

DISERTAČNÍ PRÁCE

Liberec, 2002

Ing. Dora Kroisová

V359 5

KMT
114. p, 10 a. příl.
graf, obr, tab.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

OBOR 23 – 07 – 08

STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE

ZAMĚŘENÍ: TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ A ZKOUŠENÍ MATERIÁLŮ

**ULTRAMIKROSKOPICKÉ ČÁSTICE
V POLYMERNÍCH KOMPOZITNÍCH SYSTÉMECH**

KMT – 096

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146071305

ŠKOLITEL: Doc. Ing. Karel Daďourek, CSc.

Rozsah práce

Počet stran: 114

Počet obrázků: 30

Počet grafů: 20

Počet příloh: 10

ANOTACE

Předmětem disertační práce je studium chování ultramikroskopických částic plniva ve vybraných polymerních kompozitních systémech.

Výběr plniva a dvou druhů pojiva byl volen s cílem nalézt rozdíly nebo souvislosti v chování ultramikroskopických částic – pyrogenního amorfního oxidu křemičitého – v polymerních kompozitních systémech. Systém chemicky příbuzný na molekulární bázi byl representován silikonovým kaučukem a pyrogenním amorfním oxidem křemičitým, systémem referenčním – bez chemické příbuznosti – byla epoxidová pryskyřice se stejným plnivem.

Z hodnocení provedených experimentů vyplynulo, že v případě systému: pyrogenní amorfní oxid křemičitý – silikonový kaučuk dochází k velmi významnému a pozitivnímu ovlivnění polymerní matrice plnivem. Toto ovlivnění je vysvětlováno nejen na základě použití částicového plniva ultramikroskopických rozměrů, dobré mezifázové adheze, ale i významné chemické příbuznosti obou složek. V tomto polymerním kompozitním systému je pyrogenní amorfní oxid křemičitý plnivem aktivním, s výrazným uplatněním synergického chování použitých materiálových složek. Jako srovnávací byly provedeny experimenty s částicemi větších rozměrů (hydratovaný amorfní oxid křemičitý a hrubozrnný křemenný písek), ze kterých jednoznačně vyplývají rozdíly v působení plniva ultramikroskopického charakteru a plniva s mikroskopickými a makroskopickými rozměry částic, kde k růstu žádoucích parametrů v takové míře nedochází.

V případě systému bez chemické podobnosti: pyrogenní amorfní oxid křemičitý – epoxidová pryskyřice je vliv použitého plniva prakticky zanedbatelný a je možné je označit za neaktivní.

Klíčová slova - částicová plniva v polymerních kompozitních systémech

- pyrogenní amorfní oxid křemičitý
- aktivní plniva
- nanokompozity

ANNOTATION

Ing. Kroisová Dora

THE ULTRAMICROSCOPIC PARTICLES IN THE POLYMER COMPOSITE SYSTEMS.

The effect of the filler is practically very small in the system without the chemical affinity (fumed amorphous silica – epoxy resin) and the fumed amorphous silica look like the nonreinforcing filler in this case.

Key words - particle fillers in the polymeric composite systems
- fumed amorphous silica
- reinforcing fillers
- nanocomposites

ANNOTATION

The subject of this dissertation work is the study of the behavior ultramicroscopic particles of the filler in chosen polymere composite systems.

The choice of the filler and two types of polymere matrix was selected with the aim to find differences or connections in the behavior of ultramicroscopic particles – fumed amorphous silica – in polymere composite systems. The silicone rubber and the fumed amorphous silica represent the system with the chemical affinity on the molecular basis. The comparative system without the chemical affinity was the epoxy resin and the same filler.

It follows from the evaluation of performed experiments, that: the effect of the filler on the polymere matrix is very significant and positive in the case of the system of fumed amorphous silica – silicone rubber. This effect is explained not only on the basis of the use of particle filler ultramicroscopic dimension and the good interface adhesion but the significant chemical affinity of both material compounds, too. The fumed amorphous silica is the reinforcing filler in this polymere composite system with the expressive apply to the synergic behavior of the used material compounds. The comparative experiments were performed with bigger dimension particles like the precipitated amorphous silica and the coarse-grained quartz sand. The experiments indicate differences in the behavior of the ultramicroscopic filler, the microscopic filler and the macroscopic filler. The effect of the microscopic and the macroscopic filler is small.

The effect of the filler is practically very small in the system without the chemical affinity (fumed amorphous silica – epoxy resin) and the fumed amorphous silica look like the nonreinforcing filler in this case.

Key words - particle fillers in the polymeric composite systems
- fumed amorphous silica
- reinforcing fillers
- nanocomposites

Poděkování

Za cenné rady, připomínky a vedení během celého doktorandského studia děkuji svému školiteli Doc. Ing. Karlu Daďourkovi, CSc.

Za pochopení děkuji svému vedoucímu katedry Doc. Ing. Petru Loudovi, CSc. Celému kolektivu katedry materiálu děkuji za veškerou pomoc, kterou mi vždy velmi ochotně poskytli.

Děkuji Ing. Ladislavu Žabkovi za ochotu a trpělivost, se kterou mi umožňoval měření v mechanické zkušební firmě Peguform Bohemia, a.s.

Děkuji Ing. Vladimíru Kovačičovi z katedry textilních materiálů za obětavou pomoc při mikroskopickém hodnocení celé řady vzorků.

Děkuji RNDr. Františku Lednickému, CSc. a všem jeho kolegům z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze za cenné rady, mikroskopické snímky a analýzy některých vzorků.

Děkuji také zástupcům firmy Prochema Handelsgesellschaft G.m.b.H., paní Evě Navrátilové a zástupci firmy Crompton S.A. Ing. Petru Jakešovi za nezištné poskytnutí potřebných materiálových vzorků.

Obsah

Teze práce

1 Úvod	9
2 Teoretická část	11
2.1 Částicová plniva pro polymerní kompozitní systémy	11
2.1.1 Chování částicových plniv v polymerních kompozitních systémech	12
2.1.2 Hodnocení základních vlastností plniv	14
2.1.3 Úpravy povrchů plniv	15
2.2 Mezifázové rozhraní v polymerních kompozitních systémech	17
2.2.1 Procesy probíhající na fázovém rozhraní	20
2.3 Výběr matric pro hodnocené polymerní kompozitní systémy	22
2.3.1 Epoxidové pryskyřice – základní charakteristika a výběr materiálu	22
2.3.2 Polyorganosiloxany (silikony) – základní charakteristika a výběr materiálu	26
2.4 Výběr plniva pro hodnocené polymerní kompozitní systémy	32
2.4.1 Oxid křemičitý	32
2.4.2 Hydratovaný amorfni oxid křemičitý	34
2.4.3 Pyrogenní amorfni oxid křemičitý	35
3 Experimentální část	46
3.1 Příprava vzorků	48
3.2 Systém epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfni oxid křemičitý: experimentální výsledky a jejich hodnocení	52
3.2.1 Úvodní experimenty	52
3.2.2 Výběr způsobu přípravy vzorků	54
3.2.3 Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky tahem	58

3.3	Systém silikonový kaučuk – pyrogenní amorfni oxid křemičitý: experimentální výsledky a jejich hodnocení	74
3.3.1	Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky tahem	74
3.3.2	Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky botnáním	93
3.4	Souhrnné hodnocení chování částicového plniva ultramikroskopických rozměrů ve vybraných polymerních systémech	104
4	Závěr	108
5	Literatura	110
6	Přílohy	114

Teze práce

Kompozitní materiály na bázi polymerů plněných anorganickými částicemi jsou námětem a obsahem této práce. Na dvou vybraných typech polymerů jsou studovány vlastnosti kompozitních materiálů plněných částicemi ultramikroskopických rozměrů s cílem nalézt souvislosti, plynoucí nejen z extrémních rozměrů částic, ale i z jejich chemické a fyzikální podstaty.

1 Úvod

Částicové polymerní kompozitní materiály se staly nedílnou součástí materiálové základny moderního průmyslu nejen svými významnými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi ale i možnostmi využití v náročných aplikacích. Současná úroveň znalostí vytváří předpoklady k navrhování a přípravě kompozitních systémů s požadovanými vlastnostmi, i když mnohdy jen na empirických základech a provedených rozsáhlých experimentech [1, 2].

Nová skupina kompozitních materiálů označovaná jako nanokompozity, formující se zejména v posledních deseti letech, se liší od polymerních kompozitů dosud připravovaných využitím disperzních komponentů ultramikroskopických rozměrů řádu jednotek nebo desítek nanometrů. Současný stav znalostí o chování a využití částic těchto rozměrů je možné charakterizovat jako stále se rozšiřující souhrn experimentů, vycházející z celé řady vědních oborů a přinášející nové a zajímavé poznatky z oblasti rozsáhlé a složité problematiky těchto nanostrukturních materiálů [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Předkládaná práce se zabývá hodnocením chování vybrané skupiny plniva s částicemi velmi malých rozměrů ve dvou zvolených polymerních maticích. Chování částic v těchto polymerních materiálech bylo posuzováno měřením konkrétních mechanických a fyzikálních parametrů.

Pro sledování chování částic velmi malých rozměrů v polymerních maticích bylo vybráno plnivo vyhovující celé řadě zásadních požadavků (částicový charakter, chemicky jednoduchá, nerozpustná a nereaktivní sloučenina, tepelně stabilní, možné praktické aplikace), umožňující vytvoření systémů jednoduchých pro pozorování různých závislostí a vyhodnocení souvislostí. Těmto požadavkům vyhověl svými parametry a také dostupností amorfní oxid křemičitý.

Výběr epoxidové pryskyřice a silikonového kaučuku jako dvou zvolených polymerních matic byl založen na jejich chemické podstatě a technologických vlastnostech (snadná

zpracovatelnost a možnost odlévání do forem). Obě polymerní matrice byly vybrány záměrně jako materiál:

- a) bez významné vazby (chemické příbuznosti) k vybranému plnivu – epoxidová pryskyřice
- a
- b) materiál s významnou vazbou (chemickou příbuzností) k vybranému plnivu – silikonový polymer.

Na připravených vzorcích byly sledovány vybrané fyzikální a mechanické parametry v závislosti na stupni plnění, měrném povrchu použitého plniva, technologii přípravy vzorků a síťovacích časech.

V souvislosti s plněním polymerních matric částicemi ultramikroskopických rozměrů byla řešena řada technologických otázek (vytvrzování vzorků za zvýšeného tlaku, odstraňování bublin ze směsí), zajišťujících dosažení homogenních vzorků bez makroskopických bublin a nehomogenit negativně ovlivňujících jejich kvalitu a výsledky experimentů.

2 Teoretická část

2.1 Částicová plniva pro polymerní kompozitní systémy

Z velkého počtu polymerních materiálů, které jsou v současné době k dispozici, je jen malá skupina těch, jejichž parametry mechanické, fyzikálně-chemické a zpracovatelské nejsou upravovány různými přísadami. Jako přísady do polymerních materiálů jsou označována změkčovadla, maziva, antidegradanty, retardéry hoření, antistatika, stabilizátory, nadouvadla, pigmenty, barviva a zejména plniva [10, 11].

Částicová plniva tvoří skupinu přísad do polymerů, která se svojí krystalickou nebo amorfni strukturou, chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi podstatně liší od vlastností polymerní matrice. Základní význam má rozdělení částicových plniv na plniva organická a anorganická, podle výskytu na přírodní a syntetická a podle tvaru částic na sférická, destičkovitá, jehlicovitá a nepravidelná. Relativní význam má dělení plniv na aktivní a neaktivní, protože jejich aktivita se mění podle chemického charakteru použité matrice nebo podle možnosti úpravy jejich povrchu vazebnými prostředky [10, 16, 17].

Částicová plniva pevnost polymerních matric obvykle nezvyšují a často zmenšují i jejich houževnatost. Zesíťováním směsi polymeru a plniva vzniká dvoufázová struktura, kde kontinuální fází je polymerní síť s nízkým modulem pružnosti a dispergovanou fází jsou částice plniva s modulem o několik řádů vyšším. Přidavkem plniva je modifikován tvar tahové křivky – mění se modul pružnosti, pevnost a tažnost [42, 45]. Přítomnost plniva může ovlivnit i proces síťování, neboť částice některých plniv mohou více adsorbovat síťovací činidlo, čímž dochází v hlavní části polymerní matrice ke snížení počtu příčných vazeb, kdežto v okolí povrchu plniva vzniká více zesíťovaná vrstva. Při přípravě částicových polymerních kompozitních systémů se často využívá i vazebných prostředků na bázi silanů k zajištění dokonalejšího styku obou použitých fází [16, 17]. Výpočet teoretické pevnosti těchto systémů z vlastních pevností složek je možný, ale skutečnou situaci komplikuje přítomnost řady technologických defektů (nehomogenit, bublin) vznikajících při výrobě a poruchy uplatňující se po dosažení určitého stupně deformace. Největší podíl na snížení

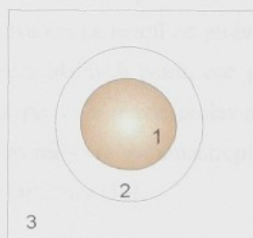
pevnosti vzhledem k teoretickým hodnotám mají defekty na rozhraní fází, vyplývající zejména z jejich vzájemné špatné soudržnosti, rozdílných součinitelů teplotní roztažnosti a modulů pružnosti [1, 41, 42, 43, 45].

2.1.1 Chování částicových plniv v polymerních kompozitních systémech

Aplikaci částicových plniv dochází po zesíťování polymerní směsi k větší či menší změně fyzikálně-chemických a mechanických parametrů. Zvýšení pevnosti v tahu a modulu pružnosti pomocí aktivního plniva je označováno obecným pojmem ztužení. Aktivita plniva je posuzovaná jako možnost tyto parametry zlepšit a je podmíněna velikostí částic plniva, fyzikálně - chemickým charakterem jeho povrchu uplatňujícím se na fázovém rozhraní a použitým typu polymerní matrice [10, 11].

Účinek tzv. aktivních plniv je vysvětlován schopností částic ovlivnit počet možných konformačních stavů polymerního řetězce. V přítomnosti částic plniva nemohou makromolekulární řetězce a jejich segmenty zaujmout všechny principiálně možné konformační polohy – současně je možné předpokládat, že tyto řetězce obalují částice plniva za tvorby mezifázového rozhraní. Fixace segmentů makromolekul na povrchu částic plniva způsobuje jejich částečnou imobilizaci, vysvětlovanou na základě vysoké tvarové stálosti částic plniva. Omezení pohyblivosti makromolekul, respektive jejich segmentů na mezifázovém rozhraní polymer – plnivo zpomaluje relaxační procesy a projevuje se vyššími hodnotami modulu pružnosti a zvýšením teploty skelného přechodu. Ztužující účinek plniv je vysvětlován na základě působení van der Waalsových sil, chemisorpčních sil, respektive vznikajících kovalentních vazeb působících na rozhraní mezi částicemi plniva a segmenty makromolekulárních řetězců. Proto je důležitá dokonalá dispergace plniva v polymerní matici, čímž může být do značné míry ovlivněno zajištění dostatečné styčné plochy mezi povrchem plniva a makromolekulárními segmenty. Splnění této podmínky není ale vždy zcela postačující, neboť částice plniva mohou obsahovat nejen póry a nerovnosti ale i adsorbované plyny a páry a jejich povrch tak nemusí být dokonale využit. Na účinnost plniv má dále vliv velikost, tvar částic a jejich měrný povrch, který poskytuje větší možnosti pro navázání makromolekulárních segmentů [1, 2, 12, 13, 14, 15, 42, 45].

Fyzikálně-mechanické parametry polymerního kompozitního systému jsou určovány mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi jednotlivých fází, jejich vzájemným rozložením a mezifázovým rozhraním, které má v kompozitních systémech značný význam. Při vzájemném působení fází s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi není možné za rozhraní pokládat výhradně plochu vzájemného styku ale i tenkou vrstvu v okolí této kontaktní plochy, která bývá lokálně deformována vlivem rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti a tuhosti fází. Tato vrstva označovaná jako mezofáze nebo mezifáze je tvořena maticí s odlišnou morfologií než je morfologie matrice ve vzdálenějších oblastech od fázového rozhraní při jejím stejném chemickém složení. V této hraniční vrstvě se významně projevuje snížená pohyblivost makromolekulárních segmentů zejména tehdy, dochází-li k jejich pevnému zakotvení na povrchu plniva. Mezofáze, vyznačující se větší tuhostí a menší schopností vytvářet rozsáhlejší plastické deformace, označovaná také jako imobilizovaná vrstva, se výrazně liší od vzdálenějších oblastí, které nejsou sekundárními fázemi (plnivy) tak výrazně ovlivněny – model obr. 1. Možnost hlubšího pohledu a pochopení problematiky mezifáze zejména v případě ultramikroskopických částic přinese řadu významných informací [13, 14].



Obr. 1. Model fázového rozhraní v částicovém polymerním kompozitním systému:

- 1 – částice plniva
- 2 – mezofáze (imobilizovaná vrstva)
- 3 – vlastní polymerní matrice

2.1.2 Hodnocení základních vlastností plniv

Při výběru plniva pro konkrétní aplikace se posuzují především tyto parametry: tvar, velikost částic a distribuce velikosti částic, měrný povrch, měrná hustota, chemické složení a další fyzikální vlastnosti.

Velikost částic a jejich distribuci je možné určit různými způsoby, granulometrické složení pak znázorňuje distribuční křivka. Nejjednodušším způsobem měření je síťová analýza vyhovující pro částice s rozměry nad 40 mikrometrů. Metody sedimentační analýzy se používají pro stanovení velikostí částic v rozmezí 2 až 50 mikrometrů. Analýza ultracentrifugou je vhodná pro částice s rozměry v intervalu 1 až 2 mikrometry. Velikost, tvar a rozložení částic s rozměry 100 až 500 nanometrů je možné určit elektronovou mikroskopií. Měření částic menších rozměrů s sebou přináší problémy spojené s rozlišitelností samotných částic a to i při použití dostatečných zvětšení. Vliv tvaru částic se projevuje výrazněji u plniv velmi jemných, sférické částice o stejném měrném povrchu způsobují větší ztužení než částice nepravidelného tvaru. Částice plniva vyrobené během krátkého časového intervalu (například pyrogenní oxid křemičitý) jsou následkem vysoké chemické reakční rychlosti amorfni a charakteristické právě kulovitým tvarem na rozdíl od plniv vytvářejících se delší dobu, která bývají většinou krystalická a nepravidelných tvarů, což platí zejména pro plniva přírodní (kaolín, křída, baryt). Krystalická plniva se navíc projevují určitým stupněm anizotropie, u plniv s amorfními kulovými částicemi se může anizotropie projevit v případě tvorby těžko mechanicky rozrušitelné řetězové struktury [10].

S velikostí a tvarem částic přímo souvisí měrný povrch plniva určený v m^2/g . Nejpoužívanější metodou k jeho určení je adsorpční Brunauerova-Emmettova-Tellerova metoda (BET), umožňující měření v širokém rozmezí hodnot. Tato metoda je založena na stanovení množství plynného dusíku potřebného k vytvoření monomolekulární vrstvy na povrchu plniva hmotnosti 1 g.

Měrná hustota plniv je odrazem jejich chemického složení a struktury a do jisté míry patří k parametrům určujícím výběr plniv pro daný polymerní systém. U plniv s hustotou vyšší než je hustota polymeru dochází rychle k sedimentaci, u plniv značně lehčích a u částic porézních

je jejich nedostatkem snadné přemísťování na povrch. Hustota plniv se nejčastěji stanovuje pyknometricky.

Chemické složení je podstatnou charakteristikou všech plniv a zároveň v mnohém i určujícím parametrem pro možnosti jejich použití. Reaktivita povrchových vrstev částic má vliv na efekty jako je agregace, flokulace a dispergace a také na reologické parametry zpracovávaných směsí. Plniva často obsahují vodu – volnou nebo vázanou a určité množství příměsí popřípadě nečistot, které mohou vyvolávat řadu nevhodných reakcí s polymerem nebo jeho modifikačními přísadami. Volnou vodou – vlhkostí je voda adsorbovaná na povrchu plniva, která je v rovnováze se vzdušnou vlhkostí. Odstraňuje se obvykle několikahodinovým sušením při teplotě nad 105°C a atmosferickém tlaku. Vázanou vodu, která bývá vlastní složkou plniva, je možné odstranit žháním při teplotě kolem 1000°C. Také pH povrchu částic může ovlivnit průběh a charakter síťování. Běžně používaná plniva reagují většinou alkalicky, což vede ke snižování adheze na fázovém rozhraní po výrazném navlhnutí polymerního materiálu [10, 11].

Důležitými fyzikálními parametry částicových plniv jsou koeficient objemové teplotní roztažnosti a součinitel teplotní vodivosti, určující možnosti jejich vhodného použití v polymerních matricích.

Odstraňování nečistot z povrchů těchto plniv se provádí především anorganickými kyselinami a louhy.

2.1.3 Úpravy povrchů plniv

Ve dvousložkovém systému polymerní matrice – plnivo se vedle sebe nacházejí dvě fáze, většinou s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, což způsobuje nedokonalosti v oblasti styku těchto fází. Překlenutí tohoto rozhraní a dosažení dokonalejšího spojení matrice s plnivem se v řadě případů docílí přidávkou pomocných látek – spojovacích neboli vazebných prostředků, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost dvou typů reaktivních skupin, které umožňují vytvoření dostatečně pevné vazby jak s povrchovými reaktivními

skupinami anorganického plniva, tak i s organickým polymerem. Vazebné prostředky tak vytvářejí na rozhraní mezi oběma fázemi „molekulární mosty“. Problematika úprav povrchů plniv je velmi složitá a je nutné uvažovat každý systém plnivo – pojivo zvlášť a odděleně hodnotit i povahu povrchů a možnosti styku materiálů v daném prostředí. Vlastnosti a chování rozhraní závisí nejen na chemickém charakteru povrchů, ale i na morfologii obou fází v hraničních oblastech. Vhodná vazebná činidla mohou zlepšit parametry mezifázového rozhraní v řadě směrů – zajišťují chemické přemostění, zlepšují kontakt mezi povrchy, vyrovnávají nerovnosti anorganického povrchu plniva a zpevňují hraniční vrstvy matrice chemickou nebo fyzikální modifikací. Chemická povaha a množství použitého vazebného činidla je pro každé plnivo individuální. Současné znalosti související se silanovými vazebnými prostředky jsou velkou měrou založeny na empirických základech [16, 17, 18, 19].

Úprava mezifázového rozhraní neovlivňuje všechny vlastnosti plněného polymeru ve stejné míře a není vždy nejvýhodnější dosáhnout nejpevnějšího spojení, které často vede k nižší houževnatosti a nižší únavové pevnosti kompozitů. Je známo, že plněné typy polymerů s vysokou pevností spojení jsou křehké, kdežto houževnaté mají pevnost spojení nízkou. Zlepšenou adhezí plniva k polymeru se zvyšuje pevnost, horší adheze se zvyšuje houževnatost [1].

Mezi tradiční vazebné látky patří silany, organotitanáty, kyselina stearová a její soli. Dosud průmyslově využívané mezivrstvy vzniklé polykondenzací silanových činidel však nejsou stabilní ve vlhkém prostředí, dochází k hydrolyze adhezních vazeb a následně i ke ztrátě původního vyztužujícího efektu daného plnivem. Dosavadní studium silanových mezivrstev ukazuje, že ačkoli jsou průmyslově široce využívány, vykazují i určité nedostatky, které jejich použitelnost do jisté míry omezují [20].

2.2 Mezifázové rozhraní v polymerních kompozitních systémech

Částicové kompozitní materiály s polymerní matricí jsou tvořeny spojitou fází – matricí a vnořenou nespojitou fází – plnivem. Všechny parametry, na nichž závisí vlastnosti těchto materiálů, souvisí s vlastnostmi jednotlivých materiálových složek a s mezifázovými vztahy.

Na tvorbě a existenci fázového rozhraní se podílí řada parametrů vzájemně se ovlivňujících a doplňujících, ke kterým patří fyzikálně-chemické procesy, chemický a fyzikální charakter plniva a polymerní matrice, smáčecí možnosti matrice, velikost měrného povrchu plniva, charakter povrchu plniva a polarita obou fází.

Příčinou vzniku rozhraní je nehomogenita silových (elektrických) polí kolem povrchových molekul, která je vyvolána na kontaktních plochách fází. Vytvářející se fázové rozhraní není výhradně místem pouhého kontaktu obou zúčastněných fází, ale zahrnuje celou oblast, ve které fyzikálně-chemickými interakcemi vzniká nová mikrostruktura zajišťující přechod mezi fázemi [1, 2, 13, 15].

Za fázové rozhraní je možné považovat oblast kontaktní plochy určité tloušťky, která souvisí s dosahem zde působících fyzikálně-chemických sil. Tuto oblast lze chápat jako nově vytvořenou fází ve stávajícím systému, označovanou jako mezofázi nebo mezifázi, i když její charakter je z každé strany kontaktu (kontakt s plnivem i kontakt s pojivem) více méně odlišný. Tato mezofáze se vždy bude vyznačovat jinými fyzikálními a chemickými vlastnostmi v porovnání s fázemi základními – plnivem i matricí. Tloušťka mezofáze bývá různá, nejmenší je při vysoké kompatibilitě fází.

K zajištění pevného styku fází v kompozitním systému je nutné dosáhnout chemické nebo fyzikální soudržnosti, neboť mechanické interakce zprostředkované pronikáním kapalné matrice do pórů tuhé fáze nejsou dostačující. Existuje ale předpoklad, že pokud by byly dvě tuhé fáze v dokonalém kontaktu (zcela bez přítomnosti nečistot a adsorbovaných plynů a par) byly by fyzikální soudržné síly postačující k zajištění dostatečně pevného styku fází bez nutnosti chemických interakcí. Maximální adhezní pevnosti v soudržnosti, které by bylo možné dosáhnout za ideálních podmínek dokonalého molekulárního kontaktu nebývá

dosaženo proto, že se molekuly nemohou přiblížit na potřebnou vzdálenost několika desetin nanometru [1].

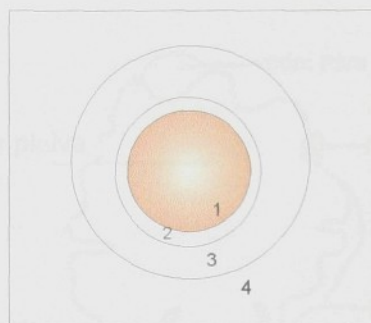
Chemická soudržnost vzniká působením chemických (meziatomových) vazeb (iontových, kovalentních, kovových). Vazebná energie je v rozmezí 40 až 400 kJ/mol, meziatomové vzdálenosti se pohybují v rozmezí 0,1 až 0,3 nm a teoretická pevnost dosahuje 7 až 70 GPa.

Fyzikální soudržnost vzniká působením fyzikálních (mezimolekulových) vazeb jako jsou elektrostatické a induktivní interakce mezi náboji, dipóly a multipóly v sousedních molekulách, Londonovy disperzní interakce a van der Waalsovy vazby. Vazebná energie je 2 až 40 kJ/mol při mezimolekulární vzdálenosti 0,3 až 0,5 nm, teoretická pevnost nabývá hodnot 0,7 až 7 GPa.

Pro vytvoření dostatečně pevného styku na fázovém rozhraní je třeba splnit řadu vhodných podmínek: volit optimální polaritu plniva a matrice (pevného styku na fázovém rozhraní není možné dosáhnout použitím materiálů s odlišnou polaritou) popřípadě mezi odlišnými materiály vytvořit molekulární přemostění prostřednictvím vazebných prostředků, přiblížit molekuly nebo makromolekulární segmenty na co nejmenší vzdálenost od částic plniva, zajistit co nejdokonalejší smáčení plniva a ovlivnit proces solidifikace (síťování, krystalizace) tak, aby zbytková napětí vznikající po možném smrštění na fázovém rozhraní při přechodu fázového stavu byla co nejmenší [1, 13].

Maximální adhezní pevnosti v soudržnosti, které by bylo možné dosáhnout za ideálních podmínek dokonalého molekulárního kontaktu nebývá však dosaženo z celé řady důvodů.

