

Termogravimetrická charakterizace polymerních materiálů

Jan Krba

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan KRBA**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Termogravimetrická charakterizace polymerních materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. literární rešerše k metodě a zvolenému systému
2. příprava vzorků
3. termogravimetrická analýza
4. interpretace výsledků experimentu

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P., Thermal analysis of plastics : theory and practice. 2004, Munich, Cincinnati: Hanser ; Hanser Gardner Publications [distributor]. xxix, 368 p.
2. Sesták, J., Science of heat and thermophysical studies : a generalized approach to thermal analysis. 1st ed. 2005, Amsterdam ; Boston: Elsevier. xiv, 472 p.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

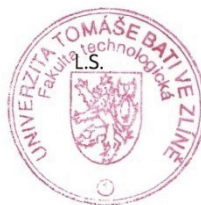
11. února 2009

Termín odevzdání bakalářské práce:

29. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo provést termogravimetrickou charakterizaci zvolených polymerních kompozitních materiálu. V našem případě byly použity kompozitní materiály s termoplastickou matricí (PP, PA) a s výztuží ze skleněných vláken. V teoretické části je podán stručný úvod do problematiky plastů a kompozitů, jejich vlastností a využití. Dále je popsána degradace polymerů a termogravimetrická analýza. V experimentální části jsou charakterizovány použité výchozí polymerní materiály i připravené kompozity. Byl identifikován vliv typu nástroje použitého k odběru vzorku.

Klíčová slova: Termoplast, kompozit, skleněné vlákno, TG, PP, PA

ABSTRACT

The goal of this thesis is to characterize properties of selected polymeric composite materials. Here, composites with thermoplastic matrixes (PP, PA) and glass textile reinforcement were used. The theoretical part of this thesis gives a brief description of the plastics and composite materials, their use and properties. A description of polymer degradation and thermogravimetric analysis is included. The experimental part of the thesis reports on the properties of used polymeric materials and prepared composites. A crucial influence of the tool used for sample preparation was identified.

Keywords: Thermoplast, composite, fibreglass, TG, PP, PA

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. et. Ing. Ivovi Kuřítkovi PhD. et. PhD. za ochotnou pomoc a čas, který mi věnoval. Dále bych mu chtěl poděkovat za jeho trpělivost a za cenné rady, o které mě obohatil. Poděkování patří také doc. Dr. Ing. Vladimíru Pavlínkovi za poskytnutí materiálu.

Prohlašuji, že jsem na této bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis bakaláře

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYMERY	10
1.1 CHARAKTERISTIKA.....	10
1.2 VLASTNOSTI A VZNIK POLYMERŮ	11
2 PLASTY	12
2.1 CHARAKTERISTIKA.....	12
2.2 ROZDĚLENÍ PLASTŮ.....	12
2.3 VLASTNOSTI PLASTŮ A PLNIV	13
3 KOMPOZITY	14
3.1 CHARAKTERISTIKA.....	14
3.2 KLASIFIKACE KOMPOZITŮ	15
3.3 VLASTNOSTI KOMPOZITŮ A APLIKACE	18
3.4 VÝROBA KOMPOZITŮ	20
3.5 MATRICE (POJIVA)	21
3.6 PLNIVA (VÝZTUŽE)	23
3.7 TEPelnÁ STABILITA	23
3.8 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	26
4 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 EXPERIMENT	29
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	29
5.2 PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	29
5.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ	30
5.4 POSTUP MĚŘENÍ.....	31
5.5 VÝSLEDKY	33
6 ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝ SYMBOLŮ A ZKRATEK	50
SEZNAM OBRÁZKŮ	482
SEZNAM GRAFŮ	53
SEZNAM TABULEK	54

ÚVOD

Kompozitní materiály jsou stále důležitější třídou materiálu, a prakticky si už nedovedeme představit oblast, ve které by se pro ně nenašlo uplatnění. Díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem mnohdy překonávají ve svých aplikačních možnostech materiály tradiční, které nahrazují. Neopomenutelnou výhodou je také jejich relativně nízká cena, a zejména pak bohatství forem a tvaru, které je jim možno poměrně jednoduše udělit. Z hlediska zpracovatelnosti jsou výhodné kompozity termoplastická matrice – skleněné vlákno. V současné době se kromě tradičního problému adheze termoplastické matrice ke skleněnému vláknu řeší problém zvyšování odolnosti připravených kompozitů vůči tepelnému namáhání a popřípadě odolnost vůči ohni.

Jednou z možností jak takové kompozity připravovat je použití lisování za tepla, kdy jako polotovary jsou používány folie z termoplastů a textilie ze skleněných vláken. Předložená práce se snaží skromným dílem přispět k vývoji nových materiálu s polypropylenovou a polyamidovou maticí. Pozornost je soustředěna především na nalezení správné metody odběru vzorku. Byly srovnávány pomalu a rychlořezné nástroje a dopad způsobu odběru na stanovení hmotnostní koncentrace matrice a výztuže v kompozitu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

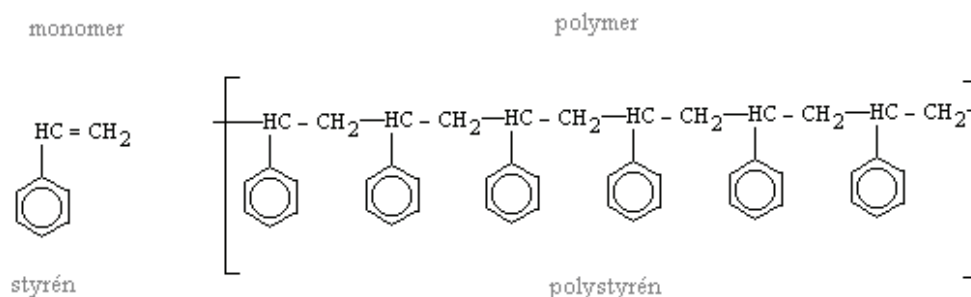
1.1 Charakteristika

Polymery jsou látky, které se skládají z makromolekul. Název je odvozen z řeckých slov:

poly	mnoho
mono	jediný
oligo	několik
meros	část

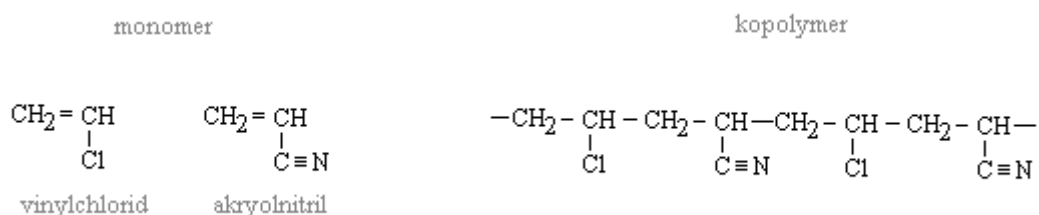
Makromolekuly vznikají spojením mnoha opakujících se částí, které se nazývají **mery**. Mery jsou zbytky ze spojujících se původních molekul, které se nazývají **monomery**. Malé množství spojených merů se označuje jako **oligomer**. Polymery dělíme na přírodní (zde patří např. celulóza, bílkoviny), které označujeme jako biopolymery. Druhou skupinu jsou polymery vyráběné průmyslově, které se nazývají syntetické polymery. [1]

Pokud je polymer vytvořen z jednoho druhu monomeru nazýváme ho homopolymerem. Příkladem může být polystyren, který je tvořen stavební jednotkou styrénem.



Obrázek 1 – Monomer s polymerem

Polymer vzniklý ze dvou nebo více druhů monomerů se nazývá **kopolymer**. Jako příklad lze uvést kopolymer, který je tvořen sloučením vinylchloridu s akrylonitrilem. [2]



Obrázek 2 – Ukázka kopolymeru

1.2 Vlastnosti a vznik polymerů

Vlastnosti polymerních látek jsou závislé na mnoha faktorech. Délka řetězce (počet monomerních jednotek v řetězci bývá udáván tzv. polymerační stupeň), typ monomerů tvořící řetězec. Pokud jsou monomery troj- a vícefunkční (počet reaktivních funkčních skupin), můžeme snadno dosáhnout síťového či prostorového uspořádání. Mechanické vlastnosti polymerů závisí na chemickém složení, velikosti a tvaru molekul a na nadmolekulární struktuře (amorfní, krystalické).

Polymerní látky mohou vznikat polymerací, polykondenzací a polyadící. [2]

Polymerace je proces, při kterém dochází k otevírání nenasycených vazeb, popřípadě cyklů. Při polymeraci se neuvolňují žádné vedlejší produkty. Polymerace může být radikálová nebo iontová. Nejběžnější způsob je radikálová polymerace, která se skládá ze tří fází.

Inciace

Propagace

Terminace

Polykondenzace je proces, při kterém se slučují nízkomolekulární látky s minimálně dvěma reakčními centry. V průběhu polykondenzace se uvolňují vedlejší nízkomolekulární látky.(voda, chlorovodík, amoniak)

Polyadice je proces, při kterém postupnou se adicí vhodných monomerních jednotek dochází k vzniku vysokomolekulárního produktu bez tvorby nízkomolekulárních sloučenin. [3]

2 PLASTY

2.1 Charakteristika

Plasty jsou látky složené ze směsi plniva spojeného většinou syntetickou vysokomolekulární pryskyřicí – *polymerem*, schopné za určitých podmínek získat deformací nový tvar. Typickým znakem plastů je velikost molekul. Bez výjimky jsou tvořeny makromolekulami, jejichž relativní molekulová hmotnost je 10^3 až 10^7 g.mol⁻¹. Kromě látek polymerní povahy obsahují plasty ještě přísady (aditiva) jejichž účelem je specifická úprava vlastností. V současné době existuje na trhu několik tisíc různých druhů plastů. [4]

2.2 Rozdělení plastů

Rozdělení na základě teplotního chování a podle působení teploty na

Termoplasty – jsou polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních neneutronovských kapalin, kde je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické plasty), resp. teplotu viskózního toku T_f (amorfní plasty). Protože při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. Jedná se pouze o fyzikální proces. Patří zde PE, PP, PS, PVC a PA. [5]

Reaktoplasty (duroplasty, termosety) jsou to polymerní materiály, které procházejí při zpracovatelském procesu chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Reaktoplast je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný. [6]

Kaučuky, pryže a elastomery - jsou zvláštní skupinou plastů. Jsou to vysokomolekulární plasty, zachovávající elastické vlastnosti v širokém rozmezí teplot. Vznikají chemickými reakcemi přísad a nízkomolekulárních polymerů, tzv. *vulkanizací* (obdoba vytvrzování). [4]

Rozdělení podle nadmolekulární struktury (podle stupně uspořádanosti)

Amorfni plasty - jsou látky, ve kterých makromolekuly zaujímají zcela nahodilou pozici. Patří sem např. PS, PMMA, PC, apod. Jsou charakteristické tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností, modulem pružnosti, mají nízký index lomu (1,4 až 1,6) a jsou průhledné, resp. dle propustnosti světla čiré (92 % propustnosti světla), transparentní, anebo průhledné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti α je menší, než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfni polymerů je do teploty zeskenění T_g . [5]

Krystalické plasty (semikrystalické) – jsou to látky, které vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Ten se označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí, uložených mezi oblastmi amorfni. Nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Patří sem PE, PP, PA, PTFE, POM, atd. Jsou mléčně zakalené, index lomu je větší a jsou charakterizovány houževnatostí materiálu, pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Použitelnost semikrystalických plastů je do teploty tání T_m . [5]

2.3 Vlastnosti plastů a plniv

U jednotlivých materiálů jsou vlastnosti závislé na struktuře a složení základního pojiva (polymeru), druhu a množství plniva a dalších přísad. [4]

Vyztužující plniva - ovlivňují zejména mechanické vlastnosti.

Nevyztužující plniva - mění některé fyzikální a elektrické vlastnosti.

Stabilizátory - přísady ke zpomalení degračních procesů v plastech za účelem zvýšení životnosti a provozní teploty.

Maziva usnadňují zpracování hmoty - zlepšují tekutost, zmenšují tření mezi částicemi plniva, zamezují nalepování hmoty k povrchu formy při zpracování.

Změkčovadla – kapaliny organického původu s vysokým bodem varu, zlepšují houževnatost a tvárnost termoplastů nebo po smíchání s práškovým plastem vytvářejí pasty k dalšímu zpracování na výrobky nebo granule.

Tvrdivadla - podporují (vyvolávají) vznik příčných vazeb u reaktoplastů a elastomerů.

Katalyzátory - ovlivňují průběh vytvrzování.

Nadouvadla – užívají se při výrobě lehčených plastů – chemickými reakcemi nebo teplem vznikají plyny, které vytvářejí dutiny v plastu.

Modifikátory – přísady jiného druhu polymeru ke zlepšení určitých vlastností.

