

Nanoplniva v PVC plastisolech pro automobilový průmysl

Romana Miličková

Diplomová práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

ABSTRAKT

Diplomová práce je rozdělena na část teoretickou a praktickou. Teoretická část popisuje chování nanokompozitních materiálů typu polymer/jíl. V praktické části bylo celkem testováno 18 typů nanoplniv, z nichž byly pro podrobnější zkoušení vybrány 3 typy nanoplniv:

Cloisite[®] Na⁺, Dellite[®] PVC, Dellite[®] 67G.

Byly zvoleny dva způsoby přípravy předsměsi nanoplniva. Prvním postupem bylo míchání nanoplniva se změkčovadlem za normální teploty a druhým postupem bylo míchání nanoplniva se změkčovadlem s ohřevem při 100 ± 5 °C. Připravená předsměs nanoplniva byla zamíchána do modelové receptury PVC plastisolu.

Cílem diplomové práce bylo zjistit, jaký vliv mají nanoplniva na vybrané vlastnosti PVC plastisolů, používaných v automobilovém průmyslu pro ochranu spodku karoserie. Byly provedeny zkoušky reologických parametrů, mechanických vlastností a odolnost vůči abrazi. Výsledky ze zkoušek PVC plastisolu s nanoplnivem byly srovnány se standardním PVC plastisolem. Na základě výsledků jednotlivých zkoušek bylo stanoveno nanoplnivo vhodné do PVC plastisolů pro automobilový průmysl.

Klíčová slova: PVC plastisol, nanoplniva, nanokompozity, montmorillonite

ABSTRACT

This diploma work is divided into part of teoretical and practical. In teoretical part behavior of the polymer/clay nanocomposites is described. In practical part, 18th types of nano-fillers were tested. From these types 3 nano-fillers were chosen for following testing:

Cloisite[®] Na⁺, Dellite[®] PVC, Dellite[®] 67G.

Two ways of samples preparation were used. In the first, mixture of nano-filler with plastizer at room temperature was prepared. In the second one was prepared mixture at elevated temperature of 100 ± 5 °C. Such prepared mixtures were then introduced into the modelling recipe of PVC plastisol.

The aim of this diploma work was to find out, what influence have nano-fillers on selected PVC plastisol characteristics. The characteristics were chosen according to plastisol usage in automotive industry for underbody coating. Examinations were focused on rheology, mechanical properties and abrasion resistance. Obtained results of prepared samples were evaluated with PVC plastisol standard. Finally, useful nano-filler for the PVC plastisol in car industry was chosen based on provided evaluation.

Keywords: PVC plastisol, nano-fillers, nanocomposites, montmorillonite

Tímto bych chtěla velmi poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Peprníčkovi Ph.D., za jeho odborné vedení, podnětné připomínky a hlavně velkou trpělivost v průběhu celé diplomové práce.

Poděkování také patří Ing. Jaroslavu Mikulíkovi, CSc., za cenné rady a připomínky. Dále pak všem zaměstnancům firmy D PLAST – EFTEC a.s., hlavně laborantkám Soni Jarcovjakové, Martě Matýskové, Ivaně Dočkalové a Ivě Odstrčilové za rady a pomoc při jednotlivých zkouškách.

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 OCHRANA SPODKU KAROSERIE	11
2 PVC PASTY	13
2.1 PVC PRO PASTY	13
2.2 STABILIZÁTORY	13
2.3 PIGMENTY	13
2.4 PLNIVA.....	14
2.5 ZMĚKČOVADLA	14
2.6 PŘÍPADY PRO PASTY	15
2.6.1 Ředidla a rozpouštědla	15
2.6.2 Speciální přísady	16
2.7 PVC PLASTISOLY	16
3 NANOMATERIÁLY	18
4 NANOKOMPOZITY	19
4.1 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	20
5 JÍLOVÉ MINERÁLY	22
6 SKUPINA SMEKTITŮ	25
7 MONTMORILLONIT	26
7.1 MODIFIKACE MONTMORILLONITU	28
7.2 KOMERČNÍ TYPY MONTMORILLONITU	29
7.2.1 Southern Clay Products, Inc.....	29
7.2.2 Süd - Chemie AG	31
7.2.3 Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.....	32
8 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
9 POUŽITÉ MATERIÁLY	36
10 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	38
11 PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
11.1 PŘÍPRAVA PŘEDSMĚSÍ NANOPLNIV	39
11.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ PVC PLASTISOLŮ	41
12 ZKUŠEBNÍ METODY	42

12.1	ZKOUŠKY ADHEZE	42
12.2	HUSTOTA.....	42
12.3	MĚŘENÍ VIZKOZITY	43
12.4	MĚŘENÍ VYTLAČOVATELNOSTI	43
12.5	ZKOUŠKY PEVNOSTI LEPENÉHO SPOJE VE SMYKU	43
12.6	ZKOUŠKY PEVNOSTI V TAHU A TAŽNOSTI.....	44
12.7	ZKOUŠKY TVRDOSTI SHORE A.....	45
12.8	ZKOUŠKY ABRAZIVZDORNOSTI METODOU SABLUX	45
13	DISKUSE VÝSLEDKŮ	47
13.1	ADHEZE.....	47
13.2	ADHEZE U VYBRANÝCH TYPŮ NANOPLNIV	52
13.3	HUSTOTA.....	54
13.4	VIZKOZITA	56
13.5	VYTLAČOVATELNOST.....	58
13.6	PEVNOST LEPENÉHO SPOJE VE SMYKU	59
13.7	PEVNOST V TAHU PŘI PŘETRŽENÍ A TAŽNOST	61
13.8	TVRDOST SHORE A	63
13.9	ABRAZIVZDORNOST – METODA SABLUX	64
13.10	STANOVENÍ INTERKALACE A EXFOLIACE.....	72
	ZÁVĚR.....	73
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	77
	SEZNAM OBRÁZKŮ	78
	SEZNAM TABULEK.....	79
	SEZNAM GRAFŮ	80

ÚVOD

Automobilismus je nejmasovější a nejvlivnější průmyslové odvětví. Díky růstu konkurence vypukl mezi automobilovými společnostmi zuřivý boj. Vítězí vysoká kvalita, kreativita, ekonomičnost a ohleduplnost k životnímu prostředí. Tento trend dopadá i na jejich dodavatele, proto firmy, které chtějí spolupracovat s automobilovými společnostmi, musí neustále vyvíjet nové, lepší materiály a technologie ke splnění všech požadavků [1].

Nanotechnologie je podle společných odhadů vědců a průmyslových společností jednou z nejvíce rozvíjejících se technologií našeho století. Postupně začíná zasahovat do všech oborů lidské činnosti. Nanotechnologií lze vyrábět inovační produkty nebo klasické produkty inteligentnější či šetřící energii [2].

Nanočástice se stávají trendem současné doby. Jejich využití totiž nabízí řešení v řadě průmyslových aplikací. Dostávají se i do popředí automobilového průmyslu, kde se řeší otázky, jak zlepšit povrchové a fyzikální vlastnosti materiálů, jejich tvrdost, odolnost proti poškrábání, odpudivost vody, nečistot, mastnoty, snižování povrchového tření, ochranu proti korozi. Již delší dobu se používají nanokompozity typu polymer/jíl. Úspěšně se aplikují na části automobilu vyrobené z plastů. Také bylo vyrobeno aditivum, které lze přidávat přímo do paliva (diesel), čímž se dosáhlo úspory paliva až 11 % [3].

Rozvíjí se využití nanomateriálů k povrchovým úpravám. Předmětem výzkumu a již i aplikací jsou nanomateriály v ošetrivých a korozivzdorných povlacích. K takovým částem automobilu, které jsou nejvíce vystaveny nepříznivým vlivům (vlhkost, abraze, ošetr, nečistoty), patří bezesporu spodek karoserie, proto se i protikorozní ochrana liší od ochrany ostatních částí vozu. K základním ochranným vrstvám přibývá navíc silná vrstva abrazivzdorného povlaku na bázi PVC plastisolu, kterým se budu zabývat v této diplomové práci.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OCHRANA SPODKU KAROSERIE

Způsobů ochrany spodních částí vozu je několik (jsou to způsoby mechanické, chemické a elektrochemické). Zde je uveden stručný postup, který se provádí v lakovně osobních automobilů Škoda a.s. v Mladé Boleslavi. Tento postup se skládá z 52 operací.

Karoserie z ocelového plechu přichází ze svařovny do haly základní barvy. Je již pozinkovaná buď oboustranně (model Octavia) nebo jednostranně (model Felicia). To je již první ochrana proti korozi (Zn funguje jako obětovaná elektroda). Karoserie je konzervována minerálním olejem. První operací je tedy odmašťování. Je třístupňové a provádí se při 50-60 °C alkalickým roztokem obsahujícím boritany, uhličitany, křemičitany a tenzidy. Po odmaštění následuje oplach obyčejnou vodou, všechny další oplachy se provádějí pouze demineralizovanou vodou (demi voda). Je to voda zbavená téměř či úplně rozpuštěných minerálních látek [4]. Oplachové vody se rozdělují na dva proudy - anorganický (8 m³/h) a organický (4 m³/h). Organický proud jde do spalovny, anorganický do čističky odpadních vod.

Další operace je tzv. aktivace fosforečnanem titaničitým Ti₃(PO₄)₄ tedy vlastní fosfátování, k němuž se používá roztok dihydrogenfosforečnanů Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺. Při fosfátování se na povrchu kovu vytváří mikrokrytalická struktura nepatrně rozpustného fosfátu. Fosfátování se provádí za horka a za přítomnosti urychlovačů (dusitan sodný, síran hydroxylaminu). Pak následuje systém oplachů a bezchromová pasivace, a to za použití kyseliny hexafluoro-zirkoničité H₂ZrF₆.

Po oplachu přichází karoserie do veliké vany, v níž je koloidní disperze základní barvy (modifikovaná epoxidová pryskyřice + pigmentová pasta + rozpouštědla butylglykol a butoxyethanol + plniva) a v níž probíhá elektroforetické nanášení barvy. Dojde ke koagulaci koloidu a na karoserii se vytváří bělavý povlak základní barvy. Operace je označována jako kataforéza.

Následně je zařazen systém oplachových vod, které prochází ultrafiltrací. Ultrafiltrát se používá k oplachům a barva jde zpátky na kataforézu. K závěrečnému oplachu se použije demi voda a karoserie přichází do sušárny, kde při teplotě 175 °C setrvá 20 minut, tím pryskyřice zesílne a barva se z bílé změní na žlutavou.

Následuje ochrana spodku karoserie tzv. plastisolem, což je PVC pasta s ftalátovým změkčovadlem. Je to velmi viskózní pasta šedé barvy, která se dopravuje do nanášecích

pistolí mohutným vysokotlakým čerpadlem a aplikuje se bezvzduchovým stříkáním (obrázek č.1) [5].



Obrázek č. 1: Nanášení ochranné vrstvy PVC plastisolu [1].

2 PVC PASTY

Pasta je viskózní suspenze práškového PVC v kapalném změkčovadle. Může obsahovat pigmenty, plniva, stabilizátory a ředidla, jež ovlivňují její charakter. Podle druhu PVC a použitých změkčovadel je to tekutá až kašovitá hmota. Vlastnosti PVC past se posuzují z hlediska koloidních soustav. Při zpracování nás nejvíce zajímají tokové vlastnosti. Pasta PVC je za normální teploty tekutá až těstovitá [6].

2.1 PVC pro pasty

Pro pasty se hodí jen určité druhy PVC. Pastotvornost je ovlivněna charakterem povrchu, tvarem a velikostí částic, chováním částic vůči rozpouštěcímu a botnacímu účinku změkčovadel a distribucí velikosti zrna. Tvar a velikost částic udávají tokové vlastnosti pasty. Příznivé pro tvorbu pasty jsou polymery s kulovým tvarem částic, neboť nepravidelný a poměrně velký povrch částic způsobuje větší absorpci změkčovadel. Čím větší je zrno, tím je pasta viskóznější. Nad určitou hranicí velikosti zrn jsou již nepastotvorné [6].

2.2 Stabilizátory

Stabilizací polymeru se zabraňuje destrukčním účinkům PVC působením světla a tepla. Vlivy teploty působí hlavně při zpracování, kdežto světlo má vliv na životnost výrobků, které jsou vystaveny slunečnímu světlu. V současné době se používá jen některých typů stabilizátorů. Rozhodujícím faktorem je jejich cena, dostupnost a vlastnosti, které mnohdy znemožňují jejich použití [6].

2.3 Pigmenty

PVC lze různě vybarvovat. Vybarvení předpokládá správnou volbu pigmentu a optimální množství pro dosažení žádaného odstínu.

Pigmenty mají mít tyto vlastnosti:

1. Dobrá tepelná stabilita.
2. Světelná stálost.
3. Snášlivost se všemi složkami PVC.
4. Dokonalá schopnost dispergace.
5. Žádná reakce s PVC ani ostatními přísadami [6].

2.4 Plniva

Důvodem používání plniv jsou ekonomická hlediska, správné využívání a úprava vlastností polotovarů i hotových výrobků (zlepšení odolnosti proti oděru, elektrické vlastnosti).

Podle účinku a účelu dělíme plniva na:

1. Plniva používaná jako základní složky.
2. Plniva dodávající výrobkům specifické vlastnosti.
3. Plniva snižující cenu základního materiálu.

Požadavky na plniva:

1. Dobrá dispergovatelnost s minimální absorpcí změkčovadla.
2. Nezpůsobovat degradaci polymeru.
3. Nevyluhovat se vodou ani rozpouštědly.
4. Stejná velikost a malá těkavost částic.
5. Nezesnadňovat zpracování a nezpůsobovat opotřebení zařízení [6].

2.5 Změkčovadla

Změkčovadla jsou druhou základní složkou pasty. Při jejich výběru musíme mít na zřeteli požadovanou jakost výrobku a vlastní technologii. Změkčovadla mají vliv na viskozitu a tuhost výrobku, která závisí na jejich obsahu v pastě a na jejich měkčícím účinku.

Hlavní požadavky na změkčovadla jsou:

1. Snášelnivost s polymerem a jinými změkčovadly.
2. Vysoký měkčící účinek v širokém rozmezí teplot.
3. Nepatrná těkavost, odolnost k migraci, k extrakci vodou a jinými kapalinami.
4. Fyziologická nezávadnost.
5. Dobré elektrické vlastnosti, nehořlavost a estetická nezávadnost.

Pro přípravu past se hodí pouze změkčovadla kapalná, protože je zapotřebí dosáhnout určité viskozity potřebné ke zpracování pasty. Primární změkčovadla mají silný solvatační účinek a dávají pasty viskóznější. Sekundární mají solvatační účinek menší a snižují tak v kombinaci s primárními změkčovadly viskozitu pasty PVC a zlepšují stálost při skladování. Pasta má tím menší viskozitu, čím vyšší je kritická teplota rozpustnosti změkčovadel a čím je viskozita změkčovadel menší [6].

2.6 Přísady pro pasty

Kromě základních surovin používáme pro pasty další přísady, které splňují technologické požadavky hotového výrobku. Přísadou organických ředidel se mění charakteristické vlastnosti past a technologický postup zpracování. Přísadou ztužujících látek se zhoršují tokové vlastnosti past a plastisoly přecházejí do stavu plastigelu. V mnoha případech se používá speciálních přísad, které ovlivňují tokové a elektrické vlastnosti [6].

2.6.1 Ředidla a rozpouštědla

Pomocí organických kapalin získáme z plastisolů pasty (organosoly). Organické kapaliny mají v tomto případě jak dispergační, tak ředící účinky. Přídavek ředidel zlepšuje stálost pasty při skladování. Obsah ředidel a rozpouštědel se omezuje pro vyloučení hořlavých kapalin v pastě. Zvyšují se jimi výrobní náklady, které vyžadují bezpečnostní opatření.

Ředidla se využívají pro:

1. Zpracování past s velkým obsahem pigmentů a plniv.
2. Zpracování past s malým obsahem změkčovadla.
3. Úpravu tekutosti past [6].

2.6.2 Speciální přísady

Adhezivní činidla: vytváří dobrou adhezi na plech s elektrochemickou úpravou (polyaminoamidy).

Pigmenty: saze, oxidy železa, oxid titaničitý.

Nadouvadla: vytváří napěněnou strukturu (azodicarbonamid).

Zahušřovadla: používají se pro kontrolu a zvyšování viskozity plastisolu (aerosil).

Teplotní stabilizátory: chrání plastisol před teplotním rozpadem v želatinačním procesu (Ba - Zn, Ca - Zn alifatické nebo aromatické kyselí soli, organicko - kovové sloučeniny cínu) [1,6].

2.7 PVC plastisoly

PVC plastisoly jsou disperze polyvinylchloridu ve změkčovadle. Typicky používaná změkčovadla jsou ftaláty, jako DIDP (diisodecyl ftalát) a DINP (diisononyl ftalát). Plastisoly obsahují i další přísady, které mu dávají specifické vlastnosti v závislosti na aplikaci.

Aplikace:

1. Těsnění proti vstupu větru, deště, prachu a hluku.
2. Zlepšování kvality vozu.
3. Tlumení zvuku při jízdě.
4. Ochrana proti korozi spodku vozidla.

Požadavky pro stříkání plastisolů v automobilovém průmyslu:

1. Specifické reologické vlastnosti (nízká viskozita, vysoká mez toku, pseudo-plastické chování).
2. Želatinační teploty mezi 140 °C a 170 °C.

3. Dobrá adheze na elektrolyticky upravený plech.
4. Vysoká abrazivzdornost, korozivzdornost, přelakovatelnost.

Kromě automobilového průmyslu se PVC plastisoly využívají pro letištní a přistávací dráhu, pro konstrukční prvky v produkci olejových a vzduchových filtrů, jako stavební materiály a podlahové krycí vrstvy [1,6,7].

3 NANOMATERIÁLY

Nanotechnologie je rozvíjející se obor výzkumu a vývoje zaměřený na řízení struktury materiálu v nanorozměrech. Abychom pochopili svět nanotechnologie, musíme si nejprve vysvětlit, co znamená pojem nano. Vědečtí pracovníci a technici si představují jednotkovou předponu jako 10^{-9} násobek základní fyzické jednotky, tj. 1 nanometr = 1 miliontina milimetru; ke srovnání rozměru atomu, jehož rozměr je přibližně mezi 0,1 – 0,2 nanometru.

Nanomateriály jsou ty, jejichž vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky:

1. Stavební jednotky jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi (rozměr, tvar, atomová struktura, krystalinita, mezifázové rozhraní, homogenní/heterogenní složení a chemické složení).
2. Jsou uspořádány v makroskopických multi-klastrových materiálech. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a vytvářejí nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy a vrstvy [3].

