

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

**FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**OVĚŘOVÁNÍ KVALITY KOMPOZITŮ POMOCÍ
DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE**

**VERIFYING THE QUALITY OF COMPOSITES WITH
POLYMER MATRIX BY DIFFERENTIAL SCANNING
CALORIMETRY**

AUTOR: Lucia Škutová
STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství
VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Elena Čižmárová, Ph.D.

PRAHA 2018

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Škutová** Jméno: **Lucia** Osobní číslo: **453602**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Ověřování kvality kompozitů s polymerní maticí pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie

Název bakalářské práce anglicky:

Verifying the quality of composites with polymer matrix by Differential scanning calorimetry

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Charakterizovat možnosti hodnocení vlastností kompozitů s polymerní maticí pomocí DSC.

Postup:

1. Rešeršní činnost v oblasti měření a hodnocení DSC.
2. Sestavení programu práce a příprava vzorků.
3. Experimentální část - zpracování získaných výsledků a jejich diskuse.
4. Závěry.

Seznam doporučené literatury:

- [1] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. Polymer testing. Cincinnati, Ohio: Hanser, c2007. ISBN 1-56990-410-3.
[2] HATAKEYAMA, T. a F. X. QUINN. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2nd ed. New York: Wiley, c1999. ISBN 0471983624.
[3] Normy pro DSC

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


Ing. Elena Čižmárová, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **03.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


Ing. Elena Čižmárová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.


Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu vypracovala samostatne, a to výhradne s použitím prameňov a literatúry uvedených v zozname citovanej literatúry.

V Praze dne:

Podpis:

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá možnosťami hodnotenia kompozitných materiálov s polymérnou matricou pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie, ktorá je jednou z najpoužívanejších metód termickej analýzy materiálov. V práci je skúmaný predovšetkým vplyv výstuže na tepelnú stabilitu polymérnej matrice. Konkrétne, kompozitné materiály podrobené analýze v tejto práci sú polystyrénová matrica vystužená časticami montmorillonitu a matrica z epoxidovej živice vystužená uhlíkovými vláknami a grafénom.

Kľúčové slová

termická analýza, diferenciálna skenovacia kalorimetria, DSC, kompozitné materiály, polymérne kompozity, polystyrén, epoxidová živica, uhlíkové vlákna, montmorillonit, skúšky kompozitov.

Abstract

Bachelor thesis deals with possibilities of evaluating of composite materials with polymer matrix by differential scanning calorimetry, which is one of the most used methods of thermal analysis of materials. Mainly, in thesis is studied the influence of the reinforcement on the thermal stability of the polymer matrix. Specifically, composite materials subjected to analysis in this work are polystyrene matrix reinforced with montmorillonite particles and epoxy resin matrix reinforced with carbon fibers and graphene.

Keywords

thermal analysis, differential scanning calorimetry, DSC, composite materials, polymer composites, polystyrene, epoxy resin, carbon fibers, montmorillonite, composite testing.

Pod'akovanie

Týmto by som rada poďakovala vedúcej mojej bakalárskej práce Ing. Elene Čižmárovej, Ph.D. za odbornú pomoc, usmernenie, cenné rady a pripomienky pri vypracovávaní tejto práce. V neposlednom rade aj za ochotu, trpezlivosť a čas ktorý obetavo venovala konzultáciám k tejto bakalárskej práci.

Obsah

Zoznam skratiek a symbolov	8
Úvod	10
Teoretická časť	11
1. Kompozitné materiály	11
1.1 Klasifikácia kompozitov	11
2. Charakteristika matrice	12
2.1 Polymérne matrice	13
2.1.1 Reaktoplasty	13
2.1.2 Epoxidové živice	14
2.1.3 Termoplasty	14
2.1.4 Polystyrén (PS).....	15
3. Charakteristika výstuže	17
3.1 Časticový kompozit	18
3.1.1 Grafén	18
3.2 Nanokompozity typu polymér- íl.....	19
3.2.1 Montmorillonit.....	20
3.3 Vláknový kompozit	22
3.3.1 Uhlíkové vlákna.....	22
3.3.2 Sklenené vlákna.....	23
4. Termomechanické vlastnosti polymérov	24
4.1 Prechodové oblasti polymérov	24
4.2 Teplota skleného prechodu Tg	25
5 Diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC)	26
4.2 DSC termogramy	27
5.2 Analýza DSC termogramu	29
5.3 Faktory ovplyvňujúce DSC	34

Experimentálna časť	35
6 Zariadenia použité na meranie	35
7 Vzorok	36
7.1 Experiment 1	36
7.2 Experiment 2	37
8 Postup merania	37
8.1 Príprava vzoriek	37
8.2 Príprava programu a meranie	39
9 Výsledky a diskusia	41
9.1 Experiment 1	41
9.2 Experiment 2	45
Záver	48
Literatúra a zdroje	49
Zoznam obrázkov a grafov	53
Zoznam tabuliek	54

Zoznam skratiek a symbolov

Al₂O₃		Oxid hlinitý
B₂O₃		Oxid bóritý
CaO		Oxid vápenatý
CF		Carbon fibres
CMC		Ceramic Matrix Composites
C_p	[J/kg.°C]	Tepelná kapacita
DSC		Differential scanning calorimetry
HG 350		Tužidlo
HM		High Young's modulus (vysokomodulové)
HT		High-tensile strength (vysokopevné)
K171		Krasten® 171
LG 730		Epoxidová živica na laminátovanie firmy GRM systems
MgO		Oxid horečnatý
MMC		Metal Matrix Composites
MMT		Montmorillonit
PA		Polyamid
PAN vlákna		Polyakrylonitrilové vlákna
PE		Polyetylén
PEEK		Polyéter éter ketón
PMC		Polymer Matrix Composites
PMMA		Polymetylmetakrylát
PP		Polypropylén
PS		Polystyrén
PTFE		Polytetrafluóretylén
PVC		Polyvinylchlorid
Q	[J]	Teplo
R		Reference - referencia
S		Sample - vzorka
SiO₂		Oxid kremičitý
t	[s]	čas
T_f	[°C]	Teplota viskózneho toku

T_g	[°C]	Teplota skleného prechodu
T_m	[°C]	Teplota topenia
T_{max}	[°C]	Teplotný limit pre použitie
T_z	[°C]	Teplota degradácie
ε	[-]	Pomerné predĺženie
σ	[MPa]	Napätie
Φ_m	[J/s,]	Tepelný tok

Úvod

Metódy termickej analýzy majú ako analytický nástroj už dlhú tradíciu a široké využitie v rôznych odvetivách. Prevažne sa s nimi stretávame v chemickom, petrochemickom, farmaceutickom, potravinárskom a materiálovom priemysle.

Termická analýza predstavuje štandardnú techniku, ktorú je využívaná vo výskume, pri kontrole kvality ale často býva využívaná aj pri optimalizácii výrobných postupov a balení. Najviac je termická analýza zastúpená vo výskume a spracovaní polymérov, kde výrazne prispela k ich rozvoju.

Princíp týchto metód je jednoduchý – skúmaný materiál je podrobený teplotnému programu (ohrev, chladenie alebo konštantná teplota alebo ich kombinácia) a monitorovaná je zmena vlastností materiálu (teplota, hmotnosť, rozmery...).

Jednou z najrozšírenejších metód termickej analýzy je diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC). V porovnaní s ostatnými metódami termickej analýzy má DSC pravdepodobne nejúniverzálnejšie využitie, možno pomocou nej testovať pevné aj kvapalné vzorky vo veľmi širokom rozmedzí teplôt, a preto patrí medzi štandardné vybavenie väčšiny laboratórií.

Konkrétnu aplikáciu nachádza DSC pri štúdiu fázových prechodov a testovaní kvality polymérnych a biopolymérnych materiálov, anorganických látok, pri stanovení tepelnej stability a čistoty antioxidantov či hydratácie materiálu (množstvo voľnej a viazanej vody). Komplikovanejšie experimenty umožňujú študovať vytvrdzovanie živíc, alebo aj tepelnú vodivosť niektorých materiálov.

Teoretická časť tejto práce sa venuje polymérnym kompozitom, ich štruktúre, vlastnostiam, správaniu a zmenám spôsobených vplyvom teplôt. Ďalej práca charakterizuje diferenciálnu skenovaciu kalorimetriu a zaoberá sa možnosťami analýzy výsledkov – DSC termogramov. Predmetom druhej, experimentálnej časti je príprava vzoriek, zostavenie pracovného programu, a následné spracovanie nameraných výsledkov a ich diskusia.

Cieľom bakalárskej práce je charakterizovať možnosti hodnotenia vlastností kompozitov s polymérnou maticou pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie.

Teoretická časť

1. Kompozitné materiály

Kompozitné materiály (kompozity) sú vo všeobecnosti definované ako heterogénna zmes dvoch alebo viacerých homogénnych zložiek (fáz), ktoré sú navzájom spojené. Každá z týchto zložiek plní inú špecifickú funkciu a má iné materiálové vlastnosti, väčšinou značne odlišné. [1,2]

Vhodnou kombináciou zložiek s využitím príslušných výrobných technológií je možné vytvoriť nehomogénnu materiálovú štruktúru, ktorá odpovedá deformačným a pevnostným požiadavkám na materiál. V porovnaní s klasickými kovovými materiálmi je možné zvýšiť pevnosť (najmä mernú pevnosť), tuhosť, lomovú húževnatosť, odolnosť proti korózii, upraviť tepelnú a elektrickú vodivosť, a redukovať hmotnosť materiálu. [2]

Každý kompozit sa v zásade skladá z dvoch základných fáz. Tvrdšia, tuhšia a pevnejšia dispergovaná fáza, ktorá je nespojitá sa nazýva *výstuž*. Spojitá a obvykle poddajnejšia zložka, ktorá zastáva funkciu spojiva výstuže, sa nazýva *matrica*. [3,4]

1.1 Klasifikácia kompozitov

Kompozitné materiály je možné deliť podľa viacerých kritérií. Základnými rozdeleniami sú podľa rozmerov vystužujúcich fáz, podľa geometrie výstuže, podľa materiálu výstuže a podľa materiálu matrice.

Podľa rozmerov vystužujúcich fáz:

- *makrokompozitné materiály* majú veľkosť priečného rozmeru 10^0 a 10^2 mm a sú používané predovšetkým v stavebníctve.
- *mikrokompozitné materiály* majú najväčší význam v strojárskom priemysle. Najväčšie priečne rozmery výstuže mikrokompozitov sa pohybujú v rozmedzí 10^0 až $10^2 \mu\text{m}$.
- *nanokompozitné materiály* sú materiály, ktorých rozmery výstuže (dĺžka častice alebo priemer vlákna) sa pohybujú v ráde 10^0 nm. [5]

Podľa geometrie výstuže:

- *vláknové kompozity,*
- *časticové kompozity.*

Podľa materiálu výstuže:

- *kompozity s kovovou výstužou,*
- *kompozity so sklenenou výstužou,*
- *kompozity s keramikou výstužou,*
- *kompozity s polymérou výstužou,*
- *kompozity s uhlíkovou výstužou,*
- *whiskery (kompozity vystužené vláknovými monokryštálmi).*

Podľa materiálu matrice:

- *kompozity s kovovou maticou (Metal Matrix Composites - MMC),*
- *kompozity s polymérou maticou (Polymer Matrix Composites - PMC),*
- *kompozity s keramikou maticou (Ceramic Matrix Composites - CMC),*
- *kompozity s uhlíkovou maticou,*
- *kompozity so sklenenou a sklokeramikou maticou.[3,5]*

2. Charakteristika matrice

Matrica má v kompozite viacnásobnú úlohu: zabezpečuje spojenie výstuže v kompaktný celok (tvar a povrch výrobku), udržuje výstuž v požadovanom smere voči namáhaniu, sprostredkováva prenos vonkajších napätí na výstuž, oddeľuje vzájomne jednotlivé častice výstuže od seba a zabraňuje tak spojitému šíreniu trhliny a nakoniec chráni výstuž pred účinkami vonkajšieho prostredia. [4]

Matrica by mala plniť funkciu spojiva diskontinuálnej fázy aj po prvých poruchách výstuže. Inými slovami medzné pomerné predĺženie matrice ϵ pri jeho ťahovom namáhaní σ by malo byť niekoľkonásobne väčšie než je medzné predĺženie vystužujúcej fázy. Túto požiadavku spĺňujú predovšetkým polymérne a kovové matrice. Sklenené, keramické sklokeramické a uhlíkové matrice majú medzné predĺženie pri lome zrovnateľné alebo dokonca menšie než vláknová výstuž pretože sú značne krehké a preto majú aj nízku pevnosť.[3]

2.1 Polymérne matrice

Tento typ matrice je vhodný najmä v aplikáciách, kde je vyžadovaná zvýšená korózna odolnosť a chemická odolnosť kompozitného materiálu. Polymérne matrice majú hlavnú výhodu v tom, že disponujú nízkou hustotou a preto je jednou z hlavných oblastí ich využitia konštrukcia lietadiel. Výhodné môžu byť dielektrické vlastnosti polymérnej matrice. Kompozitné materiály s polymérnou matricou môžeme rozdeliť podľa druhu použitého polymérneho materiálu na kompozity s termoplastickou matricou (polyamidy, polypropylén, polyetylén) a kompozity s reaktoplastickou matricou (fenolické živice, epoxidové živice, polyesterové živice).

Kompozity s polymérnou matricou sú najčastejšie vystužované sklenými vláknami, uhlíkovými vláknami, aramidovými vláknami, prípadne anorganickými časticami. [5, 6, 7]

2.1.1 Reaktoplasty

Reaktoplasty sú materiály, ktoré sú tavitel'né a tvarovateľné len určitú dobu po zahriatí. Počas ďalšieho zahrievania (alebo pomocou katalyzátorov) dochádza ku chemickej zmene, pri ktorej sa pôvodné molekuly zosieťujú a od tohoto okamžiku sa stávajú netavitelnými a nerozpustnými. Chemická reakcia spôsobujúca vznik zosieťovanej štruktúry sa nazýva vytvrdzovanie. Je to nevratný proces a vytvrdený materiál nie je možné znovu tvarovať, zvrátať ani previesť do taveniny. Výrobky z reaktoplastov sa vyznačujú vysokou chemickou a tepelnou odolnosťou, tvrdosťou a tuhosťou. V Tab. 1 sa nachádza prehľad a vlastnosti najpoužívanejších reaktoplastov v matriciach kompozitoch. [8,9]

Tab. 1 Vlastnosti najčastejšie používaných reaktoplastov v matriciach kompozitov [3,10]

Živice	Štrukt.	Pracovná teplota [°C]	Vlastnosti	Aplikácie
Epoxidové	Amoľrná	70-200	Veľmi dobrá chemická odolnosť, odolnosť voči vlhkosti, dobrá tepelná odolnosť, vytvrdzovanie pri vyššej teplote	Chemický priemysel, lepidlá a laminačné živice, letecký priemysel
Polyesterové		60-120	Nízka cena, dobrá chemická odolnosť, krátka doba vytvrdzovania	Chemický priemysel, bežné výroby, sanitárne výroby
Fenolické		130-200	Nehorľavé, nevyvíjajúce dym, vysoká chemická odolnosť, zdravotne nezávadné	Doprava, chemický a potravinársky priemysel, elektrotechnika

2.1.2 Epoxidové živice

Z troch typov živíc ktoré sú najčastejšie používané u kompozitných materiálov ponúka epoxid najvyššie pevnostné vlastnosti. Epoxidy sa líšia od polyesterových a fenolických živíc v tom, že vyžadujú skôr vytvrdzovací prostriedok (tužidlo) než katalyzátor na vytvrdenie. Tužidlá môžu ovplyvniť dobu vytvrdzovania epoxidu, vďaka čomu možno vybrať tužidlo s dobou spracovania, ktorá najviac vyhovuje danému použitiu. Epoxidové živice majú výnimočne dlhú životnosť a ponúkajú najsilnejšiu väzbu s výstužnými tkaninami. Epoxidová živica je často používaná pre svoju vynikajúcu mechanickú pevnosť a rozmerovú stabilitu, ako aj pre dobrú chemickú a tepelnú odolnosť s nízkym zmršťovaním. Medzi hlavné nedostatky epoxidových živíc patrí ich cena a nutnosť dodržania pomerne presného zmiešavacieho pomeru živice a tužidla. Sú tiež inkompatibilné s mnohými rohožami zo sklenených vlákien. Epoxid sa bežne používa v leteckom, automobilovom, chemickom, a vojenskom priemysle. [11]

GRM systems LG 730- epoxidová živica na laminovanie, ide o veľmi riedku živicu novej generácie. Jej prednosťou je vysoká pevnosť aj pri izbovej teplote bez nebezpečenstva skrehnutia. Tak isto má vysokú tepelnú odolnosť a reaktivitu.

