

Polyamid pro výrobu prototypů a jeho nanokompozity

Bc. Veronika Koudelníčková

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika KOUDELNÍČKOVÁ**
Osobní číslo: **T10912**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Polyamid pro výrobu prototypů a jeho nanokompozity**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerži na dané téma.
2. Charakterizujte vstupní materiál.
3. Připravte nanokompozity RP PA/jíl a vyhodnoťte jejich vlastnosti.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

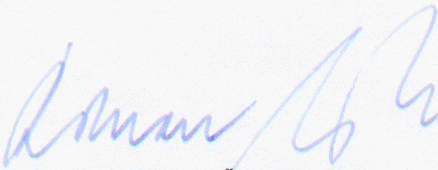
1. Koo, Joseph H. **Polymer Nanocomposites – Processing, Characterization, and Applications**. New York: 2006, McGraw Hill. ISBN 0-07-145821-2.
2. Thomas E. Twardowski. **Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization**. Lancaster: 2007, DEStech Publication. ISBN 978-1-932078-54-1, 569 p.

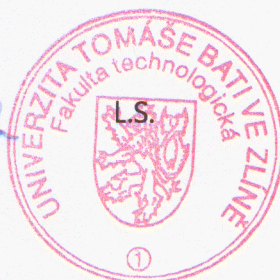
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

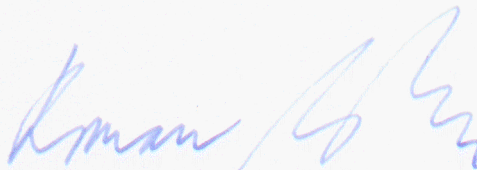
Datum zadání diplomové práce: **10. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 11. 5. 2012



.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Úkolem předložené diplomové práce je charakterizovat nový typ polyamidu pro výrobu prototypů a následně připravit a zhodnotit jeho nanokompozity.

V první části práce je charakterizován použitý Polyamid a to pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), síťové analýzy, diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a rentgenové difrakce (XRD). Současně byla zjištěna hustota testovaného materiálu a obsah vlhkosti. V další fázi byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) a měření tokových vlastností. V posledním kroku byl materiál testován z hlediska tepelné stability pro tři různé teploty v závislosti na rychlosti míchání materiálu.

Ve druhé části se práce věnuje přípravě nanokompozitů polyamid/jíl. Jako plnivo byl použit přírodní montmorillonit Cloisite Na⁺ a organicky modifikované montmorillonity Cloisite 10A, Cloisite 30B, Cloisite 15A a Cloisite 93A. U nanokompozitů bylo hodnocena změna morfologie plniva, dále tokové chování a tepelná vodivost.

Klíčová slova: polyamid, jíl, nanokompozit, výroba prototypů

ABSTRACT

The task of this study is to characterize a new type of polyamide for rapid prototyping and then prepare and evaluate its nanocomposites.

The first part of this study is characterized tested polyamide by scanning electron microscopy (SEM), sieve analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). Simultaneously, density and moisture content were found out. In the next step, thermogravimetric analysis (TGA) and measurement of flow properties were performed. In the last step, the material was tested for thermal stability for three different temperatures depending on the speed of material mixing.

The second part of the diploma thesis deals with the nanocomposites polyamide/clay preparation. Natural montmorillonite (Cloisite Na⁺) and organically modified

montmorillonite (Cloisite 10A, Cloisite 30B, Cloisite 15A and Cloisite 93A) were used as a filler. Flow behavior and thermal conductivity were evaluated by prepared nanocomposites.

Keywords: Polyamide, Polyamide/Clay, Nanocomposites, Rapid Prototyping

Tímto bych chtěla poděkovat především své vedoucí diplomové práce Ing. Aleně Kalendové Ph. D. za odbornou pomoc, cenné rady i čas, který mi věnovala.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	12
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 POLYAMIDY	14
1.1 POLYAMID 12	14
2 VÝROBA PROTOTYPŮ	16
2.1 KONVENČNÍ METODY VÝROBY PROTOTYPŮ - OBRÁBĚNÍ.....	16
2.1.1 Soustružení	17
2.1.2 Frézování	17
2.1.3 Broušení	17
2.2 VÝROBA PROTOTYPU POMOCÍ 3D MODELŮ.....	17
2.2.1 Význam a využití metod výroby prototypu pomocí 3D modelů	18
2.2.2 Princip výroby prototypu	19
2.2.3 Hlavní metody výroby prototypu.....	20
2.2.3.1 Stereo litografie (SLA).....	21
2.2.3.2 Selektivní spékání laserem (SLS)	22
2.2.3.3 Výroba prototypů vrstvením (LOM).....	23
2.2.3.4 Výroba prototypů nanášení taveniny (FDM)	24
2.2.3.5 Výroba prototypu nástřikem (BPM)	25
2.2.4 Rozdíly výroby prototypu mezi metodami SLA, SLS, LOM, FDM	26
2.2.4.1 Vstupní materiál.....	26
2.2.4.2 Zdroj energie	26
2.2.4.3 Tiskařský postup	27
2.2.4.4 Potřeba výztuže převislých částí a objem dodatečných operací.....	27
3 POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITY	28
3.1 NANOKOMPOZITY	28
3.1.1 Nanočástice	28
3.1.2 Nanočástice pro přípravu nanokompozitů.....	29
3.2 JÍLY	29
3.3 JÍLOVÉ MINERÁLY.....	30
3.3.1 Klasifikace fylosilikátů.....	30
3.3.2 Struktura fylosilikátů.....	30
3.3.2.1 Síť tetraedrů	31
3.3.2.2 Síť oktaedrů	31
3.3.2.3 Možné varianty propojení sítí	32
3.3.3 Modifikace fylosilikátového povrchu	33
3.3.3.1 Organofilizace.....	33
3.3.3.2 Další způsoby modifikace.....	34
3.4 SKUPINA SMEKTITŮ	34
3.5 STRUKTURA NANOKOMPOZITŮ POLYMER/JÍL	35
3.6 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ POLYMER/JÍL	36
3.6.1 Interkalace polymeru nebo předpolymeru z roztoku.....	36

3.6.2	In – situ interkalační polymerace	37
3.6.3	Interkalace taveniny.....	37
4	CÍLE PRÁCE	38
II	PRAKTICKÁ ČÁST	39
5	CHARAKTERIZACE VSTUPNÍHO MATERIÁLU.....	40
5.1	METODY POUŽITÉ PRO CHARAKTERIZACI PA-RP A JEHO NANOKOMPOZITŮ.....	40
5.1.1	Skenovací elektronová mikroskopie – SEM	40
5.1.2	Sítová analýza	41
5.1.3	Hustota	42
5.1.4	Obsah vlhkosti PA-RP	42
5.1.5	Rentgenová difrakce – XRD	42
5.1.6	Diferenciální skenovací kalorimetrie – DSC	43
5.1.7	Tokové vlastnosti	44
5.1.8	Tepelná stabilita	46
5.1.8.1	Příprava vzorků.....	46
5.1.8.2	Index žlutosti - YI.....	47
5.1.8.3	Infračervená spektroskopie (FTIR).....	47
5.1.8.4	Termogravimetrická analýza – TGA	48
6	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NANOKOMPOZITŮ PA-RP/JÍL.....	50
6.1	POUŽITÁ NANOPLNIVA.....	50
6.2	TOKOVÉ CHOVÁNÍ NANOKOMPOZITŮ PA-RP/JÍL	51
6.3	TEPELNÁ VODIVOST.....	51
6.3.1	Příprava nanokompozitů PA-RP/jíl pro hodnocení tepelné vodivosti	51
6.3.2	Tepelná vodivost nanokompozitů PA-RP/jíl	52
6.4	RENTGENOVÁ DIFRAKCE NANOKOMPOZITŮ PA-RP/JÍL.....	54
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	55
7.1	CHARAKTERIZACE VSTUPNÍHO MATERIÁLU	55
7.1.1	SEM.....	55
7.1.2	Sítová analýza	58
7.1.3	Hustota PA-RP	59
7.1.4	Obsah vlhkosti PA-RP	60
7.1.5	XRD	60
7.1.6	DSC	61
7.1.7	Tokové chování	62
7.1.8	Tepelná stabilita	62
7.1.8.1	Index žlutosti.....	62
7.1.8.2	FT-IR ATR.....	69
7.1.8.3	TGA	74
7.2	CHARAKTERIZACE NANOKOMPOZITŮ PA-RP/JÍL.....	74
7.2.1	Tokové chování nanokompozitů PA-RP/jíl	74
7.2.2	Stanovení tepelné vodivosti nanokompozitů PA-RP/jíl.....	87
7.2.3	Rentgenová difrakce nanokompozitů PA-RP/jíl.....	92
	ZÁVĚR	103

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	105
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	112
SEZNAM OBRÁZKŮ	114
SEZNAM TABULEK.....	117
SEZNAM PŘÍLOH.....	118

ÚVOD

Není tomu tak dávno, kdy cesta od návrhu výrobku k dodání hotového produktu zákazníkovi trvala velmi dlouho, přičemž jeho vlastnosti nebyly mnohdy ani optimální. Současným trendem je minimalizace času potřebného k vývoji produktu a optimalizace jeho vlastností podle požadavků zákazníka, čemuž napomáhají především metody výroby prototypu pracující na principu 3D tisku. Od svého vzniku tyto metody ušly velký kus cesty. V současné době není jejich využití omezeno pouze na výrobu modelů, ale možnosti jejich aplikace jsou mnohem rozsáhlejší. Metod výroby prototypu je využíváno v celé řadě průmyslových oblastí, ve strojírenství, v elektrotechnice ale i v medicíně.

Dosažení optimálních vlastností výrobků je ovšem ovlivněno především volbou materiálu. V posledních letech je věnována obrovská pozornost nanokompozitním materiálům na bázi jílových minerálů, které ve srovnání se samotným polymerem vykazují zlepšení celé řady vlastností již při nízkém obsahu nanoplňiva. Příkladem může být zvýšení mechanických, optických, bariérových ale i ohnivzdorných vlastností. Aby skutečně došlo ke zvýšení vlastností nanokompozitů polymer/jíl, musí dojít k rozpadu vrstevnaté struktury nanoplňiva na jednotlivé lístky, tzv. exfoliaci. Dosažení exfoliované struktury nanokompozitu není jednoduché, ale v případě použití organicky modifikovaných jíků lze tento proces usnadnit.

Tato práce se z výše uvedených důvodů zabývá testováním materiálů na bázi PA určeného pro výrobu prototypů pomocí 3D tisku. Jednak je v této práci hodnocen vstupní materiál, tak připravené kompozitní směsi polymer/jíl a to především z hlediska struktury, reologických a tepelných vlastností.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYAMIDY

Polyamidy jsou lineární alifatické i aromatické polymery, které v hlavním řetězci obsahují amidové skupiny –CONH–.[1] Amidové skupiny se v hlavním řetězci pravidelně střídají se skupinami methylenovými.[2] Vyrábějí se čtyřmi možnými postupy: polykondenzací dikarboxylových kyselin a diaminů, polykondenzací ω -aminokarboxylových kyselin, polymerací cyklických laktamů nebo polykondenzací dichloridů aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diaminy.[1]

Alifatické polyamidy se označují podle počtu atomů uhlíků ve stavebních jednotkách řetězců (viz tabulka 1).[1], [3]

název polyamidu	monomerní jednotka	monomer
PA 6	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	ϵ -kaprolaktam
PA 66	$[-NH-(CH_2)_6-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$	hexamethyldiamin+kyselina adipová
PA 610	$[-NH-(CH_2)_6-CO-(CH_2)_8-CO-]_n$	hexamethyldiamin+kyselina sebaková
PA 11	$[-NH-(CH_2)_{10}-CO-]_n$	kyselina aminoundekanová
PA 12	$[-NH-(CH_2)_{11}-CO-]_n$	lauryllaktam

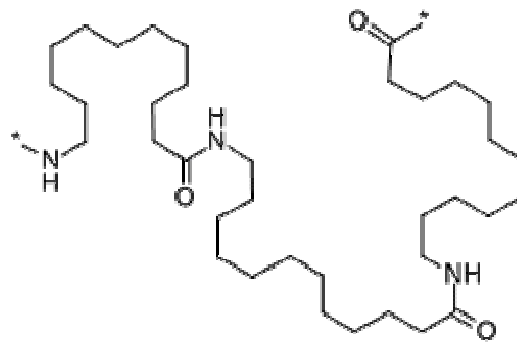
Tab. 1 - Přehled alifatických polyamidů

Jejich vlastnosti se liší podle výchozích monomerů. Obecně jsou polyamidy krystalické z 30-50%, jsou neprůhledné, mají vysokou houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru i dobré elektroizolační charakteristiky. Amidové skupiny jsou v makromolekulách spojovány vodíkovými můstky, které mají vliv na většinu vlastností. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu polyamidu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Všechny polyamidy jsou inertní vůči účinku pohonných látek, olejů, technickým rozpouštědlům i roztokům zásad. Účinkem kyselin se ale polyamidy rozpouštějí.[1] Jelikož absorbují poměrně velké množství vlhkost, musí se před zpracováním sušit. Vlastnosti polyamidů předurčují jejich využití především jako konstrukčních plastů.

1.1 Polyamid 12

Vzorec polyamidu 12 je znázorněna na obr. č. 1. Připravuje se hydrolytickou polymerací lauryllaktamu při teplotách nad 260 °C. Jelikož je rovnováha při reakci posunuta silně doprava, je výtěžek PA 12 téměř 100%.[1]

Polyamid 12 je možné zpracovávat běžnými technologiemi jako je vstřikování nebo vytlačování. Používá se na technické součásti, které se vyznačují vyšší houževnatostí, dobrými kluznými vlastnostmi, odolností proti opotřebení a dobrou odolností proti korozi za napětí.[1], [3] Je trvale použitelný v rozsahu teplot od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. [3]



Obr. č. 1 Vzorec polyamidu 12[4]

2 VÝROBA PROTOTYPŮ

Fyzický prototyp je první vizualizací výrobku, který se nachází ve fázi vývoje. Jeho úkolem je poskytnout praktické informace o funkčnosti, kvalitě, ergonomii výrobku a v některých případech slouží i pro získání informací o potřebných technologiích výroby a nákladech na výrobu. V současných podmínkách, při neustálém zkracování inovačních cyklů, představuje příprava prototypů významnou fázi procesu přípravy nového výrobku. Její kvalitní a rychlé zvládnutí umožňuje vyhodnotit širší spektrum možných variant řešení při posuzování designu a funkčnosti produktů, při zlepšování a zlevňování výrobního procesu.

V současnosti existují 2 možnosti přípravy prototypu a to konvenční způsob výroby a výroba pomocí 3D modelů.

2.1 Konvenční metody výroby prototypů - obrábění

Konvenční metody obrábění je možné rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří metody, které využívají nástrojů s definovanou geometrií – soustružení, frézování, vrtání, vyhrubování, vystružování a zahlubování, vyvrtávání, hoblování a obrážení, protahování a protlačování. Druhou skupinu pak tvoří metody, které obrábějí pomocí nástrojů s nedefinovanou geometrií – broušení, leštění, honování, lapování a superfinišování.[5] V současné době jsou tyto metody nejvíce využívány při obrábění strojírenských součástí. Pro výrobu prototypů se nejčastěji používá z výše uvedených metod soustružení, frézování nebo broušení.[6]

Obrábění nástroji s definovanou geometrií je charakteristické použitím nástrojů s definovanou geometrií břitu.[6] Nástroje mají jednoznačně určenou rovinu čela, hřbetu a základovou rovinu. Nejčastěji se obrábějí tyče, trubky desky a podobně. Velkou nevýhodou těchto metod je velké množství materiálu, které musí být odstraněno. Při obrábění se totiž často odstraňuje až 90% materiálu.[7]

Tvorba modelů konvenčními metodami byla ještě do nedávné doby převážně ruční záležitostí. Model byl po dobu týdnů, mnohdy i měsíců, vyvíjen zkušenými řemeslníky. Což mělo za následek to, že bylo připraveno jen několik možností. Provedení jakékoliv změny bylo pracné a zdlouhavé. Vlastnosti tedy nebylo možné optimalizovat a výsledek byl mnohdy takový, že součástka nefungovala tak, jak měla.[8]

Naopak výroba prototypu umožňuje konstruktérům nakreslit návrh za několik hodin s velmi malým procentem lidské práce. Mohou ze svých návrhů vyrábět modely mnohem častěji, mohou kontrolovat kompletování a funkci náčrtku nebo řešit výrobní problémy. Chyby návrhů jsou tedy minimalizovány stejně jako jsou redukovány náklady a čas nutný k vývoji modelu. Jakákoliv změna může být velmi snadno začleněna do návrhu, podle kterého bude vytvořen nový model. Dochází tím tedy k usnadnění a ke zlepšení optimalizace a k ušetření případných výdajů spojených s nákladnou změnou v pozdějším stupni výroby.[8]

2.1.1 Soustružení

Tato metoda obrábění probíhá na soustruhu jednobřítým nástrojem označovaným jako soustružnický nůž. Hlavní pohyb je rotační pohyb obrobku. Posuvný pohyb pak vykonává obvykle soustruh.[5]

2.1.2 Frézování

Frézování je obráběcí metoda, při které se materiál odebírá břity otáčejícího se nástroje a posuv nejčastěji koná součást ve směru kolmém k ose frézovacího stroje. Řezný proces je přerušovaný, každý zub frézy odřezává krátké třísky proměnné tloušťky.[5]

2.1.3 Broušení

Broušení je poměrně přesná obráběcí metoda. Je využívána v případě vysokých požadavků na rozměry, tvar či jakost povrchu. V současné době se uplatňuje nejen při dokončovacích operacích, ale i při produkčním obrábění.[6]

Obráběcím nástrojem je brusný kotouč s brousícími zrny, který koná rotační pohyb. Tímto pohybem dochází k odebírání materiálu ve tvaru jemných třísek. Posuvný pohyb pak vykonává buď obrobek nebo brusný kotouč.[5] Brousící zrna se mohou odlišovat geometrií, uspořádáním po ploše brousícího kotouče i úhlem čela.[6]

2.2 Výroba prototypu pomocí 3D modelů

Výroba prototypu je automatický generativní proces, který ve velmi krátkém čase vytváří hmotné modely vrstvu po vrstvě přímo v počítači z 3D CAD modelů. Na rozdíl od konvenčních obráběcích metod, které využívají subtraktivní výrobní postup, většina metod

výroby prototypu pracuje na principu aditivního výrobního procesu.[9], [10] Výroba prototypu je tedy považována za jeden z klíčových nástrojů při vývoji produktů pomocí digitálních technologií.[9]

První metody výroby prototypu pomocí počítačových modelů se objevují po roce 1980, kdy byla popsána nová metoda - stereolitografie. Nezávisle na sobě tuto metodu popsali Hideo Kodama z Japonska a Alan Herbert z USA a od roku 1986 se výroba prototypu rozvíjí i komerčně díky patentu Charlesse Hulla.[11] Od svého vzniku byly zavedeny v průmyslu automobilovém, leteckém, v elektronice, ve strojírenství, lékařství a podobně.[12]

2.2.1 Význam a využití metod výroby prototypu pomocí 3D modelů

Díky globalizace trhu je konkurenceschopnost jednotlivých společností velmi významnou vlastností. Rychlost reakce na obchodní příležitost je důležitý faktor pro udržení si dobré pozice na trhu. V tomto směru je rychlá výroba prototypu velmi účinným nástrojem.[9] Výroba prototypů pomocí 3D modelů umožňuje vyhodnotit širší spektrum možných variant řešení při posuzování designu a funkčnosti produktů. Tato metoda dále nabízí možnost relativně levného odstraňování skrytých vad a nedostatků výrobku již ve fázi návrhu a umožňuje tak předcházet vysokým nákladům na odstraňování chyb v pozdějších fázích. Je uvedeno, že může snížit dobu vývoje a s tím související dobu uvedení produktu na trh až o 90% ve srovnání s tradičními metodami a až o 70% může snížit náklady nového produktu.[8]

Výhodami procesu výroby prototypu pomocí 3D modelů je rychlý návrh modelu, rychlá výroba prototypu, rychlá výroba výrobku, nízké náklady na výrobu a nenáročnost tiskařského zařízení. Nevýhodou je ovšem vysoká pořizovací cena zařízení a možnost vytvářet modely pouze malých rozměrů.[12]

Jsou vytvářeny modely často velmi složitých tvarů, které nemohou být vyrobeny tradičními technologiemi. Příkladem může být špičkové lékařské vybavení k vyšetření aorty nebo přesné kostní náhrady. Kost je zrentgenována, data se převedou do programu CAD, který pak řídí proces výroby. Jednotlivé části mohou být vytvořeny s přesně stanovenými mikrostrukturami.[8] WARAN A KOL. vyrobili pomocí tohoto procesu model lebky s anatomickou přesností (viz. obr. č. 2). Tento model může sloužit pro výuku operatérů při trénování použití navigačních operačních systémů v oblasti neurochirurgie nebo při operacích uší, nosu

či krku. Doposud neexistovaly vhodné modely s propojením na navigační počítačový systém.[13] BAGARIA A KOL. se zabývali použitím metody výroby prototypu a trojrozměrného rekonstrukčního modelování při zvládnutí komplikovaných zlomenin kloubních jamek, kosti patní, páteře či zlomenin v oblasti lebky. Metoda jim pomohla porozumět uspořádání ve zlomenině a docílit anatomického zmenšení. Předpokládají, že informace z výpočtových analýz, modelování, projektování a následného zhotovení bude velmi důležitým nástrojem při léčbě komplikovaných zlomenin.[14]

Metody výroby prototypu je nyní možné využít k vytvoření prostorových modelů složitých objektů za účelem získání představy o celkovém provedení, ke kontrole designu navrhovaného objektu, při vývoji výrobku, k ověření a optimalizaci výrobku, při výrobě forem a podobně.[15]

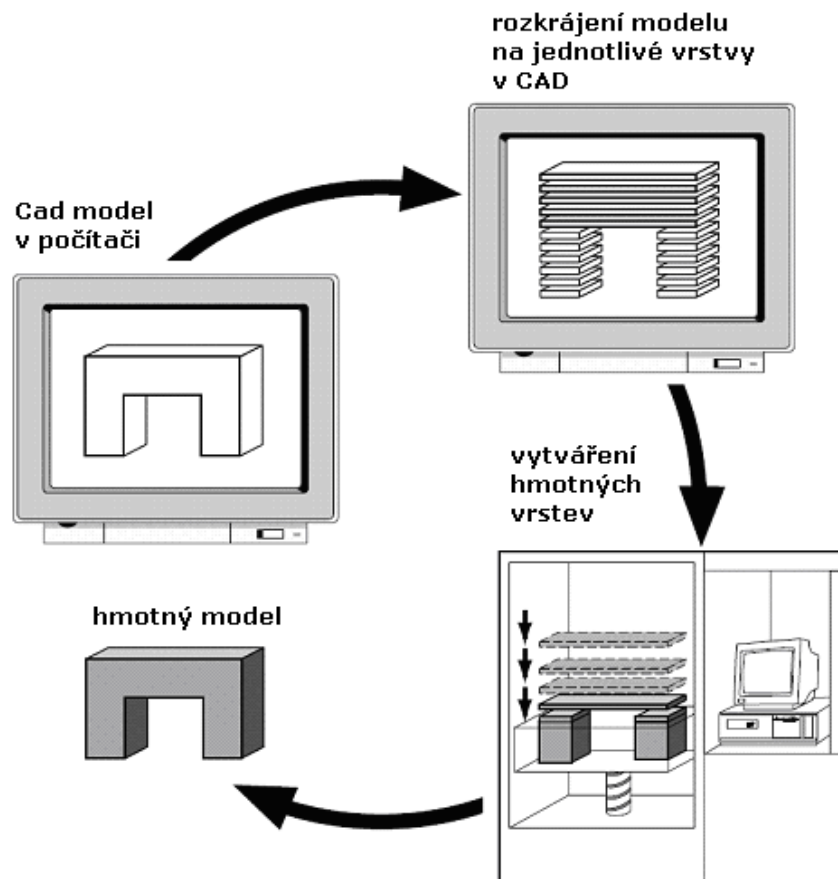


Obr. č. 2 Detail trojrozměrného modelu lebky[13]

2.2.2 Princip výroby prototypu

Všechny průmyslově významné procesy výroby prototypu pracují po vrstvách, a proto se v podstatě jedná o 2D konstrukci, kdy každá jednotlivá vrstva je navržena pro dvourozměrnou rovinu. Třetí rovina pak vyplývá z jednotlivých nanesených vrstev. Modely jsou tedy velmi přesné prostorové útvary.[10]

Každá výroba prototypu se skládá ze dvou částí. Prvním krokem je vytvoření matematické informace o vrstvě a teprve poté dochází k výstavbě hmotných vrstev respektive hotového modelu. Hmotný model při výrobě prototypu je tedy přímo vytvořen z dat v počítači např. z 3D CAD modelů (viz obr. č. 3). [10]



Obr. č. 3 Princip výstavby modelu procesem výroby prototypu [10]

Člověk odpovědný za tvorbu počítačového modelu pošle počítačový model, který musí být uložený ve formátu STL, přímo na 3D tisk.[16] Uložení dat ve formátu STL je důležité proto, že CAD vytváří data nezávisle na modelu, a proto je nutné tyto data upravit a propojit, což naformátování umožňuje. Kromě informací o geometrii modelu jsou velmi důležitá i data o případných potřebných výztuhách a podobně. Teprve poté jsou všechna data dána dohromady a daný model je matematickými metodami rozkrájen na jednotlivé vrstvy a proces může postoupit k 3D tisku.[10]

2.2.3 Hlavní metody výroby prototypu

Všechny metody výroby prototypu se skládají ze dvou kroků. Při výstavbě hmotného modelu se tedy musí nejprve vytvořit každá jednotlivá vrstva zvlášť a poté musí dojít k napojení vrstvy další. K napojení další vrstvy dochází buď účinkem energie nebo přítomností pojiva, díky kterému se jednotlivé vrstvy spojí.[10] Mezi jednotlivými metodami jsou dva hlavní rozdíly. Liší se především použitým materiálem a technikou tvorby vrstev.[17]

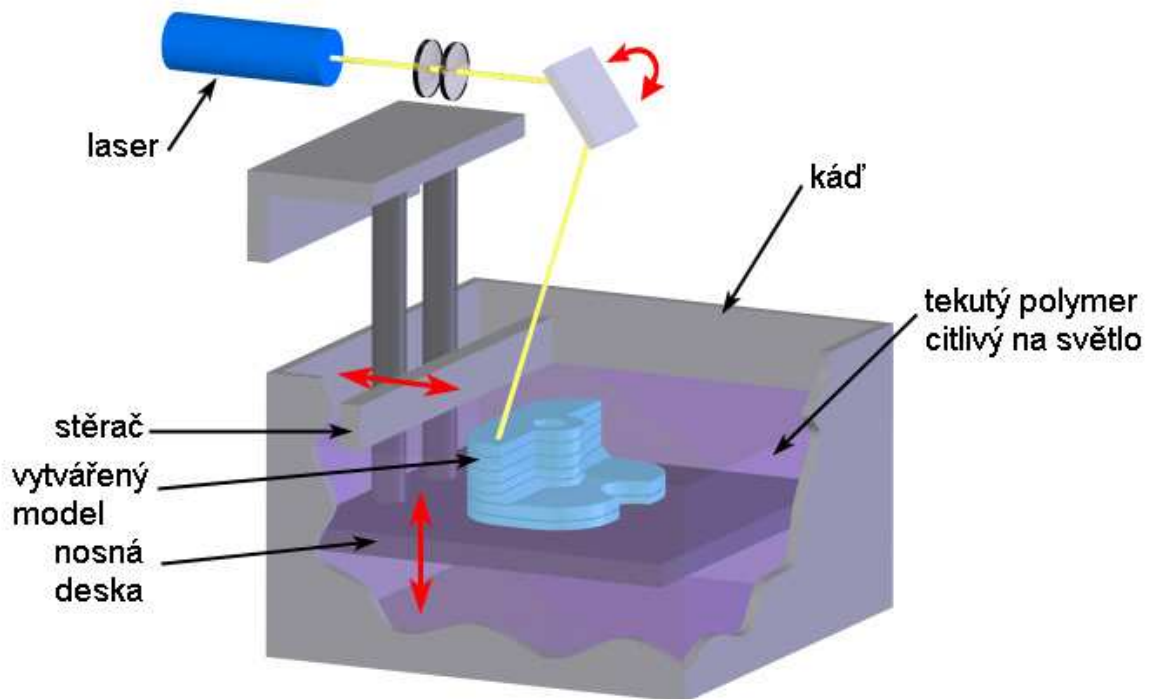
Mezi nejčastější metody výroby prototypu pro polymerní materiály patří: Stereo litografie (Stereo Litography, SLA), Selektivní spékání laserem (Selective Laser Sintering, SLS), Výroba prototypů vrstvením (Laminated Object Manufacturing, LOM), Výroba prototypů nanášení taveniny (Fused Deposition Modeling, FDM) nebo Výroba prototypu nástřikem (Ballistic Particle Manufacturing, BPM).[17] Výroba prototypu není určena jen pro polymerní materiály. Existují i metody pro výrobu prototypu z jiných materiálů jako jsou např. kovy.[12]

2.2.3.1 Stereo litografie (SLA)

Jedná se o první komerčně dostupnou metodu výroby prototypu, kterou vynalezl Charle Hull ze společnosti 3D Systems, Inc.[17]

Při této metodě se jako vstupní materiál používají běžně dostupné kapalně polymery citlivé na světlo. Nejčastěji se jedná se o reaktoplasty na bázi akrylátu vytvrzitelné účinkem UV záření.[17]

Princip této metody spočívá v ozařování přesně definované vrstvy kapalného polymeru umístěného v kádi. Tiskárna vytváří hmotný model pomocí laserového paprsku ozářením vrstvy povrchu kapalného polymeru. Záznam laserového paprsku ovšem není nahodilý, ale přesně definovaný. Hmotný model je vytvářen na nosné desce, která je umístěna v kádi s kapalným polymerem. Paprsek laseru je vychylován zrcadlem tak, aby se pohyboval přes celý definovaný povrch polymeru a tím vytvářel pevný vzor. Na nosné desce je tedy vytvářen hmotný model postupným vytvrzováním jednotlivých vrstev. Po vytvrzení jedné vrstvy, dojde ke snížení nosné desky o definovanou vzdálenost a vzniká vrstva další. Před ozářením každé další vrstvy se hladina projíždí tzv. stěračem k vůli vyrovnání nepřesností. Po nanesení všech vrstev se provádí ještě dodatečné vytvrzování ve fluorescenční peci z důvodu lepšího zafixování tvaru. Tato metoda je schematicky znázorněna na obr. č. 4.[15], [17]



Obr. č. 4 Výroby prototypu metodou SLA[18]

2.2.3.2 *Selektivní spékání laserem (SLS)*

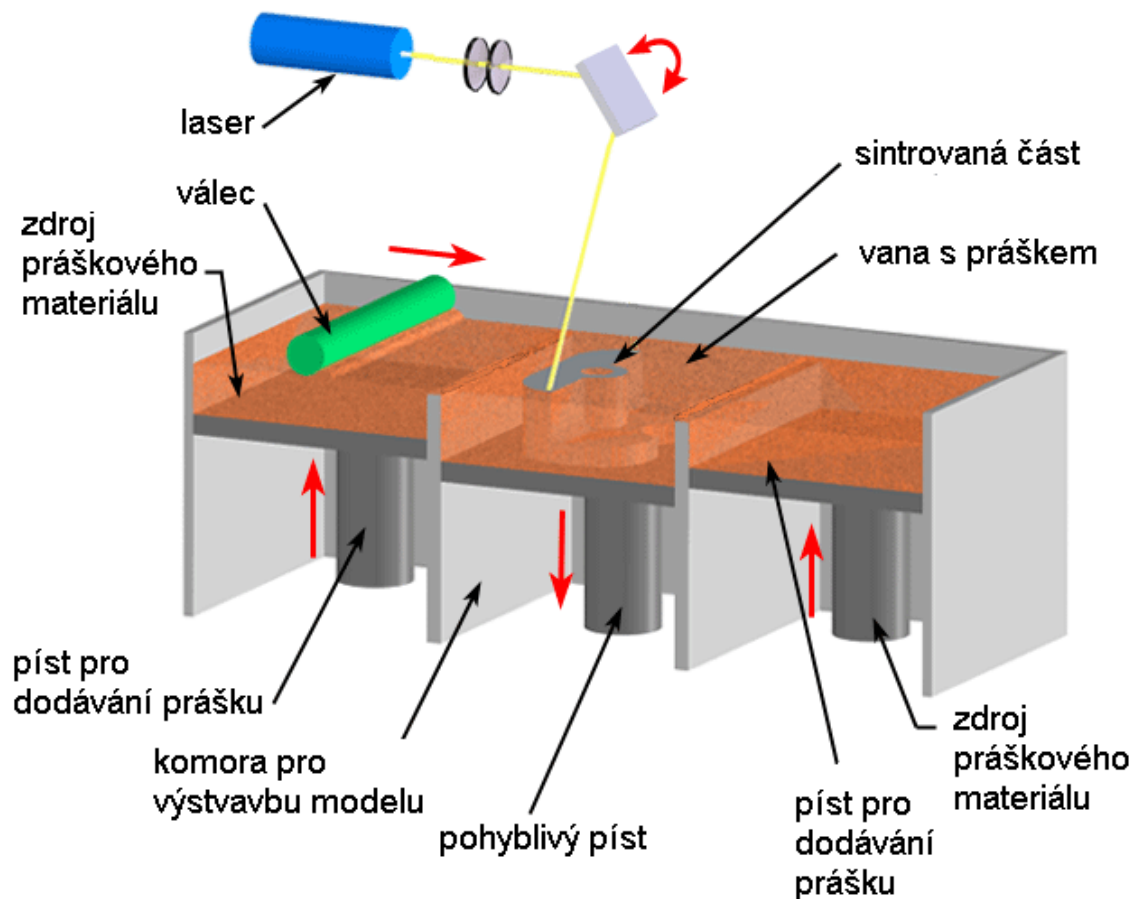
Metoda byla vyvinuta Carlem Deckardem a Josephem Beamanem na univerzitě v Austinu v Texasu.[17]

Jako vstupní materiál jsou používány polymery, které mohou být opakovaně roztaveny a ochlazením převedeny zpět do pevného stavu – tedy termoplasty ve formě prášků. Termoplasty mohou být amorfni nebo krystalické. Amorfni polymery se vyznačují širokým rozsahem teplot, při kterém dochází k měknutí, a proto dochází k postupným změnám jejich mechanicko-technologických vlastností. Naopak krystalické polymery mění své skupenství a tedy i své mechanicko-technologické vlastnosti v úzkém rozsahu teplot, v okolí bodu tání. [10] Ke spékání se používají polykarbonáty, PVC, ABS, PUR, polyamidy nebo polystyren.[10], [17]

Výběr vhodných práškových materiálů je velmi důležitý, protože během spékání a následného ochlazování může docházet ke smrštění nebo zborcení modelu. Proto je výhodné používat materiály, které mají malou velikost částic a velký měrný povrch. Tento negativní jev je možné ovlivnit teplotou okolního prostředí, která by měla být nad bodem měknutí prášku, ale pod bodem slinování.[17] Z hlediska tepelné vodivosti je výhodné používat

materiály s malou tepelnou vodivostí. Materiál s nízkou teplotní vodivostí jakoby ohraničí místo spékání, a proto nedochází při tisku modelu k aglomeraci se sousedními částčkami.[10]

Metoda je založena na spékání vrstvy prášku ve vaně účinkem laseru. Laserový paprsek ozařuje práškový povrch v příčných řezech, díky čemuž dochází k zahřátí prášku na teplotou blízkou teplotě spékání. Prášek, který není právě snímán laserem, slouží jako opora pro další vrstvu. Tím dochází ke snížení možného zborcení modelu. Tenké vrstvy prachu jsou do vany nanášeny protiběžným válcovým mechanismem. Po ozáření laserovým paprskem a spečení jedné vrstvy, se nosná deska sníží a válec nanese do vany další vrstvu materiálu. Schéma principu této metody je znázorněno na obr. č. 5.[15], [17]

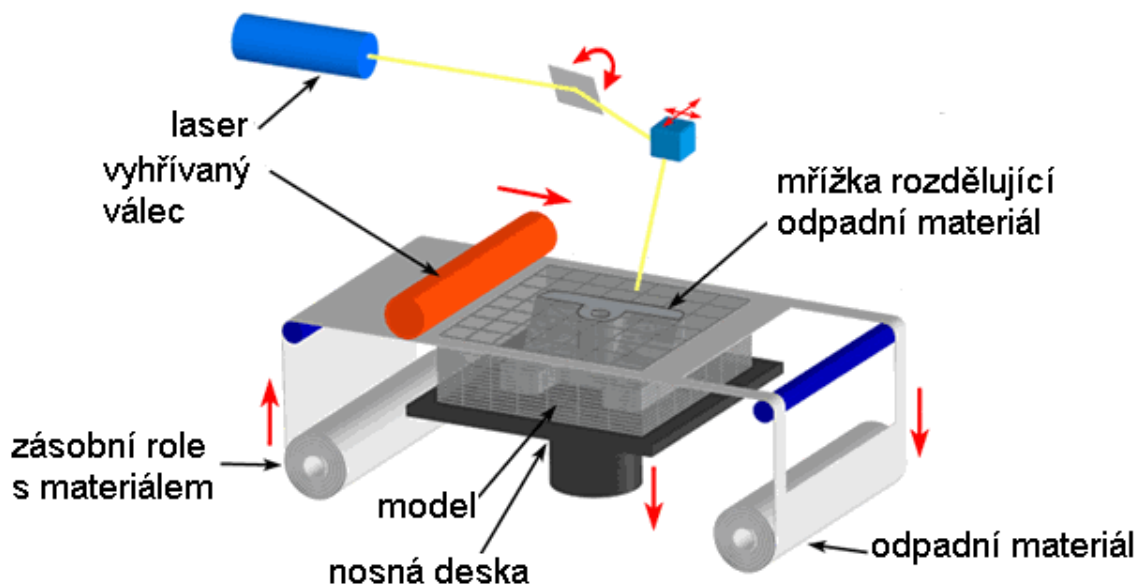


Obr. č. 5 Výroba prototypu metodou SLS[19]

2.2.3.3 Výroba prototypů vrstvením (LOM)

Tuto metodu vyvinula společnost Helysis. Při výrobě prototypu je využíván lepidlo ve formě tenkých desek či fólií z polymeru, papíru, kovu, skla i kompozitů.[17]

Při tisku se jednotlivé vrstvy vytváří slepováním desek, které jsou napuštěny zpevňující hmotou. Laserový paprsek po vytvoření každé vrstvy obkreslí obrys modelu vytvořeného programem v počítači. Tím dojde k vyřezání vrstvy do požadovaného tvaru. Spojení jednotlivých vrstev probíhá přes papírovou fólii potaženou vrstvou polyetylénu. Ke slepení vrstev pak dochází jejich přitlačením vyhřívanými válci. Zbytek materiálu u každé vrstvy je buď odstraněn vakuovým odsáváním, nebo zůstává jako podpora pro další vrstvu. Model je vytvářen na podložce, která se při vytvoření každé vrstvy snižuje tak, aby mohla být vytvořena vrstva další. Schéma postupu výroby prototypu touto metodou je znázorněno na obr. č. 6.[17], [20]



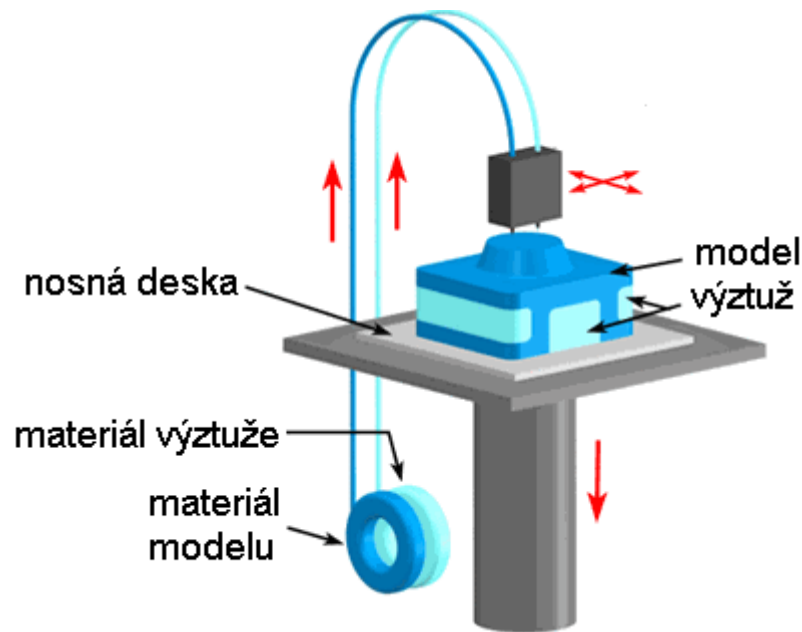
Obr. č. 6 Výroba prototypu metodou LOM[21]

2.2.3.4 Výroba prototypů nanášení taveniny (FDM)

Tato metoda byla vynalezena společností Stratasys, Inc. Je založena na nanášení vrstev vytlačovaných termoplastických polymerů ve formě vláken. Vhodným materiálem je polymerní materiál s voskem nebo patentované polyamidy. Všechny materiály jsou netoxické a dostupné v různých barevných variantách.[17], [20]

Cívka s termoplastickým vláknem je přiváděna do zahřáté vytlačovací hlavy tiskárny. Ve vytlačovací hlavě je umístěn ohřívač, který vlákno polymeru roztaví. Vytlačovací hlava se pohybuje vodorovně přesně podle požadovaného obrysu pro danou rovinu. Roztavený materiál je vytlačován tryskou na nosnou desku, kde se po jednotlivých vrstvách tiskne model.

