

SBORNÍK KONFERENCE

PLASTKO 2016

20. – 21. 4. 2016



Sborník příspěvků z konference PLASTKO 2016, 20. — 21. 4. 2016

© Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Univerzitní institut, Nad Ovčírnou III. 3685, 760 01 Zlín.

Zlín 2016. První vydání.

Zodpovědná osoba: Ing. Ivana Bartoníková

Sazba a grafická úprava: Ing. Ivana Bartoníková, Ing. Přemysl Strážnický

Upozornění: Všechna práva vyhrazena. Rozmnožování a šíření této publikace je jakýmkoli způsobem bez výslovného písemného svolení vydavatele trestné. Příspěvky neprošly redakční ani jazykovou úpravou. Za jazykovou úpravu odpovídají autoři textů jednotlivých příspěvků.

www.plastko.utb.cz/index.php/sbornik

ISBN: 978-80-7454-590-0

ORGANIZAČNÍ VÝBOR

I. Bartoníková, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

D. Kreizlová, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

P. Strážnický, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Z. Dorotíková, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

J. Jaroš, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

M. Hespodáriková, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

J. Strážnická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

J. Henčl, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

T. Sába, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

J. Bartošová, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

VĚDECKÝ VÝBOR

P. Sába, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

J. Toufar, Plastikářský klastr

D. Hausner, Plastikářský klastr

V. Pavlínek, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

I. Kuřitka, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

T. Sedláček, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

V. Sedlařík, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

A. Mráček, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

B. Hausnerová, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

R. Stoček, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

P. Slobodian, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

N. Kazantseva, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

N. Saha, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

P. Urbánek, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ PROJEKTU.....	6
PROGRAM.....	7
PŘEDNÁŠKY.....	11
Plenární přednášky.....	12
1. Sekce.....	18
2. Sekce.....	54
3. Sekce.....	77
4. Sekce.....	115
POSTEROVÁ SEKCE.....	219

PŘEDSTAVENÍ PROJEKTU “ROZVOJ CTT NA UTB VE ZLÍNĚ”

Centrum transferu technologií Univerzitního institutu UTB ve Zlíně zahájilo dne 1. 7. 2014 udržitelnost projektu „**Rozvoj CTT na UTB ve Zlíně**“. Níže základní informace o projektu.

IDENTIFIKAČNÍ ÚDAJE O PROJEKTU:

Název projektu: Rozvoj CTT na UTB ve Zlíně

Registrační číslo projektu: CZ.1.05/3.1.00/10.0205

Příjemce: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Název operačního programu: OP Výzkum a vývoj pro inovace

Číslo operačního programu: CZ.1.05

Název prioritní osy: Komercializace a popularizace VaV

Číslo prioritní osy: 3

Název oblasti podpory: Komercializace výsledků výzkumných organizací a ochrana jejich duševního vlastnictví

Číslo oblasti podpory: 3.1

Číslo výzvy: 10

Název výzvy: Výzva č. 3.3 pro oblast podpory 3.1_Komercializace výsledků výzkumných organizací a ochrana jejich duševního vlastnictví

Datum zahájení projektu: 01/09/2010

Datum zahájení realizace projektu: 1/7/2012

Datum ukončení realizace projektu: 30/06/2014

Celkové výdaje projektu: 18 079 217,00

Celkové zdroje připadající na způsobilé výdaje: 16 186 009,00

Celkové nezpůsobilé výdaje: 1 893 208,00

Dotace projektu:

Strukturální fond: 13 758 107,65

Státní rozpočet: 2 427 901,35

Odkaz na internetové stránky OP VaVpI: <http://www.opvavpi.cz/>

CÍLE, VÝSLEDKY:

Globálním cílem projektu byl rozvoj činnosti Centra transferu technologií od podpory efektivního výzkumu a vývoje přes zabezpečování ochrany výsledků duševního vlastnictví až k funkčnímu transferu technologií – výstupů VaV vznikajících na UTB ve Zlíně – směrem k aplikační sféře.

Tento cíl byl realizován skrze specifické cíle projektu – budování týmu CTT realizujícího na půdě UTB strategii komercializace včetně správy duševního vlastnictví na bázi odpovídajícího informačního systému, rozšiřování sítě průmyslových partnerů pro realizaci transferu technologií - s následujícími výsledky:

Vybudovaný kvalitní tým CTT se zkušenostmi s přípravou výsledků VaV ke komercializaci. Implementovaná, optimalizovaná a na souboru reálných výsledků VaV na UTB ve Zlíně zkušebně ověřená strategie komercializace.

Optimalizovaný a pilotně ověřený informační systém pro správu duševního vlastnictví a transfer technologií (IP management).

Vybudovaná síť partnerů z aplikační sféry spolupracujících s UTB ve Zlíně v portfoliu výsledků VaV.

PROGRAM

Středa 20. 4. 2016

8:00-9:00 Registrace účastníků

9:00-9:10 Zahájení konference, Petr Sáha, rektor UTB Zlín

9:10-9:40 Plenární přednášky

Představujeme Centrum transferu technologií

Ivana Bartoníková, Centrum transferu technologií

Výzkumné kapacity Centra polymerních systémů

Vladimír Pavlínek, Centrum polymerních systémů

Dopolední sekce POVRCHOVÉ ÚPRAVY

9:40-10:00 Low-cost and in-line plasma treatment of polymeric web materiál

Dušan Kováčik, CEPLANT

10:00-10:20 Výroba polymerních membrán ve formě dutých vláken metodou inverze fází

Robert Válek, MemBrain

10:20-10:40 Open-air plasma úpravy povrchů výrobků z plastů

Jiří Lonský, LONTECH

10:40-11:00 Přestávka na kávu

11:00-11:20 Využití plazmové technologie pro povrchové úpravy práškových materiálů a plastových výrobků

Petr Špatenka, SurfaceTreat/ FS ČVUT

11:20-11:40 Nové trendy v povlakování forem pro vstřikování plastů

Slavomír Hořejš, VÚHŽ

11:40-12:00 Komplexní řešení izolačních podstřešních systémů pro stavebnictví

Jan Čeřovský, JUTA

12:00-13:20 OBĚD

Odpolední sekce SUROVINY

13:20-13:40 **Plastomery Vistamaxx (nové možnosti využití) a
Vysoce účinná maziva pro vstřikolisy**

Tomáš Honek, Zdeněk Nacházel, ExxonMobil Chemical

13:40-14:00 **ALBIS ALCOM – compoundované speciality pro aplikace, kde pracujeme
s vedením světla, elektřiny a tepla**

Pavel Černožorský, Ladislav Libřický, ALBIS PLASTIC CR

14:00-14:20 **Nová vývojová řada emulzních a pastotvorných PVC**

Juraj Obuch, FORTISCHEM

14:20-14:40 **Speciální platforma pro marking a detekci výrobků z plastů**

Laszlo Mednyanszky, POLYONE

14:40-15:00 **Funkční aditiva pro plněné směsi**

Jan Vrana, HSH CHEMIE

15:00-15:20 **Čistící granuláty**

Petr Vaňhara, Dana Šubrtová, VELOX

15:30-16:30 **Prohlídka Centra polymerních systémů**

17:00-19:00 **Posterová sekce**

19:00-22:00 **Společenský večer – raut**

Čtvrtek 21. 4. 2016

8:30-9:00 Registrace

9:10-9:40 Plenární přednáška

Plasty v regionu, region pro plasty?!

David Hausner, Plastikářský klastr

Dopolední sekce TECHNOLOGIE a MĚŘENÍ

9:40-10:00 Statické zmiešavače PROMIX

Pavol Cacara, CASPRO

10:00-10:20 Characterization of polyurethane based materials by hyphenated pyrolysis and desorption techniques, advances and limitations

Franky Puype, Jiří Samsoněk, ITC Zlín

10:20-10:40 Plasty a s nimi spojené technologie v automotive

Ladislav Glogar, Automobilový moravskoslezský klastr

10:40-11:00 Přestávka na kávu

11:00-11:20 Radiační síťování – metoda zlepšování vlastností polymerů

Michal Daněk, BGS

11:20-11:40 Extrúzne vyfukovacie stroje a súvisiace periférne zariadenia

Jana Rajnáková, 1. PlastCompany

11:40-12:00 Termální čistící pece na čištění polymery znečištěných kovových dílů

Jan Král, COMPUPLAST

12:00-13:00 OBĚD

Odpolední sekce VÝROBKY

13:00-13:20 Ovíjecí strečová fólie pro zemědělce

Jan Stůj, GRANITOL

13:20-13:40 Speciální modifikace PMMA extrudovaných desek pro stavebnictví

Petr Kuběna, POLYCASA

13:40-14:00 Vlákňité a kompozitní nanostruktury

Dušan Kimmer, SPUR

14:00-14:20 Originální design plastikářských výrobků odkaz prof. Škarky

*Jan Görig, Přemysl Strážnický, Jarmila Strážnická, Radomila Soukalová,
UTB Zlín*

14:20-14:40 Změkčovadla ve vinylových podlahových krytinách

Marek Šindelář, FATRA

14:40-15:00 High quality filaments for 3D printing

Josef Doleček, PARZLICH

15:00-15:20 Přestávka na kávu

15:20-17:20 Studentská sekce

17:20 Ukončení konference

PŘEDNÁŠKY

Představujeme Centrum transferu technologií



Bartoníková Ivana

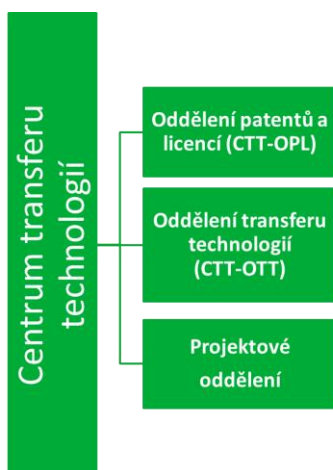
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum transferu technologií,

Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín

E-mail: bartonikova@uni.utb.cz <http://isctt.utb.cz/>

Centrum transferu technologií (CTT)

Je zřízeno jako specializované pracoviště pro spolupráci s aplikační sférou a transfer výsledků V a V. Vytváří tedy podmínky pro vznik účinných vazeb mezi výzkumnými týmy UTB ve Zlíně a aplikační sférou, vedoucí k rozšíření a urychlení přenosu poznatků z výzkumných pracovišť do průmyslu. CTT bylo zřízeno k 1.1.2008 a je začleněno v organizační struktuře Univerzitního institutu, je tvořeno Oddělením patentů a licencí (CTT-OPL), Oddělením transferu technologií (CTT-OTT) a Projektovým oddělením.



CTT-OPL provádí veškeré služby a činnosti týkající se oblasti duševního vlastnictví, především pak služby související se zabezpečením průmyslově právní ochrany výsledků UTB, zejména se jedná o agendu související s uplatněním práva na předmět průmyslového

vlastnictví, dále je zajištěno přímé zastupování UTB před Úřadem průmyslového vlastnictví (ÚPV) ČR, Světovou organizací duševního vlastnictví (WIPO), Úřadem Evropské unie pro duševní vlastnictví (EUIPO) a Evropským patentovým úřadem (EPO) a zprostředkování zastoupení UTB před národními úřady jednotlivých zemí, poradenské a konzultační služby v oblasti duševního vlastnictví.

CTT je tedy významným pojítkem mezi UTB a průmyslovou praxí díky specializovaným patentovým službám, které jeho pracovníci provádějí nejen interně pro UTB, ale také externě pro průmyslové subjekty.

CTT a jeho pracovníci jsou členy celé řady profesních sdružení:

- Asociace inovačního podnikání České republiky, z. s.
- Společnost vědeckotechnických parků ČR, z. s.
- Transfera.cz
- European Patent Institute
- Komora patentových zástupců ČR.

CTT nabízí komplexní služby v oblasti ochrany duševního vlastnictví, konzultantskou a informační činnost související s uzavíráním licencí, podporuje komercializaci výsledků UTB ve Zlíně a řeší transferové projekty na národní i mezinárodní úrovni.

Komercializace na CTT

Komercializace na CTT je součástí strategického záměru UTB, který má za úkol transformovat stávající UTB do kategorie podnikatelské univerzity v souladu s Dlouhodobým záměrem vzdělávací, vědecké, výzkumné, vývojové a inovační, umělecké a další tvůrčí činnosti UTB na období 2016 – 2020.

Z hlediska strategického záměru transformace do podoby podnikatelské univerzity má přenos výsledků V a V do praxe zásadní význam. V postupu komercializace V a V výstupů se uplatňují Baťovské principy podnikání, které jsou stále aktuální.

Dosavadní zkušenosti a výsledky CTT

Za dobu své existence vykazuje CTT výsledky zejména v oblasti tvorby a managementu znalostí a duševního vlastnictví.

Bylo vybudováno rozsáhlé portfolio chráněných výsledků duševního vlastnictví v podobě patentů (110), užitných vzorů (126), průmyslových vzorů (88) a ochranných známek (20).

Pracovníci CTT mají praktické zkušenosti s transferovými aktivitami, které získali v domácím i zahraničním prostředí.

CTT se rovněž podílelo na tvorbě metodik systému komercializace výsledků V a V, které vznikly v rámci předchozích projektů CTT.

Za celou dobu existence CTT byla také realizována četná spolupráce s komerčními subjekty, např. v podobě uzavření celkem 12 licenčních smluv, řady dalších smluv s obsahem licenčního ujednání a smluv o spolupráci a využití výsledků V a V při řešení společného projektu.

Čisté prostory Univerzitního institutu



Ke komercializaci slouží také čisté prostory Univerzitního institutu, které splňují požadavky pro zařazení do třídy čistoty „C“ na základě požadavku normy ČSN EN ISO 14644 Čisté prostory a příslušné řízené prostředí v souladu s požadavky normy ČSN EN ISO 13485 Systém managementu jakosti ZP.



Podmínky provozování čistých prostor jsou předmětem periodického dohledu notifikované osoby NB 1023 Institutu pro testování a certifikaci, a.s. Zlín.

Možnosti spolupráce s praxí:

- Pronájem kancelářských nebo laboratorních prostorů
- Realizace společných inovačních nebo výzkumných projektů
- Využití služeb pracovníků Centra transferu technologií
- Účast se konferencích, seminářích, workshopech a dalších akcí pořádaných Univerzitním institutem



Výzkumné kapacity Centra polymerních systémů

Vladimír Pavlínek

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů,

Třída Tomáše Bati 5678, 76001 Zlín

pavlinek@cps.utb.cz; <http://www.cps.utb.cz>

Centrum polymerních systémů (CPS) je výzkumnou jednotkou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je budována od roku 2011. Personální a přístrojové zajištění Centra umožňuje nabízet spolupráci akademickým institucím a průmyslovým podnikům jak v základním, tak i aplikovaném výzkumu a vývoji, či inovacích, formou společného projektu nebo zakázkami smluvního výzkumu. Centrum je zaměřeno na oblasti přípravy, zpracování a charakterizace polymerních materiálů a kompozitů, včetně návrhu a přípravy produktů na polymerní bázi, přičemž jsou rozvíjeny související oblasti základních vědeckých disciplín. Pracovníci Centra také vyučují na univerzitě, zejména školí doktorandy.

Stavebně-technická část projektu zahrnovala výstavbu nového objektu CPS s předpokládanou kapacitou 112 pracovníků (fyzických osob) a jeho vybavení moderní přístrojovou technikou v souladu s plánovanými výzkumnými programy. Budova má laboratorní trakt obsahující těžké laboratoře vybavené zpracovatelskými zařízeními odpovídajícími plastikářským a gumárenským technologiím, mikroskopické a spektroskopické laboratoře pro analýzy materiálů a přísad, laboratoře pro chemické a fyzikální analýzy plastů a kompozitů i mikrobiologickými a biologickými laboratořemi potřebnými pro výzkum v oblasti biomateriálů. Laboratorní, i technologický trakt byly postaveny modulárním systémem s vizí dalšího rozvoje infrastruktury. V administrativním traktu jsou pak pracovny výzkumníků, podpůrných pracovníků i managementu CPS a open space pracovny doktorandů.

Centrum polymerních systémů je součástí vysokoškolského ústavu „Univerzitní institut“ a je tak odděleno od jednotlivých fakult univerzity, nicméně řada pracovníků působí současně na fakultách i na CPS. V rámci fakult se pracovníci zapojují do vzdělávacího procesu ve všech stupních studia, přičemž je hlavní důraz kladen na výchovu doktorandů. Aktivně se do činnosti CPS zapojují studenti jak magisterského, tak zejména doktorského stupně studia, kteří jsou vnímáni jako významná výzkumná kapacita CPS. Výzkumné týmy mají významný podíl zahraničních pracovníků.

Centrum polymerních systémů se vnitřně člení na 2 výzkumné programy, kdy každý má 4 oborově zaměřené výzkumné skupiny.

Výzkumný program „Zpracování progresivních polymerních systémů“

- Zpracování plastů
- Bioaktivní polymerní systémy
- Povrchové úpravy materiálů
- Gumárenské procesy a materiály

Výzkumný program „Pokročilé polymerní kompozitní systémy“

- Multifunkční nanomateriály
- Systémy se senzorickými vlastnostmi
- Kompozity s elektrickými a magnetickými vlastnostmi
- Biokompozitní systémy

Centrum polymerních systémů nabízí svou kapacitu při realizaci smluvního výzkumu na zakázku pro průmyslové partnery, řešení společných projektů výzkumu, vývoje a inovací s využitím dotačních titulů, řešení technických a technologických problémů praxe, zpracování analýz a odborných studií při využití moderní přístrojové techniky.

Centrum dále poskytuje poradenskou a konzultační činnost, realizaci odborných školení, workshopů a tematicky zaměřených konferencí.

Centrum polymerních systémů je členem ECP4, The European Composites, Plastics and Polymer Processing Platform, která sdružuje špičková Evropská výzkumná pracoviště, regionální plastikářské klastry a Evropské zpracovatele plastů a kompozitních materiálů. Centrum polymerních systémů také těží ze spolupráce v rámci Polymer Processing Society Network, která sdružuje více než 400 partnerů po celém světě. Společnost podporuje výzkum a technické inovace ve zpracovatelství polymerů a představuje také názorové fórum pro inženýry a výzkumníky.

Za relativně krátkou dobu své existence se CPS může pochlubit více než stovkou užitných vzorů a patentů, velkým počtem publikací a objemu smluvního výzkumu a několika desítkami úspěšných absolventů doktorského studia. Za zmínku jistě stojí, že v posledním hodnocení aktivit 48 českých vědeckých center, které provádí Lidové noviny, se CPS umístilo na 8. místě.

Plasty v regionu, region pro plasty?!

David Hausner

Plastikářský klastr s.r.o.

Cílem přednášky je seznámit (nejen) posluchače se situací a stavem oboru zpracování plastů v regionu střední Moravy včetně porovnání se situací v ČR obecně.

Plastikářský klastr byl založen v únoru 2006 formou zájmového sdružení právnických osob s cílem vytvořit komunikační fórum pro své (ne)členy – zpracovatele plastů, vysoké a střední školy, ale i pro laickou veřejnost a regionální exekutivu. Hlavními důvody k založení klastru byla především tradičně silná pozice plastikářského průmyslu ve Zlínském kraji (spolu s gumaři představuje nejvýkonnější průmyslový segment regionu), na druhé straně však nedostatek kvalifikované pracovní síly, chybějící výzkumné a vývojové zázemí pro zpracovatele plastů, potřeba odpovídající vyjednávací pozice při nákupu služeb a produktů a účinného prosazování zájmů odvětví.

Význačnou vnitřní definicí a mottem Plastikářského klastru je jednoduché a srozumitelné konstatování: *Klastr je sdružení těch, co se znají, a i když si třeba konkurují, tak chtějí spolupracovat, protože ví, že na tom vydělají.*

A co je důvodem existence klastrových aktivit?! :

Zvýšení konkurenceschopnosti členských firem Plastru aplikací nových surovin a aditiv.
Zavedení nových technologií ve členských firmách Plastru. Eliminace slabých stránek malých a středních firem, které nemají vybudovanou infrastrukturu pro testování nových materiálů.

Low-cost and in-line plasma treatment of BOPP films

D. Kováčik^{1,2*}, J. Maxa², D. Skácelová¹, J. Kršková¹, M. Stupavská¹, A. Zahoranová²,
M. Černák^{1,2}

¹*CEPLANT, Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic*

²*Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics,
Comenius University, Mlynská dolina, 842 48 Bratislava, Slovak Republic*

*E-mail: dusan.kovacik@mail.muni.cz

ABSTRACT: Polymers like polypropylene (PP) are frequently used as films and foils for packaging, protective coatings and sealing applications, because of their superior bulk properties. However, PP films have limitation to their adhesion properties due to their non-polar nature and low surface energy. Therefore, surface treatments are usually necessary to improve the wettability and consequently the adhesive properties. In this research the biaxially oriented polypropylene (BOPP) film was surface treated by air-plasma generated using diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) and roll-to-roll corona system from Ahlbrandt System GmbH. Efficiency of both atmospheric pressure plasma systems was compared. The surface wettability of the untreated and plasma treated BOPP films was evaluated using water contact angle measurement, BOPP film surface morphology after treatment was investigated by SEM analyse, whereas topography by AFM. Characterization of the plasma-induced surface changes was performed using XPS and ATR-FTIR spectroscopy. The adhesion of plasma treated BOPP film was studied by the tape peel test measurement. It was given attention also to ageing phenomena of plasma treated BOPP films.

1. Introduction

Due to the excellent mechanical properties, perfect corrosion resistance and relatively low cost *polypropylene (PP)* is one of the most used polymeric materials increasingly replacing the traditional engineering materials. Biaxially oriented polypropylene (BOPP) films are produced by melting polypropylene, extruding a film of and subsequent stretching, i.e. orienting it in the machine and cross directions. BOPP films have excellent optical properties, high strength, light weight, thermal stability, chemical resistance and good barrier properties against water vapour. The utilization of BOPP films includes electrical industry for the production of capacitors, food industry for packaging, further wrapping of flowers and gifts,

as they feature brilliant gloss.

However, polypropylene is innately hydrophobic, low surface energy material, and thus does not adhere well to other materials. It is necessary to modify its surface to increase the surface energy and improve adhesion properties without change in its bulk properties for many commercial applications. The basic principle of surface modification technologies is to introduce the polar groups such as amine, carbonyl, hydroxyl, and carboxyl functional groups to the polymer surface. The improved adhesion to other layers is mostly due to a purely physical interaction or the formation of weak interactions such as hydrogen bonds, Van der Waals forces or dipolar interactions [1].

The application of cold plasmas to modify surface properties of polymers is a rapid and environmentally friendly process which could potentially become an alternative to chemical ways of surface modification [2] or flame treatment [3]. The advantage of this technique is that plasma treatment only changes the uppermost atomic layers of polymer without modifying the bulk properties. Therefore, the modification depth of the plasma treatment is only a few nanometers [2, 4].

The atmospheric pressure plasma treatment processes have considerable advantages over the other used technologies such as low pressure plasma treatment [5-7], flame [8] and priming treatments of BOPP films. Plasma systems operating at atmospheric pressure have no use of expensive and usually complicated vacuum and pump systems, material can be treated in continuous regime without necessary to treat material in batches. On the other hand from the industrial point of view only atmospheric pressure plasma systems working primarily in ambient air and generating non-equilibrium, uniform plasma of high power density with as large active plasma field as possible have a potential to be used at real polymer films industry conditions. The systems that can fulfill these requirements include mainly industrial corona [9-10] and dielectric barrier discharges [11-12].

In this paper we deal with the research focused on ambient air atmospheric pressure plasma

treatment of BOPP films using two different plasma systems. One of them was a roll-to-roll corona system and the second one a system for treatment of rigid or flexible samples based on diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) [13, 14].

Efficiency of both atmospheric pressure plasma systems was compared. The surface wettability of the untreated and plasma treated BOPP films was evaluated using contact angle measurement, BOPP film surface morphology after treatment was investigated by SEM analyse, whereas topography by AFM. Characterization of the plasma-induced surface changes was performed using XPS and ATR-FTIR spectroscopy. The adhesion of plasma treated BOPP film was studied by the tape peel test measurement. Once treated, plasma-modified surfaces may not be stable, there are often changes in the wettability, surface chemistry, or adhesion properties as a function of storage time after treatment, thus we gave attention also to ageing phenomena.

2. Experimental

As a material for experiments BOPP cigarette film from *Terichem, a.s., Slovakia* with the thickness 25 μm and square weight 22.8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ was used. Two types of atmospheric pressure plasma systems were used for plasma modification of BOPP film surface. Plasma treatment was carried out using a commercial roll-to-roll corona system from Ahlbrandt System GmbH (Fig. 1a) and reactor for surface treatment of rigid or flexible samples up to A4 size based on DCSBD (Fig. 1b).

Corona system has a volume configuration of electrodes with a grounded cylinder electrode isolated by a ceramic layer. Plasma burns between a rotating cylinder and a detachable electrode with gaps, which serve as an air outlet. Plasma was generated in ambient air at atmospheric pressure, at room temperature and at the square power density ($2.56 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). The samples were treated 1, 3, 5 and 10 seconds. BOPP film was attached to the cylinder, whose

average speed of rotation was $18 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. The distance between the sample and electrodes was adjusted to 1 mm.

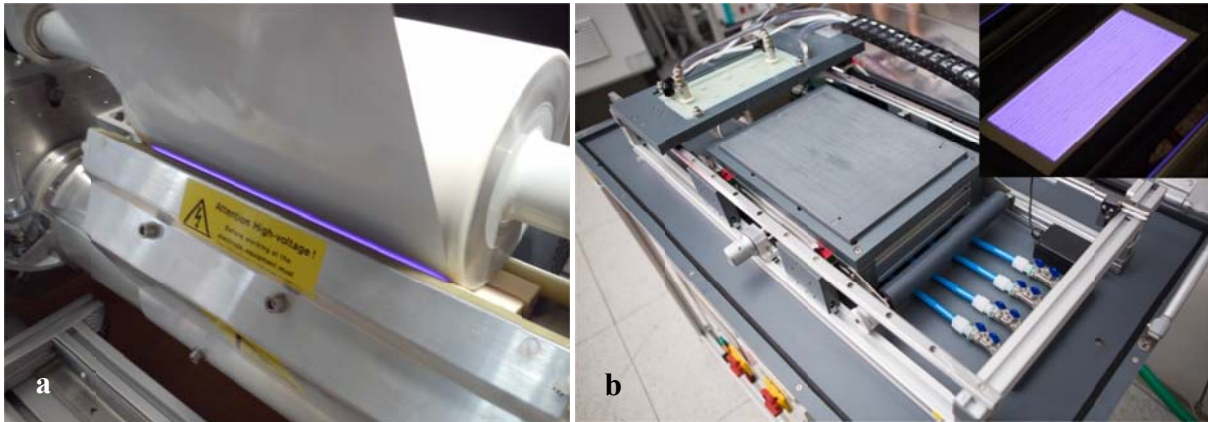


Fig. 1. The view of atmospheric pressure plasma systems used for BOPP surface treatment: roll-to-roll corona system from Ahlbrandt System GmbH (a), and reactor for surface treatment of flexible samples up to A4 size based on DCSBD with the photo of generated plasma (b).

DCSBD system generating non-equilibrium, macroscopically homogeneous plasma was used as an alternative to corona system. DCSBD electrode system consists of many parallel silver electrodes embedded in Al_2O_3 ceramics [13, 14]. Plasma surface treatment of BOPP film was realized on one side in a dynamic regime at input power of 400 W corresponding to the same square power density $2.56 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ as in the case of corona treatment. As a working gas ambient air at room temperature was used, exposure times in plasma were again 1, 3, 5 and 10 seconds. BOPP film was attached to the planar sample holder whereas the DCSBD electrode with plasma on the bottom side was being automatically moved above the film with the speed corresponding to the treatment time 1 sec for one pass-over from one side to the other.

DCSBD plasma burns on the ceramics in a very thin layer ($\sim 0.3 \text{ mm}$) and can reach very high values of plasma power density ($\sim 100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$) [14]. Therefore, the distance 0.3 mm between the sample and ceramics was kept to secure good contact.

As the analysis methods for verification of the surface changes of BOPP film after exposure to DCSBD plasma and corona were used: contact angle measurement, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The adhesion was studied by tape peel test measurements.

The contact angle was measured directly using the image of the sessile drops (2 μ l) taken with the help of Surface Energy Evaluation System [15]. Distilled water was used as the testing liquid. To minimize a measurement error 12 contact angles were measured, with the highest and the lowest value eliminated. The final contact angle value was determined as an arithmetic average of the remaining 10 contact angle values.

The surface morphology was observed by *SEM* using TESCAN Mira 3 device equipped with a Schottky Field Emission electron gun, secondary electron detector and detector of back-scattered electrons and both detectors also located in the objective lens. Maximal resolution was 1.0 nm by 30 kV.

The topography of BOPP film before and after plasma treatment was investigated by *AFM* using Ntegra Prima NT-MDT microscope in contact mode. Measured data were visualized by Gwyddion modular program.

The surface of untreated and plasma treated BOPP films were examined by *ATR-FTIR* using a Bruker Optics Vector 22 MIRacle™ spectrometer (PIKE Technologies) and diamond/ZnSe ATR crystals at 45° incidence. Twenty scans per sample were collected from 4000–600 cm^{-1} at 4 cm^{-1} resolution.

The XPS measurements were performed with an ESCALAB 250Xi (ThermoFisher Scientific) using the AlK α X-Ray source operating at 200 W beam power (650 microns spot size). The survey spectra and high-resolution spectra were acquired using a pass energy of 50 eV and 20 eV, respectively. The resolution was set to 1 eV and 0.1 eV, respectively. In order to prevent surface charging electron flood gun was used.

The strength of adhesion was measured by peeling the adhesive tape (Aerotape 21-1933) away from BOPP film. *The peel test* was performed using a testing machine (Instron 4301) at a crosshead speed $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ and with the length of the adhesive joint of 100 mm. A special clamp was used which allows for a 90° angle at joint during the entire test.

3. Results and Discussion

The results of BOPP film plasma treatment study are summarized in separate subsections according the analysis methods.

3.1 Contact angle measurement

The water contact angle measured on the reference BOPP film samples was $101.2^\circ \pm 1.1^\circ$. This value confirmed highly hydrophobic character of studied films. As shown in Fig. 2 after each plasma treatment the value of water contact angle decreased. Corona treatment resulted in the decrease of contact angle to the value of 59.9° only after 1 sec exposure time. Comparing to the DCSBD plasma corona seems to be more efficient but analyzing the longer treatment times it can be seen that there is only slight effect on the hydrophilicity whereas using DCSBD plasma we could obtain still the lower values of contact angle. The lowest value $42.39^\circ \pm 4.35^\circ$ was observed for 5 sec DCSBD treatment. In contrast with corona treatment the average deviations are higher and indicate the less homogeneous plasma treatment using DCSBD.

Ageing of plasma treatment was investigated after the elapse of 1 and 4 weeks. For all treatment times and also both plasma systems the water contact angle increased. The most stable treatment using DCSBD plasma was confirmed for exposure time 5 sec where the value of contact angle after 4 weeks was $61.1^\circ \pm 3.7^\circ$. The highest contact angle increase was observed on the BOPP film treated 3 sec where after 1 week it reached the values comparable to 1 sec plasma treatment. Corona treatment led to more stable treatment for exposure times

1 sec and 3 sec. After 1 week the contact angle was about 70° for all treatment times but after 4 weeks there was shown the evident increase of contact angle values for treatments done at 5 sec (78.48°) and 10 sec (90.31°). This fact can be explained by overexposure for treatment times longer than 3 sec when the hydrophilicity tends to get worse.

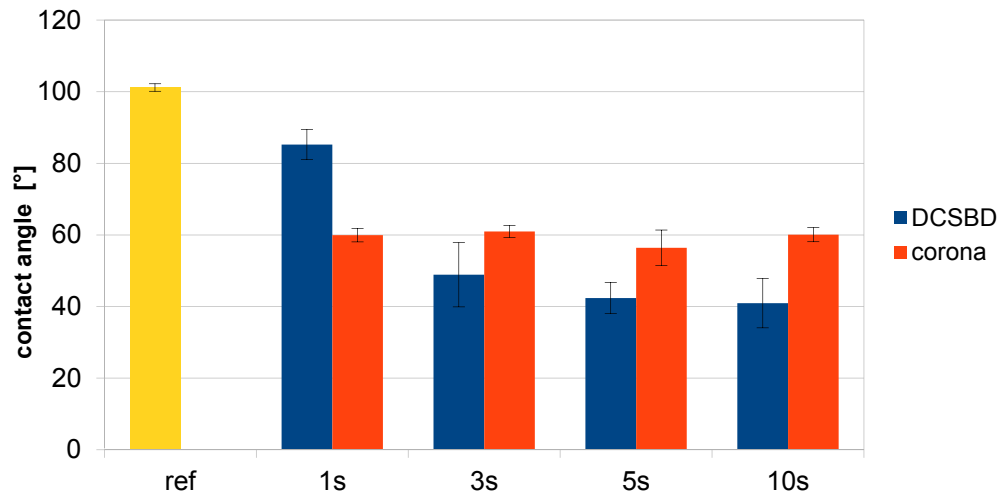


Fig. 2. The water contact angle values as a function of treatment time measured immediately after BOPP plasma treatment for both plasma systems.

3.2 SEM measurements

Due to the SEM images of BOPP film surface after plasma treatment we were able to compare the effect of both investigated plasma sources on the surface morphology. Since corona consists of microfilaments which are perpendicular to the treated surface we supposed that for longer treatment times the investigated BOPP film surface might be damaged. For exposure time 5 sec and 10 sec it was possible to see even by naked eye that the transparency of films was getting worse due to defect spots on the surface. Fig. 3 shows the comparison of BOPP film surface morphology for the reference, corona and DCSBD plasma treated film at the same exposure time 5 sec.

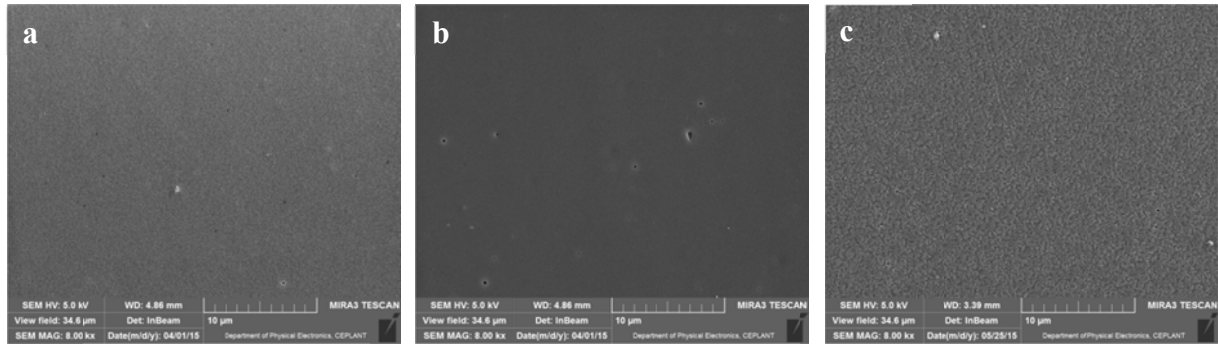


Fig. 3. SEM micrographs (magnification 8000x) of BOPP film surface: the reference sample (a), the sample treated by DCSBD plasma 5 sec (b), the sample treated by corona 5 sec (c).

As it can be seen DCSBD plasma is gentle to the surface of film due to the parallel orientation of microfilaments to the treated surface and high ratio of diffuse plasma whereas the surface of corona treated film is evidently damaged. To prevent this undesirable effect the corona treatment times must be much shorter than 5 sec. In the case of DCSBD plasma there were the changes in surface morphology neither for 10 sec treatment time.

3.3 AFM measurement

The results of AFM measurement are in accordance with the conclusion of SEM analyse. AFM images in Fig. 4 compare the topography of BOPP film surface after 5 sec exposure time in corona and DCSBD plasma. As it has already been shown by SEM the corona treatment makes the surface of films rough. Root mean square (RMS) roughness for reference sample was 5.63 nm. Corona treatment in 5 sec duration resulted in RMS roughness 23.4 nm whereas DCSBD plasma treatment in 4.45 nm for the same exposure. This is clear evidence that DCSBD generates non-equilibrium plasma that causes no changes in topography of BOPP film surface.

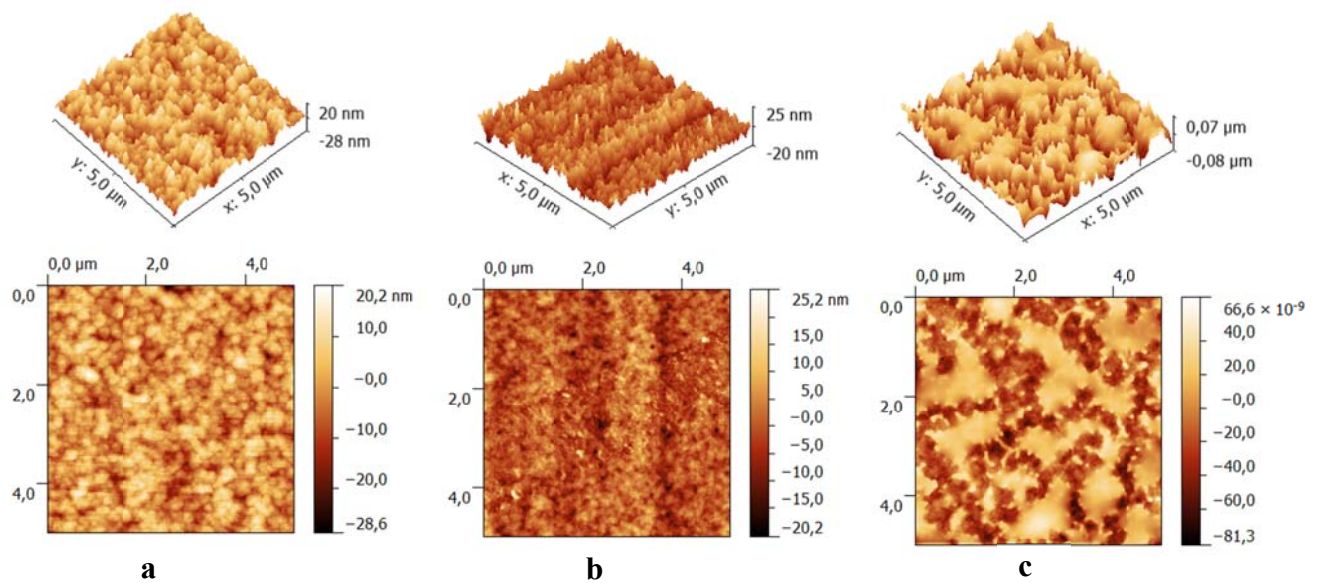


Fig. 4. AFM images of BOPP film surface: the reference sample (a), the sample treated by DCSBD plasma 5 sec (b), the sample treated by corona 5 sec (c).

3.4 Tape peel test measurement

The results of tape peel test measured 24 hours after plasma treatment of BOPP films are summarized in Fig. 5. It is evident that by increasing treatment time the peel adhesion increased several times except 10 sec comparing to the reference sample. 10 sec exposure time is too long, as it has already been discussed corona treatment leads to roughness of film surface causing so high peel adhesion that it was not measurable as the tape was disorted. Worthy of note is also the fact that more than 4 times higher peel adhesion was obtained only by 1 sec DCSBD plasma treatment whereas the corona treatment increased adhesion only 2 times. The highest peel adhesion was observed on the BOPP film which was treated by DCSBD plasma 5 sec. This corresponds to the conclusion of water contact angle measurement when the lowest and most stable value in time was obtained also for 5 sec exposure time. Results of peel test further confirmed that the homogeneity of DCSBD treatment is lower than using corona. This fact implicates that during DCSBD plasma treatment there was not being kept the optimal distance ~ 0.3 mm at whole treated surface. The mentioned problem may be solved by feeding the film on the roller in exact distance from the

concave curved DCSBD ceramics which has already been successfully developed and tested.

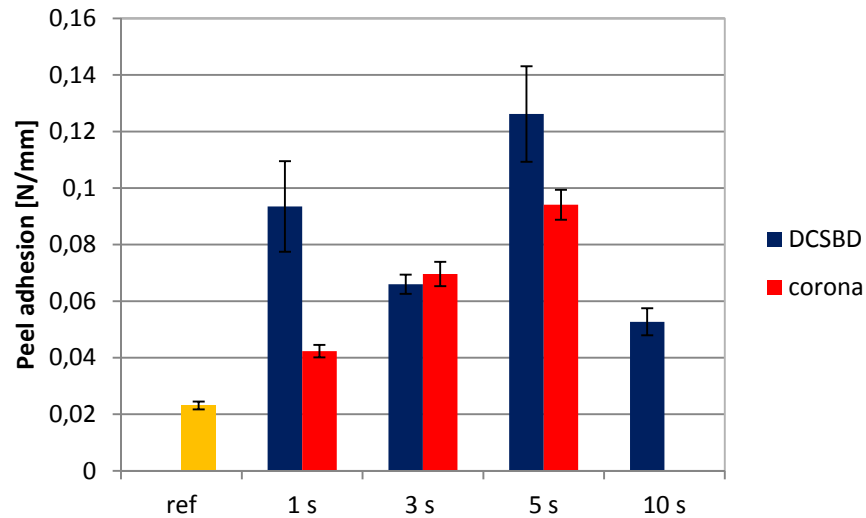


Fig. 5. Dependence of peel adhesion values on treatment time for both plasma systems.

3.5 XPS measurement

XPS analysis was used to elaborate the outcomes of the contact angle measurements suggesting a strong surface oxidation of the plasma treated BOPP films. The atomic composition of reference sample and samples treated by both corona and DCSBD plasma is listed in Table 1.

Table 1. Chemical groups quantification at BOPP film surface after plasma treatment, the second value separated by forward slash were measured after 30 days of ageing.

BOPP film	Atomic %				
	C-(CH ₂) ₂	CH ₂	C-O	C=O	COOH
reference	28,59	68,96	2,45	/	/
DCSBD 1 s	25.05/26.8	59.93/63.85	9.38/5.88	3.58/1.65	2.06/1.83
corona 1 s	25.0/24.37	48.06/58.05	13.95/9.36	6.63/4.29	6.36/3.93
DCSBD 3 s	25.55/24.95	61.31/48.58	7.22/12.57	3.73/7.33	2.19/6.57
corona 3 s	23.38/22.93	44.37/54.56	13.04/9.93	8.47/6.12	10.75/6.46
DCSBD 5 s	24.95/24.75	48.58/57.3	12.57/9.34	7.33/4.75	6.57/3.86
corona 5 s	20.42/24.16	41.93/49.16	16.15/13.01	9.1/6.29	12.4/7.38
DCSBD 10 s	24.54/26.3	47.67/52.51	11.81/11.04	8.34/5.31	7.64/4.84
corona 10 s	22.63/25.42	44.31/50.6	12.78/11.35	8.67/5.97	11.6/6.66

The quantitative data confirm the increase of oxygen content. This shows that oxygen groups are introduced into BOPP surface after ambient air plasma treatment. Corona treatment seems to be more effective due to strongly filamentary nature of plasma. The presence of oxygen groups was detected also 30 days after treatment indicating the retention of hydrophilic character of film surface.

3.6 ATR-FTIR measurement

ATR-FTIR analysis was performed in order to investigate the potential of this technique to measure plasma-induced chemical changes on the surface. Unfortunately, comparing the ATR-FTIR spectra for untreated and plasma treated BOPP film we were not able to detect any changes. We assume that our device should be equipped by additional accessories as it was presented in [6].

Conclusion

Corona and DCSBD plasma systems have been used to modify BOPP film surfaces. As it was shown plasma treatment can greatly change the surface chemistry as well as morphology and topography of films. The polar functional groups generated due to plasma on the surfaces causes decrease in the water contact angle. Ageing process of the plasma treatment showed that the effect was not permanent due to the migration of polar groups into polymer bulk however it was better than before treatment. The results of SEM and AFM showed that DCSBD plasma treatment is gentle to the BOPP film surface even there were observed the changes in surface roughness neither for the longer exposure in duration of more than 5 sec. The tape peel test measurement showed that DCSBD plasma is more effective on the peel adhesion than corona. The homogeneity of DCSBD plasma treatment might be improved by the roll-to-roll system based on the concave curved DCSBD ceramics in which the optimal distance between ceramics and film can be much better kept.

Acknowledgements

This research has been supported by the project CZ.1.05/2.1.00/03.0086 funded by European Regional Development Fund and project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of Czech Republic.

References

- [1] France RM. Chem Soc Faraday Trans 1997;93:3173.
- [2] Mukhopadhyay SM. Appl Surf Sci 2002;201:219.
- [3] Sutherland I. Surf Interface Anal 1991;17:507.
- [4] Larrieu J. Surf Coat Technol 2005;200:2310.
- [5] Yousefi H.R. Surf Interface Anal 2003;35:1015.
- [6] Morent R. Surf Interface Anal 2008;40:597.
- [7] Pandiyaraj K.N. Vacuum 2009;83:332.
- [8] Strobel M. Plasmas Polym 2003;8:61.
- [9] Wolf R. Engineering 2010;2:397.
- [10] Leroux F. J Colloid Interf Sci 2008;328:412.
- [11] Wang Ch. Surf Coat Technol 2006;201:3377.
- [12] Oravcova A. Acta Chim Slovak 2010;3:57.
- [13] Černák M. Eur Phys J Appl Phys 2009;47:22806.
- [14] Hanusová J. Open Chem 2015;13:382.
- [15] Buršíková V. Vyhodnocení povrchové energie materiálu ošetřeného plazmatem, metodou měření kontaktního úhlu (Masaryk University, Brno, 2004)

Výroba polymerních membrán ve formě dutých vláken metodou inverze fází

Robert Válek, David Malý

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27, Stráž pod Ralskem

E-mail: robert.valek@membrain.cz

SOUHRN: V příspěvku je popsán princip formování polymerů z roztoků metodou inverze fází. Příspěvek dále obsahuje stručný popis chování polymerních roztoků a základy membránových separací s důrazem na membránovou separaci plynů. Metodou inverze fází byly připraveny membrány ve formě dutých vláken určených pro separaci plynů. Membrány byly vyrobeny z polyetherimidu (PEI), byl studován vliv složení polymerního roztoku, složení a dávkování srážecí středové kapaliny, teploty srážecí lázně, vzdálenosti zvláknovací trysky od hladiny srážecí nádrže a rychlosti odtahu dutého vlákna na jeho separační a transportní vlastnosti a směsi CO₂/CH₄. Transportní vlastnosti byly stanoveny pomocí permeometru a separační vlastnosti pomocí plynové chromatografie nebo hmotnostní spektroskopie. Účelem je nalezení optimálních výrobních parametrů pro výrobu membrány s vysokou permeabilitou a selektivitou s využitím statistických metod plánování experimentu – design of experiments (DOE). Byly připraveny polymerní membrány ve formě dutých vláken se selektivitou pro směs CO₂/CH₄ $\alpha = 39$ a permeancí pro CO₂ $P = 19$ GPU což odpovídá $1,53 \cdot 10^{-10}$ m³/s/Pa/m². Tento typ membrány je vhodný pro separaci biomethanu z bioplynu.

Fabrication of Polymeric Hollow Fiber Membrane by Phase Inversion

Robert Válek, David Malý

MemBrain Ltd., Pod Vinicí 87, 471 27, Stráž pod Ralskem, Czech Republic

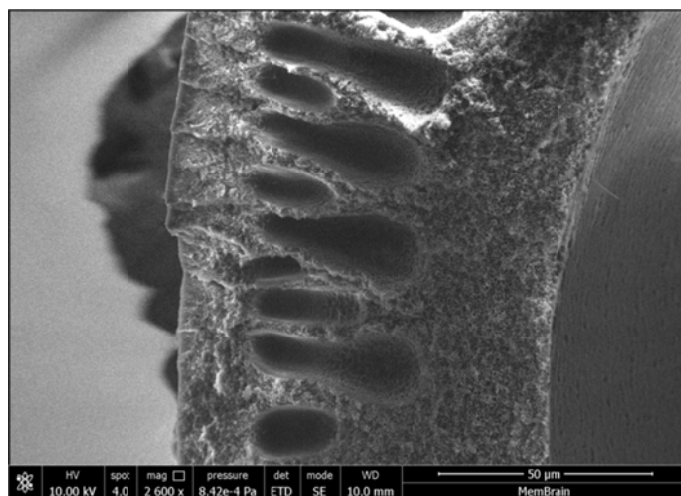
ABSTRACT: The paper describes the principle of polymer forming from their solutions by phase inversion method. The paper also contains a brief description of the behavior of polymer solutions and membrane separation fundamentals with an emphasis on membrane gas separation. By phase inversion method were prepared hollow fiber membranes for gas separation. Membranes were made of polyetherimide (PEI), the influence of the polymer solution composition, bore liquid composition and its dosage rate, temperature of the precipitation bath, the air-gap and take-up speed of the hollow fiber on its separation and transport properties of a mixture CO₂/CH₄ were studied. The transport properties were determined using permeation apparatus and separation properties by gas chromatography and mass spectroscopy. The purpose is to find optimal process parameters for the production of

membranes with high permeability and selectivity using statistical methods of planning experiment – design of experiments (DOE). There were prepared polymeric hollow-fiber membranes with selectivity of $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \alpha = 39$ and permeance of $\text{CO}_2 P = 19 \text{ GPU}$ ($1,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-2}$). This type of membrane is suitable for methane separation from biogas.

1. Úvod

1.1. Inverze fází

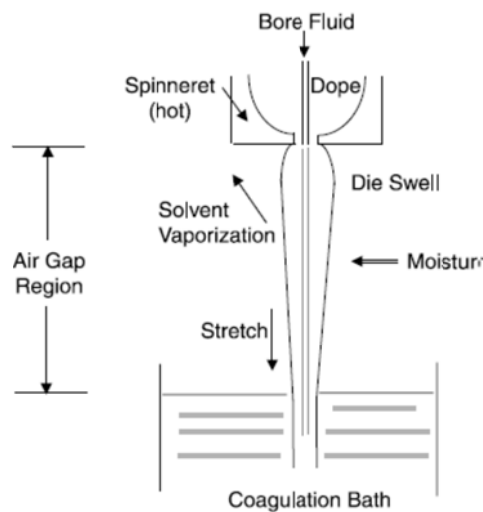
Formování výrobku z roztoku polymeru metodou inverze fází nepatří mezi běžné způsoby zpracování polymerů, jako jsou vstřikování, extruze, vyfukování, lisování a další, pro výrobu polymerních membrán je však metodou klíčovou. Lze vyrábět ploché asymetrické membrány, ale předmětem tohoto příspěvku je tvorba asymetrické membrány ve formě dutého vlákna. Asymetrická membrána má tenkou kompaktní separační vrstvu zpravidla na vnějším povrchu, která je celistvě spojena se silnou porézní strukturou stěny vlákna, viz obrázek 1.



Obr. 1. Detail stěny dutého vlákna

Pro rozpouštění polymeru se používají aprotická rozpouštědla, v prvním přiblížení jsou to ty, která jsou neomezeně mísitelná jak s polárními tak nepolárními kapalinami. Při kontaktu roztoku polymeru v aprotickém rozpouštědle se srážedlem dochází, vlivem zejména rozdílu koncentrací, k přechodu rozpouštědla do polárního srážedla (voda) a zároveň k pronikání polárního srážedla do roztoku polymeru, čímž dojde k vysrážení polymeru z roztoku. Pokud roztok polymeru vytéká do srážedla z kruhového otvoru vhodného rozměru, vysráží se polymer ve formě vlákna. Aby vzniklo duté vlákno, je nutné, aby ke srážení polymeru

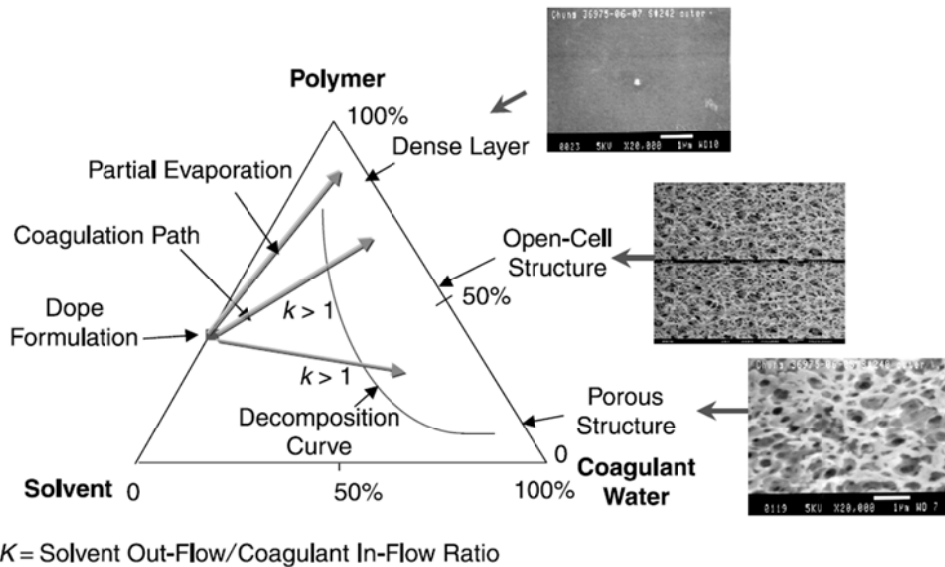
docházelo i ve středu vlákna. To je realizováno dvěma koaxiálními trubičkami, vnitřní trubičkou protéká středová srážecí kapalina a mezikružím protéká roztok polymeru, který je veden do srážecí nádrže, kde je formován vnější povrch vlákna se separační vrstvou.



Obr. 2. Schéma procesu zvlákňování [2]

Již při přípravě polymerního roztoku se ke směsi přidává určité množství srážedla, zpravidla etanol. Tím dojde ke zmenšení polymerních klubek v roztoku a to se při styku se srážedlem projeví rychlejším vysrážením pevného polymeru [1].

Pokud je tok rozpouštědla z roztoku polymeru při kontaktu se srážedlem intenzivní, dochází k tvorbě kompaktní vrstvy polymeru, to se děje při srážení polymeru z koncentrovaných roztoků čistým koagulantem. V případě, že je tok rozpouštědla z polymeru málo intenzivní to znamená, že je intenzivní tok srážedla do roztoku polymeru, vysráží se polymer ve formě porézní struktury, viz obrázek 3 a obrázek 1. Tento případ nastává, když je výchozí roztok polymeru málo koncentrovaný (výroba porézních membrán pro ultrafiltraci nebo dialýzu), nebo pokud je polymer srážen směsí rozpouštědla s koagulantem, tak jak se děje při formování vnitřního povrchu dutého vlákna, obrázek 3 a obrázek 1.



Obr. 3. Vztah mezi složením polymerního roztoku, kinetiky srážení a strukturou membrány [2]

1.2. Separace plynů na polymerní membráně

Principem separace plynů na polymerní membráně je rozpouštění a difúze plynu v polymeru, hnací silou separace je rozdíl parciálních tlaků.

Selektivita symetrické membrány je definována poměrem permeabilit čistých složek,

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1)$$

kde A je plyn s vyšší permeabilitou. V případě, kdy je membrána asymetrická s obtížně měřitelnou tloušťkou separační vrstvy, je permeabilita čisté složky nahrazena permeancí.

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{P'_A}{P'_B} \quad (2)$$

Permeance je definována jako tlakově normalizovaný objemový tok plynu přes jednotkovou plochu membrány

$$P'_A = \frac{Q_P \cdot y_A}{(p_F \cdot x_A - p_P \cdot y_A) \cdot A} \quad (3)$$

2. Experimentální část

2.1. Výroba membrány ve formě dutého vlákna

Asymetrická membrána ve formě dutého vlákna byla vyrobena metodou inverze fází z roztoku polyetherimidu (PEI) s obchodním názvem ULTEM 1000 v N-methylpyrrolidonu (NMP) s přídavkem srážedla ethanolu (29% PEI, 60% NMP, 11% EtOH). Externí srážecí nádrž obsahovala demi vodu o teplotě 10°C. Přídavek ethanolu (srážedla) do polymerního roztoku způsobí zmenšení poloměru makromolekulárního klubka a při následném zavedení

vlákna do vody urychluje srážení polymeru, to v důsledku vede k membráně s tenčí separační vrstvou a jednodušší strukturou **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Vnitřní profil vlákna byl srážen směsí NMP a vody (15%). V průběhu tažení vlákna byly měněny čtyři parametry (faktory), každý ve dvou úrovních: tok polymerního roztoku, tok středové srážecí kapaliny, vzduchová mezera spinneret - hladina vody a rychlost odtahu vlákna. Po vyhodnocení mikrostrukturních, transportních a separačních vlastností byly tyto parametry dávány do souvislosti s podmínkami tažení a byl hodnocen vliv jednotlivých faktorů a jejich interakce na kvalitu vlákna.

Tab. 1. Podmínky tažení dutých vláken

Vzorek	řízené podmínky				konstantní podmínky		
	dávkování polymeru	dávkování stř. kapal.	odtahová rychlost	vzduchová mezera	teplota roztoku	voda v stř. kapalině	tep. sráž. lázně
	ot/min	ml/min	m/min	cm	°C	%	°C
A5_1	7	2,1	12,0	2	50	15	10
A5_2	7	2,1	9,7	5	50	15	10
A5_3	7	2,6	12,0	5	50	15	10
A5_4	7	2,6	9,7	2	50	15	10
A5_5	10	2,1	12,0	5	50	15	10
A5_6	10	2,1	9,7	2	50	15	10
A5_7	10	2,6	12,0	2	50	15	10
A5_8	10	2,6	9,7	5	50	15	10

2.2. Úprava membrán po výrobě

Po výrobě byla vlákna postupně promyta vodou, etanolem a hexanem a vysušena na vzduchu. Finálně byla dutá vlákna povrchově upravena ve dvou krocích. V prvním kroku byla vlákna ponořena do etanolu po dobu 30 sekund a poté „žihána“ v peci na 40°C po dobu 24 hodin, tato úprava má příznivý vliv na uspořádání makromolekul a potlačuje plastifikaci polymeru působením oxidu uhličitého. V druhém kroku byla vlákna ponořena do roztoku silikonového kaučuku v hexanu a následně byla vlákna žihána 24 hodin při 80°C, aby proběhla kvalitní vulkanizace silikonového kaučuku. Tenký film kaučuku „opraví“ defekty vlákna v separační vrstvě a tím zabraňuje neřízené permeabilitě plynů.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Měření transportních a separačních vlastností asymetrických membrán

Z připravených a povrchově upravených vláken byly vyrobeny laboratorní moduly s dvaceti vlákny. Vlákna v modulu mají uzavřený jeden konec a plyn je přiváděn (feed) na vnější povrch vláken a permeát je odváděn ze středu vláken střídavě na průtokoměr nebo hmotnostní

spektrometr, kterým bylo analyzováno složení permeátu. Současně bylo testováno až šest modulů spojených sériově, kdy retentát z jednoho modulu přichází jako vstupní plyn na další modul. Toto uspořádání zkracuje dobu měření a je možné jen za podmínky kdy je tok vstupního plynu mnohem větší, než tok permeátu (nízký stage-cut). To znamená, že vstupní plyn má na všech modulech podobné složení. Průtok, složení vstupního plynu a tlak v membránových modulech byl regulován pomocí permeamtru Neptunus od výrobce Convergence. Průtok byl ve všech případech 80 l/h (STP), membrány byly testovány za přetlaku 6, 8, 11 a 14 bar a testování probíhalo na směsi CO₂ a CH₄ v poměru 1:1.

Tab. 2. Transportní a separační vlastnost mebrán ve formě dutých vláken

Vzorek	<i>permeance</i>	<i>selektivita</i>
	CO ₂ (8 bar)	(8 bar)
GPU		
A5_1	11,5	30,7
A5_2	10,3	28,2
A5_3	17,5	37,4
A5_4	20,6	22,9
A5_5	-	-
A5_6	16,5	32,2
A5_7	19,2	39,2
A5_8	12,8	28,6

4. Závěr

Bylo vyrobeno několik typů membrán pro separaci plynů ve formě dutých vláken. Byl sledován vliv několika faktorů na transportní a separační vlastnosti membrán.

Statistické metody plánování experimentu jsou vhodným nástrojem pro kvantifikaci vlivu jednotlivých faktorů a jejich interakce na kvalitu membrány.

Lineární regresní model selektivity membrány sestavený na základě hodnocení vlivu jednotlivých faktorů a jejich interakce vykazuje dobrou shodu s experimentálními daty.

Selektivita membrán z PEI je jen málo závislá na tlaku směsi plynů CO₂ – CH₄ v rozsahu tlaků 6 – 14 bar.

Byla vyvinuta metodika testování membrán v laboratorních membránových modulech.

V jednom okamžiku je testováno až 6 modulů, což vede k úspoře času i spotřeby plynů.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

Citace

- [1] Wang: *J. Membr. Sci* 207, 2002, p. 227-240
- [2] Chung T. S.: *Advanced Membrane Technology and Applications*, p. 821-839, Wiley pub., ISBN978-0-471-73167-2

Plasmatreat: Open-air plasma úpravy povrchů výrobků z plastů

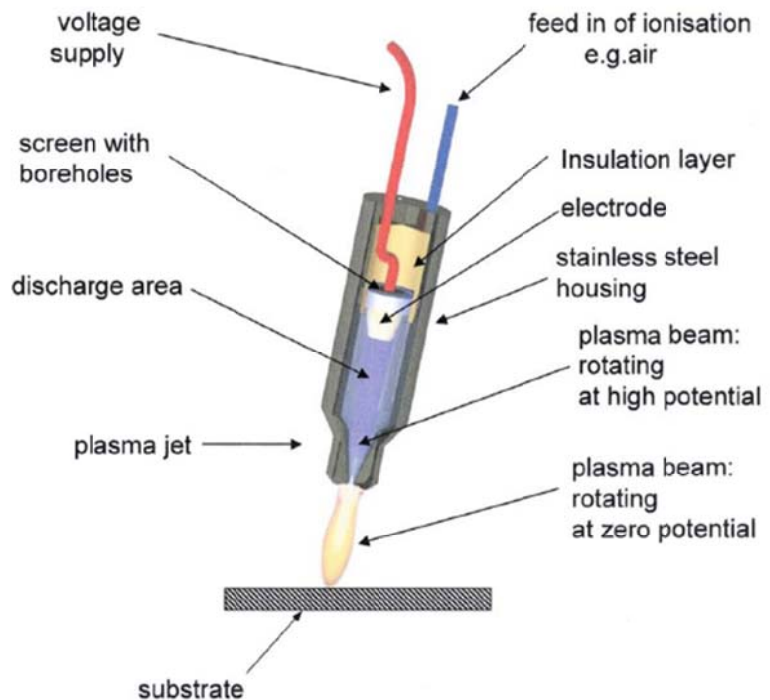
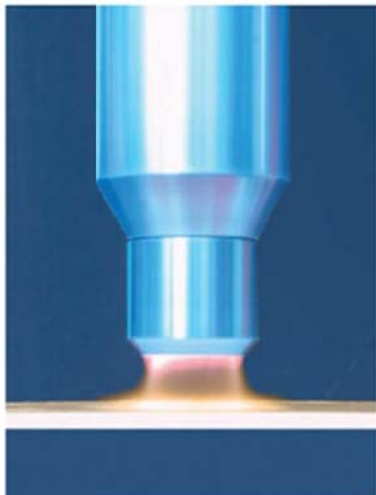
*Dodavatelský program firmy:
LONTECH – surface treatment, s.r.o.
CZ-53322 Býšť 34 (okres Pardubice)
Tel.: 603 471 086, 466 989 560
E-mail: lontech@lontech.cz
www.lontech.cz*

Plasmatreat GmbH

Od roku 1995 vyvíjí, vyrábí a prodává zařízení pro vytváření atmosférické plazmy (5500 systémů).

Openair® plasma technology je chráněna mnoha patenty (120).

Plasmatreat spolupracuje s předními výzkumnými ústavami, univerzitami a výrobci lepidel, laků, barev, atd.



Openair®- Plasma

Umožňuje selektivní modifikaci vlastností povrchu

Aktivace: extrémní zvýšení smáčivosti povrchu, vytváření aktivních povrchů. Zlepšuje adhezi, zlepšuje životnost a spolehlivost lepených spojů

Čištění: odstranění nečistot, mastnoty, mikročištění, neutralizace elektrostatického náboje

Vytváření povlaků: vytváření funkčních ploch s povlaky (**PlasmaPlus®- Coating Technology**)

System s jednou plazmovací tryskou



System s 8 plazmovacími tryskami



Laboratorní systém



Plazmovací systém pro velké plochy



Monitoring všech funkcí

PCM

Jet Pressure Control Module

LCM

Plasma Spectrum Control Module

RCM

Rotation Control Module



Plazmovací trysky až do pracovní šířky 100 mm



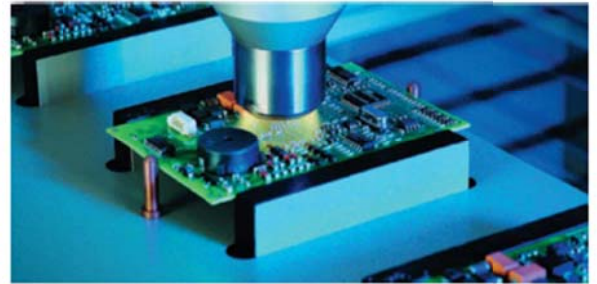
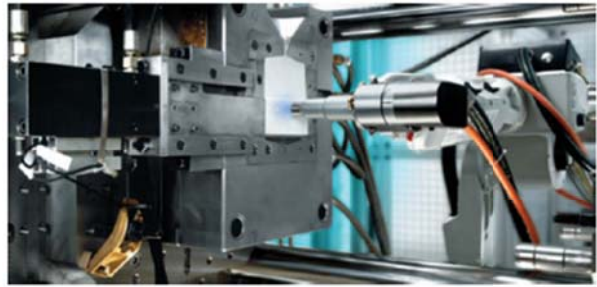
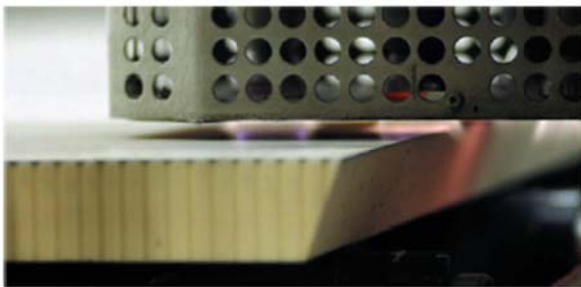
Openair®- Plasma - Vlastnosti

- Pracuje při atmosférickém tlaku
- In-Line výrobní procesy
- Možnost integrování do stávajících linek
- Elektricky neutrální paprsek
- Neškodné pro životní prostředí – negeneruje ozón

Openair®- Plasma - Aplikace

Aplikace na všechny druhy materiálů - plasty, gumu, sklo, keramiku, kovy, ale také na kombinaci kovových a nekovových povrchů, kompozity a pěnové materiály. Vzhledem k nulovému potenciálu a bezkontaktní aplikaci je možné upravovat choulostivé výrobky, jako jsou metalizované DVD disky, kondenzátory nebo elektronické obvody bez nebezpečí poškození.

Openair®- Plasma - Příklady aplikací



PlasmaPlus®- Coating - Příklady aplikací

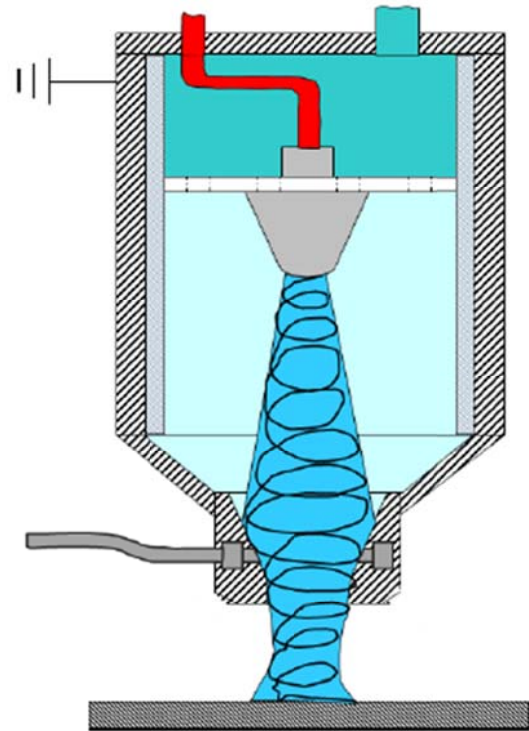
Vytváření antikoročních vrstev na hliníkových slitinách

Vytváření vrstev zvyšujících adhezi

Vytváření vrstev zabraňujících adhezi

Materiály: Kovy, plasty, sklo

PlasmaPlus®- Coating – Princip



AntiCorr® Coating Technology

Kompletní robotizované pracoviště 1,1 milion součástí za rok

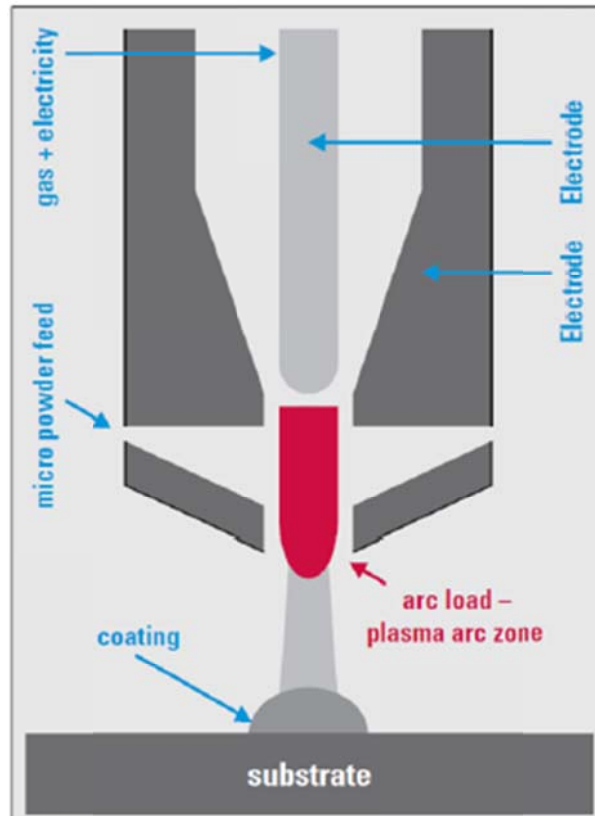
Podrobná kontrola celého procesu



Fine Powder Coating (FPC) pomocí Openair® Plasma

Nanášení kovových prášků na kovy, plasty, kompozity

- Zvýšení tření povrchu
- Zvýšení odolnosti proti korozi
- Zvýšení vodivosti povrchu
- Zlepšení pájitelnosti
- Zlepšení přenosu tepla



Fine Powder Coating (FPC) - aplikace

Povlak mědi na skle



Vrstva zvyšující tření



Plasmatreat GmbH – reference



Využití plazmové technologie pro povrchové úpravy práškových materiálů a plastových výrobků

Ing. Jiří Cerman, Ph.D. *, Ing. Monika Pavlatová **, Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc. ***
* SurfaceTreat, a.s., ** SurfaceTreat, a.s., *** SurfaceTreat a.s./FS ČVUT

Úvod

Firma SurfaceTreat a.s. je zaměřena na vývoj a aplikace plazmových povrchových úprav, přičemž v této oblasti nabízí nejen výrobu zařízení pro tyto úpravy, ale také zpracování materiálů ve formě služby. Předúprava povrchu s využitím plazmové technologie se stává stále častěji požadovaným typem úpravy. Důvodem je především efektivní, rychlý, ale hlavně šetrný způsob pro zpracováváný materiál i životní prostředí. Lze takto vyřešit např. aktivaci povrchu před lepením, potiskem či lakováním. Zařízení firmy SurfaceTreat a.s. nabízejí možnost zpracování drobných plastových součástí nebo menších dílů a to ve vakuových komorách různých kapacit nebo s využitím atmosférické trysky. Kromě této oblasti firma vyvinula také unikátní systém úpravy práškových materiálů jak v testovacím množství, tak i ve velkých objemech a to až 2 tuny denně s využitím všech kapacit a v závislosti na typu materiálu. Úpravou je dosaženo velmi výrazné změny smáčivosti materiálu - hydrofilizace. Využití této úpravy nacházejí zejména prášková aditiva pro výrobu plastů či nátěrových hmot, prášky pro technologii výroby plastů rotačním tvářením a další možné aplikace.