Povrchy plniv nejsou v atomárním ani molekulárním měřítku nikdy hladké nebo rovinné plochy, navíc bývají pokryty adsorbovanými molekulami plynů a par. Ze studia povrchové drsnosti částic plniva dále vyplývá, že kolmá vzdálenost mezi nejnižším a nejvyšším bodem povrchu se může pohybovat od 10 nanometrů až do několika mikrometrů podle typu plniva. Skutečný povrch je proto mnohonásobně větší než povrch zdánlivý a tak i z tohoto hlediska je nutné uvažovat o existenci určité přechodové vrstvy mezi vlastním plnivem a polymerní matricí. Jak je uvedeno na obr. 2, dochází i k pozorovatelné změně strukturní stavby matrice v okolí částice plniva [13, 14].



Obr. 2. Model změny strukturní stavby polymerní matrice v okolí částice plniva:

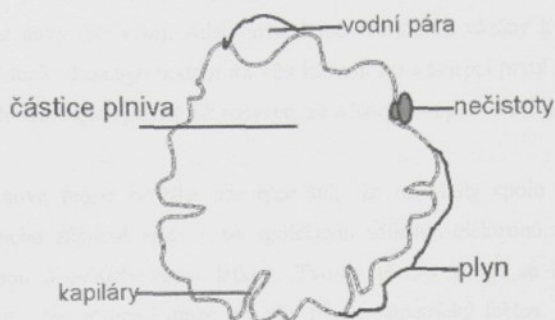
1 – částice plniva

2 – adhezni zóna

3 – přechodová adhezni zóna

4 – vlastní matrice

S povrchy plniv a jejich fyzikálně-chemickým charakterem souvisí i možnost jejich smáčení. Pro smáčení má rozhodující význam stykové napětí, ale i molekuly plynů a par včetně možných nečistot – viz obr. 3, které mohou za určitých okolností působit i jako katalytické jedy. Smáčení je proces, při kterém dochází ke zmenšování volné energie systému – k dokonalému smáčení může dojít tehdy, je-li kontaktní úhel roven nule a dokonalému nesmáčení, je-li roven 180° . Mezi těmito dvěma krajními podmínkami existuje smáčení nedokonalé, charakterizované úhlem v rozmezí obou krajních hodnot. Hodnota tohoto úhlu může být technologicky ovlivněna kinetikou styku matrice s povrchem plniva, teplotní aktivací, zvýšeným tlakem a chemickými prostředky [1].



Obr. 3. Model částice plniva s molekulami plynů, par a nečistot adsorbovanými na povrchu.

2.2.1 Procesy probíhající na fázovém rozhraní

Základním dějem, který probíhá na fázovém rozhraní je adsorpce, při které jsou molekuly nebo makromolekulární segmenty matrice zachycovány povrchem plniva. Adsorbentem je označována látka na jejímž povrchu proces adsorpce probíhá (plnivo), adsorbující se látka je adsorbát a adsorbovaná látka je označována jako adsorptivum. Podle toho, jak silně jsou molekuly adsorbátu na povrchu adsorbentu vázány, rozdělujeme adsorpci na fyzikální (van der Waalsovu) a chemickou. V případě polymerních kompozitních systémů s částicovými plnivy mohou vznikat oba typy adsorpcí [38].

Fyzikální adsorpce je vytvářena slabými fyzikálními přitažlivými silami, dochází k ní velmi rychle, klesá se zvyšující se teplotou a je provázena malým adsorpčním teplem (21 až 42 kJ/mol). Při fyzikální adsorpci může být na povrchu tuhé fáze adsorbováno několik vrstev molekul, vyšší vrstvy jsou vázány ale velmi slabě a přitažlivé síly se vzrůstající teplotou klesají. Důležitým znakem fyzikální adsorpce je její nezávislost na charakteru povrchu adsorbentu a vlastnostech adsorbátu, je závislá pouze na velikosti plochy povrchu adsorbentu.

Chemická adsorpce neboli chemisorpce je reakcí mezi molekulou kapalně látky (matricí) a povrchem pevné látky (plnivem). Adsorbované molekuly jsou vázány k povrchu velkými silami a adsorpční teplo dosahuje hodnot až 420 kJ/mol. Po adsorpci první monomolekulární vrstvy bývá povrch adsorbentu již natolik nasycen, že adsorpce nepokračuje dál.

Podle elektronové teorie probíhá adsorpce tak, že molekuly spolu reagujících látek vytvářejí kladné nebo záporné ionty nebo společným sdílením elektronů tvoří kovalentní vazby mezi pevnou a adsorbovanou látkou. Tvorby těchto vazeb se účastní elektrony z nejvyšších pásem. Na adsorpci může mít vliv také geometrický faktor, neboť má-li dojít k reakci, musí mít molekuly určité uspořádání jak energetické tak i geometrické.

Z porovnání pevnosti chemických vazeb s ostatními typy mezimolekulárních interakcí je zřejmé, že chemické vazby mají rozhodující vliv na celkovou hodnotu adhezí síly mezi plnivem a polymerní matricí. V literatuře [14] se uvádí, že pevnost jedné chemické vazby je adekvátní pevnosti sta vazeb van der Waalsových nebo pevnosti deseti až dvaceti vodíkových můstků a na přetržení jedné chemické vazby je zapotřebí vyvinout sílu $5 \cdot 10^{-9}$ N. Z těchto hodnot je patrné, že ze sorpčních jevů je pro adhezi nejvýznamější chemisorpce, která probíhá převážně na počátku formování trojrozměrné sítě, kdy jsou k dispozici vysoce reaktivní skupiny zprostředkující síťování, které mohou reagovat i s povrchovými skupinami částic plniva. S postupujícím stupněm tvorby trojrozměrné sítě klesá počet využitelných reaktivních skupin a tím i pravděpodobnost chemisorpce. K vytvoření chemických vazeb zprostředkujících adhezi zúčastněných fází je obvykle využito stejných funkčních skupin jako při vytvrzování vlastního polymeru. Mezi povrchovými skupinami částic plniva a polymerní matricí mohou za určitých předpokladů vznikat pevné chemické vazby. Tato vrstva nebude představovat nejslabší místo mezofáze, ale většina poruch bude lokalizována do míst těsného sousedství s touto monomolekulární vrstvou směrem do vnitřní vrstvy polymerní matrice. Vysvětlením pro umístění této oblasti se zvýšenou četností poruch je výraznější vyčerpání chemických vazeb směrem k plnivu [14]. Veškeré procesy, probíhající na mezifázovém rozhraní, jsou do jisté míry ovlivněny také adsorbovanými parami, plyny a nečistotami na povrchu plniva.

2.3 Výběr matric pro hodnocené polymerní kompozitní systémy

Základními požadavky pro výběr polymerních matric byla snadná zpracovatelnost materiálu, homogenita a izotropní chování po zpracování, zaručená technická čistota, využitelnost v praktických aplikacích, komerční dostupnost a netoxičita.

S ohledem na uvedené požadavky byly vybrány dva zcela odlišné materiály:

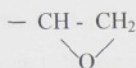
1. epoxidová pryskyřice, jako typický představitel zesítěné struktury a zároveň referenční polymerní materiál bez významné chemické příbuznosti k vybranému plnivu, poskytující za běžných teplot tvrdé a křehké produkty
a
2. silikonový kaučuk, jako polymerní materiál s významnou chemickou příbuzností k vybranému plnivu (spojení organické a anorganické fáze velmi blízkého chemického složení), vytvářející po vulkanizaci elastický až polotuhý produkt.

Tyto chemicky odlišné materiály se významně liší také hodnotami svých mechanických parametrů – viz příloha č. 3 a č. 4.

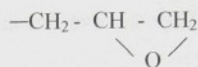
2.3.1 Epoxidové pryskyřice – základní charakteristika a výběr materiálu

Epoxidové pryskyřice tvoří významnou skupinu polymerních materiálů s velmi širokým spektrem využití, k jejichž značnému rozšíření došlo při výrobě vyztužených materiálů pro speciální účely – kompozitů.

Epoxidové pryskyřice jsou všechny sloučeniny obsahující více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu v molekule – viz obr. 4a), nejběžnější typy epoxidových pryskyřic obsahují skupinu glycidylovou (2, 3 – epoxipropylovou) – viz obr. 4b).



Obr. 4. a) oxiranová skupina



b) glycidyllová skupina

Významnou skupinu pryskyřic tvoří aromatické glycidylethery, které se připravují alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem. Změnou poměru obou látek je možné za různých reakčních podmínek připravit pryskyřice s rozdílnými relativními molekulovými hmotnostmi.

Využitelných vlastností epoxidových pryskyřic se dosahuje vytvrzováním nízkomolekulárních, rozpustných a tavitelných epoxidových monomerů a oligomerů na netavitelné a nerozpustné polymery. Vytvrzování epoxidových pryskyřic se provádí tvrdidly, která se stávají buď součástí vznikající trojrozměrné sítě nebo pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin, takže vzniklá prostorová síť je složena jen ze segmentů epoxidové pryskyřice. Polyadiční tvrdidla (polyaminy, polyamidy, polykarboxylové kyseliny, anhydridy a aminoamidy) se zabudovávají do struktury, katalytická polymerační tvrdidla (komplexní katalyzátory, Lewisovy báze a kyseliny) jsou iniciátory reakce. Reakce epoxidů s polyadičními tvrdidly má autokatalytický charakter, reakční rychlost roste s postupující konverzí, přičemž vzrůst rychlosti je přičítán katalytickému vlivu vznikajících hydroxylů. Při vytvrzování epoxidových pryskyřic dochází k růstu relativní molekulové hmotnosti až do bodu gelace, poté klesá podíl solu a stoupá podíl gelu. V bodě gelace se v systému poprvé objevuje nekonečná struktura a tento bod je charakteristický pro všechny síťovací reakce (vizuálně se projeví ztrátou tekutosti nebo přítomností nerozpustného podílu – gelu). V tzv. pogelační oblasti dochází s postupující reakcí k vázání rozpustných částic solu (rozvětvených polymerních segmentů a zbylých monomerů) do nekonečné struktury – gelu a zároveň roste hustota prostorové sítě. S postupující konverzí roste podíl gelu a zároveň stupeň síťování, který je možné vyjádřit například počtem elasticky aktivních řetězců sítě v jednotce hmoty, jejichž délka současně klesá. Průběh síťování je ovlivňován převážně chemickými faktory – vzájemným poměrem funkčních skupin, jejich reaktivitou a jejich koncentrací, často se uplatňují i faktory fyzikální, které mohou mít vliv na zdánlivou reaktivitu funkčních skupin. Je to zejména difuzní řízení vytvrzovací reakce začínající tehdy, když systém při vytvrzování prochází skelnou oblastí. Epoxidové pryskyřice dosahují konečných užitných

vlastností až po vytvrzení a řadu jejich vlastností je možné ovlivnit výběrem monomerů, tvrdidel, režimem vytvrzování, ale i dalšími přísadami.

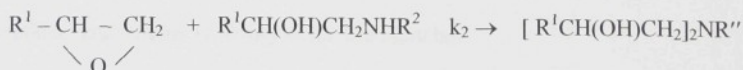
Epoxidové pryskyřice na bázi dianu vytvrzované běžnými tvrdidly jsou tuhé až křehké hmoty se sklonem k praskání. Uvedené nedostatky se odstraňují modifikací (plastifikací a flexibilizací), čímž se dosahuje vyšší pružnosti, ohebnosti, rázové houževnatosti a nižšího vnitřního pnutí. Při vnější plastifikaci se aditiva při vytvrzování nezabudovávají do struktury, ale pouze od sebe oddalují jednotlivé vytvrzované makromolekulární řetězce, čímž zajišťují jejich zvýšenou pohyblivost. Vnitřní plastifikátory (flexibilizátory) se svými reaktivními složkami zabudovávají při vytvrzování přímo do struktury makromolekulárních řetězců a mění charakter původní hmoty. Z plastifikátorů se nejčastěji používá dibutylftalát, největší technický význam ale mají polyfunkční flexibilizátory (polyglykoldiglycidylethery, polypropylenglykoly) obsahující reaktivní skupiny schopné reagovat s tvrdidlem nebo naopak s epoxidovou skupinou a stát se poté součástí polymerní sítě při vytvrzování [21, 22].

K úpravám zpracovatelských vlastností epoxidových pryskyřic i vlastností konečných výrobků se používají minerální částečková plniva. Použitím plniv je možné prodloužit dobu zpracovatelnosti, zmenšit smrštění při vytvrzování, příznivě ovlivnit vzrůst teploty reakční směsi stejně jako ovlivnit koeficient teplotní roztažnosti, chemickou odolnost a tvarovou stálost za tepla. Při výběru vhodného plniva je třeba dbát na řadu parametrů ovlivňujících možnosti jejich použití, jako např. alkalita plniva, měrný povrch, velikost a tvar částic, vlhkost adsorbovaná na povrchu, spolu s vlastnostmi požadovanými od konečného výrobku s přihlédnutím ke vhodné technologii zpracování.

Stejně jako u ostatních kompozitních materiálů se i pro plněné epoxidové pryskyřice využívá vazebných prostředků pro zajištění dokonalejšího styku plniva s pojivem na rozhraní fází. Pro tyto systémy se používají aminosilany, epoxysilany a organotitanáty.

Vytvrzené epoxidové pryskyřice jsou hmoty s vysokým modulem pružnosti, vysokými pevnostmi v tahu a v ohybu. Mají výbornou tvarovou stálost, velmi dobré elektrické vlastnosti i za vysokých teplot a jsou středně navlhavé. Epoxidové pryskyřice se s výhodou využívají jako lící hmoty. Vyplňují tak oblast mezi tradičními materiály a termoplasty a nacházejí uplatnění v nejrůznějších oborech pro četné aplikace [21]. Srovnávací tabulka některých vlastností vybraných lících epoxidových pryskyřic je uvedena v příloze č. 1.

K přípravě dále sledovaného kompozitního systému byla vybrána epoxidová pryskyřice na bázi dian-diglycidyletheru – ChS-Epoxy 371. Jedná se o středněmolekulární modifikovanou pryskyřici, reagující s vhodnými tvrdidly v příslušném poměru při normální nebo zvýšené teplotě. Nevytvrzená pryskyřice má vzhled žlutohnědé, silně viskózní kapaliny o specifické hustotě $1,13 \text{ g/cm}^3$. K vytvrzování pryskyřice je doporučeno tvrdidlo P11 – chemicky se jedná o diethylentriamin. Při vytvrzování epoxidových pryskyřic aminy dochází ke spojování monomerních jednotek dvou druhů, přičemž (při vyloučení polymerace epoxidové skupiny) má reakce alternující charakter – k epoxidové skupině se připojuje vždy jen aminová funkční skupina. Chemická reakce mezi epoxidovou a aminovou skupinou probíhá podle následujících rovnic – viz obr. 5. Jedná se o následnou konkurenční reakci, kde v první reakci vzniká sekundární amin s hydroxylovou skupinou v poloze α k dusíku; pak reaguje dále s další epoxidovou skupinou za vzniku terciárního aminu. Ten už nemá žádný aktivní vodík a může pouze katalyzovat polymeraci epoxidové skupiny samotné, což v některých případech nastává. Reakce se liší v rychlosti a poměr jejich rychlostních konstant velmi závisí na struktuře aminu i epoxidu. Vlastní reakce epoxidů s aminy má autokatalytický charakter – reakční rychlost je na počátku nižší než ve střední části konverzní křivky. Tento nárůst rychlosti je přičítán katalytickému vlivu vznikajících hydroxylů [21].



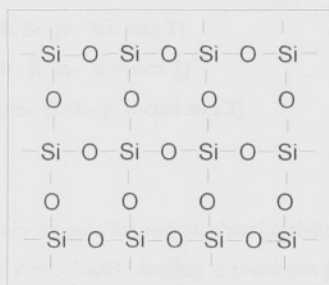
Obr. 5. Schéma probíhající chemické reakce:

k_1, k_2 – rychlostní konstanty reakce

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}''$ – organické funkční skupiny

2.3.2 Polyorganosiloxany (silikony) – základní charakteristika a výběr materiálu

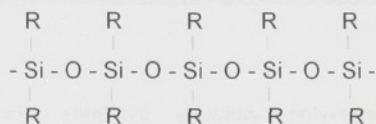
Polyorganosiloxany (často také označované zkráceně a zjednodušeně jako silikony nebo silikonové kaučuky) jsou syntetické organické sloučeniny křemíku, ve kterých jsou křemíkové atomy navzájem spojeny atomy kyslíkovými a zbylé valence vázány na uhlovodíkové zbytky (radikály). Jedná se o typické látky, vyvinuté s cílem vytvořit hmoty takových vlastností, jaké by bylo možné očekávat od chemicky podobných křemičitých materiálů na organické bázi. Chemie polyorganosiloxanů vychází z oxidu křemičitého jako látky, jejíž struktura je tvořena hustou sítí, ve které dochází ke střídání křemíkových a kyslíkových atomů, jak je naznačeno na obr. 6 [23]. Tento obrázek je pouze schématický, protože ve struktuře se nevyskytují pravé úhly.



Obr. 6. Schématické znázornění struktury oxidu křemičitého.

Oxid křemičitý je ovšem tvrdý, křehký, sklovitý, nerozpustný a tavitelný jen za vysokých teplot. Tyto vlastnosti způsobuje přílišné zesítění křemíku kyslíkovými můstky. Ze vztahu mezi strukturou a vlastnostmi vysokomolekulárních látek je možné předpokládat, že čím menší bude zesítění mezi molekulami, tím více se budou měnit i vlastnosti směrem k látkám elastičtějšího charakteru.

Vlastnosti silikonů úzce souvisí se strukturou základní siloxanové (křemíkokyslíkové) kostry, která bývá obecně znázorňována následujícím vzorcem – viz obr. 7, kde -R ve vzorci představuje alkylové (např. methylové) skupiny:



Obr. 7. Obecný vzorec siloxanového řetězce, kde -R představuje alkylové skupiny.

Podle poměru organických radikálů ke křemíku polyorganosiloxany tvoří :

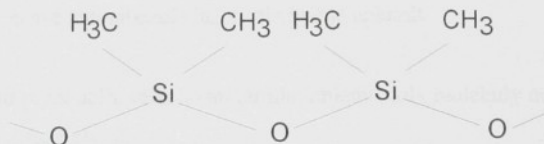
- silikonové oleje (poměr -R/Si- je větší než 2)
- silikonové kaučuky (poměr -R/Si- je roven 2)
- silikonové pryskyřice (poměr -R/Si- je menší než 2)

Pro primární strukturu polyorganosiloxanů je charakteristická spirálová stavba molekul, ve které se alkylové (např. methylové) skupiny z prostorových důvodů nemohou srovnat v jedné rovině řetězce a siloxanové jednotky jsou vzhledem k předcházející pootočený o určitý úhel, jak je uvedeno na obr. 8. Touto spirálovou strukturou, jejíž vnitřní část je složena ze siloxanového řetězce a vnější plášť tvoří alkylové skupiny, nabývají molekuly vznikajícího polyorganosiloxanu velkého molárního objemu.



Obr. 8. Ukázka modelu spirálové struktury polyorganosiloxanu – konkrétně polydimethylsiloxanu, převzato z [23].

Samotné řetězce jsou velmi pohyblivé vzhledem ke snadné otáčivosti molekul, která je umožněna velkým valenčním úhlem siloxanového kyslíku (velikost úhlu je 130° až 160°) a otevřenější strukturou celého řetězce znázorněného na obr. 9 [23].



Obr. 9. Model řetězce polydimethylsiloxanu se schématickým naznačením valenčního úhlu siloxanového kyslíku.

Vazba mezi křemíkem a kyslíkem má z 50% iontový charakter. Vysoká hodnota vazebné energie (368 až 452 kJ/mol) mezi atomy základního řetězce (křemíkem a kyslíkem) je také příčinou velké tepelné stálosti polyorganosiloxanů za teplot, při nichž se již většina organických látek rozkládá. Polární charakter siloxanové vazby se spirálovou strukturou, po jejímž obvodu dochází k odstínění polarity methylovými skupinami a dále velký molární objem mají za následek velmi malou mezimolekulární přitažlivost. Vlivem malých mezimolekulárních sil nedochází ani k vytváření fyzikálních uzlů ve struktuře a teprve

síťováním přechází polymer z tekutého do elastického stavu s typickými kaučukovitými vlastnostmi.

Neobyčejně velká pohyblivost řetězců je příčinou odolnosti vůči nízkým teplotám. K vytvoření pravidelné krystalické struktury dochází např. u polydimetylsiloxanových polymerů při teplotě -67°C . Teplota skelného přechodu těchto polymerů je -123°C . Při zahřátí, kdy vzrůstá kinetická energie řetězců, by měly mezimolekulové síly klesat, což by se mělo projevit změnou viskozity. V případě polyorganosiloxanů však dochází k velmi malým změnám viskozity a to v poměrně širokém teplotním rozsahu, protože zde proti sobě působí dva molekulární pochody. Vzrůstá-li teplota, spirálová struktura se vlivem zvýšeného pohybu molekul rozvinuje, takže řetězce se napřimují a prodlužují. Na druhé straně možnost těsnějšího styku molekul má za následek podstatný vzrůst mezimolekulových přitažlivých sil. Pokles viskozity plynoucí z rozvinování a napřimování řetězců působením vyšší teploty se zde kompenzuje zvětšením mezimolekulových sil za vzájemného přibližování molekul.

Siloxanový skelet je v charakteristické spirálové struktuře umístěn ve středu organických skupin, což vysvětluje antiadhezní chování silikonů téměř ke všem materiálům – viz obr. 8. Pro dobrý kontakt s ostatními materiály je nutné dosáhnout toho, aby byl iontový polární skelet s výbornou adhezí orientován k danému povrchu, kdežto organické skupiny opačným směrem, kde mohou své antiadhezní vlastnosti vhodně uplatnit.

Další vlastností plynoucí z velkého molárního objemu, kdy molekuly nedokonale vyplňují prostor, je snadná difuze plynů.

Vlastnosti polyorganosiloxanů vyplývají z jejich chemické a nadmolekulární struktury. Mezi nejvýznamnější patří odolnost vůči nízkým i vysokým teplotám (změny odpovídajících fyzikálních konstant jsou velmi malé), dobrá odolnost proti povětrnostním vlivům, ozónu a ionizujícímu i neionizujícímu záření. Všechny tyto látky jsou chemicky i biologicky inertní, nekorozivní a vyznačují se hydrofobními účinky. Hodnoty mechanických parametrů jsou však ve srovnání s běžnými kaučuky velmi nízké [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 35].

Jednotlivé typy silikonových kaučuků se liší druhem a množstvím organických skupin vázaných na křemík, což ovlivňuje jejich základní vlastnosti.

Pro sledování byl vybrán jednoduchý polydimetylsiloxan (PDMS). Tento materiál je charakteristický tím, že neobsahuje žádné vazby uhlík-uhlík a je tvořen výhradně siloxanovými řetězci s methylovými skupinami napojenými na atom křemíku. Struktura

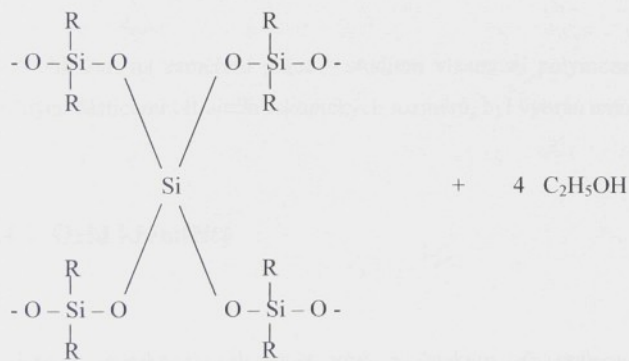
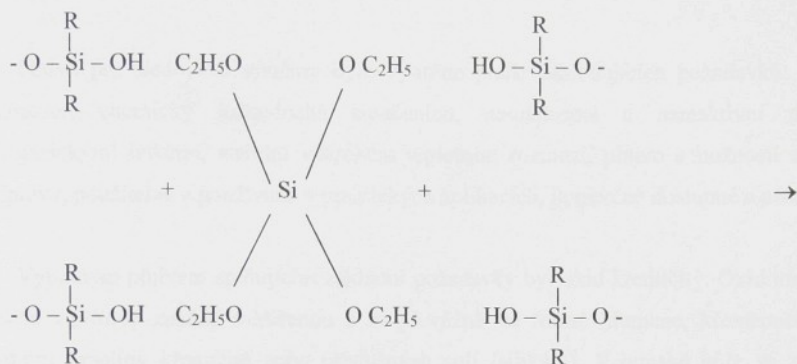
siloxanového skeletu je plně anorganická, obsah napojených organických substituentů tvoří přibližně 40 hmotn.%. Lineární molekuly PDMS se vyznačují vzhledem ke svému chemickému složení a struktuře vysokou pohyblivostí řetězce, což je zdrojem jejich značné elasticity. Horší mechanické vlastnosti (mez pevnosti zvulkanizovaného silikonového kaučuku se pohybuje v rozmezí od 0,4 MPa do 0,8 MPa) jsou důsledkem malých mezimolekulových sil. Siloxanové jednotky s velkou pohyblivostí snadno vytvářejí cyklické formace, ve kterých se spirálové řetězce stáčí do větších objemných kruhů v počtu 50 až 100 dimethylsiloxanových jednotek a celá makromolekula je pak tvořena těmito kruhy s počtem 100 až 200. Tato struktura se snadno porušuje mícháním, tlakem, popř. střížnými silami.

Pro vytvoření silikonového kaučuku – hmoty s určitými charakteristickými vlastnostmi – je nezbytné použití odpovídajícího síťovacího činidla a vhodného plniva. Tímto činidlem je zajištěno zesílení organokřemičitého polymeru a vyhovující fyzikálně mechanické vlastnosti jsou dosahovány výhradně vhodným plněním polymeru. Neplněný silikonový kaučuk v podstatě představuje kapalinu značně vysoké viskozity [31].

Použitý silikonový polymer s obchodním označením LUKOPREN N 1000 je chemicky α,ω - dihydrodimethylsiloxan, který patří do skupiny dvousložkových silikonových kaučuků kondenzačního typu. Chemická reakce – viz obr. 10 – probíhá velmi pomalu, jako síťovací činidla se většinou používají polyalkoxysilany a jako urychlovače reakce katalyzátory kyselé nebo alkalické povahy [23]. Po smíchání viskózní kapaliny (oligomeru) se síťovacím prostředkem a katalyzátorem, jejichž směs je většinou označována pouze jako katalyzátor, dochází k zesílení v celé hmotě během několika desítek minut za tvorby silikonové pryže.

Katalyzátor používaný k zesílení silikonových kaučuků řady LUKOPREN N s označením C21 je směsí síťovacího prostředku (ethylsilikátu 40 = dekaethoxytetrasiloxanu) a katalyzátoru (dibutylcindilaurátu), která se přidává v předepsaném množství cca 4 hmotnostních nebo objemových procent [29]. Síťovací reakce je schématicky znázorněna na obr. 10, uvedeném na následující stránce.

1.4 Vytváření průmyslových syntetických materiálů



Obr. 10. Schématické znázornění síťovací reakce.

2.4 Výběr plniva pro hodnocené polymerní kompozitní systémy

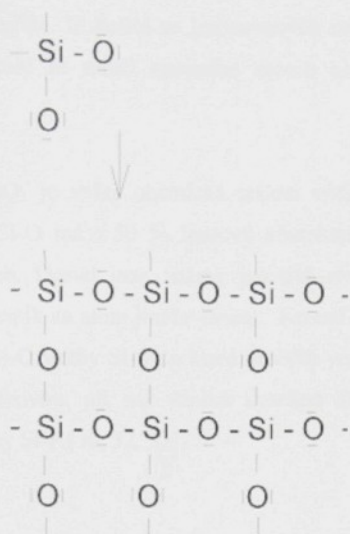
Plnivo pro sledované systémy bylo vybráno podle následujících požadavků: částicový charakter, chemicky jednoduchá sloučenina, nerozpustné a nereaktivní při styku s organickými látkami, stabilní v širokém teplotním rozmezí, plnivo s možností eventuální přípravy, použitelné a používané v praktických aplikacích, komerčně dostupné a netoxické.

