



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLASTOVÉ DÍLY AUTOMOBILŮ SE SNÍŽENOU ŠKRÁBATELNOSTÍ

AUTOMOTIVE PLASTICS WITH INCREASED SCRATCH RESISTANCE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MIKULÁŠ VIDA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. JOSEF JANČÁŘ, CSc.

BRNO 2011



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0553/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Mikuláš Vida**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Plastové díly automobilů se sníženou škrábatelností

Zadání bakalářské práce:

Příprava nanokompozitů na bázi PMMA a siliky pro aplikace na exteriérové plastové díly automobilů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Mikuláš Vida
Student(ka)

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání změn mechanických a reologických vlastností nanokompozitů na bázi PMMA, kde plnivem byly různé typy pyrogenní siliky (různý měrný povrch a výrobce). Bakalářská práce se v teoretické části zaměřuje na současný stav výzkumu, přípravy a vlastností polymerních nanokompozitů. Pro přípravu nanokompozitů byla zvolena rozpouštěcí metoda, kde do rozpuštěného PMMA byla zamíchána silika. Mechanické vlastnosti v tahu byly měřeny pod T_g , zatímco nad T_g byla měřena viskoelastická odezva (reometr). Plnivo na modul pružnosti pod T_g nemělo výraznější vliv, ale nad T_g (180 °C) jak elastický tak ztrátový modul s rostoucím obsahem siliky a se zvyšující se frekvencí (0,1–100 Hz) rostl. U vzorků s obsahem 1 % se ukázalo, že významnou roli hraje velikost částic a měrný povrch siliky. Nejvíce modul pružnosti PMMA, statický a dynamický, zvýšila silika M-5 o objemovém podílu 1%. Silika však s rostoucím množstvím způsobila významný pokles pevnosti a tažnosti.

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was the investigation of changes of mechanical and rheological properties of nanocomposites based on PMMA, where filler was fumed silica of four types (different surface area and producer). The thesis focuses on the theoretical part of the current state of research, preparation and properties of nanocomposites. The solvent method was chosen for the preparation of nanocomposites, where silica was mixed with dissolved PMMA. Tensile mechanical properties were measured below T_g , while viscoelastic response was measured above T_g . Silica had not significant influence on the modulus below T_g , but above T_g (180 °C) both modulus, storage and loss, have increased with increasing silica content and with increasing frequency (0,1–100 Hz). The particle size and surface area of silica in a content of 1 % influenced storage modulus of nanocomposites more with respect to the content of 2 %. For samples containing 1 % showed that the significant role played particle size and surface area of silica. The greatest increase of storage and loss modulus of PMMA was reached for silica M-5 in content 1 %. All type of silica decreased tensile strength and strain with increasing silica content in the same way.

KLÍČOVÁ SLOVA

PMMA, hydrofilní silika, nanokompozity, mechanické vlastnosti v tahu, reologie, elastický a ztrátový modul,

KEYWORDS

PMMA, hydrophilic silica, nanocomposites, tensile mechanical properties, rheology, storage and loss modulus

VIDA, M. Plastové díly automobilů se sníženou škrábatelností. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 37 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval paní Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za ochotu, laskavost, odborné a cenné rady, které mi usnadnily vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl také poděkovat mé rodině a to zejména za psychickou podporu během mého studia.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Nanověda a nanotechnologie	8
2.2. Kompozitní materiály	9
2.2.1. Matrice.....	9
2.2.1.1. Termoplasty	10
2.2.1.2. Termosety	11
2.2.2. Plnivo	11
2.3. Nanokompozitní materiály	14
2.4. Metody přípravy částicových kompozitů	14
2.5. Využití plastů v automobilovém průmyslu	15
2.6. Testování kompozitních materiálů.....	16
2.6.1. Mechanické zkoušky	16
2.6.2. Měření reologických vlastností	18
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1. Materiál	21
3.2. Příprava částicových nanokompozitů.....	21
3.3. Testování částicových nanokompozitů	26
3.3.1. Zkouška pevnosti v tahu	26
3.3.2. Reologická měření.....	27
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	28
4.1. Tahový test nanokompozitů.....	28
4.2. Reologický test nanokompozitů.....	31
5. ZÁVĚR.....	34
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	37

1. ÚVOD

Ještě v polovině minulého století nikdo netušil, že by lidé jednou byli schopni ovládat hmotu na molekulární či atomové úrovni. Většina vědců v té době byla přesvědčena o nemožnosti záměrně využívat atomy jako stavební jednotky v prakticky využitelných zařízeních [1].

Koncem padesátých let 20. století se však našli jednotlivci, kteří předpověděli možnost konstrukce zařízení na úrovni molekul, tak jak to od jak živa dělá matka příroda. Pravděpodobně prvním byl von Hippel, elektroinženýr z Massachusetts Institute of Technology (MIT), který zavedl pojem „molekulární inženýrství“ a poté fyzik R. Feynman, nositel Nobelovy ceny za fyziku, který v roce 1959 svojí památnou přednáškou „There's Plenty of Room at the Bottom“, přednesenou na výročním zasedání American Physical Society v Pasadeně, California, upozornil na možnost manipulace s objekty o nepatrných rozměrech. Hovořil tehdy o mikrotechnologii.

Uplynulo přibližně dvacet let, kdy na uvedené průkopníky navázal K. E. Drexler, svým článkem o molekulárním inženýrství a možnosti použít jako základní stavební kameny proteiny. K. E. Drexler také upozornil na pozitivní i negativní stránky molekulární nanotechnologie, jak nazval technologie vytváření komplexních struktur na molekulární úrovni. Jelikož molekuly mají rozměry řádově v nanometrech, vžil se postupně pro molekulární inženýrství či molekulární technologie termín nanotechnologie, který jako první použil v roce 1974 Taniguchi, když popisoval výrobní způsoby a měřicí techniku, při kterých je možné dosáhnout přesnost výroby součástí v nanometrech [1].

V současné době především nanomateriály již v mnoha případech opustily laboratoře a staly se předmětem praktického využití. Již několik let se používají nanostrukturní otěruvzdorné povlaky řezných nástrojů a komponent. Na trh byly uvedeny obkladačky s povrchovým filmem z nanočástic, na kterých se nedrží ani voda, ani špína. Již delší dobu se v automobilovém průmyslu používají nanokompozity polymer — jííl. Rozmístění pouze 5 % nanočástic montmorillonitu v polymerové matici způsobuje významné zvýšení pevnosti kompozitu. Zkouší se i přísada nanočástic CeO do motorového paliva s cílem snížení jeho spotřeby [1].

Pro optimalizaci použití polymerních materiálů i v náročnějších podmínkách se proto vyvíjejí nejen nové typy polymerních materiálů, ale zlepšují se také vlastnosti již stávajících polymerních materiálů přidáváním různých plniv za vzniku kompozitů. Kompozity s polymerní maticí tak v současné době svým objemem produkce a šířkou využití představují po železobetonu druhý nejpoužívanější typ kompozitních materiálů. Nanověda v současnosti představuje nejdynamičtěji se rozvíjející vědní disciplínu s obrovským znalostním a aplikačním potenciálem překračujících hranice jednotlivých vědních a technických disciplín [2].

Odolnost proti poškrábání je důležitou vlastností pro polymerní materiály v řadě nejrůznějších aplikací, kde za zmínku stojí automobilový průmysl a to jak díly exteriérové tak interiérové. V současné době je známo, že odolnost vůči poškrábání ovlivňuje velké množství materiálových parametrů, které však jdou svým účinkem často proti sobě a je snaha najít rovnováhu mezi těmito vlastnostmi.

Pokrok v této oblasti bude vyžadovat vývoj, přípravu a testování materiálů modifikovaných jak na povrchu, tak v objemu, přičemž matematické modelování vlastností těchto materiálů by mělo předcházet jejich přípravě a testování. Odolnost proti poškrábání není důležitá jen kvůli zhoršení mechanických vlastností, ale také z estetického hlediska, na které je kladen v dnešní době velký důraz. (dlouhodobá stabilita barvy a lesku bez škrábanců).

V této práci byl studován vliv měrného povrchu, velikosti a objemového podílu hydrofilní siliky na mechanické a viskoelastické vlastnosti PMMA, který se v automobilovém průmyslu využívá.

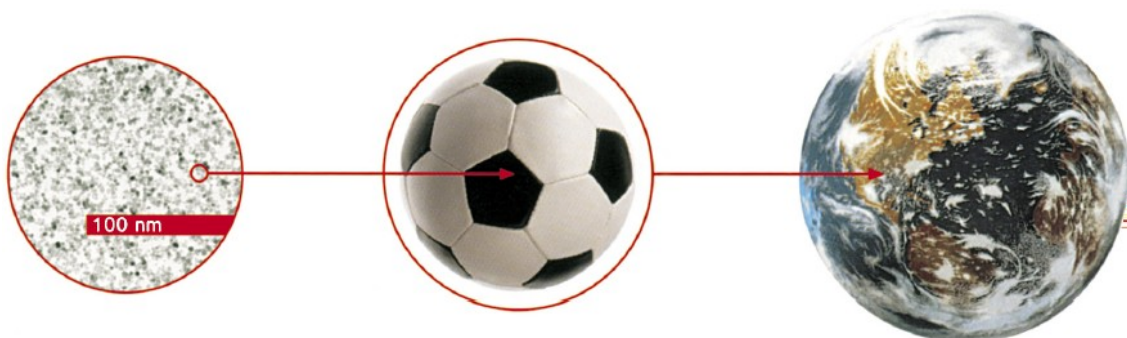
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Nanověda a nanotechnologie

Pojem nanotechnologie je v posledních letech jeden z nejskloňovanějších termínů řady vědních oborů, techniky i laickou veřejností. Pojem „nano“ je v inženýrské praxi běžně znám a vyjadřuje násobek – jednu miliardtinu metru (10^{-9}) základní jednotky. Nanotechnologie je pak relativně nový pojem obsahující jevy, techniky, zařízení nebo struktury, jejichž rozměry odpovídají úrovni nanometrů – jedné miliardtiny metru, tedy atomové a molekulární úrovni.

Takto zavedený pojem by však byl příliš široký, protože celý hmotný svět včetně nás samých je složen z atomů a molekul, jejichž stavy a ději se již dlouhodobě zabývají obory, jako je fyzika, chemie, biologie a další. Příkladem vnímání nanorozměrů vzhledem ke vztažené soustavě na obr. 1. Nový pojem „nanotechnologie“ tak musí znamenat více, než pouze obsah částí zmíněných vědních disciplín. Za nanotechnologie lze tedy označit jen takové materiály, systémy, jejich aplikace nebo způsoby tvorby, které splňují následující podmínky [1]:

- 1) Mají alespoň jeden rozměr nebo svoji vnitřní strukturu v intervalu velikostí 1 – 100 nm (0,001 – 0,1 μm)
- 2) Využívají fyzikálních nebo chemických vlastností na úrovni atomů a molekul, takže mají neobvyklé charakteristiky v porovnání se stejným materiálem nebo systémem, který nemá složky s nanorozměry
- 3) Mohou být kombinovány tak, aby vytvářely větší struktury s důsledky do makrosvěta



Obr. 1 Představa o rozměrech nano světa vzhledem ke zvolené soustavě [1]

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé a již v současnosti uplatňované v mnoha oblastech běžného života jako je elektronika (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika), strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje), stavebnictví (nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady), chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely), textilní průmysl (nemačkávané, hydrofóbní a nešpinící se tkaniny), elektrotechnický průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články), optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika), automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů), vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů), životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin) [3].

2.2. Kompozitní materiály

Kompozitní materiál neboli kompozit je název pro heterogenní materiál, který se skládá ze dvou a více nespojitých fází, uložených ve fázi spojitě. Jednotlivé fáze se od sebe liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi [4]. Fáze, která je spojitá nazýváme matrice a nespojitou fází výztuž (plnivo). Kompozity jsou vyráběny mechanickým mísením jednotlivých složek, čímž se liší např. od slitin, které jsou také heterogenní.

Diskontinuální fáze má obvykle lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost, atd.) než fáze kontinuální, z čehož vyplývá účel výztuže (plniva) a ten je zlepšení uvedených vlastností. Vlastnosti výsledného kompozitního materiálu nejsou pouze jednoduchým součtem vlastností jednotlivých složek, nýbrž jsou vyšší. Tento jev se nazývá synergismus a jeho existence je velmi významná, neboť nám dává možnost získávání materiálů zcela nových vlastností [5].