Práškové materiály

Využití plazmové technologie patří mezi velmi efektivní a zároveň ekonomicky výhodné způsoby modifikace povrchových vlastností polymerů bez ovlivnění vnitřní struktury i objemových vlastností. Změna vlastností je způsobena navázáním nových funkčních skupin na povrch řetězce polymeru. Jedná se převážně o hydroxylové skupiny. Hydrofobní povrch se stává hydrofilním. Zkušenosti z oblasti prášků máme např. s materiály jako je LDPE, MDPE, UHMWPE, PP apod.

U práškových materiálů jako jsou např. **aditiva do barev (vosky, textury, atd.)** dochází po plazmové úpravě ke zlepšení smáčivosti částic (obr. 1). Při zpracování není tedy nutné používat dispergační činidla, materiál při zamíchávání do barvy netvoří shluky a je velmi rychle a snadno rozmíchán. Další výhodou je využití tzv. low-cost materiálů, které touto úpravou získávají velmi vysokou přidanou hodnotu.



Obr. 1: Porovnání smáčivosti neupraveného a plazmově upraveného práškového materiálu po rozmíchání ve vodě

Pro zjišťování **smáčivosti práškového materiálu** byla v našem případě vytvořena interní norma dle Washburnovy metody, kdy je měřena dynamická vzlínavost materiálu, benzylalkoholem při 25 °C (obr. 2). Tato metoda je založena na kapilárním efektu, kdy hodnota vzlínavosti je měřena jako přírůstek měřící kapaliny vsáknuté do vzorku v závislosti na čase. Po plazmové úpravě je **dosaženo výrazné navýšení smáčivosti upraveného materiálu vždy v závislosti na jeho typu a stupni úpravy - od desítek % až po 100 % i více**. Hodnota naměřená na upraveném materiálu je normalizována k hodnotě naměřené u neupraveného vzorku.



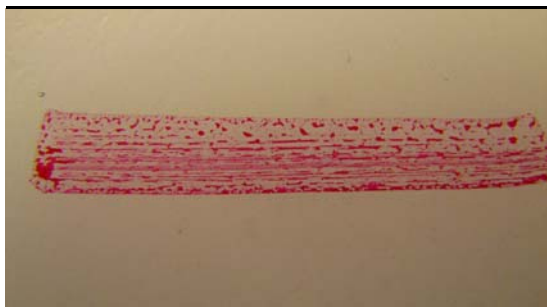
Obr. 2: Měření dynamické vzlínavosti práškového materiálu

Další způsob zjišťování dosaženého efektu plazmové úpravy je měření povrchového napětí přímo na sintrovaném povrchu a to jak z neupraveného tak i z plazmově upraveného práškového materiálu. Jedná se o práškové materiály využívané **pro technologii výroby plastů rotačním tvářením**. Jak je známo, mnoho plastů vykazuje velmi nízké povrchové napětí a proto potřebují chemické nebo mechanické ošetření k dosažení lepší přilnavosti. V případě použití plazmově upravených prášků je sintrovaný povrch již předupraven, protože i během zpracování technologií rotačního spékání zůstává efekt plazmové úpravy zachován.

Povrchové napětí je jedním z rozhodujících kritérií pro adhezi (přilnavost) tiskařské barvy, lepidel, laků, nátěrů atd. na jakémkoli plastovém povrchu. Je měřeno v mN/m. Až na některé výjimky zde platí pravidlo, že čím vyšší je povrchové napětí materiálu, tím lepší je přilnavost čehokoli výše zmíněného při fixaci na povrch. Jako obecný limit je často v oblasti měření povrchového napětí uváděna hodnota 38 mN/m. Pro dobrou adhezi by měla naměřená hodnota tento limit překročit. [1]

Pro zjišťování povrchového napětí na sintrovaném povrchu jsou používány testovací fixy firmy ARCOTEST GmbH, přičemž je pro danou hodnotu povrchového napětí určen příslušný fix. Výsledky mohou být okamžitě vyhodnoceny a vypovídají velmi jasně o stupni provedené povrchové úpravy. Přesnost měření je ± 1 mN/m.

Praktický příklad použití testovacího fixu Quicktest[®] 38 je patrný z obrázků 3 a 4. Obrázek 3 znázorňuje test provedený na neupraveném povrchu, kde je povrchové napětí pod hranicí 38 mN/m a na obrázku 4 je patrný výsledek testu na povrchu z plazmově upraveného materiálu, kde povrchové napětí dosahuje hodnot nad touto minimální hranicí.



Obr. 3: Zjišťování povrchového napětí na povrchu z neupraveného materiálu



Obr. 4: Zjišťování povrchového napětí na povrchu z plazmově upraveného materiálu

Hodnoty zjištěné na povrchu z neupraveného materiálu se pohybují v rozsahu 28-35 mN/m, zatímco z plazmově upraveného 38-48 mN/m v závislosti na typu materiálu a stupni úpravy. Hlavní oblastí využití je již zmiňovaná výroba plastů technologií rotačního tváření. Zde se jedná o práškové materiály o velikosti částic cca 500 mikrometrů. V rámci aplikačních testů jsou prováděny testy adheze PUR pěny k povrchu z plazmově upraveného materiálu. Přípravek je tvořen vrstvou upraveného PE materiálu, PUR pěnou běžně dostupného typu a opět vrstvou upraveného materiálu (obr. 6). Při použití neupraveného PE materiálu a PUR pěny dochází k oddělení jednotlivých vrstev (obr. 5). Adheze mezi upraveným PE a PUR pěnou je vyšší než koheze PUR pěny.



Obr. 5: Vzorek tvořený vrstvami sintrovanými z neupraveného PE materiálu vyplněný PUR pěnou



Obr. 6: Vzorky tvořené vnějšími vrstvami z plazmově upraveného PE materiálu vyplněné PUR pěnou po destrukci

Adhezních schopností sintrovaných dílů z plazmově upraveného materiálu lze využít k výrobě vyplňovaných dílů PUR pěny např. pro výrobu sedadel nebo termo-izolačních nádob. Velkým přínosem je pak možnost tvorby jednodušší konstrukce v důsledku zvýšení celkové pevnosti výrobku.

Plastové výrobky

Jednou z dalších oblastí využití plazmové technologie je dosažení požadovaných povrchových vlastností u hotových výrobků, jako jsou např. těsnění, krytky, konektory apod. bez nutnosti aplikace chemických přípravků nebo metod založených na tepelném ovlivnění povrchu běžně používaných pro jeho aktivaci.

Z našeho pohledu patří mezi nejčastější požadavky na povrchové zpracování pomocí plazmatu úprava, resp. **aktivace povrchu před následným lepením, lakováním či potiskem**. Z hlediska materiálu jsou zpracovávány typy jako je PE, PTFE, TPU, PP, PEEK, apod. Pro zjišťování změny povrchového napětí jsou opět používány testovací fixy a inkousty s přesně definovaným povrchovým napětím. V některých případech je také aplikována metoda měření kontaktního úhlu na přístroji Drop Shape Analyzer - DSA30 firmy Krüss. Vývojové procesy jsou zaměřeny na vyhledání nejvhodnějších parametrů procesu úpravy a dosažení požadovaných hodnot povrchového napětí. Vzorky jsou následně dodány k ověřovacím testům dané aplikace.

Příklad úpravy plastového dílu v nízkotlaké plazmové aparatuře - předúprava před lepením.



Obr. 7: Povrchové napětí - materiál PEEK - **před** plazmovou úpravou; $< 36 \text{ mN/m}$



Obr. 8: Povrchové napětí - materiál PEEK - **po** plazmové úpravě; $> 44 \text{ mN/m}$

Plazmová zařízení

Firma disponuje vlastními systémy pro zpracování materiálů o různých kapacitách. Např. zařízení LA 400 (obr. 9), umožňuje díky své variabilitě zpracování různých typů substrátů, tj. prášků, drobných výrobků ale i např. plošných textilií s možností umístění roll to roll systému. Zařízení je využíváno především pro testovací a vývojové procesy, plazmové povrchové úpravy práškových materiálů ve velmi malém množství cca 250 g nebo pro zpracování malosériových zakázek. Škála materiálů z hlediska velikosti částic je od 8 do 800 mikrometrů a to zejména díky velmi účinným mikrovlnným zdrojům plazmatu a sofistikovanému systému míchání. Díky této kombinaci je zaručen homogenní a velmi efektivní proces úpravy s vysokou stabilitou. Této výhody je využito i u plazmových systémů s velkoobjemovou kapacitou - ST 650 pro zpracování prášků s velikostí várky až 10 kg a ST 1000 pro zpracování prášků s velikostí várky až 25 kg. Kromě zmíněných systémů je nově k dispozici laboratorní univerzální systém LA 650 (obr. 10), který umožňuje zpracování jednak práškových materiálů s velikostí várky cca 10 kg s možností ručního i automatického plnění materiálu, ale také zpracování plastových součástí, díky pohyblivému dnu a vyjímatelnému přípravku pro umístění výrobků.



Obr. 9: Zařízení LA 400 pro plazmové povrchové úpravy různých typů substrátů

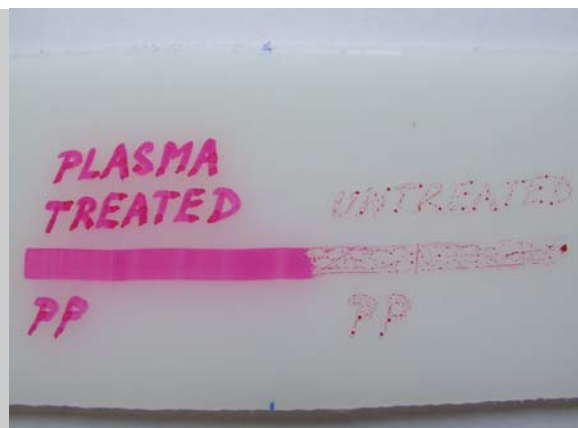


Obr. 10: Zařízení LA 650 pro plazmové povrchové úpravy práškových materiálů i plastových výrobků

Další oblastí je zpracování povrchu plastů pomocí atmosférické plazmové trysky. Atmosférická tryska (obr. 11) slouží pro generování plazmatu za atmosférického tlaku. Plazma je generováno pomocí klouzavého obloukového výboje (Gliding arc discharge) a zařízení je určeno primárně pro zařazení do stávajících kontinuálních výrobních linek jako krok předúpravy před lepením, potiskem či lakováním. Po úpravě dochází ke zlepšení smáčivosti/adheze povrchu a proto jsou následné úpravy aplikovány velmi snadno, mají lepší přilnavost a celkově se tedy zvyšuje kvalita finální úpravy (obr. 12).



Obr. 11: Atmosférická plazmová tryska



Obr. 12: PP deska vlevo upravená atmosférickou tryskou, vpravo bez úpravy

Závěr

Mezi výhody plazmových povrchových úprav patří jednoznačně zpracování při teplotách přijatelných pro teplotně citlivé materiály, ke kterým polymery patří. Další výhodou je dlouhodobá stabilita úpravy. U práškových materiálů i po 3 letech uskladnění byl naměřen úbytek dynamické nasákavosti pouze cca 20 %. U hotových výrobků byla naměřena zvýšené povrchové napětí i po uskladnění v řádu měsíců, při dodržení jednoduchých manipulačních pravidel.

V současné době probíhá také velmi intenzivní výzkum využití plazmově upravených materiálů v oblasti adhezivních vrstev, dále pro kompozity ale i využití plazmové povrchové úpravy dalších produktů chemické výroby nebo potravinářství.

Plazmové technologie nabízejí řešení nahrazující chemické mokré procesy, které jsou technologicky náročné nejen pro obsluhu, ale i z hlediska odpadového hospodářství, tedy zároveň řešení šetrné k životnímu prostředí a materiálům samotným. V rámci Evropy se jedná o unikátní technologii zpracování práškových materiálů o velikosti částic v řádu desítek a stovek mikrometrů ve velkých objemech.

Citace

[1] ARCOTEST Manuál – Test Inks for testing the surface energy

Povlakování forem pro vstřikování plastů

Ing. Slavomír Hořejš, CSc.
VÚHŽ a.s. Dobrá

Požadavky na kvalitu vstřikovaných plastových dílů, objemy dodávek, ekonomiku jejich výroby a snižování zmetkovitosti stále rostou. O tento trend se zasloužil v minulých letech zejména rostoucí podíl plastů používaný v automobilovém průmyslu.

Kvalita vyráběných plastových dílů přitom závisí na všech faktorech, které se na vstřikovacím procesu podílí. Kromě typu vstřikovaného polymeru, tvaru dílu, způsobu formování a konstrukce formy má nezanedbatelný efekt na celý proces a na ekonomii produkce i povrch dílů formy, které přichází do styku s plastem. S povrchovými vlastnostmi souvisí abrazivní odolnost, korozní odolnost, lepení plastu, odformování, snadnost čištění atd. Modifikace povrchu jednotlivých dílů formy se v současnosti provádí zejména nanášením PVD nebo PA CVD povlaků. Na povlakovně ve VÚHŽ a.s. používáme obě technologie povlakování.

PVD a PA CVD povlaky nanášíme v tloušťce 2 – 4 μm . Teplota povlakování je vždy volena tak aby nedošlo ke změnám mechanických vlastností základního materiálu nástroje (150 - 450°C). Tyto povlaky zásadně modifikují povrchové vlastnosti. Typ povlaku volíme vždy dle řešeného problému. Povlakování lze aplikovat i na díly s průchozími a neprůchozími otvory. Adheze a tvrdost těchto povlaků je vysoká. Aplikace povlaků také snižují časy nezbytné pro údržbu formy.

Nezanedbatelným efektem povlakování je i zlepšení zatékavosti. To je důležitý parametr zejména u tvarově komplikovaných dílů. Konečným výsledkem je, že povrchová kvalita vyráběných dílů je vyšší, za jednotku času se vyrobí víc dílů a náklady na produkci jednoho kusu jsou nižší.

Návrh konkrétního typu povlaku vždy vychází zejména z následujících parametrů:

- typu vstřikovaného plastu
- tvaru a velikosti dílu
- specifikace řešeného problému.

V níže uvedené tabulce jsou uvedeny základní typy plastů, které aplikujeme na díly forem. Je nutno zdůraznit, že v mnoha případech povlakujeme nejen díly forem ale i střížné a řezné nástroje pro navazující operace. Týká se to zejména problematiky lepení a problematiky životnosti nástrojů v souvislosti se zpracováváním plastů s plnivý.

Tabulka 1: Povlaky nanášené na části forem (povlakovna VÚHŽ a.s)
Počet x charakterizuje vhodnost daného povlaku pro danou aplikaci.

TYP POVLAKU	BASICCOMP	ALUCOMP	PRESSCOMP	DLC COMP	NANOCOMP
TYP PLASTU	TiN	AlTiN	CrN	DLC	TiB2
PE	xx	xxx	xx	xxx	xx
PP	x	xxx	xx	xxx	xx
PB	x	xx	xx	xxx	
PS	xxx		xx	xxx	
SB	xxx		xx	xxx	
SAN	xxx		xx	xxx	
ABS	x	xxx		xxx	xx
ASA	xxx		xx	xxx	
PVC		xxx	xx	xxx	
PTFE				xxx	
PVDF			xx	xxx	
PA	xxx	xxx	xx	xxxx	xxx
PC	xxx	xx	xx	xxx	x
PET	xxx		xx	xxx	
PEEK				xx	
PPS	xx			xxx	

Povlakujeme nejen ocelové nástroje ale i nástroje vyrobené z bronzi, tvrdokovu apod.

Tloušťka povlaku a způsob jejího nanášení způsobuje, že povlak kopíruje reliéf povrchu před napovlakováním. Výhodou je, že je možno povlakovat i plochy s dezénem bez změny povrchového reliéfu. Z druhé strany je však nutno zdůraznit, že u leštěných povrchů povlak „zakonzervuje“ drsnost povrchu před povlakováním. Z toho důvodu je nezbytné, aby díly byly vyrobeny a k napovlakování byly dodány s požadovanou finální drsností povrchu.

Komplexní řešení izolačních podstřešních systémů pro stavebnictví

Jan Čeřovský
JUTA, a.s.

Podstřešní membrána JUTADACH je vysoce difúzní materiál, který se skládá z difuzního filmu a dvou vrstev polypropylenové textilie. Odvádí vodní páry z konstrukce ven, vytváří uzavřený systém pro tepelnou izolaci, která je chráněná před zafoukaným deštěm, sněhem, prachem při extrémním počasí. Při slepených spojích plní funkci větrozábrany, čímž zvyšuje účinnost tepelné izolace. Nízkodifúzní podstřešní fólie JUTAFOL DTB se skládá z výztužné mřížky, dvou vrstev speciální fólie a ze spodní ochranné netkané textilie. Chrání tepelnou izolaci před zafoukaným deštěm a sněhem při extrémním počasí. Spodní vrstva z netkané textilie umožňuje částečnou absorpci v případě zvýšeného výskytu kondenzace vodních par na vnitřní straně fólie.

Vistamaxx™ Performance Polymers – nové možnosti využití

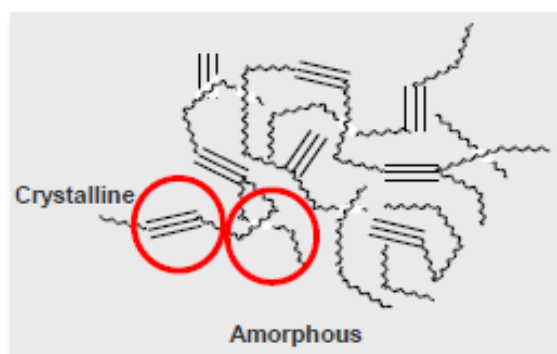
Tomáš Honek

Nacházel, s.r.o., Průmyslová 11/1472, 102 19 Praha 10

tomas.honek@nachazel.cz

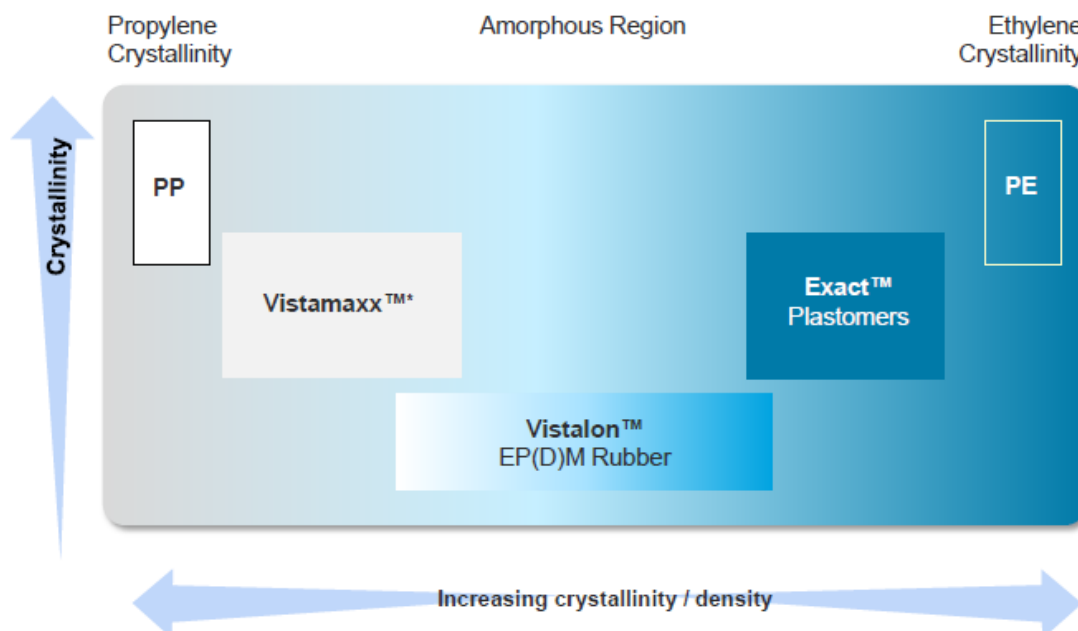
Úvod

Firma ExxonMobil Chemical vyvíjí a komerčně dodává metallocenové polymery od poloviny 80. let minulého století. První skupinou těchto materiálů byly materiály Exceed, poté navázaly například produkty Enable a nejnovější rodinou jsou materiály Vistamaxx. Materiály Vistamaxx lze zařadit do skupiny plastomerů. Jedná se o semikrystalické kopolymery PP a PE, kde v matici vysoce izotaktického (krystalického) PP jsou rozmístěny domény ethylenu, které zajišťují charakteristické vlastnosti těchto materiálů.



Obr. 1: Znárodnění struktury materiálu Vistamaxx.

Materiály Vistamaxx lze zařadit na oblast přechodu mezi tuhými polyolefiny a kaučukovými materiály, jak je vidět na obrázku 2.



Obr. 2: Znárodnění pozice materiálů Vistamaxx ve srovnání s ostatními polyolefiny.

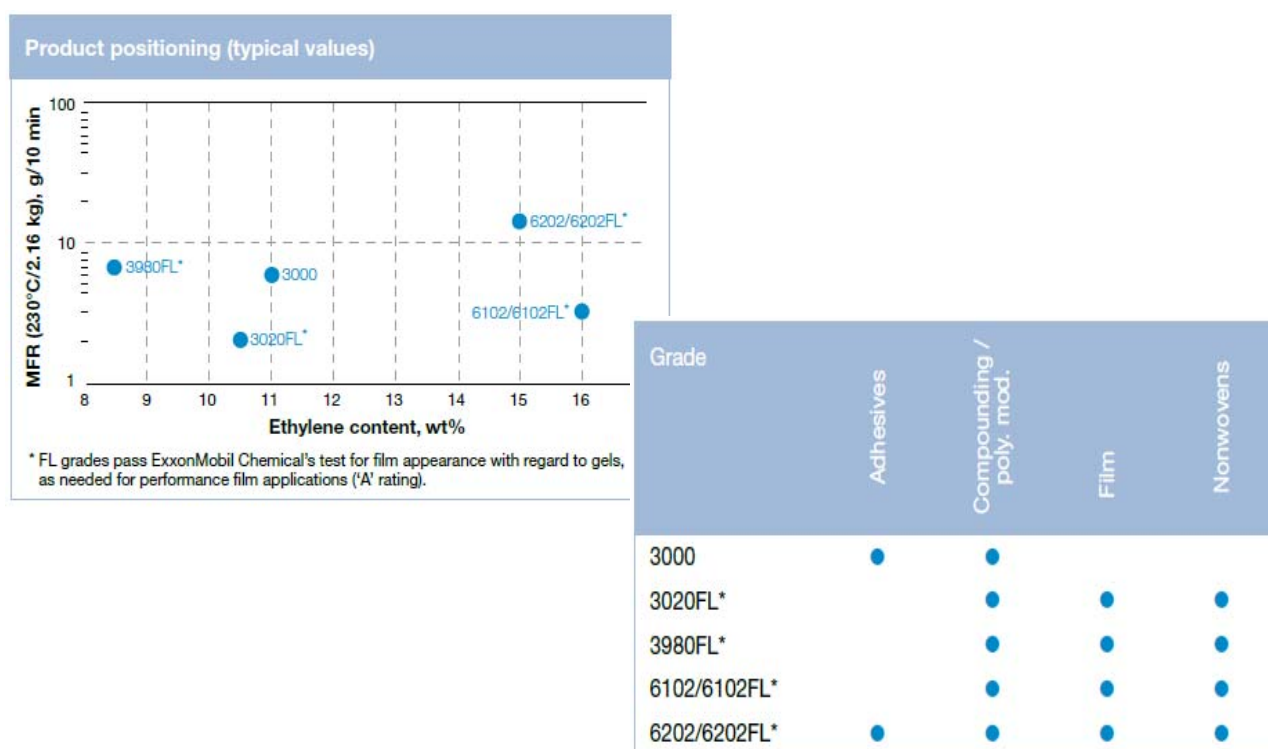
Hlavní vlastností těchto materiálů na rozdíl od standardních polyolefinů je vysoká elasticita.

Materiály Vistamaxx nalézají široké uplatnění zejména v oblasti flexibilních fóliových obalů. Možné aplikace jsou například v aplikacích lepivých ochranných fólií, průtažných fólií (cling vrstva), stretch hood fólií (elastické jádro fólie), zvýšení ESCR u HDPE vyfukovaných produktů, možná příměs do TPE materiálů a jinde.

Experimentální část

Cílem dnešního příspěvku je představit možnosti aplikací 3 nových typů materiálů Vistamaxx.

Vlastní charakteristika materiálů Vistamaxx je dána obsahem ethylenu v polymeru, která se pohybuje do 20%. Níže jsou zobrazeny základní typy materiálů Vistamaxx a jejich standardní využití



Obr. 3: Standardní typy materiálů Vistamaxx a jejich využití.

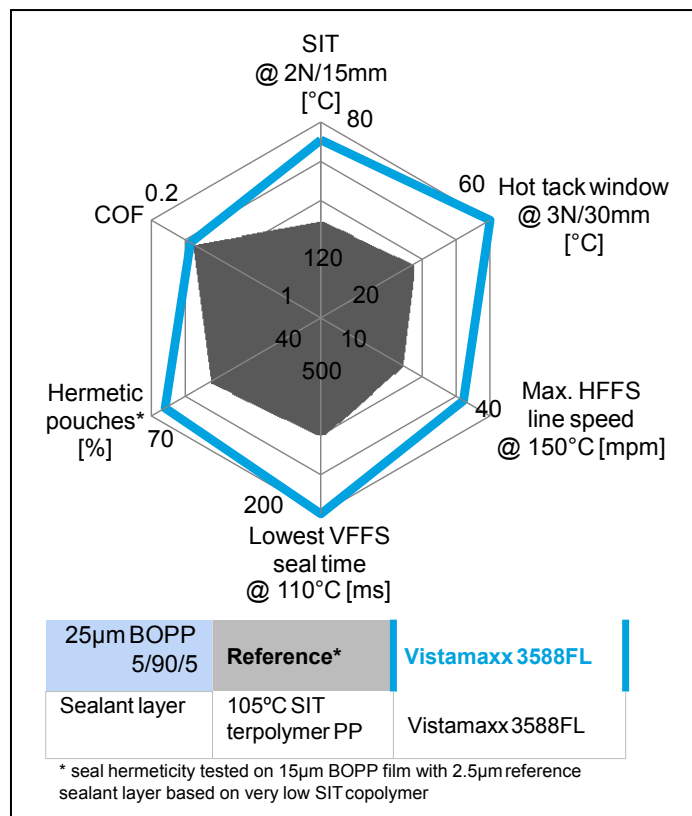
Tato standardní řada byla v poslední době rozšířena o nové typy, které dále posouvají možnosti použití těchto materiálů do dalších aplikací.

Vistamaxx™3588FL:

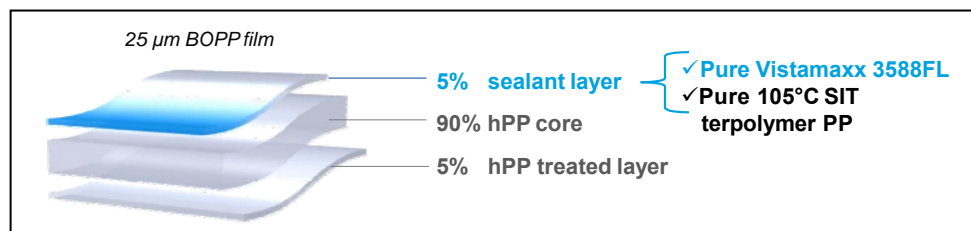
Materiál vyvinutý zejména s ohledem na dobrou svařitelnost u castPP a BOPP fólií.

Tento produkt má nižší teplotu svařování (SIT) než standardně používané terpolymery PP což přispívá k následujícím výhodám: **vyšší rychlosti balících linek, široké (bezpečné) procesní okno pro svařování, výborná hermetičita svárů** – jak je ukázáno na následujících obrázcích 4 a 6.

Na Obr.č. 4 je vidět porovnání fólie se svařitelnou vrstvou z terpolymeruPP a z Vistamaxxu 3588FL.

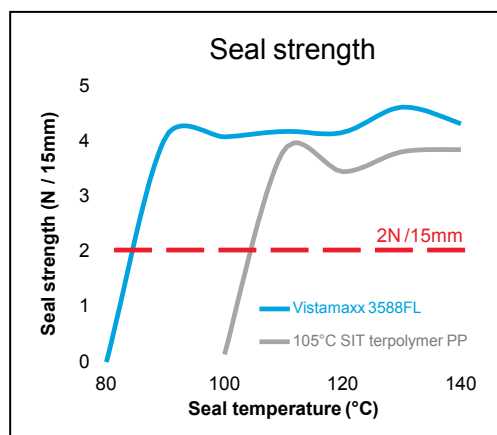


Obr. 4: Porovnání parametrů 25my BOPP fólie se svařovací vrstvou z terpolymeruPP a Vistamaxx3588FL. Svařovací vrstva 2,5my.



Obr. 5: Náhled vzorové struktury BOPP fólie.

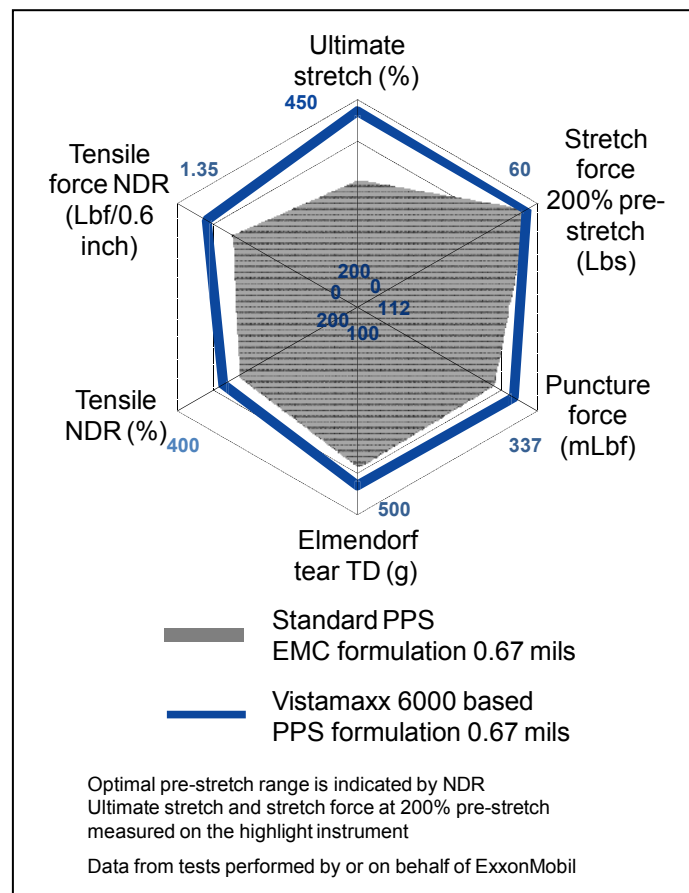
Následující obrázek č. 6 ukazuje porovnání pevnosti sváru pro jednotlivé materiály použité u BOPP fólie:



Obr. 6: Srovnání pevnosti sváru u terpolymeruPP a Vistamaxx3588FL.

Vistamaxx™6000:

Aplikace tohoto nového materiálu byla směřována zejména do průtažných fólií pro velmi namáhané aplikace, kde Vistamaxx6000 přidává do struktury fólie **vysokou míru elasticity**, která umožňuje velké předepnutí na balicích strojích. Tento materiál se doporučuje používat pro struktury o 5ti a více vrstvách, kde se vkládá jako sub-skin vrstva. Výhodou proti běžně používanému Exceedu 3518CB je kromě již zmíněné elasticity také **snazší zpracovatelnost, lepší odolnost propichu a odolnost dalšímu trhání při vysokém prodloužení** (předpokládaný mechanismus je, že vzniklá prasklina je zastavena na amorfních doménách plastomeru).



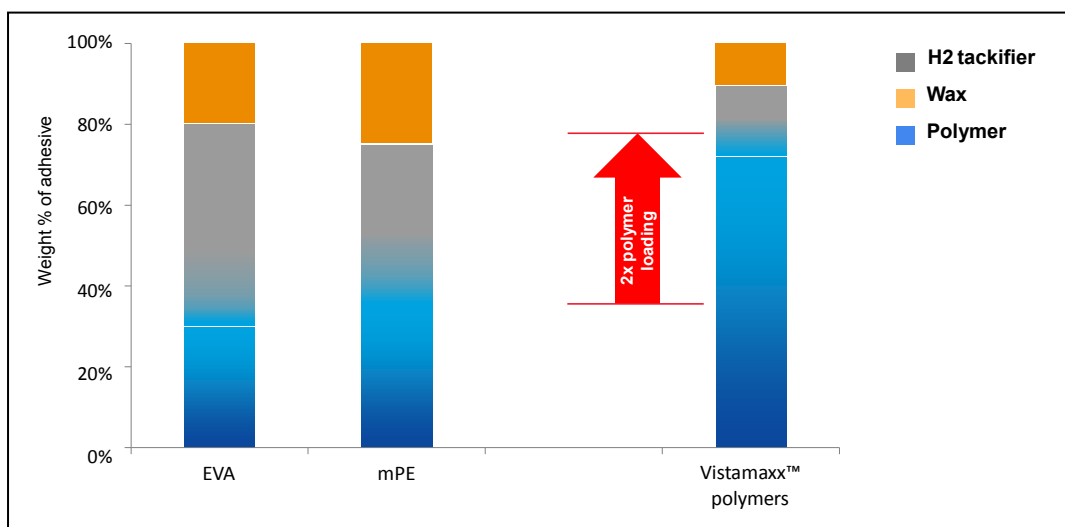
Obr. 7: Porovnání parametrů strojní průtažné fólie za použití materiálu Vistamaxx6000 s fólií na bázi materiálů Exceed.

Uvedený obrázek demonstuje zlepšení všech kritických parametrů fólie při použití materiálu Vistamaxx6000.

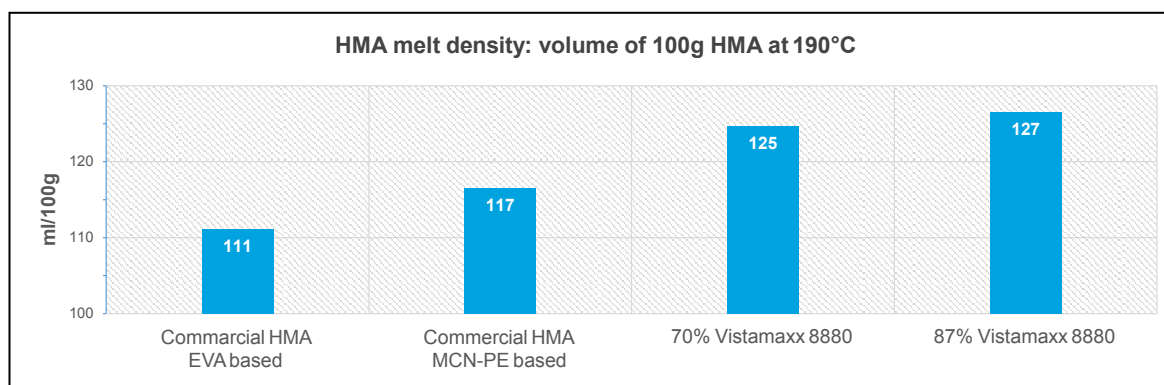
Vistamaxx™8880:

Nový materiál pro aplikaci v tavných lepidlech. Na rozdíl od standardních vysokomolekulárních polymerů používaných v běžných aplikacích tavných lepidel v menšinovém podílu (EVA, PE) přináší tento nízkomolekulární polymer řadu výhod:

Vyšší výtěžnost použitého tavného lepidla, možnost vyššího dávkování polymeru proti běžným typům, zlepšená adheze k substrátu (Vistamaxxy jsou lepivé samy o sobě), **minimální oděr a barva** (čistý polymer).



Obr. 8: Porovnání jednotlivých možných formulací receptury pro tavná lepidla pro standardní polymery a s použitím Vistamaxx8880.



Obr. 9: Porovnání objemu 100g tavného lepidla při použití různého základního polymeru. Efekt nižší hustoty Vistamaxx8880 proti běžným polymerům.

Využití Vistamaxx8880 jako nosného polymeru pro tavná lepidla může přinést ca 11-12% vyšší výtěžnost než u lepidel na bázi EVA.

Pro dobrou adhezi k polárním substrátům (lepenka) je nicméně třeba přidat do receptury polární složku.

Závěr

Z výše uvedených příkladů je vidět, že nové typy materiálů Vistamaxx umožňují další rozšiřování technologických možností pro různé aplikace – zde uvedeny BOPP, průtažné fólie a tavná lepidla.

* Všechny uvedené obrázky jsou vlastnictvím firmy ExxonMobil Petroleum and Chemical Belgium.

Vysoce účinná maziva pro vstřikolisy

Zdeněk Nacházel

Nacházel, s.r.o., Průmyslová 11/1472, 102 19 Praha 10

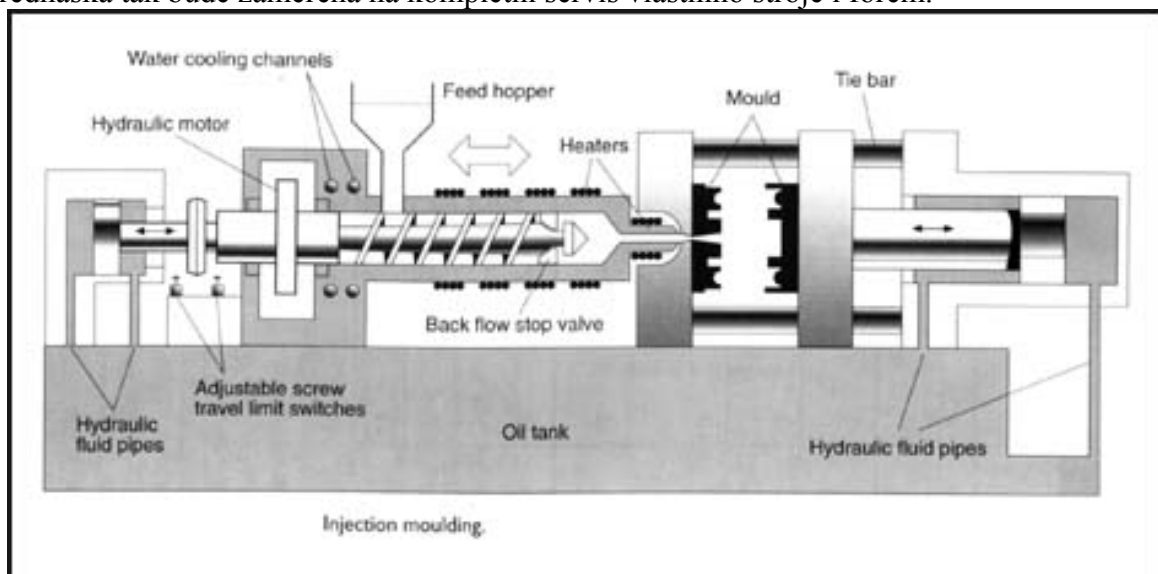
ing.zdenek@nachazel.cz

Firma Nacházel, kromě zastupování zájmů firmy ExxonMobil, nabízí řešení problémů s ošetřením a mazáním jízdních kol – divize BIKE a třetím našim zaměřením (divizí) je oblast maziv (lubricants). V tomto okruhu najdete nejenom maziva pro mazání plastů, ale jak v přednášce uvidíte a uslyšíte, tak mazáním výrobních zařízení, zde v konkrétním případě bude pojednáno o mazání strojů pro vstřikování.

Vstřikovací zařízení – mazání v provozu a údržbě

- Stroje pro vstřikování (Injection Moulding Machines - IMM)
 - Jsou poměrně nové
 - První generace měly nízkou uzavírací sílu
 - Poslední generace těchto strojů jsou schopny vyrábět velké součásti, jako jsou nárazníky, panely, atd., kde pracují s uzavírací silou 8000 tun (mikro lití se pohybuje mezi 10-30 tunami)
 - Únik hydraulické kapaliny může způsobit nepředvídatelný pokles tlaku ve vstřikolisu. Tento pokles narušuje plynulost provozu, způsobuje vysokou úroveň odmítnutých dílů (zmetků) a může vést i k poškození formy
 - 80 % všech problémů s hydraulikou u vstřikolisu pochází od kontaminace hydraulického oleje
 - Čistota oleje je klíčem
 - Vysoká odolnost vůči tlaku
 - Průmysl vstřikování plastů čelí několika problémům při výběru hydraulické kapaliny:
 - Vysoké roční náklady pro většinu hydraulických kapalin
 - Nízká životnost hydraulického čerpadla
 - Náklady na likvidaci použitých olejů
 - Ucpané nebo poškozené ventily a filtry jsou příčinou odstávek a prostojů

Přednáška tak bude zaměřena na kompletní servis vlastního stroje i forem.



Termoplastické kompondy v aplikacích pro vedení světla, elektřiny a tepla

Pavel Černohorský, Ing. Radek Zýka

ALBIS PLASTIC CR s.r.o., České Budějovice, www.albis.com

@: pavel.cernohorsky@albis.com radek.zyka@albis.com

Nové možnosti aplikací termoplastických kompondů (receptura často nastavená dle aplikace, „tailor made“) při výrobě technických dílů. Základní přehled o často užívaných aplikacích, jako je vedení, rozptyl a blokace světla, odvod elektrického náboje či odvod tepla.

Thermoplastics compounds for application in guiding of light, electricity and heat

Pavel Černohorský, Ing. Radek Zýka

ALBIS PLASTIC CR s.r.o., České Budějovice, www.albis.com

@: pavel.cernohorsky@albis.com radek.zyka@albis.com

New possibilities of applications of thermoplastic compounds (formula often set according to the application “tailor made”) upon production of technical parts. Basic overview of often used applications such as guidance, diffusion and blocking of light, conductivity of electric charge or heat conductivity.

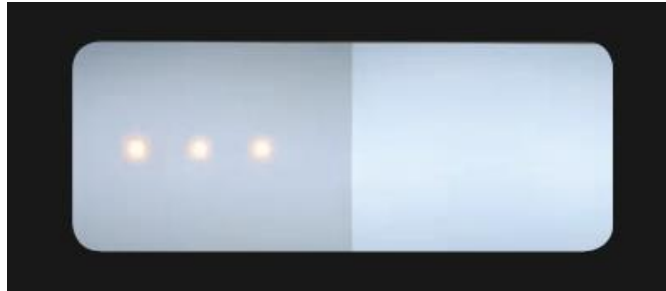
Designéři v automotive a E+ E aplikacích požadují materiály schopné sledovat jejich nápady a trendy. Vytvořením kompondu upravujeme a vnášíme nové vlastnosti materiálů. Základní aplikace pro vedení světla je možno popsat jednoduše.

Světelný tok je třeba blokovat, omezit, např. zabránit přechodu světla z jedné kontrolky do druhé. Přidanou hodnotou jsou zde vysoká stínící schopnost při tenké stěně (úspora materiálu) a vysoká odrazivost povrchu materiálu (možnost užití menšího zdroje světla, méně energie a tepla) – ALCOM LIGHT BLOCKING.



Obr. 1. bílé, odstíněné kontrolky v otáčkoměru

Světelný tok je třeba rozptýlit, skrýt tzv. „hot spots“ – zdroje světla, např. LED diody. Výsledkem je velmi homogenní osvětlení požadované plochy, s velmi širokým úhlem záření bez ohledu na barvu světla – ALCOM LIGHT DIFFUSION. Materiály možno použít i pro velkoplošné aplikace, kde se používá technologie extruze.



Obr. 2. výborný rozptyl – LED nejsou vpravo viditelné

Vedení světla z místa zdroje do místa osvětlení plochy, s výhodou minimálních ztrát při odrazech a průchodu světla, zcela „studené“ světlo – ALCOM LIGHT GUIDING

Výroba a aplikace elektroniky požaduje díly bez statické elektřiny, někdy i díly s velmi vysokou elektrickou vodivostí. Vytvořený kompond dle požadavků na elektrické a mechanické vlastnosti prezentujeme pod značkou ALCOM.

Světelné zdroje na bázi LED, výkonné procesory PC a telefonů odvíjí svoji životnost od dobrého chlazení. Také snaha o zúžitkování zdrojů tepla s nízkým tepelným spádem a náhradu klasických materiálů (nerezová ocel) v aplikacích výměny tepla/chladu vedla ke vzniku ALCOM THERMAL CONDUCTIVE. Námi používané směsi obsahují málo abrazivní materiály, tedy při zpracování materiálu ve výrobě dochází k malému opotřebení vstřikovacích strojů/extrudérů. Toto je často podceňovaný bod při návrhu aplikace.

Řada aplikací, kde je funkce založená na tření, ať již zvýšené frikci, či extrémní odolnosti vůči opotřebení, je podporována vývojem a výrobou materiálů ALCOM WEAR PROTECT.

Dle specifikace projektu je možno nastavit i kombinované vlastnosti, např. součástka velmi odolná vůči otěru, která se nebude nabíjet statickou elektřinou. Omezením je fyzikální a chemická realita aplikace a materiálu.

Nová vývojová řada emulzních a pastotvorných PVC

Juraj Obuch
FORTISCHEM

Energochemica SE

Energochemica SE was established in 2011 in Prague. Our main task is to build a chemical and energy holding which can become one of the leaders in the area of chlorine chemistry in the V4 countries.

Energochemica SE makes progress by investing in the biotechnology, increases the share of innovative products, improves the technological processes and efficiently uses power resources. Energochemica SE want to be the best choice for clients and the biggest challenge for suppliers through process solutions.

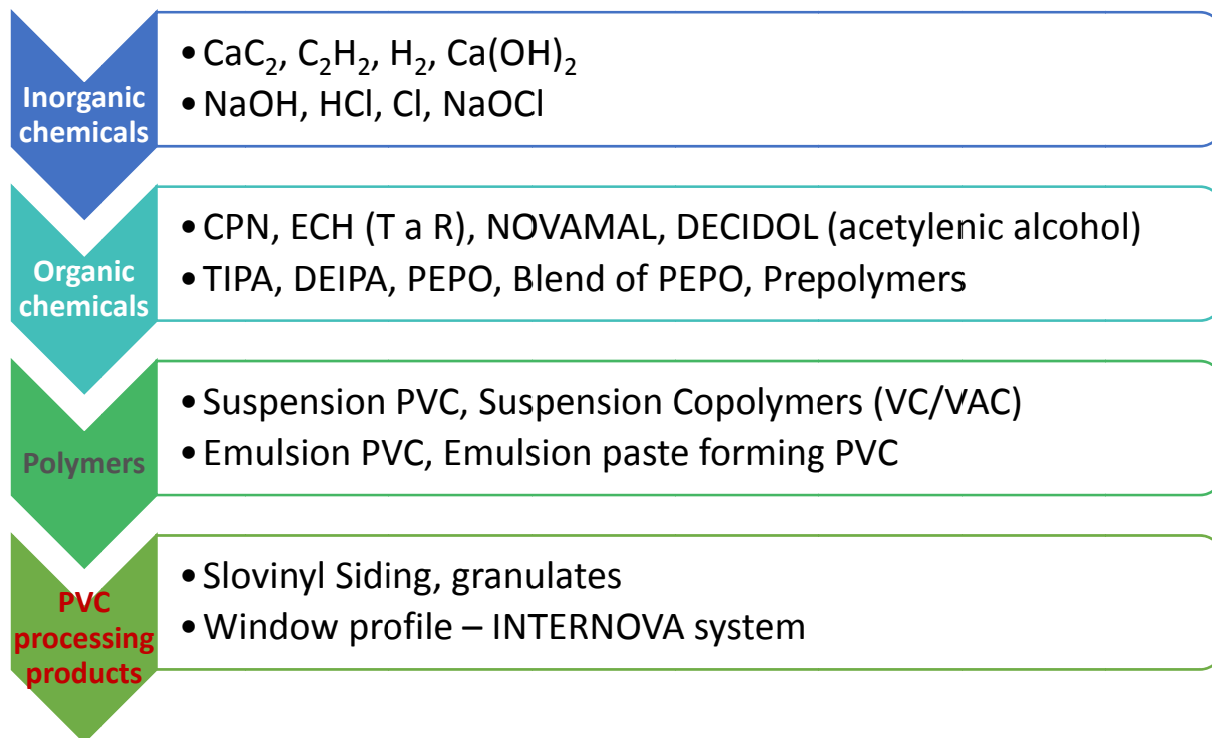
The core of the holding is formed by chemical factories with a long-year history which lay the main emphasis on the quality of the offered products, environmental protection and work safety.

With its own energy supplies, our production will be much more economical, efficient and environmentally friendlier. We are convinced that with our rich experience with chemical production and our corporate philosophy, we address all potential clients not only in the European markets, but worldwide.

FORTISCHEM a.s.

Since 2012, FORTISCHEM a. s. has operated the chemical plant in Nováky. Today the former Novácke chemické závody, a. s. continues in the long-tradition of successful production of intermediate products for various industrial sectors. The company produces and sells products involving the production and processing of chlorine, calcium carbide, carbide compounds and technical gases. The company's portfolio includes production of PVC and PVC products (INTERNOVA and Slovinyl Siding window frames). FORTISCHEM a.s. is also involved in the production of basic and specialty chemicals. The company has been audited, certified and continues to meet the requirements of EN ISO 9001, EN ISO 14001 and OHSAS 18001 standards.

Product portfolio



Polymers and PVC processing products

Suspension PVC

White, fine powder. Wide range of K-values (58-70).

Suitable for processing in various ways like calendering, extrusion, injection to produce transparent or non-transparent foils, profiles (e.g. windows), tubes, cable coatings, mats.

Emulsion PVC

White, fine powder. Wide range of K-values (60 - 80).

Suitable for processing in various ways like calendering, pressing, extrusion to produce foils, profiles (e.g. windows), tubes, cable coatings, mats.

Comply with standards for food and pharmaceuticals uses.

Extended use for food packaging – excellent properties for thermoforming and moisture protection.

Emulsion paste making PVC

White, fine powder. Range of K-values (68 - 74).

Suitable for plastisols – automotive (car coatings), artificial leather production – especially LV types, for flooring and wallpaper products.

Comply with standards for food and pharmaceuticals uses.

Co-polymers (VC/VAC)

White, fine powder. Range of K-values (57 - 62).

Main uses in car coatings and extensively in LP, production, pharmaceuticals packaging (e.g. blisters)

Comply with standards for food and pharmaceuticals uses.

Granulates

PVC granulates with different colours and for different applications

Mainly for injection moulding and extrusion. Coatings of wire – automotive, antennas coating, electronics,...

Window profiles

INTERNOVA 6000 – new window profile system. More info on www.profil-y-internova.sk.

Siding

PVC facade system, simple installation and long-lasting. Almost no maintenance needed. Very complex and covers any configuration of facade.

More info on www.siding.sk.



We offer cooperation to develop new products – as supplier of PVC, but with respect according to partner (or customer) needs like K-value, particle size distribution optimisation, viscosity of paste (plastisol), improve quality of final product according pharma or food using by PVC properties.

Prevent fogging of your transparent food packaging

László Mednyánszky

By PolyOne

Effective solutions exist to keep your packaging fog-free, and recent developments make it easier than ever to do so.

Fog formation on food packaging films frustrates consumers, can lead to product spoilage, and ultimately hinders sales. Fortunately there are ways to minimize fogging. There is now also a new development that not only helps minimize fogging but also makes it easier for consumers to open packaging.

Tremendous effort goes into the production and preparation of fresh foods, but unfortunately much of that effort goes to waste. Estimates vary, but industry experts generally acknowledge that about 40-50% of all food meant for humans is wasted worldwide – thrown away before being consumed. Food packaging helps limit that waste by providing protection for food so that it remains safe to eat, and packaging also serves a significant role by increasing attractiveness, making it more likely customers will purchase a specific food.

Processors and converters of flexible thermoplastic film often do an excellent job of meeting the requirements for food protection and attractive marketing. But they still can be challenged when it comes to minimizing condensation, or fogging, and frustrating consumers either at the point of sale or later after storage but before use. This paper discusses the reasons fogging occurs, tools to minimize it, and also a new development that can both limit fogging and support development of easy-to-open packaging.

What is fogging and how can we prevent it?

What is fog? In the classical sense, fog is the result of tiny water droplets suspended in the air. The meteorological office will tell you that the thickest fogs occur where there are the most particles on which these water droplets can form. Fogging on plastics films is really not all that different than the fog that forms outside; it's just that, on a plastic film, fog forms in on a convenient hydrophobic surface – namely, the film. But the reasons for fog forming on packaging and agricultural films are just the same as those in San Francisco Bay.

Water vapor in the form of tiny droplets condenses on a plastic film's surface when an enclosed mass of air cools to a temperature at its dew point. The extent of the phenomenon depends on the relative humidity of the enclosed air mass and the temperature of the plastic film enclosing that air mass.

Fogging in food packaging is most frequently seen on packaging films around fresh products in refrigerators and chiller cabinets because the temperature is low enough to initiate condensation if the relative humidity is high enough. Fogging on food packaging is not only a problem of aesthetics, but also hygiene. And depending on the product, fog may lead to an

The root cause of water droplet formation is the difference in surface tension between the film and the water. Most films used in food packaging are either totally olefinic (polyethylene or polypropylene) or have multilayer structures in which the inner polymer surface is olefinic. Polyolefins are non-polar and highly hydrophobic, with surface energies much lower than that of water (which has a surface energy of 0.072 J/m^2). As a result, water condenses on a polyolefin film's surface in discrete droplets with high contact angles.

When water condenses on a film made out of polar (hydrophilic) polymer with a higher surface energy, the droplets have lower contact angles. These droplets tend to accumulate and form a very thin transparent film of water, reducing or even eliminating the fogging effect. Another example of the difference between higher and lower contact angles is an auto which has a wax finish and the beading of water after a rain shower. The higher contact angles lead to beading and separation of the water drops from each other.

What are the solutions?

There are two ways to improve antifog properties in polyolefin films:

1. Treat the film and then spray a coating onto its surface after extrusion.
2. Incorporate a specialty additive concentrate during extrusion of a film.

Spraying a coating on a film's surface requires an investment in capital equipment and use of a secondary process in a film manufacturing line. In contrast, a specialty additive concentrate can be added at the film extrusion machine, in concentrations formulated to support manufacturing of different types of films. Whether a surface coating or an additive concentrate is selected, the anti-fogging system balances the differences in surface energies by increasing that of the film to meet that of the water. The increased surface energy of the film results in a lower contact angle of the water droplets, allowing adjoining water droplets to merge and eventually spread out into a thin continuous film of water on the film. With a nearly constant layer of water, translucency approaching the transparency of the film returns, and no single droplet is so large as to fall from the film onto the food in that enclosed air mass within the package.

Keep fresh food fresh

Film packaging performs several important roles. It protects and preserves the contents, and it makes them look good. Film materials and processing technologies have come a long way in recent years, and it is now possible to create films with outstanding mechanical properties, gas barrier properties, and optical qualities. But with fresh food packaging in particular, we are talking about a highly dynamic environment. Fruit and vegetables continue toward equilibrium with their surroundings after they have been picked, for example, which is why sometimes it is important for the film to present only a partial barrier to gases, to prevent product deterioration because of an enclosed air mass which is too humid or too arid for sustaining freshness of the food. Additionally, packaging can benefit from oxygen and acetaldehydes scavengers.

Good packaging also protects your brand

Product brand identity is the sum of many factors, including the quality of packaging used. That's because packaging, when it is done well:

- Protects and preserves food from external factors
- Ensures a fresh product with a long shelf life
- Provides convenience for use (if it is easy to open and possibly also reclosable)
- Enhances shelf-appeal.

It is also important to remember that a very high proportion of any fruit or vegetable is water. An apple is 84% water; only 4% of a cucumber is not water. The amount of naturally occurring water present in meat is around 60-70%. All these fresh foods have porous surfaces, so it is inevitable that some of that water is going to equilibrate with its environment while the product is in its package. Unless the packaging film has very low barrier to water vapor, or unless there is some sort of water absorber contained in the package, there is a high likelihood that that water will accumulate in the enclosed air space and, at a specific temperature and relative humidity, condense in droplets on the inner surface of the package, most noticeably on the transparent film meant to display the food without opening the package. And unless the film has an anti-fogging surface under those temperature and humidity conditions, a fog will form, and the visible display aspect of the contents will be significantly affected.

This fog can form at any one of the various stages in the transport and storage of the product, from the moment it is put in the pack, to the time that it is put on the shelf or in the refrigerator at home.

Great looks and a simpler process

The addition of just a small amount of a relatively low-cost additive during the film production process can make the difference between a product ending up in the shopping cart, or staying on the shelf—possibly until it has to be thrown away.

In 2010, PolyOne introduced the first antifog additive for polypropylene films that enabled antifog sealant film conversion without the need for surface treatment. It simplified production of antifog films for the flexible food packaging industry, and improved production efficiencies for both cast and blown film producers.

It also was one of the few antifog additives available with both EC and FDA food-contact compliance, which meant that film producers can use the same anti-fogging product across multiple geographic regions.

By eliminating the need for surface treatment using antifog coatings, these additives remove the risk of orientation error because they are not a surface treatment. They also save time and energy by reducing the number of separate steps needed to arrive at a finished film. In

addition, laboratory tests indicate that these additives produce antifog properties at a slightly faster rate than existing additive solutions.

These additives are offered globally as a masterbatch or as a component of a specialty formulation, and development has continued to make them even more efficient and easier to add to processing lines.

Behavior of antifog concentrates in laminated barrier films

Different anti-fog masterbatch concentrates can be formulated for different types of packaging film. In order to create the most appropriate antifog additives for different types of films, research was commissioned into potential interactions between antifog additives in polyethylene (BOPE) films and the bi-component adhesives used in the lamination of biaxially-oriented polyethylene terephthalate (BOPET) to a PE film.

Following a broad screening of potential antifog candidates, production began on a series of polyethylene films containing the different types selected, and then laminates were produced with biaxially-oriented PET using bi-component adhesives. Some of these adhesives contained solvents, and some were solvent-free. Evaluation was made of the films before and after lamination—in both cases over a period of six months.

The various films were then subjected to a cold fog test, simulating conditions in the type of refrigerator used in food packaging systems. Tap water was put in a beaker, the top of the beaker is covered with a sample of the test film, and the beaker was put in a refrigerator at 4°C (39°F). The appearance of the film was observed after one hour and then after four hours, and visibility through the film is given a rating from A (zero visibility due to fogging of the inside surface of the film) to E (completely transparent).

Results showed that the type of adhesive used could negatively affect the performance of the antifog agent, with solvent-free adhesives having a greater effect. But some antifogs performed better than others, no matter the adhesive used. As a result of this testing, antifog additives were developed and marketed. These additives do not interact with two-component polyurethane adhesives, maintain their properties after lamination of films, and maintain the sealability of the laminate. In addition, there is no restriction on their use in food contact applications, because no Specific Migration Limit (SML) applies to them.

Attract consumers, but don't then frustrate them: antifogging with easy-peel

Anti-fogging additives can be combined with other functional features in films to increase the overall customer-friendliness of a complete package. But plastics materials systems are dynamic too. Film processors need to be aware that incorporation of an additive to create or enhance one property or set of properties may also have an unwanted adverse effect on other properties, either inherent in the polymer or created by another additive.

One of the most tantalizing aspects of modern packaging is this: it provides such good protection for the contents, that sometimes it is almost impossible to break into it! This is why so much effort is put into developing materials systems for lidding that provide an excellent

seal while the product is on the shelf or in transit, but which allow the lid to be peeled back easily when the consumer wants to open the package.

Easy-peel + antifog: a win for consumers and manufacturers

The combination of easy-peel and antifog in a complete system has important advantages for film processors, particularly when it comes to costs:

- Ready-to-process grades simplify logistics and ease processing
- Broad sealing window for fast and flexible processing
- No need for extra processing step to bring peel & antifog effects
- No need for corona treatment for the packaging

Today, thanks to a development cooperation between a leading global supplier of additive and colorant masterbatches and a major producer of polyolefin thermoplastics, packaging film producers have the opportunity to select film-grade polypropylene for sealing layers that are highly transparent, can be efficiently processed and converted, and yields film that provides an excellent seal and yet still enables easy opening. In addition these films contain an antifogging additive specially formulated not to compromise any of this easy-peel functionality. Typical applications are fresh and processed meat, fish, ready-to-eat meals, and fresh produce.

There were several key challenges that had to be met in the development of this specialty formulation. Firstly, the additive had to be compatible with the polymer system, but at the same time it needed to be able to migrate to the surface of the film over time, in order to provide a consistent and long-lasting antifogging effect.

Secondly, the additive must not interfere with the principal role of the polymer, which is to provide high levels of film sealability and peelability. It must not affect the integrity of the overall film structure, avoiding any chance of delamination. It must not affect the optical properties of the film.

Thirdly, the additive must meet all relevant food contact approvals. This includes meeting any Specific Migration Limits (SMLs) that apply.

Your next step?

Antifog additives are a cost-efficient means of maintaining the high optical qualities of polyolefin films used to pack perishable fresh foods. This in turn keeps food attractive to consumers for longer durations, and can also help maintain food quality by minimizing spoilage. Various antifog additives are available, and their careful selection depends on the construction of the film in which they are used, as well as the specific conditions of the application. Collaborating with an experienced supplier able to offer a wide variety of these additive concentrates, globally, can help film manufacturers play their part in limiting food waste and keeping consumers happy.

For more information from PolyOne on antifog solutions for transparent food packaging, please contact us at info@polyone.com.

Funkční aditiva pro plněné směsi

HSH CHEMIE

Jan Vrana

AddWorks UV – stabilizátory nové generace na bázi amino-etherové technologie pro aplikace v zemědělství. Materiály jsou konstruovány dle potřeb zákazníka, zejména pak s ohledem na zvýšený obsah síry obsažené v hnojivech a zároveň na prodlouženou délku životnosti v extrémních podmínkách jižní Evropy a Severní Afriky. Doporučeny jsou pro foliovníky, ale i další aplikace v zemědělství.

Addworks FR - bezhalogenové retardery hoření na bázi materiálu Hostavin NOW pro použití v polyolefinech. Základem je opět amino-etherová technologie s nízkým dávkováním do polymeru. Materiály jsou doporučeny zejména pro aplikace v tenkých foliích, vláknech a netkaných textiliích.

AddWorks UV – stabilizátory nové generace na bázi amino-etherové technologie pro aplikace v zemědělství. Materiály jsou konstruovány dle potřeb zákazníka, zejména pak s ohledem na zvýšený obsah síry obsažené v hnojivech a zároveň na prodlouženou délku životnosti v extrémních podmínkách jižní Evropy a Severní Afriky. Doporučeny jsou pro foliovníky, ale i další aplikace v zemědělství.

Addworks FR - bezhalogenové retardery hoření na bázi materiálu Hostavin NOW pro použití v polyolefinech. Základem je opět amino-etherová technologie s nízkým dávkováním do polymeru. Materiály jsou doporučeny zejména pro aplikace v tenkých foliích, vláknech a netkaných textiliích.

Asaclean – příklad čistícího granulátu pro vstřikovací stroje a extrudéry; cesta ke snížení nákladů, zvýšení produktivity a kvality

Autoři: Petr Vaňhara a Dana Šubrtová, VELOX CMS s.r.o., Bělohorská 39, 169 00, Praha 6*

**E-mail: vanhara@velox.com*

Tématem článku je seznámení s funkcí a použitím čistících granulátů při zpracování plastů vstřikováním, nebo vytlačováním. Je zde popsán čistící proces a úroveň jeho úspěšnost, při použití čistícího granulátu Asaclean. Výsledkem správného použití je úspora času určeného k výrobě, snížení zmetkovitosti i úspora zpracovávaného plastu.

Asaclean – an example of one suitable purging granulate for injection molding machines and extruders; the way for cost reduction, productivity and quality increase

Authors: Petr Vaňhara and Dana Šubrtová, VELOX CMS s.r.o., Bělohorská 39, 169 00,*

*Prague 6. *E-mail: vanhara@velox.com*

We try to point out on function and application of purging granulates in process of injection moulding or extrusion. The article describes purging process and level of success when purging granulate Asaclean is applied. Saving of production time, scrap reduction and processed plastics saving are results of proper application purging granulate.

1. Úvod.

V důsledku stále se zvyšujících požadavků na kvalitu plastových výlisků a vytlačovaných dílů roste uplatnění přípravků určených pro čištění vytlačovacích linek a vstřikovacích strojů. Toto čištění je nutné k odstranění degradovaných plastů, vrstev barevných pigmentů se stěn válce a šneku, horkých vtoků, popřípadě formy a to především z ekonomických aspektů. Vhodné kvalitní čistící materiály slouží k rychlému odstranění reziduí plastů při změně materiálu a k snadnějšímu přejezdu z barvy na barvu. Výsledkem je úspora času určeného k výrobě, snížení zmetkovitosti a úspora materiálu určeného ke zpracování.

Čistící materiály jsou jak kapalné, tak pevné a to ve formě prášku nebo granulátu.

Pro jednoduchost použití a velkou podobnost se zpracovávaným plastem našly své uplatnění v praxi čistící granuláty. Liší se kvalitou a způsobem použití. Mezi vysoce účinné čistící materiály s dominantním postavením na trhu patří čistící granulát Asaclean, vyráběný japonskou firmou ASAHI KASEI. Pomocí uvedeného čistícího granulátu lze čistit jak komoru a šnek, tak i horké vtoky, samotné formy a dále hlavy extruzních linek.

2. Čistící granulát ASACLEAN

ASACLEAN je čistící granulát, kde do vhodného plastového nosiče jsou zapracována aditiva typu tenzidů, detergentů, účinných antioxidantů a tepelných stabilizátorů. Čistícího efektu je dosaženo trojím účinkem:

- z důvodů rozdílného reologického chování zpracovávaného plastu dochází k mechanickému čištění.
- působením chemických reaktivních látek obsažených v čistícím granulátu dochází k narušení úsad na kovových částech zařízení.
- vysoká úroveň tepelné stabilizace čistícího granulátu zabrání degradaci polymerních zbytků.

ASACLEAN neobsahuje žádná abrazivní aditiva a v doporučeném teplotním intervalu (podle konkrétního typu) nezpůsobí poškození kovového povrchu, nebo ucpaní horkých vtoků.

ASACLEAN je jako jeden z mála čistících granulátů vhodný pro odstávky strojů, tzv. „SEALING“, což je jedna z nejúčinnějších forem čištění válce a šneku.

2.1 Situace řešitelné pomocí čistícího granulátu

- nekontrolovatelný výskyt nečistot a barevných šmouh
- zvýšená zmetkovitost po přerušení výroby a odstávkách
- výskyt černých teček v čirém nebo transparentním materiálu
- časově náročný přechod na jiný materiál nebo barevný odstín
- problémy při mechanickém čištění s vytahováním šneku
- deformace horkých kanálů, neprůchodnost kavit

2.2. Posouzení plastových materiálů z pohledu složitosti čištění

Pro zvolení vhodného postupu čištění je nutné vzít v úvahu tyto hlavní faktory:

- způsob provozování výrobního zařízení – zejména velikost vstříkované dávky
- procesní teploty zpracovávaného plastu
- typ použitého polymeru
- aditivace použitého polymeru (barva; plniva, retardéry, modifikátory, procesní aditiva,...)

Pokud se komora vstříkovacího stroje plní jen zčásti, granule plastu se mohou dostat do nepoužívané části stroje a po degradaci vlivem teplotního namáhání způsobovat kontaminaci používaného plastu.

Aditivace polymerů často ovlivňuje jejich teplotní stabilitu, fyzikální a mechanické vlastnosti. Zejména směsné materiály (blends) s obsahem kompatibilizátorů jsou citlivé na podmínky zpracování – často dochází k jejich napalování na stěny zařízení a následné degradaci. Z pohledu charakteru zpracovávaného plastu je možné rozdělit polymery na měkké komoditní plasty typu PP, PE, PVC, TPE,... a měkké plasty speciální typu TPO, POM, TPU. Styrenové netransparentní plasty (ABS, HIPS) a technické netransparentní plasty (PA, PC, PC/ABS, PBT, PPO) tvoří další skupinu. Speciální oblastí jsou materiálové blendy typu např. PC/PET; ASA/PA6; PBT/PE. Mezi náročné plasty patří zejména transparentní polymery např. PC, PMMA, TABS, PET, PETG, SAN, COC a další. Samostatnou oblast představují vysokoteplotní inženýrské plasty (LCP, PEEK, PEI atd.), kde každá uvedená skupina plastů vykazuje charakteristické rysy vyžadující použití specifických postupů čištění.

3. Proces čištění

3.1 Postup při výskytu problémů s kvalitou výrobků

Při výskytu tmavých částic nebo viditelné kontaminace tmavším materiálem je vhodné použít čisticí granulát. Při každé odstávce stroje se do komory natáhne čisticí granulát a sníží teplota, pokud to provozní podmínky dovolí, nejlepší je stroj vypnout a nechat vychladnout. Po zchladnutí znova ohřát na procesní teplotu a vystříkat čisticí materiál před formou. Při výskytu barevných skvrn se často jedná o pigment, který při zpracování vytváří tenkou vrstvu na povrchu zařízení a nepravidelných intervalech dochází k uvolnění těchto nánosů do materiálu. Řešením je postup Sealing, pokud nelze z provozních důvodů aplikovat čisticí materiál se zvýšenou účinností – s obsahem krátkých skelných vláken – např. ASACLEAN CG nebo NEW EX. Černé tečky často pocházejí z plniv či retardérů hoření, které díky elektrostatické interakci mívají tendenci usazovat se na kovových částech výrobního zařízení. V případě výskytu černých teček je nezbytné aplikovat čisticí granulát vždy, kdy je stroj odstaven déle než 15 minut. Nejvhodnější je stroj odstavit s čisticím materiálem uvnitř stroje.

3.2 Čištění vstřikovacích strojů

Při ukončení výroby se do násypky vstřikovacího stroje nasype Asaclean a stroje se ponechá v provozu, dokud nevychází z trysky zřetelně světlý Asaclean. Pokud je to možné, tryska se uzavře (např. najetím k formě). Ve válci se nastaví maximální bezpečný zpětný tlak, aby se čisticí materiál dostal i do „mrtvých“ zón. Minimální doba působení pro vyčištění je 3-5 minut, při prodloužení této doby lze ještě dosáhnout lepšího výsledku. Doba ponechání čisticího granulátu při teplotách nad 300 °C bez pohybu nesmí přesáhnout 30 minut. Pokud se

při přejezdu mění teplota zpracovávaného materiálu, vždy se ponechá při zvyšování (snižování) teploty Asaclean uvnitř stroje. Termooxidační aditiva obsažená v čistícím granulátu zabrání vzniku degradovaného polymeru. Po dosažení pracovní teploty pro následující polymer nebo po ukončení doby čištění se uvolní tryska a materiál se vystříká ze zařízení. Zde je výhodné použít co nejvyšší vstřikovací rychlost. Pokud by byly viditelné stopy nečistot v čistícím granulátu, lze čistící cyklus opakovat. Pokud Asaclean po čištění neobsahuje nečistoty, začne se dávkovat následně zpracovávaný polymer a s jeho pomocí se vytlačí zbytky čistícího granulátu ze stroje.

Tabulka 1. Typické množství Asacleanu na čištění v závislosti na průměru šneku - vstřikování

Průměr šneku	32 mm	36 mm	50 mm	60 mm	95 mm	115 mm	160 mm
Typické množství	Cca 0,5 kg	Cca 0,6 kg	Cca 0,9 kg	Cca 1,2 kg	Cca 3,2 kg	Cca 8,0 kg	Cca 17 kg

Nejčastěji používanými typy pro vstřikovací stroje jsou Asaclean GL2, univerzální čistící granulát, určený pro teploty 180°C - 360°C, vhodný pro běžné polymery typu PA, ABS, PC/ABS, PBT, PS, a dalších. Pro čištění transparentních materiálů se nejčastěji používá Asaclean New E. Pro čištění při zpracování PMMA byl speciálně vyvinut materiál Asaclean NewM. Pro vysokoteplotní transparentní plasty typu PC se používá Asaclean PT fungující v teplotním intervalu 200°C - 360°C; popřípadě typ SX vhodný pro použití v intervalu 300°C - 370°C.

3.3 Čištění horkých vtoků

Po vyčištění komory a šneku lze pokračovat v čištění horkých vtoků. Horké vtoky bezpečně vyčistíme, je-li průměr vstupu alespoň 0,5 mm. Všechny typy Asacleanu (kromě Asacleanu CG, Asacleanu New EX) jsou vhodné pro čištění horkých vtoků do otevřené formy, nebo se mohou lisovat přes horké vtoky v režimu výroby (bez dotlaku) do formy, pokud se nejedná o složitou formu. Na základě zkušeností a spolupráce s firmami INCOE a ARBURG byl vyvinut nový, velmi účinný postup čištění horkých vtoků, který je obdobou metody „SEALING“.