Při styku roztaveného vlákna polymeru s vytvářeným modelem dojde ke spojení jednotlivých vláken a k zatuhnutí vrstvy. Proces zatuhnutí roztaveného vlákna probíhá v desetinách sekundy. Aby mohla být vytvořena další vrstva, musí dojít buď ke snížení nosné desky, nebo k pohybu vytlačovací hlavy směrem nahoru. Schematicky je tento postup znázorněn na obrázku č. 7.[17], [20]



Obr. č. 7 Výroba prototypu metodou FDM[22]

2.2.3.5 Výroba prototypu nástřikem (BPM)

Tato metoda byla vyvinuta ve společnosti Perception Systems, Inc. Vstupním materiálem jsou termoplasty, ale může být použit i hliník nebo vosk. Tedy materiál, který je možné snadno roztavit a ochlazením následně zatuhne.[17]

Princip metody spočívá ve využití injekčního mechanismu pro vstříknutí kapky roztaveného polymeru, který na studeném podkladu vrstvy předcházející ihned zatuhne. Pro vytvoření jednotlivých vrstev se tryska pohybuje podle přesných pokynů v daných rovinách. Po dokončení jedné vrstvy následuje tvorba vrstvy další a to tak, že se nosná deska, na které se model vytváří, sníží o tloušťku vrstvy další.[17], [20]

2.2.4 Rozdíly výroby prototypu mezi metodami SLA, SLS, LOM, FDM

Každá metoda má díky široké různorodosti materiálů i přístrojů své silné a slabé stránky. Je tedy velmi důležité zvolit optimální metodu, čímž může dojít k dalšímu zkrácení doby mezi návrhem výrobku, jeho vývojem a následnou výrobou.[23]

Rozdíly těchto metod mohou být rozděleny do čtyř oblastí. Jednotlivé metody se liší vstupním materiálem, zdrojem energie, tiskařským postupem a potřebou výztuže převislých částí modelu a objemem dodatečných operací.[23] Pro přehlednost jsou rozdíly včetně dosažených hodnot tloušťky jednotlivých vrstev zpracovány v tabulce 2.

metoda	materiál	zdroj energie	princip tisku	potřeba výztuže	tloušťka vrstvy (mm)
SLA	kapalný reaktoplast citlivý na světlo	laser	vytvrzení UV-zářením	ANO	0,004-0,03
SLS	termoplast ve formě prášku	laser	spékání	NE	0,003-0,02
LOM	lepivá polymerní fólie	laser	vyřezání	NE	0,002-0,02
FDM	termoplast ve formě vlákna	ohřívač	ochlazení nánosu vrstvy	ANO	0,01-0,25

Tab. 2 - Rozdíly výroby prototypu mezi metodami SLA, SLS, LMO a FDM.[17], [23]

2.2.4.1 Vstupní materiál

Vstupní materiál ovlivňuje dosažitelnou přesnost modelu, kvalitu povrchu, dobu trvání tisku i cenu výroby modelu. Lepší kvality povrchu je dosaženo metodami, které pracují s materiály v kapalném stavu. Vstupní materiál ale ovlivňuje i dodatečné operace při výrobě modelu. Pokud se při tisku používá materiál ve formě tenkých fólií, je vyjmutí nepotřebného materiálu mnohem složitější.[23]

2.2.4.2 Zdroj energie

Jako zdroj energie jsou používány dvě varianty – laserový paprsek nebo elektromechanický ohřívač. Zdroj energie stejně jako vstupní materiál ovlivňuje dosažitelnou přesnost modelu, kvalitu povrchu i cenu. Obecně platí, že lepší přesnosti je dosaženo metodami využívajícími laseru, jelikož laserový paprsek může být poměrně přesně kontrolován. Pokud jsou jednotlivé vrstvy vytvářeny vytlačováním roztaveného materiálu, je modelování přímo ovlivněno velikostí trysky a nastavením pohybu hlavy. Z toho důvodu je obvykle těžší dosáhnout vysokých hodnot přesnosti, protože vytlačení na požadované místo roztaveného materiálu je díky jeho setrvačnosti mnohem obtížnější. Metody SLA, SLS a LOM využívají laserového paprsku pro dodání energie potřebné k vytvoření požadovaných 2D profilů.

Laserový paprsek u metody SLS dodává teplo pro fixaci prášku v dané části. Aby tedy mohlo dojít ke slinování prášku, je velmi důležitý vysoký výkon laseru. Naopak SLA nevyžaduje vysoký výkon laseru, jelikož zahřátí u této metody je iniciováno fotony. Střední výkon laseru je využíván u LOM, jelikož v tomto případě je laser zapotřebí k prořezání fólie. energii potřebnou k roztavení vstupního materiálu u FDM dodává ohříváč v trysce. Roztavený materiál je poté dopravován vytlačováním do příslušné polohy.[23]

2.2.4.3 Tiskařský postup

Metody výroby prototypu SLA, SLS a FDM využívají pro konstrukci 2D profilů aditivního výrobního procesu. Během procesu modelování dochází ke změně hustoty i k fázovým přechodům, což může způsobit různé deformace např. zkroucení vrstev. Metoda LOM stejně jako tradiční obráběcí metody pracuje na principu subtraktivního výrobního procesu. To znamená, že pracuje s nadbytkem materiálu, který musí být odstraněn. Nadbytečný materiál je rozřezán na malé čtverce, což v další fázi procesu usnadňuje jeho odstranění. Výhoda této metody tkví v tom, že dochází k menšímu smrštění v dané rovině tisku, jelikož jednotlivé vrstvy jsou vytvářeny celistvými archy fólie. Jedná se tedy o spolehlivou a stabilní metodu pro tisk modelů s velkými rozměry v rovině XY. Způsob výstavby jednotlivých vrstev má tedy vliv na přesnost tisku a cenu.[23]

2.2.4.4 Potřeba výztuže převislých částí a objem dodatečných operací

Potřeba výztuže převislých částí přímo určuje dodatečné operace zpracování. U metody SLA je model ponořený v kapalině, u metody FDM je model obklopen vzduchem. To poskytuje velmi malou oporu pro převislé části. Naopak je tomu u metod SLS a LOM. Modely jsou tištěny v prostředí prášku nebo pevných fóliích, což poskytuje přirozenou oporu. Např. FDM metoda nevyžaduje nadbytečné množství vstupního materiálu. Rychlost tisku vrstev je vyšší, objem dodatečných operací je nižší, ale nevýhodou je potřeba výztuží pro převislé části, což zvyšuje čas nutný k sestrojení výztuží i cenu.[23]

3 POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITY

Těmto materiálům je věnována velká pozornost nejen ve vědeckých kruzích, ale i v průmyslové oblasti díky zlepšení fyzikálních, zvláště pak mechanických[24], [25], optických, bariérových nebo ohnivzdorných vlastností.[25], [26] Tyto vlastnosti jsou silně ovlivněny uspořádáním nanoplniva v polymerní matici resp. stupněm exfoliace, jeho rozptýlením a také orientací jílových destiček v polymeru. Zásadní úlohu k dosažení dané struktury a vlastností má způsob modifikace povrchu jílu a podmínky zpracování nanokompozitu.[26]

3.1 Nanokompozity

Kompozity jsou materiály vytvořené či skládající se ze dvou nebo více odlišných materiálových složek neboli fází, které mají značně rozdílné fyzikální vlastnosti. Fáze je geometricky oddělená fyzikálně homogenní část soustavy, která má od svého okolí odlišné vlastnosti. Kompozitní materiál se tedy skládá z fáze spojité tzv. matrice a z fáze nespojitě. Nespojitá fáze je obvykle tvrdší a pevnější a nazývá se výztuž. [27] Polymerní kompozity jsou široce používány v řadě aplikací jako je doprava, stavebnictví, elektronika, spotřební zboží a podobně.[28]

Nanokompozity pak představují třídu materiálů, které v matici obsahují rozptýlené nanočástice. Znamená to tedy, že alespoň jedna fáze má minimálně jeden rozměr v „nano“ měřítku, nejčastěji v rozmezí 1 – 100 nm.[28] Nanočástice mají tedy asi 1000-krát menší velikost než je průměr lidského vlasu.[29]

3.1.1 Nanočástice

Nanočástice provázejí lidstvo už po tisíce let. Příkladem může být výroba sazí nebo Lyncurgův pohár, který vznikl ve 4. století n. l. v Římě. Jeho neobvyklou vlastností je dichronismus. Díky ve skle suspendovaným nanočásticím je v odraženém světle zelený a ve světle procházejícím červený (viz obr. č. 8). [29]



Obr. č. 8 Lycurgův pohár [30]

Nanomateriálům je věnována velká pozornost. Mají unikátní optické, elektrické, magnetické, biologické i mechanické vlastnosti. Od makroskopických látek se také liší tvrdostí, tuhostí i bodem tání. Všechny tyto vlastnosti jsou ovlivněny chemickým složením nanočástic, jejich velikostí i tvarem.[29]

3.1.2 Nanočástice pro přípravu nanokompozitů

Nanočástice se mohou vyskytovat ve formě nanočástic, nanotyčinek, nanopásků, nanotrubiček a podobně.[29] Pro přípravu nanokompozitů nemusí mít nanočástice aspoň jeden rozměr v „nano“ měřítku. Podle počtu „nano“ rozměrů můžeme částice rozdělit do tří skupin. Pokud je nanokompozit tvořen částicemi, které mají všechny tři rozměry v „nano“ měřítku, hovoříme o sférických nanočásticích. V případě, že jsou pouze dva rozměry v tomto měřítku, jedná se o nanovlákná.[31] Příkladem takových nanočástic mohou být např. uhlíkové nanotrubičky [32] nebo uhlíková vlákna [31]. Třetí typ nanočástic má v nanometrech pouze jeden rozměr. V tomto případě se jedná o nanočástice ve tvaru destiček nebo listů.[32] Příkladem tohoto typu nanočástic jsou vrstevnaté jílové minerály. Nanokompozity tvořené tímto typem nanočástic se pak nazývají vrstevnaté nanokompozity.[31]

3.2 Jíly

Jíl je přirozeně se vyskytující materiál, který je tvořen převážně jemnozrnnými minerály. Velikost jednotlivých zrn by měla být menší než 4 μm . Při daném obsahu vody se jedná o plastický materiál, který vysušením či vypálením ztverdne. Jednotlivé jílové frakce obsahují

jílové minerály a tzv. přidružené minerály. Příkladem mohou být živce, karbonáty, modifikace křemene, ale také oxidy nebo hydroxidy železa či hliníku.[33]

V průmyslových aplikacích se jíly rozdělují do čtyř skupin. První skupiny tvoří bentonity, které jako hlavní jílový minerál obsahují montmorillonit. Druhým typem jílu jsou kaolíny obsahující hlavní jílový minerál kaolinit. Třetí skupinu tvoří skupina jílových minerálů označovaných jako illity např. palygorskite či sepiolit a poslední skupinu představují jíly, které obsahují směsi minerálů a jsou nejčastěji používány v keramice.[33]

3.3 Jílové minerály

Jílové minerály představují skupinu minerálů rozličného složení i struktury, přičemž nejdůležitějšími minerály této skupiny jsou minerály s vrstevnatou strukturou tzv. fylosilikáty.[34] Skládají se z jemnozrnných úlomků skal, sedimentů i zeminy. Právě tyto minerály zapříčiňují plasticitu a po vysušení nebo vypálení i tvrdnutí jílu. Tloušťka vrstev jílových minerálů se pohybuje v rozmezí od 0,7 nm do 1 nm a projevuje se u nich anizotropní chování. Existuje u nich několik typů povrchů, které je možné modifikovat adsorpcí, iontovou výměnou nebo roubováním.[33]

3.3.1 Klasifikace fylosilikátů

Klasifikace, která bere v úvahu typ vrstvy, typ mezivrstvy, náboj vrstvy, typy oktaedrických sítí a celkové chemické složení, rozděluje fylosilikáty do osmi skupin – skupina serpentinu, mastku - pyrofilytu, slíd, křehkých slíd, vermikulitu, chloritů, skupina pravidelně smíšených struktur a skupina smektitů.[35]

3.3.2 Struktura fylosilikátů

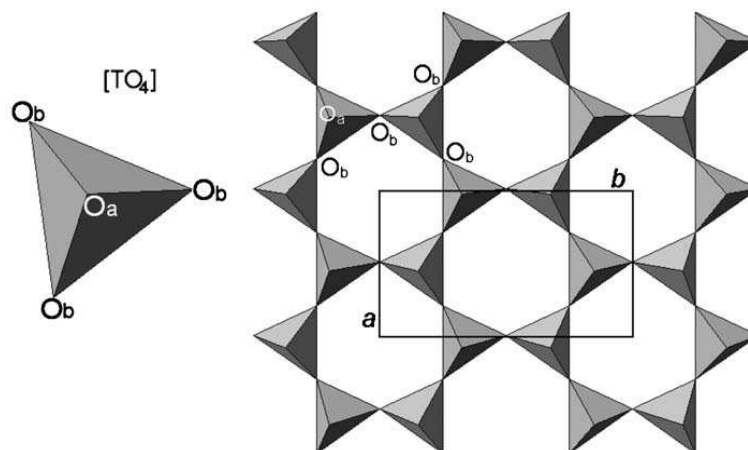
Fylosilikáty se velmi často se pojmenovávají obecnějším názvem a to jako „jílový minerál“.[35], [36] Podle celkové struktury je možné tyto materiály rozdělit do dvou skupin, přičemž první skupinu tvoří tzv. planární fylosilikáty a druhou skupinu neplanární fylosilikáty.[35] Planární fylosilikáty jsou tvořeny dvojrozměrnou spojitou sítí tetraedrů nebo oktaedrů. U neplanárních fylosilikátů je narušena periodická síť.[37] Může u nich docházet k ohybům vrstev či k jejich cylindrickému stočení.[35]

3.3.2.1 Sít' tetraedrů

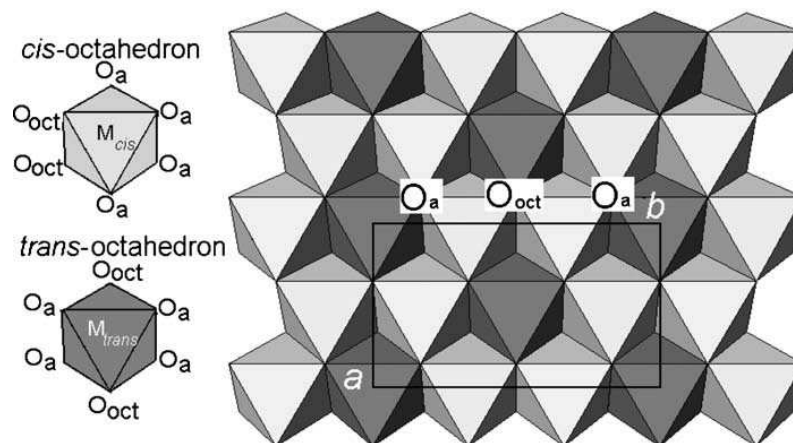
Tetraedrická síť planárních fylosilikátů se skládá z tetraedrů, kde každý tetraedr obsahuje kation (T), který je koordinovaný ke čtyřem atomům kyslíku. Daný tetraedr sdílí s přiléhajícím tetraedrem tři kyslíkové atomy, čímž vzniká nekonečná dvojrozměrná hexagonální síť (obr. č. 9). Atom kyslíku, který je společný pro dva tetraedry se označuje jako bazální kyslík (O_b). Atom kyslíku, který je v dvojrozměrné síti tetraedrů volný, se nazývá kyslíkem apikálním (O_a). Kladným iontem jsou nejčastěji kationty - Si^{4+} , Al^{3+} nebo Fe^{3+} . [33]

3.3.2.2 Sít' oktaedrů

Planární fylosilikáty, jejichž struktura je vytvářena sítí oktaedrů, obsahují tyto rovinné útvary (M) spojené sdílením jednotlivých hran. Tímto sdílením může vzniknout buď hexagonální, nebo pseudo-hexagonální síť (obr. č. 10). Kladnými ionty jsou v tomto případě nejčastěji dvoj- nebo trojmocné soli. Příkladem může být Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} a podobně. [33]



Obr. č. 9 Tetraedr a tetraedrická síť [33]

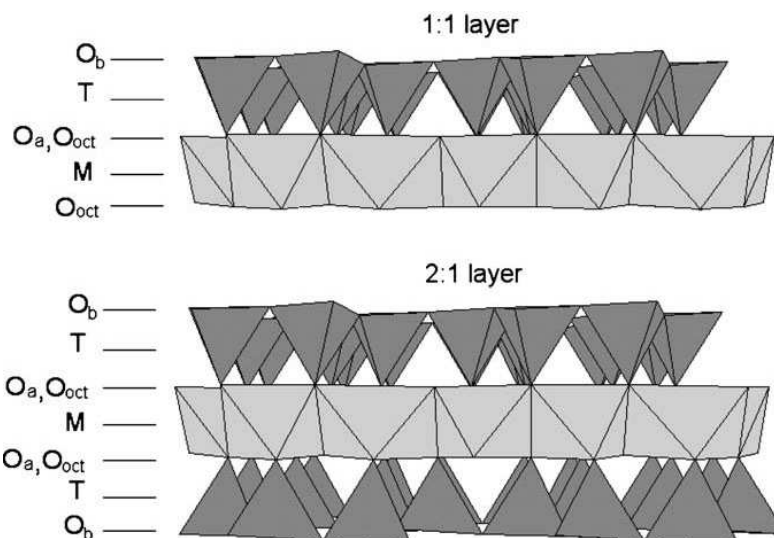


Obr. č. 10 cis- a trans – oktaedr, oktaedrická síť[33]

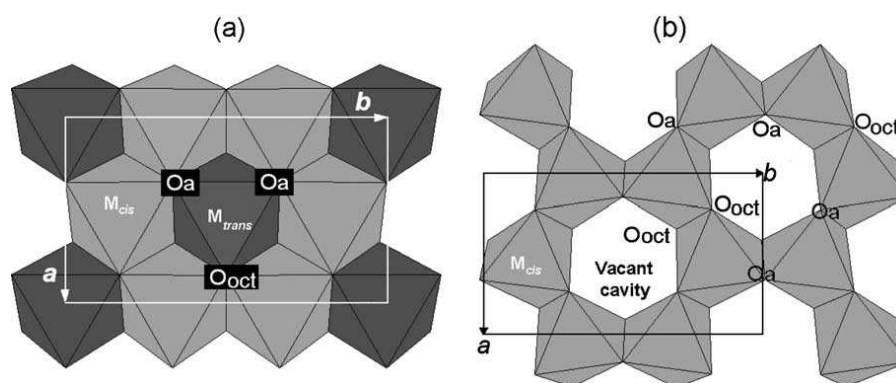
3.3.2.3 Možné varianty propojení sítí

Struktury fylosilikátů jsou vytvářeny propojováním jednotlivých sítí čtyřmi možnými způsoby. Jedním z možných způsobů propojení sítí, je propojení dvou tetraedrických sítí vrstvami bazálních atomů kyslíku díky mezimolekulovým silám nebo propojení prostřednictvím mezivrstevního kationtu. Další možností je propojení tetraedrické a oktaedrické sítě přes apikální kyslíky tetraedru. Poslední možností je propojení těchto dvou sítí přes bazální kyslíky tetraedru a hydroxylové skupiny oktaedru díky vodíkovým můstkům. Propojení sítě tetraedru a oktaedru pomocí apikálních kyslíků je velmi důležité z hlediska klasifikace fylosilikátů podle vrstev do dvou skupin – fylosilikáty s typem vrstvy 1:1 nebo 2:1.[35]

K propojení sítí dochází v případě, že všechny apikální kyslíky tetraedrické sítě směřují stejným směrem a spojují se s oktaedrickou sítí díky oktaedrickému aniontu (O_{oct}). Při opakovaném propojení vrstvy tetraedrické a oktaedrické hovoříme o vrstvě 1:1 (obr. č. 11). Při opakovaném propojení vrstvy tetraedrické – oktaedrické – tetraedrické hovoříme o vrstvě 2:1 (obr. č. 11). Základní jednotka fylosilikátů vrstvy 1:1 obsahuje 6 oktaedrických pozic a 4 tetraedrické pozice. Vzniká tedy struktura, která nemá obsazeny všechny oktaedrické pozice, a nazývá se dioktaedrická (obr. č. 12 b). U vrstvy 2:1 je základní jednotka tvořena šesti oktaedrickými a osmi tetraedrickými pozicemi. Ve vzniklé struktuře jsou tedy všechny pozice oktaedru zaplněny a tato struktura je označována jako trioktaedrická (obr. č. 12 a).[33]



Obr. č. 11 Vrstvy fylosilikátů[33]



Obr. č. 12 Struktury vrstev fylosilikátů[33]

3.3.3 Modifikace fylosilikátového povrchu

Fylosilikáty mají hydrofilní charakter. Kvůli slučitelnosti s polymerem, který má charakter hydrofóbní, se proto musí jejich povrch modifikovat. Úpravou povrchu je možné předejít aglomeraci jílových destiček v polymerní matici. Za tímto účelem se nejčastěji fylosilikátový povrch modifikuje prostřednictvím organické úpravy - organofilizace.[24]

3.3.3.1 Organofilizace

Organofilizace má za úkol hydrofobizovat povrch fylosilikátů a zároveň zvýšit mezivrstvou vzdálenost tak, aby došlo k interakci mezi fylosilikátem, modifikátorem a polymerní maticí. Nevýhodou organofilizace je to, že dochází ke zvýšení ceny fylosilikátů, množství možných modifikátorů je omezené a navíc může dojít k tepelné degradaci modifikátoru již při teplotě 160 °C.[38]

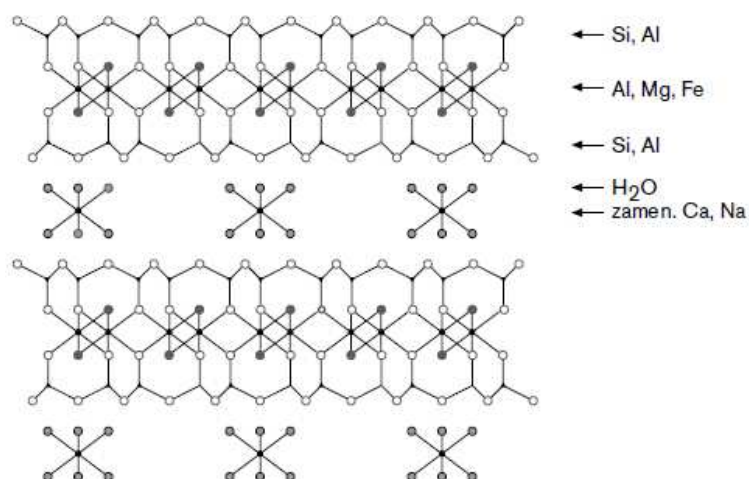
Může být provedena dvěma způsoby, ion - výměnou metodou nebo ion – dipólovou metodou. Ion – výměnná metoda je prováděna ve vodném prostředí. Nevýhodou je potřeba následné úpravy promytím, jelikož na povrchu modifikovaného fylosilikátů vzniká sůl. Modifikátorem mohou být alkylamoniové ionty $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_3^+$, kde n udává délku řetězce a nejčastěji se pohybuje od 1 do 18 uhlíků. Principem druhého způsobu organofilizace fylosilikátů je přitažlivost dvou dipólů. Využívá se látek schopných indukovat záporný náboj a interagovat s ionty v mezivrstvi fylosilikátů. Výhodou tohoto způsobu organofilizace je přímé získání modifikovaného fylosilikátů bez nutnosti následných úprav.[39] Modifikátorem jsou také organické sloučeniny s alkylovým řetězcem, které ovšem obsahují polární skupiny.[38], [39]

3.3.3.2 Další způsoby modifikace

Další možnou úpravou povrchu fylosilikátů je sycení kationem tak, aby mezivrstva obsahovala co nejvíce kationů jednoho typu, jelikož neupravený fylosilikát obsahuje současně kationy různého druhu. Platí, že výsledné vlastnosti ovlivňuje ten kation, kterého je v mezivrstvě nejvíce. Příkladem může být vyšší obsah kationu Na^+ , který ovlivňuje reologické vlastnosti. Další možnou modifikací, která ovlivňuje tepelnou stabilitu, je interkalace velkých anorganických kationů do mezivrstvy.[36]

3.4 Skupina smektitů

Z hlediska přípravy nanokompozitů jsou nejdůležitějšími jílovými minerály fylosilikáty resp. jejich podskupina, kterou je skupina smektitů. Smektity jsou součástí zvířeného prachu ve vzduchu, jsou součástí půd a také se vyskytují v sedimentech.[40] Jedná se o fylosilikáty s typem vrstvy 2:1. Centrální oktaedrická síť je vázána prostřednictvím kyslíku ke dvěma sítím tetraedrickým (viz obr. č. 13).[35]



Obr. č. 13 Struktura smektitů[40]

Jelikož mají ve své struktuře výraznou substituci, která je důvodem vzniku záporného náboje, mají v mezivrstvích přítomny tzv. výměnné kationty. Těmito kationty jsou nejčastěji Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} nebo K^+ . V případě, že se smektit vyskytuje v prostředí, kde je dostatečná koncentrace jiných kationtů, dojde k výměně původních kationtů za kationty nové, které v prostředí převládají. Kromě vyměnitelných kationtů mohou smektity do mezivrstev přijímat i jiné látky polárního charakteru např. vodu nebo organické sloučeniny. Nejdůležitějšími minerály skupiny smektitů jsou montmorillonit, beidellit, nontronit, saponit a hectorit.[40]

Montmorillonit je nejznámějším zástupcem skupiny smektitů, jehož vzorec je $\text{M}_x[\text{Al}_2-x(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}]$, kde M = mezivrstevní kation a x = náboj vrstvy, který se může měnit od 0,2 – 0,6 a je soustředěn pouze na oktaedrické síti. Beidellit má oproti montmorillonitu jiné rozmístění vrstevného náboje, je na tetraedrické síti. Jeho vzorec je $\text{M}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Nontronit se podobá beidellitu s tím rozdílem, že všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny kationtem železa - $\text{M}_x\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Saponit může být podle stupně substituce vysoko- nebo nízkonábojový. Jeho vzorec je $\text{M}_x(\text{Mg}_{3-y}\text{Fe}_y^{2+})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Posledním významným zástupcem je hectorit, jehož vzorec je $\text{M}_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. [40]

3.5 Struktura nanokompozitů polymer/jíl

Fylosilikáty mohou být v polymerní matici aglomerované. Takové uspořádání odpovídá běžným mikrokompozitům.[25] V případě takového uspořádání se jedná o fázově separovaný mikrokompozit.[41] Toto uspořádání ale nevykazuje vlastnosti, které jsou jílovým

nanokompozitům připisovány. Dalším možným uspořádáním je struktura interkalovaná, u které se polymer nachází v mezivrstvách fylosilikátu.[25] Díky tomu dochází ke zvýšení objemu nanoplňiva.[38] Posledním typem uspořádání nanokompozitu je struktura exfoliovaná. U tohoto typu uspořádání jsou vrstvy fylosilikátů rozrušeny a v polymerní matrici jsou náhodně rozptýleny jednotlivé destičky jílového plniva.[25] Na obr. č. 13 [33] jsou znázorněny typy struktur nanokompozitů polymer/jíl.



Obr. č. 14 Typy struktur nanokompozitů polymer/jíl[33]

Nejlepších vlastností je dosaženo u exfoliované struktury díky velkému aspektálnímu poměru jílových destiček. Dosažení kompletní exfoliované struktury není jednoduché, a proto většina polymer/jíl nanokompozitů obsahuje oblasti se strukturou exfoliovanou i interkalovanou. To je tedy ovlivněno chemickou úpravou povrchu fylosilikátů a podmínkami zpracování.[25]

3.6 Příprava nanokompozitů polymer/jíl

Metody příprav nanokompozitů jsou rozděleny do tří skupin na základě vstupních surovin a zpracovatelských technik – interkalace polymeru nebo předpolymeru z roztoku, in-situ interkalční polymerace a interkalace taveniny.[42]

3.6.1 Interkalace polymeru nebo předpolymeru z roztoku

Příprava nanokompozitu polymer/jíl touto metodou se provádí v takovém rozpouštědle, ve kterém je polymer nebo předpolymeru rozpustný a ve kterém fylosilikátové vrstvy botnají. Smícháním roztoků dochází k interkalace polymerních řetězců do mezivrstev fylosilikátů. Interkalovaná struktura zůstává zachována i po odpaření rozpouštědla, čímž vzniká nanokompozit. Příkladem rozpouštědla, ve kterém dochází k nabotnění vrstev fylosilikátů, je např. voda, chloroform nebo toluen.[42] Tato metoda ale není vhodná pro přípravu nano-

kompozitů všech polymerů. Pro přípravu nanokompozitů polymer/jíl touto metodou je možné použít polymery jako PVA, PEG, PVP, PEO a podobně.[33]

3.6.2 In – situ interkalační polymerace

Příprava nanokompozitu touto metodou spočívá v botnání fylosilikátu v kapalném monomeru nebo v roztoku monomeru, čímž dochází k vmezeření polymeru mezi interkalované destičky plniva. Polymerace monomeru může být zahájena teplem, ozářením nebo organickým iniciátorem.[42]

3.6.3 Interkalace taveniny

Tato metoda spočívá v zahřátí směsi polymeru a modifikovaného fylosilikátu nad bod měknutí polymeru. Oproti předcházejícím metodám má tu výhodu, že nepotřebuje žádné rozpouštědlo a je vhodná pro polymery, jehož nanokompozity není možné připravit jinou metodou.[42]

4 CÍLE PRÁCE

Cílem práce je:

- vypracovat literární rešerši na dané téma
- charakterizovat polyamid pro výrobu prototypů
- připravit nanokompozity PA-RP/jíl
- vyhodnotit vlastnosti připravených nanokompozitů

II. PRAKTICKÁ ČÁST

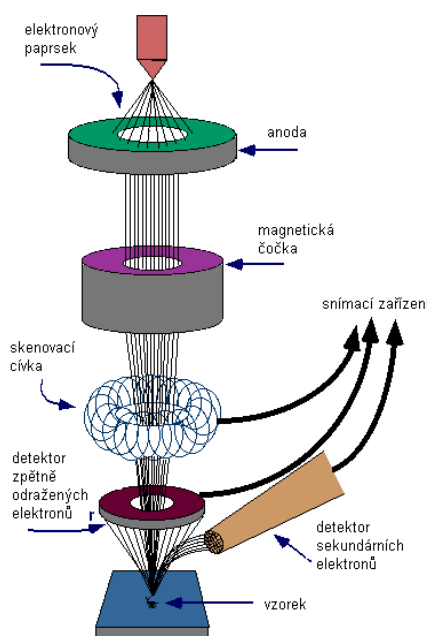
5 CHARAKTERIZACE VSTUPNÍHO MATERIÁLU

V prvním kroku diplomové práce bylo provedena charakterizace vstupního materiálu. Z hlediska materiálového se jedná o polyamid 12 určený k výrobě prototypů pomocí 3D modelů, pracovně označovaný jako PA-RP, ve formě jemného bílého prášku. Vstupní materiál byl pozorován skenovacím elektronovým mikroskopem. Byla stanovena distribuce velikosti částic pomocí síťové analýzy, hustota a obsah vlhkosti v materiálu. K charakterizaci PA-RP bylo dále využito metod XRD a DSC. Bylo prověřeno jeho tokové chování a tepelná stabilita včetně využití metody TGA.

5.1 Metody použité pro charakterizaci PA-RP a jeho nanokompozitů

5.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie je možné přímo pozorovat povrch vzorku. Paprsek elektronů, které jsou emitovány z katody a urychlovány v elektronové trysce, dopadá na povrch pozorovaného vzorku. Z povrchu vzorku jsou po dopadu primárního elektronového paprsku emitovány sekundární elektrony, které po detekci a zesílení vytvoří na obrazovce obraz povrchu vzorku. Emitované elektrony z povrchu vzorku mají poloviční energii než elektrony primární a jejich intenzita závisí na úhlu dopadu primárních vzorků. Schéma skenovacího elektronového mikroskopu je znázorněno na obr. č. 15.[43], [44]



Obr. č. 15 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu[45]

V případě hodnocení vstupního materiálu byl vzorek prášku PA-RP nejdříve vysušen. Po vysušení byl pomocí oboustranné lepicí pásky položen na hliníkovou podložku, na které byl pokryt tenkou vrstvou Ag/Pd kvůli zvýšení vodivosti. Pokovování bylo provedeno ve vakuu metodou iontového naprašování. Fotografování bylo provedeno na přístroji VEGA\\TESCAN při urychlovacím napětí 5kV a při zvětšení 100x, 200x, 1000x a 3000x. K vytvoření obrazu byl použit detektor sekundárních elektronů.

5.1.2 Sítová analýza

Tato metoda charakterizuje prášky podle distribuce velikosti částic. Princip spočívá v sestavení sít s vhodnou velikostí otvorů do síťovacího stroje. Síta jsou poskládána na sebe tak, aby síto s nejmenšími otvory bylo nejnižší a síto s největšími otvory nejvýše. Během síťování se materiál rozdělí podle středního rozměru, kterým může být výška nebo šířka.[46], [47]

Práškový polyamid byl navážen s přesností na dvě desetinná místa (cca 100 g) a přesypán do síta s největší velikostí oka. Měření probíhalo na vibračním síťovém analyzátoru RETSCH 200 BASIC (obr. č. 16) po dobu 60 minut při 70 kmitech za minutu. Stanovení distribuce velikosti částic bylo provedeno 2x.



Obr. č. 16 Vibrační síťový analyzátor[48]

5.1.3 Hustota

Hustota patří mezi základní charakteristiky materiálu. Norma ČSN 64 0111 (Plasty – Stanovení hustoty a relativní hustoty nelehčených plastů) popisuje čtyři metody měření hustoty – metodu hydrostatickou, pyknometrickou, flotační a metodu hustotního gradientu.[49]

K měření hustoty PA-RP byl použit vzorek, který byl připraven lisováním materiálu při teplotě 200 °C. Ke stanovení hustoty byla zvolena hydrostatická metoda a měření bylo provedeno 2x. Nejprve byl s přesností na čtyři desetinná místa zvážen vzorek na vzduchu a poté se stejnou přesností v destilované vodě, přičemž pro hustotu polymeru platí vztah:

$$\rho = (m_{sa} \cdot \rho_{il}) / (m_{sa} - m_{sil}), [49]$$

kde m_{sa} = hmotnost vzorku na vzduchu

ρ_{il} = hustota imerzní kapaliny

m_{sil} = hmotnost vzorku v imerzní kapalině

5.1.4 Obsah vlhkosti PA-RP

Vlhkost ovlivňuje celou řadu fyzikální vlastnosti látek jako je hmotnost, viskozita, hustota a podobně. Jelikož polyamidy obecně jsou poměrně navlhavé, byl stanoven i obsah vlhkosti v tomto materiálu.

Měření bylo provedeno na přístroji RADWAG WPS 50SX při teplotě 40 °C a 80 °C. Odečítání hmotnosti bylo na počátku prováděno po 30 sekundách a po ustálení hmotnosti byla hmotnost odečítána po 2 až 5 minutách.

5.1.5 Rentgenová difrakce – XRD

Rentgenová difrakce patří do skupiny rentgenografických metod, díky kterým je možné hodnotit typ krystalické modifikace, velikost základní buňky, krystalický podíl polymerních materiálů a podobně. Pomocí RTG metod je možné získat informace o struktuře polymerů i struktuře jejich nanokompozitů.[36] Můžeme si vytvořit představu o prostorovém uspořádání molekul, jejich konformaci či intra a inter molekulárních vazbách.[50]

Primárním zdrojem XRD paprsků je rentgenova trubice skládající se ze dvou elektrod. Mezi elektrodami je udržován vysoký potenciální rozdíl.[36] Princip metody spočívá v interakci XRD záření se vzorkem, přičemž dochází k tzv. pružnému rozptylu. To zname-

ná, že energie i vlnová délka dopadajících i rozptýlených fotonů je stejná. Foton, který interaguje s materiálem, dodá elektronům nacházejícím se ve vnějších elektronových slupkách energii. Tyto elektrony jsou tedy zdrojem elektromagnetického záření o stejné vlnové délce jako má záření dopadající (obr. č. 17). Pravidlo pro interferenci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice:

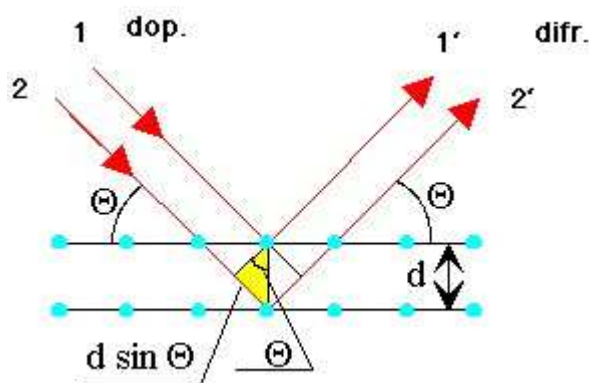
$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ [51]},$$

kde d = mezivrstevná vzdálenost,

θ = difrakční úhel

n = řád reflexe

λ = vlnová délka dopadajícího, resp. odraženého záření



Obr. č. 17 Princip XRD[52]

Měření bylo provedeno na rentgenovém difraktometru PANALYTICAL X'PERT PRO se zdrojem záření CuK_α o vlnové délce $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ při pokojové teplotě. Měření bylo nastaveno v rozmezí úhlu 2θ od 1° do 60° s krokem $0,02$ a zdržením 40 s .