Velikosti nanočástic jsou mezi 1 - 100 nm, přinejmenším v jednom rozměru. Při této velikosti částic mají nanomateriály vyšší specifický povrch a tedy i vyšší exponovaný povrch, než obyčejné materiály. Velký exponovaný povrch ovlivňuje, zda budou atomy a jednotlivé částice mezi sebou interagovat.

První aplikace nanomateriálů se objevily v systémech, ve kterých mohou být ve volné formě použity prášky o rozměrech nanometrů, bez zhutnění a smísení [8,9].

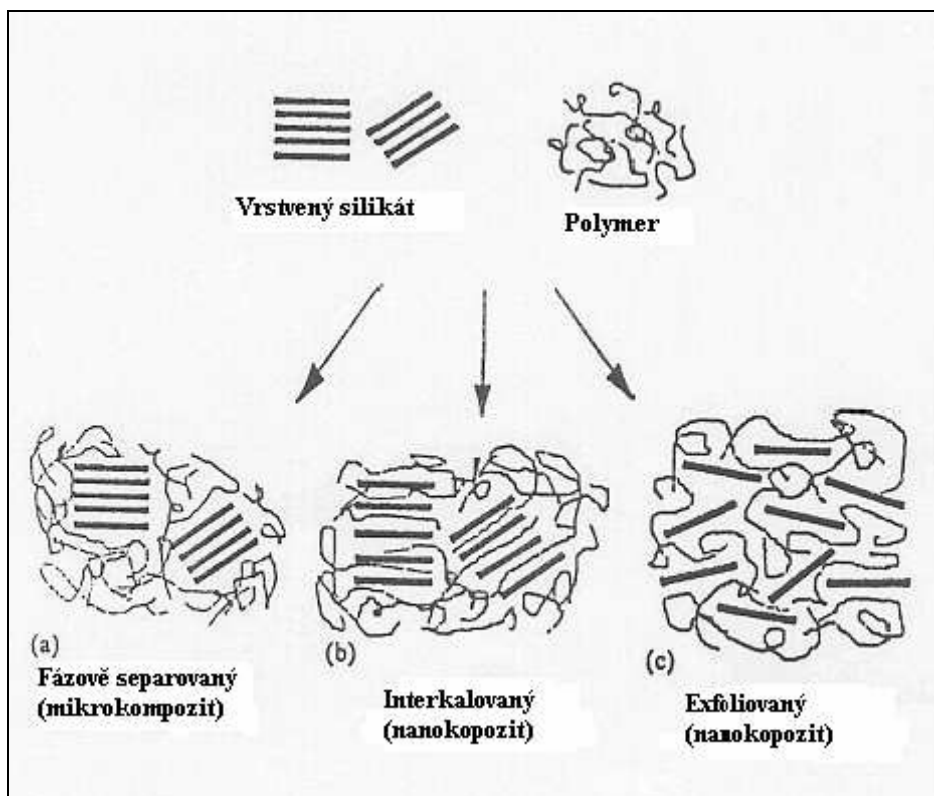
4 NANOKOMPOZITY

Plasty patří k nejpoužívanějším materiálům dnešní doby. Neustále se vyvíjí nové technologie výroby a zpracování plastů, které mají oproti kovům a keramice řadu výhod. Jsou levné, snadno se zpracovávají, mají dobré chemické i mechanické vlastnosti, proto také nachází stále větší uplatnění v průmyslu. Velkou výhodou plastů je, že se dají plnit. Plněním se nahrazuje část polymeru plnivem, což má za následek snížení ceny výrobku. V posledních letech se začalo využívat nanoplňiv, které poskytují stejné nebo lepší vlastnosti, než běžná plniva, a přitom není potřeba přidávat takové koncentrace nanoplňiv [10].

Nanokompozity jsou materiály, které se skládají ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Pokud jsou v nanometrech všechny tři rozměry, jedná se o izodimenziální částice. Druhým případem jsou dva rozměry v nanometrech (např. uhlíkové nanotrubičky). Třetím případem je jen jeden rozměr v nanometrech, potom jde o částice ve formě destiček nebo listů.

V závislosti uspořádání vrstev nanoplňiva v polymeru rozlišujeme tři základní typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matici (obrázek č. 2):

1. *Fázově separovaný (mikrokompozit)* - v polymerní matici jsou částice nanoplňiva rozptýleny se zachovanou vrstevnatou strukturou o velikosti mikrometrů.
2. *Interkalovaný (nanokompozit)* – molekuly polymeru pronikají mezi vrstvy nanoplňiva, který zvětší svůj objem, ale stále zůstává pohromadě.
3. *Exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit* – jednotlivé vrstvy nanoplňiva jsou zcela odděleny a rozptýleny v polymerní matici [10].



Obrázek č.2: Typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matici [9].

4.1 Příprava nanokompozitů

1) *Interkalace v tavenině:*

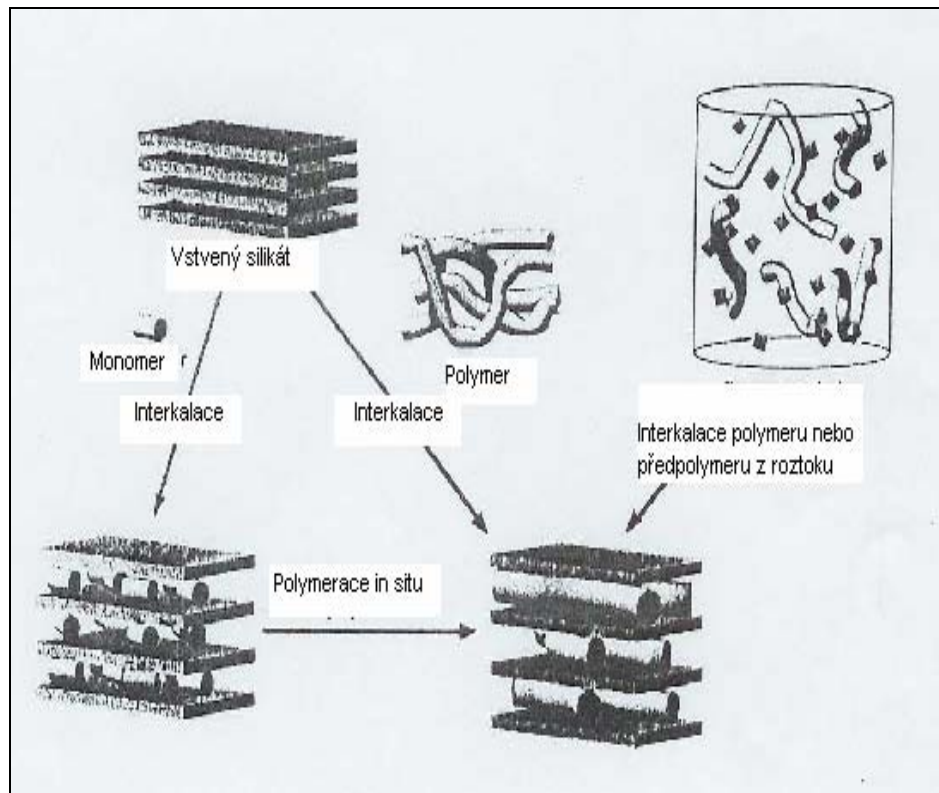
Podstatou přípravy je míchání s roztavenou polymerní maticí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní maticí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Parametry systému ovlivňují schopnost interkalace a také její kinetiku. Rychleji bude probíhat pro polymer o menší molární hmotnosti a při vyšší teplotě. Dobu interkalace můžeme také ovlivnit mícháním.

2) *In situ – interkalační reakce:*

Neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabobtnáno kapalným monomerem nebo jeho roztokem. Polymer vzniká mezi destičkami (obrázek č. 3). Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difuzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomerem.

3) *Interkalace polymeru nebo před-polymeru z roztoku*

Je založena na systému rozpouštědla, ve kterém je polymer, nebo před-polymer rozpustný a silikátové vrstvy jsou v něm nabobtnány (obrázek č. 3). Vrstvený silikát je nejdříve nabobtnán a poté rozdispergován v rozpouštědle (např. voda, chloroform nebo toluen). Zatímco jsou polymer a silikátové vrstvy v rozpouštědle míchány, polymerní řetězce interkalují a nahrazují rozpouštědlo mezi vrstvami silikátu. Po odstranění rozpouštědla se zachováva interkalovaná struktura vedoucí v nanokompozit na bázi polymer / vrstvený silikát [9].



Obrázek č.3: Typy přípravy nanokompozitů [9].

5 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jíl je směsný přírodní materiál, který je složen z jemně zrnitých minerálů. Ten je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody. Součástí bývají především fylosilikáty (silikáty s vrstevnou strukturou). Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou ovlivnit plasticitu nebo tvrdnutí po vysušení a vypálení. Podle uspořádání krystalové mřížky a stupně disperzity částic je dělíme na skupinu:

1. Smektitu
2. Kaolinitu
3. Illitu
4. Alkoránu [11]

Hlavní jílové minerály se rozdělují na:

1. Dvojvrstvičkové (kaolinit, halloysit).
2. Trojvrstvičkové (montmorillonit, illit, glaukonit).

Dvojvrstvičkové mají v jedné vrstvě vždy jednu vrstvičku tetraedrů Si a vždy jednu vrstvičku oktaedrů Al a OH (vrstvička gibbsitová). Nad sebou se tyto vrstvy pravidelně opakují. Vrstvy se poměrně silně přitahují a nemohou se proto od sebe vzdálit.

Trojvrstvičkové jsou uspořádány tak, že uprostřed vrstvy je vrstvička gibbsitová (s oktaedry Al a OH), která je po obou stranách lemována tetraedry Si, proto je přitažlivost vrstev slabá. Do prostoru mezi nimi může přijímat vodu (např. montmorillonit), neboť se vzdálenost mezi nimi může značně zvětšit [12].

Malé rozměry jednotlivých krystalů spolu s jejich strukturou dávají jílovým minerálům řadu unikátních vlastností, k nimž patří zejména:

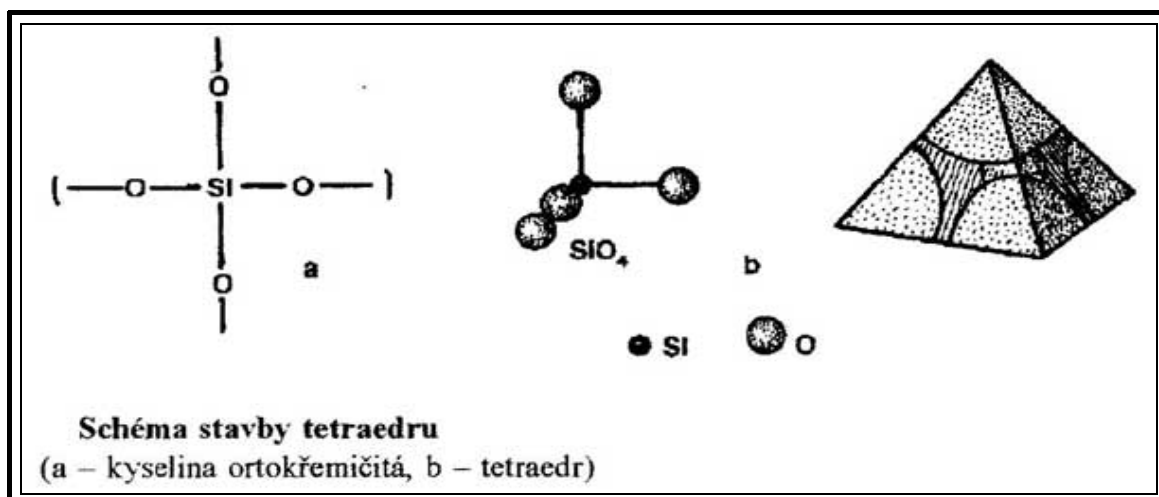
1. Schopnost absorpce a iontové výměny.
2. Schopnost vázat vodu.
3. Reakce s organickými látkami[13].

Jílové minerály provází člověka již od historie. Průmyslové využití je široké díky snadné dostupnosti a nízké ceně. Kromě keramiky a stavebnictví se uplatňují v papírenství, gumárenství, plastech, farmacii či kosmetice. Nejnovější trendy využití lze rozdělit do čtyř proudů:

1. Selektivní sorbenty (látky, zachycující určitý typ nečistot) a katalyzátory.
2. Léčiva.
3. Nové prvky pro optoelektroniku.
4. Nové konstrukční materiály.

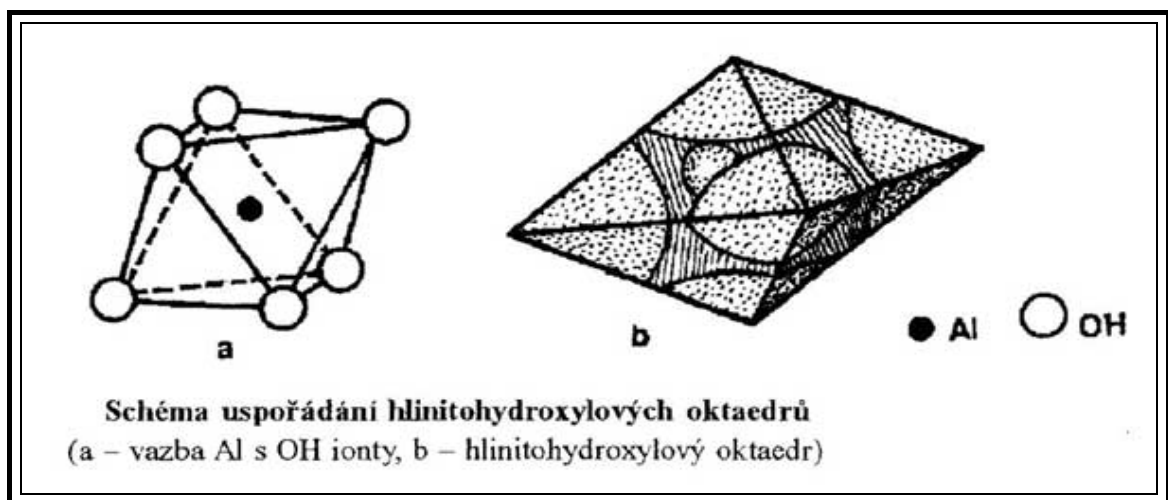
Mají pozoruhodnou schopnost přijímat do své vlastní krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. Tak vznikají umělé struktury se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi [14].

Krystalová mřížka jílových minerálů je tvořena z vrstev tetraedrů a oktaedrů (obrázek č.4). Stavebním kamenem krystalové mřížky jílových minerálů jsou anionty kyseliny ortokřemičité SiO_4^{4-} , krystalující v pravidelných čtyřstěnech neboli tetraedrických tvarech. Každý tetraedr se může chovat jako čtyřvalenční anion.



Obrázek č.4: Stavba tetraedru [12].

V přírodě nacházíme různé typy tetraedrů. Některé se mohou slučovat v dlouhé řady nebo spojovat v cykly. Vedle toho volné negativní náboje jsou také neutralizovány s druhou základní jednotkou krystalové mřížky jílových minerálů, kterou tvoří aniont $\text{Al}(\text{OH})_6^3$, krystalizující v pravidelných osmistěnech (tetraedrech). Jestliže je třívalenční hliník obklopen 6 ionty OH^- , tak mají oktaedry nenasycenou valenci a mohou se spojovat mezi sebou přes dva společné ionty OH^- , tvořící druhou vrstvu krystalové mřížky. Obecný vzorec je pak $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ (obrázek č.5).



Obrázek č.5: Stavba oktaedru [12].

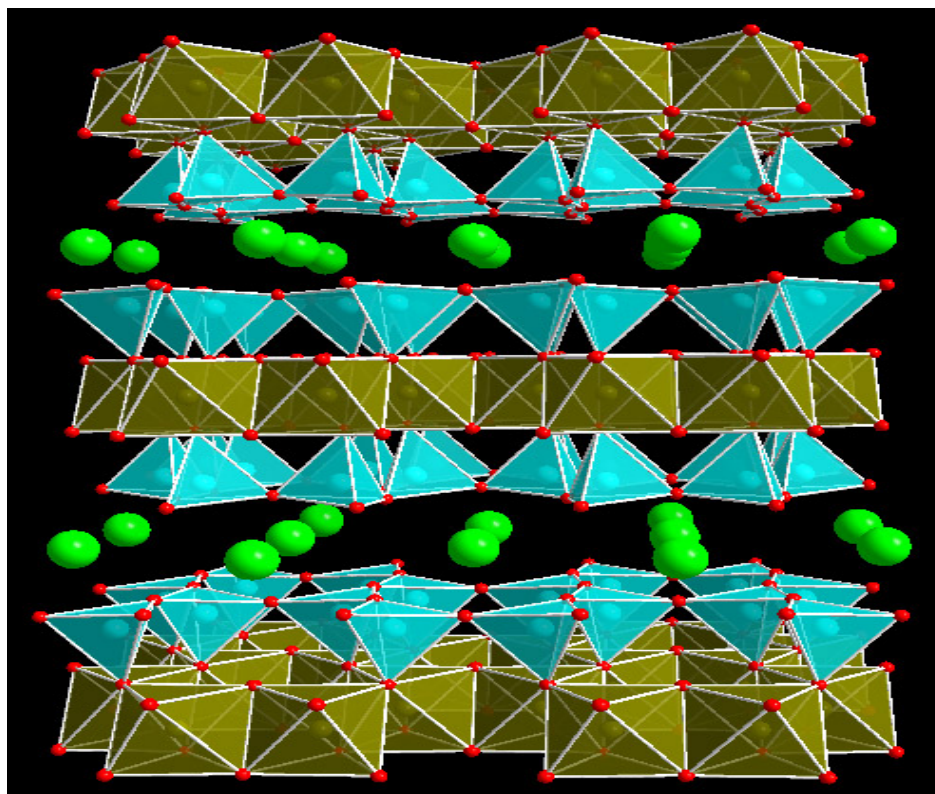
Vzniká tak navenek teoreticky elektroneutrální struktura s vyrovnaným počtem kladných i záporných nábojů. Vrstvy vytváří lamely krystalové mřížky jílových minerálů, které sestávají ze dvou nebo ze tří vrstev tetraedrů a oktaedrů [12].

6 SKUPINA SMEKTITŮ

Skupina smektitů je jednou ze skupin jílových minerálů. Základem struktury jsou trioktaedrické nebo dioctaedrické vrstvy 2:1, které jsou mezi sebou vázány přes vyměnitelné kationy. Jejich hydratační obaly jsou tvořené molekulární vodou (obrázek č.6).

Jílové minerály této skupiny se vyznačují vysokou disperzitou částic (80 % je pod $1\mu\text{m}$), velkou vnější i vnitřní povrchovou plochou (měrný povrch činí $500\text{-}600\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Důsledkem těchto vlastností je vysoká sorpční kapacita $80\text{-}120\text{ mmol}$ na 100 g minerálu, plasticita, vaznost a hydrofilnost. V praxi se používají jako velmi účinné iontoměniče.