Mezi vlastnosti, které kompozitní materiály zlepšují, patří [6]:

Tvrdost	Váha
Tuhost	Únavová životnost
Odolnost proti korozi	Teplotně závislé chování
Odolnost proti otěru	Tepelná izolace
Akustická izolace	Tepelná vodivost

Přirozeně, ne všechny z výše uvedených vlastností mohou být zlepšeny najednou. Některé z vlastností jsou v přímo v rozporu např. tepelná izolace a tepelná vodivost.

Kompozitní materiály lze klasifikovat podle řady hledisek. Nejčastější rozdělení je podle povahy matrice a geometrického charakteru výztuže nebo plniva.

2.2.1. Matrice

Hlavní úlohou matrice v kompozitních materiálech je udržet výztuž na místě, chránit výztuž před okolními vlivy a převádět do ní napětí [7]. Matrice také určuje chemické a mechanické vlastnosti výsledného kompozitního materiálu a proto by měla mít dobré mechanické vlastnosti, dobrou adhezi k výztuži, dobrou odolnost proti okolnímu prostředí a v neposlední řadě by měla být také dobře zpracovatelná. Matrice má oproti plnivu nižší pevnost, zato je však pružnější. Zpravidla má také matrice nižší hustotu, než jakou má zpevňující fáze. Druh, typ a vlastnosti matrice však závisí zejména na konkrétní aplikaci kompozitního materiálu. Polymerní matrice jsou nejdostupnější a s největší variabilitou vlastností, proto jsou také v dnešní době hojně využívány v kompozitních materiálech.

Podle charakteru matrice dělíme kompozitní materiály takto:

- s kovovou matricí
- s keramickou matricí
- s polymerní matricí

Polymery jsou využívány jako matrice v kompozitních materiálech hlavně kvůli řadě výhodných vlastností. Ty jsou také důvodem jejich masového rozšíření jako konstrukčního i funkčního materiálu ve všech průmyslových oborech. Kromě výhod má však použití polymerních materiálů i svá úskalí, dané řadou nepříznivých vlastností, které musí být při jejich použití respektovány. V tabulce 1 jsou přehledně uvedeny výhody a nevýhody polymerů [2].

Tabulka 1 *Výhody a nevýhody polymerních materiálů [2]*

Výhody polymerů	Nevýhody polymerů
Nízká energetická náročnost výroby	Nízká mechanická pevnost
Snadná zpracovatelnost	Nízké hodnoty použitelných teplot
Snadná barvitelnost	Tvarová nestálost za tepla
Korozní odolnost	Vysoká tepelná roztažnost
Nízká hustota	Časově a tepelně proměnné vlastnosti
Nízká tepelná vodivost	Stárnutí
Výborné elektroizolační vlastnosti	Hořlavost

V technické praxi hrají důležitou roli nejrůznější aditiva, které jsou přidávána do plastů [8]. Důvodem jejich použití je schopnost modifikovat chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti matrice, hlavně ty nežádoucí, podle různých požadavků. Zpracovatelské přísady jako např. maziva a plastifikační činidla zase usnadňují, nebo dokonce umožňují přípravu a zpracování polymerní směsi.

Polymerní matrice lze z hlediska struktury a tepelného zpracování rozdělit na termoplasty a termosety.

2.2.1.1. Termoplasty

Mezi nejpoužívanější termoplasty patří polystyren (PS), polyetylén (PE), polypropylen (PP), polykarbonát (PC), polyetylén tereftalát (PET), polymethylmetakrylát (PMMA) a další. Jedná se o tuhé látky, které při určité charakteristické teplotě měknou a tečou. Tato teplota je buď teplota tání (T_m) u semikrystalických polymerů jako PP a PE nebo teplota skelného přechodu (T_g) u amorfních polymerů jako jsou PMMA, PC, PS, atd. Po ochlazení pod tuto teplotu tekuté polymery přejdou do pevného stavu. Charakteristickým znakem jsou dlouhé makromolekuly, které nejsou navzájem spojeny chemickými vazbami, ale pouze vzájemně fyzikálně interagují. Mezi tyto slabé interakce patří van der Waalovy síly, vodíkové můstky, atd. Velkou výhodou termoplastů je jejich tvarování za tepla, po ochlazení jejich stabilní tvar a možnost opětovného ohřevu a tvarování bez důsledků na vlastnosti [9].

POLYMETHYLMETHAKRYLÁT (PMMA)

Polymethylmethakrylát patří do skupiny esterů kyseliny methakrylové. Pro jeho výrobu se nejčastěji využívá bloková nebo suspenzní polymerace.

Nejcharakterističtější vlastností PMMA je jeho čírost a naprostá bezbarvost v tlustých vrstvách. To umožňuje nejen jeho dokonalou průhlednost, ale i snadné vybarvování. Odolností proti povětrnosti předčí PMMA všechny běžné termoplasty. I po mnohaletém

působení tropického podnebí byla zjištěna jen mimořádně malá změna jeho čirosti nebo zbarvení. PMMA je při teplotě 130 až 140 °C kaučukovitý a snadno tvarovatelný. Vykazuje i vynikající tvarovou paměť, projevující se vrácením tvarované desky do původního rovného tvaru zahřátím na T_g . Propustnost světla je u PMMA asi 92 % v celém rozsahu spektra (zasahuje až do UV-oblasti).

PMMA má dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, odolává vodě, zředěným alkáliím a kyselinám. Neodolává koncentrovanějším kyselinám a hydroxidům. Rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech, ketonech a etherech. Dá se dobře mechanicky obrábět. Tepelná odolnost bez zatížení je kolem 80 °C. Jeho nedostatkem je nízká povrchová tvrdost [10].

Díky svým jedinečným vlastnostem se PMMA hodí pro aplikace, jako jsou automobilové kryty zadních světel, čočky, kokpity letadel, zubní protézy a čelní skla.

2.2.1.2. Termosety

Mezi termosety patří například epoxidy, polyuretany, nenasycené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd. Jsou to většinou méně či více viskózní tekutiny tvořené relativně malými molekulami. Tyto monomery či oligomery jsou polymerizovány (vytvřeny) chemickou reakcí, která vede ke vzniku chemických vazeb mezi těmito molekulami. Vytvření probíhá buď za pokojové, nebo zvýšené teploty. Na rozdíl od termoplastů, kdy vznikají dlouhé lineární makromolekuly, mají termosety strukturu třidimenzionální polymerní sítě s různou hustotou. V ideálním případě je tedy termoset vlastně jedna velká makromolekula. Tento fakt však způsobuje to, že po zahřátí zůstávají termosety v pevné fázi, což sice zvyšuje jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, ale zase dochází ke zvýšení křehkosti a výrazně to omezuje recyklovatelnost [9].

2.2.2. Plnivo

Plniva se používají ke zlepšení mechanických vlastností, jako jsou mez pevnosti v tahu a tlaku, houževnatost, odolnost proti opotřebení a ke zlepšení tepelné a rozměrové stability. Materiály pro plniva jsou různého druhu, jako např. jemný skelný písek, jíly, vápenec anebo některé druhy polymerů. Plniva jsou většinou levná, a proto vedou ke snížení ceny výrobku [8]. Jedním z dnes často používaných plniv a nanoplniv, ať už do termoplastických či reaktoplastických matric, je oxid křemičitý označovaný jako silika.

SILIKA

Rozlišují se dva základní typy siliky, pyrogenní (hydrofilní) a povrchově upravená (hydrofobní).

Pyrogenní (termický) oxid křemičitý – SiO_2 je bílý prášek s velikostí částic od 7 do 50 nm a specifickým měrným povrchem od 50 do 400 m^2/g . Je to čistá forma oxidu křemičitého a je připravována reakcí tetrachloridu křemičitého v kyslíko-vodíkovém plameni.

Mezi významné výrobce patří společnosti Cabot Corporation, Tuscola, IL, USA (Cab-O-Sil), Degussa AG, Frankfurt/Main, Germany (Aerosil), Harwick Standard Distribution Corporation, Akron, OH, USA (Silica S) a Wacker-Chemie GmbH, München, Germany (HDK).

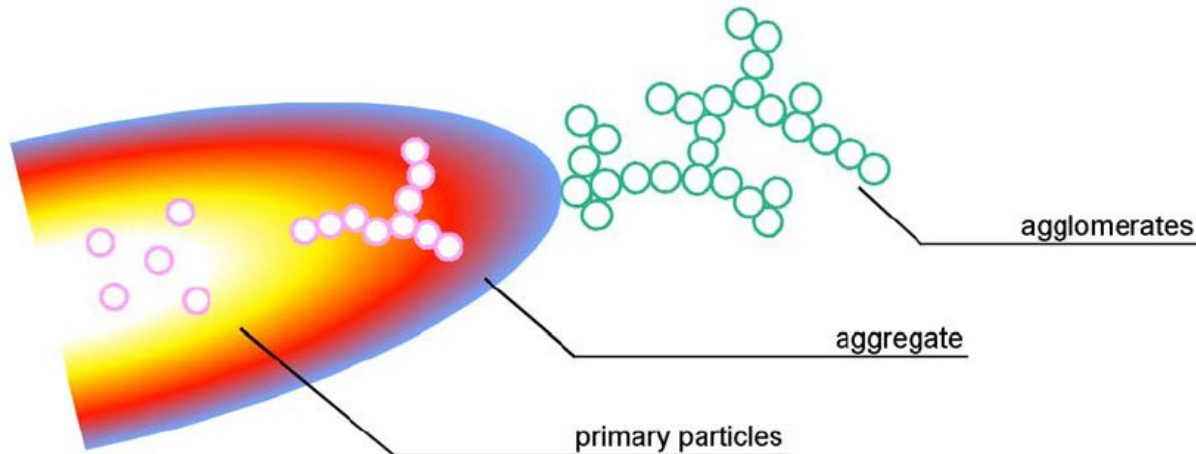
Níže popsaný proces výroby byl vyvinut s použitím technologie a zařízení na výrobu sazí aplikovaných na tetrachlorid křemičitý ve vynálezu společnosti Degussa AG. Pyrogenní oxid křemičitý se v současné době vyrábí na základě licence společnosti Degussa, která byla prodána jen několika dalším společnostem.

Postup výroby pyrogenní siliky

Kovový křemík a plynný suchý HCl reaguje za vzniku tetrachloridu křemičitého, který je dále míchán s kyslíkem a vodíkem a přiváděn do trubkového hořáku reaktoru, kde probíhají tyto reakce:

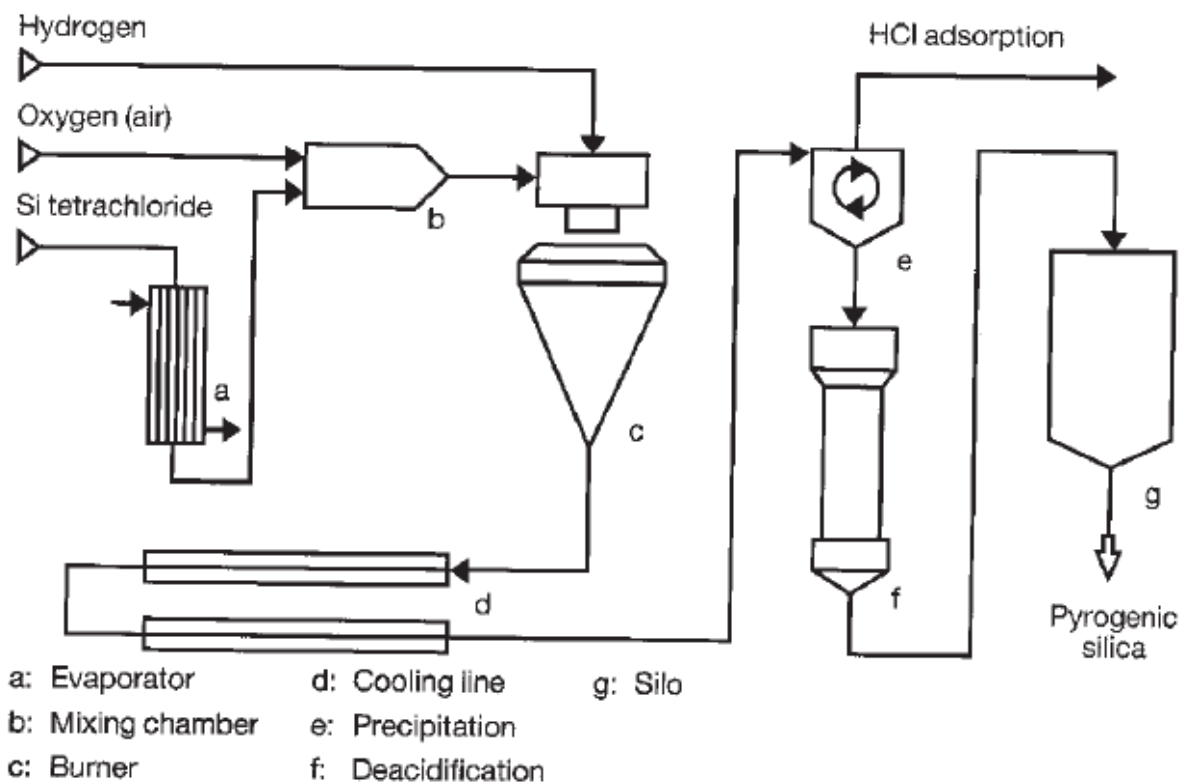


Reakční teplota se pohybuje kolem 1800 °C. Při reakci vzniklý HCl je odváděn na adsorpci a vrácen zpět do výroby. Primárně vzniklé částice siliky opouštějí hořák v roztaveném stavu, proto jsou schopny srůstat a tvořit větší částice. Jakmile projdou částice reaktorem, jsou ochlazeny, a při teplotě kolem 1710 °C přejdou do pevného skupenství a již nejsou schopny opětovného spojování. Před tímto ochlazením vytvářejí primární částice řetězovité agregáty s velikostí od 0,2 do 15 µm (obr.2).



