ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

Aplikace plasmové úpravy pro vláknové kompozity s termoplastovou matricí

Ing. Vojtěch Nováček

Doktorský studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: *Materiálové inženýrství*

Školitel: *prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.*

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor", ve zkratce "Ph.D."

Praha *prosinec 2018*

Název anglicky: *Application of plasma treatment for glass fiber reinforced thermoplastic composites*

Disertační práce byla vypracována v prezenční formě doktorského studia na Ústavu materiálového inženýrství Fakulty strojní ČVUT v Praze.

Disertant: *Ing. Vojtěch Nováček*
Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2

Školitel: *prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.*
Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2

Školitel-specialista: *Ing. Taťana Vacková, Ph.D.*
Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní ČVUT v Praze
Karlovo náměstí 13, 121 35 Praha 2

Oponenti:
doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D., *Fakulta technologická UTB Zlín*

Ing. Bohuslav Cabrnoch, Ph.D., Výzkumný a zkušební letecký ústav

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Fakulta chemická, VUT v Brně

Teze byly rozeslány dne: .....

Obhajoba disertace se koná dne ..... v …… hod.
v zasedací místnosti B114 Ústavu materiálového inženýrství Fakulty strojní ČVUT v Praze, Karlovo nám. 13, 121 35 Praha 2

před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru Materiálové inženýrství.

S disertací je možno se seznámit na oddělení vědy a výzkumu Fakulty strojní ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6.

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
předseda oborové rady oboru materiálového inženýrství
Fakulta strojní ČVUT v Praze

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

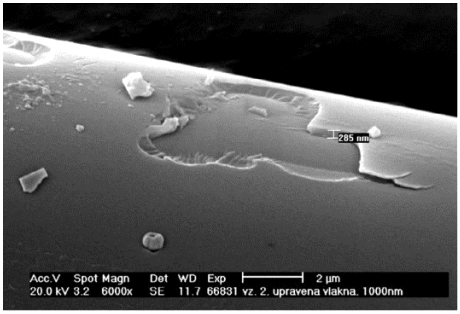
Technologie plasmové úpravy je v současné době běžně používaným procesem v různých odvětvích průmyslu. Převládajícími průmyslovými aplikacemi jsou povrchové úpravy světlometů, obalové fólie nebo automobilové nárazníky předcházející pokovováním. Jedná se o univerzální, ekologicky a finančně velmi příznivou technologii využívanou pro hydrofilizaci hydrofobních povrchů v řádech několika nanometrů bez negativního ovlivnění materiálových vlastností v jejich objemu [1].

Plasma neboli čtvrté skupenství hmoty vysoce ionizovaného plynu může být vysokoteplotní (max. 10 000 °C) nebo nízkoteplotní, studená (pouze desítky °C). Nízkoteplotní plasmový výboj (většinou RF a MW plasma) lze využít pro nepolární polyolefíny, jako je polyethylen, k navázání na jejich molekulový řetězec nové funkční skupiny jako například hydroxidové (-OH), karbonylové (C=O), karboxylové (COOH) nebo aminové skupiny (NH_2) v závislosti na použitém typu a složení plasmatu [2,3]. Tyto povrchové chemické změny výrazně zvyšují jeho polaritu [4,5], která je pak předpokladem vynikající adheze k ostatním typům povrchům, jako je např. sklo. Dobou působení plasmového výboje lze získat variabilní množství funkčních skupin na povrchu, a tím získat určitou velikost adheze k substrátu. Navíc modifikovaný termoplast může být ve formě prášku o minimálních velikostech částic pro maximalizaci modifikovaného povrchu.

Adheze je klíčová při spojování dvou materiálů, zejména u kompozitů. U těchto materiálů je stěžejním místem rozhraní výztuž/matrice, tzv. mezifázové rozhraní o tloušťce několika nm až po jednotky µm, zajišťující efektivní přenos namáhání z jedné složky na druhou pomocí mezifázové adheze. V současné době je tato adheze, zejména ke sklu, realizována chemickou modifikací jako je anhydrid kyseliny maleinové, tzv. maleinanhydrid - MAH($C_4H_2O_3$), který bývá přidáván při výrobě granulátu nebo posypem na výztuž při lisování. Naroubované skupiny pak reagují s hydroxidovými (-OH) skupinami skleněného povrchu. Další chemickou modifikací přímo na skleněném povrchu, tzv. sizing, je pomocí silanů obsahujících vinylové skupiny [6,7], například vinyltriethoxysilan nebo vyniltrimetoxysilan [8].

Problematika vlákny vyztužených termoplastových materiálů je velmi aktuálním tématem vzhledem ke stále rostoucímu počtu aplikací v průmyslu. Celosvětovým cílem současných vývojů a výzkumů je nalézt materiály výkonnější, ekonomičtější a ekologičtějších, což dokazuje i nárůst počtu odborných publikací a konferencí na toto téma.

V. Čech a kol. se ve své publikaci [9] z roku 2014 zaměřili na zvýšení mezifázové smykové pevnosti (*IFSS - Inter Facial Shear Strength*) na rozhraní vlákno/polymerní matrice. Pomocí metody ***PECVD*** (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) nanesli na nekonečná skelná vlákna plasmatem polymerovaný tetravinylsilan (pp-TVS), a tím se podařilo zvýšit smykovou adhezi k nenasycené polyesterové pryskyřici (UP-R) **o 26 %** oproti běžné komerční povrchové úpravě vláken při stejných podmínkách aplikace (Obrázek 1).

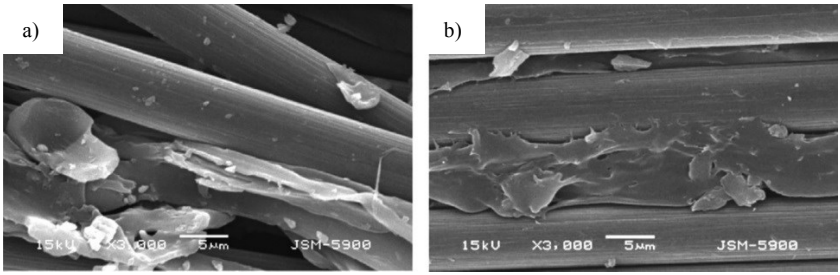


Obrázek 1 Plasmatem polymerovaný tetravinylsilan (pp-TVS) na nekonečném skelném vláknu [9].