Vybraným plnivem splňujícím základní požadavky byl oxid křemičitý. Oxid křemičitý je látkou v přírodě značně rozšířenou a to převážně ve formě křemene, křemenného písku, hydrátů kyseliny křemičité nebo příslušných solí (silikátů). V zemské kůře se zastoupení přírodních křemičitých minerálů odhaduje na 90 až 95 %. Srážený oxid křemičitý a pyrogenní oxid křemičitý (často označované jako silika), přírodní křemen, křemelina, mastek, kaolín a srážený křemičitan vápenatý jsou plniva často využívaná v průmyslu - přehled jejich základních charakteristik je uveden v příloze č. 2.

S ohledem na zaměření práce – studium vlastností polymerních kompozitních systémů plněných částicemi ultramikroskopických rozměrů, byl vybrán amorfni oxid křemičitý.

2.4.1 Oxid křemičitý

Křemík nevykazuje schopnost vázat se dvojnou nebo trojnou vazbou, takže jednoduché molekuly $O=Si=O$ nemohou samy o sobě existovat. V této jednoduché molekule SiO_2 se vazebné elektrony přesunou ke kyslíkovým atomům $O-Si-O$ a na křemíku zůstane dvojnásobná elektronová mezera, tedy útvar s nenasyceným elektronovým obalem. Molekuly, které nemají jinou možnost k zacelení této mezery se vzájemně spojí a volné elektronové dvojice jedné molekuly zaplní elektronovou mezeru na křemíkovém atomu druhé molekuly, čímž dojde ke vzájemnému pospojování molekul – viz obr. 11. Oxid křemičitý bývá podle této schopnosti někdy označován jako anorganický polymer [30, 32].



Obr. 11. Schématické znázornění vzájemného spojení molekul oxidu křemičitého.

Z obrázku je vidět, že všude tam, kde by měly vzniknout molekuly SiO_2 , vznikne následkem okamžitého propojení molekul velká prostorová struktura z atomů navzájem spojených chemickými vazbami. Proto je oxid křemičitý tuhá látka, těžko tavitelná a dokonale netěkavá až do teplot cca 1700°C .

Prostorové uspořádání atomů v krystalové mříži oxidu křemičitého může být různé – jsou známy tři základní krystalové modifikace SiO_2 , které jsou stabilní v určité teplotní oblasti a vzájemně se liší ve způsobu spojení atomů (křemen, tridymit a cristobalit). Chemické vlastnosti všech forem jsou stejné, neboť křemík je ve všech jmenovaných formách vázán na čtyři kyslíky a kyslík je vázán na dva křemíky.

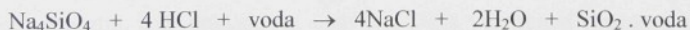
Krystalický křemen je nejrozšířenější formou oxidu křemičitého, jeho atomy jsou spojené ve vzájemně skloubených dvouchodých šroubovicích. Allotropickou formou je tridymit, který vzniká z křemene žháním nad teplotou 870°C . Při teplotách nad 1470°C se stává stabilní modifikací cristobalit, jehož struktura je obdobná struktuře diamantu. Nad teplotou 1700°C tato krystalová modifikace taje na viskózní taveninu, ve které jsou atomy nahodile

propojeny v řetězce, síť a mřížce. U každé ze jmenovaných modifikací rozeznáváme ještě různé krystalové formy, které se neliší spojením atomů ale vzájemným uspořádáním v prostoru.

Význačnou vlastností SiO_2 je velká chemická stálost vůči většině chemických látek, plynoucí z toho, že vazba Si-O má z 50 % iontový charakter a je pevnější než většina ostatních křemíkových vazeb. Dosud jsou známy jen dvě reakce, při kterých je možné zaměnit kyslík vázaný na křemík za atom jiného druhu. Kromě redukce SiO_2 na křemík, při které vznikají místo vazeb Si-O vazby Si-Si, a která probíhá velmi obtížně, je to jen reakce SiO_2 s kyselinou fluorovodíkovou, při níž vzniká kyselina fluorokřemičitá a při níž se zaměňují vazby Si-O za vazby Si-F [30, 32, 33].

2.4.2 Hydratovaný amorfni oxid křemičitý

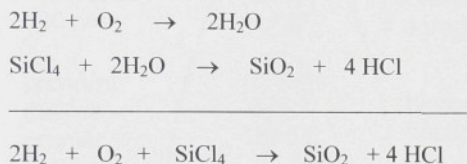
Hydratovaný amorfni oxid křemičitý má formu jemného prášku s částicemi malých rozměrů, které se vytvářejí chemickou reakcí probíhající mezi křemičitanem sodným a kyselinou chlorovodíkovou ve vodném prostředí podle uvedené rovnice:



Vzniklý hydratovaný oxid křemičitý je nutné dekantací zbavit chloridu sodného, přebytečnou vodu odstranit a vzorek poté vysušit. Rozměr nejmenších vysrážených částic dosahuje řádově jednotek nanometru. Průměrný měrný povrch hydratovaného SiO_2 odpovídá $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Tento typ oxidu křemičitého, označovaný také jako bílé saze, se používá k plnění termoplastů, reaktoplastů i elastomerů [3, 33, 34, 35]. Některými svými vlastnostmi je hydratovaný amorfni oxid křemičitý podobný pyrogennímu amorfni oxidu křemičitému. Jeho základní charakteristika je uvedena v příloze č. 6.

2.4.3 Pyrogenní amorfní oxid křemičitý

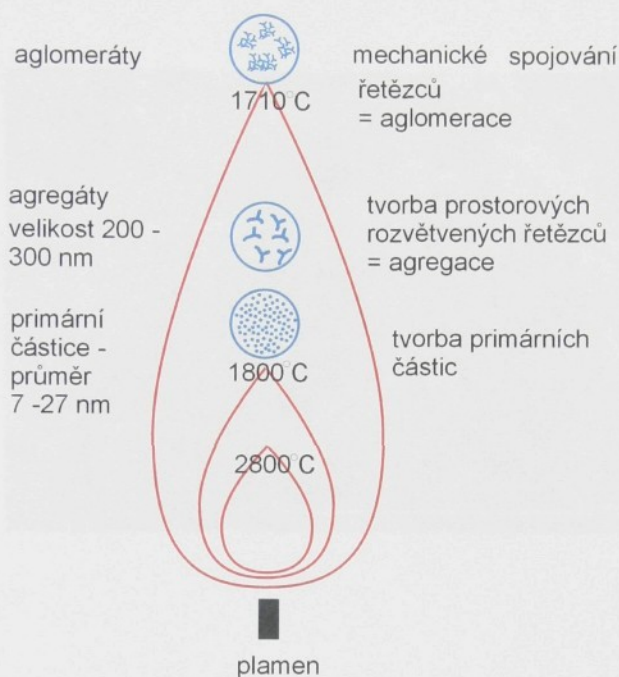
Pyrogenní amorfní oxid křemičitý má formu velmi jemného prášku se sférickými částicemi značně malých rozměrů, které se vytvářejí v procesu hydrolyzy chloridu křemičitého v kyslíkovodíkovém plameni podle následujícího schématu:



Chemické rovnice zde popisují proces rozkladu chloridu křemičitého vodní parou za teplot kolem 2000°C.

V závislosti na koncentraci par SiCl_4 a inertního plynu ve směsi, teploty plamene a délce tvorby SiO_2 ve spalovací komoře je možné regulovat rozměr částic, strukturu jejich povrchu a zejména měrný povrch získávaného produktu.

Výrobce pyrogenního amorfního oxidu křemičitého, firma CABOT uvádí, že tento materiál je zcela amorfní, což dokládá rtg analýzou. Další význačnou vlastností je vysoká čistota, ultramikroskopický rozměr částic (nejmenší velikosti částic se pohybují v jednotkách nanometru) a značně velký měrný povrch (až 380 m²/g). Primárně vznikající částice se shlukují za tvorby mechanicky nerozrušitelných agregátů o rozměrech stovek nanometrů, které se opět shlukují do větších útvarů, označovaných jako aglomeráty. Zjednodušené schéma výroby je podle [36, 37] naznačeno na obr. 12 a mimo jiné popsáno také v [3].

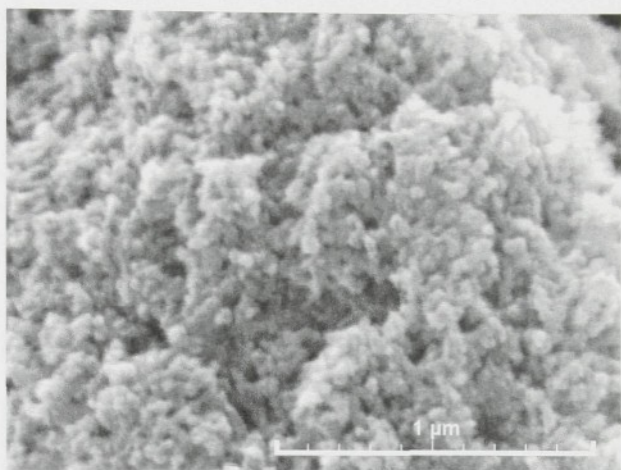


Obr. 12. Zjednodušené schéma tvorby pyrogenního amorfního oxidu křemičitého.

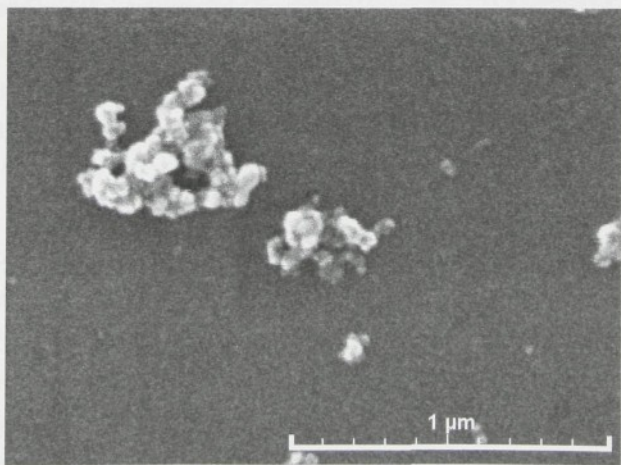
Pyrogenní amorfni oxid křemičitý byl použit jako plnivo pro epoxidovou pryskyřici i silikonový kaučuk. Je produktem firmy CABOT GmbH s označením CAB-O-SIL. Pro experimenty byly vybrány tři typy s různými měrnými povrchy, používány byly ale převážně dva typy u nichž byly velké rozdíly v měrném povrchu. Toto plnivo se liší od oxidu křemičitého připravovaného chemickou reakcí ve vodném prostředí (srážením) především možností volby měrného povrchu a chemickým charakterem svého povrchu.

Následující snímky dokumentují charakter aglomerátů a agregátů s náznakem velikosti a tvaru primárních nanočástic pyrogenního amorfního oxidu křemičitého typu EH-5 – viz obr. 13.

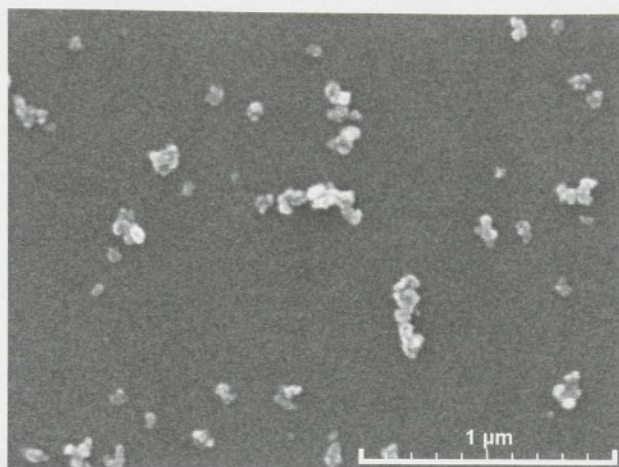
a)



b)



c)



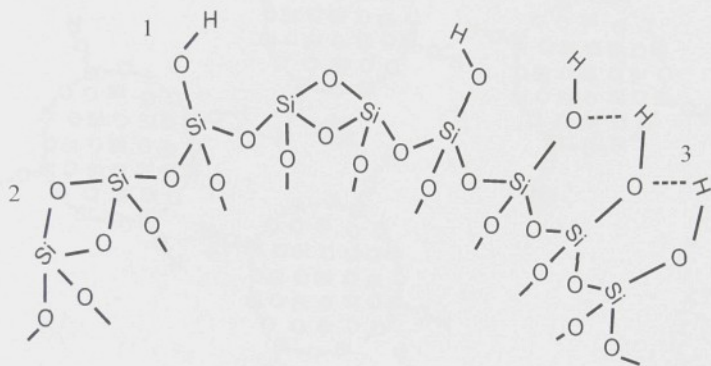
Obr. 13. Snímky pyrogenního amorfního oxidu křemičitého typu EH-5:

- a) volně sypaný prášek – aglomeráty a agregáty
- b) shluky částic oxidu křemičitého – agregáty
- c) shluky částic oxidu křemičitého – agregáty řetězovitého charakteru a malé shluky tvořené několika primárními nanočásticemi oxidu křemičitého

Jak je patrné z uvedených snímků má pyrogenní amorfni oxid křemičitý značnou tendenci k tvorbě agregátů. Rastrovací elektronovou mikroskopií bylo možné rozlišit částice o velikosti cca 40 nm. Ačkoli byly vzorky pyrogenního amorfního oxidu křemičitého při přípravě k mikroskopování dobře dispergovány, bylo možné pozorovat jednotlivé částice jen výjimečně. Částice se velmi snadno spojují do různě velkých shluků, od malých, tvořených několika částicemi, až po nadmikronové agregáty.

Na povrchu částic pyrogenního amorfního oxidu křemičitého, ale i na povrchu vlastních agregátů tvořících otevřené rozvětvené řetězce se nacházejí tři typy chemických skupin:

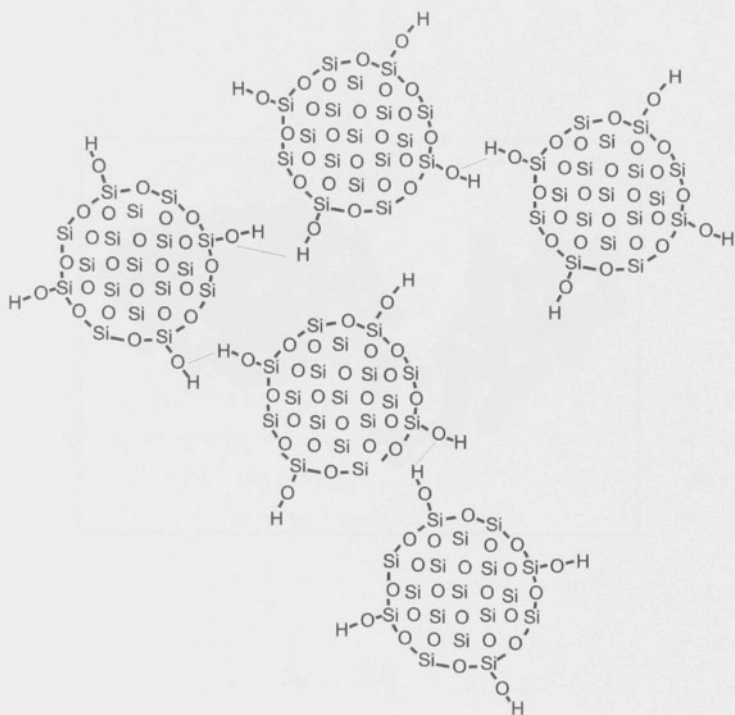
izolované hydroxylové (silanolové) skupiny (1), hydroxylové skupiny vzájemně propojené vodíkovými můstky (3) a nepolární siloxanové skupiny (2). Izolované hydroxylové skupiny (1) spolu se skupinami vzájemně propojenými vodíkovými můstky (3) vytvářejí hydrofilní povrch částice oxidu křemičitého, kdežto nepolární siloxanové skupiny (2) hydrofobní povrch částice – viz obr. 14 [30, 36].



Obr. 14. Typické skupiny nacházející se na povrchu agregátů pyrogenního oxidu křemičitého:

- 1 – izolované hydroxylové skupiny (silanolové)
- 2 – siloxanové skupiny
- 3 – hydroxylové skupiny vzájemně propojené vodíkovými můstky

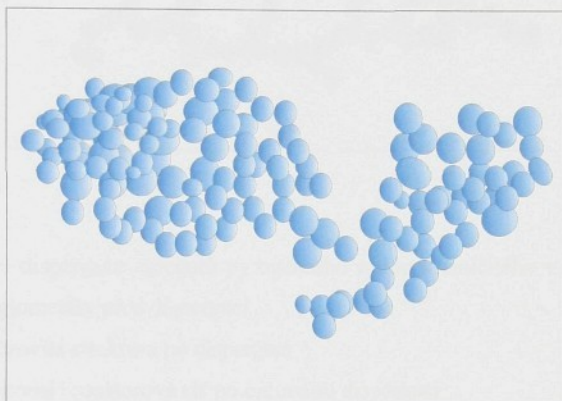
Povrchové hydroxylové skupiny jsou odpovědné za tvorbu rozvětvených agregátů (prostřednictvím vodíkových můstků) – viz obr. 15, ale jsou i nezbytným předpokladem pro vzájemné interakce s molekulami polymeru zajišťované vodíkovými můstky a van der Waalovými vazbami. Existence těchto hydroxylových (silanolových) skupin na povrchu je pokládána za zásadní pro vysoce ztužující charakter tohoto plniva [3, 30, 36].



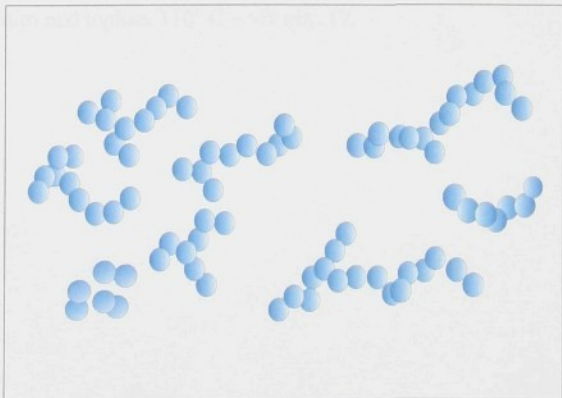
Obr. 15. Model formování rozvětvených agregátů oxidu křemičitého pomocí hydroxylových skupin, které se nacházejí na povrchu částic pyrogenního amorfního oxidu křemičitého.

Prostorová síť charakteristická pro pyrogenní typ oxidu křemičitého se formuje při určité koncentraci tohoto plniva a to ve většině kapalných systémů. Schopnost ovlivňovat reologické vlastnosti spolu se zpevněním původní struktury polymeru souvisí s tendencí agregátů vytvářet vlastní prostorovou síť pomocí vodíkových můstků. Na obr. 16 je model dispergace rozvětvených agregátů s tvorbou prostorové sítě v kapalném systému [36, 37].

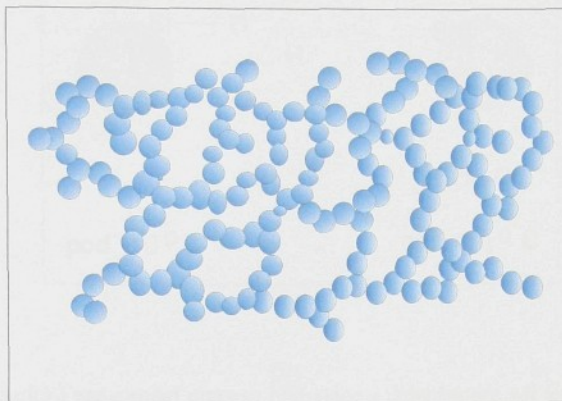
a)



b)



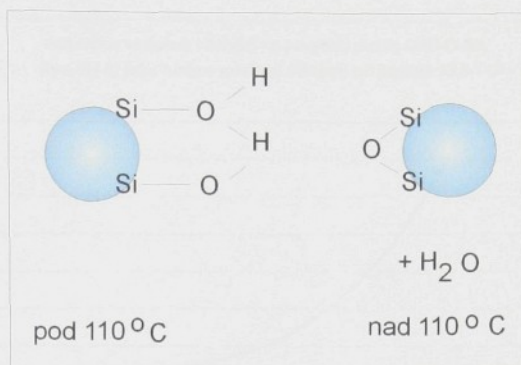
c)



Obr. 16. Model dispergace agregátů pyrogenního oxidu křemičitého v kapalném systému:

- a) agregáty a aglomeráty před dispergací
- b) částečná řetězovitá struktura po dispergaci
- c) prakticky dokonalá prostorová síť po optimální dispergaci

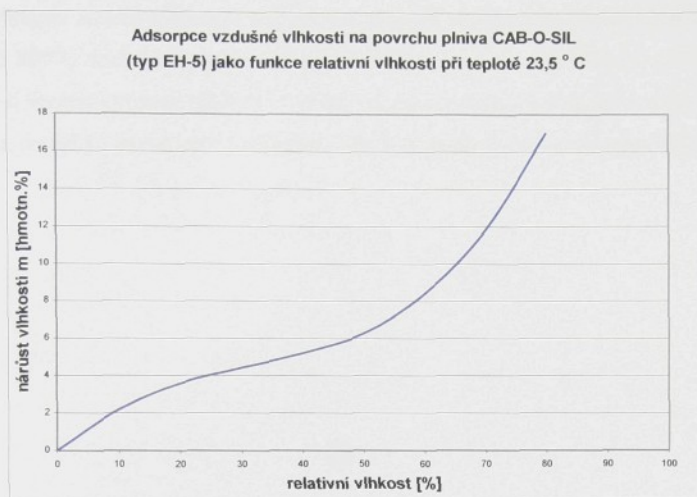
S existencí hydroxylových skupin na povrchu rozvětvených řetězců souvisí i snadná adsorpce vodních par, která roste se vzrůstajícím měrným povrchem příslušných typů popisovaného plniva. Vodní pára adsorbovaná povrchem oxidu křemičitého může být odstraněna zahřátím nad teplotu 110°C – viz obr. 17.



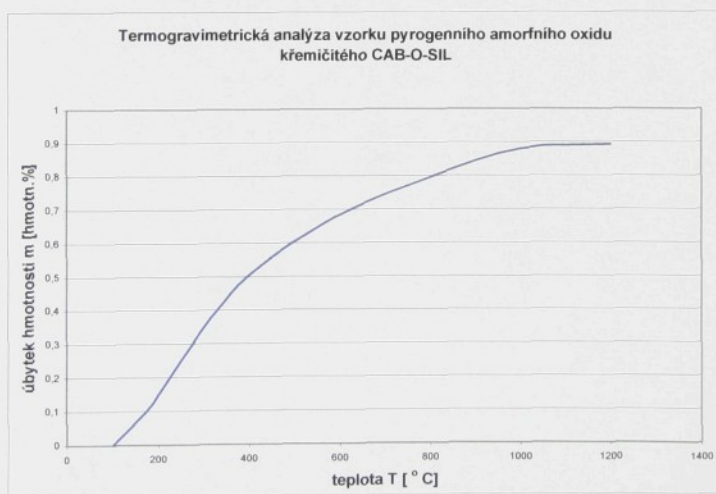
Obr. 17. Schématické znázornění procesu hydratace a dehydratace při teplotě 110°C. Modrý kroužek zde znázorňuje jednotlivou částici pyrogenního amorfního oxidu křemičitého.

Vlhkost adsorbovaná na povrchu všech plniv je nežádoucí z hlediska tvorby kvalitního mezifázového rozhraní. Adsorpce vodní páry na povrchu plniva typu EH-5 je znázorněna na obr. 18, na obr. 19 je obecná závislost úbytku hmotnosti plniva na teplotě vyjádřená termogravimetrickou analýzou.

Existence vhodného počtu hydroxylových skupin na povrchu křemičitého plniva tohoto typu je velmi důležitá pro interakci s polymerem, u zcela vysušeného plniva je možnost této interakce značně omezena [28].



Obr. 18. Závislost adsorpce vodní páry na relativní vlhkosti při teplotě 23,5° C pro plnivo EH- 5; převzato z [36].



Obr. 19. Termogravimetrická analýza pyrogenního amorfního oxidu křemičitého; převzato z [36].

Se vzrůstající teplotou dochází k úbytku hmotnosti vzorku způsobeném dehydratací. Při teplotě nad 800°C dochází ke spékání prášku, které je spojeno s úbytkem měrného povrchu vzorku. Je-li vzorek vystaven následně hydrataci k opětovnému získání hydroxylových skupin na povrchu, dochází k jejich obnovení pouze zčásti, protože proces není reverzibilní.

3 Experimentální část

Částicová plniva v polymerních kompozitních systémech nepřispívají obvykle k výraznému zlepšení mechanických vlastností v porovnání s plnivý vláknovými, jejich význam a využití jsou ale přesto opodstatněné.

Vyjasnění mechanismu posilujícího vlivu těchto plniv má značný význam pro zlepšování fyzikálně-mechanických vlastností plněných materiálů. Tyto mechanismy není možné snadno objasnit, protože pro pochopení je nutné brát v úvahu všechny faktory mající vliv na vlastnosti materiálu: chemické složení polymerní matrice a plniva, rozměrové parametry plniva, adhezi polymeru k povrchu plniva stejně jako podmínky tvorby kompozitního systému v závislosti na teplotě a čase.

V současné době je velká pozornost věnována také oblasti, ve které se rozměry částic anorganických plniv pohybují v rozmezí od jednoho do stovky nanometrů a u nichž byly nalezeny zajímavé fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti.

Cílem experimentů bylo prostudovat chování a vlastnosti připravených kompozitních materiálů plněných částicemi ultramikroskopických rozměrů. Výběr epoxidové pryskyřice a silikonového kaučuku – dvou chemicky zcela odlišných polymerních materiálů – byl veden s cílem objasnit chování vybraného plniva v těchto systémech nejen na základě velikosti jeho částic, ale i chemické podobnosti nebo odlišnosti ke zvolenému systému.

Pro experimenty, které umožnily sledovat chování takových částic, byly jako matrice použity: epoxidová pryskyřice ChS-Epoxy 371 vytvrzovaná tvrdidlem P11 a polydimethylsiloxanový oligomer Lukopren N 1000 síťovaný katalyzátorem C21. Jako plnivo, splňující základní podmínku ultramikroskopického charakteru částic, byl použit pyrogenní amorfní oxid křemičitý s označením CAB-O-SIL. Pro experimenty byly vybrány jeho tři typy, lišící se velikostí měrného povrchu: CAB-O-SIL LM-150, CAB-O-SIL M-5 a CAB-O-SIL EH-5. Jako plnivo srovnávací byl použit srážený oxid křemičitý SILOXID a hrubozrnný křemenný písek. Základní parametry všech použitých materiálů jsou uvedeny v příloze č. 3 až č. 7.

Hodnocení polymerních kompozitních materiálů bylo prováděno na základě zkoušky tahem, která byla zvolena jako vhodná a dostupná metoda pro posouzení chování, vlastností a vzájemných interakcí mezi polymerem a částicovým plnivem. V případě systému silikonový kaučuk – pyrogenní amorfni oxid křemičitý byly provedeny také zkoušky botnáním, které se ukázaly jako jednoduché a průkazné pro posouzení dokonalosti vazby plnivo – polymer. Optické metody (světelná a elektronová mikroskopie) byly využity při hodnocení homogenity materiálů a adheze plniva k pojivu, metoda malouhlové difrakce záření X (SAXS) byla použita při hodnocení krystalinity vzorků.

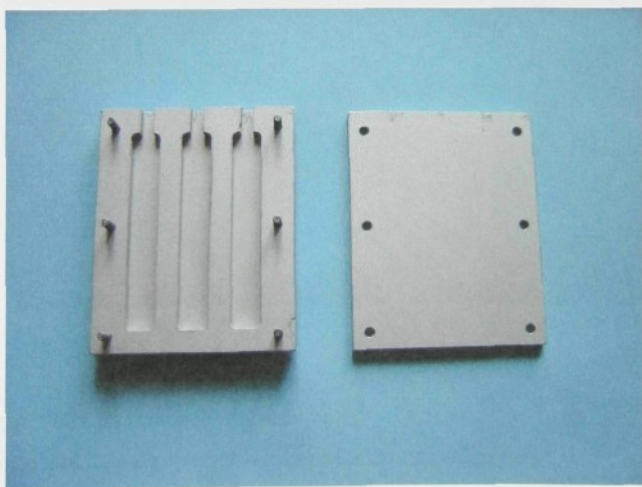
Tato práce je ryze experimentální. Podklady k výsledkům a závěrům poskytl soubor cca 1200 vzorků, které byly připravovány během několika let.