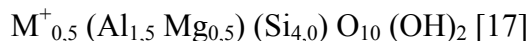
Struktura smektitů může být uspořádaná a lze pak rozlišit řadu polytypů. Pro smektity je rovněž typická forma výskytu v podobě jemně šupinkatých a celistvých agregátů [12,15].



Obrázek č.6: Struktura smektitů. Hnědé osmistěny tvoří oktaedrickou síť s centrálním atomem křemíku, případně hliníku (hnědá kulička), který je vázaný s 6 atomy kyslíku (červené kuličky). Modré čtyřstěny tvoří tetraedrickou síť s centrálním atomem křemíku, případně hliníku (modrá kulička), který je vázaný se 4 atomy kyslíku (modré kuličky). V mezivrstvě jsou vyměnitelné kationy (vápník, sodík, draslík) obalené vodou [16].

7 MONTMORILLONIT

Montmorillonit (MMT) patří mezi nejvíce používané jílové minerály. Obecný vzorec montmorillonitu je:

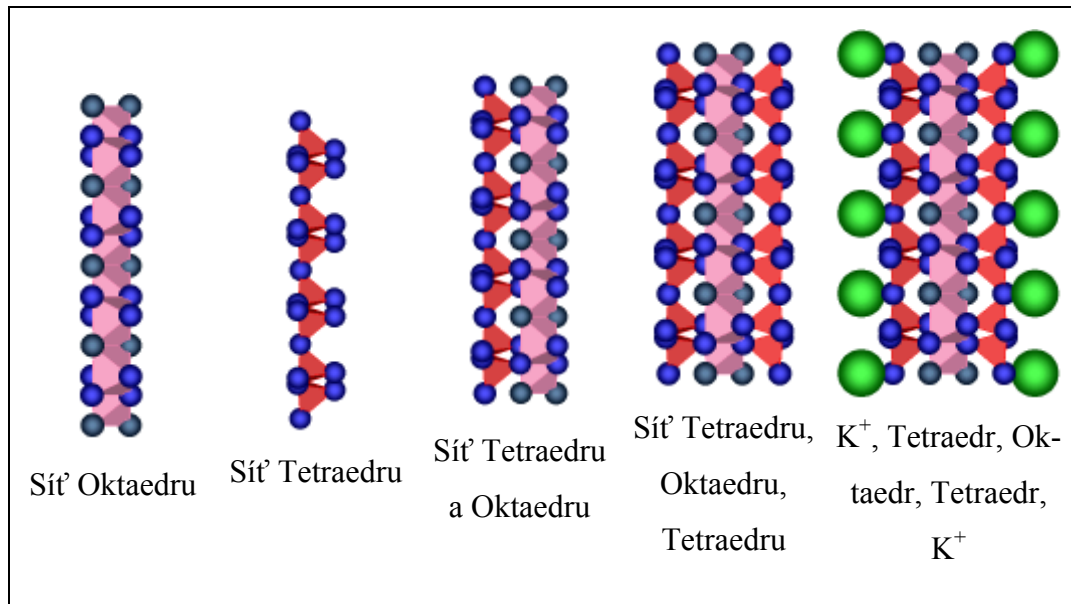


M^{+} je vyměnitelný kationt.

Montmorillonit byl objeven v roce 1847 ve Francii v městě Montmorillon, odkud také pochází jeho název. Řadíme jej do třídy smektitů. Přírodní montmorillonit je narůžovělý, bělavý, žlutavý, šedý či světle hnědý. Vzniká zvětráváním čedičových tufů. Je důležitou složkou vrstev tzv. bentonitů, tedy zvětralých vulkanických tufů (druh horniny ze sopečného popelu, vznikající uložením a zpevněním ve vodě) třetihorního stáří (Braňany u Mostu, Doupovské Hory). Vzniká také zvětráváním serpentinitů (přeměněná hornina z vyvřelin) a hydrotermální přeměnou hornin [17].

Řadíme jej mezi fylosilikáty. Fylosilikáty jsou minerály, které mají vrstevní stavbu struktury. Z hlediska celkové struktury se fylosilikáty dělí na planární a neplanární fylosilikáty. Montmorillonit řadíme do skupiny planárních fylosilikátů, které obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů, které jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje kolmo na rovinu sítě. Sdílením aniontů mezi sítě tetraedrů a oktaedrů má za následek vytvoření vrstvy. Vrstvy jsou mezi sebou spojovány prostřednictvím kationu nebo vodíkových vazeb. Prostor mezi jednotlivými vrstvami se označuje jako mezivrství, kombinace jedné vrstvy a mezivrství vytváří základní strukturní jednotku, která definuje jeho složení [15].

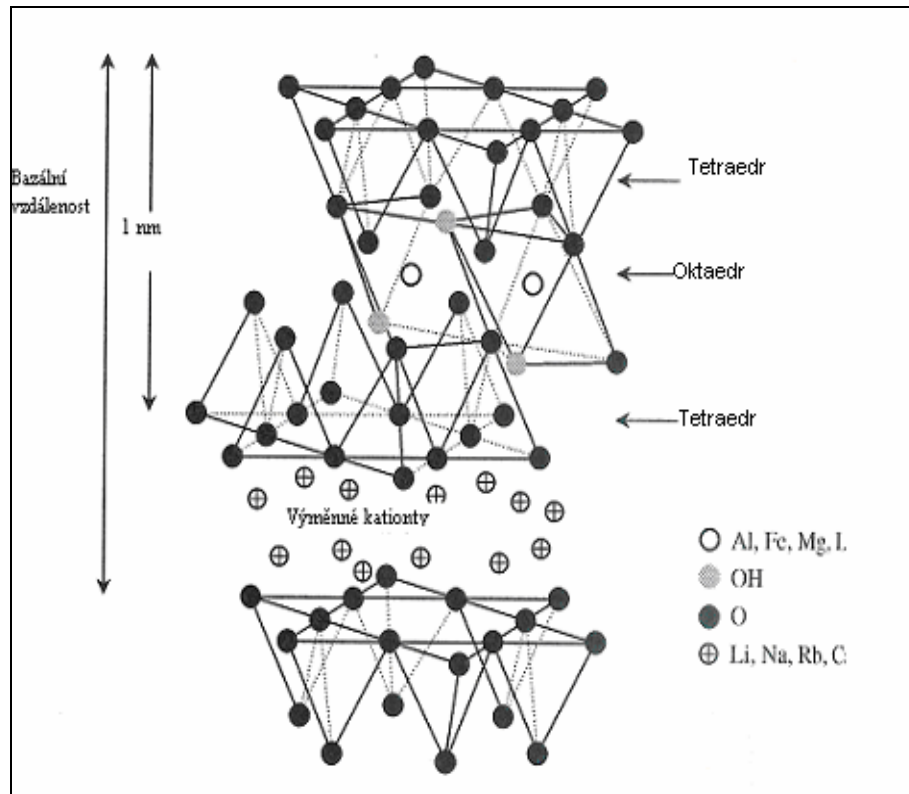
Jednotlivé vrstvy ve struktuře mohou být elektricky neutrální nebo díky některým substitucím mohou mít určitý záporný elektrický náboj. Na velikosti tohoto náboje závisí mechanismus vzájemné vazby vrstev ve struktuře. Je-li tento náboj malý, jsou vrstvy vázány slabými mezimolekulárními silami nebo vodíkovými můstky přes molekuly vody. Přesahuje-li náboj vrstvy hodnotu 0,5 je propojení vrstev obvykle realizováno pomocí mezivrstevních kationtů (zpravidla jednomocné kationty Na^{+} a K^{+} , výjimečně Ca^{+2}), (obrázek č.7).



Obrázek č.7: Sít' oktaedru a tetraedru [17].

MMT obsahuje vrstvy typu 2:1, jsou spojením dvou tetraedrických sítí a jedné oktaedrické sítě. Tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, připojují se tedy každá z jedné strany k síti oktaedrické. Náboj vrstev je obvykle $x = 0,2 - 0,6$. V mezivrstvích jsou přítomny hydratované vyměnitelné kationy.

MMT má destičkovou strukturu. Tloušťka destičky je méně než 10 Angstromů (obrázek č.8). Specifický povrch může činit až stovky metrů čtverečních podle typu kationu. Nejaktivnější je Na kationt (kolem 800 m²/g), potom Ca, následován K, Fe. V přírodě je nejčastěji známa forma Ca montmorillonitu, méně častěji Na – montmorillonitu. Uměle lze docílit výměny kationů vytvořením z formy Ca formu Na. Ovšem může dojít ke zpětné výměně, například je-li v okolí dostatek kationu Ca může poměrně snadno dojít ke změně na formy Ca [18].



Obrázek č.8: Struktura montmorillonitu [18].

Montmorillonit, respektive bentonitové horniny s hlavní složkou montmorillonitu, se používá k čištění olejů, tuků, odpadních vod, plynů, pitné vody, ve farmacii a kosmetickém průmyslu, jako plnivo při výrobě barev, tužek, mazadel, pojivo slévárenských forem, jako izolační hmota, při zpracování ropy, výrobě plastů a rozmanitých chemikálií, ve stavebnictví, jako mazadlo atd. Hlavními producenty bentonitů jsou USA, Rusko, Řecko, Turecko a Itálie [18].

7.1 Modifikace montmorillonitu

Modifikací MMT, neboli interkalací dochází ke změně fyzikálních a chemických vlastností. Přírodní montmorillonit a další vstevnaté jílové silikáty jsou hydrofilní, což není vhodné při míchání a interakci s polymerní matricí. Kromě toho jsou jílové destičky pevně drženy elektrostatickými silami. Kladné ionty jsou přitahovány sítí záporného náboje uvnitř jílové destičky. Párové ionty mohou být společné pro dvě sousední destičky, což má za následek pevné spojení.

Z těchto důvodů musí být montmorillonit předem upraven, aby mohl být použit pro nanokompozity. Všeobecná a relativně snadná metoda modifikace povrchu jílu je výměna iontů.

Po výměně s různými organickými kladnými ionty může být montmorillonit kompatibilní s různými polymerními matricemi. Zároveň tento proces pomáhá oddálit jílové destičky, aby byly snadněji interkalovány nebo exfoliovány. Interkalací získáme zvýšení měrného povrchu a porézní struktury montmorillonitu. Do mezivrstevního prostoru se nejčastěji interkalují kationy kvartérních amoniových nebo kvartérních fosfoniových solí. Organická modifikace montmorillonitu je důležitým ve většině případů nezbytným krokem k přípravě nanokompozitů typu polymer/jíl [14,18].

7.2 Komerční typy montmorillonitu

Firem, které se zabývají těžbou, úpravou a distribucí nanoplniv, je po celém světě velká řada. Majoritní postavení na trhu má americká společnost Southern Clay Company Inc. a evropská Süd - Chemie. Mezi další významné společnosti patří italská Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., anglická Nanocor Inc., která je součástí nadnárodní společnosti AMCOL Internacional Corporation.

7.2.1 Southern Clay Products, Inc.

Firma byla založena v roce 1940. Přípravou nanoplniv pod obchodním označením Cloisite[®] se zabývá od roku 1998. Od roku 2000, co se stala součástí firmy společnost Rockwood Additives Ltd., se zabývá také přípravou aditiv pro chemický, automobilový a kosmetický průmysl pod označením Claytone[®] a Tixogel[®].

Cloisite[®]

Jsou to aditiva založená na montmorillonitovém jílu, navržená a upravená firmou Southern Clay Products Inc. pro plastikářský průmysl. Získávají se z přírodních, vrstvených alumino-silikátových jílu, které mají velikost destiček od 1 nm do 150 nm.

Základní produkt tvoří Cloisite[®] Na⁺ jehož modifikací kvartérními amoniovými solemi se získávají Cloisite[®] 10A, Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 25A,

Cloisite[®] 30B a Cloisite[®] 93A. Působí jako aditivum pro plasty, kde zlepšuje fyzikální vlastnosti (vyztužení při zachování houževnatosti). V nanokompozitu působí jako retardér hoření, zlepšuje bariérové vlastnosti [19].

Cloisite[®] Na⁺

Přírodní montmorillonit sodného typu. Je aditivum pro plasty zlepšující fyzikální vlastnosti, jako je např. vyztužení při zachování houževnatosti. V nanokompozitu působí jako retardér hoření. Zlepšuje bariérové vlastnosti.

Vlastnosti:

Produkt	Organická modifikace	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost [%]	Ztráta váhy při žhání [%]
Cloisite [®] Na ⁺	Žádná	92,6 meg/100 g jílu	<2 %	7 %

Velikost částic:

10 % menší než:	50 % menší než:	90 % menší než:
2 μ	6 μ	13 μ

Podobné charakteristické vlastnosti i velikost částic jsou i u ostatních Cloisite[®]. Jednotlivé typy se od sebe liší typem modifikátoru [19].

Claytone[®], Tixogel[®]

Jsou to aditiva vyprodukovaná z přírodního sodného bentonitu. Jen malé procento všech bentonitů je vhodné pro tyto aditiva. Vznikají modifikací kvartérní amoniové soli s bentonitem. Používají se jako reologické modifikátory pro rozpouštědla, inkousty barvy, tuky. Na trhu je velká řada těchto produktů, jako např. Claytone[®] HY, Claytone[®] APA, Claytone[®] AF, Tixogel[®] MPZ, Tixogel[®] VZ, Tixogel[®] VP [20].

Claytone[®] APA

Je modifikovaný montmorillonit navržený pro použití v systémech, které obsahují aromatické rozpouštědlo.

Vlastnosti:

Barva	Forma	Specifická váha	Objemová hmotnost	Velikost zrna (% -450 M)	Obsah vlhkosti
světlá	Jemný pášek	1,7	37	95 %	2 %

Aplikace:

1. Nátěry.
2. Maziva.
3. Inkousty.
4. Lepidla.
5. Těsnící materiály [20].

Tixogel[®] VP

Mnohaúčelové organojílové aditivum.

Vlastnosti:

Barva	Forma	Složení	Velikost zrna	Obsah vlhkosti
světlá	Jemný pášek	Sloučenina bentonit	<1 μm	2.5 %

Aplikace:

1. Vonné systémy.
2. Automobilové a přístrojové základní barvy [20].

7.2.2 Süd - Chemie AG

Firma byla založena v roce 1857. V roce 1950 se začala zabývat výrobou katalyzátorů a aditiv. Dnes již patří mezi světově uznávané producenty adsorbentů, aditiv a katalyzátorů. Produkty jsou využívají od nátěrových hmot, kosmetické výrobky přes aditiva

pro chemickém průmyslu až po petrochemii. Nabízí aditiva pro chemický průmysl pod obchodním označením Nanofil[®].

Nanofil[®]

Jedná se o plnivo používané pro přípravu polymerních nanokompozitů, kde nabízí širokou škálu uplatnění. Nanofil[®] výrazně zvyšuje mechanické, tepelné a chemické vlastnosti výsledných nanokompozitů. V současné době jsou na trhu produkty pod názvem Nanofil[®] 2, Nanofil[®] 5, Nanofil[®] 9, Nanofil[®] SE 3000, Nanofil[®] SE 3010. Produkty jsou ideální pro opláštění kabelů, technické díly v automobilovém průmyslu, elektroniku atd [21].

Nanofil[®] SE 3000

Organicky modifikované, aktivované nanoplivo pro polymerní aplikace [21].

Technické data:

Barva	Forma	Hustota	Střední velikost částic	Obsah vlhkosti
bílá	Jemný pášek	> 300 kg/m ³	D50 < 10 μm	< 3 %

Aplikace:

Nanofil[®]	Typ	Aplikace
Nanofil [®] 5	Organicky interkalovaný jíł	Automobily, technické dílce
Nanofil [®] SE 3000	Modifikovaný nanojíł	Automobily, technické dílce, filmy

7.2.3 Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.

Je jednou z vedoucích evropských společností zabývající se výzkumem bentonitu a dalších jíłů. Využívá bohatá ložiska bentonitů na Apeninském poloostrově. Produkty využívané v plastech nesou označení Dellite[®].

Dellite[®]

Produkty pod tímto označením reprezentují jednu z nejzajímavějších tříd materiálů vyvinutých v loňském roce. Na trhu jsou produkty pod názvem Dellite[®] 72T, Dellite[®] 67G, které jsou vhodné pro polyolefiny. Dellite[®] PVC byl přímo vyvinut do PVC [22].

8 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo vypracování literární rešerše na téma nanoplňiv s přehledem současně vyráběných nanoplňiv, jejich použití a aplikace. Zjistit vliv nanoplňiv na vybrané vlastnosti PVC plastisolů, které se používají v automobilovém průmyslu pro ochranu spodku karoserie.

Vybranými vlastnostmi jsou:

1. Reologické chování.
2. Adheze ke kataforéze (antikorozi povlak karoserie).
3. Pevnost lepeného spoje ve smyku.
4. Pevnost v tahu a tažnost při přetržení.
5. Tvrdost Shore A.
6. Odolnost vůči abrazi.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 POUŽITÉ MATERIÁLY

Příprava předsměsí, finálních směsí a jednotlivé typy zkoušek probíhaly v laboratořích technologické fakulty UTB a v laboratořích firmy D PLAST – EFTEC a.s.

V laboratořích technologické fakulty byly připraveny předsměsi, na které byly použity tyto materiály:

Nanoplňiva:

1. Cloisite® Na⁺
2. Cloisite® 93A
3. Cloisite® 20A
4. Cloisite® 15A
5. Cloisite® 10A
6. Cloisite® 30B
7. Claytone® AF
8. Claytone® APA
9. Claytone® HY
10. Tixogel® MPZ
11. Tixogel® VZ
12. Tixogel®.VP
13. Dellite® PVC
14. Dellite® 67G
15. Nanofil® SE 3000
16. Nanofil® 804F
17. Nanofil® 32
18. Nanofil® 5

Změkčovaadlo:

1. DINP (diisononylfthalát)

V laboratořích firmy D PLAST – EFTEC a.s. byly předsměsi smíchány s dalšími surovinami:

1. PVC – emulzní, pastotvorné typy
2. Změkčovaadlo DINP
3. Plniva – srážený CaCO₃
4. Amorfnní SiO₂

5. Ředidla
6. Adhezivní systém
7. Pomocné látky, speciální suroviny

10 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- 1) Míchací zařízení:
 - desintegrátor Heidol Diax
 - míchačka KENWOOD
- 2) Tříválec
- 3) Sušárna s nucenou cirkulací vzduchu
- 4) Tvrdoměr Shore A
- 5) Lisovací zařízení:
 - ruční vyhřívaný lis
- 6) Smykové a tahové zkoušky byly provedeny na trhacím přístroji ZWICK Z 010
- 7) Otryskávací zařízení ITB 65 M, systém SABLUX
- 8) Rotační viskozimetr RHEOLAB – PHYSICA s programem US 200, měřicí systém válec – válec.
- 9) Výtlačný plastometr speciálně vyrobený pro PVC pasty.