I. Krásný a kol. ve své studii [10] z roku 2014 publikovali výsledky vlivu nízkoteplotní atmosférické plasmové úpravy na fyzikálně chemické vlastnosti částicového kompozitu složeného z práškového kaolinu v HDPE a LLDPE matrici vyráběné technologií vstřikováním. Z provedených mechanických zkoušek (pevnost v tahu a rázové zkoušky) ale nebyl pozorován vliv plasmové úpravy kaolinových částic oproti úpravě chemickou cestou (3-aminopropyl) triethoxysilanem.

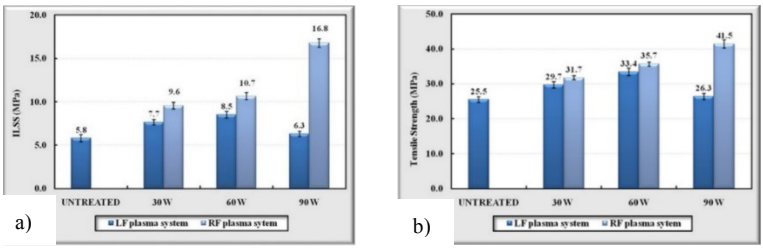
S. H. Han a kol. ve své publikaci [11] z roku 2014 hodnotili přínos plasmové úpravy uhlíkových vláken v termoplastovém PP kompozitu vyráběném technologií lisováním. Vlákna byla upravena atmosférickým plasmatem (Ar plyn, Al_2O_3 elektroda, výkon 150 W) po dobu 1 min a následně ošetřena silanem. Dle měření interlaminární

pevnosti ve smyku 3-bodovým ohybem činil nárůstu plasmové úpravy 29,7 % porovnání s neupravenými vlákny. Po následné úpravě silanem činil nárůst pevnosti ve smyku této kombinace o 48,7 %. Z tohoto výzkumu plyne velký potenciál pro kombinaci chemických a plasmových úprav vláken ke zvýšení mezifázové pevnosti vlákno/matrice (Obrázek 2a,b).



Obrázek 2 SEM topografie povrchu lomové plochy kompozitu uhlíková vlákna/PP: a) neupravená vlákna; b) silanem upravená vlákna po plasmové úpravě 1 min [9].

K. Sever a kol. ve studii [12] z roku 2011 se zabývali využitím plasmové modifikace tkaniny z přírodních vláken Juty za účelem zvýšení mechanických vlastností sendvičového kompozitu s matricí HDPE vyrobeného hydraulickým lisováním (195 °C/10 MPa/15 min). Pomocí RF atmosférického plasmatu o nejvyšším studovaném výkonu 90 W došlo k nárůstu mezifázové pevnosti ve smyku kompozitu o 189 % (Obrázek 3a), což se projevilo nárůstem pevnosti v tahu o 63 % (Obrázek 3b) a pevnosti v ohybu o 75 %.

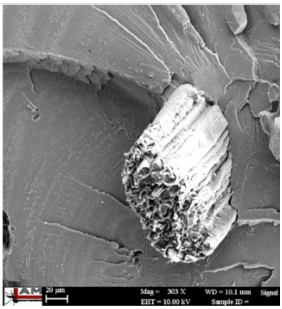


Obrázek 3 Výsledky měření komparace LF a RF atmosférického plasmatu o výkonech 30, 60 a 90W sendvičového lisovaného kompozitu juty/HDPE: a) výsledky mezifázové pevnosti ve smyku; b) výsledky pevností v tahu [12].

H.S. Lee a kol. ve studii [13] z roku 2014 se zabývali zvýšením mechanických vlastností kompozitu s uhlíkovou tkaninou a cyclic butylene terephthalate (CBT)

matrici za pomocí modifikace výztuže mikrovlnným plasmatem. Kompozit byl vyroben lisováním (250 °C/1 MPa/2 min) tkaniny posypané práškovou matricí mezi jednotlivými vrstvami. Přínos plasmové úpravy uhlíkové tkaniny činil 73,8 % v nárůstu meze pevnosti v tahu.

Vědci z Technické univerzity Liberec se pod vedením prof. Lenfelda zabývají aplikací plasmových úprav na přírodní vlákna v termoplastové matrici. V rámci tohoto výzkumu se J. Habr ve své disertační práci [14] zabývá konkrétně biokompozity s PLA matricí vyztuženou vlákny rostlinného původu s různým stupněm plnění. Pomocí nízkoteplotní plasmové úpravy v atmosférickém dielektrickém výboji (DBD, 200 W/5 s, vzdálenost mezi Al_2O_3 elektrodami 15 mm, pracovní plyn vzduch) modifikoval kokosová vlákna. Následně u daného kompozitu vyrobeného technologií vstřikováním a hm. podílu vláken 30 % byla zvýšena pevnost na mezi kluzu o 8,5 % oproti samotné nevyztužené PLA matrici. Lomová plocha vzorku s hm. podílem 20 % a rozhraní vlákno/matrice je patrna na Obrázek 4.



Obrázek 4 Lomová plocha biokompozitu s PLA matricí a 20 % hm. kokosových vláken modifikovaných plasmovým DBD výbojem [14].

V současné době je celosvětový výzkum v oblasti využití plasmových technologií k hydrofilizaci povrchu a ke zvýšení adheze výztuží k polymerní matrici zaměřen především na úpravu samotných vláken či tkanin např. skelných, uhlíkových nebo levnějších přírodních. Časté výzkumy pojednávají o kombinaci plasmové úpravy s chemickými přípravky. Dle dostupných zdrojů žádný z výzkumů však nepojednává o využití plasmové úpravy základní polymerní matrice, která by byla navíc ve formě prášku za účelem zvýšení obsahu funkcionalizovaného povrchu.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato disertační práce je zaměřena na využití nízkoteplotní plasmové úpravy pro kompozitní materiály s termoplastovou nepolární matricí ve formě prášku a skelnou výztuží. Cíle disertační práce lze shrnout do těchto základních bodů:

- Stanovit metodu pro kvantifikaci adhezních účinků plasmové modifikace práškové matrice, analyzovat mezifázové rozhraní a výsledky srovnat s chemickými průmyslově používanými prostředky MAH a silan.
- Aplikovat plasmatem modifikovanou matrici na skelnou výztuž a prokázat zvýšení mechanických vlastností připravených kompozitů.
- Stanovit, prokázat a optimalizovat vliv parametrů (procesní, velikost a tvar matrice a plniva, atd.) k dosažení vyztužujícího efektu kompozitů s nepolární termoplastovou matricí ve formě plasmatem upraveného PE prášku.
- Vyztužující efekt kompozitních materiálů připravených plasmovou modifikací komparovat s chemickými průmyslovými prostředky MAH a silan.