5.1.6 Diferenciální skenovací kalorimetrie – DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie patří do skupiny metod termické analýzy. Pomocí této metody se sledují teplotní změny projevující se uvolněním či absorbováním tepla v daném vzorku v důsledku chemické změny nebo fázového přechodu. Touto metodou je možné určit měrné teplo c_p , teplotu skelného přechodu T_g , krystalinitu, teplo krystalizace a rychlost krystalizace či teplotu tání T_m a teplo tání.[53], [54],

Princip metody spočívá v udržení stejné teploty měřeného vzorku s teplotou vzorku srovnávacího. Měřený vzorek je podle nastaveného teplotního programu ohříván, resp. ochlazován a přístroj sleduje teplotní rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Dodáním tepla udržuje tento rozdíl nulový právě kontrolou tepelného proudu. Měřenou veličinou je tedy elektrický příkon nutný k udržení konstantní teploty.[55]

Práškový polyamid byl navážen v hliníkové nádobce s přesností na čtyři desetinná místa. Navážka vzorku činila 0,0086 mg. Poté byla nádobka s naváženým vzorkem uzavřena víčkem pomocí lisu. Takto připravený vzorek byl vložen do měřícího přístroje. Měření bylo provedeno na přístroji DSC STAR^e System od firmy METTLER TOLEDO (obr. 18). Teplotní program byl v rozsahu teplot od 20 °C do 240 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Jelikož se všechny polymery vyznačují dobrou pamětí při zpracování, měl teplotní program nastaveny 4 periody, ohřev – chlazení – ohřev - chlazení. Naměřené hodnoty byly zpracovány v programu STAR^e EVALUATION.



Obr. č. 18 Přístroj k měření DSC[56]

5.1.7 Tokové vlastnosti

Tokové vlastnosti polymerů jsou důležité především pro zpracovatelské technologie polymerních materiálů ve formě tavenin, past, koncentrovaných roztoků a podobně. K vyjádření těchto vlastností se používá viskozita, která je ukazatelem tekutosti daného

materiálu při daných podmínkách. Základní vztah platný pro ideální kapaliny je Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [57],$$

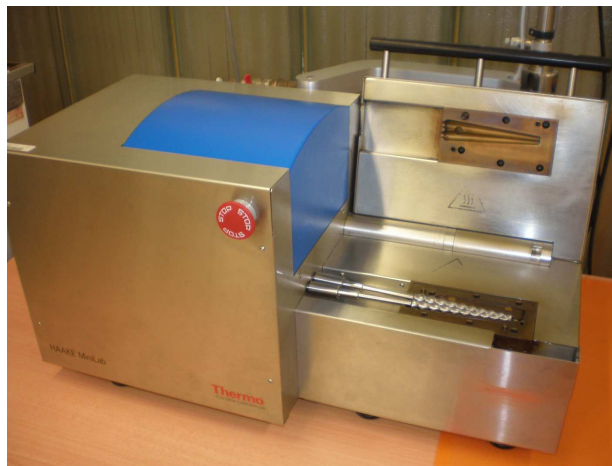
kde τ = smykové napětí

η = koeficient vnitřního tření kapaliny = viskozita

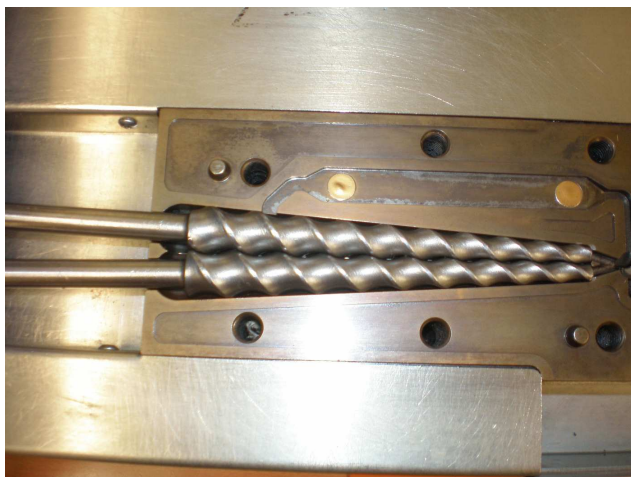
$\dot{\gamma}$ = časový gradient smykové deformace $\dot{\gamma}$

Pro polymerní taveniny, které mají poměrně vysokou hodnotu viskozity, tento vztah ovšem neplatí a chovají se jako tzv. neneutonské kapaliny a závislost smykové deformace není lineární a s rostoucí rychlostí smykové deformace buď klesá (typické pro polymerní taveniny) nebo stoupá.[57]

Tokové vlastnosti materiálu byly měřeny na mikrohnětiči HAAKE MINILAB (obr. č. 19, 20). Pro měření byl zvolen lineární krok v rozsahu otáček od 0,1- 360 ot/min, s přesností dat 20, 40. Plnění mikrohnětiče probíhalo při dané teplotě, 50 ot/min po dobu cca 10 minut. Navážka PA-RP byla 5 g.



Obr. č. 19 Mikrohnětič HAAKE MINILAB



Obr. č. 20 Mikrohnetič HAAKE MINILAB

5.1.8 Tepelná stabilita

5.1.8.1 Příprava vzorků

Vzorky PA-RP pro charakterizaci tepelné stability byly připraveny na mikrohnetiči HAAKE (obr. č. 20, 21). Plnění mikrohnetiče probíhalo při požadované teplotě, 50 ot/min po dobu cca 10 min. Navážka pro každé měření byla 5 g prášku PA-RP. Teprve po naplnění přístroje byly nastaveny požadované otáčky. Příprava vzorků probíhala při pěti různých otáčkách za minutu a při třech různých teplotách. Přehled namíchaných vzorků PA-RP je zpracován v tabulce 3.

teplota (°C)	otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)						
200	11	10	20	30	40	50	60	70
	35	10	20	30	40	50	60	70
	70	10	20	30	40	50	60	70
	105	10	20	30	40	50	60	70
	129	10	20	30	40	50	60	70
220	11	10	20	30	40	50	60	70
	35	10	20	30	40	50	60	70
	70	10	20	30	40	50	60	70
	105	10	20	30	40	50	60	70
	129	10	20	30	40	50	60	70
240	11	10	20	30	40	50	60	70
	35	10	20	30	40	50	60	70
	70	10	20	30	40	50	60	70
	105	10	20	30	40	50	60	70
	129	10	20	30	40	50	60	70

Tab. 3 Přehled namíchaných vzorků PA-RP

Každých deset minut byl odebrán vzorek, který byl z mikrohnětiče vytlačen ve formě tenké struny. Vytlačené vzorky byly poté rozlisovány na ručním lisu při teplotě 200 °C a ochlazeny. Pro zajištění konstantní tloušťky 1 mm byl z fólie vystřížen rámeček, který byl vkládán mezi lisovací desky spolu s vytlačenou strunou.

5.1.8.2 Index žlutosti - YI

Index žlutosti je používán k hodnocení degradace, jelikož žlutost obecně je spojena s navulkanizováním, znečištěním, či degradací produktu.

Index žlutosti YI E313 (D65/10) byl stanoven na přístroji HUNTERLAB ULTRASCAN PRO (obr. č. 21) pro kombinaci osvětlovadlo/pozorovatel D65/10°, přičemž D65 znamená denní světlo s korelovanou teplotou barvy přibližně 6500 K. [58] Metodou E313 ASTM je možný index žlutosti vypočítat dle následujícího vzorce:

$$YI = (100 \cdot (C_x \cdot X - C_z \cdot Z)) / Y, [58]$$

kde X, Y a Z = trichromatické složky CIE

C_x = koeficient osvětlovadla ($C_x = 1,3013$)

C_z = koeficient pozorovatele ($C_z = 1,1498$)



Obr. č. 21 Přístroj pro měření indexu žlutosti

5.1.8.3 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie slouží k identifikaci a charakterizaci organických i anorganických sloučenin. Princip metody spočívá v měření pohlceného infračerveného záření o různě

né vlnové délce analyzovaným materiálem, u kterého dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly.[59]

Metoda zeslabené totální reflektance (ATR) je vhodná pro měření silně absorbujících vzorků infračerveného záření. Princip metody spočívá v násobném úplném odrazu záření na fázovém rozhraní vzorku a krystalu použitého k měření, přičemž krystal je složen z materiálu o vysokém indexu lomu. Vzorek musí být v dokonalém kontaktu s krystalem, do kterého je přiváděn svazek paprsků soustavou zrcadel. V případě, že vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, dojde k zeslabení dané složky v totálně odraženém světle.[59]

Měření bylo provedeno na přístroji AVATAR 320 FT-IR od firmy NICOLET metodou ATR s krystalem ZnSe. Měření bylo nastaveno na 32 scanů o rozsahu vlnočtu 550 – 4000 cm^{-1} . Naměřená data byla zpracována pomocí softwaru OMNIC.

5.1.8.4 Termogravimetrická analýza – TGA

Termogravimetrie patří společně s DSC mezi základní metody termické analýzy. Zabývá se změnami hmotnosti probíhajícími v měřeném vzorku v závislosti na teplotě. Standardně se termogravimetrická křivka znázorňuje v procentech vůči teplotě. Z této závislosti je poté možné stanovit oblasti změn hmotnosti, oblast termické stability, kde nedochází k žádným hmotnostním změnám, dílčí úbytek hmotnosti a celkový hmotnostní úbytek. Z posledních dvou jmenovaných stanovení můžeme posuzovat obsah krystalově vázaných molekul vody nebo jiných rozpouštědel, obsah anorganických částí molekul a také je možné zpětně určit molekulovou hmotnost měřené látky.[60]

Termogravimetrická analýza byla provedena u PA-RP ve formě prášku na přístroji TGA Q500 (obr. č. 22). Parametry měření byly nastaveny v rozsahu teplot od 20 °C do 600 °C s krokem 10 °C/min. Měření bylo provedeno v dusíkové atmosféře, přičemž průtok N_2 byl 40ml/min. Vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno pomocí softwaru UNIVERSAL ANALYSIS 2000.



Obr. č. 22 Příklad k měření TGA

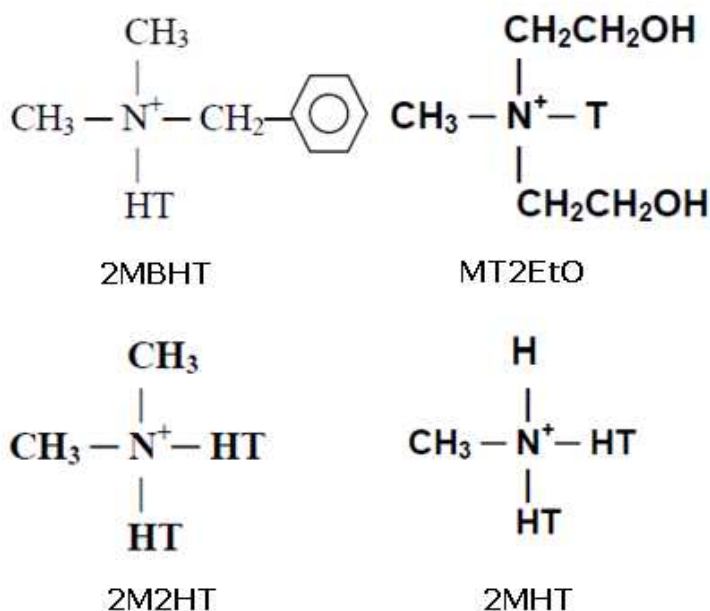
6 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NANOKOMPOZITŮ PA-RP/JÍL

6.1 Použitá nanoplňniva

Přehled použitých nanoplňniv včetně jejich vlastností je zpracován v tabulce č. 4 [61], [62], [63], [64], [65]. Nanoplňniva Cloisite®10A (dále jen 10A), Cloisite® 30B (dále jen 30B), Cloisite® 15A (dále jen 15A) a Cloisite® 93A (dále jen 93A) se liší modifikací přírodního montmorillonitu. Vzorce jednotlivých modifikátorů jsou na obr. č. 23. Přírodní montmorillonit zastupuje nanoplňnivo Cloisite® Na⁺ (dále jen Na⁺), které není nijak modifikováno. Všechna nanoplňniva byla od společnosti Southern Clay products, Inc.

Název plniva	modifikátor	vlhkost (%)	úbytek váhy po žhání (%)	rozměry suchých částic podle objemu (μm)			barva	d ₀₀₁ (Å)
				< 10 %	< 50 %	< 90 %		
Cloisite®Na ⁺	-	4 - 9	7	2	6	13	bílá	11,7
Cloisite®10A	2MBHT	< 2	39	2	6	13	bílá	19,2
Cloisite®30B	MT2EtOH	< 2	30	2	6	13	bílá	18,5
Cloisite®15A	2M2HT	< 2	43	2	6	13	bílá	31,5
Cloisite®93A	M2HT	< 2	39,5	2	6	13	bílá	23,6

Tab. 4 Přehled použitých nanoplňniv [61], [62], [63], [64], [65]



Obr. č. 23 Vzorce modifikátorů montmorillonitu [62], [63], [64], [65]

10A, 30B a 15A jsou modifikovány chloridem kvartérní amoniové soli. 93A je modifikováno hydrogensíranem kvartérní amoniové soli. HT na obrázku č. 23 označuje hydrogeno-

vaný stearyl obsahující ~65% C18, ~30% C16 a ~5% C14. T na obrázku č. 24 označuje stearyl obsahující stejné zastoupení uhlíkových atomů, tedy ~65% C18, ~30% C16 a ~5% C14. [61], [62], [63], [64], [65]

6.2 Tokové chování nanokompozitů PA-RP/jíl

Tokové vlastnosti nanokompozitů PA-RP/jíl byly, stejně jako tokové vlastnosti čistého PA-RP, měřeny na mikrohnutí HAAKE MINILAB (obr. č. 19, 20) při podmínkách popsanych v kapitole 5.1.7. Bylo naváženo přesné množství nanoplňiva podle požadovaného hmotnostního procenta. Navážka PA-RP pak činila zbytek do 5 g. Navážená syvká směs byla důkladně promíchána. Přehled materiálů, u kterých bylo měřeno tokové chování, je znázorněn v tabulce 5.

T = 200 °C, T = 240 °C					
obsah nanoplňiva (%)	0,954	3	6	9	11,046
obsah nanoplňiva (g)	0,049	0,15	0,3	0,45	0,552
Nanoplňivo	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺
	10A	10A	10A	10A	10A
	30B	30B	30B	30B	30B
	93A	93A	93A	93A	93A
	15A	15A	15A	15A	15A

Tab. 5 Přehled nanokompozitů PA-RP/jíl pro měření tokového chování

6.3 Tepelná vodivost

6.3.1 Příprava nanokompozitů PA-RP/jíl pro hodnocení tepelné vodivosti

Nanokompozity PA-RP/jíl pro testování tepelné vodivosti byly připraveny na mikrohnutí HAAKE MINILAB (obr. č. 19, 20). Byly připraveny nanokompozity s pěti různými jílovými materiály. Všechny připravené vzorky obsahovaly 6 hm. % nanoplňiva, tudíž navážka pro každé měření byla 4,7 g PA-RP a 0,3 g jílového materiálu. Plnění mikrohnutí probíhalo při požadované teplotě, 50 ot/min po dobu cca 10 min. Po naplnění přístroje byly nastaveny požadované otáčky míchání. Rychlost míchání probíhala při třech různých hodnotách: 11 ot/min, 70 ot/min a 129 ot/min. Po uplynutí zvolené doby přípravy (po 3 min., 20 min. nebo 37 min.), byl veškerý míchaný materiál vytlačen ve formě tenké struny, která byla rozlisována na ručním lisu při teplotě 200 °C po dobu 3 minut na tloušťku 0,3 mm a ochlazena hydraulickým lisu při pokojové teplotě. Přehled připravených jílových nano-

kompozitů je zpracován v tabulce 6. Pro srovnání vlastností s čistým PA-RP byly namíchaný za stejných podmínek i vzorky čistého PA-RP.

T = 200 °C, T = 240 °C									
PA-RP+Na ⁺ , 6 %		PA-RP+10A, 6 %		PA-RP+30B, 6 %		PA-RP+93A, 6 %		PA-RP+15A, 6 %	
otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)	otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)	otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)	otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)	otáčky (min ⁻¹)	doba míchání (min)
11	20	11	20	11	20	11	20	11	20
70	3	70	3	70	3	70	3	70	3
70	20	70	20	70	20	70	20	70	20
70	37	70	37	70	37	70	37	70	37
129	20	129	20	129	20	129	20	129	20

Tab. 6 Přehled nanokompozitů PA-RP/6 hm.% jílů

6.3.2 Tepelná vodivost nanokompozitů PA-RP/jíl

Tepelná vodivost nanokompozitů je fyzikální veličina udávající schopnost látky vést teplo. Tepelná vodivost je významnou charakteristikou především stavebních a izolačních materiálů, ale dobrá tepelná vodivost se stala důležitou podmínkou pro materiály, které jsou využívány v elektronice a podobně.[66]

Tepelná vodivost PA-RP byla měřena nestacionární metodou vedení tepla na přístroji podle Fitcha. Jeho součástí jsou dva termostaty (obr. č. 24), které udržují teplotu mosazných válců, dále pak mosazný měřicí válec, ke kterému je připojen termočlánek typu med' – konstanta a dva mosazné válce temperované na dvě teploty (obr. č. 25). Teplota teplejšího mosazného válce byla udržovaná na teplotě 45 °C a teplota druhého válce byla temperována na 25 °C. Snímání teploty bylo prováděno pomocí softwaru LabVIEW SignalExpress.



Obr. č. 24 Termostat



Obr. č. 25 Mosazný měřicí válec a 2 mosazné válce

Na měřicí mosazný válec byl položen mosazný válec o teplotě 45 °C a požadovaný vzorek pro jeho vytemperování. Po dosažení teploty 45 °C na mosazném měřicím válci, byl válec temperovaný na 45°C odložen vedle měřicího válce. Na měřicí válec byl položen měřený vzorek a mosazný válec temperovaný na teplotu 25 °C. Současně bylo započato snímání teploty používaným softwarem. Vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno pomocí softwaru SigmaPlot. Tento program vyhodnotil naměřená data a z nelineární regrese byl získán koeficient b nutný k výpočtu tepelné vodivosti. Pro výpočet tepelné vodivosti byly použity následující vztahy:

$$A_1 = b - A_2, [67]$$

kde b = koeficient získaný z nelineární regrese

A_2 = ztráty zařízení (pro daný přístroj $A_2 = 0,000368 \text{ s}^{-1}$)

$$\lambda = \frac{A_1 \cdot d \cdot K_1}{S}, [67]$$

kde d = tloušťka vzorku v metrech

K_1 = tepelná kapacita měřícího válečku (pro daný přístroj $K_1 = 94,107 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

S = plocha měřícího válečku (pro daný přístroj $S = 1,9635 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$)

6.4 Rentgenová difrakce nanokompozitů PA-RP/jíl

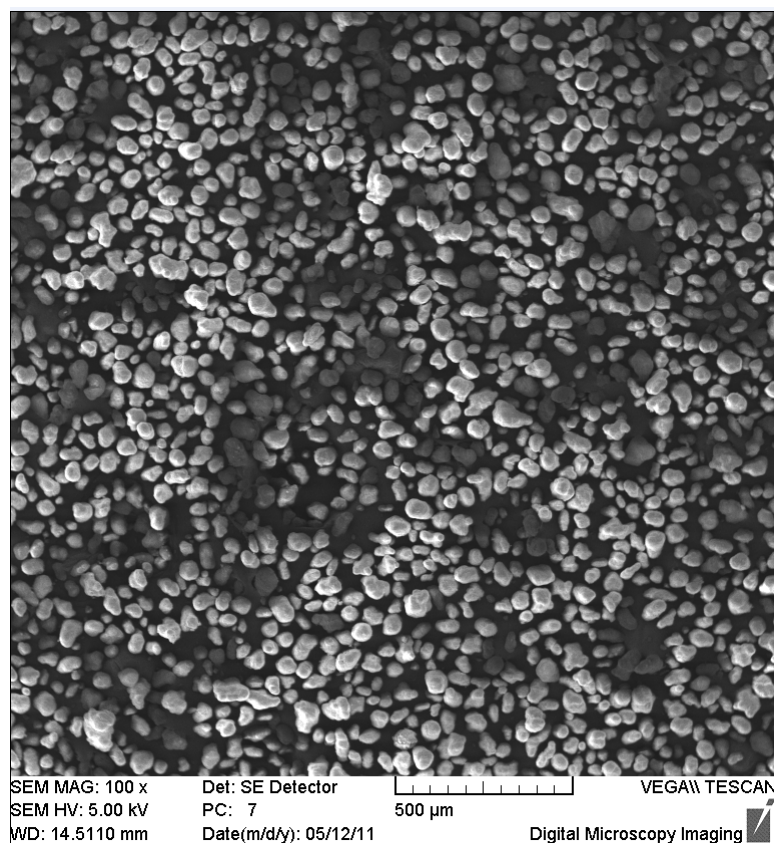
Měření bylo provedeno na rentgenovém difraktometru PANALYTICAL X'PERT PRO za podmínek uvedených v kapitole 5.1.5 s rozdílem rozsahu měření od $1^\circ - 30^\circ$ úhlu 2θ . Vyhodnocení mezivrstevné vzdálenosti a krystalinity nanokompozitů bylo provedeno pomocí softwaru XPERT.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

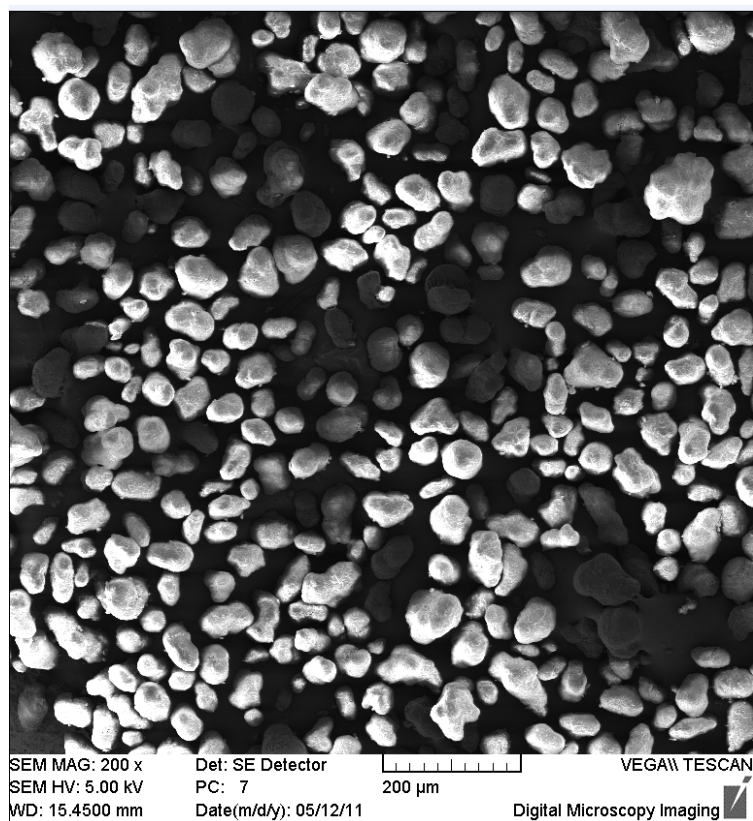
7.1 Charakterizace vstupního materiálu

7.1.1 SEM

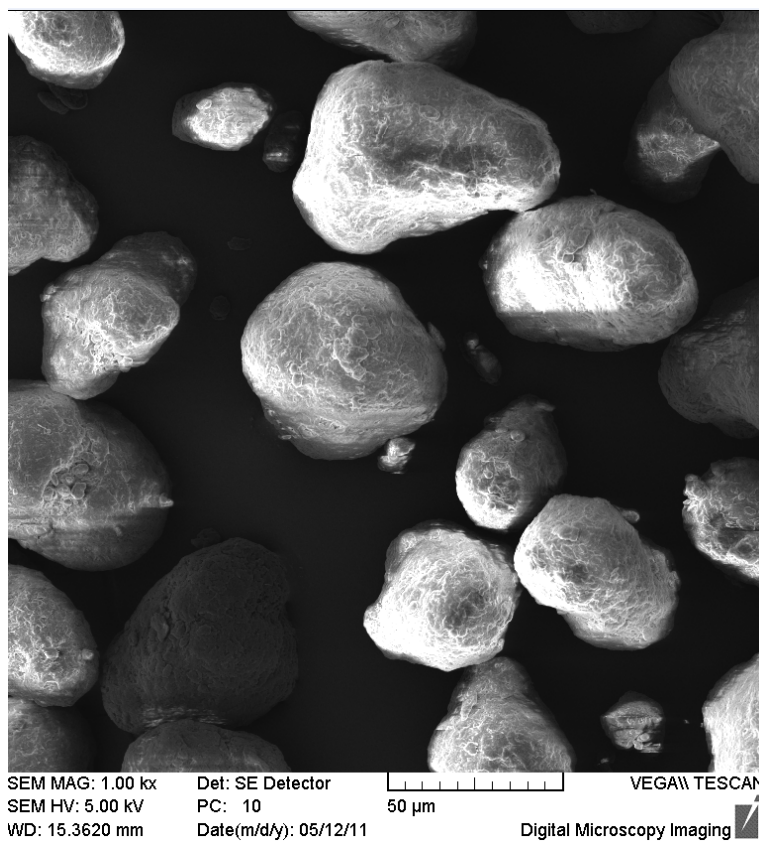
Výsledné snímky PA-RP ze skenovací elektronové mikroskopie pro jednotlivá zvětšení jsou na obr. č. 26 - 29. Ze snímků je patrné, že jednotlivá zrnka materiálu mají velmi nepravidelný spíše oválný tvar, pórovitý povrch a ne zcela jednotnou velikost, což také potvrdila analýza velikosti částic. Práškový PA-RP se skládá z částic o průměru od 33 μm do 81 μm . Největší podíl na celkovém složení mají částice o průměru 50 μm - 60 μm , druhé největší zastoupení je částicemi o průměru 60 μm - 70 μm . Výsledky této analýzy jsou znázorněny v tabulce 7 a na obr. č. 30.



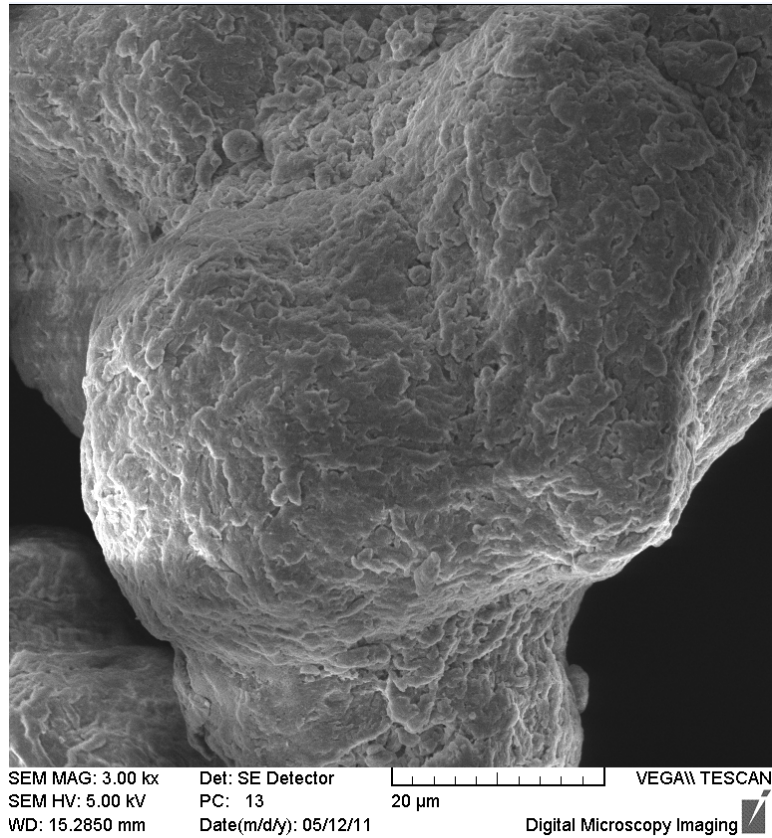
Obr. č. 26 SEM PA-RP, zvětšení 100x



Obr. č. 27 SEM PA-RP, zvětšení 200x



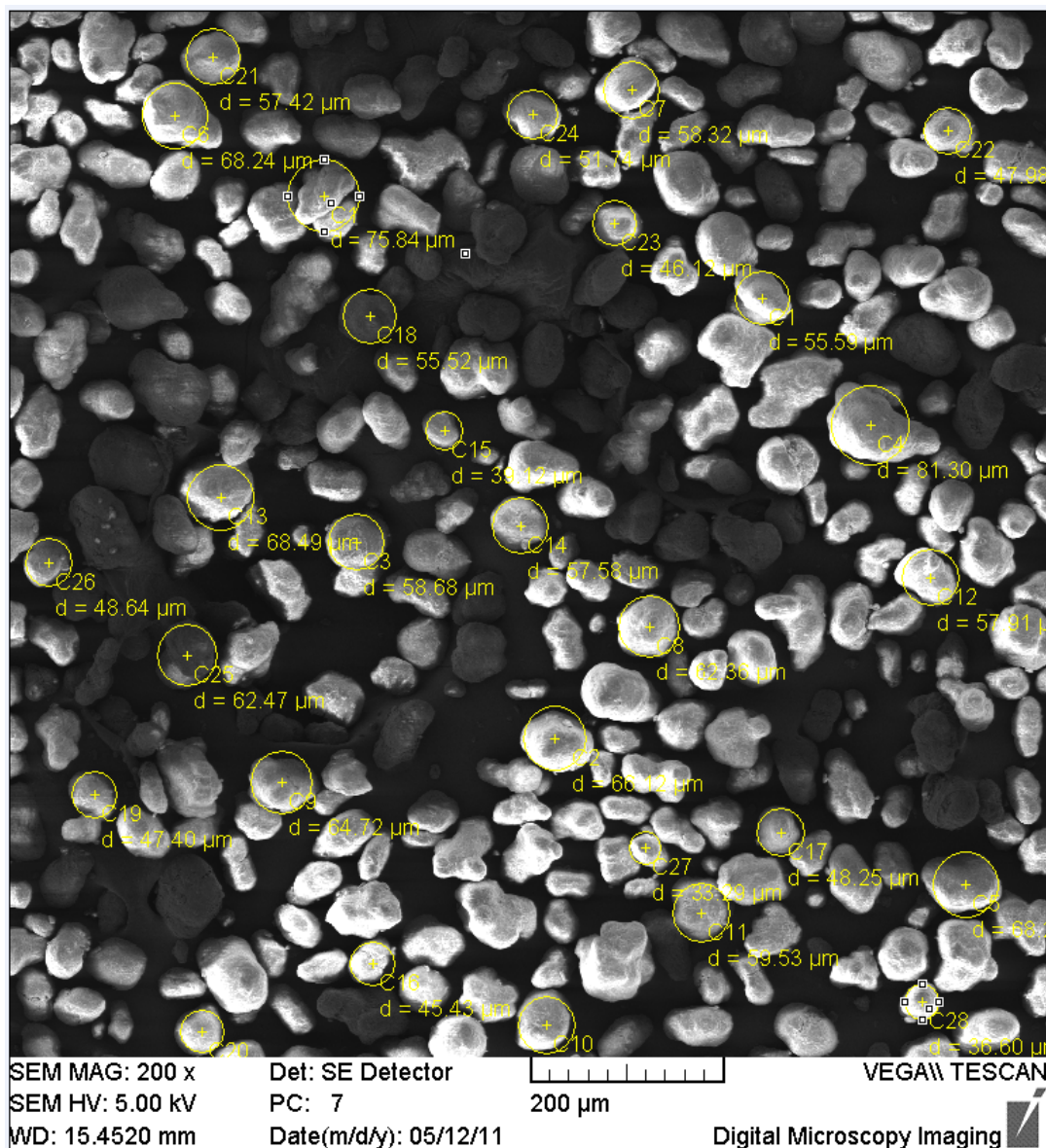
Obr. č. 28 SEM PA-RP, zvětšení 1000x



Obr. č. 29 SEM PA-RP, zvětšení 3000x

označení částice	d (μm)	označení částice	d (μm)	zvolená frakce (μm)	počet částic	podíl frakce v %
C1	55,59	C15	39,12	90-70	1	3,85
C2	66,12	C16	45,43	70-60	7	26,92
C3	58,68	C17	48,25	60-50	9	34,62
C4	81,3	C18	55,52	50-40	6	23,08
C5	68,2	C19	47,4	40-30	3	11,54
C6	68,24	C21	57,42	Σ_i	26	100,01
C7	58,32	C22	47,98			
C8	62,36	C23	46,12			
C9	64,72	C24	51,74			
C11	59,53	C25	62,47			
C12	57,91	C26	48,64			
C13	68,49	C27	33,29			
C14	57,58	C28	36,6			
průměr	60 μm					
odchylka	10					

Tab. 7 Analýza velikosti částic PA-RP



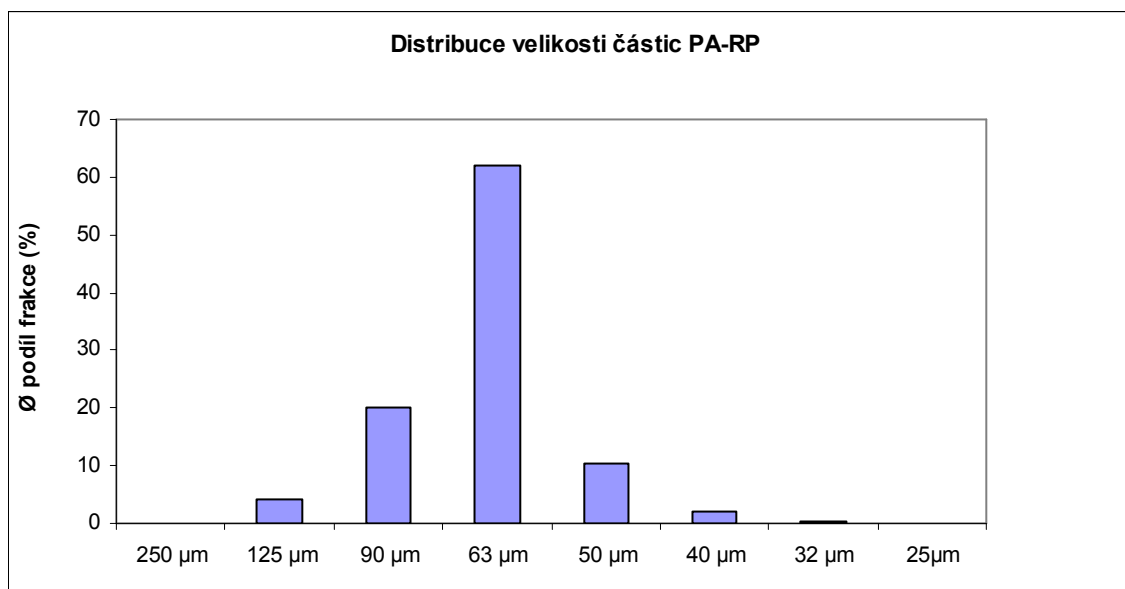
Obr. č. 30 SEM, analýza velikosti částic PA-RP

7.1.2 Sítová analýza

Naměřená data jsou zpracována v tabulce 8 a graficky na obr. č. 31. Z těchto dat je patrné, že práškový PA-RP obsahuje největší množství částic v rozmezí 63 μm – 90 μm, což odpovídá i pozorování SEM. Tato frakce prášku je zastoupena z 62 %. Z 20 % jsou v prášku zastoupeny částice o velikosti od 90 μm do 125 μm a částice o velikosti 50 μm – 63 μm jsou zastoupeny z 10,4 %. Velké množství částic o velikosti větší než 63 μm může být způsobeno aglomerací práškových částic. Naopak částice menší než 32 μm se v charakterizovaném materiálu vůbec nevyskytují, což potvrdily i výsledky ze skenovací elektronové mikroskopie.

velikost oka (μm)	Měření č. 1 navážka $m = 99,74 \text{ g}$		Měření č. 2 navážka $m = 100,53 \text{ g}$		Průměr	
	hmotnost zachycené frakce PA-RP (g)	podíl frakce (%)	hmotnost zachycené frakce PA-RP (g)	podíl frakce (%)	$\bar{\phi}$ podíl frakce (%)	Odchylka (%)
250 μm	0,08	0,14	0,20	0,20	0,17	0,03
125 μm	5,01	5,02	3,68	3,66	4,3	0,7
90 μm	22,64	22,70	18,05	17,95	20	2
63 μm	57,69	57,84	66,44	66,09	62	4
50 μm	11,26	11,29	9,61	9,56	10,4	0,9
40 μm	2,37	2,38	1,86	1,85	2,1	0,3
32 μm	0,57	0,57	0,31	0,31	0,4	0,1
25 μm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
$\sum m_i$	99,62	99,94	100,15	99,66	99,37	

Tab. 8 Stanovení distribuce velikosti částic PA-RP



Obr. č. 31 Stanovení distribuce velikosti částic PA-RP

7.1.3 Hustota PA-RP

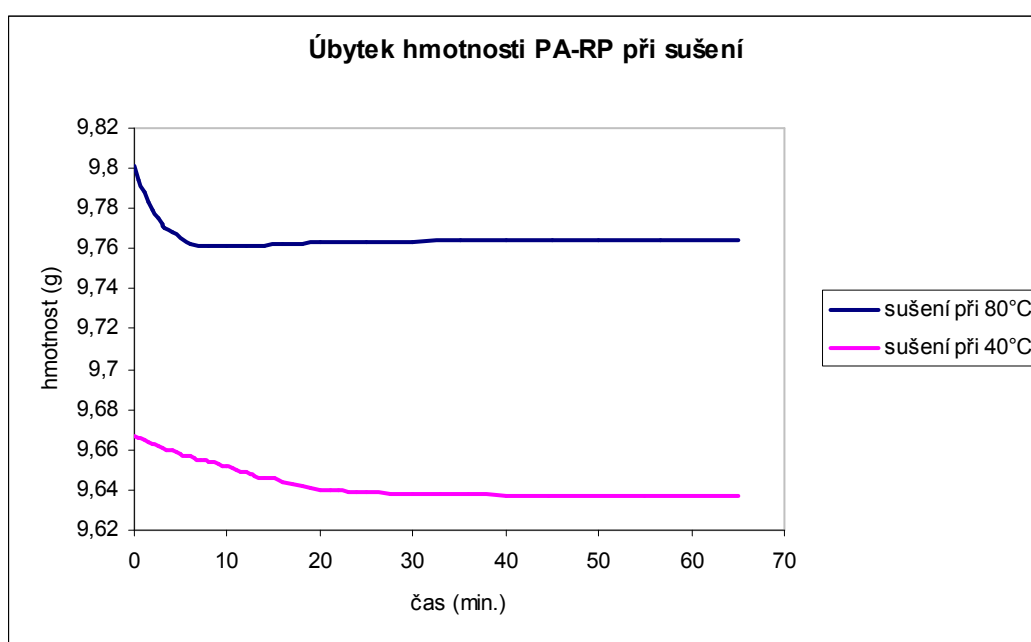
Naměřené hodnoty jsou zpracovány v tabulce 9. Hustota PA-RP je $1,008 \text{ g/cm}^3$.

měření	m_{sa} (g)	m_{sil} (g)	ρ (g/cm^3)
1	0,1792	0,0011	1,0062
2	0,1796	0,0017	1,0096
průměr			1,008
odchylka			0,002

Tab. 9 Hustota PA-RP

7.1.4 Obsah vlhkosti PA-RP

Hmotnostní úbytek materiálu v závislosti na čase je znázorněn na obr. č. 32. Z obrázku vyplývá, že PA-RP obsahuje určitý podíl vlhkosti. Hmotnostní úbytek při teplotě 40 °C je pomalejší a je zapotřebí minimálně 25 minut k vysušení materiálu. Při teplotě 80 °C je úbytek hmotnosti rychlejší, křivka je mnohem strmější než při teplotě sušení 40 °C a k ustálení hmotnosti sušeného vzorku dochází zhruba po 20 minutách. Hmotnosti vzorků na počátku měření, konci měření a obsah vlhkosti v materiálu je zaznamenán v tabulce 10. Obsah vlhkosti PA-RP je v průměru 0,34 % .