Obr. 2 Schématické zobrazení vzniku agregátů a aglomerátů siliky [24]

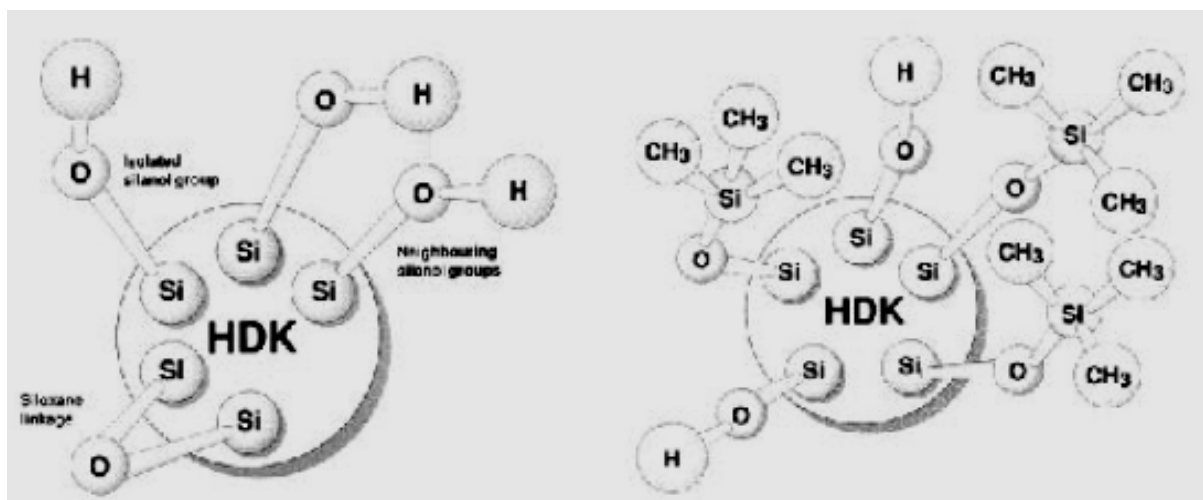
Pod bodem tání oxidu křemičitého (1710 °C) se částice také srážejí a tvoří aglomeráty a to v důsledku mechanického zachycení nebo aglomerace. K aglomeraci dochází také při sběrném procesu. Tyto mechanicko-fyzikální aglomeráty mohou být dezintegrovány mícháním během zpracování materiálu s pyrogenní silikou. Stopové množství HCl (méně než 200 ppm) jsou ponechány ve výrobku. Proces výroby někdy zahrnuje lisování, čímž se zvýší hustota výrobku přibližně 2 až 2,5 krát. Výrobní proces může být snadno upraven s ohledem na velikost primárních částic a velikostí a strukturou agregátů. Na obr. 3 je zobrazeno schéma výrobního procesu pyrogenní siliky.



Obr. 3 Schéma výroby pyrogenní siliky Aerosil, Degussa AG [11]

a: výparník, b: směšovací komora, c: hořák, d: chladicí linka, e: srážení, f: odkyselení, g: silo

Na obr. 4 je znázorněn rozdíl mezi chemickým složením povrchově neupravené (hydrofilní) a povrchově upravené (hydrofobní) siliky. Hydroxylové skupiny a to osamocené i spojené vodíkovými vazbami jsou hydrofilní, zatímco siloxanové skupiny jsou hydrofobní. Tyto chemické skupiny dělají povrch neupravené siliky hydrofilním a jsou nezbytné pro její vlastnosti a použití.



Obr. 4 Schéma chemické struktury povrchu neupravené (vlevo) a upravené (vpravo) siliky HDK [11]

Chemické a termogravimetrické analýzy naznačují, že na povrchu siliky existují přibližně 3 až 4,5 hydroxylové skupiny na čtvereční nm [11]. Na povrchu hydrofobní siliky jsou

některé hydroxylové skupiny nahrazeny dimethylsilyl, trimethylsilyl, dimethylsiloxan nebo oktyl skupinami. Typicky zůstane po úpravě povrchu kolem 1,5 OH skupin na čtvereční nm. Rozsah náhrady hydroxylových skupin poté upravuje hydrofobní vlastnosti siliky.

2.3. Nanokompozitní materiály

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nich alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů [4]. Nanokompozity, se jako řada dalších nanomateriálů, běžně vyskytují v přírodě, například v kostech. Poprvé byl vliv nanopliva publikován v roce 1970, kdy se do polymerů začaly přidávat přírodní jílové minerály jako bentonit nebo montmorillonit, charakterizované jemně tabulkovými krystaly. Od té doby se jako plnivo do polymerních matric používá řada materiálů jako uhlíková vlákna, nanotuby, fullereny, nanočástice různých oxidů např. SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ a mnoho dalších.

Různé typy nanoobjektů je možné třídit podle řady kvalitativních parametrů, avšak podle normy ISO/TS 27687 je základním parametrem pro třídění počet souřadnic, ve kterých daná struktura splňuje interval rozměrů 1 – 100 nm [2].

Nanobjekty se tedy dělí na:

- 0 dimenzionální – dosahují nanorozměrů ve všech třech osách – obecně nanočástice.
- 1 dimenzionální – dosahují nanorozměrů ve dvou osách – obecně nanovlákna.
- 2 dimenzionální - dosahují nanorozměrů pouze v jedné ose – obecně nanodesky.

Důvodem současného progresivního vývoje a použití nanokompozitních materiálů je obdobný jako u běžných kompozitních materiálů, tedy zlepšení mechanických, fyzikálních a chemických vlastností původního materiálu s využitím vlastností plniva. Největší výhodou použití nanomateriálů oproti klasickým kompozitním materiálům je skutečnost, že díky velkému měrnému povrchu a malému objemu nanočástic, lze stejného nebo i vyššího efektu na materiálové vlastnosti matrice dosáhnout při mnohem nižších hmotnostních koncentracích než u běžných plniv. Některých vlastností nanokompozitů nelze použitím běžných kompozitů dosáhnout vůbec.

V dnešní době se již vývoj zlepšování vlastností polymerů cestou klasických kompozitů dostal na hranici jejich technických možností [2]. Ty jsou dány především možnostmi adhezních a kohezních sil mezi plnivem a matricí. S tím je spojen vznik mikrodefektů jako důsledek řádových rozdílů velikostí jednotlivých fází kompozitu. Naproti tomu použití plniva v rozměrech nanometrů umožňuje intenzivněji měnit vlastnosti polymerní matrice, díky jeho schopnosti se iontově, kovalentně nebo koordinačně vázat s molekulami polymeru a tím maximalizovat mezifázovou adhezi. Rozměry nanopliva navíc umožňují rovnoměrnější dispergaci, což má za následek dosažení požadovaných vlastností při mnohem menším obsahu plniva, řádově 1 – 10 %.

2.4. Metody přípravy částicových kompozitů

Částicové kompozity lze připravit třemi různými postupy [12, 13]. Prvním je *in situ interkalační polymerace*, kdy se plnivo nechá nabobtnat v roztoku monomeru a následně je zahájena polymerace (teplotou, zářením, iniciátorem), čili monomer polymeruje již mezi

nabobtnaným plnivem a vyplňuje mezery mezi částicemi plniva. Další metodou je *interkalace v tavenině*, kdy se plnivo do matrice zabudovává přímo ve zpracovatelském zařízení, nejčastěji v extrudéru. V technologické praxi je tento způsob nejčastěji používaný pro svůj technologicky nenáročný postup. Poslední možností výroby polymerních částicových kompozitů je *roztoková metoda*. Při této metodě se polymer rozpustí ve vhodném rozpouštědle a přidá se plnivo, nejčastěji ve formě suspenze. Po zamíchání je rozpouštědlo následně odstraněno odpařením. Výhody a nevýhody jednotlivých metod přípravy jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2 Porovnání přípravy polymerních nanokompozitů *in situ*, v roztoku a v tavenině [13]

Způsob přípravy	Výhody	Nevýhody
in situ	velmi dobrá dispergace → velmi dobrá struktura nanokompozitu, dobré vlastnosti	náročná příprava, omezený počet typů polymerů, nízký obsah polymerů v kompozitu, omezené aplikace
v roztoku	velmi dobrá dispergace → velmi dobrá struktura nanokompozitu, dobré vlastnosti	náročná příprava, limitovaný počet vhodných polymerů, nutnost odstranění rozpouštědla, postup vhodný pro vodorozpustné polymery
v tavenině	využití neomezeně téměř pro všechny typy polymerních matric, technologicky nenáročný postup	nízký stupeň exfoliace, omezená dispergace plniva v matrici, nevyhnutelné použití modifikátorů

Při přípravě polymerních nanokompozitů je důležité dosáhnout homogenního zamíchání plniva do polymeru a jeho dobré dispergace [13]. Nanoplňniva mají tendenci vytvářet těžko dispergovatelné agregáty, resp. aglomeráty, což má negativní vliv na mechanické vlastnosti. Dobrou homogenitou a dispergací plniva v polymeru se dosahují dobré mechanické vlastnosti výsledného kompozitu.

2.5. Využití plastů v automobilovém průmyslu

Před rokem 1970 byly plasty považovány spíše za nekonstrukční materiál a byly používány v aplikacích, jako jsou pásy, hadice, těsnění, koberce, pneumatiky atd. Dnes pronikly plasty a polymerní kompozity do všech technických aplikací v automobilovém průmyslu a jejich využití stále roste. Od roku 1970 vzrostlo využití lehkých plastů z 60 liber na dnešních 240 liber [5]. Velké pokroky v materiálových vlastnostech, možnostech navrhování a zpracování polymerů zvýšily zájem výrobců aut o plasty, jako materiálu pro všechny hlavní automobilové komponenty včetně interiéru, exteriéru, podvozku, světlometů, elektrických a palivových systémů.

Kompozitní materiály se v automobilovém průmyslu používají čím dál častěji, kde výrazně snižují hmotnost jednotlivých součástí a tím i celého automobilu. To má za následek také snížení spotřeby, což je v dnešní době jedním z hlavních cílů výrobců aut. Jelikož kompozitní materiály jsou navíc vysoce odolné proti korozi a chemikáliím tak dochází při jejich použití také ke snížení nákladů na údržbu automobilů.

2.6. Testování kompozitních materiálů

Testování kompozitních materiálů vychází z testování polymerních materiálů, kdy mezi nejdůležitější patří testování mechanických vlastností v tahu, tlaku ohybu a smyku. Velmi významné je měření viskoelastických vlastností v pevném stavu i v tavenině. Znalost chování tavenin za různých podmínek je důležitá při zpracování. Rozdílné testy se dělají pro plněné a vyztužené kompozity. Důležité je také testování obsahu a rozložení plniva a výztuže. U koncových dílů pro automobilový průmysl je důležité testování vzhledu (barva, lesk) a odolnosti vůči poškrábání.