11 PŘÍPRAVA VZORKŮ

11.1 Příprava předsměsí nanoplňiv

Byly vybrány dva způsoby přípravy. Prvním typem (A) bylo míchání za normální teploty (23 ± 3 °C), druhým typem (B) bylo míchání s ohřevem při 100 ± 5 °C. Předsměsi byly připraveny na aparatuře, která se skládala ze stojanu, desintegrátoru Heidolf Dixax (míchadlo), chladicí nádoby s vodou pro první typ přípravy a vařiče pro druhý typ přípravy. Byly použity pomůcky jako analytické váhy s přesností na 2 desetinná místa, kádinky, kelímky, lžička, skleněná tyčinka, injekční stříkačka, filtrační papír a stopky.

Podstatou bylo smíchání nanoplňiva se změkčovadlem za účelem interkalace nebo dokonce exfoliace nanoplňiva. Do kádinky se navázilo potřebné množství nanoplňiva a změkčovadla. Následovalo míchání za pomoci desintegrátoru. Rychlost a délka míchání závisely na viskozitě směsi. Čím byla viskozita vyšší, tím se zvyšovala rychlost míchání a naopak. Rychlost míchání u nízkoviskózních směsí byla na 4 stupni a u vysoceviskózních směsí na 6 stupni. Délka míchání 10 ± 4 min. (tabulka č.1). Hotová předsměs byla dále smíchána s ostatními surovinami.

Tabulka č.1: Příprava předsměsí nanoplňiva

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [hm.%]	Doba míchání [min]	Stupeň míchání
Cloisite [®] Na ⁺ + změkčovadlo	3	14	3
Cloisite [®] 93A + změkčovadlo	3	6	4 - 5
Cloisite [®] 20A + změkčovadlo	3	7	6
Cloisite [®] 15A +	3	7	6

změkčovadlo			
Cloisite® 10A + změkčovadlo	3	7	6
Cloisite® 30B + změkčovadlo	3	6	4
Claytone® AF + změkčovadlo	3	6	4 - 5
Claytone® APA + změkčovadlo	3	6	6
Claytone® HY + změkčovadlo	3	7	5 - 6
Tixogel® MPZ + změkčovadlo	3	5	5
Tixogel® VZ + změkčovadlo	3	5	6
Tixogel® VP + změkčovadlo	3	7	5 - 6
Dellite® PVC + změkčovadlo	3	14	4
Dellite® 67G + změkčovadlo	3	7	6
Nanofil® SE 3000 + změkčovadlo	3	10	6
Nanofil® 804F + změkčovadlo	3	7	4

12 ZKUŠEBNÍ METODY

12.1 Zkoušky adheze

Cílem je určení přilnavosti konstantní tloušťky tmelu po želatinaci k plechu s předepsanou úpravou pro daný materiál. Vrstva tmelu byla nanášena v tloušťce 3 mm, 1 mm a 0,5 mm pomocí šablon. Teplota želatinace byla 125 °C, 140 °C a 160 °C po dobu 15 minut. Po želatinaci byl plech se vzorky kondiciován po dobu 30 minut při teplotě 23 ± 3 °C. Následovalo zhodnocení přilnavosti vzorků k plechu stupněm 1 – žádná adheze až stupněm 5 – výborná adheze.

Hodnocení adheze:

- (5) *výborná adheze*- označený proužek plastisolu nelze z plechu stáhnout, vždy se utrhne ve hmotě ve vzdálenosti menší než polovina šířky pásky plastisolu (kohezivní lom)
- (4) *dobrá adheze*- označený proužek plastisolu nelze z plechu stáhnout, vždy se utrhne ve hmotě ve vzdálenosti větší než polovina šířky pásky plastisolu (kohezivní lom)
- (3) *počínající adheze*- proužek plastisolu lze z plechu sloupnout, na plechu jsou výrazné stopy plastisolu (adhezivní lom)
- (2) *špatná adheze*- proužek lze podle z plechu sloupnout, na plechu jsou nevýrazné stopy plastisolu (adhezivní lom)
- (1) *žádná adheze*- proužek lze podle řezu z plechu sloupnout a plech pod ním zůstává čistý, hladký (adhezivní lom).

Dle normy PZN 0003 – 99 (podniková norma firmy D PLAST – EFTEC) a PVW 14.02 [23].

12.2 Hustota

Podstatou je stanovení hustoty pomocí kovového kalibrovaného pyknometru dle normy ISO 1183:1987 [24].

12.3 Měření viskozity

Stanovení reologických vlastností na rotačním viskozimetru (přístroj Rheolab – Physica) systém válec – válec při teplotě $23 \pm 0,5$ °C, dle ISO 3219 : 1993 [25].

Naměřené hodnoty viskozity byly vyhodnoceny podle Binghamova modelu.

Binghamův model: $\tau = \tau_B + \eta_B \cdot D$ [Pa]

τ_B – Binghamovská mez toku [Pa]

η_B – Binghamovská viskozita [Pa]

D – Smyková rychlost [1/s]

12.4 Měření vytlačovatelnosti

Podstatou měření je stanovení množství tmelu vytlačeného za určitou dobu při tlaku 0,14 MPa při teplotě 23 ± 3 °C. Průměr trysky je 1,9 mm a délka trysky 13,8 mm. Vytlačovatelnost se vyjadřuje jako množství vytlačeného tmelu za minutu. Provedou se tři měření, ze kterých se vypočte průměrná hodnota, dle PZN 3157 – 99 [26].

$$\text{vytlačovatelnost} = \frac{m}{t} \cdot 60 \quad [\text{g} / \text{min}]$$

m – hmotnost [g] vytlačeného tmelu za dobu t (30 s)

t – doba vytlačování = 30 s




12.5 Zkoušky pevnosti lepeného spoje ve smyku

Jsou stanovením nejmenšího zatížení vztaženého na jednotku plochy, při kterém nastane porušení spoje vytvořeného zželatinovaným tmelem při teplotě 23 ± 3 °C. Hlavní směr namáhajících sil je rovnoběžný s podélnou osou vzorku dle ISO 4587:1979 [27].

Na zkoušku se připraví dvojice plechů o rozměrech 100 x 25 x 0,8 mm s odpovídající povrchovou úpravou. Velikost přeplátování v délce je 40 mm. Tloušťka nánosu PVC plas-

tisolu je 1 mm, kterou vymezuje drát ve tvaru písmene U vtlačený do vrstvy. Želatinační podmínky byly 100 °C/10 minut a následně 160 °C/15 minut.

Trhací zkouška se provede na trhacím přístroji ZWICK s odpovídajícím programem. Vyhodnocením je pevnost lepeného spoje ve smyku získaná aritmetickým průměrem ze dvou vzorků. Poté se vzorek vizuálně zkontroluje a stanoví se typ porušení (obrázek č.9).

Označení	Typ porušení	Zobrazení
CF	Kohezivní Porušení	
SCF	Povrchové Kohezivní Porušení	
SF	Porušení Plechu	
CSF	Porušení KTL nebo Plechu	
AF	Adhezivní Porušení	

Obrázek č.9: Typy porušení lepeného spoje [27].

12.6 Zkoušky pevnosti v tahu a tažnosti

Podstatou je namáhání zkušební tělesa (ve tvaru oboustranné lopatky) tahem konstantní rychlostí až k jeho přetržení při laboratorní teplotě a měření těchto veličin:

- Síly potřebné k přetržení zkušební tělesa.
- Prodloužení měřené délky pracovní části zkušební tělesa v okamžiku jeho přetržení

Z těchto veličin se vypočítá pevnost v tahu (σ_T) v MPa a tažnost (ϵ_T) v %. Dle normy ISO 37 – 1977 [28].

Typ lopatek S2 DIN 53 504 se připraví v laboratorním lisu. Lisovalo se při dvou želatinačních teplotách, a to při 100 °C/15 minut a následně při 160 °C/15 minut. Tloušťka lopatky byla $2 \pm 0,1$ mm. Pevnost v tahu při přetržení a tažnost byly provedeny na přístroji ZWICK Z010 s odpovídajícím programem (posuv čelistí 200 mm/min, vzdálenost čelistí 40 mm).

12.7 Zkoušky tvrdosti Shore A

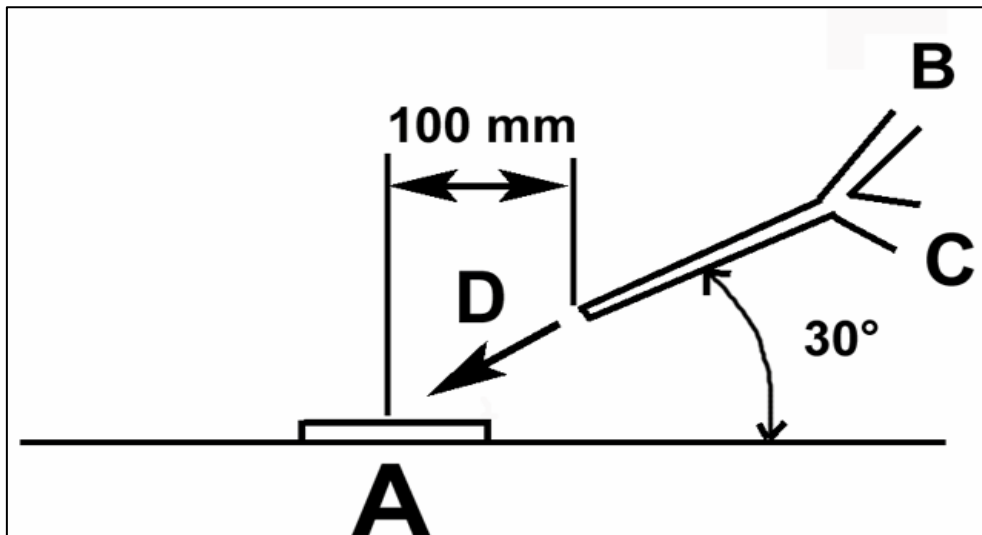
Podstatou je měření odporu zkoušeného materiálu proti vtlačování hrotu ve tvaru komolého kužele, dle normy ISO 868 : 1985 [29].

Na zkušební plech s předepsanou povrchovou úpravou se nanese pásek tmelu. Pomocí šablony se vytvoří tloušťka 7 mm. Horní plocha musí být rovná a hladká. Doba želatinace je 10 minut při 100 °C a následně 15 minut při 160 °C. Tvrdost se měří 24 hodin po želatinaci pomocí tvrdoměru Shore A.

12.8 Zkoušky abrazivzdornosti metodou Sablux

Podstatou je stanovení doby, potřebné k proražení vrstvy želatinátu o různé tloušťce při otryskávání ocelovou drtí za předem daných podmínek, dle PZN 3108 – 99 (podniková norma firmy D PLAST - EFTEC) [30].

Vzorek A dané tloušťky je otryskáván ocelovou drtí. Ta vstupuje trubicí C, kde je nasávána pod tlakem vzduchu, jež vstupuje trubicí B. Tryska je pod určitým úhlem a ve vzdálenosti 100 mm od vzorku. Otryskávací drť dopadá na vzorek ve směru D (obrázek č.10).



Obrázek č.10: Metoda Sablux [30].

Na plech s předepsanou povrchovou úpravou byla nanášena pasta. Za pomoci stíracího nože byly vytvořeny tloušťky 300 μm , 500 μm a 700 μm .

Teplota želatinace byla 160 $^{\circ}\text{C}$ a doba byla 15 minut. Po želatinaci se vzorky nechaly kondicionovat 24 hodin při laboratorních podmínkách. Následovalo měření doby průrazu definované vrstvy plastisolu na otryskávacím zařízení – metoda Sablux.

13 DISKUSE VÝSLEDKŮ

V diskusi výsledků se budu zabývat vyhodnocením vlivu nanoplňiv v PVC plastisolech na vybrané vlastnosti z hlediska použití v automobilovém průmyslu. Prvním krokem bylo vytipování vhodných typů nanoplňiv na základě zkoušky adheze PVC plastisolu s 3% koncentrací jednotlivých nanoplňiv k plechu s předepsanou povrchovou úpravou. Z jednotlivých testovaných typů byly vybrány jen nanoplňiva s nejlepší adhezí (hodnoceno stupněm 5). U těchto nanoplňiv byly připraveny směsi s obsahem 1 %, 2 % a 3 % v receptuře. Bylo provedeno hodnocení reologických parametrů (Binghamovská viskozita, Binghamovská mez toku, vytlačovatelnost), mechanických vlastností (adheze, pevnost lepeného spoje ve smyku, pevnost v tahu a tažnost při roztržení, tvrdost Shore A) a odolnost proti abrazi (pomocí metody Sablux). Výsledky byly vyhodnoceny a srovnány se standardním PVC plastisolem a směsí s obsahem 1 %, 2 % a 3 % amorfního SiO₂.

13.1 Adheze

Celkem bylo testováno 18 typů nanoplňiv s 3% koncentrací, vyrobených na základě modelové receptury uvedené v tabulce č.1. Příprava předsměsí nanoplňiv probíhala pouze podle postupu A.

Vyhodnocení výsledků adhezí pro dané podmínky želatinace je uvedeno v tabulce č.3. Každá hodnota je uvedena pro jednu tloušťku tmelu.

Tabulka č.3: Adheze vzorků při různých želatinačních podmínkách.

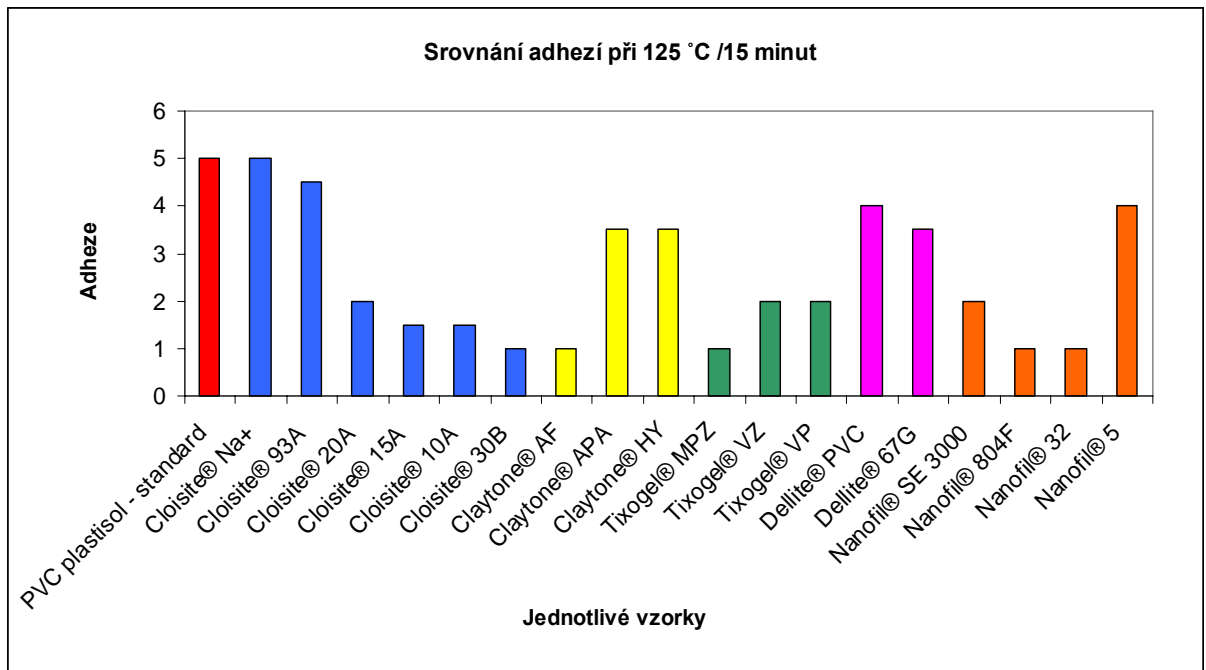
Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [hm.%]	Adheze 125 °C/15min	Adheze 140 °C/15min	Adheze 160 °C/15min
Tloušťka [mm]		3 – 1 - 0,5	3 – 1 - 0,5	3 – 1 - 0,5
PVC plastisol - standard	0	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
PVC plastisol + Cloisite® Na ⁺	3	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5

PVC plastisol + Cloisite® 93A	3	4 - 5 - 5	2 - 2 - 2	4 - 5 - 4
PVC plastisol + Cloisite® 20A	3	1 - 3 - 3	1 - 1 - 3	2 - 5 - 5
PVC plastisol + Cloisite® 15A	3	1 - 1 - 3	2 - 5 - 5	3 - 5 - 5
PVC plastisol + Cloisite® 10A	3	1 - 1 - 3	2 - 4 - 4	2 - 3 - 2
PVC plastisol + Cloisite® 30B	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1
PVC plastisol + Claytone® AF	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	3 - 5 - 5
PVC plastisol + Claytone® APA	3	1 - 5 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
PVC plastisol + Claytone® HY	3	1 - 5 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
PVC plastisol + Tixogel® MPZ	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 3	1 - 5 - 5
PVC plastisol + Tixogel® VZ	3	1 - 1 - 5	1 - 4 - 5	3 - 5 - 5
PVC plastisol + Tixogel® VP	3	1 - 1 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
PVC plastisol + Dellite® PVC	3	5 - 5 - 2	1 - 1 - 1	5 - 5 - 5
PVC plastisol + Dellite® 67G	3	5 - 3 - 4	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5

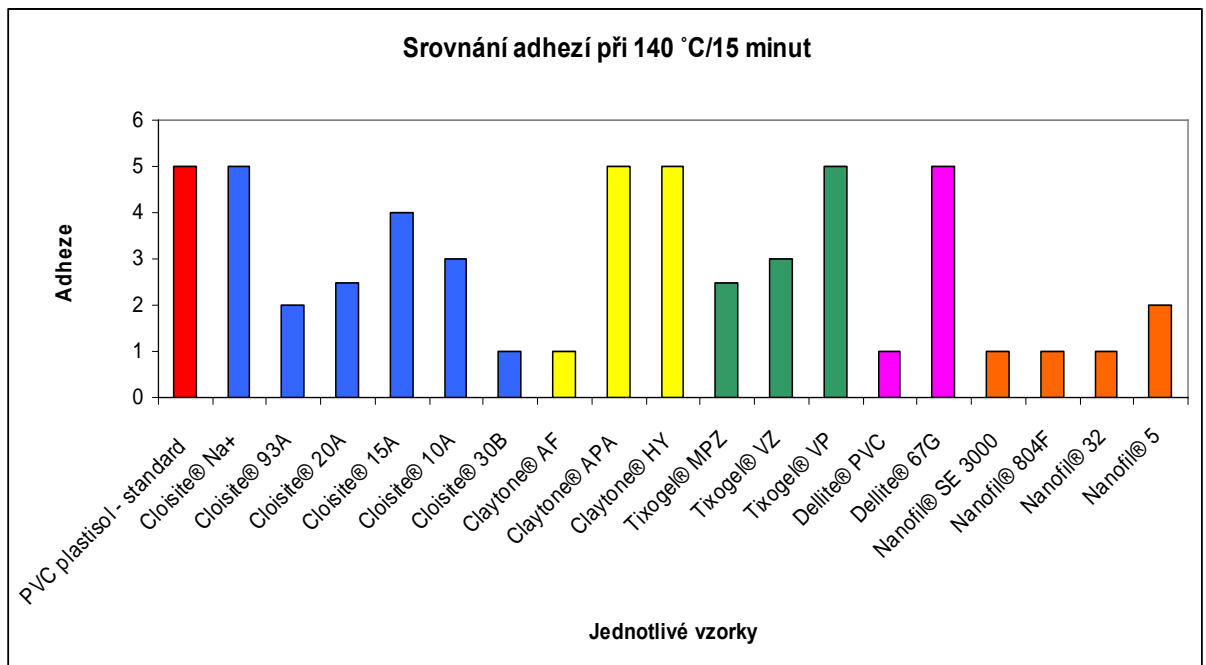
PVC plastisol + Nanofil [®] SE 3000	3	1 - 5 - 1	1 - 1 - 1	3 - 5 - 5
PVC plastisol + Nanofil [®] 804F	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1
PVC plastisol + Nanofil [®] 32	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1
PVC plastisol + Nanofil [®] 5	3	5 - 5 - 2	1 - 4 - 1	3 - 5 - 5

Pro porovnání výsledků byly sestaveny grafy č. 1, 2 a 3 při podmínkách želatinace 125 °C/15 min., 140 °C/15 min. a 160 °C/15 min.. V grafu č.1, tedy při 125 °C/15 minut, dosahuje srovnatelné adheze s PVC plastisolem jen jeden typ nanoplniva, a to Cloisite[®] Na⁺. Nižších, ale ještě dostačujících hodnot adheze dosáhly Dellite[®] PVC a Dellite[®] 67G. V grafu č.2 při 140 °C/15 minut se adheze postupně u některých receptur zvyšovala až na hodnotu 5. V grafu č.3, při 160 °C/15 minut, bylo dosaženo vynikající adheze téměř u všech typů s výjimkou Cloisite[®] 10A, Cloisite[®] 30B, Nanofil[®] 804F a Nanofil[®] 32, které nemají žádnou adhezi k dané povrchové úpravě.

