplota krystalizace T_c) dochází k asociaci molekul polypropylenu a k tvorbě nadmolekulární struktury. Polypropylen je semikrystalický polymer, který může mít různé stupně krystalinity a různé typy krystalové struktury v závislosti na stereochemické struktuře, podmínkách krystalizace, přítomnosti aditiv a zpracování. V průběhu chlazení taveniny, ztrácí molekuly schopnost volného pohybu a tavenina se stává viskóznější. Při T_c se molekuly začnou organizovat do krystalů. Krystalické oblasti vznikají společně s nepravidelnostmi – amorfními oblastmi. Růst krystalitů může být spontánní, je-li molekulární struktura příznivá pro vysoce uspořádané struktury, nebo může být vyvolán přítomností nukleačních činidel (např. přidáním práškových anorganických látek) [19, 20].

Rychlost krystalizace závisí na rychlosti nukleace a růstu krystalitů. Při ochlazení taveniny pod T_m roste rychlost nukleace, zatímco rychlost růstu krystalitů klesá. Dalším faktorem ovlivňujícím krystalizaci je doba chlazení. Krystalizace obecně upřednostňuje

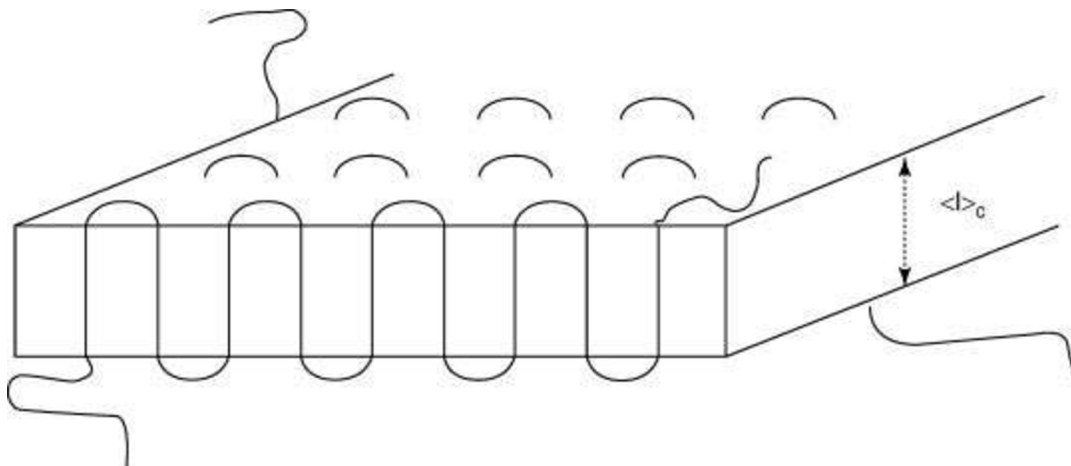
pomalejší chlazení z taveniny, stupeň krystalizace je možné také ovlivnit ochlazováním taveniny a následným ohřátím. Potlačit krystalizaci je možné velmi rychlým ochlazením [19, 21, 22].

V krystalickém stavu zaujímají makromolekuly polypropylenu obvykle tvar šroubovice (Obr. 5), tato konformace je ovlivněna uspořádáním postranních methylových skupin (takticitou) a také snahou systému z termodynamického hlediska, zaujmout polohu s nejnižší intermolekulární energií [20].



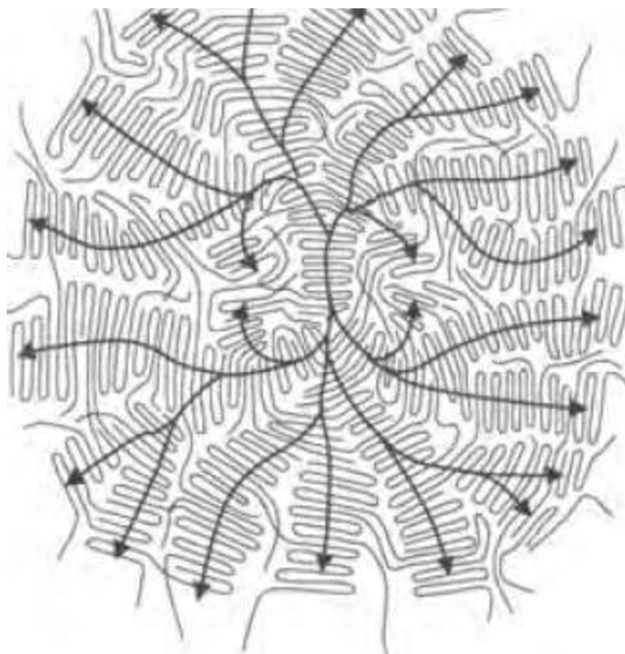
Obr. 5: Spirálová konfigurace izotaktického polypropylenu v krystalickém stavu.

V průběhu krystalizace se spirálové makromolekuly skládají do lamel (Obr. 6). Typické lamely mají tloušťku 20 – 500 Å. Tloušťka lamel závisí na teplotě krystalizace a podmínkách zpracování. Uvnitř lamely jsou jednotlivé makromolekuly uloženy paralelně s krystalitem. Amorfní podíl je tvořen makromolekulami vyplňujícími prostor mezi seskládanými řetězci, konci lamel a chybami skladu (smyčky, zapleteniny). Vazební molekuly spojující dva krystality se označují jako „tie molecules“. „Tie molecules“ poskytují krystalické oblasti flexibilitu a odolnost proti nárazu. Obecně je polymer s více „tie molecules“ silnější, ale mnoho těchto vazebních molekul může vést ke křehkosti, snížené tuhosti a nízké odolnosti proti nárazu [19, 23].



Obr. 6 : Schematické znázornění skládání lamelární struktury v semikrystalickém polymeru.

Lamely rostoucí v radiálním směru od centrálního jádra vytváří tzv. sférolitické struktury (Obr. 7). Velikost sférolitů v polypropylenu je v rozsahu od 1 – 50 μm [24].



Obr. 7 : Schematické znázornění sférolitické struktury.

2.1.4 Polymorfismus

Polypropylen může existovat v různých krystalografických modifikacích, v závislosti na takticitě a podmínkách krystalizace (např. teplota, tlak, rychlost chlazení). Různé formy mohou vedle sebe koexistovat a jedna polymorfnní forma může přecházet v jinou v závislosti na změně podmínek.

α -forma izotaktického polypropylenu

Polymerní řetězce v α -formě izotaktického polypropylenu krystalizují v monoklinické krystalografické modifikaci. α -forma je primární forma polypropylenu získaného za normálních podmínek zpracování [24, 25].

β -forma izotaktického polypropylenu

β -forma izotaktického polypropylenu krystalizuje v hexagonální krystalografické soustavě a jeví větší neuspořádanost ve srovnání s α -formou. Lamely vytvářejí sférolitické struktury se vzájemně propojenými hranicemi, odlišnými od zřetelných hranic sférolitů α -formy.

Experimentálně bylo zjištěno, že vysoký podíl β -formy izotaktického polypropylenu má vliv na snížení modulu pružnosti a meze kluzu a zvýšení rázové houževnatosti a napětí při poškození zkušebního tělesa.

Polypropylen může krystalizovat v hexagonálním krystalografickém uspořádání při relativně nízkých izotermních teplotách krystalizace nebo v přítomnosti nukleačních činidel (např. kombinace kyseliny pimelové a stearanu vápenatého) [24, 25, 26].

γ -forma izotaktického polypropylenu

γ -forma izotaktického polypropylenu byla původně považována za formu krystalizující v trojklonné krystalografické modifikaci, ale bylo zjištěno, že se jedná o kosočtverečnou (rombickou) elementární buňku. γ -forma nevzniká při klasických podmínkách zpracování, může se vyskytovat v materiálech s nízkou molekulovou hmotností ($M_n = 6000$), při vysokých tlacích v průběhu zpracování nebo při použití Metallocenových katalyzátorů produkujících v řetězcích pravidelné defekty. α -forma vzniká při atmosférickém tlaku, při zvýšeném tlaku začne vedle formy α koexistovat forma γ , až do doby, kdy se při tlaku 200 MPa stane dominantní [24, 26, 27].

2.2 Mezifáze v heterogenních vícesložkových materiálech

Vícesložkové materiály se subjektivně dělí do čtyř skupin: vlákny vyztužené kompozity (skleněná, uhlíková, aramidová a přírodní vlákna), částicemi plněné kompozity a směsi, nanokompozity a biomateriály.

2.2.1 Interakce v částicemi plněných polymerech

Částicemi plněné polymery představují vyspělou oblast heterogenních polymerů. Plniva a vyztuže se využívají v termosetních matricích, ale také ve všech druzích termoplastických polymerů. Částicemi plněné polymery mají širokou oblast použití od spotřebičů v domácnosti až po automobilový průmysl [38].

V částicových kompozitech je nositelem tuhosti plnivo i polymerní matrice, přičemž role matrice se zvyšuje s klesajícím obsahem plniva. Princip vyztužení má u částicových kompozitů dva mechanismy. Prvním mechanismem je náhrada části objemu nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Rychlost nárůstu modulu pružnosti s obsahem plniva výrazně závisí na modulu pružnosti částic, tvaru a velikosti částic. U kompozitů s neizometrickým plnivem s obsahem nad 20 hm. % se projevuje výrazný efekt orientace

částic plniva a modul pružnosti těchto kompozitů roste rychleji než u kompozitů s izometrickým plnivem. Druhým mechanismem je snížení segmentální pohyblivosti řetězců v blízkosti povrchu částic plniva. U částic s velikostí menší než 0,5 μm je v důsledku velkého vnitřního povrchu efekt imobilizace segmentů interakcí polymerních řetězců s povrchem plniva primárním mechanismem [49].

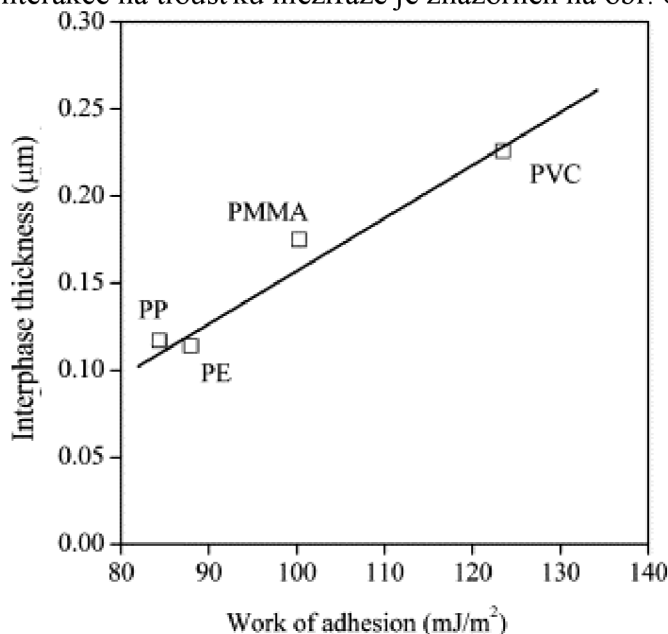
U částicových kompozitů jsou tedy rozeznatelné dva významné druhy vzájemných interakcí. Interakce částice – částice vede k agregaci, zatímco interakce matrice – částice ovlivňují mikro – mechanický proces deformace, což se projeví na makroskopickém chování a výsledných vlastnostech materiálu [38, 39].

2.2.2 Vliv mezifáze

Vlastnosti heterogenních materiálů závisí na charakteristických vlastnostech komponent, kompozici, struktuře a mezifázových interakcích. Prvním předpokladem úvah je, že mezifáze je fáze s dobře ohraničenými vlastnostmi a rozměry. Mezifáze může být vytvořena adsorpcí částic na povrchu polymeru v částicemi plněných polymerech, vzájemnou difuzí komponent při směšování nebo různými chemickými reakcemi (coupling agent) [38].

Mezifáze může být charakterizována celou řadou metod. Pro popis chemického složení povrchů, mezifáze a doprovodných účinků povrchové modifikace se využívají spektroskopické metody např. rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), sekundární iontová hmotnostní spektroskopie (SIMS), Augerova elektronová spektroskopie (AES), infračervená spektroskopie difuzní reflektance (DRIFT) a další metody s různým rozlišením a hloubkou průniku [39].

Vliv mezifáze na vlastnosti vícesložkového materiálu závisí na mechanismu mezifázové formace a na vlastnostech komponent. Vzniká-li mezifáze chemickou reakcí, je předpověď jejího vlivu na vlastnosti kompozitu velmi obtížná. Příkladem je ošetření vláken nebo plniv silany, kdy se polysiloxan vrství kolem inkluzí. Tloušťka těchto vrstev závisí především na množství silanu použitého k úpravě, zatímco vlastnosti jsou určeny organofunkční skupinou směsi. Jestliže je mezifáze tvořena fyzikálně – chemickými interakcemi, pak je tloušťka mezifáze určena silou interakce a vlastnosti jsou určeny charakteristickými vlastnostmi komponent. Vliv síly interakce na tloušťku mezifáze je znázorněn na obr. 8.



Obr. 8 : Závislost tloušťky mezifáze na síle mezi – plošné interakce ve směsích polymer/ CaCO_3 .

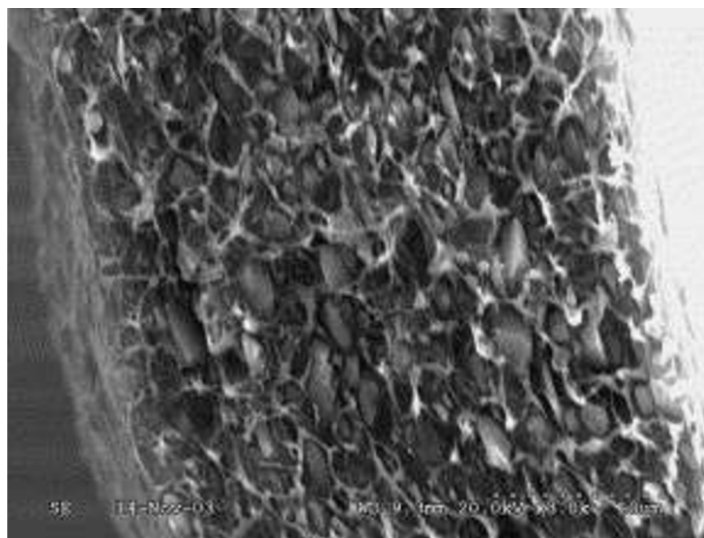
V nanokompozitech patří mezi důležité faktory ovlivňující výsledné vlastnosti: síla interakce, množství materiálu vázaného v mezifázi, velikost rozhraní a kontaktní plocha mezi jednotlivými komponentami.

Existující modely mezifáze předpokládají její konečnou tloušťku a homogenní vlastnosti uvnitř vrstvy. Jsou však i názory, které předpokládají, že se vlastnosti mezifáze kontinuálně mění od jedné fáze ke druhé. V takovýchto případech se k předpovědi vlastností kompozitů využívají vlastnosti odstupňované, nebo jsou vzaty v úvahu jejich průměrné hodnoty. Vzájemná interakce na mezifázi má nepatrný vliv na moduly, zatímco deformační vlastnosti se mohou měnit velmi podstatně [38].

2.2.3 Deformační procesy v částicemi plněných polymerech

Velmi důležitá je otázka mikro – mechanických deformačních procesů, ke kterým dochází ve všech heterogenních polymerních systémech. Účinkem vnější koncentrace napětí, které se vyvíjí kolem inkluzí, dochází k místní deformaci. U částicemi plněných polymerů dominují mikro – mechanické deformační procesy a značná plastická deformace. V těchto systémech se vyskytuje i další deformace jako je praskání matrice či vznik trhlin.

Na obr. 9 je znázorněn SEM mikrosnímek lomové plochy filmu kompozitu PE/ CaCO_3 , který ukazuje prázdná místa kolem částic CaCO_3 skrz celý příčný řez.



Obr. 9 : Struktura lomové plochy prodyšného filmu kompozitu PE/ CaCO_3 .

2.2.4 Charakteristická plniva

Plniva se podílejí na zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností polymerních materiálů. Využívají se také jako výztuž a ke zlepšení opracovatelnosti. Pro běžné aplikace

tvoří plniva 5 – 10 % objemu kompozitu, ale pro některé aplikace (např. elektronické) může být plnění až 75 % [28].

Některá plniva vylepšují mechanické vlastnosti tím, že vážou nedaleké řetězce polymeru, čímž dochází ke snížení mobility a zvýšení orientace polymerního řetězce. Nárůst uspořádanosti vede ke zvýšení tuhosti, nižší deformaci a zvýšení pevnosti. Omezená schopnost pohybu polymerních řetězců se projevuje zvýšením teploty skelného přechodu plněných polymerů. Je také příčinou zvýšené křehkosti polypropylenu při teplotách pod 0 °C [29].

Plniva se z hlediska fyzikálních vlastností rozdělují na nevyztužující a vyztužující. Vyztužující plniva mohou být izometrická (sférická) a neizometrická (nesférická).

Izometrická plniva mají rozměry ve všech směrech přibližně stejné, jsou charakterizovány průměrnou velikostí (d), což je maximální velikost nebo velikost, pod kterou je 97 % částic. Příkladem izometrického plniva je uhličitán vápenatý (CaCO_3).