GRM systems HG 350- vytvrdzovací prostriedok (tužidlo), ide o rýchle tužidlo s krátkym časom vytvrdenia aj v tenkej vrstve a zníženým exotermom. Zmiešavací pomer živice k tužidlu je 100 : 35 a doba spracovateľnosti môže byť 10, 20 a 50 minút.

Systém laminovacej živice LG 730 + tužidlo HG 350 je určený na laminovanie pri izbovej teplote ale aj pri zvýšenej teplote, pre prípravu súčasti s vyššou odolnosťou voči teplotám a s vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami. Tento systém bol vyvinutý na výrobu kompozitných častí vystavených vysokému namáhaniu a môže byť použitý ako výstuž pre všetky štandardné výstuže, ako sú napríklad sklenené a uhlíkové alebo aramidové vlákna. [12]

2.1.3 Termoplasty

Termoplastické materiály sú za normálnych teplôt tuhé látky a až po zahriatí prevažne nad 200°C sa stávajú tekutými. Taktiež sú podstatne náchylnejšie na poruchy ako reaktoplasty, čo je spôsobené veľkými rozdielmi v kryštalizácii. Špecifickou vlastnosťou oproti reaktoplastom je, že termoplasty je možné po zahriatí znova tvarovať [7].

Narozdiel od reaktoplastov, lineárne reťazce molekúl dodávajú termoplastom vyššie hodnoty medze pevnosti, a to medzi 30% až 100%. Tento široký interval je závislý na odchýlkach množstva kryštalinity. Vo všeobecnosti majú termoplasty vyššiu viskozitu ako reaktoplasty, ale je možné ju kontrolovať úpravou teploty pri výrobe. Veľkou výhodou pre termoplasty je ich recyklácia. Sú tak výrazne priaznivejšie pre životné prostredie ako reaktoplasty. Ich degradácia môže nastať buď za pôsobenia vysokých teplôt, UV žiarenia alebo absorpciou tekutiny. Absorpcia tekutiny v prostredí spôsobuje navreliny, čo znamená, že termoplasty sú náchylnejšie na vplyvy okolitého prostredia ako reaktoplasty. V tab. 2 je prehľad a vlastnosti najčastejšie používaných termoplastických matric. [13]

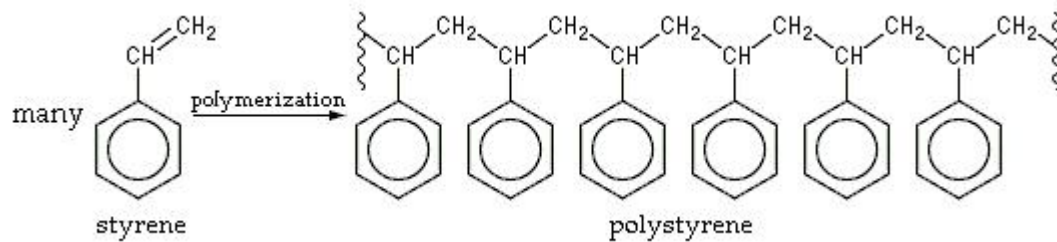
Tab. 2 Vlastnosti najčastejšie používaných termoplastov v matriaciach kompozitov [10,14]

Termoplast	Štrukt.	Teplota skelného prechodu T_g [°C]	Teplota topenia T_m [°C]	Vlastnosti	Použitie
Polypropylén (PP)	Semikryštalická	-24	160-170	Výborná chemická odolnosť, dobré elektroizolačné vlastnosti, nenasiakava	Chirurgické nite, obaly potravín
Polyamidy (PA)		30-75	170-290	Dobrá pevnosť a tepelná odolnosť, nasiakava	Nylon, automobilový priemysel, textil, oblečenie, potravinárske fólie
Polystyrén (PS)	Semikryštalická / amorfná	95	270 (semikryštalický)	Výborná chemická odolnosť, dobré elektroizolačné vlastnosti, tepelná odolnosť	Stavebníctvo, elektroizolačné prvky, potravinársky priemysel

2.1.4 Polystyrén (PS)

Chemický názov poly (1-fenyletylén), je termoplastický polymér, využívaný v početných technických aplikáciách. Polystyrén môže mať amorfnú štruktúru (ataktický PS) alebo vysoko usporiadanú, kryštalickú štruktúru (syndiotaktický PS). Najčastejšie sa

vyrába radikálovou polymerizáciou, východzím monomérom je styrén. Na obr. 1 je znázornená štruktúra styrénu a polystyrénu.[14]



Obr. 1 Chemický vzorec polystyrénu [14]

V súčasnosti patrí polystyrén spoločne s polyolefinami a polyvinylchloridom k najpoužívanejším polymérom. Polystyrén je tvrdý a krehký polymér s vysokým leskom a vynikajúcimi elektroizolačnými vlastnosťami. Viditeľné svetlo prepúšťa až na 90 %. Pri bežných podmienkach je dostatočne odolný voči oxidácii, ale neodporúča sa na vonkajšie použitie, pretože fotooxidáciou krehne. Odoláva účinkom alkoholu, minerálnych olejov a zásad. Má vysokú teplotu skleného prechodu (100°C) a je použiteľný do 70°C . Spracováva sa pri teplotách 170 až 220°C . Pri vyšších teplotách (220 až 300°C) depolymerizuje na monomerný styrén. Syndiotaktický PS má teplotu topenia 270°C . [13, 14]

PS je bez problémov vyfarbovateľný na pestrú paletu transparentných a krycích odtieňov, ale tiež značne krehký. Ľahko sa spracováva predovšetkým vstrekováním. Používa sa hlavne na výrobu nenáročného spotrebného tovaru, akými sú rôzne nádoby, misky, podnosy, detské hračky, ozdobné predmety atď. Široké použitie našiel penový polystyrén, v stavebníctve (tepelná a zvuková izolácia) a v obalovej technike (napr. ochrana prístrojov proti nárazu pri manipulácii a doprave). [13]

Penové polystyrénové dielce sa vyrábajú extrudovaním a expandovaním. Hustota extrudovaného PS je vyššia ($30 - 40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), tento materiál sa používa ako izolácia podláh a striech. Hustota expandovaného PS je niekoľkonásobne nižšia ($13 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), v stavebníctve sa používa predovšetkým na tepelnú a zvukovú izoláciu budov. Menšie množstvo polystyrénu sa spotrebuje pri výrobe elektrotechnických súčiastok a polystyrénových náterových látok, odolných proti kyselinám a zásadám. Mäkčené polystyrénové fólie, začínajú úspešne

konkurovať polyetylénovým a polyvinylchloridovým, pretože vynikajú leskom, priehľadnosťou, odolnosťou proti vode a elektroizolačnými vlastnosťami. [13]

Krasten® 171 (K171) je univerzálny polystyrén od firmy SYNTHOS Kralupy a.s. Má vynikajúce optické vlastnosti, lesk, vysokú tepelnú odolnosť a mechanickú pevnosť. Je to termoplastický materiál určený na extrúziu, tvarovanie za tepla a vstrekovanie. Teplota skleneného prechodu K171 je 109°C. Produkt má tvar valcových granúl s priemerom 2,5 až 6 mm. Polystyrény vyrobené extrúziou sa používajú ako ľahké izolačné dosky, panely sprchových kútov, zmesi s húževnatými polystyrénmi (HIPS) na zvýšenie tepelnej odolnosti výrobku - poháre na teplé nápoje. Polystyrény vyrobené vstrekaním sa používajú najmä na výrobu súčastí so zvýšeným tepelným, alebo mechanickým odporom. [15]

3. Charakteristika výstuže

Mnohé z materiálov (zliatiny, keramika, polyméry) obsahujú určitý malý podiel prídavných látok vo svojej štruktúre. V nanokompozitných systémoch je obvykle 2-6 % plniva v porovnaní s klasickými kompozitnými systémami, kde sa toto množstvo pohybuje medzi 20-40 %. Hlavnou úlohou výstuže v kompozitnom materiáli je zlepšenie jeho mechanických popriprípade iných fyzikálnych vlastností. [17,18]

Ako bolo spomenuté, kompozity sa podľa geometrie výstuže sa delia na kompozity *časticové* a kompozity *vláknové*, ktoré môžu mať *krátke* alebo *dlhé vlákna*. Na obr. 2 je graficky znázornené rozdelenie kompozitov podľa geometrie výstuže.



Obr. 2 Rozdelenie kompozitov podľa geometrie výstuže [16]

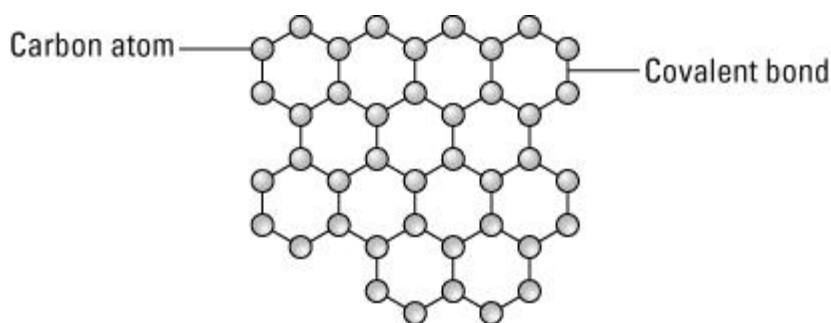
3.1 Časticový kompozit

Napriek tomu, že časticové výstuže zlepšujú vlastnosti kompozitu omnoho menej než vláknové, majú časticové kompozity izotropné vlastnosti, zatiaľ čo vláknové sú silno anizotropné. Význam časticových kompozitov spočíva skôr v nízkej cene a v dobrej únosnosti, ktorú poskytujú tuhé výstuže. [6,17]

Vloženie rôznych častíc do polymérnych materiálov výrazne pôsobí na ich pevnosť, tuhosť a na iné vlastnosti dôležité pri konštrukčnom využití. Elastomérové častice vložené do polyméru, ktorý je obvykle krehký, vytvárajú energetické bariéry rastu trhlín a zvyšujú pevnosť kompozitu. Vloženie tuhých organických častíc ovplyvňuje mechanické vlastnosti kompaktu i povrchu (tvrdosť, odolnosť obrusu), teplotnú a elektrickú vodivosť, farebnú stálosť a vzhľad. Takmer všetky vystužujúce častice zvyšujú tuhosť termoplastickej matrice, zatiaľ čo húževnatosť kompozitu je obvykle oproti matici nižšia. [17]

3.1.1 Grafén

Grafén získal významný akademický a priemyselný záujem, pretože má vynikajúce mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti. Grafén môže výrazne zlepšiť fyzikálne vlastnosti epoxidov aj pri použití veľmi malého objemu grafénu, ak sa vhodne zapracuje. Štruktúra jednej vrstvy grafénu je zobrazená na obr. 3. [18, 19]



Obr. 3 Štruktúra jednej vrstvy grafénu [19]

Grafén má vynikajúce mechanické vlastnosti, a to vysoký Youngov modul, vysokú pevnosť v ťahu, lomovú húževnatosť atď. Tieto výnimočné vlastnosti robia z grafénu ideálneho kandidáta, ako plnivo pre nanokompozitné materiály, ktoré nájdu využitie najmä v automobilovom, leteckom a elektrotechnickom priemysle. [18]

Niekoľko štúdií [20, 21] vyhodnotilo účinok grafénu na tepelné vlastnosti polymérnych matric, ako je teplota degradácie, teplota skleneného prechodu, teplota topenia

a kryštalinita polymérnych nanokompozitov. U epoxidových matric sa vyhodnocovalo správanie skelného prechodu a tepelnej degradácie epoxidových nanokompozitov.

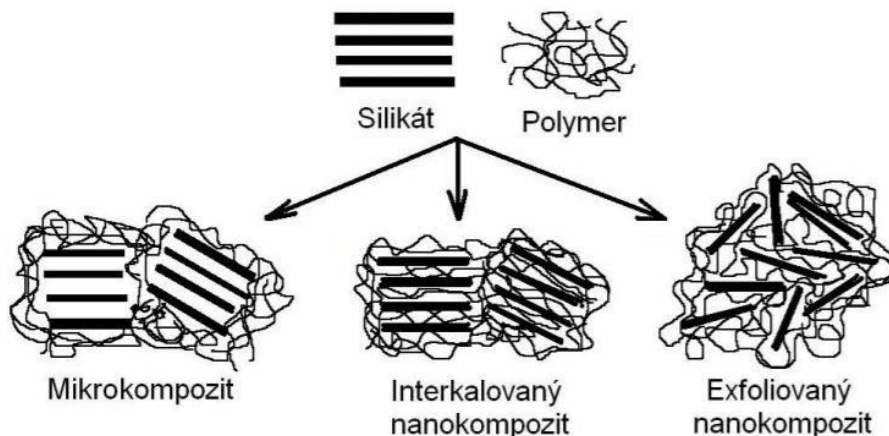
Všeobecne sa očakáva, že grafén by mal zvýšiť teplotu skleného prechodu (T_g) epoxidovej matrice a to kvôli adhéznej sile medzi epoxidom a grafénom, ktorá znižuje pohyb epoxidových reťazcov na povrchu grafénu. Naproti tomu sa očakáva pokles T_g pri slabých adhézných silách a nestabilných rozhraniach uľahčujúcich mobilitu reťazca polyméru, čím sa znižuje T_g . Z toho vyplýva, že grafén by mal znížiť tepelnú stabilitu epoxidov. Existuje veľa sporov, pri ktorých mnohí výskumníci zaznamenali pokles tepelných vlastností epoxidov vplyvom grafénu. Dôvod nie je úplne vysvetlený a vyžaduje hlbšie pochopenie prostredníctvom ďalšieho rozsiahleho výskumu. [18]

3.2 Nanokompozity typu polymér- íl

Nanokompozity typu polymér-íl predstavujú skupinu polymérov plnených minerálnymi plnivami, ktoré obsahujú relatívne malé množstvo (menej než 10 %) ílových častíc o rozmere 10^{-9} m.