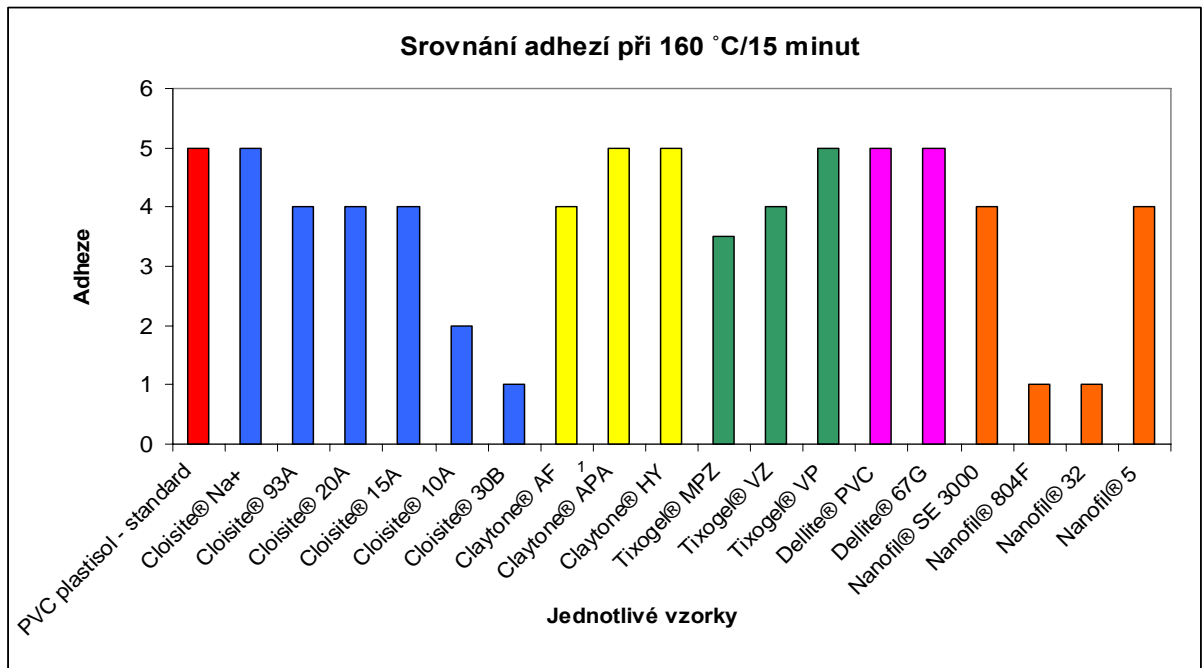
Graf č. 1: Srovnání adhezí při podmínkách želatinace 125 °C/15 minut.



Graf č. 2: Srovnání adhezí při podmínkách želatinace 140 °C/15 minut.



Graf č. 3: Srovnání adhezí při podmínkách želatinace 160 °C/15 minut.



Podle výsledků adheze byly pro další zkoušky vybrány tři typy nanoplňiv:

1. Cloisite® Na⁺
2. Dellite® PVC
3. Dellite® 67G

Čtvrtým typem plniva pro srovnávací test do PVC plastisolu byl použit:

4. Amorfnní SiO₂ (silica)

Z těchto tří typů nanoplňiv byly připraveny nové receptury podle tabulky č.1. U

Cloisite® Na⁺ a Dellite® 67G bylo použito obou postupů přípravy předsměsí nanoplňiva (A, B). U Dellite® PVC byl proveden pouze postup A (malé množství vzorku).

13.2 Adheze u vybraných typů nanoplňiv

Následovaly zkoušky adheze u vybraných typů nanoplňiv, které jsou vyhodnoceny v tabulce č. 4. Pro názornost byly hodnoty adheze při podmínkách želatinace 125 °C/15 minut, 140 °C/15 minut a 160 °C/15 minut zpracovány do grafů č.4, 5, 6. Při želatinačních podmínkách 125 °C/15 minut se u dvou typů receptur (Dellite[®] 67G (postup A),

Dellite[®] 67G (postup B)) projevil vliv koncentrace nanoplňiva. S rostoucí koncentrací se adheze snižovala. U silicy byla stanovena velmi nízká adheze.

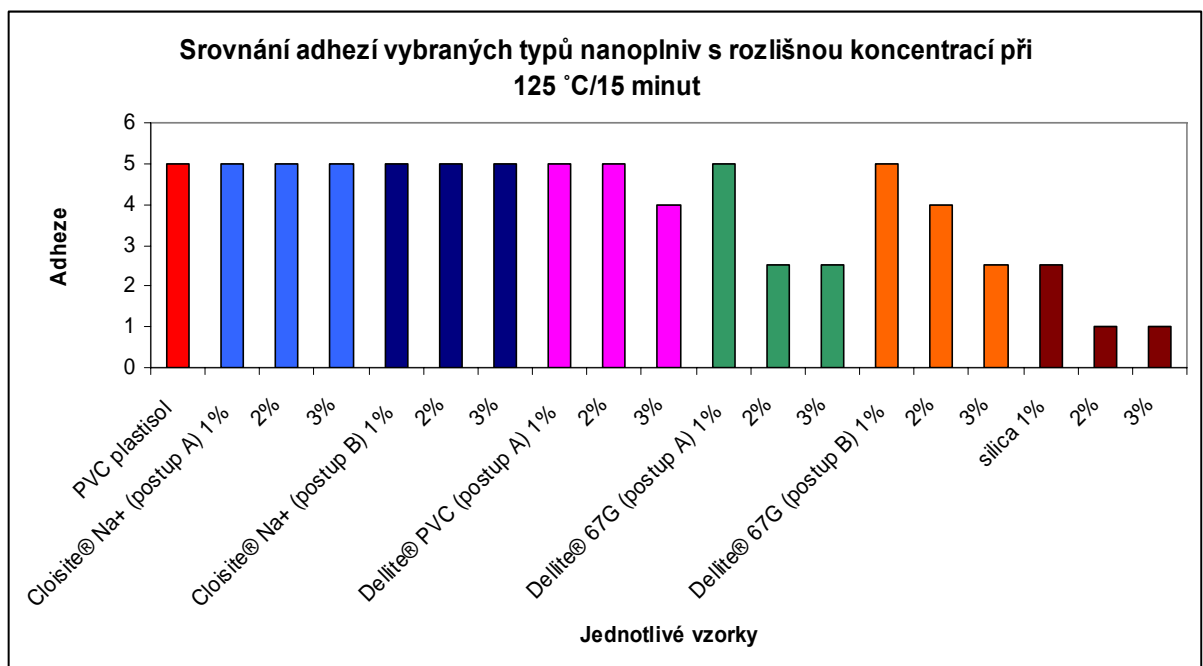
Adheze při želatinačních podmínkách 140 °C/15 minut a 160 °C/15 minut dosahovaly téměř u všech receptur hodnoty č. 5. Výjimkou byla silica, která dosahovala nízké adheze k danému povrchu. U zkoušek adheze nebyly žádné výrazné změny mezi postupy přípravy předsměsi nanoplňiva A a B.

Tabulka č.4: Adheze vybraných typů při různých koncentracích nanoplňiva nebo silicy.

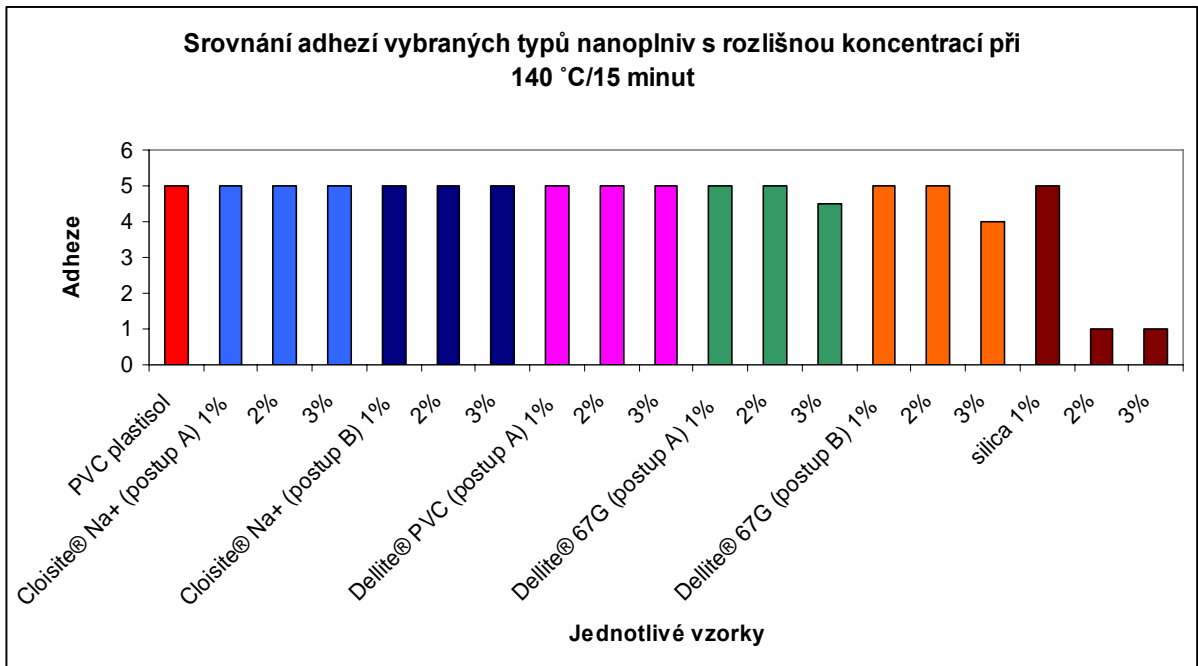
Vzorky	Koncentrace nanoplňiva	Adheze 125 °C/15min	Adheze 140 °C/15min	Adheze 160 °C/15min
Tloušťka [mm]	[%]	3 – 1 - 0,5	3 – 1 - 0,5	3 – 1 - 0,5
PVC plastisol - standard	0	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A)	1	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	2	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	3	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B)	1	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	2	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	3	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A)	1	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	2	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5
	3	1 – 5 - 5	5 – 5 - 5	5 – 5 - 5

PVC plastisol + Dellite® 67G (po- stup A)	1	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
	2	1 - 1 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
	3	1 - 1 - 5	4 - 5 - 5	5 - 5 - 5
PVC plastisol + Dellite® 67G (po- stup B)	1	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
	2	1 - 5 - 5	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
	3	1 - 1 - 5	3 - 5 - 5	5 - 5 - 5
PVC plastisol + silica	1	1 - 5 - 1	5 - 5 - 5	5 - 5 - 5
	2	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	5 - 5 - 5
	3	1 - 1 - 1	1 - 1 - 1	1 - 1 - 5

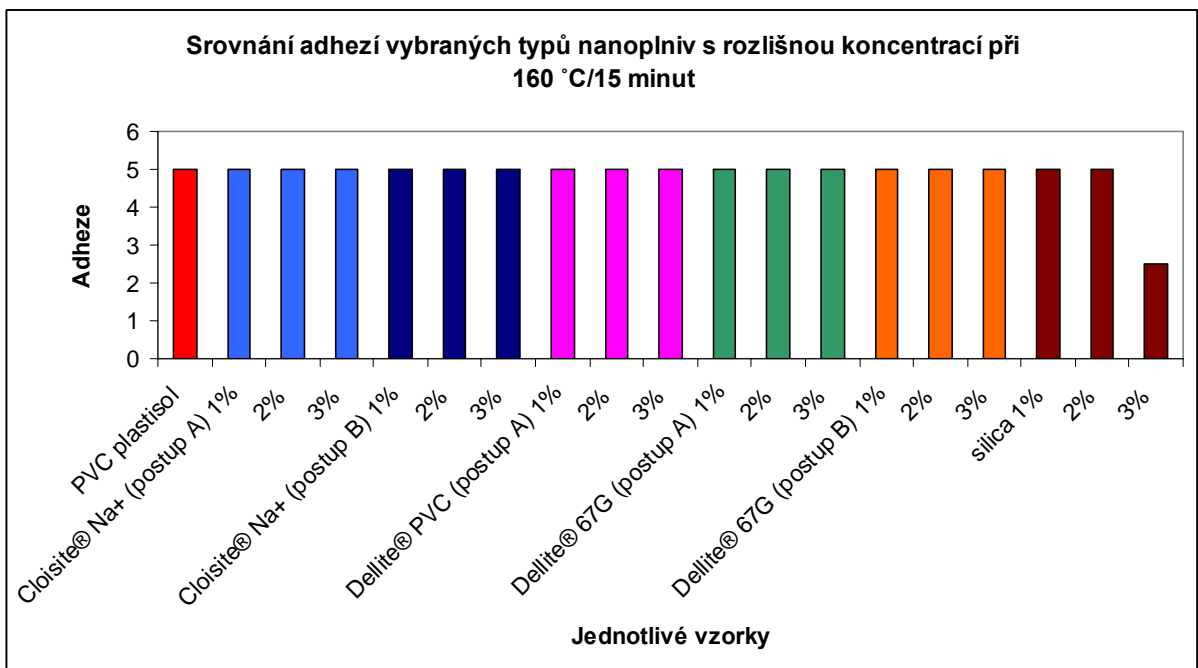
Graf č. 4: Adheze při želatinačních podmínkách 125 °C/15 minut.



Graf č. 5: Adheze při želatinačních podmínkách 140 °C/15 minut.



Graf č. 6: Adheze při želatinačních podmínkách 160 °C/15 minut.



13.3 Hustota

Hustota jednotlivých vzorků byla zjišťována při teplotě 23 ± 1 °C. Výsledky všech sedmi receptur jsou uvedeny v tabulce č.5. Nejvyšších hodnot hustoty dosahuje PVC plas-

tisol + Cloisite[®] Na⁺. Nejnižších hodnot dosahuje PVC plastisol + Dellite[®] PVC. Hustota PVC plastisol + silica je srovnatelná s PVC plastisolem-standard.

Hustota nízkohustotního tmelu je do 1180 kg/m³, tomu odpovídá z jednotlivých nanoplňiv pouze Dellite[®] PVC.

Tabulka č.5: Hustoty u jednotlivých vzorků.

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [%]	Hustota ρ [kg/m ³]
PVC plastisol - standard	0	1164
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A)	1	1244
	2	1246
	3	1246
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B)	1	1247
	2	1244
	3	1249
PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A)	1	1133
	2	1142
	3	1140
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup A)	1	1235
	2	1226
	3	1203
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup B)	1	1239
	2	1228
	3	1201
PVC plastisol + silica	1	1187
	2	1176

	3	1169
--	---	------

13.4 Viskozita

Tokové vlastnosti tmelu jsou důležitým parametrem pro uplatnění v automobilovém průmyslu, proto byl u jednotlivých receptur sledován vliv koncentrace nanoplňiva na hodnoty Binghamovské viskozity a Binghamovské meze toku. Naměřené hodnoty jsou zpracovány do grafu č.7. Z tohoto grafu je vidět zásadní vliv koncentrace nanoplňiv na viskozitu tmelu.