2.6.1. Mechanické zkoušky

Mechanické zkoušky slouží k posuzování mechanických vlastností nejrůznějších materiálů, výjimkou nejsou ani plasty a kompozitní materiály. Znalost mechanických vlastností používaných materiálů a jejich zkoušení je v praxi nezbytnou součástí nejen vlastního výrobního postupu, ale i kontroly výrobků a polotovarů a je i důležitým prostředkem a základem vývojových a výzkumných prací.

Mechanické zkoušky lze dělit podle několika hledisek [14]:

1. podle teploty, při které se zkouška provádí:
 - zkoušky při normální teplotě
 - zkoušky při zvýšené/snížené teplotě
2. podle charakteru působící síly:
 - statické (rychlost zatěžování vzorku je konstantní)
 - dynamické (síla narůstá rychle, během krátkého okamžiku dosahuje síla maxima)
 - únavové (cyklické, síla mění jak svou velikost, tak i směr)
3. podle druhu působícího namáhání:
 - tahem
 - tlakem
 - krutem
 - stříhem
 - ohybem

ZKOUŠKA PEVNOSTI V TAHU

Jedna ze základních a vůbec nejdůležitějších mechanických zkoušek je zkouška v tahu. (pro plasty je popsána normou ČSN EN ISO 527-1,-2). Při tahovém namáhání dochází k deformaci zkušební vzorku až do přetržení, čili se jedná o zkoušku destruktivní. Zjišťují se přitom napěťové a deformační charakteristiky, kterými jsou pevnost v tahu, mez kluzu,

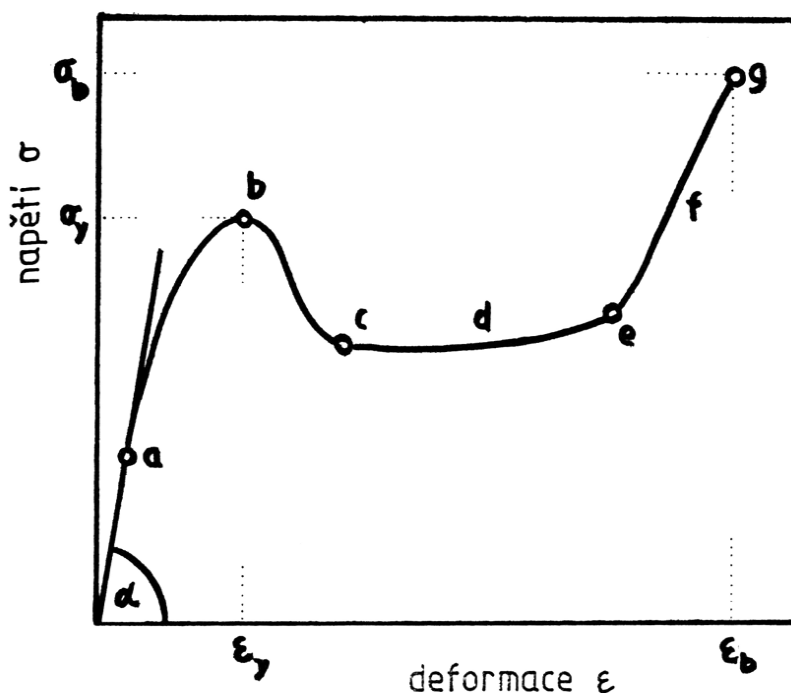
tažnost a jiné. Kromě těchto základních mechanických vlastností lze z hodnot získaných během zkoušky stanovit též modul pružnosti, mez úměrnosti a smluvní mez pružnosti.

Zkouška se provádí na normou stanovených vzorcích, které se upínají do čelistí zkušebního stroje. Během zatěžování plynule rostoucí silou se vzorek deformuje, až při určitém tahovém zatížení dojde k destrukci. Při zkoušce se registruje působící síla a odpovídající deformace.

Průběh této zkoušky je charakterizován tahovou křivkou materiálu (závislost působícího napětí na deformaci) zaznamenanou v tahovém diagramu.[14]

V *tahovém diagramu* (obr. 5) se bod *a* nazývá mez elasticity [15]. V intervalu od nulového napětí do meze elasticity platí Hookův zákon a veškeré deformace jsou elastické (pružné), což znamená, že po odstranění napětí deformace zmizí a délka vzorku se vrátí na původní velikost. Mez elasticity je tedy poslední hodnota napětí, kdy je deformace ještě pružná. Obvykle se příliš neliší od meze úměrnosti.

V oblasti nelineární elasticity (mezi body *a* a *b*) dochází k tomu, že část deformace je po odlehčení nevratná (plastická). Do bodu meze kluzu (bod *b*) nedochází u materiálu ke změně struktury. Po dosažení a překročení meze kluzu materiál podléhá plastické deformaci za současné změny struktury a materiál zůstává zdeformován, i pokud na něho přestane působit síla.



Obr. 5 *Obecný tahový diagram polymeru [15]*

Směrnice lineární závislosti odpovídá Youngovu modulu pružnosti v tahu E , body σ_y a ϵ_y reprezentují napětí a deformaci na mezi kluzu. Stanoví se z prvního lokálního maxima nebo smluvně z bodu, v němž se křivka začíná zřetelně odchylovat od lineárního průběhu. Poslední bod g odpovídá přetržení zkušebního tělesa, určuje pevnost v tahu σ_b a tažnost (deformace při přetržení) ϵ_b . Plocha pod křivkou udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa, je mírou houževnatosti materiálu.

ODOLNOST PROTI OTĚRU A POŠKRÁBÁNÍ

Významná část aplikací termoplastických kompozitů je dnes využívána tam, kde je konečný výrobek na viditelném místě a kde tedy významnou roli hrají estetické aspekty. V těchto případech se musí brát ohled nejen na mechanické, elektrické, a další vlastnosti, ale i na výše uvedenou estetiku. Vývoj a výzkum je zaměřen na vliv plniv na povrchové úpravy, barvu a odolnost proti poškrábání kompozitů a optimalizaci těchto faktorů tak, aby byl výsledný produkt prodejný.

Odolnost proti poškrábání a otěru je v dnešní době velmi důležitou vlastností, zejména v oblasti domácích spotřebičů a automobilovém průmyslu [16]. Výrobci jsou nuceni používat více nákladné polymery nebo se snažit vylepšit vlastnosti pomocí nejrůznějších plniv s cílem maximalizovat odolnost proti poškrábání. Tato odolnost má však dva zcela odlišné aspekty. Jedním z nich je skutečná fyzikální velikost škrábance, ale mnohem důležitější aspekt je obvykle viditelnost škrábance, protože to je to, co uživatel reálně vidí. Použitím plniva se často zvyšuje viditelnost škrábanců, což je nežádoucí.

Pokusy o změnu mechanických vlastností polymerů s cílem zvýšit odolnost proti poškrábání byly z velké části neúspěšné. Tento neúspěch je ale z části způsoben tím, že odezva polymerů na deformaci je velmi závislá na rychlosti testování. Mechanické vlastnosti polymerů jsou často testovány při mnohem nižších hodnotách rychlosti, než které nastávají při skutečném používání. Další komplikací je široké spektrum metod testování odolnosti proti poškrábání a otěru. Ty se liší například použitím hrotu s různou tvrdostí, přes poškrábání s postupně se zvyšující zátěží, tak aby byl co nejlépe popsán vliv na odolnost proti poškrábání.

Zvýšení odolnosti proti poškrábání lze docílit jednou, nebo kombinací některé z níže uvedených metod. Snížení koeficientu tření může ztížit poškrábání povrchu. Toho lze dosáhnout například tím, že se přidá mazivo, které migruje k povrchu. Další metodou je zvýšení tvrdosti povrchu, i když tato metoda je efektivní, pouze pokud je škrabací materiál méně tvrdý než polymer. Například tento způsob ochrání proti poškrábání jiným polymerem, ale neochrání ho proti písku, kamínkům nebo kovovým předmětům. Poslední způsobem ochrany proti poškrábání je vytvoření elastického povrchu například použitím měkkého pružného nátěru. Příkladem jsou například podlahy průmyslových hal, kde je podlaha obvykle pokryta vrstvou polyuretanu, která optimalizuje odolnost proti poškrábání, stupeň lesku a úroveň tření.

2.6.2. Měření reologických vlastností

REOLOGIE

Označení reologie pro vědní obor studující deformaci a tok materiálu bylo zavedeno americkým fyzikem E. C. Binghamem a všeobecněji přijato při založení americké Společnosti pro reologii v roce 1929. Reologie se zabývá studiem vnitřní reakce látek (pevných i tekutých) na působení vnějších sil resp. jejich deformovatelností a tokovými vlastnostmi.

Zásadní impulz pro rychlý rozvoj reologie v druhé polovině 20. století přišel s hromadným použitím pevných i kapalných polymerních systémů [17]. Ten byl na jedné straně spjat s požadavky na přípravu materiálů o předem známých vlastnostech, na straně druhé si pak vynutil chemickoingenýrský přístup při návrhu potřebných technologických zařízení.

Reologické chování polymerních materiálů hraje důležitou roli v řadě technologických operací. Znalost základních reologických veličin, viskozity, meze toku a modulů pružnosti je potřebná nejen k charakterizování surovin eventuálně produktů, ale i k řešení mnoha technických úloh a inženýrských výpočtů při navrhování, zdokonalování a kontrole různých výrobních a dopravních zařízení [18].

VISKOELASTICITA

Z hlediska odezvy materiálů na působení deformačního napětí můžeme materiály rozdělit do dvou skupin na látky elastické a viskózní.

Ideálně *elastický* materiál je takový druh materiálu, u kterého nedochází k disipaci vložené mechanické energie při zatížení. Veškerá energie akumulovaná v materiálovém vzorku je při jeho zatížení zpětně využita při odlehčení vzorku [19]. Pokud tedy působíme na ideálně elastický materiál nějakou silou, tak se okamžitě deformuje a po odstranění působící síly se vrátí do původního tvaru. Pro tyto materiály platí Hookův zákon (3), který je matematickým vyjádřením lineární závislosti mezi napětím a deformací.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (3)$$

kde E je konstanta úměrnosti, Youngův modul pružnosti v tahu v Pa.

Ideálně viskózní materiály se chovají odlišně ve srovnání s čistě elastickými materiály. Je to takový druh materiálu, u kterého dochází k disipaci veškeré vložené mechanické energie při jeho zatížení na energii tepelnou, přičemž tento proces je nevratný [19]. U těchto materiálů nedochází k žádnému zpětnému využití vložené mechanické energie při odlehčení vzorku. Pokud působíme silou na ideálně viskózní materiál, také dochází k deformaci, ale po odstranění této síly se již materiál nevrátí do svého původního tvaru. Pro tyto materiály platí Newtonův zákon viskozity (rovnice 4), který definuje vztah mezi napětím a rychlostí deformace jako přímou úměru.

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (4)$$

kde η je konstanta úměrnosti, dynamická viskozita v Pa·s, τ je tečné napětí a $\dot{\gamma}$ je rychlost deformace.

Látky, které se chovají podle této jednoduché rovnice a mají charakteristickou hodnotu viskozity, která nezávisí na rychlosti deformace, se nazývají newtonovské kapaliny [18]. Existují i nenevtonovské, u kterých není rychlost deformace úměrná napětí a tedy neplatí Newtonův zákon viskozity. Mezi tyto látky patří například roztoky a taveniny polymerů. U nenevtonovských látek tedy není viskozita látkovou konstantou, ale závisí na rychlosti deformace a tečném napětí. K charakterizaci toku těchto kapalin je nutno znát závislost viskozity na rychlosti deformace v širším intervalu deformací. Grafickým vyjádřením této závislosti je toková křivka.

Většina materiálů (včetně polymerů) se ale chová jako látky *viskoelastické* a jsou přechodovou oblastí mezi ideálně elastickým a ideálně viskózním modelem [13]. Tyto látky se pod vlivem mechanického namáhání chovají současně jako pružná hookovská látka a viskózní newtonovská kapalina. Ve viskoelastickém materiálu tedy dochází částečně k vratné (elastická složka) a částečně k nevratné (viskózní složka) deformaci. Část mechanické energie se v tomto druhu materiálu nevratně přeměňuje na teplo.