3 KOMPOZITY

3.1 Charakteristika

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozity mohou být typu kov-kov, keramika-kov, keramika-polymer, keramika-keramika a polymer-polymer. Kompozity mají ve srovnání s jednotlivými komponentami, tj. vlákny a pryskyřicí, podstatně odlišné unikátní vlastnosti. Pro kompozitní materiály je dále charakteristické, že se vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Tím se liší např. od slitin, které jsou rovněž heterogenní. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá – takovou fázi nazýváme **matrice**. Fázi, která je nespojitá, nazýváme **výztuž**. [7,8]

V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost atd.) a hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení uvedených vlastností. Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou funkcí řady parametrů, z nichž nejdůležitější jsou následující:

mechanické vlastnosti matrice a výztuže

délka vláken výztuže

soudržnost matrice a výztuže

objemový podíl a uspořádání výztuže

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. **synergismus**, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Existence synergismu je velmi významná, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností. Typickým příkladem synergického chování je kompozit složený z keramické matrice vyztužené keramickými vlákny. I když jsou jak matrice, tak vlákna samostatně velmi křehké, výsledný kompozit je charakteristický určitou mírou houževnatosti, tzn. odolnosti proti náhlému křehkému porušení. Pro ilustraci jsou porovnány tahové diagramy křehké matrice a stejné matrice vyztužené křehkými vlákny. Uvedené chování kompozitu je způsobeno tím, že šířící se lomová trhlinka je brzděna na rozhraní matrice a vláken. Dochází zde k odklánění směru šíření trhliny a také k intenzivnímu tření mezi matricí a vytahujícími se vlákny. Kvalita rozhraní mezi matricí a výztuhou má tedy zásadní vliv na vlastnosti výsledného kompozitu. [8]

3.2 Klasifikace kompozitů

V současnosti je na trhu dostupné relativně široké spektrum kompozitních materiálů lišících se pojivem (pryskyřicí), typem a charakterem výztuží (typ vláken, tkaniny, rohože, rouna) a mnohdy i způsobem výroby (laminace, tažení, navíjení, odstředivé lití, atd.). Z hlediska klasifikace matric existují dva základní typy polymerních pryskyřic - pojiv, a to termosety a termoplasty. [7]

Termosety, jakými jsou například epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd, jsou obvykle dodávány ve formě viskózních tekutin s konzistencí řídkého medu tvořené relativně malými molekulami, které jsou vytvrzeny chemickou reakcí po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za pokojové teploty, nebo za zvýšených teplot. Způsob, kterým vytvrzování probíhá, do značné míry ovlivňuje vlastnosti výsledného termosetu. Jelikož při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami, vzniká místo dlouhých lineárních molekul, které jsou charakteristické pro termoplasty, třídimenzionální polymerní síť s různou hustotou „ok“. V ideálním případě je celý makroskopický výrobek jedinou makromolekulou. Tento fakt způsobuje, že vytvrzený termoset zůstává v tuhé fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, i když to na druhé straně zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost.

Termoplasty, kterými jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyetylen tereftalát (PET) a další, jsou tuhé látky, které měknou a tekou při zvýšení teploty. Po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, které zaručují kohezní pevnost polymerního tělesa a jsou většinou slabé, van der Waalsovské interakce, vodíkové můstky, atd. [7]

Kompozity lze rozdělit podle:

- **typu matrice**
 - s kovovou maticí (metal matrix composites – MMCs)
 - s keramickou maticí (ceramic matrix composites – CMCs)
 - s polymerní maticí (polymer matrix composites – PMCs)
 - se skleněnou maticí
 - s uhlíkovou maticí [9]
- **tvaru dispersní fáze**
 - částicové
 - vláknové (s dlouhými nebo krátkými vlákny)
 - strukturní (vrstvené)

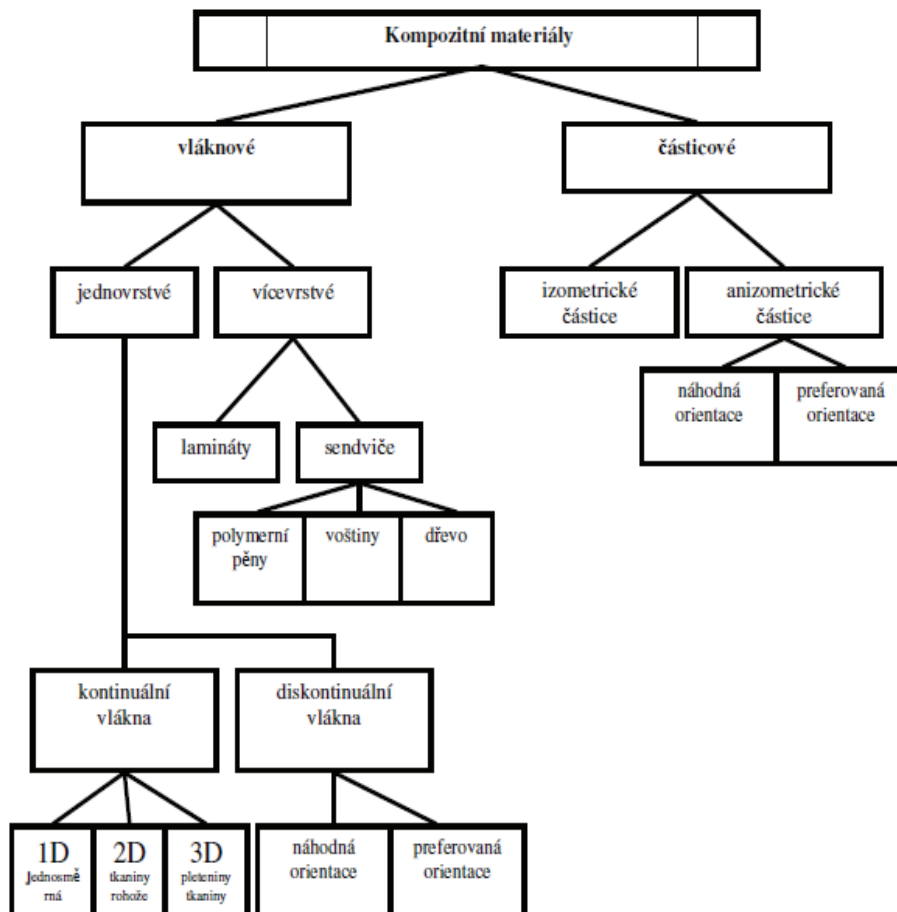


Obrázek 3 - Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže

[10]

- **podle struktury matrice a dispersní fáze**
 - nanokompozity
 - mikrokompozity
 - makrokompozity

- podle prostorového uspořádání vyztužujících vláken



Obrázek 4 - Rozdělení kompozitů

[11]

3.3 Vlastnosti kompozitů a aplikace

Obecně platí, že mechanické vlastnosti kompozitu stoupají se zvyšujícím se obsahem vyztužující složky až do podílu 80%. Všechna vlákna musejí být totiž dokonale smočena pojivem-pryskyřicí. Aby se plně využilo pevnosti vláken, musí se zabezpečit dobrá adheze mezi vlákny a matricí a tím i dokonalý přenos síly z matrice na výztuž. Vlákna se proto na povrchu chemicky upravují tak, aby se na rozhraní mezi matricí a vláknem vytvořily pevné chemické vazby. [12]

Vysoká únavová odolnost kompozitního dílu

(kompozitní díly primárních leteckých konstrukcí. Ocasní plochy, křídla a trup).

Maximální odolnost proti průrazu rychle letícím předmětem a zároveň malá hmotnost

(pro neprůstřelné kryty, přilby, kryty kompresorové části proudových leteckých motorů.)

Velká tuhost při menší hmotnosti

(s VHM ("Very High Modulus") uhlíkovými vlákny je možno vyrobit např. vřeteno obráběcího stroje, které bude mít při namáhání menší průhyb než vřeteno z oceli, což vede k větší přesnosti obrábění).

Minimální hmotnost mechanicky namáhaného výrobku

Nízká hmotnost je důležitá nejen v leteckém průmyslu, ale i u sportovní výzbroje (Lyže, tenisové rakety, golfové hole, rybářské pruty a rámy špičkových závodních kol jsou vyztuženy uhlíkovými nebo polymerními vlákny).

Zdravotní nezávadnost prostředí

Uhlíková a aramidová vlákna jsou používána jako náhrada azbestu pro třecí elementy brzd (disky brzd letadel, brzdové destičky automobilů). [13]

Nepatrné rozměrové změny při kolísání teploty

Při vhodném podílu a orientaci uhlíkových vláken má kompozit v širokém rozsahu teplot téměř nulovou teplotní roztažnost.

Odolnost proti vysokým teplotám

Pro kovové a keramické matrice je nutno použít keramická vlákna nebo keramické Whiskery.

Malá absorpce RTG paprsků

Výroba kazet z uhlíkových kompozitů na RTG filmy ve zdravotnictví a části počítačových tomografií [14]



Obrázek 5 –Lod' Stealth

12.5.2009 1 - <http://www.mshipco.com/images/m80/7.jpg>[15]

Trvalá odolnost proti korozi

Kompozitní materiály jsou inertní vůči korozi atmosférické i korozi způsobené chemikáliemi, vodou, oleji, bakteriemi apod. Jejich povrch není třeba opatřovat žádnými ochrannými povlaky či nátěry.

Tepelné a požární vlastnosti

Kompozitní materiál je termoset. Zvýšení teploty nezpůsobuje tvárnost materiálu. Typickou aplikací využívající tepelné vlastnosti je použití kompozitních profilů jako tepelných mostů v kovových konstrukcích.

Stupeň tepelné odolnosti a hořlavosti je dán typem použité pryskyřice. Základní typy je možné použít do teplot 150 °C, stupeň hořlavosti je stanoven B – nesnadno hořlavé. V případě použití speciálních pryskyřic je teplotní odolnost až 925 °C po dobu 60 min a stupeň hořlavosti je stanoven A – nehořlavé. [16]

3.4 Výroba kompozitů

Základní dělení je možné provést podle formy: OF znamená otevřená (jednodílná) forma, UF je uzavřená, dvoudílná forma a OF/UF znamená, že je použita jednostranná forma, ale od okolí je tekutá pryskyřice oddělena nepropustnou vrstvou (fólie nebo vakem).[17]

Pultruze je kontinuální proces výroby vyztužených plastů různých tvarů a délek. Tato technologie je založena na tažení svazků vláken, rohoží a tkanin (výztuže) pryskyřičnou lázní, kde dochází k prosycení výztuže. Pryskyřičná lázeň může obsahovat plniva, barviva, retardéry hoření popř. další přísady pro zlepšení vlastností. V dalším kroku pultruze je prosycená výztuž vedena do formy podle požadovaného výsledného tvaru a zároveň je celý kompozit vytvrzen v kontinuální vytvrzovací hlavě. Nakonec je profil rozřezán na požadovanou délku. [18]

Ruční kladení se někdy nazývá i kontaktní lisování a jedná se o proces, ve kterém je nanášení pryskyřice i výztuže prováděno ručně na vhodný povrch pozitivní nebo negativní formy. Podle toho, na který povrch jsou komponenty nanášeny, je dosaženo kvality povrchu vytvrzeného kompozitního dílce. Jedná se o jednu z omezujících zvláštností tohoto výrobního procesu, totiž že pouze jedna strana výrobku má kvalitní povrch. Po položení výztuže a provlhčení pryskyřicí je připravený ruční kompozit ponechán k vytvrzení.

Navíjení (Filament winding) je technologie založena na kontinuálním navíjení svazku vláken či jinak upravených výztuží na kruhovou, smrštitelnou formu. Vláknata jsou navíjena buď již navlhčena pryskyřicí, nebo se provlhnou až po navinutí. Požadovaných vlastností kompozitu se dosahuje přesným uspořádáním a orientací pramenců vláken a výztuží. Vytvrzení se provádí na jádře, které je potom z vytvrzeného výrobku vyňato. Postup této technologie je následující. [19]

Kontinuální laminování je proces, při kterém jsou vlnité pásy vyráběny z katalyzované nenasyčené polyesterové pryskyřice, která je nanášena na nosný film. Tloušťka vrstvy pryskyřice je upravena průchodem pod stěrkou. Na vrstvu pryskyřice dopadají sekané skleněné prameny (typický objemový podíl vláken je 28%). Na vrchní stranu desky je pokládána krycí fólie. Pás pak prochází tvarovacími válci v ohřívané komoře. Rovné desky pro elektroniku (desky pro tištěné spoje) obsahují jako výztuž skleněné tkaniny. Používají se nehořlavé (bromidované) epoxidové pryskyřice. Kyanooesterové pryskyřice snesou větší tepelné zatížení a mají i lepší dielektrické vlastnosti.

Rotačním odléváním se vyrábí například potrubí pro rozvod tlakové vody. Na vnější straně stěny potrubí jsou sekaná vlákna, na vnitřní straně pouze písek. Do otáčející se ocelové trubky je vlévána směs katalyzované pryskyřice a výztuže. Po vytvrzení (dojde ke smrštění) je potrubí z ocelové formy vytlačeno. [17]

3.5 Matrice (Pojiva)

Matrice je spojitá složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání většinou křehká vlákna. Polymerní matrice jsou výrazně poddajnější než vlákna, pevnost v tahu je u všech matic menší než pevnost v tahu vláken (u polymerních matic až o dva řády). Kompozity jsou složené materiály obsahující tužší složku (výztuž) a matici (pojivo výztuže). [20]

Matrice (pojivo výztuže) může být:

- polymerní (reaktoplastická nebo termoplastická)
- kovová
- skleněná
- sklokeramická
- keramická
- uhlíková

Polymerní matrice:

Nepoužívanější matrice jsou nenasycené polyestery (UP), vinylestery (VE) a epoxidy (EP) a z termoplastu polypropylen (PP) a polyamidy (PA). Reaktoplasty a aromatické termoplasty s vysokou teplotou tvarové stálosti se vzhledem k své ceně používají především ve vojenském průmyslu. Snaha o recyklovatelnost materiálu kompozitních dílu vyráběných ve velkých sériích (automobilový průmysl) vede k nahrazování reaktoplastu termoplasty. Většinou se uplatňují levnější typy termoplastu (polypropyleny a polyamidy), vyztužené krátkými skleněnými vlákny. Lze je zpracovávat vstřikováním na běžných vstřikovacích strojích. U kompozitu s reaktoplastovou maticí budou recyklována pouze drahá vlákna (uhlíková nebo polymerní), jinak je odpad po rozemletí využít jako plnivo do nekonstrukčních směsí.[20]

Při výběru vhodné pryskyřice se musí přihlížet i k následujícím vlastnostem

Užitné vlastnosti	Technologické vlastnosti
Pevnost	Viskozita pryskyřice
Modul pružnosti	Smáčivost vláken
Prodloužení při přetržení	Doba želatinace
Houževnatost	Skladovatelnost
Odolnost proti tečení	Reakční rychlost
Tepelná odolnost	Doba želatinace
Hořlavost	Obsah těkavých složek
Navlhavost	Smrštění při reakci
Odolnost proti UV záření	Citlivost na poměr složek
Dielektrické vlastnosti	Vedlejší produkty vytvrzování
Chemická odolnost	Adheze k povrchu formy

Tabulka 1 – Vlastnosti pryskyřic

3.6 Plniva (Výztuže)

Nejrozšířenějšími (cca 80%) vyztužujícími vlákny pro kompozitní materiály jsou vlákna skleněná. Vyrábějí se tavením tzv. sklářského kmene, což je směs křemenného písku (cca 70%), vápence, potaše a collemanitu (obsahuje bór). Chemické složení sklářského kmene se liší podle typu skla, pro polymerní kompozity se užívá převážně typ E, tzv. bezalkalické sklo II. hydro-lytické třídy. Sklářský kmen se taví přibližně při 1400°C a z taveniny se v jednostupňovém procesu přímo vytahují tzv. elementární vlákna – tavenina vytéká dnem pece z platino-iridiové slitiny malými otvory o \varnothing 1-2 mm. Průměr vláken je 5-25 μm (mikrometru) v závislosti na rychlosti odtahu.