3.1 Příprava vzorků

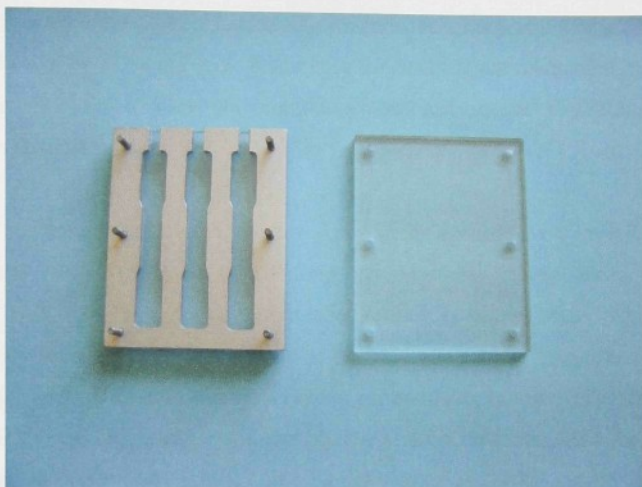
Pro přípravu vzorků byly vyrobeny speciální rozebíratelné duralové formy, vhodné pro technologii odlévání. Všechny formy byly opatřeny odvodušňovacími otvory pro možnost evakuace nebo vytvrzování při přetlaku. Vzorky vyjímané z forem byly zbaveny pouze otřepů a nálitků, bez nutnosti dalších úprav. Plocha průřezu vzorků podle typu formy ($40 \pm 2,5$) mm² nebo ($32 \pm 0,6$) mm² byla optimalizována vzhledem k použitým materiálům, tahovému zatížení a možnosti vytvrzování vzorků v přetlakové nádobě. Délka vzorků byla ($70 \pm 0,1$) mm. Malý objem odlévaných vzorků a rovnoměrný odvod tepla stěnami formy byly příčinou netypického průběhu vytvrzování epoxidových vzorků, které je podrobně popsáno a zhodnoceno v kapitole 3.2.3.

Pro separaci forem byl v případě epoxidové pryskyřice používán roztok včelího vosku v technickém benzínu, k separaci silikonových směsí byl využit separátor na bázi polyvinylalkoholu dodávaný výrobcem. Na plochách forem oba separátory vytvářely tenký film, chemicky inertní k síťujícím polymerům. Provedení vzorků a forem je patrné z obr. 20.

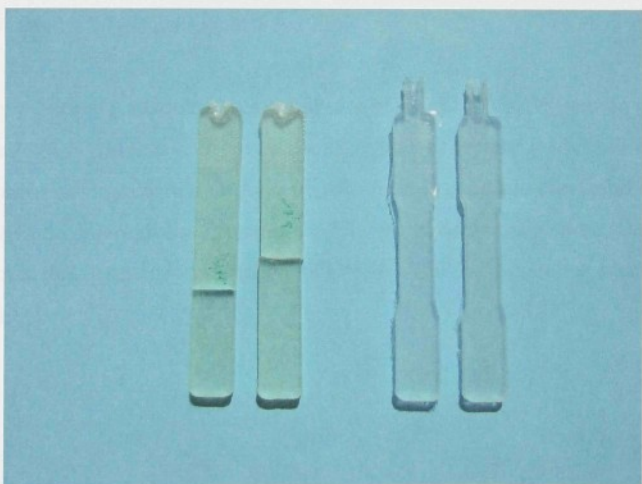
a)



b)



c)



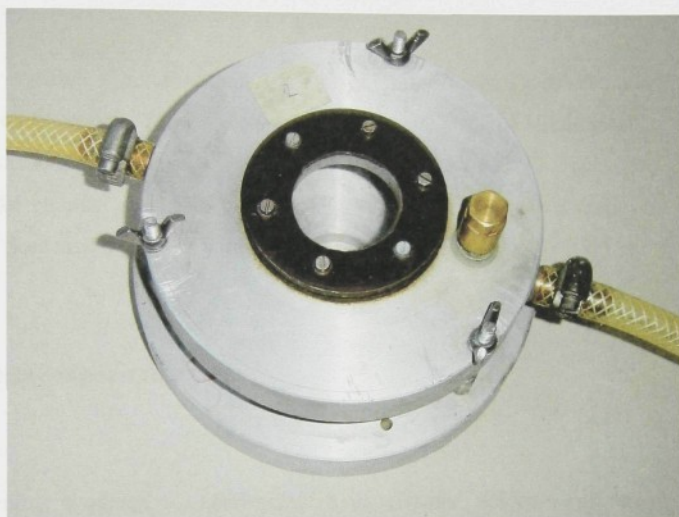
Obr. 20. Fotografie forem a vzorků:

- a) snímek formy používané pro přípravu vzorků z epoxidové pryskyřice
- b) snímek formy používané pro přípravu vzorků ze silikonového kaučuku
- c) snímek přetržených vzorků epoxidové pryskyřice (vlevo) a neporušených vzorků silikonového kaučuku (vpravo)

Vzduchové bubliny zanášené do systémů při míchání složek spolu se vzduchem adsorbovaným na povrchu plniv způsobovaly značnou nehomogenitu hodnocených vzorků. Základní otázkou řešenou na počátku práce byly možnosti jejich odstranění nebo potlačení. Rozdílný chemický charakter obou polymerních systémů nedovoľoval využít zcela analogický postup k jejich odstranění.

V případě systému epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfni oxid křemičitý docházelo k tvorbě vzduchových bublin a mikrobublin při vlastním mísení složek. Vzduchové mikrobubliny byly zanášeny do polymeru také částicemi plniva. Oba typy bublin byly odstraněny zahřátím směsi plniva a pryskyřice na teplotu cca 80°C po dobu několika hodin, následně byly směsi evakuovány vodní vývěvou při podtlaku 15 mm rtuťového sloupce. Po vmíchání tvrdidla byla směs opakovaně evakuována a odlita do forem, které byly vloženy do speciálně zkonstruované přetlakové nádoby. Přetlaková nádoba spolu s vyrovnávací nádobou byly připojeny ke kompresoru, zajišťujícímu přetlak. Vzorky byly vytvrzovány při přetlaku cca 0,9 MPa po dobu 24 hodin, poté byly z formy vyjmuty a dotvrzeny příslušnou dobu při atmosférickém tlaku a laboratorní teplotě cca 23°C.

Pro systém silikonový kaučuk – pyrogenní amorfni oxid křemičitý nebylo pro odstranění mikrobublin a bublin vmíchaných možné použít zvýšenou teplotu (v důsledku specifického chování silikonového oligomeru), ale bylo použito opakované evakuace vodní vývěvou a to po přidání plniva do silikonového oligomeru a dále po přidání katalyzátoru. Další postup byl obdobný postupu použitému pro plnění epoxidové pryskyřice. Konstrukce přetlakové nádoby je patrná z obr. 21.



Obr. 21. Fotografie přetlakové nádoby.

3.2 Systém epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfní oxid křemičitý: experimentální výsledky a jejich hodnocení

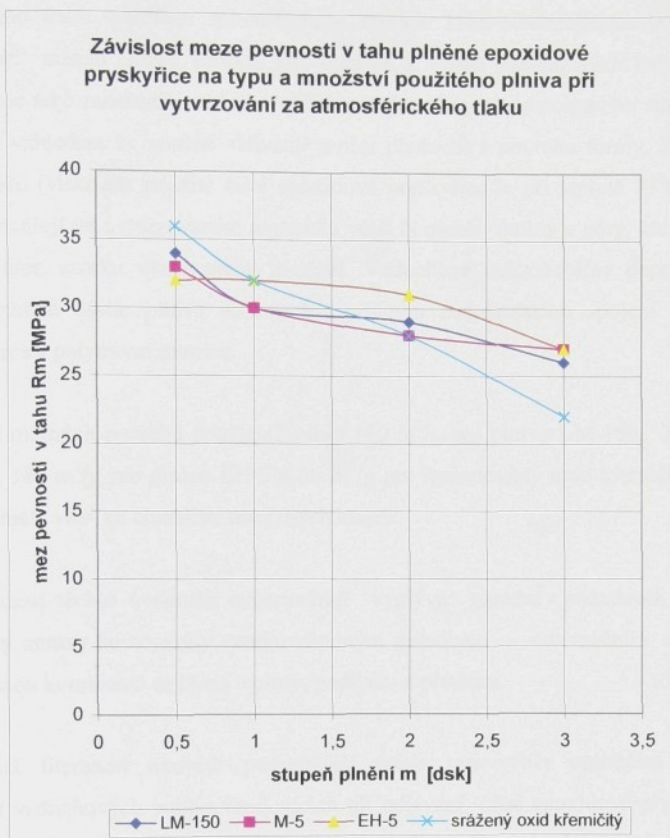
Částicová plniva v licích epoxidových pryskyřicích mohou ovlivnit řadu fyzikálních a mechanických vlastností. Těmito plnivy je možné např. výrazně snížit smrštění a koeficient teplotní roztažnosti čistého polymeru, stejně jako sklon k praskání. Jejich použitím se mění viskoelastické chování materiálu v elastické, obvykle klesá mez pevnosti v tahu a tažnost, roste modul pružnosti a pevnost v tlaku [21, 22].

3.2.1 Úvodní experimenty

Provedením úvodních experimentů byla získána základní představa o chování částicového plniva ultramikroskopického charakteru v daném polymerním systému.

Připravené vzorky uvedených rozměrů byly vystaveny tahovému zatížení při teplotě cca 23°C, relativní vlhkosti cca 50 % a rychlosti zatěžování 5 mm/min.

V dalším textu je stupeň plnění polymerních matric vyjadřován v hmotnostních dílech přísady připadající na 100 hmotnostních dílů polymeru – zkráceně jako *dsk*.



Graf 1: Závislost meze pevnosti v tahu na typu a množství použitého plniva při vytvrzování za atmosférického tlaku.

Grafy uvedené závislosti vystihují klesající charakter meze pevnosti v tahu pro všechna uvedená plniva a plnění. Mez pevnosti v tahu použité neplněné pryskyřice je po dostatečné vytvrzovací době a vytvrzování při přetlaku 0,9 MPa cca 36 MPa. Vzhledem k tomu, že použité epoxidové pryskyřice byly produkty technické čistoty, hodnoty mechanických parametrů nebyly neměnné a bylo nutné připravovat vzorky vždy z jedné šarže materiálu.

S rostoucím stupněm plnění pryskyřice dochází ve všech případech k poklesu meze pevnosti v tahu. Se zvyšujícím se množstvím plniva dochází v případě vytvrzování za

atmosférického tlaku k nárůstu nehomogenity vzorků. Tato nehomogenita je zcela jasně způsobena při mísení složek vzorků, kdy dochází k tvorbě vzduchových bublin vlastním mícháním, ale také zanášením vzduchu velmi jemným plnivem do polymerní směsi. Bubliny se nemohou vzhledem ke značné viskozitě směsi přemístit k povrchu formy, kde by došlo k jejich zániku (viskozita použité čisté epoxidové pryskyřice je při teplotě 23°C 20 až 70 Pa.s), ale vytvářejí ve vytvrzovaném materiálu větší či menší dutiny a póry, které zmenšují skutečný průřez vzorku vystaveného zatížení. Vzduchové mikrobubliny deponované na vlastním povrchu částic plniva mohou být příčinou nedokonalého spojení na fázovém rozhraní plniva a polymerní matrice.

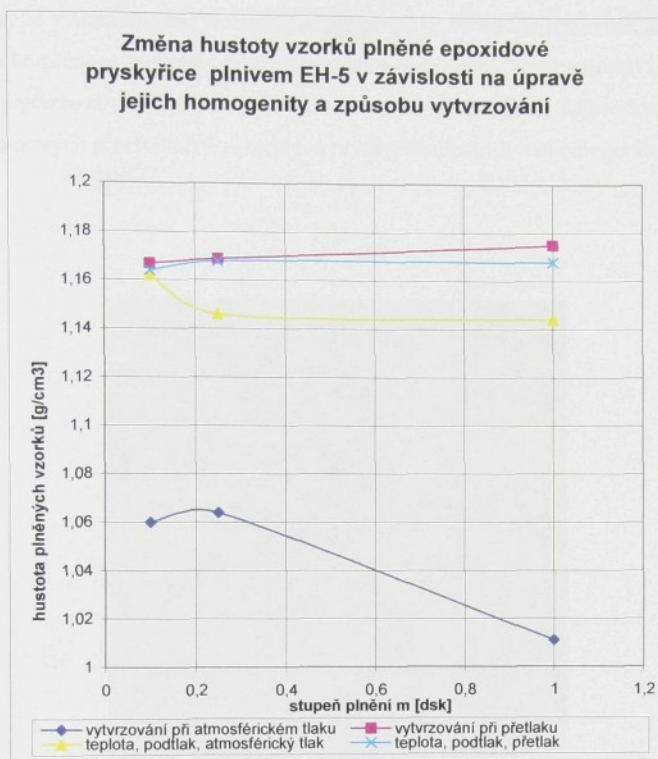
Velikost měrných povrchů použitých plniv 160 m²/g pro plnivo LM-150, 200 m²/g pro plnivo M-5, 380 m²/g pro plnivo EH-5 a 80 m²/g pro hydratovaný oxid křemičitý vyrobený srážením neměla vliv na charakter uvedených křivek.

Z posouzení těchto úvodních experimentů vyplývá zásadní požadavek na řešení problematiky úpravy homogenity vzorků vhodným způsobem – odstraněním vzduchových bublin vhodnou kombinací zvýšené teploty, podtlaku a přetlaku.

Dostupná literatura neuvádí podrobnější údaje pro výběr optimální technologie k odstranění vzduchových bublin vznikajících při odlévání čisté epoxidové pryskyřice a již vůbec se nezmiňuje o potížích vznikajících při plnění polymerů plnivy velkých měrných povrchů.

3.2.2 Výběr způsobu přípravy vzorků

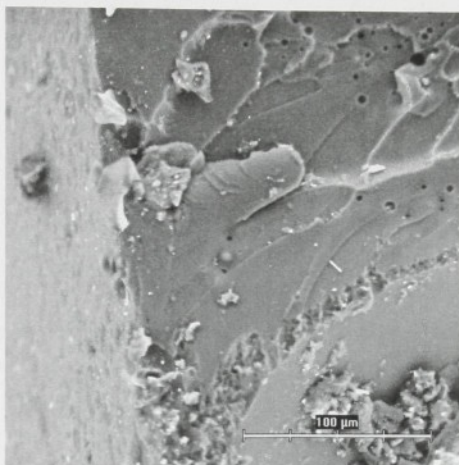
Homogenita posuzovaná z průměrné hustoty vytvrzených vzorků plněné epoxidové pryskyřice závisí na úpravě polymerní směsi a způsobu vytvrzování. Kontrola hustoty byla využita pro vytvoření optimálního technologického postupu.



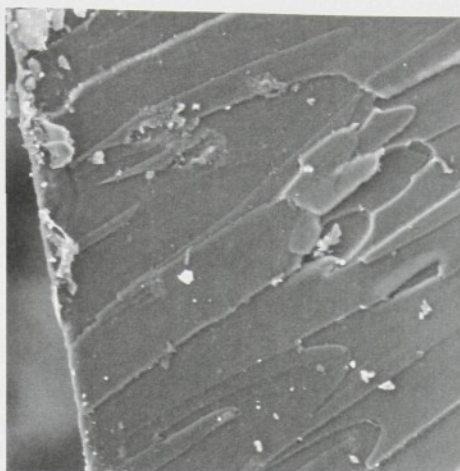
Graf 2: Změna hustoty vzorků plněné epoxidové pryskyřice plnivem EH-5 v závislosti na úpravě jejich homogenity a způsobu vytvrzování.

Závislosti pro plnivo s největším měrným povrchem (typ EH-5) ilustrují značné rozdíly v hustotě vzorků pro různá plnění a různé technologické postupy. Z nich je patrné, že přidáváním plniva do epoxidové pryskyřice nedochází proti předpokladu ke zvýšení hustoty směsi (hustota pryskyřice je $1,13 \text{ g/cm}^3$, hustota SiO_2 je $2,2 \text{ g/cm}^3$), ale k jejímu snížení. Toto snížení je způsobeno přítomností vzduchových bublin vznikajících při míchání popř. vzduchovými mikrobublinami ulpívajícími na povrchu částic plniva. Bubliny vytvořené vmícháním plniva do pryskyřice byly ze směsi odstraněny zvýšenou teplotou cca 80°C a podtlakem vodní vývěvy cca 15 mm rtuťového sloupce [47]. Směsi odlité do forem byly vytvrzovány za přetlaku cca 0,9 MPa.

Je zřejmé, že využití vhodné technologie pro přípravu vzorků je nezbytné. Jako optimální byla zvolena kombinace zvýšené teploty a podtlaku pro minimalizaci množství vzduchových bublin před vytvrzováním s následným vytvrzováním za přetlaku. Mikroskopické snímky vybraných lomových ploch plněné epoxidové pryskyřice ilustrují nehomogenitu vzorků – viz obr. 22 a 23.



Obr. 22. Detail povrchu lomové plochy vzorku plněné epoxidové pryskyřice (2 disk LM-150) vytvrzované za atmosférického tlaku po předcházejícím působení zvýšené teploty a podtlaku.

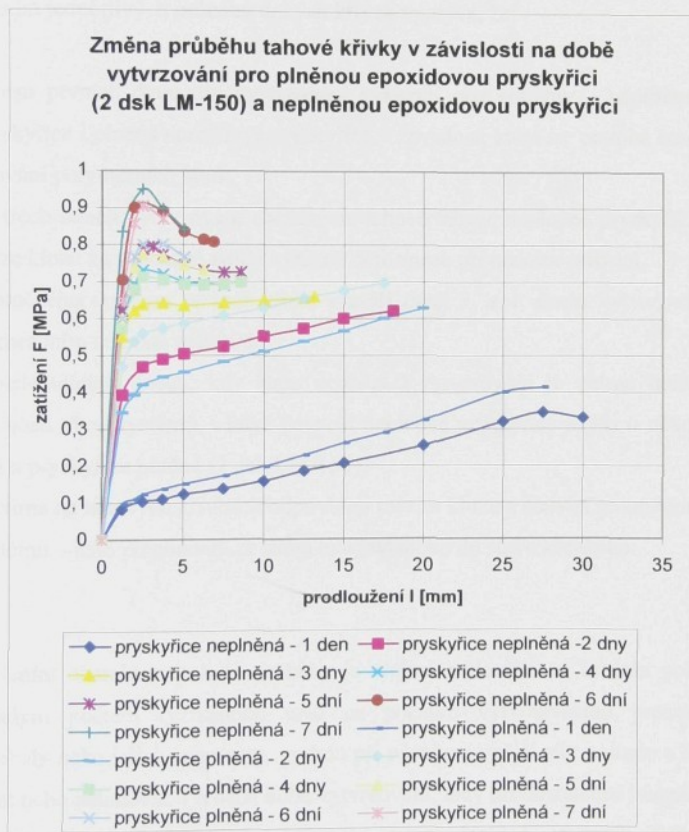


Obr. 23. Detail povrchu lomové plochy vzorku plněné epoxidové pryskyřice (2 disk LM-150) vytvrzované za přetlaku po předcházejícím působení zvýšené teploty a podtlaku (stejně zvětšení jako u obr. 22).

Z porovnání obou předcházejících snímků je zřejmé, že vytvrzováním vzorků za přetlaku je možné dosáhnout charakteru lomu, který není narušen nehomogenitami, jako jsou např. malé bubliny.

3.2.3 Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky tahem

K hodnocení chování polymerních systémů byla použita zkouška tahem. Vzorky uvedených rozměrů byly vystaveny zatížení tahem při teplotě cca 23°C, relativní vlhkosti cca 50 % a zatěžovací rychlosti 5 mm/min.



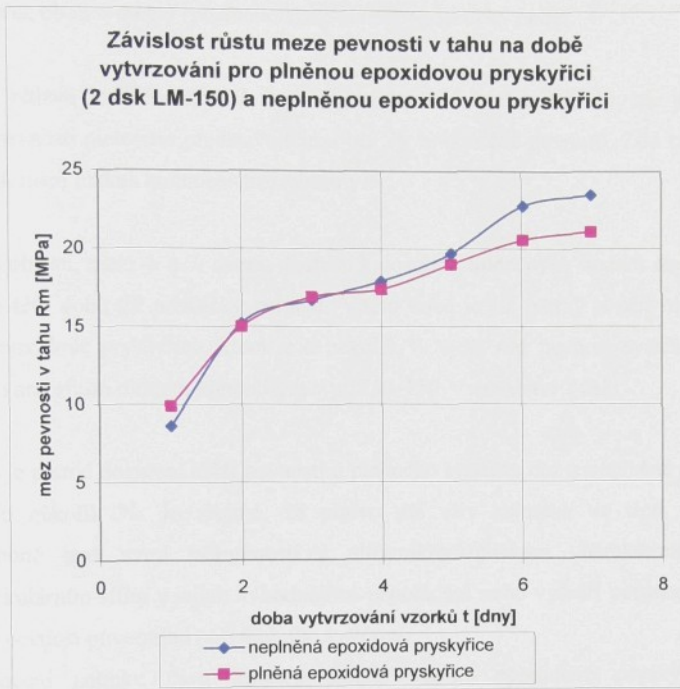
Graf 3: Změna průběhu tahové křivky v závislosti na době vytvrzování pro plněnou epoxidovou pryskyřici (2 disk LM-150) a neplněnou epoxidovou pryskyřici.

Uvedený graf ilustruje změnu průběhu tahové křivky pro neplněnou a plněnou epoxidovou pryskyřici (2 disk LM-150) v závislosti na době vytvrzování. V obou systémech dochází v intervalu od 1 do 7 dní k významné změně tvaru tahové křivky, kterou dostupná literatura dostatečně neanalyzuje. S rostoucím stupněm vytvrzování roste pevnost materiálu za současného poklesu jeho tažnosti. Tento proces končí prakticky po 7 dnech a tuto dobu je také možné v daném případě považovat za dostačující pro dosažení konečných materiálových parametrů.

Srovnáním jednotlivých průběhů daných křivek vyplývá, že:

1. během prvních dvou dní vytvrzování vykazují oba systémy – neplněná epoxidová pryskyřice i plněná epoxidová pryskyřice – závislost, která se podobá kaučukovitému chování polymerních látek,
2. po třech dnech vytvrzování dochází na tahové křivce neplněné pryskyřice ke vzniku meze kluzu za současné ztráty výrazné deformace při nízkém zatížení,
3. u plněného systému se mez kluzu vytváří mezi 3. a 4. dnem vytvrzování, zároveň s omezením tažnosti materiálu,
4. v následujících dnech, kdy stále dochází k vytvrzování je patrné další zvyšování pevnosti obou systémů, i když pevnost neplněné pryskyřice je jen o několik % vyšší než u pryskyřice plněné (2 disk LM-150),
5. maxima na tahových křivkách odpovídají mezím kluzu a souvisí se změnou charakteru systému – jeho přechodem ze stavu houževnatého do stavu křehkého.

Vysvětlením charakteru tohoto průběhu je zřejmě nedostatečná hustota polymerní sítě spolu s malým počtem fyzikálních uzlů na počátku vytvrzovacího procesu, kdy se makromolekuly nebo jejich segmenty mohou při působení vnější síly pomalu a bez omezení přemisťovat nebo natahovat. Po delší době vytvrzování, tedy při dostatečné hustotě polymerní sítě, jsou již tyto možnosti natahování polymerních řetězců omezeny jistým stupněm deformace. V souladu s představami o chování částicových plniv v polymerních systémech dochází po dostatečném vytvrzení ke snížení pevnosti v tahu a snížení tažnosti u plněného systému oproti neplněné pryskyřici.



Graf 4: Závislost růstu meze pevnosti v tahu na době vytvrzování pro plněnou epoxidovou pryskyřici (2 disk LM-150) a neplněnou epoxidovou pryskyřici.

Tento graf poskytuje zajímavou závislost, důležitou jak z technologického hlediska, tak z hlediska chování malých inertních částic v prostředí vytvrzované epoxidové pryskyřice. Měřením meze pevnosti v tahu bylo zjištěno, že během prvních 48 hodin dojde k vytvrzení neplněné epoxidové pryskyřice cca pouze z 65 % konečné hodnoty a během následujících 4 až 5 dní dochází k dalšímu nárůstu pevnosti na konečnou hodnotu.

S přihlédnutím k předcházejícímu grafu č. 3 je možné křivku závislosti růstu meze pevnosti v tahu na době vytvrzování rozdělit přibližně na tři oblasti.

První oblast zahrnuje dobu od přípravy a odlití epoxidové směsi do doby cca 2 dnů, kdy je nárůst pevnosti velmi výrazný a představuje cca 65 % konečné pevnosti. V této oblasti se průběhy křivek obou systémů (plněného i neplněného) prakticky neliší.

Druhou oblastí je doba mezi 2. a 4. dnem, kdy dochází k dalšímu, ale pomalejšímu zvyšování pevnosti materiálu představujícímu cca 75 % konečné pevnosti. Zde začíná být již patrný rozdíl mezi oběma hodnocenými systémy.

Ve třetí oblasti, mezi 4. a 7. dnem, dochází k dosažení konečných hodnot meze pevnosti, která se po této době již prakticky nemění. V této době je již patrný rozdíl mezi pevností neplněné epoxidové pryskyřice, která je o několik % vyšší než pevnost systému plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150 v množství 2 disk.

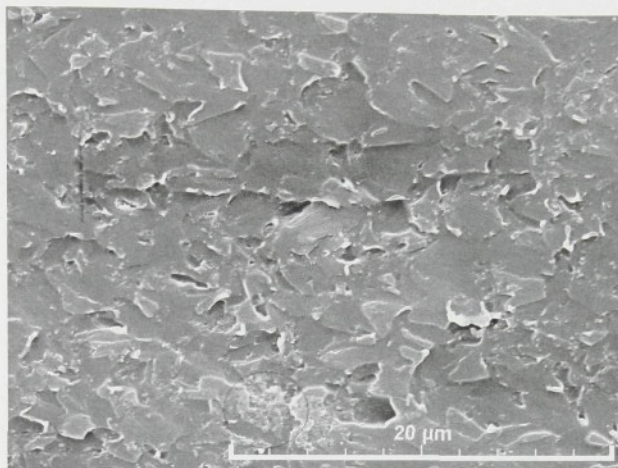
Z grafu je patrné dosažení nižší pevnosti u plněného systému než u neplněné pryskyřice, i když jen o několik %. Je zřejmé, že plnivo má vliv zejména ve třetí oblasti, kde pravděpodobně buď svojí přítomností a ultramikroskopickým charakterem zabraňuje makromolekulárním sítím v jejich výhodnějším uspořádání nebo vytváří poruchové oblasti a tak snižuje pevnost původního polymerního systému.

Z hodnocení snímku části lomové plochy vzorku epoxidové pryskyřice plněné pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150 je patrná horší adheze použitého částicového plniva k epoxidové matici. Přestože stupeň plnění je relativně nízký, dochází také k vytváření větších shluků částic plniva. Vzorky pak nejsou zcela homogenní – viz obr. 24.

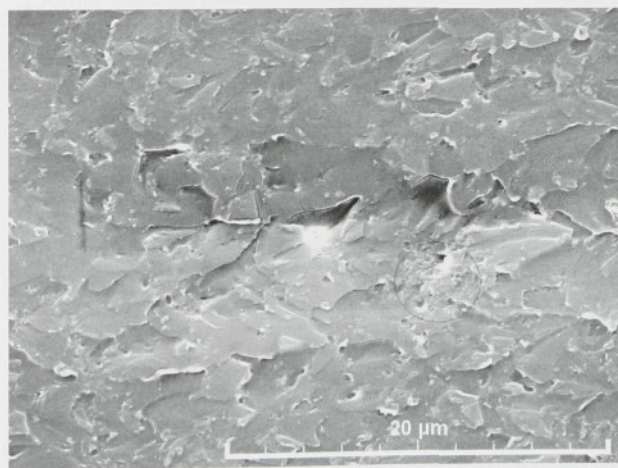
Nižší mez pevnosti v tahu systému epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfní oxid křemičitý je vysvětlována právě na základě tvorby poruchových oblastí v důsledku přítomnosti plniva s horší adhezí k polymerní matici.