K popisu viskoelastických vlastností materiálů se používají reologické modely. Tyto modely jsou založeny na dvou základních elementech, které se kombinují do paralelních a sériových struktur. Pro ideálně elastické těleso je tento element pružina a pro ideálně viskózní těleso je to píšť. Mezi nejjednodušší reologické modely patří Maxwellův a Kelvinův model.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Materiál

Matricí částicových kompozitů byl granulát polymethylmethakrylátu (PMMA) PLEXIGLAS Formmassen 8N, Evonik (1,19 g/cm³, teplota měknutí 108 °C). Jako plnivo byly použity čtyři typy povrchově neupravené siliky o různém měrném povrchu a hustotě 2,2 g/cm³, jejichž charakteristické parametry jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Označení, vlastnosti a navážky použité siliky

Název	Výrobce	Velikost částic (nm)	Měrný povrch (m ² /g)	Označení	Navážka (g)	
					1 obj. %	2 obj. %
M-5	Cab-O-Sil	Desítky	198	M-5	0,5670	1,1383
EH-5	Cab-O-Sil	Desítky	402	EH-5	0,5660	1,1396
Aerosil 200	Evonik Degussa	12	200±25	A 200	0,5690	1,1365
Aerosil 380	Evonik Degussa	7	380±30	A 380	0,5686	1,1367

Kompozity byly připraveny roztokovou metodou a jako rozpouštědlo PMMA byl použitý aceton (Lach-Ner; 0,79 g/cm³, teplota varu 56 °C) a toluen (Lach-Ner; 0,87 g/cm³, teplota varu 110,2 °C) v kvalitě pro analýzu.

3.2. Příprava částicových nanokompozitů

Z důvodů vhodné volby rozpouštědla pro PMMA byl tento rozpouštěn v acetonu, toluenu a jejich směsi v poměru 1:1. Do varné baňky o objemu 500 ml, umístěné v olejové lázni, bylo naváženo 30 g PMMA a odměřeno 200 ml rozpouštědla. Tato směs byla zahřívána pod refluxem (obr. 6) za stálého míchání na magnetické míchačce při 60 °C. Olejová lázeň byla opatřena magnetickým míchadlem z důvodů rovnoměrnějšího a účinnějšího přestupu tepla. Byl sledován čas nutný k rozpuštění veškerého PMMA spolu s průběhem rozpouštění. Jako nejvhodnější rozpouštědlo se ukázal být aceton, který byl použitý při přípravě všech typů kompozitů. Toluén způsobil zežloutnutí a celkový čas rozpouštění byl delší.

Objemový zlomek každého typu siliky v PMMA byl 1 % a 2 %, celkem tak bylo připraveno devět vzorků včetně čistého PMMA. Siliku bylo nutné před zabudováním do PMMA vysušit. Sušeno bylo vždy konkrétní množství siliky pro jednotlivé vzorky kompozitů. Silika byla navažována na analytických vahách Mettler Toledo. Navážky siliky jsou uvedeny v tabulce 3.



Obr. 6 Aparatura použitá pro přípravu nanokompozitů

Sušení bylo provedeno v sušárně Venticell 111, BMT s cirkulací vzduchu za atmosférického tlaku (obr. 7a) při 120 °C po dobu 4 hodin a poté ve vakuové sušárně Vacucell 55, BMT za tlaku 0,05 bar (obr. 7b) při 120 °C po dobu 12 hodin. Pokud nebyla silika po vysušení vsypána do roztoku PMMA, byla uchována v exsikátoru.

K rozpuštěnému PMMA (celková doba rozpuštění cca 1,5 h) byla přidána silika a směs byla míchána ještě 30 min. Následně byla baňka umístěna na 30 min do ultrazvukové vany Kraintek K-5 (obr. 8) vyhřáté na 40 °C.

Suspenze PMMA se silikou byla poté vylita do vaničky z alobalu a umístěna do sušárny Venticell 111 a sušena při 90 °C po dobu 4 hodin. Ztuhlý materiál byl rozdrcen v mixéru na hrubší prášek a vysušen nad teplotou skelného přechodu (145 °C, 3 h, Venticell 111). Za účelem odstranění zbytkového množství acetonu byla drť ještě dosušena ve vakuové sušárně při 150 °C po dobu 48 hodin.

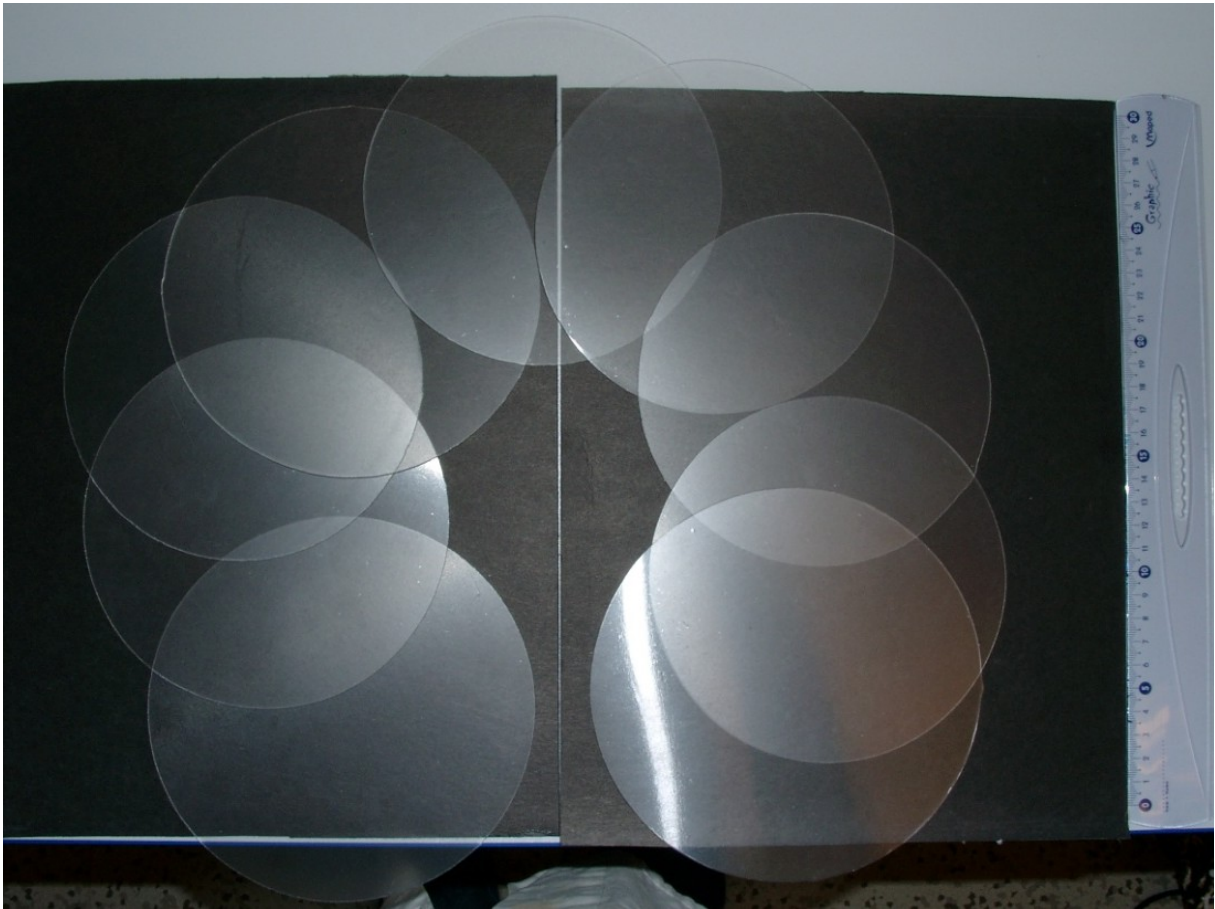


Obr. 7 (a) Sušárna Vacucell BMT, (b) Vakuová sušárna Venticell (BMT)



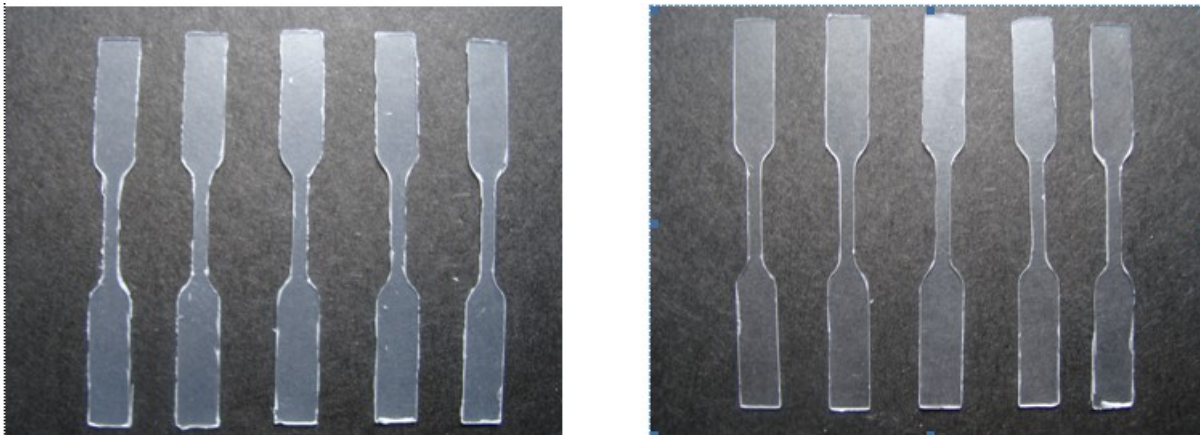
Obr. 8 Ultrazvuková vana Kraintek K-5

Z připraveného „granulátu“ byly vylisovány destičky o tloušťkách cca 0,5 mm (obr. 9) a 1,0 mm na lisu Fontijne Press, 300 kN, Netherlands. Všechny vylisované vzorky tloušťky 0,5 mm byly transparentní, bez bublin a viditelné přítomnosti aglomerátů siliky.



Obr. 9 Vylisované fólie nanokompozitů a čistého PMMA tlusté 0,5 mm

Z vylisovaných folií o tloušťce 0,5 mm byla následně vyseknuta tělíska typu 5B (ISO 572-2) na hydraulickém lisu H-62, Trystom Olomouc pro testování v tahu. Vyražená tělíska 5B měla nerovné okraje (obr. 10a), které byly před tahovým testem zahlazeny jemným brusným papírem (obr. 10b).



Obr. 10 Testovací tělesa typu 5B (a) původně vyseknutá tělíska, (b) tělíska po obroušení

Z fólií o tloušťce 1,0 mm byla vyseknuta kruhová tělíska o průměru 2,5 cm (obr. 11) na reologická měření viskoelastické odezvy nad T_g v režimu teplotního a frekvenčního sweepu.