Polymérne nanokompozity s dispergovaným vrstevnatým silikátom na molekulárnej úrovni (napr. ílovými minerálmi) majú veľký význam, a to hlavne vďaka svojim mimoriadnym vlastnostiam v porovnaní s vlastnosťami samotnej polymérnej matrice. Teda modifikácie polymérov takýmito typmi plnív, môžu umožniť ich použitie na technologické aplikácie v rôznych oblastiach.

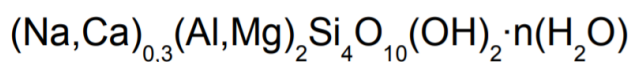
Pri príprave nanokompozitov možno dosiahnuť rôzne štruktúry (obr. 4), teda od interkalovaných až po exfoliované, kde najviac záleží na interakcii medzi polymérnou maticou a vrstevnatým silikátom. Základom vzniku vhodnej interakcie je úprava povrchu nanočastíc ílu a to pomocou organickej modifikácie, kedy dochádza buď k náhrade medzivrstevných katiónov nesúcich náboj alebo k interakcii organických molekúl s týmito medzivrstevnými katiónmi. Za najlepšiu štruktúru sa považuje exfoliovaná, kedy je nanoplivo v matrici rozptýlené na jednotlivé doštičky. Takéto polymérne nanokompozity vykazujú zlepšené mechanické, tepelné a barierové vlastnosti bez významného zhoršenia transparentnosti a rázovej húževnatosti, a to hlavne vďaka vysokému aspektálnemu pomeru (pomer plošného rozmeru k hrúbke).[22,23]



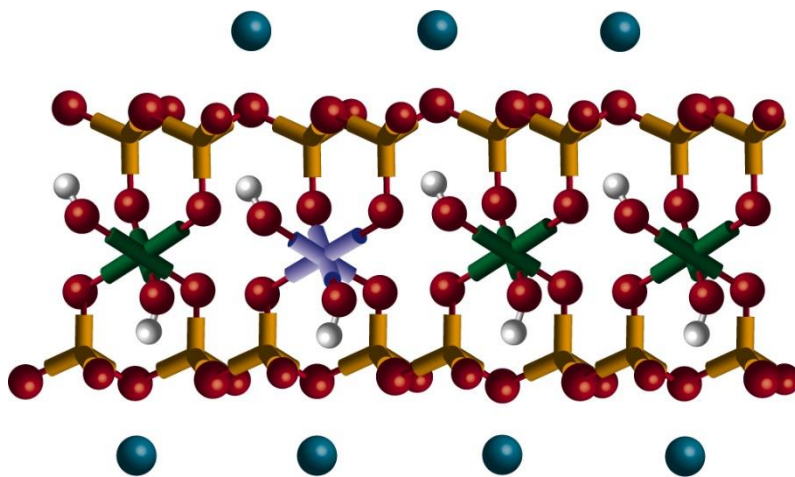
Obr. 4 Typy štruktúr kompozitov s vrstevnatým silikátom [24]

3.2.1 Montmorillonit

Najrozšírenejším plnivom pre spevnenie ílových nanokompozitov s polymérou matricou je íl s názvom montmorillonit (MMT). Chemický vzorec MMT je na obr. 5. a štruktúra na obr. 6.



Obr. 5 Chemický vzorec montmorillonitu [24]



Obr. 6 Chemická štruktúra montmorillonitu [23]

Tento íl patrí do rodiny smektitov, pre ktoré je typické napučíavanie. MMT íly sú založené na hlinitokremičitanoch a majú vrstvenú listovú štruktúru. Kremičitanové vrstvy v MMT íly sú asi 1 nm hrubé s prierezom rádovo 100 nm². Majú vysoký pomer strán (100-1000) na plochu. Vysoký povrch MMT ílov, spolu s malými vzdialenosťami medzi časticami rozptýlenými v polymérnej matrici, umožňuje významné zmeny vlastností pri

veľmi nízkyh koncentráciách. Tieto nanovýplne ovplyvňujú kryštalickú morfológiu polyméru a pohyblivosť reťazca a tým aj tepelnú stabilitu a mechanické vlastnosti polymérnej matrice. [25]

MMT má široké využitie: v geológii sa montmorillonitové horniny používajú ako zaťažkávadlo do výplachov vo vrtoch, v hutníctve ako prísada do formovacích zmesí, v poľnohospodárstve pri zúrodňovaní a rekultivácii pôdy, v potravinárskom a chemickom priemysle na odfarbovanie a odstraňovanie zákalov, pri úprave vody, v kozmetike, atď.. Pre jeho schopnosť pohlcovať rádioaktivitu sa používa pri skladovaní rádioaktívneho odpadu.[24]

Boli vykonané rôzne štúdie [26, 27, 28] týkajúce sa relaxačného správania polymérnych nanokompozitov, ktoré zvyčajne ukazujú, že pridaním nanočastíc MMT do polymérnej matrice dôjde k výraznému obmedzeniu pohyblivosti makromolekúl, čo spôsobí pokles relaxácie. V dôsledku toho vzrastá aktivačná energia štruktúrálnej relaxácie, teplota skleného prechodu a veľkosť preskupujúcich sa segmentov. Avšak relaxačné správanie nanokompozitov je výrazne ovplyvnené aj interakciami medzi nanočasticami a polymérom. Nedostatočná zmáčavosť nanočastíc môže viesť k zvýšeniu relaxačného správania a tým k zníženiu T_g polymérneho kompozitu. [29]

Prírodný MMT je hydrofilný, čo nie je vhodné pre zaistenie dokonalej interakcie s polymérou (PS, PE, PP) matricou. Z toho dôvodu sa prírodný MMT upravuje na organicky modifikovaný montmorillonit pomocou interkalácie. Pod pojmom interkalácia sa rozumie prenikanie molekúl cudzích látok do medzivrstevných priestorov ílového minerálu. Organicky modifikovaný MMT nie je hydrofilný a tým je zaistená kompatibilita systému PS-MMT. [29]

Na tepelné vlastnosti kompozitu PS-MMT má silný vplyv aj spôsob prípravy. Výrazný pokles T_g sa pozoroval len u kompozitov získaných z roztoku, zatiaľ čo kompozity získané interkaláciou taveniny vykazovali hodnoty T_g približne rovnaké, ako hodnoty čistého polyméru. Zníženie T_g môže byť tiež spôsobené prítomnosťou organického modifikátora MMT, ktorý účinkuje ako zmäkčovadlo polystyrénu. [30]

Optimálny obsah montmorillonitu, ktorý vykazuje najlepšiu tepelnú stabilitu nanokompozitu, je 5 hm%. Na zlepšenie mechanických vlastností nanokompozitu je to 7,5 hm%. [31]

Nanofil ® 9 -jedná sa o plnivo MMT od firmy Süd - Chemie AG, používané na prípravu polymerných nanokompozitov, kde ponúka širokú škálu uplatnení. Nanofil ® 9 výrazne zvyšuje mechanické, tepelné a chemické vlastnosti výsledných nanokompozitov. Produkty sú ideálne na oplášťovanie káblov, technické diely v automobilovom priemysle, elektroniku atď.. [15]

3.3 Vlákňový kompozit

Výstuž v tvare vlákien, môže byť dlhá, neprerušená po celej dĺžke súčiastky, alebo krátka. Vlákna sú vždy omnoho pevnejšie než rovnaké materiály v kompaktnej podobe. Pevnosť vlákien rastie so zmeňujúcim sa prierezom, pretože prirodzené defekty štruktúry sú u vlákien malých priemerov tiež malé a navyše priaznivo orientované svojím ďalším rozmerom v smere osy vlákna. [6,17]

Pevnosť vlákna závisí tiež na jeho dĺžke. Čím sú vlákna dlhšie, tým je spevnenie efektívnejšie pri prenášaní zaťaženia. Na druhej strane, kratšie vlákna sa ľahšie spracovávajú a sú preto omnoho lacnejšie. Rastúca hrúbka laminátu vedie k znižovaniu pevnosti kompozitu a modulu pevnosti, nakoľko vzrastá pravdepodobnosť prítomnosti defektov. K znižovaniu dovolenej pevnosti prispieva aj prostredie, ako napríklad únavové zaťaženie, vlhkosť a teplota.[6,7]

Väčšina vyrábaných vlákien má kruhový prierez o priemere od 5 do 20 μm . Menšie priemery sa nepoužívajú z technologických dôvodov - produkty s veľmi tenkými vláknami sa náročne presycujú matricami. [5]

3.3.1 Uhlíkové vlákna

Uhlíkové vlákna v súčasnosti patria medzi najpoužívanejšie výstuže vôbec. Je to dané predovšetkým tým, že majú jeden z najlepších pomerov pevnosti a tuhosti k mernej hmotnosti. Väčšinou sa vyrábajú pyrolýzou polyakrylonitrilových vlákien PAN.

Tieto vlákna majú vysokú pevnosť, malú objemovú hmotnosť, vysokú chemickú odolnosť, ale napríklad aj nemennosť vlastností až do teplôt 2000 °C (pre porovnanie väčšina ostatných vlákien svoje vlastnosti stráca už pri 800 °C). Avšak uhlíkové vlákna sú nad 400°C citlivé na oxidáciu a preto ich treba chrániť oxidačne odolným povrchom. Elektrická vodivosť uhlíkových vlákien stúpa s teplotou pričom vlákna sú dostatočne odolné proti oxidácii aj pri vysokých teplotách (do 400°C). Sú vysoko anizotropné, tj. ich vlastnosti v pozdĺžnom a priečnom smere sa výrazne líšia. V porovnaní s inými vláknami

majú ale výrazne menší modul pružnosti v kolmom smere k ose vlákna, a taktiež majú menšiu ťažnosť než napríklad vlákna sklenené. Uplatnenie polymérnych kompozitov vystužených uhlíkovými vláknami sa nachádza takmer vo všetkých odvetviach ako napr. konštrukčné prvky v automobilovom a leteckom priemysle, rámy športových potrieb, ortopedické protézy v zdravotníctve atď. [3,16,17]

3.3.2 Sklenené vlákna

Sklenené vlákna sú amorfné, pretože roztavená zmes oxidov má veľmi malú kryštalizačnú rýchlosť. Vyrábajú sa ťahaním taveniny zmesi oxidov Si, Al, Ca, Mg a B s veľmi malým podielom oxidov alkalických kovov Na a K. V porovnaní s ostatnými typmi vlákien je výroba sklenených vlákien jednoduchá, vďaka čomu je ich využitie ekonomicky výhodné.

Tieto vlákna sú vo veľkej miere využívané v kompozitných materiáloch kvôli svojej vysokej pevnosti v ťahu, vysokej odolnosti voči nárazom a dobrej chemickej odolnosti. Mechanické vlastnosti sklenených vlákien vo veľkej miere závisia od stavu ich povrchu. Zlepšenie vlastností týchto vlákien je možné dosiahnuť za pomoci vytvárania povlakov, ktoré sú nanášané na jednotlivé vlákna pred ich združením do prameňov.

V dnešnej dobe sa najčastejšie používajú tri typy sklenených vlákien: S-sklo (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO), E-sklo (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , B_2O_3) a kryštalové sklo (quartz, SiO_2). Kompozitné materiály s polymérou matricou a sklenenou výstužou sú využívané vo veľkej miere v letectve, automobilovom priemysle, pri výrobe trupov malých a stredne veľkých lodí, ako aj na výrobu športového náčinia. [5,16,17]

V nasledujúcej tabuľke (Tab. 3) sú porovnané tepelné vlastnosti vybraných sklenených a uhlíkových vlákien.

Tab. 3 Teplotný limit pre použitie vybraných sklenených a uhlíkových vlákien [10]

Materiál vlákna	Štruktúra	Teplotný limit pre použitie T_{\max} [°C]
S sklo	Amorfná	700
E skolo		700
HT uhlík	Kryštalická	>1500
HM uhlík		>1500

4. Termomechanické vlastnosti polymérov

Tepelné vlastnosti polymérov sú z veľkej časti určené ich makromolekulárnou štruktúrou a vnútornými väzbami. Pohyby atómov, molekulových segmentov a molekúl spôsobené tepelnou energiou závisia od chemickej a fyzikálnej štruktúry polyméru. Oboje termoplasty a reaktoplasty sa pri zahrievaní rozširujú. U termoplastov, vzhľadom na zvýšený pohyb atómov, bočných reťazcov a molekulových segmentov, podiel sekundárnych valenčných väzieb klesá, čo spôsobuje, že termoplast stráca svoju súdržnosť, to znamená, že sa topí. U reaktoplastov je možnosť pohybu molekúl určená trojrozmernou sieťou. Jedným z dôsledkov zosieťovania reaktoplastov je to, že aplikácia tepla vedie k zmäkčeniu, ale nie k taveniu. Siete sú zničené v rozkladných procesoch, t.j. primárne valenčné väzby sú rozdelené. [32]

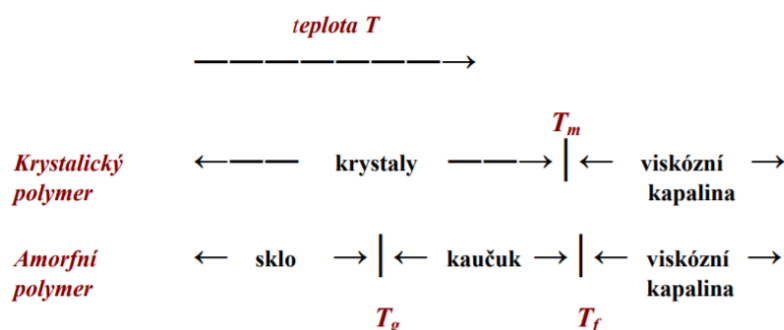
4.1 Prechodové oblasti polymérov

Vlastnosti polymérov sú podobne ako u iných materiálov závislé na teplote. V určitej oblasti teplôt sa ale tieto zmeny zrýchľujú a môžu sa meniť dokonca skokom. Takéto oblasti sa nazývajú *prechodovými username*, ktoré sú charakterizované prechodovými teplotami: T_g - *teplota skleneného prechodu*, T_f - *teplota viskózneho toku* (pre amorfné plasty), T_m - *teplota topenia* (pre smemikryštalické a vysokokryštalické plasty). V závislosti na teplote sa polymér môže nachádzať v stave sklovitom, kaučukovitom alebo kvapalnom (obr. 7). [8, 33]

Pre každý polymér je charakteristická tzv. termomechanická krivka, ktorá udáva teplotnú závislosť deformácií (resp. napätí) vznikajúcich pôsobením konštantnej vonkajšej sily (vzniká konštantná deformácia). Pod teplotou T_g sa amorfný polymér nachádza v sklovitom stave. Medzi teplotou T_g a T_f sa nachádza v kaučukovitom stave, pre ktorý je charakteristická prevažne vratná deformácia. [34]

Pri teplote viskózneho toku T_f narastá intenzita zmien vlastností polyméru. Pri tejto teplote stráca hmota svoje kaučukovité vlastnosti a mení sa na vysoko viskóznou kvapalinu. Nad touto teplotou leží oblasť spracovateľnosti materiálu. Zvýšením teploty klesajú medzimolekulárne sily a tým sa znižuje aj viskozita taveniny. Pri ďalšom zvyšovaní teploty začne prebiehať tepelná degradácia polyméru (teplota T_z). Zosieťované amorfné polyméry sa v porovnaní s lineárnymi správajú odlišne nad teplotou T_f . [33]