Mezi neizometrická plniva patří plniva vrstevnatá (např. slída, mastek), vláknitá (např. skleněná, uhlíková vlákna, whiskery) a částice nepravidelného tvaru.

Morfologické rozdíly mezi částicemi charakterizuje tzv. aspektivní (tvarový) poměr, který je definován jako poměr největšího a nejmenšího rozměru částice. Hodnota aspektivního poměru kulových částic je rovna jedné, u destiček nabývá jednotek a u krátkých vláken řádově desítek. S rostoucí délkou vláken roste hodnota aspektivního poměru. Fyzikální vlastnosti CaCO_3 , mastku, slídy a baritu jsou shrnuty v tab. 3.

Tab. 3: Fyzikální vlastnosti běžně užívaných plniv.

	Barit	Mastek	CaCO₃	Mica
Tvar částic	kosočtverečný	desky	kosočtverečný	desky
Měrná váha	4,5	2,8	2,7	2,8
Odolnost vůči kyselinám	výborná	dobrá	špatná	dobrá
Odolnost vůči zásadám	výborná	dobrá	docela dobrá	dobrá
Termická stabilita [°C]	1580	900	680	1500
pH 10% roztoku	6,5 – 7	9	9 – 9,5	9 – 9,5
Tvrдость (Mohs stupnice)	2,5	1	3	2,5
Tepelná vodivost [cal·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·°C ⁻¹]	6·10 ⁻³	5·10 ⁻³	5,6·10 ⁻³	16·10 ⁻³
Absorpce oleje	6	25	10	25
Dielektrická konstanta	6,1	7,5	6,1	5,5
Index lomu	1,65	1,59	1,6	1,54 – 1,69

2.2.5 Parametry plniv ovlivňující strukturu a vlastnosti polymerních kompozitů

Strukturu a vlastnosti polymerního kompozitu ovlivňuje složení a velikost částic plniva, průměrná mezi-částicová vzdálenost, aspektivní poměr, povrch částic (typy vazeb, navlhavost), tvrdost a distribuce plniva v polymeru [30].

2.2.5.1 Dispergace a velikost částic plniva

Plniva mohou být v kompozitu dispergována nebo agregována. Homogenní dispergací plniva se omezí tzv. koncentrátoři napětí, které jsou příčinnou defektů v kompozitu a způsobují také snížení lomové houževnatosti.

Koncentrátoři napětí mohou být velké primární částice nebo agregáty malých částic plniva, jejich kritická koncentrace je individuální pro konkrétní polymer a závisí na jeho morfologii. Při překročení tzv. kritické objemové koncentrace plniva dochází k prudkému nárůstu vzniku agregátů a ke zvýšení vnitřní lokální koncentrace napětí, což vyvolá prudké změny fyzikálních vlastností kompozitu (elektrická vodivost, modul pružnosti).

Vlastní proces dispergace závisí na velikosti částic, viskozitě polymeru, interakci mezi plnivem a polymerem a dokonalé homogenizaci částic [31].

2.2.5.2 Povrchová modifikace částic plniva, adheze

Pro adhezní spojení matrice a plniva je důležité smáčení povrchu. Optimální smáčení povrchu zamezí vzniku vzduchových bublin, které jsou iniciátory lomu. Závisí na velikosti povrchové energie a na viskozitě polymeru. Smáčející polymer by měl mít podstatně menší povrchovou energii než plnivo. U hydrofilních plniv je důležité odstranit zbytky povrchové vody, která blokuje vazebná místa pro matrici [30].

Pro každou individuální sadu musí být vyvinuta specifická strategie povrchové modifikace. Obvyklým cílem povrchové modifikace částicového plniva je snížení volné povrchové energie částic, čímž se zabrání vzájemným interakcím částic a jejich agregaci. Tenhle způsob ošetření se označuje jako tzv. nereakční (bez zpětné vazby) [38].

V případě, že povrch plniva obsahuje nějaké funkční skupiny, je možné zakotvení polymeru na tomto povrchu pomocí vhodného vazebného činidla (coupling agent).

Polypropylen vzhledem ke své nepolární chemické struktuře špatně reaguje s typicky polárními materiály a je obtížné dosáhnout homogenní dispergace, proto je vhodné využít vhodná vazebná činidla. Jako vazebná činidla mezi plnivem a matricí se obvykle používají silany a organické sloučeniny titanu. Jsou to bifunkční molekuly, které jedním koncem reagují s polární skupinou anorganických materiálů a druhým koncem reagují s organickým nepolárním substrátem. Fungují tedy jako molekulární „mosty“ mezi matricí a plnivem. Organické sloučeniny titanu jsou hydrofobní sloučeniny, jsou kompatibilní s polypropylenem a reagují s volnými protony na povrchu plniva. Silany jsou organické sloučeniny křemíku a vážou hydroxyl funkčních skupin na povrchu plniva.

Mnoho vazebných činidel s různými funkčními skupinami vhodnými pro konkrétní matrice je komerčně dostupných. K dispozici jsou také novější vazebná činidla např. polypropylen roubovaný maleinanhydridem, který vykazuje lepší fyzikální vlastnosti při nižším zatížení než silany a organické sloučeniny titanu [32, 36, 37].

2.2.6 Uhličitan vápenatý jako částicové plnivo

Je jedním z nejhojnějších minerálů v zemské kůře. Vyskytuje se v přírodě ve formě minerálů vápence, křídly a dolomitu. Metamorfózou sedimentárních hornin, skládajících se převážně z uhličitanu vápenatého (> 98 %), stopového množství uhličitanu hořečnatého, oxidů železa a hlinitokřemičitanů vzniká mramor. Dolomit je směs vápníku a hořčíku (uhličitan hořečnatovápenatý) vzniklá metamorfózou. Jedná se o relativně měkké minerální látky (Mohs tvrdost 3), bílé barvy, se specifickou hmotností 2,71 při 23 °C.

Uhličitan vápenatý je nejhojněji používané plnivo do plastů. Je levné a vhodné pro vysoké zátěže. Zvyšuje tuhost a houževnatost a to převážně částice vysokého stupně jemnosti. Ohybový modul homopolymeru polypropylenu plněného 40 % CaCO_3 je cca 3000 MPa, tato hodnota leží mezi neplněnou a maskem plněnou matricí.

Uhličitan vápenatý patří mezi sférická plniva. Čím je plocha částic menší, tím lepší je přilnavost k polymeru. Množství jemných a hrubých částic má také vliv na optické vlastnosti kompozitu. CaCO_3 poskytuje vysoký jas a lesk. Vápenčové a mramorové produkty se používají pro aplikace, kde je důležité estetické hledisko. CaCO_3 má rovnocennou bělost jako pigment TiO_2 , který je ovšem o 50% dražší. Mezi nevýhody plniva CaCO_3 patří snížení pevnosti v tahu a tlaku, výrazné snížení prodloužení a také nízká odolnost vůči působení organických kyselin [32, 33, 34].

Alkalický povrch (pH 9,5) CaCO_3 má za následek nízkou odolnost vůči působení slabých organických kyselin a zvyšuje potenciál matrice k tepelné oxidaci. Pravděpodobnost oxidace polymeru se zvyšuje s rostoucí plochou minerálního plniva, při vysokých hodnotách pH, vysoké vlhkosti a v přítomnosti vysokého obsahu reaktivních oxidů železa [29, 35].

CaCO_3 je k dispozici ve třech různých formách. Mletý vápenec, srážený a povrchově upravený uhličitan vápenatý. Srážený CaCO_3 je syntetická forma vyrobená karbonizací a je k dispozici ve velmi jemných částicích o velikosti 0,7 až 2,0 mm. Povrchově upravený CaCO_3 je potažený lipofilními látkami např. kyselina stearová nebo stearan vápenatý. Povrchová úprava vede ke zlepšení dispergace, zvýšení odolnosti proti termické oxidaci plněné matrice a snížení opotřebení. V experimentálních studiích má potažený CaCO_3 vliv na vyšší hodnoty meze kluzu, prodloužení při přetržení a vyšší bělost v porovnání s povrchově neupravenou formou [33, 34, 35].

2.3 Plazmochemická modifikace povrchů

Plazma představuje 99 % hmoty ve vesmíru a na zemi se téměř nevyskytuje. Označuje se jako tzv. čtvrtý stav hmoty [40, 41]. Plazma je definované jako elektricky vodivé prostředí stávající se z kladně nabitých iontů, záporných elektronů, neutrálních atomů a molekul. Ionty a elektrony vznikají disociací atomů plynu v důsledku vysoké teploty (několik tisíc K) nebo působením ionizujícího záření. Hodnoty ionizačních energií pro vybrané atomy a molekuly jsou shrnuty v tab. 4. Plazma je ionizovaný plyn, jehož částice se pohybují v závislosti na svém náboji (vykazují kolektivní chování) a koncentrace kladných a záporných nábojů je ve všech oblastech plazmatu přibližně stejná (kvazineutrální) [40].

Tab. 4: Ionizační energie vybraných atomů a molekul.

Atom	Ionizační energie [eV]	Molekula	Ionizační energie [eV]
H	13,6	H ₂	15,4
He	24,6	H ₂ O	12,6
Ne	21,6	OH	13,0
Ar	15,8	O ₂	12,1
Xe	12,1	N ₂	15,6
		CO ₂	13,8

Podle teploty plazmatu se rozlišuje:

Vysokoteplotní plazma ($T > 10^6$ K), které reprezentuje většinu vesmíru a zahrnuje hvězdný, nukleární výbuch, řízené termionukleární reakce atd.

Nízkoteplotní plazma ($T < 10^6$ K), které převažuje na zemi nejvíce. Dělí se dále na *horké plazma* ($T > 1000$ K) a *studené plazma* ($T < 1000$ K).

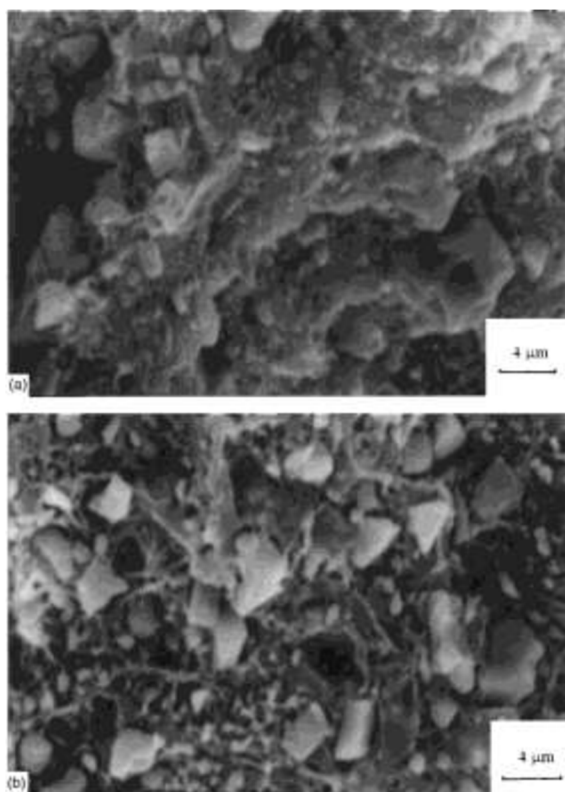
Plazma nabízí široké spektrum vhodného povrchového ošetření polymerů, vláken, whiskers, slitin kovů a keramiky [41]. Velkou zásluhu na rozvoji povrchové modifikace materiálů mají rozsáhlé vědecké studie prokazující výhodné chemické a fyzikální vlastnosti plazmochemicky modifikovaných povrchů materiálů. Povrchovou modifikaci materiálů je možné rozdělit do dvou základních kategorií: modifikaci povrchové vrstvy materiálu a depozici tenké vrstvy na povrch materiálu [42, 46].

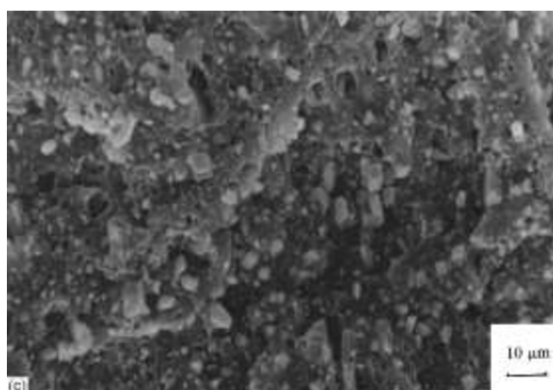
Většina materiálů má nereaktivní povrch a proto je k modifikaci povrchové vrstvy potřebná tvorba poměrně vysoce reaktivních částic, radikálů, iontů a molekul v excitovaných stavech. Složení a výskyt aktivních částic závisí na typu výboje a použitém pracovním mediu. Obecně jsou využívány k aktivaci ošetření procesové plyny jako O₂, N₂, He, Ar, NH₃, N₂O, CO₂, CF₄. Významným efektem modifikace povrchové vrstvy je i leptání povrchu, při kterém dochází ke změnám v morfologii povrchu, dochází ke zvětšení ploch povrchu (zdrsnění), což je příčinou zvýšené adheze k dalším materiálům [41, 46].

Pro povrchovou modifikaci a funkcionalizaci částic jemných prachů je důležité rovnoměrné rozptýlení částic v plazmovém reaktoru, což umožňuje intenzivní interakci částice-plazma a tvorbu volného potenciálu kolem každé částice ponořené v plazmě. Při energetickém přítoku 10 – 100 Jm² trvá ošetření povrchu desetiný sekundy [48].

Vhodnou technikou pro depozici tenké vrstvy na povrch materiálu je plazmová polymerace, což je proces, při kterém dochází v nízkoteplotním plazmatu k aktivaci organických par a plynů, které se označují jako monomery. Monomerem mohou být nasycené, nenasycené a aromatické uhlovodíky, pro některé aplikace jsou vhodné i siloxany. Molekuly monomerů a plynů jsou v plazmatu fragmentovány a ionizovány za vzniku jednoduchých volných radikálů (OH, CO, NH₂, CN atd.), jednoduchých a vícenásobných funkčních skupin uhlovodíků a také aromatických cyklických a acyklických sloučenin. Adsorbované vysoce reaktivní radikály se vzájemně rekombinují a na povrchu materiálu (polymer, kompozit, sklo, kov), který je vložený do objemu plazmatu vytváří plazmový polymer. Tento typ syntézy má atomový charakter. Vhodným výběrem monomeru a depozičních podmínek (proud plynu monomeru, tlak, výkon) je možné dosáhnout velké variability chemického složení, struktury a morfologie povrchu polymerních vrstev a tím i ovlivňovat jejich mechanické vlastnosti a adhezi vůči různým materiálům [44].

V posledních letech se vyvíjí metody pro porozumění rozhraní polymer/plnivo, metody pro zvýšení mezi – plošné adheze a metody charakterizující disperzi plniva v matrici, což je důležitý faktor mající vliv na konečné vlastnosti kompozitu. Plazmové ošetření lomových ploch kompozitu PP/CaCO₃ je technika vhodná k objektivní charakterizaci plniva, distribuce velikosti částic a stupně homogenit (heterogenit) kompozitu. Disperzi, homogenost a agregaci plniva je možné analyzovat pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). SEM mikrosnímky lomových ploch kompozitu PP/CaCO₃ (Obr. 10) ošetřené plazmou signalizují, že opatrné a postupné odstranění polymerní matrice z lomových ploch umožňuje objektivní charakterizaci plniva v kompozitu. Pro částicový kompozit PP se jako optimální doba ošetření jeví čas 15 min.



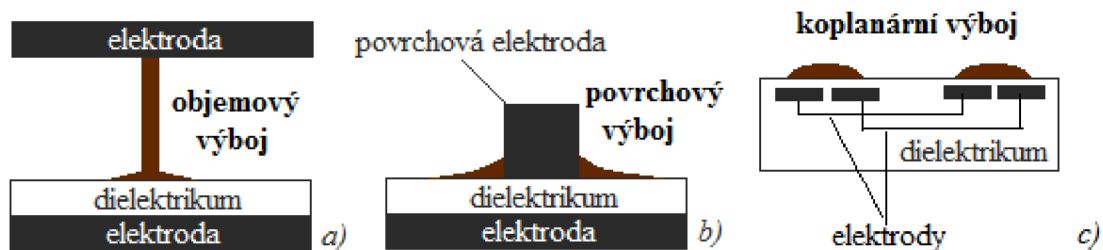


Obr. 10 : SEM mikrosnímky lomových ploch kompozitu PP/CaCO₃ ošetřených plazmou; (a) ošetření plazmou 5 min; (b) ošetření plazmou 10 min; (c) ošetření plazmou 15 min.

Studie také prokázala, že optimální čas plazmového ošetření velmi závisí na povaze individuálního kompozitu a obzvlášť na povaze spojení mezi matricí a plnivem. Vzorky nemodifikovaného kompozitu PP/CaCO₃ vykazovaly podstatně nižší optimální dobu plazmového ošetření ve srovnání se vzorky kompozitu PP/CaCO₃ modifikovaného maleovaným polypropylenem [47].

2.3.1 Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj (DBD – dielectric barrier discharge) je generován střídavým nebo pulzním napětím v prostoru mezi výbojovými elektrodami, z nichž alespoň jedna je pokryta vrstvou dielektrika (sklo, keramika, teflon). Charakter výboje závisí na prostorovém uspořádání elektrod, dielektrické bariéry a výbojového prostoru, ale také na pracovním plynu a velikosti a frekvenci budícího napětí. Rozlišují se tři základní typy DBD (Obr. 11): objemový výboj (VD), povrchový výboj (SD), koplánární výboj (CD) [43].