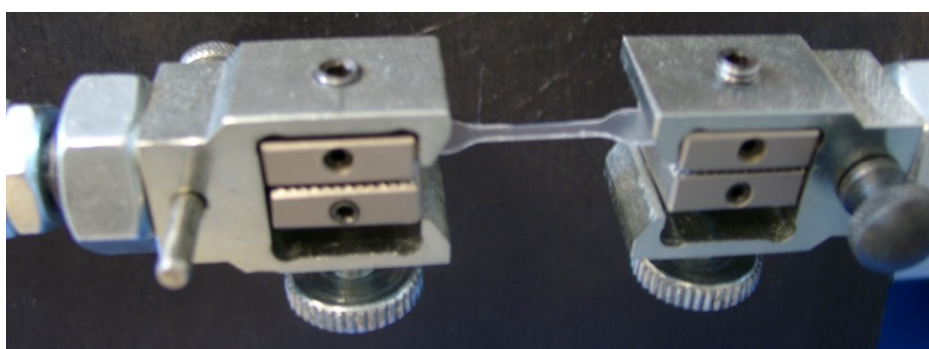
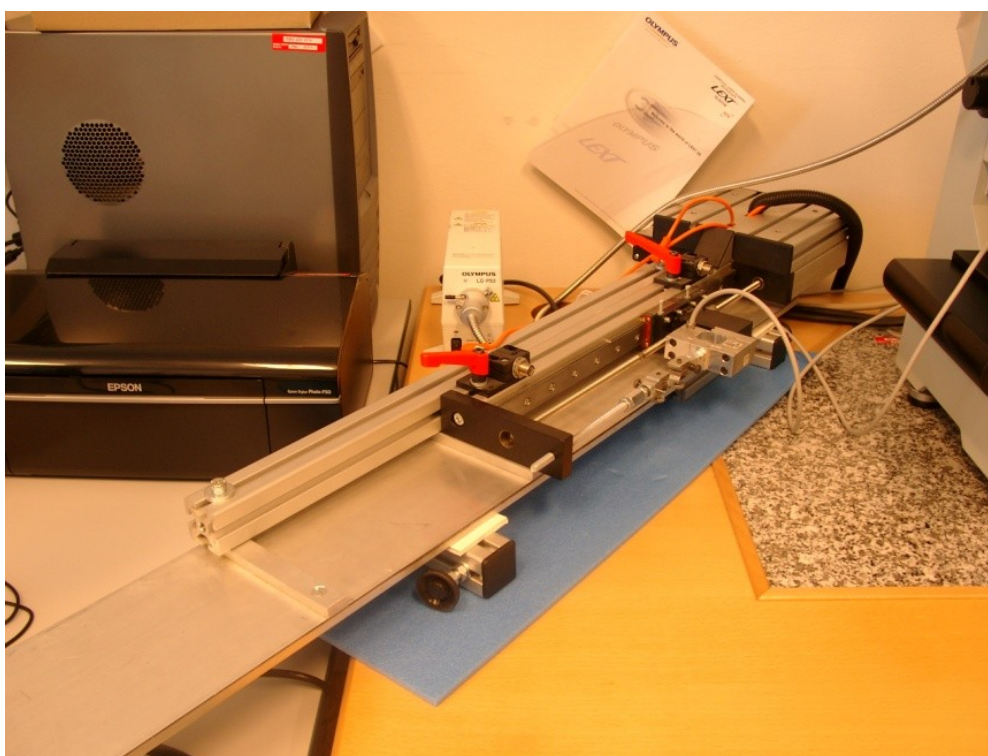


Obr. 11 *Vylisovaná a vyražená tělíska na reometr*

3.3. Testování částicových nanokompozitů

3.3.1. Zkouška pevnosti v tahu

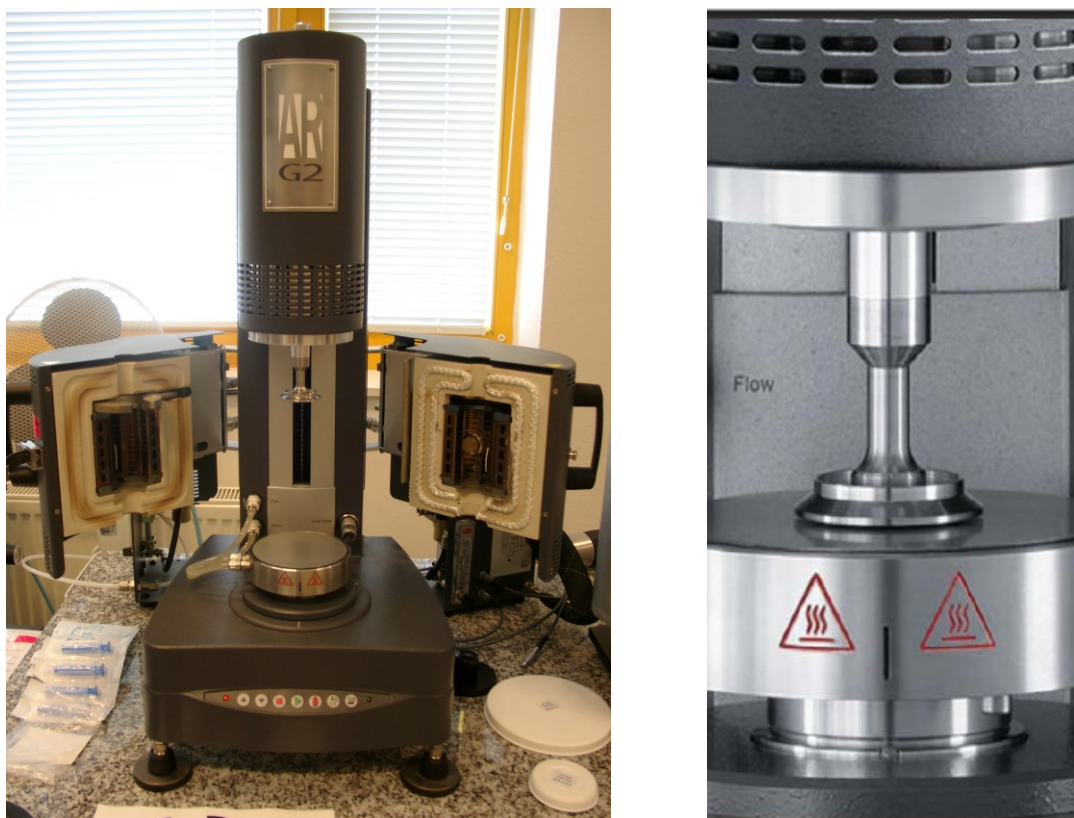
Pevnost, tažnost a modul částicových kompozitů v tahu byly testovány na horizontálním zkušebním stroji LabTest (obr. 12) rychlostí 1 mm/min za pokojové teploty. Přístroj je vybaven siloměrnou hlavou 500 N. Modul byl vyhodnocen dle ISO 527-1. Tloušťka a šířka střední části testovaných těles byla měřena pomocí posuvného měřítka na třech místech s přesností 0,005 mm.



Obr. 12 Horizontální zkušební stroj LabTest (nahore) a detail čelistí stroje LabTest s upnutým vzorkem (dole)

3.3.2. Reologická měření

Reologická měření nanokompozitů byla v oblasti nad T_g provedena na reometru AR G-2, TA Instruments (obr. 13) za použití geometrie deska-deska. Nejdříve bylo provedeno deformační měření při teplotě 180 °C a frekvenci 1 Hz v rozsahu deformací 0,1–10 %, s cílem nalézt lineární viskoelastickou oblast, ve které elastický modul nezávisí na deformaci. Z tvaru napěťové odezvy byla pro frekvenční měření zvolena hodnota deformace 0,1 %. Frekvenční měření v rozsahu 0,1–100 Hz byla provedena při teplotě 180 °C.



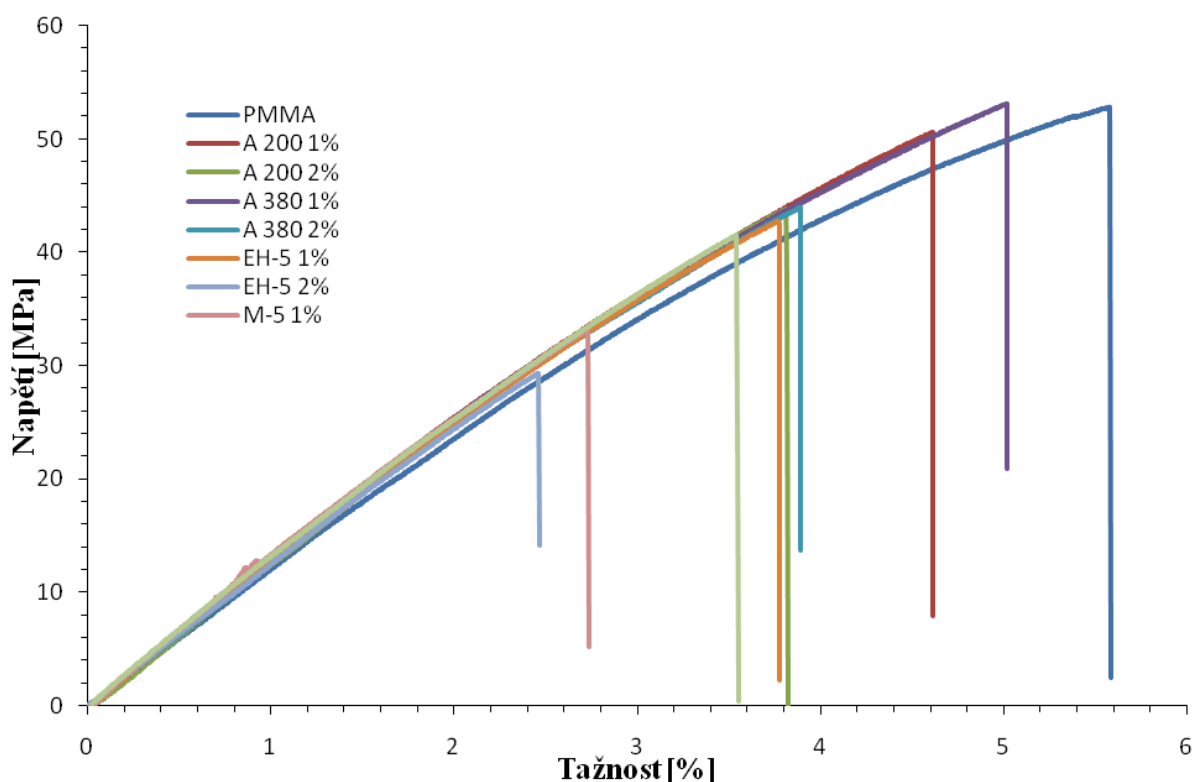
Obr. 13 (a) Reometr AR G-2, TA Instruments (b) detail geometrie deska-deska

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

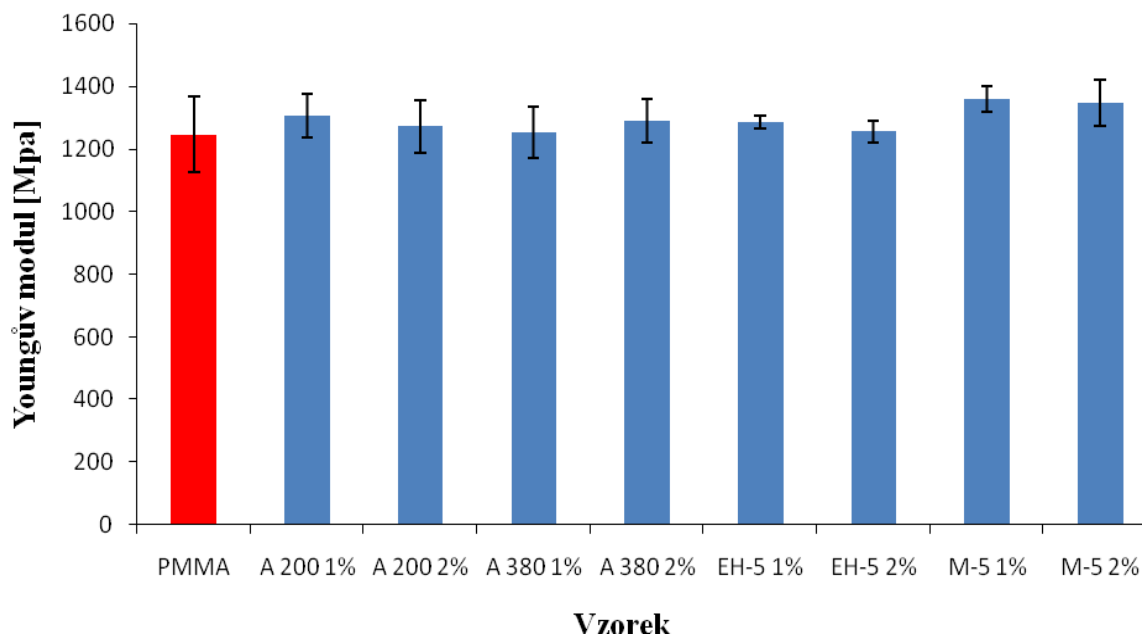
4.1. Tahový test nanokompozitů

Z tahových testů, kdy ukázky jednotlivých tahových křivek jsou uvedeny na obr. 14, je zřejmé, že silika změnila mechanické vlastnosti v tahu (obr. 15 až 17). Přídavkem všech typů siliky došlo ke snížení tažnosti i pevnosti, přičemž obě veličiny s rostoucím množstvím siliky klesly bez ohledu na měrný povrch siliky. S přídavkem siliky 1 % došlo k poklesu tažnosti o 32 %, s přídavkem 2 % se tažnost snížila o 45 % vzhledem k čistému PMMA. Ve stejném pořadí došlo s přídavkem siliky k poklesu pevnosti o 17 % a 31 %. Modul pružnosti se s přídavkem siliky zvýšil velmi nepatrně o asi 2 %; výjimkou byla silika M-5, která zvýšila modul o asi 8,5 % bez ohledu na objemové množství. Tyto výsledky korespondují s reologickým měřením.