Netypický průběh křivky růstu meze pevnosti v tahu pro vzorky plněné i neplněné epoxidové pryskyřice v závislosti na čase je diskutován na str. 67 až 73.

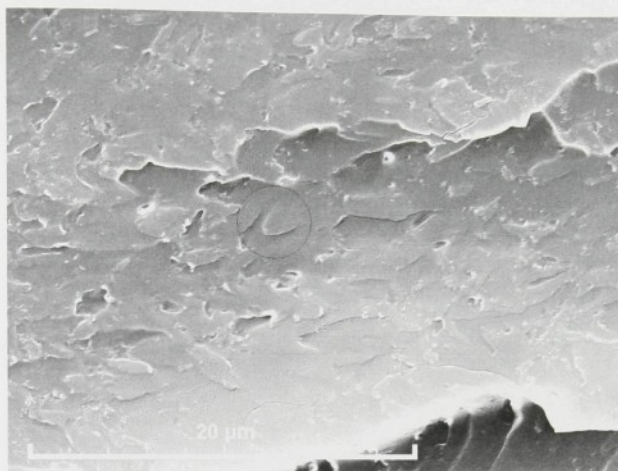
a)



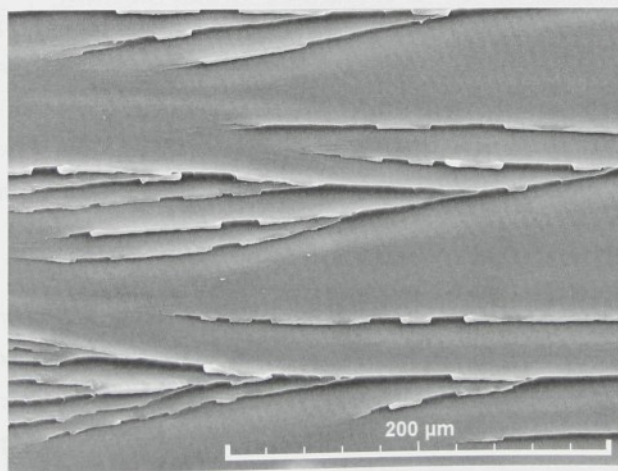
b)



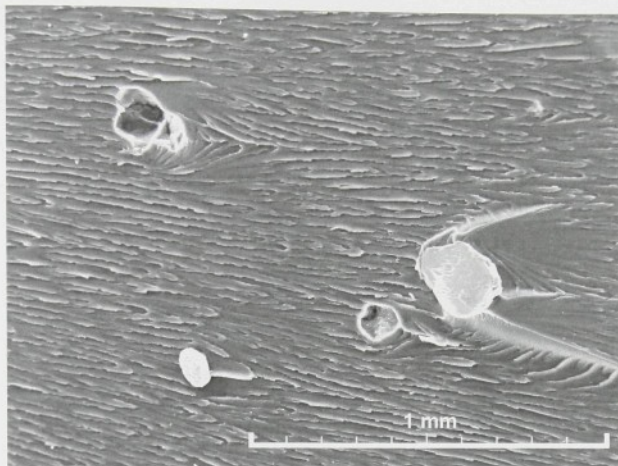
c)



d)



e)



Obr. 24. Detaily lomových ploch vzorků plněné a neplněné epoxidové pryskyřice:

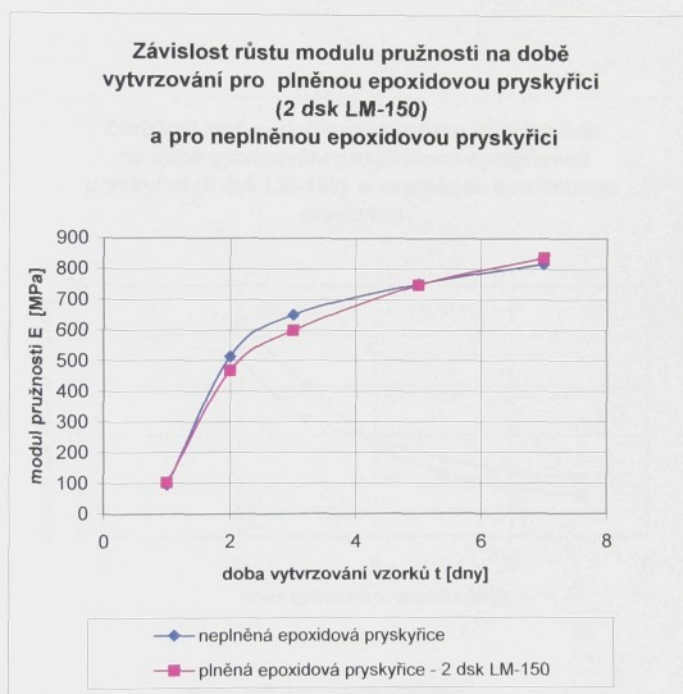
a) až c) lomová plocha vzorku epoxidové pryskyřice plněné pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150 v množství 2 dsK

d) lomová plocha vzorku neplněné epoxidové pryskyřice

e) srovnávací lomová plocha vzorku epoxidové pryskyřice plněné křemičitým pískem s velikostí částic (0,30 – 0,15) mm s patrným typickým průběhem počátku lomu s parabolickým charakterem v místě částice

Detaily lomových ploch vzorků neplněné epoxidové pryskyřice vykazují charakteristické znaky křehkého lomu: hladké úseky předělené lomovými čarami šířícími se ve směru lomu. Obdobný charakter lomu byl pozorován i u vzorku plněného křemičitým pískem. Dokonalé obnažení zrn písku svědčí o jeho velmi malé adhezi k epoxidové matici. Lomové křivky kolem částic a hladké úseky bezprostředně za nimi ve směru šíření lomu jsou dokladem o vzniku sekundárních lomů, které snižují pevnost materiálu. Křehký charakter lomu je patrný také u epoxidové pryskyřice plněné pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150 (2 dsK). Toto naznačují hladké úseky lomových ploch, které jsou menší než u neplněné epoxidové pryskyřice. Na detailech lomových ploch jsou viditelné částice plniva i jejich

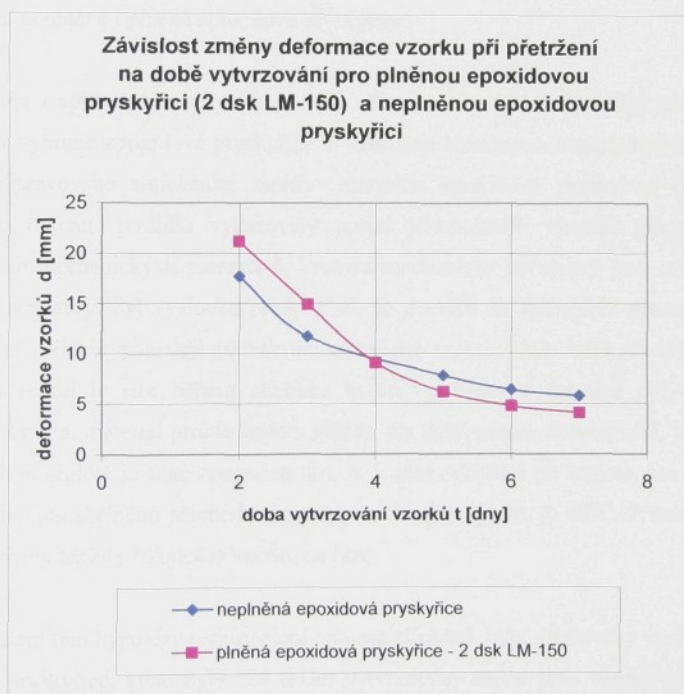
agregáty. U agregátů je zřejmé, že nedochází k jejich vylomení z matrice, což znamená, že: adheze epoxidové matrice k pyrogennímu amorfnnímu oxidu křemičitému je lepší než k písku a že u agregátů dochází k prosycení mezer epoxidovou pryskyřicí, takže se tyto agregáty nevyloží z matrice přímo, ale naopak se rozloží. Větší členitost lomové plochy je zřejmě způsobena iniciací sekundárních lomových trhlin na částicích a agregátech dispergovaného plniva, jejichž vzájemná vzdálenost v matrici je mnohem menší v porovnání s částicemi většími – pískem.



Graf 5: Závislost růstu modulu pružnosti na době vytvrzování pro plněnou epoxidovou pryskyřici (2 dsk LM-150) a neplněnou epoxidovou pryskyřici.

Závislost růstu modulu pružnosti pro neplněnou a plněnou epoxidovou pryskyřici svým charakterem odpovídá časové závislosti pro růst meze pevnosti za stejných podmínek. S rostoucím vytvrzovacím časem se málo pevný, pružný a tažný materiál mění v materiál pevný s malou tažností, čemuž odpovídá hodnota modulu pružnosti E . Jeho nárůst je velmi výrazný (cca 8 krát) a souvisí s tvorbou pevné trojrozměrné struktury, ve které jsou makromolekulární řetězce a jejich segmenty již pevně fixovány.

Modul pružnosti E plněného systému je jen o několik % vyšší než u neplněného systému. Toto velmi malé zvýšení odpovídá základnímu modelu chování částicových plniv v polymerních kompozitních systémech.



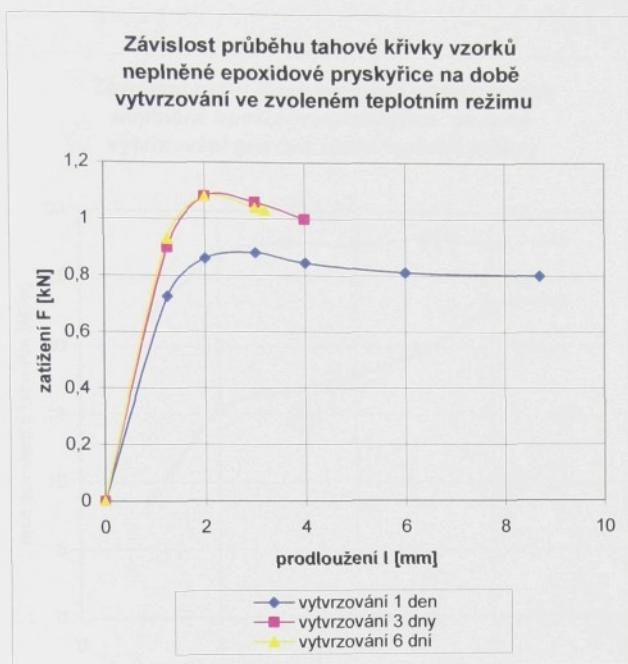
Graf 6: Závislost změny deformace vzorku při přetržení na době vytvrzování pro plněnou epoxidovou pryskyřici (2 disk LM-150) a neplněnou epoxidovou pryskyřici.

Tato závislost je doplňující k závislostem předchozím. Vykazuje větší prodloužení vzorků při krátké vytvrzovací době pro plněnou pryskyřici a menší pro pryskyřici neplněnou za stejných podmínek, což může být vysvětleno skluzem makromolekulárních segmentů dosud ne zcela pevně fixovaných po přítomném plnivu. Po vytvrzování delším než 4 dny je naopak prodloužení vzorků při přetržení pro neplněnou pryskyřici větší než pro pryskyřici plněnou, což je v souladu s chováním částicových plniv v polymerních kompozitních systémech. Obě křivky se protínají v časovém úseku mezi 3. a 4. dnem, který odpovídá i změnám meze pevnosti v tahu v grafu č. 4.

Následující čtyři grafy č. 7, 8, 9 a 10 podávají vysvětlení k netypickému průběhu vytvrzování neplněné i plněné epoxidové pryskyřice.

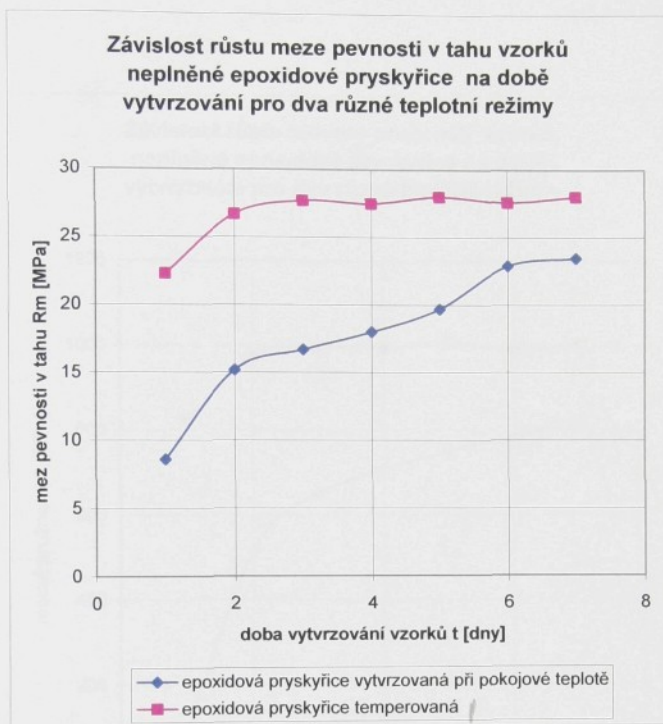
Literatura i aplikační návody [4, 14, 21] udávají dobu 48 až 72 hodin jako potřebnou k vytvrzení vybrané epoxidové pryskyřice a dosažení konečných materiálových parametrů. Vzorky připravované smícháním malého množství epoxidové pryskyřice (cca 4 g) a příslušného objemu tvrdidla vykazovaly oproti předpokladu výrazně pomalejší nárůst hodnocených mechanických parametrů. Protože mechanické parametry jsou odrazem stavu polymerní struktury, byl vysloven předpoklad, že dochází ke zpomalení procesu síťování (vytvrzování) vlivem pomaleji probíhající chemické reakce. Dále bylo předpokládáno, že chemickou reakcí je sice během několika hodin vytvořena z kapalné polymerní směsi kompaktní hmota, materiál projde bodem gelace, ale další proces dotvrzování, který probíhá při laboratorní teplotě je silně zpomalen tím, že k němu dochází při teplotě, která je výrazně nižší, než teplota skelného přechodu dané epoxidové pryskyřice, tj. 48°C. Příloha č. 8 uvádí závislost změny teploty síťujícího vzorku na čase.

Pro ověření této hypotézy o zpomalení procesu síťování byly připraveny vzorky neplněné epoxidové pryskyřice, které byly 24 hodin vytvrzovány stejně jako vzorky původní – při laboratorní teplotě a přetlaku cca 0,9 MPa. Poté byly umístěny do sušárny, kde byly dvě hodiny temperovány při teplotě cca 65°C – tedy nad teplotou skelného přechodu. Po dvou hodinách temperované vzorky vykazovaly sklovitý charakter. Hodnoty mechanických parametrů získané na základě zkoušky tahem provedené za stejných podmínek jsou patrné z grafů č. 7, 8, 9 a 10.



Graf 7: Závislost průběhu tahové křivky vzorků neplněné epoxidové pryskyřice na době vytvrzování ve zvoleném teplotním režimu.

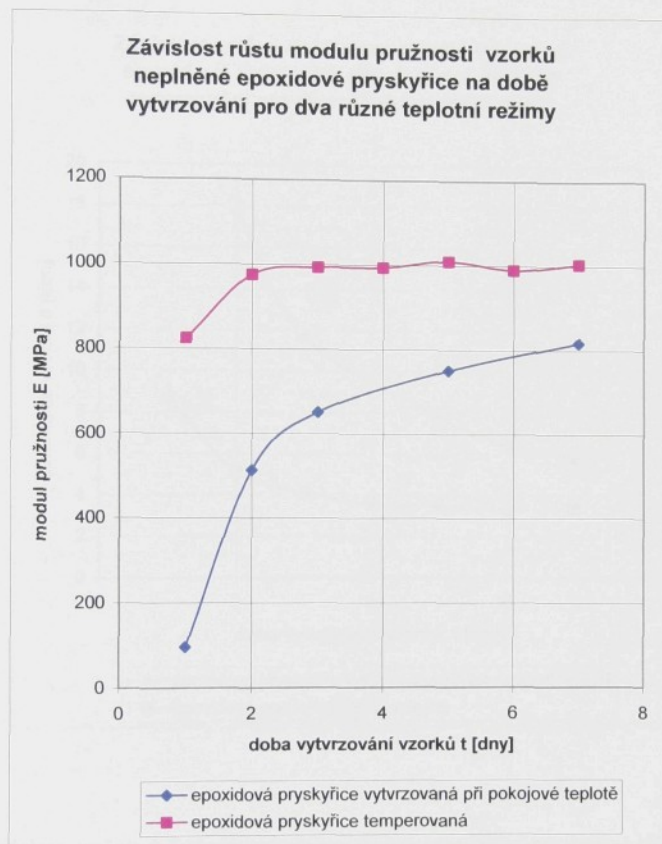
Závislost průběhu tahové křivky vzorků neplněné epoxidové pryskyřice na době vytvrzování po 24 hodinovém vytvrzování při laboratorní teplotě a následné temperaci nad teplotou skelného přechodu se výrazně liší od závislosti získané na původních vzorcích. Zcela chybí křivky vyznačující se velkou tažností a již po jednom dni je na tahové křivce maximum související s mezí kluzu. Po třech dnech je možné pryskyřici označit za vytvrzenou.



Graf 8: Závislost růstu meze pevnosti v tahu vzorků neplněné epoxidové pryskyřice na době vytvrzování pro dva různé teplotní režimy.

Rozdíly mezi hodnotami meze pevnosti v tahu vzorků neplněné epoxidové pryskyřice vytvrzované při laboratorní teplotě a vzorků temperovaných nad teplotou skelného přechodu epoxidové pryskyřice jsou velmi výrazné. Zatímco křivka růstu meze pevnosti na době vytvrzování pro temperované vzorky má exponenciální charakter závislosti a mez pevnosti materiálu se po třech dnech již prakticky nemění, křivka růstu meze pevnosti v čase pro vzorky vytvrzované při laboratorní teplotě vykazuje jistou prodlevu. Z grafu je patrný i rozdíl v konečných hodnotách meze pevnosti, který představuje cca 20%. Jak je popisováno literatuře [21, 39], pevnost roste se stupněm zesílení, který se zvyšuje s vyšší teplotou

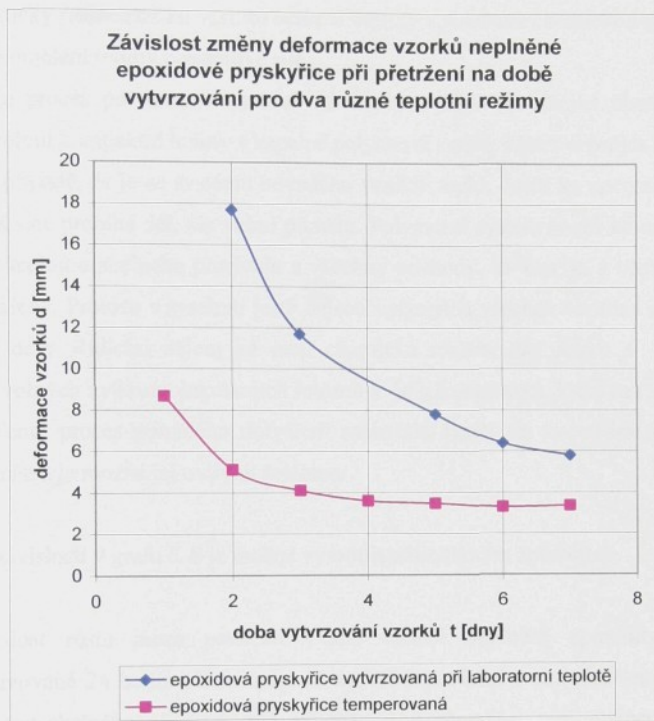
dotvrzení. Působí-li však teplota nepřiměřeně dlouho, může být vliv zvýšení pevnosti dotvrzením překryt poklesem pevnosti způsobeným počínajícím stárnutím.



Graf 9: Závislost růstu modulu pružnosti vzorků neplněné epoxidové pryskyřice na době vytvrzování pro dva různé teplotní režimy.

Závislost růstu modulu pružnosti epoxidové pryskyřice na době vytvrzování pro dva různé teplotní režimy vykazuje obdobný charakter jako závislost růstu meze pevnosti v tahu. Rozdíl v konečných hodnotách modulu pružnosti představuje cca 20%. Vysvětlení rozdílných hodnot

je založeno opět na stupni zesítnění, které je ovlivněno teplotou a které je pro modul pružnosti určujícím parametrem.



Graf 10: Závislost změny deformace vzorků neplněné epoxidové pryskyřice při přetržení na době vytvrzování pro dva různé teplotní režimy.

Tato závislost je doplňující k závislostem předcházejícím. Změna deformace temperovaných vzorků je menší a po 3 až 4 dnech se již prakticky nemění. Deformace vzorků vytvrzovaných při laboratorní teplotě je po 7 dnech větší cca o 60%, což svědčí o nižším stupni zesítnění v důsledku vytvrzování při nižší teplotě.

Výsledky vyplývající z uvedených grafů č. 7, 8, 9 a 10 potvrzují představu o netypickém síťovacím procesu. K tomuto procesu dochází tehdy, je-li z materiálu polymerujícího při laboratorní teplotě významnou měrou odváděno teplo nebo jedná-li se o vzorek malého objemu. V případě malého vzorku, vytvrzovaného ve formě dobře odvádějící teplo, v jehož objemu prakticky nedochází ke vzrůstu reakční teploty způsobené chemickou reakcí, nastává významné zpomalení tvorby prostorové sítě.

Ačkoli je proces polymerace výrazně zpomalen, rychle probíhající chemickou reakcí dojde k vytvoření kompaktní hmoty z kapalně polymerní směsi. Materiál projde bodem gelace a ztuhne. V případě, že je ze systému odváděno vzniklé teplo, dojde ke zpomalení chemické reakce, která sice probíhá dál, ale velmi pomalu. Polymerní systém se při laboratorní teplotě nachází pod teplotou skelného přechodu a všechny pochody, ke kterým v něm dochází jsou velmi zpomaleny. Protože v systému ještě nejsou vyčerpána všechna vazebná místa, probíhá vytvrzování dále. Řídicím dějem již není chemická reakce, ale pohyb a přeskupování zbývajících volných makromolekulárních řetězců a jejich segmentů, který má spíše fyzikální charakter. Tento proces pomalého dotváření materiálu končí po vyčerpání všech volných vazebných míst a je možné jej ovlivnit teplotou.

Průběh závislostí v grafu č. 8 je možné vysvětlit následujícím způsobem.

1. Závislost růstu meze pevnosti v tahu vzorků neplněné epoxidové pryskyřice vytvrzované 24 hodin při laboratorní teplotě a přetlaku a následně temperované nad teplotou skelného přechodu má exponenciální charakter, což znamená, že řídicím dějem tohoto procesu je chemická reakce.
2. Závislost růstu meze pevnosti v tahu vzorků neplněné epoxidové pryskyřice vytvrzované při laboratorní teplotě a přetlaku bez následné temperace je možné rozdělit na dva procesy, z nichž se tato závislost skládá. Prvním procesem je rychlá chemická reakce, která prakticky ustává po ztuhnutí materiálu, kdy polymerní systém přechází do stavu, ve kterém je pod svojí teplotou skelného přechodu a veškeré probíhající procesy jsou velmi zpomaleny. Druhým procesem je pomalý segmentální pohyb nezabudovaných makromolekulárních řetězců, při kterém dochází k dotváření zesílené struktury. Tento proces má výraznější fyzikální charakter, je ovlivnitelný teplotou a končí tehdy jsou-li prakticky všechny makromolekulární řetězce chemicky propojeny.

Tyto výsledky doplňují a zpřesňují údaje udávané výrobcí, kteří za dobu potřebnou k vytvrzení udávají obvykle čas 48 až 72 hodin, aniž by podrobněji poukázali na problematiku odvodu tepla z vytvrzovaného materiálu, ale i na významné zvýšení mechanických parametrů v případě malých vzorků, pravděpodobně i tenkých vrstev a lepených spojů. Jsou-li odlévány velké členité odlitky s kompaktním jádrem a probíhá-li proces vytvrzování při laboratorní teplotě, může dojít v tenkých stěnách k tomuto netypickému vytvrzování, které povede ke vzniku nežádoucího vnitřního pnutí.

3.3 Systém silikonový kaučuk – pyrogenní amorfnní oxid křemičitý: experimentální výsledky a jejich hodnocení

Druhým systémem, určeným ke sledování, byl kompozit na bázi silikonového kaučuku s pyrogenním amorfnním oxidem křemičitým ve funkci plniva. Z široké nabídky silikonových polymerů byl záměrně vybrán materiál chemicky jednoduchý, jehož fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou pro aplikace nevyhovující. Tento materiál byl již popsán v kapitole 2.2.2, souhrn jeho parametrů je uveden v příloze č. 4.

Zesíťný silikonový kaučuk představuje kapalinu o značně vysoké viskozitě a zároveň materiál s nevyhovujícími fyzikálně-mechanickými vlastnostmi [31].

Použitím vhodného plniva a vhodného plnění je však možné získat materiál, který se bude právě v těchto vlastnostech výrazně odlišovat. Interakce jednotlivých fází a struktur přináší nové kvality, jichž nemůže být dosaženo žádnou složkou samostatně.

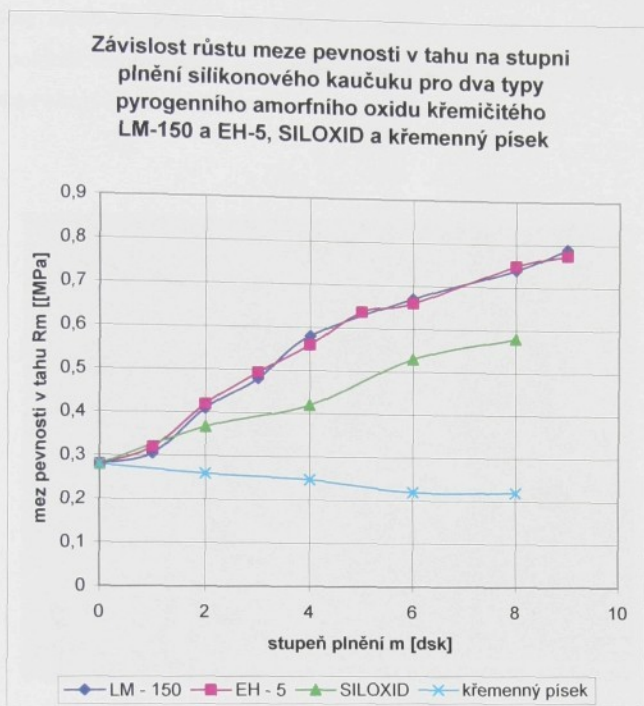
Vhodným plnivem byl v tomto případě pyrogenní amorfnní oxid křemičitý, představující látku chemicky významně příbuznou použité matici. Na základě této zásadní podobnosti obou fází byly připraveny vzorky materiálu, jejichž fyzikálně-mechanické parametry vyhovují podmínkám pro synergické chování složek v kompozitních systémech.

Srovnávacími plnivy byly hydratovaný amorfnní oxid křemičitý SILOXID a hrubozrnný křemenný písek. Jejich základní parametry jsou uvedeny v příloze č. 6 a č. 7.

3.3.1 Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky tahem

Zkouška tahem byla vybrána i pro tento systém jako nejvhodnější metoda k posouzení chování částic ultramikroskopických rozměrů ve výše uvedeném polymerním systému.

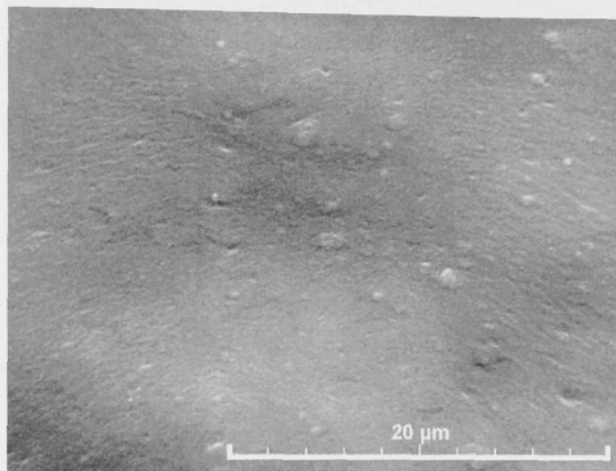
Vzorky s rozměry uvedenými v kapitole 3.1 byly podrobeny zatížení tahem při teplotě cca 23° C, relativní vlhkosti cca 50% a zatěžovací rychlosti 50 mm/min.