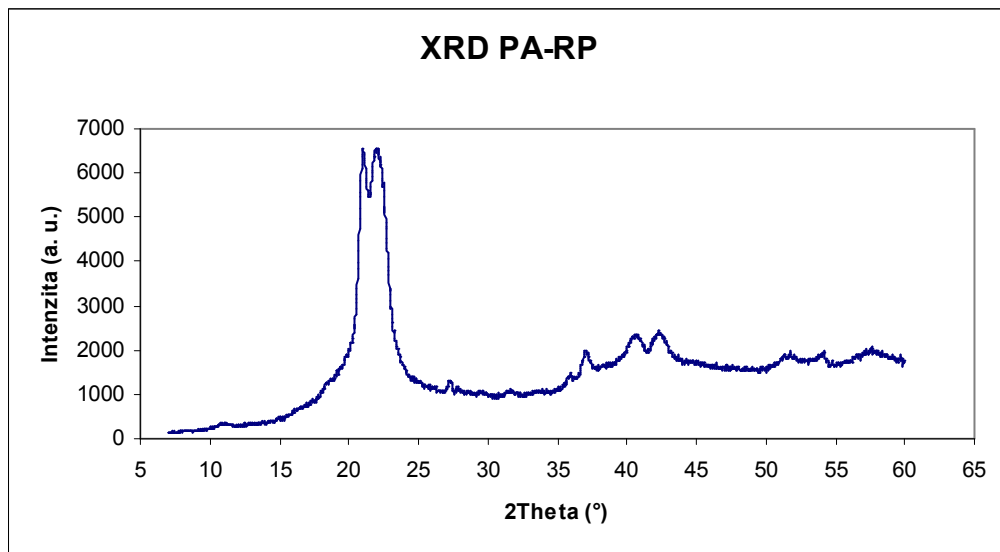
Obr. č. 32 Úbytek hmotnosti PA-RP při sušení

T (°C)	počáteční hmotnost PA-RP(g)	konečná hmotnost PA-RP(g)	obsah vlhkosti (%)
40	9,6672	9,637	0,31
80	9,8008	9,7648	0,37

Tab. 10 Obsah vlhkosti PA-RP

7.1.5 XRD

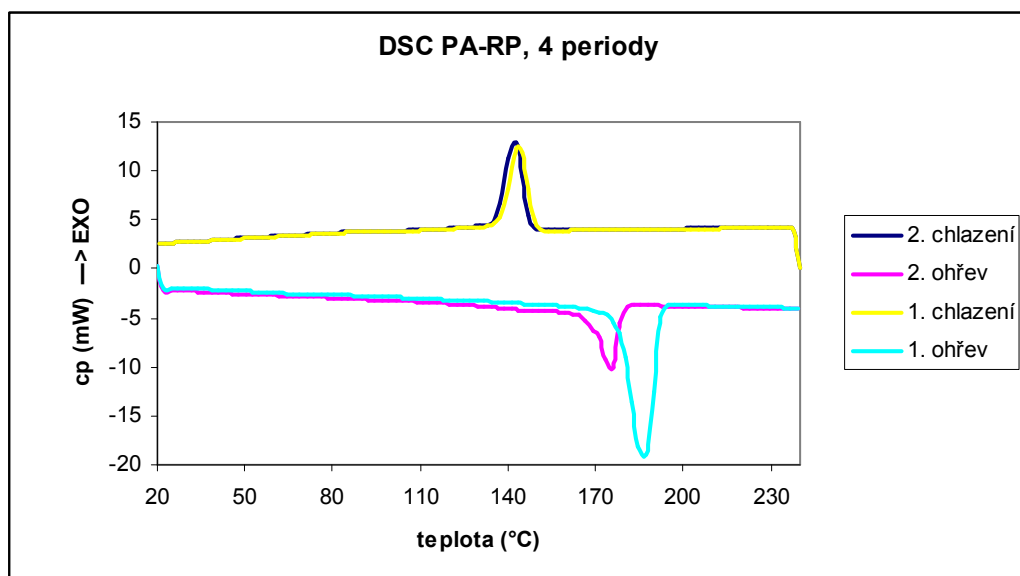
Naměřená data jsou zpracována graficky na obr. č. 33. V oblasti okolo 21° se nachází intenzivní dvoj-pík, což odpovídá polyamidovým spektrům. Ze získaného rentgenogramu byla vyhodnocena krystalinita prášku PA-RP a to 62,08 %.



Obr. č. 33 XRD PA-RP

7.1.6 DSC

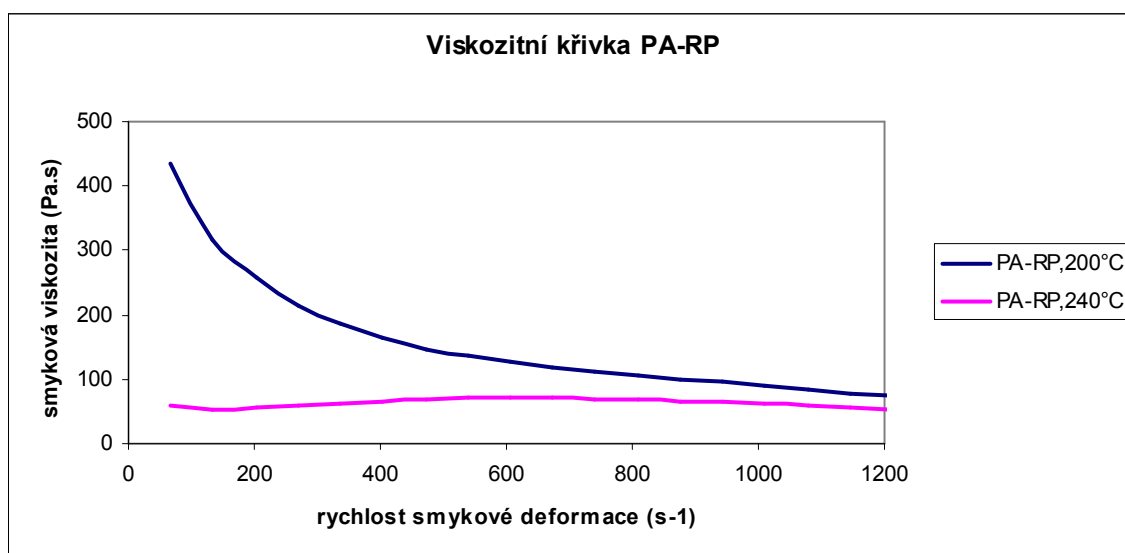
Naměřená data jsou znázorněny na obrázku č. 34. Teplota krystalizace se pro 1. a 2. chlazení neliší a je 142 °C – 143 °C. Teplota tání PA-RP se ovšem u obou ohřevů liší. Teplota tání 1. ohřevu, kdy si materiál ještě „pamatuje“ podmínky výroby, je 186 °C. Pro stanovení teploty tání samotného materiálu je směrodatný ohřev druhý. Teplota tání PA-RP je tedy 175 °C.



Obr. č. 34 DSC PA-RP

7.1.7 Tokové chování

Výsledky reologického měření jsou znázorněna na obr. č. 35. Viskozitní křivka PA-RP při 200 °C má klesající průběh. To znamená, že se zvyšující se rychlostí smykové deformace klesá hodnota smykové viskozity. Viskozitní křivka PA-RP při 240 °C ve srovnání s viskozitní křivkou při 200 °C dosahuje při všech hodnotách rychlosti smykové deformace nižších hodnot smykové viskozity. Tento rozdíl je patrný především při nižších hodnotách rychlosti smykové deformace a s rostoucí rychlostí smykové deformace se tento rozdíl zmenšuje, jelikož smyková viskozita PA-RP při teplotě 240 °C není téměř ovlivněna rychlostí smykové deformace.



Obr. č. 35 Viskozitní křivka PA-RP

7.1.8 Tepelná stabilita

7.1.8.1 Index žlutosti

Naměřené výsledky jsou zpracovány v tabulce 11 a graficky podle dvou kritérií. Na obrázcích č. 36 – 38 je znázorněna závislost indexu žlutosti na době míchání při konstantní teplotě, ale různých otáčkách, zatímco na obrázcích č. 39 - 43 je závislost indexu žlutosti při konstantních otáčkách, ale různé teplotě míchání.

YI E313 [D65/10]				
rychlost míchání	doba míchání (min)	200°C	220°C	240°C
11 ot/min	10	13,94	18,54	15,39
	20	20,72	32,92	34,35
	30	27,89	39,79	42,28
	40	38,01	56,81	59,75
	50	47,41	65,04	67,56
	60	52,92	68,58	69,06
	70	55,2	69,05	75,98
35 ot/min	10	21,1	18,87	31,18
	20	33,36	29,88	55,56
	30	40,4	39,67	68,83
	40	58,3	52,88	73,92
	50	64,78	57,8	79,14
	60	67,02	55,25	80,96
	70	64,92	64,07	81,9
70 ot/min	10	19,62	38,42	21,83
	20	33,02	61,73	48,77
	30	43,35	68,85	61,28
	40	53,98	73,2	69,99
	50	60,27	72,65	78,76
	60	57,05	79,67	76,37
	70	58,82	81,91	83,22
105 ot/min	10	25,63	30,92	27,98
	20	45,6	49,97	58,18
	30	53,21	60,97	65,91
	40	63,71	68,28	72,86
	50	69,33	72,59	73,91
	60	69,36	75,8	81,91
	70	71,66	79,53	83,44
129 ot/min	10	21,8	33,73	30,66
	20	39,49	54,01	56,22
	30	46,92	62,08	68,08
	40	54,23	68,62	72,07
	50	64	74,1	81,02
	60	65,88	79,07	80,97
	70	67,32	81,57	85,57

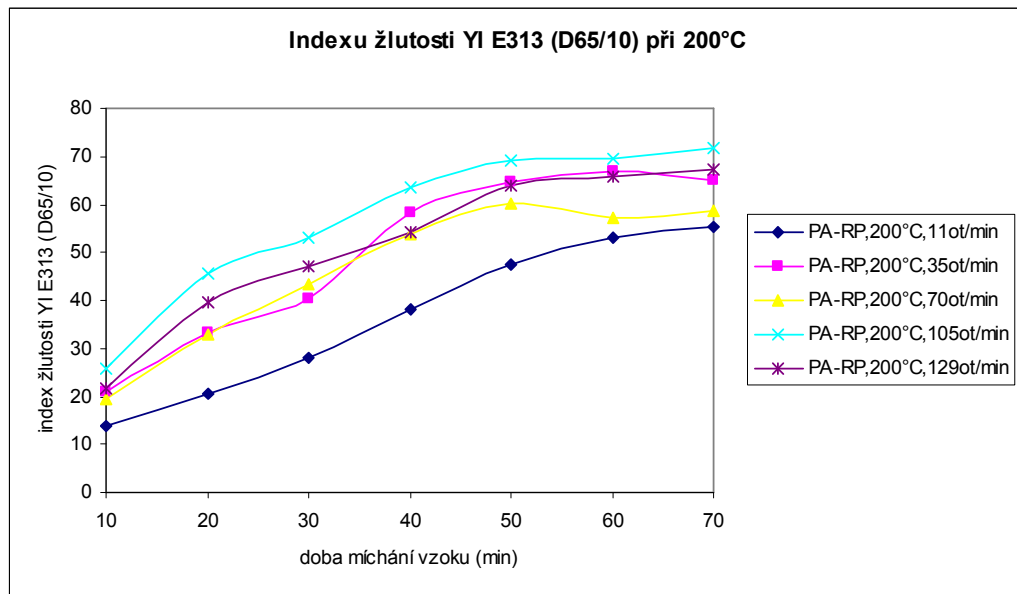
Tab. 11 Hodnoty Indexu žlutosti

Při teplotě 200 °C (obr. č. 36) dosahují nejnižších hodnot indexu žlutosti vzorky připravené při 11 ot/min. Vzorky při 35ot/min,70ot/min a překvapivě i při 129 ot/min dosahují hodnot více méně podobných. Nejvyšších hodnot indexu žlutosti nedosahuje vzorek nejrychleji míchaný, ale vzorek připravený při 105ot/min.

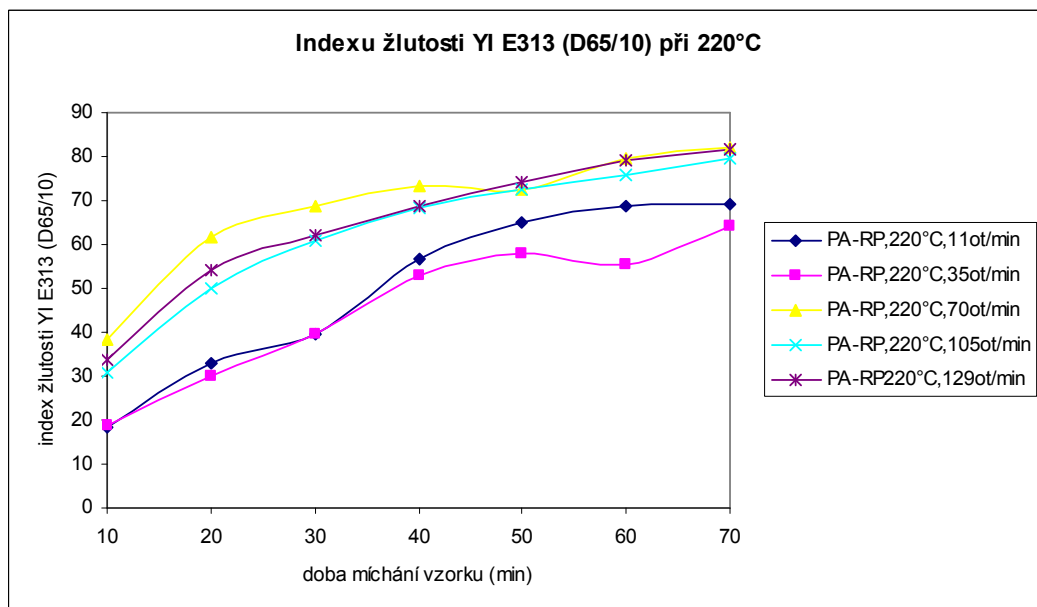
Při teplotě míchání 220 °C (obr. č. 37) jsou vzorky při 11 ot/min a 35 ot/min velmi podobné a dosahují nejnižších hodnot indexů žlutosti. Vzorky při 70 ot/min, 105 ot/min a 129

ot/min mají opět podobné hodnoty indexu žlutosti, které oproti vzorkům při 11 a 35 ot/min vzrostly.

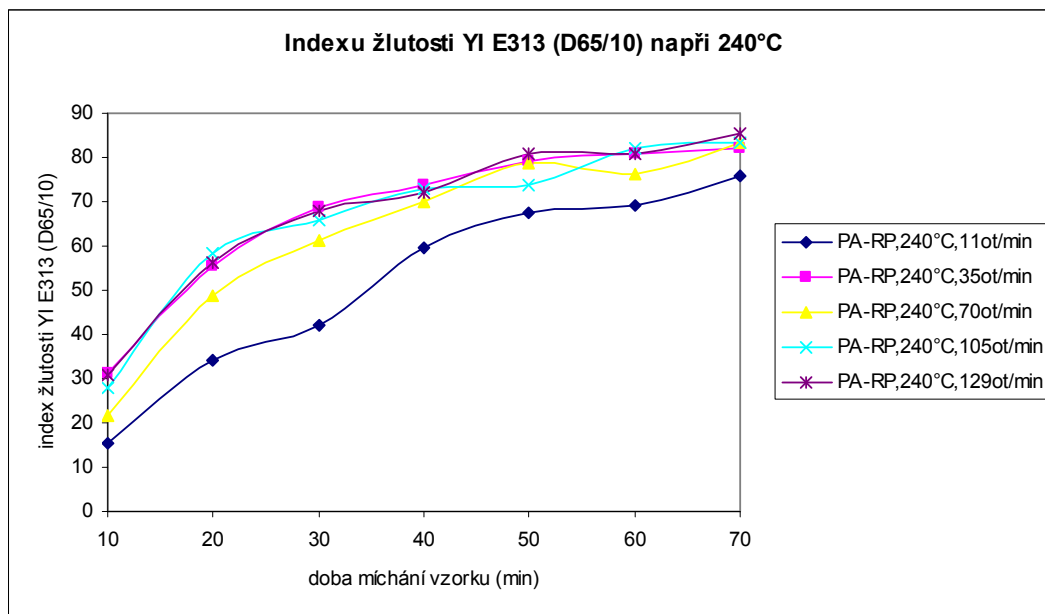
Při teplotě míchání 240 °C (obr. č. 38) dosahuje nejnižších hodnot dosahuje vzorek připravený při 11 ot/min a ostatní vzorky dosahují obdobných hodnot. Poměrně vysokých hodnot indexu žlutosti dosahuje vzorek připravený při 35 ot/min.



Obr. č. 36 Index žlutosti při 200 °C

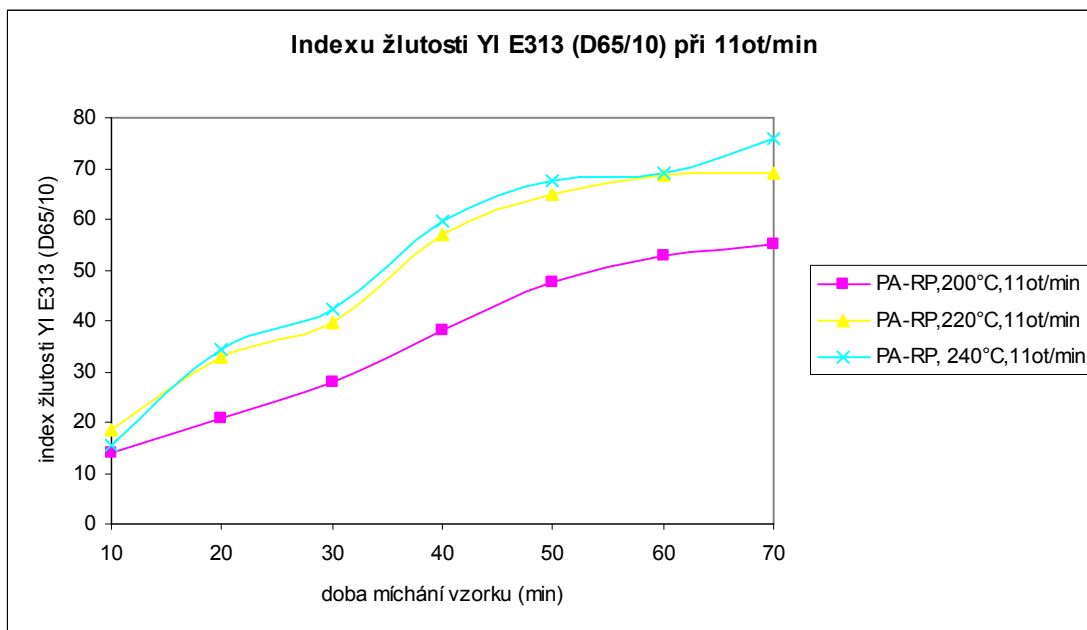


Obr. č. 37 Index žlutosti při 220 °C



Obr. č. 38 Index žlutosti při 240 °C

Porovnáním vzorků připravených při stejné rychlosti míchání, ale různých teplotách, je možné vyvodit následující závěry. Při 11 ot/min (obr. 39) po deseti minutách míchání mají vzorky hodnoty indexu žlutosti podobné. To znamená, že při míchání vzorků do 10 minut, nemá teplota míchání vliv na hodnotu indexu žlutosti. Po této době míchání dochází k rozdílu mezi vzorky připravenými při 200 °C, které se po celou dobu míchání vyznačují nižšími hodnotami indexu žlutosti a vzorky při 220 °C a 240 °C. Tyto vzorky mají do šedesáté minuty míchání hodnoty indexu žlutosti velmi blízké. Je otázkou, jaký by měla vliv delší doba míchání při 240 °C, jelikož z grafu je zřejmý možný prudší nárůst hodnot indexu žlutosti při této teplotě míchání.



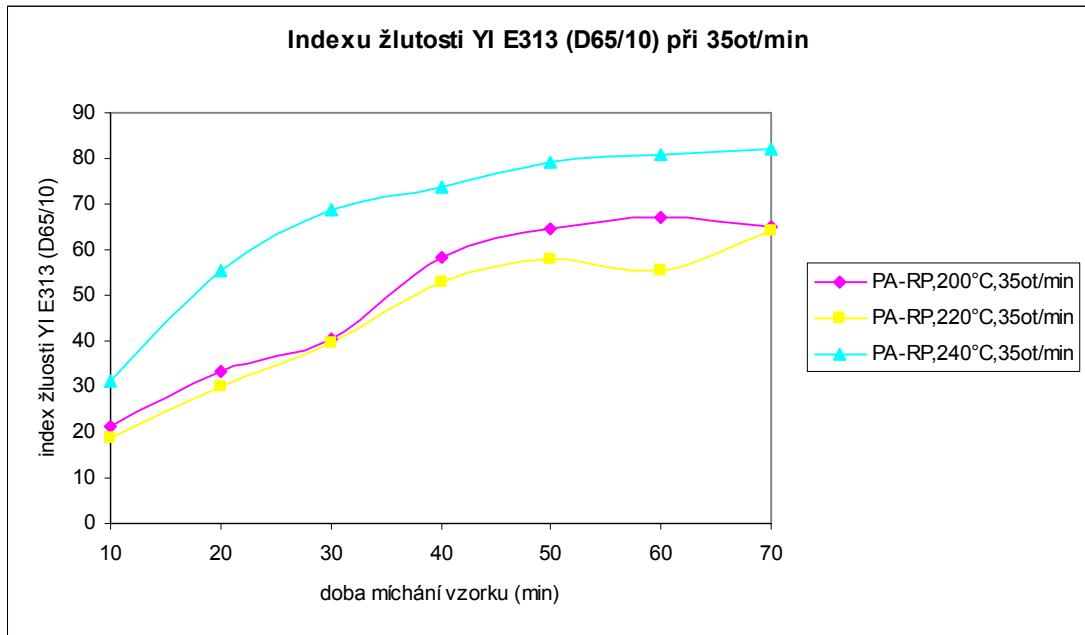
Obr. č. 39 Index žlutosti při 11 ot/min

Při 350 t/min (obr. č. 40) je vliv teploty více patrný. Vzorky připravené při 200 °C a 220 °C dosahují velmi podobných hodnot indexu žlutosti. Vzorek připravený při 240 °C dosahuje hodnot indexu žlutosti vyšších.

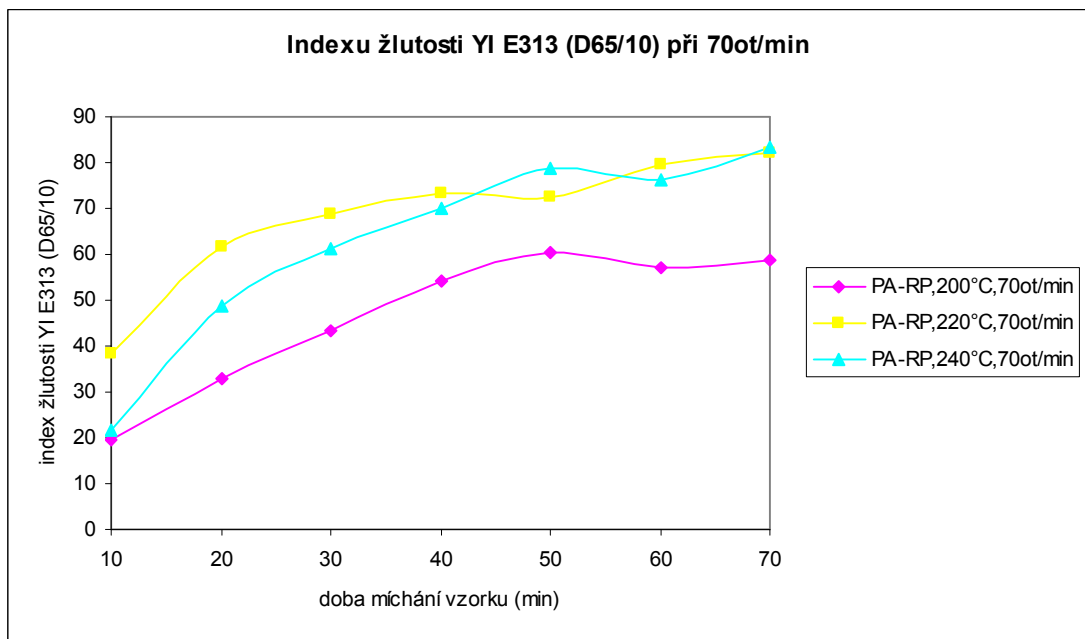
Při rychlosti míchání 70 ot/min (obr. č. 41) je zřejmý vliv teploty na index žlutosti. Vzorky připravené při 200 °C mají hodnoty indexu žlutosti opět nižší. Při teplotě 240 °C má vzorek odebraný po deseti minutách stejnou hodnotu indexu žlutosti jako vzorek odebraný po stejné době připravený při teplotě 200 °C. Poté u vzorku připraveného při 240 °C dochází k nárůstu hodnot indexu žlutosti.

Při 105 ot/min (obr. č. 42) při odběru v desáté minutě dosahují vzorky připravené při všech třech teplotách velmi obdobné výsledky. Poté hodnoty indexu žlutosti postupně rostou, přičemž nejnižších hodnot dosahuje vzorek připravený při 200 °C, vyšších hodnot dosahuje vzorek připravený při 220 °C a nejvyšších hodnot indexu žlutosti dosahuje vzorek připravený při 240 °C.

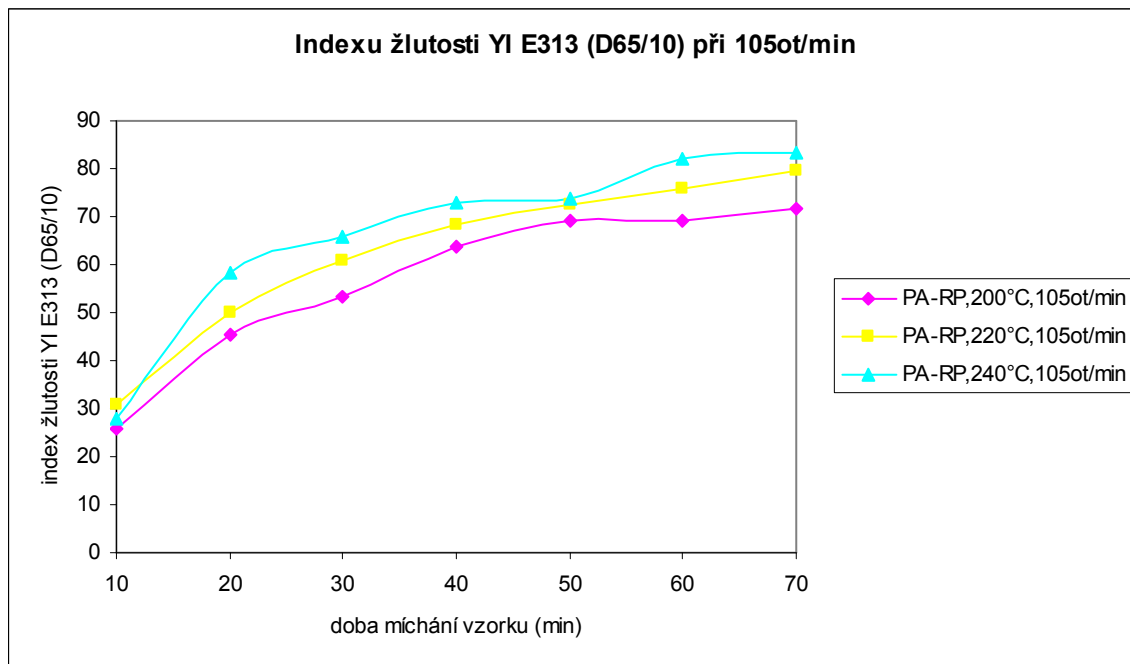
Obdobných výsledků je dosaženo při rychlosti míchání 129 ot/min (obr. č. 43). Nejnižších hodnot dosahuje opět vzorek míchaný při 200 °C, vyšších hodnot vzorek míchaný při 220 °C a opět nejvyšších hodnot dosahuje vzorek míchaný při 240 °C, přičemž rozdíly hodnot indexu žlutosti mezi vzorkem míchaným při 220 a 240°C jsou nevýrazné.



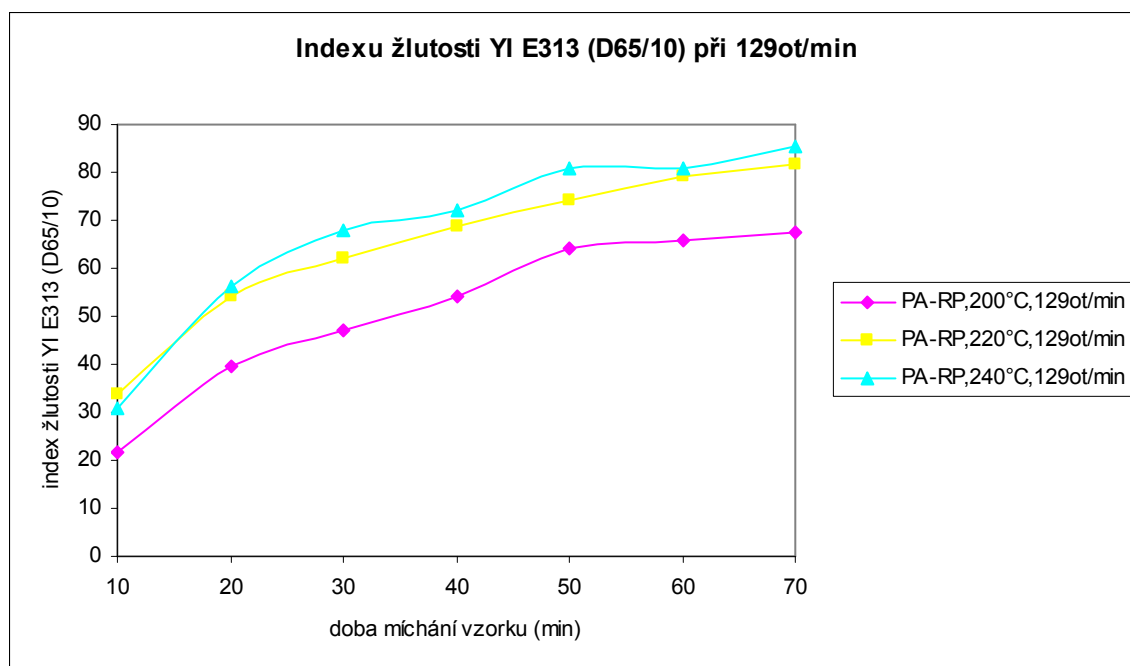
Obr. č. 40 Index žlutosti při 35 ot/min



Obr. č. 41 Index žlutosti při 70 ot/min



Obr. č. 42 Index žlutosti při 105 ot/min



Obr. č. 43 Index žlutosti při 129 ot/min

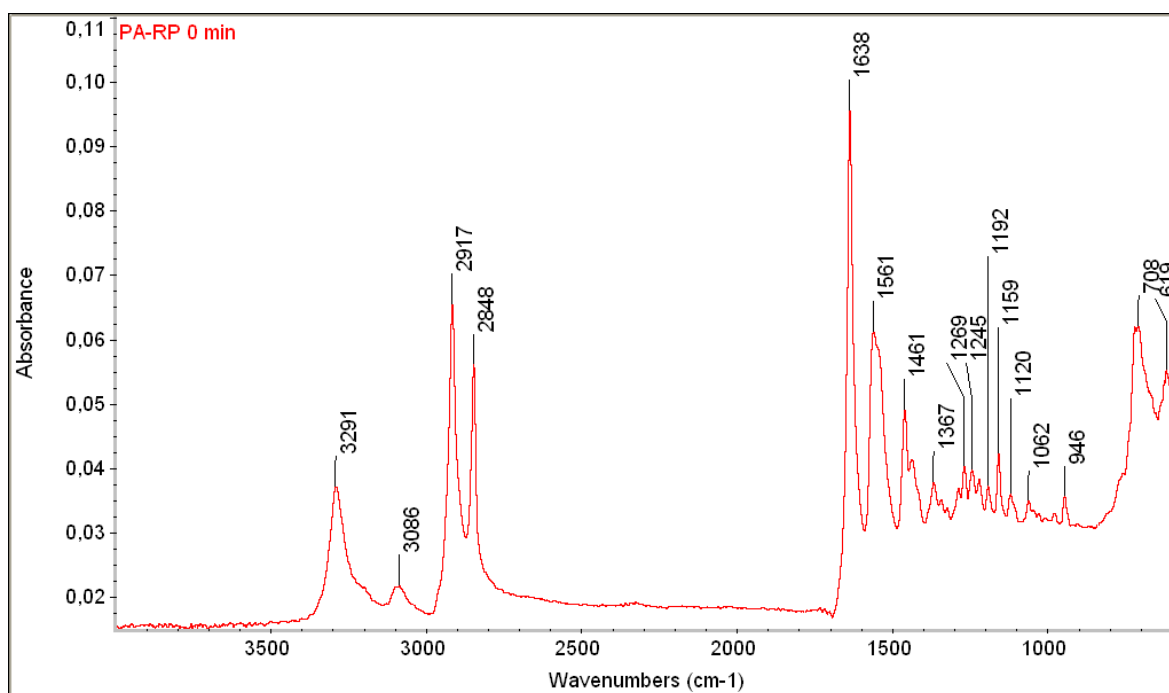
Diskuze výsledků indexu žlutosti PA-RP

Podle očekávání je z naměřených výsledků zřejmé, že s rostoucí dobou míchání roste index žlutosti, který je spojován s degradací materiálu. Vliv narůstající teploty na degradaci materiálu resp. index žlutosti není zcela jednoznačný a závisí na rychlosti míchání. Přesto jsou

pro čtyři měřené rychlosti indexy žlutosti nejnižší při nejnižší teplotě míchání a nejvyšší při nejvyšší teplotě míchání. Současně má rychlost míchání při zvyšující se teplotě menší vliv na hodnoty indexu žlutosti. Proto je degradace PA-RP při nejvyšší teplotě jen velmi málo ovlivnitelná rychlostí míchání, což pravděpodobně souvisí s tokovým chováním a smykovým namáháním materiálu při dané rychlosti a dané teplotě. Pro nejnižší rychlost míchání bylo naměřeno nejnižších hodnot indexů žlutosti pro všechny tři měřené teploty.

7.1.8.2 FT-IR ATR

Všechny připravené vzorky byly sledovány pomocí infračervené spektroskopie. Na obr. 44 je zobrazeno spektrum vstupního materiálu PA-RP, který nebyl podroben tepelné degradaci.



Obr. č. 44 FTIR spektrum PA-RP nedegradovaný

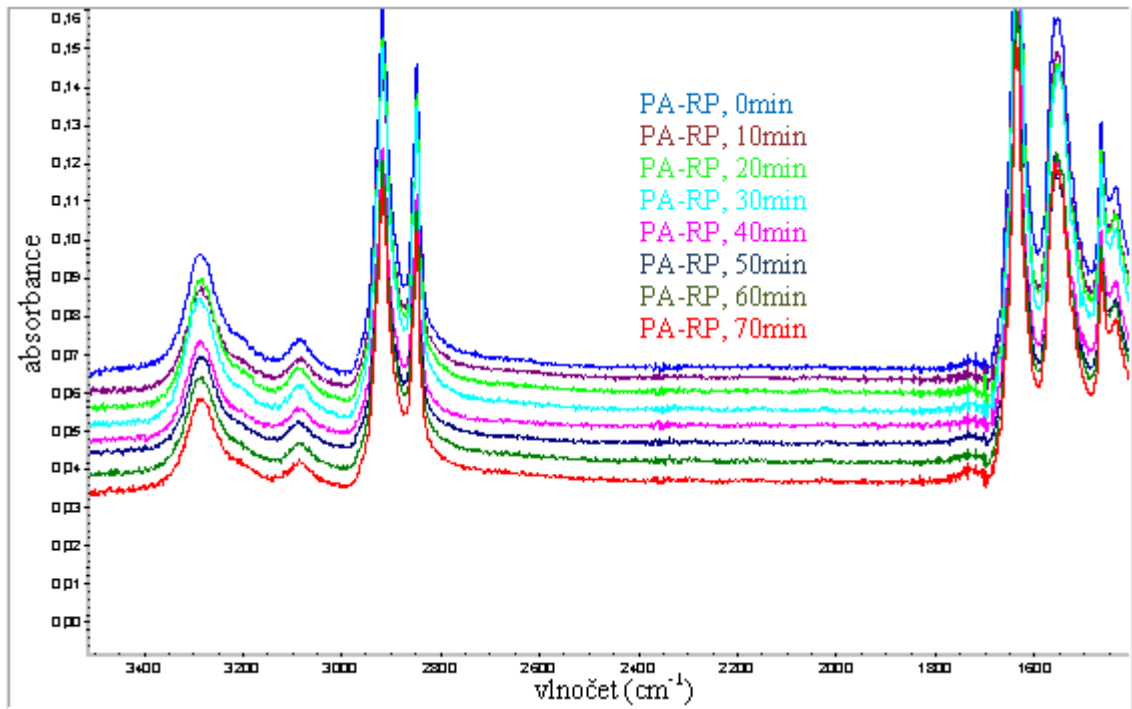
V tabulce 12 jsou zobrazeny maxima odpovídající základním chemickým strukturám vyskytujícím se v použitém materiálu PA-RP.

chemická vazba	vlnočet (cm ⁻¹)
N-H	3291
	3086
	1638
	1561
	1367
=C-N	1338
	1269
	1062
C=O	1638
	619
C-C=O	1245
	1159
	946
C-N-C	1192
	1159
	1120
	708
C-H	2917
	2848
	1461
	1432
	1367
	721

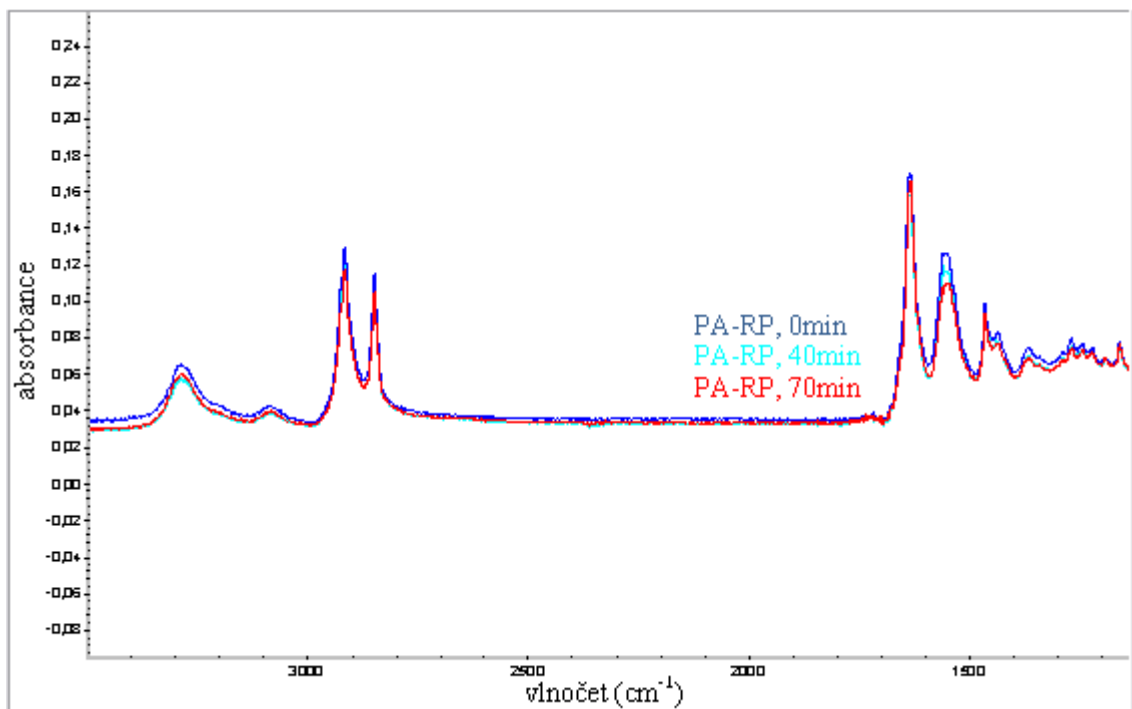
Tab. 12 FTIR analýza spektra PA-RP nedegradovaného

Porovnáváním jednotlivých spekter nebylo možné vyvodit jasné závěry o degradaci materiálu při teplotě 200 °C a 220 °C a pro vzorky míchané rychlostí 11 ot/min a 35 ot/min při 240 °C. Jednotlivá spektra se téměř nelišila, a proto nejsou v této práci ani uváděna.