Přímo pod pecí se ještě za horka nanáší na monovlákna tzv. přímá apretace, obsahující lubrikační složku, která vlákna „maže“ a tak usnadňuje jejich další textilní zpracování a zároveň chrání jejich povrch před mechanickým poškozením a ze složky apretační, která obsahuje vazebné prostředky zvyšující adhezi mezi vlákny a matricí. [21]

3.7 Tepelná stabilita

Polymerní materiály se s časem neustále proměňují, dozrávají, stárnou, právě tak jako živé organismy. Chemickými a fyzikálními metodami lze sledovat časovou závislost řady vlastností a také změny molekulárních a nadmolekulárních struktur, které o makroskopických vlastnostech rozhodují. Všechny tyto změny, ať už probíhají spontánně nebo jsou vyvolány vnějším prostředím, se souhrnně označují jako stárnutí. Během života plastů dochází tedy k neúmyslné, ale nevratné změně jejich struktury a vlastností vlivem času a vnějších podmínek. Tyto změny bývají označovány jako stárnutí, degradace, znehodnocování, koroze či porušování. Termín stárnutí zdůrazňuje časový faktor, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností. Degradace v úzkém slova smyslu označuje změnu struktury a vlastností polymerů způsobenou rozkladnými reakcemi polymerů. Pojem znehodnocování se chápe především zhoršování užitných vlastností působením různých vnějších vlivů. Koroze znamená působení agresivních chemických činidel. Zatěžování silou vede k porušování soudržnosti polymerních materiálů. Pro jednotnost se přidržme termínu degradace. [22]

Degradace polymerů

Degradace polymerů je důležitým aspektem životnosti polymerů a v přesném slova smyslu polymerních vláken. Degradací dochází k snížení úrovně vlastností textilních vláken, zejména jejich pevnosti. Při degradaci dochází k rozbití primárních a sekundárních vazeb řetězců polymeru, a to zejména tehdy, jestliže energie vnějšího působení je vyšší než energie vazby v hlavním řetězci. Degradaci můžeme definovat jako zkracování řetězců. Je to:

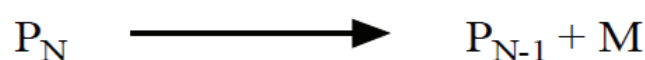
1. Statistické štěpení

Rozpad polymerního řetězce probíhá v náhodných místech



2. Depolymerace

Postupně se odštěpují molekuly monomeru (M)



Obrázek 6 – Schéma štěpení polymerů

Typy degradace

Jak je uvedeno výše, je degradace působení energie, která je větší, než energie vazeb. Je to:

Tepelná degradace (pyrolýza)

- v inertní atmosféře
- na vzduchu (termooxidace)

Termooxidativní degradace

Fotodegradace

Degradace povětrnostními vlivy [23]

Tepelná degradace

Dochází při ní ke změnám struktury polymeru v důsledku zvýšené teploty bez přítomnosti dalších degradačních vlivů. Je to případ, kdy chemické vazby v polymeru absorbují tolik

tepelné energie, že dochází k jejich spontánnímu roztržení. Tento způsob degradace je nevýznamný při dlouhodobém používání polymerního materiálu, kde v důsledku kontaktu se vzdušným kyslíkem je dominantní oxidativní degradace. Hraje ale důležitou roli při zpracování některých polymerů v tavenině. V makromolekule mohou vznikat funkční skupiny, které se projeví zbarvením nebo mají vliv na dlouhodobou oxidační stabilitu. Primární rozkladné produkty pak mohou dále reagovat a podle podmínek vytvářet další nežádoucí sloučeniny. Reakce probíhají v pevném stavu nebo ve velmi viskózní kapalině a jsou řízeny difuzí. [24]

Tepelná degradace PP

K tepelné degradaci PP dochází náhodným štěpením, které je následováno procesy přenosu radikálu. Nicméně, na rozdíl od PE degradace PP nezahrnuje větvení řetězců ani síťování. Při štěpení řetězců vznikají sekundární nebo primární radikály. Z primárních radikálu vzniká ponejvíce propan, avšak touto cestou se na plynné produkty v inertní atmosféře přemění velmi malá část PP, asi 2 hm%. Sekundární radikály, které jsou stabilnější, dávají vzniknout drtivě většině plynných produktů mezi nimi jsou nejvíce zastoupeny pentan, 2-methylpent-1-en a 2,4-dimethylhept-1-en. Všechny tyto procesy probíhají najednou, což se na termogravimetrické křivce projevuje jedním schodem.

Tepelná degradace PA

Tepelná degradace PA v inertním prostředí probíhá komplikovaněji, při nejmenším ve dvou krocích. Samotný průběh degradace závisí především na použitém druhu PA (z jakých monomerů byl připraven). V průběhu degradace dochází k cyklooligomeraci vzniku příslušných laktamů, vzniku amino sloučenin, amidů a následně nitrilových sloučenin, nasycených i nenasycených uhlovodíku, cykloketonů, karbamátů, aromatických uhlovodíku (toluen), heterocyklických aromátů a polycyklických aromatických sloučenin. Termická degradace PA závisí kromě atmosféry, také na vlhkosti materiálu, totiž na přítomnosti nukleofilu (H_2O) popřípadě nečistot či plniv v kompozitech, které mohou degradaci katalyzovat. [26]

3.8 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza – TGA (Thermal Gravimetric Analysis) je univerzální analytická metoda použitelná pro studium jak anorganických, tak i organických materiálů. Při analýze je vzorek vystaven řízenému teplotnímu programu a je měřena jeho hmotnost jako funkce teploty a času. [27]

Při měření TGA je možno postihnout procesy zahrnující desorpci, absorpci, sublimaci, vypařování, oxidaci, redukci a rozklad. Měření je prováděno v definované atmosféře, nejčastěji inertní dusíkové, s cílem získat informaci o teplotě a druhu rozkladných procesů, popřípadě v oxidační atmosféře vzduchu či kyslíku s cílem určit profil hoření (zkoumání vlivu hoření polymeru na životní prostředí). Charakteristiky změny hmotnosti vzorku jsou silně závislé na experimentálních podmínkách (hmotnost vzorku, jeho objem, tvar držáku vzorku, vlastnosti a tlak atmosféry ve vzorkovací komoře a samozřejmě snímací rychlost). [28]

Využití TGA v polymerní chemii

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv.

Identifikace a termická stabilita polymerů. Každý polymer či vlákno má charakteristický průběh termogramu při stejné rychlosti ohřevu atmosféře a průtoku plynu a při pokud možno stejné geometrii i množství vzorku. Charakteristický je i počáteční teplota rozkladu.

Složení kopolymerů a směsí. Pomocí TGA lze usuzovat v příznivých případech na složení kopolymerů. Tato metoda je úspěšná, mají-li jednotlivé složky kopolymeru či směsi rozdílné teploty degradace, případně odštěpují-li některý z komonomerů kvantitativně určitou funkční skupinu při termickém namáhání.

Analýza aditiv v polymerech nebo vláknech. Chemické a fyzikální vlastností plastů a vláken se zlepšují přísady různých aditiv. Jejich typ a množství je určováno nejen vlastnostmi polymeru, ale výrazně i podmínkami, za kterých bude polymer používán – jedná se především o antioxidanty, stabilizátory, UV stabilizátory, změkčovadla, retardéry hoření, plniva atd. Do výčtu lze zahrnout i vodu, jako všudypřítomnou příměs. TGA (ale i ostatní metody termické analýzy) mohou soužit k vývoji efektivních systémů aditiv, stejně tak i ke kontrole jejich funkce a obsahu. [27]

4 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Na základě zadání bakalářské práce a v návaznosti na výzkumný program centra polymerních materiálů, kde byla práce řešena, byly vybrány ke studiu kompozitní materiály s termoplastickou (PP, PA) maticí a s výztuží z rohoží ze skelných vláken. Byla provedena literární rešerše a byly stanoveny následující cíle:

1. S pomocí termogravimetrie charakterizovat materiál připravený připravené ručním kladením a následným lisováním za zvýšené teploty. Dále charakterizovat výchozí materiály.
2. Posoudit možnost ovlivnění výsledků termogravimetrické analýzy volbou metody odběru vzorku. (řezání diamantovou pilou, stříhání nůžkami na plech)
3. Na základě analýzy posoudit porovnat) odolnost zkoumaných materiálů vůči tepelné degradaci.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENT

5.1 Použité materiály a chemikálie

Byly použity polyamidové (materiál PA-X) a polypropylenové (materiál PP-X) kompozity s výztuží z tkaniny ze skleněných vláken, které dodal doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek. V PA-X a PP-X je obsaženo 10 vrstev skleněných výztuže. Tyto kompozity byly vyrobeny ručním kladením vrstev termoplastických folií a skleněných tkanin a následným lisováním za zvýšené teploty. Polypropylenová matrice byla vytvořena ve formě vytlačované folie z následujících materiálu 90 hm% polypropylen – Mosten MT230 (Chemopetrol Litvínov, Česká republika) a 10 hm% Lotader TX 8030 (Atofina, Francie), což je náhodný terpolymer etylenu (84,2 hm%), ethylakrylatu (13 hm%) a maleinanhydridu(2,8 hm%). Polyamid byl zpracován do formy vytlačované folie z granulátu PA 11 Rilsan (Elf Atochem, Francie). Jako výztuž byla použita skleněná tkanina UTE280T (Unique Textiles, s.r.o, Fryšták, Česká republika) s gramáží 282 g/m² ze skla typu E, s povrchovou apreturou.

Dále byla použita pro čištění vzorku od chladicí kapaliny směs ethanolu a destilované vody cca 1:1.

5.2 Přístroje a vybavení

K vytvoření vzorků o potřebné hmotnosti byly použity nůžky, nůžky na plech, vysekávací nože kruhového tvaru a diamantová pila. Při stříhání obyčejnými nůžkami docházelo ke třepení skelných vláken. Při vysekávání kruhovými noži se vzorky špatně vysouvaly z vysekávacích otvorů a docházelo přitom k poškození vzorku. Pro termogravimetrické měření byl použit přístroj SetSis 1200 Evolution (Setaram, Francie). Ke zjištění složení kompozitů pomocí pyrolýzy byla použita elektrická muflová pec Ht Ceramic (HTH8, Česká republika).

5.3 Příprava vzorků

Kompozitní vzorky byly poskytnuty doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek. Vzorky byly připraveny čtyřmi různými způsoby a to stříháním obyčejnými nůžkami, stříháním nůžkami na plech, vysekáváním kruhovými noži a řezáním diamantovou pilou za dozoru doc. Dr. Ing. Vladimíra Pavlína. K měření bylo potřeba vzorku s hmotností okolo 20mg – 40mg a musely zde být zastoupeny všechny vrstvy kompozitů. Pro měření bylo možné použít vzorky připravené stříháním nůžkami na plech a řezáním diamantovou pilou. S principy řezání na diamantové pile mě seznámil doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek. Vzorek se uchytí do kleští a následně se nastaví parametry řezu. Důležité je nastavit počet otáček pily [ot/min], rychlost posuvu pily [mm/min] a vzdálenost mezi počátečním a konečným bodem řezání [mm]. V průběhu řezání je pila chlazená chladicí kapalinou. Správně uřezaný se uchytí do pinzety a umístí se do popsaného sáčku. Následně všechny vhodně připravené vzorky byly standardizovány ve skleněných kádinkách po dobu 10 minut v roztoku destilované vody a etanolu. Po 10 minutách byl roztok vylit z kádinek. Poté se vzorky ještě 2 krát 10 minut nechaly odmočit v destilované vodě. Standardizované kompozitní materiály se vložily do pojmenovaných Petriho misek a nechaly se sušit v sušárně po dobu 4 dní při teplotě 25°C. Po 4 dnech se vzorky vytáhly ze sušárny a uložily se do popsaných sáčků.

5.4 Postup měření

Nejdříve se spustí se počítač společně s termogravimetrem. Váhy se vytárují, aby měření bylo co nejpřesnější. Vysune se rameno termogravimetru s váhami. Váhy obsahují čtyři indukční cívky, které měří s přesností 10^{-9} kg. Měření se rozděluje podle hmotnosti vzorku.