3.4. Čištění extruzních linek

Asaclean je vhodný pro čištění všech typů extruzních technologií – extruze profilů, extrusion blow moulding, extrusion blow film a extrusion cast film. Po ukončení extruzní výroby se komora vyplní Asacleanem. Před zahájením dávkování je potřeba ověřit, že teplota zpracování odpovídá teplotnímu rozsahu čistícího granulátu. Pro správný výsledek čištění je potřeba, aby index toku taveniny zpracovávaného polymeru a čistícího granulátu měl srovnatelnou hodnotu. Pokud se hodnoty od sebe liší, je vhodné smíchat v poměru 1:1. Při čištění extruzní linky se používá nízkých otáček šneku dokud není stroj naplněn. V případě čištění koextruzní linky se dávkuje cca 20% předpokládané hmotnosti čistícího granulátu do příslušné násypky. Odstranění sít je nutné pouze v případě, jsou-li hustší než 80 mesh u jednošnekových nebo 200 mesh u dvoušnekových extruderů. Čím déle se ASACLEAN nechá působit ve válci, tím lépe se může projevit čistící efekt. Doporučuje se ponechat ASACLEAN po celé délce šneku po dobu 10-15 minut. Potom se upraví teplota na potřebnou pro následující výrobu. Nejsou-li při vizuální kontrole taveniny na ASACLEANU patrné žádné zbytky degradovaného polymeru, čištění je ukončeno. Pokud je následující polymer zpracováván při jiné teplotě, tak teplotní nastavení vždy upravujeme při naplněném stroji Asacleanem. Při vytlačování Asacleanu plynule přecházíme na zpracování následujícího polymeru.

Tabulka 2. Typické množství Asacleanu na čištění v závislosti na průměru šneku - extruze

Průměr šneku	Jednošnekový extruder	Dvoušnekový extruder
40 mm	2 kg	3 kg
90 mm	8 kg	12 kg
120 mm	16 kg	24 kg

4. Metoda SEALING

Je technologický postup, při kterém je ponechán vhodný čistící materiál po delší dobu – např. po dobu odstávky přes noc nebo víkend. Při SEALINGu je ponechán čištěný stroj bez ohřevu. Objemová kontrakce materiálu v závislosti na teplotě společně s důkladným působením chemických složek umožní vyčištění i těch míst výrobního zařízení, kde dochází k pomalejšímu toku taveniny materiálu. Výhodou tohoto způsobu čištění je i prevence degradace zbytků plastu v zařízení.

5. Závěr

Ekonomický efekt aplikace čistících granulátů znamená výrazný příspěvek pro snížení nákladů na zpracování nejen u transparentních a citlivých materiálů, stejně tak v případě častých změn barev či materiálů představuje zásadní příspěvek pro dosažení maximální kvality a produktivity zpracování plastů ve všech oblastech zpracování polymerů.

Vstrekovanie plastov: zvýšenie kvality a značná úspora nákladov – výsledok dosiahnutý použitím zmiešavacích trysiek

Rolf Heusser¹, Ing.Pavol Cacara²

¹Promix Solutions, ²Caspro s.r.o

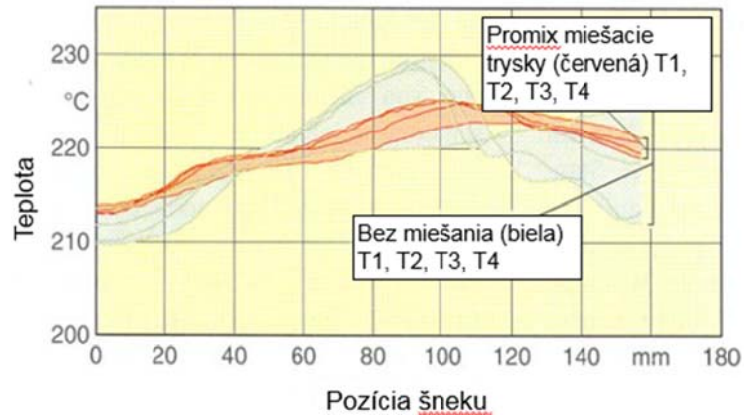
Je všeobecne známe, že statické mixéry – taktiež nazývané zmiešavacie trysky, zabraňujú farebným šmuhám pri vstrekaní. Menej známy je fakt, že zmiešavacie trysky môžu poskytovať riešenia pre ďalšie problémy s kvalitou, zlepšiť stálosť výroby a redukovať náklady na výrobu. Tento článok poskytuje prehľad možností a poukazuje na dôležité súvislosti.



Obr. 1. Časti statického mixéru, filtra a trysky

Montáž a ako to funguje

V šneku vstrekolisu je plast roztavený a prísady sú zmiešané s taveninou. Za posledných niekoľko rokov sú dizajn šneku a systém ovládania zdokonaľované tak, aby optimalizovali a urýchlili výrobný proces čo najlepšie. Napriek tomu z viacerých dôvodov dochádza k teplotným rozdielom v tavenine na výstupe. Rozdielne teploty taktiež spôsobujú rozdielnu viskozitu a rýchlosť prúdenia taveniny. Toto sú najdôležitejšie dôvody prečo sa používajú zmiešavacie trysky (viď obr. 1). Statický mixér spojený s tryskou vstrekolisu, homogenizuje teplotu, viskozitu a rýchlosť toku počas celého cyklu vstrekovania. Obrázok č. 2 nám zobrazuje odchýlku teploty počas vstrekovania so štandardnou vstrekovacou tryskou a so zmiešavacou tryskou od spoločnosti Promix.

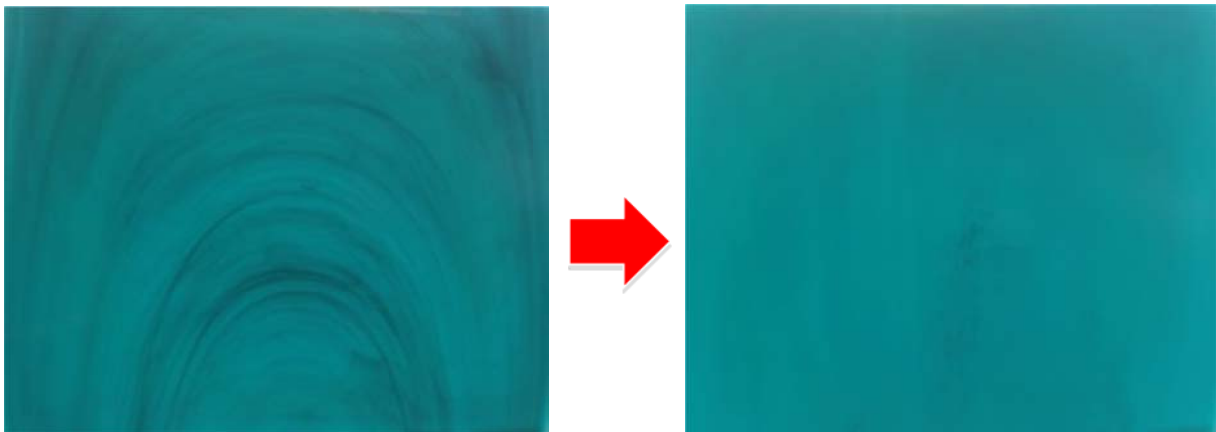


Obr. 2: odchýlka teploty cez vstrekovanie zdvihu

Problémy s kvalitou môžu byť vyriešené zmiešavacou tryskou



Obr.3: Slabé miesto kartridžu, ktoré by mohlo byť eliminované použitím zmiešavacej trysky.



Obr.4: Čiaram toku na časti plastu sa dá zabrániť použitím zmiešavacej trysky

Viacero problémov pri vstrekaní má pôvod v rozdielnej teplote, viskozite a rýchlosti prúdenia taveniny. V dôsledku toho zlepšená homogenizácia týchto parametrov pomáha zlepšiť rozmerové tolerancie a zabráňuje nežiaducim efektom akými sú lesklé alebo žiarivé miesta na povrchu. Oslabené oblasti, ktoré majú dopad na pevnosť jednotlivých častí plastu, kde vznikli čiary toku, môžu byť značne redukované. Obrázok č. 3 zobrazuje rýchly kolaps vonkajšej oblasti kartridžu, ktorý môže byť eliminovaný použitím zmiešavacej trysky Promix-u. Už je známe, že zmiešavacie trysky efektívne zabráňujú farebným šmuhám vďaka dôkladnému premiešaniu. Obrázok č. 4 zobrazuje farebné šmuhy,

ktoré sa šíria z bodu vstrekovania výliskov. Tie by mohli byť výrazne znížené použitím Promix zmiešavacej trysky.

Zmiešavacia tryska je efektívnym riešením problémov, a proces vstrekovania môže byť zlepšený viacerými spôsobmi, ktoré prinesú výraznú úsporu nákladov.

Úspora nákladov na masterbatch

Stále viac a viac súčasných spracovateľov plastov farbí priamo s master batch alebo tekutými farbivami, aby tak znížili náklady na materiál a zvýšili flexibilitu výroby. Avšak nie vždy je ľahké dosiahnuť stály a rovnaký farebný odtieň, pretože výsledok ovplyvňujú podmienky výrobného procesu akými sú teplota taveniny, spätný tlak, rýchlosť šneku a dávkovanie farby. Presný a stály gravimetrický alebo objemový dávkovač farby s kombináciou so zmiešavacou tryskou poskytuje výborné riešenie daného problému. Zmiešavacia tryska zabezpečuje dosiahnutie stáleho a rovnakého farebného odtieňa nezávisle od typu vstrekolisu a výrobných parametrov.

Navyše, spotreba farebných koncentrátov a tekutých farbív môže byť zvyčajne znížená o 15 – 25% v závislosti od typu farby a aplikácie. Je to z dôvodu účinného zníženia tvorby aglomerátov farebných pigmentov a homogenizovanou distribúciou častíc pigmentu.

Zlepšenie energetickej účinnosti a kratšia doba cyklu

V závislosti od typu polyméru a typu výliskov, môže byť teplota taveniny znížená použitím statického mixéra pre jeho schopnosť redukovať odchýlku teploty taveniny. Možné zníženie až o 10 °C značne zvyšuje energetickú účinnosť, čoho výsledkom sú kratšie časy chladenia, čo v závislosti od typu výliskov, zohráva významnú úlohu v celej dobe cyklu. Výrobca 2,5 kg PP nádoby vie napr. redukovať dobu cyklu zo 120 na 110 sekúnd na základe redukcie teploty taveniny.

Miešacie šneky verzus statický mixér

Farebné šmuhy môžu byť zredukované zvýšením spätného tlaku vstrekolisu a použitím väčšieho množstva farebného koncentráту. Je však zrejmé, že tento prístup nie je ekonomický, lebo vedie k vyšším nákladom na farebné koncentráty a v závislosti od typu polymérov, znižuje životnosť plastifikačného šneku. Vie špeciálny miešací šnek vyriešiť problém farebných šmúh? Do určitej miery áno, ale zároveň je nevyhnuté brať do úvahy niekoľko závažných nevýhod v porovnaní s dobre navrhnutým dizajnom statického mixéra. Výkon miešania miešacieho šneku závisí na pohone šneku ako aj na spätnom tlaku. Redukcia tvorby aglomerátov farebných koncentrátov, aj napriek vysokej lokálnej šmykovej rýchlosti v miešacom šneku je možná iba čiastočne, nakoľko toto pôsobenie je nerovnomerné a preto neefektívne. Použitie časti dĺžky šneku pre miešanie je vždy iba kompromisom, lebo o to menšia dĺžka bude použiteľná pre plastifikáciu. V neposlednom rade je nutné spomenúť, že montáž zmiešavacej trysky je oveľa rýchlejšia a viac efektívna z pohľadu nákladov na montáž nového šneku.

Dôležitosť geometrie mixéru a jeho správneho dizajnu

Existujú aj príklady, kedy zmiešavacia tryska nevie zlepšiť výrobný proces:

Zmiešavacia tryska nevie vykompenzovať zlý a nerovnomerný dávkovací systém. Na dosiahnutie maximálneho účinku sú dôležité správny dizajn a veľkosť zmiešavacej trysky. Významný vplyv na dizajn zmiešavacej trysky má veľkosť vstrekolisu, upínacia sila a typ polyméru. Chybný dizajn mixéra alebo jeho zlá geometria riešia problém iba čiastočne, alebo vôbec. Navyše tlaková strata môže byť

príliš vysoká resp. polymér môže utvárať usadeniny s následnou degradáciou. Dobre navrhnutý mixér by nemal zvýšiť tlakovú stratu o viac ako 10 až 15%. Navyše geometria mixéra zohráva dôležitú úlohu pri výkone. Aby sa dosiahli uspokojujúce výsledky, je potrebné efektívne miešanie v celom priereze vo veľmi krátkej dĺžke zariadenia a s minimálnou tlakovou stratou. Jedna geometria mixéra neposkytne rovnaký výsledok pre všetky aplikácie. Nesprávna geometria mixéra alebo jeho dizajn vedú k zlým výsledkom, ktoré sú často interpretované ako problémy so zmiešavacou tryskou. Preto je potrebné riešiť návrh zmiešavacej trysky so skúseným dodávateľom, ktorý ponúka viacero riešení pre rôzne aplikácie.

Čistenie zmiešavacích trysiek

Očakáva sa, že statické mixéry majú tendenciu tvoriť usadeniny a že ich čistenie je zložité. Opak je však pravdou, ak je návrh geometrie a montáž trysky urobený správne. Vo všeobecnosti to znamená, že dobre navrhnutá zmiešavacia tryska nemusí byť odstránená a demontovaná na čistenie. Čistenie je vykonané in line s novým polymérom, ktorý vytlačí starú surovinu v mixéri.



Obr. 5: Promix zmiešavacie trysky ukazujú efektívne inline čistenie

Obrázok č.5 zobrazuje výsledok in line čistiaceho testu s Promix zmiešavacou tryskou, ktorá názorne ukazuje, že iba 3 objemy mixéra sú potrebné na úplné očistenie zmiešavacej trysky. To je oveľa menej ako napríklad čistenie prázdneho kusu rúrky alebo čistenie plastifikačného šneku.

Dôležitá je kvalita ocele

Mechanický tlak vynaložený na statický mixér počas vstrekovania je enormný. Statický mixér musí zniesť prebiehajúce, striedavé zaťaženie tlakovými stratami až do 100 bar (približne 1500 psi). Toto môže byť dosiahnuté iba statickým mixérom vyrobeným z vysoko kvalitnej ocele vrátane optimalizovanej geometrie a dizajnu mixéra. Ďalším dôležitým aspektom je, že pri výborne navrhnutej, kvalitnej zmiešavacej tryske a pri dodržiavaní prevádzkových pokynov nie sú potrebné žiadne náhradné diely.

Dokonca aj pri spracovaní abrazívnych plnív ako napríklad sklenených vlákien, správne navrhnutý a používaný statický mixér vydrží niekoľko rokov.

Na záver:

Zmiešavacie trysky zlepšujú stabilitu výrobného procesu, redukovujú spotrebu aditív, a zväčšujú možnosti samotného procesu vstrekovania. Veľa existujúcich problémov s kvalitou môže byť vyriešených so statickým mixérom ľahkým, rýchlym a ekonomickým spôsobom. Pri výbere správneho statického mixéra pre Vašu výrobu je však dôležité sa poradiť s našimi expertmi, aby bol dosiahnutý žiadaný úspech.

Characterization of polyurethane based materials by hyphenated pyrolysis and desorption techniques: advances and limitations

F. Puype^{a*}, J. Samsonek^a

* corresponding author : fpuype@itczlin.cz

^a Institute for Testing and Certification, Trida T. Bati 299, 76421 Zlin, Czech Republic

The production of polyurethane (PUR) applications requires a good knowledge of the individual used substances as possibilities in compounding are unlimited. For many polymer scientists interest in the material composition appears as there might happen unexpected side reactions as well specific defects might appear in the final product (foam collapsing, delamination, blooming, cracking, smelling, yellowing, etc...). Not always a physical reason can be found when speaking about material properties but the analyst should go back to the chemical structures when formulating an explanation.

From the analytical side by use of heat induced hyphenated techniques like thermal desorption, pyrolysis and reactive pyrolysis coupled to gas chromatography with mass spectrometry (electron impact, 70eV) straightforward conclusions might be gained concerning material composition. All methods use an inert gas stream (helium) to transfer the analytes to the mass spectrometer and, as GC-MS has generally nanogram sensitivity, a small amount of sample is required. Each method targets another aspect of the composition analysis and might be combined in order to get the full picture of the material/additive composition:

- By using thermal desorption GC-MS a moderate temperature up to 300°C can be chosen to evolve non-covalently bounded substances from the material. In this case amine catalysis, free chain-extenders, polyols, polyesters, flame retardants and plasticizers can be detected. The absence of several key compounds like amine catalysts might explain a lower kinetic behaviour as well as a bad adhesive mechanism. By thermal desorption the MDI-pattern as well as the ratio between several isomers can be seen. This method has the ability to detect external contamination e.g. silicons, oil, etc... For the automotive industry this method has the ability to predict emission behaviour from the material as such that a pass/fail judgement can be done concerning parameters like smell, fogging and chemical safety assessment for car indoor compartments. The hardware configuration uses a thermal desorbing unit coupled to GC-MS (PY-2020iD, Frontier laboratories, Japan/ GC-MS QP2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japan) having an Ultra ALLOY-5 column (0.25 mm i.d. x 30 m x 0,25 µm film thickness, Frontier laboratories, Japan). The mass spectrometer was programmed in full scan mode from 30-1000 Da with electron impact ionization and a detector dwell time of 0.30 seconds.
- By using pyrolysis GC-MS chemical surface modification systems based on PUR can be confirmed after mechanical separation of the surface as well as common PUR samples. For surface coatings, knowledge of the matrix (substrate) is an advantage as these signals can be subtracted from the obtained data in the pyrogram. Generally, 650°C for 2 minutes in a helium stream were the applied pyrolysis conditions. For the analysis of PUR foams a few mg of sample is required. According to the needs the sample might be pre-extracted in order to avoid the presence of additives in the pyrogram. The hardware configuration used is the same as for thermal desorption GC-MS. By pyrolysis GC-MS the complete

polyurethane adhesive system can be revealed as polyurethanes pyrolytic fragmentise at the urethane bond remaining isocyanates and alcohols followed by the release of CO₂ forming the primary amine corresponding to the initially amine before the phosgenation process in the isocyanate production.[1] Not only small quantities of polyurethane glue on a polyolefin surface but as well polyurethane based primers, chain extenders and the diol (ester and ether) part can be revealed. Beside common isocyanate adhesive systems like MDI and TDI also more complex systems using IPDI, HMDI or diisopropylphenyl type diisocyanates can be confirmed. However, conventional pyrolysis GC-MS does not necessarily provide useful information for the identification of condensed polymers or resins containing ester/amide linkages and/or thermally labile polar pendant groups. Therefore the combination with reactive pyrolysis might be performed as a cross-check method. [2] [3] [4]

- Additionally pyrolysis GC-MS can work reactive when adding to the sample a reagent which selectively breaks down the polymer chain in the pyrolyzer. On the contrary, pyrolysis of such sample matrixes in the presence of an organic alkali, such as tetramethylammonium hydroxide/methanol (TMAH/MeOH as 25 wt. %), results in simplified pyrograms which consisted of the sharp peaks from the constituents. TMAH is a very strong base and therefore perfect for this thermochemolysis process. The reaction itself requires a moderate temperature e.g. 440°C and combines hydrolysis with methyl-(trans)esterification. This, due to the result, that after the derivatization, the fragments are converted to less polar substances and better to separate on a non-polar column. As a main advantage, the analyst can use a similar hardware configuration for the separation of fragments from pyrolysis GC-MS and as well for the separation of reaction products from reactive pyrolysis GC-MS. [5] Reactive pyrolysis has many applications like the characterization of polyesters, polyurethanes and polyethers. For example, after leaching a PU sample in the reactive TMAH/MeOH mixture, important information from the polyurethane sample can be obtained. Firstly, the macromolecular composition might be revealed on the polyol side, however the isocyanate side can be detected as well. In case additionally MDI isomer ratios are required to know, reactive pyrolysis can be applied, where by selecting the ions of methylated MDA oligomers (226.15 M/z and 368.20 M/z) an area % report of each substance can be obtained with high reproducibility (< 4.0 % RSD for a triple measurement of 4,4'-MDA). These results demonstrate that reactive pyrolysis GC-MS analysis in the presence of TMAH/MeOH is a rapid and sensitive method to identify the composition of unknown polymers. When combined with pyrolysis GC-MS, important information can be obtained if correctly interpreted. Not only combinations of monomers can be revealed but also ratio's between presented monomers (initially appearing as polymer chain). Reactive pyrolysis GC-MS is a versatile and fast derivatization method compared to classical hydrolysis as classical hydrolysis requires heat, pressure and alkali like KOH which remains as a salt in the system while TMAH is a liquid.

By combining all 3 methods on one sample, cross-check of findings can be done and used to confirm spectral data e.g. FTIR spectroscopy or to confirm a priori knowledge about the sample. Polymers based on addition curing phenol resins by alder-ene crosslinking between 4,4'-bismaleimido diphenyl methane with 2,2'-diallyl bisphenol A (BMM/DABA) might be

interpreted as PUR when interpreting the FTIR spectra however by combining reactive and non-reactive pyrolysis the phenol resin can be revealed.

As a case study, by TD-GC-MS the reactive brominated flame retardant tetrabromobisphenol A (TBBPA) was not detected until reactive pyrolysis was applied as TBBPA was a part of the polymer chain.

A limitation of the GC-MS instrumentation is the detectable molecular weight range, fragments generally bigger than 1000 Da cannot be seen as due to limitations in volatility (GC) and mass detection. Therefore polyethers with a higher molecular weight cannot be characterized. Another drawback is the heat resistance and chemical stability of ether implementing a more difficult characterization of the polyether polyols. Additionally, as a drawback to interpretation, the electron impact ionization for aliphatic ethers does not show generally a molecular ion. Beside the disadvantages, thermal induced sample preparation methods have the advantage to be quick in sample preparation (isolating, mixing with reagents, etc...), do not suffer from long liquid extraction procedures and extraction polarity, and as a main advantage, do require a few mg of sample.

References

- [1] ISO 7270-1:2003. Rubber – analysis by pyrolytic gas-chromatographic methods – Part 1: Identification of polymers (single polymers and polymer blends). International Standardization Organization, 2003.
- [2] ISO 17257:2013. Rubber – Identification of polymers - pyrolytic gas-chromatographic method using mass spectrometric detection. International Standardization Organization, 2013.
- [3] J.T. Govindaranjan, R. Shandas. *Polymers*. 6, pp. 2309-2331, 2014, ISSN 2073-4360
- [4] J.A. Hiltz. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 113, pp. 248-258, 2015.
- [5] Ishida Y., Tsuge S., Ohtani H., Inokuchi F., Fuji Y., Suetomo S.: *Analytical sciences* 12, 835-838 (1996).

Plasty a s nimi spojené technologie v automotive

Ladislav Glogar

Moravskoslezský automobilový klastr s.r.o.

Termoplasty a reaktoplasty a s nimi spojené technologie mají v automobilovém průmyslu trvale rostoucí uplatnění. Požadavky na kvalitu, efektivnost výroby, životnost a recyklovatelnost dílů, vytvářejí neustálý tlak na dodavatele v automobilovém průmyslu, aby přicházeli s novými technologiemi, materiály, ale i efektivnějšími procesy, které zvednou přidanou hodnotu výrobku. Dodavatelé jsou tak nuceni hledat cesty jak zefektivnit stávající procesy. Jak snížit zmetkovitost a zvýšit kvalitu výrobků. Jak prodloužit životnost vstřikovacích forem, jak řešit rostoucí nároky na spoje jednotlivých dílů. Do popředí se dostávají více funkční materiály a technologie silnostěnných výstřiků. Představeny budou přístupu podpory a výsledky Výzkumu a vývoje v uvedených oblastech, které poskytuje svým členům, zejména MSP automobilový klastr.

Radiační síťování – metoda zlepšování vlastností polymerů

Ing. Michal Daněk, Ph.D.¹, Dr. Andreas Ostrowicki¹, Ing. Zdeněk Holík, Ph.D.², doc. Ing. Miroslav

Maňas CSc.³, Ing. Aleš Mizera⁴, Ing. Martin Řezníček⁴

¹**BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG., Fritz-Kotz-Strasse 16, Wiehl, D-51674, Německo, Email: danek@bgs.eu, ostrowicki@bgs.eu, Tel.: +49-22617899-0, Fax: +49-22617899-45**

²**Robert Bosch, spol. s.r.o., Roberta Bosche 2678, České Budějovice, CZ-370 04, Česká Republika, Email: zdenek.holik@cz.bosch.com, Tel: +420-380 403 354**

³**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Aplikované informatiky, Vědeckotechnický park ICT, Nad Stráněmi 5656, Zlín 5, CZ-760 05, Česká Republika, Email: manas@fai.utb.cz, Tel.: +420-57603-5631**

⁴**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Ústav výrobního inženýrství, nám. TGM 275, Zlín, CZ-762 72, Česká Republika, Email: holik@ft.utb.cz, Tel: +420-57603-5280, Fax: +420-57603-5176**

Abstrakt

Ozařování elektronovým beta zářením (EB) je všestranná a účinná metoda ke zlepšování vlastností plastových výrobků, používaná v různých technických aplikacích. Kabelářský průmysl tuto technologii využívá již řadu let ke zlepšení výsledných vlastností izolací kabelů.

Chemické procesy, vyvolané ionizujícím zářením, jsou poměrně složité, neboť zde současně probíhá několik konkurenčních chemických reakcí, např. síťování, degradace, oxidace, fragmentace, disproportionace a apod. Nejpřínosnější reakcí při ozařování pro zlepšení konečných vlastností výrobků je však síťování.

Cílem této práce je popsat vliv různých dávek ionizujícího beta záření na změny vybraných mechanických, tepelných a chemických vlastností komerčně dostupných typů polymerů z hlediska výroby vodičů a kabelů i z hlediska dalších aplikací.

Významné změny mechanických vlastností byly stanoveny pomocí tahových zkoušek zkušebních těles při různých teplotách a dále posuzováním chování při dlouhodobém zatížení (tečení za studena, tzv. „křipové zkoušky“). Vybrané mechanické vlastnosti byly porovnány s vlastnostmi neozářených materiálů. Změny tepelných charakteristik byly stanoveny pomocí termomechanické analýzy (TMA) a vizuálním pozorováním po expozici při 220 °C v teplotní komoře. Naměřené údaje jsou doplněné hodnotami obsahu vzniklé gelové fáze ve struktuře zkoumaných polymerů. Změny chemické odolnosti byly posouzené podle botnání při rozpouštění v xylenu.

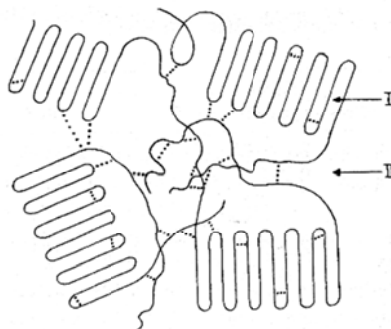
V závěru tohoto článku je uvedena diskuze na základě výsledků měření.

Klíčová slova: Ionizující záření, elektronové beta záření, modifikace polymerů zářením, radiační síťování, vlastnosti mechanické, tepelné a chemické.

1. Úvod

Interakce ionizujícího záření s polymerem vyvolává mnoho reakcí, které si často navzájem konkurují. Primární interakce ionizujícího záření s polymerem zahrnuje mimo jiné ionizaci, excitaci, tvorbu volných radikálů, atd. Sekundární reakce, která následuje po tvorbě volných radikálů, zahrnuje abstrakci vodíku, tvorbu dvojných vazeb, rekombinaci (síťování nebo větvení), štěpení řetězců, oxidaci a roubování. [2]

Z praktického hlediska je nejdůležitější a nejžádanější reakcí síťování (tvorba příčných spojení, tedy tvorba mezimolekulárních vazeb). Síťování je chemický proces, který vede k vytváření nekonečné 3-rozměrné struktury - prostorové sítě (gelu). Radiační síťování je výsledek rekombinace migrujících volných polymerních radikálů, převážně v amorfních oblastech (obr. 1). Kritickou podmínkou pro radiační síťování je vznik sekundárních radikálů v amorfních oblastech ve viskoelastickém stavu a pohyblivost polymerních řetězců, které sekundární radikály nesou.



Obrázek 1: Tvorba příčných vazeb v polyetyleny, vyvolaná ionizačním zářením
(I – krystalické oblasti, II – amorfní oblasti) [1]

Obvykle síťování a rozpad hlavního řetězce (degradace) představují dva protichůdné procesy, ke kterým při působení ionizačního záření dochází vždy současně. Pokud je poměr spojování řetězců k jejich rozpadu větší než 2, převažuje proces síťování.

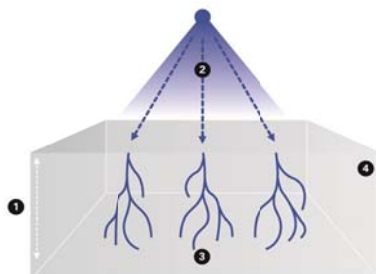
Tyto strukturální změny vedou k významnému zvýšení molekulové hmotnosti, ke snížené rozpustnosti v organických rozpouštědlech a ke zlepšení mechanických, tepelných a chemických vlastností, které umožňují používat levnější standardní polymery nebo technické polymery namísto nákladných vysoce hodnotných polymerů.

Konečný výsledek ozařování polymerů je vždy ovlivněn mnoha faktory např. (teplotou skelného přechodu, krystalinitou, chemickou strukturou polymeru, jeho konfigurací, atd.), které je nutno vzít v úvahu, aby bylo dosaženo požadovaného výsledku.

Hlavním důvodem pro síťování izolačních polymerů pro vodiče a kabely je zlepšení jejich vlastností pod zatížením při vyšších teplotách. Kromě toho síťování výrazně zvyšuje chemickou odolnost, otěruvzdornost, odolnost proti vzniku trhlin pod napětím (ESC) a odolnost proti pomalému vzniku trhlin. To například umožňuje zmenšit průřez vodiče a tloušťku izolačních materiálů, což je velmi výhodné pro aplikace v automobilovém průmyslu a v aplikacích pro veřejnou dopravu.

Obvykle se kabely zpracovávají kontinuálně v ozařovacím zařízení, což vyžaduje krok rozvinutí resp. svinutí a přepravu produktu do ozařovacího zařízení, kde je vystavený proudu emitovaných elektronů. Typické ozařovací zařízení pro zpracování kabelů pomocí ionizujícího záření se skládá z urychlovače elektronů, z prvků pro manipulaci s produktem, stínění proti záření, z odtahu ozónu a z řídicího systému. Pro síťování materiálů na vodičích a kabelech se obvykle používají různé typy elektronových urychlovačů s různými energiemi od střední (0,3 - 5,0 MeV) až po vysoce energetické (5 - 10 MeV) v závislosti na požadované hloubce penetrace urychlených elektronů do ozařovaného materiálu. Penetrační schopnost urychlených elektronů závisí převážně na energii urychlování a na hustotě ozařovaného produktu (obr. 2).

Procesní parametry k regulaci vlastností polymerů jsou při dané chemické struktuře polymerů v přímé korelaci s absorbovanými dávkami, které jsou funkcí výstupní rychlosti ozařovací jednotky. Díky tomu je proces velmi spolehlivý, protože všechny klíčové parametry lze snadno regulovat pomocí elektrických veličin. Absorbovaná dávka je množství energie ionizujícího záření, absorbované jednotkou hmotnosti zpracovávaného materiálu. Jednotka absorbované dávky je 1 Gray (1 Gy = 1 J/kg).



*Obrázek 2: Princip ozařování urychlenými elektrony,
1 – hloubka vniknutí elektronů, 2 – primární elektrony,
3 – sekundární elektrony,
4 – ozářený materiál*

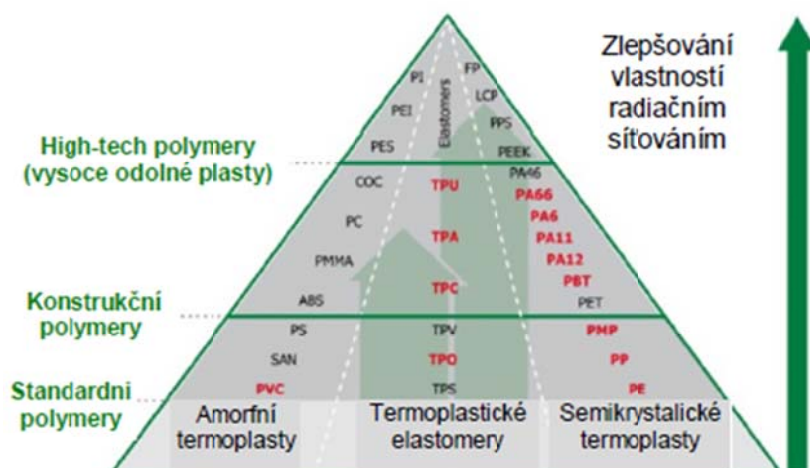
Výhodou ošetření termoplastických materiálů ionizačním zářením je zlepšení chemických a fyzikálních parametrů konstrukčně používaných polymerů na úroveň, která by v mnoha případech vyžadovala pouze vysoce odolné a nákladné high-tech polymery. Radiační modifikace rovněž umožní využívat stávající materiály v nových oblastech (obr. 3).

Protože síťovací reakce se spouští téměř okamžitě, umožňují současné ozařovací centra dosahovat velmi vysokých výrobních rychlostí až mnoha set metrů za minutu, takže tento proces může konkurovat chemickým metodám.

Dávka záření má přímý vliv na ekonomiku procesu a významně závisí na volbě polymeru a na složení pláště kabelu. Je také ale nutno vzít v úvahu, že u některých polymerů dochází působením ionizačního záření ke zhoršení kvality vlastností. Proto je nejlepšími výsledky dosaženo, pokud je metoda pro síťování zvolena už na začátku návrhu produktu, a to včetně volby materiálů.

Vodiče a kabely s izolačními plášti, u kterých bylo dosaženo zesíťování pomocí ozařování, dosahují vynikajících vlastností. Netaví se a neměknou při vyšších teplotách, tzn. při přehřátí vodiče v důsledku zkratu nebo při letování. Díky radiačnímu síťování je dosaženo významného zlepšení parametru HRT, tzn. limitní teplotní odolnosti. Např. hodnotu HRT, která pro PE bez síťování činí 80 °C, lze zvýšit až na 125 °C.

Typickou aplikací radiačně ošetřených vodičů a kabelů v automobilech je jejich použití například v blízkosti motorů nebo výfukového systému.



Obrázek 3: Polymery komerčně vhodné pro radiační síťování

Tenkostěnná izolace nízkonapěťových vodičů z PVC a PE s radiačním síťováním se používá v motorech, automobilech, domácích spotřebičích, počítačích a dalších elektronických zařízeních [2].

2. Popisy zkoušek

2.1 Materiály, podmínky při ozařování

Jako základní polymerní materiály byly použity termoplastický elastomer (TPE-E: V-PTS-UNIFLEX-E25D/M*M800/20 natural) od firmy PTS Plastic-Technologie-Service, Marketing und Vertriebs GmbH (Německo), nízkohustotní polyetylen - LDPE (DOW LDPE 780 E) a vysokohustotní polyetylen - HDPE (DOW HDPE 25055 E) od firmy Dow Chemical Company. Pro přípravu zkušebních těles byl použit vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 420C Advance. Podmínky zpracování byly nastaveny podle doporučení výrobců a zkušební tělesa byly připravené podle normy ČSN EN ISO 527-1. Ozařování zkušebních těles bylo provedeno ve firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, Německo. Zkušební tělesa byla ozařována v průmyslových podmínkách (normální atmosféra a pokojová teplota) v komerčně využívaném středisku v Saalu an der Donau (elektronový urychlovač Rhodotron – 10 MeV – 200 kW) a s dávkou záření od 0 do 198 kGy.

2.2 Zkušební metody

Obsah gelů (zesíťovaný podíl) byl stanovován podle normy ČSN EN ISO 10147. Mechanické vlastnosti byly zkoušeny tahovou zkouškou, prováděnou na zkušebním zařízení ZWICK 1456 pro LDPE a HDPE podle normy ČSN EN ISO 527-1, 527-2 při rychlosti posuvu příčnicku 50 mm/min. Tahové zkoušky TPE-E byly prováděny na zkušebním zařízení Alpha Technologies T2000 podle normy ČSN ISO 37 při rychlosti posuvu 500 mm/min.

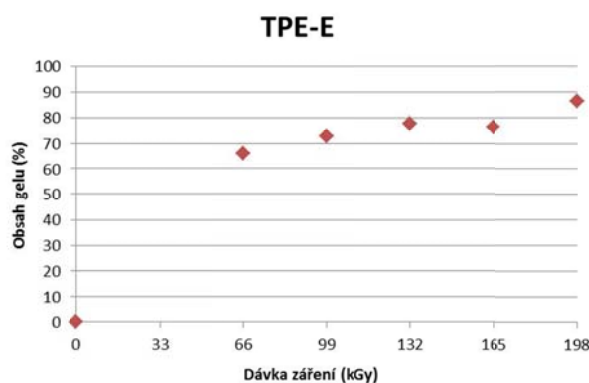
Naměřená data byla zpracována softwarem „Test Expert Standard“. Byl stanoven modul pružnosti E [MPa] a mez pevnosti v tahu σ_M [MPa]. Kríповé zkoušky byly provedeny na zařízení konstrukce UTB ve Zlíně [24] viz obr. 19. Zkoušky probíhaly v laboratorním prostředí při normální a zvýšené teplotě podle normy ČSN EN ISO 899-1. Na závěr byla provedena termomechanická analýza a vizuální posouzení teplotní odolnosti. Pro termomechanickou analýzu bylo použito zařízení Perkin – Elmer Thermal Analyser TMA7 při rozsahu teplot od 50 °C do 400 °C s nárůstem 20 °C/min. Teplotní odolnost byla posuzována vizuálně po dvouhodinové expozici v teplotní komoře při 220 °C, vizuálním pozorováním změn materiálu.

3. Výsledky a diskuze

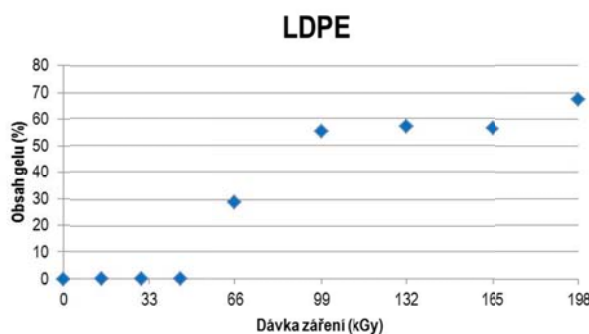
Byl stanoven obsah gelové fáze a zkoumány mechanické a tepelné vlastnosti polymerů (TPE-E, LDPE, HDPE) před ozařováním a po něm. K usnadnění vyhodnocení dat a pro porovnávání ozářených polymerů s neozářenými byly v některých případech použity bezrozměrné veličiny. Vlastnosti neozářených polymerů mají bezrozměrnou hodnotu „1“ a ostatní veličiny jsou vyjádřeny formou poměru hodnoty změřené u ozářeného polymeru k hodnotě téže vlastnosti neozářeného polymeru.

3.1 Obsah gelové fáze ve struktuře ozářených polymerů

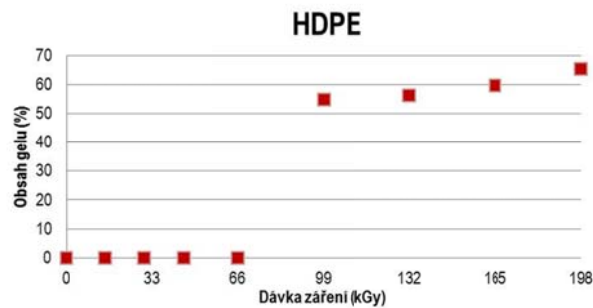
Výsledky měření obsahu gelové fáze v TPE-E po působení různých dávek záření zobrazuje obr. 4. Maxima obsahu gelu (86,3%) bylo dosaženo při dávce 198 kGy. Při nižších dávkách byl u LDPE a HDPE zjištěný nulový obsah gelové fáze (obr. 5, 6). I přes tyto výsledky prokázaly tahové zkoušky trend výrazného zlepšení už při těchto nízkých dávkách. To lze vysvětlit tvorbou mikrogelů, které vytvářejí elasticky aktivní zesílované řetězce, které mohou přenášet tahové napětí. Při zjišťování obsahu gelu ovšem tyto mikročástice projdou filtrem společně s rozpustnými složkami. Přesnost měření obsahu gelu závisí na propustnosti použitého filtru. Maxima obsahu gelu obou polyolefinů bylo dosaženo při dávce 198 kGy. Tato hodnota byla 67,3% v případě LDPE a 65,3% v případě HDPE.



Obrázek 4: Obsahu gelové fáze v TPE-E



Obrázek 5: Obsahu gelové fáze v LDPE



Obrázek 6: Obsahu gelové fáze v HDPE

3.2 Mechanické vlastnosti

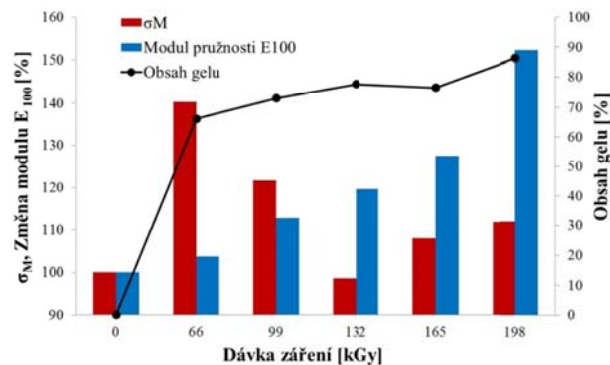
Vliv různých dávek ionizačního záření na mechanické vlastnosti byl zjišťován tahovou zkouškou. Křípové vlastnosti zkoušených polymerů byly stanoveny při pokojové teplotě (23 °C) a při zvýšené teplotě (80 °C a 100 °C).

3.2.1 Tahová zkouška

Výsledky zkoušky pevnosti v tahu (σ_M) závisí převážně na množství obsahu vniklého gelu, na počtu vazebních molekul a na celkové morfologii krystalů.

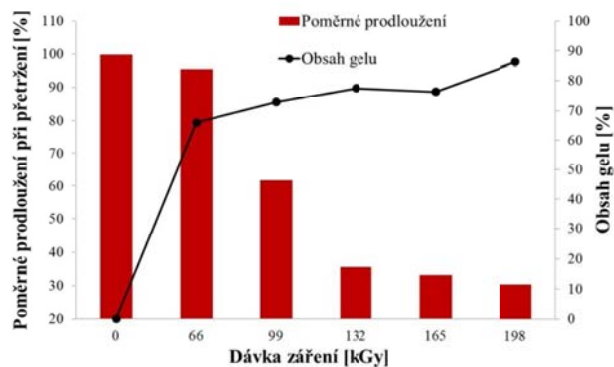
Jak je patrné z obr. 7 mez pevnosti v tahu TPE-E po ozáření dávkou 66 kGy vzrostla o více než 35%. Při vyšší dávce než 66 kGy však pevnost v tahu klesá. Nad 132 kGy hodnota meze pevnosti v tahu osciluje okolo hodnoty neozářených zkušebních vzorků TPE-E. Naopak obsah gelu dál roste s velikostí ozařovací dávky.

Modul 100 (napětí působící při 100% prodloužení zkušebního vzorku) postupně roste se zvětšující se dávkou ozáření. Modul 100 je při dávce 198 kGy o více než 50% vyšší než u neozářených zkušebních vzorků (obr. 7).



Obrázek 7: Porovnání změny modulu pružnosti E_{100} a meze pevnosti v tahu σ_M TPE-E při 23 °C

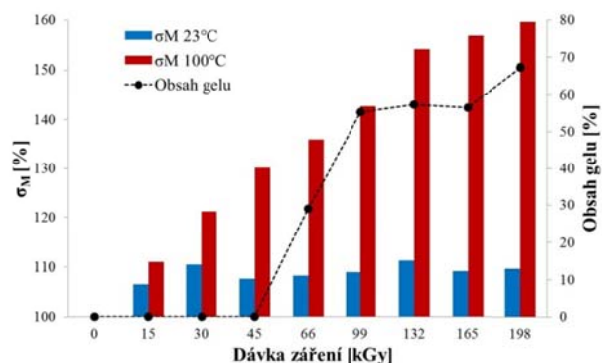
Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu TPE-E kontinuálně klesá s rostoucími dávkami ozáření. Při nejvyšší aplikované dávce 198 kGy zůstává poměrné prodloužení jen na 25% hodnoty u neozářených vzorků. Následkem ozáření významně klesla pružnost TPE-E.



Obrázek 8: Porovnání poměrného prodloužení TPE-E při přetržení při teplotě 23 °C

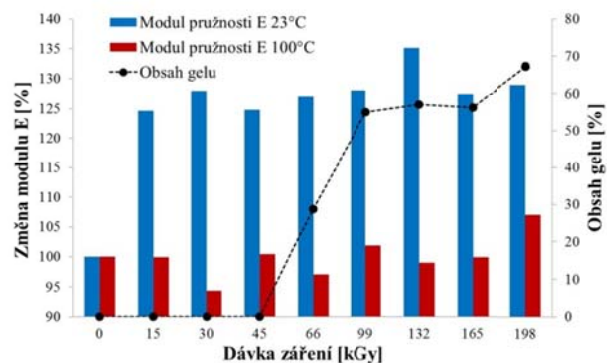
Porovnání pevnosti v tahu a modulu pružnosti E (při 23 °C) u vysokohustotního polyetyleny (HDPE) a nízkohustotního polyetyleny (LDPE) před ozáření a po něm je znázorněno na obr. 9, 10, 14 a 15. Je evidentní, že sítování zvyšuje pevnost v tahu σ_M a modul pružnosti E u obou typů polyetylenů. Při pokojové teplotě se u obou ozářených typů polyetylenů zvýšila hodnota pevnosti v tahu o cca 10% u LDPE a 5% u HDPE v porovnání s neozařeným polyetylenem. Ovšem jak je zřejmé z obr. 9, nejvyšší hodnoty dávek záření neznamenaají vždy nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu.

Při vyšších teplotách okolo 100 °C je pozitivní účinek ionizačního záření na mez pevnosti v tahu mnohem vyšší. U LDPE je mez pevnosti v tahu po ozáření 198 kGy téměř o 60% vyšší v porovnání s neozařeným materiálem (obr. 9), zatímco HDPE vykazuje jen 10 % nárůst (obr. 14).



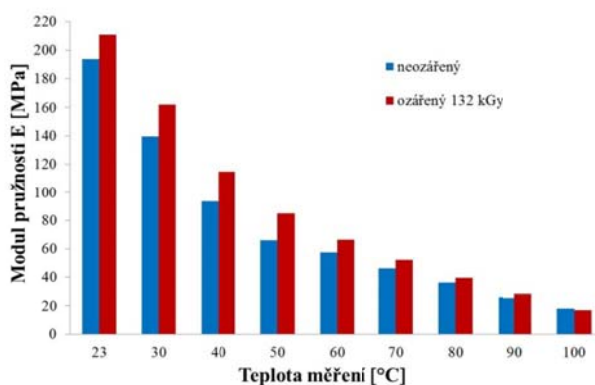
Obrázek 9: Porovnání změny meze pevnosti v tahu σ_M LDPE při teplotách 23 °C a 100 °C

Při pokojové teplotě má ozáření pozitivní účinek na modul pružnosti E u obou typů polyetylenů: Po ozáření je modul pružnosti E vyšší o 30 - 35% u LDPE (obr. 10) a o 35 % u HDPE (obr. 15). Naproti tomu při 100 °C modul pružnosti E nevykazuje významné zvýšení u obou typů polyetylenů.

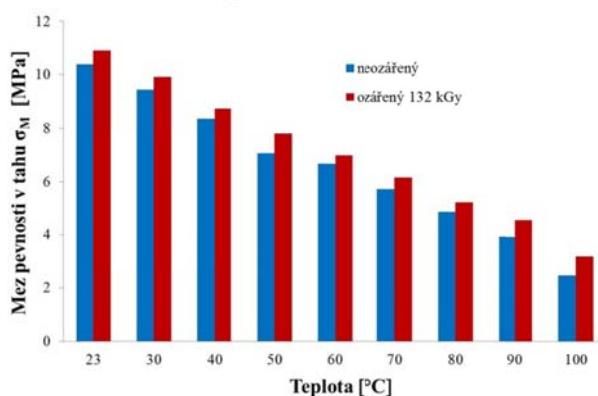


Obrázek 10: Porovnání změny modulu pružnosti E pro LDPE při teplotách 23 °C a 100 °C

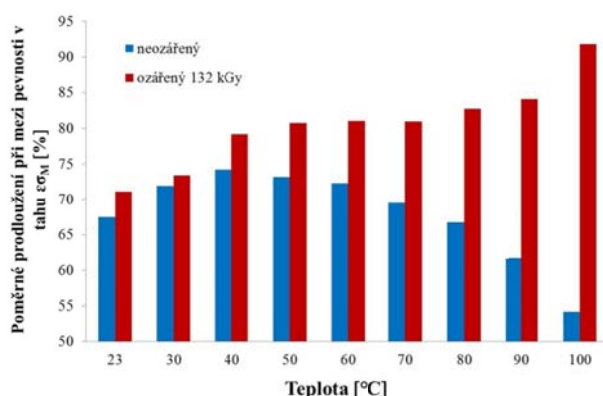
Obr. 11 zobrazuje závislost modulu pružnosti ozářených a neozářených LDPE v rozsahu teplot od pokojové teploty 23 °C až po zvýšenou teplotu 100°C. Modul pružnosti LDPE neozářených i ozářených (132 kGy) zkušebních těles s rostoucí teplotou klesá exponenciálně. Naproti tomu mez pevnosti v tahu (obr. 12) klesá s rostoucí teplotou lineárně. Také je nutno poznamenat, že polymery ozářené dávkou 132 kGy vykazovaly u všech zkušebních těles vyšší pevnost v tahu oproti zkušebním tělesům neozářeným.



Obrázek 11: Porovnání modulu pružnosti E pro LDPE při různých teplotách

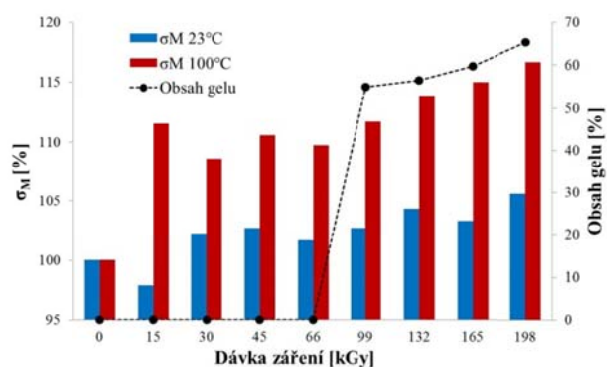


Obrázek 12: Porovnání meze pevnosti v tahu σ_M LDPE při různých teplotách

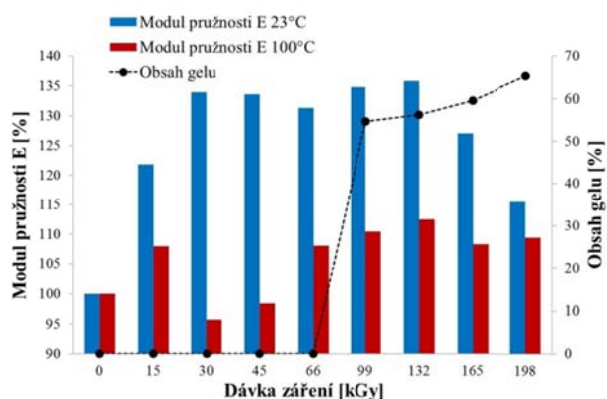


Obrázek 13: Porovnání poměrného prodloužení LDPE při mezi pevnosti v tahu ϵ_{σ_M} při různých teplotách

Zatímco změny modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu LDPE před a po ozáření vykazovaly podobnou charakteristiku, změny poměrného prodloužení při pevnosti v tahu byly velmi různé (obr. 13). Poměrné prodloužení neozařených zkušebních těles LDPE rostlo z hodnoty 67,6% při pokojové teplotě až na hodnotu 74,1% při 40 °C a pak klesalo na hodnotu 54,8% při maximální teplotě 100 °C. Naproti tomu poměrné prodloužení ozářených LDPE rostlo v intervalu teplot měření z hodnoty 70,9% až na hodnotu 91,2%.

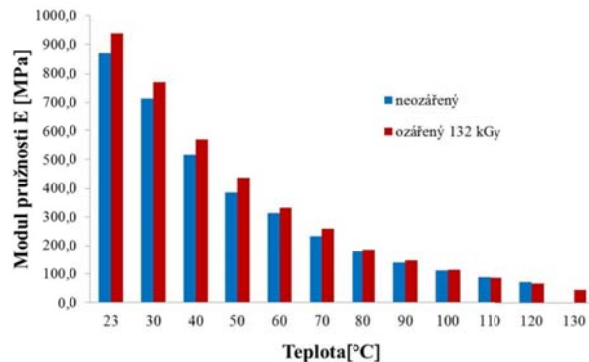


Obrázek 14: Porovnání změny meze pevnosti v tahu σ_M HDPE při 23 °C a 100 °C



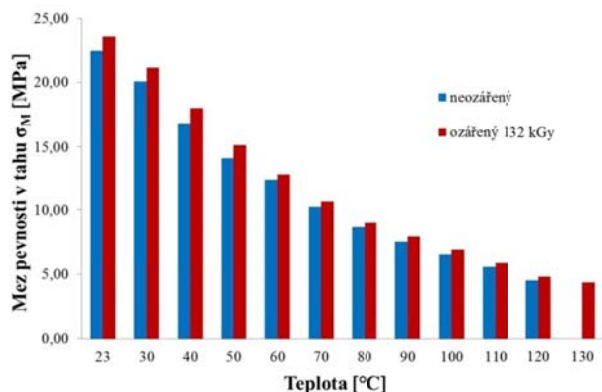
Obrázek 15: Porovnání změny modulu pružnosti E pro HDPE při teplotách 23 °C a 100 °C

Modul pružnosti HDPE neozářených a ozářených zkušebních těles dávkou 132 kGy klesal exponenciálně s rostoucí teplotou. V případě neozářených klesal modul pružnosti E z hodnoty 873,1 MPa při pokojové teplotě až na hodnotu 70,9 MPa při 120 °C. Neozářené zkušební tělesa nebylo možno měřit při 130 °C (obr. 16), zatímco u ozářených zkušebních těles byl změřený modul pružnosti E 45,8 MPa při 130 °C.



Obrázek 16: Porovnání modulu pružnosti E pro HDPE při různých teplotách

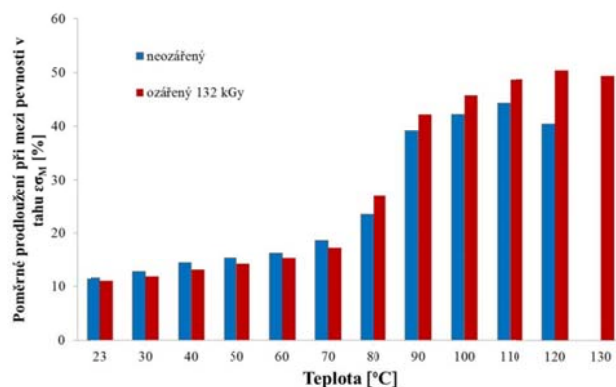
Mez pevnosti v tahu HDPE neozářených a ozářených zkušebních těles dávkou 132 kGy klesala exponenciálně s rostoucí teplotou. V případě neozářených zkušebních těles klesla od počáteční hodnoty 22,5 MPa při pokojové teplotě až na hodnotu 5,52 MPa při 120 °C. Neozářené zkušební zkušební tělesa nebylo možno měřit při 130 °C (obr. 17), zatímco u ozářených zkušebních těles byla změřená mez pevnosti v tahu 4,81 MPa při 130 °C.



Obrázek 17: Porovnání meze pevnosti v tahu σ_M HDPE při různých teplotách

Z obr. 18 je patrné, že poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu ϵ_{σ_M} [%] roste s rostoucí teplotou jak u ozářených tak i neozářených zkušebních těles HDPE, přičemž neozářené vykazují vyšší hodnoty při nižších teplotách. Změna nastane při teplotě okolo 80 °C, za kterou ozářené zkušební tělesa HDPE dosahují vyšších hodnot poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu.

Maximální poměrné prodloužení u neozářených zkušebních těles HDPE bylo 44,5% při 110 °C. U ozářených zkušebních těles dosáhli hodnoty poměrného prodloužení 50,4% při 120 °C. Pak poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu obou typů (ozářené i neozářené) klesala. Je zajímavé, že nad 120 °C si hodnotu poměrného prodloužení zachovaly jen ozářené zkušební tělesa, zatímco neozářené zkušební tělesa nevyhověly.



Obrázek 18: Porovnání poměrného prodloužení HDPE při mezi pevnosti v tahu $\varepsilon_{\sigma M}$ při různých teplotách

3.2.2 Kríповé chování

Krípové chování (tečení za studena pod napětím) je důležitá vlastnost polymerů vystavených dlouhodobému zatížení, např. v případě trubek, drátů, skladovacích nádrží, apod. Podle standardních znalostí může síťování výrazně zvýšit odolnost polymerů proti krípové deformaci.

Účinek radiačního síťování na krípové chování u HDPE a LDPE je zobrazený v obr. 20, 21 a 22. Obr. 21 a 22 zobrazuje vliv dávky ionizačního záření na krátkodobé krípové chování při zvýšené teplotě 80 °C.

S růstem množství gelové fáze roste i hustota sítě v celém polymerním systému. Tato vzniklá síť propojuje polymerní řetězce ve zkušebních tělesech mnohem pevněji, což omezuje právě tečení materiálu za studena.

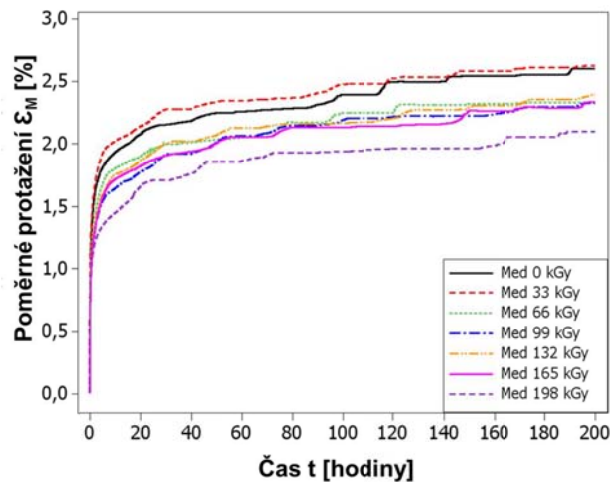


Obrázek 19 : Zařízení pro zkoušení krípového chování při pokojových a při vyšších teplotách

Materiál HDPE byl zkoušený při pokojové teplotě 23 °C po dobu 200 hodin a při počátečním napětí 5,29 MPa. Druhá zkouška byla prováděná při teplotě 80 °C při shodném počátečním napětí, ale při zkrácené době pozorování 24 hodin.

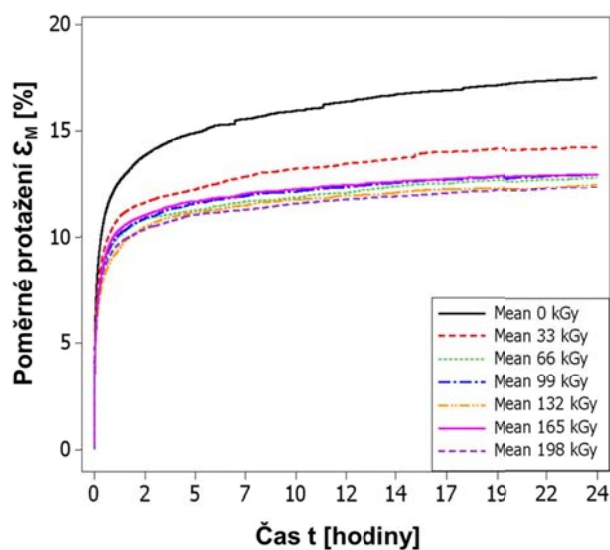
Z naměřených dat lze vyzorovat (obr. 20), že se viditelný vliv radiačního síťování začíná projevovat už při dávce záření 66 kGy až do dávky 198 kGy. Při úrovni dávek od 66 do 165 kGy je vliv absorbovaných dávek záření velmi malý a roste po desetínách procent. Nejvýznamnější účinek byl

pozorovaný při dávce 198 kGy, kdy celková křipová deformace (ϵ_M) klesla o 20% oproti originálnímu neozářenému materiálu.



Obrázek 20: Porovnání křipového chování HDPE při 23 °C po 200 hodinách

Významný vliv radiačního síťování na křipové chování je nejpatrnější za zvýšených teplot (viz obr. 21).



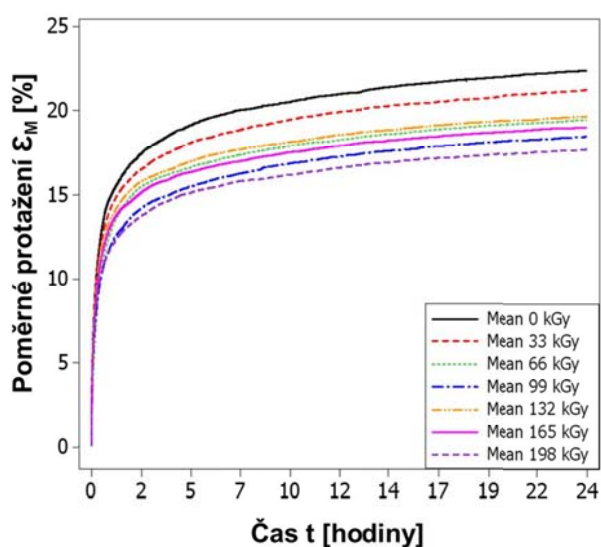
Obrázek 21: Porovnání křipového chování HDPE při 80 °C po 24 hodinách

Při zvýšené teplotě a zkrácené době expozice bylo dosaženo redukce celkového relativního křipového napětí o 18% a to už při nejnižší aplikované dávce záření 33 kGy. Zatímco dávkou 66 kGy bylo dosaženo zlepšení až o 26%. Další aplikované dávky záření nepřinesly další významná zlepšení, jak uvádí tabulka 1.

Tabulka 1: Porovnání zlepšení kríповého chování HDPE při 80 °C po 24 hodinách

Dávka (kGy)	0	33	66	99	132	165	198
Zlepšení	-	18 %	26 %	26 %	28 %	25 %	29 %

V případě druhého zkoušeného materiálu (LDPE) měl vliv zvyšujících se dávek ionizačního záření na kríповé chování srovnatelný charakter (viz tab. 2). Nejvýznamnější účinek byl zjištěný při dávce 198 kGy, kdy bylo pozorováno zlepšení hodnoty kríповého chování o 21% oproti původnímu neozářenému materiálu (obr. 22).



Obrázek 22: Porovnání kríповého chování LDPE při 80 °C po 24 hodinách

Tabulka 2: Porovnání zlepšení kríповého chování LDPE při 80 °C po 24 hodinách

Dávka (kGy)	0	33	66	99	132	165	198
Zlepšení	-	5%	13 %	17 %	12 %	15 %	21 %

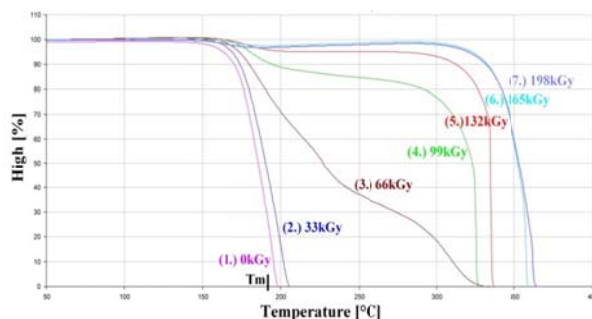
3.3 Teplotní odolnost

Vliv různých dávek ionizačního záření na odolnost zvolených polymerů (TPE-E, LDPE, HDPE) při vyšších teplotách byl zkoumáný na základě měření termomechanické analýzy a vizuálním pozorováním teplotní stability v teplotní komoře. Jak je patrné z obrázků 23 – 28 teplotní odolnost se zvyšuje s rostoucími dávkami ionizačního záření.

3.3.1 Termomechanická analýza

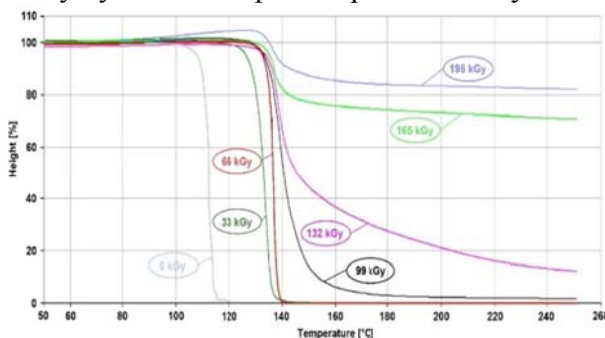
Vliv dávek ionizačního záření na termomechanické vlastnosti TPE-E je zobrazený na obr. 23.

Termomechanická odolnost se významně zlepšuje při dávkách záření nad 66 kGy. Nejvýznamnější zlepšení odolnosti zkušebního materiálu proti penetraci měřící sondy bylo zjištěno při dávce 165 kGy až do krátkodobého vystavení teplotě kolem 360 °C. Vyšší dávky záření už nepřinesly další požadované zlepšení odolnosti proti pronikání sondy do zkoumaného materiálu.



Obrázek 23: Termomechanická analýza TPE-E

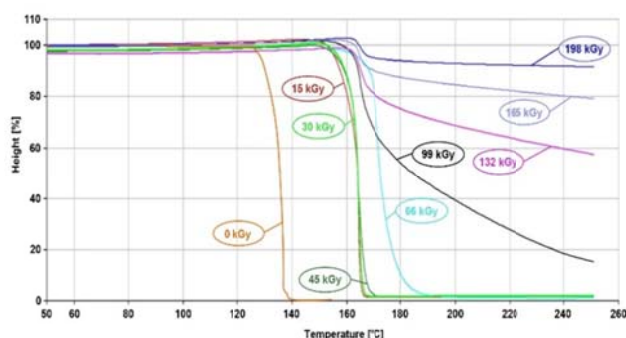
Vliv dávek záření na termomechanické vlastnosti LDPE je uvedený na obr. 24. Neozářený vzorek se začal tavit při teplotě 110 °C, což odpovídá teplotě tání daného materiálu. Vzorky ozářené nižšími dávkami (33 a 66 kGy) při teplotě 140 °C pouze změkly. Teprve až zkušební vzorky ozářené dávkami vyššími než 165 kGy vykazovaly významné zlepšení tepelné stability.



Obrázek 24: Termomechanická analýza LDPE

Podobný vliv dávek ionizačního záření jako u LDPE na termomechanické vlastnosti vykazovaly zkušební vzorky materiálu HDPE (viz. obr. 25). Už malá dávka záření (do 15 kGy) posunula měknutí materiálu až k 170 °C.

To lze přičíst tvorbě frakcí s vysokým bodem tání (řetězce s vysokou molekulární hmotností) v důsledku síťování.



Obrázek 25: Termomechanická analýza HDPE

3.3.2 Vizualní pozorování vybraných polymerů v teplotní komoře

Teplotní odolnost TPE-E byla rovněž vyhodnocena vizuálně dvouhodinovým vystavení teplotě 220 °C v teplotní komoře. Výsledky pozorování jsou uvedeny na obr. 26: Zkušební vzorky byly v teplotní komoře umístěny vodorovně. Polovina zkušebních vzorků byla na svém konci zatížena závažím (ohybový moment byl 1,5 N.mm). Po vystavení zkušební teplotě byly neozářené zkušební vzorky a vzorky ozářené 33 kGy úplně roztavené. Deformace zkušebních vzorků vlivem zvyšující se teploty postupně klesala se zvyšujícími se dávkami ionizačního záření. Podobně jako v případě měření TMA (termomechanické analýzy) bylo nejvyšší deformace zkušebních vzorků vlivem zvyšující se teploty dosaženo u nejvyšší aplikované dávky záření 198 kGy. Povrchová kvalita zkušebních vzorků se zhoršila v důsledku povrchové termooxidace.



Obrázek 26: Deformace vzorků TPE-PE při teplotě 220 °C

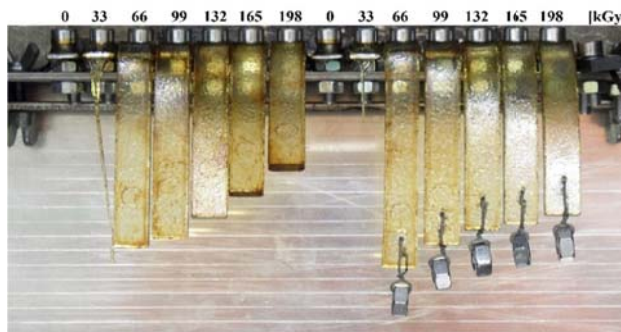
Dvouhodinové vystavení LDPE vzorků teplotě 220 °C v teplotní komoře uvádí obr. 27. Umístění a zatížení zkušebních vzorků bylo shodné jako u TPE-E.

Získané výsledky rovněž potvrdily výsledky měření z TMA. K úplnému roztavení došlo pouze jen u neozářených zkušebních vzorků. Zkušební vzorky ozářené 33 kGy vykazovaly největší objemové změny, které ovlivnily jejich teplotní deformaci ohybem což lze zdůvodnit stále ještě nižším množstvím síťových propojení ve struktuře daného polymeru, což rovněž koresponduje i s obsahem vzniklé gelové fáze (obr. 5).



Obrázek 27: Deformace vzorků LDPE při teplotě 220 °C

Po dvouhodinovém vystavení vzorků HDPE teplotě 220 °C při stejných podmínkách jako u vzorků TPE-E a LDPE byly získány podobné výsledky. Opět došlo u neozářených zkušebních vzorků a vzorků ozářených dávkou 33 kGy po vystavení zkušební teplotě k jejich úplnému roztavení. Nejmenší deformaci zkušebních vzorků vlivem zvyšující se teploty vykazovaly opět vzorky s nejvyšší aplikovanou dávkou záření 198 kGy (obr. 28).



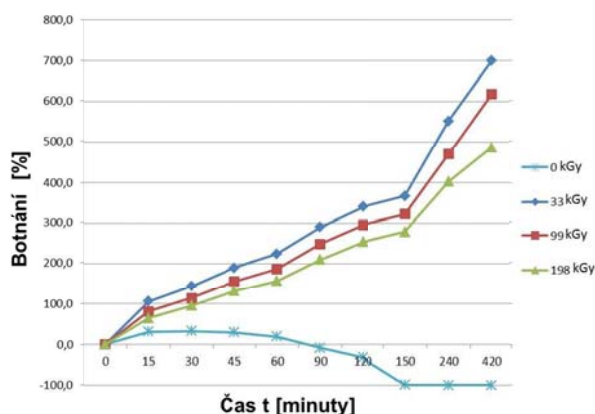
Obrázek 28: Deformace vzorků HDPE při teplotě 220 °C

Výsledky zkoušek jednoznačně ukázaly, že radiačním síťováním bylo dosaženo zlepšení teplotní odolnosti zkušebních vzorků. Teplotní odolnost roste se zvyšováním dávek ionizačního záření. Vzorky ozářené nižšími dávkami vykazovaly větší deformace a větší objemové změny. To lze zdůvodnit nedostatečným množstvím vytvořených síťových propojení ve struktuře polymeru.

3.4 Chemická odolnost

Vliv různých dávek záření na chemickou odolnost (botnání) LDPE v kapalném xylenu uvádí obr. 29. Výsledky zkoušek jsou také porovnané s neozářenými vzorky. Měření bylo provedeno ponořením vzorků do xylenu při teplotě 80 °C. Zvýšení hustoty sítě v důsledku nově vytvořených chemických vazeb ochránilo relativně otevřenou amorfní strukturu proti vnikání rozpouštědla (xylenu).