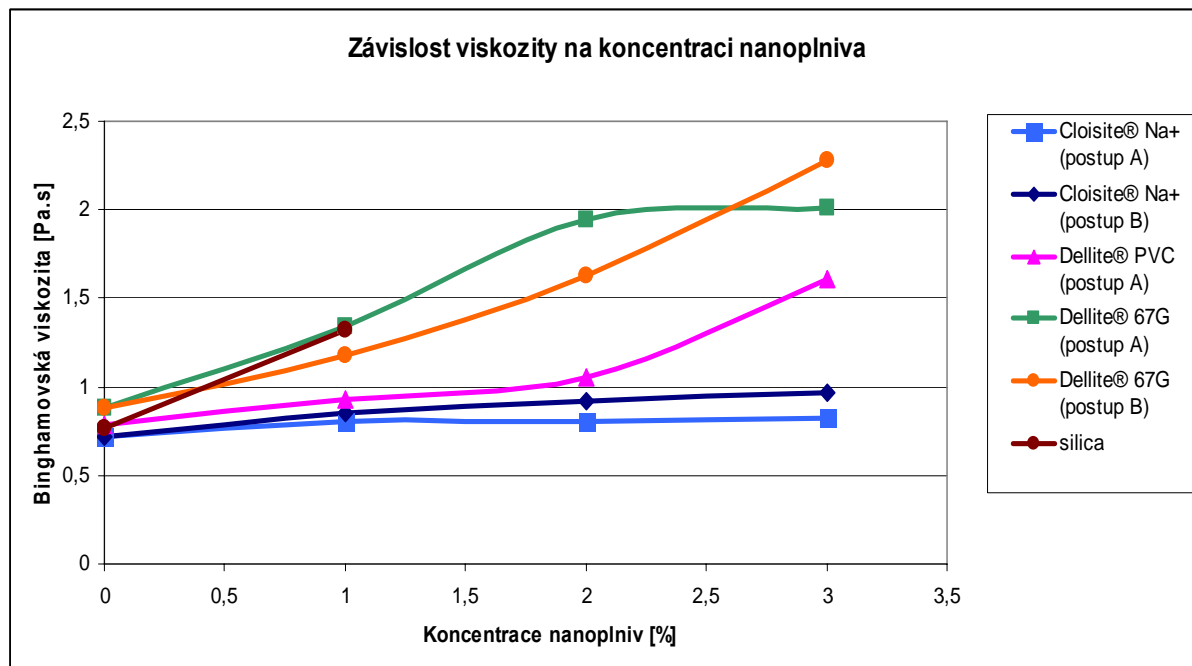
Jednotlivé body charakterizují koncentrace nanoplňiva (1 %, 2 %, 3 %). Prvním bodem na ose y u všech receptur je vždy hodnota viskozity PVC plastisol- standard. Je zřejmé, že s rostoucí koncentrací nanoplňiv se viskozita zvyšuje u všech receptur, což není dobrou vlastností. Tuto skutečnost je možné řešit přidavkem ředidla nebo změkčovadla. Nejméně vhodný se jeví PVC plastisol + silica, kde již od 2% koncentrace silicy byla viskozita mimo rozsah přístroje. Z tohoto hlediska je silica nejúčinnější ztužující přísada nebo plnivo pro úpravu viskozity již při velmi nízkých koncentracích. K minimálním změnám viskozit došlo u Cloisite[®] Na⁺. Příčinou může být nízká interakce mezi plnivem a matricí. Lze říci, že čím vyšší je nárůst viskozit, tím větší je interakce mezi plnivem a matricí - ztužující účinek. Při přípravě předsměsi postupem A byla Binghamovská viskozita vyšší než u postupu B. Při postupu B došlo tedy k horšímu ztužujícímu účinku.

Tabulka č.6: Binghamovská mez toku a Binghamovská viskozita u jednotlivých vzorků.

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva	Binghamovská mez toku τ_B	Binghamovská viskozita η_B
--------	------------------------	--------------------------------	---------------------------------

	[%]	[Pa]	[Pa.s]
PVC plastisol - standard	0	218,23	0,88
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A)	1	173,39	1,04
	2	167,18	1,05
	3	176,74	1,10
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B)	1	266,16	0,85
	2	197,45	0,92
	3	282,69	0,97
PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A)	1	319,46	0,93
	2	397,42	1,05
	3	491,52	1,61
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup A)	1	299,78	1,34
	2	449,09	1,94
	3	547,49	2,01
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup B)	1	409,17	1,18
	2	423,83	1,63
	3	584,58	2,28
PVC plastisol + silica	1	471,71	1,32
	2	Mimo rozsah přístroje	Mimo rozsah přístroje
	3	Mimo rozsah přístroje	Mimo rozsah přístroje

Graf č. 7: Závislost Binghamovské viskozity na koncentraci nanoplňiv a silicy.

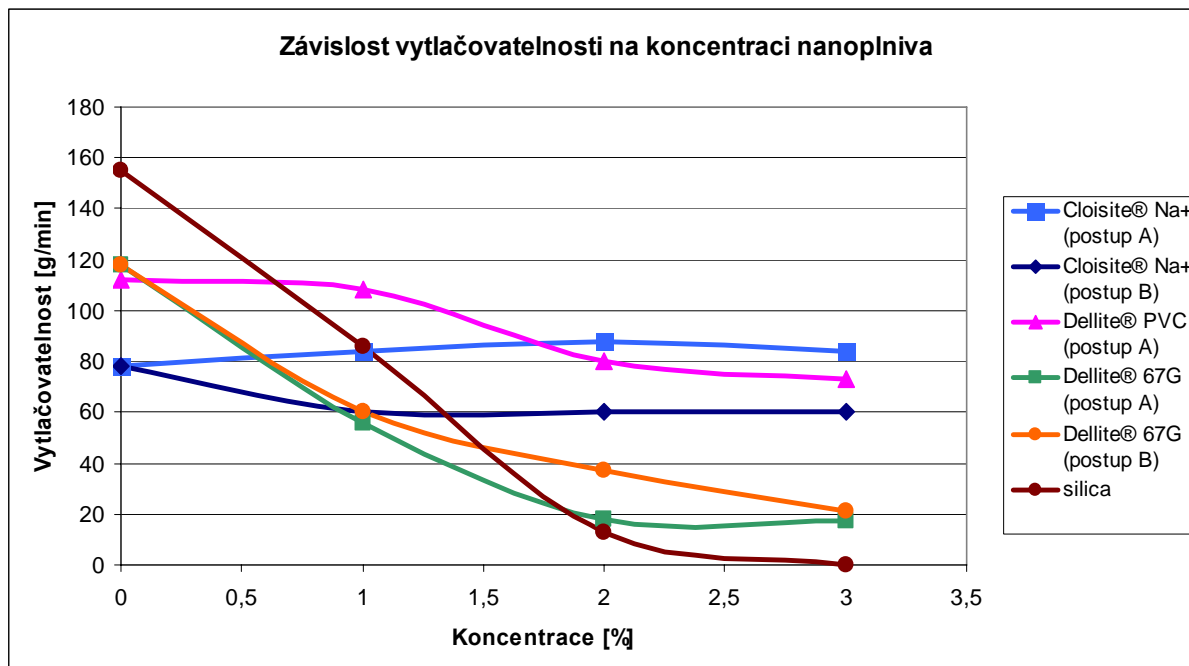


13.5 Vytlačovatelnost

Vytlačovatelnost, stejně jako viskozita, je důležitou vlastností tmelu. Obdobně jako u viskozity byl zjišťován vliv koncentrace nanoplňiv na vytlačovatelnost. Viskozita se s koncentrací nanoplňiv zvyšovala, vytlačovatelnost se naopak snižovala, graf č.8. Jednotlivé body opět charakterizují koncentraci nanoplňiv. Počátečním bodem na ose y je hodnota vytlačovatelnosti PVC plastisolu – standard. Nejhorších výsledků dosáhla silica, kde při 3% koncentraci silicy byla vytlačovatelnost velmi nízká. Nejlepších výsledků dosáhl

Cloisite® Na⁺(postup A) kde se vytlačovatelnost oproti PVC plastisolu – standard nepatrně zvýšila. Dellite® 67G se svou vytlačovatelností blíží spíše k silice. Při 3% koncentraci dosahuje velmi nízkých hodnot.

Graf č. 8: Závislost vytlačovatelnosti na koncentraci nanoplňiv a silicy.



13.6 Pevnost lepeného spoje ve smyku

U sedmi typů receptur byly změřeny pevnosti lepeného spoje ve smyku při želatinných podmínkách 100 °C/10 minut, následně 160 °C/15 minut a určeny typy porušení pro každý tmel. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.7 a zpracovány do grafu č.9.

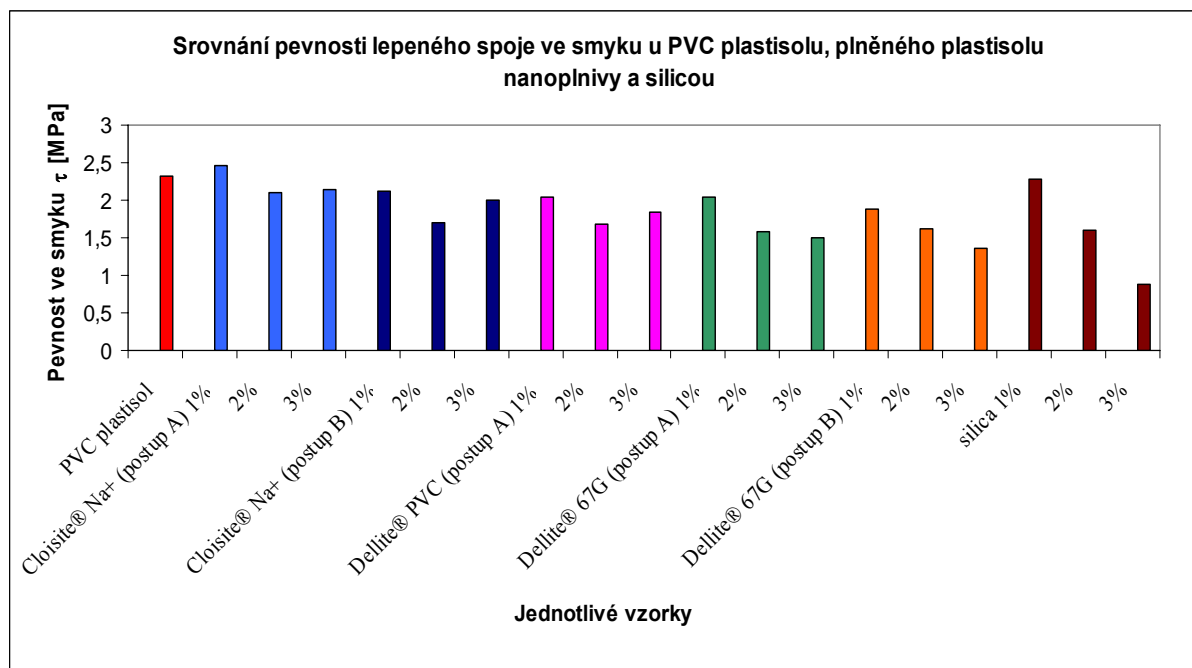
Tabulka č.7: Hodnoty pevnosti lepeného spoje ve smyku, pevnosti v tahu a tažnosti při přetržení u jednotlivých vzorků.

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [%]	Pevnost ve smyku τ [MPa] / typ porušení	Pevnost v tahu σ_r [MPa]	Tažnost ϵ_r [%]
Čistý PVC plastisol	0	2,33/CF	3,23	184
PVC plastisol + Cloisite® Na ⁺ (postup A)	1	2,46/CF	3,48	196
	2	2,11/CF	3,39	188
	3	2,14/SCF	3,29	176

PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B)	1	2,13/CF	3,4	192
	2	1,71/CF	3,53	195
	3	2,00/CF	3,27	188
PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A)	1	2,04/SCF	3,01	171
	2	1,69/CF	3,02	188
	3	1,84/SCF	3,28	219
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup A)	1	2,05/CF	3,39	175
	2	1,59/CF	3,39	153
	3	1,51/SCF	3,48	140
PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup B)	1	1,89/CF	3,00	170
	2	1,62/CF	3,85	190
	3	1,36/SCF	3,61	159
PVC plastisol + silica	1	2,28/CF	3,99	233
	2	1,60/AF	3,93	233
	3	0,89/AF	4,32	251

V grafu č.9 byly porovnány výsledky receptur s PVC plastisolem – standard, který dosahoval pevnosti ve smyku 2,33 MPa při kohezivním typu porušení. Z naměřených výsledků je patrný vliv koncentrace nanoplňiv na pevnost ve smyku. Nejvyšší hodnoty pevnosti ve smyku bylo dosaženo u Cloisite[®] Na⁺ (postup A) s 1% koncentrací, a to 2,46 MPa při kohezivním porušení. S rostoucí koncentrací se pevnost ve smyku snižovala. Nejnižší hodnoty byly dosaženy u silicy při 3% koncentraci, a to 0,89 MPa při adhezivním porušení. Nízké hodnoty pevnosti lepeného spoje ve smyku byly způsobeny nízkou adhezí k povrchové úpravě plechu. Dellite[®] PVC a Dellite[®] 67G se pohybovaly v rozmezí hodnot pevnosti ve smyku od 1,36 až 2,05 MPa při kohezivním porušení. Příprava předsměsi postupem B se projevila ve snížených hodnotách pevnosti lepeného spoje ve smyku oproti postupu A.

Graf č. 9: Srovnání pevnosti lepeného spoje ve smyku.

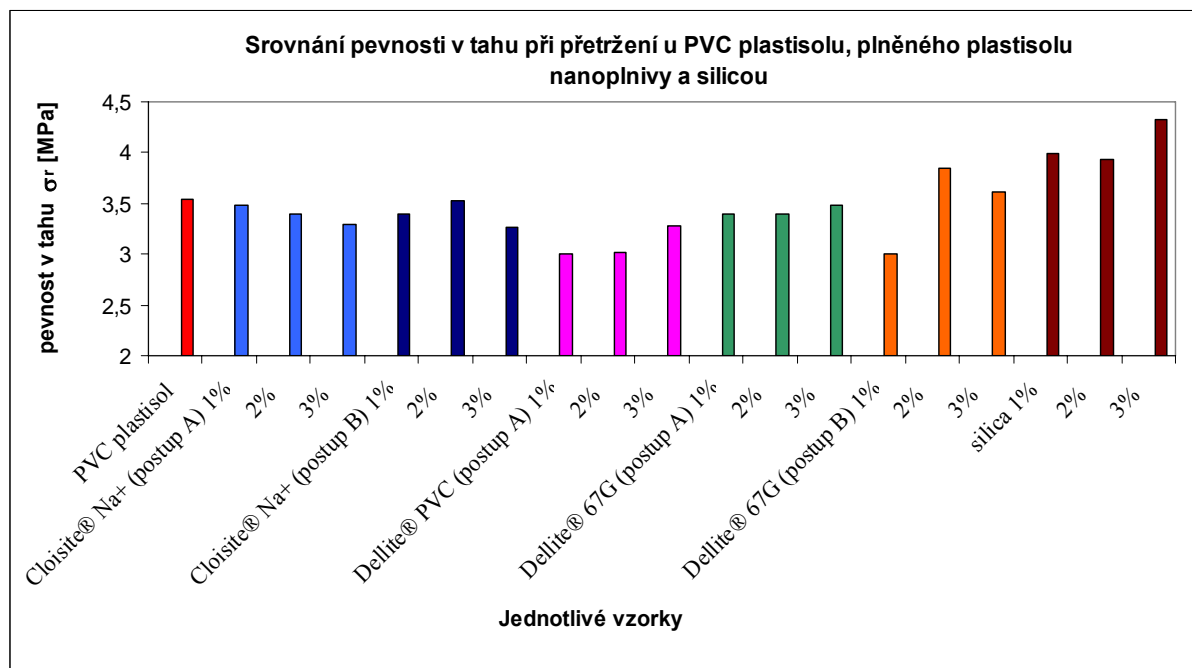


13.7 Pevnost v tahu při přetržení a tažnost

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.7 a vyhodnoceny v grafu č.10 a 11.

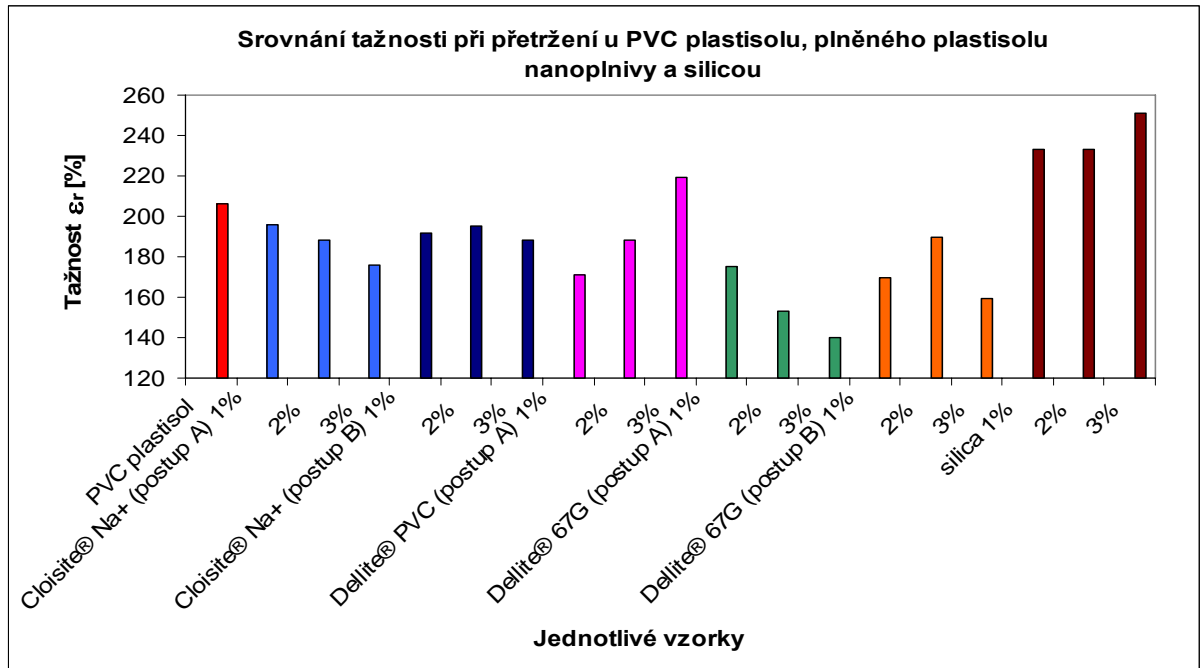
V grafu č.10 jsou viditelné téměř vyrovnané výsledky v pevnosti v tahu při přetržení. Maximálních hodnot pevnosti v tahu při přetržení dosahuje silica s 3% koncentrací, a to 4,32 MPa. Nejnižší hodnoty dosáhl Dellite® 67G (postup B) při 1% koncentraci, a to 3,00 MPa. U jednotlivých typů není zaznamenán zásadní vliv koncentrace nanoplňiv na pevnost v tahu při přetržení. Vliv přípravy předsměsi postupem B byl ve zvýšení pevnosti v tahu.

Graf č. 10: Srovnání pevnosti v tahu při přetržení.



V grafu č.11 jsou znázorněny hodnoty tažnosti při přetržení u jednotlivých vzorků. PVC plastisol – standard dosahuje tažnosti 184 %. Maximálních hodnot dosahuje silica při 3% koncentraci, a to až 251 %. U Cloisite® Na⁺(postup A) se pohybuje v rozmezí od 196 do 176 %. Zde je vidět vliv koncentrace nanoplňiv. S rostoucí koncentrací se tažnost při přetržení snižuje, roste tuhost materiálu. Podobný průběh byl zaznamenán i u vzorku Dellite® 67G (postup A), u kterého byly zjištěny nejnižší hodnoty tažnosti, a to 140 %. Naopak je tomu u Dellite® PVC (postup A), který s rostoucí koncentrací zvyšuje i svou tažnost ze 171 % na 219 %. Dá se předpokládat, že zde nebylo dosaženo interakce mezi plnivem a maticí. U vzorků připravených postupem B byla tažnost při přetržení vyšší než u postupu A.