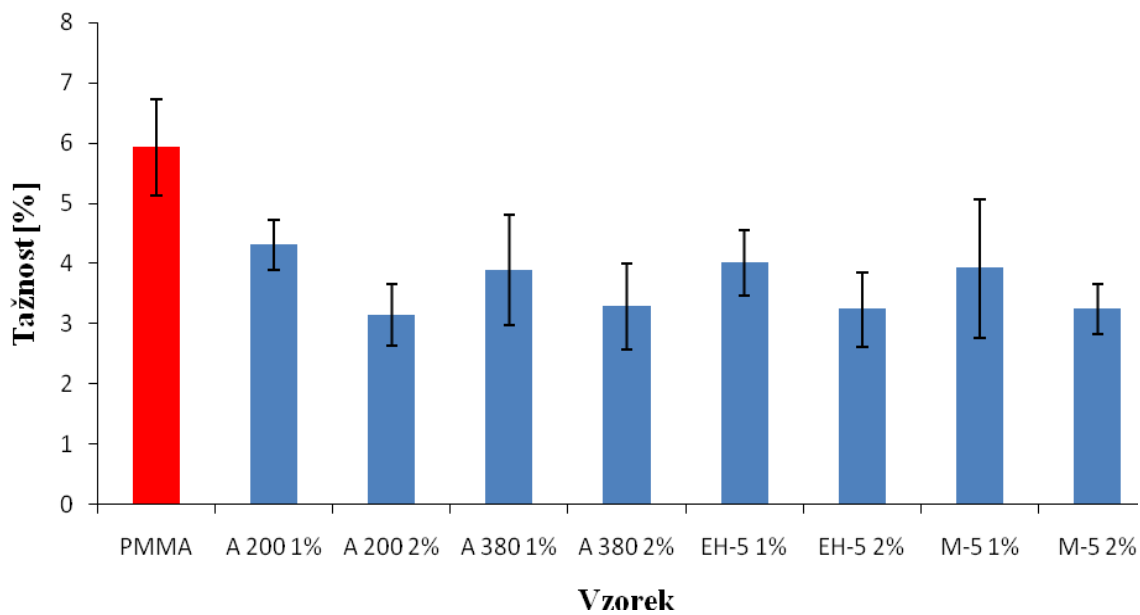
Z naměřených hodnot je zřejmé, že nízký obsah hydrofilní siliky do jisté míry PMMA vyztužil, ale dost výrazně snížil pevnost a tažnost, zvláště pro obsah siliky 2 %. Dá se tedy předpokládat, že obsah siliky vyšší jak 2 %, by sice zvýšil modul nanokompozitů, ale pevnost a tažnost by dále klesala. Z tohoto důvodu byly také zvoleny nízké obsahy siliky. Pro posouzení odolnosti vůči poškrábání bude nutné provést vrypovací testy.



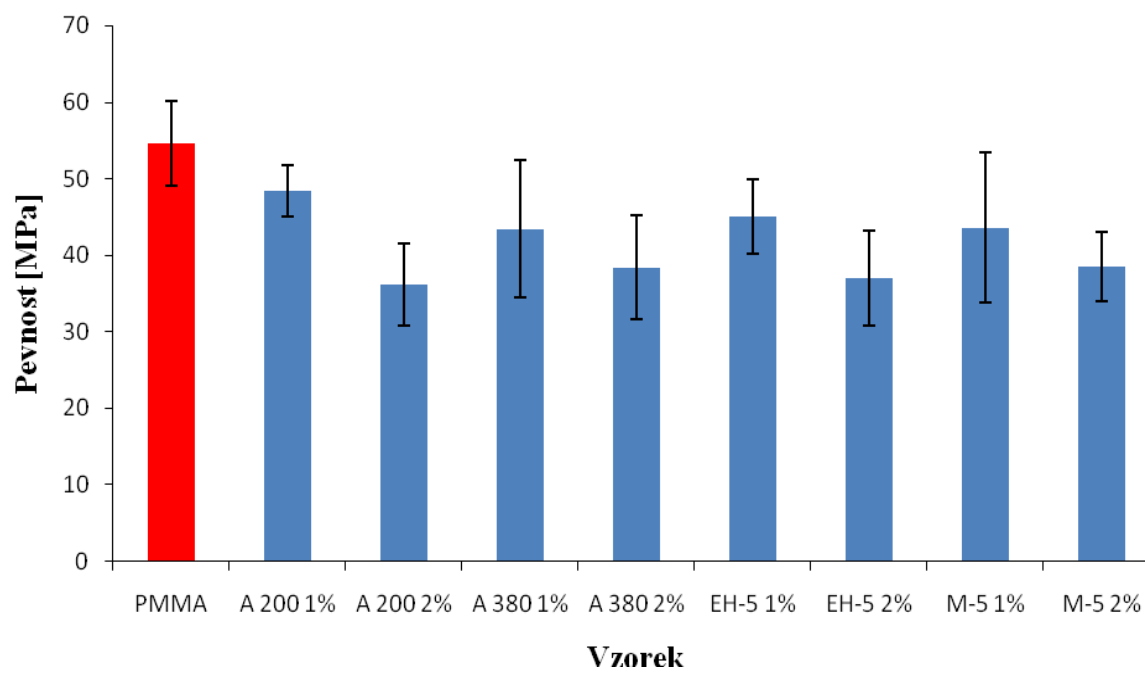
Obr. 14 Tahové křivky testovaných nanokompozitů PMMA/silika



Obr. 15 Youngův modul testovaných nanokompozitů



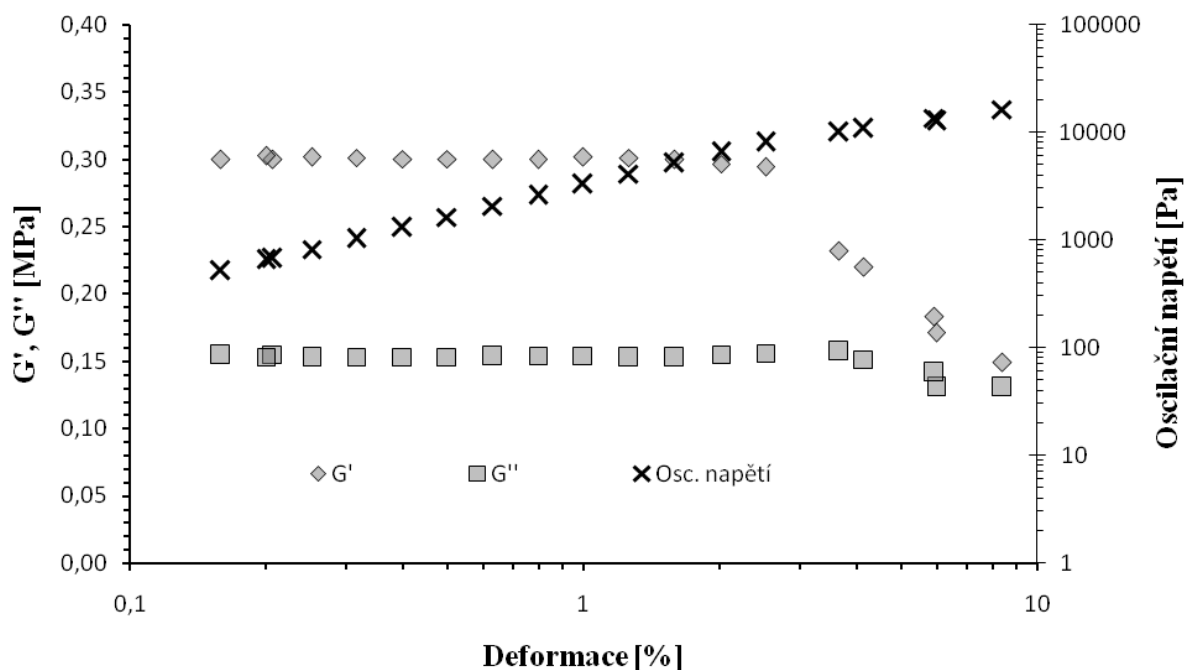
Obr. 16 Tažnost testovaných nanokompozitů



Obr. 17 Pevnost testovaných nanokompozitů

4.2. Reologický test nanokompozitů

Reologickému měření předcházelo deformační měření čistého vzorku PMMA, s cílem nelézt oblast, ve které je modul nezávislý na deformaci (lineární oblast napětí na deformaci). Záznam tohoto měření je uveden na obr. 18. Na něm je jasně vidět, že elastický a ztrátový modul byl nezávislý na deformaci až do hodnoty 2,5 %. Pro veškerá frekvenční měření byla zvolena hodnota deformace 0,1 %.



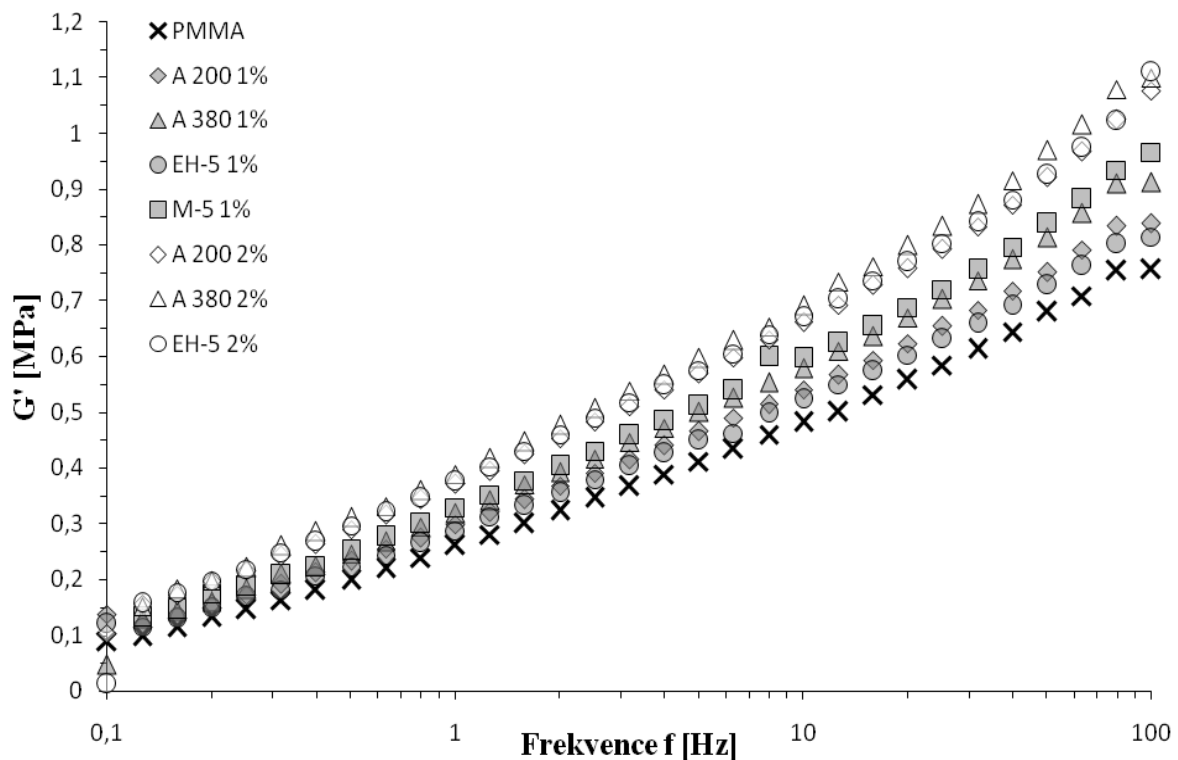
Obr. 18 Závislost elastického a ztrátového modulu a oscilačního napětí na deformaci

Frekvenční závislost elastického modulu (G') všech testovaných vzorků je na obrázku 19. Z reologických měření jasně vyplynulo, že modul, jak elastický tak ztrátový, rostl s obsahem siliky, kdy při obsahu 1 % byl modul jasně nejvyšší pro nanokompozit se silikou M-5 (vzorek s obsahem 2 % bohužel nebyl změřen). Moduly se u jednotlivých typů kompozitů s obsahem 1 % lišily, zatímco pro obsah siliky 2 % se téměř nelišily. Důvodem patrně bude interakce řetězců PMMA se silikou, která snižuje pohyblivost řetězců. U kompozitů s obsahem siliky 1% se zdá být rozdíl u G' způsoben rozdílnou velikostí částic, protože pojem submikronová velikost částic zahrnuje širokou distribuci velikostí. Tento efekt se již neprojevil při vyšším obsahu siliky; vyloučen není vznik jemných aglomerátů, jak bylo pozorováno v [22] pro systém PMMA/nanosilika o obsahu 2,1 %.