Z obr. 29 je patrné, že neozářené vzorky se úplně rozpustily po 90 minutách. Naproti tomu vzorky ozářené již nízkými dávkami 33 kGy, se nerozpouštěly, ale jen botnaly. Výsledky také korelují s různými aplikovanými dávkami ionizačního beta záření, což lze zdůvodnit zvýšením hustoty sítě ve struktuře polymeru při vyšších dávkách záření, které bylo potvrzené také předchozími měřeními obsahu gelu.



Obrázek 29: Botnění LDPE v xylenu

4. Závěr

Zkušební tělesa TPE-E, LDPE a HDPE byla vystaveny účinku urychlených elektronů za účelem zkoumání vlivu různých dávek ionizačního beta záření na mechanické, tepelné, chemické a kríkové vlastnosti.

Vliv vyšších dávek ionizačního záření na pevnost v tahu byl zcela evidentní při teplotě 100 °C, kdy zkušební tělesa LDPE, ozářené dávkou 198 kGy, vykázaly zlepšení téměř o 60 % v porovnání se zkušebními tělesy neozářenými. To je způsobeno vyšším obsahem gelové fáze a větším počtem vzniklých propojených molekul, což lze vysvětlit vyšší mobilitou molekul řetězců LDPE což má za následek lepší účinnost síťování u tohoto materiálu oproti HDPE. Vliv rostoucích dávek záření na modul pružnosti E byl významnější při pokojové teplotě. Maximální rozdíl (cca 50%) mezi ozářenými a neozářenými zkušebními tělesy TPE-E byl zjištěn při ozáření dávkou 198 kGy.

Pozitivní účinek síťování byl prokázán také v případě kríkového chování. Nejvýznamnější účinek byl pozorován při dávce 198 kGy, kdy celková poměrné prodloužení ϵ_M kleslo při vyšší teplotě o 29% oproti neozářenému materiálu HDPE. S vyšším počtem síťových propojení se v systému polymeru vytvořila hustší síť, kde nové vazby lépe udržují stavbu celého polymeru.

Velmi důležitým bodem je zlepšení teplotní odolnosti TPE-E, LDPE a HDPE po ozáření. Je zajímavé, že nad 120 °C si hodnotu poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu zachovaly jen ozářené zkušební tělesa, zatímco neozářené nevyhověly.

Teplotní odolnost rostla se zvyšováním dávek ionizačního záření. To lze přičíst tvorbě frakcí s vysokým bodem tání (řetězce s vysokou molekulární hmotností) v důsledku síťování. Při pokojové teplotě hrají krystaly úlohu pevných bodů pro amorfní řetězce. Při působení mechanického namáhání nad teplotou tání (T_m) udržují strukturu amorfních řetězců pouze nově vytvořené kovalentní vazby. To významně posouvá aplikační možnosti radiačně zesíťovaných produktů z TPE-E, LDPE a HDPE materiálů např. trubek, kabelových izolací, atd., do oblastí pracovních teplot mnohem vyšších, než byla jejich původní teplota tání.

Výsledky práce potvrdily rovněž pozitivní vliv dávek ionizujícího záření na chemickou odolnost. Zvýšení hustoty sítě v důsledku nových chemických vazeb zvýšilo odolnost relativně otevřené amorfní struktury proti vnikání použitých chemických rozpouštědel.

5. Poděkování

Tento článek vznikl na základě dobré spolupráce mezi BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG v Německu a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně v České Republice.

6. Reference

- [1] Woods, R. J., *Applied radiation chemistry: radiation processing*, A Wiley-Interscience publication, New York, 1994, ISBN 0-471-54452-3.
- [2] Makuuchi, K., Cheng, S.: *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012, ISBN 978-0-470-58769-0.
- [3] Drobny, J.G., *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press, 2003, ISBN 1-58716-108-7.
- [4] BGS – Beta Gama Service, www: <http://bgs.eu>
- [5] PTS – PTS Plastic-Technologie-Service, <http://www.pts-marketing.de>
- [6] Brocka, Z., *Werkstoff- und Einsatzpotential strahlenvernetzter Thermoplaste*, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT), Nürnberg, 2008.
- [7] Clough, R.L.; Shalaby, S.W.: *Radiation Effects on Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC, 1991, ISBN 0-8412-2165-0
- [8] Tabata, Y., Ito, Y., Tagawa, S.: eds. *CRC Handbook of Radiation Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- [9] Singh, A., Silverman, J.: *Radiation Processing of Polymers*. Carl Hanser Verlag München, Wien, New York, Barcelona, 1992, ISBN 3-446-15784-0.
- [10] Holik, Z.; *The influence of irradiation on polymers properties - the influence of absorbed dose of radiation on the change of selected mechanical properties*: doctoral thesis, Tomas Bata University in Zlin, Zlin 2013, 55 s., ISBN 978-80-7454-322-7.
- [11] Holik, Z., Manas, M., Danek, M., Macourek, J.: *Improvement of mechanical and thermo mechanical properties of polyethylene by irradiation crosslinking*. Chem. Listy 103, s 1 - s 148 (2009), ISSN 0009-2770.
- [12] Danek, M.; *The influence of irradiation on polymers properties: the influence of dose on the change of mechanical properties of irradiated technical polymers*: doctoral thesis, Tomas Bata University in Zlin, Zlin 2013, 73 s., ISBN 978-80-7454-320-3.
- [13] Holik, Z., Manas, M., Danek, M., Lamborova, R., Cerny, J., Kyas, K., Krumal, M., Malachova, M.: *Effect of irradiation cross-linking on mechanical properties of selected types of polymer*. Chem. Listy 105, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.
- [14] Manas, M.; Stanek, M.; Manas, D.; Danek, M.; Holik, Z. *Temperature stability of irradiated polymers*. Chem. Listy 105, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.
- [15] Holik, Z., Danek, M., Manas, M., at all: *Effect of irradiation cross-linking on mechanical properties of selected types of polymer*. Chemicke listy, 105(S), p269-271, ISSN 0009-2770.
- [16] Holik, Z., Danek, M., Manas, M., Cerny, J., Malachova M.: *The Influence of Ionizing Radiation on Chemical Resistance of Polymers.*, International journal of mechanics , Issue 1, Volume 5, 2011, pp. 210-217, ISSN: 1998-4448.
- [17] M. Manas et al., *Improvement of Mechanical Properties of the TPE by Irradiation*, Chemicke Listy, Vol.105, 2011, pp. 828-829.
- [18] Mizera, A.; Maňas, M.; Holík, Z.; Maňas, D.; Staněk, M.; Černý, J.; Bednařík, M.; Ovsík, M. *Properties of HDPE after Radiation Cross-Linking*. International Journal of Mathematics and Computers in Simulations, 2012, nr. 6, s. 584-591. ISSN 1998-0159.

- [19] Poongavalappil, S., Svoboda, P., Theravalappil, R., Svobodová, D., Danek, M., Zatloukal, M.: *Study on the Influence of Electron Beam Irradiation on the Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Ethylene-octene Copolymer with High Comonomer Content*. Journal of Applied Polymer Science. 2013, vol. 128, no. 5 s. 3026-3033. ISSN:0021-8995.
- [20] Tamboli, S., M., Mhaske, S. T., Kale, D. D.: *Crosslinked Polyethylene*. Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 11, November 2004, 11s.
- [21] Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U., Jehnichen, D.: *Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene*. Radiation Physics and Chemistry, Volume 75, Issue 1, January 2006, 8s.
- [22] Dadbin, S., Frounchi, M., Saeid, M. H., Gangi, F.: *Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications*. Journal of Applied Polymer Science, Volume 86, Issue 8, 21 November 2002, 10s.
- [23] Gheysaria, Dj., Behjata, A., Haji-Saeidb, M.: *The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE*. European Polymer Journal, Volume 37, Issue 2, February 2001, 7s.
- [24] Řezníček, M. a kol: *Zařízení k měření creepu polymerních materiálů. Užitiný vzor 24898*. 4. 2. 2013. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Extrúzne vyfukovacie stroje spoločnosti Plastiblow a súvisiace periférne zariadenia

*Ing. Jana Rajnaková**

**1. PLASTCOMPANY, spol. s r.o.*

Extrúzne vyfukovanie

Spôsob spracovania plastov

Použitie:

na výrobu dutých telies rôznych rozmerov, prípadne členitejších tvarov – fľaše, sudy, kanistre...

Rozdelenie:

hydraulické a elektrické, prípadne hybridné stroje

Uplatnenie:

kozmetický priemysel, potravinárstvo, farmácia, priemyselné obaly, automotive...

Plastiblow – predstavenie

História siaha do roku 1964

Taliansky výrobca strojne-technologických zariadení (S-TZ) na výrobu dutých nádob

Posledných 15 rokov – orientácia na výrobu plne elektrických S-TZ

Vyfukované nádoby: 1 – 30 litrov

Výhody el. vyfukovacích strojov Plastiblow:

Zníženie dopadu na životné prostredie

Neprítomnosť hydraulického oleja vo vyfukovacích strojoch zabraňuje kontaminácií tak prostredia, ako aj produktu samotného a umožňuje používanie stroja v čistom a kontrolovanom prostredí.

Zvýšenie produktivity

Používanie vysoko precíznych elektrických guľôčkových skrutiek riadených servopohonom, umožňuje rýchlejší, presnejší a tichší chod. To má za následok skrátenie výrobných cyklov a zníženiu množstva zmätkov/nepodarkov.

Rýchla zmena produkcie

Patentovaný dizajn hláv

Lepšia opakovateľnosť

Opakovateľnosť výrobných cyklov el. vyfukovacieho stroja nie je ovplyvnená teplotou okolia ani časom, na rozdiel od hydraulických vyfukovacích strojov, kde zmena viskozity oleja má vplyv na časy jednotlivých cyklov.

Energetické úspory

Spotreba energie je striktno obmedzená na množstvo potrebné pre daný pohyb.

Zníženie nákladov na údržbu

Jednoduchý prístup k formám

Inovatívne riešenia v odvetví

Predstavené firmou Plastiblow pred viac ako 20 rokmi

Predovšetkým:

Horizontálny pohyb vozíkov na držanie formy

Dvíhanie extrúderu

Použitie lineárnych vedení s valivými ložiskami

Patenty:

Dizajn hláv

Kontrola hrúbky parizónu

Portfólio

Elektrické vyfukovacie stroje

Jedno alebo dvojformové

Vyfúknuté nádoby v objeme od 1 do 30 litrov

Uzatváracia sila 35 – 300 kN

Počet extrúzných hláv: 1-12

Vyfukovacie stroje s technológiou parison transfer

El. vyfukovacie stroje s kontinuálnym vytlačovaním

Vhodné na výrobu technologicky náročnejších produktov, objem 5-10 litrov

Uzatváracia sila 100 – 180 kN

Koextrúzna technológia

Aplikácie

- Medicína a farmaceutický priemysel
- Kozmetika a hygienické potreby
- Domácnosť a chemikálie
- Priemyselné obaly
- Nádoby pre potraviny a nápoje
- Oleje a mazivá
- Automotive
- Hračky a technické príslušenstvo

Súvisiace periférne zariadenia

Dávkovanie (MOVACOLOR)

Nasávanie (GERCO)

Recyklácia (WANNER)

Doprava (MB CONVEYORS)

Chladenie foriem (EUROCHILLER)

Dávkovanie – Movacolor

Gravimetrické a volumetrické dávkovacie zariadenia

Jedno a viackomponentné

Presné dávkovanie aj pri malých dávkach

Jednoduchá a rýchla výmena aditív

Nasávanie – Gerco

Motorové aj bezmotorové

Dopravný výkon 50-1000 kg/h

Prepravná vzdialenosť 5-30 m

Nerezové zásobníky

Prepravovanie bez opotrebenia

Recyklácia – Wanner

Nožové a zubové mlyny

Kompaktný design → malá zástavbová plocha, štandardne pojazdné na kolieskach

Nože možno jednoducho prebrúsiť bez špeciálnych prípravkov

Bezpečná násypka tlmiaca hluk

Doprava – MB Conveyors

Dopravníkové pásy

Možnosť nastavenia uhlu lomenia

Povrch: PUR, PP, PVC, kovový

Teplotná odolnosť -10°C až +90°C

Rýchlosť: štandard 3 m/min, možnosť pohonu s FM, s taktovaním, alebo obojsmerný posun

Chladienie foriem – Eurochiller

Priemyselné chladničky a chladiace systémy pre chladienie procesnej vody a vzduchu

Centralizované systémy aj jednotky vedľa stroja

Chladiaca kapacita od 3,7 kW do 1220 kW

ZHRNUTIE:

Vyfukovacie stroje Plastiblow poskytujú výrobu vysokvalitných dutých telies s krátkymi cyklami a nízkou spotrebou energie.

Niekoľko prídavných zariadení napomáha vyfukovacím strojom kontrolovať kvalitu vyfúknutých produktov, automatizovať dopĺňanie materiálu, výstup a zber hotových výrobkov.

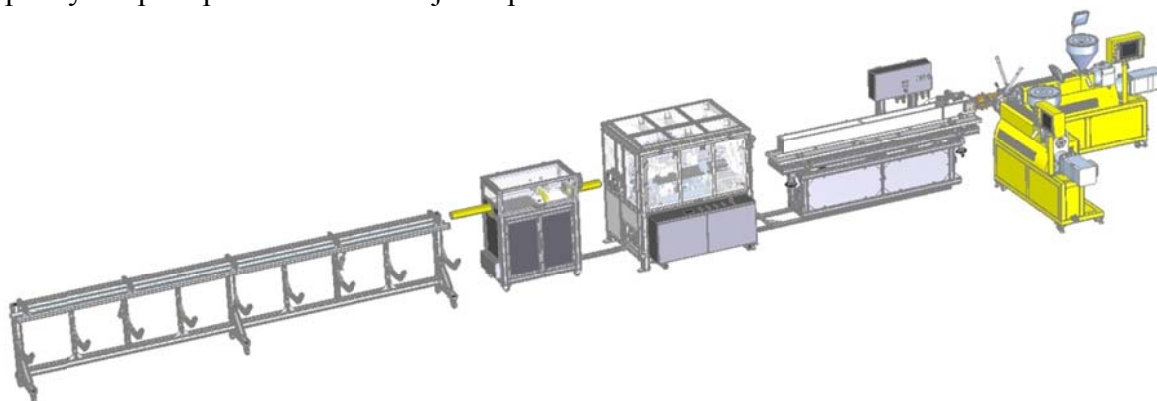
Pridanie periférnych zariadení k elektrickým vyfukovacím strojom vytvára komplexné riešenie pri výrobe vyfukovaných výrobkov pomocou extrúzneho vyfukovania.

Termální čisticí pece na čištění polymery znečištěných kovových dílů

Jan Král
COMPUPLAST s.r.o., Zlín



Společnost **COMPUPLAST s.r.o.** byla založena v prosinci roku 1991. Pracovníci mají však více než 25 let zkušeností s návrhy nástrojů a linek v oblasti vytlačování plastů. V průběhu těchto let bylo vyrobeno velké množství vytlačovacích nástrojů ať již pro běžné aplikace, tak i pro velmi speciální účely. Konstruktoři navrhují tyto nástroje, stroje a zařízení již téměř 15 let ve 3D grafickém prostředí. Správný design tokového kanálu vytlačovacích hlav je vždy simulován přidavným modulem konstrukčního grafického prostředí, což minimalizuje počet případných úprav při uvádění nástrojů do provozu.



Kromě vlastních produktů dodáváme zařízení a linky od zahraničních výrobců v oblasti zpracování plastů - laboratorní zařízení od firmy **Labtech Engineering**, kde jsme získali v roce 2012 výhradní zastoupení pro Českou a Slovenskou republiku a díky velmi dobrým úspěchům založených na kompletní dodávce, instalaci a také servisu v roce 2015 i zastoupení v zemích Estonsko, Lotyšsko, Litva, Bělorusko, Ukrajina a Moldavsko. V roce 2015 jsme získali také zastoupení Německé firmy **Schwing Fluid Technik** zabývající se výrobou termálních čisticích pecí vhodných pro celý sektor plastikářské výroby.



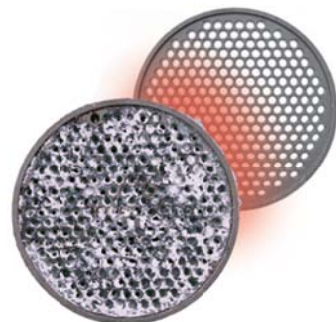
www.labtechengineering.com



www.schwing-technologies.com

SCHWING FLUID TECHNIK

Firma SCHWING se sídlem v Německu navrhuje, vyrábí a dodává nejpokročilejší termální čisticí systémy již od roku 1969. Dlouholeté zkušenosti uplatňované v průmyslu mají za následek perfektní výsledky čištění součástí v celém plastikařském sektoru (vytlačování, vstřikování, vyfukování, příprava a výroba materiálů) a také u výrobců vláken a netkaných textilií.



HISTORIE FIRMY

- 1969** Založení E. Schwing Verfahrenstechnik GmbH: Prodej systémů termálního čištění na bázi technologie fluidního lože a také procesně měřících zařízení
- 1972** Výroba systémů fluidního lože pro termální čištění a tepelné zpracování pod licenci firmy Procedyne Corp./USA v Německu
- 1990** Začátek zakázkového čištění „Contract Clean“ v Neukirchen-Vluyn (hlavní zákazník: DuPont)
- 1996** Oddělení technologie fluidního lože a zakázkového termálního čištění v nové firmě, SCHWING Fluid Technik GmbH (SFT)
- 1997** Založení dceřiných společností pro zakázkové čištění „Contract Clean“ v Brazílii a Nizozemí
- 1998** Začátek „vysokoteplotních procesů“ založených na technologii fluidního lože
- 2000** Založení dceřiné společnosti pro zakázkové čištění „Contract Clean“ v Mexiku
- 2005** Přidání produkce vakuových pyrolytických pecí „SOLVO T“ od firmy Rieter
- 2006** Začátek zakázkového čištění „Contract Clean“ v Shanghai
- 2007** Rozšíření operací tepelného zpracování o zakázkové čištění „Contract Clean“ v Birminghamu/U.K.





TERMÁLNÍ ČIŠTĚNÍ KOVOVÝCH DÍLŮ A NÁSTROJŮ

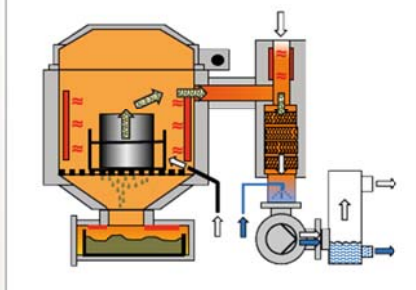


Systemy a servis pro plastikářský průmysl a výrobce vláken



SYSTEM VACUCLEAN

Šetrné a přátelské k životnímu prostředí



Čas čištění: 8-26 h



SCHWING

VACUCLEAN jemně odstraňuje organické nečistoty z teplotně odolných kovových částí jejich roztavením a rozkladem pod vakuem.

VÝHODY

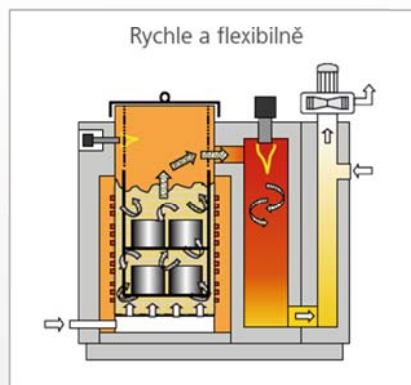
- Ideální pro teplotně citlivé části a nástroje
- Potřeba pouze elektrické energie a vody
- Katalyzátor pro čištění odpadního plynu

Zvláště doporučeno pro:

- Zvlákňovací trysky, hubice pro netkané textilie
- Svazky filtrů, listové disky
- Vyfukovací hlavy
- Šneky extruderů

SYSTEM INNOVACLEAN

Rychle a flexibilně



Čas čištění: 1-2 h



SCHWING

INNOVACLEAN odstraní veškeré organické nečistoty (včetně halogenových polymerů) z teplotně odolných kovových částí teplotním rozkladem ve fluidním loži.

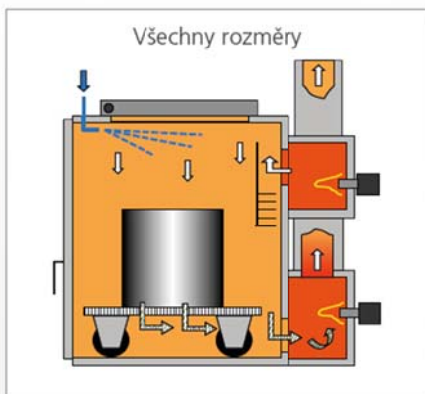
VÝHODY

- Velmi krátký čas čištění
- Vhodný pro všechny druhy polymerů (včetně PVC, PTFE, PEEK)
- Vysoká flexibilita

Zvláště doporučeno pro:

- Zvlákňovací trysky, zvlákňovací hlavy
- Lamače
- Hlavy na profily
- Horké vtoky

SYSTEM MAXICLEAN



Čas čištění: 4-8 h



SCHWING

MAXICLEAN je plynový termální čistící systém. Odstraní veškeré organické nečistoty z velkých kovových částí a nástrojů pomocí termální oxidace.

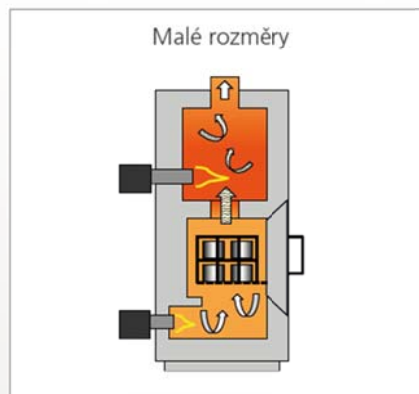
VÝHODY

- Pro velké části a nástroje
- Použitelné pro velké množství polymerních látek
- Vhodné pro většinu polymerů

Zvláště doporučeno pro:

- Svazky filtrů
- Šneky extruderů
- Velké vytlačovací a peletizační hlavy
- Velké horké vtoky

SYSTEM COMPACTCLEAN



Čas čištění: 3-5 h



SCHWING

COMPACTCLEAN je malý plynový termální čistící systém, který odstraňuje organické nečistoty pomocí termální oxidace. Je snadno integrovatelný do provozu.

VÝHODY

- Nízká investice
- Vhodné pro většinu polymerů
- Malé rozměry

Zvláště doporučeno pro:

- Jednosměrné ventily
- Lamače
- Horké vtoky
- Jehlové uzávěry, trysky

NAŠE ZKUŠENOSTI – VAŠE VÝHODY

TYPICKÉ SOUČÁSTI

- Vstřikování do forem:
- Šneky vstřikovacích strojů
 - Trysky
 - Statické směšovače
 - Jehlové ventily
 - Jednosměrné ventily
 - Horké vtoky

- Vytlačování:
- Šneky vytlačovacích strojů
 - Části šneků
 - Lamače
 - Výměnné filtry taveniny
 - Filtry, filtrační desky
 - Vytlačovací hlavy na profily
 - Vyfukovací hlavy

- Výroba vláken:
- Zvlákňovací hlavy
 - Zvlákňovací trysky
 - Zvlákňovací čerpadla
 - Zvlákňovací paprsky
 - Filtrační svazky / svíčky

PRO VŠECHNY POMYMERY

- Polyolefiny: PE, HDPE, PP, PB, EVA, EVOH
- Polyestery: PET, PBT, PC, PTT, PEN
- Polyamidy: PA6, PA6.6, PA12, PPA
- Halogenové polymery: PVC, PTFE, PVDF
- Polyakryláty: PAN, PBA, PMA, PMMA
- Polystyreny: PS, ABS, SB, SBS, SAN
- Polysulfidy: PPS, PSU, PES, PPSU
- Biopolymery: PLA, PEA, PVAL, PPOX
- Polyéterketony: PAE, PEK, PEEK
- Polyimidy: PI, PBI, PEI, PBO, PMI
- Polyuretany: PUR, TPA, TPO, TPU
- Speciální polymery: LCP, POM, BR, NBR
- Vaše specifické polymery: ...

PERFEKTNÍ ČISTOTA

- Odstranění všech polymerů
- Bez všech polymerů a zbytků uhlíku
- Bez poškození dílů a nářadí

FLEXIBILNÍ ŘEŠENÍ

- Veškeré tepelné metody čištění
- Systémy pro sestavené, rozložené a komplexní části a nástroje
- Všechny velikosti a geometrie částí

INTELIGENCE A BEZPEČÍ

- Snadná a bezpečná činnost
- Inteligentní kontrolní systém
- Automatický proces řízení

ŠETRNÉ K ŽIVOTNÍMU PROSTŘEDÍ

- Integrované nebo separátní čištění odpadních plynů
- Žádné znečištění vody
- Minimalizovaná spotřeba energie

SERVIS & PODPORA

- Procesní konzultace a plánování
- Uvedení do provozu a proškolení
- Technická podpora



ČISTÍCÍ SLUŽBY

SERVICE
CONTRACTCLEAN

Firma SCHWING se sídlem v Německu navrhuje, vyrábí a dodává od roku 1969 nejpokročilejší termální čisticí systémy. Velké zkušenosti uplatňované v průmyslu mají za následek perfektní výsledky v oblasti plastikařského průmyslu a u výrobců vláken.

Více než 20 let poskytuje skupina SCHWING vysoce kvalitní čisticí servis v různých částech světa. Každý rok vyčistí více jak 250,000 dílů pro stovky zákazníků. S těmito zkušenostmi a know-how poskytují silnou podporu pro zákazníky.

V závislosti na specifických požadavcích používá různé teplotní systémy čištění k odstranění organických nečistot.

Kompletní řada vybavení je schopna zvládnout až 5,000 kg (například vyfukovací hlavy) a s délkami až do 6 metrů (například hlavy pro zvlákňování a šneky exteruderů).

Za účelem získání zcela čisté části byly navrženy speciální a pečlivě vybrané úpravy určené pro velmi



citlivé a speciální části jako jsou zvlákňovací trysky, rotační součástky a horké vtoky vstřikovacích forem.

Výsledky čištění jsou vždy kontrolovány a dokumentovány precizní procesní kontrolou, dodržováním procedury čištění a inspekčním technikem.

SCHWING má kompletní know-how a obrovské zkušenosti pro všechny procedury prováděné při teplem čištění. Použijte tyto zkušenosti pro všechny vaše čisticí procesy.

Profesionální a šetrné čištění součástí a celých sestav kovových dílů, které jsou znečištěny polymerem, je v dnešní době jednou z nedílných součástí většiny zpracovatelů plastů. Je důležité se zamyslet nad způsoby současného čištění, kde se ještě v mnoha firmách používá otevřený oheň, ocelové škrabky a jiné "nástroje" k čištění, které mohou nevratně poškodit mnohdy velmi drahé součásti.

Nejjednodušším způsobem jak ověřit kvalitu a možnosti čisticích pecí SCHWING je využít jejich nabídku ukázkového čištění Vašich typických součástí přímo v Německém sídle společnosti. Toto ukázkové čištění je prováděno ZDARMA. Zkušení pracovníci na základě rozměrů součástí, typu a množství polymeru určí správný typ a velikost čisticí pece a za Vaší přítomnosti proběhne jak vlastní čištění doručených součástí, tak i celkový popis dané čisticí technologie.

Závěrem lze říci, že nejen letité zkušenosti našich pracovníků, ale i dlouholeté zkušenosti našich partnerů mohou pomoci při hledání nejrůznějších problémů, které se vyskytují u zpracovatelů v celém sektoru plastikařského průmyslu.

AGROTEN® Ovíjecí strečová fólie pro zemědělce

Jan Stůj
GRANITOL, a.s.

Zemědělská strečová fólie AGROTEN® je určena ke konzervaci trávy. Mírně zavadlá tráva je slisována do balíků, stažena síťovinou a zavinuta do strečové fólie. Správné zabalení do strečové fólie zaručuje uchování senáže v původní kvalitě, bez plísní a vlhkosti. Takto zabalenou senáž je možné skladovat venku, tím se ušetří náklady na přepravu a skladování. AGROTEN® je chráněný obchodní název pro vícevrstvé koextrudované fólie z PE s vysokou odolností proti propichu. Fólie obsahuje lepidlo přímo ve své struktuře. Při správném použití umožňuje dokonalé utěsnění balíků trávy a tím zabránění přístupu vzduchu. Granitol je v současnosti jediným výrobcem těchto folií v ČR.

AGROTEN® AG

- Je chráněný obchodní název pro vícevrstvé vyfukované koextrudované fólie z PE s vysokou odolností proti propichu.
- ARGOTEN se vyrábí ve dvou typových variantách:
- Typ AGS pro silážování je vhodný pro balení slisované trávy, určené ke konzervaci krmiva pro dobytek a koně.
- Typ AGT pro technické účely je vhodný k dalším aplikacím mimo silážování, které vyžadují lepidlo strečovou ovíjecí fólii s vyšší odolností vůči propichu.
- Fólie se vyrábí v barevném provedení – typ AGS nebo transparentní – typ AGT
- Fólie je stabilizovaná proti slunečnímu UV záření s odolností min.12 měsíců.
- Fólie obsahuje migrující lepidlo ve struktuře, která zajistí dokonalé přilnutí jednotlivých vrstev fólie při ovíjení. Tato vlastnost je důležitá pro zajištění správné funkce obalu.

ZPŮSOB KONZERVACE KRMIVA

- Silážní jámy
- Balení senáže do ovíjecí stretch fólie
- Silážní jámy
- Potřebný objemný, dokonale izolovaný prostor- investice
- Potřeba velkého množství fólie (tl.150 – 200 µm) na zakrytí
- Uskladnění na jednom místě (nemobilní) - jednotlivé krmné dávky je třeba ustájení dovážet do prostoru
- Nutnost hermetického utěsnění – nevýhoda při opakovaných odběrech

Balíky ve stretch fólii

- Větší operativa, balíky lze uskladnit poblíž stáje, případně nechat na volném prostranství
- Lze je skladovat na sebe, nevyžadují žádné speciálně upravené prostory
- Pro postupné zkrmování, mobilní
- Zajištěno dokonalé utěsnění a vytvoření prostředí pro zrání senáže
- Objemově nižší spotřeba fólie (tl. 25 µm)

Výhody siláže balené ve stretch fólii

Řízená anaerobní fermentace zachovává více výživných složek potravy

- Vyšší koncentrace stravitelných materiálů
- Vyšší hmotnost chovných zvířat a rychlejší přírůstky
- Vyšší produkce mléka, vyšší obsah máselného tuku

Snížení ztráty, způsobené zkažením a vypíráním živin

Delší skladovatelnost – snížení pH zajišťuje stálost

- Důležité v oblastech s krátkou dobou sklizně

Snížení rizika počasí během sklizně

Jednotlivé balíky se snáze přepravují

- Píci lze použít tam, kde je třeba
- S píci lze snadno obchodovat

Potenciál pro nižší náklady – žádné investice do sil nebo seníků

Žádný výtok nežádoucích tekutin do spodních vod

CHARAKTERISTIKA PRŮTAŽNÉ STRETCH FÓLIE

V současné době tvoří stretch fólie 20% silážní fólie v Evropě (Skandinávské státy 40%)

Většina silážní fólie je na bázi LLD-PE (Buten-C 4, Hexen-C 6, Octen-C 8)

Preferován je typ C8 PE-LLD (70% silážní fólie v Evropě)

- vyšší pevnost
- lepší odolnost propichu
- lepší odolnost proti roztržení

Monofólie v tloušťce 25 µm films pro kulaté balíky

Koex. vícevrstvá fólie je nejlepší pro hranaté balíky senáže

Průtažná (Stretch Wrap) fólie – Technické požadavky

	A	B	C		A	B	C
Průtažnost	■	■	■	Rázová pevnost	■	■	■
Pružnost	■	□	■	(Průzračnost) Probarvení	■	■	■
Odolnost propichu	■	■	■	Lepivost	■	■	■
Pevnost v přetrhu	□	■	■	Malý hluk při odvíjení	■	■	■
Odolnost UV	■	■	■				

□	Slabé
■	Dostatečné
■	Vynikající

ŘEŠENÍ STREČOVÝCH FÓLIÍ

Konvenční řešení - monofólie



25 μm

A) E/VA vyfukovaná fólie



23 μm

B) PE-LLD cast fólie

Vícevrstvá fólie – vyfukovaná nebo litá (cast)

5 μm 15 μm 5 μm



C) Třívrstvá koex. vyfukovaná fólie
E/VA (\uparrow) / PE-LLD / E/VA (\uparrow)

6 μm 12 μm 6 μm



D) Třívrstvá koex. cast fólie
(m) PE-LLD / (m) PE-LLD / PE-VLD + PIB

SPECIFICKÉ POŽADAVKY PRO VÝROBU AGROTENU

Strojní vybavení

- koextruzní vyfukovací linka s úpravou pro výrobu lepkavých fólií

Receptura, výběr materiálů

- požadavky na průtažnost, odolnost propichu, lepkavost fólie, UV stabilizaci

Balení, ložení a značení výrobku

- role s přesahem dutinky, manipulace s rolemi, balení do krabic s otvory ve chlopních, ložení na paletě, stohovatelnost palet, značení-identifikovatelnost jednotlivých rolí

Výstupní kontrola

- garance kvality- konzistentní kvalita, odolnost propichu, **lepkavost**, zavedení speciálních testovacích metod

Otázka likvidace fóliového odpadu u zemědělců

- znečištěná, lepkavá fólie → spalování, **zpětný odběr + recyklace**

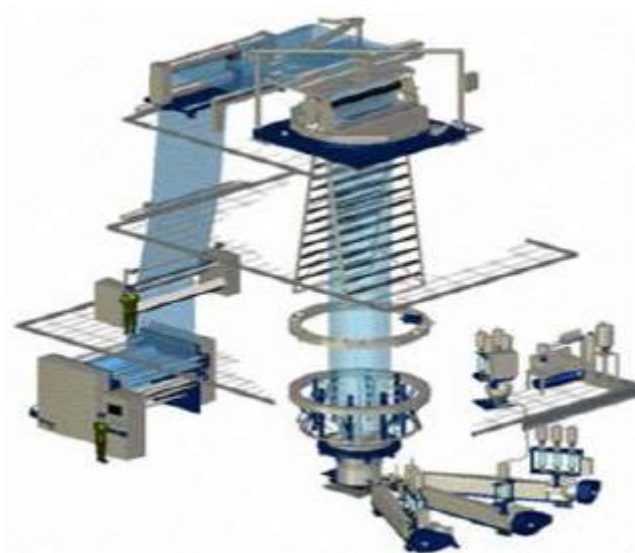
Sezónnost výroby

- náročnější validace výrobku

Strojní zařízení

Požadavky:

- vícevrstvá koextruze,
- gravimetrické dávkování s automatickou kontrolou dávkování
- Bezkontaktní kontinuální měření tloušťky a regulace tloušťkového profilu
- Antiadhezní úprava povrchů součástí linky
- Boční a podélné rozřezávání a odsávání odřezků fólievýřez pásků pro přesah dutinek
- Speciální úpravy navíjení
- Manipulace s rolemi – balení do krabic s chlopněmi.



RECEPTURA

Koextruze materiálů se strukturou zajišťující:

Vysokou pevnost, odolnost propichu, průtažnost

- mezioperační a výstupní kontrola kvality (interní metoda měření odolnosti propichu)

Lepivost fólie

- řešení dávkování speciálních typů materiálů, průběžná kontrola dávkování
- zabezpečení kontroly výrobního procesu
- řešení kontroly dostatečné lepivosti fólie
- výstupní kontrola kvality (interní metoda měření lepivosti fólie)
- uvolnění výrobku k expedici s prodlevou, vlivem postupné migrace lepidla složky

Odolnost povětrnosti – UV stabilizace min.12 měsíců, barevné provedení

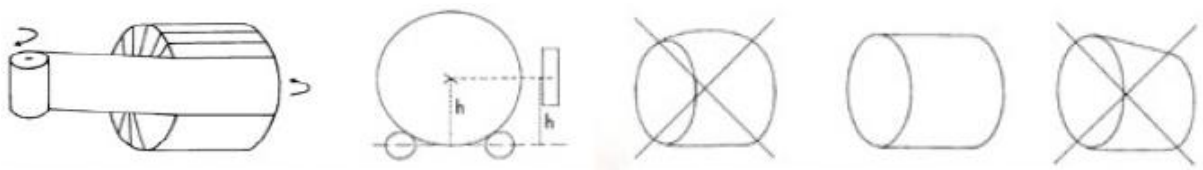
Agroten® je vyroben z materiálu Dowlex™, který je světovým standardem pro výrobu kvalitních silážních fólií

AGROTEN typ AGS

- fólie je určena pro balení slisované trávy, určené ke konzervaci krmiva pro dobytek
- mírně zavadlá tráva je slisována do balíků, stažena síťovinou a zavinuta do strečové fólie
- tento způsob konzervace je založen na standardním chemickém procesu fermentace
- důležitým faktorem procesu fermentace je tzv. anaerobní prostředí, tzn. prostředí bez přístupu kyslíku
- je velice důležité, aby se do balíků nedostával žádný vzduch
- konzervace hmoty kyselinou mléčnou bez přístupu vzduchu dává krmivu vysokou výživovou hodnotu
- správné zabalení zaručuje uchování senáže v původní kvalitě, bez plísní a vlhkosti
- zabalenou senáž je možné skladovat venku, tím se ušetří náklady na přepravu a skladování

ZPŮSOB BALENÍ SENÁŽE

- při nasazování role fólie na baličku musí být na protahovací jednotce role uložena tak, aby lepivější strana fólie byla čelně k povrchu balíku
- zabalení balíku do fólie se doporučuje do 2 hod. od slisování píce, nejlépe tam, kde budou skladovány, z důvodu minimální manipulace a možného poškození
- vlastní proces fermentace začíná krátce po zabalení
- doporučuje se skladování balíků nastojato
- počet vrstev ve stohu je závislý na obsahu sušiny, velikosti, hustotě a tvaru balíků
- doporučuje se skladovat na rovném a suchém povrchu
- při skladování stohováním se doporučují maximálně 3 vrstvy na sobě
- manipulace s balíky je doporučena nejdříve po 4 týdnech od zabalení, aby se nenarušil celý fermentační proces konzervace
- při poškození je nutné ihned utěsnit opravnou páskou



DŮLEŽITÉ PARAMETRY BALENÍ

- průtah 70 %
- překrytí jednotlivých vrstev o 50 %
- pro dokonalé utěsnění je doporučováno balení do 4 nebo 6 vrstev fólie
- množství vrstev závisí na sušině dané plodiny (čím sušší, tím více vrstev fólie je zapotřebí)

SYSTÉM BALENÍ 4 VRSTVY

- 500 mm fólie potřebujeme 27 obalení balíku pro 4 vrstvy (Ø 120 cm)
- 750 mm fólie potřebujeme 18 obalení balíku pro 4 vrstvy (Ø 120 cm)

SYSTÉM BALENÍ 6 VRSTEV

- je zajištěna výrazně nižší propustnosti kyslíku
- siláž je lépe chráněna, je zajištěna výrazně lepší kvalita
- balení je doporučováno při balení stonkové píce, špatných tvarů slisovaných balíků, balení siláže s vysokým obsahem sušiny



SPECIFIKACE – typ AGS

POUŽITÍ

- strojní balení senáže

ROZMĚRY

- 250 x 0,025 mm, návin 1800 m
- 500 x 0,025 mm, návin 1800 m
- 750 x 0,025 mm, návin 1500 m

BAREVNÉ PROVEDENÍ

- bílá
- zelená
- černá

DUTINKY

- papírové s vnitřním průměrem 76 mm
- s přesahem dutinky 7,5 mm na každé straně

ÚPRAVA FÓLIE

- UV stabilizace na 12 měsíců

AGROTEN typ AGT

- fólie je určena pro vytvoření mobilního přístřešku pro balení stohů slámy
- takto uskladněná sláma slouží jako ekologické palivo pro teplárny a elektrárny
- proti vlhkosti od země je sláma izolována černou podkladovou fólií
- vrstvy lepidivé fólie vytvoří pevnou zástěnu proti větru a dešti

SPECIFIKACE – typ AGT

POUŽITÍ

- strojní balení stohů slámy

ROZMĚRY

- 1000 x 0,030 mm, návin 1000 m

BAREVNÉ PROVEDENÍ

- přírodní

DUTINKY

- papírové s vnitřním průměrem 76 mm
- s přesahem dutinky 7,5 mm na každé straně

ÚPRAVA FÓLIE

- UV stabilizace na 12 měsíců

NAŠE PŘEDNOSTI

VÝROBA V ČR

- jsme jediný výrobce agrostretch fólií v ČR

TRADICE

- výrobou vyfukovaných fólií se zabýváme více než 40 let

GARANCE KVALITY

- veškerá produkce prochází několikařazovou kontrolou kvality přímo ve výrobě a podnikových laboratořích
- kvalitní vstupní suroviny od renomovaných firem

TÝM ZKUŠENÝCH TECHNOLOGŮ

- služby v podobě technického a aplikačního poradenství přímo u zákazníka
- vlastní vývojové oddělení

AGROTEN®

- vysoká odolnost proti propichu
- výborná elasticita – tažnost
- konzistentní kvalita
- rovnoměrná lepidlost
- optimální přílnavá síla zajišťující soudržnost jednotlivých vrstev i celého balíku
- Nízká propustnost (kyslík, vlhkost)
- vysoká odolnost proti UV záření

Speciální modifikace PMMA extrudovaných desek pro stavebnictví

*Petr Kuběna
POLYCASA, s.r.o.*

POLYCASA® XT je nejčastěji používaná deska pro maloobchod, vitríny prodejen nebo světelné panely vyvinutá ve společnosti Polycasa.

Díky perfektní průhlednosti a schopnosti tvarování do podoby podle návrhu vitrín si ji téměř nevšimnete: materiál plní svou funkci, aniž by rušil při prohlížení vystavených výrobků.

Jestliže se použije pro reklamní a informační tabule vykazuje dlouhodobou odolnost desek XT proti UV-záření. XT je obchodní značka firmy Polycasa pro velkoformátové desky z polymethylmetakrylátu (PMMA) vyráběné vytlačováním. Desky Polycasa XT jsou vhodné pro použití jak v interiéru, tak i pro venkovní použití a mohou být čiré nebo mléčně bílé, případně i v barevném provedení.

Vláknité a kompozitní nanostruktury připravované ve SPUR a.s. Zlín

Dušan Kimmer

SPUR a.s., třída Tomáše Bati 299, Louky, 763 02 Zlín, Česká Republika

Úvod

Nanostruktury připravené z nanovláken fixovaných na textilních sběrných substrátech = nanoNonwoven Textiles (nNT)

Nanovláknité vrstvy fixované do porézních podkladů = Electrospun Nanofibrous Membranes (ENMs)

Nanostrukturované kompozity připravené z nanovláken a plniv

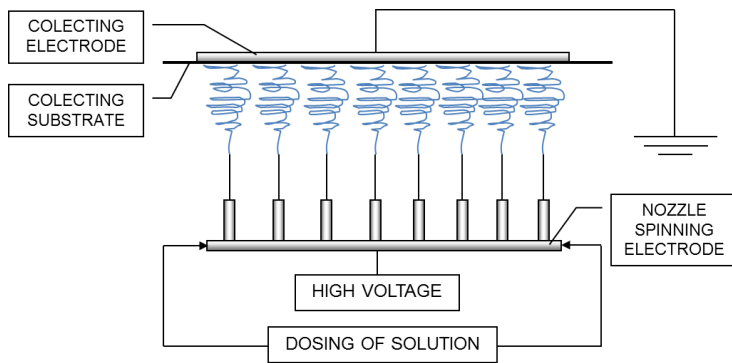
požadované materiály v různých průmyslových odvětvích spojených s katalýzou, bioinženýrstvím, elektronikou (separátory, elektrodové materiály) a ekologickými aplikacemi (filtrace vzduchu, zpracování odpadních vod, absorpce zvuku)

přehled o aplikacích nanostrukturovaných materiálů připravovaných a testovaných ve SPUR a.s., Zlín

Obsah

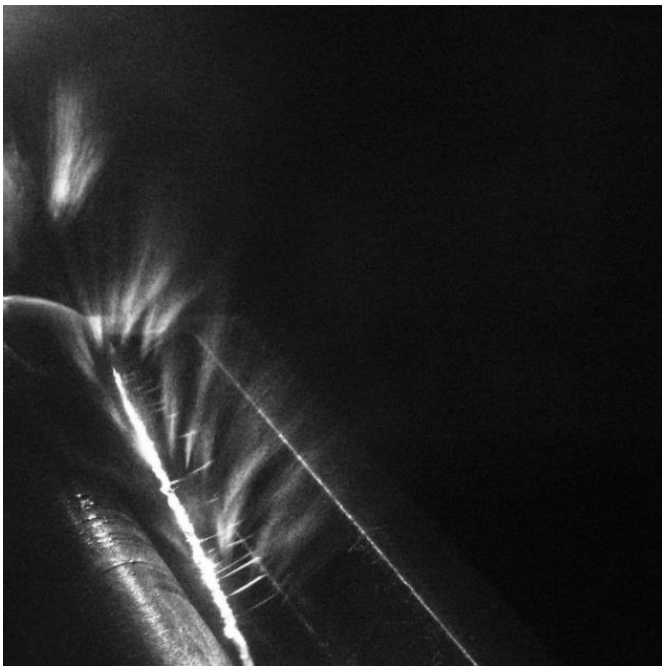
- Vláknotvorný proces v elektrostatickém poli
- Charakterizace nanostruktur
- Filtrace vzduchu
- Filtrace vody
- Příprava a aplikace biocidních nanostruktur
- Nanostrukturované kompozity připravené elektrospinningem
- Závěry

Electrospinning Příprava nanovláken v elektrostatickém poli

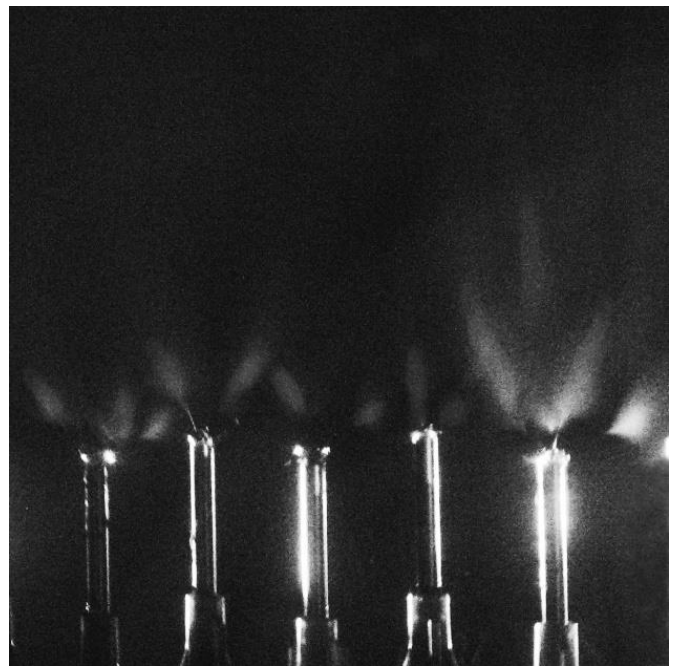


SpinLine 120

- monitorováno je více než 20 proměnných (materiál sběrného substrátu, rychlost posuvu sběrného substrátu, rychlost rotace vláknovorných elektrod, rychlost dávkování roztoku, vzdálenost elektrod c , χ , U atd.)
- vláknovorné elektrody - rotující elektrody s kordy, trysky

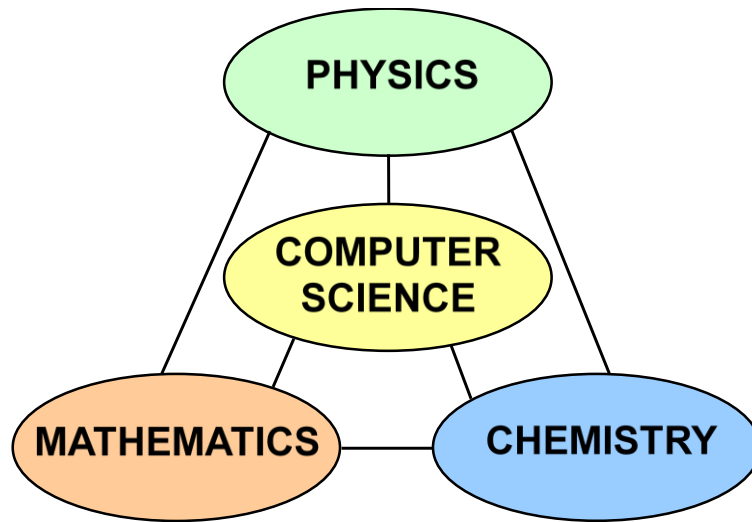


Taylorovy kužely tvořené na kordové vláknovorné elektrodě



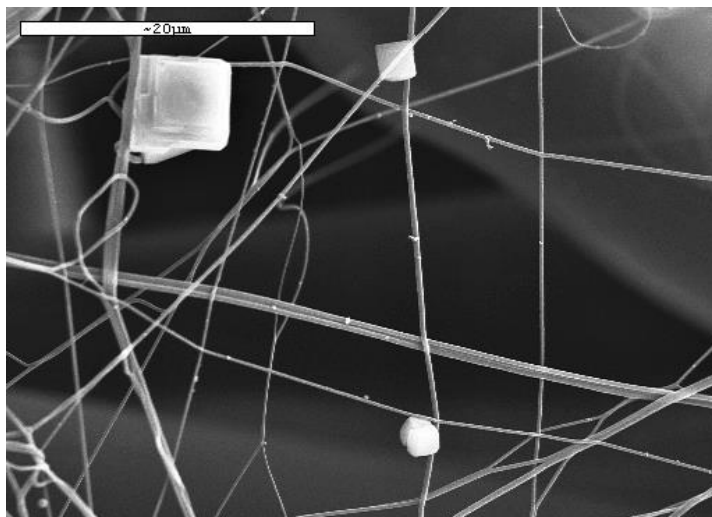
Taylorovy kužely vytvářené na tryskách

Charakterizace nanostruktur
Digitální rozměrová analýza
Modelování záchytu částic v nanostruktuře



DRA vychází ze SEM snímků a vytvoření 3D modelů
3 nejdůležitější mechanismy při filtraci velmi jemných částic

- skluz podél vlákna,
- zachycení na vlákně,
- zachycení do nanostruktury



Krystaly NaCl fixované
mechanismem zachycení

Výsledky:

- distribuce průměrů vláken
- distribuce velikosti pórů
- filtrační účinnost
- tvorba filtračního koláče

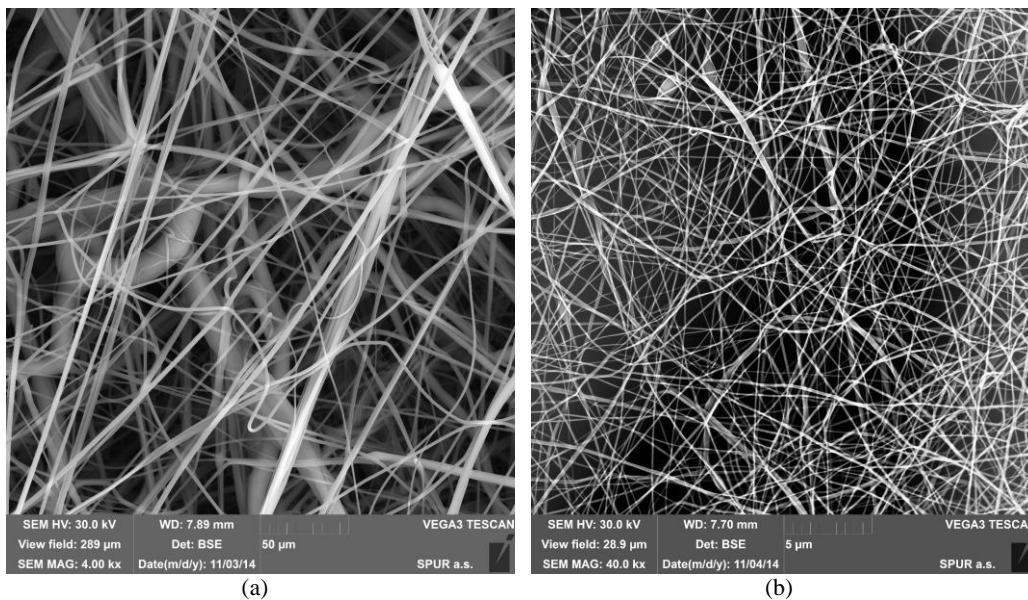
videoprezentace mechanismu filtrace

videoprezentace simulace filtračního procesu na netkané textilii na bázi nanovláken

videoprezentace pohled na průchod filtrovaného média přes netkanou textilií na bázi nanovláken vycházející ze SEM snímků, simulovaný software

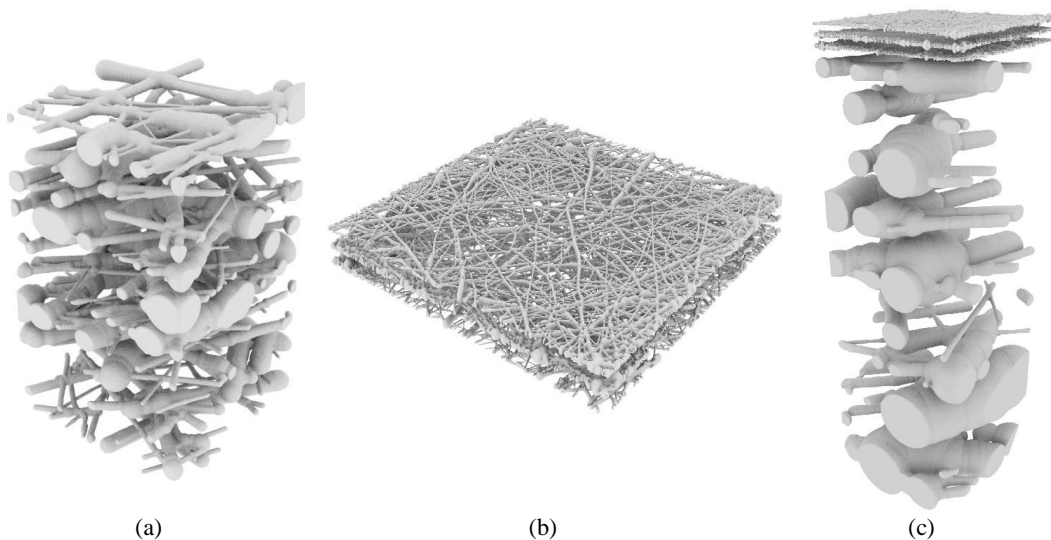


Charakterizace mikro- a nano- strukturovaných materiálů, stanovení filtračních vlastností pro PP melt blown (MB) materiály, elektrospínované PVDF nanostruktury (ES) a jejich kombinace



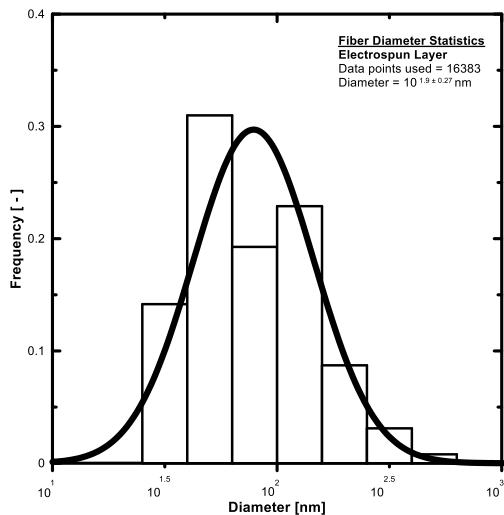
SEM snímky (a) MB (zvětšení 4000×) a (b) ES (zvětšení 40000×) materiálů

3D modely pro MB, ES a kombinaci obou materiálů

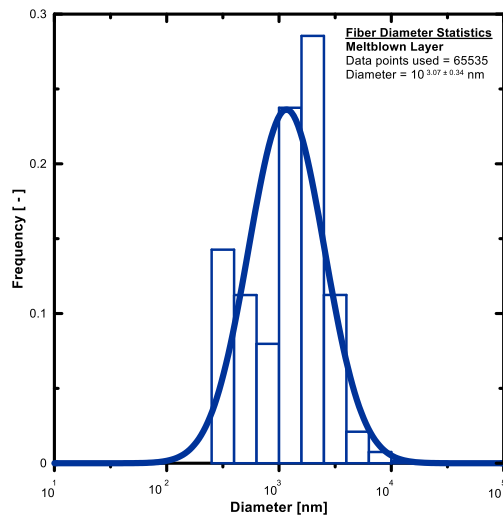


*(a) MB filtrační model (25 g/m²), (b) ES filtrační model (0,2 g/m²),
(c) filtrační model z kombinace ES+MB materiálů*

Nanostrukturované a mikrostrukturované filtrační materiály – distribuce průměrů vláken



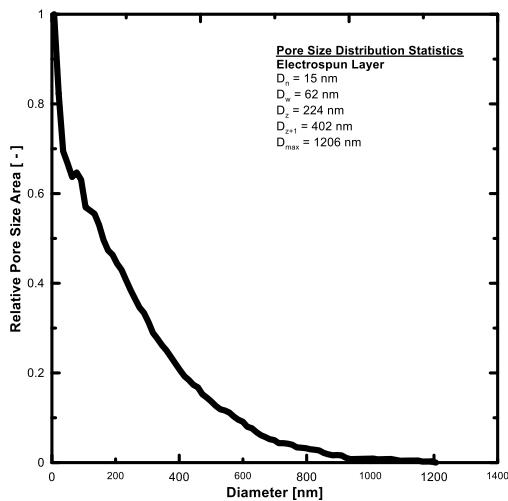
(a)



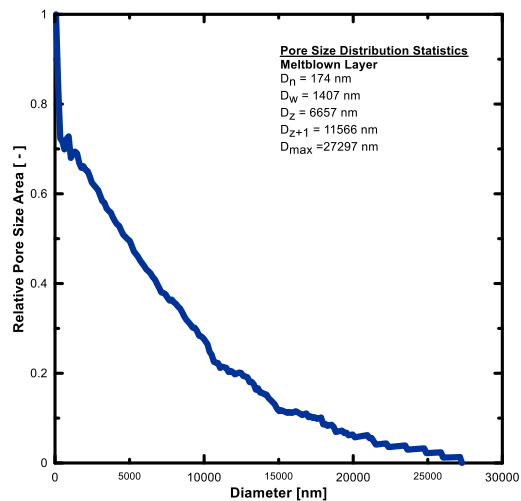
(b)

Průměry vláken (a) ES a (b) MB materiálů

Morfologie nano- a mikrostrukturovaných filtračních materiálů – distribuce velikostí pórů



(a)

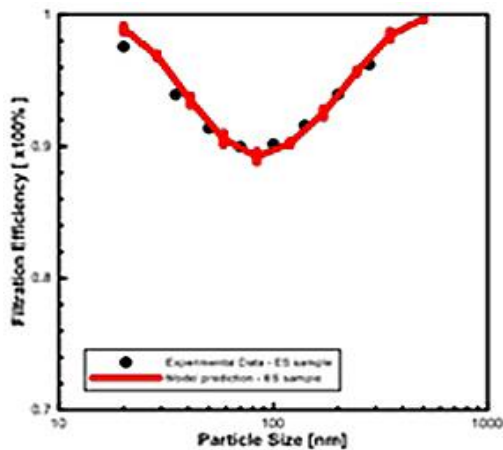


(b)

Distribuce velikosti pórů (a) ES a (b) MB materiálů

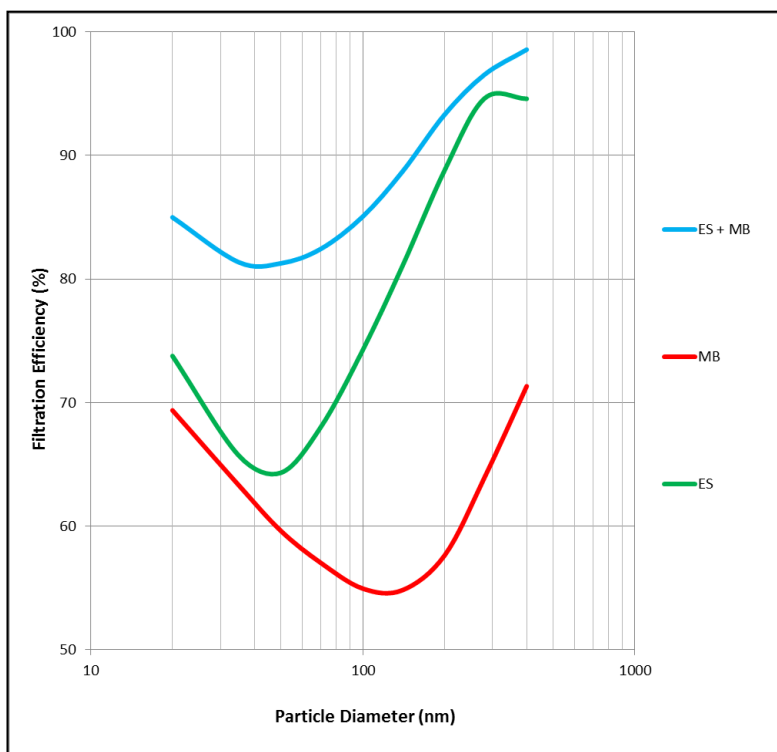
Experimentálně stanovená hodnota pro ES nanostrukturu = 280 nm

Srovnání experimentálních a vypočtených hodnot



Srovnání zachytu velmi jemných částic předpovězených z 3D modelu (červená linka) a stanovených experimentálních dat (černé body) pro ES materiál

Filtrace vzduchu



Experimentální data pro ES (plošná hmotnost 0,2 g/m²), MB (plošná hmotnost 25 g/m²) a ES+MB filtrační materiály při čelní rychlosti 48,3 cm/s

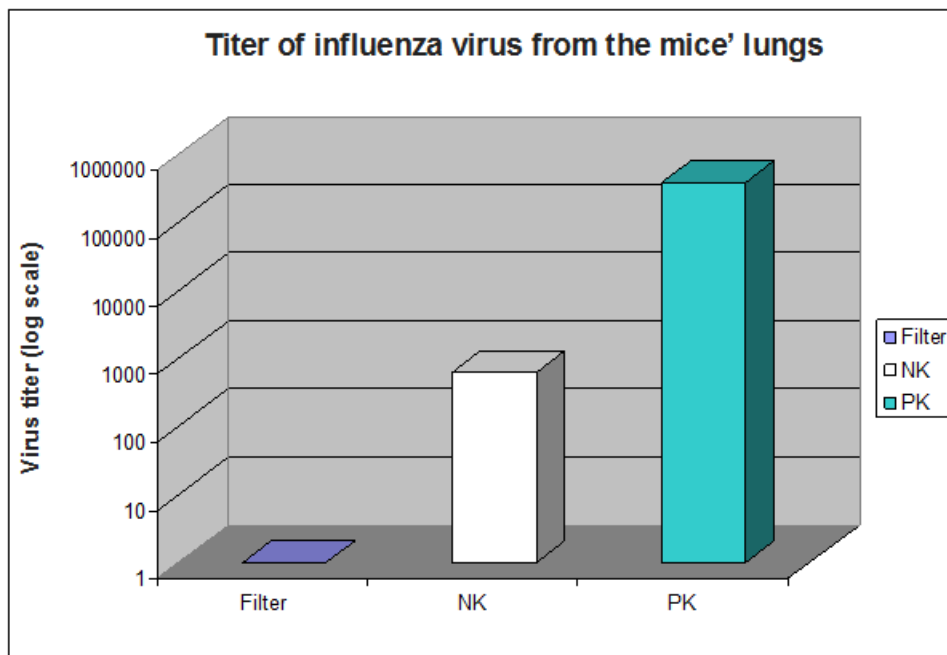
Záchyt chřipkových virů nanostrukturovanými filtry

In vivo test – šíření infekce vzduchem



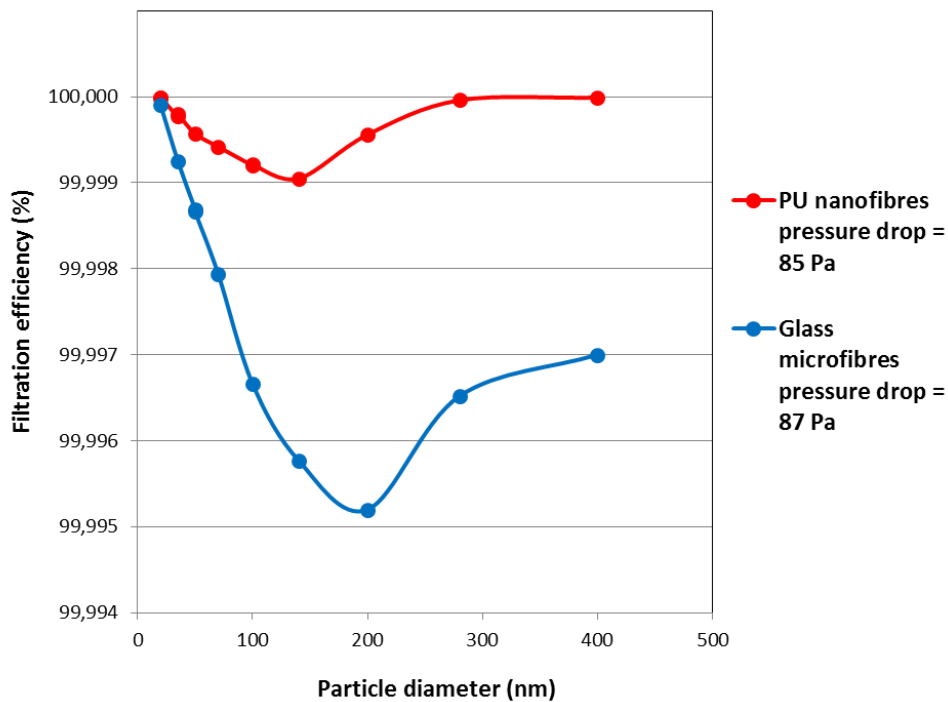
Tříkomorový box pro testování účinnosti záchytu virů nanostrukturami

Záchyt virů chřipky nanostrukturami



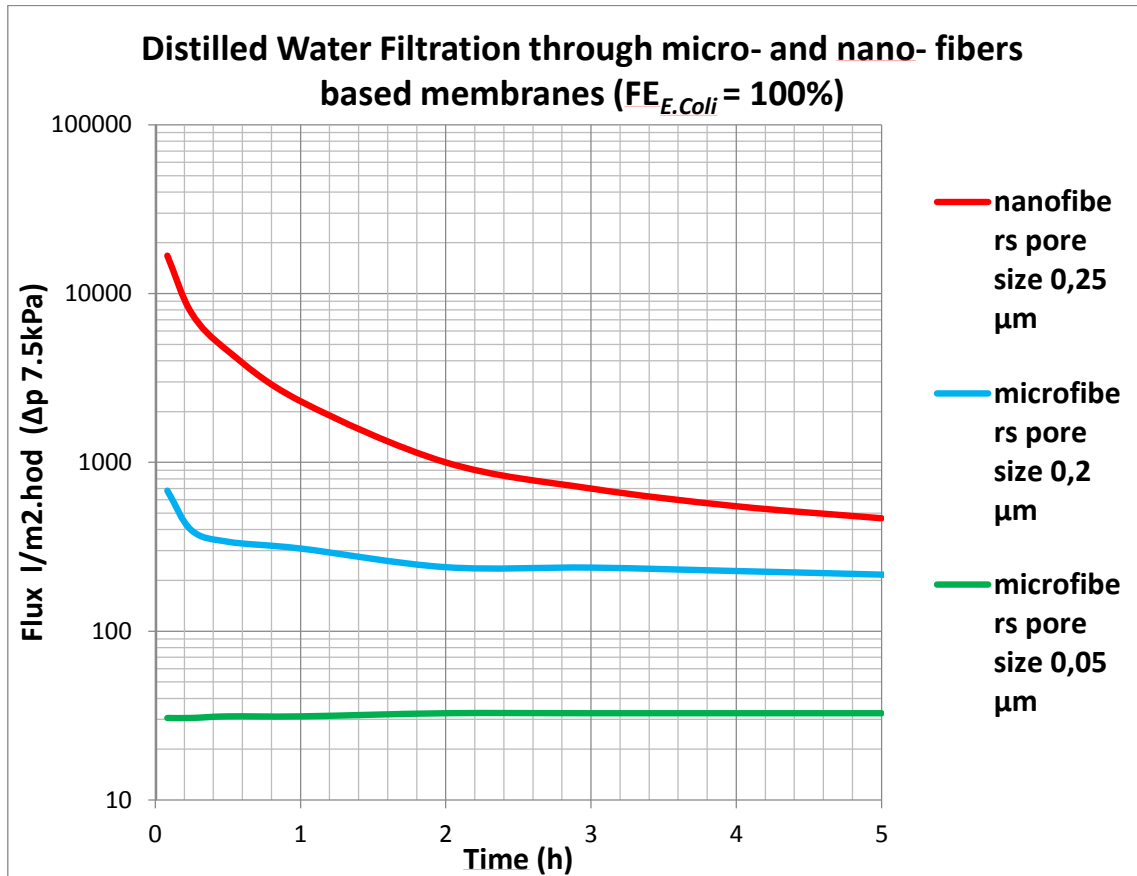
Vyhodnocení nálezu chřipkového viru v plicích přímo infikovaných myší a myší chráněných mikrostrukturovanou a nanostrukturovanou textilií

Srovnání filtrů do masek připravených ze skleněných mikrovláken s materiály z PU nanovláken při stejném tlakovém odporu



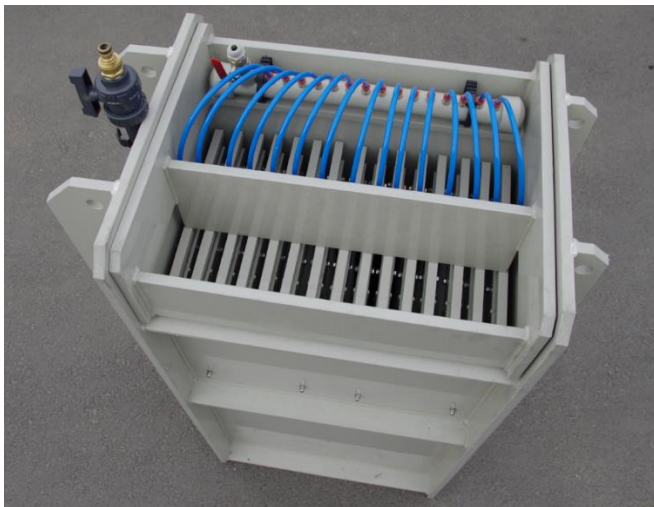
Filtrace vody

Srovnání toků přes membrány připravené z nanovláken a mikrovláken



Modul membránového bioreaktoru pro filtraci odpadních vod

- Celková plocha membrány SpurTex MF RF = 3.6 m²
- Koncentrace pevných látek v aktivovaném kalu = 16-20 g/l
- 30 s backwash každých 5 minut
- Vyčistí 720 l/den - spotřeba 5 členné domácnosti
- Snížení bakteriální kontaminace = 2 - 3 CFU/ml log removal po filtraci



Membránový bioreaktor



Deskový filtrační modul

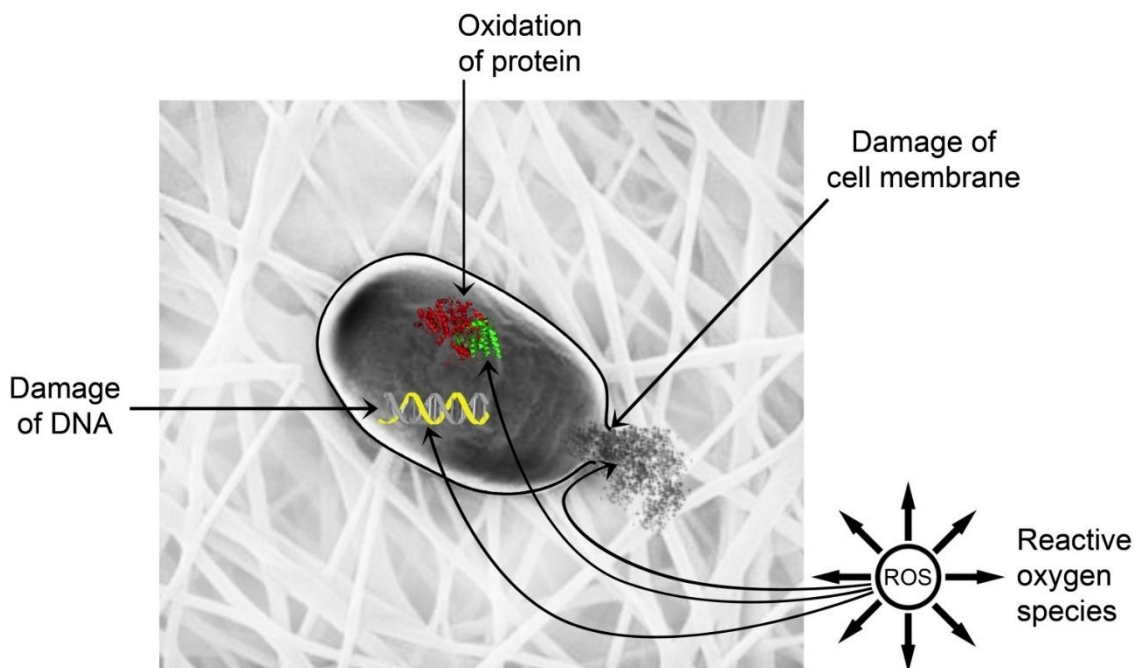
Příprava biocidních nanostruktur

Zakotvení biocidů do polymerních řetězců kovalentní vazbou

Syntéza polyurethanů modifikovaných ftalocyaniny, chlorhexidinem a polyhexamethylen biguanidem