Může se měřit na: **wide range** (široký rozsah – hmotnost vzorku < 20mg)

narrow range (úzký rozsah – hmotnost do 20mg)

Kelímek se sundá z vah a vyčistí se dusíkem, aby v něm nezůstaly zbytky z předchozích měření, a vrátí se zpět na váhy. Rameno termogravimetru se zasune zpět, čímž dojde k uzavření keramické trubice, ve které probíhá termogravimetrie. Nechá se ustálit po dobu asi 5 minut. Poté se odečte z monitoru hodnota, kterou váhy ukazují s prázdným kelímkem. Hodnota se zapíše, aby se mohla určit hmotnost vzorku. Vyjede se s ramenem termogravimetru opět nahoru. Kulatým víkem se přikryje prostor měření termogravimetrie, aby nedošlo k zapadnutí kelímku do trubkové pece. Opatrně se sundá kelímek z vah. Uchopíme vzorek k měření do titánové pinzety a vloží se do kelímku. Kelímek se vrátí zpět na závěs vah a rameno se spustí směrem dolů. Měřicí prostor se uzavře.

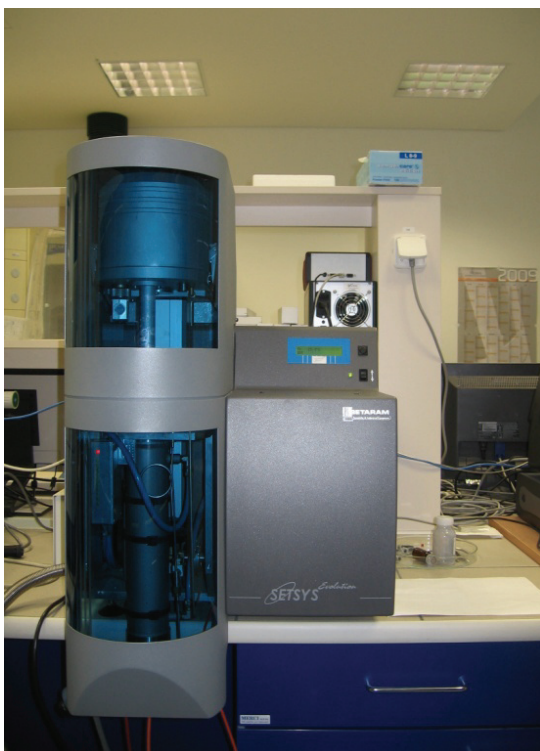
Po ustálení si opišeme z monitoru hodnotu hmotnosti pro kelímek se vzorkem. Z rozdílů hodnot hmotností pro prázdný a plný kelímek zjistíme hmotnost vzorku, která se zadává do základních hodnot pro měření. Na počítači se nastaví hodnota počáteční teploty, hodnota konečné teploty, nárůst teploty za minutu. V našem případě byla nastavena počáteční teplota 25°C, konečná teplota 600°C a nárůst teploty 20°C/min.

Dále se zadává hmotnost vzorku, aby se dal určit procentuální úbytek způsobené řízenou termální degradací. Musí být nastaveno prostředí vhodné k měření. Proces je nastavován v anglickém Menu. Nejdříve se pustí Pump (pumpa). Dále se uzavřou trubky pomocí tlačítka Purge (trubky). Na monitoru se dá sledovat pokles tlaku z atmosférického (asi 1013,25 hPa) na 50 hPa. Když se dosáhne tlaku 50 hPa, zapne se Vacuum (vakuum). Tlak se rychle sníží na 13 -15 hPa, což je spodní limit rozsahu tlakoměru. Počká se 5 minut, aby došlo k co nejdokonalejšímu vyčerpání pece termogravimetr. Až se tak stane, vypne se Purge + Vacuum zároveň a vzápětí se vypne i Pump. Potom se zapne Carrier (nosný plyn), čímž se začne vyměňovat prostředí v termogravimetru. A to helium za vakuum. Ze začátku se musí nastavit pomalý přísun helia a to 30 ml/min aby nedošlo k odfouknutí vzorku z kelímku. Postupně se pak přísun helia zvyšuje z 30ml/min přes 60,90,120 až na 150

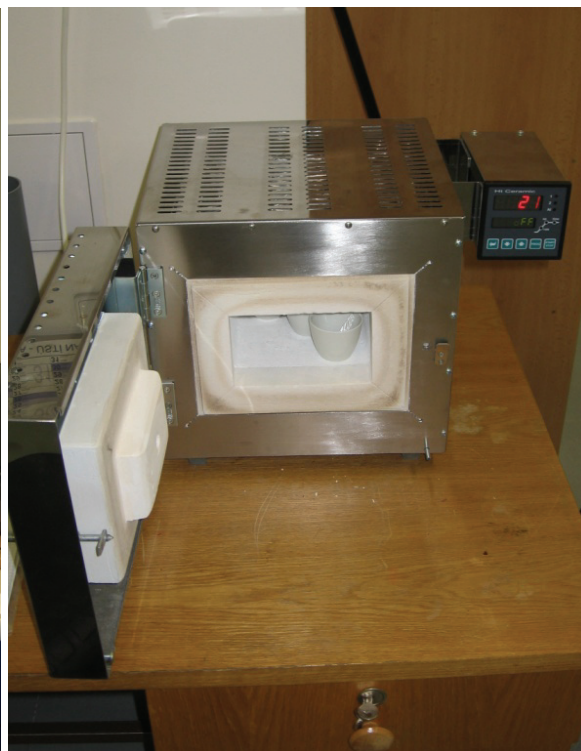
ml/min. Proces se nechá běžet 20-30 minut. V průběhu proplachování prostoru k měření se tlak zvýší z 15mBa až na 1013mBa.

Po 20-30 minutách se sníží průtok helia na 30ml/min a nechá se chvíli ustálit. Pustí se voda, jakož to chladicí medium na 5-6 dílku. Potom se pozavírají všechny okna na ploše monitoru, aby nedocházelo ke zbytečnému zpomalování počítače. Klikne se na Collection => new acquisition (nová akvizice), otevře se okno. Přepíše se název měření, zadá se hmotnost vzorku. Zkontrolují se parametry měření a poté se spustí experiment.

Dále se musela provést pyrolýza kompozitních materiálu, aby se zjistilo hmotnostní zastoupení skleněných vláken a matrice v kompozitu. Pyrolýza byla provedena v muflové peci. Nejdříve se zvážily prázdné kelímky a potom kelímky se vzorky. Rozdíly hmotností určily hmotnost vzorku. Poté se kelímky i se vzorky postavily do pece a zavřely se dvířka pece. Na displeji se nastavila doba náběhu teploty (30 min), konečná teplota (600 °C) a doba pyrolýzy (12 hod). Po pyrolýze se vzorky vytáhly a zvážili. Z naměřených hodnot lze zjistit složení těchto kompozitů.



Obrázek 7 - Termogravimetr



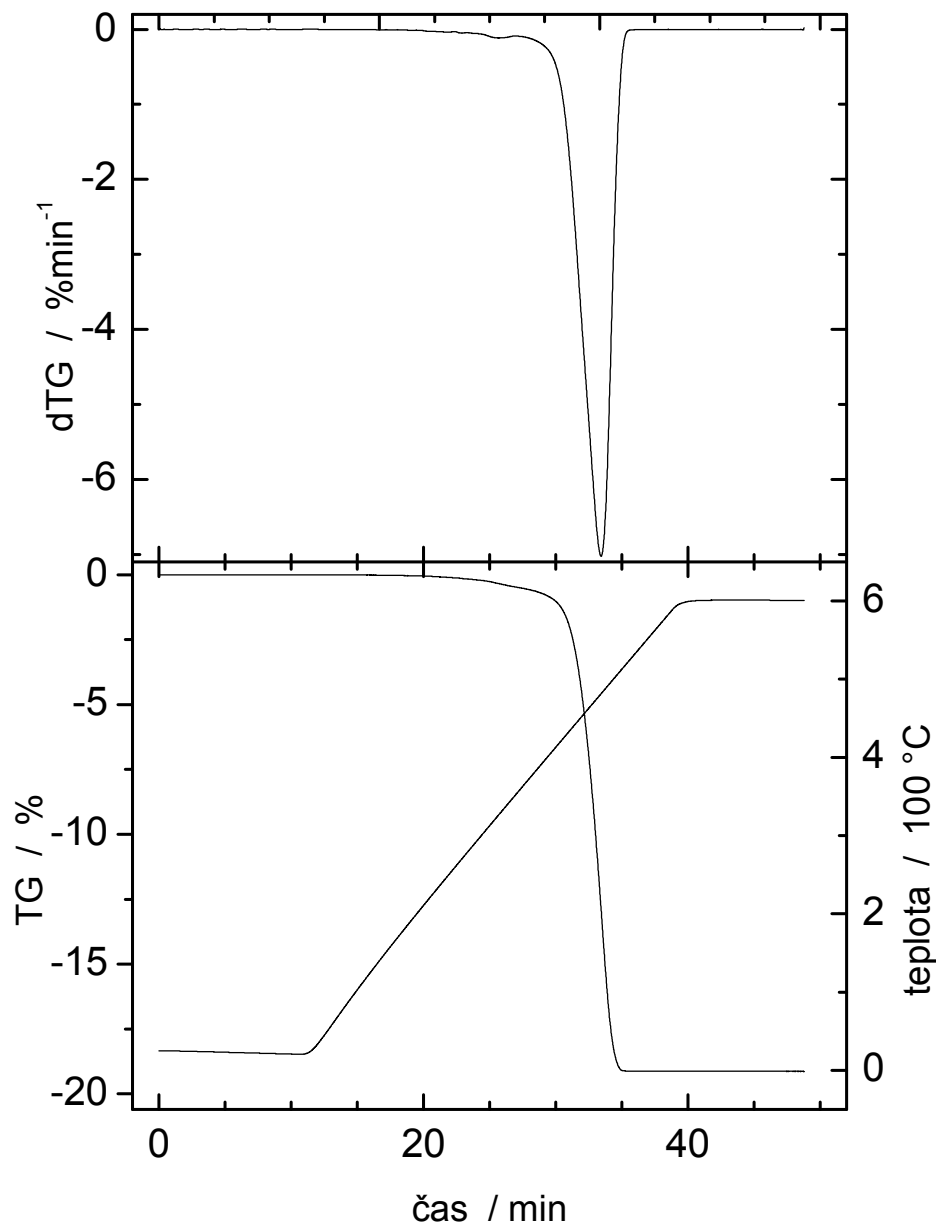
Obrázek 8 – Muflová pec

5.5 Výsledky

Vzorek: PP-X nařezaný diamantovou pilou

Podmínky měření:

Rozsah měření: "wide range"
Počáteční teplota: 25 °C
Konečná teplota: 600 °C
Nárůst teploty: ↑ 20 °C/min
Nosný plyn: Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek: 30 ml/min
Hmotnost vzorku: 25,258 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii: Vlákna se rozsykala, na vláknech karbonizované zbytky

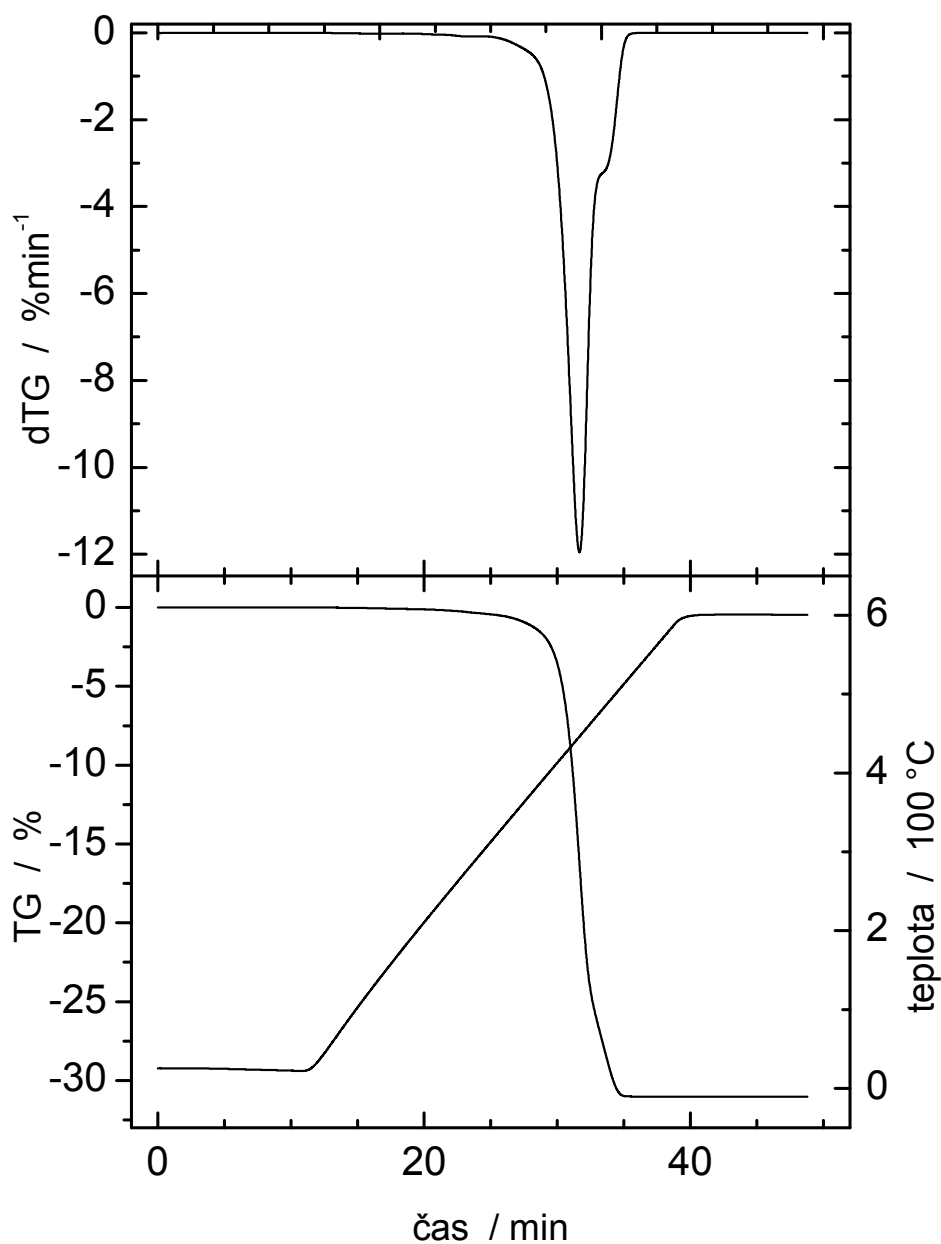


Graf 1 - Termogravimetrie PP-X pila

Vzorek: PA-X nařezaný diamantovou pilou

Podmínky měření:

Rozsah měření:	“wide range”
Počáteční teplota:	25 °C
Konečná teplota:	600 °C
Nárůst teploty:	↑ 20 °C/min
Nosný plyn:	Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek:	30 ml/min
Hmotnost vzorku:	31,413 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii:	Šedý až kovový vzhled, lehce zgrafitizované

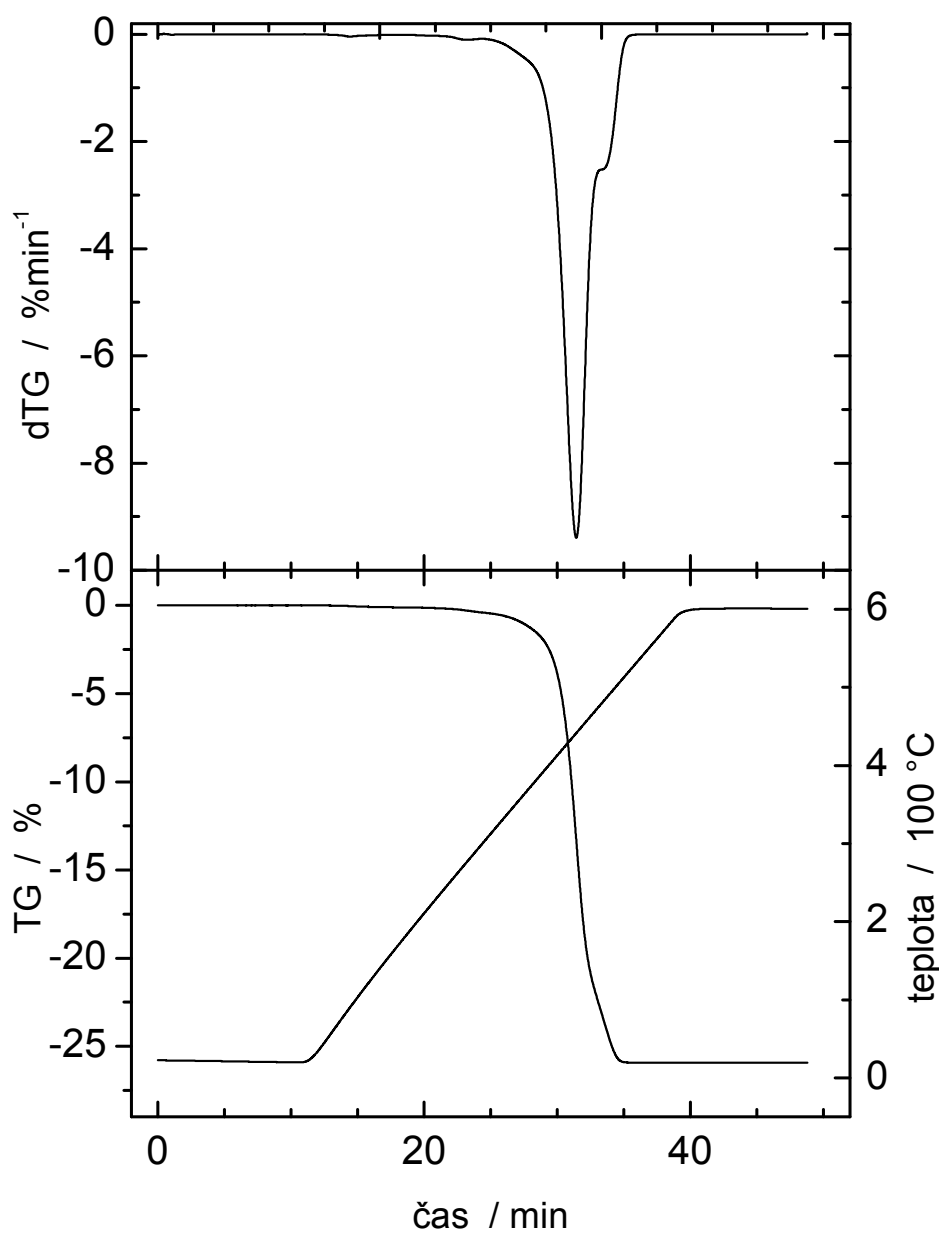


Graf 2 - Termogravimetrie PA-X pila

Vzorek: PA-X nastříhaný nůžkami na plech

Podmínky měření:

Rozsah měření:	“wide range”
Počáteční teplota:	25 °C
Konečná teplota:	600 °C
Nárůst teploty:	↑ 20 °C/min
Nosný plyn:	Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek:	30 ml/min
Hmotnost vzorku:	23,152 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii:	Šedivé až stříbrné, lehce zgrafitizované

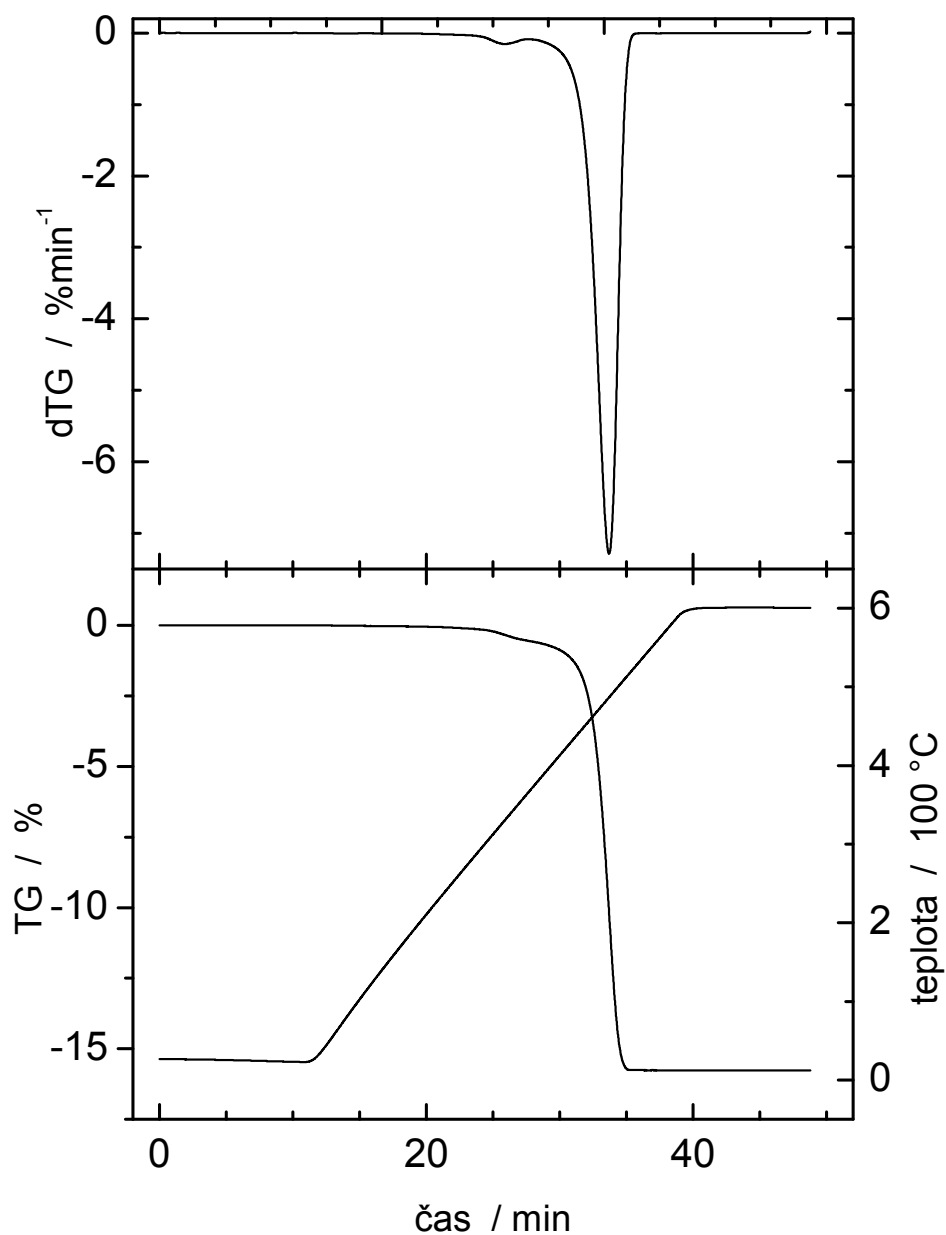


Graf 3 - Termogravimetrie PA-X nůžky

Vzorek: PP-X nařezaný diamantovou pilou

Podmínky měření:

Rozsah měření: "wide range"
Počáteční teplota: 25 °C
Konečná teplota: 600 °C
Nárůst teploty: ↑ 20 °C/min
Nosný plyn: Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek: 30 ml/min
Hmotnost vzorku: 41,415 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii: Vlákná se rozsypaly, na vláknech zkarbonizované zbytky

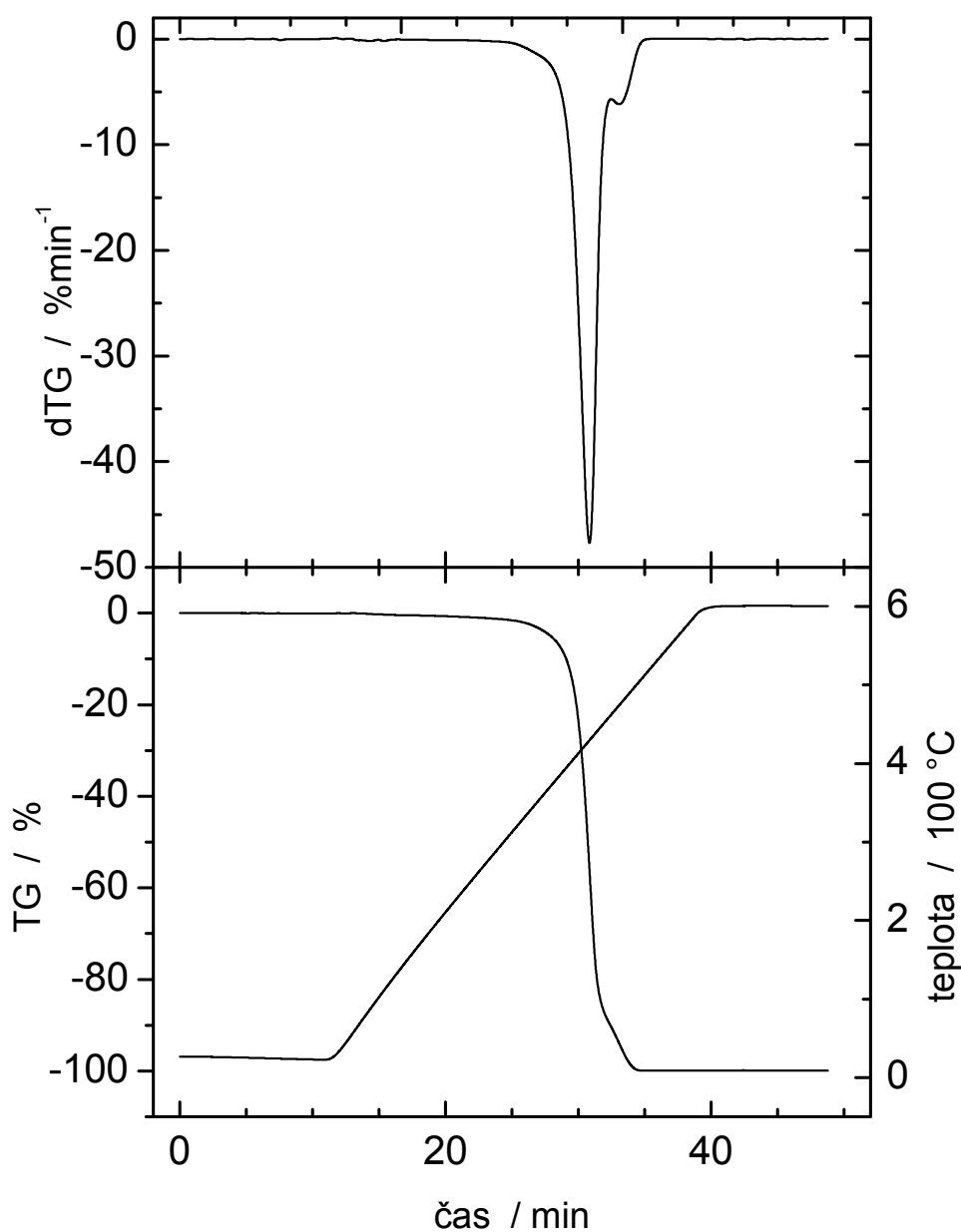


Graf 4 - Termogravimetrie PP-X nůžky

Vzorek: PA folie

Podmínky měření:

Rozsah měření: "narrow range"
Počáteční teplota: 25 °C
Konečná teplota: 600 °C
Nárůst teploty: ↑ 20 °C/min
Nosný plyn: Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek: 30 ml/min
Hmotnost vzorku: 3,923 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii: Vzorek se vypařil na původní hmotnost prázdného kelímku.