U semikryštalického polyméru pod T_g sa amorfný podiel nachádza v sklovitom stave, medzi T_g a T_m je v polyméri amorfný podiel v kaučukovitom stave, nad T_m prechádza do kaučukovitého stavu aj kryštalický podiel. Vysoko kryštalické polyméry nevykazujú kaučukovitú oblasť. [34]

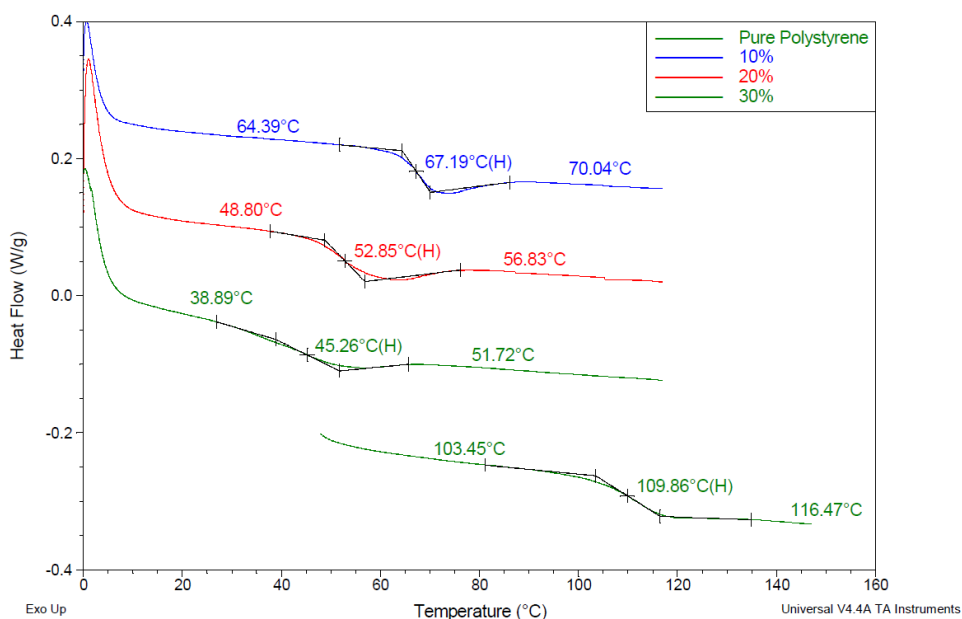


Obr. 7 Schematické rozdelenie jednotlivých fáz v kryštalickom a amorfnom polyméri v závislosti na rastúcej teplote. T_g – teplota skleného prechodu, T_m – teplota topenia kryštalického podielu, T_f – teplota plastického toku [34]

4.2 Teplota skleného prechodu T_g

Teplota skleného prechodu je jednou zo základných charakteristík väčšiny polymérov. Súvisí predovšetkým s mechanickými a difúznymi vlastnosťami materiálu. Pri tejto teplote sa začína pohyblivosť celých veľkých častí (segmentov) reťazca.

K pohyblivosti segmentov dochádza iba u amorfných polymérov, v ktorých sú molekuly v konformácii náhodného kľbka, kryštalické polyméry teplotu skleného prechodu T_g nemajú. Teplotu T_g je možno ovplyvniť napr. pridaním zmäkčovadiel, ktoré znížia medzimolekulárnu súdržnosť a tým aj T_g . [8, 35]



Obr. 8 DSC krivky znázorňujú vplyv zmäkčovadla na teplotu skleného prechodu polystyrénu. [34]

Analýza vplyvu zmäkčovadla na polystyrén pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC) je na obr. 8. Na tomto obrázku možno vidieť čistý polystyrén s T_g 109°C, a účinok obsahu (10, 20 a 30%) zmäkčovadla na zníženie T_g (67°C, 52°C a 45°C).

5 Diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC)

Diferenciálna skenovacia kalorimetria (differential scanning calorimetry) je jednou z najrozšírenejších metód termickej analýzy. V porovnaní s ostatnými metódami termickej analýzy má DSC pravdepodobne najuniverzálnejšie využitie, možno pomocou nej testovať pevné aj kvapalné vzorky vo veľmi širokom rozmedzí teplôt. K výhodám DSC patrí aj presnosť merania a veľmi malá spotreba skúmanej látky (rádovo len v miligramoch). [36]

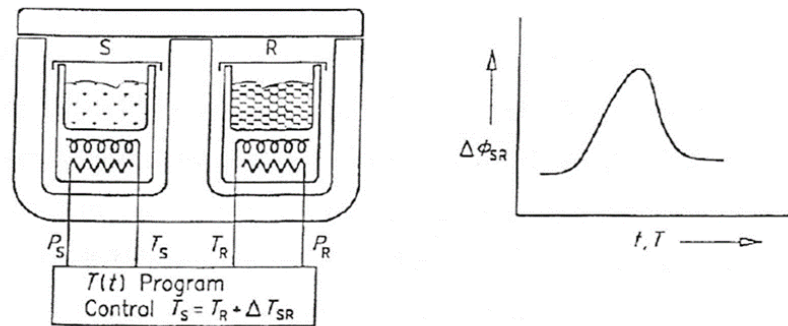
Podstatou metódy DSC sú dva lineárne vyhrievané termostaty. Jeden z nich obsahuje miskú s analyzovanou vzorkou, druhý obsahuje miskú prázdnu, ktorá slúži ako referencia. Pojem diferenciálna znamená, že sa plynule porovnávajú teploty v oboch miskách. Pokiaľ sa vo vzorke neodohrávajú žiadne zmeny, majú obe misky rovnakú teplotu. Ak ale vo vzorke dôjde k nejakej zmene (topenie, tuhnutie, sublimácia, sklený prechod, fázové zmeny atď.), vzorka teplo buď spotrebováva (endotermické zmeny ako topenie, var, sublimácia, niektoré rozkladné reakcie, redukcia, fázové prechody), alebo uvoľňuje (exotermické zmeny ako kryštalizácia alebo oxidácia). Touto energetickou potrebou vzorky sú narušené rovnovážne podmienky medzi vzorkou a referenciou.[37,38]

Diferenciálna skenovacia kalorimetria existuje v dvoch základných prevedeniach:

- *DSC s kompenzáciou príkonu (the power compensation DSC)*
- *DSC s tepelným tokom (the heat flux DSC)*

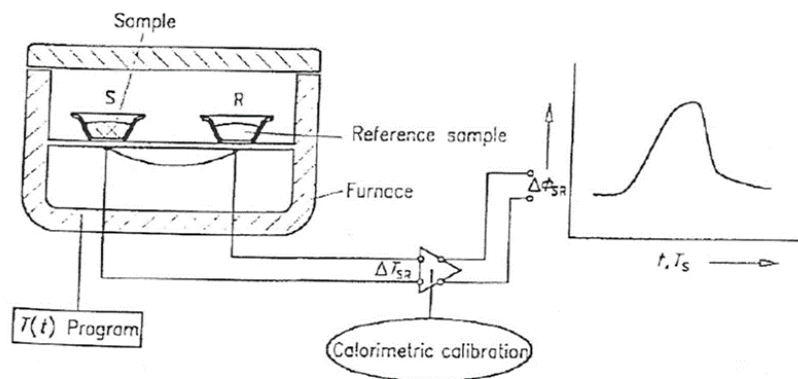
Pri **DSC s kompenzáciou príkonu** sa udržiava nulový teplotný rozdiel medzi vzorkou a referenciou dodávaním elektrického prúdu buď vzorke alebo referencii. Základom sú dve oddelené meracie cely a dva tepelné zdroje (viď. Obr. 9), obe vzorky sú zahrievané rovnakou rýchlosťou. V oboch vzorkách zostáva rovnaká teplota vďaka

kompenzácií príkonu. Meranou veličinou je elektrický príkon, ktorý je potrebný k udržaniu konštantnej teploty oboch vzoriek. [39]



Obr. 9 DSC s kompenzáciou príkonu [38]

Pri DSC s tepelným tokom sú obe vzorky, referenčná aj meraná, umiestnené na samostatných teplotných snímačoch v spoločnej kalorimetrickej cele (viď. Obr. 10). Meranie rozdielu príkonu je nahradené meraním rozdielu teplôt analyzovanej a referenčnej vzorky, ktoré sú spojené tepelným mostom. Pri zmenách teploty v meranej vzorke, je rozdiel teplôt zaznamenaný ako tepelný tok od vzorky, alebo do vzorky a je považovaný za úmerný rozdielu teplôt. [39]



Obr. 10 DSC s tepelným tokom [38]

4.2 DSC termogramy

Výsledkom diferenciálnej skenovacej kalorimetrie sú termogramy, nazývané aj kalorimetrické krivky, ktoré vyjadrujú tepelný tok (Φ_m) ako funkciu teploty, alebo času.

Termoanalytické krivky sa registrujú a publikujú medzinárodne zjednoteným spôsobom tak, že nárast teploty sa zaznamenáva zľava doprava, endotermické peaky

od základnej čiary smerom nahor a exotermické peaky od základnej čiary smerom nadol. Prehľad príčin vzniku peakov počas DSC analýzy materiálu je v Tab.4. [37]

Tab. 4 Fyzikálne a chemické procesy vzniku peaku pri meraní pomocou DSC [32]

Fyzikálne procesy			Chemické procesy		
	Endoterm.	Exoterm.		Endoterm.	Exoterm.
Topenie	X		Degradácia	X	X
Kryštalizácia		X	Dehydratácia	X	
Skelný prechod	Bez píku, skok		Vytvrdenie, zosieťovanie		X
Sublimácia	X		Oxidačná degradácia		X
Vyparovanie	X		Polymerizácia		X

Definície pojmov, ktoré popisujú časti a body DSC krivky:

Nulová čiara (základná čiara prístroja, zero line, instrument baseline) je krivka nameraná s prázdny zariadením, tj. bez vzoriek a bez misiek alebo s prázdny miskami bez vzoriek. Zobrazuje tepelné správanie meracieho systému bez vzoriek. Nulová čiara je potrebná na meranie tepelnej kapacity [37]

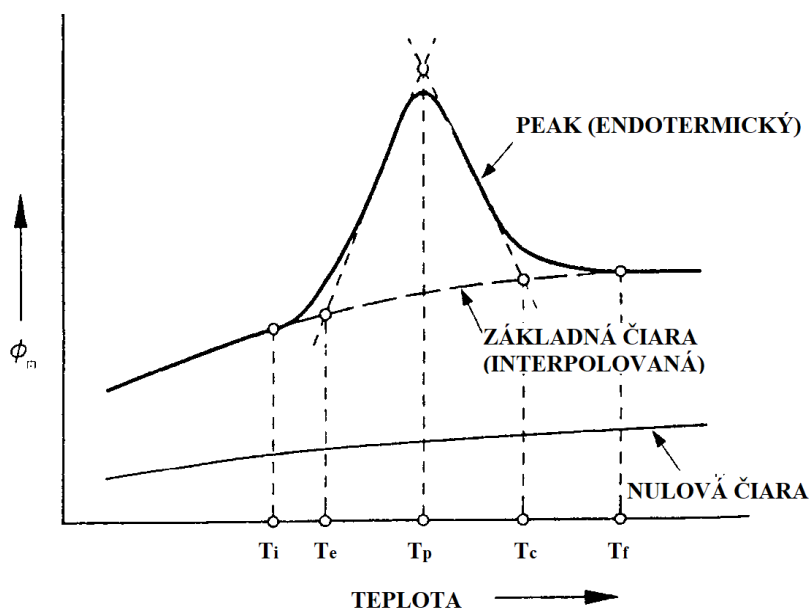
Základná čiara skúšobnej vzorky (specimen baseline) – tá časť krivky záznamu, na ktorej sa nevyskytujú žiadne reakcie alebo zmeny, spravidla sa uvažuje tá časť krivky, ktorá je mimo oblasť peaku, alebo skoku a jej priebeh, respektíve zmena tepelnej kapacity v závislosti na čase, je približne lineárna. Základná čiara teda odráža teplotnú závislosť tepelnej kapacity skúšobnej vzorky. [40]

Virtuálna základná čiara (virtual baseline) je myslená čiara, ktorá sa používa na preloženie reakčnej alebo prechodovej zóny, pomocou nej je možné stanoviť vrcholovú oblasť, z ktorej možno zistiť teplo premeny. Virtuálna čiara vzniká interpoláciou alebo extrapoláciou základnej čiary skúšobnej vzorky, pričom interpolovaná a extrapolovaná čiara sa nemusí zhodovať. [41]

Skok (step) je náhla kladná alebo záporná zmena výšky DSC krivky vo vymedzenom rozsahu teplôt. Skok môže byť spôsobený napr. skleným prechodom

(obr. 10) Výškou skoku sa rozumie rozdiel medzi výškou extrapolovanej základnej čiary pred skokom a po skoku. [41]

Peak je časť DSC krivky, ktorá sa odchyľuje od základnej čiary skúšobnej vzorky, vystupuje k maximu alebo k minimu a následne sa vracia k základnej čiare skúšobnej vzorky. Plocha peaku je ohraničená peakom a interpolovanou virtuálnou čiarou. Výška peaku je najväčšia zvislá vzdialenosť medzi intropolovanou virtuálnou základnou čiarou a DSC krivkou v priebehu peaku. Šírkou peaku sa rozumie vzdialenosť medzi počiatočnou a konečnou teplotou, alebo časom peaku (vid'. obr. 11). [41]



Obr. 11 DSC krivka s charakteristickými pojmami a teplotami [37]

T_i – Počiatočná teplota peaku

T_e – Extrapolovaná / interpolovaná teplota onsetu (začiatku) peaku

T_p – Maximálna teplota peaku

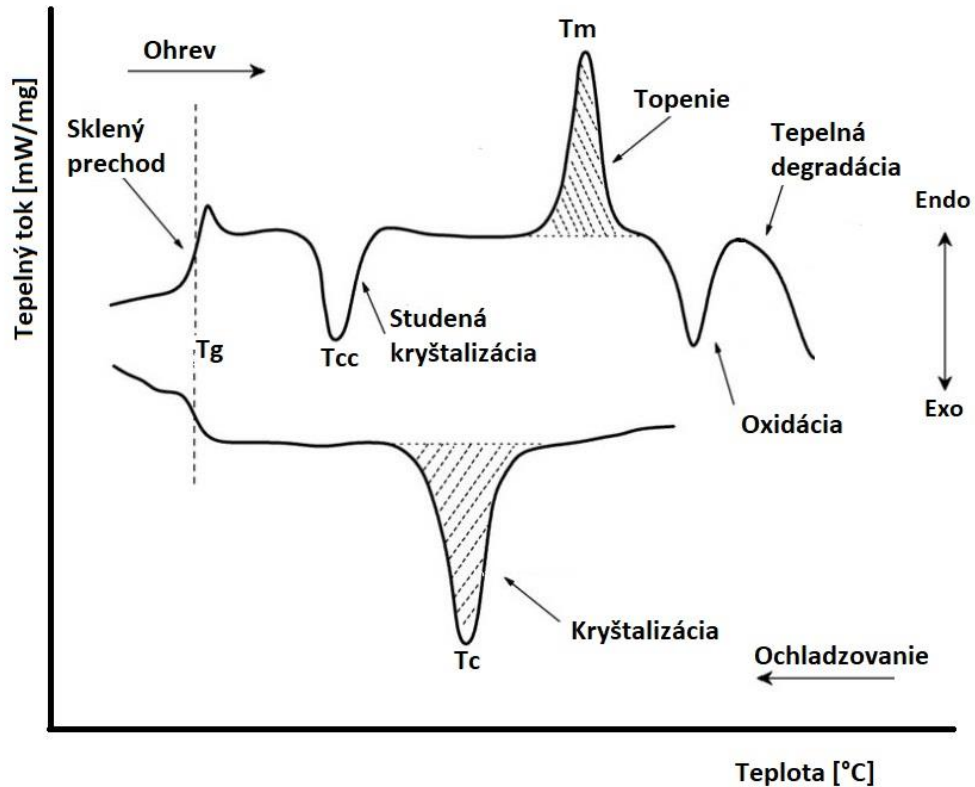
T_c – Extrapolovaná / interpolovaná teplota konca peaku