3. METODY ZPRACOVÁNÍ

3.1. Použité materiály

Pro experiment byly použity dva lineární nízko hustotní polyetyleny (LLDPE, Dowlex 2629.10UE a Dowlex 2631.10UE, The Dow Chemical Company, US) ve formě prášku o velikosti částic v průměru 280 µm:

3.1.1. Chemické modifikátory Silan a MAH

Byly použity dva typy průmyslově využívaných chemických modifikátorů, anhydrid kyseliny maleinové (MAH, Merck spol., s.r.o.) ve formě granulí a silanová úprava průmyslově aplikovaná na skelné destičce (Johns Manville Slovakia, a.s.).

3.1.2. Skelný substrát a skelná výztuž

Skelným substrátem bylo sodno-vápenaté sklo o rozměrech 60 x 20 x 4 mm s podílem SiO_2 75 %, zbytek CaO a N_2O. Dále byly použity:

- ✓ skelné kuličky (Glass Sphere, s.r.o.) vyrobené z běžného skla bez povrchové úpravy ve velikostech Ø570-700 µm, Ø100-200 µm, Ø70-110 µm a Ø1-50 µm,
- ✓ krátká drcená skelná vlákna délky 200 µm jak bez povrchové úpravy (GF 7080, LanXESS), tak i s povrchovou úpravou silanem (GF 7082, LanXESS).

3.2. Příprava a technologie výroby vzorků

3.2.1. Plasmová modifikace

PE prášky byly modifikovány plasmatem jak průmyslově, tak i různými způsoby za pomocí pracovního plynu vzduchu a pomocí přidaného kyslíku (O_2). Pro průmyslové účely byla plasmová úprava PE provedena patentovaným speciálním zařízením (LA650, Surface Treat, a.s.). Plasma bylo generováno dvěma mikrovlnnými zdroji pracujícími v pulsním režimu o celkovém výkonu až 2 kW. Pro různé stupně (doby) plasmové modifikace bylo použito laboratorní zařízení (LA400, Surface Treat, a.s.) s vakuovou pracovní komorou a mikrovlnným výbojem (1 kW, pulsní režim, kapacita 0,25 kg prášku). Komora byla vybavena mixérem s horizontálním vrtulovým míchadlem a konstrukcí, která umožňuje volbu vzdálenosti od plasmového výboje (240 mm).

3.2.2. Výroba vzorků k hodnocení adheze na skelné desce

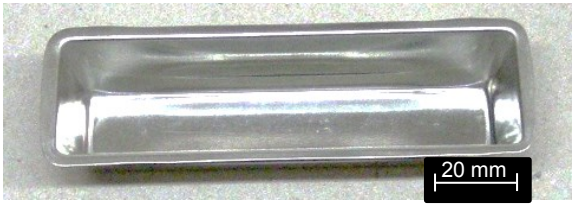
Pro výrobu vzorků k hodnocení adheze (Obrázek 5) byla vyrobena speciální rozebíratelná forma z kovových plechů.

Obrázek 5 Vzorek PE/sklo/PE pro tahovou zkoušku.

Množství MAH zamíchané do PE bylo5 hm. %. Druhý chemický modifikátor silan byl aplikovaný na skelné destičce. Dále byly zhotoveny vzorky s mezifází kombinující plasmatem upravený PEa silanem modifikované sklo.

3.2.3. Výroba vzorků beztlakovou technologií

Pro výrobu kompozitů technologií bez přidaného vnějšího tlaku byla použita ocelová forma 100x20 mm tvaru rakve (Obrázek 6).



Obrázek 6 Ocelová forma 100x20 mm pro výrobu kompozitů beztlakovou technologií v peci

3.3. Metody testování

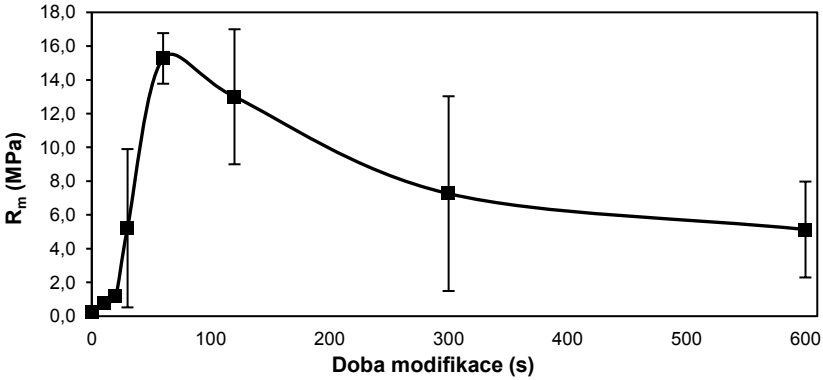
Vzorky byl podrobeny následujícím zkouškám a testům:

1. Zkoušky smykové pevnosti ke kvantifikaci adheze na skelné desce
2. Zkouška tahem pro měření pevnosti v tahu kompozitů
3. Zkouška rázem
4. Optická mikroskopie pro studium plastické deformace PE na skelné desce
5. Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) pro studium adheze na výztuži
6. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)
7. Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) pro měření chemického složení obou typů prášků, PE a skelné části vzorku