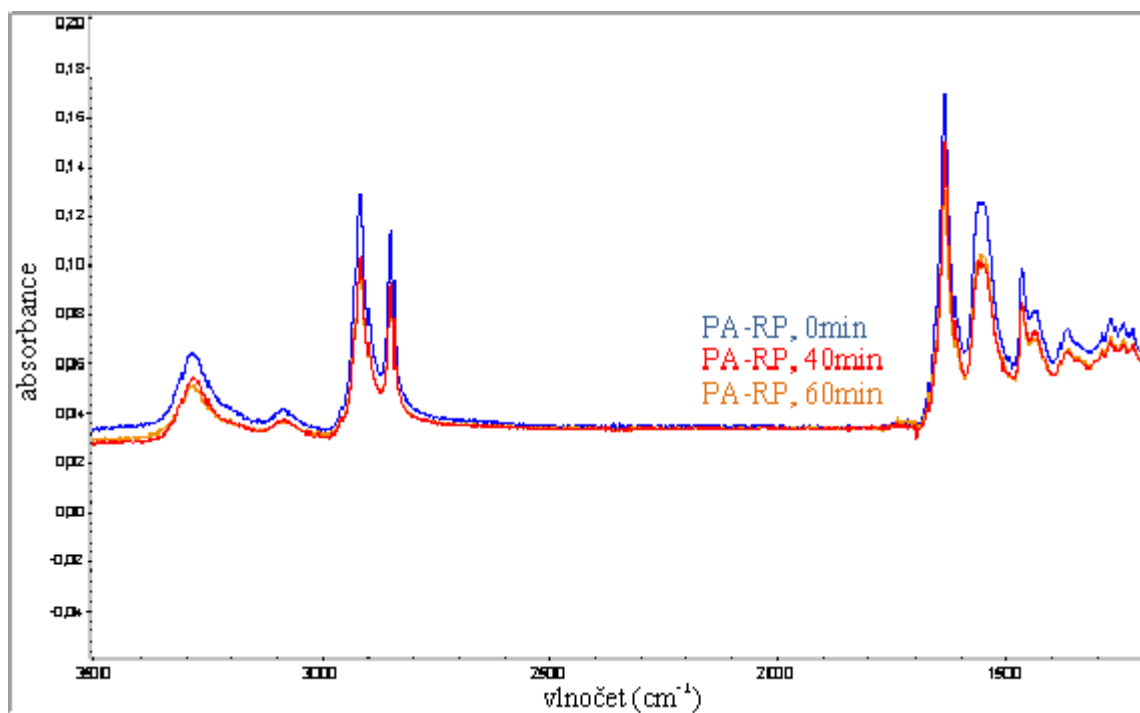
Na obr. č. 45 je ukázka spektra PA-RP míchaného při 200 °C rychlostí 11 ot/min pro všechny doby míchání. V případě vzorků míchaných rychlostí 70 ot/min, 105 ot/min a 129 ot/min při teplotě 240 °C je patrný rozdíl mezi jednotlivými spektry, a proto jsou tato spektra uvedena na obr. č. 46 – 48. Pro přehlednost byla vybrána pro dané podmínky míchání pouze spektra některých vzorků, aby změna byla jasně patrná. Na obr. č. 48, tedy u vzorku míchaného při nejvyšší teplotě nejvyšší rychlostí, je probíhající změna v materiálu nejvíce vystižena. Viditelný je pokles maxima u vlnočtu 3 284 a 1 561 cm⁻¹.



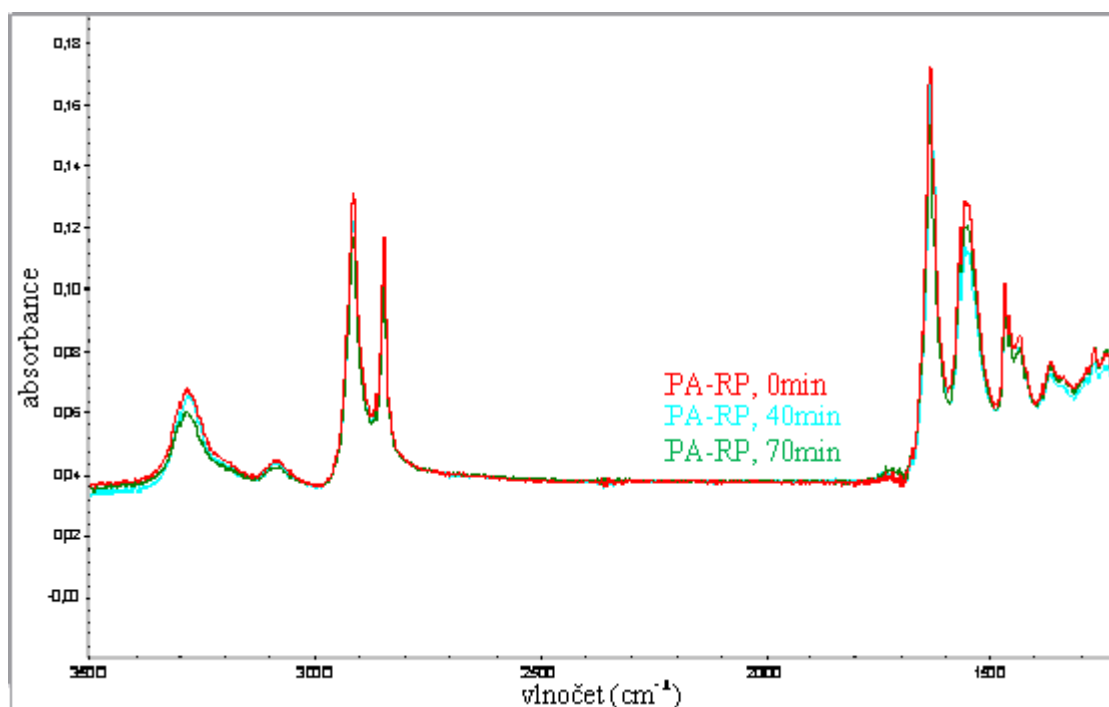
Obr. č. 45 FTIR spektra PA-RP při 200 °C a 11 ot/min



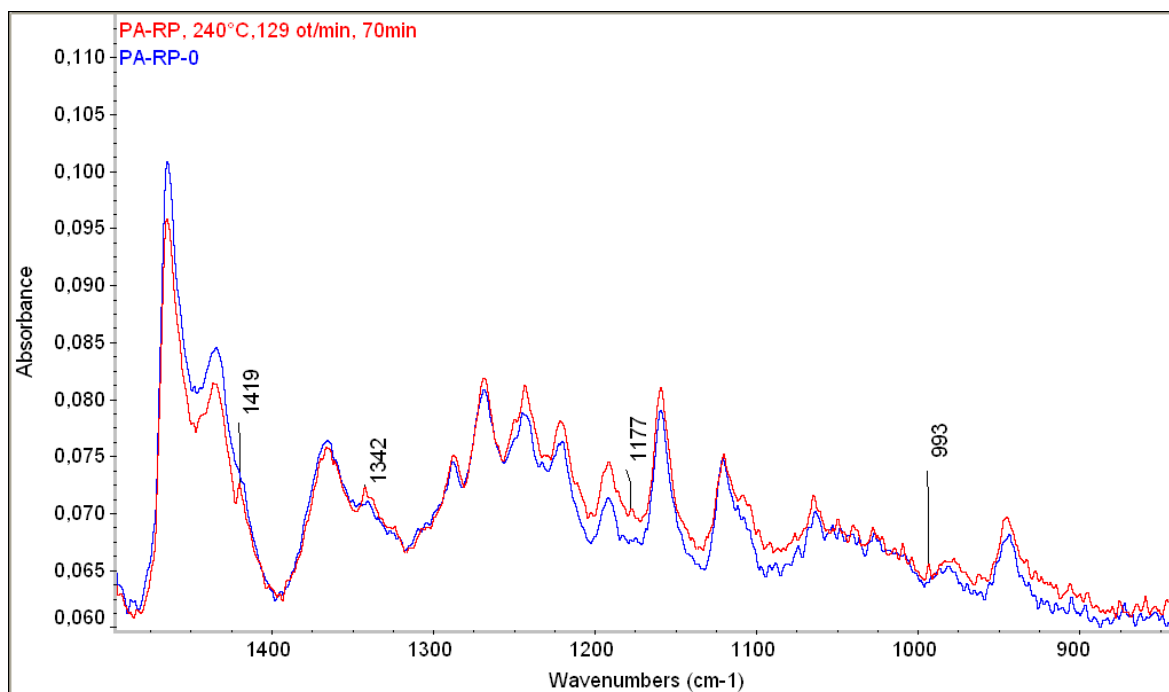
Obr. č. 46 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 70 ot/min



Obr. č. 47 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 105 ot/min



Obr. č. 48 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 129 ot/min



Obr. č. 49 - FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 129 ot/min

Na obr. č. 49 lze v detailním přiblížení vzorku PA-RP (240°C, 129 ot/min, doba míchání 70 min) pozorovat nepatrné změny při vlnočtech 1419, 1342, 1177 a 993 cm^{-1} .

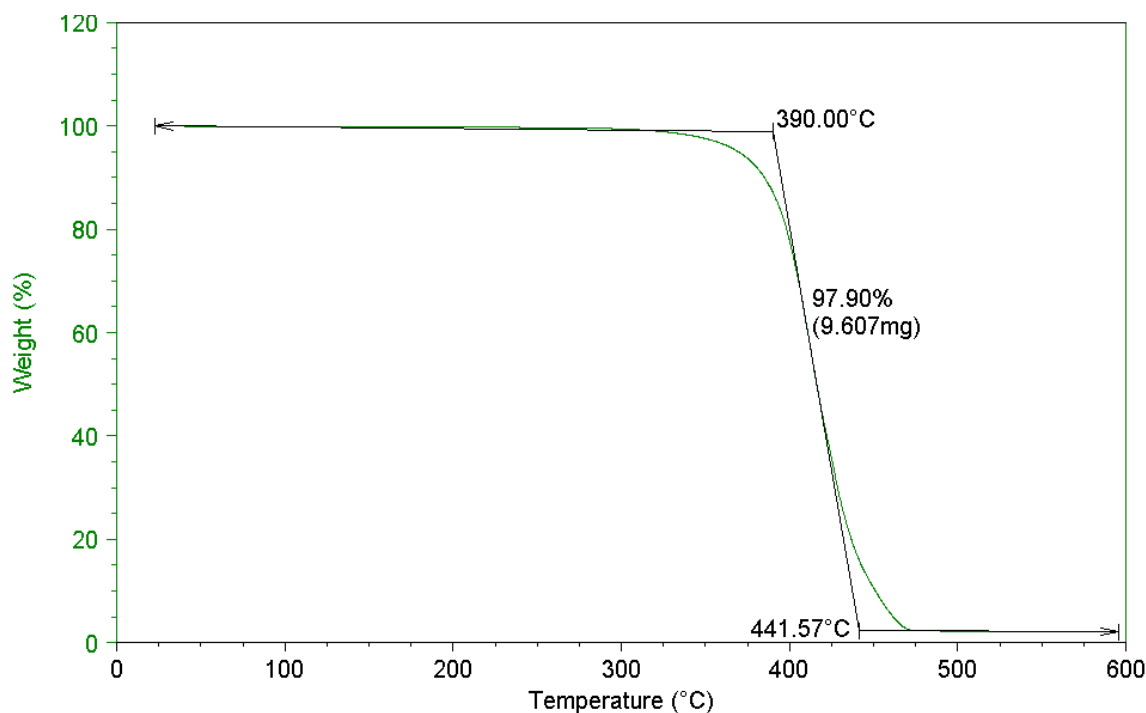
Diskuze výsledků FT-IR ATR PA-RP

FTIR spektra většiny vzorků nepotvrdila degradaci materiálu, což ovšem neznamená, že k degradaci materiálu nedochází. Vizuálně bylo možné sledovat degradaci bílého PA-RP, který zpočátku žlutl a s rostoucí dobou míchání měnil barvu až k odstínům hnědé. Navíc degradace PA-RP byla dokázána i indexem žlutosti YI E313. Z tohoto důvodu je možné usoudit, že změny související s tepelnou degradací materiálu při teplotách 200 °C a 220 °C jsou velmi malé. Při teplotě 240 °C a rychlosti míchání vyšší než 70 ot/min jsou změny související s tepelnou degradací PA-RP vyšší, jelikož FTIR spektra při těchto podmínkách již vykazují malé změny. V oblasti vlnočtu 1700cm^{-1} dochází k posunutí spektra k vyšším hodnotám absorbance u vzorku míchaného rychlostí 70 ot/min, 105 ot/min a 129 ot/min při 240 °C již při 40 min. míchání, což potvrzuje tepelnou degradaci daného materiálu při daných podmínkách. Dále si lze všimnout poklesu maxima u vlnočtu 1561cm^{-1} , které souvisí s vazbou N-H. U spekter materiálu připraveného při 240 °C a 129 ot/min lze pozorovat i pokles maxima u vlnočtu 3284cm^{-1} , který také souvisí s N-H vazbami. Další nepatrné změny lze pozorovat v detailu spektra vzorku PA-RP (240°C, 129 ot/min, doba míchání 70 min), obr. č. 49, a to při vlnočtech 1419, 1342, 1177 a 993 cm^{-1} . Vlnočty 1419 a 993 odpo-

vidají vinylovým skupinám, které vznikají při degradaci PA12. Zbývající 2 hodnoty tj. 1342 a 1177 cm^{-1} souvisí se vznikem nitrilové vazby.

7.1.8.3 TGA

Naměřená data jsou zpracována na obr. č. 50. Rozklad PA-RP probíhá v jednom kroku. Začíná při teplotě 390 °C a končí při teplotě 441 °C. Při rozkladu došlo k 97,9% hmotnostnímu úbytku, tedy k rozkladu 9,607 mg materiálu. Popel tvoří 2,1%.



Obr. č. 50 TGA PA-RP

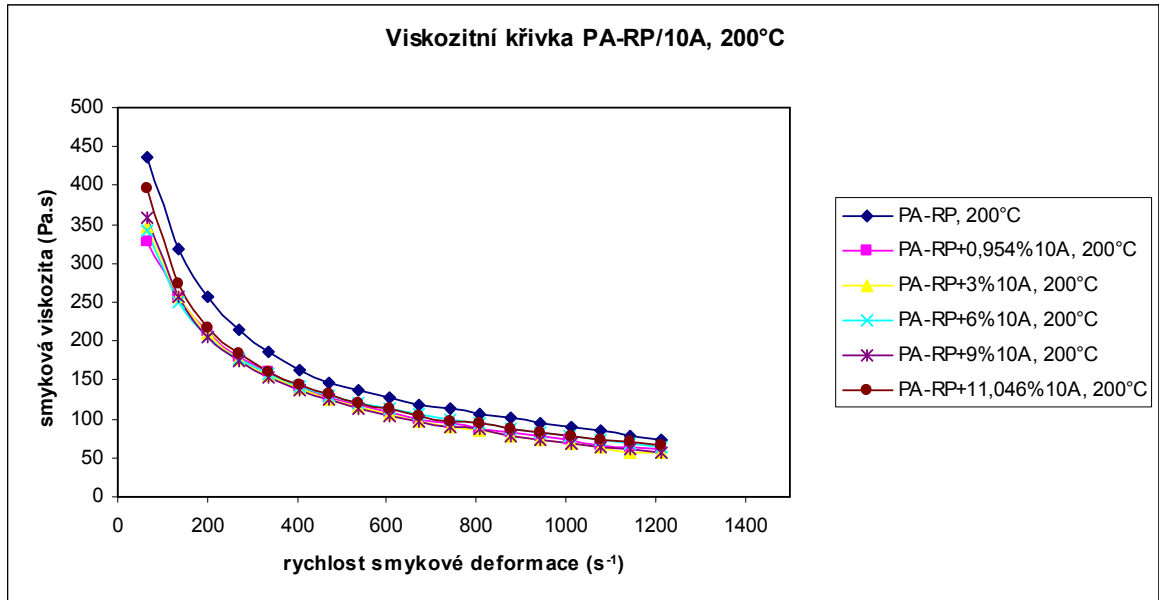
7.2 Charakterizace nanokompozitů PA-RP/jíl

7.2.1 Tokové chování nanokompozitů PA-RP/jíl

Tokové chování nanokompozitů bylo posuzováno ze dvou hledisek. Na obr. č. 51 – 60 je znázorněn vliv hmotnostního procenta daného nanokompozitu na tokové chování materiálu při teplotě 200 °C a 240 °C. Na obr. č. 61 – 70 je znázorněn vliv jednotlivých nanoplňiv při stejném hmotnostním zastoupení na tokové chování materiálu opět při dvou měřených teplotách.

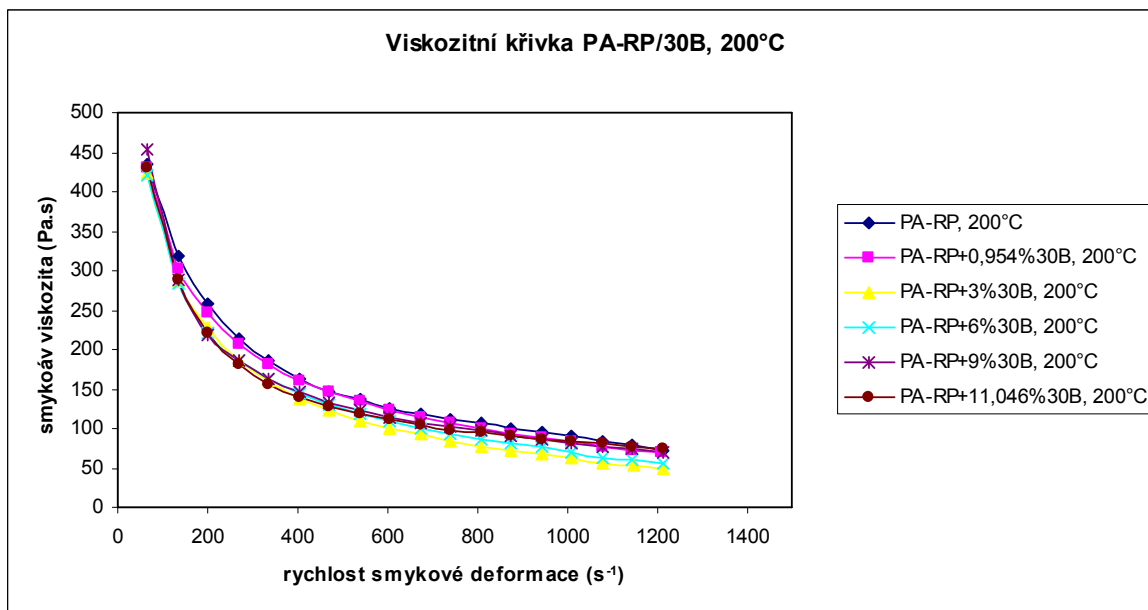
Nanoplňivo 10A při teplotě 200 °C (obr. č. 51) snižuje při všech měřených hmotnostních koncentracích hodnoty smykové viskozity oproti čistému PA-RP. Při nízkých hodnotách

rychlosti smykové deformace je tento vliv vyšší. S rostoucí rychlostí smykové deformace se rozdíly v hodnotách smykové viskozity mezi čistým PA-RP a jeho nanokompozity zmenšují.



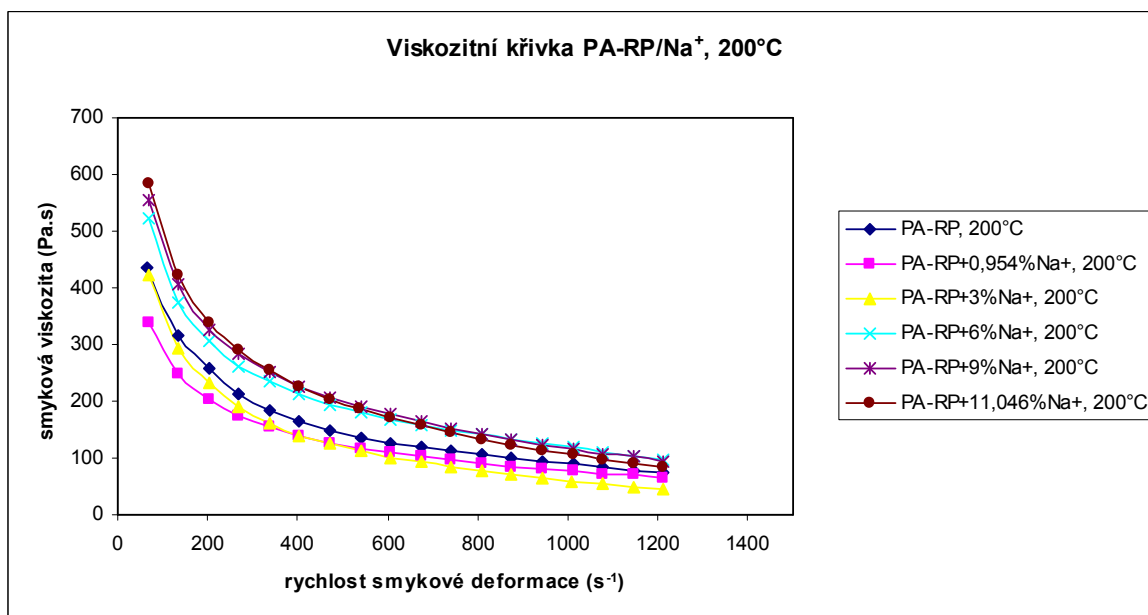
Obr. č. 51 - Viskozitní křivka PA-RP/10A při 200 °C

Nanoplňivo 30B ovlivňuje smykovou viskozitu jen velmi málo (obr. č. 52). Viskozitní křivka nanokompozitu s nejnižším obsahem nanoplňivo téměř kopíruje viskozitní křivku čistého PA-RP. Malý vliv na snížení smykové viskozity má obsah nanoplňivo 3 hm. %, 6 hm. % a při nízkých rychlostech smykové deformace i plnění nejvyšší, tedy 11,046%.



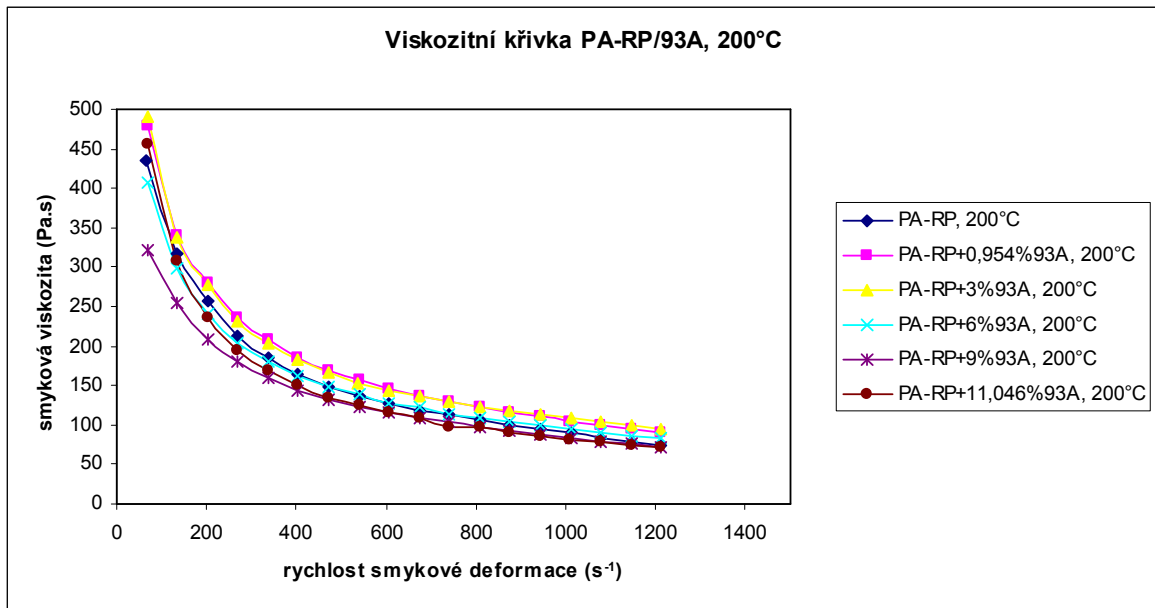
Obr. č. 52 - Viskozitní křivka PA-RP/30B při 200 °C

Největší vliv na smykovou viskozitu PA-RP při 200 °C v závislosti na obsahu nanoplňniva je zřejmý u Na⁺ (obr. č. 53), přičemž s rostoucí rychlostí smykové deformace se jednotlivé rozdílly zmenšují. Dvě nejnižší koncentrace nanoplňniva v polymerní matici smykovou viskozitu PA-RP snižují, naopak ostatní koncentrace nanoplňnivo smykovou viskozitu zvyšují.

Obr. č. 53 - Viskozitní křivka PA-RP/Na⁺ při 200 °C

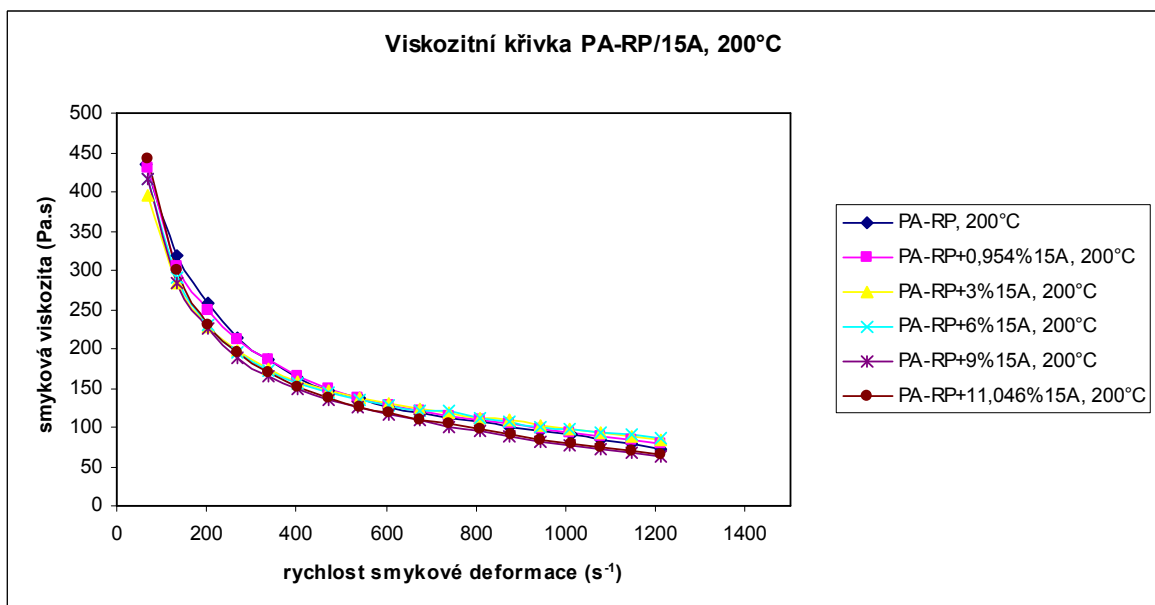
Obrácený vliv obsahu nanoplňniva na smykovou viskozitu nanokompozitu ve srovnání s nanoplňnivem Na⁺ při teplotě 200 °C má nanoplňnivo 93A (obr. č. 54). Mírné zvýšení smy-

kové viskozity vykazují nanokompozity s obsahem nanoplňiva 0,954 hm. % a 3 hm. %, naopak snížení smykové viskozity se projevuje u nanokompozitů s vysokým plněním.



Obr. č. 54 - Viskozitní křivka PA-RP/93A při 200 °C

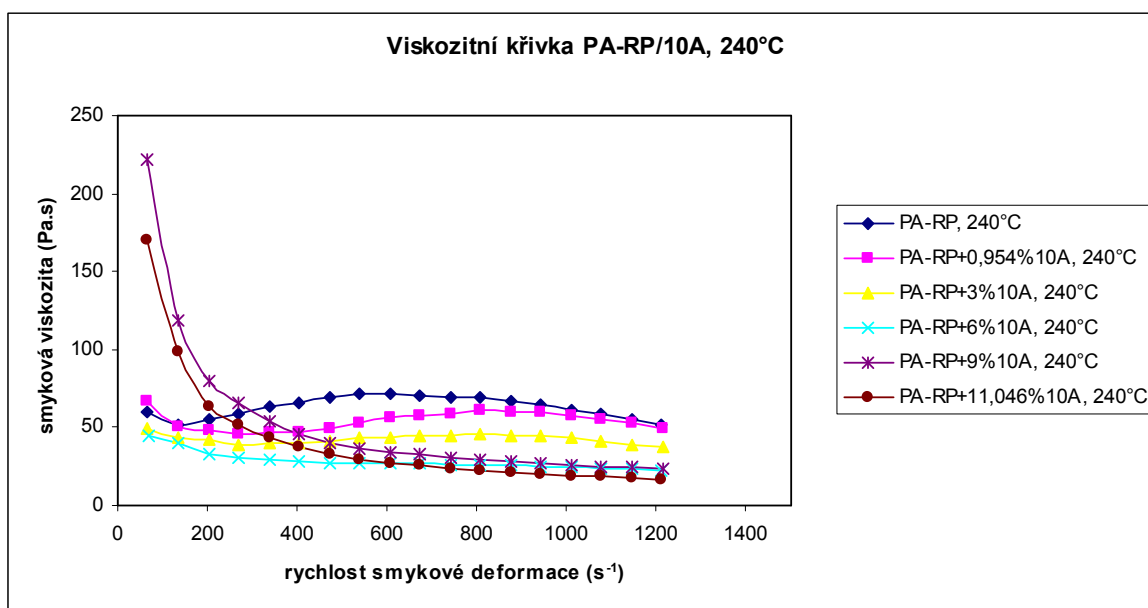
Téměř žádný vliv na hodnoty smykové viskozity při 200 °C nemá nanoplňivo 15A (obr. č. 55).



Obr. č. 55 - Viskozitní křivka PA-RP/15A při 200 °C

Při teplotě 240 °C je hodnota smykové viskozity ovlivněna obsahem nanoplňiva a rychlostí smykové deformace. Nanoplňivo 10A snižuje hodnoty smykové viskozity s obsahem niž-

ším než 6 hm. % (obr. č. 56), přičemž závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace je téměř konstantní. Při nízkých rychlostech smykové deformace plnění více než 9 hm. % smykovou viskozitu silně zvyšuje, ale s rostoucí rychlostí smykové deformace dochází k rapidnímu snížení smykové viskozity. Tento trend vysokého plnění se více či méně projevuje u všech měřených nanokompozitů.

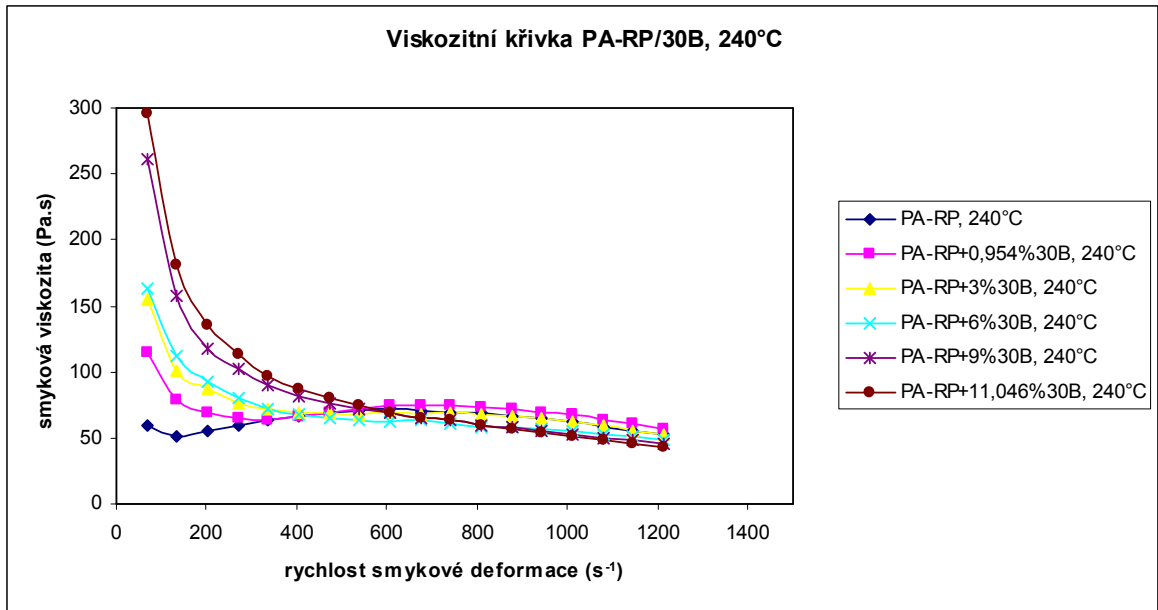


Obr. č. 56 - Viskozitní křivka PA-RP/10A při 240 °C

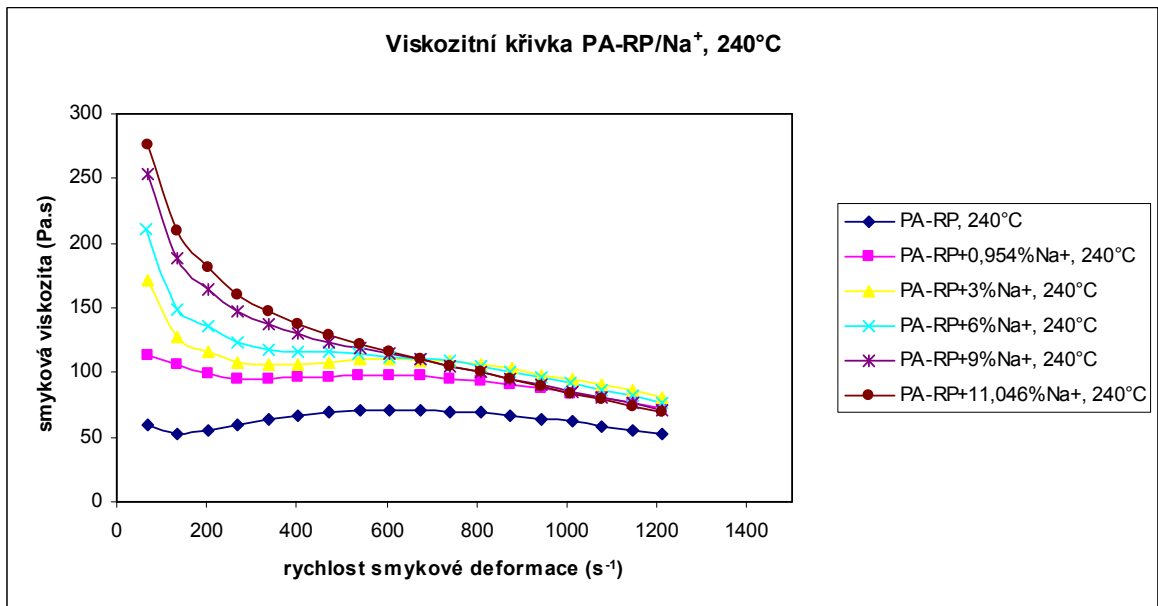
Nanoplnivo 30B při 240 °C (obr. č. 57) při nízkých rychlostech smykové deformace zvyšuje smykovou viskozitu ve srovnání s čistým PA-RP při všech koncentracích. S rostoucí rychlostí smykové deformace vliv obsahu nanoplniva na hodnoty smykové deformace se ztrácí.

Největší vliv na tokové chování má nanoplnivo Na⁺ (obr. č. 58). Plnění tímto materiálem zvyšuje hodnoty smykové viskozity při všech rychlostech smykové deformace v řadě od nejnižšího plnění k nejvyššímu, přičemž nejvíce se toto ovlivnění projevuje při nízkých rychlostech smykové deformace.

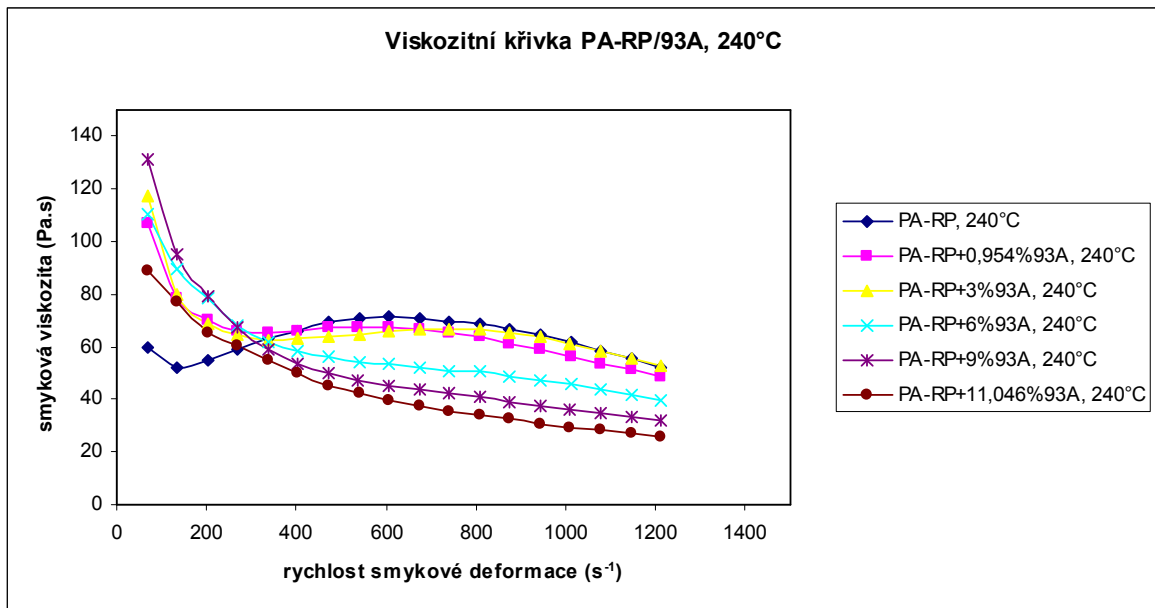
U nanoplniv 93A a 15A nezávisí pouze na obsahu nanoplniva v polyamidové matici, ale i na rychlosti smykové deformace. Vliv těchto nanokompozitů na smykovou viskozitu PA-RP je znázorněn na obr. č. 59 pro 93A a 60 pro 15A.