T_f – Konečná teplota peaku

5.2 Analýza DSC termogramu

Diferenciálnou skenovaciou kalorimetriou sú študované tepelné vlastnosti látok a materiálov. Táto metóda je využívaná pri výrobe skla, keramiky, farmaceutík, plastov, polymérov, potravín atď. DSC má široké spektrum využitia, najčastejšie sa pomocou nej určujú: teploty topenia, sklených prechodov a kryštalizácií najrôznejších materiálov

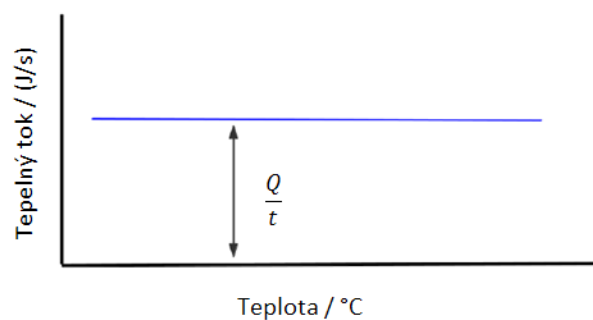
(obr. 12). Konkrétne aplikácie nachádza v štúdiu polymérov, emulzií, kinetiky reakcií či tepelnej vodivosti materiálov. Štandardný teplotný rozsah prístrojov je -100 až 600°C . [42]



Obr. 12 DSC Termogram s popisom charakteristických prechodov [43]

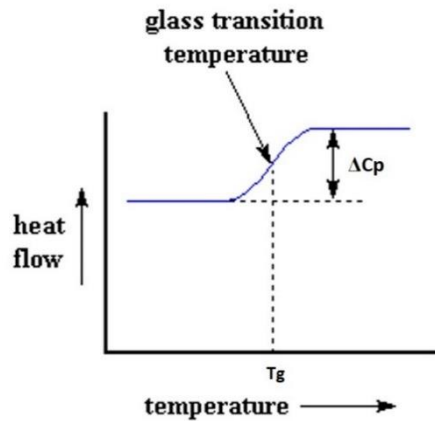
Merná tepelná kapacita (C_p) je pojem, pod ktorým sa rozumie tepelná energia potrebná k ohrevu jednotky hmotnosti materiálu o jeden stupeň Kelvina. Okrem DSC neexistuje žiadna iná metóda, ktorá určuje mernú tepelnú kapacitu závislú na teplote tak rýchlo a v takom veľkom rozsahu teplôt s dostatočnou presnosťou. [44]

Ak je tepelná kapacita konštantná, tj. nezávislá na teplote, priebeh DSC krivky je konštantný ako je naznačené na Obr. 13.



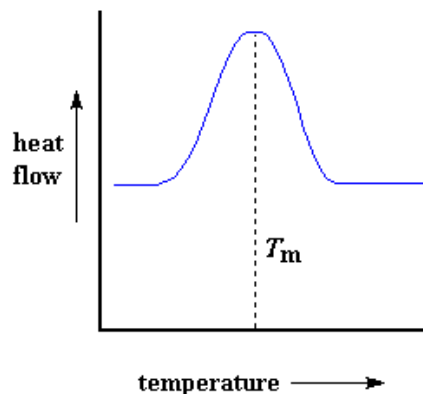
Obr. 13 Priebeh konštantnej tepelnej kapacity na DSC [45]

Sklený prechod je spojený so zmenou vnútornej štruktúry materiálov, čo sa prejaví hlavne na mechanických vlastnostiach, pod teplotou skleného prechodu je materiál krehký a tvrdý, nad teplotou skleného prechodu sa materiál stáva pružným. Sklený prechod spravidla nemení iba mechanické vlastnosti materiálu, ale aj tepelnú kapacitu, čo sa využíva pri meraní pomocou DSC. Typický sklený prechod je zobrazený na obr. 13 ako plynulý nárast tepelného toku. Ako teplotu skleného prechodu (T_g) označujeme hodnotu uprostred tohto prechodu, teda inflexný bod krivky. [36]



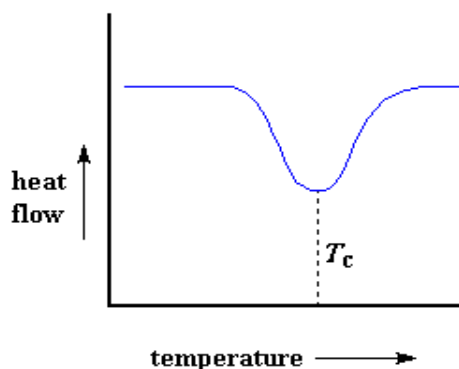
Obr. 14 Priebeh skelného prechodu na DSC krivke [45]

Topenie je prechod, ktorý sa vyskytuje u termoplastických polymérov, ako je napr. polypropylén, polyvinylchlorid, polystyrén a polyfenylensulfid atď. Ide o endotermický proces. Teplota materiálu zostáva konštantná napriek kontinuálnemu ohrievaniu, dochádza teda k absorpcii tepla vzorkou a premene tejto energie na topenie. Na DSC krivke sa tento jav prejaví s rovnakým tvarom peaku ako kryštalizácia, avšak v opačnom smere (obr. 15). Teplota topenia (T_m) je deklarovaná ako vrchol peaku a energia spotrebovaná na topenie sa získa integráciou peaku. Polydisperzné systémy (napríklad polyméry) majú na rozdiel od čistých monodisperzných systémov oblasti teplôt topenia a kryštalizácie, tj. celá vzorka sa neroztopí či neskryštalizuje pri jednej teplote. [42,44]



Obr. 15 Zobrazenie topenia na DSC krivke [45]

Kryštalizácia polymérov predstavuje skladanie makromolekúl do usporiadaných (kryštalických) útvarov. Ide o exotermický proces, dochádza teda k zníženiu dodávaného tepla do systému, čo sa prejaví záporným peakom na krivke (Obr. 16). Teplota kryštalizácie (T_c) sa určuje v lokálnom minime peaku, a teplo kryštalizácie možno získať integráciou peaku. [42]



Obr. 16 Zobrazenie kryštalizácie na DSC krivke [45]

Zvýšením teploty dochádza u polymérov k ich mäknutiu, alebo prípadne k topeniu (zosieťované polyméry roztaviť nemožno). Pri ďalšom zvyšovaní teploty dochádza už k zmene štruktúry polyméru, nastáva jeho rozklad - **degradácia** (zosieťované polyméry degradujú priamo ako tuhá látka, zatiaľ čo degradácii termoplastov predchádza prechod do kvapalného stavu – taveniny. Napríklad teplota topenia polypropylénu (PP) sa pohybuje v rozmedzí (160 ÷ 170) °C, vstrekováním sa spracováva bežne pri teplotách (200 ÷ 240) °C a začiatok tepelného rozkladu nastáva pri teplote cca. 260 °C. [41]

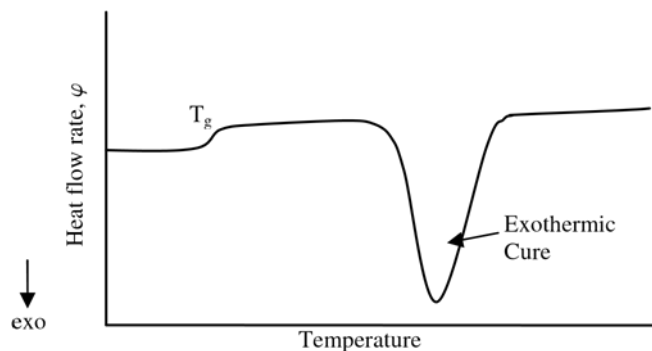
Degradácia polyméru je nevratný proces a môže prebiehať tromi spôsobmi: niektoré polyméry tzv. depolymerujú, u iných dochádza k deštrukcii alebo k degradačnému sieťovaniu.

- **Depolymerácia** – štiepenie polymérov na nízkomolekulárne látky, prípadne monomér, bez toho aby sa zmenilo ich chemické zloženie (typické pre PMMA, PTFE, PS, ad.).
- **Deštrukcia** – rozštiepenie ľubovoľnej väzby v reťazci, odštiepovanie nízkomolekulárnych látok (napr. vody, chlorovodíku, alkoholu), pričom dochádza ku zmene chemického zloženia polyméru a k prudkému poklesu molárnej hmotnosti. Príkladom je polyvinylchlorid (PVC), ktorý sa rozkladá za vzniku chlorovodíku.
- **Degradačné sieťovanie** – prevláda nad štiepnymi reakciami, napr. pri tepelnom starnutí gúm alebo v záverečnej fáze deštrukcie PVC. [8]

Oxidácia polyméru je jeden z mechanizmov degradácie polymérov. Môže prebiehať samovoľne na vzduchu alebo pôsobením oxidačného činidla. Následkom toho dochádza v materiáli k degradácii, teda štiepeniu makromolekúl, poklesu molekulovej hmotnosti a môže dôjsť až ku depolymerácii. Oxidácia sa prejavuje zmenou vzhľadu materiálu (žltnutie, škvrny, strata lesku, krídovatenie) a stratou mechanických vlastností (húževnatosť, ťažnosť, pevnosť). Za normálnych podmienok je rýchlosť oxidácie materiálu nízka, zvyšuje sa však vplyvom UV žiarenia, vyšších teplôt a mechanickým namáhaním. [38]

Vytvrdzovanie je dôležitý faktor pri spracovávaní reaktoplastických živíc. V praxi je veľmi náročné určiť, kedy dôjde ku 100 % stupňu vytvrdenia živice, pretože sa nikdy „vzájomne nezídu“ všetky zložky zosieťovania. Úplné vytvrdenie živice je definované najvyššou možnou teplotou skleneného prechodu, alebo najvyšším možným počtom zosieťovania, ktoré boli dokázané vhodnými skúšobnými metódami. Na kvantifikáciu úplného stupňa vytvrdenia sa najčastejšie používa stanovenie zvyškového reakčného tepla materiálu pomocou DSC, kedy sa zahrieva niekoľko miligramov živice. Z tepelného toku medzi vzorkou a referenčnou látkou je možné zmerať reakčné teplo alebo entalpiu. Stupeň vytvrdenia sa stanoví z pomeru ešte merateľnej zvyškovej entalpie a celkovej reakčnej entalpie, ktorá sa uvoľní pri vytvrdzovaní nezreagovanej živice. [7]

Vytvrdzovanie je na DSC krivke znázornené ako veľký exotermický peak. Začiatok vytvrdzovania začína teplotou, pri ktorej sa tok tepla odchyľuje od základnej čiary a exotermická teplota peaku zobrazuje maximálny stupeň vytvrdenia živice. Po dokončení vytvrdzovania alebo zosieťovania sa tepelný tok DSC vráti na kvázi-lineárnu základnú čiaru. Zintegrovaním plochy ohraničenej exotermickým peakom získame teplo vytvrdzovania. Na obr. 17 je znázornený typický DSC termogram získaný zahrievaním nevytvrdeného reaktoplastového systému živice konštantnou rýchlosťou.[44]



Obr. 17 DSC Termogram nevytvrdenej reaktoplastickej živice [44]

5.3 Faktory ovplyvňujúce DSC

DSC je termodynamická metóda, a preto priebeh kriviek závisí na veľkom počte rôznych faktorov. Medzi najdôležitejšie faktory ovplyvňujúce meranie patria:

- *Rýchlosť ohrevu*- Pri použití vyššej rýchlosti ohrevu než je doporučená (5 až 20°C/min) sa lineárne s touto rýchlosťou zvyšuje aj maximálna teplota peaku a plocha peaku.
- *Hmotnosť* - Zvýšenie hmotnosti vzorky spôsobuje nežiadúce zväčšovanie šírky peaku a tým k znižovaniu rozlišovacej schopnosti metódy. Zníženie hmotnosti je zase limitované citlivosťou prístroja. Doporučené hmotnosti sú niekoľko miligramov až 1 gram.
- *Veľkosť zŕn vzorky a ich umiestnenie na miskách prístroja*- Snahou je, aby veľkosť zŕn vzoriek bola pokiaľ je to možné rovnaká a aby bolo rozmiestnenie vzoriek v miskách rovnomerné. Prípadné nedostatky sa môžu výrazne prejaviť predovšetkým na symetrii a ploche peaku.
- *Čistota vzorky*- prítomnosť nečistôt na vzorke môže výrazne ovplyvniť vyslený tvar DSC krivky a tým aj výsledok merania.
- *Vplyv prístroja*- základné časti termoanalytického prístroja, ako je zdroj tepelnej energie, systém registrácie teploty, spôsob záznamu termogramu, spôsob kontroly atmosféry a predovšetkým typ, materiál a geometrický tvar držiaku vzorky. To sú faktory, ktoré ovplyvňujú výsledky termickej analýzy. [35]

Experimentálna časť

Cieľom práce je charakterizovať možnosti hodnotenia vlastností kompozitov s polymérnou maticou pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie (DSC). Analyzovaná bola vzorka čistého plyméru a vzorky polymérnych nanokompozitov s rôznym obsahom výstuže, pričom každá vzorka v experimente 1 bola ohrievaná vždy dvakrát. Z prvého ohrevu vzorky možno zistiť jej tepelnú históriu a vplyv výrobného procesu. Druhý ohrev ukazuje tepelné vlastnosti samotného materiálu. V experimente 2 boli vzorky ohrievané len jedenkrát, z dôvodu určenia teploty degradácie vzoriek. Výsledky meraní boli následne vyhodnotené pomocou softwaru, získané krivky boli ďalej analyzované.

6 Zariadenia použité na meranie

Analýza vzoriek bola vykonaná v laboratóriu Ústavu materiálového inžinierstva, kde sa nachádza diferenciálny skenovací kalorimeter NETZSCH STA 409 PC LUXX (Obr. 18). Rozsah meracích teplôt prístroja je -120°C až $+600^{\circ}\text{C}$. Rozsah hmotností vzoriek, ktoré je možné pomocou tohoto prístroja merať je 5 mg až 18 g (najčastejšie 20-50 mg). [46]



Obr. 18 Prístroj pre termickú analýzu NETZSCH STA 409 PC LUXX [47]

Tento prístroj zaznamenáva tepelný príkon dodávaný do vzorky, potrebný k udržaniu nulového teplotného rozdielu medzi vzorkou a referenčnou vzorkou. Meranie

prebieha pri konštantnom ohreve, alebo ochladzovaní v peci vo zvolenej atmosfére napr. dusík. Viac o metóde diferenciálnej skenovacej kalorimetrie sa nachádza v kapitole 5.