4. VÝSLEDKY

4.1. Závislost adheze na stupni plasmové modifikace

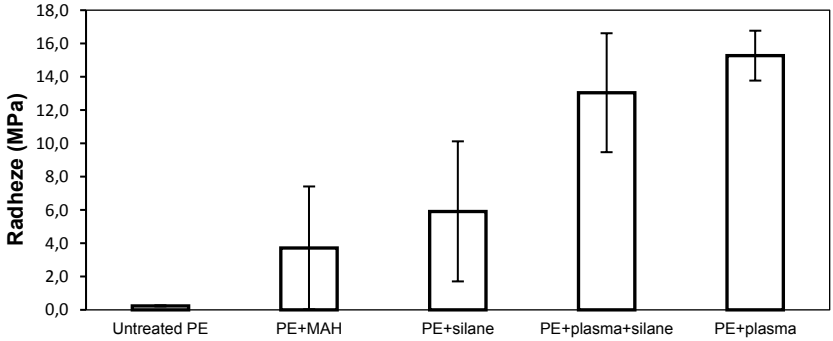
Při studiu adheze v závislosti na stupni (době) modifikace byla zjištěna závislost daná na Obrázek 7. Maximální adhezní pevnosti R_{60s}=(15,3 ± 1,5) MPa bylo dosaženo při 60 s působením plasmatu. Navíc všechny vzorky při této době byly porušeny buď destrukcí skelné destičky, nebo v PE části vzorku, nikoliv však ve spojení PE/sklo. Proto byla následně použita pro všechny vzorky plasmová úprava dobou 60 s, kdy dochází k nasycení navázaných funkčních skupin na povrch PE řetězce. [15,16,17].



Obrázek 7 Závislost adheze na době (stupni) plasmové modifikace práškového PE. Zleva doby 0, 10, 20, 30, 60, 120, 300 a 600 s. Zkouška smykem vzorků PE/sklo/PE [16,17].

4.2. Komparace adheze s chemickými přípravky

Maximální hodnota mezifázové pevnosti vzorku PE/sklo připravená za využití plasmatu byla srovnána s chemickými prostředky (Obrázek 8) [16]. Nejvyšší mezifázové pevnosti 15,3 ± 1,5 MPa bylo ale dosaženo pomocí samotné plasmové modifikace práškového PE s dobou působení plasmatu 60 s [18,16,19,20,21,22].



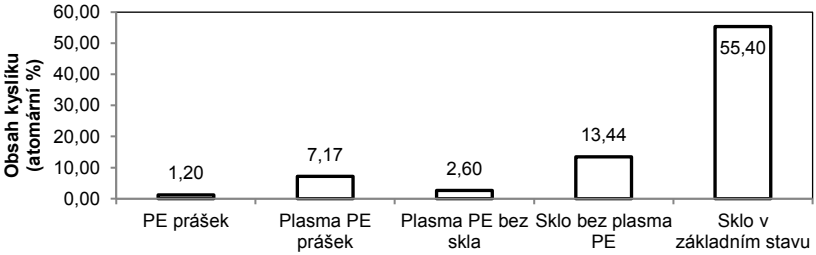
Obrázek 8 Srovnání adheze PE na skelné destičce s různou mezifází: zleva a) neupravený PE/bez jakékoliv modifikace, b) MAH/modifikován PE prášek, c) Silan/modifikováno sklo, d) kombinace plasmatu/modifikován PE prášek + silanu/modifikováno sklo, e) Plasma/modifikován PE prášek [16,19,20,22,17].

Nejvyšší naměřená adheze plasmatem modifikovaného PE ke sklu je důkazem, že plasmatem navázané reaktivní radikálové funkční skupiny, výrazně zvyšují polaritu povrchu nepolárního termoplastu. Převážně hydroxidové -OH skupiny vzniklé na povrchu PE plasmovou modifikací [15] tvoří předpoklad vzniku chemické vazby se sklem přímo za vzniku silanolů SiOH a vodíkových můstků [23,24]. Vyšší výskyt kovalentních vazeb u plasmové modifikace v porovnání se silanovou úpravou, by mohlo vysvětlovat vyšší adhezi a zejména častější kohezivní porušení skelného substrátu. Dalším důvodem větší adheze plasmové úpravy může být vyšší koncentrace a rovnoměrnost rozložení funkčních reaktivních skupin, oproti nerovnoměrné silanové úpravě, kde se tvoří i silanem neupravená prázdná místa [25,26,17].

4.2.1. ESCA

Z naměřených hodnot metodou ESCA (Obrázek 9) lze pozorovat velmi nízkou koncentraci polárních funkčních skupin bohatých na kyslík (1,20 %) u základního práškového PE. Po plasmové úpravě prášku nastává rapidní nárůst těchto skupin na 7,17 %. Po roztavení plasmatem upraveného PE na skelné desce procentuální zastoupení funkčních skupin měřené na PE části vzorku poklesne na 2,60 %. Daný pokles může být způsoben odtržením vazeb, které zůstaly na protilehlé skelné desce. Na této desce po odtržení PE části byla totiž naměřena koncentrace kyslíku pouze 13,44 %, avšak u samotného skla v základním stavu byla hodnota koncentrace nejvyšší 55,40

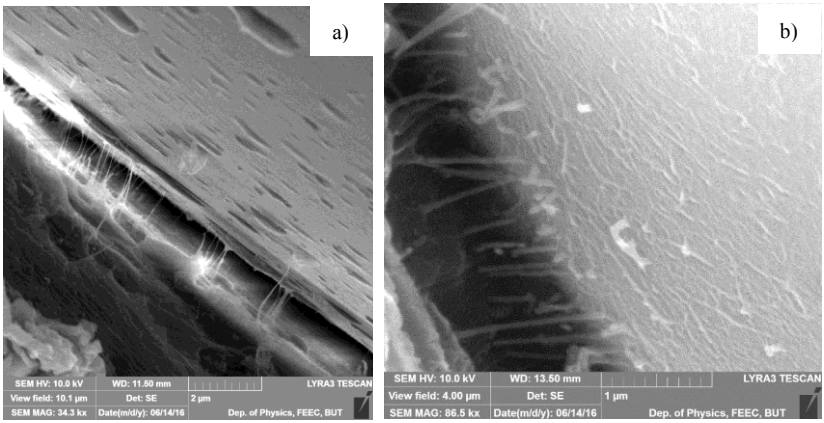
%, ostatně dle předpokladu vzhledem ke složení samotného skla převážně z SiO_2 vazeb [17].



Obrázek 9 ESCA měření funkčních skupin bohatých na kyslík. Zleva a) Neupravený PE prášek, b) Plasmatem upravený PE prášek, c) Plasma PE bez skla, d) Sklo bez plasma PE, e) Sklo v základním stavu [17].