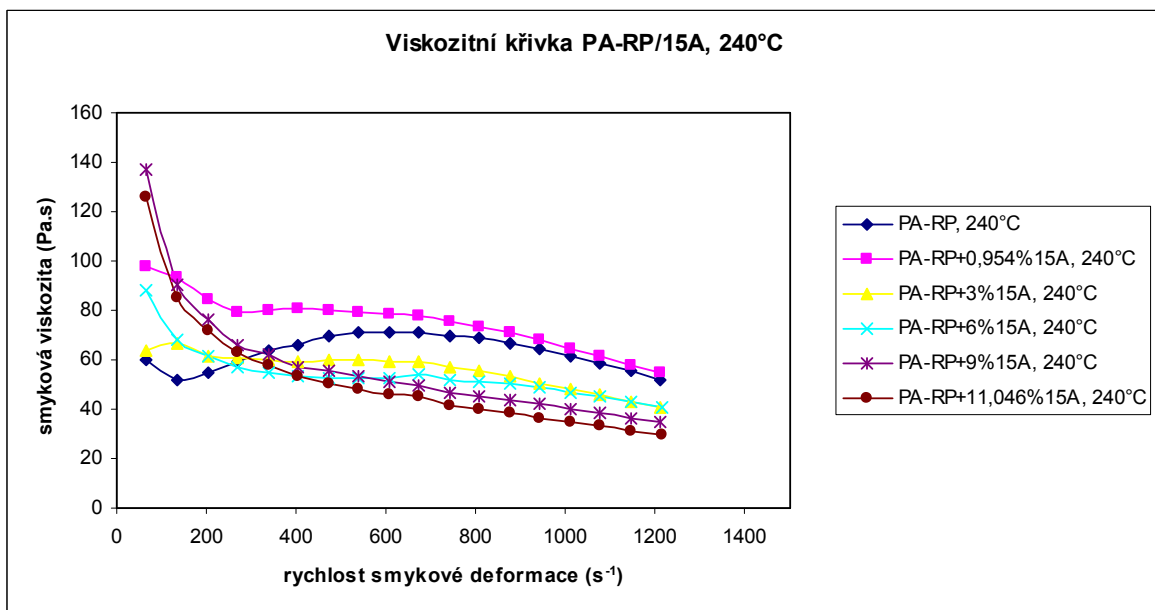
Obr. č. 57 - Viskozitní křivka PA-RP/30B při 240 °C



Obr. č. 58 - Viskozitní křivka PA-RP/Na⁺ při 240 °C

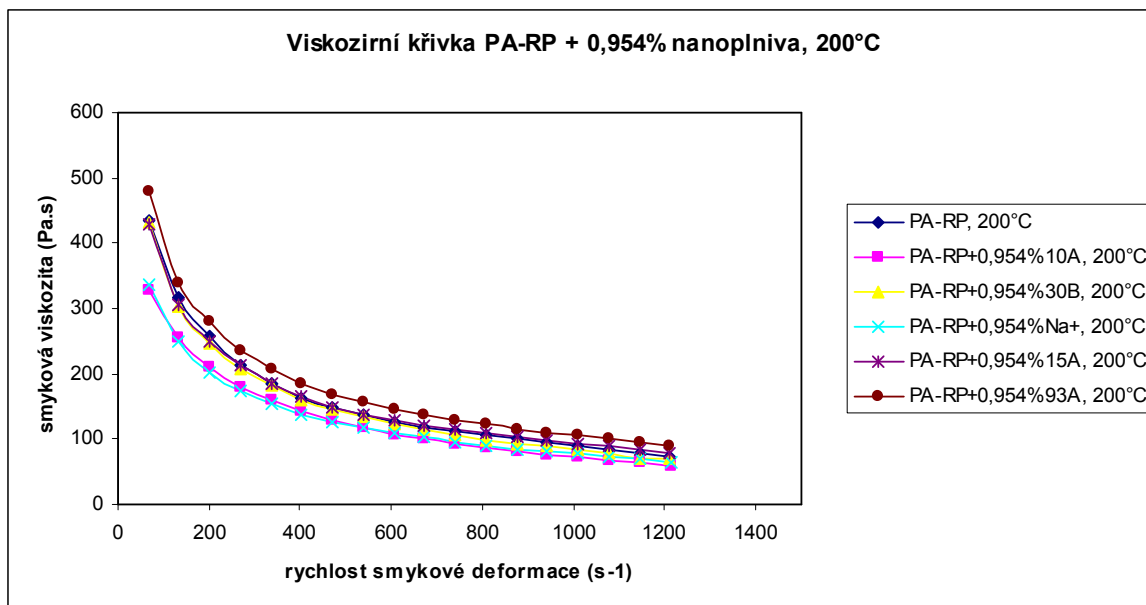


Obr. č. 59 - Viskozitní křivka PA-RP/93A při 240 °C



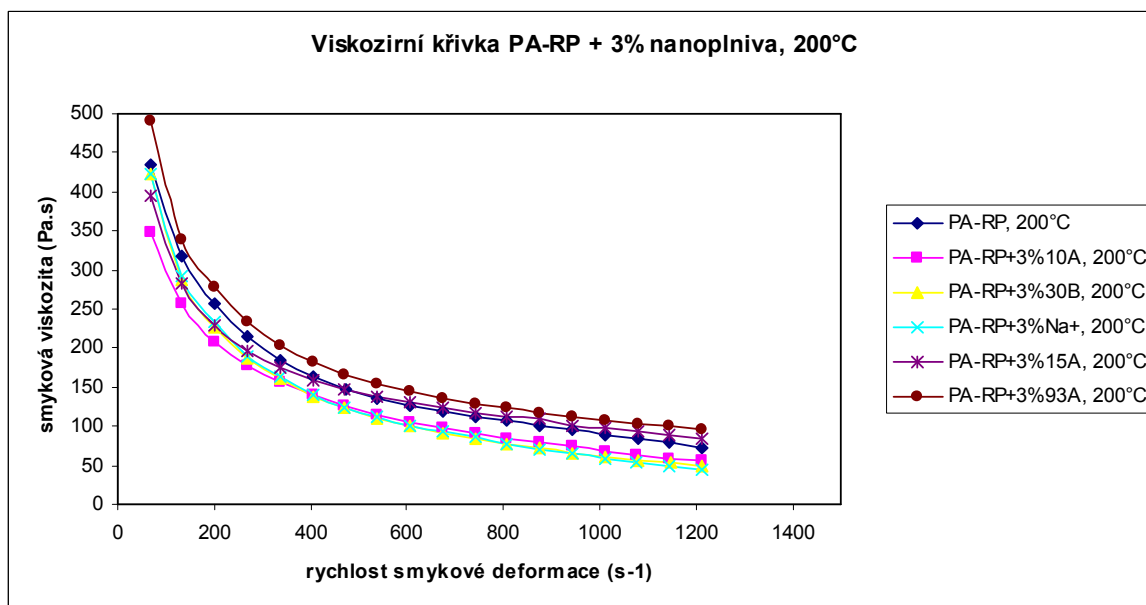
Obr. č. 60 - Viskozitní křivka PA-RP/15A při 240 °C

V této části je provedeno srovnání všech typů nanoplňiv při stejném plnění. Na obr. č. 61 jsou znázorněny viskozitní křivky nanokompozitů s obsahem nanoplňiva 0,954 hm. % při teplotě 200 °C. Smykovou viskozitu snižují nanokompozity PA-RP/10A, PA-RP/NA⁺ a naopak smykovou viskozitu zvyšuje nanoplňivo 93A.



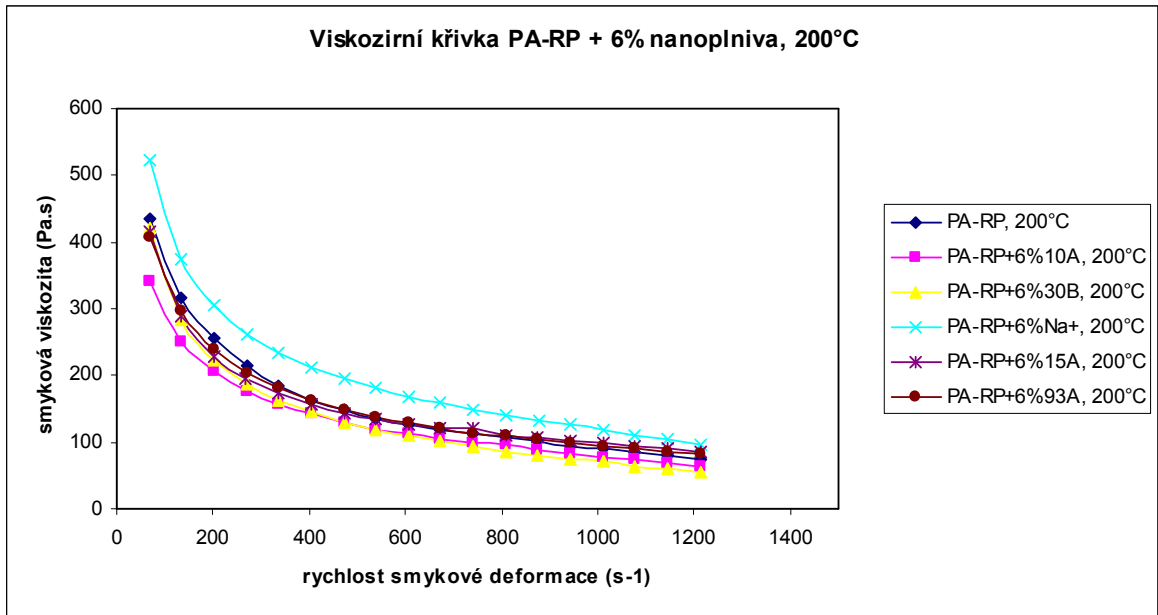
Obr. č. 61 - Viskozitní křivka PA-RP/0,954% jílu, 200 °C

U nanokompozitů obsahující 3 hm. % nanoplňiva při teplotě 200 °C (obr. č. 62) dochází k vyššímu vlivu na smykovou viskozitu. Smyková viskozita je zvýšena nanoplňivem 93A, naopak nižších hodnot smykové viskozity je dosaženo u nanokompozitů PA-RO/10A, PA-RP/30B a PA-RP/Na⁺.

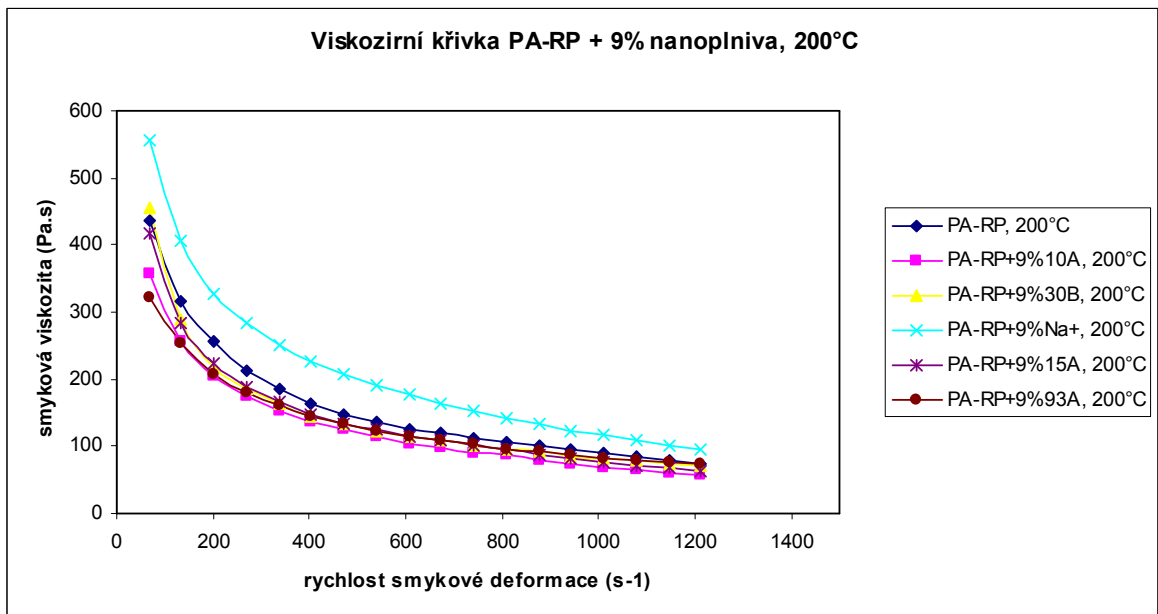


Obr. č. 62 - Viskozitní křivka PA-RP/3% jílu, 200 °C

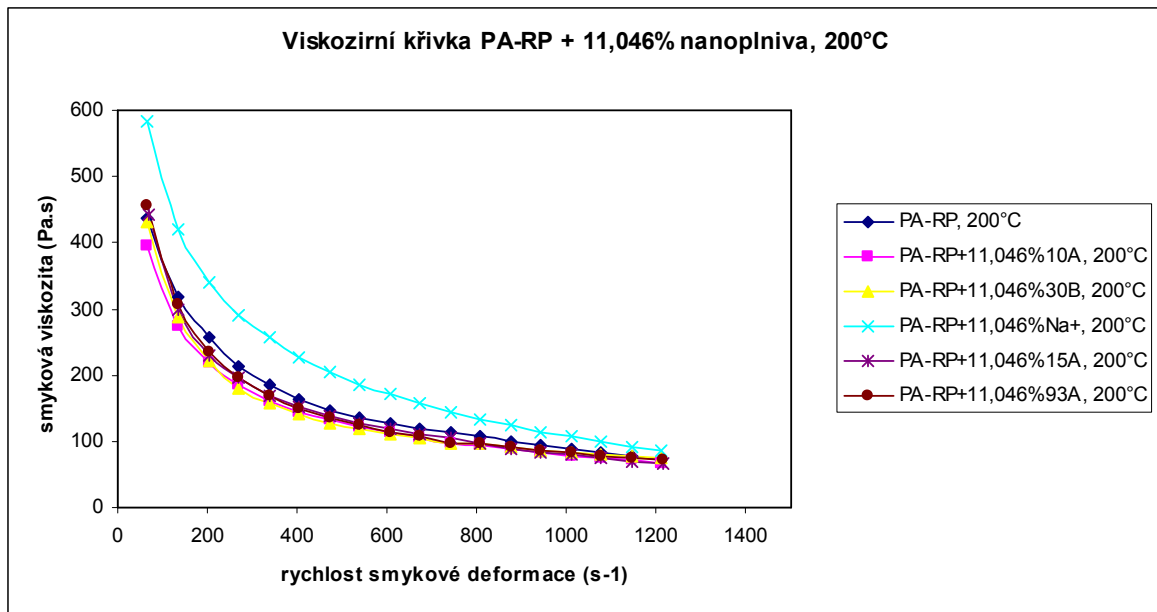
Při plnění 6 hm. % a teplotě 200 °C je viskozitní křivka významněji ovlivněna pouze nanoplňivem Na⁺ a tento trend pokračuje i při vyšších koncentracích nanoplňiva v polymerní matici (obr. č. 63 – 65).



Obr. č. 63 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 200 °C

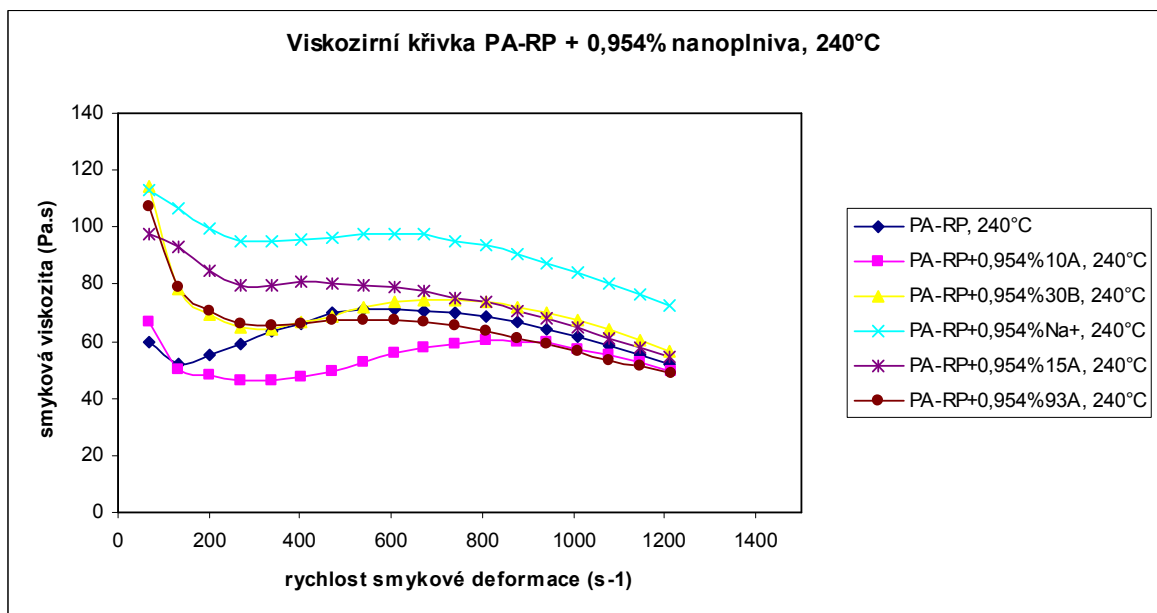


Obr. č. 64 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 200 °C

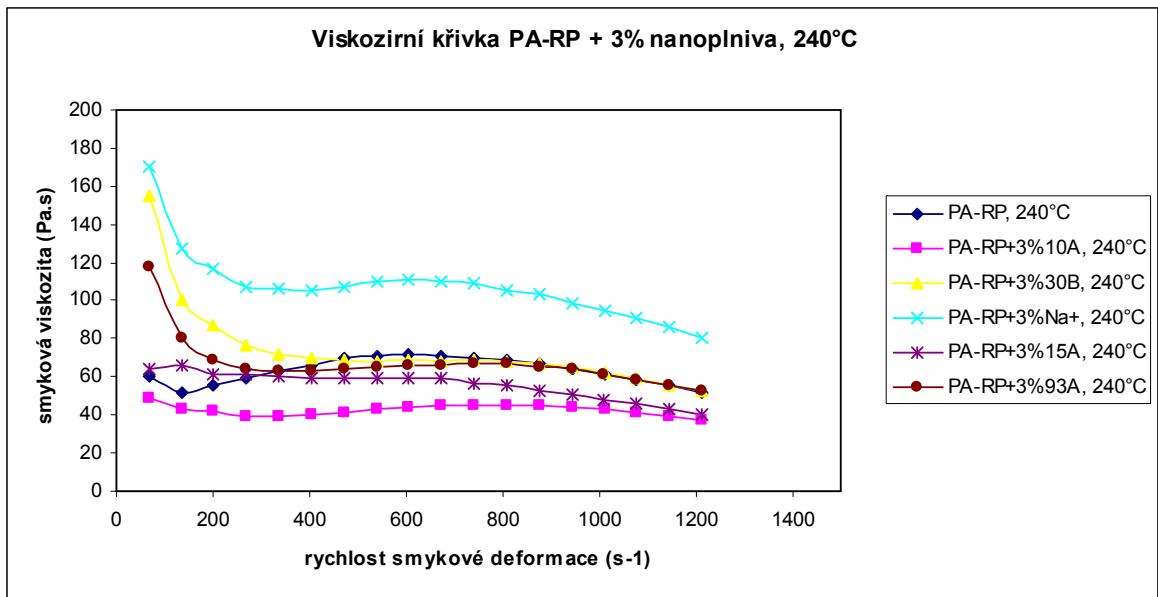


Obr. č. 65 - Viskozitní křivka PA-RP/11,046% jílu, 200 °C

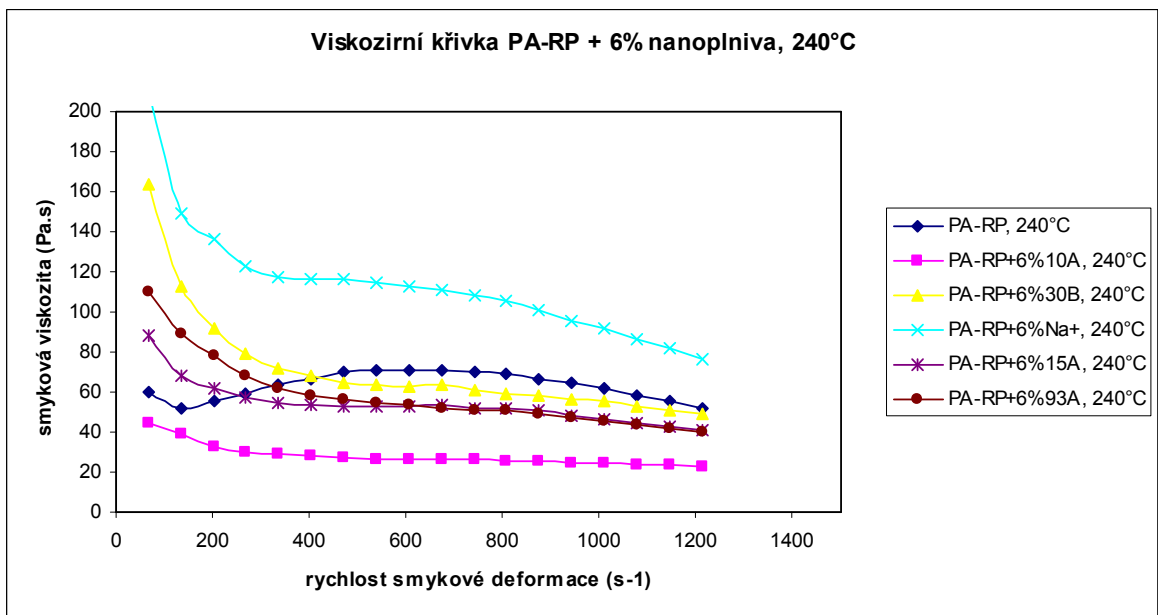
Viskozitní křivky nanokompozitů při teplotě 240 °C silně závisí na typu nanoplňiva, na rychlosti smykové deformace a na obsahu plnění. S obr. č. 66 – 70 je zřejmý vliv obsahu nanoplňiva na smykovou viskozitu.



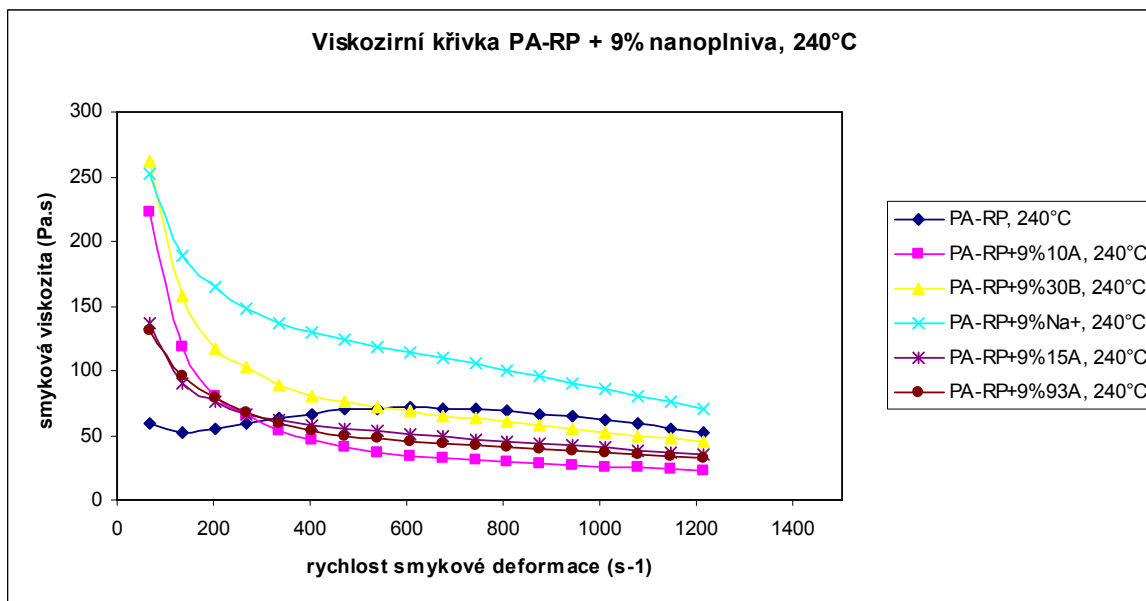
Obr. č. 66 - Viskozitní křivka PA-RP/0,954% jílu, 240 °C



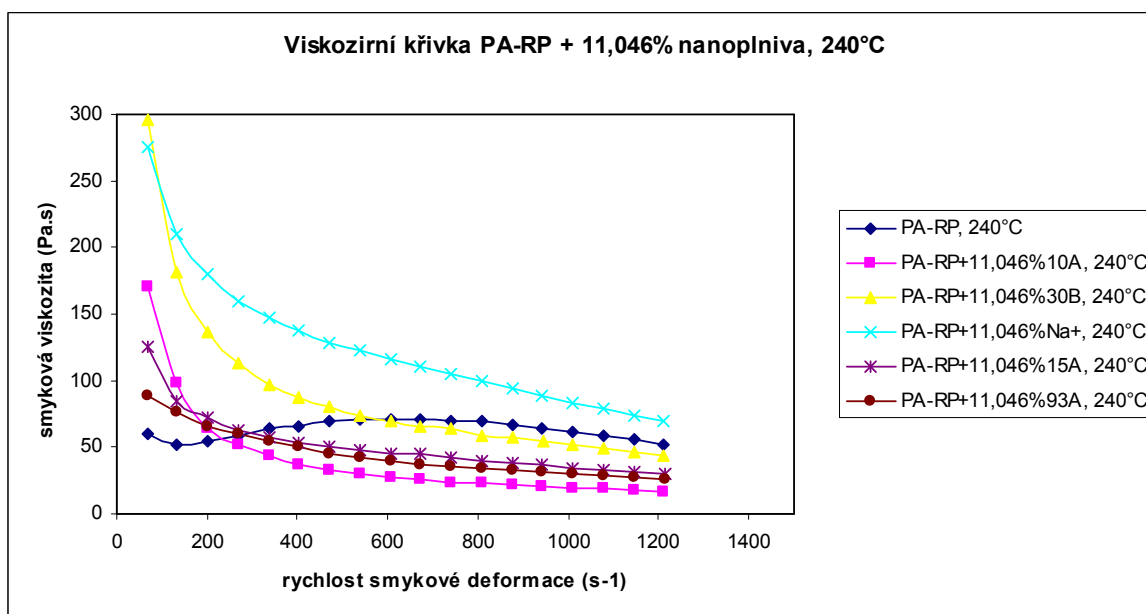
Obr. č. 67 - Viskozitní křivka PA-RP/3% jílu, 240 °C



Obr. č. 68 - Viskozitní křivka PA-RP/6% jílu, 240 °C



Obr. č. 69 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 240 °C



Obr. č. 70 - Viskozitní křivka PA-RP/11,046% jílu, 240 °C

Diskuze výsledků tokového chování nanokompozitů PA-RP/jíl

Závislost viskozitní křivky nanokompozitů PA-RP/jíl silně závisí na teplotě měření a pro některá nanoplňiva platí i závislost koncentrační. Při dvou různých teplotách mají viskozitní křivky zcela odlišný tvar. Viskozitní křivky PA-RP a jeho nanokompozitů mají při všech koncentracích a teplotě 200 °C klesající charakter. Přičemž závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace je téměř lineární. Nanoplňivo 10A v rozporu s předpokladem snižuje smykovou viskozitu PA-RP, přičemž na jeho obsahu v nanokompozitu téměř nezá-

leží, jelikož snížení smykové viskozity je u všech koncentrací nanoplniva 10A téměř stejné. Nanoplnivo 30B tokové vlastnosti oproti čistému PA-RP téměř neovlivňuje. Největší vliv obsahu nanoplniva na smykovou viskozitu vykazuje nanoplnivo Na⁺. Dvě nejnižší koncentrace obsahu nanoplniva smykovou viskozitu snižují, ostatní koncentrace nanoplniva smykovou viskozitu nanokompozitu zvyšují. Nanoplniva 15A a 93A smykovou viskozitu čistého PA-RP ovlivňují jen velmi málo. Mírné zvýšení smykové viskozity je u nanoplniva 93A při koncentraci do 3 hm. %.

Snížení smykové viskozity nanokompozitů oproti čistému polyamidu 12 zaznamenali MCNALLY A KOL., kteří se zabývali tokovým chováním vrstevnatých silikátových nanokompozitů (PA-12/tetrasilicic fluoromica a PA-12/fluoromica modifikovaná kvartérním stearyl amonium chloridem). Snížení viskozity nanokompozitů by mělo mít za následek snadnější zpracování materiálu z taveniny. Nižší viskozita taveniny může být spojena s proklouzáváním polymerních řetězců přes destičky nanoplniva nebo v důsledku snížené molekulové hmotnosti spojené s degradací a trháním polymerních řetězců při kompondaci.[68] MISHRA A KOL. vysvětlují pokles smykové viskozity v závislosti na rychlosti smykové deformace u nanokompozitů polyamidu 66 a organicky modifikovaného montmorillonitu snadnou deformací polymerních řetězců, přičemž efektivní snížení viskozity se stoupajícím obsahem modifikovaného montmorillonitu by mohlo být zapříčiněna účinkem nanoplniva jako mazadla při zpracování polyamidu.[69]

S obsahem nanoplniva 3 hm. % a 6 hm. % má rychlost smykové deformace na smykovou viskozitu při 240 °C vliv pouze při nízkých hodnotách a s rostoucími hodnotami se smyková viskozita v závislosti na deformaci příliš nemění pro nanokompozity PA-RP/10A, PA-RP/30B, PA-RP/93A a PA-RP/15A. Se zvyšujícím se obsahem nanoplniva dochází u těchto nanokompozitů k mírnému poklesu hodnot smykové viskozity v závislosti na rychlosti smykové deformace. Vysvětlení tohoto chování není jednoznačné a není podloženo dalším měřením, které by podalo informace o probíhajících dějích v materiálu. Může se jednat o jev spojený s degradací polyamidu, jelikož teplota 240 °C je poměrně vysoká a testování čistého PA-RP naznačuje při této teplotě degradaci. Dalším vysvětlením může být rozklad jílového nanoplniva. ALEXANDRE A KOL. mimo jiné studovali tepelnou stabilitu nanoplniva Cloisite 30B od společnosti Southern Clay Products pomocí TGA a dospěli k závěru, že tento materiál začíná degradovat až při teplotě 250 °C. Měření ovšem prováděli v atmosféře dusíku[25], a tudíž degradace nanoplniva 30 B při podmínkách našeho měření,

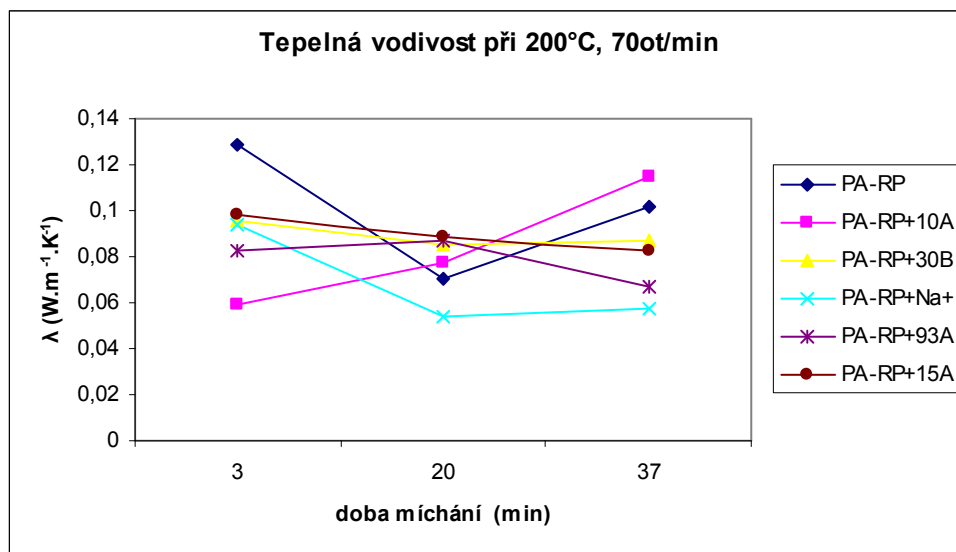
tedy na vzduchu, může nastat již při teplotě nižší. Na urychlení degradace nanoplňiva má pravděpodobně vliv i smykové namáhání a vnitřní tření mezi samotnými jílovými destičkami a stěnami měřicího zařízení. Z těchto důvodů není možné vyvodit jasné závěry o tvaru viskozitních křivek při teplotě 240 °C a tomuto problému by měla být věnována další pozornost.

7.2.2 Stanovení tepelné vodivosti nanokompozitů PA-RP/jíl

Všechna naměřená data i vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách v příloze P1. V tabulkách je uvedena tloušťka vzorku, která byla změřena na 5-ti různých místech, jejich průměr a odchylka. Měření tepelné vodivosti bylo na každém vzorku provedeno 2x, proto jsou v tabulce uváděny dvě hodnoty koeficientu b , A_1 a λ . Hodnotám získaných z prvního měření odpovídá označení „1“, tedy b_1 , A_{11} a λ_1 , hodnotám získaných z druhého měření odpovídá označení „2“, tedy b_2 , A_{21} a λ_2 . Výsledná tepelná vodivost je poté brána jako průměrná hodnota λ_1 a λ_2 . V tabulkách je také uvedena směrodatná odchylka vypočtené tepelné vodivosti z prvního a druhého měření.

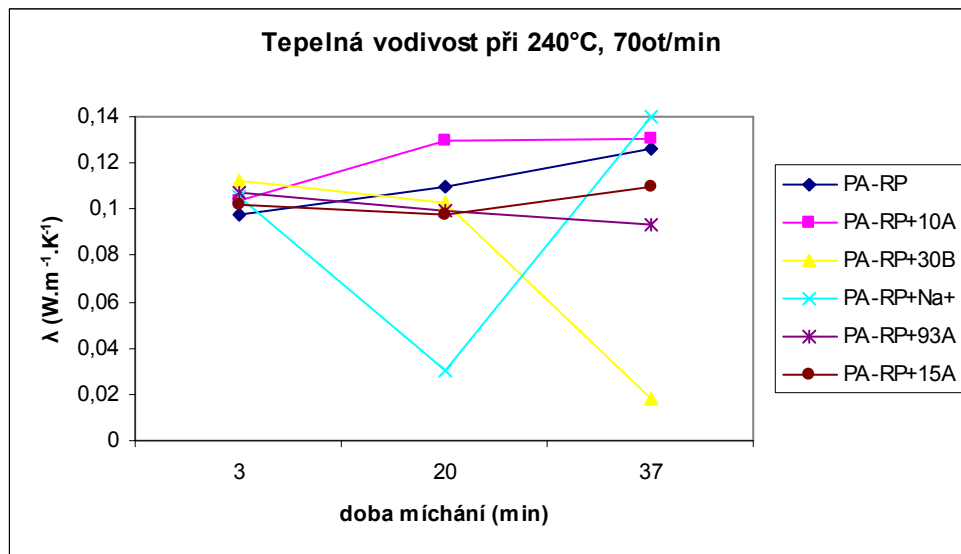
Výsledky tohoto stanovení jsou znázorněny na obr. č. 70 – 73. Vypočítané hodnoty tepelné vodivosti jsou porovnávány podle dvou hledisek. Je diskutován vliv doby míchání při konstantní rychlosti a vliv rychlosti míchání při konstantní době. Obojí pro dvě různé teploty míchání.

Na obr. č. 71 je znázorněn vliv doby míchání při 70 ot/min a teplotě 200 °C. Z obrázku jsou zřejmé rozdíly mezi jednotlivými nanokompozity PA-RP/jíl i čistým PA-RP. Vzorky míchané při daných podmínkách pouze 3 minuty vykazují rozdíly v tepelné vodivosti. Nejvyšší tepelnou vodivost má čistý PA-RP, jehož hodnota tepelné vodivosti je $0,129 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Naopak nejnižší tepelnou vodivost má nanokompozit PA-RP/10A a to $0,059 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Vzorky míchané po dobu 20 minut mají hodnoty tepelné vodivosti obdobné. Pouze nanokompozit PA-RP/Na⁺ má hodnotu nižší ($0,054 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) než ostatní připravené vzorky. U vzorků míchaných po dobu 37 minut dochází opět k rozptylu naměřených hodnot. Nejvyšší hodnoty tepelné vodivosti dosahuje nanokompozit PA-RP/10A. Tepelná vodivost tohoto nanokompozitu je $0,115 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Doba míchání tohoto materiálu ovlivňuje tepelnou vodivost směrem k vyšším hodnotám. Naopak nejnižší tepelnou vodivost má nanokompozit PA-RP/Na⁺ ($\lambda = 0,057 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), jehož hodnoty tepelné vodivosti se při 20 a 37 minutách míchání příliš neliší.



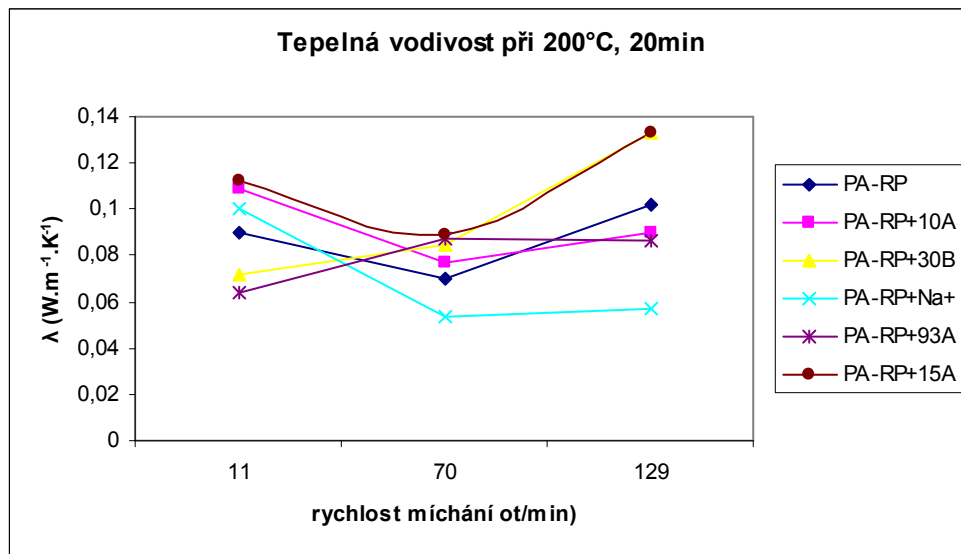
Obr. č. 71 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů 200°C:
vliv doby míchání

Na obr. č. 72 je také znázorněn vliv doby míchání při 70 ot/min ale teplotě 240 °C. Krátké doby míchání nemají téměř žádný vliv na hodnoty tepelné vodivosti na rozdíl od vzorků připravených při 200 °C a tepelná vodivost je u všech připravených vzorků téměř shodná s tepelnou vodivostí čistého PA-RP. Vyšší hodnotu tepelné vodivosti vykazuje po 20 minutách míchání pouze nanokompozit PA-RP/10A ($\lambda = 0,13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Hodnota tepelné vodivosti nanokompozitu PA-RP/Na⁺ je naopak velmi nízká. Vliv doby míchání na tepelnou vodivost nanokompozitů PA-RP/jíl se projevuje až při nejdelší době míchání. Na obr. č. 70 je při době míchání 37 minut zřejmý rozptyl hodnot tepelné vodivosti, přičemž nejvyšší tepelnou vodivost má nanokompozit PA-RP/Na⁺ ($\lambda = 0,14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), nižší hodnotu tepelné vodivosti má nanokompozit PA-RP/10A a čistý PA-RP. Nejnižší hodnotu tepelné vodivosti má nanokompozit PA-RP/93A ($\lambda = 0,093 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Nanokompozit PA-RP/30B míchaný 37 minut vykazuje ve srovnání s hodnotami tepelné vodivosti ostatních vzorků značnou anomálii.