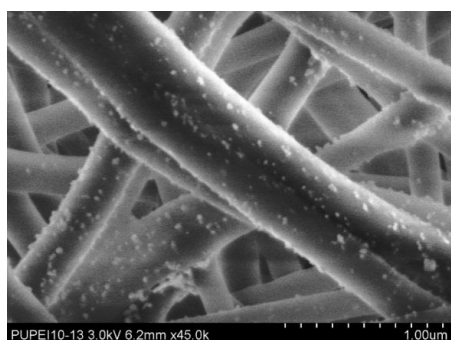
Předpokládané mechanismy deaktivace bakterií



Aplikace biocidních nanostruktur - Ekotoxicita extraktů z filtračních membrán

Akutní toxicita vs. aplikace nanostříbra

(testována na korýši *Daphnia magna* a zelené řase *Pseudokirchneriella subcapitata*)



PU nanovlákna modifikovaná nanoAg, zvětšení 45000×

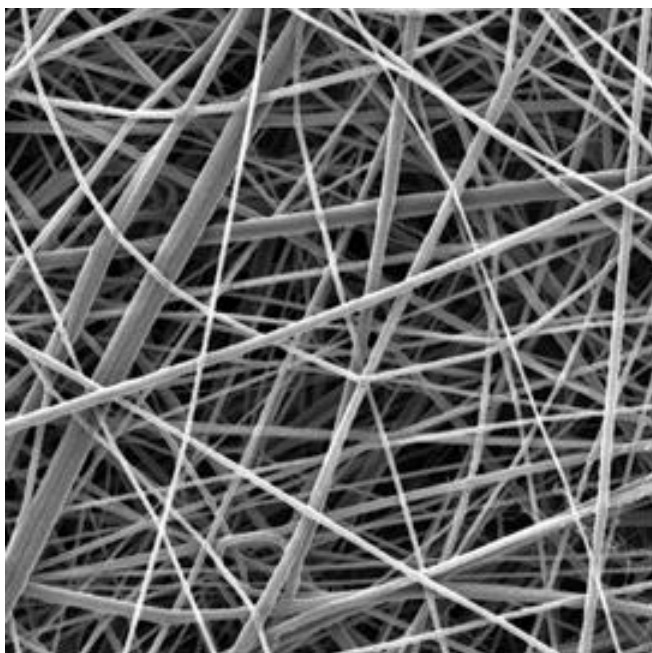
Uvolňování antibakteriálních úprav filtrů do extraktu při filtraci vody

Nanostructure modified by	Chlorhexidine Polyhexamethylene biguanid	Phtalocyanine	NanoAg
Loss of <i>Daphnia magna</i> ¹⁾	0	0	100 %
Inhibition of growth <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ²⁾	2,7 %	0	100 %

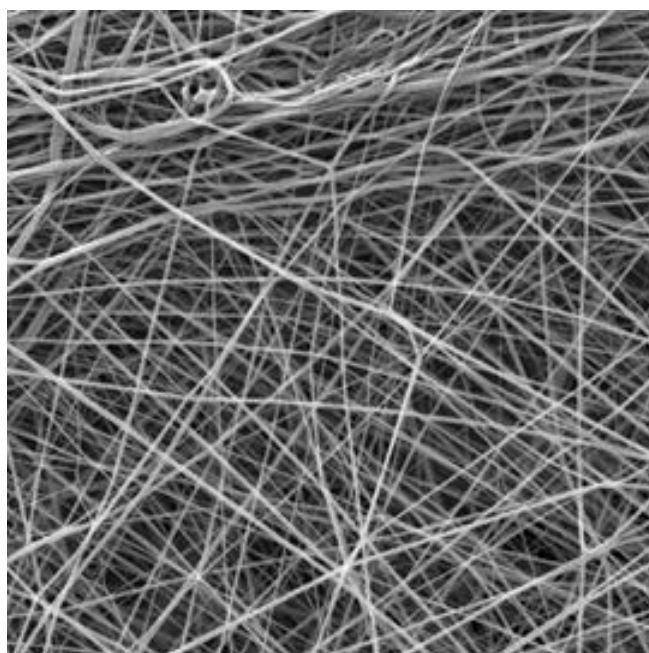
¹⁾ 24 h leaching, 24 h incubation

²⁾ 24 h leaching, 72 h incubation

Vliv velikosti pórů na deaktivaci účinnost biocidních nanostruktur

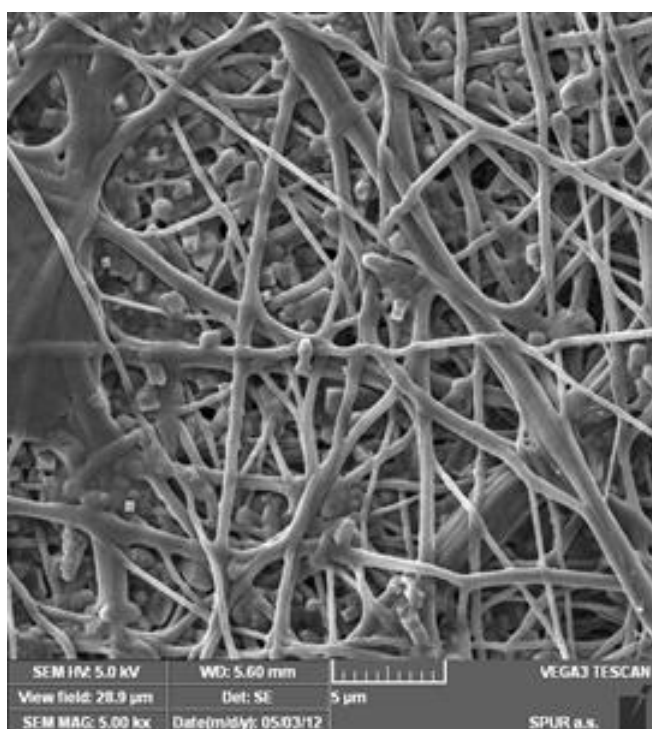


Otevřená nanostruktura s větší velikostí pórů,
zvětšení 5000×

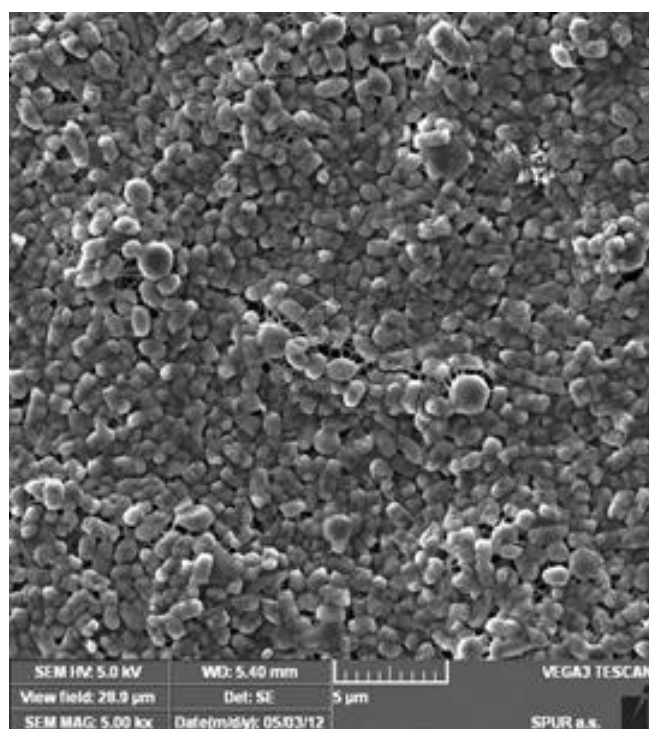


Planární nanostruktura, zvětšení 5000×

Vliv velikosti pórů na deaktivální účinnost biocidních nanostruktur

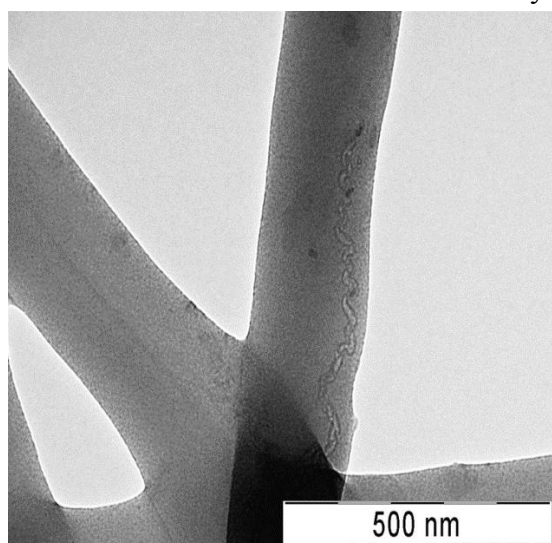


Bakterie zachycené uvnitř otevřené struktury,
zvětšení 5000×



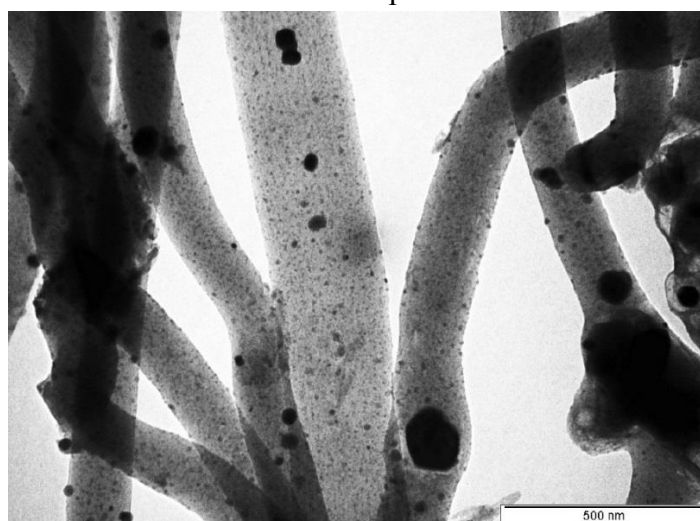
Filtrační koláč z bakterií *E. coli* na struktuře s
menší velikostí pórů, zvětšení 5000×

ES kompozitní nanostruktury
Zabudování uhlíkových nanotrubiček do nanovláken



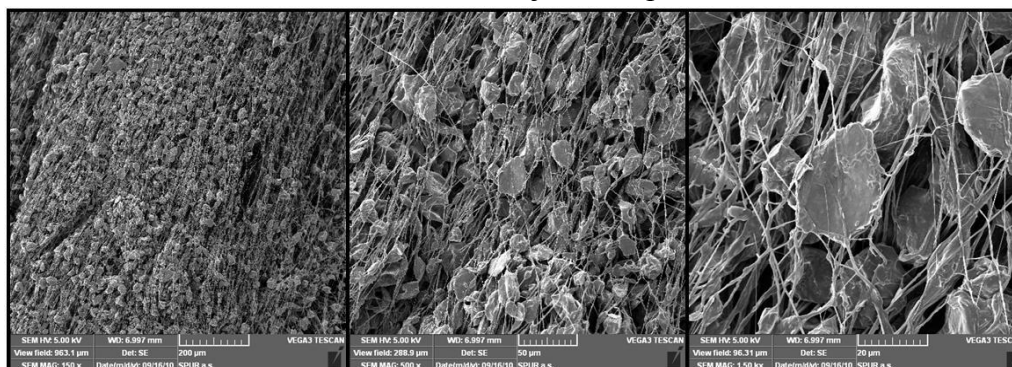
TEM snímky MWCNT v PU nanovláčkách

Zabudování keramického plniva do nanovláken

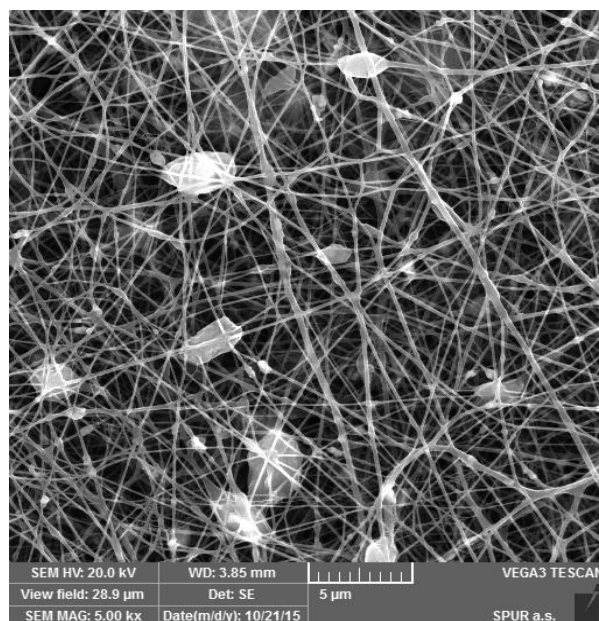


TEM snímky keramiky v PU nanovláčkách

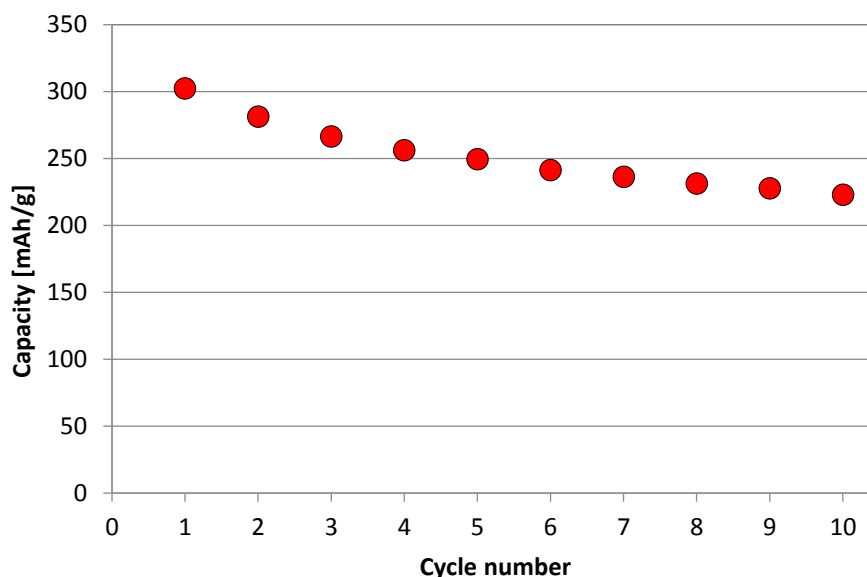
Zabudování interkalovaného nanojilového plniva do nanostruktur



SEM snímky nanostrukturovaného kompozitu z matrice EVA kopolymeru a vermikulitu připravené v elektrostatičném poli. Zvětšení 150×, 500× a 1500×
Aplikace kompozitních nanostruktur v elektrotechnice



SEM snímek kompozitní nanostruktury pro elektrodové materiály, zvětšení 5000×



10 vybíjejících cyklů superkapacitátoru připraveného z kompozitní nanostruktury

Aplikace kompozitních nanostruktur pro kapacitní deionizaci vody

Akumulovaný náboj CDI elektrod měřený v intervalu -1,2 až +1,2 V v 1 mol/dm³ KCl

Elektroda	Akumulovaný náboj (mC/cm ²) při rychlosti změny potenciálu 10 mV/s
Mikroporézní vrstva	93
Nanostrukturovaný kompozit	480

Závěry

Filtrace vzduchu

Modelování filtračního procesu

Ochranná funkce nanostrukturovaných filtrů proti přenosu viru chřipky
vzduchem na koloniích myši - in vivo test

Zpracování odpadní vody

Výhody nanovláknitých membrán pro účinné MBR

Morfologie antibakteriálních nanostruktur ovlivňuje jejich deaktivaci účinností

Ekologické aspekty nanostruktur modifikovaných biocidními činidly

Kompozitní nanostruktury

Aplikace do elektrodových materiálů používaných pro akumulaci energie
a kapacitní deionizaci vody

*Financial support from The Technology Agency of the Czech Republic (TH01030287 and TA 04010085)
is gratefully acknowledged.*

Originální design plastikářských výrobků – odkaz prof. Škarky

Görig Jan¹, Strážnický Přemysl¹, Strážnická Jarmila¹, Soukalová Radomila²

¹UTB ve Zlíně, Centrum transferu technologií

²UTB ve Zlíně, Fakulta multimediálních komunikací

E-mail: gorig@uni.utb.cz

SOUHRN:

Stupně volnosti designéra při vytváření návrhu vzhledu plastikářského výrobku jsou omezeny specifickými vlastnostmi polymerních materiálů promítajícími se do konstrukčních a technologických požadavků (požadavek rovnoměrné tloušťky stěny, zaoblení hran, konstrukce výztužných žebor, konstrukce úchytů, technologické úkosy, umístění vtoků, atd.). Na druhé straně ale právě specifické vlastnosti plastů dávají designerům nové, v porovnání s jinými (tradičními) materiály zcela unikátní možnosti směřující k originálním designům. Ty pak přinášejí konkurenční výhodu na trhu výrobků, v nichž jsou ztělesněny a současně splňují zákonný požadavek individuální povahy pro získání dalšího, tentokrát právního monopolu – účinné průmyslově právní ochrany průmyslovým vzorem.

Skutečným mistrem ve specifické oblasti designu plastikářských výrobků byl nedávno zemřelý pan prof. Pavel Škarka. Jeho přínos v této oblasti se pokusíme v této přednášce dokumentovat přehledem chráněných inovativních řešení designu výrobků, které v průběhu let vytvořil on a jeho žáci.

1. Úvod

Známou a dnes již i průmyslovými subjekty přijímanou skutečností je to, že originální design výrobků přináší konkurenční výhodu na trhu. Např. [1] uvádí, že aplikace průmyslového designu přináší mimo jiné upevnění pozice na stávajících trzích, podporu průniku na nové trhy, trvalou konkurenceschopnost a jedinečnost, navýšení obratu a zvýšení zisku, zvýšení kreditu u partnerů a zákazníků, podporu budování značky a zviditelnění na veletrzích, konferencích a soutěžích.

Je zřejmé, že tyto funkce může plnit pouze design dostatečně jedinečný a účinně chráněný proti nežádoucímu kopírování a padělání. Tuto ochranu zajišťuje průmyslově právní ochrana designu průmyslovým vzorem. Podle legislativy platné v ČR - zákona č. 207/2000 Sb. o ochraně průmyslových vzorů... se průmyslovým vzorem rozumí vzhled výrobku nebo jeho částí spočívající zejména ve znacích linií, obrysů, barev, tvaru, struktury nebo materiálů

výrobku samotného nebo jeho zdobení - viz § 2 výše citovaného zákona. Podle § 3 až 5 téhož zákona je průmyslový vzor způsobilý průmyslově právní ochrany, pokud je

- nový (tzn. nebyl-li přede dnem podání přihlášky nebo přede dnem vzniku práva přednosti zpřístupněn veřejnosti shodný průmyslový vzor, při čemž průmyslové vzory se považují za shodné, jestliže se jejich znaky liší pouze nepodstatně).
- má-li individuální povahu (tzn. jestliže celkový dojem, který vyvolává u informovaného uživatele, se liší od celkového dojmu, který u takového uživatele vyvolává průmyslový vzor, který byl zpřístupněn veřejnosti přede dnem podání přihlášky nebo přede dnem vzniku práva přednosti).

Podobné podmínky pro účinnou průmyslově právní ochranu designu platnou na území celé Evropské unie zavádí nařízení Rady EU č. 6/2002 i pro průmyslový vzor Společenství.

Originalita designu je tedy nezbytnou podmínkou jak jeho výše uvedené prospěšnosti na trhu, tak i účinné průmyslově právní ochrany. Při tom je třeba vzít v úvahu, že vztažnou rovinou jedinečnosti (originality, individuální povahy) designu je v obou případech míra volnosti designéra a respektování znaků designu předurčených jeho technickou funkcí. Jedinečnost designu na trhu je posuzována především subjektivně zákazníky, zatím co pro posouzení individuální povahy se v zápisné praxi a zejména pak v praxi druhoinstančních sporných řízení patentových úřadů a soudů vyvinuly mechanismy objektivizace hodnocení originality designu.

2. Míra volnosti versus originalita u plastikářských výrobků

Např. [2] pro aplikaci míry volnosti designéra ve výmazovém řízení průmyslového vzoru uvádí: Při posuzování individuální povahy (také při posuzování rozsahu ochrany) se přihlíží k míře volnosti, kterou měl při vývoji průmyslového vzoru jeho původce (§5(2), §10(2) výše citovaného zákona č. 207/2000 Sb.). Je-li míra volnosti designéra malá, je třeba hledat takovou námitku, která se co nejvíce shoduje v těch znacích, ve kterých pozorovatel, který je informovaným uživatelem, bude hledat případné odlišnosti.

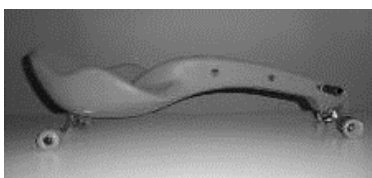
Obdobně pro respektování znaků designu předurčených jeho technickou funkcí se ve [2] uvádí: Při hodnocení způsobilosti průmyslového vzoru k zápisu (také při posuzování rozsahu ochrany) se nepřihlíží ke znakům, které jsou předurčeny technickou funkcí průmyslového vzoru (§7(1), §10(1) výše citovaného zákona č. 207/2000 Sb.). Toto ustanovení nelze vykládat tak, že konstrukční znaky nelze pokládat za znaky vzhledu. Tomuto ustanovení je nutno rozumět tak, že se nepřihlíží k těm znakům, které jsou v průmyslovém vzoru stejné

jako v jiném známém vzoru proto, že jejich přítomnost je nutná pro funkci, kterou mají plnit oba porovnávané vzory, a jejich vzhled je touto funkcí předurčen.

V další části přednášky se budou autoři snažit na praktických příkladech zapsaných průmyslových vzorů ČR (CZ) a průmyslových vzorů Společenství (RCD) dokumentovat invenci designérů vybraných plastikářských výrobků ve výše uvedeném kontextu individuální povaha (jedinečnost, originalita) průmyslového, versus míra volnosti designéra limitovaná znaky výrobků předurčenými jeho technickou funkcí, resp. u plastikářských výrobků specificky limitovaná požadavky technologickými.

Příkladem mohou být např. lisované nebo vstříkované plastové výrobky. U nich lze poměrně velmi přesně definovat technicky předurčené technologické a funkční parametry limitující míru volnosti designéra. Podle [3] mezi klíčové konstrukční principy, které musí konstruktér zvážit, patří tloušťka výlisku, úkosy, tvar a tloušťka žeber, zaoblení a další. Přestože konstruktér nezná v tuto chvíli přesný dopad na výrobu, musí tyto parametry definovat před zajištěním nástroje do materiálu, dokud jsou náklady na změny minimální.

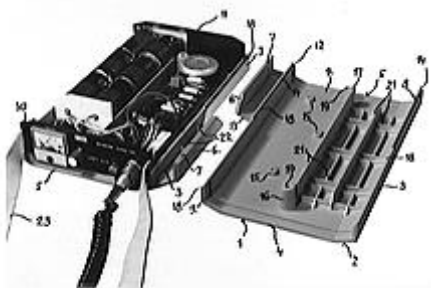
Po celou dobu konstrukce se konstruktéři musí snažit udržet stejnou tloušťku stěn na celém modelu. Jakákoliv větší nerovnoměrnost může způsobit problémy typu vnitřních vzduchových kapes, propady povrchu, nepředvídatelná smrštění a v neposlední řadě prodloužení celého cyklu. Je-li změna tloušťky nezbytná, měla by být plynulá, aby umožňovala hladký průtok materiálu bez vytváření míst s vnitřním pnutím, které mohou způsobit rozpad dílu a to buď během testování a vynutit si nový návrh dílu nebo přímo při vstříkování plastu a vyvolat další náklady na úpravu formy. Dále uvedený příklad zapsaného průmyslového vzoru Společenství prof. Škarky a jeho žáka dokumentuje, že splnění tohoto technologicko – funkčního požadavku nemusí být na závadu originality (individuální povahy designu)



RCD 002108381-0003

Při návrhu žeber je důležité pamatovat na to, že jsou součástí konstrukce jen kvůli zvýšení pevnosti a nemělo by docházet ke kompromisům z důvodu estetiky výlisku.

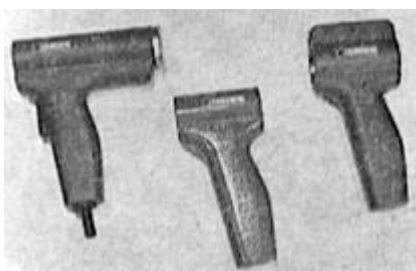
Konstruktéři obvykle při jejich návrhu postupují podle standardních metod. Konkrétní uspořádání systému žebor může být ale originální:



CZ 19190



Velké množství plastových výlisků má problémy v důsledku ostrých rohů a nedostatečných poloměrů zaoblení. Ostré rohy vytváří místní vnitřní pnutí, důsledkem čehož může být popraskání a předčasný rozpad plastového dílu. I tento technologický požadavek byl i zde pojat s tvůrčí originalitou, jak opět ukazují průmyslové vzory z provenience prof. Škarky:



CZ 6430

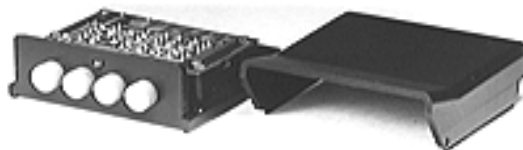


RCD 000659511-0001

Základna by měla být u žebor nebo úchytů zaoblená pro lepší rozložení namáhání. Pokud by tomu tak nebylo, zatížení by nebylo rozloženo rovnoměrně a jeho špičky by vedly k rozlomení a rozpadu dílu. Na druhou stranu, pokud by zaoblení bylo příliš velké, docházelo by k přílišnému zhutnění materiálu a to by vedlo ke vzduchovým kapsám nebo propadům povrchu během formování. Ty samé principy platí v místech, kde se dotýká žebro nebo úchyt hrany dílu. Praktická aplikace je opět zřejmá z chráněných designů z dílny prof. Škarky:

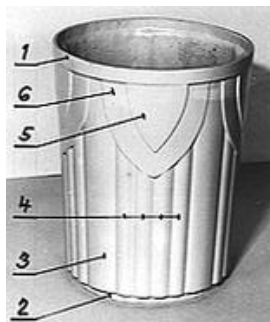


CZ 14120

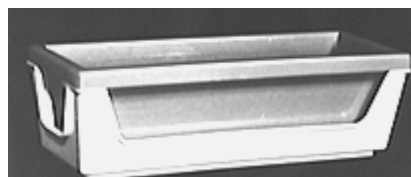


RCD 002157826-0001

Úkosový úhel je důležitým technologickým parametrem, který umožňuje bez problémů vytáhnout vylisek z dutiny formy.. Dále jsou uvedeny příklady výrobků, u nichž je úkos pojat nenásilně jako součást celkového konceptu designu:



CZ 19180



CZ 13725

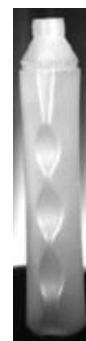
3. Příklady originálního designu plastikářských výrobků z dílny prof. Škarky

Příkladem tvůrčího přístupu designérů při současném využití specifických technologických i užitných vlastností plastů mohou být vysoce originální designy jednoduchých a v základním tvarovém konceptu technickou funkcí jednoznačně předurčených výrobků – konkrétně:

3.1 Lahve



CZ 27276- Láhev



CZ 28326 – Láhev

Originalita výše uvedeného designu lahví je nejlépe patrna v porovnání s běžnými výrobky:



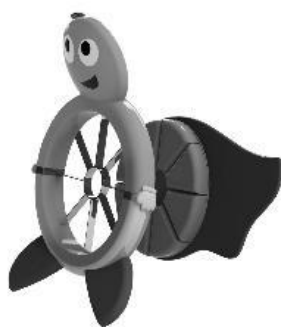
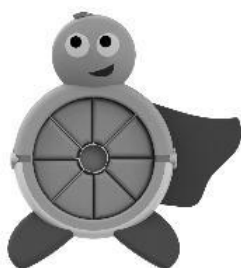
[6]



[7]



3.2 Kráječe na ovoce



RCD 001389589-0001 - Kráječe, neelektrické [pro domácnost]

Pro porovnání opět běžné výrobky se srovnatelnou funkcí:

[8]



[9]



[10]





[11]



[12]

3.3 Dózy na potraviny (svačinky pro děti)



RCD 002317073-0001 - Nádoby na potraviny

Běžné výrobky se srovnatelnou funkcí:



[13]



[14]

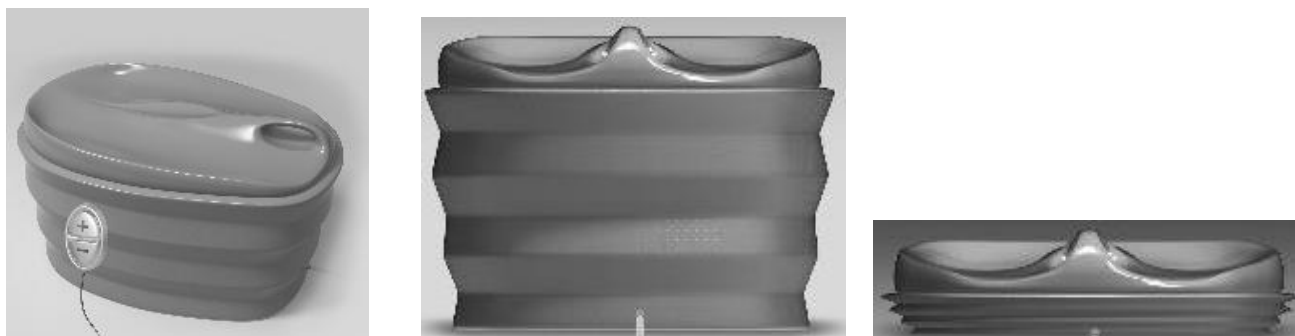


[15]



[16]

3.4 Zvedací sedátka do vany



RCD 002411462 - Sedátka do vany (pro špatně mobilní)

Běžný výrobek se srovnatelnou funkcí:



[17]

3.5 Zahradní kolečko (ruční vozík)



RCD 002157834-0001 - Ruční vozíky

Běžné výrobky se srovnatelnou funkcí:



Slovní vyjádření originality designu podle RCD 002157834-0001 v porovnání s běžnými výrobky – analogie sporných řízení u průmyslových vzorů:

nosná konstrukce (tvar, zaoblení, hrany)

korba (tvar, rozměry, zaoblení, hrany)

kolečko (tvar, rozměry, struktura povrchu, zaoblení) – jedinečnost tvarového řešení – koule.

3.6 Nové, zcela originální výrobky

Sprchová hlavice k nasazení na ruku:



RCD 002452862-0001 - Sprchové hlavice (na jednu ruku)

Obuv na ruce:



RCD 002108373-0001 - Obuv na ruce (pro handicapované)

4. Osobnost prof. akad. soch. Pavla Škarky (26. 7. 1942 – 8. 9. 2014) [4]



Jeho profesní působení bylo velmi široké, od drobných ručních nástrojů, ve kterých navázal na pionýrské aktivity svého učitele profesora Zdeňka Kováře v oblasti designérské ergonomie, až po složité strojní systémy. Ve své tvorbě se rovněž věnoval produktům pro zařízení kuchyně, nádobám a obalovému designu, nábytku a dalším interiérovým prvkům. Nelze opomenout ani designérské návrhy nejrůznějšího nářadí, měřicích přístrojů, tiskařských, dřevoobráběcích, řezačských a obuvnických strojů. Zabýval se také designem dopravních prostředků - s jeho jménem je spojen například návrh kabrioletu Škoda Felicia, motocyklu Dandy nebo motorových koloběžek, které získaly řadu ocenění.

Jako pedagog působil vždy v oboru průmyslového designu, nejprve na zlínské katedře VŠUP v Praze, později na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Působil v mnohých akademických funkcích – v roce 1990 byl jmenován profesorem; byl prvním děkanem Fakulty multimediálních komunikací UTB ve Zlíně, proděkanem pro rozvoj a hlavně vedoucím pedagogem oboru průmyslového designu. Jeho studenti řešili mnohé úkoly v široké škále průmyslového designu, mnohdy s přesahem do nábytkového či automobilového designu, hraček a herních pomůcek pro děti, a získali velmi četná ocenění v tuzemsku i zahraničí. Společně se studenty Technické univerzity Ostrava spolupracovali studenti UTB na vývoji auta StudentCar.

Stručný profesní životopis:

Vzdělání:

1961–1967: Vysoká škola uměleckoprůmyslová v Praze, akademický sochař

1967–1968: Hochschule für Bildende Künste in Berlín, stipendium UNESCO

Praxe:

1959-1961: VÚGPT Zlín

1968-1973: svobodné povolání

1973-1989: Vysoká škola uměleckoprůmyslová v Praze, detašovaná katedra designu ve Zlíně, odborný asistent, docent

1989-1999: Vysoká škola uměleckoprůmyslová v Praze, detašovaná katedra designu ve Zlíně, vedoucí katedry, profesor

1999-2014: vedoucí Ateliéru průmyslového designu UTB ve Zlíně

2002-2005: děkan Fakulty multimediálních komunikací UTB ve Zlíně

2005-2009: proděkan pro rozvoj FMK UTB ve Zlíně

Pobyt v zahraničí:

1992-1993: Design International Stuttgart, zahraniční praxe

2006: Technická univerzita v Košicích, stáž v rámci programu ERASMUS

Oblast odborného/uměleckého zájmu:

Produkt design

Grafický design

Filmová tvorba

5. Odkazy na literaturu

- [1] TVARŮŽEK, M.: Průmyslový design jako nástroj konkurenceschopnosti, seminář „Ochrana průmyslového designu“, TC AV ČR, Praha, 2012
- [2] POTUŽNÍK, J.: Odůvodnění návrhu na výmaz průmyslového vzoru, Jaroslav Potužník, 2009
- [3] Plachá-Králová, A. (2013). Principy konstrukce plastových výlisků [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.mmspektrum.com/clanek/principy-konstrukce-plastovych-vylisku.html>
- [4] Prof. akad. soch. Pavel Škarka (26. 7. 1942 – 8. 9. 2014). (2014). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from http://www.uvucr.cz/adm/medailon_skarka.pdf
- [5] Novoplast - výroba plastových lahví, uzávěrů. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.novoplast.cz/vyrobní-sortiment/plastove-lahve-uzavery-nadoby/>
- [6] PET láhve pro balení hořčice a kečupů. (2010). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.bosladna.eu/d28-pet-lahve-pro-baleni-horcice-a-kecupu-html.html>
- [7] Avon Pěna do koupele s vůní Růžové Magnólie 500 ml. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.prozdravi.cz/pena-do-koupele-s-vuni-ruzove-magnolie-500-ml.html>
- [8] Fackelmann Kráječ na jablka. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <https://www.datart.cz/Kuchynske-nacini-Fackelmann-Krajec-na-jablka.html>
- [9] Kráječ na jablka Vitamino. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.tescoma.cz/priprava-a-zpracovani-potravin/krajece-struhadla-kuchynske-nastroje/vitamino/642736-krajec-na-jablka-vitamino>
- [10] Kráječ na jablko/rajče. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <https://www.bonami.cz/p/krajec-na-jablko-rajce>
- [11] Börner V8 kráječ jablek. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.wsinternational.cz/borner-v8-krajec-jablek/>
- [12] Kráječ jablek Tyler Koziol. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from http://eshop.94minutes.cz/05C014_Krajec_jablek_TYLER_Koziol
- [13] Pro děti-Tyrrell Katz: Svačínové boxy. (2015). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.zivothrou.cz/obchudek/pro-deti-tyrrell-katz/svacinove-boxy/>
- [14] Dětský svačínový box s příborem lištička Rusty the fox. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <https://www.skibi.cz/detsky-svacinovy-box-s-priborem-listicka-rusty-the-fox>

[15] Lunch Pot, svačínový box, zelená. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from http://www.buydesign.cz/cz-detail-1216153-lunch-pot-svacinovy-box-zelena.html?utm_source=favi&utm_medium=cpc&utm_content=favi-13044&utm_campaign=favi-svacinove-boxy

[16] Svačínový box Boskop ve tvaru jablka, zelený. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.dokuchyne.cz/svacinove-boxy/svacinovy-box-boskop-ve-tvaru-jablka-zeleny-1.htm>

[17] Zvedák do vany Comfort Bather. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.audy.eu/zvedak-do-vany-comfort-bather>

[18] Ruční vozíky. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://shandong.all.biz/cs/rucni-voziky-g30773#.Vv4YzHpvCHt>

[19] Stavební kolečko s plastovou korbou 180 l. (2016). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from <http://www.kamir.cz/stavebni-kolecko-s-plastovou-korbou-180-llitru>

[20] Kolečko zahradní 100 l plast korba naf.kolo. (2013). [Online]. Retrieved April 01, 2016, from http://www.domapotrebuju.cz/cz/zbozi/310_0/kolecka-stavebni-rudly-voziky/kolecko-zahradni-100-l-plast-korba-naf-kolo-?id=44987

Změkčovadla ve vinylových podlahových krytinách

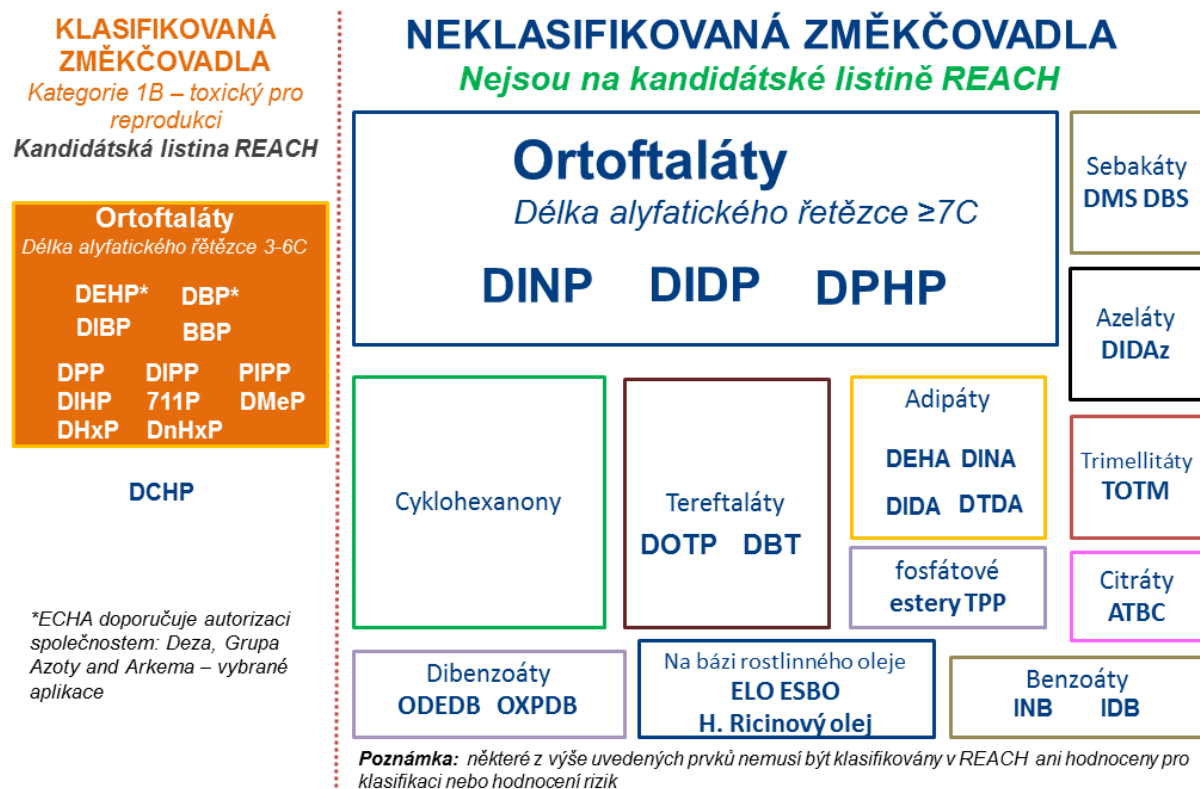
Marek Šindelář

* Fatra a.s., třída Tomáše Bati 1541, 763 61 Napajedla

Úvod

Fatra a.s. je tradičním českým výrobcem výrobků pro stavebnictví na bázi PVC. Produkty do stavebnictví zahrnují hydroizolační fólie, podlahoviny, lišty a profily. Fatra jako ostatní výrobci produktů z PVC reaguje na měnící se legislativní požadavky i názory odborných organizací týkající se vlastností a bezpečnosti svých produktů. Již řadu let je předmětem zájmu hodnocení použití změkčovadel, zejména ftalátů, z pohledu jejich účinku na zdraví a životní prostředí.

Změkčovadla se z 80–90 % používají při výrobě měkčeného PVC. Jsou to významné funkční látky, které mění fyzikální vlastnosti PVC a dávají tak nové možnosti jeho uplatnění z hlediska pružnosti a odolnosti. Ročně se globálně spotřebuje přibližně 6 milionů tun změkčovadel, z nichž evropská spotřeba činí více než 1,2 milionu tun. Rozdělení změkčovadel ukazuje Obr. 1.



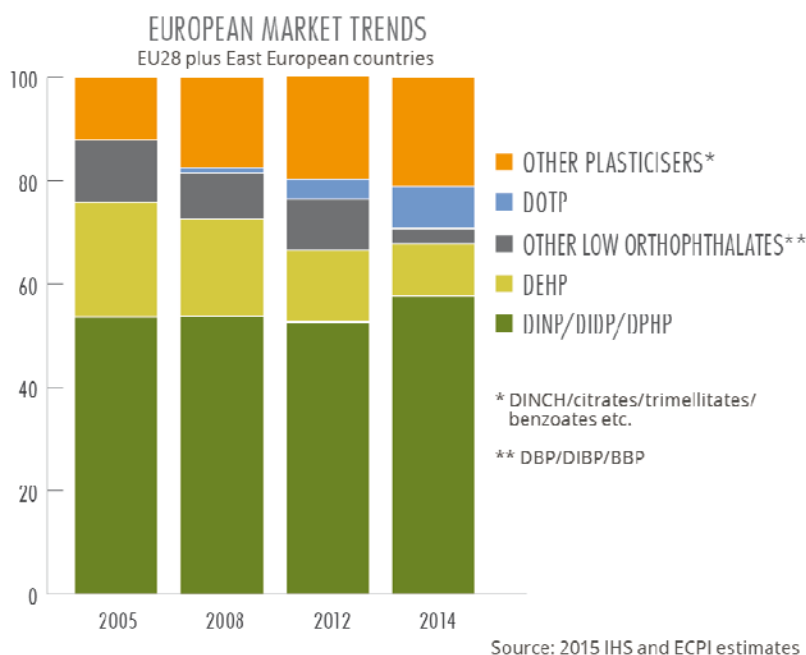
Obr. 1: Přehled změkčovadel, převzato z [1]

Nejvíce využívanými změkčovadly jsou ftaláty. Obecný pojem ftaláty zahrnuje skupinu cca 40 syntetických chemických látek odvozených od kyseliny ftalové (**estery kyseliny ftalové**). Chemická struktura ftalátů zahrnuje struktury typu **ortho**, **meta**, **para**. Nejpoužívanější jsou ortho-ftaláty, přehled nejnámějších ukazuje tabulka 1.

Tab. 1: Přehled nejznámějších orthoftalátů

Název	Zkratka	CAS číslo
Benzyl butyl phthalate (BBP)	BBP	85-68-7
Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	DEHP	117-81-7
Di(2-Propyl Heptyl) phthalate (DPHP)	DPHP	53306-54-0
Di(n-octyl) phthalate (DNOP)	DNOP	117-84-0
Diisobutyl phthalate (DIBP)	DIBP	84-69-5
Diisodecyl phthalate (DIDP)	DIDP	68515-49-1
Diisononyl phthalate (DINP)	DINP	28553-12-0
Diisooctyl phthalate (DIOP)	DIOP	27554-26-3
Di-n-butyl phthalate (DBP)	DBP	84-74-2
Di-n-hexyl phthalate (DNHP)	DNHP	84-75-3

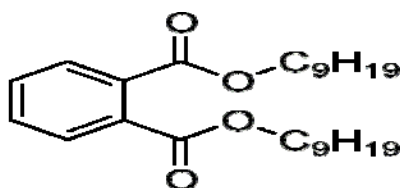
Z hlediska spotřeby představují v Evropě největší skupinu ftaláty s vysokou molární hmotností, zastoupené DINP/DIDP/DPHP, což dokumentuje Obr. 2.



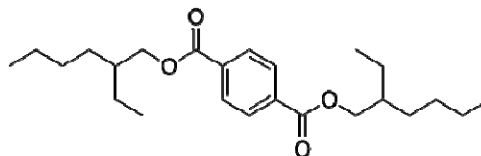
Obr. 2: Evropský trh ftalátů, převzato z [1]

Další podskupinou změkčovadel jsou tereftaláty (odvozeny od **esterů kyseliny tereftalové**), které jsou označovány jako „neftalátová“ změkčovadla. Patří sem di-iso-butyl-terephthalate (DBT) a di-octyl-terephthalate (DOTP nebo také DEHTP). Nabízí dobrou výkonnost při nízkých teplotách, lepší odolnost vůči extrakci v mýdlové vodě a nízkou těkavost. Obecně však vykazují nižší míru kompatibility s PVC než orthoftaláty.

DINP, ortoftalát,
ester kyseliny ftalové



DOTP, tereftalát,
ester kyseliny tereftalové



Obr. 3: Porovnání struktury ftalátových a „neftalátových“ změkčovadel

Ftalátová změkčovadla mají širokou škálu využití, byla proto podrobena rozsáhlému testování na možné zdravotní a environmentální účinky a patří mezi nejvíce zkoumané chemické látky. Všechna hlavní změkčovadla na bázi ftalátů (DINP, DIDP, DEHP, DBP a BBP) byla předmětem komplexního posouzení rizik Evropské unie provedených v rámci nařízení EU 793/93. Současné poznatky ukazují, že akutní toxicita ftalátů je nízká. Nemají mutagenní účinek, nejsou řazeny mezi karcinogeny. Hlavní zdravotní rizika spočívají v porušení hormonální rovnováhy. Některé orthoftaláty jsou klasifikovány jako endokrinní disruptory (kat. 1 nebo 2, DEHP, DBP a BBP).

V Evropě je bezpečné používání změkčovadel povoleno dle nařízení (ES) č. 1907/2006 REACH, které je základním legislativním požadavkem. Příloha XVII nařízení REACH omezuje použití šesti ftalátů.

Tab. 2: Ftaláty s omezeným použitím podle Přílohy XVII nařízení (ES) č. 1907/2006 REACH

Ftaláty	Omezení dle REACH, Příloha XVII
DEHP, DBP, BBP	Nesmí se používat (uvádět na trh) jako látky nebo ve směsích v koncentraci > 0,1 % hmot. v měkčených plast. materiálech sloužících k výrobě hraček a předmětů pro péči o děti .
DINP, DIDP, DNOP	Nesmí se používat jako látky nebo ve směsích v koncentraci > 0,1 % hmot. v měkčených plast. materiálech sloužících k výrobě hraček a předmětů pro péči o děti, které děti mohou vkládat do úst .

V lednu 2014 Evropská komise dokončila přezkoumání omezení ve vztahu k DINP a DIDP. Na základě hodnocení Evropské chemické agentury (ECHA) bylo konstatováno, že neexistují žádná nepřijatelná rizika pro jiné předměty než hračky a výrobky pro děti, které mohou děti vkládat do úst (nařízení (EU) 2015/326 ze dne 2. března 2015). DINP a DIDP jsou proto považovány za bezpečné pro použití ve všech běžných spotřebitelských aplikacích.

Přestože **neexistují legislativní omezení pro použití ftalátů ve stavebnictví**, zájem odborné i laické veřejnosti o tuto problematiku pokračuje. Někteří výrobci podlahových krytin na bázi PVC v nedávné době přešli k použití tzv. neftalátových typů změkčovadel. V současné době se jedná spíše o strategické rozhodnutí obchodní a marketingové povahy, směřující k vylepšení environmentálního profilu produktu jako celku.

Fatra a.s. používala v posledních letech k výrobě podlahových krytin DINP. Rozhodnutí, zda toto změkčovadlo nahradit za změkčovadla tzv. neftalátového typu, předcházelo rozsáhlé testování.

Experimentální část

Základní požadavky při náhradě ftalátových změkčovadel lze shrnout následovně:

- nesmí zhoršovat fyzikálně-mechanické ani jiné garantované vlastnosti konečného produktu (např. zhoršovat bilanci organických těkavých látek)
- nesmí způsobovat těžkosti při zpracování
- nesmí významně zhoršovat ekonomiku výroby i hotového produktu.

Průběh testování:

- Porovnání „neftalátových“ změkčovadel se standardem při stejném dávkování.
- K testování byli vybráni tito zástupci: fólie PODKLAD PK B201 a fólie TRANSPARENT PK.

1. Seznam laboratorních zkoušek, laboratorních zařízení a norem pro měření

Tab. 3: Laboratorně zkoušené vlastnosti na zkušebních tělesech

Název zkoušky	Zařízení	Metoda, norma
Tepelná stabilita – pásková metoda	Laboratorní dvouválcový kalandr T1 = 170 °C, T2 = 170 °C, t = 10 minut	Interní předpis
Dynamická tepelná stabilita (30 min.)	Laboratorní dvouválcový kalandr T1 = 170 °C, T2 = 170 °C, t = 5, 10, 15, 20, 25, 30 min.	Interní předpis
UV stabilita	QUV-B testr, 500 h, barevná změna HunterLab	ČSN EN ISO 4892, Interní předpis
Vzhled, odstín, kvalita povrchu, transparence	Měření barev – Ultrascan PRO – podložka bílá	ČSN 64 6210 čl. 12, 13 ČSN 01 1718, ČSN EN 10 105 – AO 2
Tvrдость ShD/23 °C	Tvrdoměr ShD	ČSN EN ISO 1183-1 imerzní metoda
Hustota – imerzní metoda (g/cm ³)		ČSN EN ISO 1183-1
Tažnost (%)		ČSN EN ISO 527-1, 3
Mrazuvzdornost (°C)		ISO 974
Těkavé látky (% , 125 °C/2h)	24 hodin kondicionace (23 °C), zvážení vzorku, sušárna – 2 hod, 125 °C, 0,5 hod. kondicionace (23 °C), zvážení vzorku	ČSN 64 0311, Interní předpis
FT-IR	FT-IR spektrometr Nicolet 308	ČSN EN 14372, Interní předpis
Reologie	Plastograf Haake - Rheodrive 16 + Rheomix OS +Planetmix 500 OS T=150°C, 30 ot/min, 80 g	Interní postup

2. Hodnocení samotných změkčovadel – analytická data

Tab. 4: Přehled základních vlastností testovaných změkčovadel

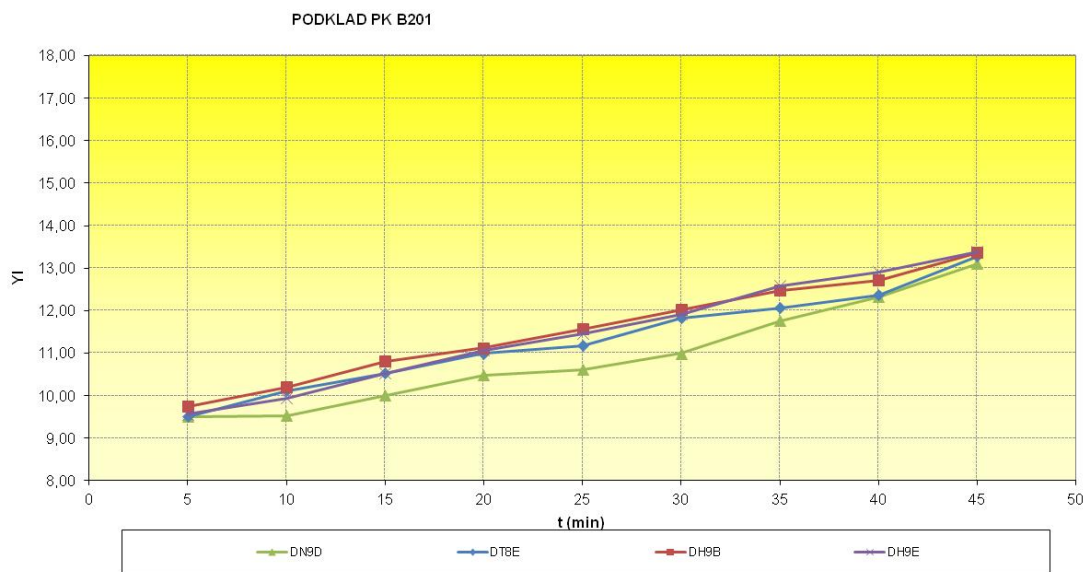
Název změkčovadla	Hustota (g/cm ³)	Bod varu (°C)	Barva (Hazen) (max.)	Molekulová hm.	Vzorec	Sorpce do PVC	Odpařivost 160 °C/2h
DN9D	0,972–0,974	>300	50	418,61	C26H42O4	25,02 %	0,09 %
DT8E	0,983–0,988	375	15	390,56	C24H38O4	24,62 %	0,13 %
DH9B	0,944–0,954	240–250	40	424,66	C26H48O4	23,39 %	0,18 %
DH9E	0,95	394		424,66	C26H48O4	22,97 %	0,17 %

3. PODKLAD PK B201

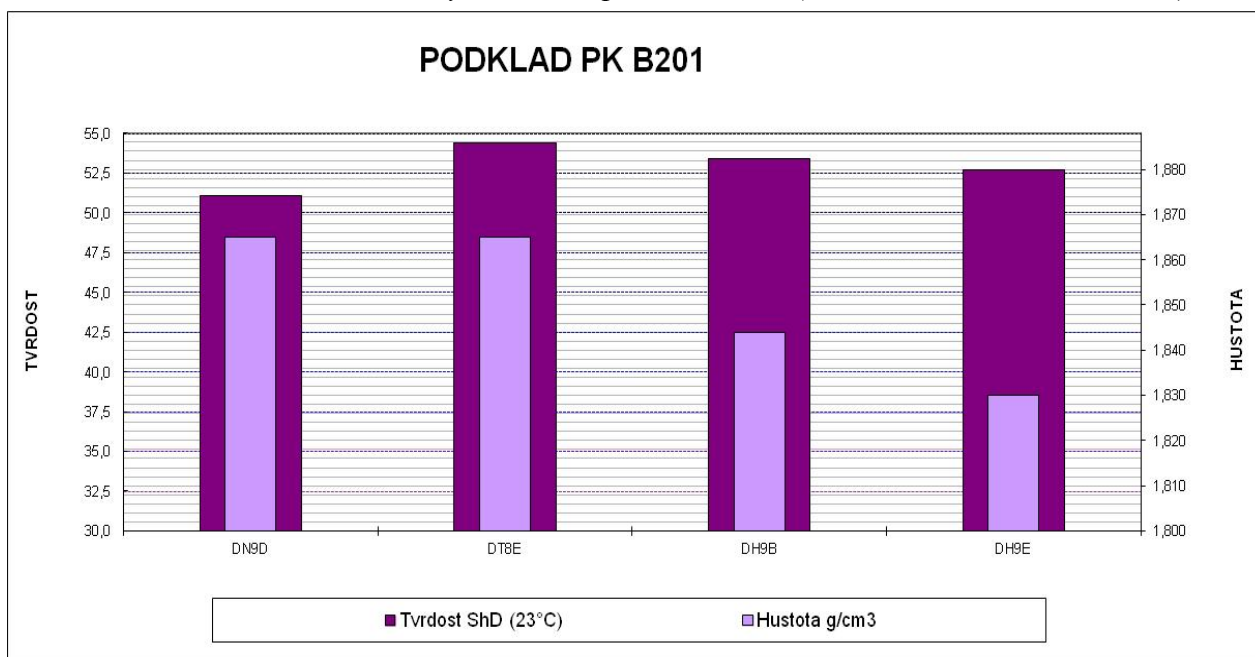
- Na laboratorním dvouválci byla připravena standardní receptura pro Podkladní PK B201, želatinace probíhala při 170 °C po dobu 10 min, tloušťka fólie 0,40 mm.
- Jako standardní změkčovadlo bylo použito ftalátové změkčovadlo s laboratorním označením DN9D, které bylo porovnáváno s „neftalátovými“ změkčovadly s laboratorním označením DT8E, DH9B a DH9E.

Tab. 5: Přehled vlastností testovaných změkčovadel v receptuře Podkladní PK B201

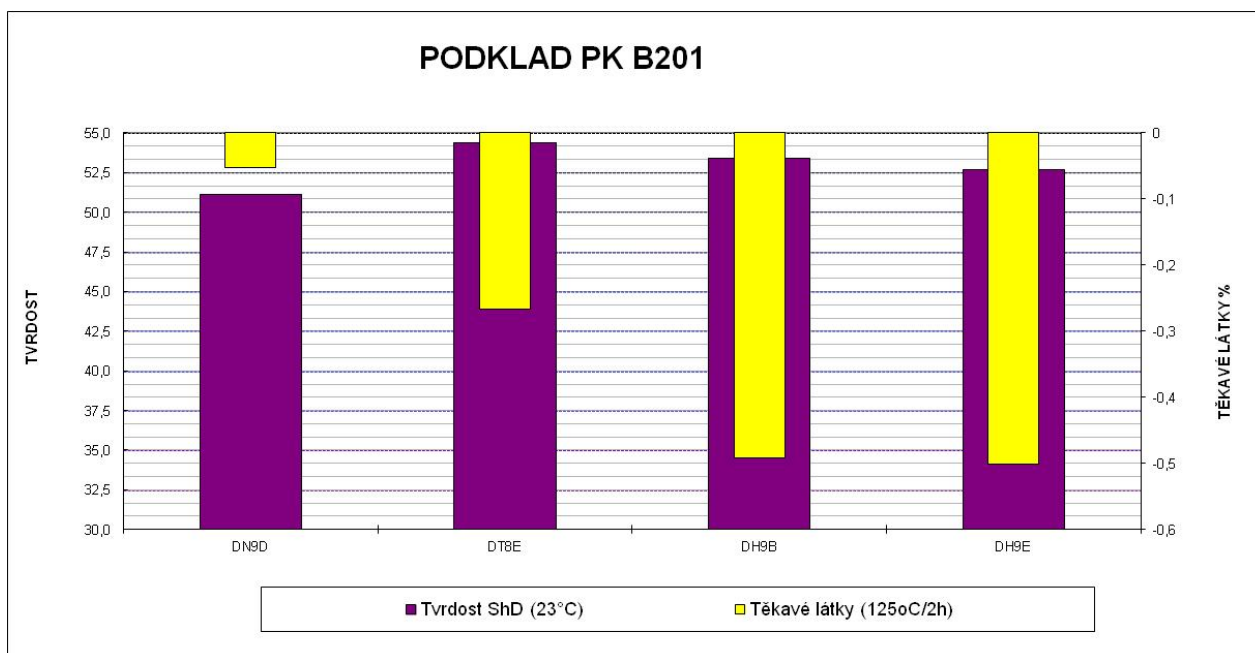
PODKLAD PK B201	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
phr změkčovadlo	41,509	41,509	41,509	41,509
phr stabilizátor	1,887	1,887	1,887	1,887
Tvrdość ShD (23 °C)	51,1	54,4	53,4	52,7
Hustota g/cm³	1,865	1,865	1,844	1,830
Dynamická stabilita (45 min)	Obr. 4	Obr. 4	Obr. 4	Obr. 4
Těkavé látky (125 °C/2h)	-0,052	-0,266	-0,492	-0,501
Lepení či vykvétání na válce	standard. chování	standard. chování	standard. chování	standard. chování
Charakter zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu



Obr. 4. PODKLAD PK B201 – dynamická tepelná stabilita (2V kalandr 170°C, 5–45 min.)



Obr. 5: PODKLAD PK B201 – tvrđost, hustota



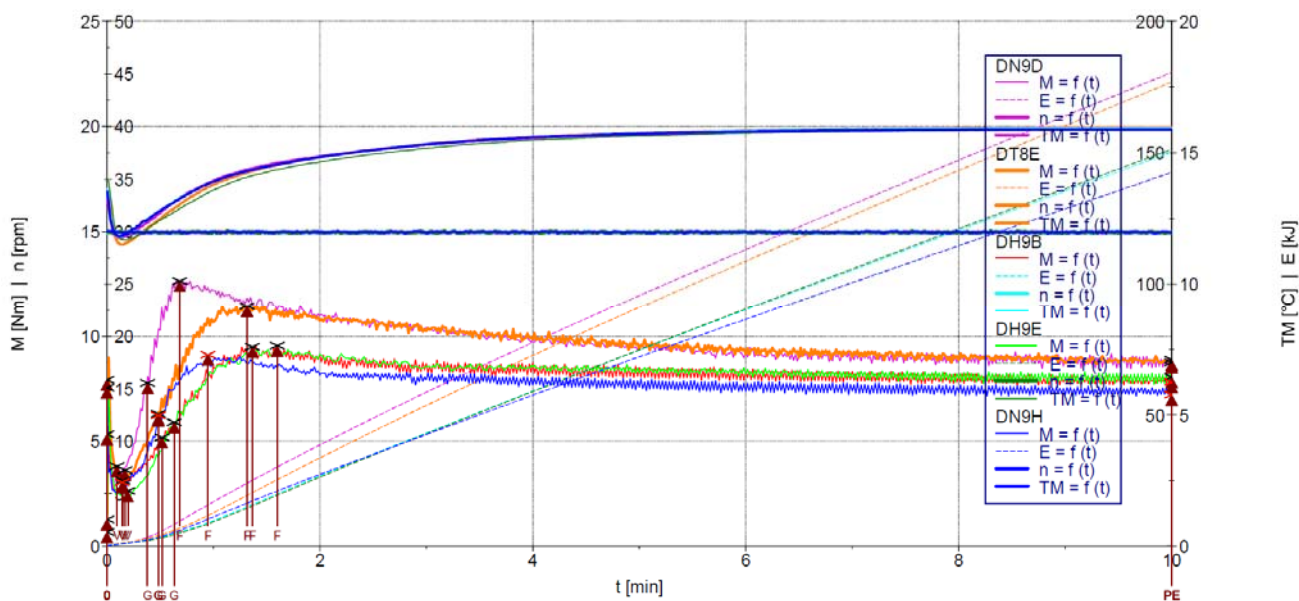
Obr. 6: PODKLAD PK B201 – tvrdost, těkavé látky

Tab. 6: PODKLAD PK B201 Reologie (Plastograf Haake) – zkušební receptura

PODKLAD PK B201	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
<i>SF (substituční faktor) vůči DOP</i>	1,05	1,05	1,07	1,07
phr změkčovadla	41,509	41,509	42,586	42,586
Tvrđost ShD (23 °C)	43,8	47,7	46,9	46,9

Tab. 7: PODKLAD PK B201 – výsledky reologie

150°C, 80 g, 30 ot, 10 min	Tvrđost 23 °C	Plastifikační čas			Rychlost disipace energie
PODKLAD B201		F			V-F
	(ShD)	(Min)	(N*m)	(°C)	(Kj* min ⁻¹)
DN9D	43,8	0,683	12,660	132,7	1,506
DT8E	47,7	1,317	11,450	142,4	1,630
DH9B	46,9	1,600	9,540	145,6	1,358
DH9E	46,9	1,367	9,490	141,3	1,236



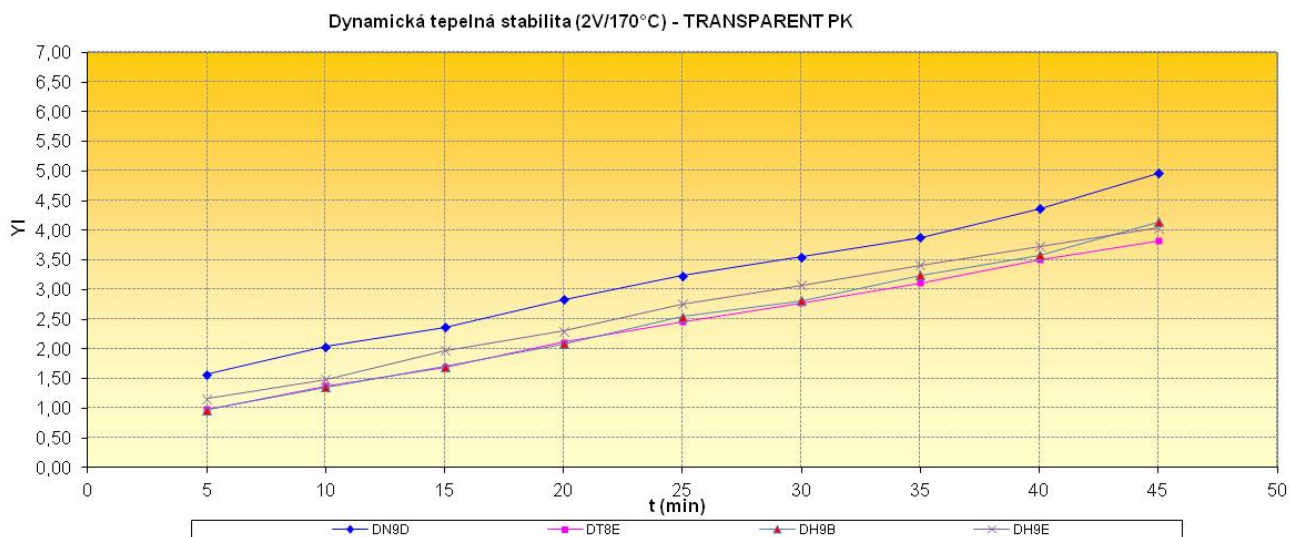
Obr. 7: PODKLAD PK B201 – graf reologických křivek

4. TRANSPARENT PK

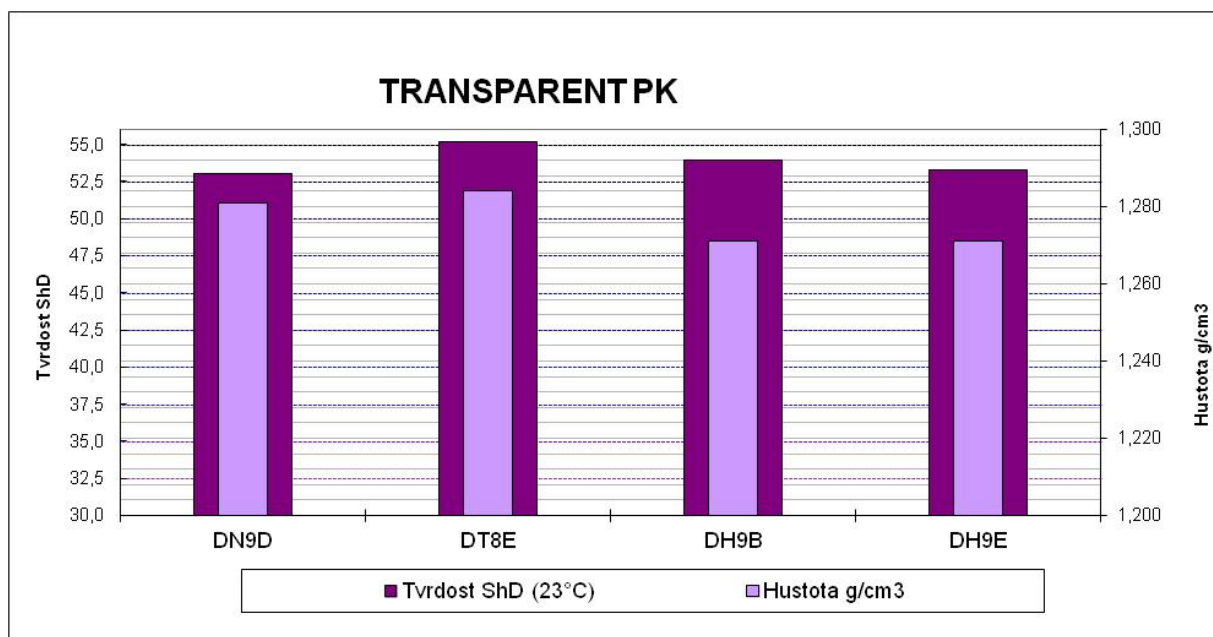
- Na laboratorním dvouválci byla připravena standardní Transparentní PK receptura, želatinace probíhala při 170 °C po dobu 10 min, tloušťka fólie 0,40 mm.
- Jako standardní změkčovadlo bylo použito ftalátové změkčovadlo s laboratorním označením DN9D, které bylo porovnáváno s „neftalátovými“ změkčovadly s laboratorním označením DT8E, DH9B a DH9E.

Tab. 8: Přehled vlastností testovaných změkčovadel v receptuře Transparent PK

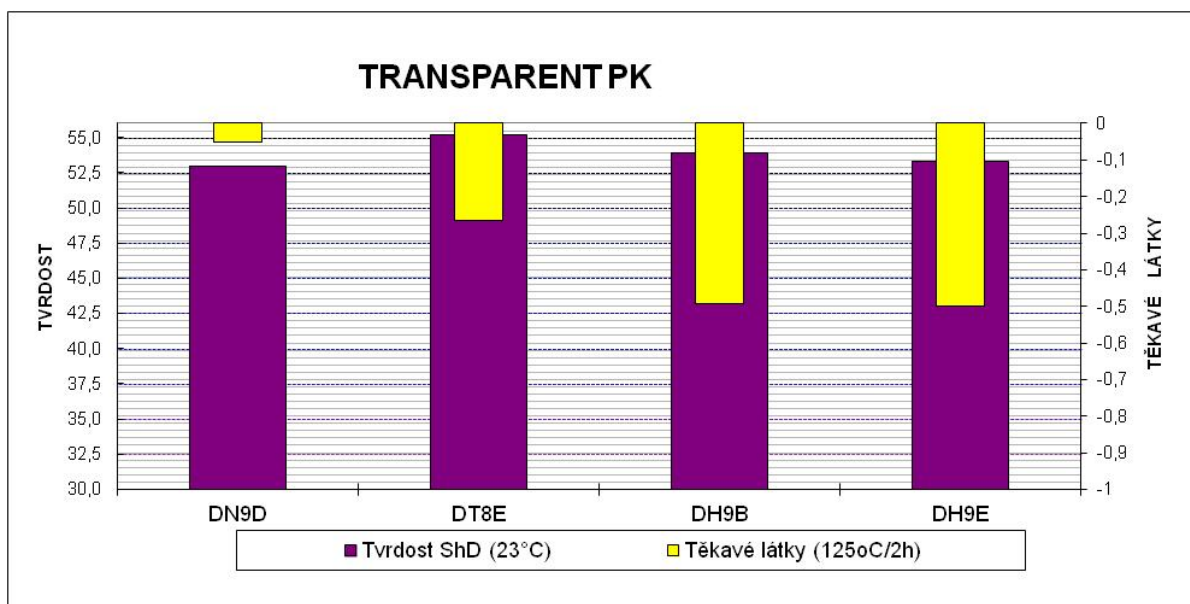
TRANSPARENT PK		DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
phr změkčovadla		32,180	32,180	32,180	32,180
phr stabilizátoru		2,020	2,020	2,020	2,020
Tvrдость ShD (23 °C)		53,0	55,2	53,9	53,3
Hustota g/cm ³		1,281	1,284	1,271	1,271
Tepel. stabilita pásková (180 °C) stabilimetr	MIN	40	40	40	40
Těkavé látky (125 °C/2h)		-0,220	-0,533	-0,673	-0,715
Chování, zápach		bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu



Obr. 8: TRANSPARENT PK – Dynamická tepelná stabilita (2V Kalandr 170 °C, 5–45 min.)