Obr. 11: Základní konfigurace DBD, a) objemový výboj (VD), b) povrchový výboj (SD), c) koplanární výboj (S) [46].

Objemový bariérový výboj (volume discharge – VD)

Elektrody, z nichž alespoň jedna je pokrytá vrstvou dielektrika jsou při VD uspořádány tak, že mezi nimi vzniká ohraničený výbojový prostor, který zcela odděluje elektrody a na nich nanesené dielektrické bariéry. Při této konfiguraci elektrod výboj „hoří“ v objemu mezi elektrodami a dotýká se jich pouze ve dvou bodech. Na začátku a na konci výbojového kanálu.

Povrchový výboj (surface discharge – SD)

Konfigurace elektrod je taková, že na planární elektrodě (inducing electrode) je nanesená dielektrická vrstva, na níž je umístěna výbojová elektroda tak, aby indukční elektroda měla přesah nad elektrodou výbojovou. Tato konfigurace vede k vytvoření oblasti, ve které elektrické pole klesá podél povrchu dielektrika a výboj hoří po povrchu dielektrika.

Koplanární výboj (coplanar discharge – CD)

Elektrody jsou vloženy do dielektrické bariéry, která je zcela obklopuje. Výboj je generován na povrchu dielektrické bariéry v ohraničeném mezi – elektrodovém prostoru.

2.4 Mechanické vlastnosti polypropylenu

Polypropylen tak jako ostatní termoplasty je visko-elastický materiál. Následkem toho jsou jeho mechanické vlastnosti silně teplotně a časově závislé. Polypropylen je semikrystalický materiál a na mechanické vlastnosti má vliv i stupeň krystalinity a orientace. Může také existovat jako homopolymer, blokový a náhodný kopolymer a může být značně modifikovaný náplněmi, výstuhami a modifikátory, což jsou také faktory ovlivňující mechanické vlastnosti.

Aplikací konstantního napětí v čase na polymer dochází k s časem rostoucí deformaci což je tzv. creep (studený tok), který je výsledkem viskózního toku v pevném materiálu. Odezvou na konstantní deformaci je tzv. relaxace napětí, což je opačný jev creepu.

Ze strukturního hlediska při aplikaci vnějšího napětí dochází k přeuspořádání polymerních řetězců. Dlouhé zapletené řetězce se orientují ve směru namáhání (toku). Po přerušení působícího napětí se řetězce budou znovu zaplétat, čímž systém vykazuje elastický návrat.

Pro materiálovou charakterizaci jsou používány krátkodobé standardní zkoušky (statické a rázové), jejichž cílem je především stanovení minimálních hodnot požadovaných

fyzikálně – mechanických vlastností. Dále mohou sloužit pro kontrolu jakosti a stanovení oboru dohodnuté jakosti. Takto stanovené hodnoty jsou podkladem pro tvorbu materiálových listů.

Pro navrhování výrobků je nutné však vycházet z dlouhodobých zkoušek, které v sobě zahrnují závislost na teplotě a čase. Vzhledem k visko-elastickému chování polymerních materiálů by se tyto zkoušky měly co nejvíce přiblížit servisním podmínkám. Mezi tyto zkoušky patří především: únavové zkoušky, zkouška tečení a relaxační zkoušky.

Dále pro konkrétní servisní podmínky je nutné realizovat speciální zkoušky: tepelné, elektrické, reologické apod.

3 CÍL PRÁCE

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl naleznout nové postupy a technologie povrchové úpravy plniva z důvodů zajištění lepších užitných vlastností kompozitních materiálů.

1. Vyvinout metodu a vyzkoušet metodiku využití plazmy k povrchovému ošetření částic přípravou modelových směsí na lisovaných a vstříkovaných tělesech.
2. Zjistit a vysvětlit rozdílné chování výše uvedených těles z hlediska mechanických zkoušek.
3. Vyhodnotit vliv použití plazmy na mechanické vlastnosti vstříkovaných těles.
4. Zhodnotit využitelnost metody pro povrchové ošetření částic a popsat chování systému PP/CaCO₃ v závislosti na povrchovém ošetření plniva.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Specifikace použitých materiálů a chemikálií

Mosten TB 002	Homopolymer polypropylenu se střední distribucí molekulových hmotností. Index toku taveniny při (230/2,16) 2g/10min, napětí na mezi kluzu 35 MPa, ohybový modul 1700 MPa, vrubová houževnatost Charpy (23 °C) 6,0 kJ/m ² , teplota měknutí dle Vicata 156 °C. Unipetrol RPA
PP prášek poloprovozní	H1294G50 + H1295G50
Exxcelor PO 1015	Maleinovaný polypropylen Exxon, SRN
Socal P3	Srážený uhličitan vápenatý Solvay
Irganox B 225	Antioxidant 110 + Antioxidant 168 (1:2)

4.2 Použitá zařízení a přístroje

Plastograf Brabender W 50
Dvoušnekový extruder APV
Universal plasma reactor UPS 100W
Vakuová naprašovačka POLARON SC 7640
Rastrovacího elektronový mikroskop TESLA BS 340
Konfokální laserový rastrovací mikroskop LEXT OLS 3000, OLYMPUS
FT-IR spektrometr Nicolet Impact 400 s příslušenstvím
Trhací stroj ZWICK Z 010
ZWICK/ Roell HIT 25 P
NanoTest (MicroMaterials, UK) vybavené indentorem

Ošetření částic uhličitanu vápenatého

Částicovým plnivem byl komerčně dostupný produkt firmy Solvay označovaný jako Socal P3 jehož základní charakteristiky jsou uvedeny v tab. 5. Jedná se o srážený uhličitan vápenatý (CaCO_3).

Tab. 5: Základní charakteristiky použitého CaCO_3 .

Charakteristika	Hodnota
Průměrná velikost částic d_{50} [nm]	300 – 200
Specifický povrch BET [m^2/g]	6 – 10

Částice CaCO_3 byly ošetřeny v Univerzálním plazmovém reaktoru UPS 100W (Obr. 12). Byl použit bariérový výboj za atmosférického tlaku ve vzduchu. Částice byly v tenké vrstvě opracovány v plazmovém výboji.



Obr. 12: Univerzální plazmový reaktor UPS 100W a detail elektrody pro generaci povrchového výboje (vpravo nahoře).

4.3 Využití infračervené spektroskopie (FT-IR) k analýze plniva

Infračervená spektroskopie je analytická technika využívaná pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a stanovení anorganických látek. Pro studium práškového vzorku plniva (Socal P3) byla využita technika difuzní reflexe DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Tato technika je založena na fokusaci

infračerveného záření na pevný práškový vzorek. Difúzně rozptýlené záření je převedeno vhodným optickým zařízením na detektor spektroskopu. Difúzně – reflexní spektra jsou vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka – Munk (KM), které korespondují s jednotkami absorbance ve spektru měřeném KBr technikou. Poměr spekulární a reflekační složky záření závisí na velikosti a distribuci částic.

Vzorky plniva byly měřeny v čisté formě bez přítomnosti substrátu (KBr, KCl ...), čímž se zabránilo ovlivnění vzhledu spekter studovaných vzorků vodou přítomnou v substrátu.

4.4 Příprava kompozitů

Byly připraveny dvě sady kompozitů. První sada byla připravena lisováním z důvodů potlačení potencionální orientace vedoucí k ovlivnění výsledků. Druhá sada byla připravena vstřikováním.

Ve vstřikovaných výrobcích je často pozorována charakteristická vrstevnatá struktura. U tokové geometrie existuje mnoho proměnných a mezi hlavní činitele patří teplota taveniny, teplota formy a rychlost vstřikování. Při zaplňování formy v průběhu vstřikování často dochází k tzv. fontánovému toku, při kterém nedochází ke skluzu taveniny po stěnách formy, ale k jejímu valení. Na povrchu formy se vytváří tuhající vrstva a proud taveniny se pohybuje uvnitř těchto vrstev. V okolí centrální osy má tavenina nejvyšší rychlost. Příčinnou proměnlivosti vlastností může být orientace vláken, makromolekulárních řetězců polymerního materiálu a u krystalických materiálů také koncentrace krystalů a jejich orientace. Přítomnost částic má velký vliv na morfologii matrice. Tuhé částice výrazně ovlivňují orientaci jednotlivých polymerních řetězců a také na svém povrchu vytvářejí velké množství nukleačních míst.

Sada připravená vstřikováním tedy měla nastínit reálné reologické vlivy projevující se při samotném zpracování.

Příprava kompozitů lisováním

Vzorky kompozitu PP/CaCO₃ byly připraveny zhomogenizováním Mostenu TB 002, Exxceloru PO 1015 a 30 hm. % Socalu P3 v Plastografu Brabender W 50 při teplotě 220 °C, po dobu 5 min při otáčkách 50 r.p.m. Navážky pro přípravu vzorků jsou shrnuty v tab. 6.

Takto připravené směsi byly po vychladnutí dávkovány do lisovacích forem. Desky o tloušťce 1 mm byly lisovány mezi dvěma nerezovými deskami potaženými hliníkovou fólií při teplotě 210 °C po dobu 5 + 2 minuty, tj. 5 min předehřev a 2 min lisování pod tlakem 100 kN. Formy byly poté chlazeny pod tlakem 100 kN po dobu cca 5 min, kdy teplota forem poklesla přibližně na 30 – 40 °C.

Následně byla z vylisovaných desek vysekána zkušební tělesa dle normy ČSN EN ISO 527-3.

Tab. 6: Navážky jednotlivých komponent pro přípravu lisovaných kompozitů.

Sada 1		Mosten TB 002	Exxcelor PO 1015	Socal P3		
				původní	plazma 15 s vzduch	plazma 30 s vzduch
1/D1	[hm. %]	69	1	30	-	-
1/D2		69	1	-	30	-
1/D3		69	1	-	-	30

Příprava kompozitů vstřikováním

Extruze granulátu PP a Socalu P3 byla prováděna na dvoušnekovém extruderu APV za následujících podmínek: otáčky 400 r.p.m., teploty zón 210, 220, 220, 220, 220 °C, tryska s jedním otvorem (1 × 4 mm). Navážky pro přípravu vzorků jsou shrnuty v tab. 7. Z takto připraveného granulátu byla nastříkána zkušební tělesa dle ČSN 527-1.

Tab. 7: Navážky jednotlivých komponent pro přípravu vstřikovaných kompozitů.

Sada 2		PP prášek poloprovozní	Exxcelor PO 1015	Irganox B225	Socal P3		
					původní	plazma 15 s vzduch	plazma 15 s voda
2/D1	[hm. %]	79,75	-	0,25	20	-	-
2/D2		69,75	-	0,25	30	-	-
2/D3		59,75	-	0,25	40	-	-
2/D4		79,75	-	0,25	-	20	-
2/D5		69,75	-	0,25	-	30	-
2/D6		59,75	-	0,25	-	40	-
2/D7		79,75	-	0,25	-	-	20
2/D8		69,75	-	0,25	-	-	30
2/D9		59,75	-	0,25	-	-	40
2/D10		68,75	1	0,25	30	-	-
2/D11		66,75	3	0,25	30	-	-
2/D12		68,75	1	0,25	-	30	-
2/D13		66,75	3	0,25	-	30	-

4.5 Metody charakterizace materiálu

4.5.1 Konfokální laserová skenovací mikroskopie (CLSM)

Konfokální mikroskopie je optická zobrazovací technika, která využívá bodového rastru laseru po povrchu vzorku, což umožňuje 3D zobrazení pozorovaného objektu. K vytvoření kontrastu je využita reflexe. Při měření se využívá clona se šterbinou, která zachytí světlo odražené z míst vzorku ležících mimo oblast zaostření, čímž se zabrání rozmazání obrazu. CLSM slouží především k zobrazení povrchu vzorku, protože pozorování vnitřní morfologie je omezeno transparentností.

Vzorky plniva byly analyzovány v prostředí acetonu konfokální laserovou skenovací mikroskopií (CLSM) na přístroji LEXT OLS 3000, OLYMPUS.

4.5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie je založena na interakci svazku elektronů ($\lambda = 3,7 - 1,6 \cdot 10^{-3}$ nm) se vzorkem ve vakuu. Svazek elektronů emitovaný z elektronového děla (wolframové vlákno) je přes elektromagnetické čočky a štěrbiny zaměřen na vzorek a vyráží elektrony z povrchu vzorku. Sekundární elektrony jsou potenciálem přitahovány na detektory, které vytváří signál zpracovatelný v zobrazovacím systému. Výsledkem je snímek zobrazující povrchovou strukturu.

Studium mikrostruktury a role plniva během deformace částicového kompozitu bylo prováděno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu TESLA BS 340. K pokrytí lomových ploch vodivou vrstvou směsi zlato-paladium (40:60 %) byla použita vakuová naprašovačka POLARON SC 7640.

Získané snímky byly využity k obrazové analýze velikosti a distribuce částic plniva ve struktuře a k pozorování deformačního procesu v okolí částic.

4.5.3 Tahová zkouška

Základní mechanické vlastnosti byly hodnoceny tahovou zkouškou. Jednalo se o modul pružnosti v tahu E [Pa], mez kluzu σ_y [Pa], celkovou deformaci při přetržení ϵ_b [Pa] popřípadě lomovou houževnatost (energii určenou plochou pod tahovou křivkou). Důležité informace o deformačních vlastnostech kompozitního materiálu nám také poskytuje tvar krčku a dloužení zkušební tělesa [50].

Tahová zkouška byla prováděna na univerzálním zkušebním zařízení Zwick Z 010. Všechna měření probíhala v souladu s ČSN EN ISO 527-1.

4.5.4 Stanovení tvrdosti a redukováného modulu pomocí nanoindentace

Hodnocení tvrdosti, elastického modulu a creepových vlastností kompozitů PP/CaCO₃ bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Janem Rybníčkem, Ph.D. a Bc. Davidem Tondlem, ICDAM, Fakultou strojní, ČVUT v Praze.

V současné době je pro hodnocení nanotvrdosti velmi rozšířená metodologie Oliver-Pharr [51], která při výpočtu nanotvrdosti vychází z kontaktní plochy indentoru A (h_c), kde h_c je kontaktní hloubka vpichu, a maximální hodnoty zatížení F_{max} :

$$H = \frac{F_{MAX}}{A(h_c)} \quad (1)$$

Redukovaný modul je dán vztahem

$$E_r = \frac{s}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A(h_c)}} \quad (2)$$

Kde S je směrnice přímky v odlehčující fázi (konstrukce přímky dle [1]), β je geometrická konstanta indentoru. Pro indentor Berkovichova typu byla stanovena na hodnotu 1,034.

Elastický modul je možno vypočíst na základě znalosti redukovaného modulu E_r a modulu indentoru E_i .

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

Kde ν resp. ν_i je Poissonovo číslo pro vzorek a indentor. Pokud nastane případ, že indentor je o hodně tužší než měřený vzorek $E \ll E_i$ je možné člen indentoru zanedbat.

Index plasticity Ψ je parametr charakterizující podíl plastické energie vpichu, který je dán vztahem:

$$\psi = \frac{W_{pl}}{(W_{pl}+W_{el})} \quad (4)$$

Kde W_{pl} a W_{el} jsou plastická respektive elastická energie indentace.

Pro měření nanotvrdosti a redukovaného modulu bylo použito zařízení NanoTest (MicroMaterials, UK) vybavené indentorem Berkovichova typu. Měření bylo provedeno při zatížení 8 a 80 mN, což vedlo k různým hloubkám vpichu a objemu interagujícího materiálu. Dále byly zaznamenány creepové křivky jednotlivých materiálů při konstantním zatížení 100mN. Při měření tvrdosti a redukovaného modulu bylo provedeno 49 vpichů (mapa 7x7 vpichů vzájemně vzdálených 40 μ m), v případě creepu 10 vpichů v linii. Zatěžování bylo prováděno po dobu 10s / 5s / 10s (zatěžování / výdrž / odlehčení) pro použité maximální zatížení 8 mN a 20s / 10s / 20s (zatěžování / výdrž / odlehčení) pro použité maximální zatížení 80 m N. V případě měření creepu byl vzorek zatížen skokově na maximální zatížení (100mN) a doba výdrže byla nastavena na 60s.

Na základě kalibračního měření indentoru (pomocí křemenného skla) byla stanovena funkce plochy vtisku A na kontaktní hloubce h_c :

$$A(h_c) = 3761,93 h_c + 20,6 h_c^2 \quad (5)$$

Kabinet nanotvrdoměru byl temperován nad teplotou okolí (29°C) pro zamezení termálního driftu měřicí soustavy.

4.5.5 Stanovení lomové houževnatosti

U všech rázových zkoušek se stanovuje lomová houževnatost, což je energie potřebná k přerážení zkušební tělesa. Proces porušování probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je iniciace trhliny ve zkušebním objektu a druhým krokem je šíření trhliny až do úplného dolomení.

Při měření rázových vlastností se stanovuje:

- 1) energie do iniciace trhliny ve zkušebním objektu
- 2) energie k šíření trhliny až do okamžiku porušení

Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy:

Neinstrumentovaná zkouška je standardizována v první části ČSN EN ISO 179-1 a poskytuje údaj o disipaci energie v materiálu.