Obr. č. 72 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 240°C:
vliv doby míchání

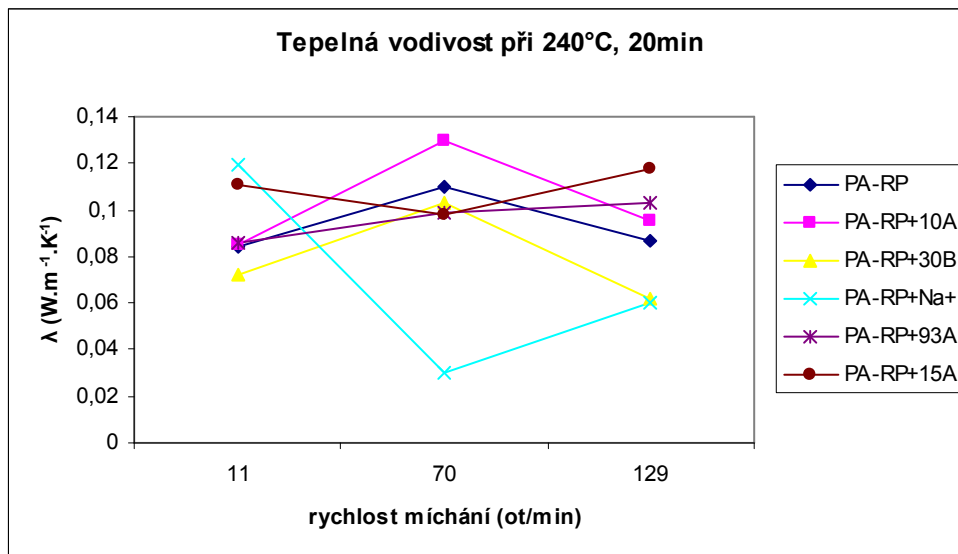
Na obr. č. 73 je znázorněn vliv rychlosti míchání při konstantní době míchání 20 min a teplotě 200 °C. Rostoucí vliv rychlosti míchání je možné pozorovat pouze u nanokompozitu PA-RP/30B. Při rychlosti míchání 11 ot/min dosahuje nejvyšší hodnoty tepelné vodivosti nanokompozit PA-RP/15A spolu s PA-RP/10A. Naopak nejnižší tepelnou vodivost při těchto podmínkách má nanokompozit PA-RP/93A ($\lambda = 0,064 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Při 70 ot/min je tepelná vodivost čistého PA-RP a nanokompozitů PA-RP/30B, PA-RP/10A a PA-RP/93A je obdobná. Nejnižší tepelnou vodivost při této rychlosti otáčení má nanokompozit PA-RP/Na⁺ ($\lambda = 0,054 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), na jejíž hodnotu vyšší otáčky již nemají téměř žádný vliv a při rychlosti míchání 129 ot/min má tento nanokompozit opět nejnižší hodnotu tepelné vodivosti. Naopak nejvyšší hodnotu tepelné vodivosti při 129 ot/min má nanokompozit PA-RP/30B a PA-RP/15A ($\lambda = 0,133 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).



Obr. č. 73 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 200 °C:

vliv rychlosti míchání

Na obr. č. 74 je znázorněn vliv rychlosti míchání při konstantní době míchání 20 min a teplotě 240 °C. Nejvyšší hodnotu tepelné vodivosti při 11 ot/min má nanokompozit PA-RP/Na⁺ ($\lambda = 0,119 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a nanokompozit PA-RP/15A ($\lambda = 0,1107 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Naopak nejnižší hodnotu má PA-RP/30B ($\lambda = 0,072 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Při rychlosti míchání 70 ot/min jsou hodnoty tepelné vodivosti velmi blízké pro PA-RP/30B, PA-RP/93A a PA-RP/15A. Nejvyšší hodnotu vykazuje nanokompozit PA-RP/10A ($\lambda = 0,13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Nejnižší hodnota byla naměřena pro nanokompozit PA-RP/Na⁺. Hodnoty tepelné vodivosti při 129 ot/min vykazují opět značný rozptyl. Nejvyšší hodnotu tepelné vodivosti má nanokompozit PA-RP/15A ($\lambda = 0,118 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a naopak nejnižší hodnotu tepelné vodivosti dosahují nanokompozity PA-RP/30B a PA-RP/Na⁺, které mají stejnou hodnotu tepelné vodivosti a to $0,06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.



Obr. č. 74 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 240°C:

vliv rychlosti míchání

Diskuze výsledků tepelné vodivosti nanokompozitů PA-RP/jíl

Čistý PA-RP při rychlosti míchání 70 ot/min a teplotě 200°C vykazuje při 20 minutách míchání minimum. Tepelná vodivost PA-RP/10A s rostoucí dobou míchání roste. Delší doba míchání PA-RP/30B s rostoucí dobou míchání velmi mírně klesá. Doba míchání PA-RP/Na⁺ má vliv do 20 minut míchání, kdy tepelná vodivost klesá a poté již doba míchání tepelnou vodivost téměř neovlivňuje. PA-RP/93A vykazuje maximum při 20 minutách míchání. PA-RP/15A má v závislosti na době míchání stejný průběh jako PA-RP/30B a tedy mírně klesá.

Doba míchání při rychlosti 70 ot/min a teplotě 240 °C má na hodnoty tepelné vodivosti následující vliv. Tepelná vodivost čistého PA-RP s rostoucí dobou míchání mírně roste. Tepelná vodivost PA-RP/10A roste do 20 minut míchání a poté delší doba míchání tepelnou vodivost neovlivňuje. Tepelná vodivost PA-RP/30B mírně klesá do 20 minut míchání. Hodnota tepelné vodivosti nanokompozitu při 37 minutách míchání není díky velikosti připraveného vzorku adekvátní stejně jako hodnota PA-RP/Na⁺ při 20 minutách míchání. Vylisované vzorky totiž neměly dostatečnou velikost, aby pokryly celou plochu měřícího válečku, a proto hodnoty tepelné vodivosti vykazují takovou anomálii. Tepelná vodivost PA-RP/93A s rostoucí dobou míchání mírně klesá. A tepelná vodivost PA-RP/15A mírně stoupá až od 20 minut míchání. Čistý PA-RP vykazuje při rychlosti míchání 70 ot/min minimum stejně jako PA-RP/10A. Tepelná vodivost PA-RP/30B s rostoucí rychlostí míchání

roste. Tepelná vodivost PA-RP/ Na⁺ je ovlivněna do 70 ot/min, kdy klesá a poté se zvyšující se rychlostí míchání se nemění. Tepelná vodivost PA-RP/93A stoupá do 70 ot/min a poté se již také nemění. PA-RP/15A vykazuje minimum při 70 ot/min. Rychlost míchání pro dobu míchání 20 minut a teplotu 240 °C má na hodnoty tepelné vodivosti následující vliv. Čistý PA-RP, PA-RP/10A, PA-RP/30B vykazují při 70 ot/min maximum. Zvyšující se rychlosti míchání u PA-RP/93A vykazují nárůst tepelné vodivosti. PA-RP/15A při 70 ot/min vykazuje minimum.

Z naměřených výsledků vyplývá, že nelze vysledovat jednoznačný trend pro vliv typu nanoplňiva, doby míchání, rychlosti míchání nebo teploty míchání pro nanokompozity PA-RP/jíl. Tepelná vodivost nanokompozitů se při teplotě 200 °C pohybuje v rozmezí od – 0,054 W.m⁻¹.K⁻¹ pro nanokompozit PA-RP/Na⁺ připravený za podmínek 70 ot/min, 20 min do 1,33 W.m⁻¹.K⁻¹ pro nanokompozity PA-RP/30B a PA-RP/15A připravených za podmínek 129 ot/min, 20 min. Tepelná vodivost nanokompozitů při teplotě 240 °C se pohybuje v rozmezí od 0,06 Wm⁻¹K⁻¹ pro nanokompozit PA-RP/Na⁺ připravený za podmínek 129 ot/min, 20 min do 1,14 Wm⁻¹K⁻¹ taktéž pro nanokompozit PA-RP/Na⁺ připravených za podmínek 129 ot/min, 20 min.

7.2.3 Rentgenová difrakce nanokompozitů PA-RP/jíl

Rentgenová difrakce slouží ke studiu struktury materiálů. U testovaných nanokompozitů PA-RP/jíl bylo XRD pozorování provedeno z důvodu prvního náhledu na strukturu připravených polymerních materiálů. Samotná XRD analýza k posouzení dispergace není dostatečná a výsledky XRD analýzy by měly být podloženy např. elektronovou mikroskopií. Na základě získaných výsledků XRD analýzy byla stanovena změna mezivrstvé vzdálenosti plniva po zamíchání do polymerní matrice (tabulka 13). XRD křivky pro posouzení probíhající změn ve struktuře nanoplňiva jsou zpracovány graficky pouze v oblasti 2θ od 1° do 12° (obr. č. 75 – 84) a vliv nanoplňiva na krystalinitu nanokompozitů je zpracován také graficky (obr. č. 85 a 86). Krystalinita čistého PA-RP a jeho nanokompozitů byla vyšetřována v oblasti 2θ od 13° do 30°.

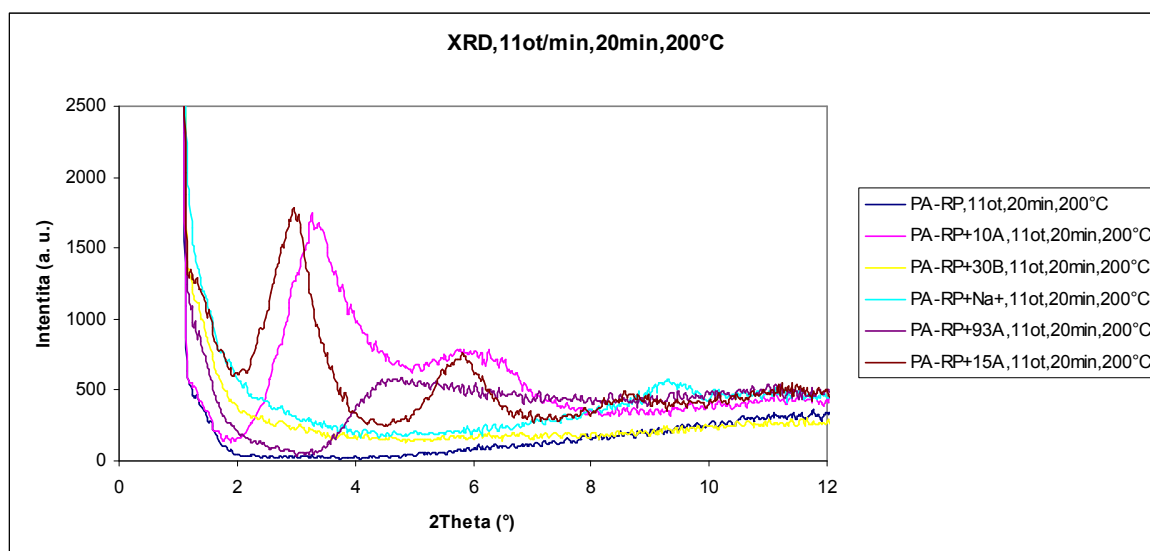
		200 °C				240 °C			
		pozice d_{001} (°)	mezirovinná vzdálenost d_{001} (Å)	pozice d_{002} (°)	mezirovinná vzdálenost d_{002} (Å)	pozice d_{001} (°)	mezirovinná vzdálenost d_{001} (Å)	pozice d_{002} (°)	mezirovinná vzdálenost d_{002} (Å)
10A	údaj dod. firmy	19,2 Å = 1,92nm							
	11ot/min,20min	3,31	26,70	6,25	14,15	2,80	31,46	-	-
	70ot/min,3min	3,10	28,49	6,12	14,45	1,73	51,01	5,78	15,29
	70ot/min,20min	3,09	28,61	6,11	14,47	1,81	48,82	6,01	14,72
	70ot/min37min	-	-	6,60	13,38	-	-	5,80	15,24
	129ot/min,20min	3,25	27,19	6,55	13,49	2,21	39,98	-	-
30B	údaj dod. firmy	18,5 Å = 1,85 nm							
	11ot/min,20min	-	-	-	-	1,78	42,53	-	-
	70ot/min,3min	2,87	30,82	-	-	2,21	40,00	-	-
	70ot/min,20min	2,08	42,47	5,77	15,31	-	-	-	-
	70ot/min37min	2,18	40,56	-	-	3,07	28,80	-	-
	129ot/min,20min	2,10	42,07	-	-	4,03	21,93	-	-
Na ⁺	údaj dod. firmy	11,7 Å = 1,17 nm							
	11ot/min,20min	-	-	9,31	9,50	-	-	9,21	9,60
	70ot/min,3min	-	-	9,18	9,64	-	-	9,23	9,58
	70ot/min,20min	-	-	9,05	9,77	-	-	9,02	9,80
	70ot/min37min	-	-	9,20	9,61	-	-	9,10	9,72
	129ot/min,20min	-	-	9,28	9,53	-	-	9,00	9,83
93A	údaj dod. firmy	23,6 Å = 2,36 nm							
	11ot/min,20min	1,39	63,13	4,12	21,51	2,50	35,40	-	-
	70ot/min,3min	1,39	63,13	-	-	1,88	47,01	-	-
	70ot/min,20min	1,55	56,95	-	-	2,99	29,55	-	-
	70ot/min37min	1,45	60,8	4,35	20,33	1,72	51,23	-	-
	129ot/min,20min	3,28	26,97			2,12	41,61	-	-
15A	údaj dod. firmy	31,5 Å = 3,15 nm							
	11ot/min,20min	2,96	29,82	5,82	15,18	-	-	-	-
	70ot/min,3min	2,81	31,47	5,59	15,81	2,95	29,96	5,69	15,52
	70ot/min,20min	2,96	29,90	5,88	15,04	2,56	34,58	5,69	15,52
	70ot/min37min	2,89	30,61	5,85	15,11	3,00	29,55	5,77	15,31
	129ot/min,20min	2,92	30,27	5,75	15,36	-	-	-	-

Tab. 13 – Pozice a mezirovinná vzdálenost

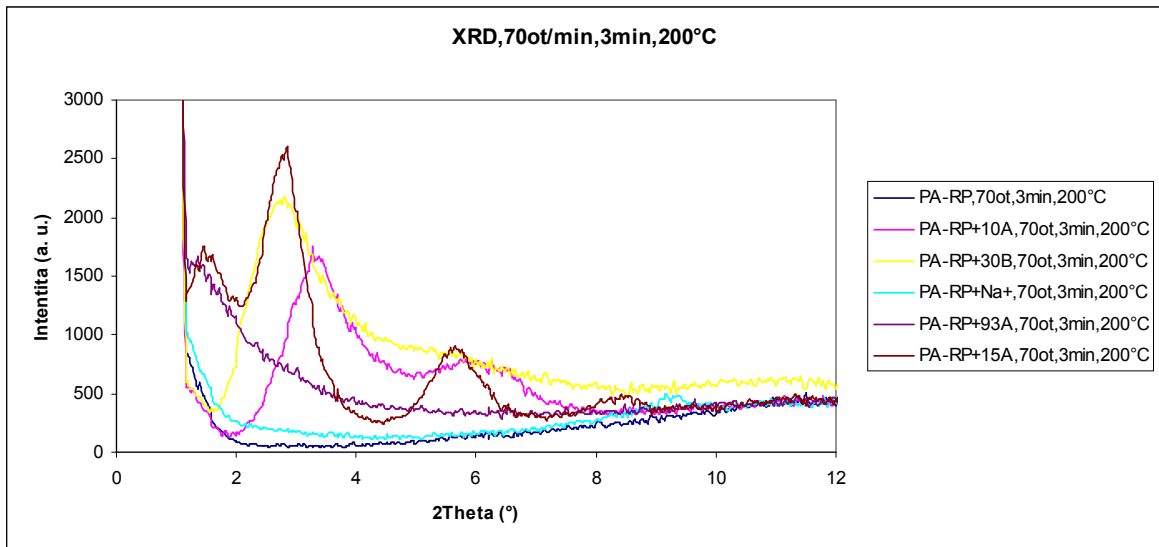
Na obr. č. 75 jsou znázorněny XRD výsledky pro nanokompozity PA-RP/jíl míchané rychlostí 11 ot/min po dobu 20 minut při teplotě 200 °C. Interkalace by mohlo být dosaženo u nanokompozitů PA-RP/10A a PA-RP/15A, jelikož v oblasti 2θ od 1° do 7° jsou zřetelné intenzivní píky pro oba nanokompozity. Pík nanoplňiva PA-RP/15A se nachází na pozici 2θ 2,96°. Pík nanoplňiva PA-RP/10A se nachází na pozici 2θ 3,31°. Ke změně struktury nanoplňiva došlo také u nanokompozitu PA-RP/93A, jehož pík není ve srovnání s předchozími dvěma nanokompozity tak výrazný. Nanokompozity PA-RP/30B a PA-RP/Na⁺ za těchto podmínek míchání dle obr. č. 73 nevykazují zásadní změny ve struktuře nanoplňiva a tudíž k interkalaci resp. exfoliaci pravděpodobně nedošlo. Pík příslušející nanoplňivu Na⁺ v oblasti 2θ 9,3° připadá samotnému nanoplňivu.

Na obr. č. 76 jsou XRD křivky nanokompozitů míchaných rychlostí 70 ot/min po dobu 3 minut a při teplotě 200 °C. Při těchto podmínkách dochází ke změně struktury téměř u všech nanoplňiv. Výjimkou je pouze nanoplňivo Na⁺, u kterého nedochází ve srovnání s ostatními nanoplňivy stejně jako při rychlosti míchání 11ot/min k téměř žádným změnám. Nanoplňiva 10A, 30B, a 15A mají v inklinované oblasti 1 až 3 píky, z čehož je možné usuzovat přinejmenším na interkalaci polyamidu mezi vrstvy nanoplňiva. Z tvaru XRD křivky nanoplňiva 93A je patrná změna struktury nanoplňiva a v úvahu přichází možná exfoliace nanoplňiva v polymerní matici.

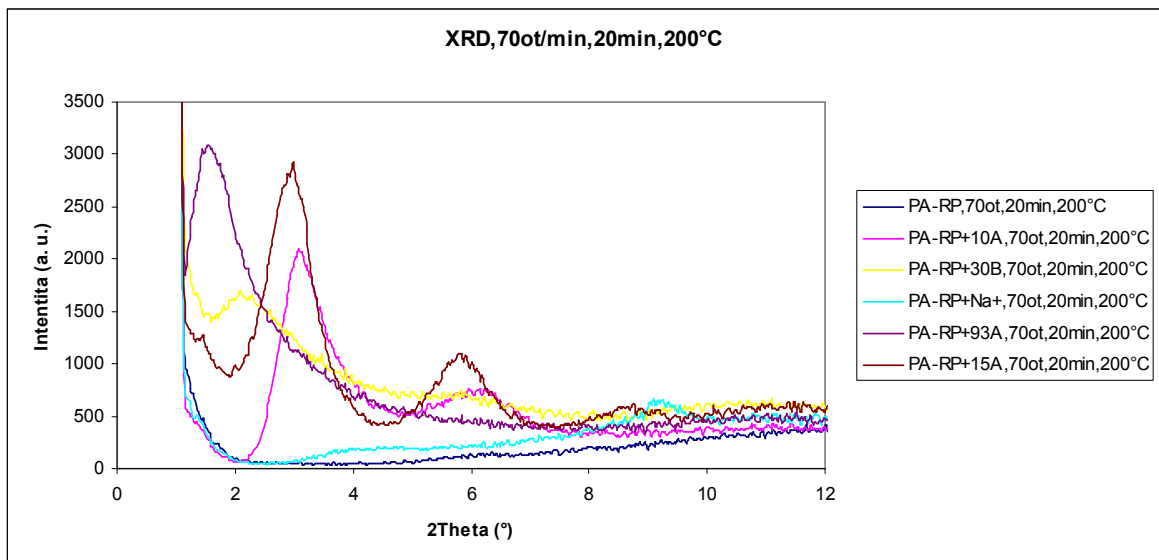
Z dalších obrázků je možné vyvodit podobné závěry. U nanokompozitů PA-RP/10A, PA-RP/30B, PA-RP/93A a PA-RP/15A bylo pravděpodobně dosaženo žádoucí interakce mezi jílovým nanoplňivem a polyamidovou maticí, tedy interkalace nebo dokonce i exfoliace. O tomto trendu svědčí i zvýšení mezivrstevné vzdálenosti oproti hodnotám udávaným firmou pro samotné nanoplňivo (viz tabulka 13). U nanokompozitu PA-RP/Na⁺ s velkou pravděpodobností nedochází ani k interkalaci, ale k malým strukturálním změnám nanoplňiva pravděpodobně dochází.



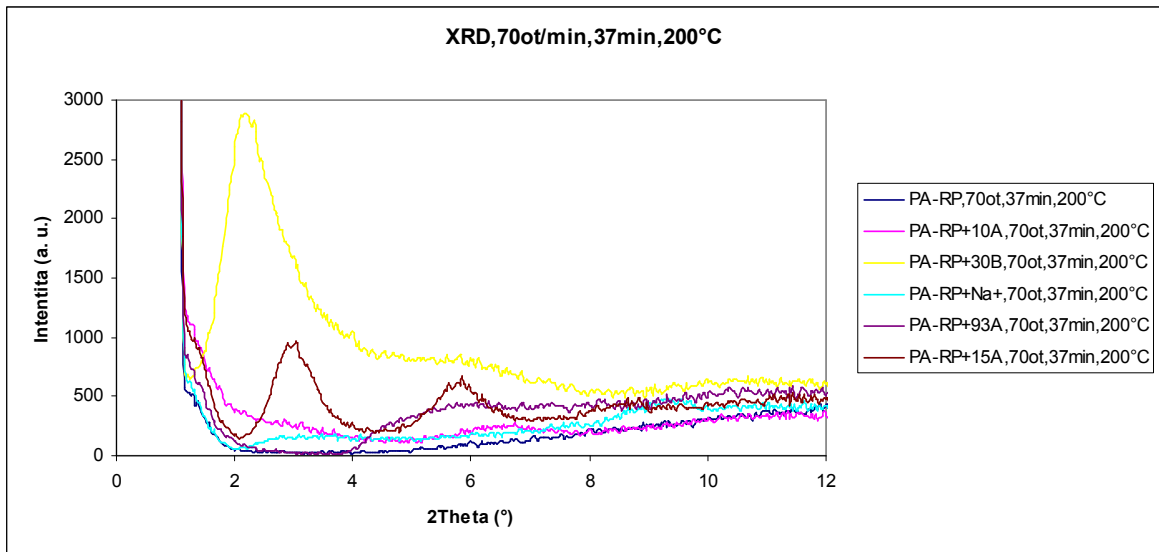
Obr. č. 75 XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 11 ot/min, 20min, 200 °C



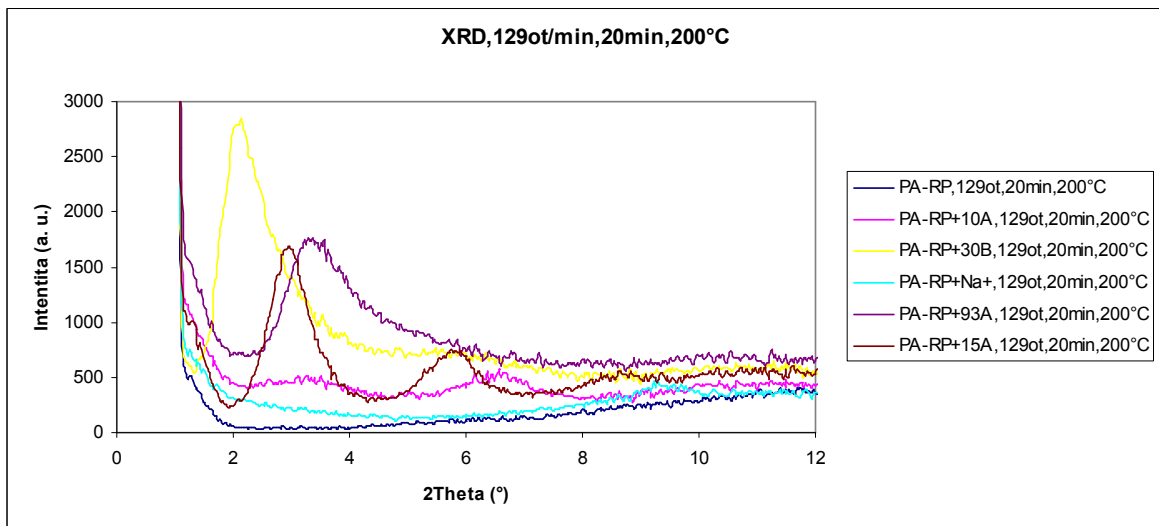
Obr. ř. 76 XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 3min, 200 °C



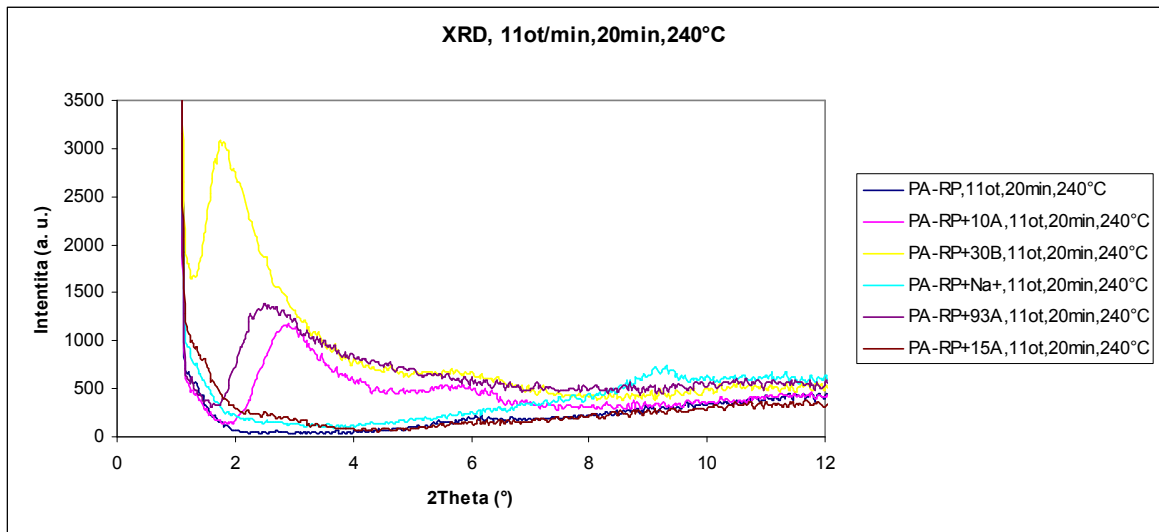
Obr. ř. 77 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 20min, 200 °C



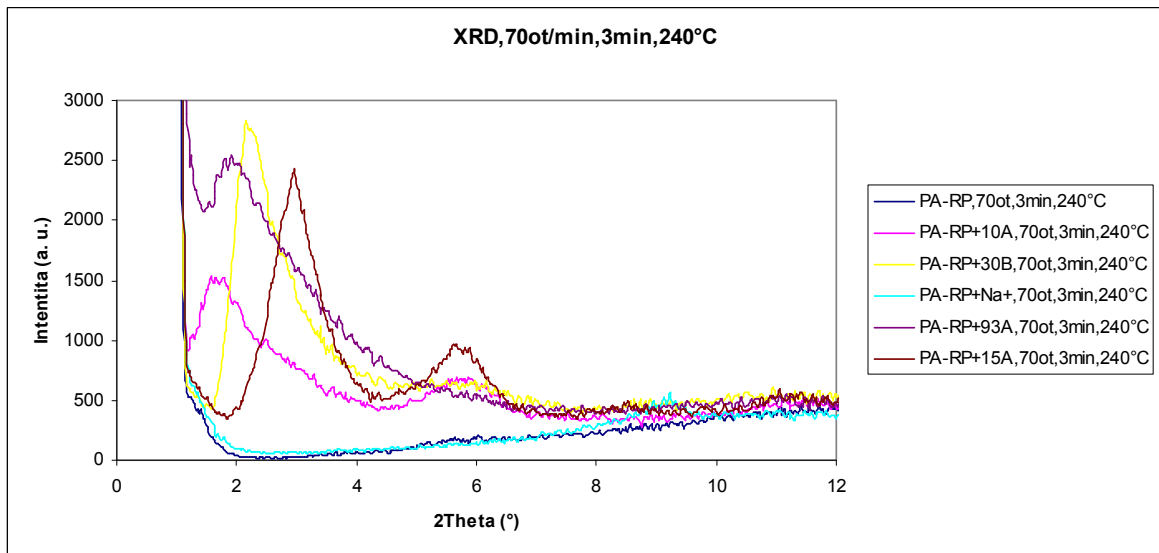
Obr. ř. 78 - XRD PA-RP/6 hm. % řílu, 70 ot/min, 37min, 200 °C



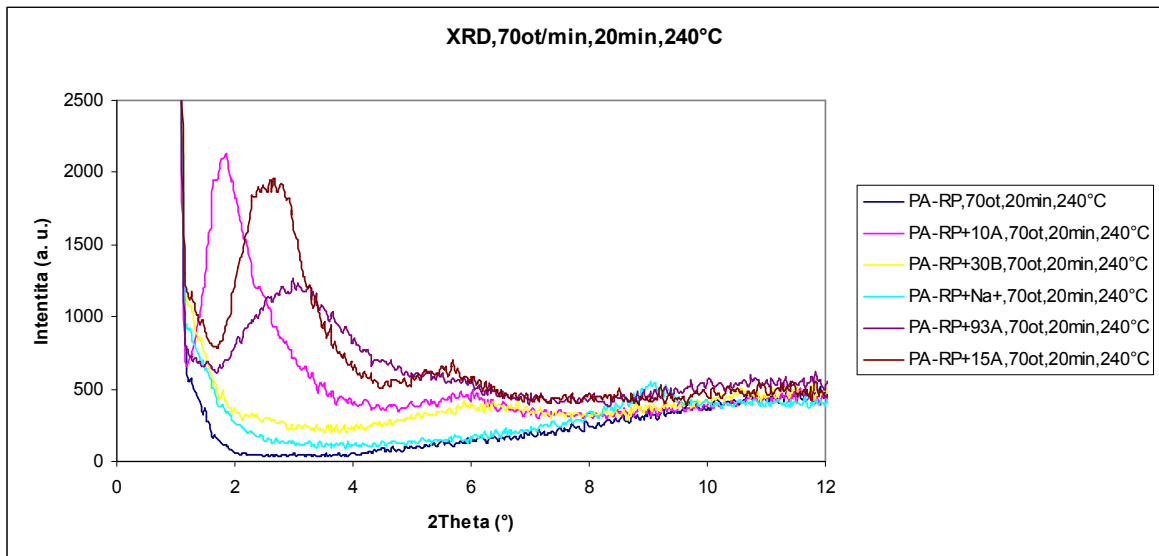
Obr. ř. 79 - XRD PA-RP/6 hm. % řílu, 129 ot/min, 20min, 200 °C



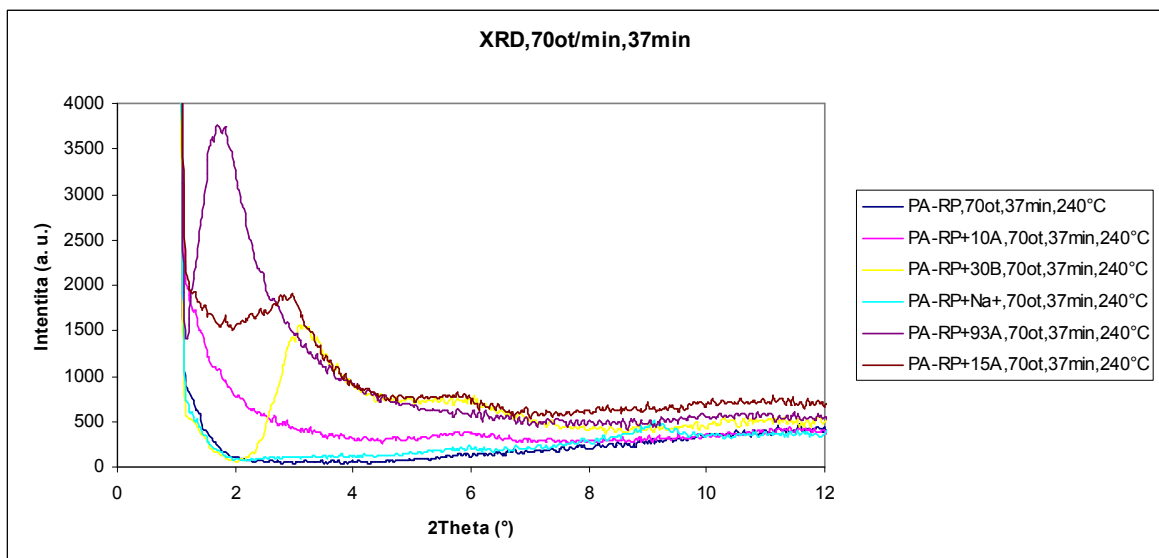
Obr. ř. 80 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 11 ot/min, 20min, 240 °C



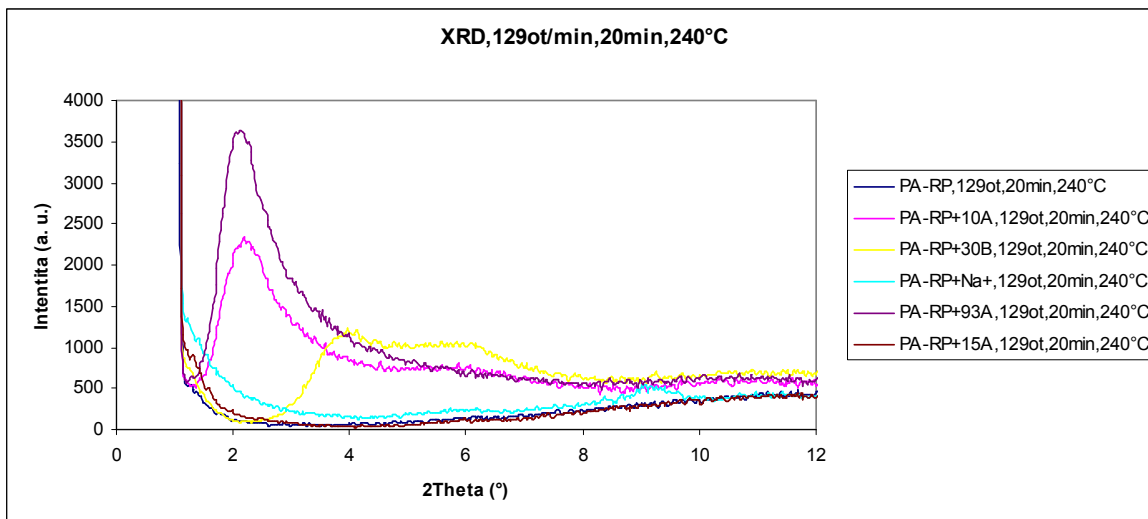
Obr. ř. 81 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 3min, 240 °C



Obr. ř. 82 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70o t/min, 20min, 240 °C

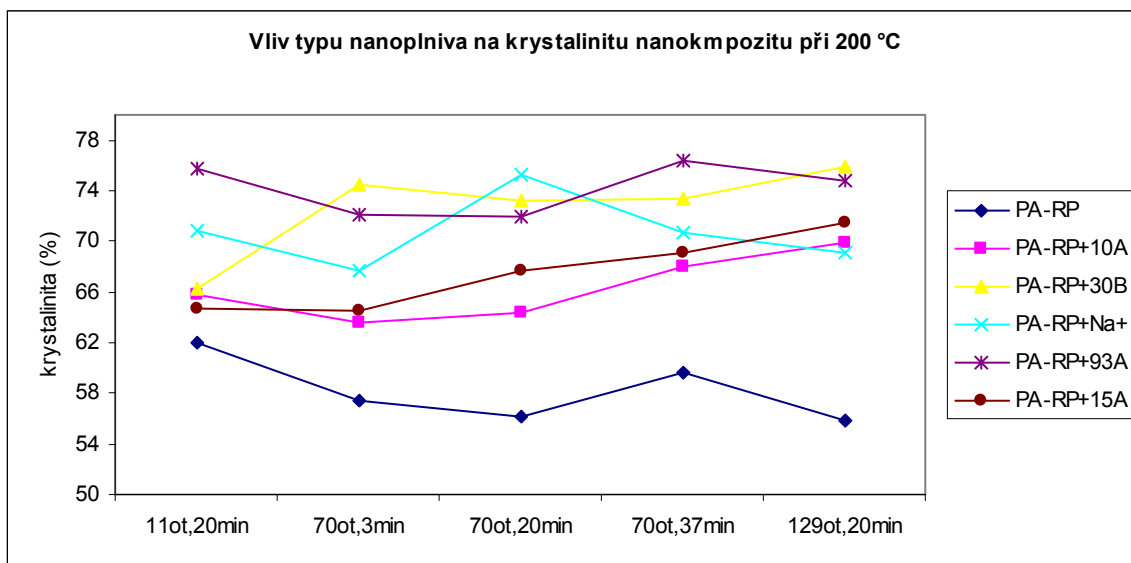


Obr. ř. 83 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 37min, 240 °C



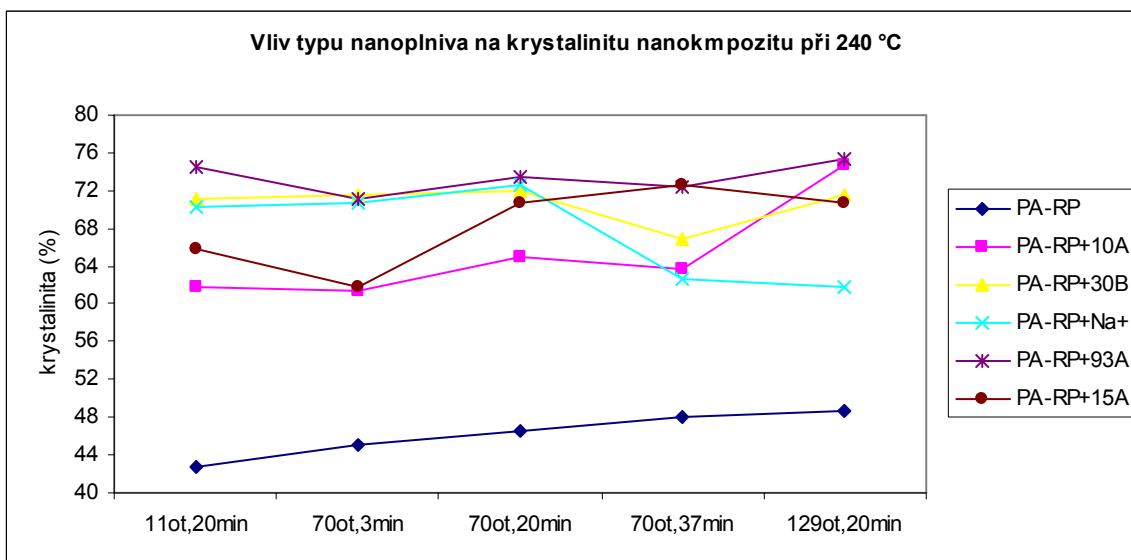
Obr. č. 84 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 129 ot/min, 20min, 240 °C

V dalším kroku by na základě XRD záznamů vyhodnocena krystalinita připravených směsí. Nanokompozity PA-RP/jíl vykazují při všech podmínkách přípravy vyšší krystalinitu než čistý PA-RP, přičemž tento vliv nanoplňiv je vyšší pro nanokompozity připravené při teplotě 240 °C. Na obr. č. 85 jsou zpracovány hodnoty krystalinity při 200 °C. Na obr. č. 86 jsou hodnoty krystalinity při teplotě 240 °C. Nejméně hodnotu krystalinity při teplotě 200 °C zvyšují nanoplňiva 10A (65,85 %) a 15A (64,66%), jejichž hodnoty krystalinity jsou obdobné pro všechny podmínky míchání při této teplotě. Téměř stejné hodnoty krystalinity při 11ot/min a době míchání 20 minut dosahuje nanokompozit PA-RP/30B. Hodnoty krystalinity tohoto nanokompozitu při jiných podmínkách pak dosahují vyšších hodnot stejně jako pro nanokompozity PA-RP/93A a PA-RP/Na⁺.



Obr. č. 85 Krystalinita nanokompozitů PA-RP/jíl při 200 °C

Krystalinita PA-RP míchaného při teplotě 240 °C dosahuje mnohem nižších hodnot než jeho nanokompozity. Nejméně zvyšuje krystalinitu nanoplňivo 10A (61,87 %). Největší vliv na krystalinitu při zmíněných podmínkách se projevil u materiálu obsahující plnivo 93A. Naopak krystalinitu zvyšuje nejméně nanoplňivo Na⁺ (61,89 %).