Graf č. 11: Srovnání tažnosti při přetržení.

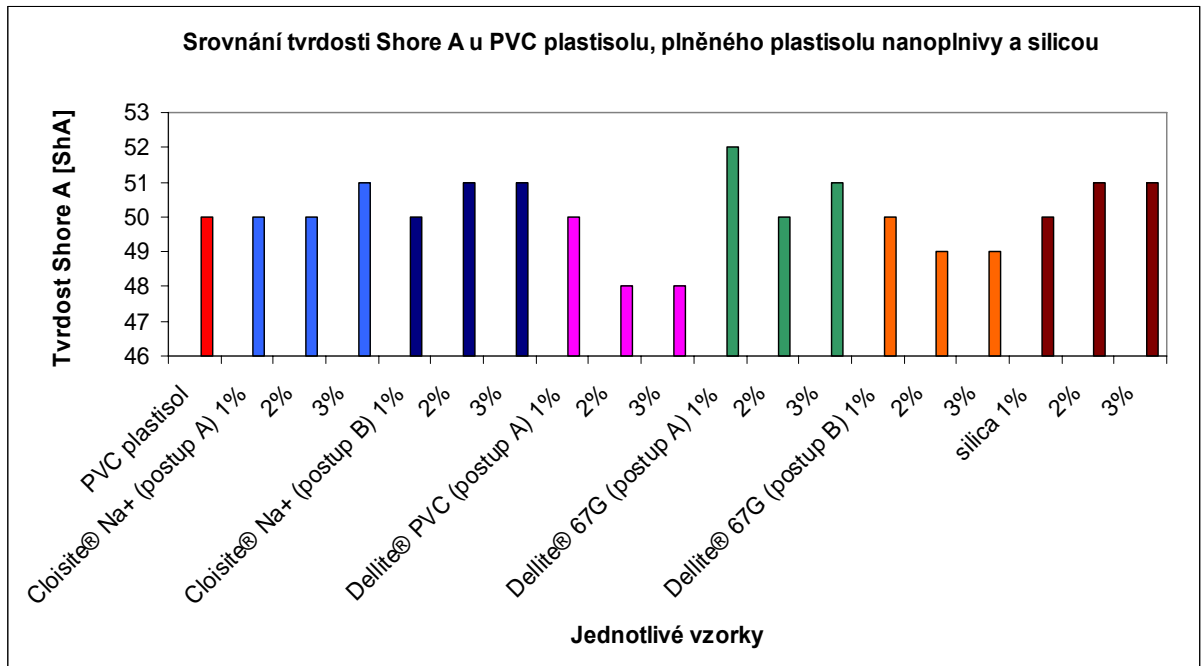


13.8 Tvrdość Shore A

Hodnoty tvrdosti u jednotlivých receptur jsou zpracovány do grafu č.12.

PVC plastisol – standard dosahuje tvrdosti 50 ShA. Nejvyšších hodnot tvrdosti dosáhl Dellite® 67G (postup A), a to 52 ShA. Nejnižších hodnot dosáhl Dellite® PVC (postup A), a to 48 ShA. Jestliže je chyba metodiky $\pm 5\%$, jsou hodnoty tvrdosti u všech receptur srovnatelné.

Graf č. 12: Srovnání tvrdosti Shore A.



13.9 Abrázivzdornost – metoda Sablux

PVC plastisoly pro ochranu spodku karoserie musí mít vynikající odolnost vůči abrazi, kterou zaručuje i kvalitní adheze k podkladu.

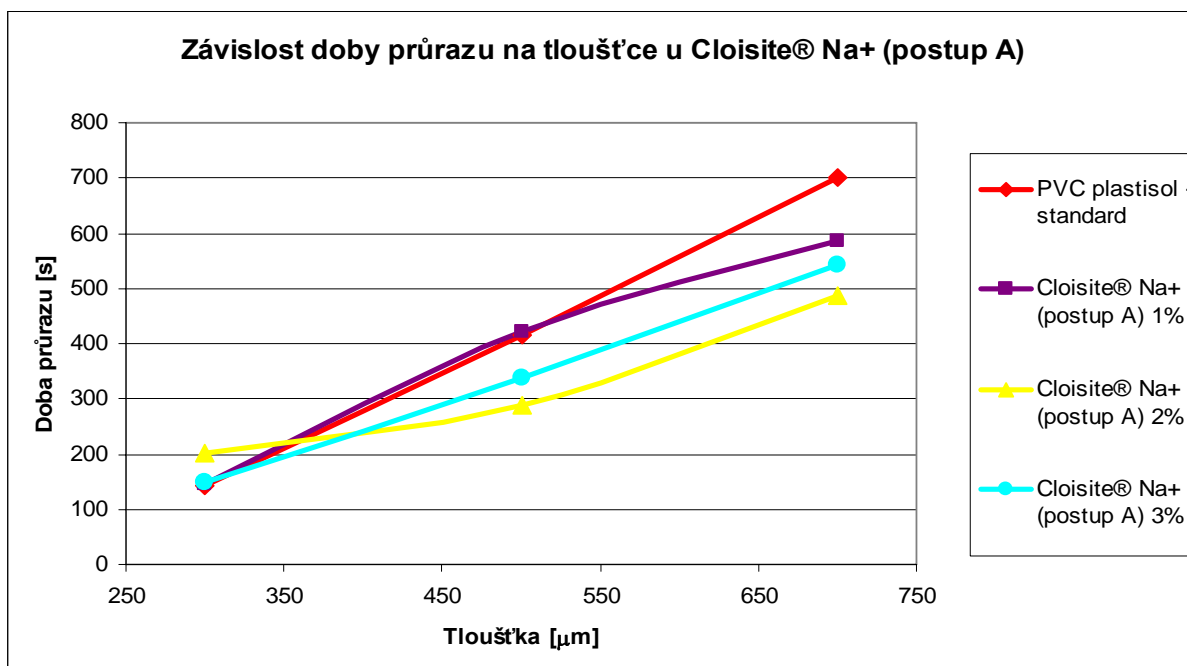
Na zkoušku bylo připraveno sedm typů vzorků, jak je uvedeno v následujících tabulkách. Byly použity tři tloušťky vrstvy plastisolu (300 μm , 500 μm , 700 μm). Podmínky želatinace byly 160 °C/15 minut. Výsledky byly zpracovány do grafů č.13 – 18. Každý graf znázorňuje jeden typ receptury při všech tloušťkách vrstvy plastisolu. V grafech je možné porovnat PVC plastisol – standard s plněným PVC plastisolem nanoplnivý nebo silicou.

Tabulka č.8: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Cloisite® Na⁺ (postup A).

Vzorky	Koncentrace nanoplniva [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	142	415	700
PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A)	1	147	421	585
	2	148	339	544
	3	203	287	488

Při zkoušce abrazivzdornosti metodou Sablux byl naměřen rozdíl mezi hodnotami PVC plastisolem- standard a PVC plastisolem s nanoplnivem Cloisite[®] Na⁺ (postup A). Liší se od sebe i jednotlivé koncentrace nanoplniva. Při tloušťce vrstvy 300 μm se doba průrazu PVC plastisolu s nanoplnivem zvýšila. Při tloušťce vrstvy 500 a 700 μm se doba průrazu plněného PVC plastisolu postupně snižovala. PVC plastisol s nanoplnivem Cloisite[®] Na⁺ dosahoval nižších hodnot doby průrazu než PVC plastisol standard. V tomto případě nedošlo k interkalaci nanoplniva do polymerní matrice, což vedlo ke zhoršení abrazivzdornosti materiálu.

Graf č. 13: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Cloisite® Na⁺ (postup A).



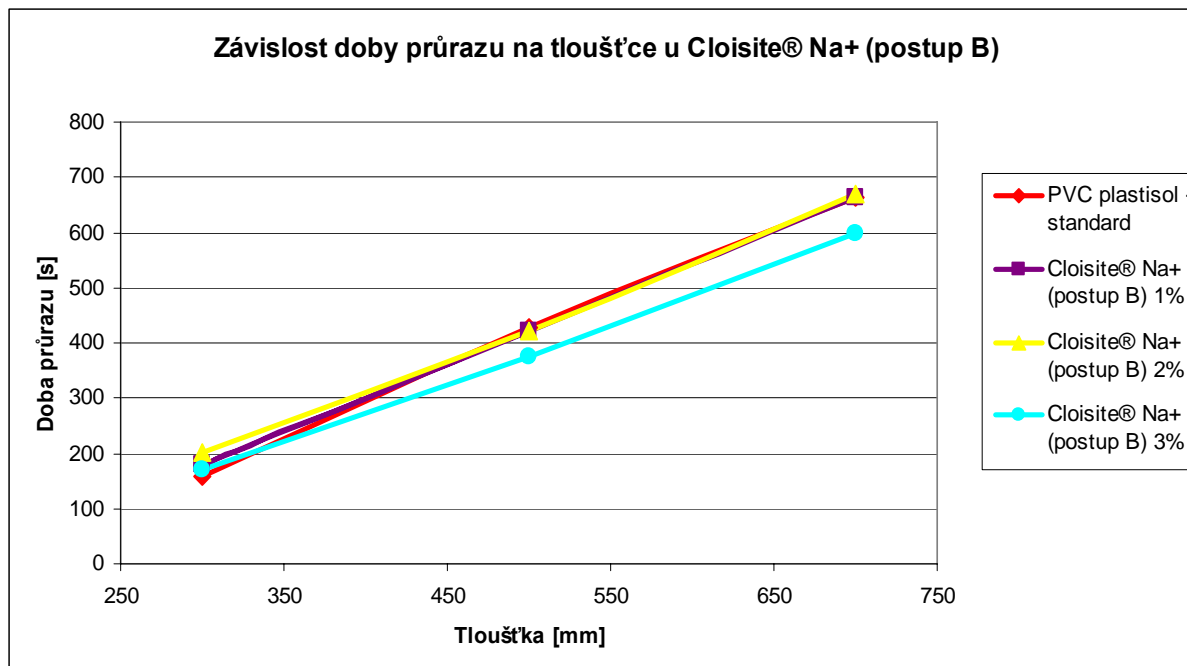
V případě PVC plastisol + Cloisite® Na⁺ (postup B) byly naměřeny hodnoty doby průrazu (tabulka č.9) vyšší než u Cloisite® Na⁺ (postup A). Při tloušťce 300 i 500 μm byly hodnoty oproti PVC plastisolu – standard zlepšeny, s výjimkou pouze u 3 % - ní koncentrace nanoplňiva, kde se hodnota snížila. Při tloušťce 700 μm se doba průrazu zvýšila jen u 1% koncentrace nanoplňiva. Postup B přípravy předsměsi u Cloisite® Na⁺ je tedy vhodnější než postup A. Došlo zde k interakci mezi plnivem a matricí, a tím i zlepšení abrazivzdornosti.

Tabulka č.9: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Cloisite® Na⁺ (postup B).

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	142	415	700
PVC plastisol + Cloisite® Na ⁺	1	181	421	758
	2	203	423	671

(postup B)	3	171	374	600
------------	---	-----	-----	-----

Graf č. 14: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Cloisite® Na⁺ (postup B).



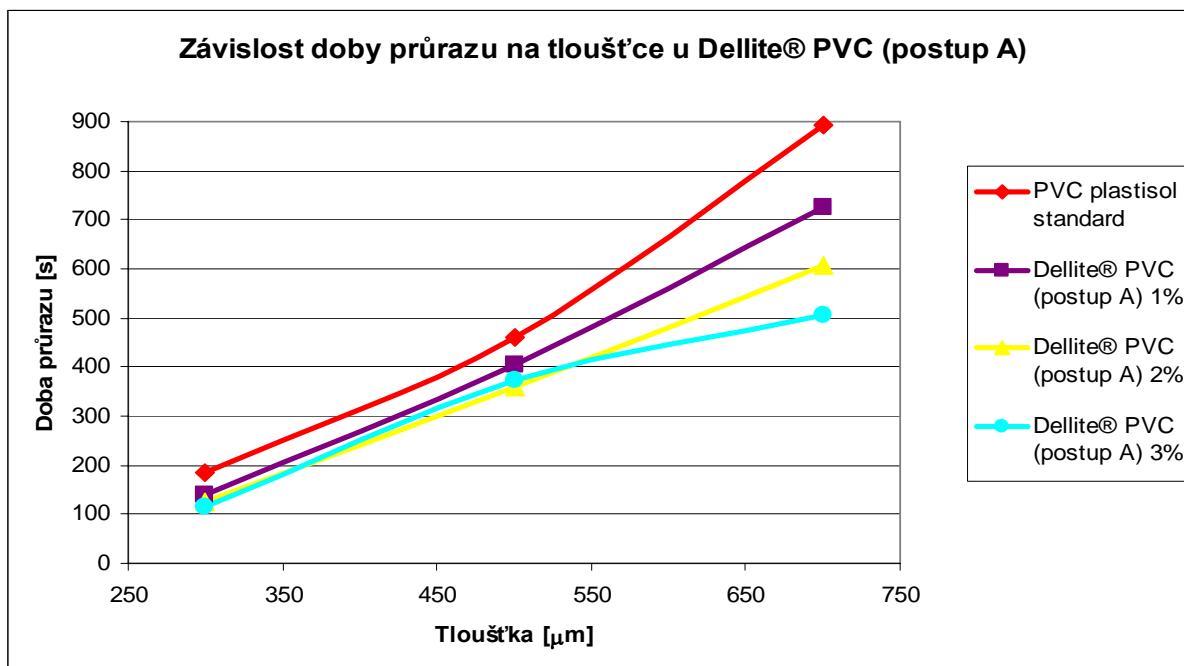
Při zkoušce abrazivzdornosti metodou Sablux byly naměřeny rozdíly v dobách průrazu mezi PVC plastisolem – standard a PVC plastisolem + Dellite® PVC (postup A) – viz tabulka č.10 a graf č.15. Rozdíly byly i u jednotlivých koncentrací nanoplňiva. Doba průrazu se s koncentrací nanoplňiva snižovala. Zde pravděpodobně také nedošlo k interkalaci nanoplňiva do matrice, a tím byla zhoršena abrazivzdornost.

Tabulka č.10: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite® PVC (postup A).

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	186	462	893
PVC plastisol +	1	140	404	724

Dellite® PVC (postup A)	2	127	358	606
	3	114	375	506

Graf č. 15: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite® PVC (postup A).



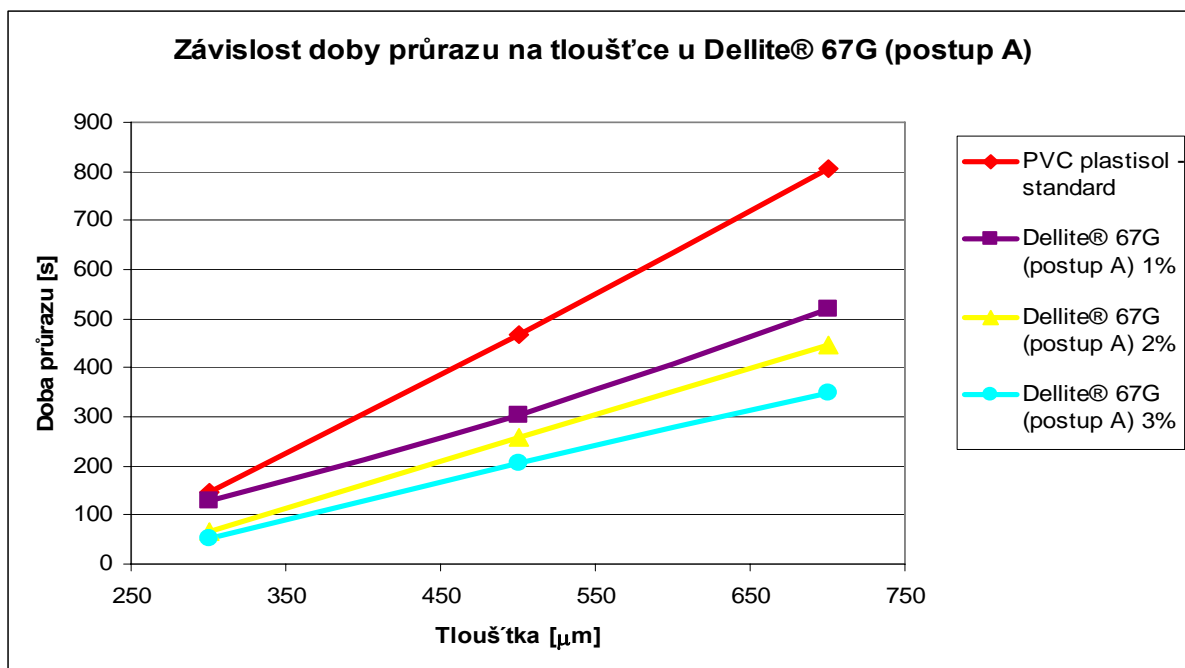
Z výsledků měření abrazivzdornosti u PVC plastisol + Dellite® 67G (postup A) je patrný pokles doby průrazu při všech koncentracích nanoplňiva – viz tabulka č.11 a graf č.16.

Tabulka č.11: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite® 67G (postup A).

Vzorky	Koncentrace nanoplňiva [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	148	468	806
PVC plastisol + Dellite® 67G	1	130	304	521
	2	68	257	446

(postup A)	3	52	207	349
------------	---	----	-----	-----

Graf č. 16: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite® 67G (postup A).