4.3. Aplikace PE na skelné kuličky

Nejvyšší pevnosti v tahu, R_m, srovnatelné s nevyztuženou PE matricí bylo získáno u O_2 plasmatem upraveného PE vyztuženého skelnými kuličkami s Ø1-50 µm (průměr je srovnatelný s průměrem běžných vláknových výztuží). Důkaz adheze mezi skelnými kuličkami a PE matricí v kompozitu je znázorněna na SEM mikrosnímcích v SE režimu níže (Obrázek 10a,b) [16,21].

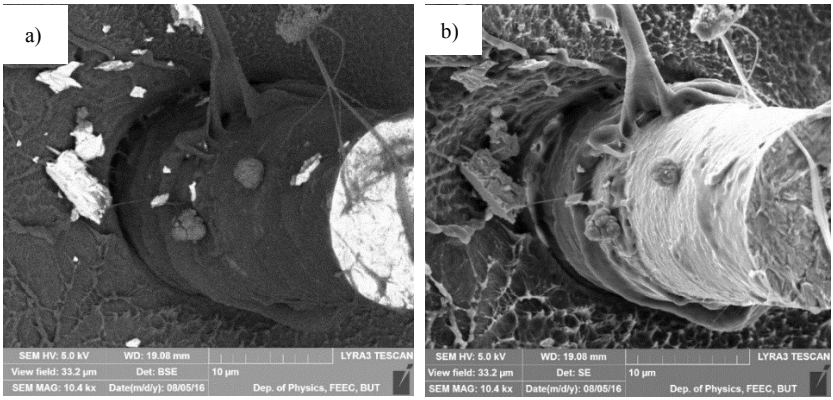


Obrázek 10 Mikrosnímky (SE režim): a) O_2 plasmatem upraveného PE s 40 hm. % skelných kuliček s Ø570-700 µm. Evidentní plastická deformace PE ulpívajícího na povrchu skelné kuličky – důkaz adheze; b) O_2 plasmatem upraveného PE s 40 hm. % skelných kuliček s Ø1-50 µm. Evidentní plastická deformace PE ulpívajícího na povrchu skelné kuličky – důkaz adheze [16,21].

Z výsledků provedených experimentů je zřejmé, že k vytvoření adheze mezi PE a skelnou výztuží bude nutné řešit problematiku unikání vzduchu z prostoru mezi částicemi za účelem přiblížení se na atomovou vzdálenost ke vzniku chemické vazby. Ke vzniku chemické vazby bude hrát významnou rolii tvar výztuže. Čím bude povrch členitější a vzdálenější od pravidelného kulovitého (válcovitého) tvaru, tím bude obtížnější přiblížení taveniny termoplastu k výztuži.

4.4. Aplikace PE na skelná vlákna

Největší pevnosti v tahu bylo dosaženo u vzorku O_2 plasmatem upraveného PE s 10 hm. % dlouhých vláken bez sizingu silanu a zpracovaného na delší době výdrže na teplotě (cykl. 2). Celkový nárůst oproti samotné PE matrici činil 25 %. Mikrosnímek lomové plochy na Obrázek 11a,b jak v SE, tak i BSE režimu prokazuje výraznou adhezi PE na skelném vláknu. Prodloužení doby výdrže na teplotě tání zřejmě umožní snazší a početnější přiblížení molekul obou materiálů na atomovou vzdálenost k vytvoření chemické vazby [17].



Obrázek 11 Mikrosnímek kompozitu O_2 plasmatem upravený PE/10 hm. % dlouhých sekaných vláken bez sizingu s delší dobou výdrže na teplotě. Deformace PE ulpívajícího na skelném vláknu – důkaz adheze: (a BSE režim; b) SE režim [17].

4.5. Klíčové faktory k dosažení vyztužujícího efektu

4.5.1. Složení plasmatu

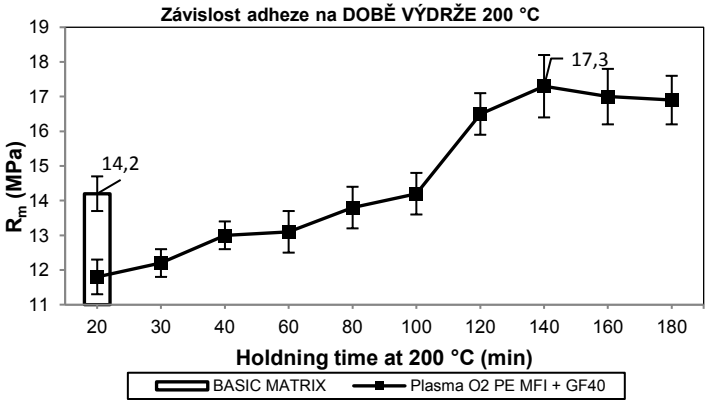
Při použití stejného pracovního plynu vzduchu navíc s přidáním kyslíku (O_2) došlo k nárůstu pevnosti v tahu o 11 % oproti plasmatu bez přidaného kyslíku. Daný nárůst při použití plasmatu na bázi kyslíku je způsoben vyšší schopností adheze k ostatním povrchům vzhledem k vyšší koncentraci polárních skupin bohatých na kyslík. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v [15].

4.5.2. Velikost skelné výztuže

Kompozit s malými kuličkami zde vykazuje o 29 % vyšší pevnost v tahu než kompozit s velkými koulemi. Důvodem může být právě jejich několikanásobně nižší hmotnost, na kterou bude působit výrazně menší gravitační síla v roztaveném termoplastu. Během výrobního procesu tak může u velkých skelných koulí, tudíž o vyšší hmotnosti, docházet vlivem gravitace k sedimentaci (migraci), která může zapříčinit částečnou ztrátu funkčních skupin z povrchu PE do objemu taveniny.

4.5.3. Teplota a doba výdrže

Z vyšetřené závislosti adheze na době výdrže 200 °C lze pozorovat výrazný vliv doby výdrže k dosažení vyztužujícího efektu (Obrázek 12). Při delší době zpracování nad 100 min nastává vyztužující efekt až do doby 140 min, kdy byla dosažena maximální pevnost v tahu, o **22 % vyšší** než základní PE matrice.