Na zistenie hmotnosti jednotlivých analyzovaných vzoriek a misiek bola použitá analytická digitálna váha KERN 770 (obr.19), ktorá váži s presnosťou až 0,01 mg.

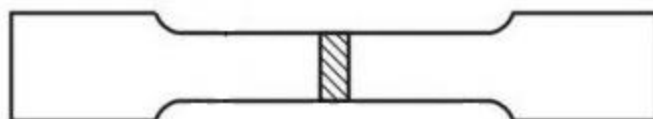


Obr. 19 Analytická digitálna váha KERN 770 [48]

7 Vzorky

7.1 Experiment 1

V prvom experimente bol analyzovaný čistý polystyrén, a polymérne nanokompozity s polystyrénovou maticou s rôznym obsahom nanoplňiva MMT (1 – 5 hm% MMT). Polystyrén bol od firmy SYNTHOS Kralupy a.s. Krasten® 171 (K171), a nanočastice MMT Nanofil® 9 od firmy Süd - Chemie AG. Charakteristika polystyrénu je v kapitole 2.1.4 a o montmorillonite hovorí kapitola 3.2.1. Nanokompozity boli pripravené miešaním taveniny polyméru. Táto metóda spočíva v miešaní roztaveného termoplastu s upraveným organoíloom a následnom chladení zmesi. Materiál bol dodaný v tvare skúšobných tyčí na ťahovú skúšku plastov, ktoré boli označené číslami 1- 4. Výroba skúšobných telies prebehla podľa normy ISO 294-1, vstrekaním taveniny o teplote 220°C do formy s tepotou 45°C. Meraná vzorka bola odobraná vždy zo stredú telesa, aby boli podmienky všetkých meraní pokiaľ možno rovnaké, tento segment znázorňuje vyšrafovaná časť na obr. 20.



Obr. 20 Tvar telesa s vyznačeným miestom odberu vzorky [13]

Cieľom experimentu bolo určiť vplyv obsahu výstuže – montmorillonitu na kvalitu materiálu.

7.2 Experiment 2

V druhom experimente boli analyzované a porovnávané 2 kompozitné materiály. Prvým z nich bol uhlíkový laminát zložený z epoxidovej živice GRM systems LG 730, GRM systems tužidla HG 350 a uhlíkových vlákien: LG 730 + HG 350 + CF. Viac o materiáli hovorí kapitola 2.1.2. Druhý skúmaný materiál bol tiež uhlíkový laminát zložený z epoxidovej živice GRM systems LG 730, GRM systems tužidla HG 350 a uhlíkových vlákien obohatený o nanočastice grafénu (2 hm% grafénu): LG 730 + HG 350 + CF + grafén. Grafén je charakterizovaný v kapitole 3.1.2. Materiál bol dodaný vo forme sendviču s polyuretánovým jadrom. Materiál bol v tvare skúšobných tyčí na skúšku rázom v ohybe plastov, ktoré boli označené číslami 1 a 2. Meraná vzorka bola odobraná vždy zo stredu telesa, aby boli podmienky oboch meraní pokiaľ možno rovnaké, tento segment znázorňuje vyšrafovaná časť na obr. 21.



Obr. 21 Tvar telesa s vyznačeným miestom odberu vzorky [8]

Cieľom experimentu bolo určiť vplyv grafénu na tepelnú stabilitu uhlíkového laminátu.

8 Postup merania

Meranie bolo uskutočnené v súlade s normou ČSN EN ISO 11357-1 v oboch experimentoch.

8.1 Príprava vzoriek

Samotná príprava vzoriek je jedným z najdôležitejších krokov pred začatím merania. Najskôr sa zo stredu telesa oddelil segment pomocou ručnej píly. Následne sa z daného segmentu vyrezala vzorka do približného tvaru, prípadne sa okraje ešte dobrúsili pomocou brúsneho papiera. Jednalo sa o okrúhly tvar terčiku, tak aby sa vzorka zmestila do kelímku.

Príprava vzoriek v druhom experimente bola náročnejšia, nakoľko bolo nutné oddeliť polyuretánové jadro od vonkajšej dosky sendviča. Prítomnosť polyuretánu by ovplyvnila celkové meranie tepelnej stability skúmaného uhlíkového laminátu.

Prípravené vzorky vo finálnom tvare sa zväžili pomocou analytickej digitálnej váhy KERN 770. Hmotnosti vzoriek v experimente 1 sa pohybovali v rozmedzí 14 mg až 24,51 mg (Tab. 5). V experimente 2 boli hmotnosti vzoriek 22,2 a 15,6 mg (Tab. 6). Norma ČSN EN ISO 11357-1 uvádza, že hmotnosť vzorky sa má pohybovať medzi 2 mg a 40 mg, čo bolo v oboch experimentoch splnené.

Okrem vzoriek boli pomocou váhy zmerané aj hmotnosti hliníkových misiek určených pre DSC meranie (miska pre analyzovanú vzorku a referenčná miska). Následne sa do kelímku vložila pomocou pinzety meraná vzorka. Potom sa miska so vzorkou aj referenčná (prázdna) miska umiestnili do zariadenia.

Tab. 5 Namerané hmotnosti jednotlivých vzoriek pred prvým a druhým ohrevom v experimente 1

Vzorka	PS1 Čistý PS		PS2 PS + 1 hm% MMT		PS3 PS + 3 hm% MMT		PS4 PS + 5 hm% MMT	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Ohrev								
Hmotnosť [mg]	24,5	24,4	14	14,1	23,8	24,1	20,7	20,1

Tab. 6 Namerané hmotnosti jednotlivých vzoriek pred prvým ohrevom v experimente 2

Vzorka	Epoxid + tužidlo + uhlíkové vlákno	Epoxid + tužidlo + uhlíkové vlákno + grafén
Ohrev	1.	1.
Hmotnosť [mg]	22,2	15,6

8.2 Príprava programu a meranie

Na základe poznatkov analyzovaného materiálu sa pomocou počítačového softwaru nastavil teplotný program, ktorému bola vzorka podrobená. Na začiatku boli do programu vložené hodnoty hmotností vzorky a misiek. Potom sa nastavili rýchlosti ohrevu a ochladzovania podľa normy a teploty boli nastavené podľa analyzovaného materiálu.

Program pozostával zo štyroch krokov, ktoré šli postupne za sebou (tab.7 pre experiment 1 a tab. 8 pre experiment 2). Dĺžku trvania jednotlivých úsekov si software vypočítal sám na základe zadaných teplôt a rýchlostí. V programe bola nastavená aj teplotná poistka, ktorej hodnota bola 10° C nad teplotou ohrevu, aby nedošlo poškodeniu, alebo prehriatiu zariadenia.

Počiatočná, východisková teplota bola zvolená teplota v miestnosti, v našom prípade 25°C. Ak sa teplota vnútri zariadenia a nastavená teplota nezhodovali, prístroj tento rozdiel vyrovnal.

Tab. 7 Teplotný program v experimente 1

	Teplota [°C]	Rýchlosť [K/min]	
Ohrev ↗	170	10	Konečná teplota ohrevu sa nastavuje cca 50°C nad teplotou topenia materiálu
Izotermické ochladzovanie ↘	160	1	Pomalé ochladzovanie
Ochladzovanie ↘	20	5	Rýchle ochladzovanie
Finalna teplota ↗↘	20	-	Konečná teplota

Tab. 8 Teplotný program v experimente 2

	Teplota [°C]	Rýchlosť [K/min]	
Ohrev ↗	300	10	Konečná teplota ohrevu sa nastavuje cca 50°C nad teplotou topenia materiálu
Izotermické ochladzovanie ↘	290	1	Pomalé ochladzovanie
Ochladzovanie ↘	20	5	Rýchle ochladzovanie
Finalna teplota ↗↘	20	-	Konečná teplota

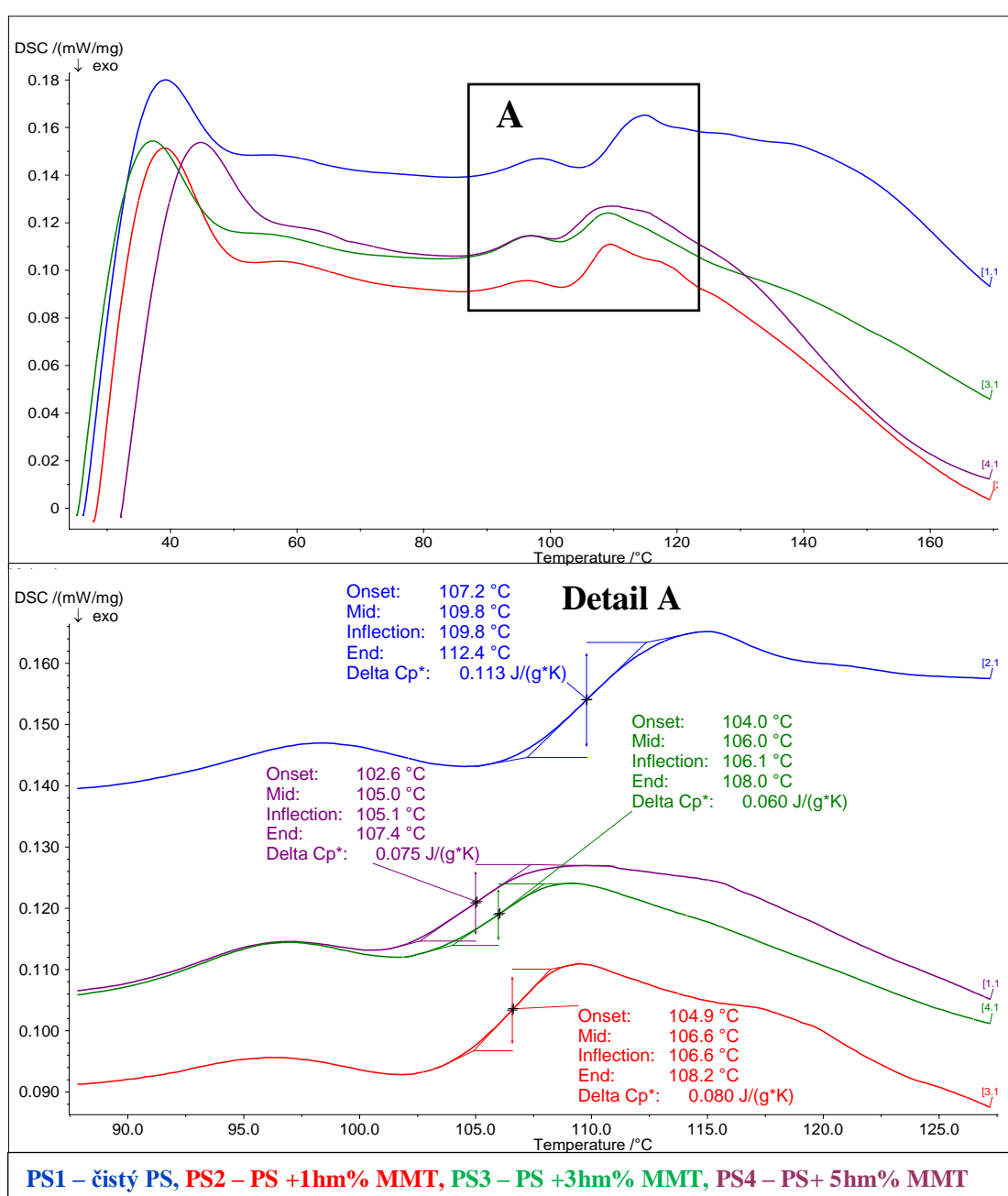
Po ukončení merania sa pomocou softwaru Proteus od firmy NETZSCH vyhodnotil termogram, ktorý je možné ďalej upravovať do požadovaného tvaru. Ďalej pomocou softwaru možno upraviť rozsah osí, ohraničenie krivky teplotami, v ktorých rozmedzí sa nachádza kvazistacionárna oblasť, kde dochádza k očakávaným dejom ako je tavenie, kryštalizácia, sklený prechod atď. Vymedzením kvazistacionárnej oblasti zabránime, aby bolo meranie ovplyvnené procesmi na začiatku a na konci merania. Ďalej je možné pri posudzovaní nameraných hodnôt rôznych materiálov kombinovať ich výsledné termogramy do jedného termogramu a tak lepšie zaregistrovať rozdiely v správaní látok, ku ktorým došlo počas termickej analýzy

Pomocou softwaru možno vyhodnotiť jednotlivé teploty skúmaných dejov (topenia, kryštalizácie a skleného prechodu), entalpie (topenia a kryštalizácie) a zmenu mernej tepelnej kapacity.

9 Výsledky a diskusia

9.1 Experiment 1

V experimente boli analyzované vzorky čistého polystyrénu Krasten® 171 (K 171) a nanokompozity s polymérnou matricou (K 171) vystužené nanoplňivom MMT (Nanofil® 9), ktoré boli podrobené teplotnému programu dvakrát. Popis vzoriek a postupu merania je popísaný v kapitolách 7.1, 8.1 a 8.2. Charakteristika PS je popísaná v kapitole 2.1.4 a charakteristika montmorillonitu v kapitole 3.2.1. V termogramoch sú znázornené najskôr prvé ohrevy (obr.22) a potom druhé ohrevy vzoriek (obr. 23).