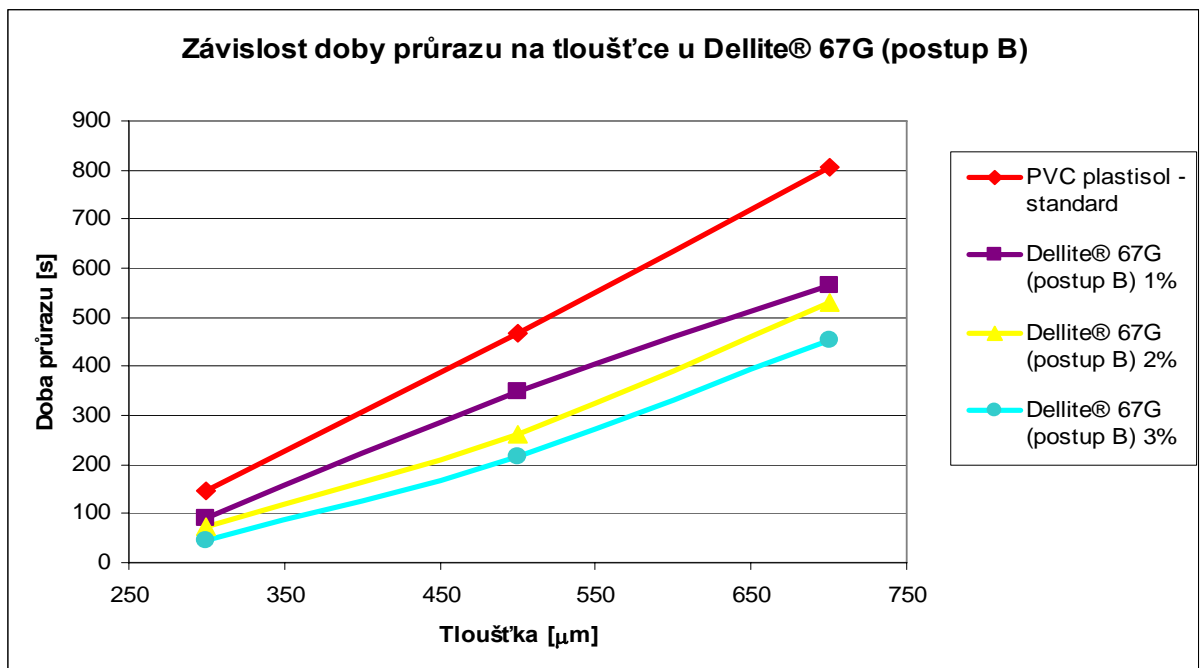
V případě PVC plastisol + Dellite® 67G (postup B) se výsledky doby průrazu od PVC plastisolu – standard projevily také ve snížení hodnot – viz tabulka č.12 a graf č.17. Při tloušťce 300 μm byly hodnoty nižší než u Dellite® 67G (postup A), ale při tloušťkách 500 a 700 μm byly naopak vyšší. U Dellite® 67G je tedy také výhodnější postup B přípravy předsměsi. Dosahuje se tak lepší interakce mezi plnivem a matricí, a tím i lepší abrazivzdornosti.

Tabulka č.12: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite® 67G (postup B).

Vzorky	Koncentrace nanoplňniva [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	148	468	806

PVC plastisol + Dellite® 67G (postup B)	1	90	349	566
	2	75	263	530
	3	47	217	454

Graf č. 17: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite® 67G (postup B).

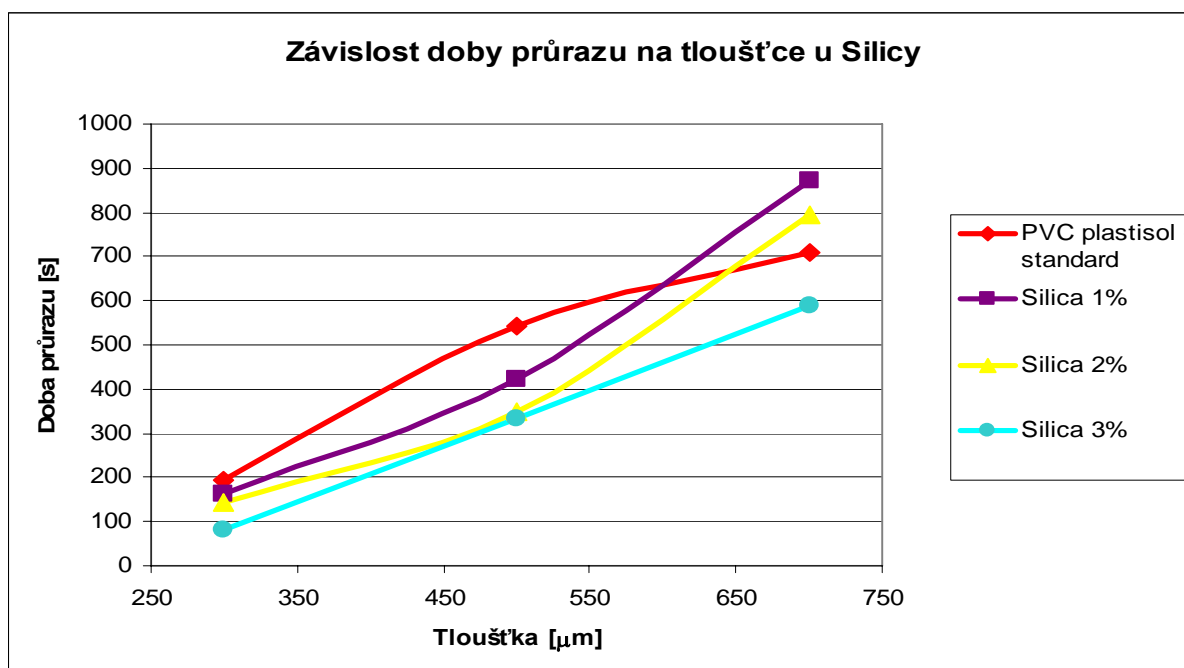


Při měření abrazivzdornosti u PVC plastisol - standard a PVC plastisol + silica byly zjištěny změny v dobách průrazu – viz tabulka č.13 a graf č.18. Při tloušťce 300 a 500 μm došlo ke snížení doby průrazu při všech koncentracích silicy. Naopak u tloušťky 700 μm při 1 a 2% koncentraci silicy se doby průrazu zvýšily.

Tabulka č.13: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + silica.

Vzorky	Koncentrace silicy [%]	Doba průrazu při tloušťce 300 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 500 μm [s]	Doba průrazu při tloušťce 700 μm [s]
PVC plastisol	0	192	542	711
PVC plastisol + silica	1	162	421	874
	2	142	347	794
	3	80	335	588

Graf č. 18: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Silica.



Nejlepší výsledky byly naměřeny u PVC plastisol + Silica a u PVC plastisol + Cloisite[®] Na⁺ (postup B).

Z naměřených výsledků abrazivzdornosti je patrné, že u jednotlivých nanoplňiv nedošlo při přípravě předsměsi k interkalaci do polymerní matrice, tím se nezlepšily mechanické vlastnosti nanokompozitů. V tomto případě se pravděpodobně nanoplňivo chová jako „obyčejné“ plnivo. Zvyšováním obsahu nanoplňiva v receptuře PVC plastisolu se

změkčovací spotřebuje na nanoplnivo, které má velký povrch. Výrazně se tak mění poměr PVC – změkčovací (vyšší obsah PVC, nižší obsah změkčovadla), což vede k neúplné želatinaci PVC a v konečném důsledku ke zhoršení mechanických vlastností, jako abraze, pevnost lepeného spoje ve smyku nebo v tahu.

13.10 Stanovení interkalace a exfoliace

Stanovení interkalace a exfoliace mělo být provedeno u vybraných typů nanoplniv. Z naměřených výsledků jednotlivých zkoušek nebyl zjištěn pozitivní vliv nanoplniva na vybrané vlastnosti PVC plastisolu, proto se tato stanovení neprováděla.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na stanovení vlivu nanoplňiv na vlastnosti PVC plastisolu pro ochranu spodku karoserie. Byly stanoveny vlivy koncentrace nanoplňiv na adhezi, Binghamovskou viskozitu, vytlačovatelnost, pevnost lepeného spoje ve smyku, pevnost v tahu a tažnost při přetržení, tvrdost Shore A a odolnost vůči abrazi.

Na základě přehledu současně vyráběných nanoplňiv bylo vybráno 18 typů nanoplňiv na bázi montmorillonitu.

Prvním krokem bylo hodnocení adheze celkem 18 směsí PVC plastisolu s různým typem nanoplňiva v koncentraci 3 hm.% na plech s povrchovou úpravou (kataforézou používanou ve ŠKODA AUTO). Z této skupiny byly vybrány tři typy nanoplňiv s výbornou adhezí. Tyto tři typy nanoplňiv (Cloisite[®] Na⁺, Dellite[®] PVC, Dellite[®] 67G) byly srovnávány se silicou, která je běžným plnivem do PVC plastisolů. Předsměsi nanoplňiv

Cloisite[®] Na⁺ a Dellite[®] 67G byly připraveny dvěma různými postupy přípravy (A, B). Předsměs nanoplňiva Dellite[®] PVC byla připravena pouze postupem A. Silica byla zamíchána přímo do směsi PVC plastisolu. Hmotnostní koncentrace jednotlivých nanoplňiv v PVC plastisolu byla 1, 2 a 3 %.

U zkoušek adheze při želatinačních podmínkách 125 °C/15 minut byl u směsi Dellite[®] 67G (postup A, B) zjištěn vliv koncentrace nanoplňiv na výsledek. S rostoucí koncentrací se adheze snížila na minimum. U ostatních receptur nanoplňiv se vliv koncentrace neprojevil. Adheze byla výborná u všech koncentrací. Nejhorší výsledky byly stanoveny u silicy, u které došlo ke ztrátě adheze k plechu s povrchovou úpravou.

Při stanovení viskozit a vytlačovatelnosti byla naměřena rostoucí Binghamovská viskozita směsi a tedy i snižující se vytlačovatelnost s rostoucí koncentrací nanoplňiv. Základní vliv byl zaznamenán u silicy, kde již při 2% koncentraci byla viskozita mimo rozsah měření viskozimetru a vytlačovatelnost při 3% koncentraci byla téměř nulová. V případě Cloisite[®] Na⁺ (postup A, B) nebyly zjištěny téměř žádné odchylky v hodnotách viskozit ani vytlačovatelnosti v závislosti na koncentraci nanoplňiva ve srovnání se standardní recepturou PVC plastisolu.

Při zkouškách pevnosti lepeného spoje ve smyku byl nejlépe hodnocen Cloisite[®] Na⁺ (postup A), který dosahoval nejvyšších hodnot zároveň s PVC plastisolem – standard. U ostatních receptur se pevnost lepeného spoje ve smyku snižovala s rostoucí kon-

centrací nanoplňiva. Nejvyšší závislost na koncentraci se projevila u silicy, u které se pevnost ve smyku 2,28 MPa snížila na 0,89 MPa.

U pevnosti v tahu při přetržení nebyl zjištěn zásadní vliv koncentrace nanoplňiv. Hodnoty pevnosti v tahu byly téměř u všech koncentrací srovnatelné. Jen u Dellite[®] 67G (postup B) a silicy bylo naměřeno zvýšení pevnosti v tahu vlivem koncentrace. Nejvyšších hodnot dosáhla silica, a to 4,32 MPa při 3% koncentraci. U tažnosti dosáhla maximálních hodnot opět silica, a to 251 %. U ostatních receptur se tažnost s koncentrací snižovala, kromě Dellite[®] PVC.

Při zkouškách tvrdosti nebyly zjištěny velké rozdíly mezi jednotlivými recepturami. Nejvyšší tvrdost byla zjištěna u směsi Dellite[®] 67G (postup A), a to 52 ShA. Nejnižší tvrdost byla u směsi Dellite[®] PVC, a to 48 ShA.

Z měření abrazivnosti metodou Sablux bylo zjištěno téměř u všech receptur snížení doby průrazu v závislosti na koncentraci nanoplňiva. Nejhorších výsledků ze všech směsí dosáhl Dellite[®] 67G (postup A). Nejlepších výsledků bylo dosaženo u silicy a u Cloisite[®] Na⁺ (postup B). Porovnáním vybraných postupů (A, B) přípravy předsměsi bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti směsi připravené postupem B jsou lepší než v případě postupu A.

Porovnáním jednotlivých výsledků aplikovaných zkoušek byl vybrán jako nejlépe vhodné nanoplňivo pro PVC plastisol Cloisite[®] Na⁺ připravený postupem B. Zachoval dobré vlastnosti PVC plastisolu – standard a některé vlastnosti, jako viskozitu nebo pevnost v tahu zlepšil. Výsledky abraze byly při tloušťkách vrstvy 300, 500 a 700 μm u 1% koncentrace nanoplňiva vyšší než u PVC plastisolu – standard a u ostatních koncentracích s ním byly srovnatelné.

Za těchto podmínek je využití nanoplňiv na bázi montmorillonitu v PVC plastisolech pro automobilový průmysl možné, ale zatím ne příliš vhodné. Důvodem by byla vyšší cena plastisolu, vyšší náklady i náročnost na přípravu předsměsi nanoplňiva bez výrazného zlepšení mechanických vlastností, což je v současné době nereálné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] www.dplast-eftec.cz
- [2] <http://www.konference.cz/conference.cfm?EventID=C0685>
- [3] <http://www.nanotrade.cz/>
- [4] <http://www.szu.cz/chzp/voda/pitna-voda/demivod.html>
- [5] <http://www.mssch.cz/old/ma/cefic/9815cz.html>
- [6] Kubík, J., Gřunděl, F., et al. *PVC: výroba, zpracování a použití*. 2. vyd. Praha 1: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [7] www.dplast.cz
- [8] <http://www.gate2biotech.cz/co-jsou-nanotechnologie/>
- [9] Blaha Jan: *Nanoplňniva a jejich použití*. Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2005
- [10] Krejčí Ondřej: *PE/EVA NANOKOMPOZITY, příprava, vlastnosti a použití*. Bakalářská práce, UTB ve Zlíně, 2006.
- [11] <http://departments.fsv.cvut.cz/k135/ge10/geopmss.doc>
- [12] <http://old.mendelu.cz/>
- [13] http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/system_min/s_4959.php
- [14] <http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460>
- [15] http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm
- [16] www.pvoc.sk/nano/databazy.php
- [17] <http://www.velebil.net/mineraly/abc/jilove-mineraly.html>
- [18] <http://www.izolace.cz/http/>
- [19] www.nanoclay.com
- [20] <http://www.claytone.net/claytones.asp>
- [21] www.sud-chemie.com
- [22] <http://www.laviosa.it/ita/>
- [23] PZN 0003 – 99 Podniková norma firmy D PLAST – EFTEC. Stanovení adheze.

- [24] ISO 1183 : 1987 Plasty. Metoda stanovení hustoty a relativní hustoty nelehčených plastů.
- [25] ISO 3219 : 1993 Plasty. Stanovení viskozity rotačním viskozimetrem s definovanou smykovou rychlostí.
- [26] PZN 3157 – 99 Podniková norma firmy D PLAST – EFTEC. Stanovení vytlačovatelnosti tmelů.
- [27] ISO 4587:1979 Lepidla – stanovení smykové pevnosti v tahu tuhých adhezendů na přeplátovaných tělesech.
- [28] ISO 37 – 1977 Pryž z vulkanizovaných nebo termoplastických kaučuků. Stanovení tahových vlastností.
- [29] ISO 868 : 1985 Plasty a ebonit. Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Schore).
- [30] PZN 3108 – 99 Podniková norma firmy D PLAST – EFTEC. Stanovení abrazi-vzdornosti metodou Sablux.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid.
Ti ₃ (PO ₄) ₄	Fosforečnan titaničitý.
H ₂ ZrF ₆	Kyselina hexafluor zirkoničitá
DIDP	diisodecyl ftalát
DINP	diisononyl ftalát
SBR	Styren butadienový kaučuk
SiO ₄ ⁴⁻	Kyselina ortokřemičitá
nm	nanometr
μm	mikrometr
mmol	milimol
MMT	Montmorillonit
Å	Angstrom- jednotka délky
SiO ₂	Oxid křemičitý
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý
τ_B	Binghamovská mez toku
η_B	Binghamovská viskozita
D	Smyková rychlost
m	Hmotnost vytlačeného tmelu za 30 s
t	Doba vytlačování = 30 s

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1: Nanášení ochranné vrstvy PVC plastisolu [1].....	11
Obrázek č.2: Typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matrici [9].....	19
Obrázek č.3: Typy přípravy nanokompozitů [9].....	20
Obrázek č.4: Stavba tetraedru [12].....	22
Obrázek č.5: Stavba oktaedru [12].....	23
Obrázek č.6: Struktura smektitů. Hnědé osmistěny tvoří oktaedrickou síť s centrálním atomem křemíku, případně hliníku (hnědá kulička), který je vázaný s 6 atomy kyslíku (červené kuličky). Modré čtyřstěny tvoří tetraedrickou síť s centrálním atomem křemíku, případně hliníku (modrá kulička), který je vázaný se 4 atomy kyslíku (modré kuličky). V mezivrstvách jsou vyměnitelné kationy (vápník, sodík, draslík) obalené vodou [16].....	24
Obrázek č.7: Síť oktaedru a tetraedru [17].....	26
Obrázek č.8: Struktura montmorillonitu [18].....	27
Obrázek č.9: Typy porušení lepeného spoje [27].....	42
Obrázek č.10: Metoda Sablux [30].....	44

SEZNAM TABULEK

Tabulka č.1: Příprava předsměsi nanoplňiva.....	37
Tabulka č.2: Modelová receptura.....	39
Tabulka č.3: Adheze vzorků při různých želatinačních podmínkách.....	45
Tabulka č.4: Adheze vybraných typů při různých koncentracích nanoplňiva nebo sílicy....	50
Tabulka č.5: Hustoty u jednotlivých vzorků.....	53
Tabulka č.6: Binghamovská mez toku a Binghamovská viskozita u jednotlivých vzorků..	54
Tabulka č.7: Hodnoty pevnosti lepeného spoje ve smyku, pevnosti lepeného spoje v tahu a tažnosti při přetržení u jednotlivých vzorků.....	57
Tabulka č.8: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A).....	63
Tabulka č.9: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B).....	64
Tabulka č.10: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A).....	65
Tabulka č.11: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup A).....	66
Tabulka č.12: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup B).....	67
Tabulka č.13: Hodnoty doby průrazu u PVC plastisol + silica.....	68

SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1: Srovnání adhezí jednotlivých nanoplniv s PVC standardem při 125 °C/15 minut.....	48
Graf č. 2: Srovnání adhezí při podmínkách želatinace 140 °C/15 minut.....	48
Graf č. 3: Srovnání adhezí při podmínkách želatinace 160 °C/15 minut.....	49
Graf č. 4: Adheze při želatinačních podmínkách 125 °C/15 minut.....	51
Graf č. 5: Adheze při želatinačních podmínkách 140 °C/15 minut.....	52
Graf č. 6: Adheze při želatinačních podmínkách 160 °C/15 minut.....	52
Graf č. 7: Závislost Binghamovské viskozity na koncentraci nanoplniv a silicy.....	56
Graf č. 8: Závislost vytlačovatelnosti na koncentraci nanoplniv a silicy.....	58
Graf č. 9: Srovnání pevnosti lepeného spoje ve smyku.....	59
Graf č. 10: Srovnání pevnosti v tahu při přetržení.....	60
Graf č. 11: Srovnání tažnosti při přetržení.....	61
Graf č. 12: Srovnání tvrdosti Shore A.....	62
Graf č. 13: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup A).....	64
Graf č. 14: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Cloisite [®] Na ⁺ (postup B).....	65
Graf č. 15: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite [®] PVC (postup A).....	66
Graf č. 16: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup A).....	67

Graf č. 17: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Dellite [®] 67G (postup B).....	68
Graf č. 18: Srovnání abrazivzdornosti PVC plastisolu s PVC plastisol + Silica.....	69