Instrumentovaná rázová zkouška spočívá v měření nárazové síly, která způsobí průhyb zkušebního tělesa a v grafickém zpracování této závislosti. Plocha pod křivkou závislosti síla – průhyb odpovídá práci spotřebované k deformaci a lomu zkušebního tělesa. Z křivek záznamu síla – průhyb je možné získat významné informace o lomovém chování zkušebního tělesa, stanovit elastickou a plastickou část energie. Zkouška rázové houževnatosti na instrumentovaném Charpyho kladivu je standardizována v druhé části výše uvedené normy ČSN EN ISO 179-2 [50].

Měření bylo prováděno na instrumentovaném Charpyho kladivu (ZWICK/Roell HIT 25P) při rychlosti zkoušky 1 m/s, vzdálenosti podpor 62 mm, kladivu 5 J a teplotě 23,6 °C. Zkušebními tělesy byly trámečky 10×4×80 mm bez vrubu.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Opracování plniva CaCO_3 v plazmatu

Po 15 s ošetření plniva v plazmatu bylo dosaženo zvýšení rozpustnosti s dlouhodobým efektem. Vodný roztok plniva po plazmovém opracování vykazoval ve srovnání s referenčním vzorkem zákal i po 32 hodinách (Obr. 13, 14). U ošetřeného plniva došlo pouze k částečné sedimentaci částic, přičemž pH roztoku zůstalo v podstatě nezměněno a vodivost roztoku s opracovaným plnivem byla o 50 % vyšší.

Při plazmovém ošetření plniva v prostředí nasyceném vodními parami bylo dosaženo ještě výraznějšího zvýšení rozpustnosti. Lze tedy předpokládat, že na výraznou změnu chování plniva při kontaktu s vodou má vliv interakce OH radikálů s částicemi plniva. Proto byla připravena sada vzorků s plnivem ošetřeným plazmou po dobu 15 s v prostředí nasyceném vodními parami.



Obr. 13: Vodný roztok plniva po plazmovém opracování (vlevo), referenční vzorek (vpravo).

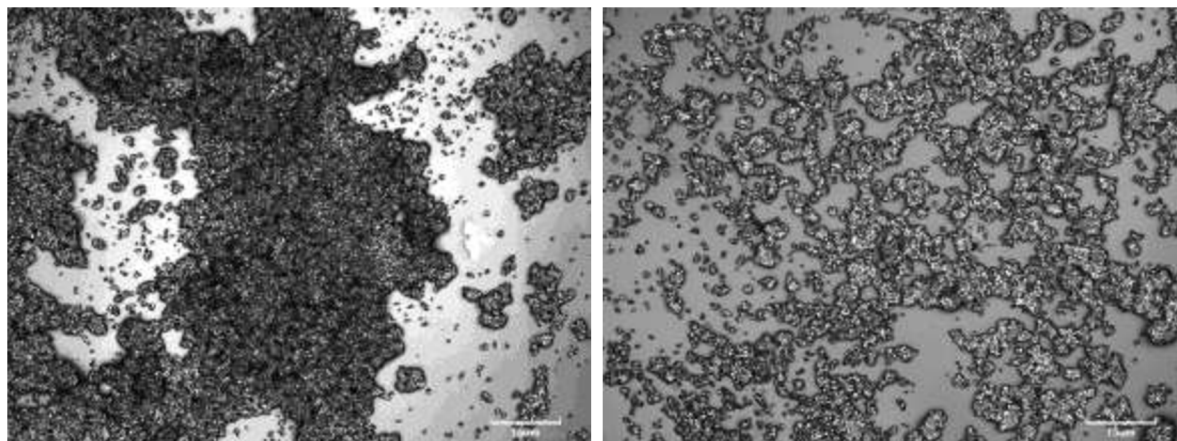


a) po 4 hodinách b) po 32 hodinách

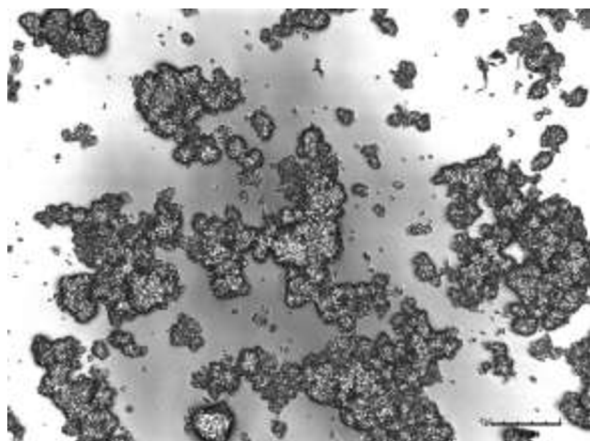
Obr. 14: Vodný roztok plniva zleva: plnivo po plazmovém ošetření ve vzduchu (15 s), plnivo po plazmovém ošetření v prostředí nasyceném vodními parami (15 s H₂O) a referenční vzorek (S).

Ze snímků uvedených na obr. 15 je patrné, že při ošetření částic plniva plazmou 15 s v prostředí vzduchu, dochází k výraznému zmenšení průměrné velikosti agregátů primárních částic, zatím co v prostředí nasyceném vodními parami dochází k agregaci částic.

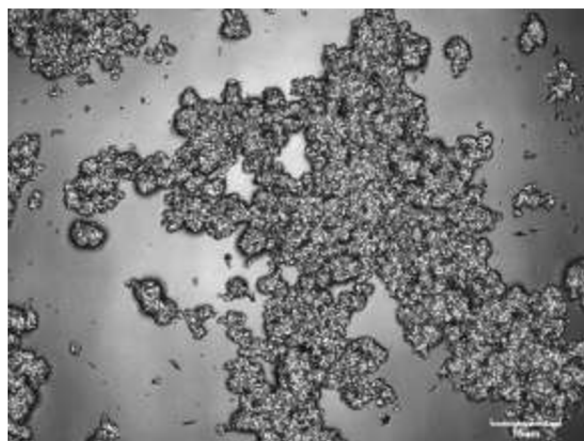
Jako optimální podmínky ošetření částic plniva pomocí plazmy se tedy jeví čas 15 s v prostředí vzduchu.



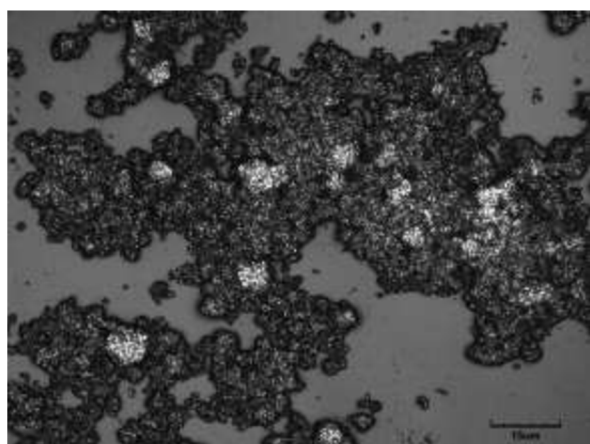
a) Socal P3 původní b) Plazma 15 s vzduch



c) Plazma 30 s vzduch



d) Plazma 15 s voda

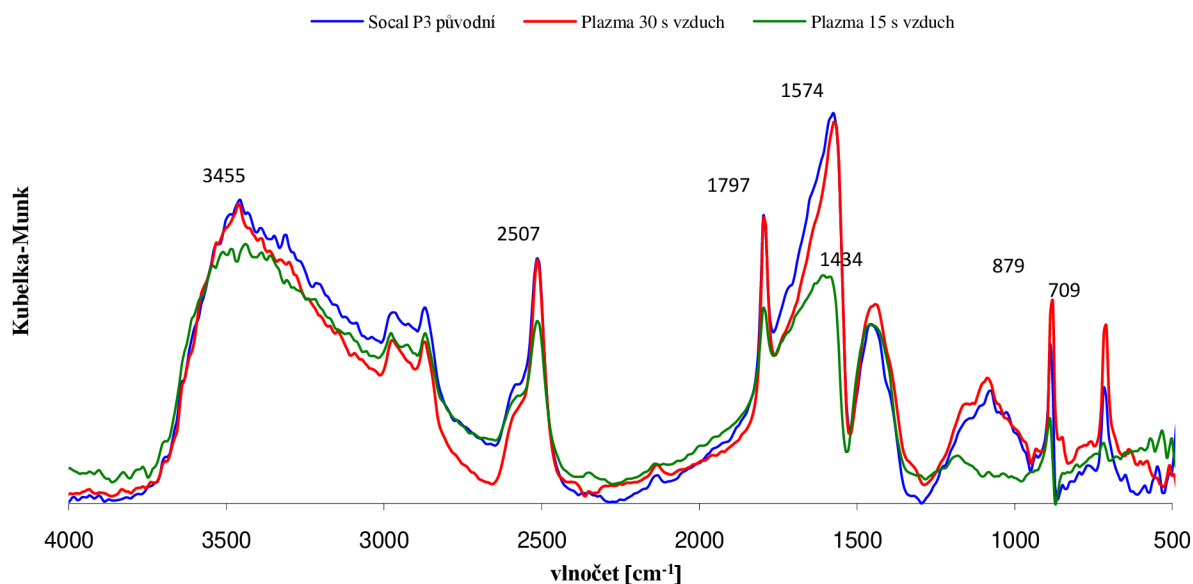


e) Plazma 30 s voda

Obr. 15: Mikrosnímky plniva Socalu P3, zvětšeno 2400 \times , CLSM.

5.2 FT-IR analýza částic plniva CaCO₃

Obrázek 16 ukazuje infračervená spektra čistého CaCO₃ před a po opracování plazmou. Vrchol v hodnotě 1574 cm⁻¹ indikuje přítomnost kationtu vápenatého. Maxima v hodnotách 2507 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹, 879 cm⁻¹ a 709 cm⁻¹ jsou typické pro částice CaCO₃.



Obr. 16: Difúzně reflektanční infračervené spektrum sráženého uhličitanu vápenatého, měřené v čisté formě.

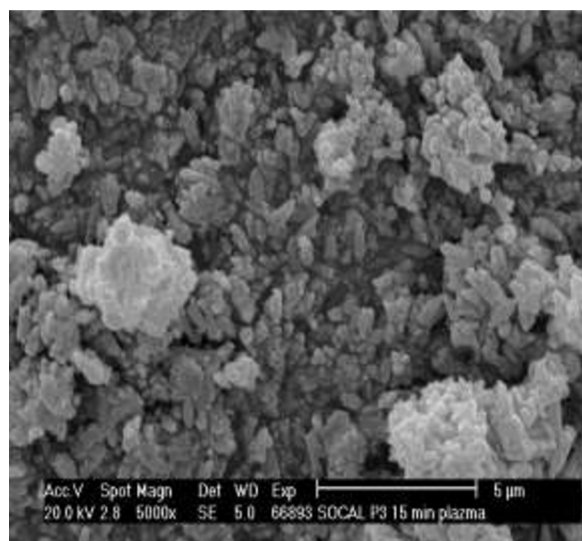
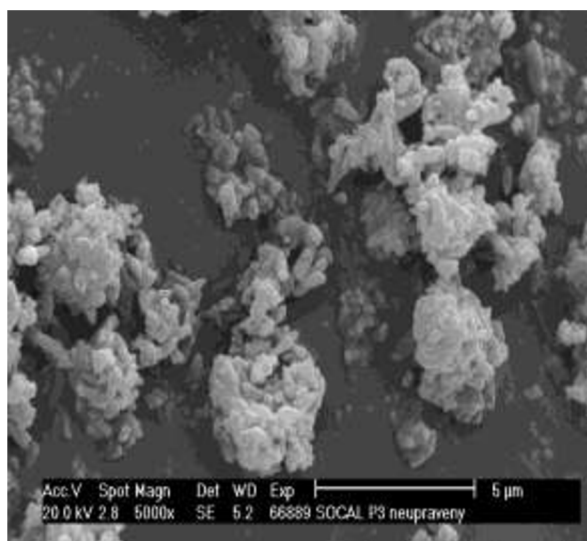
V FT-IR spektru referenčního vzorku a vzorku ošetřeného v plazmovém výboji není patrná žádná změna ve struktuře. Vliv interakce OH radikálů s částicemi plniva se pomocí infračervené spektroskopie nepodařilo prokázat, je možné se domnívat, že pokud k interakci dochází, pak nevzniká výrazně jiná skupina, kterou by bylo možné touto analýzou postřehnout.

5.3 Hodnocení mechanických vlastností a struktury kompozitů připravených lisováním

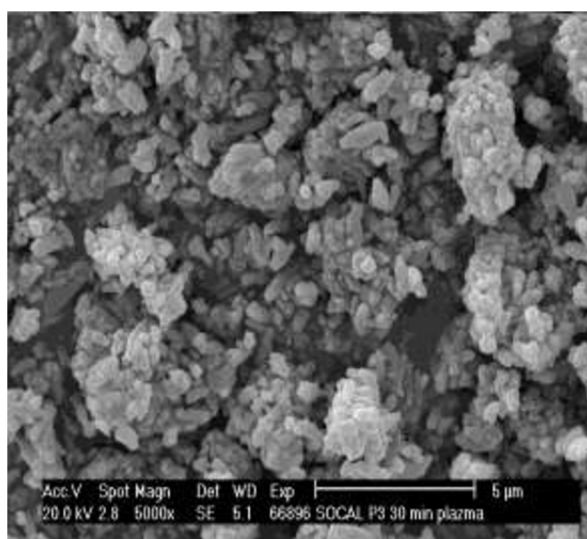
Rastrovací elektronová mikroskopie

Na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu znázorněných na obr. 17 byla při celkovém zvětšení 5000× hodnocena distribuce částic CaCO₃ v matici kompozitů připravených lisováním (sada1).

U vzorku kompozitů s plnivem opracovaným pomocí plazmy (1/D2, 1/D3), je distribuce částic v kompozitní matici rovnoměrná, bez přítomnosti velkého množství agregátů. U referenčního vzorku (1/D1) je patrná výrazná nehomogenita ve struktuře.



a) 1/D1 (Socal P3 původní) b) 1/D2 (Plazma 15 s vzduch)



c) 1/D3 (Plazma 30 s vzduch)

Obr. 17: Mikrostruktura jednotlivých kompozitů (30 hm. % plniva), zvětšeno 5000×, SEM.

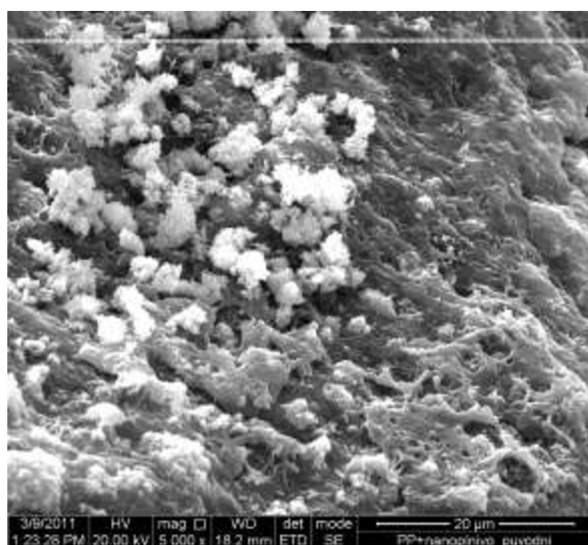
V další fázi byla hodnocena velikost částic plniva. Výsledné hodnoty průměrné velikosti částic shrnuté v tab. 8. ukazují, že skutečně dochází ke zmenšení průměrné velikosti u částic ošetřených v plazmovém výboji.

Tab. 8: Základní charakteristiky použitého CaCO₃.

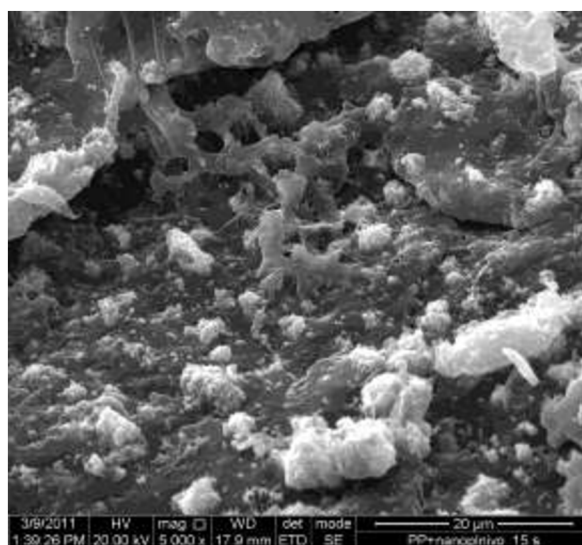
Sada 1	Průměrná velikost částic d ₅₀ [μm]
1/D1 (Socal P3 původní)	2,51
1/D2 (Plazma 15 s vzduch)	2,47
1/D3 (Plazma 30 s vzduch)	2,49

V další části diplomové práce jsme se zaměřili na pozorování deformace matrice v okolí částic CaCO_3 po tahové zkoušce. Na snímcích lomových ploch (Obr. 18) jsou patrné rozdíly v deformačním chování připravených kompozitů.