Graf 11: Závislost růstu meze pevnosti v tahu na stupni plnění silikonového kaučuku pro dva typy pyrogenního amorfního oxidu křemičitého LM-150 a EH-5, SILOXID a křemenný písek.

Závislost růstu meze pevnosti v tahu na stupni plnění pro dva typy pyrogenního amorfního oxidu křemičitého LM-150 a EH-5 má v intervalu 0 až 9 dsk výrazně rostoucí charakter. Mez pevnosti neplněného zesítěného kaučuku je 0,28 MPa (literatura udává 0,4 až 0,8 MPa). Mez pevnosti při plnění 9 dsk (u obou typů plniv) dosahuje hodnot cca 0,8 MPa, což odpovídá nárůstu pevnosti cca o 175 %. Vliv odlišných měrných povrchů použitých plniv LM-150 ($160 \text{ m}^2/\text{g}$) a EH-5 ($380 \text{ m}^2/\text{g}$) není patrný, protože pravděpodobně při procesu síťování není využito většího množství hydroxylových skupin na plnivu s větším měrným povrchem (EH-5). Plnění silikonového oligomeru je v množství nad 10 dsk u pyrogenního

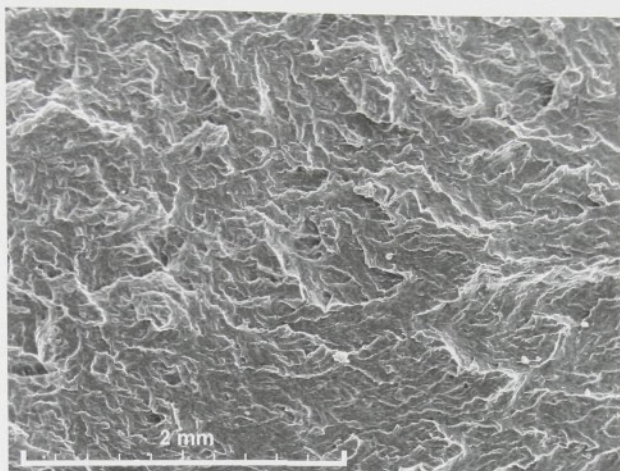
amorfního oxidu křemičitého již značně technologicky problematické vzhledem k charakteru plniva. Hodnoty meze pevnosti v tahu dále nerostou ale naopak se začínají snižovat [28]. Vysvětlením poklesu těchto hodnot jsou shluky plniva, které nebyly dispergovány a působí jako poruchové oblasti – viz obr. 25.



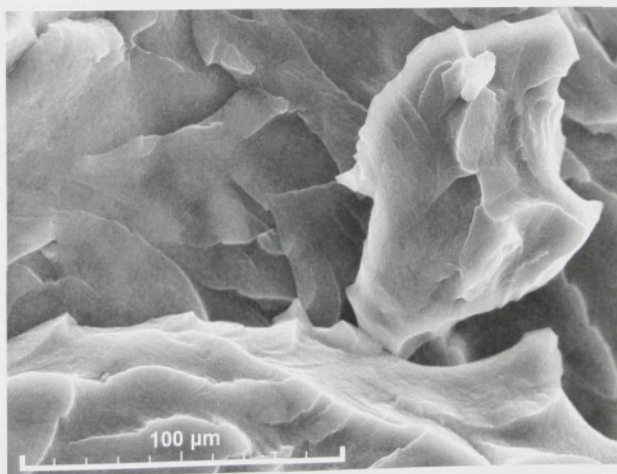
Obr. 25. Snímek lomové plochy vzorku silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu EH-5 v množství 10 dsk; na snímku jsou patrné výše zmíněné shluky plniva.

Významné zvýšení meze pevnosti v tahu vzorků plněných pyrogenním amorfním oxidem křemičitým je dáno jeho značným měrným povrchem, přítomností hydroxylových (silanolových) skupin na povrchu primárních částic, specifickou tvorbou rozvětvených sítí, charakteristickou právě pro tento typ plniva a především významnou chemickou příbuzností obou fází – plniva a polymerní matrice. Interakce mezi oběma fázemi je zajišťována prostřednictvím vodíkových můstků. Adhezi mezi polymerní maticí a použitým plnivem je možné z hodnocení mikroskopických snímků považovat za dobrou – viz obr. 26.

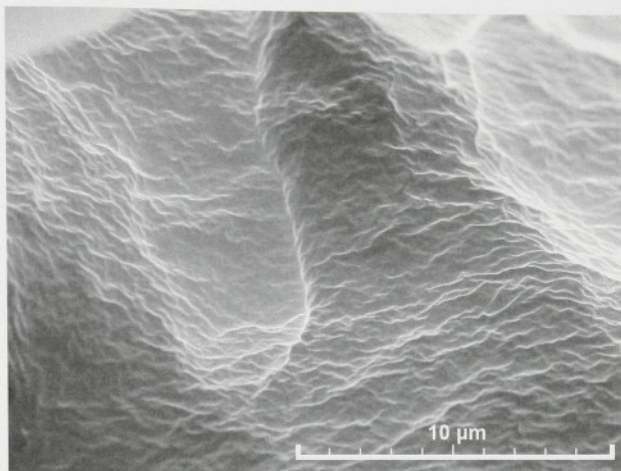
a)



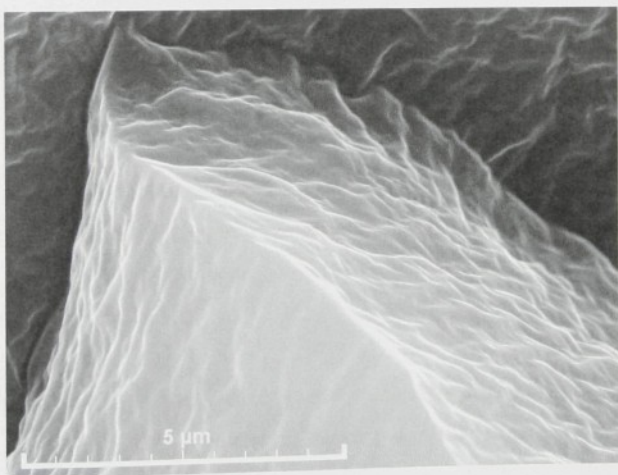
b)



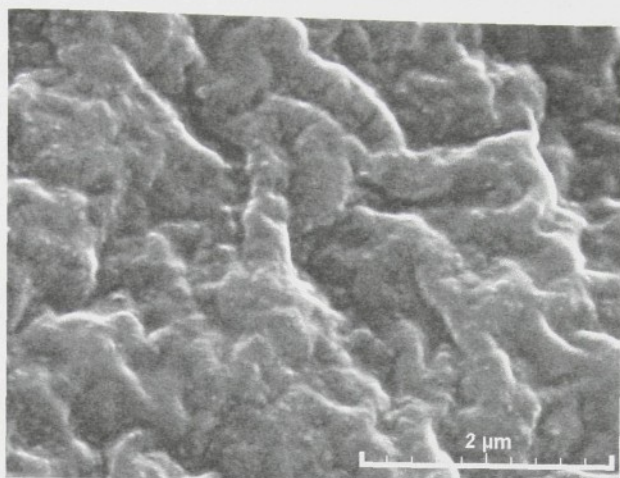
c)



d)



e)



Obr. 26. Snímky lomových ploch vzorků silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu EH-5 v množství 4 dsk:

- a) přehledný snímek lomové plochy plněného silikonového systému
b) až e) detailní záběry částí lomové plochy téhož systému

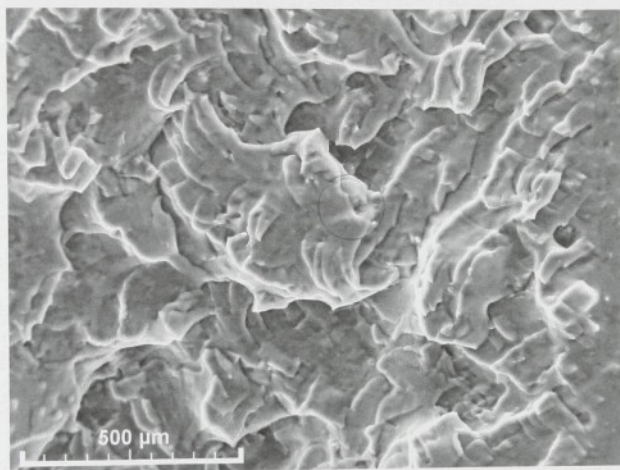
Ze snímků je patrná dobrá mezifázová adheze (částice ani agregáty plniva nevystupují na povrch). Agregace plniva je zřejmě prvotní příčinou značné členitosti lomové plochy. Podpovrchové agregáty plniva jsou na snímcích viditelné jako světlé oblasti tam, kde se nevytváří hrubší povrchový reliéf.

Pro srovnání byly vyhodnoceny také vzorky plněné hydratovaným amorfním oxidem křemičitým – SILOXIDEM a křemenným pískem s velikostí zrna (0,30 – 0,15) mm. Hydratovaný amorfni oxid křemičitý vykazuje také růstovou tendenci v závislosti na plnění, ačkoli není tak výrazná a při plnění 4 dsk představuje zvýšení pevnosti materiálu cca o 45 % (cca 100 % ve srovnání s pyrogenním amorfním oxidem křemičitým a stejném plnění). Příčinou horší ztužující schopnosti tohoto plniva je větší velikost primárních částic, shluky částic plniva, které nebyly dostatečně dispergovány – viz obr. 27, menší měrný povrch,

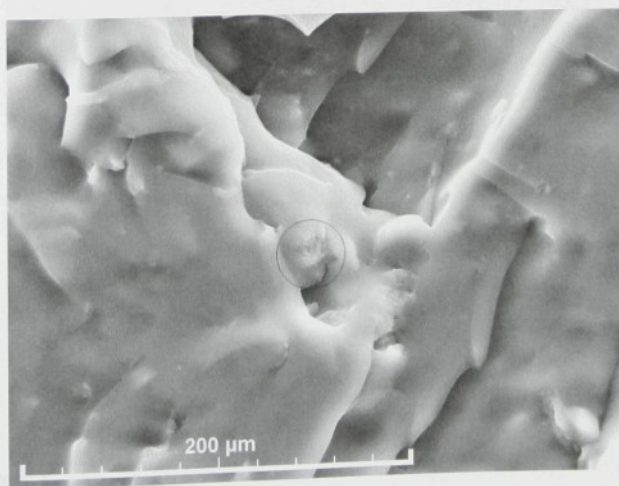
odlišné množství $-OH$ skupin na povrchu plniva a nižší čistota sráženého produktu. Křemenný písek je plnivem pro tyto účely zcela nevyhovujícím, protože velké ostrohranné částice působí primárně jako poruchová místa v nepevné polymerní síti.

U obou těchto plniv navíc dochází po odlití směsi do formy k sedimentaci částic písku, ale i shluků částic SILOXIDU, jak je patrné z obrázků č. 28 a č. 29. Nehomogenita vzorků je v tom případě vyšší.

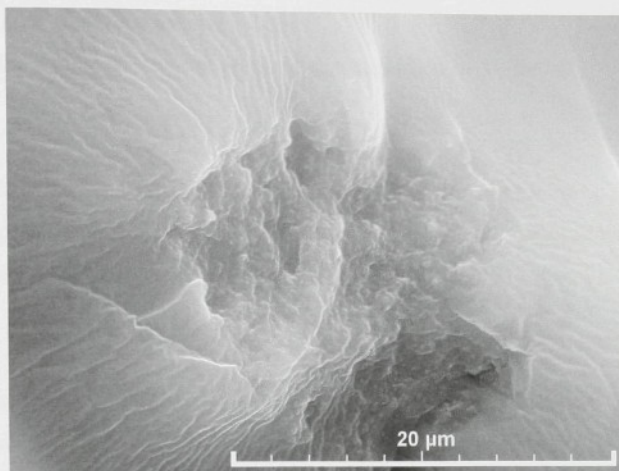
a)



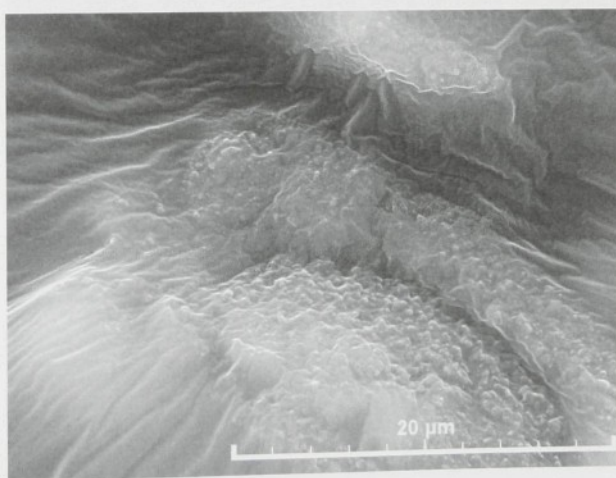
b)



c)



d)



Obr. 27. Snímky lomových ploch silikonového kaučuku plněného hydratovaným amorfním oxidem křemičitým typu SILOXID v množství 4 dsk:

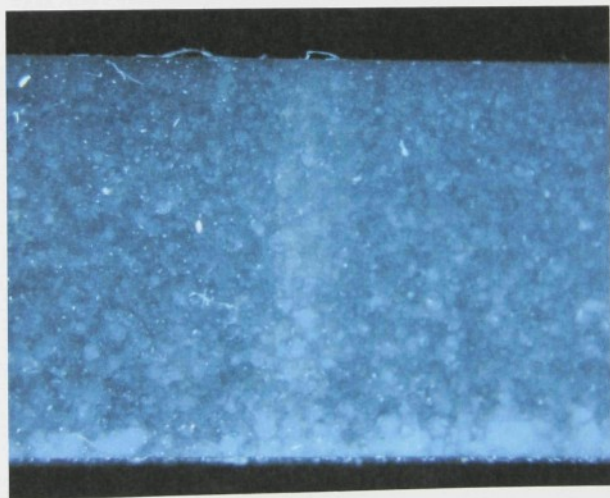
a) přehledný snímek lomové plochy plněného silikonového systému s označením místa dalšího pozorování

- b) detailní snímek lomové plochy plněného silikonového systému s označením místa dalšího pozorování
- c) detailní snímek označené lomové plochy
- d) detailní snímek obdobné lomové plochy z jiného místa pozorování

Ze snímků je patrné, že i když plnivo vytváří určité shluky, je v polymeru dobře zabudováno (prosyceno silikonovým kaučukem) a na hranicích agregátů nejsou zřetelná žádná jeho oddělení od matrice.

Na následujících obrázcích č. 28 a č. 29 jsou patrné pohledy na srovnávací systémy:
silikonový kaučuk – SILOXID a silikonový kaučuk – křemenný písek.

a)



b)



c)



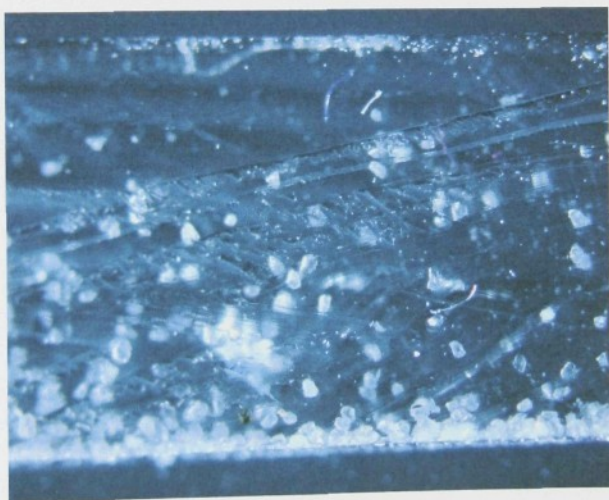
Obr. 28. Ilustrační snímky průřezu a povrchů vzorku silikonového kaučuku plněného SILOXIDEM v množství 4 dsk:

a) průřez vzorkem, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)

- b) horní povrch vzorku, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)
- c) dolní povrch vzorku, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)

Ze snímků je dobře patrná nehomogenita vzorků způsobená sedimentací plniva. Sedimentace závisí na rozdílu hustot mezi plnivem a matricí, na velikostech částic plniva, viskozitě polymeru a době polymerace. Z obrázku 28 a) je zřejmé, že plnivo je v matrici dispergováno v aglomerátech, které během polymerace sedimentují. Nehomogenita touto sedimentací způsobená je také příčinou horších mechanických vlastností tohoto kompozitního systému.

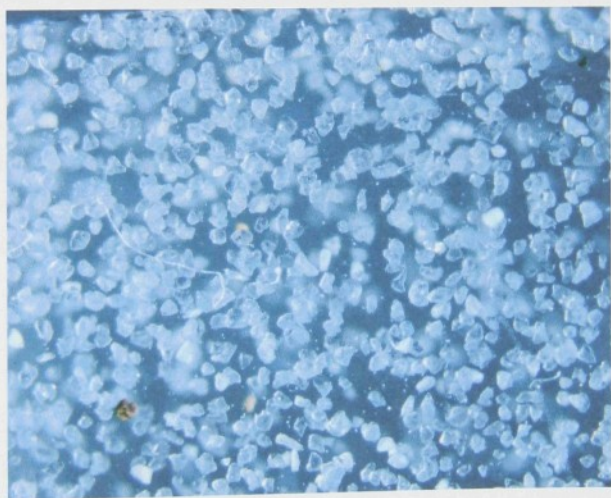
a)



b)



c)



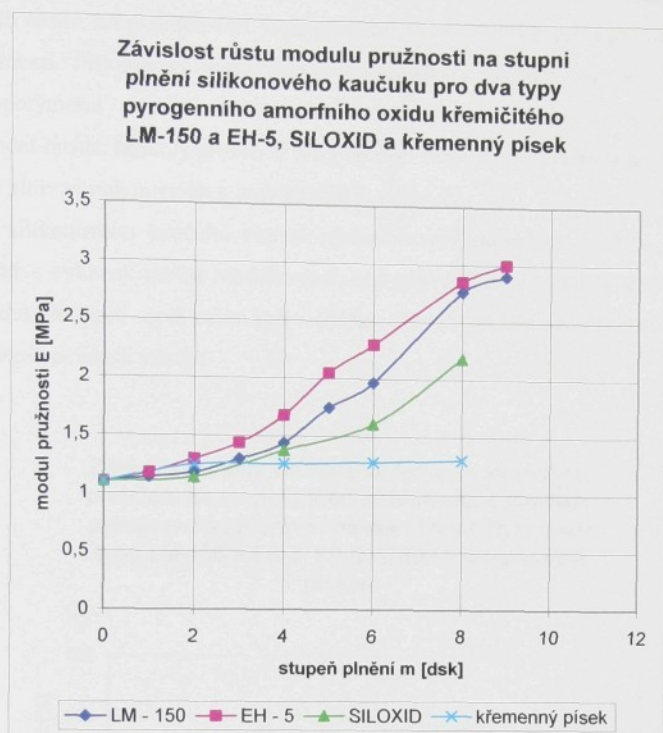
Obr. 29. Ilustrační snímky průřezu a povrchů vzorku silikonového kaučuku plněného hrubozrnným křemenným pískem s velikostí částic (0,30 – 0,15) mm v množství 4 dsk:
a) průřez vzorkem, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)

- b) horní povrch vzorku, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)
- c) dolní povrch vzorku, (světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)

Ze snímků je opět velmi dobře patrná nehomogenita vzorků způsobená sedimentací hrubozrnného křemenného písku. Většina částic je uložena ve spodní části sledovaného vzorku.

Při plnění do 4 dsK pyrogenním amorfním oxidem křemičitým bylo možné použít doporučeného dávkování katalyzátoru C21 – 4 hmotn. %. Při plnění nad 4 dsK docházelo u obou typů pyrogenních plniv (výrazněji u typu EH-5) k výraznému zpomalování síťovacích reakcí. Vysvětlení tohoto chování spočívá buď v adsorpci síťovacího činidla na značném měrném povrchu plniva a to zejména při vyšším plnění a nebo vlivu plniva jako sterické zábrany při procesu síťování. Adsorpce síťovacího činidla na velkém měrném povrchu použitého plniva je pravděpodobnějším vysvětlením. Pokud dojde k takovéto adsorpci, probíhá chemická síťovací reakce nejprve na mezifázovém rozhraní, kde je činidlo adsorbováno na povrchu plniva a poté postupuje do zbývajících objemu nezesíťovaného polymerního materiálu. Tím je možné vysvětlit značné prodloužení doby potřebné nejen ke ztuhnutí směsi, ale i k dosažení konečných parametrů a to zejména u vysoce plněných směsí.

K tomuto jevu nedocházelo při použití SILOXIDU ani křemenného písku. Množství síťovacího činidla nemá vliv na mez pevnosti neplněné silikonové pryže, ovlivňuje pouze rychlost chemické reakce – viz příloha č. 9.

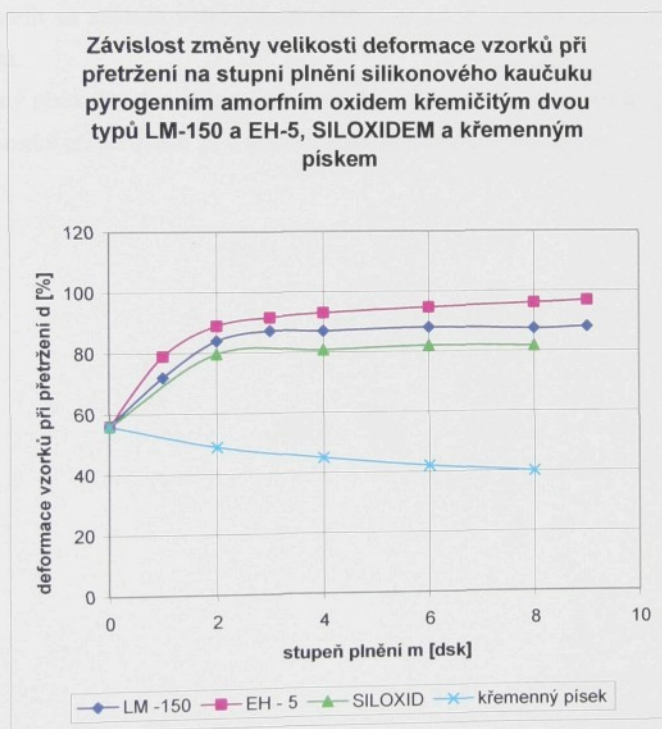


Graf 12: Závislost růstu modulu pružnosti na stupni plnění silikonového kaučuku pro dva typy pyrogenního amorfního oxidu křemičitého LM-150 a EH-5, SILOXID a křemenný písek.

Závislost růstu modulu pružnosti na stupni plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým dvou typů vykazuje výrazný nárůst. Modul pružnosti neplněného silikonového kaučuku je 1,1 MPa, modul pružnosti při plnění 9 dsk dosahuje hodnot cca 3,0 MPa. V rozmezí 0 až 9 dsk se modul pružnosti zvyšuje velmi výrazně – cca o 170 %. Obdobně jako u závislosti meze pevnosti v tahu na stupni plnění ani zde není patrný výrazný rozdíl modulů pro plniva rozdílných měrných povrchů LM-150 a EH-5.

Nárůst modulů pružnosti plněného silikonového kaučuku je dán vlastní přítomností vyztužujících částic, které nesou část vloženého napětí, propůjčují materiálu tuhost a zvyšují modul pružnosti. Přítomností vyztužujících částic plniva dochází také k interakci mezi plnivem a polymerní matricí, s čímž souvisí i prostorové zesítnění, které je s rostoucím stupněm plnění hustší. Moduly pružnosti pro uvedený rozsah plnění odpovídají teorii chování částicových plniv v polymerních kompozitních systémech.

Vzorky silikonového kaučuku plněné hydratovaným amorfním oxidem křemičitým – SILOXIDEM – vykazují nárůst modulu pružnosti pozvolnější, křemenný písek jako plnivo zvyšuje modul pružnosti opět velmi málo. Příčiny chování těchto plniv jsou obdobné jako u hodnocení meze pevnosti v tahu.

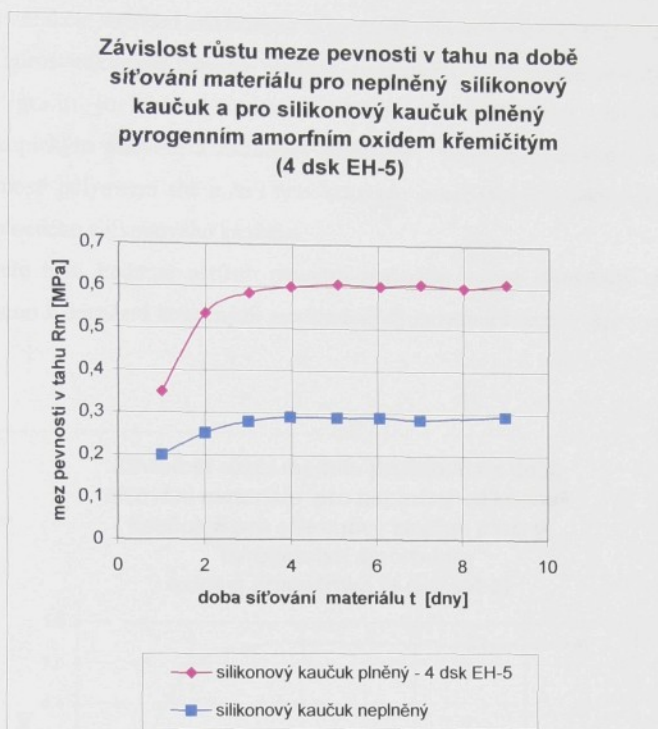


Graf 13: Závislost změny velikosti deformace vzorků při přetržení na stupni plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým dvou typů LM-150 a EH-5, SILOXIDEM a křemenným pískem.

Závislost změny deformace vzorků při přetržení na stupni plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým dvou typů je výrazná zejména v oblasti od 0 dsk do 2 dsk pro oba typy plniva a v tomto rozmezí představuje nárůst cca o 35 %. V oblasti plnění 2 dsk až 10 dsk se tato hodnota již výrazně nemění, ačkoli růst meze pevnosti a modulu pružnosti je v tomto intervalu značný. Vysvětlení je následující: při malém plnění (do 2 dsk) je malá pevnost i deformace dána převážně silikonovým kaučukem, ale se stupněm plnění roste. Při plnění nad 2 dsk roste pevnost v tahu a modul pružnosti, ale ne deformace, která je ovlivněna menší schopností protahování makromolekulárních řetězců v důsledku jejich fixace na částicích plniva.

Závislost změny deformace při přetržení je obdobná i pro SILOXID. Maximální rozdíl mezi systémem neplněným a plněným představuje cca 25%. Nižší stupeň deformace je možné vysvětlit na základě vyšší nehomogenity vzorků a menšího ztužujícího charakteru tohoto plniva.

Křemenný písek, který v silikonovém kaučuku opět vytváří poruchová místa a zmenšuje deformaci vzorků při přetržení, je v tomto případě plnivem nevyhovujícím.

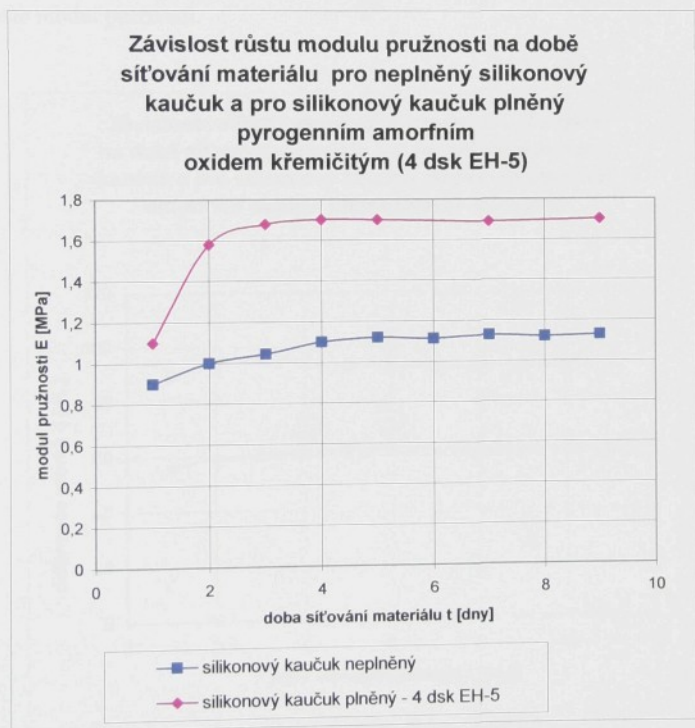


Graf 14: Závislost růstu meze pevnosti na době síťování materiálu pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým (4 dsk EH-5).