Obr. 9: TRANSPARENT PK – tvrdost, hustota



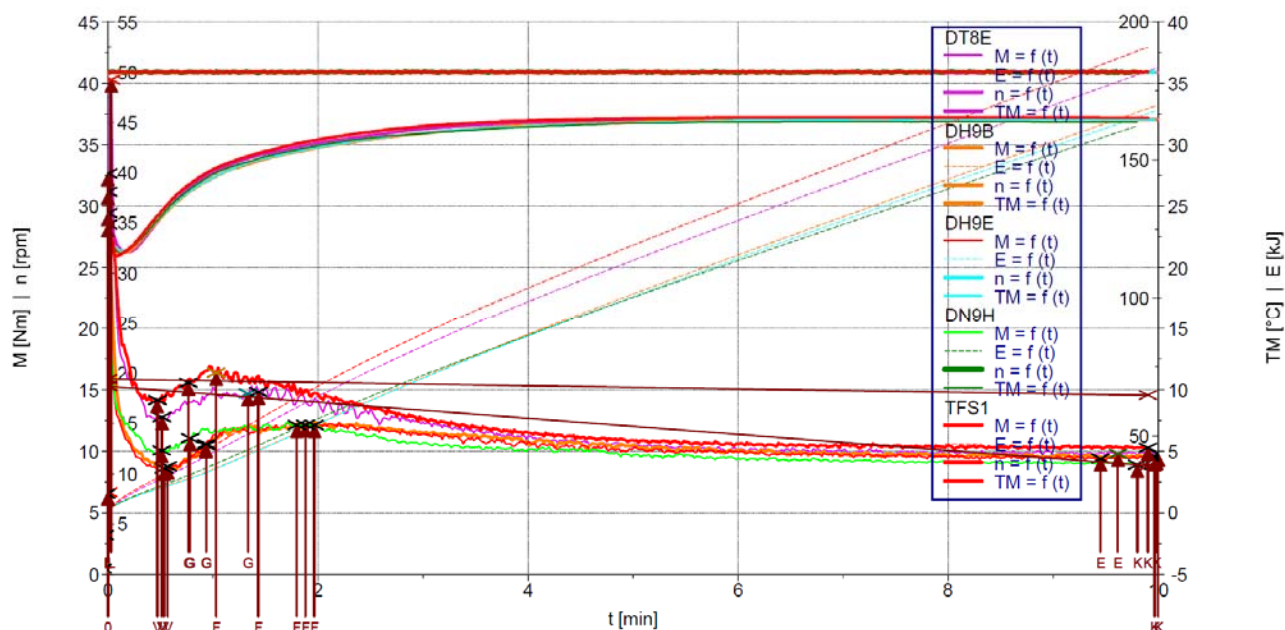
Obr. 10: TRANSPARENT PK – tvrdost, těkové látky

Tab. 9: TRANSPARENT PK – Reologie (Plastograf Haake) – zkušební receptura

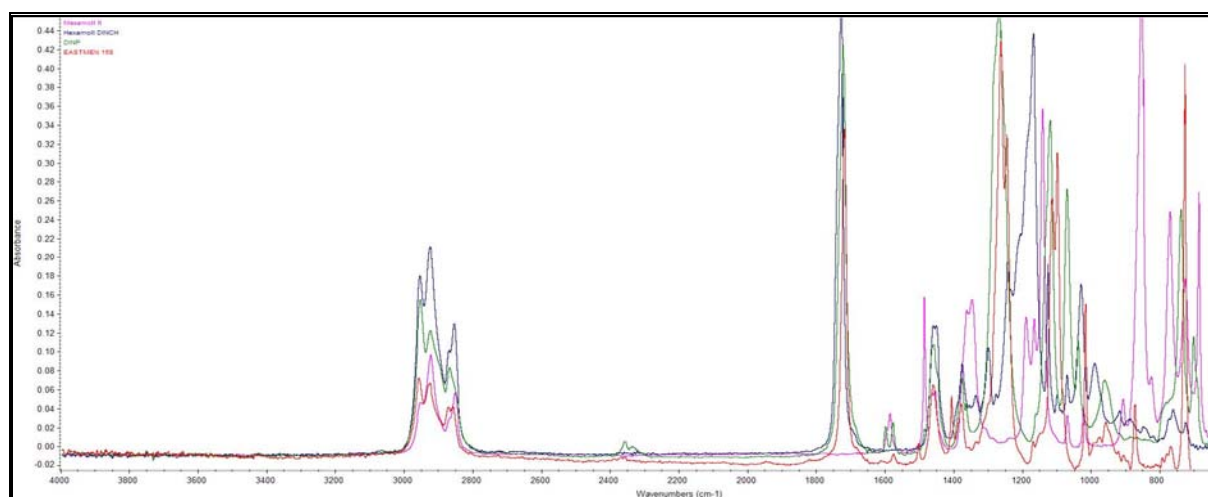
TRANSPARENT PK	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
SF (substituční faktor) vůči DOP	1,05	1,05	1,07	1,07
phr změkčovadla	32,167	32,167	32,882	32,882
phr stabilizátoru	2,0188	2,0188	2,0298	2,0298
Tvrđost ShD	53,6	53,5	50,5	50,9

Tab. 10: TRANSPARENT PK – Výsledky reologie

150°C, 65 g, 50 ot, 10 min	Tvrđost 23 °C	Plastifikační čas			Rychlost disipace energie
TRANSPARENT PK	F				V-F
	(ShD)	(Min)	(N*m)	(°C)	(Kj* min ⁻¹)
DN9D	53,6	1,031	10,39	147,1	4,8777
DT8E	53,5	1,433	14,82	151,7	4,478
DH9B	50,5	1,967	12,14	154,3	3,553
DH9E	50,9	1,881	12,17	153,9	3,525



Obr. 11: TRANSPARENT PK – graf reologických křivek



Obr. 12: FT-IR spektra změkčovadel – M2L-DH9E-DN9D-DT8E

Závěr

Laboratorně byla testována „neftalátová“ změkčovadla ze skupiny cyklohexanoátů (DH9B, DH9E) a tereftalátů (DT8E), jejich vlastnosti byly porovnány ke ftalátovému změkčovadlu DINP (DN9D). Srovnání bylo provedeno ve dvou zkušebních směsích pro podlahové krytiny v podkladní plněné a v transparentní směsi. Změkčovadla byla pro porovnání v recepturách dávkována 1:1. Byly zkoušeny těkavé látky, tvrdost, hustota, FT-IR apod. Pro studium reologického chování směsí byla provedena úprava dávkování změkčovadel dle daných substitučních faktorů. Analytickým rozbořem byly sledovány vlastnosti změkčovadel jako absorpce do PVC prášku a těkavé látky (odpařivost) při 160 °C.

DT8E:

Všechny zkoušené parametry jsou vyhovující. Hustota směsí je vyšší než s DN9D. Želatinační čas je mírně vyšší než s DN9D, tzn. DT8E je trochu pomalejší, tomu odpovídá i analytický rozbor. Z hlediska těkavosti je DT8E vůči DN9D mírně horší, ale zcela nejhorší je DH9B v rámci těkavosti. Dávkování není zcela jednoznačné, SF vůči DOP = 1,03–1,05 není ve všech směsích konstantní.

DH9B – cyklohexanoát:

Zkoušené parametry jako stabilita jsou vyhovující.

Nevýhoda: Želatinační čas se opět potvrdil jako nejvyšší ze všech testovaných změkčovadel. DH9B a DH9E jsou pomalejší než DT8E. Rovněž těkavostí dosahuje mnohem vyšších hodnot než ostatní změkčovadla.

Výhoda: Směsi s DH9B a DH9E mají nižší hustotu než směsi s DN9D i DT8E.

Ostatní parametry, chování směsi apod., jsou vyhovující. Dávkování vůči DN9D o DT8E je vyšší (SF vůči DOP = 1,07).

Tab. 11: Porovnání vlastností testovaných změkčovadel – shrnutí

Změkčovadlo	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
Substituční faktor (SF)	1,05	1,03–1,05	1,07	1,07
Dávkování	0	0	-	-
Pevnost	0	+	0	0
Tažnost	0	0	0	0
Hustota	0	-	+	+
Tepelná stabilita (180 °C)	0	0	0	0
Mrazuvzdornost	0	+	0	0
Těkavé látky (125 °C/2h)	0	-	--	--
Migrace	0	+	+	+
QUV	0	+	---	---
Rychlost želatinace, reometr	0	-	---	---
Zápach	0	0	0	0

Citace

[1] Změkčovadla a měkčené PVC, http://www.plasticisers.org/en_GB/media-publications/publications/factsheets/zmekcovadla-a-mekcenne-pvc

[2] Plasticisers, Orthophthalates, 23.3.2016, http://www.plasticisers.org/en_GB/plasticisers/Orthophthalates

3D tiskové materiály

Josef Doleček
Parzlich s.r.o.

3D tiskové materiály pod obchodní značkou Fillamentum uvádí na světových trh společnost PARZLICH s.r.o. z Hulína, patřící do holdingu NWT.

Additivní technologie zaznamenaly v uplynulých 10 let značný rozvoj, po uvolnění patentové ochrany na FDM technologii nastal ve světě doslova boom kategorie dostupných FDM 3D tiskáren, segment se nazývá "prosumer". Tato zařízení pokročila do dnešních dnů natolik, že se dnes otevírá jejich využitelnost i v profesionálním použití. Typicky se tento způsob používá pro prototypování a designovou tvorbu, ale čím dál častěji je možné se setkat s tisky konstrukčních dílů - buď pro maloseriové použití, či dočasné náhradní díly.

Pro tyto nové aplikační možnosti je ovšem nutno připravit i odpovídající materiály. Proto krom běžných 3D tiskových materiálů, jako je PLA a ABS, se objevují i mnohé jiné doposud netradiční polymerní materiály, tak aby pokryly škálu požadavků uživatelů. Pro kvalitní tisk je nutné, aby tiskový materiál ve formě monofilamentu vykazoval vysokou rozměrovou přesnost a měl dobře nastavené tokové vlastnosti umožňující zpracování na širokém spektru 3D tiskáren.

Stručný přehled používaných materiálů pro 3D tisk metodou FDMa jejich typické aplikace:

1. PLA (polylactid) - kyselina polymléčná

Jedná se o nejpoužívanější polymer pro 3D tisk - zhruba 80% používaného plastu v tomto segmentu je právě PLA

2. ABS

Rozšířen především mezi hobby uživateli, využitelný pro modely s potřebou vyšší pevnosti a rázové houževnatosti

3. ASA

Alternativa k ABS se zvýšenou odolností vůči UV záření. Fillamentum je jednou z mála firem na světě, která tento materiál má v nabídce

4. Nylon

Vhodný pro modely s potřebou vyšší pevnosti

5. Polyester

Snadný na tisk, poskytuje vysokou rázovou houževnatost a optické vlastnosti

6. TPU

Pro tisk semiflexibilních a flexibilních dílů - materiál je dostupný v různých tvrdostech, Fillamentum nabízí TPU Flexfill v tvrdostech: 98 ShA a 92ShA



Obr. č. 1 Rukojeť cyklo řídítek z flexibilního TPU materiálu - Flexfill 98A

7. Funkční polymery

- Elektricky vodivé
Pro tisk vodivých vrstev zakomponovaných v modelu
- Elektricky disipativní
pro tisk předmětů pro oblasti použití, kde hrozí poškození vlivem statické elektřiny
- Termokonduktivní - na bázi keramických plniv
Pro termomanagement - tisk teplosměnných ploch
- Rozpustné - ať na bázi PVA či HIPS
Využitelné na dvou- a více- hlavých tiskárnách pro tisk odstranitelných podpor pro tisk komplikovaných modelů
- Tribomateriály
Pro tisk předmětů s vysokou abrazivzdorností či pro tisk kluzných ložisek (řešení od firmy Igus)



Obr. č. 2 Funkční díly pro extruzní linku - použitý materiál ABS Extrafill

8. Kompozitní materiály

- Dřevokompozitní
využitelné v designu, či pro tisk interiérových součástí, či nábytkových prvků
Dřevěný kompozit Timberfill od Fillamentum je hodnocen jako jeden z nejlepších materiálů na bázi dřeva na světě.
- Kovové kompozity
Obvykle obsahují vysoké procento kovových prášků, které po rozleštění povrchu modelu poskytují vzhled bronzu, či nerezové oceli - zejména pro designové účely
- Uhlíkové kompozity
Na bázi nejrůznějších polymerních nosičů (obvykle polyesterů, či polyamidu)
přinášejí zlepšení mechanických vlastností



Obr. č. 3 První dřevěný reproduktor na světě vytištěný na 3D tiskárně Design: Akemake Ltd,
Materiál: Timberfill Light Wood Tone

Charakterizace vnitřní struktury polymerních pěn pomocí počítačové tomografie

Věra Klofáčová^{1,2}, Tomáš Sedláček¹

¹*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Tr. T. Bati 5678, Zlín 760 01, Česká republika*

²*Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavrečkova 275, Zlín 760 01, Česká republika*

**Email: klofacova@uni.utb.cz*

SOUHRN: Předložená studie popisuje možnosti využití počítačové tomografie pro nedestruktivní charakterizaci vnitřní struktury polymerních pěn. Cílem provedených laboratorních činností byla analýza vnitřní struktury polymerní pěny, charakterizace pórovitosti, přítomnost otevřených a uzavřených cel uvnitř vzorku při zachování původního vzorku pro možnosti dalšího testování.

Characterization of the internal structure of the polymeric foams using computer tomography

Věra Klofáčová^{1,2}, Tomáš Sedláček¹

¹*Centrum of polymer system, Tomas Bata University in Zlin, Tr. T. Bati 5678, Zlín 760 01, Czech Republic*

²*Faculty of technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavrečkova 275, Zlín 760 01, Czech Republic*

**Email: klofacova@uni.utb.cz*

ABSTRACT: The present study describes the possibility of employment of computer tomography for nondestructive characterization of the internal structure of polymer foams. The target of performed laboratory experiments was a description of the internal structure polymer foams, porosity characterization, the presence of open and closed cell inside the sample while maintaining the original sample for the possibility of further testing.

1. Úvod

Rentgenová tomografie, označována také jako počítačová tomografie - používaná zkratka CT (computed tomography), umožňuje analýzu vnitřní struktury například plněných systémů nebo více komponentních produktů zkoumaného vzorku bez jeho nutné destrukce. CT tak může být důležitým nástrojem k charakterizaci polymerních pěn. [1] Analýza spočívá v naměření několika set až několik málo tisíc dvourozměrných rentgenových 2D snímků (tvořených pixely) v různých definovaných polohách, z nichž je poté počítačově zrekonstruován 3D model vzorku (tvořený voxely). [2] Získaný model vytvoří prostorový objekt, v němž tmavé voxely jsou oblasti s nízkou absorpcí (plyn, vzduch) a naopak světlé voxely jsou místa s vysokou absorpcí x-ray záření (kovy). [3] Právě díky různé hustotě materiálu dokáže CT vytvořit histogram, kde jsou materiály s rozdílnou hustotou vyznačeny jednotlivými píky.

2. Experimentální část

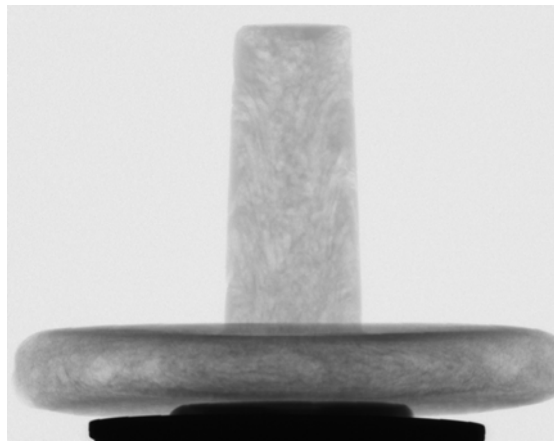
Pomocí rentgenového tomografu SkyScan 1174 byla charakterizována vnitřní struktura PLA vzorků.



Obrázek 1 - SkyScan 1174

Pro analýzu vnitřní struktury byly použity vzorky z materiálu PLA. Pěny byly připraveny fyzikálním lehčením v průběhu vstřikovacího procesu. Lehčení bylo dosaženo pomocí nasycení PLA taveniny plynným dusíkem. Jelikož mají polymerní pěny nízkou pohltivost, doporučuje se použít kovový filtr (v našem případě byl použit 1mm hliníkový filtr), čímž se docílí zřetelnějšího obrazu. Dalším důležitým parametrem je expoziční doba a intenzita použitého rentgenového záření. Pro samotnou analýzu a výpočty jednotlivých hodnot vnitřní

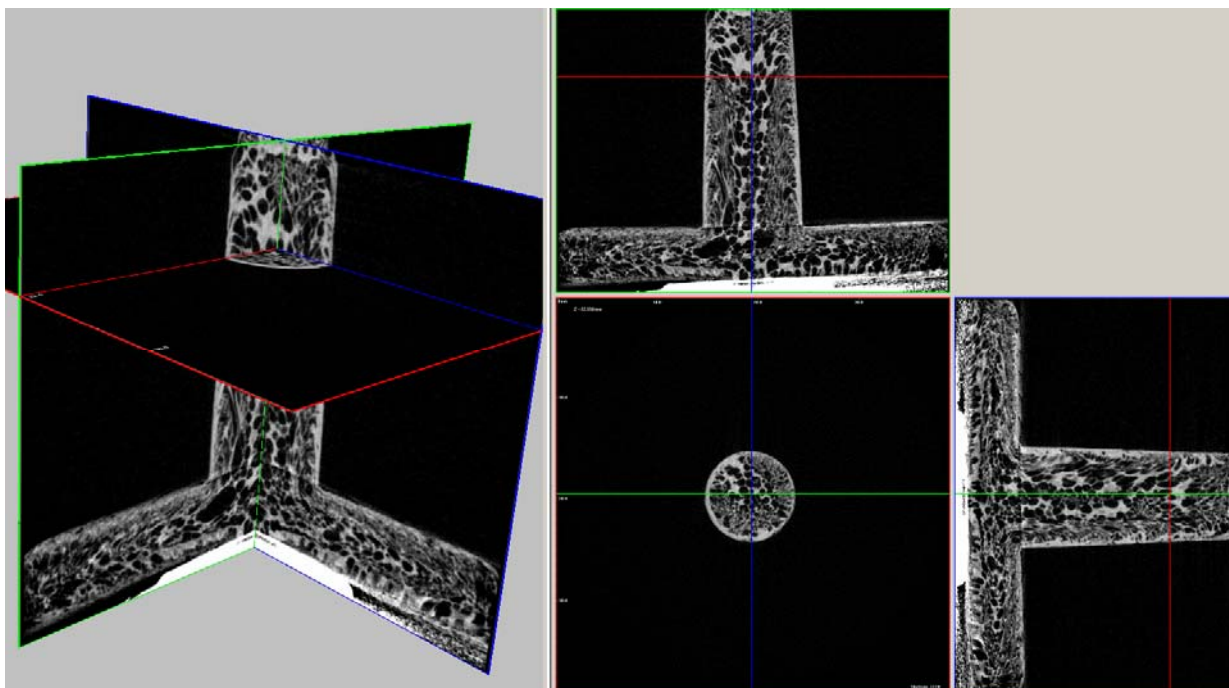
struktury je důležitá kontrola a následná úprava naskenovaného snímku. Při snímání se mohou objevit různé artefakty, které je nutno před analýzou eliminovat. Mezi nežádoucí artefakty patří kruhové efekty, které mohou vzniknout z kovových držáku (rozdílná hustota materiálu držák-vzorek), na které se analyzovaný vzorek umísťuje. Dalším rušivým elementem může být nízká ostrost snímku a v “rozmazaném“ obrazu není možno oddělit jednotlivé póry od okolního prostoru vzorku. Tyto rušivé elementy mohou být odstraněny až po nasnímání celého vzorku. Pro samotnou analýzu je nutno také vytyčit přesnou oblast pro výpočet. Pro tento tvar vzorku je nutné každý řez v půdorysu přesně ohraničit, čímž dostaneme přesný 3D tvar vzorku, který může být analyzován bez nežádoucího vlivu okolního prostředí a možného zkreslení výsledků.



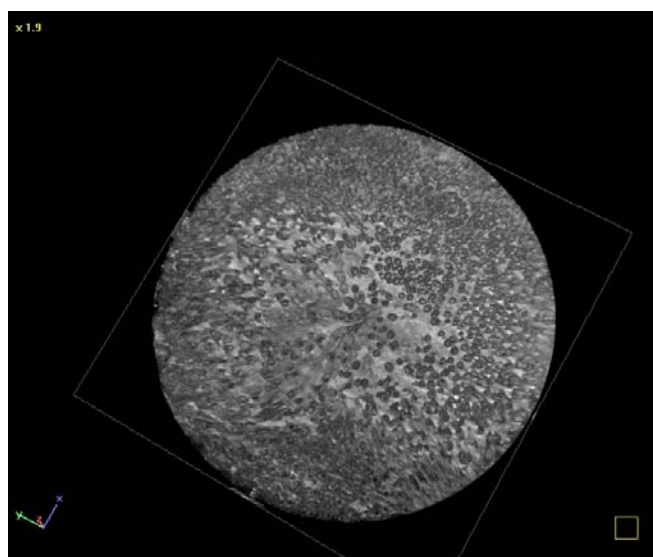
Obrázek 2 - Náhled vzorku polymerní pěny před skenováním v přístroji SkyScan 1174

3. Diskuze

V našem případě byly na základě optimalizace zvoleny následující podmínky tj. 50 kV a doba, během které byl vzorek skenován v jedné pozici, byla 8100 ms. Jednotlivá pootočení vzorku probíhala po 0,5°. Obrázek 3. zobrazuje vnitřní strukturu analyzovaného vzorku v jednotlivých rovinách (x, y, z) z pohledu nárys, půdorys a bokorys. Uvedené řezy umožňují nahlédnutí a přiblížení požadované pozice vzorku, dávají možnost analyzovat jednotlivé póry, jejich velikost a tvar. V tabulce 1. jsou uvedeny vypočítané hodnoty testovaného vzorku. Vedle analýzy otevřených a uzavřených buněk uvnitř vzorku můžeme dostat také celkový objem a povrch vzorku.



Obrázek 3 - 3D zobrazení a řezy v jednotlivých rovinách



Obrázek 4 - Půdorysový náhled na řez a vnitřní strukturu dolní části vzorku se zvětšením 1,9x

Tabulka 1 - Vypočítané hodnoty vnitřní struktury polymerní pěny pomocí softwaru

Objem materiálu PLA ve vzorku (mm ³)	4008
Povrch tvoření pevnou fází vzorku (mm ²)	35672
Počet uzavřených pórů	48953
Celkový objem pórů ve vzorku (mm ³)	6997,6
Objem uzavřených pórů (mm ³)	19,921
Celková porozita vzorku (%)	63,58
Otevřené póry (%)	63,4

4. Odkazy na literaturu

[1] VON WILLI A KALENDER. *Computertomographie Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*. 2., überarb. und erw. Aufl. Erlangen: Publicis Corp. Publ, 2006. ISBN 9783895782152

[2] BUZUG, Thorsten M. *Computed tomography: from photon statistics to modern cone-beam CT*. Berlin: Springer, c2008. ISBN 3540394087

[3] CHRISTOPH, Ralf a HANS JOACHIM NEUMANN. *Multisensor-Koordinatenmesstechnik: Dimensionelles Messen mit Optik, Taster und Röntgentomografie*. München: Süddeutscher Verl. onpact, 2013. ISBN 9783862360505.

5. Závěr

Cílem této studie byla optimalizace podmínek při nedestruktivní analýze polymerních pěn pomocí počítačové tomografie. Nalezené podmínky (intenzita 50kV, doba snímání 8100ms, pootočení 0,5°C) garantovaly získání kvalitního obrazu vnitřní struktury jako je informace o počtu otevřených a uzavřených buněk a celkové velikosti zkoumaného vzorku.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504).

Binární polymerní systémy PLA/PEG pro imobilizaci bakteriocinů

Pavčina Holčapková, Kateřina Vojtášková, Vladimír Sedlařík*

Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,

tř. Tomáše Bati 5678, 76001 Zlín

**E-mail: holcapkova@cps.utb.cz*

SOUHRN:

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací binárních polymerních filmů na bázi polylaktidu a polyetylenglykolu sloužících pro imobilizaci bakteriocinu nisinu s potenciálním využitím v oblasti antibakteriálního balení potravin či ve zdravotnictví. U připravených filmů byl studován vliv koncentrace (0–20 hm. %) a molekulové hmotnosti vybraných polyetylenglykolů (MW 400–6000 g/mol) na strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti, stejně jako jejich degradační chování ve vodném prostředí. Hodnocení antibakteriální aktivity těchto biodegradabilních systémů bylo prováděno dle normy ISO 22196.

ABSTRACT:

The presented work deals with preparation and characterization of binary polymer films based on polylactide/polyethylene glycol developed for immobilization of a bacteriocin nisin with potential applicability in antimicrobial food packaging or medicine. The effect of polyethylene glycol content in the system (0–20 wt. %) and its molecular weight (MW 400–6000 g/mol) on structural, mechanical and thermal properties as well as degradation behaviour in aqueous environment was studied. Antibacterial activity of these biodegradable systems was evaluated according to ISO 22196.

1. Úvod

Polylaktid (PLA) je alifatický polyester, který se v dnešní době řadí mezi nejvíce perspektivní biorozložitelné polymery. Nachází uplatnění v nejrůznějších odvětvích od obalových materiálů s využitím v domácnosti, potravinářství, zemědělství i biomedicínských aplikacích, a to především díky jeho biokompatibilitě s živými tkáněmi a šetrnosti k životnímu prostředí [1]. Jistá přidaná hodnota v oblasti používaných materiálů může spočívat ve schopnosti imobilizace biologicky aktivní látky do polymerní matrice a její následné pozvolné či řízené uvolňování do okolního prostředí. PLA, vzhledem ke svým vlastnostem, je však často pro přímou imobilizaci aktivních látek (většinou hydrofilní povahy) nevhodný. Jednou z možností je chemická či fyzikální modifikace PLA pomocí vodorozpuštného polymeru,

mezi které patří například polyethylenglykol (PEG) [2]. Jako zvláště výhodná se pak zdá být kombinace těchto systémů s bakteriociny, jakožto přírodními bioaktivními látkami. Jedná se o antimikrobiální peptidy produkované bakteriemi, s různou úrovní a spektrem účinnosti. Mezi nejznámější, nejvíce studovaný a v potravinářství nejvíce používaný bakteriocin patří právě nisin. Tento antimikrobiální peptid je produkován bakteriemi *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* a kromě toho, že je využíván jako konzervant v potravinářství, nachází uplatnění také ve farmacii, veterinářství a zdravotnictví [3, 4].

2. Experimentální část

2.1. Použitý materiál a chemikálie

Pro přípravu filmů byl použit komerční polylaktid PLA INGENIO 2002 D (Nature Works), polyethylenglykol 400 (Merck), polyethylenglykol 1000 (Sigma-Aldrich) a polyethylenglykol 6000 (IPL). Jako rozpouštědlo byl použit chloroform p.a. (IPL) a bioaktivní látkou pro antimikrobiální modifikaci byl nisin from *Lactococcus lactis* 2,5 hm. %, stabilizovaný NaCl (97,5 hm. %) (Sigma Aldrich).

Živné půdy plate count agar, nutrient agar a další materiál pro antibakteriální testy, tj. nutrient broth, soybean casein digest broth a tween 80 byly pořízeny od HiMedia Laboratories. Chlorid sodný a dihydrogenfosforečnan draselný z IPL a sójový granulovaný lecitin od firmy Mogador s.r.o.

Jako testovací mikroorganismy byly použity *Staphylococcus aureus* CCM 4516, *Listeria monocytogenes* CCM 4699 a *Escherichia coli* CCM 4517 získané z České sbírky mikroorganismů, Masarykova univerzita, Brno.

2.2. Příprava filmů

PLA/PEG filmy byly připraveny metodou odlévání z roztoku chloroformu. PLA s danými PEG o koncentraci 0–20 hm. % byly za stálého míchání při 40 °C (460 rpm, 2–3 hod.) rozpuštěny v chloroformu, odlity na Petriho misky a ponechány k odpaření rozpouštědla po dobu 24 h. Zbytkové rozpouštědlo bylo poté odstraněno za pomoci vakuové sušárny.

Pro imobilizaci nisinu byl zvolen systém PLA obsahující 20 hm. % PEG6000 (PLA/20%PEG6000) a byly připraveny PLA/PEG/NIS a PLA/NIS filmy o koncentraci nisinu 0,15 hm. %. V případě systému s PEG byl připraven zvlášť roztoku PLA v chloroformu a PEG v chloroformu, do kterého byl vmíchán komerční nisinový prášek a poté tato směs

přidána k roztoku PLA. Pro účely antibakteriálního testování byly současně připraveny filmy (blanky) v podobě PLA, PLA/PEG a PLA/NaCl.

2.3. Testování mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti byly hodnoceny pomocí statické zkoušky v tahu na trhacím stroji Tensometric M350-5CT (Labor machine, s.r.o.). Z připravených filmů byla vyražena zkušební tělesa typu 1BA (dle ČSN EN ISO 527-2 [5]) o délce 75 mm a šířce 5 mm, která byla kondicionována po dobu 3 dnů při 23 °C a 50% RH. Počáteční délka vzorků byla 40 mm, šířka 5 mm a tloušťka 200–250 µm. Tahová zkouška byla prováděna konstantní rychlostí jednoosé deformace 50 mm/min do přetržení tělesa, 6x vedle sebe pro každý vzorek.

2.4. Degradční zkouška ve vodném prostředí

Vysušené vzorky o rozměrech 2 x 2 cm byly ponořeny do 100 ml destilované vody a ponechány třepat při 40 °C po dobu 7 dnů. Po této době byl stanoven úbytek hmotnosti a pozorovány strukturní změny pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

2.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Struktura připravených vzorků v lomu byla pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem Phenom Pro (Phenom-World BV) za vakua při urychlovacím napětí 5 kV.

2.6. Testování tepelných vlastností

Termická analýza PLA a PLA/PEG filmů (před i po rozpouštění) byla prováděna pomocí diferenční snímací kalorimetrie (DSC) na přístroji DSC 1 (Mettler Toledo, Inc.). Pro analýzu bylo odváženo 5 – 10 mg předsušeného vzorku, který byl podroben následujícímu teplenému režimu: 1. ohřev z -35 °C na 200 °C (rychlost 10 °C/min), držení po dobu 1 min, chlazení na -35 °C (rychlostí 10 °C/min), na této teplotě po dobu 2 min, 2. ohřev z -35 °C na 200 °C (rychlost 10 °C/min). Teplota tání (T_m) byla určena jako maximální hodnota endotermie z prvního ohřevu. Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovena z druhého ohřevu. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru STAR[®].

2.7. Testování antibakteriálních vlastností

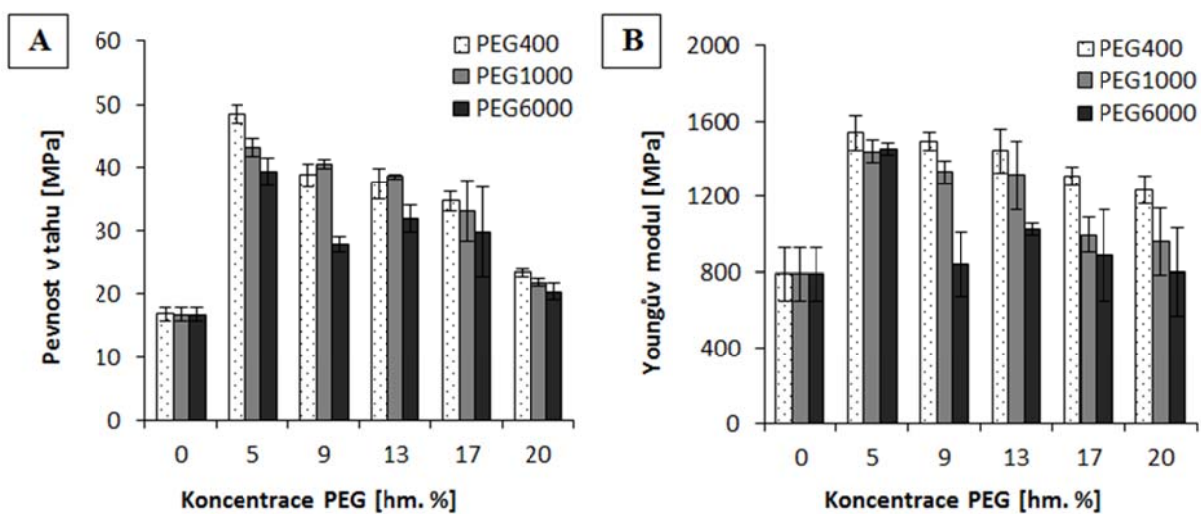
PLA/PEG/NIS a PLA/NIS filmy byly testovány dle normy ISO 22196:2007 „Plastics – Measurements of antibacterial activity on plastic surfaces“ [6]. Na připravené vzorky o rozměrech 2,5 x 2,5 cm byla nanášena bakteriální suspenze (o koncentraci cca 10^7 CFU/ml),

kteřá byla překryta sterilní krycí folií a vzorky inkubovány při 35 °C a 90 % RH po dobu 24 hodin. Poté byl proveden oplach naneseného množství bakteriální suspenze roztokem SCDLP a kultivačně stanoven počet kolonietvorných jednotek (CFU/ml) po inkubaci při 35 °C po dobu 48 hodin. Z výsledků byl vypočten počet kolonietvorných jednotek na plochu (CFU/cm²) vzorku, hodnota antibakteriální aktivity (R) a antibakteriální účinnost testovaných filmů.

3. Výsledky a diskuze

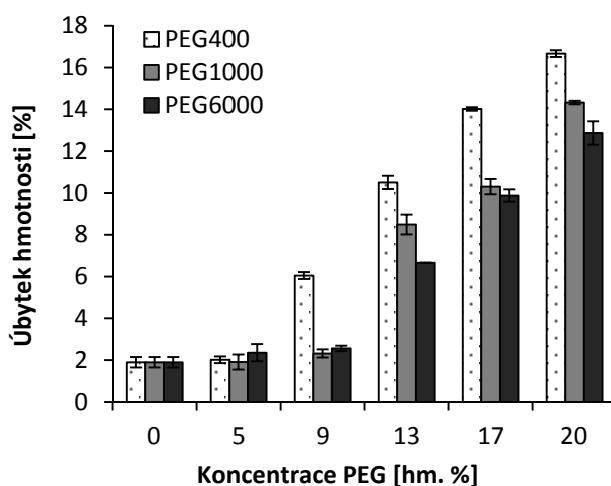
Připravené PLA/PEG filmy byly charakterizovány pomocí testování mechanických vlastností a hodnocení tepelných a strukturních vlastností před i po degrační zkoušce. Zároveň byl zkoumán vliv molekulární hmotnosti (MW) a koncentrace PEG na již zmíněné vlastnosti.

Vliv modifikací PEG na mechanické vlastnosti je znázorněn na Obr. 1, prostřednictvím závislosti Youngova modulu pružnosti a pevnosti v tahu na koncentraci PEG. U obou měřených veličin došlo nezávisle na MW použitého PEG přidavkem 5 hm. % ke značnému nárůstu pevnosti v tahu i Youngova modulu, nicméně s rostoucí koncentrací PEG poté docházelo k jejich snižování. V případě vzorků s 20 hm. % PEG došlo ke snížení na hodnoty blízké samotnému PLA. Dále bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty charakterizující mechanické vlastnosti připravených filmů při porovnání MW použitých PEGů byly naměřeny u PEG6000 a naopak nejvyšší u PEG400. Lze tedy konstatovat, že s rostoucí MW PEG docházelo ke snížení pevnosti v tahu i Youngova modulu.



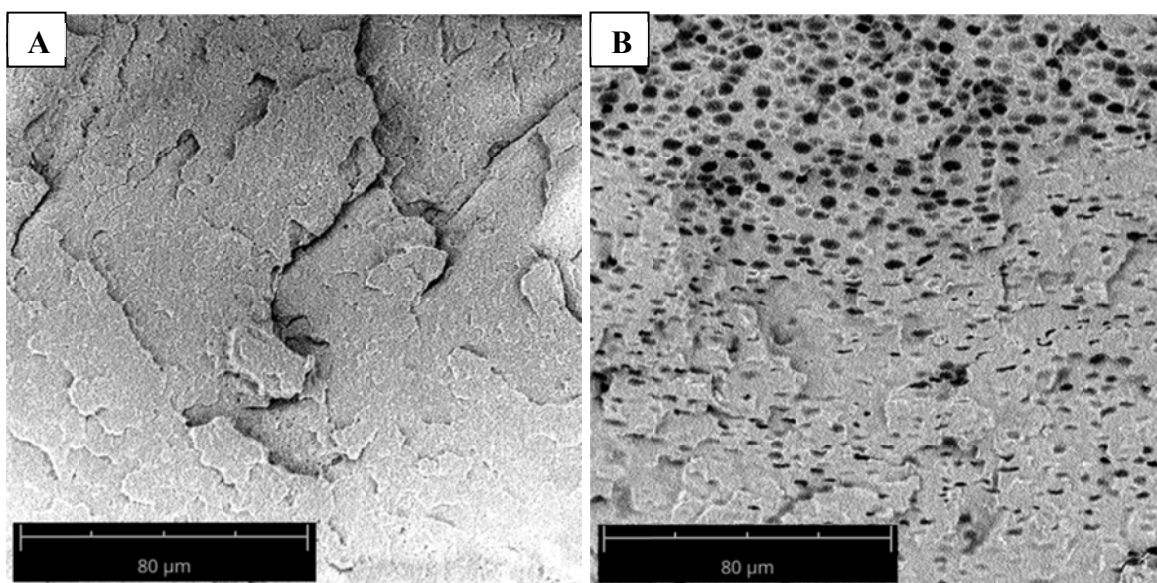
Obr. 1. Závislost pevnosti v tahu (A) a Youngova modulu pružnosti (B) na koncentraci PEG.

Degradační zkouška filmů ve vodném prostředí probíhala při 40 °C. Úbytek hmotnosti filmů po 7 dnech v daném prostředí je znázorněn na Obr. 2. Největší úbytky byly zaznamenány u vzorků modifikovaných pomocí PEG400, kdy konkrétně u systému PLA/20%PEG400 došlo k uvolnění cca 17 % hmotnosti připraveného filmu. Obecně lze říci, že s rostoucí MW docházelo k nižším hmotnostním úbytkům připravených filmů.



Obr. 2. Úbytek hmotnosti PLA/PEG filmů po 7 dnech skladování ve vodě při 40 °C.

Strukturu PLA/PEG filmů bylo možno dobře hodnotit právě u filmů po degrační zkoušce, kdy došlo k vyplavení PEG z PLA matrice. Na Obr. 3 je porovnání čistého PLA se vzorkem modifikovaným 20 hm. % PEG6000, u kterého je patrná pórovitá struktura, která vznikla v důsledku nekompatibility obou polymerních matric.



Obr. 3. SEM analýza PLA (A) a PLA/20%PEG6000 (B) v lomu po degrační zkoušce.

Termickou analýzou vzorků prováděnou pomocí DSC byl hodnocen vliv koncentrace PEG na teplotu skelného přechodu (T_g) a teplotu tání (T_m) PLA/PEG filmů. Hodnoty T_g a T_m čistých komponent jsou uvedeny v Tabulce 1, hodnoty T_m směsí PLA/PEG v Tabulce 2.

V případě filmů modifikovaných PEG1000 a PEG6000 jsou zvláště u vyšších koncentrací PEG patrné dvě teploty tání odpovídající tomuto polymeru (T_{m1}), zatímco u vzorků modifikovaných PEG400 byla na DSC křivce pozorována pouze endoterma tání PLA, T_{m2} . Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací PEG dochází ke snižování T_m daných směsí (při téměř nezměněné entalpii tání), což ukazuje na ovlivnění kvality krystalických struktur PLA.

Tabulka 1. Teploty skelného přechodu a tání čistých komponent.

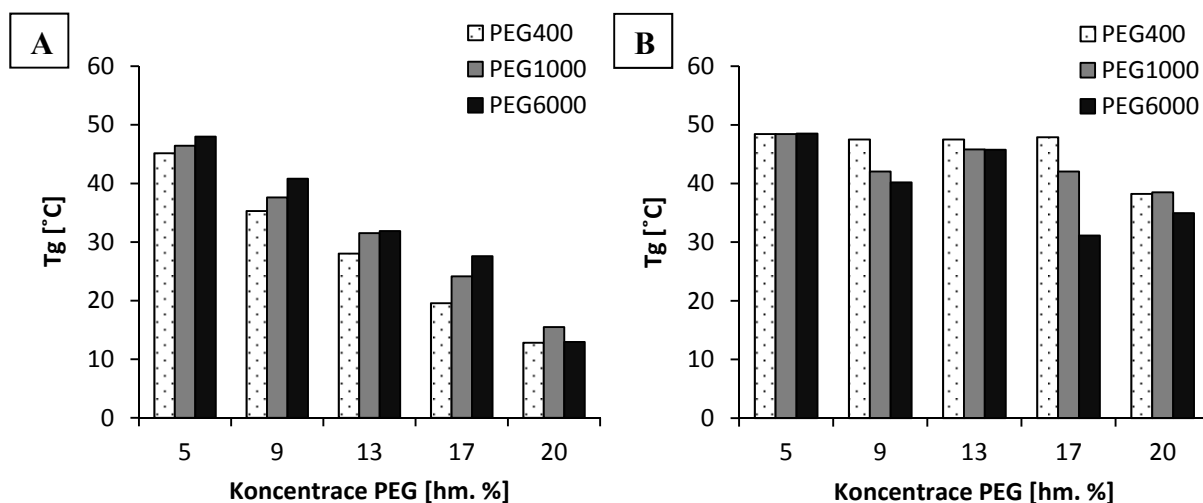
Materiál	T_g [°C]	T_m [°C]
PEG400	-	6,1
PEG1000	-	40,2
PEG6000	-	62,6
PLA	58,9	151,5

Tabulka 2. Teploty tání a entalpie připravených PLA/PEG filmů.

Vzorek	T_{m1} [°C]	ΔH [J.g⁻¹]	T_{m2} [°C]	ΔH [J.g⁻¹]
PLA (0%PEG)	-	-	151,5	-24,6
5%PEG400	-	-	151,1	-25,2
9%PEG400	-	-	149,2	-24,9
13%PEG400	-	-	148,3	-24,6
17%PEG400	-	-	147,4	-23,7
20%PEG400	-	-	145,9	-18,7
5%PEG1000	-	-	152,5	-31,7
9%PEG1000	47,5	-1,2	151,1	-24,2
13%PEG1000	36,5	-5,8	150,4	-24,1
17%PEG1000	35,9	-8,1	150,2	-23,9
20%PEG1000	32,4	-13,7	146,4	-16,7
5%PEG6000	-	-	152,7	-29,4
9%PEG6000	44,8	-3,4	152,0	-26,8
13%PEG6000	42,0	-4,7	151,2	-24,9
17%PEG6000	51,4	-10,5	152,8	-23,9
20%PEG6000	42,9	-12,4	146,4	-18,0

Hodnoty T_g připravených filmů a filmů po 7 dnech rozpouštění při 40 °C ve vodném prostředí v závislosti na koncentraci PEG jsou zobrazeny na Obr. 4. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací PEG dochází u PLA/PEG filmů ke snížení teploty skelného přechodu. Celkový pokles T_g u všech typů PEG je průměrně 75 % s ohledem na nejvyšší koncentraci PEG v porovnání s čistým PLA. Výsledky u vzorků po rozpouštění, kdy se T_g posouvají k vyšším

hodnotám charakteristickým pro PLA, dokazují uvolňování PEG ze systému a shodují se tak s výsledky stanovení úbytku hmotnosti po rozpouštění.



Obr. 4. Závislost T_g na koncentraci PEG v PLA/PEG filmech před (A) a po rozpouštění (B).

Hodnota T_g čistého PLA je 58,9 °C.

Výsledky testování antibakteriální aktivity připravených vzorků dle normy ISO 22196:2007 jsou uvedeny v tabulkách 3, 4, 5 a 6. Bylo ověřeno, že přítomnost NaCl ani samotného PEG ve vzorcích PLA antibakteriální aktivitu neovlivňují (viz Tabulka 3).

Tabulka 3. Vliv PEG a NaCl na antibakteriální aktivitu (R) vzorků proti *S. aureus*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	3,5E+04	-	-
PLA + NaCl	5,4E+05	<0	0
PLA + 20%PEG6000	5,9E+04	<0	0

Ze získaných výsledků lze konstatovat vynikající antibakteriální vlastnosti připravených filmů proti oběma testovaným grampozitivním bakteriím (Tabulka 4 a 5). Účinnost proti gramnegativní *E. coli* (Tabulka 6) prokázána nebyla, což je v souladu s literaturou [7].

Tabulka 4. Výsledky antibakteriálního testování proti *S. aureus*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	2,2E+03	-	-
PLA + 0,15 % NIS	2,8E+00	2,9	87,9
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	0	3,3	100

Tabulka 5. Výsledky antibakteriálního testování proti *L. monocytogenes*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	2,7E+01	-	-
PLA + 0,15 % NIS	0	1,4	100
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	5,0E-01	<1,4	<100

Tabulka 6. Výsledky antibakteriálního testování proti *E. coli*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	7,0E+04	-	-
PLA + 0,15 % NIS	3,6E+05	<0	0
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	1,8E+04	0,6	12,5

4. Závěr

Práce se zabývala přípravou a charakterizací binárních polymerních směsí PLA/PEG a následnou imobilizací bakteriocinu nisinu do tohoto systému. U připravených filmů byl studován vliv koncentrace (0–20 hm. %) a molekulové hmotnosti PEG (MW 400–6000 g/mol) na strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti, stejně jako jejich degradační chování ve vodném prostředí. V neposlední řadě byla hodnocena také antibakteriální aktivita filmů.

Bylo zjištěno, že s rostoucí MW a koncentrací PEG docházelo ke snížení pevnosti v tahu, Youngova modulu, teploty skelného přechodu i teploty tání. S rostoucí koncentrací PEG docházelo ke zvýšení úbytku hmotnosti při rozpouštění ve vodném prostředí a u vzorků modifikovaných 20 hm. % PEG byla po degradační zkoušce dobře pozorovatelná pórovitá struktura, žádoucí pro imobilizaci biologicky aktivních látek.

Pro imobilizaci nisinu byl použit systém s 20 % PEG 6000. Připravené filmy s koncentrací nisinu 0,15 hm. % vykazovaly antibakteriální vlastnosti proti oběma testovaným grampozitivním bakteriím. Účinnost proti gramnegativní *E. coli* prokázána nebyla.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu QJ1310254, Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (projekt IGA/CPS/2016/004) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt LO1504).

Citace

- [1] Sin LT, Rahmat AR, Rahman WAWA. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. 2012. ISBN 978-1-4377-4459-0.
- [2] Park SJ, Kim SH. *J Colloid Interf Sci* 2004;271:336–341.
- [3] Leroy F, De Vuyst L. *Aust J Dairy Technol* 2010;65(3):143–149.
- [4] Evangelin Y, Venkateswarulu TC, Babu DJ, Kasturi K. *Int J Pharm Sci Rev Res* 2015;32(1):306-309.
- [5] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 1998.
- [6] ISO 22196. *Plastics - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces*. 2007.
- [7] Punyauppa-Path S, Phumkhachorn P, Rattanachaikunsopon P. *Int J Cur Res Rev* 2015;7(2):47–53.

Změna topografie povrchu polystyrenových substrátů metodou fázové separace
*Wrzecionko Erik^{a,b}, Minařík Antonín^{*a,b}, Smolka Petr^{a,b}, Aleš Mráček^{a,b}, Martin Minařík^a*

^a *Ústav fyziky a materiálového inženýrství, fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve
Zlíně, Vavřečkova 275, 760 01 Zlín, Česká republika*

^b *Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678,
76001 Zlín, Česká republika*

^{*} *Korespondenční autor Antonín Minařík, tel. +420 57 603 50 86; fax: +420 57 603 51 41;
e-mail address: minarik@ft.utb.cz*

Changing the topography of the surface of the polystyrene substrate by phase separation
*Wrzecionko Erik^{a,b}, Minařík Antonín^{*a,b}, Smolka Petr^{a,b}, Aleš Mráček^{a,b}, Martin Minařík^a*

^a *Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata
University in Zlin, Vavřečkova 275, 760 01 Zlin, Czech Republic*

^b *Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, Třída Tomáše Bati 5678, 76001
Zlin, Czech Republic*

^{*} *Corresponding author Antonín Minařík, tel. +420 57 603 50 86; fax: +420 57 603 51 41;
e-mail address: minarik@ft.utb.cz*

Abstrakt

V rámci tohoto příspěvku je představen jednoduchý přístup úpravy povrchové topografie polystyrenových substrátů metodou fázové separace. Pro vyvolání změn povrchového zvrásnění byla použita směs tetrahydrofuranu s 2-ethoxyethanolem a spincoater. Upravované povrchy byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a goniometrie. Ze získaných výsledků vyplynulo, že vhodným nastavením poměru dobrého a špatného rozpouštědla a jeho teploty lze cíleně nejen ovlivňovat povrchové zvrásnění materiálů, ale rovněž jeho výsledné smáčecí charakteristiky.

Abstract

In this paper is presented a simple approach of polystyrene surface topography modification by phase separation. To induce changes in surface wrinkling with a mixture of tetrahydrofuran with 2-ethoxyethanol and spincoater. The modified surfaces were characterized using scanning electron microscopy and goniometry. The results obtained showed that by appropriately adjusting the ratio of good and bad solvent and its temperature can be targeted not the change of materials surface wrinkling, but also the resulting wetting characteristics.

Úvod

Vývoj nových typů povrchových úpravy vyznačujících se jednoduchostí a robustností je předmětem neustálého zájmu s ohledem na jejich využití v celé řadě průmyslových odvětví. Cíleně mikro a nano texturované povrchy na bázi syntetických polymerů jsou například využívány v oblastech mikroelektroniky [1] nebo bioinženýrství [2, 3]. Takovéto povrchy mohou sloužit k zachytávání buněk [4], jako místa pro syntézu biosenzorů [5], nebo pro zvyšování adheze a zachytávání elektrických kontaktů [6, 7], atd.

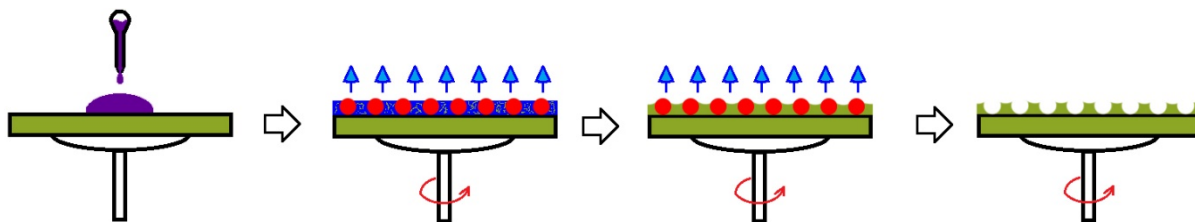
Jedním z celé řady postupů jak připravovat takto strukturované povrchy je technika ink-jet leptání. Princip této techniky spočívá v nanášení kapičky rozpouštědla na povrch substrátu skrz trysku. V tomto případě dochází k rozpuštění polymeru do rozpouštědla. Poté je kapka rozpouštědla odpařena a na jejím místě vzniká prohlubeň, jejíž tvar je ovlivněn mnoha faktory například povrchovým napětím [8].

Další možností přípravy takto strukturovaných povrchů je použití směsi rozpouštědel, z nichž jedno je pro daný polymer dobrým a druhé špatným rozpouštědlem [9]. V rámci tohoto příspěvku je řešena právě tato problematika na modelovém systému (polystyrenu - PS) s ohledem na poměr dobrého a špatného rozpouštědla a jejich teploty.

Experimentální část

Veškeré použité chemické látky byly zakoupeny od společnosti Sigma Aldrich v p.a. čistotě. Použité polystyrenové (PS) Petriho misky byly zakoupeny od společnosti Gosselin, Francie. Pro úpravu povrchové topografie byla používána směs tetrahydrofuranu s 2-ethoxyethanolem. Před úpravou byl povrch PS čištěn pomocí ethanolu a ultračisté vody. Poté následovalo sušení v sušárně bez nucené cirkulace vzduchu při 50°C po dobu 20 min.

Takto očištěné misky byly pomocí spincoateru vystavovány účinkům modifikačního činidla. Činidlo bylo do středu PS misek dávkováno pomocí mikropipety. Po nanesení posledního podílu modifikačního roztoku rotovala PS miska dalších 120 sekund, tak aby došlo k odpaření všech zbytků modifikačního činidla. Princip úpravy povrchu, vzniku povrchového zvrásnění, je znázorněn na Obrázku 1.



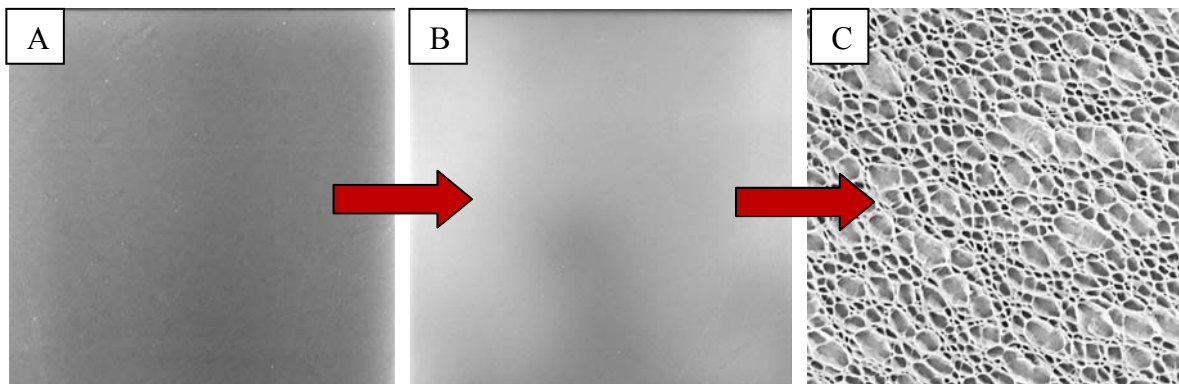
Obrázek 1 - Princip úpravy povrchu PS metodou fázové separace na spincoateru.

Upravené PS povrchy byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM - Phenom Pro) za sníženého vakua v režimu pro nevodivé vzorky, při urychlovacím napětí do 10 kV.

Dále byl u takto připravených povrchů měřen kontaktní úhel smáčení vody pomocí laboratorního goniometru metodou sedící kapky. Na měřený povrch byla nanášena kapka ultračisté vody o objemu 3 μ l vody pomocí mikropipety při laboratorní teplotě za konstantní vlhkosti. Měření byla opakována minimálně 5x.

Výsledky a diskuze

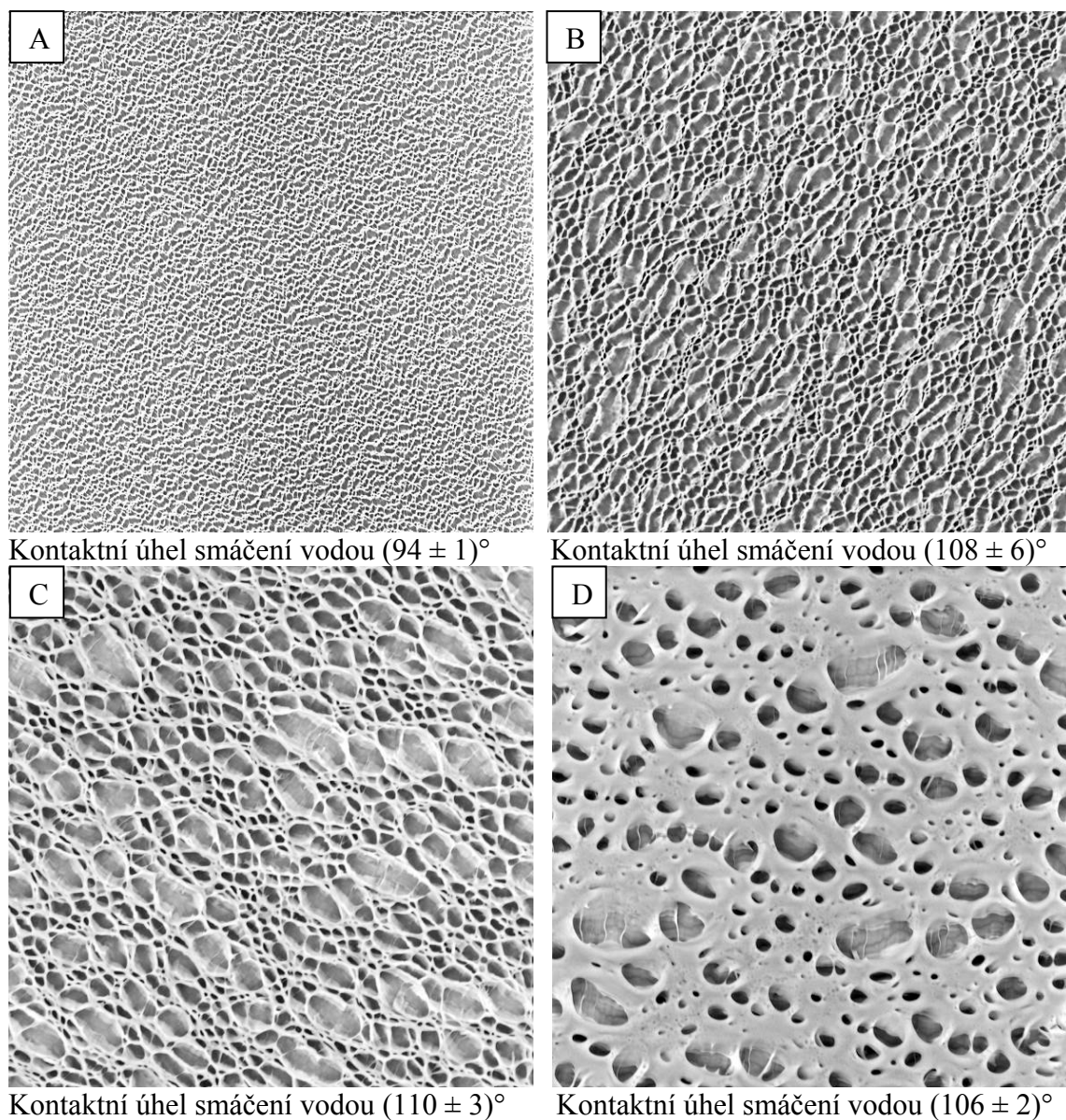
Modelovým systémem pro demonstraci možnosti využití metody fázové separace jako nástroje cílené úpravy povrchové topografie a smáčecích charakteristik polymerů byl PS. Na Obrázku 2A) je vyobrazen povrch neupravované PS destičky. Tento povrch nevykazuje žádné výraznější povrchové zvrásnění a jeho kontaktní úhel smáčení byl $(78 \pm 2)^\circ$. Stejného výsledku jako na Obrázku 2B) bychom dosáhli, kdybychom povrch PS vystavili krátkodobým (20 s) účinkům dobrého rozpouštědla (tetrahydrofuranu). Zcela odlišná situace nastává v okamžiku kdy k dobrému rozpouštědлу přidáme špatné, viz. Obrázek 2C.



Obrázek 2 – Povrch A) výchozího PS, B) PS vystaveného účinkům dobrého rozpouštědla, C) PS vystaveného účinkům směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Obrázky pořízeny pomocí SEM za srovnatelných podmínek. Velikost zobrazené plochy je 134 x 134 μ m.

V rámci tohoto příspěvku budou diskutovány dvě proměnné mající podobný efekt na změnu povrchové topografie PS. První proměnou je poměr dobrého a špatného rozpouštědla použitého k vyvolání povrchového zvrásnění. Na Obrázku 3 můžeme pozorovat, jak tento faktor ovlivňuje konečnou topografii povrchu upravovaného při konstantní teplotě 25°C. V případě minimálního podílu dobrého rozpouštědla (1hm. díl tetrahydrofuranu ku 9hm.

dílům 2-ethoxyethanolu), viz. Obrázek 3A, můžeme pozorovat pouze mírné homogenní povrchové zvrásnění PS.

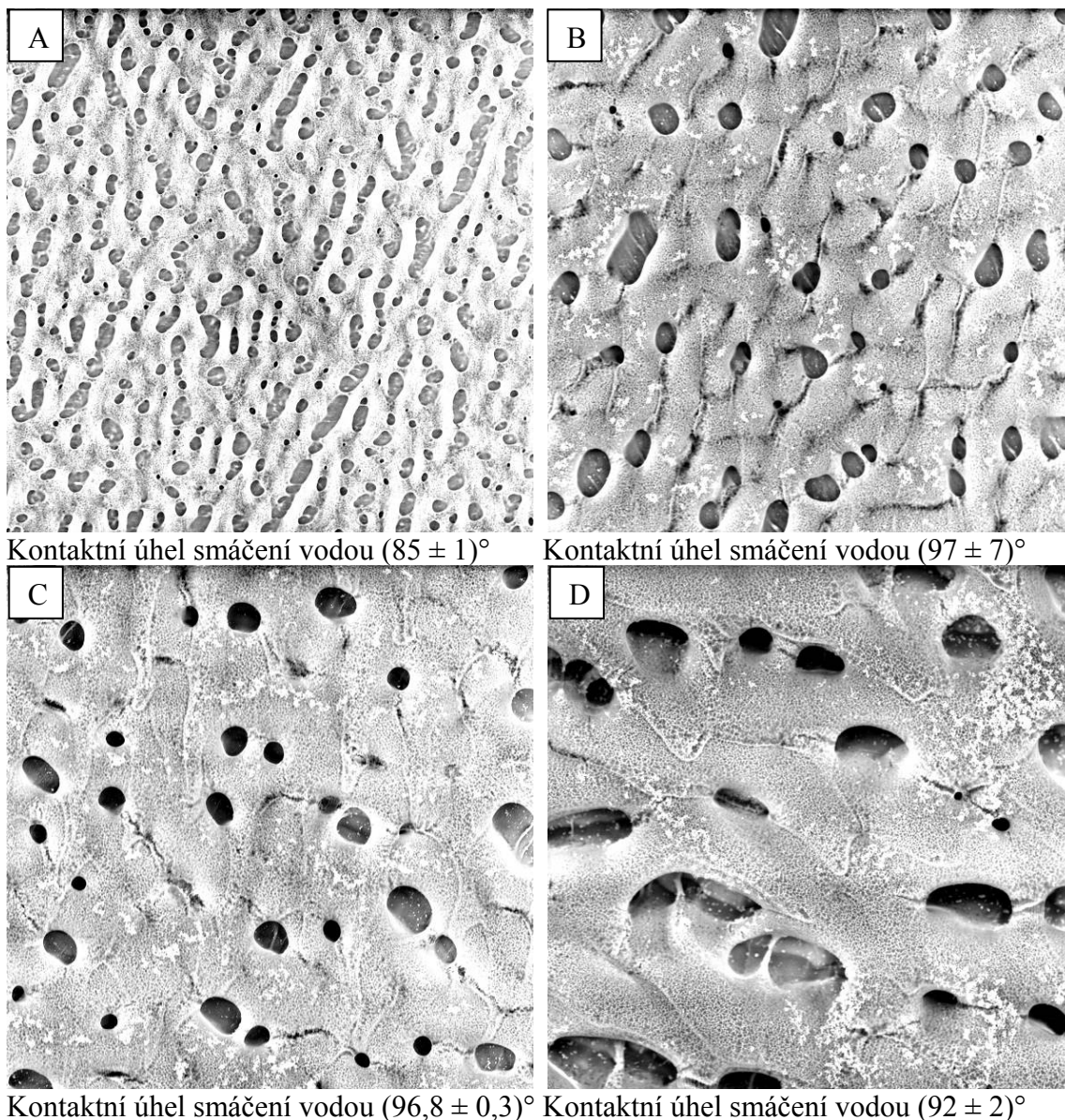


Obrázek 3 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: A) 1:9; B) 1,25:8,78; C) 1,5:8,5; D) 1,75:8,25 hmotnostních dílů. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je $134 \times 134 \mu\text{m}$. Vzorky upravování za konstantní teploty 25°C .

Postupným zvyšováním podílu dobrého rozpouštědla na úkor špatného dochází k přechodu z rovnoměrného vzoru k nerovnoměrnému s výrazně většími prohlubněmi, viz. Obrázek 3A až D. Vznik tohoto zvrásnění je taktéž řízen celou řadou fyzikálních jevů spojených s difúzí

dobrého rozpouštědla do polymerní matrice, separaci špatného rozpouštědla v povrchové vrstvě polymerů, organizovanými toky kapaliny generovanými rychlými změnami povrchové teploty v důsledku intenzivního odpařování těkavých složek rozpouštědel, rozdílnými rychlostmi odpařování použitých rozpouštědel, změnami povrchových napětí, atd. [10-12] Zjednodušeně můžeme toto zvětšování děr na povrchu popsat tak, že relativně malý podíl dobrého (vysoce těkavého) rozpouštědla (tetrahydrofuranu) může v daném čase proniknout pouze do minimální hloubky polymerní matrice a s tím souvisí, že nemůžeme pozorovat díry velkého průměru. Tento typ děr, viz. Obrázek 3D, může být generován pouze v dostatečně vysoké vrstvě nabotnalé povrchové vrstvy PS, kde dále vyvolaný organizovaný tok způsobený vertikálním teplotním gradientem v průběhu rychlého odpařování rozpouštědla způsobí rozšiřování hranic mezi jednotlivými prohlubněmi. Spolu se změnou povrchové topografie úzce souvisí změny kontaktních úhlů smáčení [13], viz. Obrázek 3A až D. Z těchto srovnání lze konstatovat, že volbou optimálního poměru modifikujícího rozpouštědla lze snižovat povrchovou energii, aniž bychom museli zasahovat do složení materiálu.

Dalším ze studovaných parametrů byla teplota modifikačního činidla. Byl zvolen konstantní poměr směsi dobrého a špatného rozpouštědla, konkrétně 2 hmotnostní díly tetrahydrofuranu ku 8 hmotnostním dílům 2-ethoxyethanolu. Použitá modifikační činidla a upravované vzorky PS byly vždy 10 minut předem temperovány na požadovanou teplotu před vlastním použitím. Výsledky z tohoto experimentu jsou uvedeny na Obrázku 4, kde můžeme pozorovat, jak s rostoucí teplotou aplikace dochází k zvětšování velikosti pórů a tvorbě agregátů na povrchu PS substrátů. Tuto skutečnost lze zjednodušeně vysvětlit podobně, jak bylo naznačeno výše. Vyšší teplota systému umožňuje snadnější pronikání dobrého rozpouštědla do upravovaného materiálu a díky tomu můžeme pozorovat tvorbu větších pórů, viz. porovnání Obrázku 4A až D. Z porovnání Obrázku 3 a 4 lze konstatovat, že změna teploty má systematicky podobný vliv na změnu povrchového reliéfu jako změna poměru dobrého a špatného rozpouštědla. Stejně jako v předešlém experimentu dochází ke zvyšování hodnoty kontaktního úhlu smáčení vodou, jehož minimální hodnoty lze dosáhnout pouze při určité teplotě za jinak neměnných podmínek, viz Obrázek 4A až D.



Obrázek 4 – Vliv výchozí teploty modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS pro
 A) 4°C; B) 15°C; C) 22,5°C; D) 30°C. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je
 134x134µm. Poměr dobrého a špatného rozpouštědla byl 2 hmotnostní díly tetrahydrofuranu
 ku 8 hmotnostním dílům 2-ethoxyethanolu.

Závěr

Výsledky této studie ukazují, jak lze jednoduchou variací vstupních faktorů (poměr dobrého a špatného rozpouštědla, teploty) ovlivňovat povrchovou topografii materiálů na bázi polystyrenu. Je zde demonstrováno, že metoda fázové separace může být využita jako jednoduchý nástroj úpravy nejen povrchové drsnosti, ale rovněž smáčecích charakteristik materiálů na bázi syntetických polymerů (např. polystyrenu).

Poděkování

Tento výzkum byl vytvořen za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504). Tento výzkum byl také podpořen grantem UTB IGA / FT / 2015/014 a UTB IGA / FT / 2016/013 financovaného z prostředků specifického výzkumu na vysokých školách.

Citace

1. Xia, Y., et al., *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*. Chemical Reviews, 1999. **99**(7): p. 1823-1848.
2. Marquez-Posadas, M.C., et al., *Surface microstructuring and protein patterning using hyaluronan derivatives*. Microelectronic Engineering, 2013. **106**: p. 21-26.
3. Schugens, C., et al., *Poly lactide macroporous biodegradable implants for cell transplantation. II. Preparation of poly lactide foams by liquid-liquid phase separation*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **30**(4): p. 449-461.
4. Liu, Y.J., et al., *A micropillar-integrated smart microfluidic device for specific capture and sorting of cells*. Electrophoresis, 2007. **28**(24): p. 4713-22.
5. Zemla, J., et al., *Selective Protein Adsorption on Polymer Patterns Formed by Self-Organization and Soft Lithography*. Biomacromolecules, 2009. **10**(8): p. 2101-2109.
6. Kawase, T., et al., *Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits*. Advanced Materials, 2001. **13**(21): p. 1601-1605.
7. Kumar, A., H.A. Biebuyck, and G.M. Whitesides, *Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science*. Langmuir, 1994. **10**(5): p. 1498-1511.
8. Bonaccuso, E., et al., *Fabrication of microvessels and microlenses from polymers by solvent droplets*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(12): p. 124101.
9. Pericet-Camara, R., E. Bonaccuso, and K. Graf, *Microstructuring of polystyrene surfaces with nonsolvent sessile droplets*. Chemphyschem, 2008. **9**(12): p. 1738-46.
10. Gennes, P.G.d., *Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer + volatile solvent*. Eur. Phys. J. E, 2001. **6**(5): p. 421-424.
11. Zhao, N., et al., *Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution*. Macromolecules, 2005. **38**(22): p. 8996-8999.
12. Pericet-Camara, R., E. Bonaccuso, and K. Graf, *Microstructuring of Polystyrene Surfaces with Nonsolvent Sessile Droplets*. ChemPhysChem, 2008. **9**(12): p. 1738-1746.
13. Miwa, M., et al., *Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, 2000. **16**(13): p. 5754-5760.

Fatigue behavior of filled rubber material

Ondřej Kratina^{1,2}, Radek Stoček^{1,3}

¹ *Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, tř. Tomáše Bati, 5678, 760 01 Zlín, Czech Republic*

² *Tomas Bata University Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, náměstí T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, Czech Republic*

³ *PRL Polymer Research Lab., Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, Czech Republic*

Abstract

The understanding of the fatigue behavior of rubber in the dependence on the complex stress loading conditions, which is the reason for crack initiations and its propagation, is a subject of high scientific and application oriented interest to understand and improve durability and life service of rubber products. In the present work, the pure rubbers; natural rubber (NR) and butadiene rubber (BR) as well as binary rubber blend NR/BR at the blend ratio 50/50 filled with varied content 10, 30 and 50 phr of carbon black (CB) with commonly encountered rubber additives were subjected to fatigue loading conditions under sinusoidal waveform up to 1.000.000 of loading cycles. The focus was to observe the fatigue behavior of each of the rubber component as well as the rubber blend. This paper describes the fatigue behavior of different rubber materials for describing the influence of strain crystallization as well as of filler content on stress evaluation during increasing number of fatigue cycles.

KEYWORDS: Rubber, Fatigue, Natural rubber, Butadiene rubber

Introduction

Although elastomeric materials exhibit very high strains for relatively small stresses, making them appropriate for many automotive applications, they still have behavior in common with other materials. In particular they a limiting strength and tend to fatigue. Mechanical fatigue of rubber materials is manifested in a progressive reduction of the physical properties as a result of crack propagation during continuous dynamic excitation. Predictions of the fatigue properties of rubber materials and components are currently partly of an empiric nature. There are levels of stress or strain below which rubbers will not suffer fatigue damage. The fatigue is caused due to crack initiation and its propagation to total failure of piece. The relationship of crack nucleation/initiation and fatigue crack growth (FCG) was demonstrated in e.g. [1,2] in the dependence of rubber type and thereby of chemical specification of uncured rubber components regarding to the experimental fatigue analysis of NR and SBR. It has been shown, that in strain crystallizing rubber such as NR the FCG is delayed somehow by strain-induced crystallization. On the other hand, non-strain crystallizing rubber like SBR will follow time-dependent FCG behavior. With the next increase of loading amplitude i.e. increase in tearing energy, the FCG characteristics of both elastomers analyses show also a difference of FCG increase as well. It was observed from the measurement, that the initiation of cracks in SBR starts at higher tearing energy than in NR. Whereas the FCG following the

crack initiation shows a counter phenomenon of more rapidly propagation of crack in SBR in comparison to the rubber specimen based on NR. The results show the hypothetical relationship of crack initiation and propagation of rubber products based on nature or synthetic rubber.