Obr. 22 Experiment 1: DSC termogram prvých ohrevov všetkých vzoriek a vyhodnotenie sklených prechodov (A)

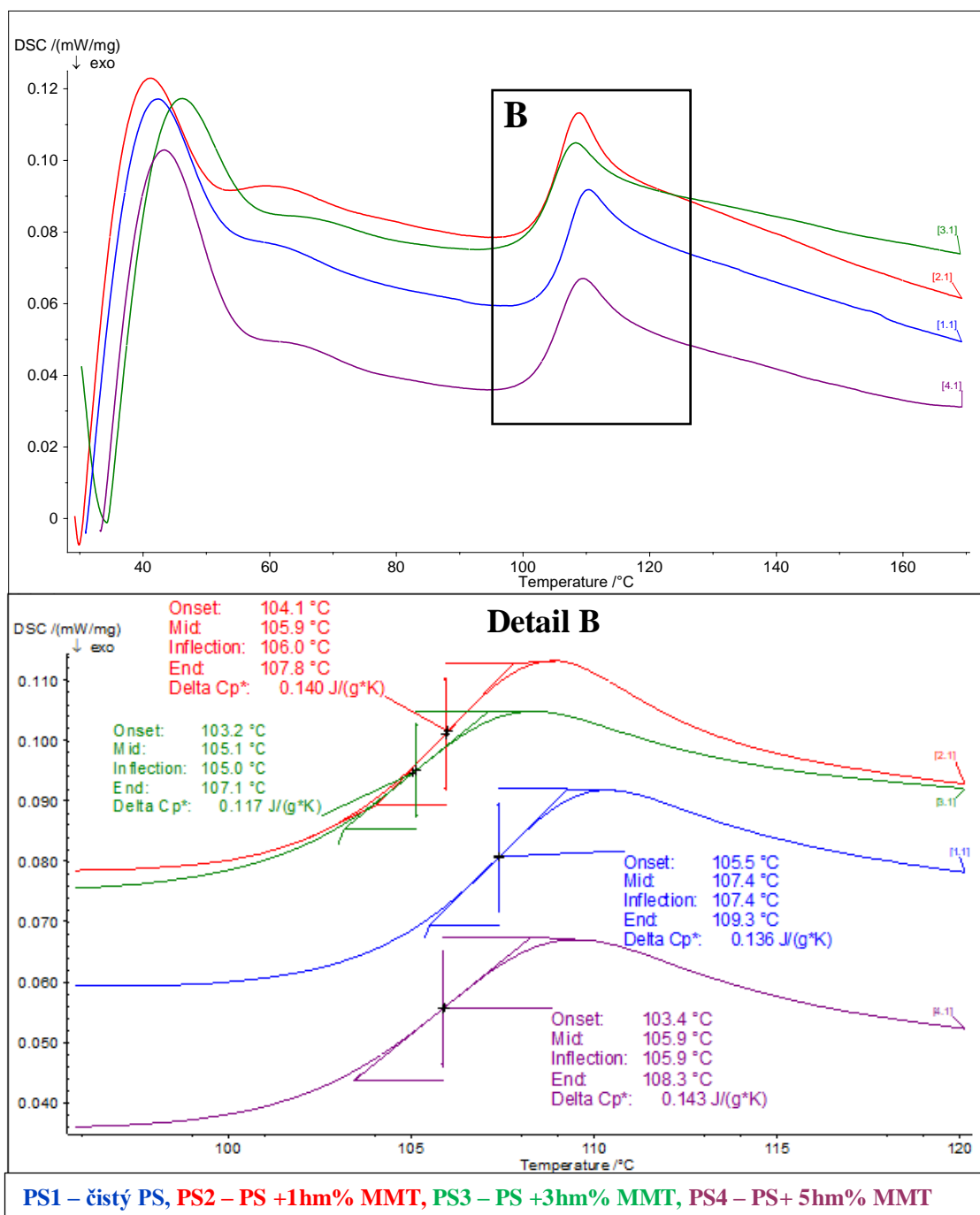
Na DSC termograme prvých ohrevov všetkých štyroch vzoriek (obr. 22) možno pozorovať výrazný počiatkový endotermický peak hneď na začiatku ohrevu. Tento peak však neznázorňuje žiadnu tepelnú zmenu či prechod materiálu, objavuje sa na grafe vždy na začiatku. Je spôsobený nerovnováhou tepelnej kapacity medzi vzorkou a referenciou, a môže byť znížený vyvažovaním tepelnej kapacity vzorky a referencie, pridaním hmoty v podobe hliníkového kovu alebo prášku oxidu hlinitého do referenčnej nádoby, aby sa zvýšila jej tepelná kapacita tak, aby zodpovedala hodnote vzorky.

V okolí teploty 60°C sa na krivke každej vzorky nachádza malý endotermický peak. Tento môže byť spôsobený malým množstvom prísad ako je napr. polyetylén alebo polypropylén, ktoré sa často pridávajú do polystyrénov bežnej akosti ako Krasten® 171.

Ďalej na krivkách možno vidieť rozdvojený sklený prechod, respektíve endotermický relaxačný peak a sklený prechod. Tento jav môže byť spôsobený uvoľňovaním napätí vzniknutých ako výsledok spracovania, manipulácie alebo tepelnej histórie materiálu. Dôvodom, prečo k tomu dochádza pri T_g , je to, že molekula prechádza z tuhej do pružnej štruktúry a môže sa tak pohybovať a uvoľňovať napätie. Takisto prítomnosť endotermického relaxačného peaku na krivke môže byť spôsobená dlhodobým skladovaním materiálu pod teplotou T_g . Po druhom ohreve vzorky sa už tento jav neobjaví.

Z detailu A je zjavné, že najvyššiu teplotu skleného prechodu po prvom ohreve vykazuje vzorka čistého polystyrénu a najnižšiu nanokompozit PS s 5 hm% MMT, avšak možno konštatovať že vzorky polystyrénu s výstužou MMT majú teplotu skleného prechodu takmer rovnakú.

Na ďalšom priebehu kriviek vzoriek polystyrénu s MMT možno vidieť výraznú exotermickú reakciu, zatiaľ čo vzorka čistého polystyrénu pomerne odoláva až do teploty asi 140°C, potom nastáva tiež výrazná exotermická reakcia, ktorá by sa s ďalším ohrievaním prejavila ako degradácia materiálu.



Obr. 23 Experiment 1: DSC termogram druhých ohrevov všetkých vzoriek a vyhodnotenie sklených prechodov (B)

Podobne ako na termograme prvých ohrevov, tak aj na termograme druhých ohrevov (obr. 23) nachádzame na krivkách všetkých vzoriek výrazné počiatkové peaky. Následne v okolí teploty 60°C sú znova prítomné malé endotermické peaky, spôsobené pravdepodobne prítomnosťou malého množstva aditív v polystyréne.

Zmena nastáva pri sklenom prechode. Zatiaľ čo u prvých ohrevov bol na krivkách prítomný aj endotermický relaxačný peak, po druhom ohreve vzoriek sa už tento jav

neobjavil. Na termograme druhých ohrevov možno tak sledovať sklené prechody vzoriek bez vplyvov tepelnej histórie materiálov.

Z detailu B je zjavné, že najvyššiu teplotu skleného prechodu má rovnako ako po prvom ohreve čistý polystyrén. Naopak najnižšiu teplotu skleného prechodu po druhom ohreve vykazuje vzorka polystyrénu s 3 % hm MMT. No znova možno konštatovať, že rozdiely medzi teplotami sklených prechodov všetkých vzoriek sú minimálne.

Prehľad výsledných teplôt sklených prechodov po prvom a druhom ohreve je v tab. 9

Tab. 9 Namrené teploty sklených prechodov po 1. a 2. ohreve

Materiál	T_g [°C] 1. ohrev	T_g [°C] 2. ohrev
PS1 – čistý PS,	109,8	107,4
PS2 – PS + 1 hm% MMT	106,6	106,0
PS3 – PS + 3 hm% MMT	106,1	105
PS4 – PS + 5 hm% MMT	105,1	105,9

Z výsledných hodnôt možno konštatovať, že:

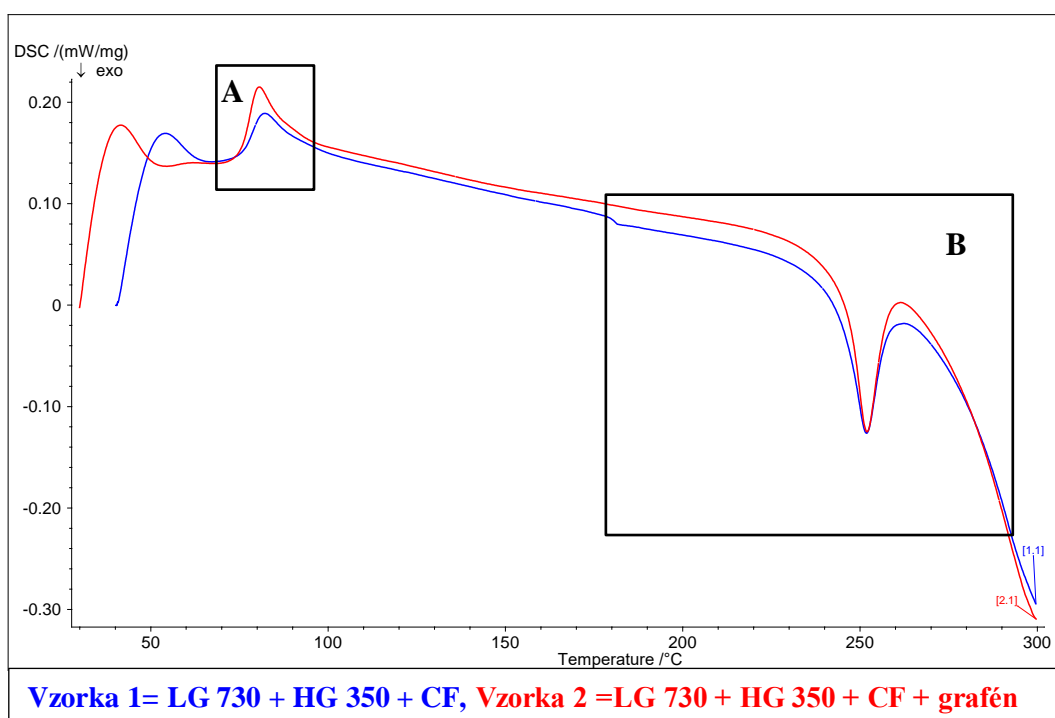
- Rozdiel medzi teplotami sklených prechodov po prvom a druhom ohreve nie je výrazný. Najväčší rozdiel po prvom a druhom ohreve je u čistého polystyrénu a to len o 2,4°C.
- Najvyššia hodnota teploty skleného prechodu bola zaznamenaná u čistého polystyrénu
- Výplň v podobe nanočastíc montmorillonitu nezlepšila tepelnú stabilitu a nezvýšila teplotu skleného prechodu polymérnej matrice. Naopak pridaním výstuže mierne poklesla T_g. Tento jav môže byť spôsobený nedostatočnou zmáčavosťou nanočastíc MMT polymérnou matricou, teda slabými interakciami medzi nanočasticami a matricou, čo vedie k zvýšeniu relaxačného správania a tým pádom k poklesu T_g. Ďalší dôvod poklesu T_g môže byť vyvolaný prítomnosťou organického modifikátora pre zlepšenie kompatibility nanočastíc s matricou, pričom tento organický modifikátor môže pôsobiť na matricu ako

zmäkčovadlo. Inou príčinou poklesu T_g môže byť aj spôsob prípravy materiálov. Nanokompozity pripravené miešaním taveniny vykazujú hodnoty T_g približne rovnaké resp. mierne nižšie než sú hodnoty T_g čistého polyméru.

9.2 Experiment 2

V druhom experimente boli porovnávané 2 vzorky uhlíkového laminátu a vplyv grafénu na tepelnú stabilitu materiálu. Analyzované boli vzorky kompozitu zložené z laminačnej epoxidovej živice GRM systems LG 730, tužidla GRM systems HG 350 a uhlíkových vlákien. Druhá analyzovaná vzorka mala rovnaký základ navyše bola obohatená o nanočastice grafénu. Viac o epoxidovej živici je v kapitole 2.1.2, o uhlíkových vláknach hovorí kapitola 3.3.1 a grafén je charakterizovaný v kapitole 3.1.1.

Obe vzorky boli podrobené teplotnému programu jedenkrát.

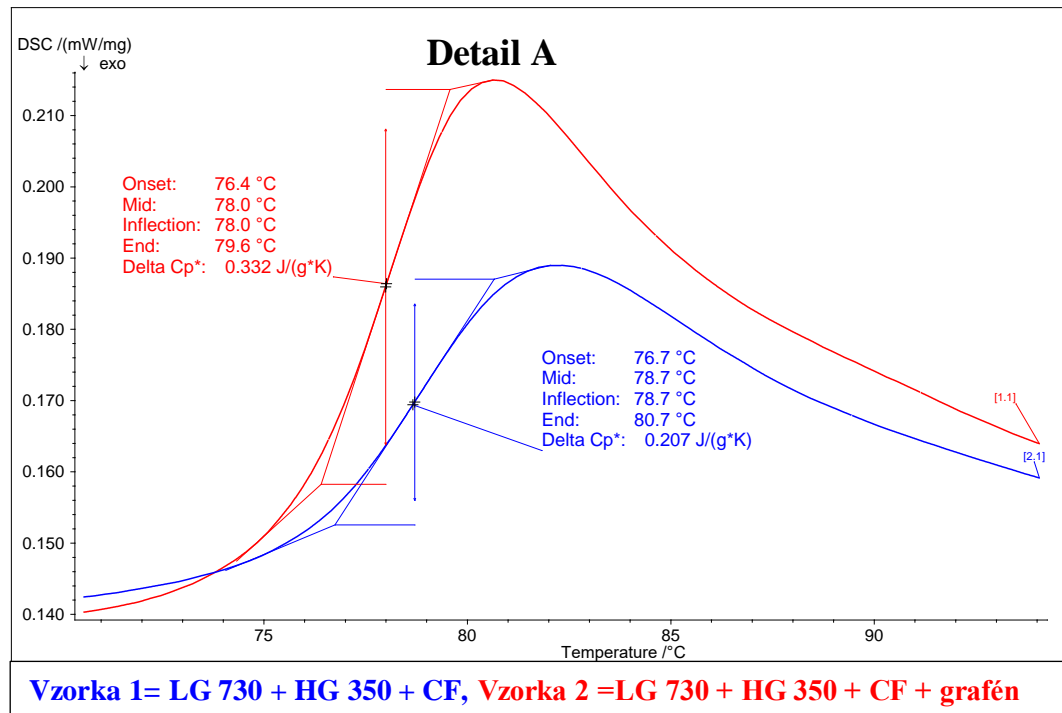


Obr. 24 Experiment 2: DSC termogram ohrevov obidvoch vzoriek

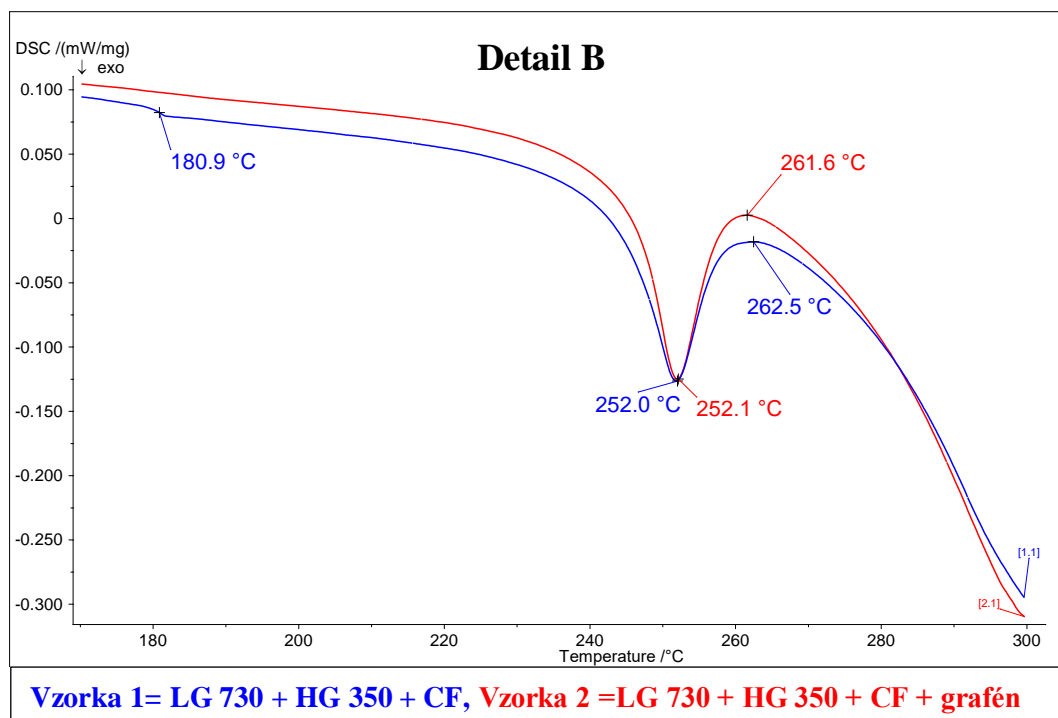
Na DSC termograme (obr. 24), možno pozorovať počiatočný endotermický peak ohrevu, ktorý nepredstavuje žiadnu tepelnú zmenu materiálu a je vždy prítomný na krivke.