Závislost růstu meze pevnosti v tahu na době síťování materiálu pro neplněný silikonový kaučuk a silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým v množství 4 dsk je výrazná zejména pro plněný systém. Pevnost neplněného silikonového kaučuku je po 24 hodinách síťování cca 0,2 MPa, po čtyřech a více dnech dosahuje hodnot cca 0,28 MPa což odpovídá zvýšení pevnosti o 40 %. Dále se již prakticky nemění. Pevnost systému silikonový kaučuk a 4 dsk EH-5 je po 24 hodinách cca 0,34 MPa, po čtyřech a více dnech po odlití vzorku cca 0,6 MPa což představuje nárůst cca 75 %. Rozdíl v pevnostech obou systémů po dostatečně dlouhé době představuje cca 115 %.

Výrazné zvýšení meze pevnosti v čase je možné vysvětlit na základě probíhajících chemických reakcí: síťování základního oligomeru spolu s interakcemi mezi plnivem a polymerem zprostředkované tvorbou vodíkových můstků. Porovnáním polohy obou křivek uvedeného grafu je možné vyslovit závěr, že především interakcemi mezi ultramikroskopickým plnivem a chemicky příbuzným polymerem dochází k významnému zvýšení pevnosti polymerní sítě a že i tyto interakce jsou časově závislé stejně jako vlastní síťování neplněného silikonového kaučuku.

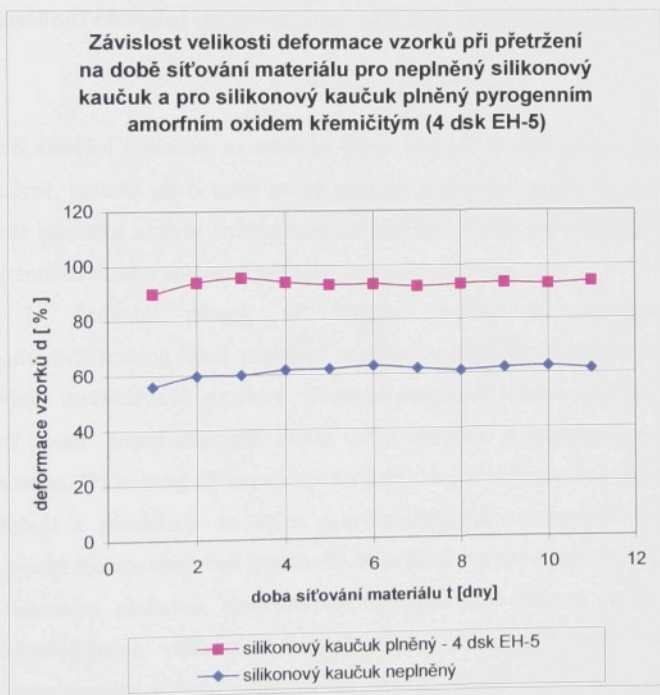
V literatuře není hodnota nárůstu pevnosti materiálu v čase podrobněji analyzována a dobu potřebnou k dosažení konečných mechanických parametrů se obvykle uvádí dva až tři dny.



Graf 15: Závislost růstu modulu pružnosti na době síťování materiálu pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým (4 dsk EH-5).

Závislost růstu modulu pružnosti na době síťování materiálu pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým s obsahem 4 dsk plniva EH-5 vykazuje obdobný nárůst hodnot jako v případě meze pevnosti. Modul pružnosti neplněného silikonového kaučuku je po 24 hodinách síťování cca 0,9 MPa a po čtyřech a více dnech po odlití vzorku cca 1,1 MPa, což představuje nárůst o cca 20 %. Nárůst modulu pružnosti plněného systému je cca 55 % z hodnoty cca 1,1 MPa po 24 hodinách na cca 1,7 MPa po 3 až 4 dnech. Rozdíl hodnot modulů pružnosti obou systémů je cca 55 %.

Nárůst hodnot modulu pružnosti souvisí s vlastní přítomností plniva v polymerním systému a tvorbou prostorové sítě makromolekulárních řetězců. Čím je prostorová síť hustší, tím kratší jsou elasticky účinné řetězce sítě, které se při zatížení mohou omezeně natahovat a tím více roste modul pružnosti.



Graf 16: Závislost velikosti deformace vzorků při přetržení na době síťování pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým (4 dsk EH-5).

Závislost změny deformace vzorků při přetržení na době síťování materiálu pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým (4 disk EH-5) vykazuje rozdíl konečných hodnot cca 30 %. Deformace neplněného silikonového kaučuku je cca 60 %, deformace plněného silikonového kaučuku cca 90 %. Konečné hodnoty deformací vzorků při přetržení se ustavují prakticky ihned při síťování materiálu.

Možnost dosažení většího stupně deformace plněného systému souvisí s vyššími hodnotami meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti a tedy primárně s velmi dobrou adhezí křemičitého plniva k silikonové matici, která je zajišťována prostřednictvím vodíkových můstků.

3.3.2 Hodnocení chování materiálu na základě zkoušky botnáním

Hodnocení chování materiálu na základě jeho botnání ve vybraném rozpouštědle bylo zvoleno záměrně, protože při botnání stejně jako při deformaci nenabotnalého materiálu se uplatňují tytéž elasticky aktivní řetězce molekulární sítě. Tento jev popsáný v [40, 44, 48] dává do vzájemného vztahu botnací a tahové vlastnosti polymerní sítě.

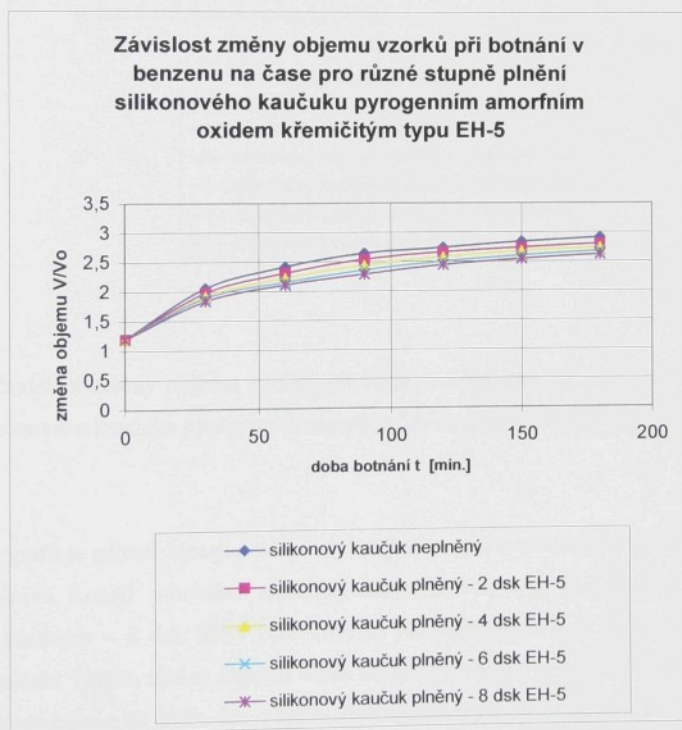
Botnání je fyzikální proces, při kterém dochází k napřimování úseků makromolekulárních řetězců mezi příčnými vazbami v důsledku solvatace rozpouštědlem, které vyplňuje mezireťezcové prostory. Zesítněné polymery nejsou většinou rozpustné a polymerní síť botná pouze omezeně. Pohltí určité množství rozpouštědla, načež se ustaví botnací rovnováha. Při botnání síť expanduje a dochází k její trojrozměrné deformaci. Řetězce sítě se protahují a přecházejí do méně pravděpodobných konformací. Nejvíce botnají elastomery, jejichž řetězce zaujímají šroubovitě nebo jinak svinuté konformace.

Stupeň nabotnání plněných elastomerních systémů není obecně stejný jako stupeň nabotnání odpovídajících vulkanizátů neplněných. V přítomnosti plniv s malou adhezí k polymeru se polymerní řetězce odtrhnou od povrchu částic plniva a vzniklý prostor je vyplněn volným rozpouštědlem. V přítomnosti aktivních plniv je adheze natolik silná, že makromolekulární segmenty zůstávají pevně zakotveny na povrchu částic plniva, takže vrstvy

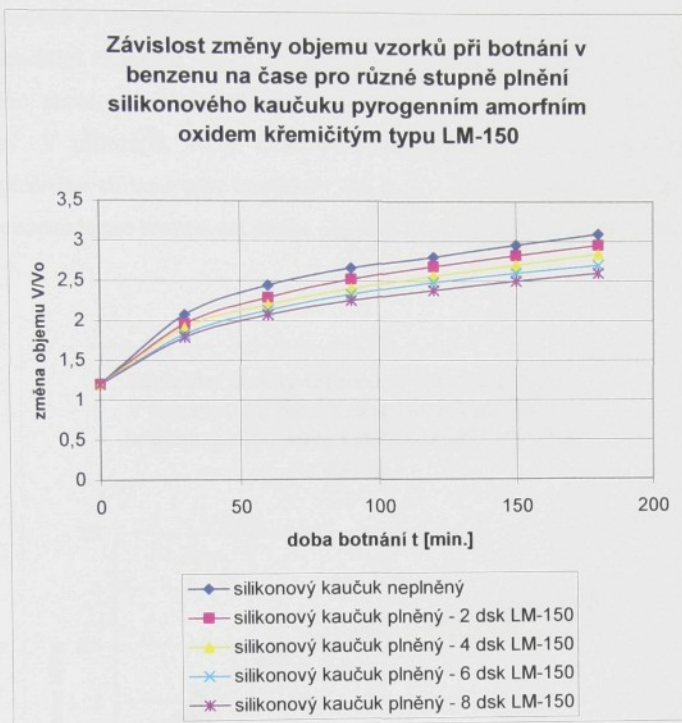
polymeru v bezprostřední blízkosti částic téměř nebotnají a teprve vrstvy dostatečně vzdálené botnají normálně.

Silikonový kaučuk jako elastomer s typickým spirálovým uspořádáním řetězců je velmi odolný vůči alifatickým uhlovodíkům a rozpouštědlům, v aromatických rozpouštědlech a chlorovaných uhlovodících botná velmi silně.

Závislosti změny objemu vzorků při botnání v benzenu (aromatickém rozpouštědle) na čase pro různé stupně plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu EH-5 a LM-150 jsou uvedeny na dvou následujících grafech.



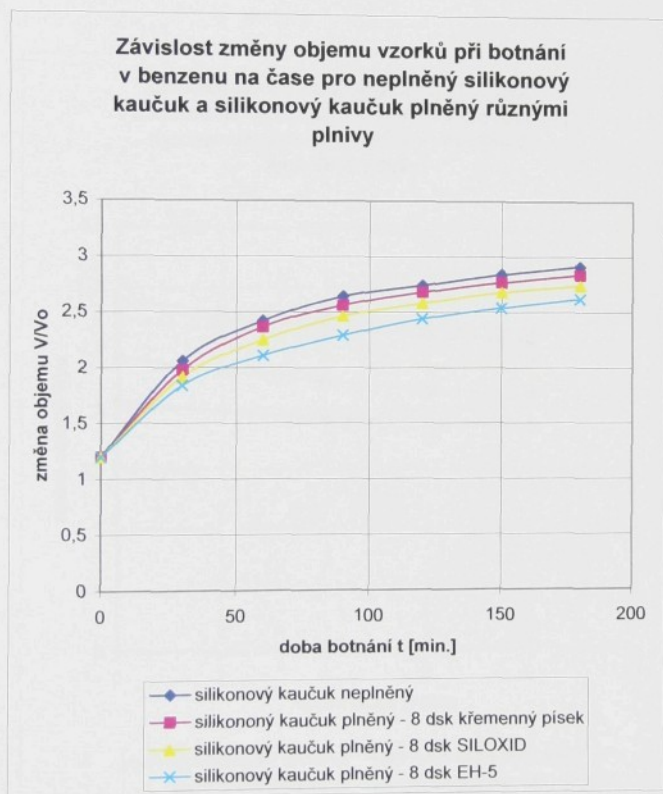
Graf 17: Závislost změny objemu vzorků při botnání v benzenu na čase pro různé stupně plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu EH-5.



Graf 18: Závislost změny objemu vzorků při botnění v benzenu na čase pro různé stupně plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150.

Z obou grafů je patrná klesající závislost botnění vzorků s rostoucím stupněm plnění pro oba typy plniva. Rozdíl v botnění mezi neplněným silikonovým kaučukem a silikonovým kaučukem plněným – 8 dsk EH-5 (LM-150) se pohybuje v rozmezí 30 až 40% po třech hodinách měření. Nárůst změny objemů všech měřených vzorků je velmi výrazný. Neplněný systém nabotná během tří hodin cca o 145%. Plněný silikonový kaučuk (8 dsk EH-5) nabotná za stejnou dobu cca o 117%. Pyrogenní amorfni oxid křemičitý jako anorganická látka nabotná a rozdíl mezi oběma systémy (neplněným a plněným – 8 dsk) je cca 30%. Na základě tohoto rozboru je možné říci, že ačkoli v daném kompozitním systému převažuje silikonový polymer a objemové zastoupení pyrogenního amorfniho oxidu křemičitého

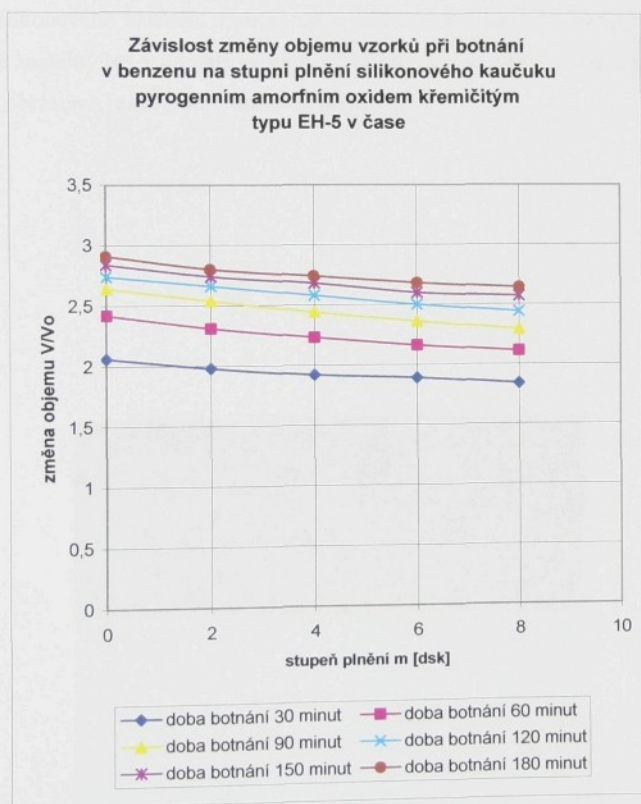
představuje pouze několik procent (nejvyšší plnění 8 dsk odpovídá 3,5% obj.) je vliv tohoto plniva značný, což je souhlasu s měřením meze pevnosti v tahu. Všechny naměřené závislosti mají exponenciální charakter. Doba, za kterou je pro měřený systém dosaženo prakticky rovnovážného stavu, odpovídá 24 hodinám a poté je nárůst objemu vzorků již téměř zanedbatelný. V příloze č. 10 je uvedena charakteristická závislost průběhu botnění a odbotnění plněného silikonového kaučuku v benzenu. Závislost změny objemu vzorků při botnění v benzenu je pro srovnávací plniva a plnění 8 dsk uvedena na následujícím grafu 19.



Graf 19: Závislost změny objemů vzorků při botnění v benzenu na čase pro neplněný silikonový kaučuk a pro silikonový kaučuk plněný různými plnivy.

Jak je patrné z tohoto grafu, ani v případě botnání nedosahují obě srovnávací plniva takových parametrů, jakých je dosaženo při použití plniv pyrogenního typu.

Měřením těchto závislostí bylo také zjištěno, že všechny vzorky plněné pyrogenním amorfním oxidem křemičitým jsou po odbotnání makroskopicky neporušené a jejich pevnost v tahu se nemění. V 80 % případů vzorky čistého silikonového kaučuku vykazují větší či menší trhliny a v některých případech dochází až k jejich úplné destrukci. K mnohem výraznějšímu porušování polymerní struktury dochází, je-li jako plnivo použit křemenný písek.



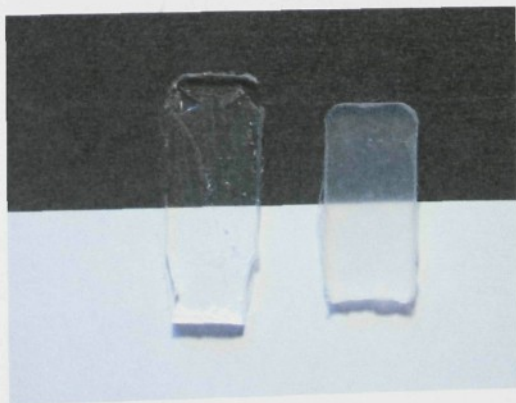
Graf 20: Závislost změny objemu vzorků při botnání v benzenu na stupni plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu EH-5 v čase.

Tato závislost je doplňující ke grafům 17 a 18 a zpřesňuje představu o změně objemu vzorků při botnání v benzenu ve vztahu ke stupni plnění a času.

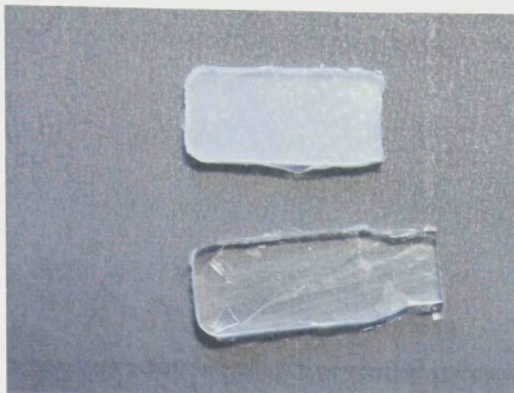
Zkouška botnáním je v porovnání s řadou moderních analytických metod zkouškou velice jednoduchou. Jejím prostřednictvím byl nalezen a pozorován zajímavý jev, související s aplikací pyrogenního amorfního oxidu křemičitého jako plniva silikonového kaučuku.

Při botnání silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým dochází v případě použití aromatických rozpouštědel (benzen, chlorbenzen, toluen) k velmi specifickému jevu zprůhlednění a následného zmatnění vzorku. Tento jev nebyl pozorován u neplněného silikonového kaučuku a stejně tak u silikonového kaučuku plněného křemenným pískem. Slabě znatelný byl v případě plnění hydratovaným amorfním oxidem křemičitým. Na následujících obrázcích je tento jev patrný – viz obr. 30.

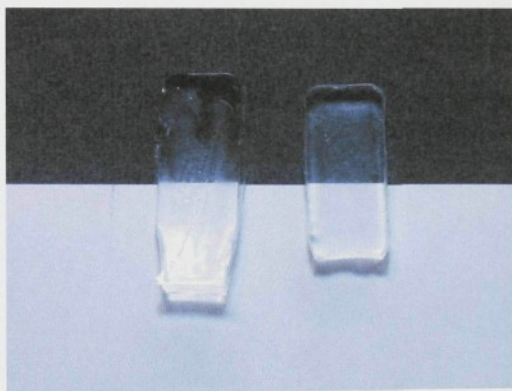
a)



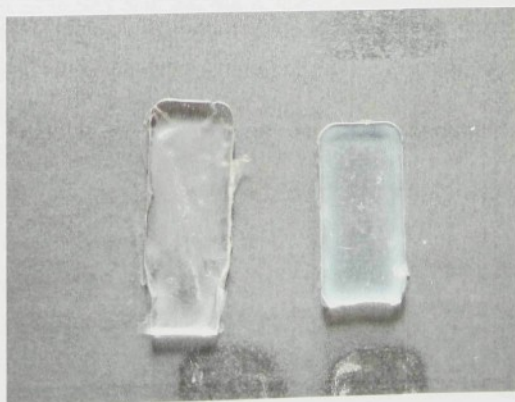
b)



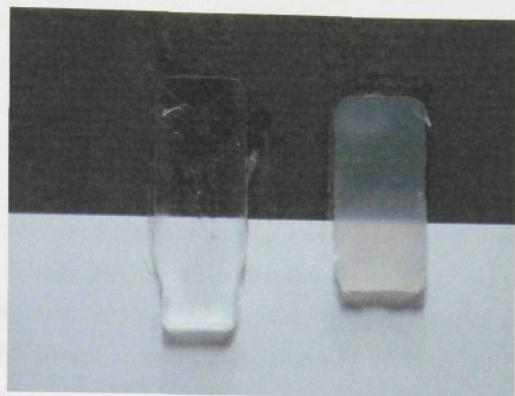
c)



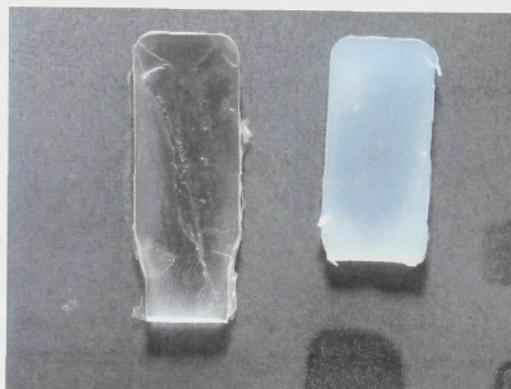
d)



e)



f)



Obr. 30. Na obrázku jsou v časovém sledu zachyceny změny průhlednosti vzorku silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým po botnění v benzenu. Jako referenční je zde umístěn vzorek průhledného neplněného silikonového kaučuku:

- a) a b) snímky vzorků před botněním: průhledný – neplněný silikonový kaučuk; mléčně zakalený – silikonový kaučuk plněný 4 dsk EH-5
- c) botnění v benzenu – 30 minut: průhledný – neplněný silikonový kaučuk; průhledný – silikonový kaučuk plněný 4dsk EH-5

- d) botnání v benzenu – 90 minut: průhledný – neplněný silikonový kaučuk; průhledný ve středu, po okrajích mléčně zakalený – silikonový kaučuk plněný 4dsk EH-5
- e) a f) botnání v benzenu 12 hodin: průhledný – neplněný silikonový kaučuk; silně mléčně zakalený – silikonový kaučuk plněný 4 dsk EH-5

Tento jev není v dostupné literatuře zmíněn a je pozorovatelný výhradně u silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým, tedy výhradně částicemi vyznačujícími se ultramikroskopickými rozměry, velkým měrným povrchem a zároveň blízkou chemickou příbuzností k použitému polymeru.

Následující rozbor dává představu o možných příčinách těchto změn, jev samotný se však zatím nepodařilo jednoznačně a uspokojivě objasnit.

Možné příčiny:

1. vzduchové bubliny

Pokud by byly ve vzorcích přítomny póry, dutiny a vzduchové bubliny, mohlo by při botnání dojít k jejich naplnění rozpouštědlem, což by se navenek pravděpodobně projevilo v důsledku rozptylu viditelného světla jako výrazný mléčný zákal. Jak je patrné z fotografických snímků nebyly žádné z těchto nehomogenit ani při velkém zvětšení nalezeny – viz obr. 26.

2. adheze plniva k polymeru

Pokud by byla adheze mezi plnivem a polymerní matricí malá, mohlo by docházet k odtrhávání molekulárních segmentů z povrchu částic plniva a do těchto dutin by se dostávalo rozpouštědlo, což by se zřejmě projevilo v důsledku rozptylu viditelného světla jako mléčné zakalení materiálu. Z měření meze pevnosti v tahu plněných vzorků je patrné, že dané plnivo je plnivem aktivním s dobrou adhezí k polymerní matrici a tedy k tomuto odtrhávání nedochází, což potvrzují i snímky z elektronového mikroskopu – viz obr. 26.

3. optické vlastnosti – indexy lomu jednotlivých materiálů

Z porovnání indexů lomu silikonového kaučuku (1,400), pyrogenního amorfního oxidu křemičitého (1,460) a benzenu (1,501) je zřejmé, že by k mléčnému zakalení materiálu vlivem absorpce rozpouštědla nemělo docházet.

4. tvorba pseudouspořádaných oblastí

Představa, že by se v případě blízké chemické příbuznosti dvou materiálů – organického polymeru a anorganického plniva ultramikroskopického charakteru vytvářely oblasti vyznačující se jistým stupněm uspořádanosti připomínající kombinaci amorfních a krystalických oblastí vyskytujících se u některých polymerů a které by se navenek projevovaly mléčným zákalem, nebyla zatím potvrzena. Metodou malouhlové difrakce (SAXS) žádné takové oblasti nebyly dosud nalezeny.

5. konformační stavy

Účinek aktivních plniv je vysvětlován schopností částic ovlivnit počet možných konformačních stavů polymerního řetězce. V přítomnosti těchto částic plniva nemohou makromolekulární řetězce zaujmout všechny možné konformační polohy, navíc více či méně obalují částice plniva, což způsobuje jejich částečnou imobilizaci. Při botnání se trojrozměrná síť deformuje, řetězce sítě se protahují a přecházejí do méně pravděpodobných konformačních stavů. Toto jako možná příčina způsobující mléčné zakalení zatím nebylo ani potvrzeno ani vyvráceno.

Silikonové kaučuky plněné pyrogenním amorfním oxidem křemičitým nejsou průzračné, ale vykazují mléčný zákal s namodralým odstínem. Míra zákalu závisí na obsahu uvedeného plniva, je výrazně teplotně závislá v širokém rozsahu teplot a je vratná. Mléčný zákal je patrný i na komerčních materiálech tohoto druhu, vykazují jej zesítené i nezesítené silikonové kaučuky plněné právě jen tímto plnivem s velikostí primárních částic řádově desítky nanometrů s výraznou závislostí míry zakalení na teplotě. Jev byl pozorován i u plněných nezesítených oligomerů, silikonových vazelin a olejů, u kterých se toto plnivo s výhodou používá k úpravě viskozity.

Další možné vysvětlení pozorovaného jevu spočívá v úvahách o rozptylu bílého světla na velmi malých částicích a ve vhodném prostředí, jehož indexy lomu a současně velikost deponovaných částic splňují podmínky pro existenci tohoto druhu rozptylu viditelného světla. Skutečnost, že tento jev je pozorovatelný u organického polymeru – silikonového kaučuku a anorganického plniva s velmi malými částicemi – pyrogenního amorfního oxidu křemičitého je v relaci s vazbami, které tyto struktury vykazují. Tento druh rozptylu světla nebyl pozorován u jiných polymerů, plněných stejným plnivem – např. u epoxidové pryskyřice, ale

ani u jiných běžných amorfních nebo krystalických polymerů jako jsou např.: polykarbonát, polymethylmethakrylát a polyethylen.

Obdobný mléčný zákal, označovaný jako opalescence, se vyskytuje na přírodních látkách – minerálech s chemickým složením $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, tedy hydratovaných oxidech křemíku, které patří do skupiny opálů. U těchto minerálů se mléčný zákal (v některých případech doprovázený barevnými efekty) vysvětluje rozptylem světla a interferenčními jevy na jejich struktuře, resp. na mikroskopických strukturních poruchách. Mineralogové uvádějí, že rozklad neboli lom světla na opálech je způsoben vlivem malých kuliček gelovité křemičité hmoty, rozlišitelné jen elektronovým mikroskopem [49].

3.4 Souhrnné hodnocení chování částicového plniva ultramikroskopických rozměrů ve vybraných polymerních systémech

A) Chování referenčního systému epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfni oxid křemičitý bylo hodnoceno na základě zkoušky tahem, která byla vybrána jako nejvhodnější metoda pro posouzení vzájemné interakce polymeru s částicovým plnivem.

Z hodnocení provedených experimentů vyplývají následující závěry.