The fatigue material data fundamentally are the base for derivation of a numerical material model describing the fatigue behavior of rubber blend and thus are the base data which contribute to evaluation of predicative fatigue models. Producing durable rubber automotive components, despite the increasing use of Finite Element Analysis (FEA), remains a challenge. The question of determining a sole criterion for predicting rubber fatigue is unresolved. Arguments have been made that fatigue resistance is dependent mainly on stress, strain and also dynamic strain energy density [3-5].

Thus the aim of this work was to describe the fatigue behavior of pure rubbers natural rubber (NR) and butadiene rubber (BR) as well as binary rubber blend NR/BR at the blend ratio 50/50 filled with varied content 10, 30 and 50 phr of carbon black (CB) with commonly encountered rubber additives with respect to fatigue loading conditions under sinusoidal waveform up to 1.000.000 of loading cycles and observe the fatigue behavior of each of the rubber component as well as the rubber blend. This paper investigates the fatigue behavior of these rubber materials for describing the influence of strain crystallization as well as of filler content on stress evaluation during increasing number of fatigue cycles to contribute for the clarification of future crack growth and prediction of rubber failure at fatigue loading.

Experimental

In this study Natural Rubber (NR), Standard Malaysian SMR 20CV and Butadiene-Rubbers (BR), Buna CB 24 (Co. Lanxess), were filled with carbon black of the type N339. Curing was done by a typical sulfur-accelerator-system. The compound formulations are shown in Table 1. The rubber compounds were mixed in two stages. The first stage was done using an internal mixer SYD-2L (Co. Everplast); for the second stage a two-roll mill was used. Rheometric properties were determined by Moving Die Rheometer MDR 3000 Basic (Co. Montech) according to ASTM 6204 at 160⁰C for 0.3 hr. and 0.50 arcs with 100 CPM frequency. Vulcanization of specimens was performed in a heat press LaBEcon 300 (Co. Fontune Presses) at 160⁰C and 10 MPa according to the rheometric properties. The standard test specimens (ASTM D4712 Type C, dumbbell specimen) have been cutted out from the vulcanized plates.

Table 1: Compound Formulations used for the analysis

	NR 50	BR 50	NR/BR 10	NR/BR 30	NR/BR 50
Ingredients	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
NR	50				
BR	50				
Carbon black N339	50	50	10	30	50
Zinc Oxide	3				
Stearic Acid	1				
6PPD	1,5				
CBS	2,5				
Sulphur	1,7				

Experimental analysis is based on using an electrically driven Tear and Fatigue Analyzer (TFA) from Co. Coesfeld GmbH. The testing equipment consists of 3 individually powered electrical dynamic drives and each of which is driving 3 test specimens simultaneously. In total the system contains up to 9 measuring stations. Each station contains an individual load cell and an additional electromechanical motor. This motor controls the stress-level throughout the dynamic strain controlled measurement. Further the system is able to perform classical fatigue test, e.g. with standard dumbbell test specimens by analysis of 9 specimens simultaneously. The details of the testing equipment are given in the Fig. 1.

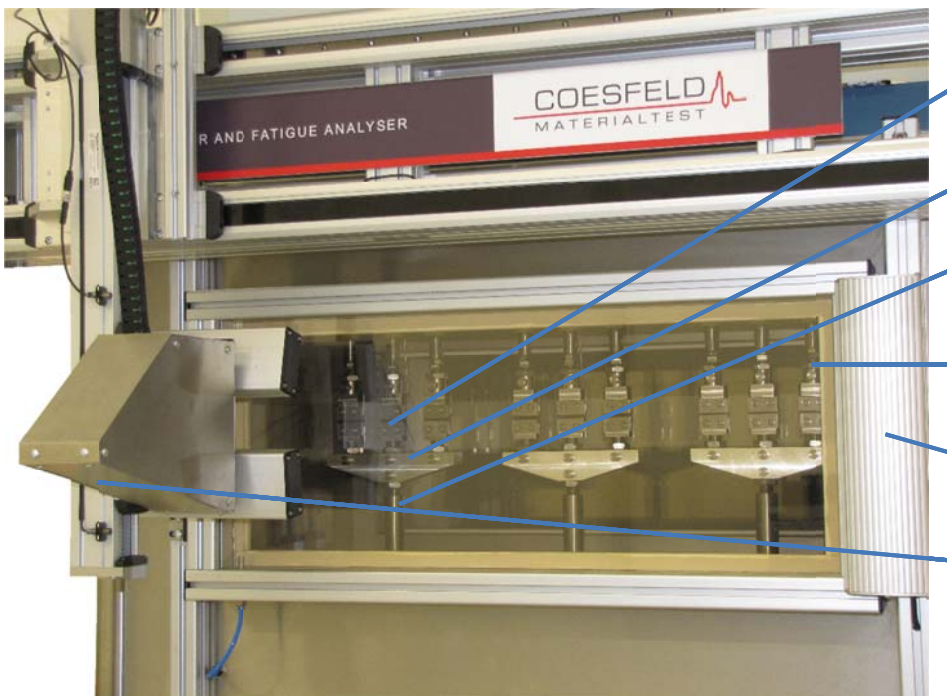


Figure 1: Visualization of the testing chamber of TFA: A - specimens; B – 3 traverses; C - 3 shafts of separate dynamic engines; D - 9 separate pre-stress controlling units; E – isolated chamber; F - CCD monochrome camera

The applied testing conditions are listed in Table 2.

Table 2. Applied testing conditions

Strain [%]	Pre-force [N]	Loading function	Frequency [Hz]
30	0	Sinusoidal	10

Three test specimens have been analyzed for each compound and the average values are plotted as results.

Results and discussion

In Fig. 2, the evolutions of the maximal stresses under fatigue loading cycles for pure NR 50, which undergo the strain crystallization and pure BR 50, which is non-strain crystalizing material as well as binary blend NR/BR 50 have been plotted. Generally it is visible that the BR 50 exhibits higher stress in comparison with NR 50 at the identical loading conditions. We found that the maximal stress of the strain crystalizing natural rubber is more or less constant or has a very slightly increasing tendency, whereas the non-strain crystalizing butadiene rubber exhibit an significant increase in stress values over the complete fatigue loading cycles. Thus the natural rubber behaves steady during the fatigue loading, whereas the matrix of butadiene rubber enhances the mechanics behavior. Finally the binary blend NR/BR 50 shows the middle stress values between the values for NR 50 and BR 50, whereas the material behaves more steadily with low increasing tendency. Because of the material based on BR exhibit an increasing stress tendency in dependence on fatigue loading cycles it is expected that the initiation of the failure will be delayed because of the increased toughness of the matrix.

The Fig. 3 shows the evolutions of the stored energy density for pure NR 50, which undergo the strain crystallization and pure BR 50, which is non-strain crystalizing material as well as binary blend NR/BR 50. The data evaluation for each of analyzed material corresponds qualitatively with the tendencies of stress values.

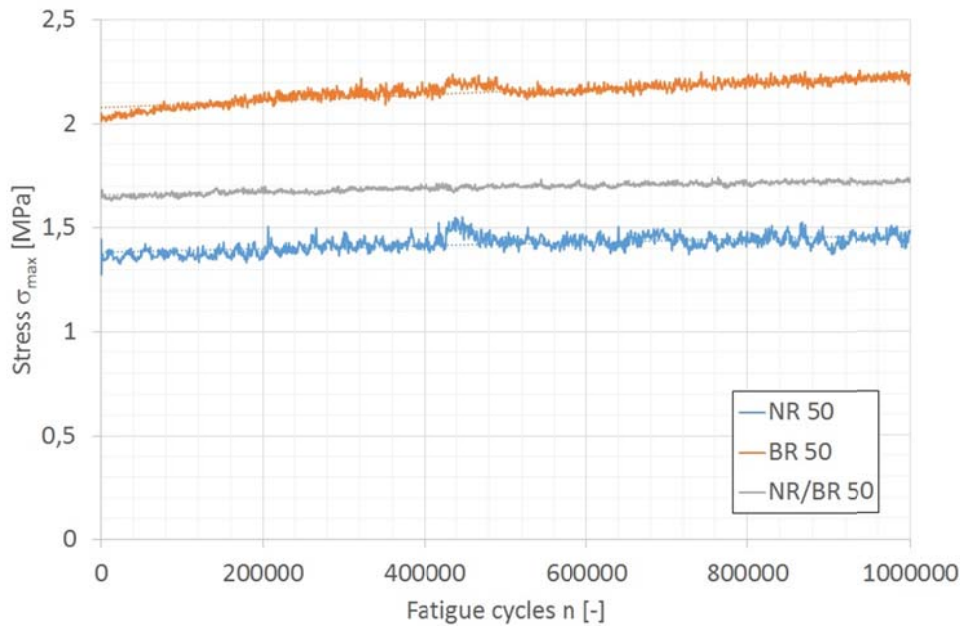


Figure 2: Stress evaluation in accordance to no. of fatigue loading cycles based on pure rubber NR, BR and binary blend NR/BR with 50 phr of carbon black.

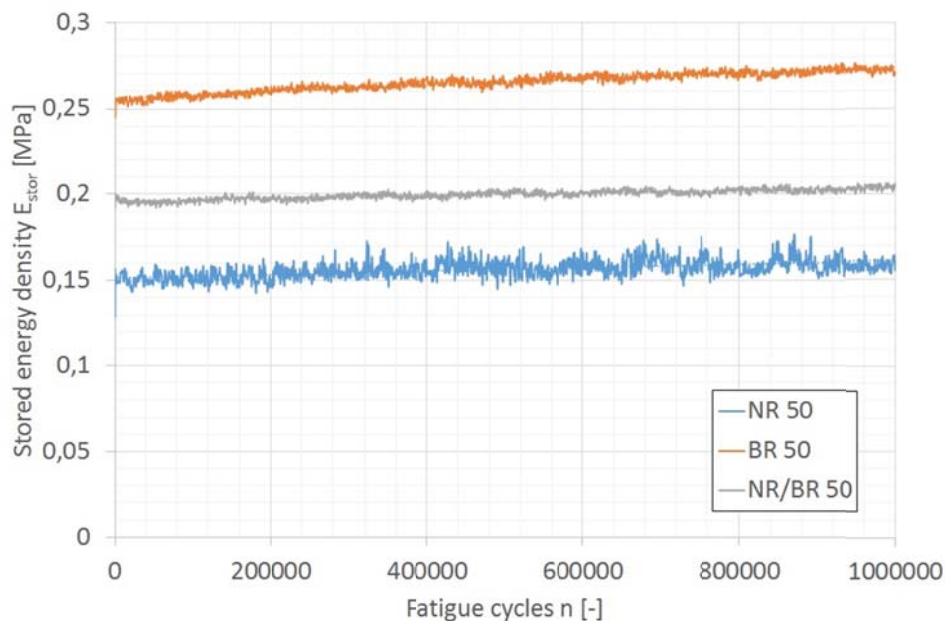


Figure 3: Evaluation of stored energy density in accordance to no. of fatigue loading cycles based on pure rubber NR, BR and binary blend NR/BR with 50 phr of carbon black.

In Fig. 4, the evolutions of the maximal stresses under fatigue loading cycles for binary blends NR/BR in dependence on content of carbon black have been visualized. Generally it is visible that the increased content of carbon black has a stiffening effect of rubber matrix, which is a well-known phenomenon. In the other hand it is visible that the stress evolves more or less very steady for all of compounds. Thus it could be concluded that the content of carbon black do not significantly influence to the fatigue behavior in the fact of stress evolution. The Fig. 5 shows the evolutions of the stored energy density for binary blends NR/BR in dependence on

content of carbon black. The data evaluations for each of analyzed material correspond qualitatively with the tendencies of stress values.

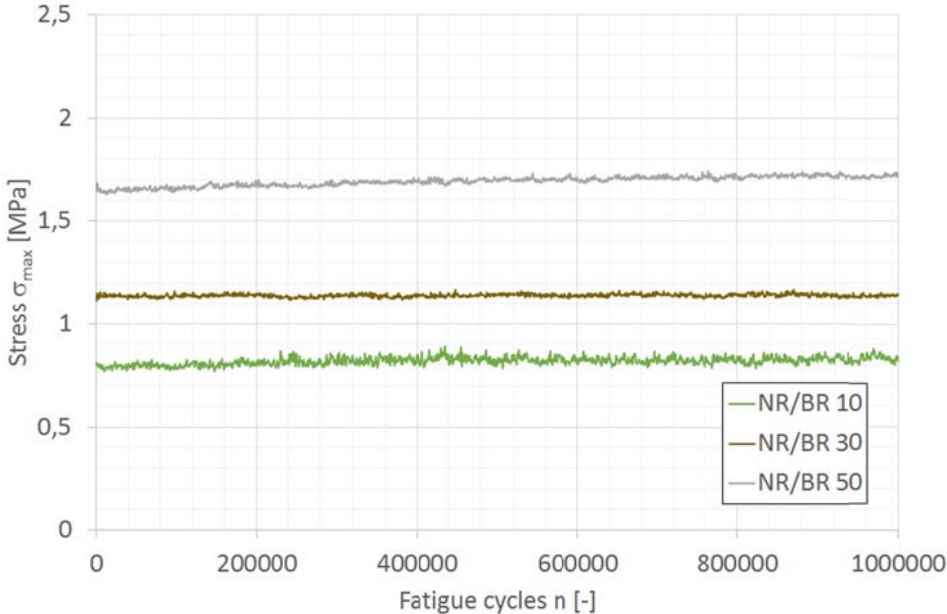


Figure 4: Stress evaluation in accordance to no. of fatigue loading cycles based on binary blend NR/BR with varied content of carbon black.

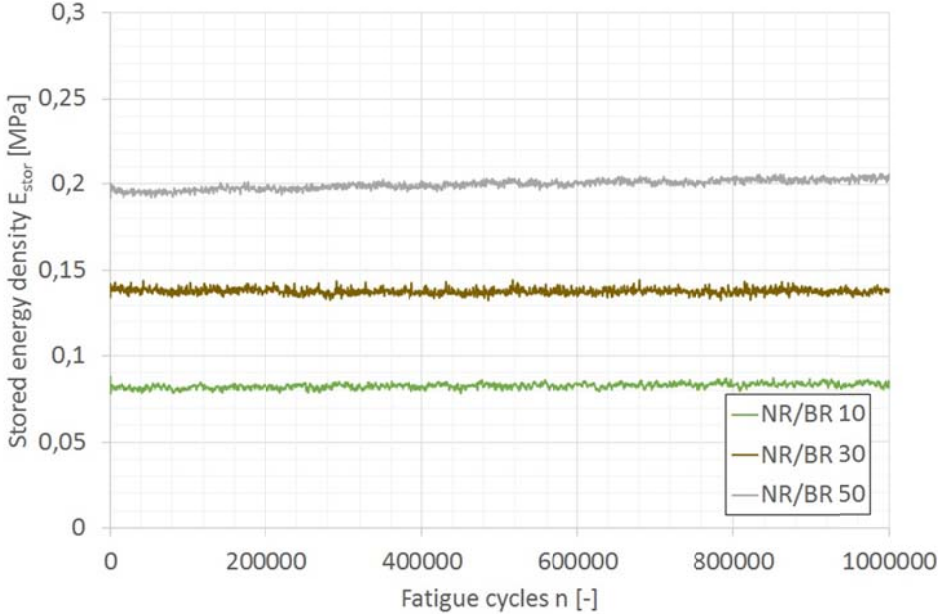


Figure 5: Evaluation of stored energy density in accordance to no. of fatigue loading cycles based on binary blend NR/BR with varied content of carbon black.

Conclusion

The experimental results of this work show that the dynamic fatigue properties of filled rubber under equal conditions of temperature and frequency (etc) depend on the rubber type as well as content of filler. We demonstrated that the butadiene rubber, which is non-strain crystalizing material exhibits higher stress in comparison with natural rubber, which is strain crystalizing material. Moreover we found that the maximal stress of the strain crystalizing natural rubber is more or less steady, whereas the non-strain crystalizing butadiene rubber exhibit a significant increase in stress values over the complete fatigue loading cycles. This was assumed to be reason for the delayed initiation of the failure of the butadiene rubber at fatigue loading conditions. The results of NR/BR 50 have shown the middle stress values between the values of NR 50 and BR 50. Finally from the observation of influence of carbon black content it is visible that the stress evolves more or less very steady for all of compounds. Thus it was concluded that the content of carbon black do not significantly influence to the fatigue behavior in the fact of stress evolution.

Acknowledgements

This article was written with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project of the Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

Furthermore, the authors are grateful for financial support for this research from the Internal Grant Agency of the TBU no. IGA/FT/2016/009, which is financed from the research at universities.

References

- [1] Rivlin, R.S., Thomas, A.G.: Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *Journal of Polymer Science* 10, 291–318 (2003)
- [2] Persson, B. N. J., Albohr, O., Heinrich, G., Ueba, H.: Crack propagation in rubber-like materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) R1071–R1142
- [3] C.E. Inglis, Stresses in a plate due to the presece of cracks and sharp corners. *Trans. Inst. Naval Archit.*, 55 (1913) 219
- [4] Westergaard, H. M. Bearing pressures and cracks. *J. Appl. Mech.* 6, 1939, A49-A53
- [5] Irwin, G. *Fracture Dynamics*, in *Fracturing of Metals*, American Society for Metals, Cleveland, Ohio (1948) 147-166.

Prediction of vibrational spectra of poly[methyl(phenyl)silane]:

A preliminary DFT study

Barbora Hanulikova, Pavel Urbanek, Ivo Kuritka

Centre of Polymer Systems, tr. Tomase Bati 5678, 76001 Zlin, Czech Republic

1. Introduction

Vibrational spectroscopy is an analytical method that is used abundantly in polymer research as well as the polymer processing industry. Its principle, large spectral databases and ease of use of infrared (IR) and Raman spectrometers enable a quick description or identification of various samples. On the other hand, the identification of spectral bands can be in some cases difficult especially in the fingerprint region where lot of functional groups have their vibrational transitions corresponding not only to stretching but mostly to various deformation modes.

In the last few years, calculation support of experimental measurements mostly through Hartree-Fock and density functional theory (DFT) has become a part of common researchers work, which is proved by abundant publications, e.g. 184 879 results of articles at Web of Science with keyword DFT. Calculations serve as a useful tool for description of vibrational modes and they can help with an interpretation of IR and Raman spectra of various compounds, e. g. [1, 2]. However, it is not a fundamental task to obtain results with good agreement with experimental data because quantum chemical models are inherently approximations that originally arise from Schrödinger equation, which describes the real particle behaviour but, on the contrary, cannot be solved for more than one electron system [3]. B3LYP functional from DFT is popular for various calculations as it combines quite low demands for computer hardware and provides good match with an experiment, even though a scaling of calculated data is necessary in some cases including vibrational frequency calculation [4, 5, 6]. Further, theories which provide a good calculation-experiment agreement, such as DFT, are limited in a number of atoms which are able to treat [7]. Therefore, large experimental systems containing hundreds of atoms are possible to model only on the fragments of their molecules, i.e. calculation of properties is performed with isolated molecules (e. g. crystal lattice arrangement is usually not considered), often *in vacuo* etc. These are crucial reasons which lead to differences between the theory and an experiment, which should be always expected, predominantly with an experimental data comparison of polymer materials, whose properties can be calculated only on the basis of oligomer-size molecules. Moreover, in case of oligomers it is always convenient to consider

their minimal length which gives a good agreement with an experiment because an increasing number of atoms substantially prolongs the computational time.

The aim of this contribution is to provide an insight into computational modelling of vibrational frequencies of poly[methyl(phenyl)]silane (PMPSi) and determine the minimum length of analogous oligomers in order to obtain fine theoretical vibrational spectra, both IR and Raman, comparable with experimental ones. PMPSi was chosen as a model polymer because it contains both aryl and alkyl functional groups, which are clearly defined in vibrational spectra and are thus proper for the purpose of this research. PMPSi backbone is composed from silicon (Si) atoms, which gives to this polymer unique and often studied electron properties based on σ -conjugation [8, 9, 10], however its vibrational spectra are only of marginal attention [11].

2. Experimental and computational part

2.1. Materials

PMPSi (with $M_w=27\,600$ g/mol and $M_n=8\,500$ g/mol) was purchased from Flourochem Ltd., UK. Material was used in the form of sliced pellets.

2.2 Experimental methods

The IR spectrum was collected with Nicolet 6700 FTIR spectrometer in the ATR mode with the diamond crystal in a range of $4000\text{--}400$ cm^{-1} . A number of scans was set to 64 and resolution to 4 cm^{-1} .

The Raman spectrum was recorded with Nicolet DXR Raman microscope in a Raman shift range corresponding to $3500\text{--}50$ cm^{-1} . The laser with 780 nm wavelength was used for excitation. Spectral resolution was set to 4 cm^{-1} .

2.3 Computational methods

Calculations were performed using Gaussian 09 software [12]. Optimal geometry and vibrational frequencies of oligo[methyl(phenyl)]silane (OMPSi_n , $n = 1\text{--}10$ and 20) were calculated by DFT with B3LYP functional and 6-31G* basis set. The optimization was done for isolated oligomers containing 1 to 10 repeating units (i.e. from monomer to decamer) and moreover for an icosamer (20 repeating units). The ends of oligomer chains were capped with methyl groups and calculation was set *in vacuo* with no constrained geometry parameters.

All geometries were confirmed as global minima because no imaginary vibrational frequencies were identified.

3. Results and discussion

3.1 Interpretation of spectra

Raman and IR spectra of OMPSi_n (calculated – black and red) and PMPSi (experimental – blue) are depicted in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. Calculated vibrational frequencies and intensities were used for a creation of spectral plots using Lorentzian convolution with full width at half maximum equal 5 cm⁻¹. Since B3LYP frequencies are overestimated, they were scaled with a scaling factor 0.96, according to ref. [13]. In case of Raman spectra, the scaling was done only in region 3500–1175 cm⁻¹ and the rest was left as a raw frequency calculation result because it fits well to experimental bands. The scaling has assured a better agreement between the theory and the experiment and easier identification of bands, which is necessary for a correct interpretation of vibrational modes. Animation of calculated vibrational motions and ref. [14] were used for a description of vibrational modes.

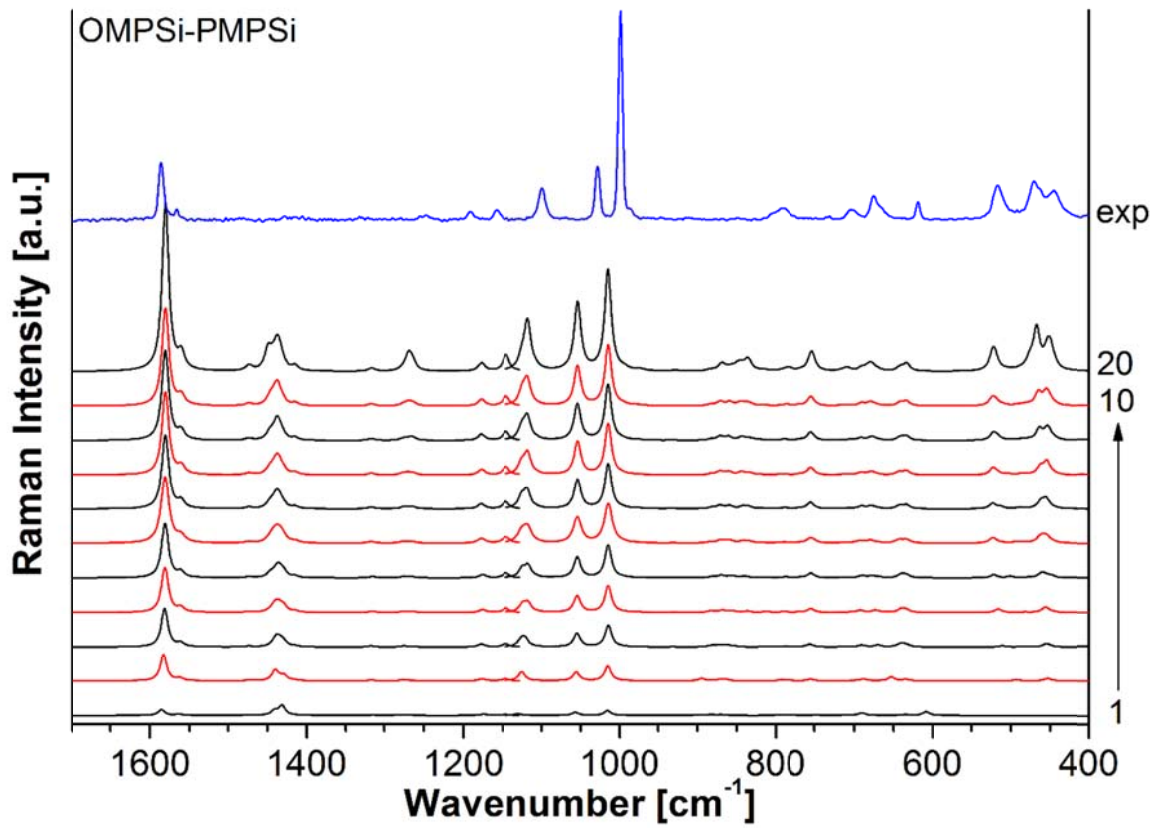


Fig. 1. Calculated Raman spectra of OMPSi_n and comparison with experimental spectrum of PMPSi (blue).

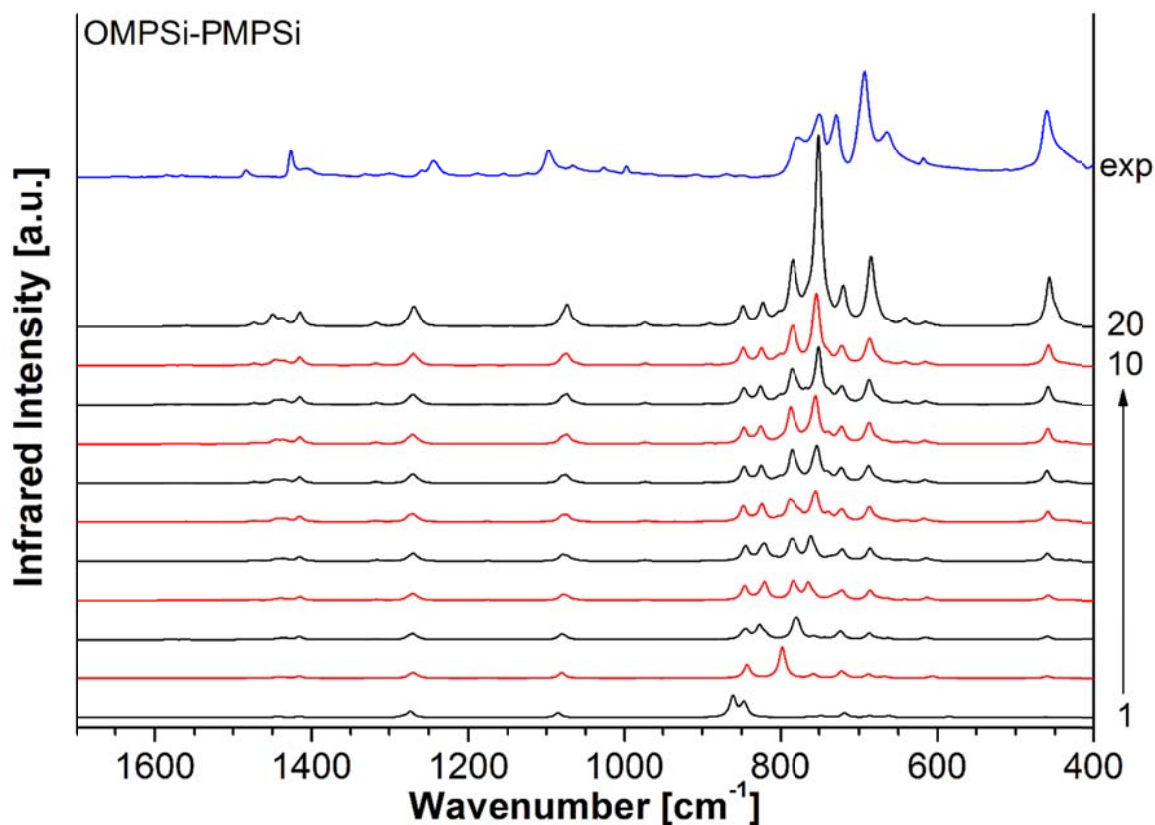


Fig. 2. Calculated IR spectra of $OMPSi_n$ and comparison with experimental spectrum of $PMPSi$ (blue).

Spectra are displayed in a range $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ that corresponds to the fingerprint region and contain all important vibrational transitions. Beyond 1700 cm^{-1} , only bands at $3100\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, of course, belonging to aromatic and aliphatic C-H stretching, were located, however they are of low interpretational strength and therefore they were omitted in spectral plots.

Generally, in-plane bending modes of C-H located at phenyl rings dominate in Raman experimental spectrum. These vibrations can be found in a region $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ and they are composed of five clearly distinguished bands, which are used for identification of the aromatic ring substitution. The band at 1000 cm^{-1} confirms mono-substituted aromatic rings in the $PMPSi$ structure. Another intensive Raman scattering is represented by bands below 1600 cm^{-1} , which belong to aromatic C-C in phenyl ring vibrations. On the other hand, IR experimental spectrum evinces the highest intensities in the region of out-of-plane C-H bending vibrations at $750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. These modes serve for aromatic ring substitution characterisation and they are in accordance with mono-substitution in $PMPSi$ similarly as in-plane bending in the Raman spectrum. Further, other types of vibrations are observed in this area. Methyl rocking vibration is found at 780 cm^{-1} and Si-CH₃ stretching and symmetric

deformation modes are located at 700–600 cm^{-1} . The last significant IR absorption is at 460 cm^{-1} and is interpreted as Si-Si bending.

The main distinction between PMPSi and OMPSi_n is the region 1450–1400 cm^{-1} and 850–800 cm^{-1} in Raman and IR spectra, respectively, which covers methyl asymmetric deformation vibrations. In PMPSi spectra, these vibrations are probably of the lower intensity in comparison with aromatic modes and therefore they are not clearly observed in experimental Raman and IR records.

3.2 Evaluation of oligomer length

B3LYP spectra are depicted from OMPSi₁ to OMPSi₁₀ and moreover OMPSi₂₀ is added to show if any difference can be considered as significant between 10-mer and 20-mer. Calculated bands in Raman spectra seem to be clearly distinguished from OMPSi₅, where all important bands have sufficient intensity for their interpretation and comparison with experimental Raman. OMPSi₈ has all attributes, which have spectra of higher oligomers and the difference is only in the intensity of particular bands and almost no improvement of spectral resolution is seen between OMPSi₁₀ and OMPSi₂₀.

Similarly, calculated IR spectra differ the most obviously between OMPSi₁ and OMPSi₅. This is caused by the fact that OMPSi₁ is modelled as three methyl groups on one Si atom with one phenyl ring. Therefore, C-H vibrations are expectedly of higher intensity. It can be further said that OMPSi₈ is in fact the same as OMPSi₁₀ and OMPSi₂₀ because all main bands are defined and intensity increase is not so important for vibrational modes interpretation.

B3LYP functional is thus reliable in prediction of vibrational spectra of OMPSi_n which can be interpreted and compared with experimental data obtained for PMPSi. From the above discussed fact, it is clear that calculation on oligomers higher than decamer is pointless. If the main reason of the computational research is to compare vibrational spectra mainly according to wavenumber (frequency) position of bands, it is sufficient to use an octamer molecule.

4. Conclusion

Vibrational spectra of PMPSi and calculated OMPSi_n analogues were investigated by DFT. In accord with B3LYP spectra of 11 OMPSi_n, it was found that 8–10-mer molecules are sufficient for an investigation of Raman and IR frequencies when DFT/B3LYP with 6-31G* level of theory is used and at the same time they are viable for comparison with experimental measurements. Bands in spectra of these OMPSi_n are shaped very similarly as in PMPSi and

therefore can be correctly correlated and there is no need to perform calculation with higher OMPSi_n that would produce longer computational time and no interpretational value added.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504) and Internal Grant Agency of Tomas Bata University in Zlin (reg. number IGA/CPS/2016/007). Computational resources were provided by the CESNET LM2015042 and the CERIT Scientific Cloud LM2015085, provided under the programme "Projects of Large Research, Development, and Innovations Infrastructures".

References

- [1] Kattan D, Alcolea Palafox M, Rathor SK, Rastogi VK. *J Mol Struct* 2016;110:300.
- [2] Druzwicki K, Mielcarek J, Kiwilsza A, Toupet L, Collet E, Pajzderska A, Wąsicki J. *Cryst Growth Des* 2015;15:2817.
- [3] Levine IN. *Quantum chemistry* 5th ed. New Jersey: Prentice Hall; 2000.
- [4] Merrick JP, Moran D, Radom L. *J Phys Chem A* 2007;111:11683.
- [5] Krishnakumara V, Kereszturyb G, Sundiusc T, Ramasamy R. *J Mol Struct* 2004;702:9.
- [6] Halls MD, Velkovski J, Schlegel B. *Theor Chem Acc* 2001;105:413.
- [7] Hehre WJ. *Guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Irvine: Wavefunction Inc.; 2003.
- [8] Urbanek P, Kuritka I. *J Lumin* 2015;168:261.
- [9] Hanulikova B, Kuritka I. *Macromol Symp* 2014;339:100.
- [10] Nespurek S. *J Non-Cryts Solids* 2002;299-302:1033.
- [11] Botelho do Rego AM, Pellegrino O, Vilar MR. *Macromolecules* 2001;34:4987.
- [12] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Z, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg

JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian Inc; 2009.

[13] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Release 17b, September 2015. Available at <http://cccbdb.nist.gov/>

[14] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.; 2001.

Detekce par organických rozpouštědel pomocí vrstvy z polymerního kompozitu obsahujícího uhlíkové nanotrubičky

Rostislav Slobodian, Robert Olejník, Petr Slobodian a Jiří Matyáš*

Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T. Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika

**e-mail: slobodian.r@seznam.cz*

Abstrakt

Tato práce popisuje přípravu senzoru pro detekci organických par na bázi matrice styren-isopren-styren kopolymeru a uhlíkových nanotrubiček jako elektricky vodivého plniva. Aktivní snímací vrstva je vytvořena metodou máčení připravených elektrod do polymerního roztoku s dispergovaným plnivem. Tímto způsobem je připravena homogenní vrstva, která změnou své elektrické vodivosti citlivě reaguje na přítomnost par organických rozpouštědel. Tento senzor byl takto testován pro vybranou skupinu par organických rozpouštědel. Byly zvoleny takové rozpouštědla, které různě intenzivně interagují s matricí, tzn., bobtnají ji, rozpouštějí nebo jsou z tohoto pohledu inertní. Zde heptan, toluen a aceton bobtnají/rozpouští polymerní matrici, naopak etanol nereaguje/nerozpouští matrici. Měření ukazují, že takto připravený senzor má selektivní odezvu pro nasycené páry rozpouštědel, které s matricí interagují nejlépe.

Klíčová slova: detekce par, senzor, VOCs, uhlíkové nanotrubičky, styren-isopren-styren kopolymer

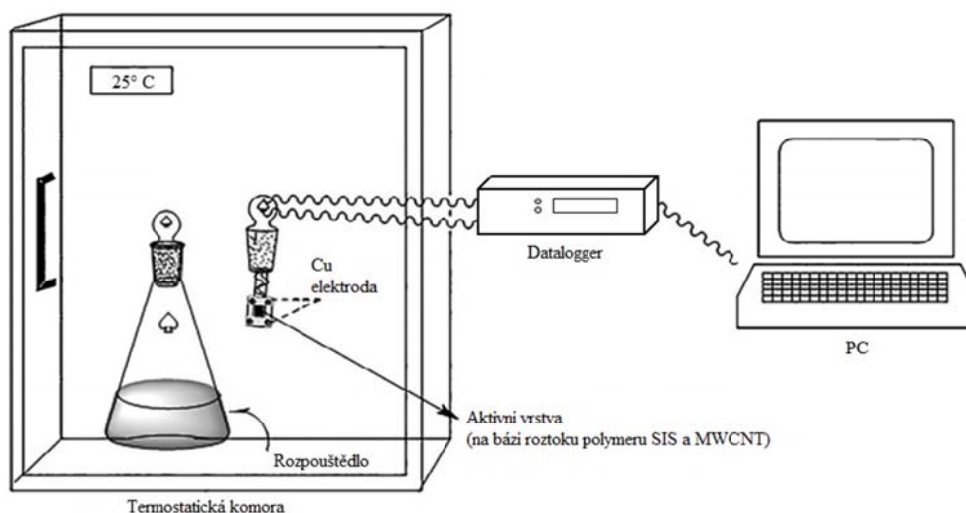
Úvod:

Uhlíkové nanotrubičky představují strukturované atomy uhlíku vypadající jako „včelí plástev“, které jsou stočeny do trubiček. CNTs byly objeveny v roce 1991 v Japonsku [1]. Díky svým unikátním elektrickým a mechanickým vlastnostem se staly velmi populárními pro vědeckou činnost na celém světě. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs) mají velký specifický povrch a dobrou elektrickou vodivost [2]. Elektrická vodivost shluků a struktur z CNT je velmi citlivá na absorbování molekul těkavých organických rozpouštědel [3] a tyto struktury mají dobré vlastnosti jako senzory pro detekci par a plynů. Při takovéto interakci organických par s povrchem uhlíkových nanotrubiček dochází k absorpci nebo desorpci plynných molekul a tím se mění jejich elektronické vlastnosti a také vodivost na křížení jednotlivých trubiček. Uhlíkové nanotrubičky jsou velmi dobrý materiál pro detekci organických rozpouštědel a v této aplikaci lze použít CNTs ve velkém měřítku.

Tato práce prezentuje přípravu, testování a analýzu polymerního kompozitu, který slouží jako senzorický člen pro detekci organických rozpouštědel [4-9]. Senzor byl testován s několika rozpouštědly. Byly zvoleny takové rozpouštědla, které reagují s SIS polymerní matricí, tzn., bobtnají, rozpouštějí nebo nereagují.

Experimentální část:

Použité mnohostěnné uhlíkové nanotrubic byly vyrobeny pomocí chemické depozice par (CVD) z acetylenového prekurzoru. Byly dodány od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., China. Průměr použitých nanotubic je 10 – 30 nm, délka 1 – 10 μm , čistota > 90% a měrný elektrický odpor 0,12 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jako polymerní matrice byl použit kopolymer Kraton. Kraton D SIS je termoplastický elastomer s kombinací výhodných vlastností, jako je vysoká pevnost, nízká tvrdost a nízká viskozita při zpracování v roztoku. Byla připravena CNT disperze v roztoku Kratonu v toluenu. Sonikace probíhala pomocí přístroje UP 400 S po dobu 15 minut. Připravené měděné elektrody se namáčí do polymerní směsi po dobu 10 sekund, kdy se vytvoří na elektrodě aktivní snímací vrstva, která se nechá sušit při 25 °C po dobu 48 hodin.

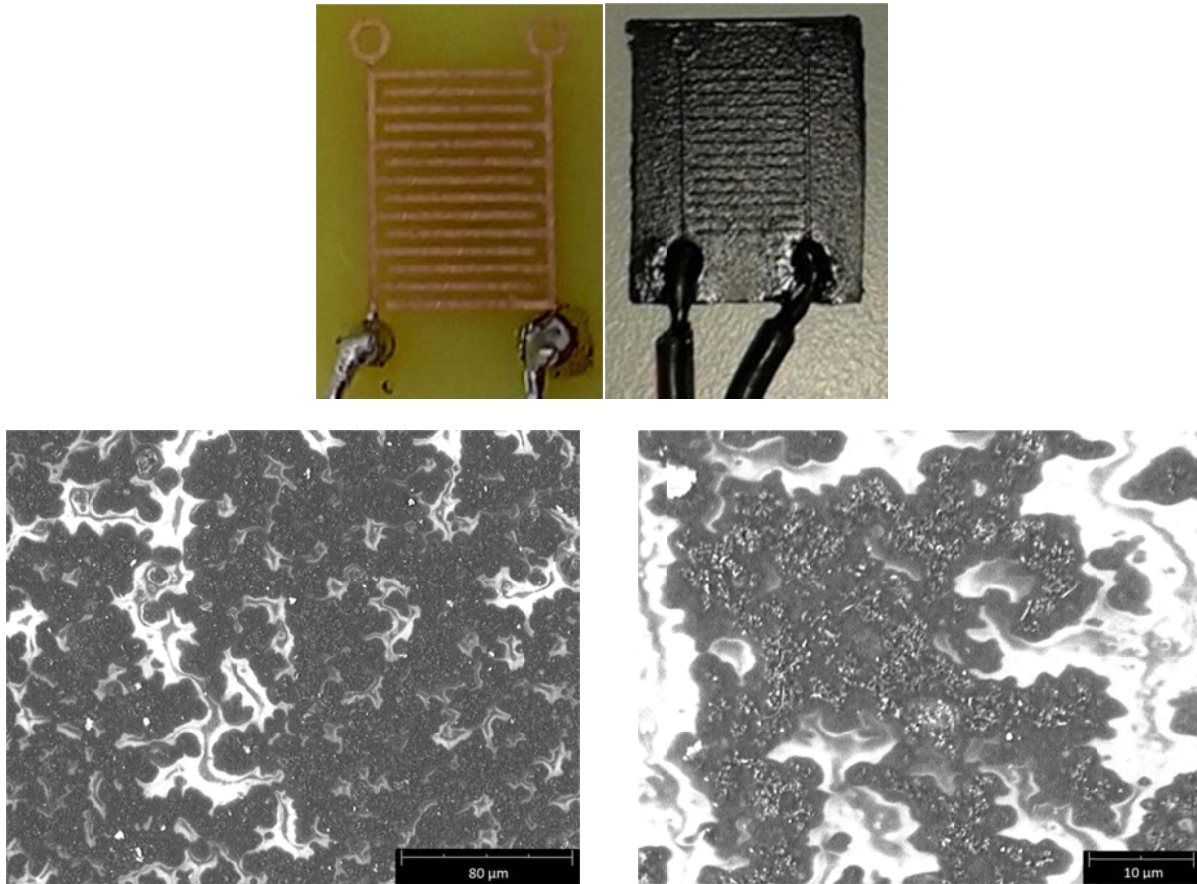


Obr. 1. Experimentální sestava pro měření změny odporu.

Měděná elektroda je potažena vrstvou polymerního kompozitu obsahující uhlíkové nanotrubic. Měrný odpor byl měřen pomocí Multiplexního dataloggeru 34980 připojeného k PC (Obr. 1.), kde byl prováděn plně automatizovaný sběr dat měrného odporu v intervalu 1 s. Elektroda s aktivní snímací vrstvou se uzavře do Erlenmeyerovy baňky, obsahující dané organické rozpouštědlo. Absorpční cyklus trvá 6 minut, kdy elektroda opatřená aktivní vrstvou detekuje organické páry rozpouštědla změnou svého elektrického odporu. Po uplynutí času se elektroda vytáhne z baňky ven, kde v termostatické komoře probíhá 6 minut desorpční cyklus při teplotě 25 °C. Tyto cykly, absorpce/desorpce se opakují celkem pětkrát. Měření probíhá v termostatické komoře při atmosférickém tlaku, při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu 40%.

Výsledky a diskuze:

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Phenom G2 - Edlin byla provedena analýza ukazující povrch polymerního kompozitu použitého pro detekci par organických rozpouštědel, viz Obr. 2.



Obr. 2. Horní pohled ukazuje připravenou elektrodu a elektrodu pokrytou polymerním kompozitem s CNT pro detekci par organických rozpouštědel. Dolní pohledy pak demonstrují SEM analýzu povrchu této vrstvy.

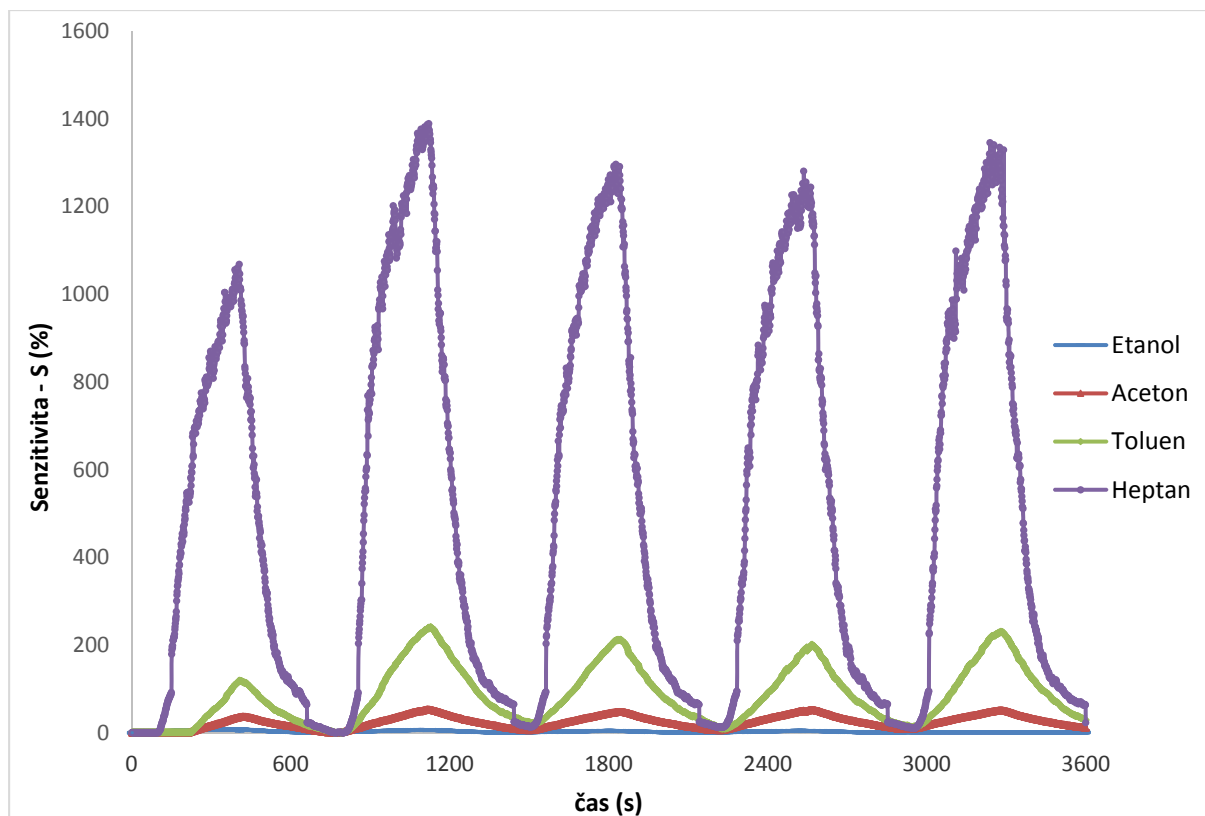
Snímek (Obr. 2.) ukazuje morfologii povrchu na elektrodě. Pomocí světlých míst na obrázku jsou znázorněny uhlíkové nanotrubičky. CNTs jsou obsaženy/propleteny v celém objemu vzorku a umožňují tak výbornou vodivost. Uhlíkové nanotrubičky jsou v polymerní matici rovnoměrně rozloženy.

Měděná elektroda s aktivní vrstvou obsahující kompozitní materiál SIS/CNTs byla vystavena parám čtyř organických rozpouštědel, jako jsou toluen, aceton, etanol, heptan. Při vystavení parám dochází k zvyšování elektrického odporu vrstvy. Při odstranění senzoru z baňky s parami rozpouštědla se elektrický odpor opět snižuje. Tuto odezvu můžeme znázornit pomocí citlivosti senzoru, S , dané následující rovnicí:

$$S = (R_g - R_a) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 [\%] \quad (1)$$

R_a počáteční odpor vrstvy a R_g je odpor v průběhu časové změny vlivem cyklů adsorpce/desorpce.

Typický průběh cyklů adsorpce/desorpce senzoru vystaveného organickým rozpouštědlem je na obrázku č. 3. Graf ukazuje na rozdílnou citlivost senzoru pro různé páry, kdy takto senzor získává selektivitu.



Obr. 2. Průběh cyklů absorpce/desorpce senzoru vystaveného různým parám organických rozpouštědel.

Etanol vyvolává jen malou změnu odporu a tato skutečnost poukazuje na fakt, že etanol jen málo interaguje se SIS matricí. Páry acetonu mají výraznější vliv na odpor a ještě větší vliv byl naměřen pro toluen, kdy toluen rozpouští styrenový i isoprenový blok kopolymeru. Nejvyšší citlivost pak byla dosažena pro heptan.

Závěr

Výsledkem práce je polymerní kompozit SIS/CNTs sloužící jako senzor na detekci organických par. Rozpouštědla byla volena s ohledem na možnou interakci s polymerní matricí, kdy objemové změny matrice vyvolané interakcí s molekulami rozpouštědla vedou ke změně elektrické vodivosti kompozitu. Výsledky citlivostí jednotlivých rozpouštědel byly: etanol 6-10 %, aceton 50-70 %, toluen 180-220 % a heptan 1000-1400 %. Takto byla prokázána možnost selektivní odezvy senzoru volbou použité polymerní matrice.

Poděkování

Tento článek byl podpořen v rámci Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, pod evidenčním číslem: IGA/CPS/2016/002 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

Reference

- [1] Prášek, J., et al. "Methods for carbon nanotubes synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry*, 21, 40, (2011) Pages: 15872-15884.
- [2] Choudhary, Veena a Anju GUPT. *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011 [cit. 2016-03-24]. DOI: 10.5772/18423. ISBN 978-953-307-498-6. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>.
- [3] Olejník, R., et al. "Multi-wall carbon nanotube network prepared from pure MWCNT and their oxidised forms effect of compressive strain on electric resistance" *NANOCON 2010, 2nd International conference*, Pages:78-82, 2010.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 1993, 363, 603.391, 62.
- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* 2000, 287, 622.
- [6] Olejnik, Robert, Petr Slobodian a Petr Saha. Sensing element made of multi-wall carbon nanotube network for organic vapor detection. *Materials and Applications for Sensors and Transducers*. 2012, vol. 495, s. 355-358. ISSN 1013-9826.
- [7] Slobodian, P., P. Riha a P. Saha. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. *Carbon*. 2012, vol. 50, no. 10, s. 3446-3453. ISSN 0008-6223.
- [8] Olejnik, Robert, Petr Slobodian a Uros Cvelbar. Effect of Change Selectivity for Sensing Element made of Multi-Wall Carbon Nanotube Network Treated by Plasma. *Nanocon 2011*. 2011, s. 486-490. ISSN 978-80-87294-27-7.
- [9] Slobodian, P. et al. Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection. *Carbon*. 2011, vol. 49, no. 7, s. 2499-2507. ISSN 0008-6223.

Vliv dikumyl peroxidu na přípravu a vlastnosti epoxid-silikonových směsí

Marek Jurča I, Jarmila Vilčáková I*, Natalia Kazantseva I, Pavel Bažant *

Centrum Polymerních Systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika I

*E-mail: vilcakova@ft.utb.cz

Úvod

Epoxidové pryskyřice řadíme mezi termosety, které vynikají vysokou tuhostí, pevností, tvrdostí, nehořlavostí, velmi dobrou adhezí k substrátům, nízkou toxicitou a nízkým koeficientem smrštění [1]. Z těchto důvodů jsou používány jako matrice při tvorbě kompozitních lamin a sendvičových struktur. Mezi průmyslově nejpoužívanější řadíme diglycidyl ether bisfenol A (DGEBA). Velkou nevýhodou epoxidové pryskyřice je nízká houževnatost. Mezi modifikátory pomocí, kterých zlepšíme houževnatost, patří elastomery [2], termoplasty [3] a anorganická plniva [4]. Mezi elastomery, které efektivně přispívají ke snížení křehkosti EP řadíme přírodní kaučuk [5], karboxylovaný butadien-akrilonitrolový kaučuk [6]. Autor Raju [7] uvedl, že kritická koncentrace, při které se dosáhne maximálního zlepšení houževnatosti je 15 hm. % elastomeru. Dále se jako perspektivní jeví silikonový elastomer [8], kterému nebyla doposud věnována dostatečná pozornost. Z toho důvodu se mu věnujeme v naší práci. Elastomer je v epoxidové pryskyřici nerozpustný a vytvoří separovanou fázi, která zlepšuje houževnatost za předpokladu dobré distribuce a dispergace částic. Důležitou podmínkou je dobrá mezifázová adheze, která může být chemického nebo fyzikálního charakteru. Zlepšení fyzikální adheze je možno docílit použitím kompatibilizátorů. Peroxidy se obvykle využívají jako aktivátory či iniciátory reakce, síťovadla nebo vulkanizační činidla [9].

Cílem naší práce bylo využít komerčního produktu polydimethylsiloxanu (Sylgard S184) jako modifikátor pro zlepšení houževnatosti epoxidové pryskyřice. Polymerní směs byla studována samostatně a zároveň za přídavku kompatibilizátoru 2 hm.% dikumyl peroxidu. Pro studium vlastností připravených směsí byly použity následující metody: diferenční snímací kalorimetrie (DSC), dynamicko-mechanická analýza (DMA), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a reologická měření.

Experimentální část

Materiály

Pro experiment byla použita epoxidová pryskyřice diglycidyl ether bisfenol A (DGEBA, D-3415, Sigma Aldrich, USA) síťována diethylenetriaminem (DETA, D93856, Sigma Aldrich, USA). Použitý elastomer byl polydimethylsiloxan (Sylgard (S184), USA) a jako kompatibilizátor sloužil dikumyl peroxid (DP, Sigma Aldrich, USA).

Příprava vzorků

Byly připraveny dvě polymerní směsi. Výchozím materiálem byla epoxidová pryskyřice DGEBA síťována DETA v poměru 100:6,5 a 100:12,1. Příprava směsí probíhala pomocí mechanického míchadla (MM-1000, Biosan, Německo) při teplotě 80 °C po dobu 1 hodiny. První série vzorků polymerní směsi byla připravena za přítomnosti DGEBA a 15 hm.% S184. Druhá série vzorků obsahovala navíc 2 hm.% DP. Po ochlazení směsi na pokojovou teplotu bylo přidáno síťovadlo DETA a opět připravená směs míchána po dobu 20 minut ve vakuu. Připravená směs byla měřena nebo odlita do formy a v sušárně síťována 6 hodin při 120 °C. Po vyjmutí vzorků z formy proběhlo dotvrzení při 60 °C po dobu 2 hodin.

Metody měření

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Bylo použito DSC zařízení (Mettler Toledo star E 164, USA). První měření bylo provedeno v teplotním režimu (25–200) °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. V dalším měření byly vzorky nejprve zahřáty na teplotu síťování (60, 80, 100 a 120). Následovalo izotermní síťování při zvolené teplotě po dobu dostatečnou pro vytvrzení. Dále následovalo ochlazení vzorku na pokojovou teplotu. V teplotním režimu (25–200) °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min byla zjištěna teplota, při které došlo k dotvrzení.

Reologické měření

Reologické vlastnosti epoxid-silikonových směsí byly měřeny s použitím rotačního reometru (Bohlin Gemini, Malvern Instruments, UK) s použitím geometrie deska-deska (průměr 25 mm) v oscilačním módu (frekvence 1 Hz a amplituda deformace 0,05). Měření bylo provedeno při (60, 80 a 100) °C. Reologické vlastnosti (komplexní viskozita η^* , souřazový a ztrátový modul G' respektive G'') byly měřeny až do okamžiku protnutí křivek souřazového a ztrátového modulu, což odpovídalo bodu gelace.

Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Pro měření DMA bylo použito zařízení DMA Q800 (TA Instruments, USA) s využitím geometrie trojbodového ohybu. Testované vzorky o rozměru 35x10x3 mm byly měřeny při frekvenci 1 Hz a amplitudě 20 μm v teplotním režimu (0-120) °C při rychlosti ohřevu 3 °C/min.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

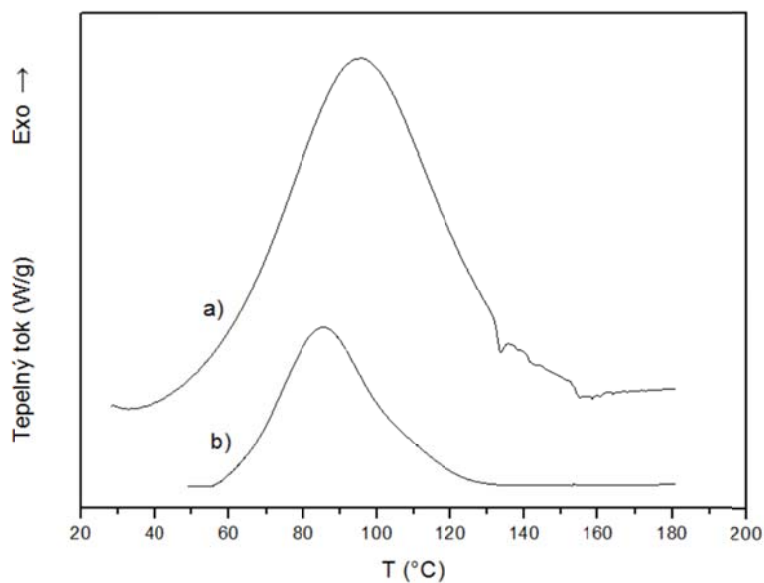
K měření morfologie zesíťovaného epoxid-silikonového systému bylo použito zařízení (Phenom Pro, BSED, USA). Povrch křehkého lomu vzorků byl měřen pomocí proudu elektronů urychlených napětím 10 kV.

Výsledky a diskuze

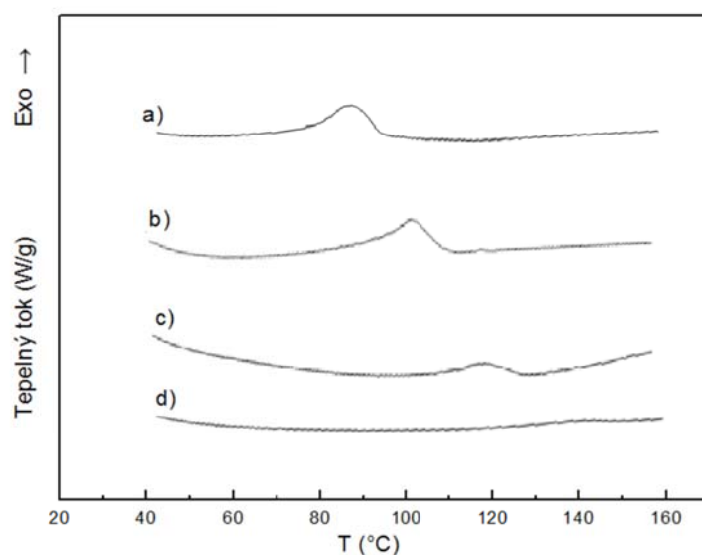
DSC

Pomocí DSC byl hodnocen rozsah síťování pro různé koncentrace síťovadla. Ze závislosti výkonu na teplotě (Graf č. 1) měřeného vzorku bylo zjištěno, že množství reakčního tepla je v případě použití epoxidu k síťovadlu v poměru 100:12,1 (a) vyšší než při doporučeném poměru 100:6,5 (b). To znamená, že vytvořená síť je hustší a zreagovalo více epoxidových skupin. Reakce (a) probíhala také po delší dobu a do vyšších teplot pro (a) – do 160 °C versus (b) – do 130 °C. To odpovídá předpokladu, že při vyšším stupni konverze (a) roste viskozita systému a pro zreagování dvou reaktivních skupin, je třeba dodat více energie ve formě tepla pro zvýšení pohyblivosti těchto skupin.

Dále bylo provedeno izotermní síťování polymerního systému DGEBA:DETA v hmotnostním poměru (100:12,1) při teplotách (60, 80, 100 a 120) °C po dostatečně dlouhou dobu pro nejvyšší možné zesíťování systému při dané teplotě. Následoval ohřev z teploty 25 °C na 200 °C, což je ukázáno v závislosti tepelného toku na teplotě (Graf č. 2). Při teplotách síťování nižších než 120 °C nebylo zesíťování úplné a proto byla vybrána teplota 120 °C jako reakční teplota pro přípravu polymerních směsí. Z grafu č. 2 byl také patrný posun píků dosíťování. Pro teplotu síťování při 60 °C byl vrchol píku dosíťování nalezen při 85 °C a pro teplotu síťování (80 a 100) °C byl nalezen vrchol exotermního píku při (100 resp. 120) °C.



Graf č. 1: Termogram epoxidové pryskyřice DGEBA síťované DETA v hmotnostních poměrech a) 100:12,1 a b) 100:6,5



Graf č. 2: Termogram dosíťování epoxidové pryskyřice DGEBA síťované DETA při teplotách a) 60 °C, b) 80 °C, c) 100 °C, d) 120 °C

Reologické měření

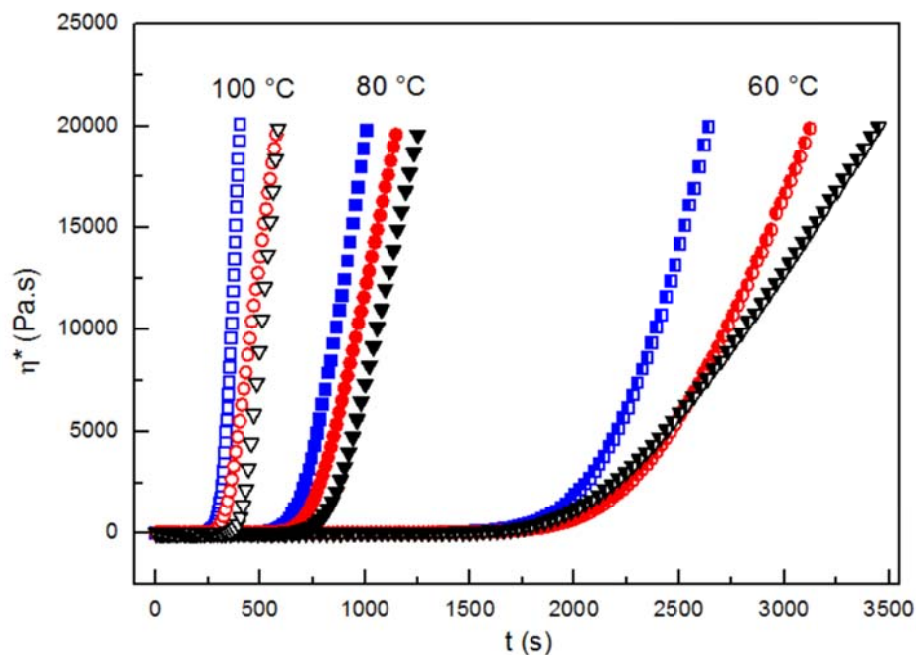
Reologická měření byla provedena při teplotách (60, 80, 100) °C. Vyšší teploty (nad 100 °C) nemohlo být použito, s ohledem na příliš krátké měření z důvodu rychlého průběhu reakce. Reologická měření slouží k popisu vytvrzování pryskyřic určením bodu gelace, který je určen průsečíkem souřazového (G') a viskózního (G'') modulu. Jedná se o bod, ve kterém dojde k vytvoření první molekuly s nekonečnou molární hmotností a pryskyřice již není zpracovatelná. Přítomnost silikonového elastomeru v epoxidové pryskyřici způsobuje zkrácení doby nutné pro tvorbu sítě (viz. Tabulka č. 1) kvůli menšímu podílu pryskyřice v měřeném vzorku a tudíž menšímu množství potřebných zreagovaných skupin.

Závislost komplexní viskozity na čase (Graf č. 3) pro epoxid-silikonové systémy při různých teplotách ukazuje rychlejší průběh reakce při vyšší teplotě. Silikonový elastomer má nízkou viskozitu a z toho důvodu je nárůst viskozity směsi pomalejší než u čisté pryskyřice.

Vzhledem k teplotě rozkladu DP (120 °C) nedošlo k síťování silikonové složky, proto nebyl pozorován efekt DP.

Tabulka č. 1: Časy gelace epoxid-silikonových směsí v závislosti na teplotě

T (°C)	Čas gelace (s)		
	DGEBA	DGEBA/S184 15 hm%	DGEBA/S184 15 hm%/DP 2 hm%
60	2642	1744	2009
80	913	667	774
100	280	243	375

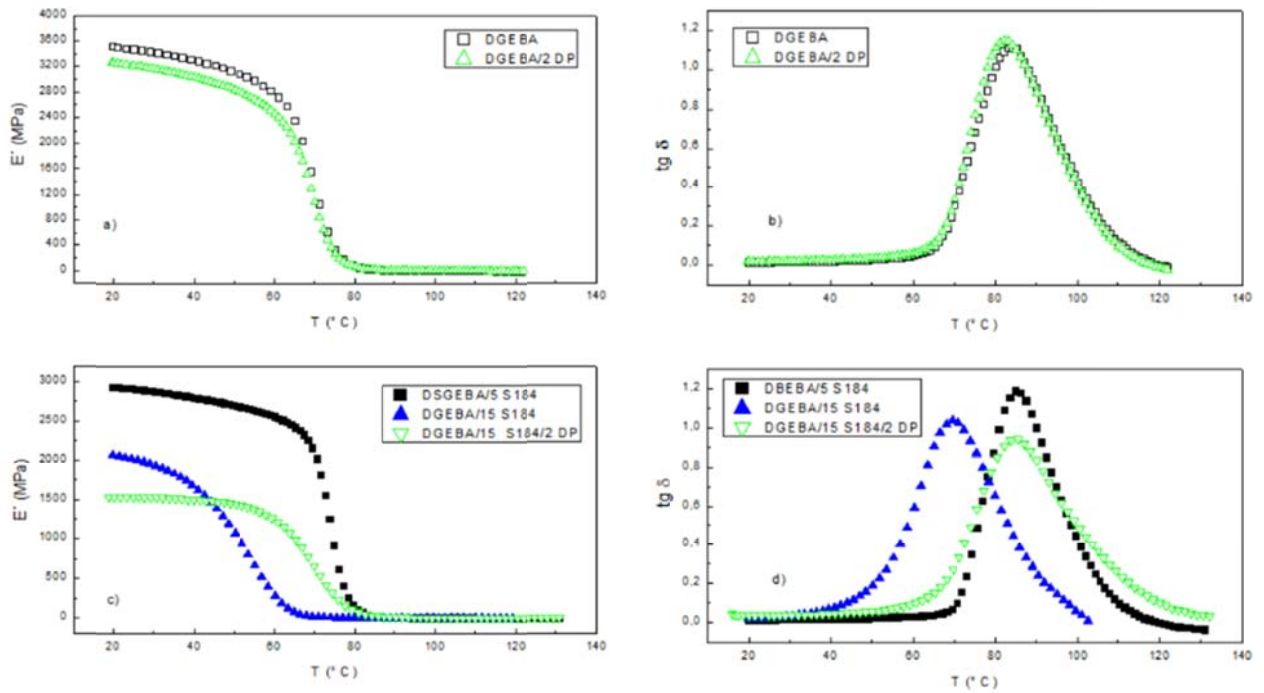


Graf č. 3: Závislost komplexní viskozity na čase pro vytvrzování epoxid-silikonových směsí při teplotách (60, 80 a 100) °C. Pro DGEBA (■), DGEBA/15 hm. % S184 (▼), DGEBA/15 hm.% S184/2 hm.% DP (●)

DMA

K DMA byla využita k vyhodnocení viskoelastických vlastností polymerních směsí založených na DGEBA a S184 s přidavkem dikumyl peroxidu. Čistá epoxidová pryskyřice vykazuje při 20 °C tuhost (E') 3520 MPa (Graf č. 4 a) s teplotou skelného přechodu (T_g) 84 °C (Graf č. 4 b)). S přidavkem DP nebyla zaznamenána výrazná změna v tuhosti pryskyřice ani T_g . Pokles T_g z 84 °C na 82 °C může být přičten změkčujícímu účinku přidavku nízkomolekulární látky DP.

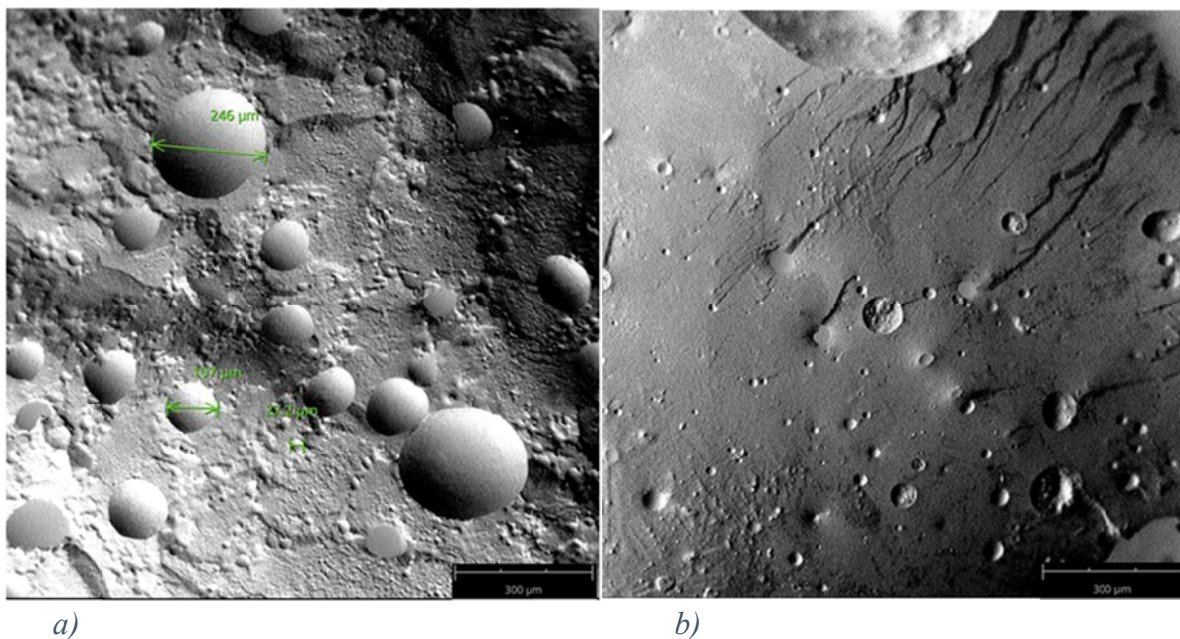
Jak bylo předpokládáno, přidavek silikonového kaučuku výrazně snížil tuhost (Graf č. 4 c)) směsí v závislosti na množství přidaného silikonu zhruba o (15-50) % v porovnání s čistou pryskyřicí. To je spojeno s vyšší ohebností řetězců za přítomnosti silikonu. Rovněž T_g (Graf č. 4 d)) se u výsledných směsí liší a to v rozmezí 71–89 °C. S rostoucí koncentrací S184 klesá T_g avšak s přidavkem kompatibilizátoru DP se hodnota T_g opět vrací k hodnotě platné pro čistý systém.



Graf č. 4: a) Závislost souřazového modulu na teplotě zesíťované DGEBA a DGEBA s přidavkem 2 hm.% DP, b) závislost ztrátového úhlu $\text{tg } \delta$ na teplotě zesíťované DGEBA a DGEBA s přidavkem 2 hm.% s přidavkem DP, c) závislost souřazového modulu na teplotě polymerní směsi DGEBA/5 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184/ 2 hm.% DP d) závislost ztrátového úhlu $\text{tg } \delta$ na teplotě polymerní směsi DGEBA/5 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184/ 2 hm.% DP

SEM

Plocha pro mikroskopii vzorku byla vytvořena křehkým lomem zmražením tekutým dusíkem. Na obrázku č. 1 je vidět lomová plocha modifikované epoxidové pryskyřice silikonovým elastomerem, který představuje dvoufázovou morfologii s pevnou fází pryskyřice a dispergovanou elastomerní fází v podobě izolovaných sférických částic.



Obrázek č. 1: SEM polymerní směsi a) DGEBA/15 hm.% S184/2 hm.% DP, b) DGEBA/15 hm.% S184.