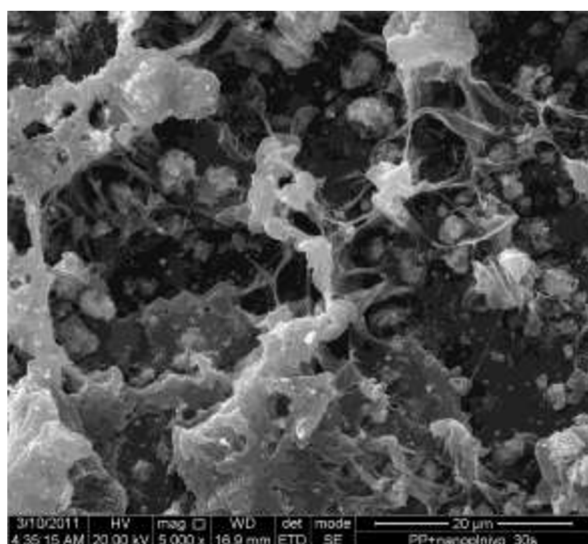
Ze SEM mikrosnímků je patrné že u referenčního vzorku s neošetřeným plnivem (1/D1) je na lomové ploše přítomné větší množství agregátů částic plniva vedoucí ke snížení mechanických vlastností. V případě kompozitů s plnivem ošetřeným pomocí plazmy (1/D2 a 1/D3) jsou patrné svazky fibril, které jsou předpokladem lepšího deformačního chování a vyšší houževnatosti. Což potvrzují i výsledky tahové zkoušky (str. 41, tab. 9)



a) Socal P3 původní (1/D1)



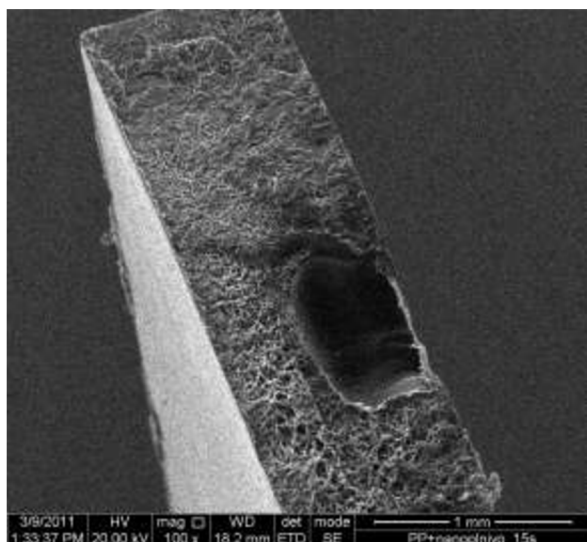
b) Plazma 15 s vzduch (1/D2)



c) Plazma 30 s vzduch (1/D3)

Obr. 18. Mikrosnímky lomových ploch kompozitů PP/ CaCO_3 (30 hm. % plniva), zvětšeno 5000 \times , SEM.

Na SEM snímcích celkové lomové plochy bez ohledu na úpravu (Obr. 19) byly pozorovány heterogenity, které jsou důsledkem zpracování a mohly vést k rozptylu hodnot výsledných mechanických vlastností.



Obr. 19. Mikrosnímky lomové plochy kompozitů PP/CaCO₃ (1/D2 s plnivem ošetřeným plazmou 15 s vzduch), zvětšeno 100×, SEM.

Tahová zkouška

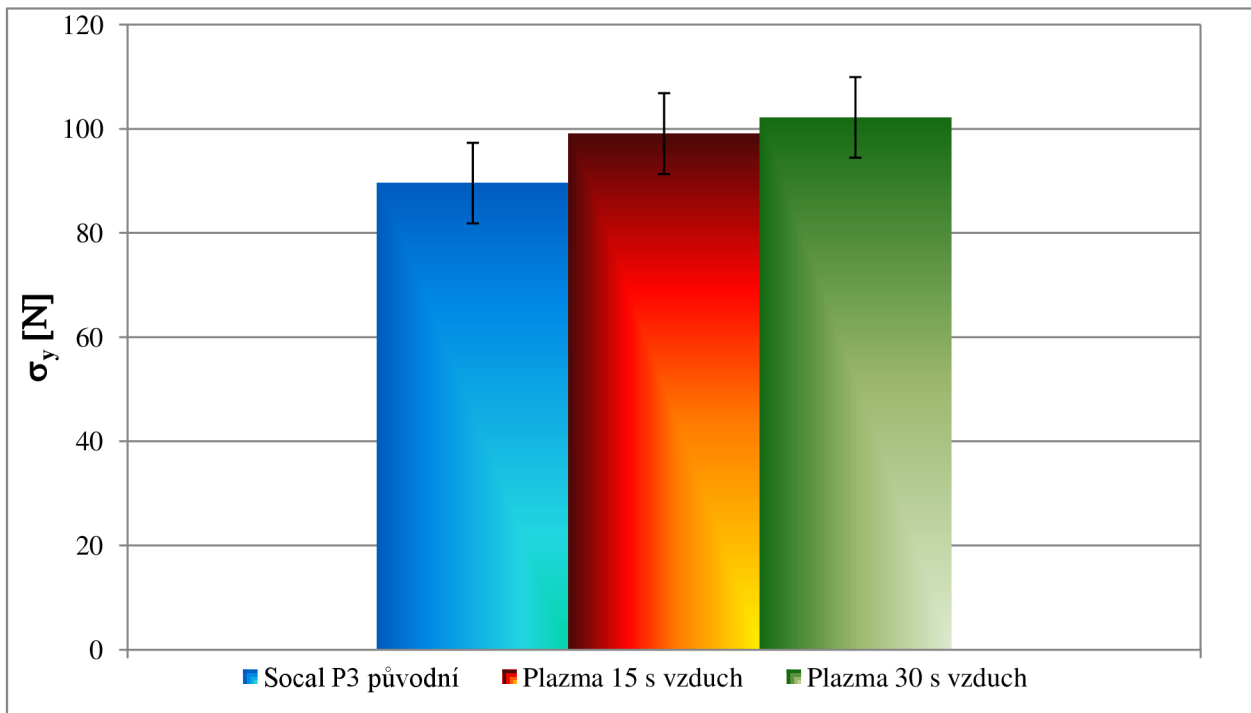
Tahová zkouška vzorků připravených lisováním (sada 1) byla prováděna na universálním zkušebním stroji Zwick Z010. Měření bylo provedeno při rychlosti deformace 1 mm.min⁻¹ a teplotě 23 °C.

Výsledné vlastnosti jako modul pružnosti v tahu E a meze pevnosti R_m a prodloužení při přetržení zkušebního tělesa ε_{zlom} jsou uvedeny v tab. 9.

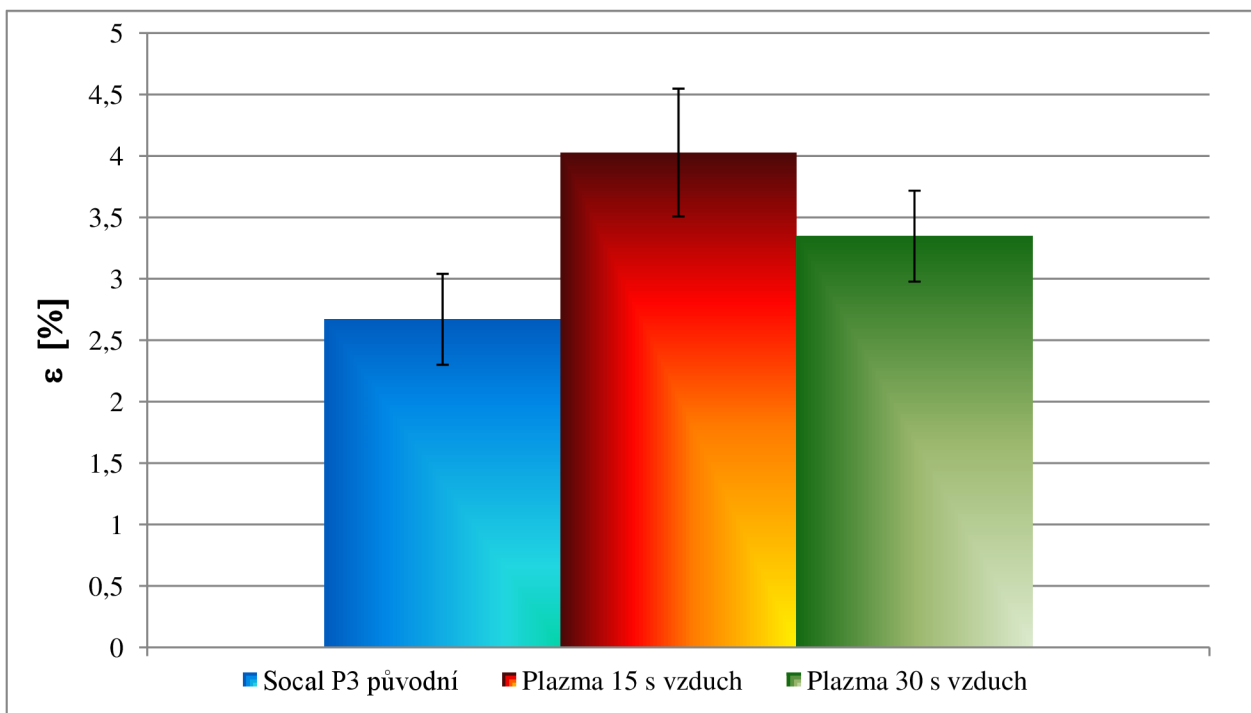
Tab. 9: Výsledné mechanické vlastnosti lisovaných kompozitů PP/CaCO₃ (30 hm. % plniva)

Sada 1	Ø R _m [N]	Ø ε _{zlom} [%]	E [MPa]
1/D1 (Socal P3 původní)	90 ± 8	2,7 ± 0,4	1516 ± 44
1/D2 (Plazma 15 s vzduch)	99 ± 8	4,0 ± 0,5	1270 ± 46
1/D3 (Plazma 30 s vzduch)	102 ± 8	3,4 ± 0,4	1262 ± 46

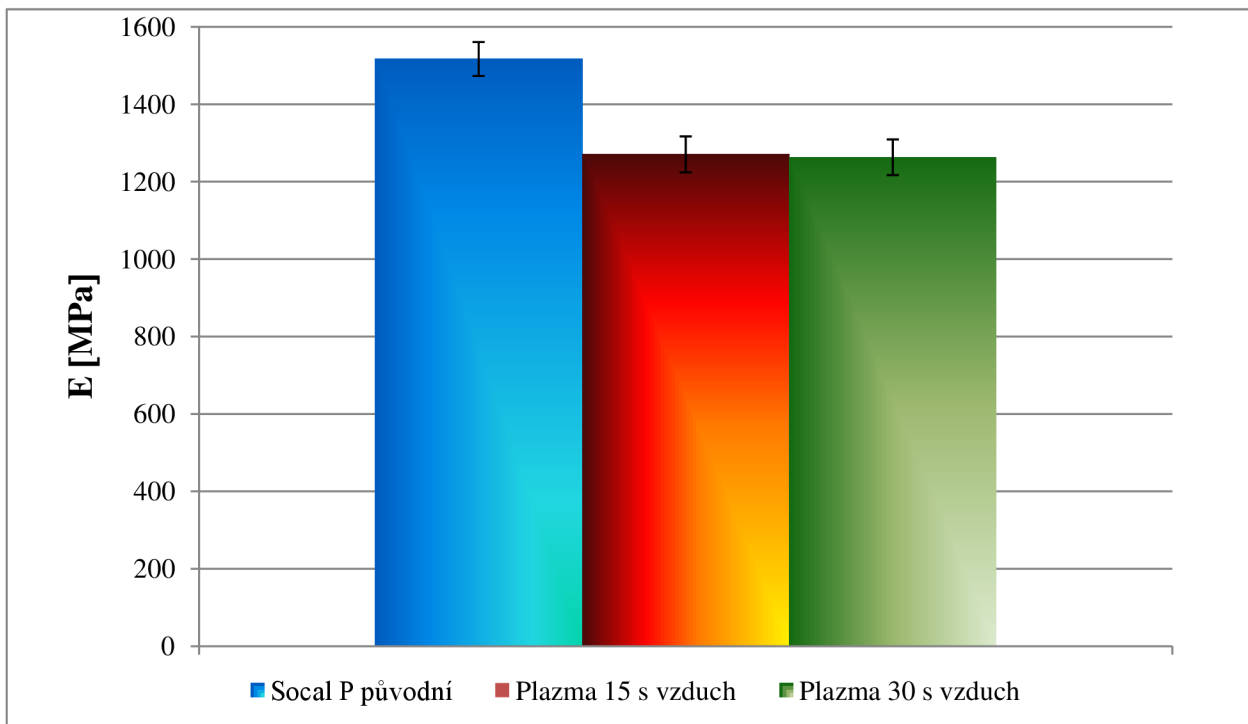
V případě hodnocení mechanických vlastností je patrný rostoucí trend meze kluzu u kompozitů s plnivem ošetřeným pomocí plazmy 1/D2 a 1/D3 (Obr. 20). U vzorku 1/D2 došlo k výraznějšímu nárůstu prodloužení při porušení zkušebního tělesa (Obr. 21). Naopak hodnota modulu pružnosti v tahu (Obr. 22) u vzorků 1/D2 a 1/D3 je posunuta k nižším hodnotám.



Obr. 20: Vliv povrchové úpravy plniva na mez kluzu lisovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 1 mm.min⁻¹.

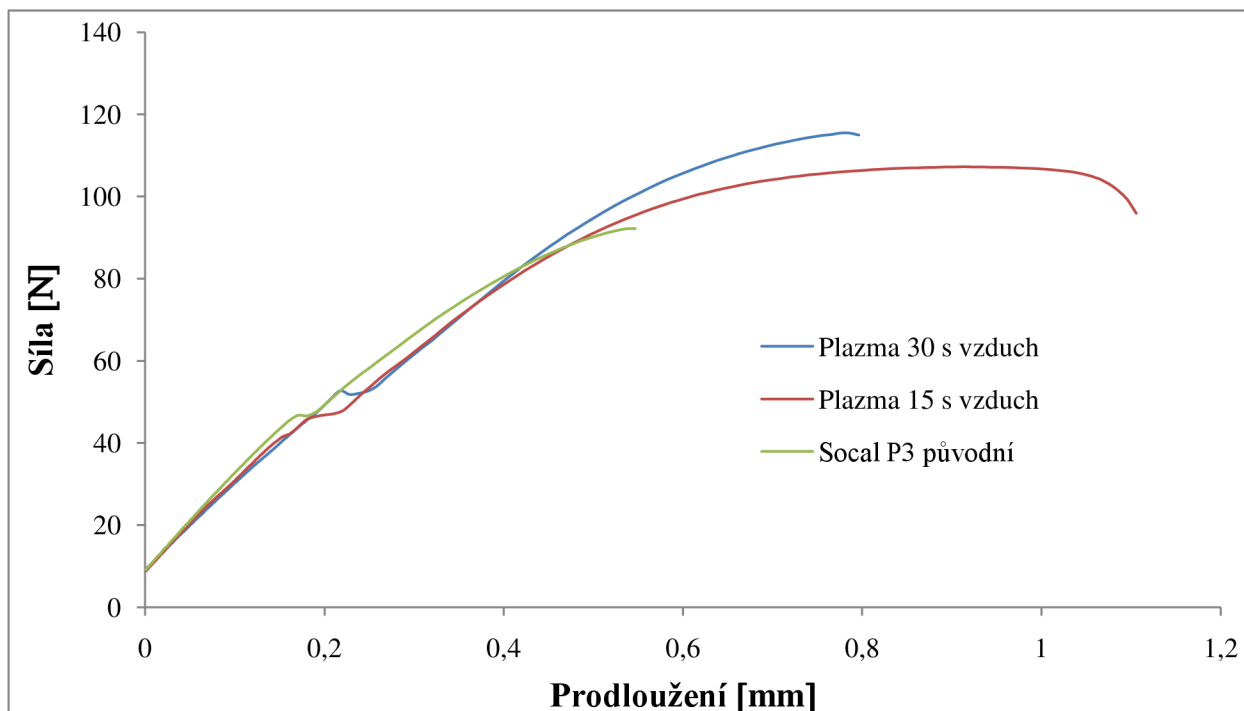


Obr. 21: Vliv povrchové úpravy plniva na prodloužení při porušení zkušebního tělesa u lisovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 1 mm.min⁻¹.



Obr. 22: Vliv povrchové úpravy plniva na modul pružnosti lisovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 1 mm.min⁻¹.

Při porovnání tahových křivek jednotlivých vzorků (Obr. 23) je zřejmý vliv úpravy plniva na tažnost. Při ošetření plniva plazmou 15 s v prostředí vzduchu došlo u kompozitu k výraznějšímu nárůstu tažnosti, což koresponduje i se snímky lomových ploch znázorněných na obr. 18.



Obr. 23: Porovnání záznamů tahových zkoušek pro jednotlivé materiály lisovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 1 mm.min⁻¹.

Stanovení tvrdosti a redukovaného modulu pomocí nanoindentace

Tato část diplomové práce je věnována vlivu úpravy plniva Socal P3 pomocí plazmového výboje na nanotvrdost a redukovaný elastický modul kompozitů PP/CaCO₃ připravených lisováním (sada 1).