Obrázek 12 Graf závislosti pevnosti v tahu na době výdrže na teplotě 200 °C.

Ze závislosti adheze (pevnosti v tahu) na teplotě při výdrži 140 min lze pozorovat také vliv nastavené teploty zpracování. Maximální pevnosti bylo dosaženo právě **při 200 °C**, tj. o daných 22 % více než samotná PE matrice.

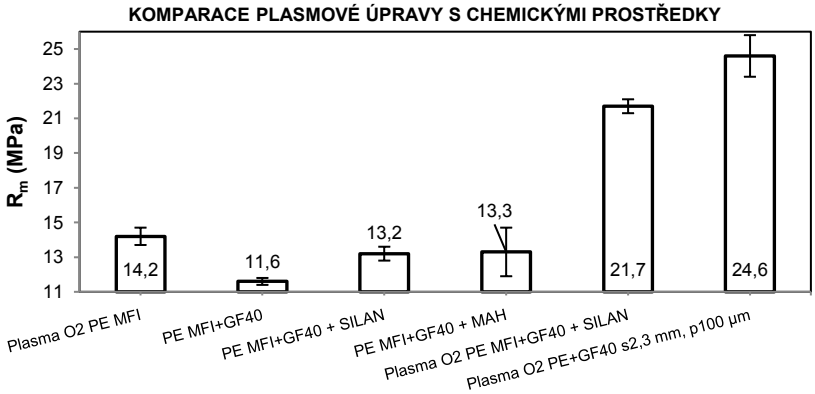
4.5.4. Velikost PE částic

Z vyšetřené závislosti byl zjištěn rostoucí vyztužující efekt se zmenšující se velikostí PE částic. Největšího nárůstu o 73 % oproti nevyztuženému PE bylo dosaženo v případě PE částic o velikosti menších než 100 µm. Tvar PE částic je nepravidelného bramborového tvaru obsahující výčnělky, což značně přispívá ke zvýšení množství vzduchového prostoru mezi částicemi. Teoreticky minimální možné částice ideálně kruhového průřezu by mohly tento vzduchový prostor minimalizovat [25].

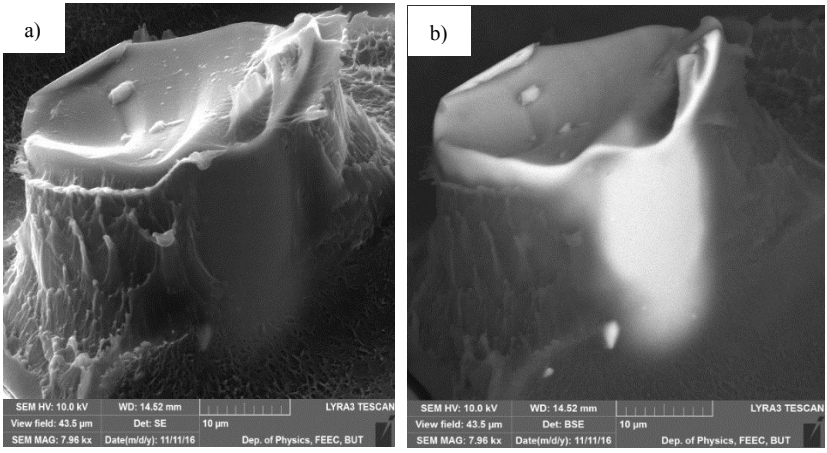
4.6. Komparace plasmové úpravy s chemickými prostředky

Naměřené výsledky pevností v tahu a znázorněny do finálního grafu (Obrázek 13) komparují dosažený vyztužující efekt pomocí plasmové úpravy se chemickými prostředky – SILAN a MAH vůči samotné PE matrici. Mírného zvýšení pevnosti, avšak stále menší než samotné PE matrice, bylo dosaženo v případě silanem upravených vláken (o 14 %) nebo po přidání 5 hm. % MAH (nárůst o 15 %). Výrazného nárůstu pevnosti v tahu o 53 % oproti PE matrici bylo dosaženo u kombinace O_2 plasmatem upraveného PE a vlákny se sizingem silanem. Plastická deformace PE matrice a polymer ulpívající na povrchu skelného silanem upraveného vlákna tohoto kompozitu je evidentní důkaz silné adheze na rozhraní výztuž/polymer (Obrázek 14) [16,20].

Nejvyšších dosažených hodnot bylo dosaženo u kompozitu složeného z O_2 plasmatem upraveného PE s vyšší viskozitou se skelnými vlákny bez silanu, redukovanou tloušťkou vzorku ze standardních 4 mm na 2,3 mm a velikostí PE částic pod 100 µm. Celkový nárůst pevnosti oproti PE matrici činí **73 %** [16,20].



Obrázek 13 Pevnost v tahu, R_m, PE kompozitu bez a se 40 hm. % skelných vláken a komparace s MAH a silanem, zpracovatelské podmínky 200 °C/140 min - a) O_2 plasmatem upravená PE matrice bez vláken, b) neupravený PE s vlákny bez sizingu, c) neupravený PE s chemickým sizingem silanem na vláknech, d) neupravený PE s vlákny bez sizingu a s přidáním 5 hm. % práškového MAH, e) O_2 plasmatem upravená PE matrice s vlákny a chemickým sizingem silanem, h) O_2 plasmatem upravená PE matrice s vyšší viskozitou s vlákny bez sizingu, redukovanou tloušťkou vzorku na 2,3 mm a minimalizované velikosti práškového polotovaru pod 100 µm [16,20].



Obrázek 14 Lomová plocha O_2 plasmatem upraveného PE s krátkými skelnými vlákny se silanem - plastické deformace PE ulpívajícího na skelném vláknu: a) SE režim; b) BSE režim [16,20].

5. ZÁVĚR

V disertační práci bylo dosaženo těchto nejvýznamnějších výsledků:

Byla provedena studie parametrů plasmové modifikace k vytvoření mezifázového rozhraní mezi nepolárním termoplastem a skla a výsledky adheze byly komparovány s chemickými prostředky MAH a silanu.