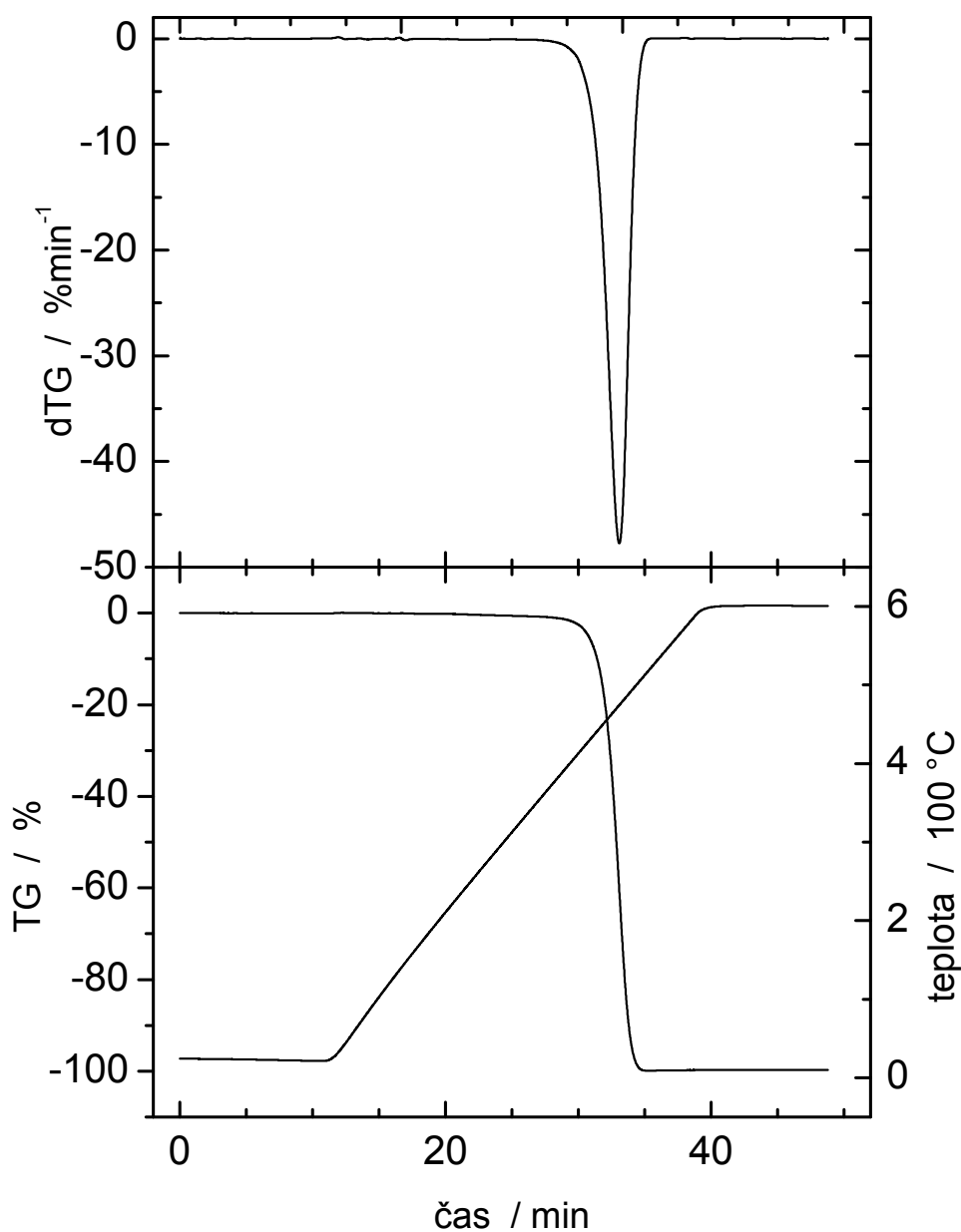


Graf 5 - Termogravimetrie PA folie

Vzorek: PP +10% MA folie

Podmínky měření:

Rozsah měření:	“narrow range”
Počáteční teplota:	25 °C
Konečná teplota:	600 °C
Nárůst teploty:	↑ 20 °C/min
Nosný plyn:	Helium
Průtok nosného plynu za normálních podmínek:	30 ml/min
Hmotnost vzorku:	1,552 mg
Vzhled vzorku po termogravimetrii:	Vzorek se úplně vypařil



Graf 6 - Termogravimetrie PP +10% MA folie

Výsledky a diskuze

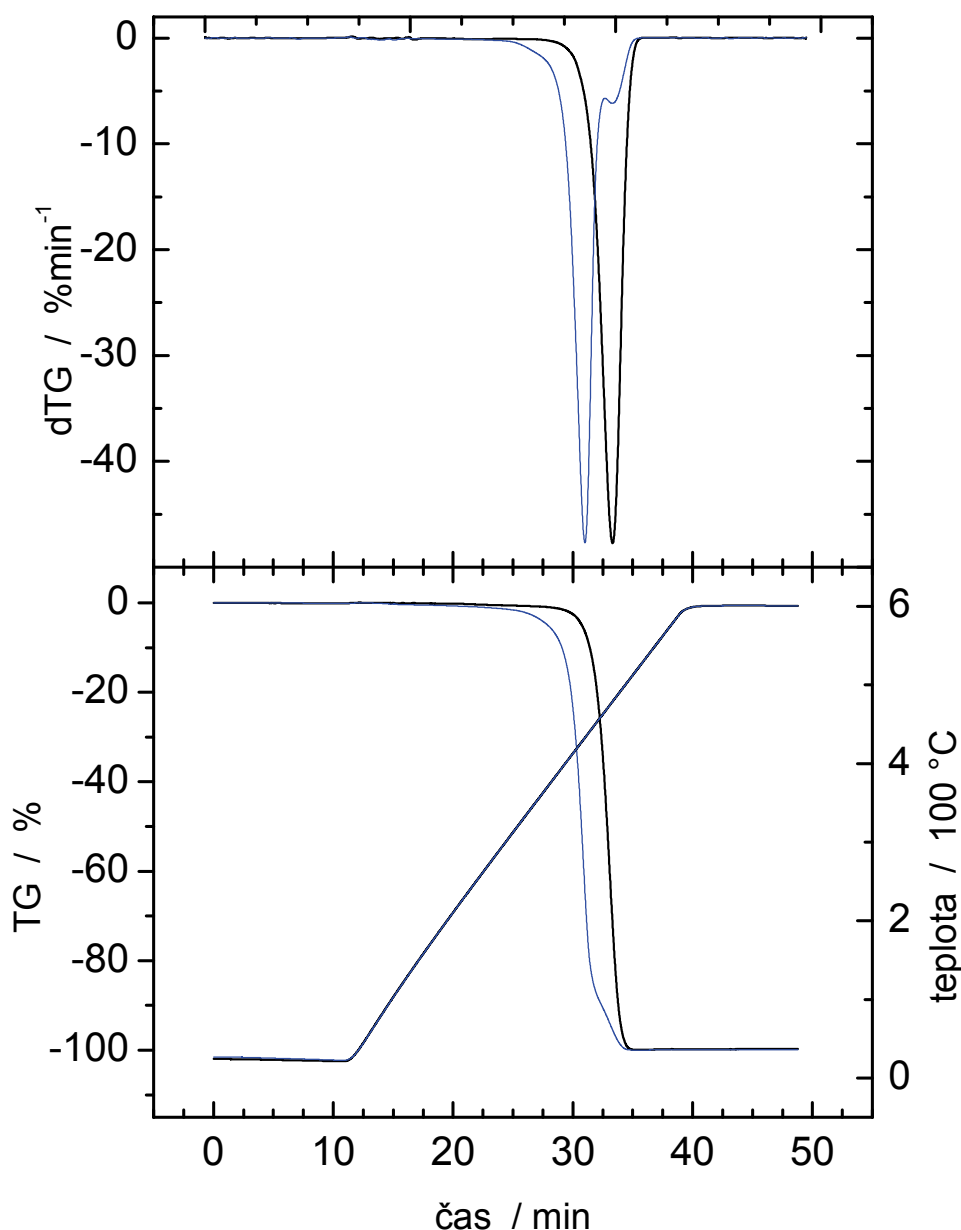
Použité polymerní materiály jsou termoplasty PP a PA. Porovnání průběhu termogravimetrických křivek pro oba materiály pomocí charakteristických teplot je v tabulce 2. Zároveň jsou porovnány na obrázku 7. Podle normy ISO 11358 jsou charakterizovány významné hodnoty jako:

T_1 – Onset temperature	(počáteční teplota)
T_{inflex} – Midpoint temperature	(teplota nejrychlejšího úbytku hmotnosti)
T_2 – End temperature	(konečná teplota)

PA v inertní atmosféře helia degraduje dvoustupňovým mechanismem, jak je patrné z grafu i tabulky. Proces degradace 1 stupně začíná za daných podmínek při teplotě 407,9 °C, největší rychlost úbytku hmotnosti je při 430,2 °C a končí při 443,4 °C. Degradace 2. stupně začíná při teplotě 464,1 °C, nejrychlejší úbytek hmotnosti je při 474,7 °C a končí při 493,2 °C. Při nárůstu teploty dojde nejprve k uvolnění těkavé složky v materiálu, která představuje asi 1,0 hm%. 89,8 hm% představuje úbytek matrice v prvním stupni degradace a v druhém 9,2 hm% úbytku matrice, která tedy ve zvoleném rozsahu teplot se kvantitativně zplyní a odejde z kelímku. Druhý použitý materiál je PP, který v inertní atmosféře degraduje jedноступňovým mechanismem. Proces degradace začíná při teplotě 450,1 °C, nejrychlejší úbytek hmotnosti je při 474,9 °C a končí při 490,2 °C. Při zvolených teplotách se vzorek zplyní a pak postupně odejde z kelímku 99,8 hm%.

Charakteristické hodnoty získané termogravimetrií pro PA folii					Charakteristické hodnoty získané termogravimetrií pro PP folii				
Vzorek	T_1 [°C]	$T_{inflexní}$ [°C]	T_2 [°C]	Δm [%]	Vzorek	T_1 [°C]	$T_{inflexní}$ [°C]	T_2 [°C]	Δm [%]
PA folie	98,1	107,7	146,9	0,997	PP folie	450,1	474,9	490,2	99,769
	407,9	430,2	443,4	89,822					
	464,1	474,7	493,2	9,207					

Tabulka 2 Shrnutí TG analýzy výchozích polymerních materiálů



Graf 7 - Srovnání PP a PA folie (matrice)

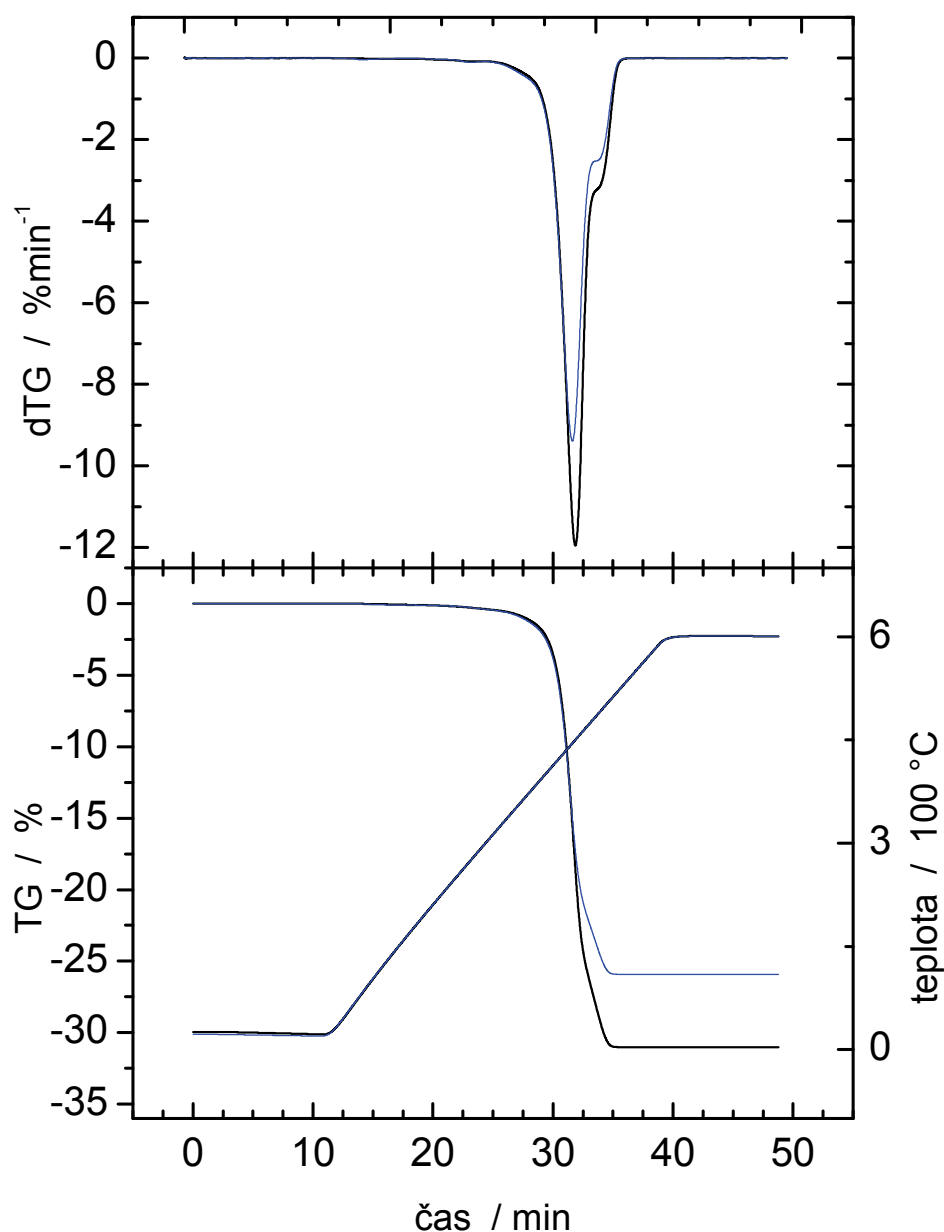
Pro obě matrice v kompozitních materiálech se skleněnými vlákny je možné celkový úbytek hmotnosti při TG analýze za daných podmínek ztotožnit s úbytkem polymerní matrice. Přičemž ve zbytku v kelímku zůstávají pouze skleněná vlákna. Skleněná vlákna za daných podmínek ztrátu hmotnosti nevykazují, takže je možné přímo určit jejich hmotnostní podíl v kompozitním materiálu.