Ďalej na oboch krivkách možno vidieť výrazný sklený prechod, ktorého priebeh je u obidvoch vzoriek takmer rovnaký. Rozdiel vo výške peakov možno pripísať rozdielnej hmotnosti analyzovaných vzoriek. Z detailu A (obr. 25) možno konštatovať,

že teplotu skleného prechodu má kompozit s časticami grafénu nižšiu než kompozit bez grafénu a síce len o 0,7°C, takže teploty sklených prechodov oboch vzoriek môžu byť považované za rovnaké.



Obr. 25 Detail A: analýza sklených prechodov vzoriek



Obr. 26 Detail B: Analýza vytvrdzovania a degradácie oboch vzoriek

Na DSC termograme vzorky 1 je prítomná malá exotermická zmena, ktorá je na detaile B (obr. 26) zaznamená pri teplote 180,9°C. Tento jav môže byť s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobený prítomnosťou nečistôt vo vzorke. Touto nečistotou je pravdepodobne polyuretán, keďže analyzovaná vzorka bola pripravená zo sendvičového kompozitu s polyuretánovým jadrom. Teplota 180,9°C približne odpovedá teplote topenia polyuretánu.

Ďalej na DSC krivkách oboch vzoriek možno vidieť výrazné exotermické peaky pri teplote 252°C. Tieto peaky predstavujú teplo uvoľnené počas vytvrdzovania epoxidových živíc tvrdidlom za vzniku reaktoplastického skleneného polyméru.

Degradácia oboch vzoriek začala pri takmer rovnakej teplote, rozdiel medzi teplotami degradácie oboch vzoriek je minimálny. Vzorka uhlíkového laminátu s nanočasticami grafénu začala degradovať pri teplote 261,6°C, zatiaľ čo vzorka bez nanočastíc grafénu degradovala pri teplote 262,5°C. Z nameraných výsledkov možno konštatovať, že prítomnosť grafénových nanočastíc v uhlíkovom lamináte s epoxidovou matricou nemá žiadny vplyv na tepelnú odolnosť kompozitu.

Záver

Cieľom bakalárskej práce bolo charakterizovať možnosti hodnotenia vlastností kompozitov s polymérnou maticou pomocou diferenciálnej skenovacej kalorimetrie. Na základe zameraných hodnôt a získaných termogramov možno konštatovať:

- Termická analýza pomocou metódy DSC je vhodná na analyzovanie a hodnotenie vlastností kompozitov.
- Termogramy získané z prvého a druhého ohrevu vzoriek PS a nanokompozitov PS s časticami ílu v experimente 1 sa líšia hlavne v rozdvojenom sklenom prechode, ktorý možno pozorovať pri prvom ohreve. Pri druhom ohreve sa už tento jav neobjavil. Príčinou môže byť tepelná história materialu, alebo aj vek materiálu.
- Namerané hodnoty v experimente 1 nepotvrdili teóriu priaznivého vplyvu výstuže v podobe montomorillonitu na tepelné vlastnosti polystyrénu. Práve naopak potvrdili teóriu, podľa ktorej nanočastice MMT nemajú žiadny vplyv, respektíve znížia teplotu skleného prechodu polyméru. To môže byť spôsobené nedostatočnou zmáčavosťou nanočastíc MMT polystyrénom. Ďalší dôvod môže byť prítomnosť organického modifikátora MMT, ktorý pôsobí na polymér ako zmäkčovadlo. Takisto dôvodom poklesu T_g môže byť aj spôsob prípravy materiálu.
- Termogramy získané z experimentu 2, možno považovať za takmer identické. Rozdiel sa nachádza vo výške peakov sklených prechodov ktorý možno pripísať rôznej hmotnosti analyzovaných vzoriek. Ďalší rozdiel je v prítomnosti malej exotermickej zmeny na krivke vzorky 1, ktorá je pravdepodobne spôsobená nečistotou nachádzajúcou sa vo vzorke.
- Namerané hodnoty v experimente 2 nepotvrdili priaznivý vplyv grafénu na tepelnú stabilitu polymérnych kompozitov s epoxidovou maticou. Hodnoty teplôt sklených prechodov a degradácií u oboch vzoriek vyšli takmer identické.

Literatúra a zdroje

- [1] MORTENSEN, Andreas. *Concise encyclopedia of composite materials*. 2nd. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 0080451268;
- [2] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů*, VUT v Brně [online]. [cit. 11.11.2017].
Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340
- [3] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, c2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [4] JANOVEC, Jiří. CEJP, Jiří. STEIDL, Josef. *Perspektivní materiály*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2008. ISBN 9788001041673.
- [5] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Učební materiály*, Praha, ČVUT FS, [online][cit. 11.11.2017]
Dostupné z: <http://kompozity.webnode.cz/>
- [6] BAREŠ, Richard. *Kompozitní materiály*. Praha: SNTL, 1988
- [7] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6
- [8] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Code Creator, s.r.o.; distribuce publi.cz; 2016 [online]. [cit. 15.12.2017] Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [9] LENFELD, Petr. *Technologie II: Zpracování plastů*. [online]. [cit. 15.12.2017]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [10] GAY, Daniel. *Composite materials: design and applications*. Third ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, c2015. ISBN 978-1-4665-8487-7.
- [11] Fibre Glast Developments Corporation. *About Resins..* [online]. [cit.23.06.2018]
Dostupné z: https://www.fibreglast.com/product/about-resins/Learning_Center
- [12] GRM Systems. *Pryskyřice a tužidla*. [online]. [cit.23.06.2018] Dostupné z: <http://www.grm-systems.cz/pryskyrice-tuzidla>
- [13] LIPTÁKOVÁ, T. a spol. *Polymérne konštrukčné materiály*. Odborná publikácia. [online]. [cit.10.06.2018]. Dostupné z: kmi2.uniza.sk/wpcontent/uploads/2009/10/POLYMERY-Po-RECENZII.pdf
- [14] POLLÁK V., *Polystyrén (PS)*. Ústav polymérov SAV. [online]. [cit. 10.06.2018].
Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=508>
- [15] Material property data. MatWeb. [online][cit. 13.07.2018]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=908caa3451a4247a4312e18448dd6b5>

- [16] KRATOCHVÍL, B. ŠVORČÍK, V. VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 8070805684
- [17] CAMPBELL, F. *Structural composite materials*, ASM International, 2010, [online].[cit.20.11.2017].Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSCM00001/structural-composite/structural-composite>
- [18] JIACHENG, W. , V. THUC, I. FAWAD, *Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review*. [online].[cit.23.06.2018] Dostupné z : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/RA/C5RA13897C>.
- [19] Understanding nano. *Graphene Properties*. [online].[cit.23.06.2018] Dostupné z: <http://www.understandingnano.com/graphene-properties.html>.
- [20] REN, Penggang et al. *In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester–epoxy with enhanced mechanical and thermal properties*. Applied Surface Science. 2014, vol. 316, s. 549-557. ISSN 0169-4332.
- [21] LIU, Shan et al. *Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin*. Composites Science and Technology. 2014, vol. 90, s. 40-47. ISSN 0266-3538.
- [22] KALEDOVÁ, Alena. *Možnosti přípravy nanokompozitních systémů typu polymer/jíl a metody jejich hodnocení* Plasty a Kaučuk 41, 2004/03.
- [23] BARTÁK, Martin. *Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů termoplast-minerální plnivo*. Bakalářská práce. 2006. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [24] DUJKOVÁ, Zuzana. *Polystyren/jíl nanokompozity*. Zlín, 2014. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [25] KRIZBERGS, J. a V. GUTAKOVSKIS, *Kompozitné materiály*. Študijné materiály, 2016. [online].[cit. 18.06.2018] Dostupné z: <http://zep.sk/wp-content/uploads/2017/11/SKILLM21.pdf>
- [26] CHEN, K. H. a S. M. YANG. *Synthesis of epoxy–montmorillonite nanocomposite*. Journal of Applied Polymer Science. 2002, vol. 86, no. 2, s. 414-421. ISSN 0021-8995.
- [27] LIU, Xiaohui a Qiuju WU. *PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*. Polymer. 2001, vol. 42, no. 25, s. 10013-10019. ISSN 0032-3861.
- [28] AMANUEL, Samuel, et al. *Enthalpic relaxation of silica-polyvinyl acetate nanocomposites*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 2008, vol. 46, no. 24, s. 2733-2740. ISSN 0887-6266.

- [29] GRECO, A., M. RIZZO, a A. MAFFEZZOLI, *Effect of the addition of organically modified nanofiller on the relaxation behavior of a thermoplastic amorphous matrix*. *Thermochimica Acta*. 2012, vol. 543, s. 226-231. ISSN 0040-6031.
- [30] COMER, A. C., A. L. HEILMAN a D. S. KALIKA. *Dynamic relaxation characteristics of polymer nanocomposites based on poly(ether imide) and poly(methyl methacrylate)*. *Polymer*. 2010, vol. 51, no. 22, s. 5245-5254. ISSN 0032-3861.
- [31] XIE, Wei et al. *A study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites*. *Polymer Engineering & Science*. 2003, vol. 43, no. 1, s. 214-222. ISSN 0032-3888.
- [32] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. *Polymer testing*. 2nd edition. Cincinnati, Ohio: Hanser, 2007. ISBN 978-1-56990-548-7.
- [33] LENFELD, Petr. *Technologie II: Zpracování plastů*. [online].[cit. 15.12.2017]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [34] ŠVORČÍK, V., *Struktura a vlastnosti polymerů*. [online].[cit. 01.07.2018]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf
- [35] BERGROVÁ, Leona. *Termická analýza plastifikovaných oligoesterů*. Hradec Králové, 2007. Rigorózní práce. Farmaceutická fakulta v Hradci Králové - Univerzita Karlova.
- [36] KUČÍREK, Jiří. *Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)*. [online].[cit. 26.12.2017] Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
- [37] HÖHNE, G. W. H., Wolfgang HEMMINGER a H. -. J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. Berlin: Springer-Verlag, 1996. ISBN 3540590129;9783540590125.
- [38] MAZÁČOVÁ, Veronika. *Možnosti aplikace metody DSC*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze
- [39] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza*. VŠCHT PRAHA, 2012.
- [40] HATAKEYAMA, T. a F. X. QUINN. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 2nd ed. New York: Wiley, 1999. ISBN 04-7198362-4.
- [41] ČSN EN ISO 11357-1. *Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC): Část 1: Základní principy*. 2017.

- [42] *Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)*. [online]. [cit. 15.12.2017]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [43] ISAYEV, Avraam I. . Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. , 2016 *Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends*.1-134 s. ISBN 352731931X; 9783527319312;.
- [44] SUCHITRA, Mutlur. *Thermal Analysis of Composites Using DSC* .[online]. [cit. 5.1.2018]. Dostupné z: [http://home.engineering.iastate.edu/~mkessler/MatE454/By_Class_Date/\(2\)%2017%20Jan%2013/Reading%20Assignment%20Day%202%20-%20Mutlur.pdf](http://home.engineering.iastate.edu/~mkessler/MatE454/By_Class_Date/(2)%2017%20Jan%2013/Reading%20Assignment%20Day%202%20-%20Mutlur.pdf)
- [45] *Differetial scannig calorimetry*. Polymer Science Learning Center. University of Southern Mississippi. [online].[cit. 05.02.2018]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>
- [46] NETZSCH. Analyzing & Testing. [Online]. [Citace: 14. 07 2018.] Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>.
- [47] JENÍKOVÁ, Zdeňka. *Studium strukturních defektů v semikrystalických polyme-rech: disertační práce*. 2007.
- [48] DRAHOZAL servis a prodej vah. Analytická digitální váha [online].[cit.12.06.2018] Dostupné z: <http://mujweb.cz/p.drahozal/digitalni-vahy/analyticke/analyticka-kern-77060.htm>

Zoznam obrázkov a grafov

Obr. 1 Chemický vzorec polystyrénu [14].....	16
Obr. 2 Rozdelenie kompozitov podľa geometrie výstuže [16]	17
Obr. 3 Štruktúra jednej vrstvy grafénu [19].....	18
Obr. 4 Typy štruktúr kompozitov s vrstevnatým silikátom [24]	20
Obr. 5 Chemický vzorec montmorillonitu [24]	20
Obr. 6 Chemická štruktúra montmorillonitu [23]	20
Obr. 7 Schematické rozdelenie jednotlivých fáz v kryštalickom a amorfnom polyméri v závislosti na rastúcej teplote. [34].....	25
Obr. 8 DSC krivky znázorňujú vplyv zmäkčovadla na teplotu skleného prechodu polystyrénu. [34].....	25
Obr. 9 DSC s kompenzáciou príkonu [16].....	26
Obr. 10 DSC s tepelným tokom [38]	27
Obr. 11 DSC krivka s charakteristickými pojmami a teplotami [37]	29
Obr. 12 DSC Termogram s popisom charakteristických prechodov [43]	30
Obr. 13 Priebeh konštantnej tepelnej kapacity na DSC [45]	30
Obr. 14 Priebeh skelného prechodu na DSC krivke [45].....	31
Obr. 15 Zobrazenie topenia na DSC krivke [45]	31
Obr. 16 Zobrazenie kryštalizácie na DSC krivke [45].....	32
Obr. 17 DSC Termogram nevytvrdenej reaktoplastickej živice [44]	33
Obr. 18 Prístroj pre termickú analýzu NETZSCH STA 409 PC LUXX [47].....	35
Obr. 19 Analytická digitálna váha KERN 770 [48].....	36
Obr. 20 Tvar telesa s vyznačeným miestom odberu vzorky [13]	36
Obr. 21 Tvar telesa s vyznačeným miestom odberu vzorky [8]	37
Obr. 22 Experiment 1: DSC termogram prvých ohrevov všetkých vzoriek a vyhodnotenie sklených prechodov (A).....	41
Obr. 23 Experiment 1: DSC termogram druhých ohrevov všetkých vzoriek a vyhodnotenie sklených prechodov (B)	43
Obr. 24 Experiment 2: DSC termogram ohrevov obidvoch vzoriek	45
Obr. 25 Detail A: analýza sklených prechodov vzoriek	46
Obr. 26 Detail B: Analýza vytvrdzovania a degradácie obidvoch vzoriek.....	46

Zoznam tabuliek

Tab. 1 Vlastnosti najčastejšie používaných reaktoplastov v matriciach kompozitov [3,10]	13
Tab. 2 Vlastnosti najčastejšie používaných termoplastov v matriciach kompozitov [10,14]	15
Tab. 3 Teplotný limit pre použitie vybraných sklenených a uhlíkových vlákien [10] ...	23
Tab. 4 Fyzikálne a chemické procesy vzniku peaku pri meraní pomocou DSC [32]....	28
Tab. 5 Namerané hmotnosti jednotlivých vzoriek pred prvým a druhým ohrevom v experimente 1.....	38
Tab. 6 Namerané hmotnosti jednotlivých vzoriek pred prvým ohrevom v experimente 2	38
Tab. 7 Teplotný program v experimente 1.....	39
Tab. 8 Teplotný program v experimente 2.....	39
Tab. 9 Namrené teploty sklených prechodov po 1. a 2. ohreve.....	44