1. Pyrogenní amorfni oxid křemičitý je možné v případě epoxidové pryskyřice jako polymerní matrice označit za plnivo neaktivní a to i z hlediska časové závislosti vytvrzování, která byla podrobně sledována. Tento typ plniva v epoxidové pryskyřici nemá kladný ani záporný vliv na rychlost chemické síťovací reakce.
2. Mez pevnosti v tahu je u plněné epoxidové pryskyřice o několik procent nižší než u pryskyřice neplněné. Vysvětlení tohoto mírného poklesu spočívá v malé adhezi mezi plnivem a polymerní maticí, tvorbě shluků částic plniva, které nejsou dokonale dispergované a s tím také související tvorbou poruchových oblastí.
3. Modul pružnosti plněné epoxidové pryskyřice je jen o několik procent vyšší než u neplněné pryskyřice. Toto velmi malé zvýšení odpovídá základnímu modelu chování kompozitních systémů s částicovým plnivem.
4. Protahení vzorků při přetržení je u plněného systému menší než u neplněného, což je také v souladu s teorií působení částicových plniv v polymerních kompozitních systémech a může být vysvětleno na základě malé adheze plniva k polymerní maticí a tvorbě poruchových oblastí.
5. V souvislosti s procesem vytvrzování byla nalezena zajímavá a z technologického hlediska velmi důležitá závislost, která vykazuje postupný nárůst hodnot mechanických parametrů v čase a dává představu o netypickém (dvoufázovém) síťovacím procesu, který je patrný v případě malých vzorků, kdy je proces vytvrzování ovlivněn dvěma odlišnými řídicími ději.

B) Chování systému silikonový kaučuk – pyrogenní amorfni oxid křemičitý bylo posuzováno na základě zkoušky tahem a botnáním.

Z hodnocení provedených experimentů vyplývají následující závěry.

1. Z rozboru výsledků je zřejmé, že pyrogenní amorfni oxid křemičitý je v daném systému plnivem aktivním a spolu se silikonovým kaučukem dokonale splňují podmínky pro synergické chování složek v kompozitním systému.
2. Závislost růstu meze pevnosti v tahu na stupni plnění je velmi výrazná pro oba zvolené typy pyrogenního amorfniho oxidu křemičitého. Tento nárůst pevnosti materiálu je dán interakcemi mezi polymerní matricí a částicovým plnivem, které jsou zprostředkovány vodíkovými můstky. Spolu s těmito interakcemi je nárůst pevnosti ovlivněn především velmi malou velikostí částic plniva a významnou chemickou příbuzností obou materiálů.
3. Závislost růstu modulu pružnosti na stupni plnění silikonového kaučuku pyrogenním amorfni oxidem křemičitým dvou zvolených typů je také výrazná. Nárůst modulu pružnosti plněného systému je dán přítomností vyztužujících částic plniva, které nesou část vloženého napětí a propůjčují původně elastickému a křehkému materiálu tuhost a zvyšují jeho modul pružnosti. Moduly pružnosti pro daný rozsah plnění odpovídají modelu chování částicových plniv v polymerních kompozitních systémech.
4. Závislost změny deformace vzorků při přetržení na stupni plnění je výrazná zejména v oblasti 0 až 2 dsk pro oba typy pyrogenního amorfniho oxidu křemičitého. V oblasti plnění nad 2 dsk se již tato hodnota výrazně nemění, ačkoli výše uvedené mechanické parametry významně stoupají. Změna prostorového zesílení vlivem plniva může být vysvětlením této závislosti exponenciálního charakteru. Při malém plnění je pevnost systému dána vlastním silikonovým kaučukem a velikost deformace vzorků při přetržení s rostoucím plněním roste. Při vyšším plnění roste pevnost polymerního systému, ale deformace při přetržení se nemění v důsledku menší schopnosti makromolekulárních řetězců k natahování vlivem přítomného plniva.
5. Závislost růstu meze pevnosti v tahu, růstu modulu pružnosti a změny deformace vzorků při přetržení na stupni plnění silikonového kaučuku byla stanovena také pro plniva srovnávací – hydratovaný amorfni oxid křemičitý SILOXID a hrubozrnný křemenný písek. Hodnoty mechanických parametrů získané pro stejná plnění jsou pro SILOXID ve všech případech nižší asi o polovinu oproti systému plněnému pyrogenním amorfni oxidem křemičitým. Příčinou jsou větší částice sráženého oxidu křemičitého, menší měrný povrch, nižší čistota produktu a také tvorba nerozrušitelných shluků, které v polymerní matrici snadno sedimentují. Hrubozrnný křemenný písek je plnivem neaktivním a silikonový kaučuk jím plněný vykazuje

- pokles meze pevnosti v tahu a zmenšení deformace vzorku při přetržení v důsledku tvorby poruchových míst. Modul pružnosti roste velmi málo.
6. Závislosti růstu meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti na době síťování materiálu jsou velmi výrazné především u silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým a představují řádově desítky procent. Výrazné zvýšení těchto hodnot je možné vysvětlit na základě probíhajících chemických reakcí, vlastní přítomností plniva v polymerní matrici a tvorbou prostorové sítě. U srovnávacích plniv tyto závislosti nebyly měřeny.
 7. Nárůst deformace vzorků při přetržení v závislosti na době síťování je pro systém plněný pyrogenním amorfním oxidem křemičitým a systém neplněný prakticky konstantní. Vysvětlení opět souvisí s tvorbou polymerní sítě. V obou systémech dochází k chemické síťovací reakci, u plněného systému je možnost větší deformace dána vyšší pevností polymerní sítě vlivem plniva. U srovnávacích plniv tyto závislosti nebyly měřeny.
 8. Na základě rozboru botnání neplněného silikonového kaučuku a silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým je možné říci, že i když objemové zastoupení plniva je velmi malé a převažuje silikonový polymer, je vliv tohoto plniva značný, což potvrzují výsledky získané tahovou zkouškou. Srovnávací plniva ani v případě botnání nedosahují stejných parametrů jako pyrogenní amorfní oxid křemičitý v silikonové matrici.
 9. Při botnání v aromatických rozpouštědlech byl u silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým pozorován časově závislý, velmi specifický jev zprůhlednění a následného zmatnění (mléčného zakalení) vzorku.
 10. Tento mléčný zákal byl pozorován také při zahřívání vzorků silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým. Je vlivem vratný a patrný v širokém teplotním rozsahu. Možné příčiny těchto změn jsou v práci diskutovány, jev samotný se však zatím nepodařilo jednoznačně a uspokojivě objasnit vzhledem k tomu, že nebyla k dispozici vhodná experimentální technika.

C) Z hodnocení úvodních experimentů vyplynul požadavek, který byl důležitý pro posuzování všech sledovaných parametrů, což byla homogenita připravovaných vzorků. Otázka zajištění dostatečné homogenity vzorků získávaných technologií odlévání při

atmosférickém tlaku je v literatuře zmíněna, ale není podrobněji rozebrána a pro použití plniv ultramikroskopického charakteru má značný význam.

Po posouzení úvodních experimentů byla jako optimální zvolena kombinace zvýšení teploty a podtlaku s následným vytvrzováním za přetlaku pro systém epoxidová pryskyřice – pyrogenní amorfni oxid křemičitý. Opakované použití podtlaku za běžné teploty s následným síťováním materiálu za přetlaku se ukázalo jako vyhovující pro systém silikonový oligomer – pyrogenní amorfni oxid křemičitý.

4 Závěr

Cílem disertační práce bylo analyzovat chování vybraného plniva s částicemi ultramikroskopických rozměrů ve dvou vybraných polymerních matricích kompozitních systémů. Plnivem byl pyrogenní amorfni oxid křemičitý, polymerními matricemi epoxidová pryskyřice jako referenční materiál a silikonový kaučuk jako materiál vyznačující se blízkou chemickou příbuzností k danému plnivu. Výsledky experimentů jsou stručně shrnuty v následujících závěrech.

1. Epoxidové pryskyřice, ale i technologie jejich zpracování jsou v současné době dostatečně známe a popsány. Přesto se podařilo nalézt technologicky zajímavé časové závislosti postupného výrazného nárůstu meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti u malých epoxidových vzorků, dané chemickými a fyzikálními procesy, probíhajícími v relativně dlouhých časech po vlastním zpracování materiálu.
2. Na systému silikonový kaučuk – pyrogenní amorfni oxid křemičitý byl prokázán dominantní vliv chemické příbuznosti materiálových složek na kvalitu vazby polymer – plnivo, podmíněný ultramikroskopickým charakterem plniva. Nárůst pevnosti v tomto systému má charakter synergického působení materiálových složek v kompozitním systému. Vliv chemické příbuznosti byl porovnán s chováním stejného plniva v epoxidové pryskyřici jako referenčním systémem. Přestože je pyrogenní amorfni oxid křemičitý plnivem s ultramikroskopickými rozměry částic a velkým měrným povrchem a je těmito svými parametry řazen do skupiny aktivních plniv, choval se v prostředí epoxidové pryskyřice jako plnivo neaktivní.
3. Otázce chemické příbuznosti materiálových složek a jejímu vlivu na pevnost kompozitních systémů nebyla doposud věnována dostatečná pozornost. Bylo by užitečné, ale i zajímavé nalézt a analyzovat další podobné systémy, na nichž by byla tato podobnost hlouběji prostudována. Vhodný by mohl být např. systém polyethylen – parafin.
4. Typické mléčné zakalení silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfni oxidem křemičitým vykazuje silnou závislost stupně zakalení na rostoucí teplotě, ale i na botnání. Pozorované optické změny zřejmě souvisí se strukturou plněného

silikonového kaučuku a jsou podmíněny nejen blízkou chemickou příbuzností plniva a polymeru, ale i ultramikroskopickými rozměry částic plniva.

5. V souvislosti s plněním polymerních matic plnivem ultramikroskopického charakteru byly řešeny i technologické otázky související s homogenitou připravovaných vzorků. Pro praktické aplikace licích epoxidových pryskyřic i silikonových kaučukových směsí mají význam podrobněji prostudované vlivy působící při zpracování materiálů, jako jsou podtlak, přetlak a teplota, pomocí nichž lze pozitivně ovlivnit kvalitu vzorků.

Přínos práce

Za hlavní přínos předkládané práce lze považovat rozšíření poznatků o rozdílném chování téhož částicového plniva ultramikroskopických rozměrů v systémech, kde toto plnivo vystupuje jako aktivní nebo neaktivní v závislosti na chemické podstatě polymerní matrice kompozitního systému, která může být odlišná nebo příbuzná s chemickou podstatou plniva.

Hlubší rozbor výrazného účinku plniva s ultramikroskopickými rozměry částic a chemicky příbuzné polymerní matrice může být také považován za přínos k řešení složité problematiky mezifázového rozhraní, kdy se při vytváření vazeb mezi složkami mohou uplatnit synergické jevy.

Tato práce s výsledky uvedenými v předchozím souhrnném hodnocení je jistým příspěvkem k rozšíření současného stavu znalostí o chování a využití ultramikroskopických částic v moderních materiálových technologiích.

Jako praktický přínos je možné uvést nalezení a popis výrazné časové závislosti růstu hodnot mechanických parametrů pro malé vzorky licí epoxidové pryskyřice.

Z výsledků zároveň vyplývají náměty pro další a podrobnější studium kompozitních systémů se složkami chemicky příbuzné organické a anorganické fáze a současném vlivu velikosti částic plniva při jeho působení v dané matici.

5 Literatura

- [1] BAREŠ, R.A. Kompozitní materiály. Praha: SNTL, 1988.
- [2] MEISSNER, B., ZILVAR, V. Fyzika polymerů. Praha: SNTL, 1987.
- [3] KATZ, H.S., MILEWSKI, V. Naplniteli dlja polimernych kompozicionnyh materialov. Moskva: Chimija, 1981.
- [4] LIPATOV, JU.S. Budušeje polimernych kompozicij. Kiev: Nauk. dumka, 1984.
- [5] MOROCHOV, I.D., TRUSOV, L.I., LAPOVOK, V.N. Fizičeskije javlenija v ultradispersnyh sredach. Moskva: Energoatomizdat, 1984.
- [6] RAAB, M., KŘESÁLEK, V., SOVA, M. Polymerní nanomateriály. Plasty a kaučuk, 1999, 36, 5, s. 132 – 137.
- [7] MARK, J.E. Ceramic-Reinforced Polymers and Polymer-Modified Ceramics. Polym. Eng. Sci., 1996, vol. 36, no.24, s. 2905.
- [8] UHLMANN, R.D., ULRICH, R.D. Ultrastructure Processing of Advanced Materials. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [9] CONSALVES, K.E., CHEN, X. Inorganic Nanostructured Materials. In The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996.
- [10] ČAUČÍK, P. A KOL. Prísady do plastov. Bratislava: ALFA, 1985.
- [11] SEKUTOVSKI, D.G. Fillers and Reinforcing Agents. In The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996.
- [12] GUL, V.E. Pročnosť polimerov. Moskva: Chimija, 1964.

[13] THEOCARIS, P.S. The Mesophase Concept in Composites. Heidelberg: Springer – Verlag Berlin, 1987.

[14] PETERKA, J. Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství. Praha: SNTL, 1980.

[15] LIPATOV, JU.S. Mežfaznyje javlenija v polimerach. Kiev: Nauk. dumka, 1980.

[16] HETFLEJŠ, J. Silanové a titanátové spojovací prostředky. Chemické listy, 1983, 77, s. 843 - 859.

[17] SOVA, M. Složení a mechanické vlastnosti plněných termoplastů. Chemické listy, 1982, 82, s. 944- 961.

[18] FIREMNÍ LITERATURA. Silquest Silanes – Methods of Applications, Witco, 1999.

[19] SADLER, E.J., VECERE, A.C. Silane Treatment of Mineral Fillers – Practical Aspects. Plastics, Rubber and Composite Processing and Applications, 1995, vol.24, no.5, p.271 - 275

[20] JANČÁŘ, J. Současné trendy ve výzkumu a aplikacích vláknových kompozitů s polymerními matricemi. Nové trendy v polymerních materiálech. Praha: Edice MACRO, sv. M-22, Ústav makromolekulární chemie ČSAV Praha, 1998.

[21] LIDARŤÍK, M. Epoxidové pryskyřice. III. vydání. Praha: SNTL, 1983.

[22] ČERNIN, I.Z., SMECHOV, F.M., ŽERDJEV, JU.V. Epoksidnyje polimery a kompozici. Moskva: Chimija, 1982.

[23] SCHÄTZ, M. A KOL. Silikonový kaučuk. Praha: SNTL, 1971.

[24] LYNCH, W. Handbook of Silicone Rubber Fabrication. New York: Van Nostrand Reinhold, 1978.

- [25] CLARSON, S.J., MARK, J.E. Silicone Elastomers. In The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996.
- [26] TOMANEK, A. Silicones. In The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996.
- [27] ROLLAND, P.D., MATISONS, J.G. Siloxane Elastomers. In The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996.
- [28] BAŽANT, V., CHVALOVSKÝ, V., RATHOUSKÝ, J. Technické použití silikonů. Praha: SNTL, 1959.
- [29] FIREMNÍ LITERATURA. Lukopren N – silikonové kaučuky. Kolín: Lučební závody, a. s., 1998.
- [30] ILER, R.K. Chimija kremnezema. Moskva: Mir, 1982.
- [31] ROCHOV, E.D. Mir Kremnica. Moskva: Chimija, 1990.
- [32] WICHTERLE, O., PETRŮ, F. Anorganická chemie. Praha: NČSAV, 1953.
- [33] VOTOČEK, E. Chemie organická. IV. vydání. Praha: NČCHS, 1945.
- [34] FRANTA, I. Gumárenské suroviny. II. vydání. Praha: SNTL, 1963.
- [35] FRANTA, I. Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže. II. vydání. Praha: SNTL, 1969.
- [36] FIREMNÍ LITERATURA. CAB-O-SIL Untreated Fumed Silica Properties and Functions, Cabot GmBH, CAB-O-SIL Division Hanau, Germany, 1993.
- [37] FIREMNÍ LITERATURA. CAB-O-SIL Fumed Silica in Adhesives and Sealants, Cabot GmBH, CAB-O-SIL Division Rheinfelden, Germany, 1990.

- [38] HABADA, M. Heterogenní katalýza. Praha: SNTL, 1962.
- [39] KOLEKTIV. Macromolecules. An Introduction to Polymer Science. New York: Academic Press, 1979.
- [40] MLEZIVA, J., KÁLAL, J. Základy makromolekulární chemie. Praha: SNTL, 1986.
- [41] ŠIMONÍK, J. Výhledy výzkumu v oblasti zpracování polymerů. Plasty a kaučuk, 1999, 36, 10, s. 284 – 290.
- [42] VESELÝ, K. A KOL. Polymerní kompozity. Praha: Edice MACRO, sv. N-17, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1990.
- [43] KOLEKTIV. Základy fyziky pevných polymerů, I. díl. Praha: Edice MACRO, sv. M-16, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1987.
- [44] LAZÁR, M., MIKULÁŠOVÁ, D. Syntéza a vlastnosti makromolekulových látek. Bratislava: ALFA, 1976.
- [45] TOBOLSKI, A.V. Vlastnosti a struktura polymerů. Praha: SNTL, 1963.
- [46] FIREMNÍ LITERATURA. ChS-Epoxy 371 – epoxidová pryskyřice. Ústí nad Labem: Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., 1990.
- [47] PÁTÝ, L. Fyzika nízkých tlaků. Praha: Academia, 1968.
- [48] MEISSNER, B. Fyzikální vlastnosti polymerů. I.vydání. Praha: SNTL, 1971.
- [49] TUČEK, K. Kapesní atlas nerostů a hornin. Praha: SPN, 1971.
- [50] FIREMNÍ LITERATURA. SILOXID – vlastnosti a jakostní ukazatele. Ústí nad Labem: SILCHEM, s.r.o., 1998.

6 Přílohy

Příloha č. 1: Srovnávací tabulka některých vlastností vybraných licích epoxidových pryskyřic [21]

	ChS – Epoxy 510	ChS – Epoxy 515	ChS – Epoxy 221	ChS – Epoxy 371
použité tvrdidlo (poměr)	diethylenetriamin (100 : 10)	4,4 – diaminodifenylmethan –	ftalanhydrid (100 : 35)	diethylenetriamin (100 : 7)
podmínky vytvrzování [°C/hod.]	25/48	130/16	130/16	25/48
mez pevnosti v tahu [MPa]	55	41	52	42
modul pružnosti [MPa]	3070	3020	3200	2500
prodloužení na mezi pevnosti [%]	5	4	–	3 – 4
mez pevnosti v ohybu [MPa]	103	102	–	88
rázová houževnatost při 22 °C [kJ.m ⁻²]	27	21	22	22
teplota skelného přechodu [°C]	–	–	–	48

Příloha č. 2: Křemičitá plniva – přehled [3, 10]

název	obchodní název	obsah SiO ₂ [%]	obsah vázané vody [%]	hustota [g/cm ³]	pH	střední velikost částic d _n [μm]	měrný povrch [m ² /g]	tvar částic	struktura částic	způsob zpracování suroviny
křemen, křemenný písek		99,3- 99,7		2,65	7,5	0,5-10	0,5	kulovité	krystalická	mletí, separace, plavení, flotace
diatomit (křemelina)				2,30	6,9	1-60	19	tvar se mění s charakterem přírodních surovin	amorfní	mletí, frakcionace, kalcinace
mastek		63,5	4,8	2,75-3,50	9,0	0,8-20		destičky až vlákna		mletí a fluidní třídění na frakce
kaolinit (kaolin)		46,5	13,8	2,60	4,0- 8,0	0,3-4,5	6-24		krystalická	třídění plavením nebo frakcionováním odsředňováním
wollastonit		50,9		2,90	9,9	30		krátká vlákna, jehlice	krystalická	mletí
křemičitan vápenatý	Silen, Calsil Mikrocal	64,0- 70,0	15,0	2,20	10,0	30-50	80	částice tvoří agregáty	krystalická	srážení alkalických křemičitanů chloridem vápenatým
srážený kaolin		65,0	9,5	2,10	9,5- 10,5	20-30	70		amorfní	působením kyseliny sírové na běžný kaolín a srážením křemičitanem sodným
oxid křemičitý srážený (hydrat.)	Siloxid, Durosil, HI SIL, Ultrasil, Vulcasil	98,0	8,0-12,0	2,05	6,5- 7,4	20	80-300	kulovité	amorfní	okyselením roztoků alkalických křemičitanů a následnou úpravou
křemičitý pyrogenní (bezvodý)	Aerosil CAB-O-SIL	99,8	1	2,20	3,7- 4,3	7-27nm 200-300nm jejich agregáty	90-380	kulovité	amorfní	hydrolyza chloridu křemičitého v kyslíko- vodíkovém plameni

Příloha č. 3: Tabulka vybraných vlastností použité epoxidové pryskyřice ChS – Epoxy 371
z produkce firmy Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem [21, 46]

ChS – Epoxy 371	
použité tvrdidlo poměr	diethylentriamin 100 : 7
podmínky vytvrzování [°C/hod.]	25/48
mez pevnosti v tahu [MPa]	42
modul pružnosti [MPa]	2500
mez pevnosti v ohybu [MPa]	88
teplota skelného přechodu [°C]	48
viskozita při 23° C [Pa.s]	20 – 70
hustota [kg/m ³]	1130
barva	slabě žlutá až žlutohnědá

Příloha č. 4: Tabulka vybraných vlastností použitého silikonového kaučuku LUKOPREN N 1000
z produkce firmy Lučební závody, a.s., Kolín [23, 29]

Lukopren N 1000	
způsob síťování poměr	katalyzátor C21 4 hmotn. %
doba zpracovatelnosti [°C/min.]	22/30
mez pevnosti v tahu [MPa]	0,4 – 0,8
modul pružnosti [MPa]	–
tažnost [%]	50 – 200
teplota skelného přechodu [°C]	- 123
viskozita při 23°C [Pa.s]	0,8 – 1,2
hustota [kg/m ³]	980
barva	transparentní

Příloha č. 5: Tabulka charakteristických vlastností vybraných typů pyrogenního amorfního oxidu křemičitého CAB-O-SIL z produkce firmy CABOT [36, 37]

	LM -150	M-5	EH-5
měrný povrch [m ² /g]	160 ± 15	200 ± 25	380 ± 25
velikost primárních částic [nm]	27	14	7
měrná hustota [g/cm ³]	2,2	2,2	2,2
4% vodný výluh – pH	3,7 – 4,3	3,7 – 4,3	3,7 – 4,3
index lomu	1,46	1,46	1,46
obsah SiO ₂ [%]	> 99,8	> 99,8	> 99,8
délka agregátů [nm]	200 – 300	200 – 300	200 – 300
ztráta sušením při 100° C [%]	< 0,5	< 1,5	< 1,5
ztráta žháním při 1000° C [%]	< 1,0	< 2,0	< 2,5
struktura (rtg analýza)	amorfní	amorfní	amorfní

Příloha č. 6: Tabulka vybraných vlastností hydratovaného amorfního oxidu křemičitého SILOXID
z produkce firmy Silchem, s.r.o., Ústí nad Labem [50]

	SILOXID
měrný povrch [m ² /g]	80 – 300
střední velikost částic [μm]	20
obsah SiO ₂ [%]	98,0
pH vodní suspenze	6,5 – 7,4
měrná hustota [g/cm ³]	2,1
ztráta sušením při 100° C [%]	5
ztráta žháním při 1000° C [%]	8 – 12
barva	bílá

Příloha č. 7: Základní charakteristika použitého hrubozrnného křemenného písku

Frakce: 0,30 – 0,15 mm

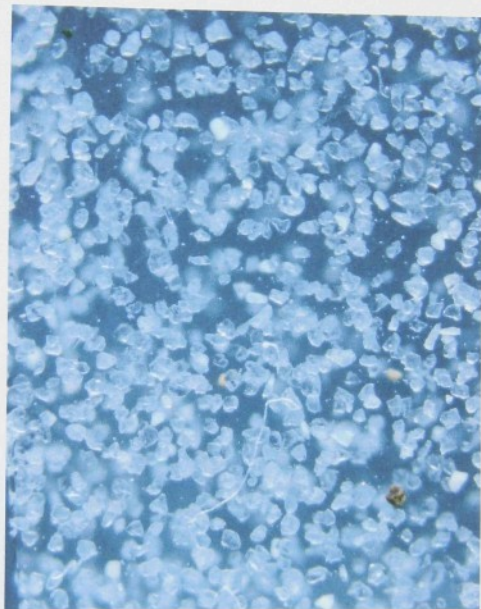
Střední rozměr částic: 0,225 mm

Měrný povrch: 0,01 m²/g

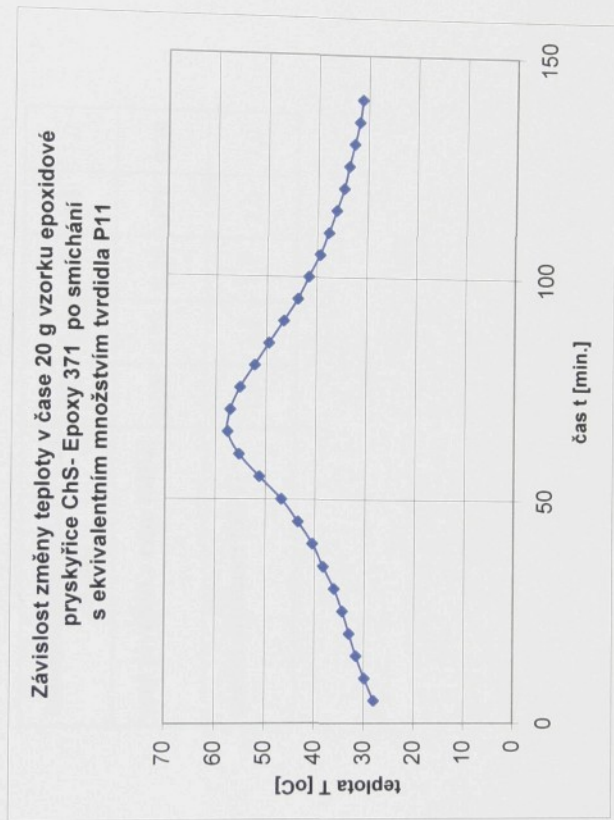
Hustota: 2,6 g/cm³

Původ písku: Sítěleč

Snímek částic v silikonovém kaučuku:
(světelná mikroskopie, zvětšeno 20×)



Příloha č. 8: Závislost změny teploty v čase dvacetigramového vzorku epoxidové pryskyřice ChS-Epoxy 371 po smíchání s ekvivalentním množstvím tvrdidla P11
(naměřené hodnoty)

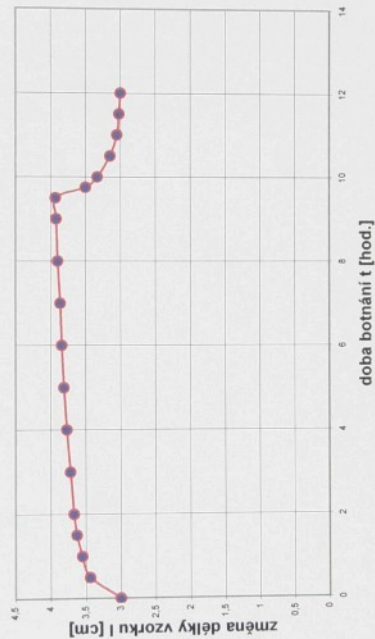


Příloha č. 9: Vliv dávkování katalyzátoru C 21 na mechanické vlastnosti silikonového kaučuku
(naměřené hodnoty)

množství katalyzátoru C21 v [ml]	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
mez pevnosti v tahu [MPa]	0,28	0,28	0,29	0,28	0,29
modul pružnosti [MPa]	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0

Příloha č. 10: Charakteristická závislost průběhu botnění a odbotnění plněného silikonového kaučuku v benzenu: rostoucí exponenciální závislost změny délky vzorku po jeho ponoření do benzenu s následnou klesající exponenciální závislostí po vyjmutí vzorku z tohoto prostředí (naměřené hodnoty)

Časová závislost průběhu botnění silikonového kaučuku plněného pyrogenním amorfním oxidem křemičitým typu LM-150 v množství 8 disk v benzenu



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou (*bakalářskou, doktorskou*) práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užití své diplomové (*bakalářské, doktorské*) práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Datum

5. 2. 2003

Podpis

Anna Kosiřová