- ✓ Optimální doba působení plasmového výboje k dosažení největších adhezních účinků PE ke skelnému povrchu je 60 s.
- ✓ Bylo prokázáno, že navázáním polárních funkčních skupin na povrch termoplastu plasmovou modifikací nedochází k negativnímu ovlivnění materiálu v jeho objemu.
- ✓ Byla prokázána excelentní adheze plasmatem modifikovaného PE ke skelnému substrátu. Navíc výsledky adheze překročily min. o 159 % hodnoty získané pomocí stávajících průmyslově využívaných chemických prostředků MAH a silanu. Kohezivní porušení skelné desky je dále evidentním důkazem silné adheze levně a ekologicky modifikovaného PE.

Plasmatem modifikovaný PE prášek byl aplikován na skelnou výztuž bez použití přídavného tlaku a zvýšeny mechanické vlastnosti termoplastového kompozitu:

- ✓ Konvenčními technologiemi extruze ani lisováním, kde je využíváno přidaného tlaku ke spojení vlákno/matrice, nebylo dosaženo vyztužujícího efektu.
- ✓ Plasmatem upravený PE byl zpracován společně se skelnými kuličkami a následně byla dosažena adheze. Pevnost v tahu kompozitních vzorků je na 93 % srovnatelná s pevností v tahu čistého PE bez výztuže. Navíc je na SEM mikrosnímcích lomových ploch pozorováno ulpívání PE k povrchu skelných kuliček.
- ✓ Byla dosažena adheze mezi plasmatem upraveným PE a dlouhými skelnými vlákny bez povrchové úpravy. Pevnost v tahu kompozitních vzorků byla o 25 % vyšší než pevnost v tahu čistého PE bez výztuže. Navíc je na SEM

mikrosnímcích lomových ploch pozorováno ulpívání PE k povrchu skelných vláken.

Byly vyšetřeny a prokázány vlivy klíčových parametrů k dosažení maximálního vyztužujícího efektu kompozitních materiálů PE/skelná vlákna:

- ✓ Složení pracovního plynu plasmového výboje má vliv k dosažení adheze. Pracovní plyn vzduch s přidáním kyslíku vykazoval zvýšení pevnosti v tahu kompozitu o 11 % v porovnání bez přidaného kyslíku.
- ✓ Velikost (hmotnost) skelné výztuže má vliv na vyztužující efekt kompozitu PE/skelné kuličky. Malý průměr kuliček (Ø1-50 µm) vykazoval o 31 % vyšší pevnost v tahu než průměr velký (Ø570-700 µm).
- ✓ Teplota a doba výdrže na teplotě při zpracování kompozitů PE/skelná vlákna mají vliv na vyztužující efekt. Optimální zpracovatelská teplota při výrobě kompozitů byla 200 °C s dobou výdrží 140 min.
- ✓ Tloušťka vzorku a její minimalizace hraje významnou roli k dosažení vyztužujícího efektu při výrobě kompozitu.
- ✓ Velikost částic PE prášku je klíčovým parametrem k dosažení vyztužujícího efektu. Tímto parametrem bylo dosaženo nejvyšších hodnot pevností v tahu kompozitů PE/skelná vlákna. Celkový nárůst pevnosti v tahu byl 73 % oproti čisté PE matrici bez výztuže.

Vyztužující efekt plasmové úpravy práškového PE byl srovnán s kompozity vyrobenými pomocí průmyslových chemických přípravků. Plasmová modifikace vykazovala nejvyšší pevnost v tahu kompozitů PE/skelná vlákna v porovnání s MAH a silanem vyrobených bez přídavného tlaku,a proto bude nejvhodnější metodou pro práškové beztlakové technologie.

6. Publikace související s tématem disertace

[16] NOVACEK, V.; SPATENKA, P.; VACKOVA, T; JENIKOVA, Z. Application of low temperature plasma treatment for thermoplastic composites. Brasov, Romania, May 25-27, 2017. International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM) & Intl Aegean Conference on Electrical Machines and Power Electronics (ACEMP). 1027-1032. ISBN 978-1-5090-4488-7/17.

[17] NOVACEK, V.; SPATENKA, P.; VACKOVA, T.; JENIKOVA, Z.: Journal of Adhesion Science and technology, Enhanced interfacial strength of plasma treated polyethylene and glass…*has been submittted and to be published*.

[18] SPATENKA, P.; JENIKOVA, Z.; VACKOVA, T.; NOVACEK, V. Plasma and Particles. SAMPE Conference Proceedings. Long Beach, CA, May 23-26, 2016. Society for the advancement of material and process engineering; 2802-2808.

[19] NOVÁČEK, V. Aplikace plasmových úprav pro vláknové kompozity s polymerní matricí. In: KUNZ, Jiří. Sborník přednášek studentské vědecké konference JuveMatter 2015. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, s. 139-144. ISBN ISBN 978-80-01-05799-5.

[20] SPATENKA, P.; NOVACEK, V.; VACKOVA, T.; JENIKOVA, Z. Thermoplastic composites for additive manufacturing. SAMPE Conference Proceedings. Seattle, WA, May 22-25, 2017. Society for the advancement of material and process engineering.

[21] SPATENKA, P.; VACKOVA, T.; NOVACEK, V.; JENIKOVA, Z. Plasma and particles, *Proc. SPIE* 10010, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VIII, 1001003 (December 14, 2016).

[22] PAVLATOVÁ, M.; CERMAN, J.; NOVÁČEK, V. Adhezní vlastnosti práškových materiálů po plazmové povrchové úpravě. TriboTechnika. 2015, 2015 (05), 21-23.

7. Seznam použité literatury v tezích

[1] PICHAL, J. et al. Atmospheric-Air Plasma Surface Modification of Polyethylene Powder. Plasma Processes and Polymers 2009; 6; 148–153.

[2] PICHAL, J. et al. "DBD modification of polyethylene powder hydrophobicity". Czechoslovak Journal of Physics 2006; 56; Suppl. B.

[3] ENCINAS, N. et al. "Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch". Surface & Coatings Technology 2010; 205; 396–402.

[4] NAVAEETHA PANDIYARAJ, K. et al. "Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethyleneterephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma". Vacuum 2009; 83; 332–339.

[5] PAMREDDY, A. et al. "Plasma cleaning and activation of silicon surface in Dielectric Coplanar Surface Barrier Discharge". Surface & Coatings Technology 2013; 236; 326–331.