Obr. č. 86 – Krystalinita nanokompozitů PA-RP/jílů při 240 °C

Diskuze výsledků rentgenové difrakce nanokompozitů PA-RP/jíl

V případě nanoplňiv 10A i 30B byly pravděpodobně připraveny interkalované nanokompozity. Téměř u všech nanokompozitů se nachází v posuzované oblasti jeden nebo více píků, přičemž byla zjištěna i zvětšená mezirovinná vzdálenost vrstev nanoplňiva. To na-

svědčuje interakci polymerních řetězců s vrstvami jílového nanoplňiva. Při teplotě 200 °C se mezirovinná vzdálenost pro nanoplňivo 10A pohybuje v rozmezí 2,67 nm – 2,86 nm, při teplotě 240 °C je zvýšení mezirovinné vzdálenosti ještě větší a pohybuje se v rozmezí od 3,15 nm do 5,10 nm. Zvýšení mezirovinné vzdálenosti pro nanoplňivo 30B ve srovnání s nanoplňivem 10A při teplotě 200 °C je vyšší a pohybuje se v rozmezí od 3,08 nm do 4,25 nm. Naopak při teplotě 240 °C ve srovnání s nanoplňivem 10A je zvýšení mezirovinné vzdálenosti menší. Přesto ve srovnání s nanoplňivem 30B dosahuje mezirovinná vzdálenost u nanokompozitu PA-RP/30B i dvojnásobných hodnot.

U nanokompozitů PA-RP/Na⁺ byl zjištěn při všech podmínkách míchání pouze jeden pík nacházející se v oblasti 2θ od 9° do 9,31°. Oproti mezirovinné vzdálenosti udávané dodávající firmou došlo u všech nanokompozitů plněných nanoplňivem Na⁺ k poklesu mezirovinné vzdálenosti při teplotě 200 °C i 240 °C na hodnoty od 0,95 - 0,98 nm. Tento pokles by mohl být vysvětlen odpařením vody z prostoru mezi jednotlivými vrstvami nanoplňiva při míchání. Všechna nanoplňiva sice byla před použitím sušena při teplotě 40 °C, ale část vlhkosti mohla v materiálu zůstat zadržena. Ze zjištěných výsledků XRD analýzy u těchto nanokompozitů vyplývá, že nebylo dosaženo žádoucí interakce mezi polyamidem a nanoplňivem, což by mohlo potvrdit provedení např. mechanických zkoušek, u kterých by nedošlo k projevu zvýšení mechanických vlastností a zjištěné hodnoty by se pravděpodobně podobali hodnotám čistého PA-RP.

U nanokompozitů PA-RP/93A při teplotě 200 °C i 240 °C pravděpodobně dochází k interkalaci respektive k exfoliaci nanoplňiva. Při 200 °C a podmínkách míchání 70ot/min a 129ot/min po dobu 20 minut se nacházejí v dané oblasti intenzivní píky, přičemž mezirovinná vzdálenost pomaleji míchaného vzorku je 5,7 nm, tedy více než 2x větší než jakou udává dodávající firma pro samotné nanoplňivo. U ostatních nanokompozitů při této teplotě nebyl pozorován žádný pík, z čehož je možné usuzovat na exfoliaci nanoplňiva. Pro teplotu 240 °C se v oblasti 2θ od 1,72° do 2,99° nacházejí píky s různě zvětšenou mezirovinnou vzdáleností, tudíž je možné uvažovat o interkalaci polymerních řetězců mezi vrstvy nanoplňiva.

K interakci nanoplňiva s polyamidovou maticí pravděpodobně došlo i v případě nanoplňiva 15A. U většiny XRD křivek nanokompozitů PA-RP/15A jsou patrné dva píky, které mohou být připisovány přítomnosti interkalátu. Při vyšší teplotě se nacházejí v pozorované

oblasti píky pouze pro nanokompozity míchané rychlostí 70 ot/min. Přičemž zjištěná mezirovinná vzdálenost byla u všech nanokompozitů PA-RP/15A mírně snížena.

Pro potvrzení výsledků zjištěných rentgenovou difrakcí je zapotřebí provedení i jiných zkoušek, např. mikroskopických nebo mechanických..

Z výsledků XRD analýzy byl zjišťován také vliv typu nanoplňiva na krystalinitu nanokompozitu. Všechny připravené nanokompozity vykazují zvýšené hodnoty krystalinity oproti čistému PA-RP. To je pravděpodobně způsobeno přítomností částecek nanoplňiva, které působí jako nukleační centra. V případě dobré dispergace nanoplňiva v polymerní matici vzniká celá řada nukleačních center. Proto se vytváří velké množství sférolitů, které ovšem nemají dostatek prostoru pro svůj růst a jsou tedy velmi malé, což potvrzují vysoké hodnoty krystalinity nanokompozitu PA-RP/93A, u kterého z XRD křivek a mezirovinné vzdálenosti očekáváme velmi dobrou interakci nanoplňiva a polyamidové matrice.

ZÁVĚR

Práce měla za cíl charakterizovat polyamid pro výrobu prototypů, připravit jeho nanokompozity a ty zhodnotit z hlediska struktury, reologických a tepelných vlastností.

Polyamid byl pozorován skenovacím elektronovým mikroskopem a bylo zjištěno se skládá z částic o průměru od 33 μm do 81 μm . Výsledky sítové analýzy potvrdily, že polyamid pro výrobu prototypů neobsahuje částičky menší než 32 μm , ale shody nebylo dosaženo v případě částic větších rozměrů, jelikož provedením sítové analýzy byla zjištěna přítomnost i částic o velikosti 250 μm . To je pravděpodobně způsobeno aglomerací částic při sítové analýze ve větší celky a také tvarem částic. Ze snímků pořízených skenovací elektronovou mikroskopií je zřejmé, že částice práškového polyamidu nemají pravidelný tvar ani rozměry. Byla stanovena hustota polyamidu pro výrobu prototypu, jejíž hodnota činí 1,008 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a obsah vlhkosti v materiálu, která je 0,34 %. Dále byla stanovena teplota tání a teplota krystalizace. Teplota tání polyamidu pro výrobu prototypů je 175 $^{\circ}\text{C}$ a teplota krystalizace je 143 $^{\circ}\text{C}$. Dále byla posuzována tepelná stabilita používaného materiálu při různých podmínkách. K tomuto účelu bylo využito metod UV-VIS a FTIR. Index žlutosti potvrdil degradaci materiálu v závislosti na době míchání, teplotě míchání, ale jednoznačný vliv rychlosti míchání při dané teplotě potvrzen nebyl. Metoda zeslabené totální reflektance zachytila projevy degradace materiálu až při nejnáročnějších podmínkách přípravy vzorků. Polyamid pro výrobu prototypu byl také podroben termogravimetrické analýze, kterou bylo zjištěno, že degradace materiálu v dusíku začíná při teplotě 390 $^{\circ}\text{C}$, je jednokroková a končí při teplotě 441 $^{\circ}\text{C}$. Popel tvoří 2,1%.

Jako nejvhodnější nanoplňivo se na základě počáteční studie XRD analýzy jeví 93A. Z výsledků vyplývá, že v nanokompozitu plněným tímto nanoplňivem došlo k velmi dobré interakci, o čemž svědčí i poměrně velké zvýšení mezirovinné vzdálenosti. O tom, zda vrstevnatá struktura byla zcela rozrušena a nanoplňivo se v polymerní matici vyskytuje ve formě jednotlivých lístků by musela rozhodnout např. mikroskopie. Dobrá dispergace by mohla být potvrzena i reologickými měřeními, kde by dobře exfoliovaný materiál měl vykazovat nárůst viskozity. V našem případě byl však pozorován tento jev pouze u směsí s malým obsah plnění. Navíc u teplot 240 $^{\circ}\text{C}$ přistupuje k měření tokových křivek pravděpodobně vliv degradace materiálu. Z hlediska využití posuzovaného materiálu pro výrobu prototypu se jeví dle výsledků tepelné vodivosti směsi s 93A jako nejvhodnější, které ve srovnání s ostatními nanokompozity vykazují spíše středních hodnot. Z hlediska posouzení

dispergace jílového materiálu hodnoty tepelné vodivosti tohoto nanokompozitu příliš neodpovídají. Dalo by se předpokládat, že s rozpadem jílového nanoplňiva dojde ke zvýšení tepelné vodivosti vlivem přítomnosti nanoplňiva. Ale ve většině případů dochází ve srovnání s čistým PA-RP ke snížení tepelné vodivosti. Je otázkou jaký vliv na tepelnou vodivost by mělo plnění menší než 6 hm. %, jelikož z vyhodnocení tokového chováními 200 °C je zřejmé, že obsah 6 hm. % je zlomový pro hodnoty smykové viskozity.

Z výsledků XRD analýzy se naopak jako nejhorší nanoplňivo jeví Na^+ . U tohoto nanoplňiva z XRD křivek není patrná téměř žádná interakce, přesto posouzením mezirovinových vzdáleností dochází k malým strukturním změnám ve struktuře nanoplňiva, které spíše souvisejí s obsahem vody v mezivrstevném prostoru než aby svědčili o interakci nanoplňiva s polyamidovou maticí. Nízké plnění nanoplňivem Na^+ při teplotě 200 °C hodnoty smykové viskozity snižuje. Naopak vysoký obsah nanoplňiva smykovou viskozitu zvyšuje. To bych spíše než rozpadnutí nanoplňiva na jednotlivé lístky přičítala jeho vysokému obsahu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd., Praha: Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
2. DUCHÁČEK V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd., Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
3. STOKLASA K.: *Makromolekulární chemie II*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006. 87 s.
4. Chemical Book [ONLINE], [cit. 2012-4-20]. Dostupné z WWW: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5432327.htm
5. KREČMEROVÁ Z.: *Aplikace konvenčních a nekonvenčních metod obrábění při dokončovacích operacích výroby forem*. Zlín. 2009. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
6. KOČMAN K., PROKOP J.: *Technologie obrábění*. Brno: Cerm s. r. o. Brno, 2005. 270 s. ISBN 80-214-3068-0.
7. LUKOVICS I.: *Konstrukční materiály a technologie* 1. vyd., Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1992. 272 s. ISBN 80-214-0399-3.
8. PHAM D. T., GAULT R. S.: *A comparison of rapid prototyping technologies*. Machine Tools & Manufacture, 1998. 38. 1257 – 1258.
9. HONGBO L., *Web-based rapid prototyping and manufacturing systems: A review*. Computers in Industry, 2009. 60. 643 – 655.
10. GEBHARDT A.: *Rapid prototyping*. 1. vyd., Aachen: Aachen University of Applied Sciences, 2003. 392 s. ISBN 1-56990-281-X.
11. Additive3D, *The Rapid Prototyping Patent Museum*. [ONLINE], [cit. 2012-4-20]. Dostupné z WWW: http://www.additive3d.com/museum/mus_2.htm
12. VACULÍK M.: *Rapid prototyping*. Zlín, 2011. Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
13. WARAN V., et al: *Three-dimensional anatomical accuracy of cranial models created by rapid prototyping techniques validated using a neuronavigation station*. Journal of Clinical Neuroscience, 2012. 19. 574 – 575.

14. BAGARIA V, et al.: *Use of rapid prototyping and three-dimensional reconstruction modeling in the management of complex fractures*. European Journal of Radiology, 2011. 80. 814 – 820.
15. ŘASA J., KEREČANINOVÁ Z.: *Nekonvenční metody obrábění 9. díl*. MM Průmyslové spektrum, 2008. 11. [ONLINE], [cit. 2012-4-20] Dostupné z WWW: <http://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvencni-metody-obrabeni-9-dil.html>
16. MCAE Systems [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.mcae.cz/rapid-prototyping>
17. YAN X., GU P.: *A review of rapid prototyping technologies and systems*. Computer-Aided Design, 1996. 28. 307 - 318
18. [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.custompartnet.com/wu/stereolithography>
19. [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.custompartnet.com/wu/selective-laser-sintering>
20. ŘASA J., KEREČANINOVÁ Z.: *Nekonvenční metody obrábění 10. díl*. MM Průmyslové spektrum, 2008. 17. [ONLINE], [cit. 2012-4-20] Dostupné z WWW: <http://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvencni-metody-obrabeni-10-dil.html>
21. [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.custompartnet.com/wu/laminated-object-manufacturing>
22. [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>
23. XU F., WONG Y. S., LOH H. T.: *Toward Generic Models for Comparative Evaluation and Process Selection on Rapid Prototyping and Manufacturing*. Journal of Manufacturing Systems, 2000. 19. 284 – 296.
24. KHAN A., SHAMSI M. H., CHOI T.-S.: *Correlating dynamical mechanical properties with temperature and clay composition of polymer – clay nanocomposites*. Computational Materials Science. 2009. 45. 257 – 265.

25. ALEXANDRE B., et al: *Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects*. Journal of Membrane Science, 2009. 328. 186 – 204.
26. ALEXANDRE B., et al: *Nanocomposite-based polyamide 12/montmorillonite: relationships between structures and transport properties*. Desalination, 2006. 199. 164 – 166.
27. KOŘÍNEK Z.: *Historie a použití kompozitních materiálů u lodí a letadel*. [ONLINE], [cit. 2012-4-28] Dostupné z WWW: <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>
28. MENEGHETTI P., QUTUBUDDIN S.: *Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites*. Thermochemica Acta, 2006. 442. 74 – 77.
29. CAPEK I.: *Nanocomposite structures and dispersions*. 1. vyd., Amsterdam: Elsevier, 2006. 301 s. ISBN 978-0-444-52716-5.
30. [ONLINE], [cit. 2012-4-30] Dostupné z WWW: http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx
31. ALEXANDRE M., DUBOIS P.: *Polymer-layered Silicates Nanocomposites: Preparation, Properties and Use of a New Class of Materials*. Materials Science and Engineering, 2000. 28. 1-63.
32. WYPYCH G.: *Handbook of Fillers*. 2. vyd., Toronto: ChemTec Publishing, 2000. 194 s. ISBN 1-895198-19-4.
33. BERGAYA F., THENG B. K. D., LAGALY G.: *Handbook of Clay Science*. 1. vyd., Amsterdam: Elsevier, 2006. 1226 s. ISBN 978-0-08-044183-2.
34. Geologická encyklopedie [ONLINE], [cit. 2012-4-21] Dostupné z WWW: http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly
35. VÁVRA V., LOSOS Z.: *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium*. [ONLINE], [cit. 2012-5-1] Dostupné z WWW: <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>

36. VÍTKOVÁ E.: *Studium možností matematického popisu vlivu nanoplniva v polyolefinické matici*. Zlín, 2007, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
37. WEISS Z., KUŽVART M.: *Jílové minerály – jejich struktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. 159 s. ISBN 80-246-0868-5.
38. PUFFR R., BROŽEK J.: *Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými fylosilikáty*. Chemické listy, 2010. 104. 138 – 146. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_03_138-146.pdf
39. SMETANOVÁ E.: *Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů*. Zlín, 2006, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
40. ŠUCHA V.: *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2001. ISBN 80-223-1547-8. [ONLINE], [cit. 2012-5-6] Dostupné z WWW: http://www.vladimirsucha.sk/fileadmin/user_upload/.svn/prop-base/Kniha_Ily.pdf
41. MILÍČKOVÁ R.: *Nanoplniva v PVC plastisolech pro automobilový průmysl*. Zlín, 2007, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
42. RAY S. S., OKAMOTO M.: *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. 28. 1539 – 1641.
43. KOVAČIČ V., MILITKÝ J., RUBNEROVÁ J.: *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním*. Modernizace výuky v technicky orientovaných oborech a předmětech, Olomouc, 1997. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>
44. KOVÁŘ L.: *High pressure crystallization of long chain branched polypropylen*. Zlín, 2010, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
45. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://barrande.nm.cz/index.php?p=6>
46. LAMBOROVÁ R.: *Recyklace ozářených polymerů*. Zlín. 2009. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

47. GRÜNVALDOVÁ V.: *Velikost a tvar částic*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
http://tresen.vscht.cz/min/sites/default/files/Tvar%20a%20velikost%20%C4%8D%C3%A1stic_2010.pdf
48. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://web.ft.utb.cz/cs/pics/6774.jpe>
49. ČSN 64 0111. *Plasty – Stanovení hustoty a relativní hustoty nelehčených plastů*. 1993
50. HUŠÁK M., ROHLÍČEK J., ČEJKA J., KRATOCHVÍL B.: *Řešení krystalové struktury z RTG práškových difrakčních dat – nespílitelný sen nebo každodenní praxe?*. Chemické listy. 2007. 101. 697 – 705. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf
51. ČÁPKOVÁ P.: *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. Ústí n. Labem, 2011, Studijní texty. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
52. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html
53. Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie ropy a alternativních paliv [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
<http://cesmina.vscht.cz/trp/index.php/vyzkum/technicke-vybaveni/36-diferencialni-scanovaci-kalorimetrie>
54. POMMERENKE K.: *Ověřování jakosti polymerů s použitím termické analýzy*. CHEMagazín, 2009. 14. 8 – 9. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/chxix_1_cl1.pdf
55. VANÍČEK J.: *Metody termické analýzy*. Liberec, Studijní texty. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW:
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf>
56. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://www.5m.cz/cz/vybaveni-laboratore/>

57. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav fyziky a materiálového inženýrství, *Reologické vlastnosti polymerů*, Studijní texty. [ONLINE], [cit. 2012-5-7] Dostupné z WWW: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP2_lab_02.pdf
58. Příručka k přístroji Hunterlab UltraScan
59. Vysoká škola chemicko-technologická, Laboratoř molekulové spektroskopie [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://lms.vscht.cz/>
60. ŠTARHA P., TRÁVNÍČEK Z.: *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. 64 s. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
61. Southern Clay products, *Cloisite® Na⁺*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20NA%2B.pdf
62. Southern Clay products, *Cloisite® 10A*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2010A.pdf
63. Southern Clay products, *Cloisite® 30B*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2030B.pdf
64. Southern Clay products, *Cloisite® 15A*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2015A.pdf
65. Southern Clay products, *Cloisite® 93A*. [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2093A.pdf
66. ChemPoint [ONLINE], [cit. 2012-5-3] Dostupné z WWW: <http://www.chempoint.cz/mereni-tepelne-vodivosti-materialu>
67. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav inženýrství polymerů, *Úloha 9 - Měření tepelné vodivosti plastů*, Studijní texty. [ONLINE], [cit. 2012-5-7] Dostupné z WWW: http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=21&lang=cs&type=0
68. McNALLY T., MURPHY W. R., LEW CH. I., TURNER R. J., BRENNAN G. P.: *Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending*. *Polymer*, 2003. 44. 2761 – 2772.

69. MISHRA S., SONAWANE S. S., SHIMPI N. G.: *Influence of organo-montmorillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites*. Applied Clay Science, 2009. 46. 222 – 225.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA	Polyamid
3D	Třírozměrný
CAD	Computer Aided Design – počítačem podporované kreslení
2D	Dvourozměrný
STL	Výstupní formát CAD modelů
SLA	Stereo Lithography
SLS	Selektive Laser Sintering
PVC	Polyvinylalkohol
ABS	Kopolymer akrylonitril butadien styren
PUR	Polyuretan
LOM	Laminated Object Manufacturing
FDM	Fused Deposition Modeling
BPM	Ballistic Particle Manufacturing
Si ⁴⁺	Křemičitý kation
Al ³⁺	Hlinitý kation
Fe ³⁺	Železitý kation
Fe ²⁺	Železnatý kation
Mg ²⁺	Hořečnatý kation
Li ⁺	Lithný kation
Mn ²⁺	Manganatý kation
Co ²⁺	Kobaltnatý kation
Na ⁺	Sodný kation
Ca ²⁺	Vápenatý kation
K ⁺	Draselný kation

PVA	Polyvinylalkohol
PEG	Polyethylenglykol
PVP	Polyvinylpyrolidon
PEO	Polyethylenoxid
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
c_p	Měrné teplo
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
YI	Index žlutosti
TGA	Termogravimetrická analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1 Vzorec polyamidu 12[4]	15
Obr. č. 2 Detail trojrozměrného modelu lebky[13].....	19
Obr. č. 3 Princip výstavby modelu procesem výroby prototypu [10]	20
Obr. č. 4 Výroby prototypu metodou SLA[18]	22
Obr. č. 5 Výroba prototypu metodou SLS[19].....	23
Obr. č. 6 Výroba prototypu metodou LOM[21].....	24
Obr. č. 7 Výroba prototypu metodou FDM[22]	25
Obr. č. 8 Lycurgův pohár [30]	29
Obr. č. 9 Tetraedr a tetraedrická síť[33]	31
Obr. č. 10 cis- a trans – oktaedr, oktaedrická síť[33].....	32
Obr. č. 11 Vrstvy fylosilikátů[33]	33
Obr. č. 12 Struktury vrstev fylosilikátů[33]	33
Obr. č. 13 Struktura smektitů[40]	35
Obr. č. 14 Typy struktur nanokompozitů polymer/jíl[33].....	36
Obr. č. 15 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu[45]	40
Obr. č. 16 Vibrační síťový analyzátor[48].....	41
Obr. č. 17 Princip XRD[52]	43
Obr. č. 18 Přístroj k měření DSC[56]	44
Obr. č. 19 Mikrohnětič HAAKE MILILAB	45
Obr. č. 20 Mikrohnětič HAAKE MINILAB.....	46
Obr. č. 21 Přístroj pro měření indexu žlutosti.....	47
Obr. č. 22 Přístroj k měření TGA	49
Obr. č. 23 Vzorce modifikátorů montmorillonitu[62], [63], [64], [65]	50
Obr. č. 24 Termostat	53
Obr. č. 25 Mosazný měřicí válec a 2 mosazné válce	53
Obr. č. 26 SEM PA-RP, zvětšení 100x.....	55
Obr. č. 27 SEM PA-RP, zvětšení 200x.....	56
Obr. č. 28 SEM PA-RP, zvětšení 1000x.....	56
Obr. č. 29 SEM PA-RP, zvětšení 3000x.....	57
Obr. č. 30 SEM, analýza velikosti částic PA-RP	58

Obr. č. 31 Stanovení distribuce velikosti částic PA-RP	59
Obr. č. 32 Úbytek hmotnosti PA-RP při sušení	60
Obr. č. 33 XRD PA-RP	61
Obr. č. 34 DSC PA-RP	61
Obr. č. 35 Viskozitní křivka PA-RP	62
Obr. č. 36 Index žlutosti při 200 °C	64
Obr. č. 37 Index žlutosti při 220 °C	64
Obr. č. 38 Index žlutosti při 240 °C	65
Obr. č. 39 Index žlutosti při 11 ot/min	66
Obr. č. 40 Index žlutosti při 35 ot/min	67
Obr. č. 41 Index žlutosti při 70 ot/min	67
Obr. č. 42 Index žlutosti při 105 ot/min	68
Obr. č. 43 Index žlutosti při 129 ot/min	68
Obr. č. 44 FTIR spektrum PA-RP nedegradovaný	69
Obr. č. 45 FTIR spektra PA-RP při 200 °C a 11 ot/min	71
Obr. č. 46 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 70 ot/min	71
Obr. č. 47 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 105 ot/min	72
Obr. č. 48 FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 129 ot/min	72
Obr. č. 49 - FTIR spektra PA-RP při 240 °C, 129 ot/min	73
Obr. č. 50 TGA PA-RP	74
Obr. č. 51 - Viskozitní křivka PA-RP/10A při 200 °C	75
Obr. č. 52 - Viskozitní křivka PA-RP/30B při 200 °C	76
Obr. č. 53 - Viskozitní křivka PA-RP/Na ⁺ při 200 °C	76
Obr. č. 54 - Viskozitní křivka PA-RP/93A při 200 °C	77
Obr. č. 55 - Viskozitní křivka PA-RP/15A při 200 °C	77
Obr. č. 56 - Viskozitní křivka PA-RP/10A při 240 °C	78
Obr. č. 57 - Viskozitní křivka PA-RP/30B při 240 °C	79
Obr. č. 58 - Viskozitní křivka PA-RP/Na ⁺ při 240 °C	79
Obr. č. 59 - Viskozitní křivka PA-RP/93A při 240 °C	80
Obr. č. 60 - Viskozitní křivka PA-RP/15A při 240 °C	80
Obr. č. 61 - Viskozitní křivka PA-RP/0,954% jílu, 200 °C	81
Obr. č. 62 - Viskozitní křivka PA-RP/3% jílu, 200 °C	81
Obr. č. 63 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 200 °C	82

Obr. č. 64 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 200 °C.....	82
Obr. č. 65 - Viskozitní křivka PA-RP/11,046% jílu, 200 °C.....	83
Obr. č. 66 - Viskozitní křivka PA-RP/0,954% jílu, 240 °C.....	83
Obr. č. 67 - Viskozitní křivka PA-RP/3% jílu, 240 °C.....	84
Obr. č. 68 - Viskozitní křivka PA-RP/6% jílu, 240 °C.....	84
Obr. č. 69 - Viskozitní křivka PA-RP/9% jílu, 240 °C.....	85
Obr. č. 70 - Viskozitní křivka PA-RP/11,046% jílu, 240 °C.....	85
Obr. č. 71 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů 200°C:.....	88
Obr. č. 72 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 240°C:.....	89
Obr. č. 73 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 200 °C:.....	90
Obr. č. 74 Tepelná vodivost PA-RP a jeho nanokompozitů při 240°C:.....	91
Obr. č. 75 XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 11 ot/min, 20min, 200 °C.....	94
Obr. č. 76 XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 3min, 200 °C.....	95
Obr. č. 77 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 20min, 200 °C.....	95
Obr. č. 78 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 37min, 200 °C.....	96
Obr. č. 79 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 129 ot/min, 20min, 200 °C.....	96
Obr. č. 80 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 11 ot/min, 20min, 240 °C.....	97
Obr. č. 81 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 3min, 240 °C.....	97
Obr. č. 82 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 20min, 240 °C.....	98
Obr. č. 83 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 70 ot/min, 37min, 240 °C.....	98
Obr. č. 84 - XRD PA-RP/6 hm. % jílu, 129 ot/min, 20min, 240 °C.....	99
Obr. č. 85 Krystalinita nanokompozitů PA-RP/jíl při 200 °C.....	100
Obr. č. 86 – Krystalinita nanokompozitů PA-RP/jíl při 240 °C.....	100

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Přehled alifatických polyamidů	14
Tab. 2 - Rozdíly výroby prototypu mezi metodami SLA, SLS, LMO a FDM. [17],[23]	26
Tab. 3 Přehled namíchaných vzorků PA-RP	46
Tab. 4 Přehled použitých nanoplňiv [61], [62], [63], [64], [65]	50
Tab. 5 Přehled nanokompozitů PA-RP/jíl pro měření tokového chování	51
Tab. 6 Přehled nanokompozitů PA-RP/6 hm.% jílu.....	52
Tab. 7 Analýza velikosti částic PA-RP	57
Tab. 8 Stanovení distribuce velikosti částic PA-RP	59
Tab. 9 Hustota PA-RP	59
Tab. 10 Obsah vlhkosti PA-RP.....	60
Tab. 11 Hodnoty Indexu žlutosti	63
Tab. 12 FTIR analýza spektra PA-RP nedegradovaného.....	70
Tab. 13 – Pozice a mezivířinná vzdálenost.....	93

SEZNAM PŘÍLOH

P1 – Tepelná vodivost

PŘÍLOHA P 1: TEPELNÁ VODIVOST

	T=200 °C PA-RP				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,291	0,392	0,301	0,422	0,4
d₂ (mm)	0,313	0,389	0,263	0,413	0,401
d₃ (mm)	0,283	0,403	0,256	0,417	0,372
d₄ (mm)	0,312	0,344	0,226	0,391	0,342
d₅ (mm)	0,34	0,341	0,239	0,42	0,366
odchylka	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02
průměr (mm)	0,31	0,37	0,26	0,41	0,38
b1	0,00749	0,00783	0,00655	0,00545	0,00619
A1₁	0,00712	0,00746	0,00619	0,00508	0,00582
b2	0,00593	0,00750	0,00472	0,00570	0,00574
A2₁	0,00556	0,00713	0,00436	0,00533	0,00538
λ₁	0,105757011	0,132261	0,077043	0,099833	0,105995
λ₂	0,082595655	0,126416	0,054274	0,104785	0,097893
odchylka	0,01	0,003	0,01	0,002	0,004
λ (W.m-1.K-1)	0,09	0,129	0,07	0,102	0,102

	T = 200 °C PA-RP+10A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,321	0,269	0,257	0,301	0,267
d₂ (mm)	0,504	0,254	0,274	0,273	0,441
d₃ (mm)	0,298	0,244	0,246	0,797	0,34
d₄ (mm)	0,265	0,316	0,359	0,267	0,34
d₅ (mm)	0,313	0,314	0,305	0,432	0,262
odchylka	0,08	0,03	0,04	0,2	0,06
průměr (mm)	0,34	0,28	0,29	0,4	0,33
b1	0,00685	0,00542	0,00606	0,00608	0,00649
A1₁	0,00648	0,00505	0,00569	0,00571	0,00612
b2	0,00733	0,00408	0,00574	0,00664	0,00563
A2₁	0,00696	0,00371	0,00537	0,00627	0,00526
λ₁	0,10555	0,067788	0,079082	0,109447	0,096814
λ₂	0,113372	0,049836	0,074662	0,120227	0,083225
odchylka	0,004	0,009	0,002	0,005	0,007
λ (W.m-1.K-1)	0,109	0,059	0,077	0,115	0,09

	T = 200 °C PA-RP+30B				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,306	0,299	0,36	0,305	0,339
d₂ (mm)	0,29	0,299	0,341	0,324	0,335
d₃ (mm)	0,262	0,307	0,337	0,326	0,605
d₄ (mm)	0,269	0,326	0,33	0,405	0,31
d₅ (mm)	0,268	0,322	0,325	0,406	0,342
odchylka	0,02	0,01	0,01	0,04	0,1
průměr (mm)	0,28	0,31	0,34	0,35	0,4
b1	0,00611	0,00672	0,00528	0,00503	0,00738
A1₁	0,00574	0,00635	0,00491	0,00466	0,00701
b2	0,00535	0,00691	0,00595	0,00604	0,00725
A2₁	0,00498	0,00654	0,00558	0,00568	0,00688
λ1	0,077008	0,094302	0,079975	0,078166	0,134403
λ2	0,066865	0,097239	0,090998	0,095211	0,131908
odchylka	0,005	0,001	0,006	0,009	0,001
λ (W.m-1.K-1)	0,072	0,096	0,085	0,087	0,133

	T = 200 °C PA-RP+Na⁺				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,383	0,371	0,322	0,312	0,394
d₂ (mm)	0,349	0,313	0,302	0,349	0,373
d₃ (mm)	0,322	0,363	0,322	0,317	0,355
d₄ (mm)	0,362	0,354	0,318	0,274	0,371
d₅ (mm)	0,316	0,338	0,332	0,318	0,374
odchylka	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
průměr (mm)	0,35	0,35	0,32	0,31	0,37
b1	0,00620	0,00617	0,00437	0,00359	0,00336
A1₁	0,00584	0,00580	0,00400	0,00322	0,00299
b2	0,00648	0,00577	0,00335	0,00470	0,00410
A2₁	0,00611	0,00541	0,00298	0,00433	0,00373
λ1	0,097857	0,097246	0,061292	0,047798	0,053044
λ2	0,102471	0,090673	0,045747	0,064344	0,066178
odchylka	0,003	0,003	0,008	0,008	0,007
λ (W.m-1.K-1)	0,100	0,094	0,054	0,057	0,057

	T = 200 °C PA-RP+93A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,243	0,302	0,325	0,376	0,261
d₂ (mm)	0,415	0,287	0,341	0,296	0,302
d₃ (mm)	0,319	0,265	0,304	0,325	0,334
d₄ (mm)	0,279	0,243	0,326	0,302	0,3
d₅ (mm)	0,235	0,286	0,241	0,299	0,304
odchylka	0,07	0,02	0,04	0,03	0,02
průměr (mm)	0,3	0,28	0,31	0,32	0,3
b1	0,00501	0,00655	0,00637	0,00466	0,00672
A1₁	0,00464	0,00618	0,00600	0,00430	0,00635
b2	0,00467	0,00651	0,00604	0,00462	0,00599
A2₁	0,00430	0,00614	0,00567	0,00426	0,00562
λ1	0,066694	0,08292	0,089106	0,065862	0,091215
λ2	0,061888	0,082386	0,084233	0,065273	0,080778
odchylka	0,002	0,0003	0,002	0,0003	0,005
λ (W.m-1.K-1)	0,064	0,0827	0,087	0,0670	0,086

	T = 200 °C PA-RP+15A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,413	0,349	0,359	0,513	0,393
d₂ (mm)	0,379	0,36	0,344	0,419	0,492
d₃ (mm)	0,43	0,311	0,351	0,369	0,487
d₄ (mm)	0,356	0,304	0,346	0,338	0,377
d₅ (mm)	0,456	0,361	0,323	0,366	0,401
odchylka	0,04	0,02	0,01	0,06	0,05
průměr (mm)	0,41	0,34	0,34	0,4	0,43
b1	0,00568	0,00637	0,00583	0,00482	0,00662
A1₁	0,00532	0,00600	0,00547	0,00445	0,00625
b2	0,00643	0,00645	0,00584	0,00455	0,00698
A2₁	0,00606	0,00608	0,00547	0,00419	0,00662
λ1	0,104407	0,097742	0,089028	0,085342	0,128768
λ2	0,119029	0,09908	0,089138	0,080259	0,136331
odchylka	0,007	0,0007	0,00006	0,002	0,004
λ (W.m-1.K-1)	0,112	0,0984	0,08908	0,083	0,133

	T = 240 °C PA-RP,240°C				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,261	0,359	0,448	0,338	0,327
d₂ (mm)	0,292	0,415	0,464	0,348	0,357
d₃ (mm)	0,31	0,388	0,438	0,346	0,415
d₄ (mm)	0,263	0,359	0,46	0,342	0,359
d₅ (mm)	0,277	0,401	0,466	0,353	0,411
odchylka	0,02	0,02	0,01	0,005	0,03
průměr (mm)	0,28	0,38	0,46	0,345	0,37
b1	0,00733	0,00566	0,00570	0,00804	0,00538
A1₁	0,00696	0,00529	0,00533	0,00767	0,00501
b2	0,00596	0,00589	0,00481	0,00799	0,00514
A2₁	0,00559	0,00552	0,00444	0,00762	0,00477
λ₁	0,093402456	0,096302	0,117554	0,126817	0,088839
λ₂	0,075014518	0,100572	0,09797	0,126051	0,084674
odchylka	0,009	0,002	0,01	0,0004	0,002
λ (W.m-1.K-1)	0,084	0,098	0,11	0,1264	0,087

	T = 240 °C PA-RP+10A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,346	0,333	0,401	0,336	0,384
d₂ (mm)	0,335	0,374	0,38	0,374	0,331
d₃ (mm)	0,368	0,319	0,436	0,314	0,358
d₄ (mm)	0,357	0,369	0,407	0,345	0,368
d₅ (mm)	0,385	0,319	0,398	0,372	0,349
odchylka	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
průměr (mm)	0,36	0,34	0,4	0,34	0,36
b1	0,00506	0,00688	0,00695	0,00838	0,00616
A1₁	0,00469	0,00652	0,00658	0,00802	0,00579
b2	0,00553	0,00663	0,00731	0,00834	0,00558
A2₁	0,00517	0,00626	0,00694	0,00797	0,00521
λ₁	0,080982	0,106192	0,126147	0,13064	0,099877
λ₂	0,089131	0,101991	0,133102	0,129874	0,089949
odchylka	0,004	0,002	0,004	0,0004	0,005
λ (W.m-1.K-1)	0,085	0,104	0,130	0,1303	0,095

	T = 240 °C PA-RP+30B				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,335	0,329	0,353	0,374	0,367
d₂ (mm)	0,365	0,324	0,35	0,398	0,405
d₃ (mm)	0,33	0,326	0,526	0,387	0,404
d₄ (mm)	0,321	0,332	0,35	0,423	0,417
d₅ (mm)	0,307	0,346	0,352	0,426	0,407
odchylka	0,02	0,008	0,07	0,02	0,02
průměr (mm)	0,33	0,331	0,39	0,4	0,4
b1	0,00508	0,00757	0,00580	0,00126	0,00394
A1₁	0,00471	0,00720	0,00543	0,00089	0,00358
b2	0,00473	0,00734	0,00600	0,00134	0,00328
A2₁	0,00436	0,00697	0,00564	0,00097	0,00292
λ1	0,074484	0,114221	0,101555	0,017153	0,068568
λ2	0,068973	0,110594	0,105331	0,018542	0,055911
odchylka	0,003	0,002	0,002	0,0007	0,006
λ (W.m-1.K-1)	0,072	0,112	0,103	0,0178	0,062

	T = 240 °C PA-RP+Na⁺				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,377	0,335	0,406	0,45	0,444
d₂ (mm)	0,404	0,315	0,387	0,467	0,402
d₃ (mm)	0,372	0,327	0,417	0,436	0,451
d₄ (mm)	0,354	0,33	0,388	0,465	0,415
d₅ (mm)	0,397	0,317	0,406	0,444	0,444
odchylka	0,02	0,008	0,01	0,01	0,02
průměr (mm)	0,4	0,325	0,4	0,45	0,43
b1	0,00638	0,00715	0,00266	0,00719	0,00302
A1₁	0,00601	0,00678	0,00229	0,00682	0,00265
b2	0,00675	0,00716	0,00124	0,00650	0,00357
A2₁	0,00638	0,00679	0,00087	0,00613	0,00320
λ1	0,115225	0,105681	0,043893	0,147033	0,054552
λ2	0,122365	0,10579	0,016738	0,132262	0,066011
odchylka	0,004	0,00005	0,01	0,007	0,006
λ (W.m-1.K-1)	0,119	0,10574	0,03	0,14	0,06

	T = 240 °C PA-RP+93A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,316	0,315	0,332	0,347	0,341
d₂ (mm)	0,328	0,287	0,297	0,317	0,334
d₃ (mm)	0,304	0,341	0,369	0,353	0,322
d₄ (mm)	0,324	0,329	0,377	0,338	0,344
d₅ (mm)	0,312	0,347	0,347	0,342	0,345
odchylka	0,009	0,02	0,03	0,01	0,009
průměr (mm)	0,312	0,32	0,34	0,34	0,337
b1	0,00629	0,00704	0,00659	0,00589	0,00686
A1₁	0,00592	0,00667	0,00622	0,00552	0,00650
b2	0,00600	0,00770	0,00635	0,00631	0,00665
A2₁	0,00563	0,00733	0,00598	0,00594	0,00629
λ1	0,08853	0,102312	0,101345	0,090002	0,104917
λ2	0,084249	0,112468	0,097431	0,096802	0,101521
odchylka	0,002	0,005	0,002	0,003	0,002
λ (W.m-1.K-1)	0,086	0,107	0,099	0,093	0,103

	T = 240 °C PA-RP+15A				
	11ot/min,20min	70ot/min,3min	70ot/min,20min	70ot/min,37min	129ot/min,20min
d₁ (mm)	0,299	0,317	0,444	0,425	0,452
d₂ (mm)	0,662	0,315	0,55	0,418	0,461
d₃ (mm)	0,295	0,325	0,433	0,397	0,463
d₄ (mm)	0,262	0,35	0,444	0,413	0,461
d₅ (mm)	0,329	0,352	0,459	0,439	0,451
odchylka	0,1	0,02	0,04	0,01	0,005
průměr (mm)	0,4	0,33	0,47	0,42	0,457
b1	0,00618	0,00706	0,00457	0,00572	0,00586
A1₁	0,00582	0,00669	0,00420	0,00535	0,00549
b2	0,00609	0,00656	0,00485	0,00599	0,00564
A2₁	0,00573	0,00619	0,00448	0,00562	0,00527
λ1	0,11151	0,1058	0,094594	0,107793	0,120218
λ2	0,10979	0,09789	0,10099	0,11317	0,115474
odchylka	0,0009	0,004	0,003	0,003	0,002
λ (W.m-1.K-1)	0,1107	0,102	0,098	0,11	0,118