Jednoduchá metoda stanovení hmotnostního podílu skleněné výztuže spočívá v odběru poměrně velkého vzorku kompozitního materiálu, což zajišťuje jeho reprezentativnost a zároveň je u velkého vzorku možno předpokládat relativně mnohem menší vliv řezného nástroje, kterým byl vzorek odebrán, neboť plocha řezu u velkého vzorku je vůči objemu

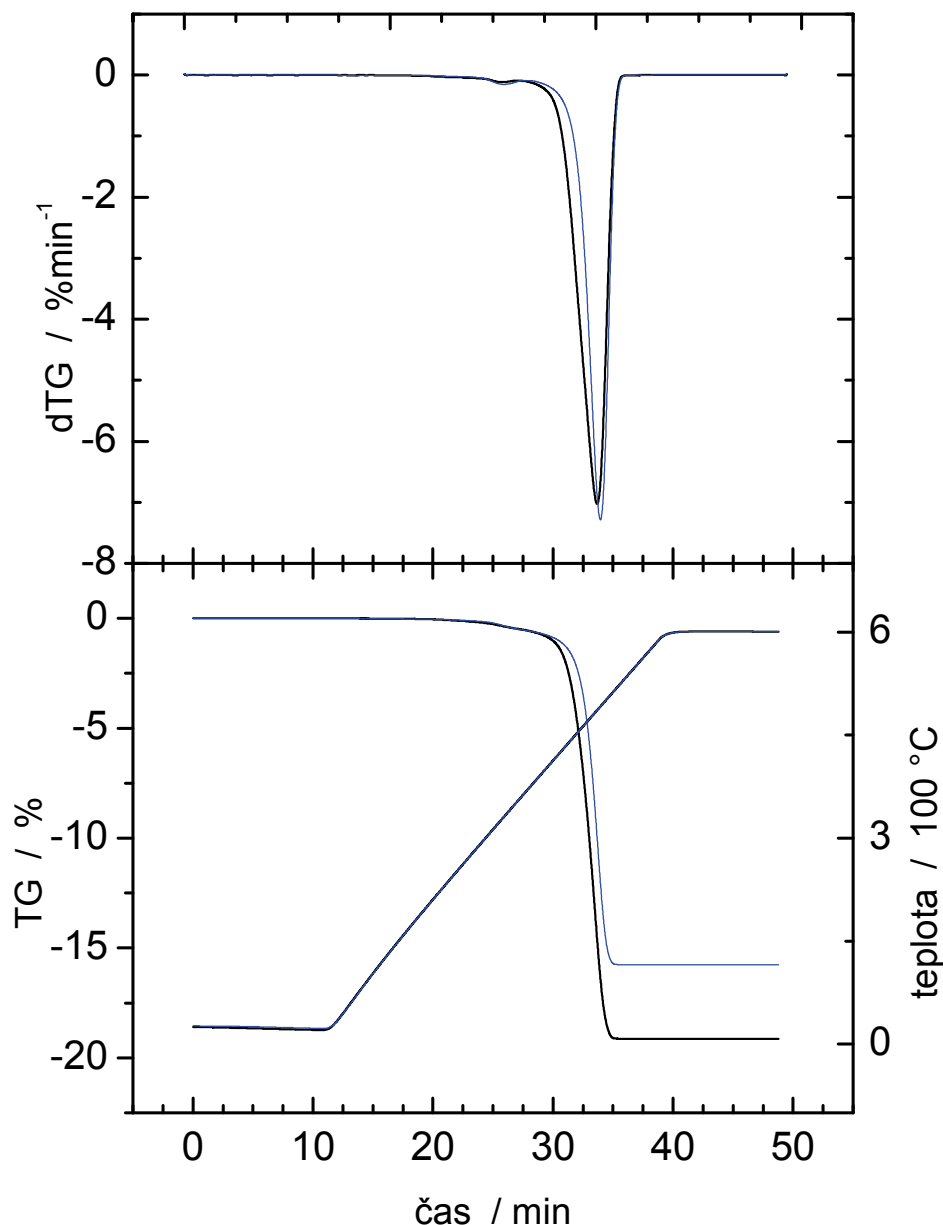
vzorku relativně mnohem menší než u vzorků malých rozměrů. Termíny *velké* a *malé* jsou vztaženy k očekávané distribuci nehomogenit, nebo textuře, v rozložení výztuže v kompozitu. Tento velký vzorek je poté vyžítán v keramickém kelímku v muflové peci po dobu 12 hodin při teplotě (600°C) zaručující naprosté odstranění polymerní matrice. Výhodou tohoto postupu je to, že pro stanovení dostačuje prosté vážení na analytických (kalibrovaných) vahách, žádané třídy přesností. Pro PP-X materiál byl touto metodou zjištěn obsah 84,86 hm% skleněných vláken a 15,14 hm% PP + 10% MA. Pro PA-X materiál bylo touto metodou zjištěn obsah 71,82 hm% skleněných vláken a 28,18 hm% PA. Na druhou stranu tento postup vylučuje sledování termického namáhání kompozitů, a tedy průběhu degradace polymerní matrice, což je cenným vodítkem pro posouzení tepelné odolnosti kompozitního materiálu. Z těchto důvodů je vhodné vyšetřovat teplotní odolnost a jiné vlastnosti polymerních kompozitů pomocí termogravimetrické analýzy, při čemž je informace o hmotnostním podílu plniva zcela samozřejmě získána taktéž.

Vliv metody odběru vzorku na zjištěnou hodnotu hmotnostního podílu složek kompozitu

Pro termogravimetrickou analýzu je vždy nutné odebrat vzorek přiměřeného tvaru, objemu a hmotnosti. Kompozity s výztuží ze skleněných vláken se vyznačují poměrně dobrými mechanickými vlastnostmi, a proto je pro odběr vzorku nutné zvolit vhodný nástroj. V předložené práci byly použity nůžky na plech a pila s diamantovým kotoučem. Mezi těmito nástroji je zásadní rozdíl v rychlosti řezání. Nůžky možno označit jako pomalořezné, pilu jako rychlořeznou. Na obrázku číslo 8. je srovnání analýz vzorku PA-X odebraných oběma metodami. Pro materiál PP-X je srovnání uvedeno na obrázku číslo 9.



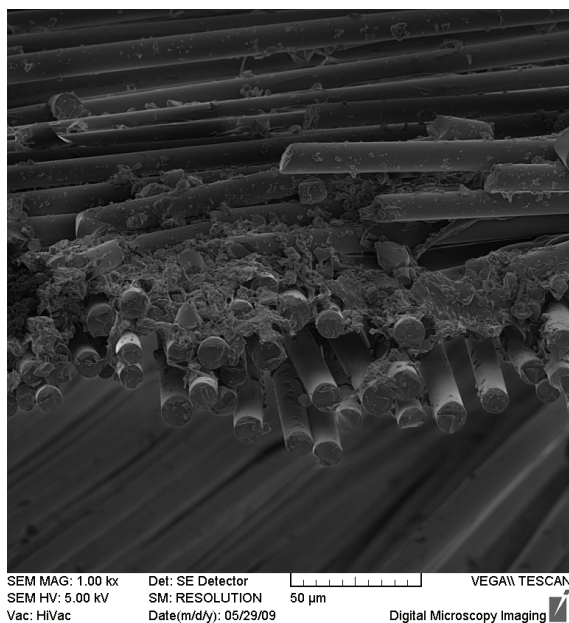
Graf 8 - Srovnání řezání pilou a nůžkama PA-X



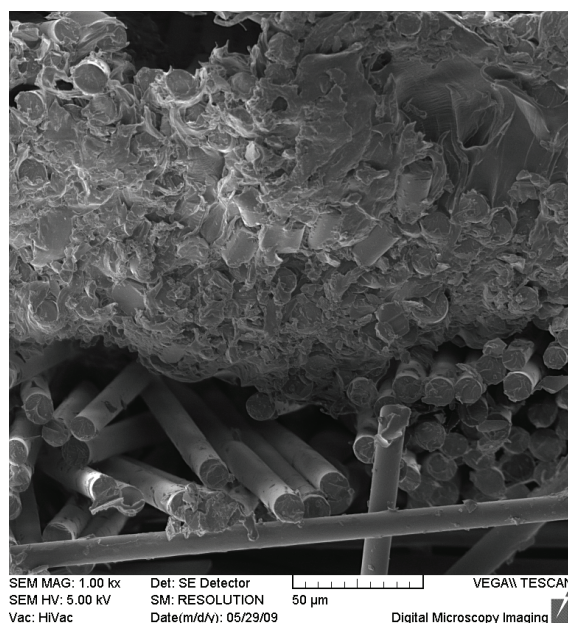
Graf 9 – Srovnání řezání pilou a nůžkama PP-X

V obou případech je například hodnota podílu polymerní matrice stanovena z analýzy vzorku odebraného pilou o 20% větší, tedy obsah výztuže je menší o odpovídající hodnotu. Tento efekt zjevně souvisí s formou použitého nástroje. V obou případech se jedná o materiály, ve kterých lze očekávat poměrně malou adhezi matrice k vláknu. Je možné, že při opracování materiálu rychlořezným nástrojem dochází k vibracím a vylamování nebo vytrhávání určitého podílu skleněných vláken z kompozitů, což má za následek zdánlivě nižší podíl výztuže v takto získaném vzorku. Vliv by mohlo mít též čištění vzorku od chladicí kapaliny po řezání, kterému se nelze vyhnout. Při vymývání chladicí kapaliny

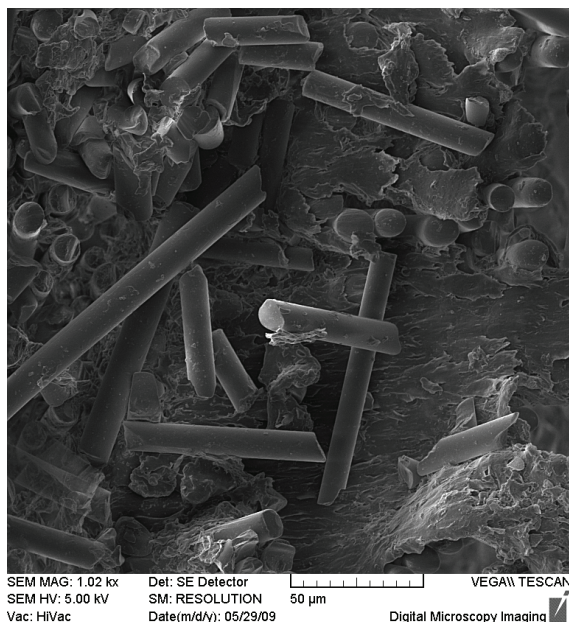
může docházet k vyplavování mechanicky narušených vláken z kompozitů. Proto byly pořízeny SEM (Scanning elektron microscope) snímky připravených vzorků.



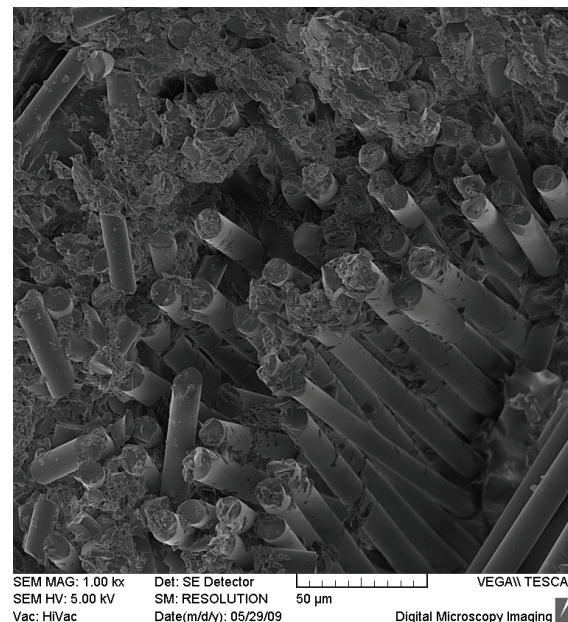
Obrázek 9 – SEM PP-X nůžky



Obrázek 10 – SEM PA-X nůžky



Obrázek 11 – SEM PP-X pila



Obrázek 12 - SEM PA-X pila

Na obrázcích číslo 9 a 10 jsou materiály připravené stříháním nůžkami na plech. Vlákná jsou pěkně pohromadě (lepší pohled v menším zvětšení). Je vidět, že mezi termoplastickou

matricí a skleněnými vlákny jsou mezery v důsledku špatné adheze mezi těmito materiály. Snímky také ukazují, že výztuž nebyla dostatečně prosycena termoplastickou matricí, což pro další výzkum implikuje nutnost změny technologického postupu přípravy kompozitu, nebo zvýšení obsahu matrice.