Z naměřených hodnot uvedených v tab. 10. je patrné, že s nárůstem zatěžující síly dochází k nárůstu maximální a plastické hloubky vpichu a zároveň narůstá i plastická a elastická energie deformace. Nicméně index plasticity zůstává téměř konstantní při obou zatíženích (8 a 80 mN).

Tab. 10: Nanoindentace pro ztížení 8 a 80 mN

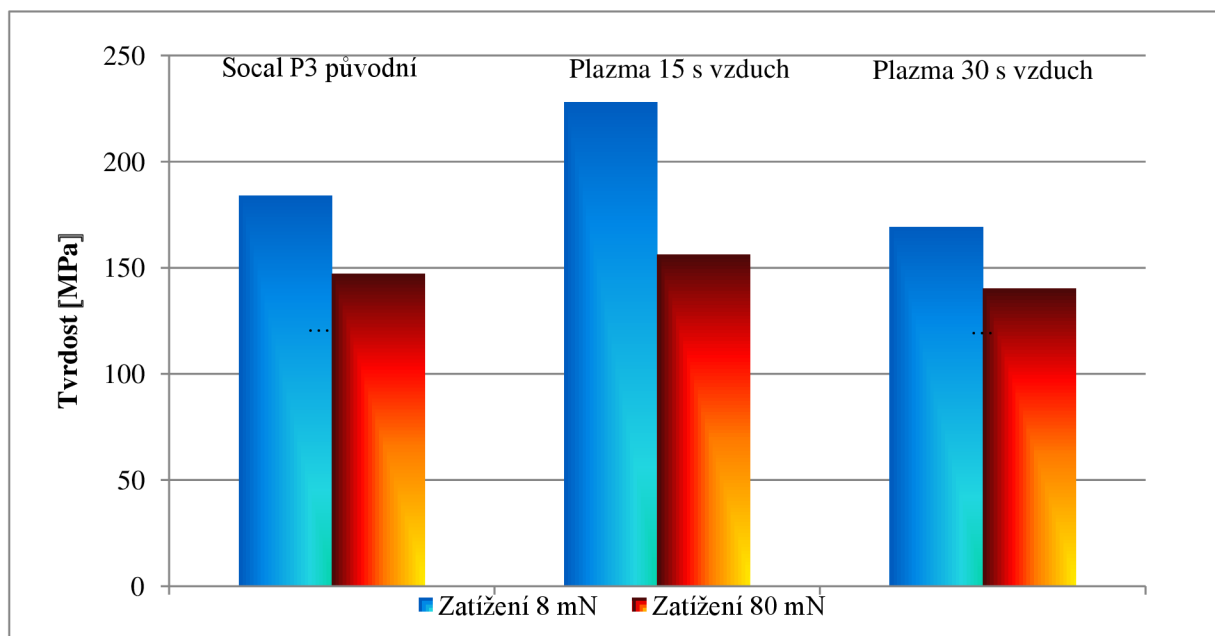
Zatížení Sada 1	8 mN			80 mN		
	1/D1	1/D2	1/D3	1/D1	1/D2	1/D3
Tvrdost [MPa]	184	228	169	147	156	140
Redukovaný modul [GPa]	3,24	3,89	2,99	3,03	3,05	2,76
Maximální hloubka h_{max} [nm]	1683	1471	1706	5826	5681	5985
Plastická hloubka h_p [nm]	1387	1239	1447	5073	4911	5184
Plastická energie W_{pl} [nJ]	4,23	3,58	4,27	131,67	129,57	131,87
Elastická energie W_{el} [nJ]	1,88	1,76	53,14	53,14	54,30	57,20
Index plasticity [-]	0,69	0,67	0,68	0,71	0,71	0,70

(vzorek 1/D1 – Socal P3 původní; 1/D2 – plazma 15 s vzduch; 1/D3 – plazma 30 s vzduch)

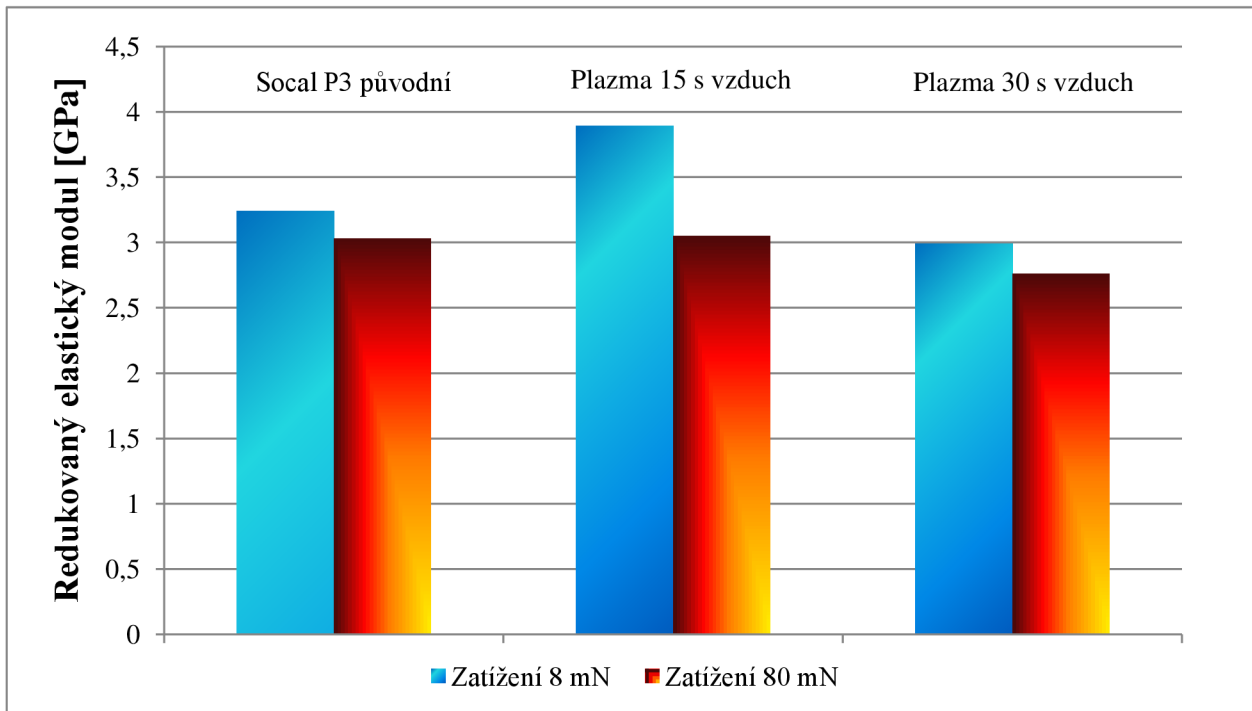
Z grafů znázorněných na obr. 24., 25. a 26. je zřejmé, že u kompozit s plnivem ošetřeným 15 s plazmou (1/D2) dochází ke zlepšení tvrdosti i redukovaného elastického modulu. Nárůst hodnot je patrný především u nižších hodnot zatížení (8 mN). U vzorku 1/D2 dochází také

k velmi výraznému zvýšení odolnosti vůči creepu (pronikání indentoru do tělesa při konstantním zatížení 100 mN v čase 60 s).

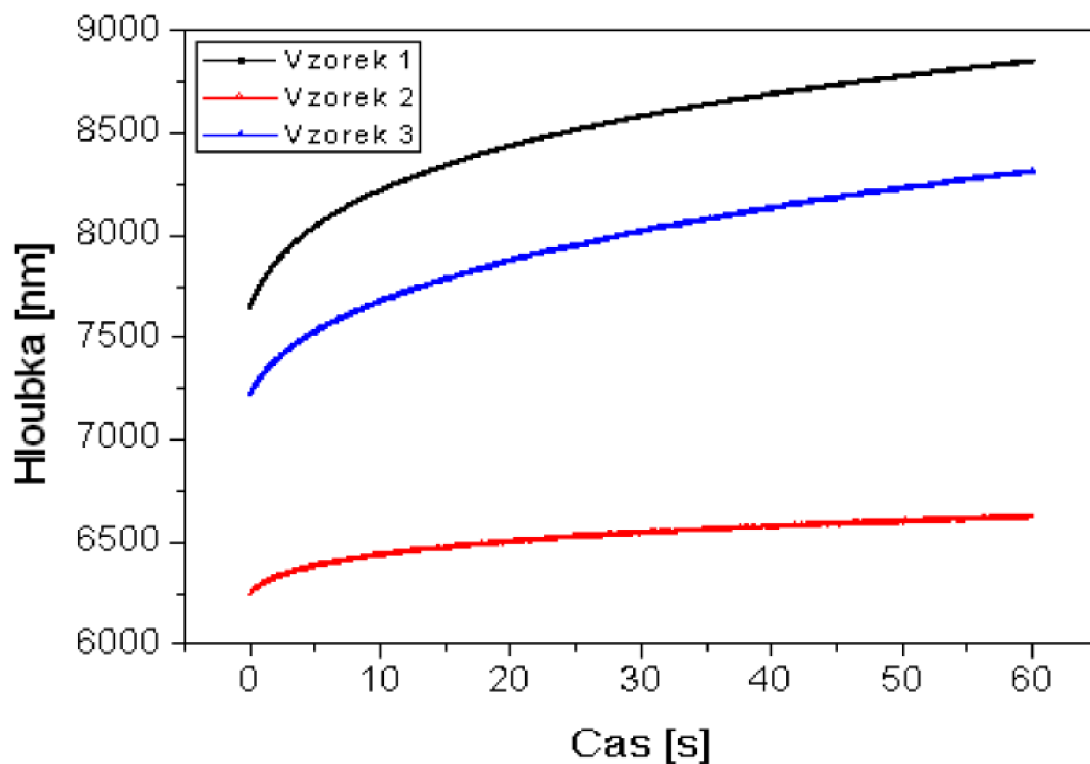
Z hlediska tvrdosti a redukovaného elastického modulu jsou rozdíly mezi vzorky výraznější především pro menší zatížení 8 mN. Při indentaci 80 mN je výsledek redukovaného modulu vzorku 1/D1 (Socal P3 původní) a 1/D2 (Plazma 15 s vzduch) prakticky totožný.



Obr. 24: Nanoindentace – výsledky tvrdosti kompozitů PP/CaCO₃ (sada 1).



Obr. 25: Nanoindentace – redukovaný elastický modul kompozitů PP/CaCO₃ (sada 1).



Obr. 26: Nanoindentace-creepové chování PP/CaCO₃.

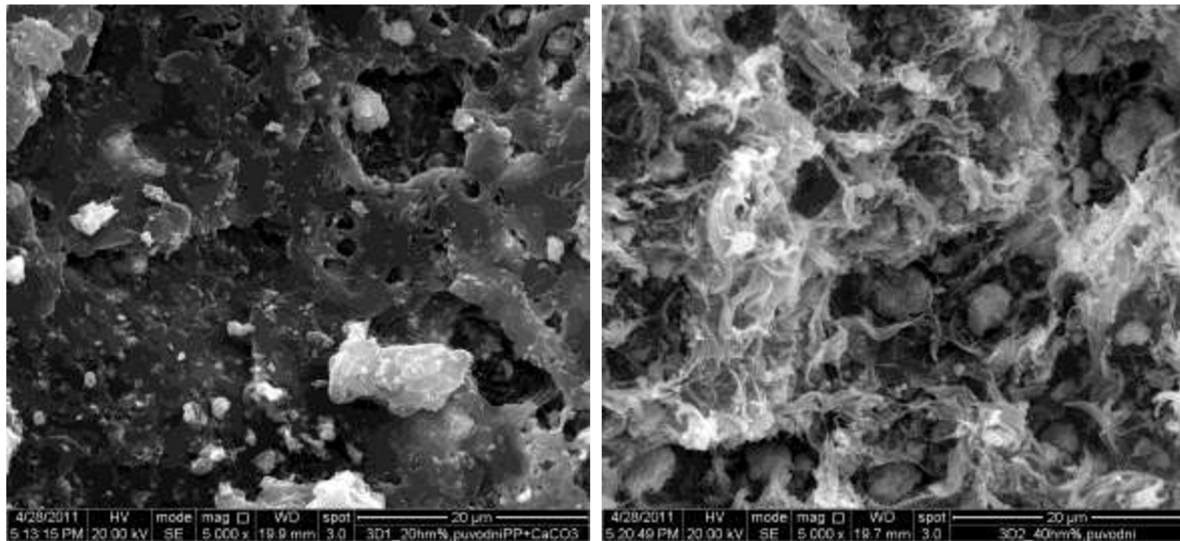
5.4 Hodnocení mechanických vlastností a struktury kompozitů připravených vstříkáním

U vzorků připravených lisováním bylo použito plnivo ošetřené v plazmovém výboji po dobu 15 s a 30 s ve vzduchu, pro stanovení optimální doby potřebné k opracování. Jako optimální čas se v korespondenci s výsledky obrazové analýzy a tahových zkoušek jevil čas 15s. Proto bylo plnivo pro přípravu vstříkovaných vzorků opracováno v plazmovém výboji 15 s. Pro zjištění zda může mít vliv na změnu v chování opracovaného plniva interakce s OH radikály, byla připravena i sada vzorků s plnivem ošetřeným plazmou 15 s v prostředí nasyceném vodními parami.

Studium vztahu mezi složením a mechanickými vlastnostmi kompozitního materiálu bylo prováděno na vzorcích s odstupňovaným obsahem plniva (20, 30 a 40 hm. %).

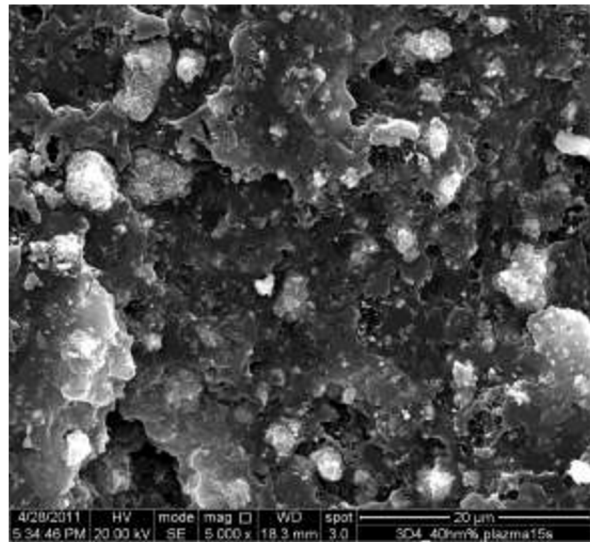
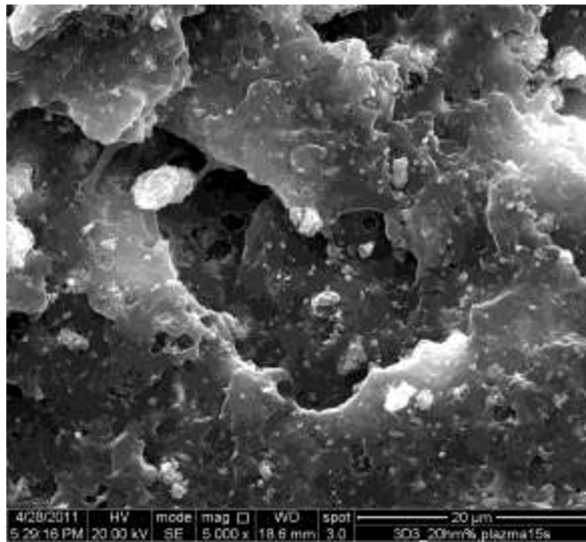
Rastrovací elektronová mikroskopie

Nejprve jsme se zaměřili na pozorování mikrostruktury lomových ploch zkušebních těles. Na SEM mikrosnímčích je vidět pozitivní vliv úpravy plniva pomocí plazmy (15 s vzduch) na snížení tvorby agregátů částic CaCO_3 a homogenitu celého systému především u 20 hm. % plniva (Obr. 27 c). Ze snímků je také patrné, že s rostoucím objemovým množstvím částic plniva se sklon k tvorbě agregátů zvyšuje.