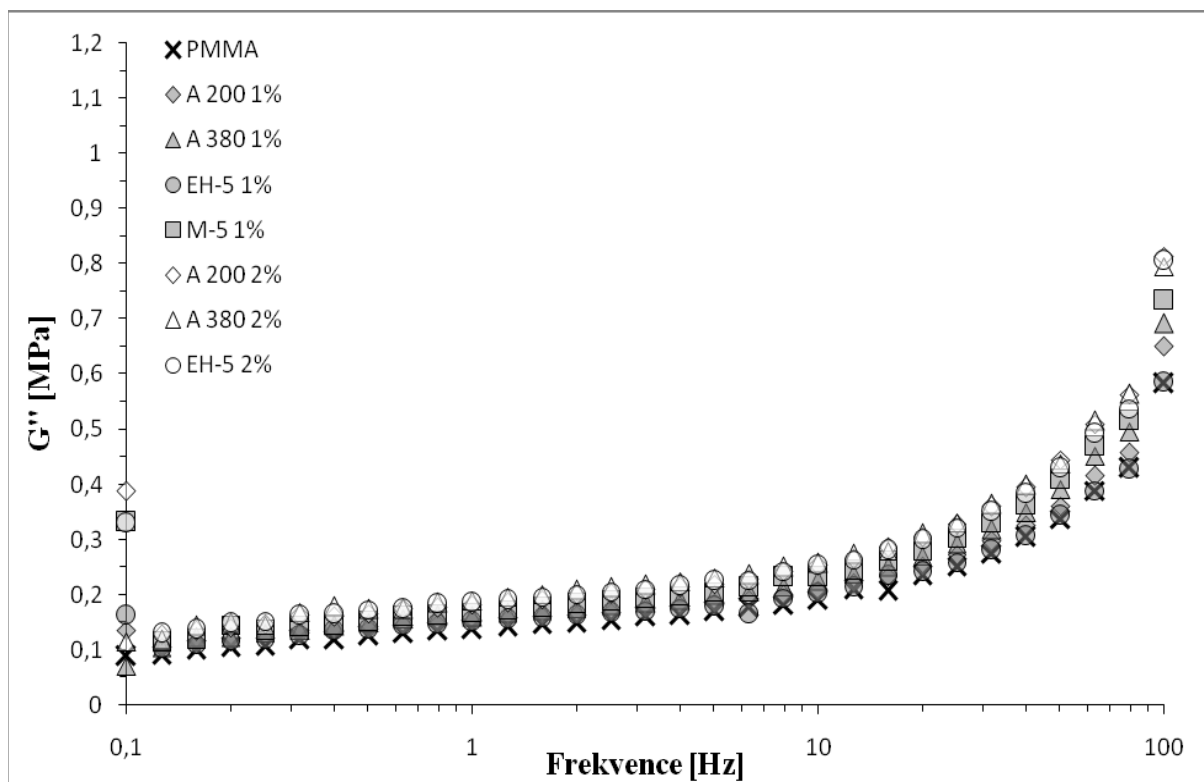
Jak je zřejmé z obrázku 19, elastický modul se s rostoucí frekvencí zvyšoval rovnoměrně, přičemž při zvýšení frekvence o tři řády došlo ke zvýšení elastického modulu pouze o řád. V literatuře pro podobný nanokompozitní systém byl ale pozorován nárůst G' o čtyři až pět řádů [20, 22]. Nárůst elastického i ztrátového modulu po přidavku nanosiliky k PP byl pozorován v [23], kde však byla použita silika povrchově upravená. Ukázalo se, že v závislosti na typu povrchové úpravy siliky může dojít také ke snížení modulů systému. Je-li silika povrchově upravená, lze na mezifázi předpokládat nejen fyzikální interakci, ale také chemickou reakci.

Při vysokém obsahu siliky v PMMA [20] vzrostl modul o čtyři řády a stal se nezávislým na frekvenci. Tento jev je vysvětlován vznikem sítě částic siliky. Lze říci, že v této práci byl modul na frekvenci nezávislý už pro nízký obsah siliky. Osvětlení toho faktu by však vyžadovalo další měření.

Frekvenční závislost ztrátového modulu (G'') všech testovaných vzorků je na obrázku Y. Ve srovnání s elastickým modulem se hodnota ztrátového modulu se v oblasti 0,1–10 Hz měnila jen velmi mírně, ale poté došlo k exponenciálnímu nárůstu a při 100 Hz dosáhla hodnoty přibližně šestkrát vyšší.



Obrázek 19 Závislost elastického modulu G' na frekvenci při teplotě $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obr. 20 Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci při teplotě $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$

5. ZÁVĚR

V této práci byla připravena sada nanokompozitních materiálů PMMA/silika, kde silika byla pyrogenní, lišila se velikostí částic a měrným povrchem a její obsah byl 1 a 2 obj. %. Silika s rostoucím obsahem vedla k dost výraznému snížení pevnosti i tažnosti zvláště pro obsah siliky 2 %. Modul pružnosti se s přidavkem siliky zvýšil velmi nepatrně; výjimkou byla silika M-5, která zvýšila modul o asi 8,5 % bez ohledu na objemové množství. Výsledky z tahové zkoušky korespondují s reologickým měřením.

Elastický modul nanokompozitů se s rostoucí frekvencí zvyšoval rovnoměrně, přičemž při zvýšení frekvence o tři řády došlo ke zvýšení o řád. Modul nanokompozitů s obsahem siliky 2 % byl vždy vyšší než modul vzorků s obsahem 1 %. U nižších obsahů se zdá, že se projevila na interakci matrice-plnivo rozlišná distribuce velikosti částic jednotlivých typů siliky.

Ve srovnání s elastickým modulem se hodnota ztrátového modulu se v oblasti 0,1–10 Hz měnila jen velmi mírně, ale poté došlo k exponencionálnímu nárůstu a při 100 Hz dosáhla hodnoty přibližně šestkrát vyšší.

Protože se elastický i ztrátový modul byl na frekvenci téměř nezávislý, lze uvést spekulaci o existenci sítě nanosiliky, popř. jemných aglomerátů, které snižují pohyblivost řetězců.

Dá se tedy předpokládat, že obsah siliky vyšší jako 2 % by sice zvýšil modul nanokompozitů, ale pevnost a tažnost by dále klesla. Z tohoto důvodu byly také zvoleny nízké obsahy siliky. Pro posouzení odolnosti vůči poškrábání bude nutné provést vrypovací testy.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PRNKA, Tasilo. Výzkum nanotechnologií a nanomateriálů v Evropě a USA. In *Pátý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje* [online]. Ostrava : Repronis Ostrava pro Českou společnost pro nové materiály a technologie, 2001 [cit. 2011-04-06]. ISBN 80-86122-86-7.
- [2] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Vydání 1. Praha : Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2010. 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [3] *Nanotechnologie na VŠB-TUO* [online]. 2007 [cit. 2011-05-11]. Nanotechnologie. Dostupné z WWW: <<http://nanotechnologie.vsb.cz/index.html>>.
- [4] MICHNA, Štefan. *Štefan Michna* [online]. 2007 [cit. 2011-05-11]. Katedra technologií a materiálového inženýrství. Dostupné z WWW: <http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/kompozitni_materialy.pdf>
- [5] PETERS, S.T. *Handbook of composites*. 2nd edition. London : Chapman & Hall, 1998. 1118 s. ISBN 0412540207.
- [6] JONES, Robert M. *Mechanics of composite materials*. 2nd edition. Philadelphia : Taylor & Francis, Inc., 1999. 518 s. ISBN 156032712X.
- [7] BARTÁK, Martin. *Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů* [online]. Zlín : UTB Zlín, 2006. 59 s. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. Dostupné z WWW: <<https://portal.utb.cz/wps/portal/prohlizeni>>.
- [8] MACHEK, V.; SODOMKA, J. *Nauka o materiálu, 4. část : Polymery a kompozity s polymerní maticí*. První. Praha : ČVUT, 2008. 86 s. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [9] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno : VUT v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [10] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymer: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha : Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [11] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 2nd edition. Toronto : ChemTec Publishing, 1999. 895 s. ISBN 1895198194.
- [12] MIŠKOLCI, Michal. *Polymerní nanokompozity pro interierové části automobilů* [online]. Brno : FCH VUT Brno, 2009. 31 s. Bakalářská práce. VUT Brno, Fakulta chemická. Dostupné z WWW: <<http://www.fch.vutbr.cz>>.
- [13] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, et al. *Polymérne technické materiály : Vysokoškolská učebnica pre technické smery* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2009 [cit. 2011-05-11]. Dostupné z WWW: <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/polymerne_konstrukcne_materialy.pdf>.

- [14] *Informační systém STAG ZČU* [online]. 2008 [cit. 2011-05-11]. Cvičení.
Dostupné z WWW:
<<http://stag.zcu.cz/fel/ket/ETM/Cviceni/2.%20cviceni/Mechanick%e9%20zkou%9aky%20pevn%fdch%20materi%e11%f9.pdf>>.
- [15] PŘÍKRYL, Radek. Úloha 6. In *Praktikum ze struktury a vlastností polymerů* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2006 [cit. 2011-05-11].
Dostupné z WWW: <www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha6.doc>.
- [16] ROTHON, R.N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. [s.l.] : Smithers Rapra Press, 2003. 556 s. ISBN 1859573827.
- [17] WEIN, Ondřej. *Úvod do reologie*. první. Brno : Malé centrum, 1996. 84 s.
- [18] PIRKL, Slavomír. *Univerzita Pardubice* [online]. 2002 [cit. 2011-05-11]. Ústav aplikované fyziky a matematiky.
Dostupné z WWW: <kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc>.
- [19] *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně* [online]. 2010 [cit. 2011-05-11]. Ústav fyziky a materiálového inženýrství.
Dostupné z WWW: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_09.pdf>.
- [20] MÜNSTEDT, H.; KÖPPL, T.; TRIEBEL, C. Viscous and elastic properties of poly(methyl methacrylate) melts filled with silica nanoparticles. *Polymer* [online]. 2010, 51, 1, [cit. 2011-05-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [21] HU, Yu-Hsiang; CHEN, Chuh-Yung; WANG, Cheng-Chien. Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2004, 84, 3, [cit. 2011-05-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [22] TRIEBEL, C.; MÜNSTEDT, H. Temperature dependence of rheological properties of poly(methyl methacrylate) filled with silica nanoparticles. *Polymer* [online]. 2011, 52, 7, [cit. 2011-05-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/>>.
- [23] FRIEDRICH, K.; RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q. The Role of Functionalized Polypropylene in Reactive Compatibilization of Grafted Nano-SiO₂/Polypropylene Composites . In *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium*. Budapest, Hungary : [s.n.], 2005. s.
- [24] [Http://www.lotioncrafter.com](http://www.lotioncrafter.com) [online]. 2001 [cit. 2011-05-11]. CAB-O-SIL® Fumed Silica in Cosmetic and Personal Care Products. Dostupné z WWW: <http://www.lotioncrafter.com/reference/tech_data_silica.pdf>.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PMMA	polymethylmethakrylát
T_g	teplota skelného přechodu
MIT	Massachussetts Institute of Technology
CeO	oxid cernatý
PS	polystyren
PE	polyetylen
PP	polypropylen
PC	polykarbonát
PET	polyetylen tereftalát
T_m	teplota tání
SiO ₂	oxid křemičitý (silika)
HCl	chlorovodík
TiO ₂	oxid titaničitý
ZrO ₂	oxid zirkoničitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
E	<i>Youngův modul pružnosti v tahu</i>
σ	napětí
ε	<i>deformace</i>
σ_y	napětí v mezi kluzu
ε_y	deformace v mezi kluzu
σ_b	pevnost v tahu
ε_b	tažnost
η	dynamická viskozita
τ	tečné napětí
$\dot{\gamma}$	rychlost deformace
G'	elastický modul
G''	ztrátový modul