Na obrázcích číslo 11 a 12 jsou materiály připravené řezáním na pile s diamantovým kotoučem. Na obrázcích jsou vidět vlákna polámaná, rozházená a neuspořádaná. Přitom většina poškozených vláken byla pravděpodobně vyplavena během proplachování ve směsi destilované vody a etanolu.

V obou případech je zjevné, že metoda odběru vzorku významně ovlivňuje zjištěný výsledek. Zjištěné hodnoty úbytku jsou uvedeny v tabulce 3 pro PA-X a v tabulce 4 pro PP-X.

Charakteristické hodnoty naměření při termogravimetrii pro PA-X				
Vzorek	T ₁ [°C]	T _{inflexní} [°C]	T ₂ [°C]	Δm [%]
PA-X nůžky	264,4	322,4	322,4	0,408
	415,2	441,4	461,8	22,694
	480,0	484,3	501,5	2,742
Vzorek	T ₁ [°C]	T _{inflexní} [°C]	T ₂ [°C]	Δm [%]
PA-X pila	420,4	446,8	465,3	27,965
	483,6	483,6	502,2	3,010

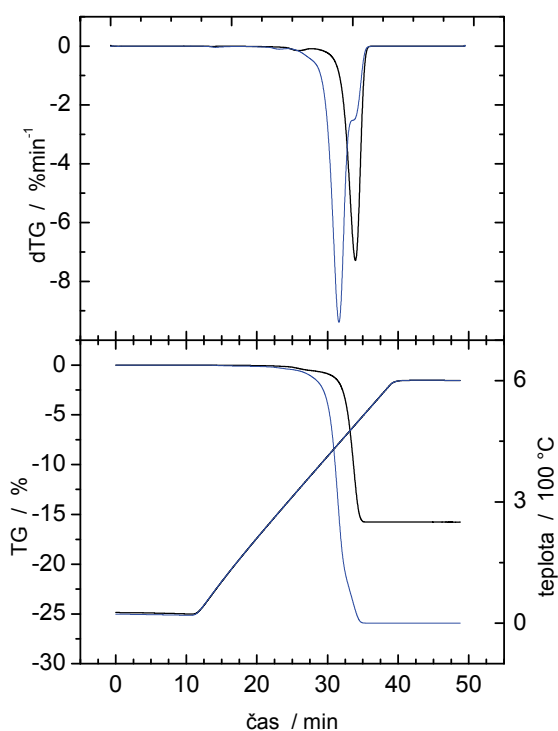
Tabulka 3 – Hodnoty pro kompozit PA-X

Charakteristické hodnoty naměření při termogravimetrii pro PP-X				
Vzorek	T ₁ [°C]	T _{inflexní} [°C]	T ₂ [°C]	Δm [%]
PP-X nůžky	297,6	329,3	363,9	0,512
	461,4	487,5	501,5	15,159
Vzorek	T ₁ [°C]	T _{inflexní} [°C]	T ₂ [°C]	Δm [%]
PP-X pila	289,3	323,5	356,9	0,417
	447,2	482,7	498,7	18,588

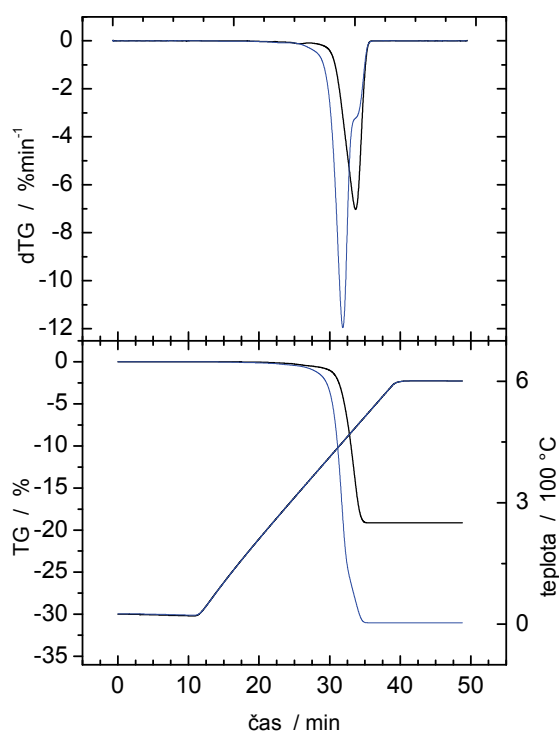
Tabulka 4 - Hodnoty pro kompozit PP-X

Určení tepelné odolnosti pomocí termogravimetrie u vzorků připravených stejnými metodami

Graf 10 a graf 11 obsahují porovnání výsledků TG analýzy pro oba vzorky (PP-X, PA-X) připravené stříháním nůžkami a řezáním pilou. Počáteční teplota, teplota nejrychlejšího úbytku a koncová teplota je pro PP vyšší v obou případech. Z průběhu termogravimetrických křivek tedy lze předběžně vyslovit hypotézu, že PP kompozit je teplotně stabilnější než PA, avšak skutečné posouzení tepelné stability by si vyžádalo při nejmenším několik dodatečných experimentů, kdy kromě neizotermického by musel být využit izotermický způsob měření. Dále je třeba mít na paměti významné teploty a doby setrvání na těchto teplotách, které lze očekávat jak při zpracování, tak i zejména při aplikaci zkoumaných materiálů. Testy za provozních, případně za podmínek simulujících katastrofické selhání, by také nebylo možno opomenout.



Graf 10 - Srovnání PP-X a PA-X nůžky



Graf 11 - Srovnání PP a PA pila

6 ZÁVĚR

V souladu se zadáním bakalářské práce byla provedena termogravimetrická charakterizace kompozitních materiálu (PP-X, PA-X) i výchozích polymerních materiálů. Chování výchozích materiálu se neliší od očekávaného průběhu známého z literatury, chování termoplastické matrice pravděpodobně není negativně ovlivněno procesem zpracování.

Analýzou vzorků připravených různými metodami se ukázalo, že zjištěný hmotnostní podíl skleněné výztuže závisí na volbě odběru vzorku. Správnější výsledek se získá při použití pomalořezného nástroje, neboť ten nevytrhává skleněná vlákna z matrice, na rozdíl od rychlořezného. Navíc se při řezání kotoučovou pilou se používá chladicí kapalina, kterou je poté nutno odstranit, což vede k další manipulaci se vzorkem, která by mohla vyplavením poškozených vláken ovlivnit měření. Je vysoce pravděpodobné, že se tento jev uplatní u kompozitů, kde je slabá adheze matrice k vláknu, což často bývá případ kompozitů termoplast a skleněná vlákna. Na základě získaných výsledků, lze tedy jednoznačně pro odběr vzorku doporučit pomalořezný nástroj.

Na základě provedených analýz lze předběžně formulovat hypotézu o výši tepelné odolnosti PP matrice, avšak tento problém vyžaduje mnohem podrobnější zkoumání, a především pečlivý rozbor hodnosti různých dostupných metod.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 doc. Ing. Karel Stoklasa, CSc. Makromolekulární chemie UTB ve Zlíně 2009
- 2 14.4.2009 http://projektafa.ic.cz/char_polym.htm
- 3 14.4.2009 <http://vyuka.z-moravec.net/download/1-01polymery.pdf>
- 4 14.4.2009 <http://www.seminarky.cz/Technologie-vyroby-plastu-16117#popis> nebo
technologie výroby plastů
- 5 29.4.2009
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- 6 28.5.2009 <http://www.ateam.zcu.cz/download/plasty.pdf>
- 7 12.5.2008 <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>
- 8 Prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Úvod do materiálového inženýrství polymerních
kompozitů. Brno **2003**, Vysoké učení technické v Brně fakulta chemická str. 9/10
- 9 14.5.2009 [http://www.stefanmichna.com/download/progresivni-
technologie/kompozitni_materialy.pdf](http://www.stefanmichna.com/download/progresivni-technologie/kompozitni_materialy.pdf)
- 10 Doc. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch, Kovové Materiály, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Praha **2006** str. 153-154
- 11 6.5.2009 <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Vyuka/BUM/11-BUM.ppt>
- 12 25.5.2009 <http://www.modding.cz/?p=73>
- 13 14.5.2009 <https://skripta.ft.tul.cz/akreditace/data/2006-03-16/12-54-35.pdf>
- 14 14.5.2009 http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20081103/02_Prednaska.pdf
- 15 12.5.2009 <http://www.mshipco.com/images/m80/7.jpg>
- 16 26.5.2009 [http://www.imaterialy.cz/clanky/materialy/2967/plasty-pro-stavebnictvi-
a-architekturu-7-polymerni-vlaknove-kompozity/](http://www.imaterialy.cz/clanky/materialy/2967/plasty-pro-stavebnictvi-a-architekturu-7-polymerni-vlaknove-kompozity/)
- 17 25.5.2009 <http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf>
- 18 25.5.2009 <http://www.gdpkoral.cz/technologie-vyroby-kompozitu/w7>

- 19 25.5.2009
http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/files/verejny/MVD/Jancar%20-%20Uvod%20do%20materialoveho%20inzenyrstvi%20kompozitu/skripta_5.doc
- 20 13.5.2009 <http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf>
- 21 26.5.2009 <http://www.altimabohemia.cz/?str=vlastnosti>
- 22 26.5.2009
http://209.85.129.132/search?q=cache:gVAHxn4qjnMJ:chytry.org/data/dipl_v7.doc+Definice+Tepeln%C3%A1+stabilita+polymer%C5%AF&cd=24&hl=cs&ct=clnk
- 23 21.5.2009 http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/synteticka_vlakna.pdf
- 24 21.5.09 – Aplikovaná makromolekulární chemie část 3, str 3 Horák Z. *Studijní materiály do předmětu AMCH*
- 25 Jefferery D. Peterson, Sergey Vyazovkin, Charles A Wight, Kinetic of the Thermal and Hermo-oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene) Macromolecular Chemistry and Physic, **2001**, 202, 775-784
- 26 M. Herrera, G. Atuschek, A. Kettrup, Main products and kinetice od the thermal degradation of polyamides, **2001**, 42, 601-607
- 27 Gottfried W. Ehrenstein, Gabriela Riedel, Pia Trawiel, Thermal Analysis of Plastics: Theory and Praktice, Mníchov **2004**, 352
- 28 doc RNDr. Jiří Vaniček, CSc, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec Metody termické analýzy 26.5.2009 -
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA	Polyamid
PP	Polypropylen
PA-X	Polyamidový kompozit s výztuží z tkaniny ze skleněných vláken (10 vrstev)
PP-X	Polypropylenový kompozit s výztuží z tkaniny ze skleněných vláken (10 vrstev)
TG	Termogravimetrie
T_m	Teplota tání
T_f	Teplota viskózního toku
PE	Polyethylen
PS	Polystyren
PC	Polykrabonát
PET	Polyetylén tereftalát
PMMA	Polymethylmethakrylát
POM	Polyoxymethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
VHM	Very high modulus
RTG	Rentegen
OF	Otevřená forma
UF	Uzavřená forma
\emptyset	Průměr
α	Součinitel teplotní roztažnosti
VE	Vinylestery
EP	Epoxidy

Hm%	Hmotnostní procenta
hPa	hektopascal
°C	
°C/min	
TGA	Termogravimetrická analýza
g/m ²	Plošná hmotnost kompozitu
ml/min	Průtok nosného plynu
T ₁	Počáteční teplota
T ₂	Konečná teplota
T _{inflex}	Teplota nejrychlejšího úbytku hmotnosti
Δm	Změna hmotnosti
SEM	Scanning elektron mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Monomer s polymerem	10
Obrázek 2 – Ukázka kopolymeru	10
Obrázek 3 - Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže	16
Obrázek 4 - Rozdělení kompozitů	17
Obrázek 5 –Lod' Stealth.....	19
Obrázek 6 – Schéma štěpení polymerů.....	24
Obrázek 7 – Termogravimetr.....	24
Obrázek 8 – Muflová pec.....	32
Obrázek 9 – SEM PP-X nůžky	44
Obrázek 10 – SEM PA-X nůžky.....	44
Obrázek 11 – SEM PP-X pila	44
Obrázek 12 – SEM PA-X pila	44

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Termogravimetrie PP-X pila	33
Graf 2 - Termogravimetrie PA-X pila	34
Graf 3 - Termogravimetrie PA-X nůžky.....	35
Graf 4 - Termogravimetrie PP-X nůžky	36
Graf 5 - Termogravimetrie PA folie	37
Graf 6 - Termogravimetrie PP +10% MA folie.....	38
Graf 7 - Srovnání PP a PA folie (matrice).....	40
Graf 8 - Srovnání řezání pilou a nůžkama PA-X.....	42
Graf 9 – Srovnání řezání pilou a nůžkama PP-X.....	43
Graf 10 - Srovnání PP-X a PA-X nůžky Graf 11 - Srovnání PP a PA pila	46

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Vlastnosti pryskyřic	22
Tabulka 2 Shrnutí TG analýzy výchozích polymerních materiálů	39
Tabulka 3 – Hodnoty pro kompozit PA-X.....	45
Tabulka 4 - Hodnoty pro kompozit PP-X.....	45