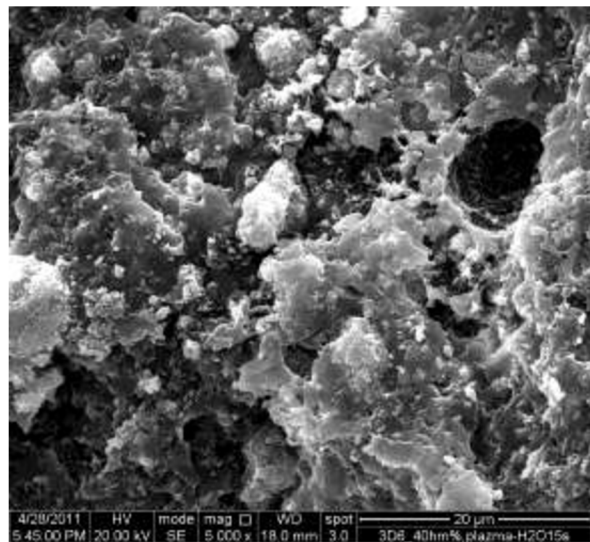
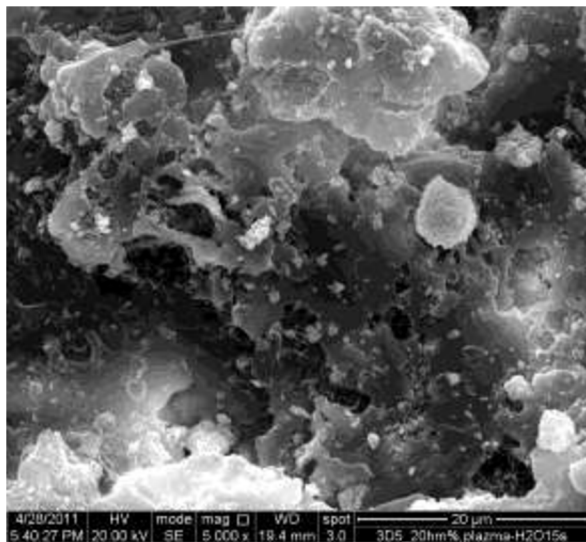


a) Socal P3 původní, 20 hm. % CaCO_3

b) Socal P3 původní, 40 hm. % CaCO_3



c) Plazma 15 s vzduch, 20 hm. % CaCO_3 d) Plazma 15 s vzduch, 40 hm. % CaCO_3



e) Plazma 15 s voda, 20 hm. % CaCO_3

f) Plazma 15 s voda, 40 hm. % CaCO_3

Obr. 27: Mikrosnímky lomových ploch kompozitů PP/ CaCO_3 (20 a 40 hm. % plniva), zvětšeno 5000 \times , SEM.

Tahová zkouška

Tahová zkouška vzorků připravených vstřikováním (sada 2) byla prováděna na universálním zkušebním stroji Zwick Z010. Měření bylo provedeno při rychlosti deformace 50 mm.min⁻¹ a teplotě 23 °C.

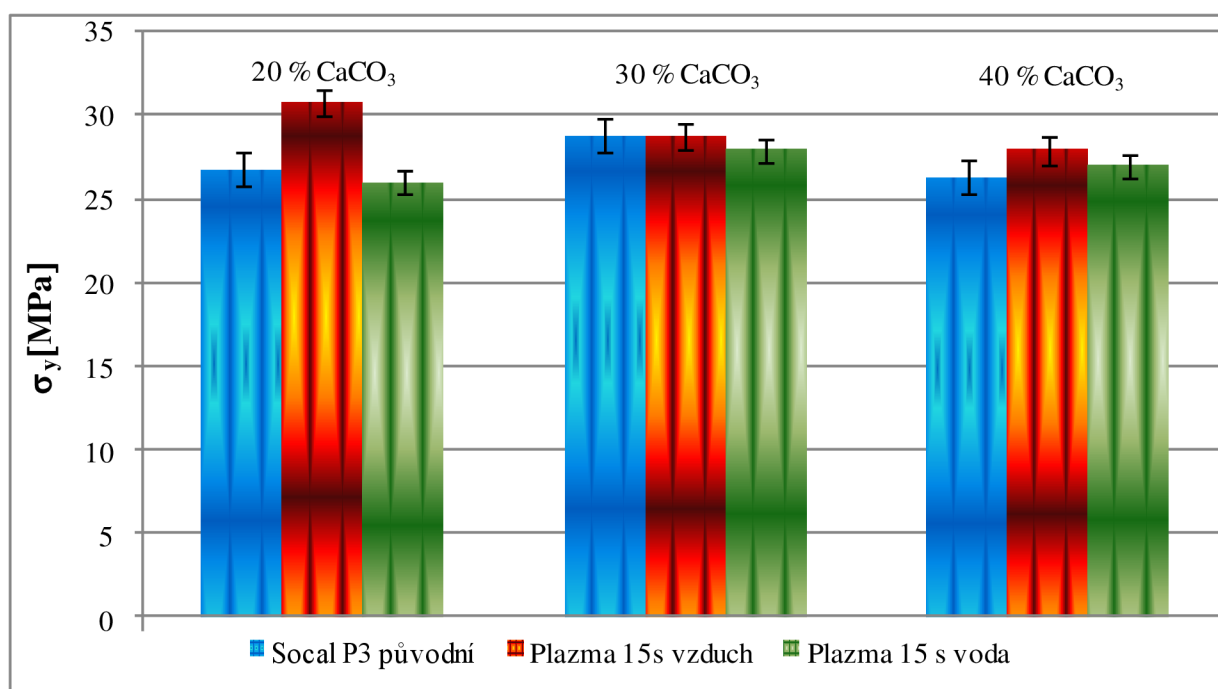
Výsledné vlastnosti jako mez pevnosti R_m a prodloužení při porušení zkušebního tělesa ϵ_{zlom} jsou uvedeny v tab. 11.

Tab. 11: Výsledné mechanické vlastnosti vstříkovaných kompozitů PP/ CaCO₃

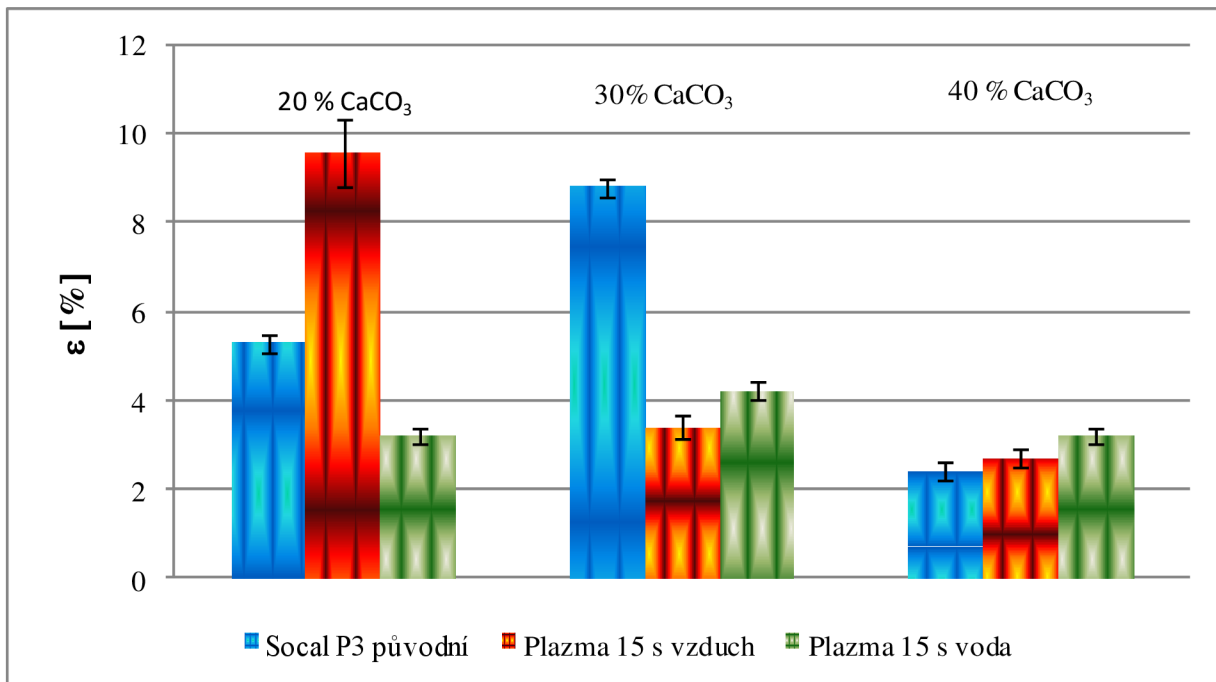
Sada 2		Ø R _m [MPa]	Ø ε _{zlom} [%]	A _{cu} [kJ.m ⁻²]
Socal P3 původní	2/D1	27 ± 1	5,3 ± 1,1	21,3 ± 0,0
	2/D2	29 ± 1	8,8 ± 4,7	35,4 ± 12,3
	2/D3	26 ± 1	2,4 ± 0,2	23,8 ± 2,0
Plazma 15 s vzduch	2/D4	31 ± 1	9,6 ± 0,8	35,3 ± 1,7
	2/D5	29 ± 1	3,4 ± 0,3	22,3 ± 2,1
	2/D6	29 ± 1	2,7 ± 0,6	20,4 ± 3,3
Plazma 15 s voda	2/D7	26 ± 1	3,2 ± 0,8	20,8 ± 4,1
	2/D8	28 ± 1	4,2 ± 0,2	28,6 ± 2,7
	2/D9	27 ± 1	3,2 ± 1,2	19,5 ± 6,2
Socal P3 původní (+ Exxcelor PO 1015)	2/D10	31 ± 1	4,8 ± 0,4	30,0 ± 5,7
	2/D11	32 ± 1	4,6 ± 0,7	34,0 ± 3,3
Plazma 15 s vzduch (+ Exxcelor PO 1015)	2/D12	31 ± 1	3,7 ± 0,7	37,3 ± 4,3
	2/D13	31 ± 1	7,5 ± 1,7	33,1 ± 2,9

V případě hodnocení mechanických vlastností (Obr. 28., 29.) došlo ke zvýšení hodnoty meze kluzu a tažnosti u kompozitu s 20 hm. % plniva ošetřeného pomocí plazmy 15 s na vzduchu (2/D4). U vyššího obsahu plniva efekt úpravy pomocí plazmy není tak výrazný.

U kompozitů s plnivem ošetřeným pomocí plazmy po dobu 15 s v prostředí nasyceném vodními parami (2/D7 – 2/D9) došlo ve srovnání s referenčními vzorky (2/D1-2/D3) k mírnému poklesu meze kluzu.

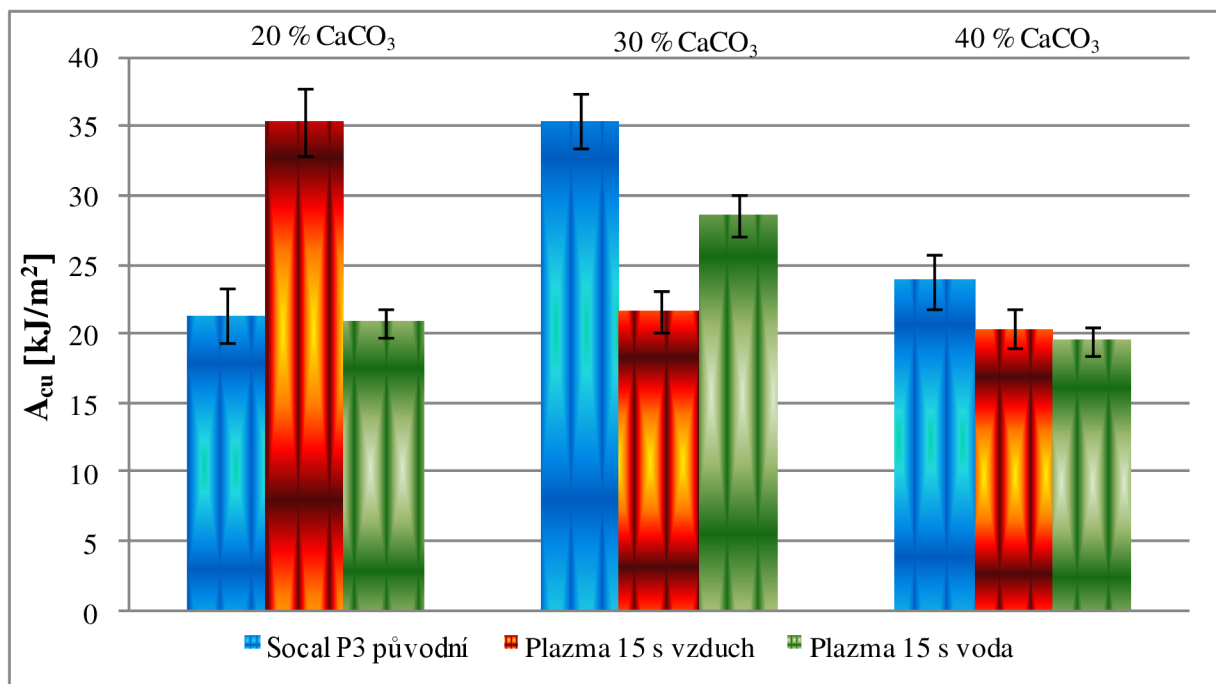


Obr. 28. Vliv povrchové úpravy plniva na mez kluzu vstříkovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 50 mm.min⁻¹.



Obr. 29: Vliv povrchové úpravy plniva na prodloužení při porušení zkušebního tělesa vsřikovaných kompozitů PP/CaCO₃. Rychlost zkoušky 50 mm.min⁻¹.

Vliv plazmového opracování plniva na houževnatost je znázorněno na obr. 30. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo u vzorku s plnivem ošetřeným pomocí plazmy 15s na vzduchu při obsahu plniva 20 hm. % a u referenčního vzorku obsahujícího 30 hm. % plniva.



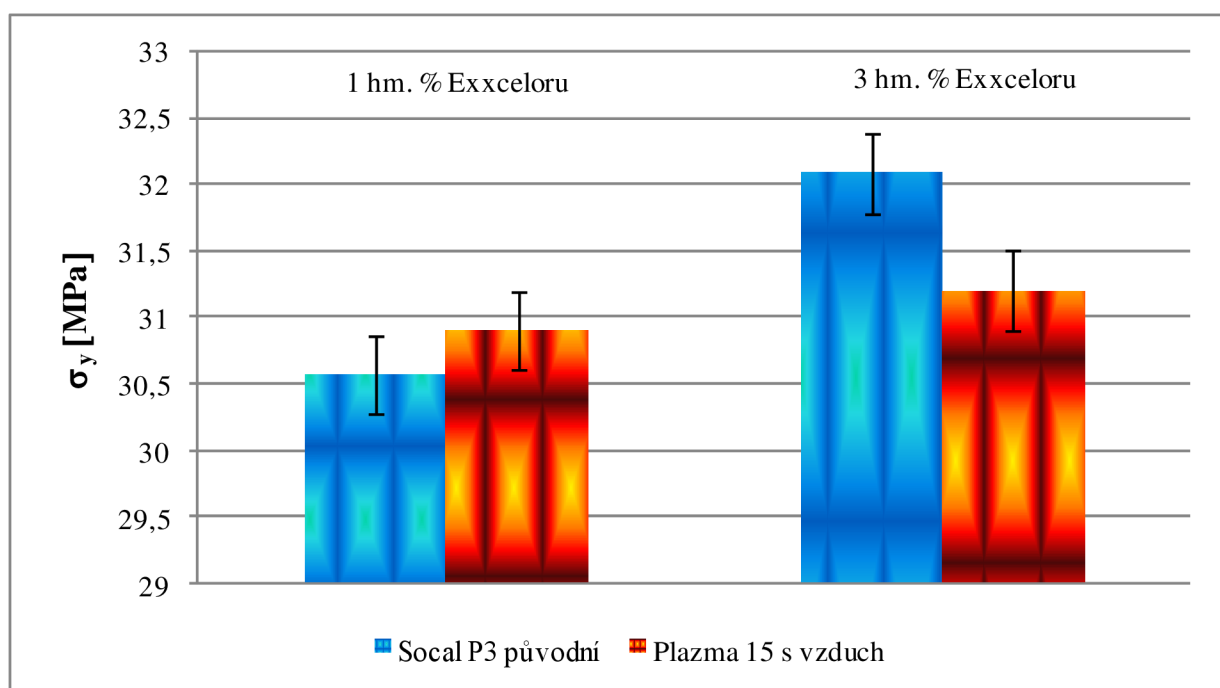
Obr. 30: Vliv povrchové úpravy plniva na parametr A_{cu} .

S rostoucím obsahem plniva se rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých kompozitů stávají méně výraznými. Trendy jsou obdobné jako u materiálů připravených lisováním. U vstříkovaných kompozitů se nejvýraznější změny meze kluzu a prodloužení projevují u 20 hm. % plniva, zatím co u lisovaných při 30 hm. % plniva. Což je otázka efektu zpracování.