[6] QUITZAU, M. et al. "Plasma Treatment of Polyethylene Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge". Plasma Processes and Polymers 2009; 6; 392–396.

[7] HORAKOVA, M. et al. "Investigation of Adhesion Between Metal and Plasma-Modified Polyethylene". Plasma Processes and Polymers 2011; 8; 1-6.

[8] BÁBIK, A. Polymerní kompozity s vyššími užitnými vlastnostmi. Brno, 2013. Disertační práce. Fakulta Chemická VUT. Vedoucí práce Vladimír Čech.

[9] CECH, V. et al. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma Modification. Composites: Part A 2014; 58; 84–89.

[10] Krasny, I. et al. The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites. Composites: Part B 59 (2014) 293–299.

[11] HAN, S. H. et al. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. Composites: Part B 60 (2014) 98–105.

[12] SEVER, K. et al. Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites. Materials Chemistry and Physics 129 (2011) p. 275– 280.

[13] LEE, H. S. et al. Design of microwave plasma and enhanced mechanical properties of thermoplastic composites reinforced with microwave plasma-treated carbon fiber fabric. Composites: Part B 60 (2014) 621–626.

[14] HABR, J. Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu. Liberec, 2016. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta Strojní. Vedoucí práce Petr Lenfeld.

[15] HORAKOVA, M. et al. Investigation of Adhesion Between Metal and Plasma-Modified Polyethylene. Plasma Processes and Polymers 2011; 8; 1-6.

[16] NOVACEK, V.; SPATENKA, P.; VACKOVA, T; JENIKOVA, Z. Application of low temperature plasma treatment for thermoplastic composites. Brasov, Romania, May 25-27, 2017. International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM) & Intl Aegean Conference on Electrical Machines and Power Electronics (ACEMP). 1027-1032. ISBN 978-1-5090-4488-7/17.

[17] NOVACEK, V.; SPATENKA, P.; VACKOVA, T.; JENIKOVA, Z.: Journal of Adhesion Science and technology, Enhanced interfacial strength of plasma treated polyethylene and glass…*has been submittted and to be published*.

[18] SPATENKA, P.; JENIKOVA, Z.; VACKOVA, T.; NOVACEK, V. Plasma and Particles. SAMPE Conference Proceedings. Long Beach, CA, May 23-26, 2016. Society for the advancement of material and process engineering; 2802-2808.

[19] NOVÁČEK, V. Aplikace plasmových úprav pro vláknové kompozity s polymerní matricí. In: KUNZ J. Sborník přednášek studentské vědecké konference JuveMatter 2015. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2015, s. 139-144. ISBN ISBN 978-80-01-05799-5.

[20] SPATENKA, P.; NOVACEK, V.; VACKOVA, T.; JENIKOVA, Z. Thermoplastic composites for additive manufacturing. SAMPE Conference Proceedings. Seattle, WA, May 22-25, 2017. Society for the advancement of material and process engineering.

[21] SPATENKA, P.; VACKOVA, T.; NOVACEK, V.; JENIKOVA, Z. Plasma and particles, *Proc. SPIE* 10010, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VIII, 1001003 (December 14, 2016).

[22] PAVLATOVÁ, M.; CERMAN, J.; NOVÁČEK, V. Adhezní vlastnosti práškových materiálů po plazmové povrchové úpravě. TriboTechnika. 2015, 2015 (05), 21-23.

[23] DUTSCHK, V. “Surface forces and their contribution to adhesion and adherence in glass-fibre reinforced polymer composites”. Germany 2011. Ph.D. thesis.

[24] TAKEDA S.; FUKAWA, M. Role of surface OH groups in surface chemici properties of metal oxide films. Materials Science and Engineering 2005; B 119; 265–267.

[25] FIEDLER, L. et al. Evaluation of PP powder garades in consideration of the SLS processability. Journal of Plastic Technology 2007; 3.

[26] BROWN, H. R. Adhesion Between Polymers and Other Substances - A Review of Bonding Mechanisms, Systems andTesting. Materials Forum 2013; 24; 49-58.

Ohlasy a recenze

Publikované výsledky práce [18,20,21] byly 3krát citovány ve vědecké publikaci:

ARPAGAUS, C.; OBERBOSSEL, G.; RUDOLF, V.R. Plasma treatment of polymer powders – from laboratory research to industrial application. *Plasma Process Polym*. 2018; e1800133.

Anotace

Disertační práce se zabývá přípravou kompozitních materiálů na bázi nepolárních termoplastů vyztužených skelnými vlákny. Cílem práce je prokázání zvýšení mechanických vlastností vlivem ekologické nízkoteplotní plasmové modifikace (mikrovlnný výboj) základní matrice ve formě prášku. Nejprve byly studovány adhezní vlastnosti lineárního nízko hustotního PE na skelném substrátu, které byly srovnány se stávajícími průmyslově využívanými chemickými prostředky (MAH, silan). Následně byla připravena sada kompozitních vzorků PE/skelné kuličky a PE/skelná vlákna různými technologiemi výroby. Pomocí základních mechanických zkoušek a pozorování lomových ploch vzorků optickou a SEM mikroskopií byl zkoumán vliv technologických parametrů výroby kompozitu, morfologie matrice a výztuže, složení plasmatu a reologických vlastností polymeru k dosažení maximálního vyztužujícího efektu.

Summary

Plasmová modifikace základní matrice ve formě prášku nikoliv samotných vláken je vědecky unikátní metodou, která vedla ke zvýšení pevnosti v tahu kompozitu PE-GF. V experimentech bylo potvrzeno, že lze technologicky bez přidaného tlaku plasmatem modifikovaný termoplastický prášek aplikovat na skelnou výztuž standardně používanou v konstrukčních materiálech. Navíc díky o desítky % vyšších hodnot pevností v tahu než při použití standardních chemických prostředků při výrobě kompozitů stejnou technologií se otevírají nové směry tohoto aplikovaného výzkumu.

Výsledky aplikovaného výzkumu představují potenciál využití u technologií, kde vstupní materiál je ve formě prášku a při výrobě není potřeba využívat přidaný tlak a homogenizaci složek mísením taveniny. Možnými technologiemi budoucího komerčního využití výsledků jsou:

- Aditivní technologie – 3D tisk.
- Technologie rotačního spékání – rotomolding