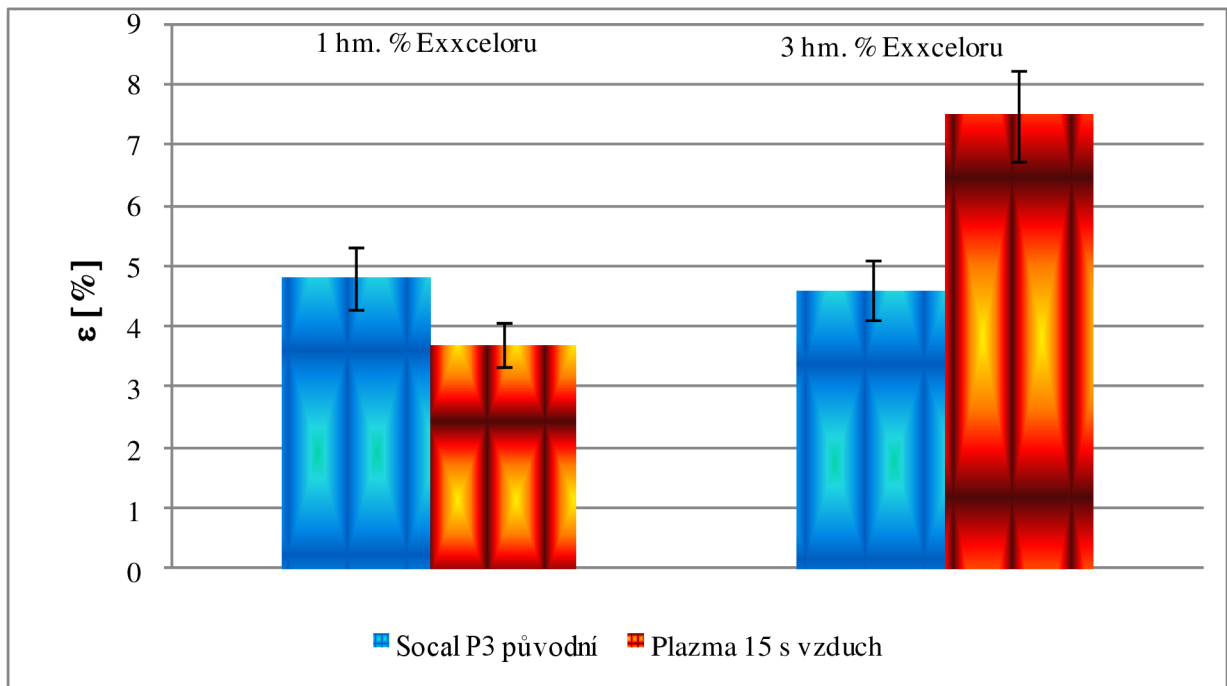
U vzorků 2/D10 – 2/D13 byl použit i přídavek vazebného prostředku Exxcелору PO 1015 (viz. tab. 7 str. 31). U kompozitů obsahujících 1 hm. % vazebného prostředku není efekt úpravy plniva tak výrazný jako u kompozitů s 3 hm. % vazebného prostředku.

U kompozitů s 3 hm. % vazebného prostředku a plnivem upraveným plazmou (15 s vzduch) došlo ke snížení meze kluzu a k výraznějšímu nárůstu tažnosti ve srovnání se vzorkem obsahujícím plnivo bez úpravy (Obr. 31, 32). Výsledky houževnatosti těchto vzorků vykazují značný rozptyl a jejich rozdíl je nevýrazný (Obr. 33).

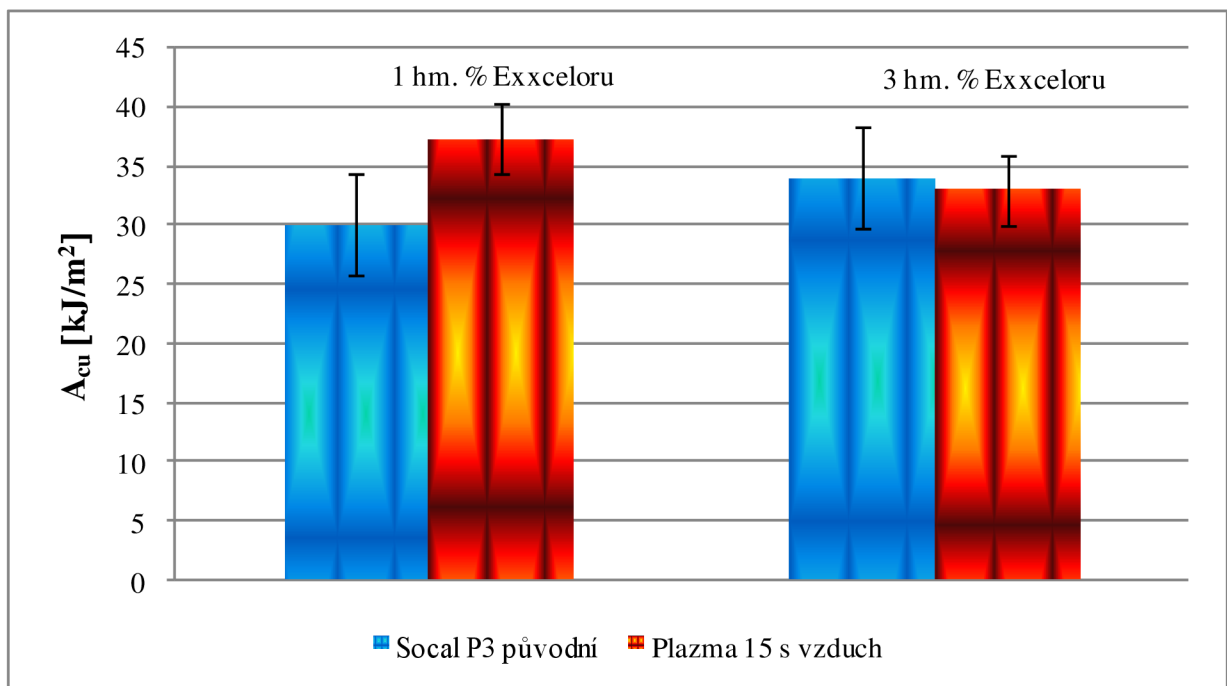
Při srovnání kompozitů s ošetřeným plnivem (plazma 15 s vzduch) bez (2/D5) a s přídavkem 3 hm. % vazebného prostředku (2/D13), došlo k výraznějšímu nárůstu tažnosti, což vede k předpokladu lepších pevnostně deformačních vlastností.



Obr. 31: Vliv povrchové úpravy plniva na mez kluzu vstříkovaných kompozitů PP/CaCO₃ s 30 hm. % plniva a přídavkem vazebného prostředku.



Obr. 32: Vliv povrchové úpravy plniva na prodloužení při porušení zkušebního tělesa vstříkovaných kompozitů PP/CaCO₃ s 30 hm. % plniva a přidavkem vazebného prostředku.



Obr. 33: Vliv povrchové úpravy plniva na parametr A_{cu} vstříkovaných kompozitů PP/CaCO₃ s 30 hm. % plniva a přidavkem vazebného prostředku.

6 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byla příprava kompozitu PP + anorganické plnivo a snaha nalézt nové postupy a technologie povrchové úpravy plniva, které by zajistily vyšší užité vlastnosti kompozitních materiálů.

Pro povrchovou úpravu komerčně dostupného plniva byla využita ne zcela obvyklá metoda ošetření plniva v plazmatu. Běžně dostupná komerční plniva jsou většinou povrchově upravována pro systematické vylepšování vlastností (např. houževnatosti). U kompozitu PP + anorganické plnivo je obecně známo, že adhezivní vrstva, eventuálně navazující mezifáze mají rozhodující vliv na chování celého systému. Pro studium vlivu ošetření povrchu plniva pomocí plazmy bylo využito komerční plnivo bez povrchového ošetření (Socal P3). Experimentální práce zkoumání vlivu povrchové úpravy plniva z hlediska dosažitelných vlastností kompozitů byly omezeny na krátkodobé mechanické vlastnosti, konkrétně zkouška tahem a zkouška rázové houževnatosti.

Posouzení vlivu ošetření plniva v kompozitech na bázi PP matrice bylo v první fázi zkoumáno na lisovaných tělesech z důvodu potlačení vlivu orientace. V další fázi pak na tělesech vstříkovaných (technologie běžně využívaná v praxi).

Výsledky předkládané práce lze shrnout do následujících hlavních bodů:

- Využití plazmy k povrchovému ošetření částic se ukázalo jako vhodná metoda. Byl pozorován vliv času působení plazmy i prostředí na výsledné vlastnosti kompozitů. Jako optimální podmínky z hlediska distribuce částic se ukázaly podmínky aplikace plazmy 15 s v prostředí vzduchu. Tyto výsledky byly potvrzeny i morfologickým zkoumáním lomových ploch.
- Výsledky získané z lomově mechanických zkoušek na lisovaných a vstříkovaných tělesech se pro stejná plnění liší. Příčinou je zřejmě skin-core efekt a rozptýlení částic v kompozitu při vstříkování.
- Vyhodnocení mechanických vlastností vstříkovaných těles prokázalo vliv plazmy (15 s vzduch) na zvýšení tažnosti a trend ke zvýšení houževnatosti z hlediska zkoumaného obsahu hlavně u kompozitu s obsahem 20 hm. % plniva.
- Využití vazebného prostředku při přípravě směsi mělo za následek změkčení matrice a tudíž i lepší interakci mezi částicemi a matricí. Byl patrný trend ke zvýšení tažnosti kompozitu s ošetřeným plnivem pomocí plazmy s obsahem 3 hm. % vazebného prostředku.

V rámci této práce bylo také využito nabídky fakulty strojní, ČVUT v Praze a ve spolupráci s Ing. Janem Rybníčkem, Ph.D. bylo použito zařízení NanoTest (MicroMaterials, UK) ke stanovení tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti pomocí nanoindentace u lisovaných kompozitů. Tato metoda opět ukázala citlivost připravených kompozitů na výše zmiňované parametry. Nicméně výsledky nejsou zcela v souladu

s makroskopickými zkouškami. A v budoucnu je potřeba nalézt přímou interpretaci s výsledky makroskopických vlastností.

Závěrem lze konstatovat, že metoda úpravy částic pomocí plazmy se ukazuje jako perspektivní a postavila tak základy studia a využitelnosti ošetření částic anorganického plniva pomocí plazmy.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Elber, G., *Back to Basics: Polypropylene*, *Plastics Design Forum*, trade journal (Vol. 18, No. 5), Advanstar Communications, 1993.
- [2] *Coordination Polymerization*, Textbook of Polymer Science, reference book (ISBN 0 471 07296 6), John Wiley & Sons, 1971.
- [3] Moore, E.P., *Introduction*, *Polypropylene Handbook*, reference book (ISBN 3-446-18176-8), Carl Hanser Verlag, 1996.
- [4] Cheng, C.Y., *Extrusion Behavior of Exxpol Metallocene Polypropylene*, ANTEC 1996, conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 1996.
- [5] Graves, V., *Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1994 Production*, *Modern Plastics Encyclopedia 1996*, reference book (M603.1.6), McGraw-Hill, 1995.
- [6] *Fortilene PP General Properties*, supplier technical report (5000), Solvay Polymers, Inc., 1989.
- [7] Schut, J.H., *The Metallocene Catalyst Ferment Continues*, *Plastics World*, trade journal (Vol. 53, No. 5), PTN Publishing Company, 1995.
- [8] Thompson, W.R., Bortolini, W., Young, D.R., Davies, J.K., *Polypropylene*, *Modern Plastics Encyclopedia 1988*, reference book (M603.1), McGraw-Hill, 1987.
- [9] Portnoy, R.C., *Polypropylene for Medical Device Applications*, *Medical Plastics and Biomaterials*, trade journal (vol. 1, no. 1), Canon Communications, 1994.
- [10] Petr Veselý, *Houževnatost polyolefinových kompozitů se submikroskopickými částicemi*, *Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno*, 2007.
- [11] *Shell Polypropylene Injection Molding Guide*, supplier design guide (SC:797-89), Shell Chemical Company, 1989.
- [12] Bailey, M.S., Brauer, D., *Polypropylene: New Array of Polymer Variations Expand End-use Applications*, *Modern Plastics Encyclopedia 1995*, reference book (M603.1.5), McGraw-Hill, 1994.
- [13] Miller, R. C., Blair, R. H., Vernon, W. D., Walsh, T. S., *Polypropylene*, *Modern Plastics Encyclopedia 1992*, reference book (M603.1.2), McGraw-Hill, 1991.
- [14] Van Vlack, L., *Elements of Materials Science and Engineering*, reference book (ISBN 0-201-09314-6), Addison-Wesley, 1989.

- [15] Harper, C., *Electrical Design Properties of Plastics and Elastomers*, Handbook of Plastics and Elastomers, reference book (ISBN 0-07-026681-6), McGraw-Hill, Inc., 1975.
- [16] *Electrafil Electrically Conductive Materials*, supplier technical report (MBC-1227 1193 5M), DSM Engineering Plastics, 1993.
- [17] R. A. Phillips and M. D. Wolkowicz, in E. P. Moore Jr., ed., *Polypropylene Handbook*, Hanser, Munich, 1996.
- [18] *Solid Practical Lasers*, Physical Chemistry, reference book (ISBN 0-7167-2402-2), W.H. Freeman and Company, 1994.
- [19] *Plastics: Product Design and Process Engineering*, reference book, Carl Hanser Verlag, Inc., 1995.
- [20] *Morphology and Order in Crystalline Polymers*, Textbook of Polymer Science, reference book (ISBN 0 471 07296 6), John Wiley & Sons, 1971.
- [21] *Materials Science of Polymers for Engineers*, reference book (ISBN 1-56990-192-9), Hanser/Gardner Publications, Inc., 1995.
- [22] Goddard, R., *Packaging Materials*, reference book (ISBN 0 902799 34 7), Pira- The Research Association for the P, 1993.
- [23] Portnoy, R.C., *Polypropylene for Medical Device Applications*, Medical Plastics and Biomaterials, trade journal (vol. 1, no. 1), Canon Communications, 1994.
- [24] Phillips, R.A., Wolkowicz, M.D., *Structure and Morphology*, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8), Carl Hanser Verlag, 1996.
- [25] Cheung, T., Tjong, S.C., Li, R.K.Y., *Mechanical Behavior of Calcium Carbonate Filled Beta-Crystalline Form Polypropylene Composite*, ANTEC 1996, conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 1996.
- [26] Phillips, P.J., Campbell, R.A., *The Crystallization Behavior of Polypropylene at Elevated Pressures*, ANTEC 1991, conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 1991.
- [27] Mezghani, K., Phillips, P.J., *The Morphology of the Gamma Form of Isotactic Polypropylene at 200 MPA*, ANTEC 1996, conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 1996.
- [28] Azar Parvizi-Majidi.: Whiskers and Particulates. *Comprehensive Handbook of Composite Material*, Volume 1 (2000); pp. 175-198.

- [29] Schlumpf, H.P., *Fillers and Reinforcements*, Plastics Additives, reference book (ISBN 3-446-17571-7), Carl Hanser Verlag, 1996.
- [30] H.H.Kausch, Ph.Béguelin.: *Deformation and Fracture Mechanisms in Filled Polymers*. Macromol. Symp. 2001, 142, 79-87.
- [31] Sun C.J., Safari P. at al.: *Effects of particle arrangement on stress concentrations in composites.*: Materials Science and Engineering A 405 (2005) 287-295.
- [32] Shi, G.H., Nedea, C., *Effects of Component Behavior and Concentration on Filled Thermoplastics Properties*, ANTEC 1994, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1994.
- [33] *Fillers and Reinforcements*, Plastics Compounding, trade journal – Advanstar Communications, Inc., 1996.
- [34] Washabaugh, F.J., *Fillers and Extenders*, Modern Plastics Encyclopedia 1988, reference book (M603.1), McGraw-Hill, 1987.
- [35] Keating, J., *Minerals Used in Polyolefins*, Polyolefins IX International Conference, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1995.
- [36] Borden, K.A., Weil, R.C., Manganaro, C.R., *Optimizing Mica-Filled Polypropylene*, Plastics Compounding, trade journal – Advanstar Communications, Inc., 1993.
- [37] Stockbower, D., *The Effect of Coupling Agents on the Viscosity of Talc-Filled Polypropylene*, ANTEC 1996, conference proceedings, Society of Plastics Engineers, 1996.
- [38] Béla Pukánszky, *Interfaces and interphases in multicomponent materials*, future.European Polymer Journal 41 (2005) 645-662
- [39] Rothon R.N., *Particulate-Filled Polymer Composites (Sekond Edition)*, Repra Technology Limited, Shawbury, UK (ISBN: 1-85957382-7), 2003.
- [40] Francis F. Chen, *Úvod do fyziky plazmatu*, Academia, Praha, 1984.
- [41] Radka Bálková, *Plasma surface treatment and modification of glass fibers for polymer composites*, Institute of Materials Chemistry, Brno University of Technology, 2007.
- [42] V.Martišoviš, *Základy fyziky plazmy*, Bratislava, Univerzita Komenského, (ISBN -80-223-1983-X), 2004.
- [43] Jan Čech, *Porovnávací studium vlivů parametrů výboje na vlastnosti plazmatu koplanárního bariérového výboje*, Brno, 2006. 90 s. Diplomová práce. Masarykova univerzita.
- [44] V. Čech, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, *Povrchové úpravy vláken pro polymerní*

kompozity, MM 2006/4, Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/pdf/c060444.pdf>

- [45] G. J. Pietsch, *Properties of dielectric barrier discharges in different arrangements*, Aachen University of Technology, Gasentladungstechnik, Schinkelstraße 2, 52056 Aachen, Germany
- [46] V. Čech, R. Příklad, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, *Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav*, MM 2005/4, Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav>
- [47] Viera Khunová, Joe Hurst Janigová, Vasilij Ivica Smatko; *I. Plasma treatment of particulate polymer composites for analyses by scanning electron microscopy; II. A study of highly filled polypropylene/calcium carbonate composites*, Polymer Testing 18 (1999), 501-509.
- [48] Axel Sonnenfeld, Adrian Spillmann, Cordin Arpagaus, Philipp Rudolf von Rohr, *Application of Plasma Surface Treatment to Solid-State Microscopic Particulates*, Plasma Process. Polym., 170-179, Wiley-VCH Verlag, 2009.
- [49] J. Jančář, *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, Ústav chemie materiálů, VUT Brno, první vydání, (ISBN -80-214-2443-5), 2003.
- [50] J. Jančář, E. Nezbedová, *Zkoušení plastů*, FCH VUT Brno, první vydání, (ISBN-978-80-214-3452-3), 2007.
- [51] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.