Byla provedena statistika velikosti částic. Pro polymerní směs DGEBA/15 hm.% S184/2 hm.% DP byla získána průměrná velikost částic (69 ± 9) μm . Z obrázku je patrné, že tento systém vykazuje homogennější strukturu než polymerní směs bez přídavku DP (Obrázek č. 1 b)). Z obrázku je zřejmý vyšší rozptyl distribuce velikosti částic, což je ve shodě s průměrnou velikostí částic (170 ± 20) μm . Toto vysvětluje významnost přídavku DP.

Závěr

Výsledky naší práce ukázaly, že dikumyl peroxid může být využit jako efektivní kompatibilizátor pro modifikaci epoxidové pryskyřice ve směsi se silikonovým elastomerem. Vliv dikumyl peroxidu na reologická měření nebyl prokazatelný z důvodu limitu použitelné teploty. Nicméně použití dikumyl peroxidu příznivě ovlivnilo morfologii polymerní směsi menší velikostí i distribucí velikostí částic. Z toho vyplývá posun mechanický vlastností, konkrétně vyšší flexibilita a posun teploty skelného přechodu ve srovnání se směsí bez dikumyl peroxidu.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interní Grantovou Agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; číslo projektu: IGA/CPS/2016/006 a současně projektem MŠMT ČR Program NPU I (LO1504).

Citace

- [1] May, Clayton A. *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 1988, s. 1242, ISBN 0-8247-7690-9.
- [2] Jana, R.N., Mukunda, P.G., Nando, G.B: Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber. *Polymer degradation and stability*, 2003, 80 (1), s. 75-82.
- [3] Hayes B.S, Seferis, J.S.: Modification of thermosetting resins and composites through preformed polymer particles: A review, *Polymer composites*, 2001, 22 (4), s.451-467.
- [4] P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, S. Sprenger, A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement, *Journal of applied polymer of science*, 100 (3), 2006, s. 1849–1855.

- [5] Viju Susan Mathew et al. Epoxy resin/liquid natural rubber system: secondary phase separation and its impact on mechanical properties. *J Mater Sci.* 2010, 45, s. 1769-1781.
- [6] Garina Tripath et.al: Studies on blends of cycloaliphatic epoxy resin with varying concentrations of carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer I: Thermal and morphological properties. *Bull.Mater.Sci.*, 32 (2), 2009, s.199-204.
- [7] Raju Thomas et al: Influence of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cured epoxy blends. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, 42, s. 2531-2544.
- [8] Sarah Sobhani et all.: Effect of molecular weight and content of PDMS on morphology and properties of silicone-modified epoxy. 2012, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, s.162-178.
- [9] Gaelle B., Laurence Moine: Model study of the crosslinking of polydimethylsiloxanes by peroxides. *Polymer*, 2005, 46, s. 6283–6292.

Bacterial cellulose/carbon nanotube/manganese dioxide composite electrode for flexible supercapacitors

Haojie Fei, Nabanita Saha^{a} and Petr Saha*

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, 76001 Czech Republic

**Corresponding author: nabanita@ft.utb.cz*

Introduction

Nowadays, urge for the development of *portable electronic devices* has been increased as well as demand for *high-performance based energy-storage systems*, which are lightweight, ultra thin, flexible, and wearable [1]. Supercapacitors (SCs) are such an important energy storage device that has attracted significant attention because of their higher power density, cycle efficiency, and charge-discharge rates as against batteries [2]. However, conventional SCs are too heavy, rigid, and bulky to meet the practical requirements due to the employment of inactive components, including current collector, binder, and conductive additives [3]. Therefore, there is an urgent need to develop flexible SCs with high performance. However, flexible SCs require an efficient electrode materials to possess good electrical, mechanical and electrochemical properties, without dramatic degradation of performance during their deformation.

Applying an active electrode materials like carbon nanotubes (CNTs), metal oxides as well as conductive polymers, into various flexible substrates, such as plastics, textiles, and papers, are able to fabricate flexible electrodes for SCs [4]. Bacterial cellulose that composed of cellulose nanofibers exhibits different properties from conventional flexible substrates due to its highly porous structure. A large amount of functional groups on the surface of cellulose nanofibers is beneficial for capturing active electrode materials. Moreover, it has specifically high tensile strength and Young's modulus despite of high water-holding capacity [5]. Therefore, bacterial cellulose could be a good substrate on which to fabricate lightweight and flexible composite flexible electrodes for supercapacitors.

Carbon nanotubes (CNTs) and its derivatives have been incorporated into textiles as the electrode material of supercapacitors due to their large surface area, high conductivity, and good mechanical strength [6]. It also could be attracted by cellulose nanofiber to create an electric conductive network, supporting other active electrode materials. And manganese dioxide (MnO₂) is one of the most attractive candidates for electrode materials due to its high theoretical specific capacitance of 1370 F·g⁻¹, low cost, natural abundance and environmental benignity [7]. Hereby, we prepared well-dispersed CNTs and MnO₂ suspensions. By applying, a simple immersing-pressing process and using BC as a substrate, finally a high flexible composite electrode was accomplished. Thereafter, one SC was assembled by these electrodes and investigated which are reported in this paper.

Experimental

Materials

Gluconacetobacter xylinus CCM 3611T, bacterial strain was purchased from CCM, Brno, Czech Republic. MWCNTs (diameter <8 nm) was brought from Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. of Chinese Academy of Sciences). Other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich.

Preparation of Bacterial Cellulose

The production of bacterial cellulose was carried out using basal synthetic H-S medium [8]. Initially 10 loops of bacterial culture were inoculated into 40ml of basal H-S medium for the seed preparation. The seed culture were homogenized and incubated at 30 °C for 48 h. Finally the cell suspensions obtained were used as inoculum. 10 ml of pre-prepared bacterial suspensions (3×10^7 CFU/ml) were transferred into 250 ml flasks containing 100 ml of sterilized H-S medium and incubated at 30 °C for 15 days under static conditions in a temperature controlled incubator. After 15 days of incubation, BC membrane was collected from each flask and immersed in demineralized water for 1 h. NaOH (0.5M) treatment was given at 80° C for 15 min (2-3 times until it become transparent) to remove bacterial cells and other residual components after fermentation. At last the BC membrane was washed with demineralized water until it reached neutral pH.

Preparation of Carbon nanotube and Manganese oxide dispersion

Carbon nanotubes were treated as a mixture of concentrated H₂SO₄ and HNO₃ (3:1 v/v) at 60 °C for 6 h, associated with sonication to introduce carboxylic acid groups, achieving a stable dispersion. The colloidal dispersion of manganese oxide (MnO₂) nanosheets was prepared at room temperature following the previous methodology of K.Kai et.al (2008) [9]. Typical procedure was as follows: 12 mL 1 M tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and 2 mL 30 wt% H₂O₂ were mixed and diluted to 40 mL using deionized water. Then, the mixed solution was poured into 10 mL 0.3 M Mn(NO₃)₂ under vigorous stirring and kept stirring for 12 h. The resulting suspension was dialyzed in deionized water until the pH reaches 6~7. Finally, the colloidal dispersion of MnO₂ was obtained by using a centrifuge to separate the precipitate.

Preparation of BC/CNT/MnO₂ composite electrode

The flexible BC/CNT/MnO₂ composite electrode was prepared by immersing- pressing method. The procedure was as follows: As-prepared BC membrane was immersed into mixed CNT/MnO₂ dispersion for 24 h, associated with sonication. Then the membrane was taken out and pressed. The extra water was squeezed out.

Characterization

The morphologies of freeze-dried BC/CNT and BC/CNT/MnO₂ composite electrode were evaluated by scanning electron microscopy. Finally, a symmetric SC was assembled by two electrodes and one piece of BC/PAA hydrogel electrolyte. The assembled cell was measured by using two-electrode test configuration. The specific capacitance derived from galvanostatic charge/discharge curves was calculated based on the following equation: $C = 2(I \Delta t)/(m\Delta v)$, where I is the discharge current, Δt is the time for a full discharge, m is the mass of one electrode, and Δv represents the potential change after a full discharge.

Results and discussion

Dispersity and miscibility of CNTs and MnO₂ nanosheets

In order to sufficiently utilize the porous structure of BC, capturing as many active electrode materials as possible, well-dispersed CNTs and MnO₂ nanosheets suspension was essential. Fig.1 shows the dispersity and miscibility of CNTs and MnO₂ nanosheets. High-concentrated CNT/MnO₂ was prepared by mixing 0.05 wt% CNT and 0.2 wt% MnO₂ dispersion. The transparency of diluted MnO₂, CNT and CNT/MnO₂ dispersion indicates that they have a well individual dispersion and miscibility between MnO₂ and CNT. It is because

as-prepared MnO_2 and treated CNT nanoparticles have negative charge, electrostatically repulsing each other. Dispersions maintain high stability with no agglomeration after 24 h.

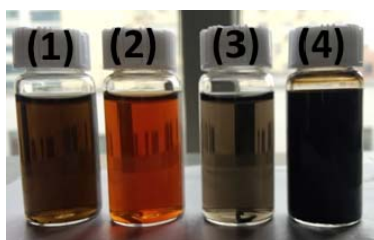


Fig. 1 Stable dispersions of active electrode materials (1) diluted CNT/ MnO_2 , (2) diluted MnO_2 , (3) diluted CNT (4) high-concentrated CNT/ MnO_2

BC/CNT/ MnO_2 composite electrode

Fig. 2 demonstrates the process of preparing BC/CNT/ MnO_2 composite electrode. Pure BC is a transparent gel with huge water. After immersed in High-concentrated CNT/ MnO_2 dispersion, it turns to be black. Due the functional groups on the surface of BC nanofibers, the active electrode materials were captured inside BC. As BC acting as the substrate of electrode, this electrode has high flexibility.

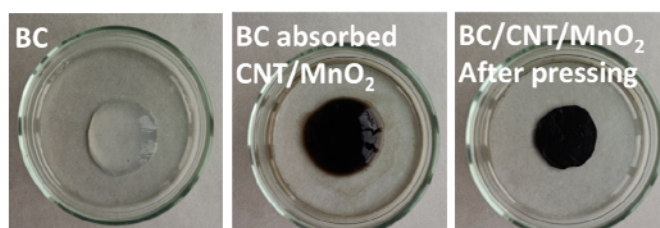


Fig. 2 Demonstration of the preparation of BC/CNT/ MnO_2 composite electrode

The morphologies of composite electrodes

The morphologies of BC/CNT, BC/CNT/ MnO_2 composite electrodes were measured by SEM. The surface and cross-sectional SEM images are displayed in Fig. 3. From the images of BC/CNT, the CNTs are hardly distinguished as they have a similar structure as BC nanofibers. However, in case of BC/CNT/ MnO_2 , it is found that MnO_2 nanosheets are not only on the surface, but also inside of the electrode.

The electrochemical performance of assembled SCs

The assembled SC was tested using two-electrode configuration shown in Fig. 4 (a) and Fig. 4 (b) represents the charge and discharge curves of symmetric supercapacitors cell assembled by different electrodes at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. The presence of CNT enhances the conductivity of electrodes, which helps BC/CNT/ MnO_2 provide a higher specific capacitance ($24.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), compared to BC/CNT. However, due to the non-conductivity of BC nano-fibers, the charge rate and specific capacitance of this electrode are still low.

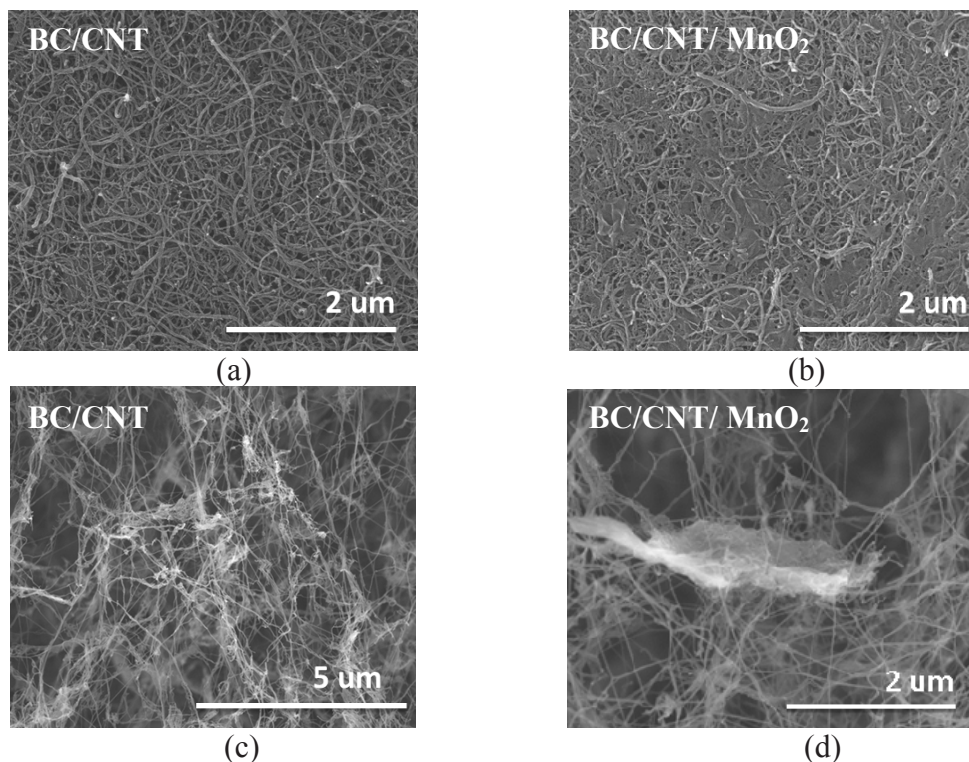


Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM images of BC/CNT (a), (c) and BC/CNT/MnO₂ (b), (d) composite electrodes

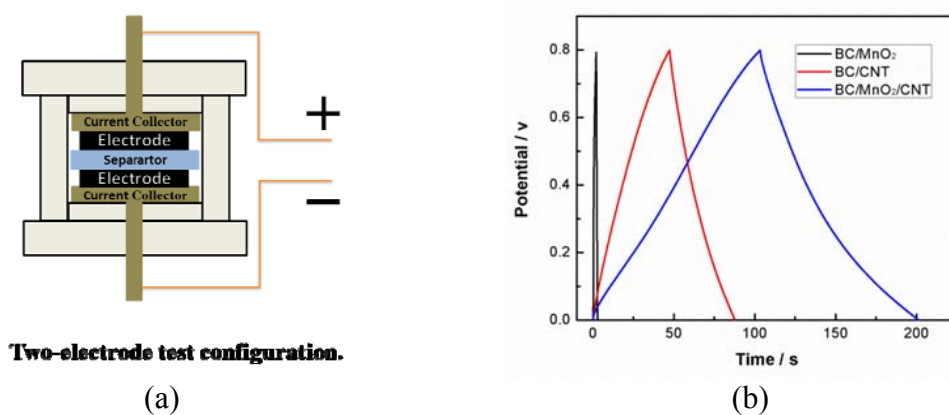


Fig. 4 Schematic diagram of two-electrode configuration for electrochemical measurement (a), and charge and discharge curves of assembled SCs (b)

Conclusions

- ✓ A flexible BC/CNT/MnO₂ composite electrode was prepared.
- ✓ CNT and MnO₂ particles are distributed both on the surface and inside of BC.
- ✓ The presence of CNT enhances the conductivity of electrodes, which helps BC/CNT/ MnO₂ provide a higher specific capacitance, compared to BC/CNT.

Finally, it can be concluded that SC composed with BC/CNT/ MnO₂ has a low charge rate (0.1 A·g⁻¹) and specific capacitance (24.5 F·g⁻¹) because of the non-conductive nature of BC nano-fibers. Further, more investigation is required to achieve an improved composite material for the preparation of a flexible supercapacitor, which in progress.

Acknowledgements

The first author is thankful to Internal Grant Agency (IGA/CPS/2016/003) of Tomas Bata University in Zlin and Open Project of East China University of Science and Technology for providing financial support to carry out this research. This work is also supported by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic within the framework project entitled “Structure and electrochemical properties of supercapacitors for highly efficient energy storage” (project no. LH 14273 (KONTAKT II) and NPU Program I (LO1504)).

References

- [1] Y.G. Wang, Y.Y. Xia, *Adv. Mater.*, **25** (2013), 5336.
- [2] Y.Sun, Q.Wu, G.Shi, *Energy Environ.*, **4** (2011), 1113.
- [3] Y.L. Shao, M.F. El-Kady, L.J. Wang, Q.H. Zhang, Y.G. Li, H.Z. Wang, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, *Chem.Soc.Rev.*, **44** (2015), 3639.
- [4] K.Jost, C.R. Perez, J.K. McDonough, V. Presser, M. Heon, G. Dion, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011), 5060 .
- [5] A. Nakayama, A. Kakugo, J.P. Gong, Y. Osada, M. Takai, T. Erata and S. Kawano. *Adv.Funct.Mater.* **14** (2004), 1124.
- [6] L.B. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L.F. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer , J.W. Choi, S.M. Han , Y. Cui, *Nano Lett.* **10** (2010), 708.
- [7] J.H. Jiang, A. Kucernak, *Electrochimica Acta* **47** (2002), 2381.
- [8] R. Vyroual, N. Saha, D. Vesela, R. Shah, and P. Saha. *Current opinion in biotech.* **24**(1), July 2013, Eur.Biotech..Congress 2013, Brastislava.
- [9] K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 15938

POSTEROVÁ SEKCE

ALBIS v roce 2016

Ing. Radek Zýka

ALBIS PLASTIC CR s.r.o., Dr. Stejskala 111/6, 370 01 České Budějovice

Začátek roku přinesl několik velkých změn, které by zákazníci měli poznat v našich lepších službách. První je přesun skladu z Jihlavy do Humpolce, do zcela nového areálu firmy Schenker v Pražské ulici. Druhou změnou je přestěhování sídla společnosti a chystané posílení našeho týmu.

V člancích chceme prezentovat co nového a zajímavého naleznete v našem portfoliu, tedy „lidé čtěte“ :

ALTECH ECO

ALTECH ECO je skupina materiálů na bázi recyklátů, kombinující vysokou kvalitu našich kompondů ALTECH s ekologickým aspektem udržitelnosti a recyklace surovin. Jsme svědky rostoucí poptávky po recyklátech, řada OEM zákazníků již v požadavcích definuje použití určitého procenta recyklovaných materiálů. ALTECH ECO se svými vlastnostmi blíží primárním materiálům. To je možné díky výběru vstupních recyklátů, sofistikovanému výrobnímu postupu a úzké toleranci výstupních parametrů materiálu . Jako obvykle můžeme standardy ALTECH ECO upravit dle potřeb zákazníka, tedy připravit recepturu „na míru“.

ALTECH ECO

X pozitivní eko bilance výrobku

X vysoká kvalita, blízká primárnímu materiálu

X jednoduché zpracování

X nižší náklady na výrobu

X řada možných plniv a aditiv

X standardní sortiment má 30 typů

X polymerní základ je: PA6, PA66, PP, PC, ABS, ABS + PC

ALBIS - materiály pro hygienicky náročné aplikace

Vývoj a mutace virových a bakteriálních onemocnění budí zvýšenou péči a zamyšlení nad možnou obranou proti nim.

ALBIS preferuje řešení na bázi stříbrných iontů a materiály označujeme BIOMASTER ochrana. Antibakteriální efekt je výrobku aktivní stále. Nedochozí tedy k migraci na povrch, odkud se pak aktivní složka smývá dotekem či pravidelnou údržbou, mytím, atd. Pro naše hygienické kompondy máme bázi od britského specialisty, firmy Addmaster. Pro uvedení na trh splňují materiály EU regulaci EC 528/2012 a testování je dle normy ISO 22196/2011 . Registrace v EU i USA je hotova. Při vzorování poskytneme zákazníkovi výsledky testů z certifikované laboratoře, jak efektivní je antibakteriální ochrana.

ALBIS HYGIENIC

X antibakteriální ochrana Log 3 a Log 4

X účinný od dozace 1%

X i pro transparentní aplikace

X možno ve formě masterbatch – na bázi PE, SAN, PA, PC,TPU

X pro kompondy máme polymerní báze – ABS, PC, PC+ABS, PP

X hlavní obory pro aplikaci - medicína, zdravotní péče, potravinářství, sportovní náčiní, stavebnictví

ALCOLOR – barevné a funkční masterbatch

Albis je tradičním výrobcem masterbatch – v množství jsme nebyli nikdy vedoucí firmou. Loni ALBIS dokončil změnu portfolia (zúžení) a technologie vývoje a výroby (rychlejší a lepší). Pro ALCOLOR masterbatch je primární aplikace v technických polymerech a výrobcích.

Pokud, kromě barvy, potřebujete i další funkci výrobku, nabízíme tyto přídavné vlastnosti :

X UV ochranu, Termální stabilitu, zvýšení rázové houževnatosti, antistatikum, možný popis laserem, nukleační činidlo, antibakteriální efekt.

Pro standardní „velkoobjemové“ aplikace pro polyolefiny a PS používáme masterbatch našeho partnera firmy AMPACET.

Těšíme se na setkání s našimi zákazníky a odbornou veřejností při příležitosti konference PLASTKO 2016.

Pokud Vás zavede cesta do Českých Budějovic, jste srdečně zváni do našich nových prostor v ulici Dr. Stejskal 111/6 !

Bacterial cellulose/carbon nanotube/manganese dioxide composite electrode for flexible supercapacitors

Haojie Fei, Nabanita Saha^{a} and Petr Saha*

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, 76001 Czech Republic

**Corresponding author: nabanita@ft.utb.cz*

Introduction

Nowadays, urge for the development of *portable electronic devices* has been increased as well as demand for *high-performance based energy-storage systems*, which are lightweight, ultra thin, flexible, and wearable [1]. Supercapacitors (SCs) are such an important energy storage device that has attracted significant attention because of their higher power density, cycle efficiency, and charge-discharge rates as against batteries [2]. However, conventional SCs are too heavy, rigid, and bulky to meet the practical requirements due to the employment of inactive components, including current collector, binder, and conductive additives [3]. Therefore, there is an urgent need to develop flexible SCs with high performance. However, flexible SCs require an efficient electrode materials to possess good electrical, mechanical and electrochemical properties, without dramatic degradation of performance during their deformation.

Applying an active electrode materials like carbon nanotubes (CNTs), metal oxides as well as conductive polymers, into various flexible substrates, such as plastics, textiles, and papers, are able to fabricate flexible electrodes for SCs [4]. Bacterial cellulose that composed of cellulose nanofibers exhibits different properties from conventional flexible substrates due to its highly porous structure. A large amount of functional groups on the surface of cellulose nanofibers is beneficial for capturing active electrode materials. Moreover, it has specifically high tensile strength and Young's modulus despite of high water-holding capacity [5]. Therefore, bacterial cellulose could be a good substrate on which to fabricate lightweight and flexible composite flexible electrodes for supercapacitors.

Carbon nanotubes (CNTs) and its derivatives have been incorporated into textiles as the electrode material of supercapacitors due to their large surface area, high conductivity, and good mechanical strength [6]. It also could be attracted by cellulose nanofiber to create an electric conductive network, supporting other active electrode materials. And manganese dioxide (MnO₂) is one of the most attractive candidates for electrode materials due to its high theoretical specific capacitance of 1370 F·g⁻¹, low cost, natural abundance and environmental benignity [7]. Hereby, we prepared well-dispersed CNTs and MnO₂ suspensions. By applying, a simple immersing-pressing process and using BC as a substrate, finally a high flexible composite electrode was accomplished. Thereafter, one SC was assembled by these electrodes and investigated which are reported in this paper.

Experimental

Materials

Gluconacetobacter xylinus CCM 3611T, bacterial strain was purchased from CCM, Brno, Czech Republic. MWCNTs (diameter <8 nm) was brought from Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. of Chinese Academy of Sciences). Other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich.

Preparation of Bacterial Cellulose

The production of bacterial cellulose was carried out using basal synthetic H-S medium [8]. Initially 10 loops of bacterial culture were inoculated into 40ml of basal H-S medium for the seed preparation. The seed culture were homogenized and incubated at 30 °C for 48 h. Finally the cell suspensions obtained were used as inoculum. 10 ml of pre-prepared bacterial suspensions (3×10^7 CFU/ml) were transferred into 250 ml flasks containing 100 ml of sterilized H-S medium and incubated at 30 °C for 15 days under static conditions in a temperature controlled incubator. After 15 days of incubation, BC membrane was collected from each flask and immersed in demineralized water for 1 h. NaOH (0.5M) treatment was given at 80° C for 15 min (2-3 times until it become transparent) to remove bacterial cells and other residual components after fermentation. At last the BC membrane was washed with demineralized water until it reached neutral pH.

Preparation of Carbon nanotube and Manganese oxide dispersion

Carbon nanotubes were treated as a mixture of concentrated H₂SO₄ and HNO₃ (3:1 v/v) at 60 °C for 6 h, associated with sonication to introduce carboxylic acid groups, achieving a stable dispersion. The colloidal dispersion of manganese oxide (MnO₂) nanosheets was prepared at room temperature following the previous methodology of K.Kai et.al (2008) [9]. Typical procedure was as follows: 12 mL 1 M tetramethylammonium hydroxide (TMAOH) and 2 mL 30 wt% H₂O₂ were mixed and diluted to 40 mL using deionized water. Then, the mixed solution was poured into 10 mL 0.3 M Mn(NO₃)₂ under vigorous stirring and kept stirring for 12 h. The resulting suspension was dialyzed in deionized water until the pH reaches 6~7. Finally, the colloidal dispersion of MnO₂ was obtained by using a centrifuge to separate the precipitate.

Preparation of BC/CNT/MnO₂ composite electrode

The flexible BC/CNT/MnO₂ composite electrode was prepared by immersing- pressing method. The procedure was as follows: As-prepared BC membrane was immersed into mixed CNT/MnO₂ dispersion for 24 h, associated with sonication. Then the membrane was taken out and pressed. The extra water was squeezed out.

Characterization

The morphologies of freeze-dried BC/CNT and BC/CNT/MnO₂ composite electrode were evaluated by scanning electron microscopy. Finally, a symmetric SC was assembled by two electrodes and one piece of BC/PAA hydrogel electrolyte. The assembled cell was measured by using two-electrode test configuration. The specific capacitance derived from galvanostatic charge/discharge curves was calculated based on the following equation: $C = 2(I \Delta t)/(m\Delta v)$, where I is the discharge current, Δt is the time for a full discharge, m is the mass of one electrode, and Δv represents the potential change after a full discharge.

Results and discussion

Dispersity and miscibility of CNTs and MnO₂ nanosheets

In order to sufficiently utilize the porous structure of BC, capturing as many active electrode materials as possible, well-dispersed CNTs and MnO₂ nanosheets suspension was essential. Fig.1 shows the dispersity and miscibility of CNTs and MnO₂ nanosheets. High-concentrated CNT/MnO₂ was prepared by mixing 0.05 wt% CNT and 0.2 wt% MnO₂ dispersion. The transparency of diluted MnO₂, CNT and CNT/MnO₂ dispersion indicates that they have a well individual dispersion and miscibility between MnO₂ and CNT. It is because

as-prepared MnO_2 and treated CNT nanoparticles have negative charge, electrostatically repulsing each other. Dispersions maintain high stability with no agglomeration after 24 h.

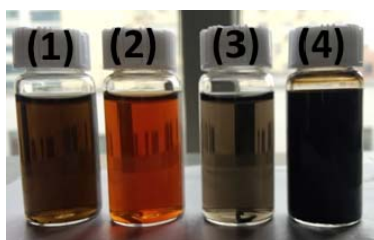


Fig. 1 Stable dispersions of active electrode materials (1) diluted CNT/ MnO_2 , (2) diluted MnO_2 , (3) diluted CNT (4) high-concentrated CNT/ MnO_2

BC/CNT/ MnO_2 composite electrode

Fig. 2 demonstrates the process of preparing BC/CNT/ MnO_2 composite electrode. Pure BC is a transparent gel with huge water. After immersed in High-concentrated CNT/ MnO_2 dispersion, it turns to be black. Due the functional groups on the surface of BC nanofibers, the active electrode materials were captured inside BC. As BC acting as the substrate of electrode, this electrode has high flexibility.

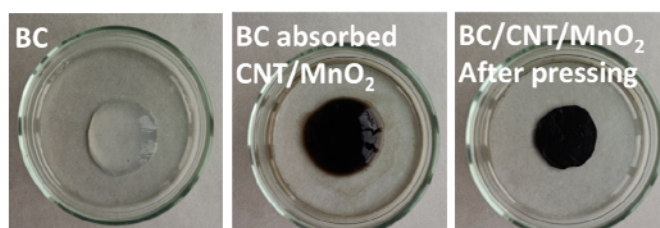


Fig. 2 Demonstration of the preparation of BC/CNT/ MnO_2 composite electrode

The morphologies of composite electrodes

The morphologies of BC/CNT, BC/CNT/ MnO_2 composite electrodes were measured by SEM. The surface and cross-sectional SEM images are displayed in Fig. 3. From the images of BC/CNT, the CNTs are hardly distinguished as they have a similar structure as BC nanofibers. However, in case of BC/CNT/ MnO_2 , it is found that MnO_2 nanosheets are not only on the surface, but also inside of the electrode.

The electrochemical performance of assembled SCs

The assembled SC was tested using two-electrode configuration shown in Fig. 4 (a) and Fig. 4 (b) represents the charge and discharge curves of symmetric supercapacitors cell assembled by different electrodes at $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. The presence of CNT enhances the conductivity of electrodes, which helps BC/CNT/ MnO_2 provide a higher specific capacitance ($24.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), compared to BC/CNT. However, due to the non-conductivity of BC nano-fibers, the charge rate and specific capacitance of this electrode are still low.

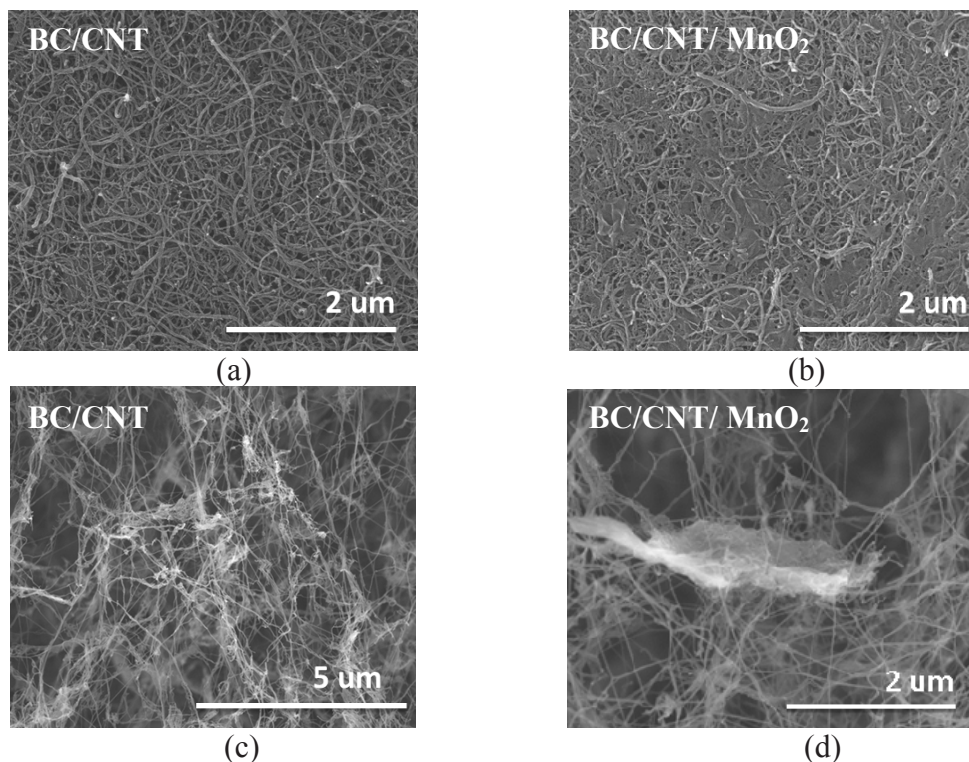


Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM images of BC/CNT (a), (c) and BC/CNT/MnO₂ (b), (d) composite electrodes

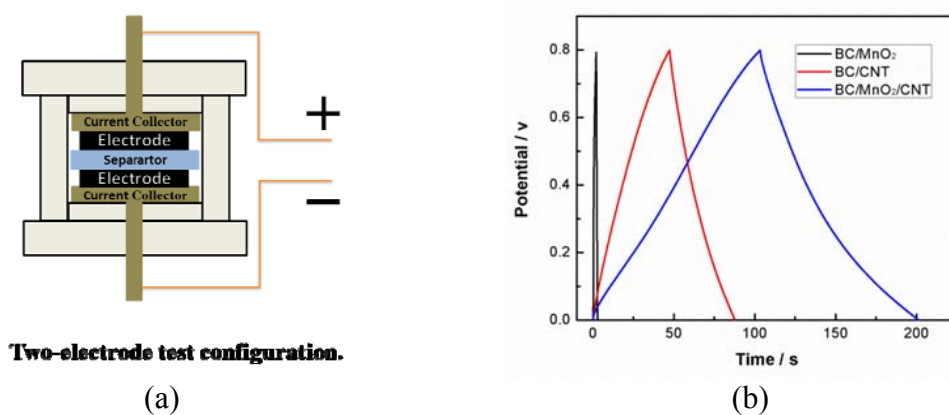


Fig. 4 Schematic diagram of two-electrode configuration for electrochemical measurement (a), and charge and discharge curves of assembled SCs (b)

Conclusions

- ✓ A flexible BC/CNT/MnO₂ composite electrode was prepared.
- ✓ CNT and MnO₂ particles are distributed both on the surface and inside of BC.
- ✓ The presence of CNT enhances the conductivity of electrodes, which helps BC/CNT/ MnO₂ provide a higher specific capacitance, compared to BC/CNT.

Finally, it can be concluded that SC composed with BC/CNT/ MnO₂ has a low charge rate (0.1 A·g⁻¹) and specific capacitance (24.5 F·g⁻¹) because of the non-conductive nature of BC nano-fibers. Further, more investigation is required to achieve an improved composite material for the preparation of a flexible supercapacitor, which in progress.

Acknowledgements

The first author is thankful to Internal Grant Agency (IGA/CPS/2016/003) of Tomas Bata University in Zlin and Open Project of East China University of Science and Technology for providing financial support to carry out this research. This work is also supported by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic within the framework project entitled “Structure and electrochemical properties of supercapacitors for highly efficient energy storage” (project no. LH 14273 (KONTAKT II) and NPU Program I (LO1504)).

References

- [1] Y.G. Wang, Y.Y. Xia, *Adv. Mater.*, **25** (2013), 5336.
- [2] Y.Sun, Q.Wu, G.Shi, *Energy Environ.*, **4** (2011), 1113.
- [3] Y.L. Shao, M.F. El-Kady, L.J. Wang, Q.H. Zhang, Y.G. Li, H.Z. Wang, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, *Chem.Soc.Rev.*, **44** (2015), 3639.
- [4] K.Jost, C.R. Perez, J.K. McDonough, V. Presser, M. Heon, G. Dion, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011), 5060 .
- [5] A. Nakayama, A. Kakugo, J.P. Gong, Y. Osada, M. Takai, T. Erata and S. Kawano. *Adv.Funct.Mater.* **14** (2004), 1124.
- [6] L.B. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L.F. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer , J.W. Choi, S.M. Han , Y. Cui, *Nano Lett.* **10** (2010), 708.
- [7] J.H. Jiang, A. Kucernak, *Electrochimica Acta* **47** (2002), 2381.
- [8] R. Vyroual, N. Saha, D. Vesela, R. Shah, and P. Saha. *Current opinion in biotech.* **24**(1), July 2013, Eur.Biotech..Congress 2013, Brastislava.
- [9] K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 15938

Barevné koncentráty

Zbyněk Veselý

Lifocolor s.r.o.



Společnost **Lifocolor, s.r.o.** investovala více než 4 mil. EUR do výstavby nového výrobního areálu v Brně na ulici Ericha Roučky, který splňuje nejmodernější kritéria na úspory energií, automatizaci výroby a ekologické aspekty.

Lifocolor vyvíjí a dodává optimalizovaná řešení pro barvení, stabilizaci a funkcionalizaci plastů pro zpracovatele ze všech oborů.

Ať už formou masterbatche, multifunkčního koncentrátu nebo technického kompaundu, na standardním nosiči, nebo na bázi materiálu zákazníka, vždy získáte produkt ušitý na míru Vaším požadavkům.

Dlouholeté zkušenosti při správném výběru optimálních nosných polymerů zaručují kvalitní výsledky barvení beze změny materiálových vlastností u většiny technických plastů i řady speciálních typů.

Barevné koncentráty dle požadavků zákazníka

<u>Název produktu</u>		<u>aplikace</u>
• LIFOCOLOR	PE	polyolefiny
• LIFOCOLOR	PP	polypropylen
• LIFOCOLOR	PS, PS-SB	PS, HIPS
• LIFOCOLOR	ABS	ABS
• LIFOCOLOR	PC/ABS PC/ASA, PA/ABS	blendy
• LIFOCOLOR	PA	PA 6, PA 6.6, PA12,...
• LIFOCOLOR	POM	POM
• LIFOCOLOR	PETG, PET, PBT	polyestery
• LIFOCOLOR	PC	PC
• LIFOCOLOR	PMMA	PMMA
• LIFOCOLOR	TPU	TPU
• LIFOCOLOR	TPE, SBS, EVA	elastomery

Aditiva

- LIFOFOAM nadouvadla
- LIFOSTAB UV stabilizátory
- LIFOSTAT antistatika
- LIFOSLIP mazadla, odformovací činidla

- **LIFOCLEAN** koncentrát pro čišění komor
zpracovatelských strojů
- **LIFONUK** nukleační činidla
- **LIFOLAS** aditiva pro laserové značení nebo svařování

Lifocomp

Materiál zákazníka nabarvený ve hmotě na požadovaný odstín.

LIFOCOLOR, s.r.o.
+420 548 211 388/386
Ericha Roučky 2
info@lifocolor.cz
627 00 Brno

tel./fax:

e-mail:

www.lifocolor.cz

Binární polymerní systémy PLA/PEG pro imobilizaci bakteriocinů

Pavčina Holčapková, Kateřina Vojtášková, Vladimír Sedlařík*

Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,

tř. Tomáše Bati 5678, 76001 Zlín

**E-mail: holcapkova@cps.utb.cz*

SOUHRN:

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací binárních polymerních filmů na bázi polylaktidu a polyetylenglykolu sloužících pro imobilizaci bakteriocinu nisinu s potenciálním využitím v oblasti antibakteriálního balení potravin či ve zdravotnictví. U připravených filmů byl studován vliv koncentrace (0–20 hm. %) a molekulové hmotnosti vybraných polyetylenglykolů (MW 400–6000 g/mol) na strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti, stejně jako jejich degradační chování ve vodném prostředí. Hodnocení antibakteriální aktivity těchto biodegradabilních systémů bylo prováděno dle normy ISO 22196.

ABSTRACT:

The presented work deals with preparation and characterization of binary polymer films based on polylactide/polyethylene glycol developed for immobilization of a bacteriocin nisin with potential applicability in antimicrobial food packaging or medicine. The effect of polyethylene glycol content in the system (0–20 wt. %) and its molecular weight (MW 400–6000 g/mol) on structural, mechanical and thermal properties as well as degradation behaviour in aqueous environment was studied. Antibacterial activity of these biodegradable systems was evaluated according to ISO 22196.

1. Úvod

Polylaktid (PLA) je alifatický polyester, který se v dnešní době řadí mezi nejvíce perspektivní biorozložitelné polymery. Nachází uplatnění v nejrůznějších odvětvích od obalových materiálů s využitím v domácnosti, potravinářství, zemědělství i biomedicínských aplikacích, a to především díky jeho biokompatibilitě s živými tkáněmi a šetrnosti k životnímu prostředí [1]. Jistá přidaná hodnota v oblasti používaných materiálů může spočívat ve schopnosti imobilizace biologicky aktivní látky do polymerní matrice a její následné pozvolné či řízené uvolňování do okolního prostředí. PLA, vzhledem ke svým vlastnostem, je však často pro přímou imobilizaci aktivních látek (většinou hydrofilní povahy) nevhodný. Jednou z možností je chemická či fyzikální modifikace PLA pomocí vodorozpustného polymeru,

mezi které patří například polyethylenglykol (PEG) [2]. Jako zvláště výhodná se pak zdá být kombinace těchto systémů s bakteriociny, jakožto přírodními bioaktivními látkami. Jedná se o antimikrobiální peptidy produkované bakteriemi, s různou úrovní a spektrem účinnosti. Mezi nejznámější, nejvíce studovaný a v potravinářství nejvíce používaný bakteriocin patří právě nisin. Tento antimikrobiální peptid je produkován bakteriemi *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* a kromě toho, že je využíván jako konzervant v potravinářství, nachází uplatnění také ve farmacii, veterinářství a zdravotnictví [3, 4].

2. Experimentální část

2.1. Použitý materiál a chemikálie

Pro přípravu filmů byl použit komerční polylaktid PLA INGENIO 2002 D (Nature Works), polyethylenglykol 400 (Merck), polyethylenglykol 1000 (Sigma-Aldrich) a polyethylenglykol 6000 (IPL). Jako rozpouštědlo byl použit chloroform p.a. (IPL) a bioaktivní látkou pro antimikrobiální modifikaci byl nisin from *Lactococcus lactis* 2,5 hm. %, stabilizovaný NaCl (97,5 hm. %) (Sigma Aldrich).

Živné půdy plate count agar, nutrient agar a další materiál pro antibakteriální testy, tj. nutrient broth, soybean casein digest broth a tween 80 byly pořízeny od HiMedia Laboratories. Chlorid sodný a dihydrogenfosforečnan draselný z IPL a sójový granulovaný lecitin od firmy Mogador s.r.o.

Jako testovací mikroorganismy byly použity *Staphylococcus aureus* CCM 4516, *Listeria monocytogenes* CCM 4699 a *Escherichia coli* CCM 4517 získané z České sbírky mikroorganismů, Masarykova univerzita, Brno.

2.2. Příprava filmů

PLA/PEG filmy byly připraveny metodou odlévání z roztoku chloroformu. PLA s danými PEG o koncentraci 0–20 hm. % byly za stálého míchání při 40 °C (460 rpm, 2–3 hod.) rozpuštěny v chloroformu, odlity na Petriho misky a ponechány k odpaření rozpouštědla po dobu 24 h. Zbytkové rozpouštědlo bylo poté odstraněno za pomoci vakuové sušárny.

Pro imobilizaci nisinu byl zvolen systém PLA obsahující 20 hm. % PEG6000 (PLA/20%PEG6000) a byly připraveny PLA/PEG/NIS a PLA/NIS filmy o koncentraci nisinu 0,15 hm. %. V případě systému s PEG byl připraven zvlášť roztoku PLA v chloroformu a PEG v chloroformu, do kterého byl vmíchán komerční nisinový prášek a poté tato směs

přidána k roztoku PLA. Pro účely antibakteriálního testování byly současně připraveny filmy (blanky) v podobě PLA, PLA/PEG a PLA/NaCl.

2.3. Testování mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti byly hodnoceny pomocí statické zkoušky v tahu na trhacím stroji Tensometric M350-5CT (Labor machine, s.r.o.). Z připravených filmů byla vyražena zkušební tělesa typu 1BA (dle ČSN EN ISO 527-2 [5]) o délce 75 mm a šířce 5 mm, která byla kondicionována po dobu 3 dnů při 23 °C a 50% RH. Počáteční délka vzorků byla 40 mm, šířka 5 mm a tloušťka 200–250 μm. Tahová zkouška byla prováděna konstantní rychlostí jednoosé deformace 50 mm/min do přetržení tělesa, 6x vedle sebe pro každý vzorek.

2.4. Degradční zkouška ve vodném prostředí

Vysušené vzorky o rozměrech 2 x 2 cm byly ponořeny do 100 ml destilované vody a ponechány třepat při 40 °C po dobu 7 dnů. Po této době byl stanoven úbytek hmotnosti a pozorovány strukturní změny pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

2.5. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Struktura připravených vzorků v lomu byla pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem Phenom Pro (Phenom-World BV) za vakua při urychlovacím napětí 5 kV.

2.6. Testování tepelných vlastností

Termická analýza PLA a PLA/PEG filmů (před i po rozpouštění) byla prováděna pomocí diferenční snímací kalorimetrie (DSC) na přístroji DSC 1 (Mettler Toledo, Inc.). Pro analýzu bylo odváženo 5 – 10 mg předsušeného vzorku, který byl podroben následujícímu teplenému režimu: 1. ohřev z -35 °C na 200 °C (rychlost 10 °C/min), držení po dobu 1 min, chlazení na -35 °C (rychlostí 10 °C/min), na této teplotě po dobu 2 min, 2. ohřev z -35 °C na 200 °C (rychlost 10 °C/min). Teplota tání (T_m) byla určena jako maximální hodnota endotermie z prvního ohřevu. Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovena z druhého ohřevu. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru STAR[®].

2.7. Testování antibakteriálních vlastností

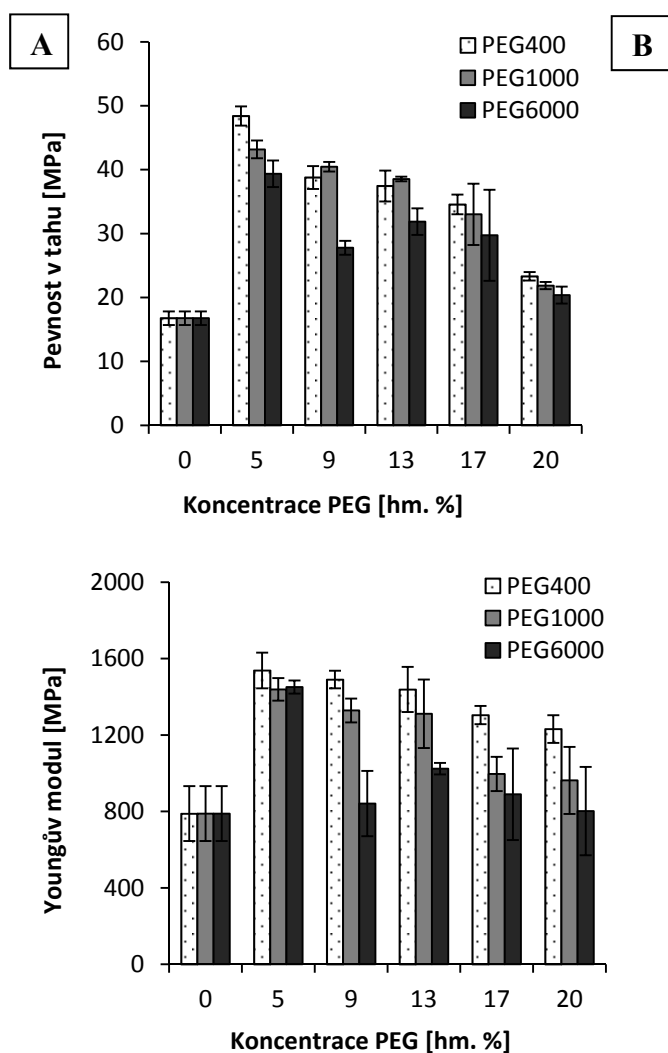
PLA/PEG/NIS a PLA/NIS filmy byly testovány dle normy ISO 22196:2007 „Plastics – Measurements of antibacterial activity on plastic surfaces“ [6]. Na připravené vzorky o rozměrech 2,5 x 2,5 cm byla nanášena bakteriální suspenze (o koncentraci cca 10^7 CFU/ml),

kteřá byla překryta sterilní krycí folií a vzorky inkubovány při 35 °C a 90 % RH po dobu 24 hodin. Poté byl proveden oplach naneseného množství bakteriální suspenze roztokem SCDLP a kultivačně stanoven počet kolonietvorných jednotek (CFU/ml) po inkubaci při 35 °C po dobu 48 hodin. Z výsledků byl vypočten počet kolonietvorných jednotek na plochu (CFU/cm²) vzorku, hodnota antibakteriální aktivity (R) a antibakteriální účinnost testovaných filmů.

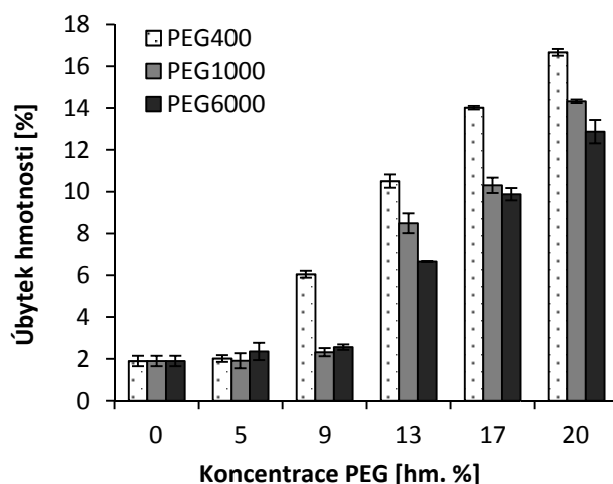
3. Výsledky a diskuze

Připravené PLA/PEG filmy byly charakterizovány pomocí testování mechanických vlastností a hodnocení tepelných a strukturních vlastností před i po degrační zkoušce. Zároveň byl zkoumán vliv molekulární hmotnosti (MW) a koncentrace PEG na již zmíněné vlastnosti.

Vliv modifikací PEG na mechanické vlastnosti je znázorněn na Obr. 1, prostřednictvím závislosti Youngova modulu pružnosti a pevnosti v tahu na koncentraci PEG. U obou měřených veličin došlo nezávisle na MW použitého PEG přidavkem 5 hm. % ke značnému nárůstu pevnosti v tahu i Youngova modulu, nicméně s rostoucí koncentrací PEG poté docházelo k jejich snižování. V případě vzorků s 20 hm. % PEG došlo ke snížení na hodnoty blízké samotnému PLA. Dále bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty charakterizující mechanické vlastnosti připravených filmů při porovnání MW použitých PEGů byly naměřeny u PEG6000 a naopak nejvyšší u PEG400. Lze tedy konstatovat, že s rostoucí MW PEG docházelo ke snížení pevnosti v tahu i Youngova modulu.

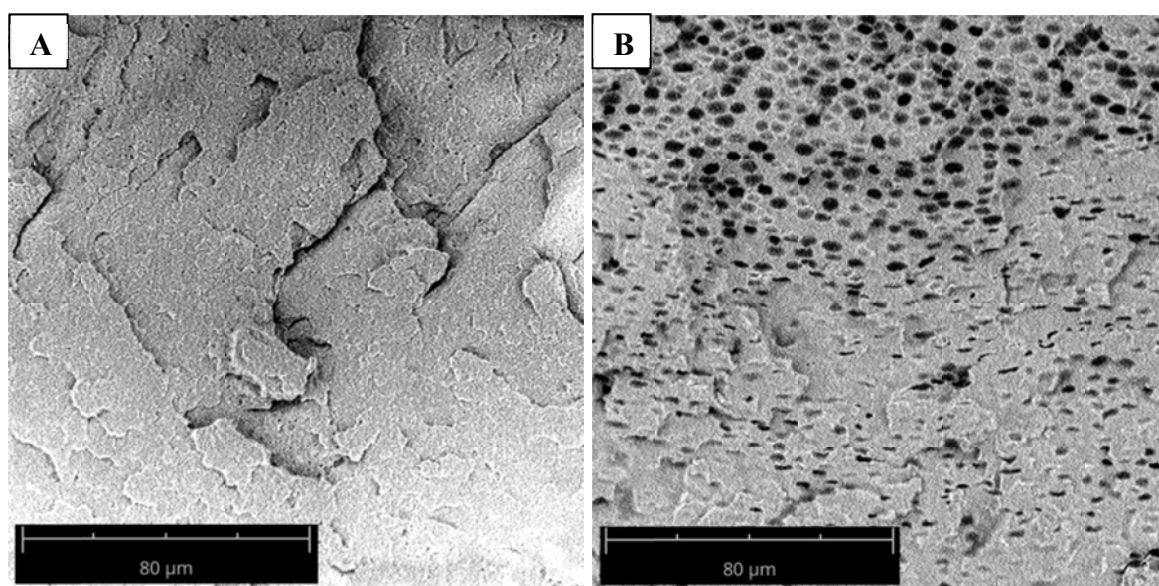


Obr. 1. Závislost pevnosti v tahu (A) a Youngova modulu pružnosti (B) na koncentraci PEG. Degradační zkouška filmů ve vodném prostředí probíhala při 40 °C. Úbytek hmotnosti filmů po 7 dnech v daném prostředí je znázorněn na Obr. 2. Největší úbytky byly zaznamenány u vzorků modifikovaných pomocí PEG400, kdy konkrétně u systému PLA/20%PEG400 došlo k uvolnění cca 17 % hmotnosti připraveného filmu. Obecně lze říci, že s rostoucí MW docházelo k nižším hmotnostním úbytkům připravených filmů.



Obr. 2. Úbytek hmotnosti PLA/PEG filmů po 7 dnech skladování ve vodě při 40 °C.

Strukturu PLA/PEG filmů bylo možno dobře hodnotit právě u filmů po degrační zkoušce, kdy došlo k vyplavení PEG z PLA matrice. Na Obr. 3 je porovnání čistého PLA se vzorkem modifikovaným 20 hm. % PEG6000, u kterého je patrná pórovitá struktura, která vznikla v důsledku nekompatibility obou polymerních matric.



Obr. 3. SEM analýza PLA (A) a PLA/20%PEG6000 (B) v lomu po degrační zkoušce.

Termickou analýzou vzorků prováděnou pomocí DSC byl hodnocen vliv koncentrace PEG na teplotu skelného přechodu (T_g) a teplotu tání (T_m) PLA/PEG filmů. Hodnoty T_g a T_m čistých komponent jsou uvedeny v Tabulce 1, hodnoty T_m směsí PLA/PEG v Tabulce 2.

V případě filmů modifikovaných PEG1000 a PEG6000 jsou zvláště u vyšších koncentrací PEG patrné dvě teploty tání odpovídající tomuto polymeru (T_{m1}), zatímco u vzorků modifikovaných PEG400 byla na DSC křivce pozorována pouze endoterma tání PLA, T_{m2} .

Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací PEG dochází ke snižování T_m daných směsí (při téměř nezměněné entalpii tání), což ukazuje na ovlivnění kvality krystalických struktur PLA.

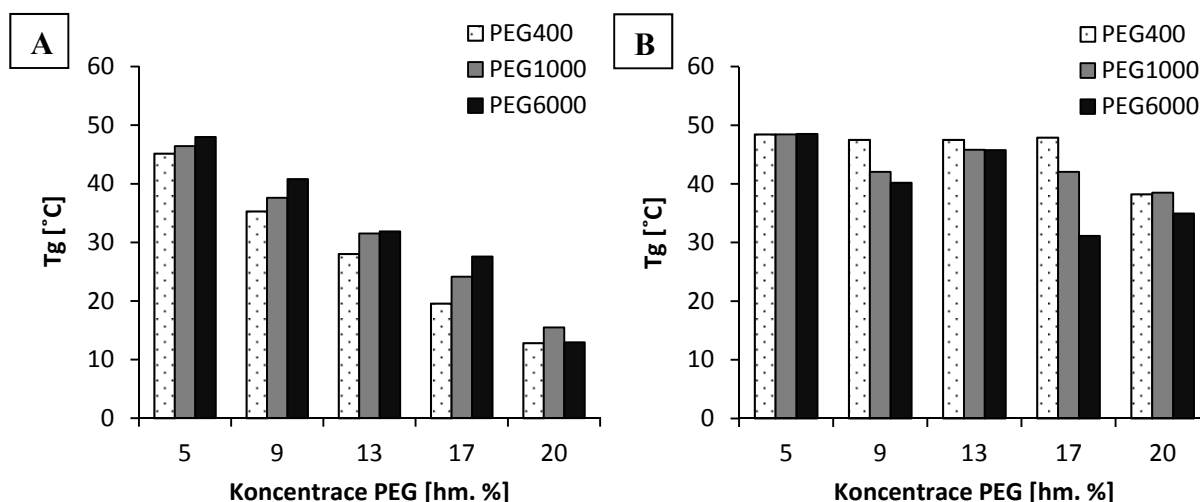
Tabulka 1. Teploty skleného přechodu a tání čistých komponent.

Materiál	T_g [°C]	T_m [°C]
PEG400	-	6,1
PEG1000	-	40,2
PEG6000	-	62,6
PLA	58,9	151,5

Tabulka 2. Teploty tání a entalpie připravených PLA/PEG filmů.

Vzorek	T_{m1} [°C]	ΔH [J.g⁻¹]	T_{m2} [°C]	ΔH [J.g⁻¹]
PLA (0%PEG)	-	-	151,5	-24,6
5%PEG400	-	-	151,1	-25,2
9%PEG400	-	-	149,2	-24,9
13%PEG400	-	-	148,3	-24,6
17%PEG400	-	-	147,4	-23,7
20%PEG400	-	-	145,9	-18,7
5%PEG1000	-	-	152,5	-31,7
9%PEG1000	47,5	-1,2	151,1	-24,2
13%PEG1000	36,5	-5,8	150,4	-24,1
17%PEG1000	35,9	-8,1	150,2	-23,9
20%PEG1000	32,4	-13,7	146,4	-16,7
5%PEG6000	-	-	152,7	-29,4
9%PEG6000	44,8	-3,4	152,0	-26,8
13%PEG6000	42,0	-4,7	151,2	-24,9
17%PEG6000	51,4	-10,5	152,8	-23,9
20%PEG6000	42,9	-12,4	146,4	-18,0

Hodnoty T_g připravených filmů a filmů po 7 dnech rozpouštění při 40 °C ve vodném prostředí v závislosti na koncentraci PEG jsou zobrazeny na Obr. 4. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací PEG dochází u PLA/PEG filmů ke snížení teploty skelného přechodu. Celkový pokles T_g u všech typů PEG je průměrně 75 % s ohledem na nejvyšší koncentraci PEG v porovnání s čistým PLA. Výsledky u vzorků po rozpouštění, kdy se T_g posouvají k vyšším hodnotám charakteristickým pro PLA, dokazují uvolňování PEG ze systému a shodují se tak s výsledky stanovení úbytku hmotnosti po rozpouštění.



Obr. 4. Závislost T_g na koncentraci PEG v PLA/PEG filmech před (A) a po rozpouštění (B).
Hodnota T_g čistého PLA je 58,9 °C.

Výsledky testování antibakteriální aktivity připravených vzorků dle normy ISO 22196:2007 jsou uvedeny v tabulkách 3, 4, 5 a 6. Bylo ověřeno, že přítomnost NaCl ani samotného PEG ve vzorcích PLA antibakteriální aktivitu neovlivňují (viz Tabulka 3).

Tabulka 3. Vliv PEG a NaCl na antibakteriální aktivitu (R) vzorků proti *S. aureus*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	3,5E+04	-	-
PLA + NaCl	5,4E+05	<0	0
PLA + 20%PEG6000	5,9E+04	<0	0

Ze získaných výsledků lze konstatovat vynikající antibakteriální vlastnosti připravených filmů proti oběma testovaným grampozitivním bakteriím (Tabulka 4 a 5). Účinnost proti gramnegativní *E. coli* (Tabulka 6) prokázána nebyla, což je v souladu s literaturou [7].

Tabulka 4. Výsledky antibakteriálního testování proti *S. aureus*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	2,2E+03	-	-
PLA + 0,15 % NIS	2,8E+00	2,9	87,9
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	0	3,3	100

Tabulka 5. Výsledky antibakteriálního testování proti *L. monocytogenes*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	2,7E+01	-	-
PLA + 0,15 % NIS	0	1,4	100
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	5,0E-01	<1,4	<100

Tabulka 6. Výsledky antibakteriálního testování proti *E. coli*.

Vzorek	CFU/cm ²	R	účinnost [%]
PLA	7,0E+04	-	-
PLA + 0,15 % NIS	3,6E+05	<0	0
PLA + 20%PEG6000 + 0,15 %NIS	1,8E+04	0,6	12,5

4. Závěr

Práce se zabývala přípravou a charakterizací binárních polymerních směsí PLA/PEG a následnou imobilizací bakteriocinu nisinu do tohoto systému. U připravených filmů byl studován vliv koncentrace (0–20 hm. %) a molekulové hmotnosti PEG (MW 400–6000 g/mol) na strukturní, mechanické a tepelné vlastnosti, stejně jako jejich degradační chování ve vodném prostředí. V neposlední řadě byla hodnocena také antibakteriální aktivita filmů.

Bylo zjištěno, že s rostoucí MW a koncentrací PEG docházelo ke snížení pevnosti v tahu, Youngova modulu, teploty skelného přechodu i teploty tání. S rostoucí koncentrací PEG docházelo ke zvýšení úbytku hmotnosti při rozpouštění ve vodném prostředí a u vzorků modifikovaných 20 hm. % PEG byla po degradační zkoušce dobře pozorovatelná pórovitá struktura, žádoucí pro imobilizaci biologicky aktivních látek.

Pro imobilizaci nisinu byl použit systém s 20 % PEG 6000. Připravené filmy s koncentrací nisinu 0,15 hm. % vykazovaly antibakteriální vlastnosti proti oběma testovaným grampozitivním bakteriím. Účinnost proti gramnegativní *E. coli* prokázána nebyla.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva zemědělství ČR v rámci projektu QJ1310254, Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (projekt IGA/CPS/2016/004) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt LO1504).

Citace

- [1] Sin LT, Rahmat AR, Rahman WAWA. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. 2012. ISBN 978-1-4377-4459-0.
- [2] Park SJ, Kim SH. *J Colloid Interf Sci* 2004;271:336–341.
- [3] Leroy F, De Vuyst L. *Aust J Dairy Technol* 2010;65(3):143–149.
- [4] Evangelin Y, Venkateswarulu TC, Babu DJ, Kasturi K. *Int J Pharm Sci Rev Res* 2015;32(1):306-309.
- [5] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 1998.
- [6] ISO 22196. *Plastics - Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces*. 2007.
- [7] Punyauppa-Path S, Phumkhachorn P, Rattanachaikunsopon P. *Int J Cur Res Rev* 2015;7(2):47–53.

CAD/CAE/CAM software VISI pro výrobu nejnáročnějších vstřikovacích forem a střížných nástrojů

Jan Koňářík

NEXNET, a.s.

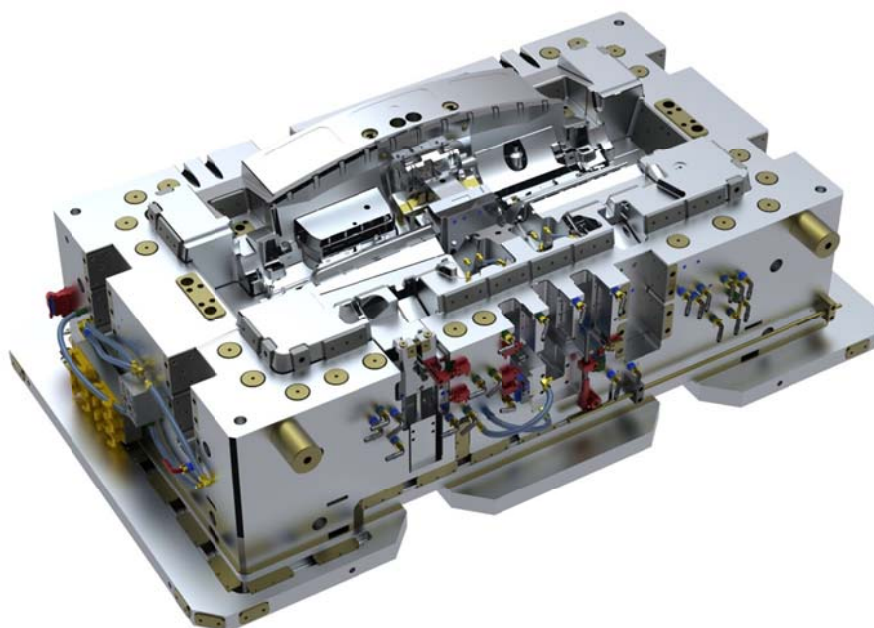
Úspěch a přežití na globálním trhu může záviset na jediné konkurenční výhodě nebo na vysoce kvalifikovaných znalostech a zkušenostech budovaných po dobu několika let. Vero Software přináší obojí, kombinuje specializované aplikace pro konstrukci a výrobu se zkušeným týmem vývojářů, díky kterým se Vero Software drží na první příčce mezi dodavateli CAD/CAM softwarů v počtu prodaných licencí.

CAD/CAM systém VISI je dalším z produktů společnosti Vero Software, pro jehož prodej a technickou podporu získala společnost Nexnet, a.s. výhradní zastoupení pro Českou a Slovenskou republiku. VISI je specializovaný software pro konstrukci a výrobu vstřikovacích forem, postupových střížných nástrojů a elektrod, jehož základem je integrovaný hybridní, plošný a objemový modelář pracující na jádru Parasolid. Systém VISI je unikátní v tom, že pokrývá všechny aspekty výroby vstřikovacích forem – od tvorby modelu, modelové analýzy, přes simulaci tečení až po výrobu.

Široká nabídka možností načítání 3D modelů umožňuje načítání CAD souborů v téměř jakémkoliv formátu, jednoduše lze zpracovat také velmi objemné modely. VISI nativně načítá CAD soubory formátu Parasolid, IGES, CATIA V4 a V5, Pro-E, UGX, STEP, SolidWorks, SolidEdge, ACIS, DXF, DWG, STL a VDA. Pokud při importu takového souboru chybí část modelu, VISI disponuje nástroji pro rychlou opravu poškozených 3D modelů.

Výroba forem

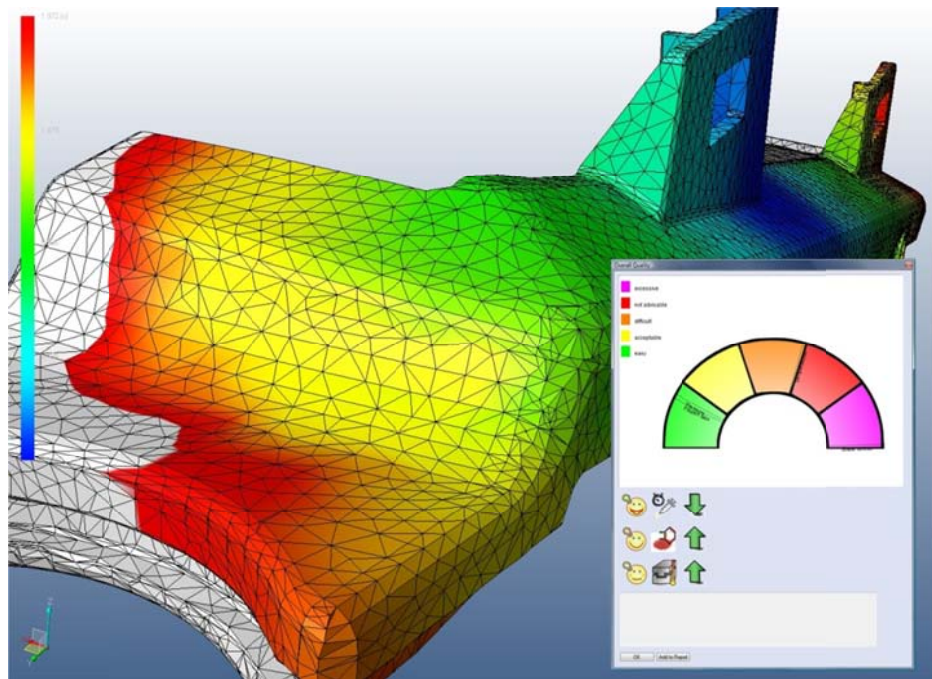
Konstrukce forem je ve VISI jednodušší díky použití parametrické struktury umožňující konstruktérovi rychlou tvorbu formy. Díky využití knihovny normálií od předních dodavatelů jsou navíc opakované úkony konstruktéra značně redukovány. Princip sdílení dat, při kterém má konstruktér přístup jak ke globálním datům formy, tak individuálním parametrům jednotlivých desek umožňují rychlou modifikaci formy. Řízení změn probíhá tak, že jakákoliv změna desek automaticky provede všechny změny návazné geometrie – normálií. Kusovník se vytváří automaticky a lze jej exportovat jako externí dokument pro další využití, jako je sestavení objednávek dílů a normálií, tak jako součást výkresové dokumentace.



Obr. 1 Návrh vstřikovací formy

Před samotným konstruováním formy lze ve VISI spustit analýzu procesu vstřikování taveniny do formy. Výsledkem této analýzy je zhodnocení plnění a chlazení formy a upozornění na případné deformace, studené spoje či vzduchové kapsy. Výstupem analýzy je lokalizace vtoků a zobrazení rozvodu taveniny ve formě, průtoku chladicí kapaliny a rozmístění chladicích kanálů. Po ukončení analýzy lze začít s konstrukcí formy.

Předvýrobní a povýrobní analýzy jsou zajisté velmi užitečné, ale nejsou-li vztaženy k celému procesu, nemohou zaručit kompletní optimalizaci dílu/výstřiku/formy a jim odpovídajícímu formovacímu procesu. To lze zajistit pouze prostřednictvím integrované analýzy. Nepřerušovaná výměna dat mezi konstrukčním prostředím a prostředím analýzy umožňuje identifikovat možné kritické situace, nastavovat nejúčinnější parametry formování, optimalizovat rozmístění vstřikování a chlazení a předcházet problémům týkajících se jakékoliv části konstrukčního procesu plastového komponentu.

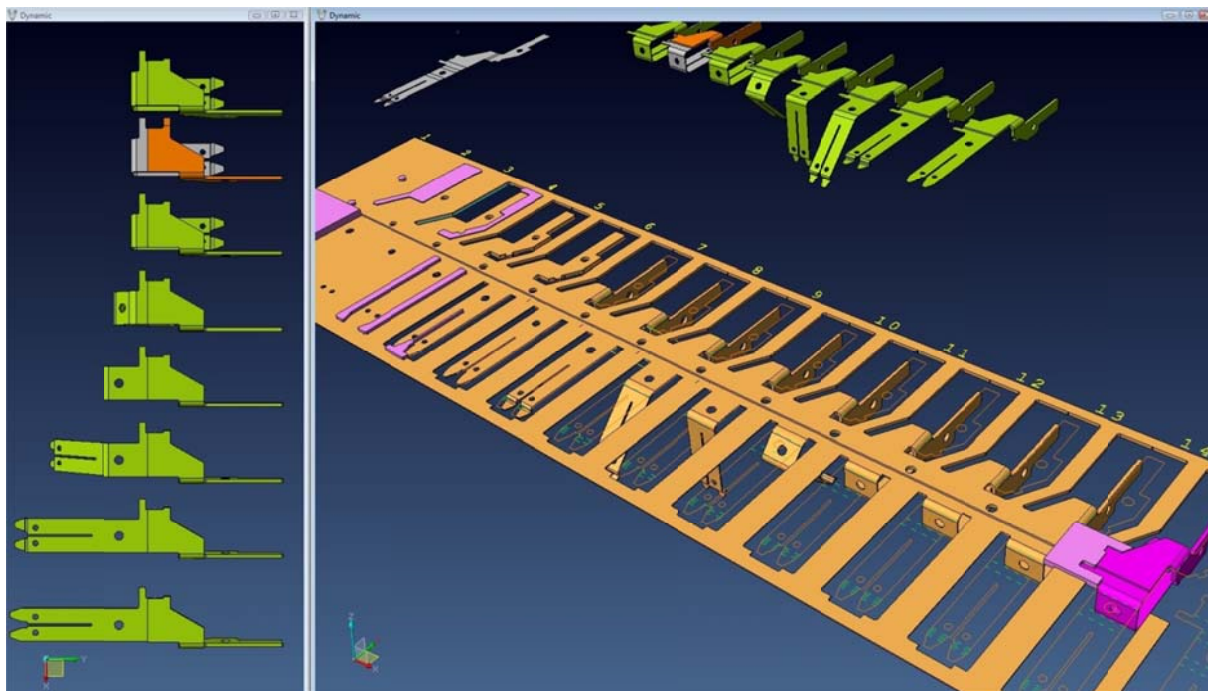


Obr. 2 Vstřikovací analýza

Tvorba elektrod může být jednou z nejsložitějších a časově nejnáročnějších činností každého výrobce forem. V rámci konstrukční části VISI naleznete modul VISI Electrode, tedy automatizovaný modul pro tvorbu a správu elektrod a jejich držáků pro razantní zrychlení práce a zvýšení produktivity návrhu a výroby elektrod. Zkušení konstruktéři vítají kombinaci automatizace konstrukce elektrod s možností ručních úprav, díky kterým mají volnou ruku při editaci návrhu elektrody.

Výroba střížných postupových nástrojů

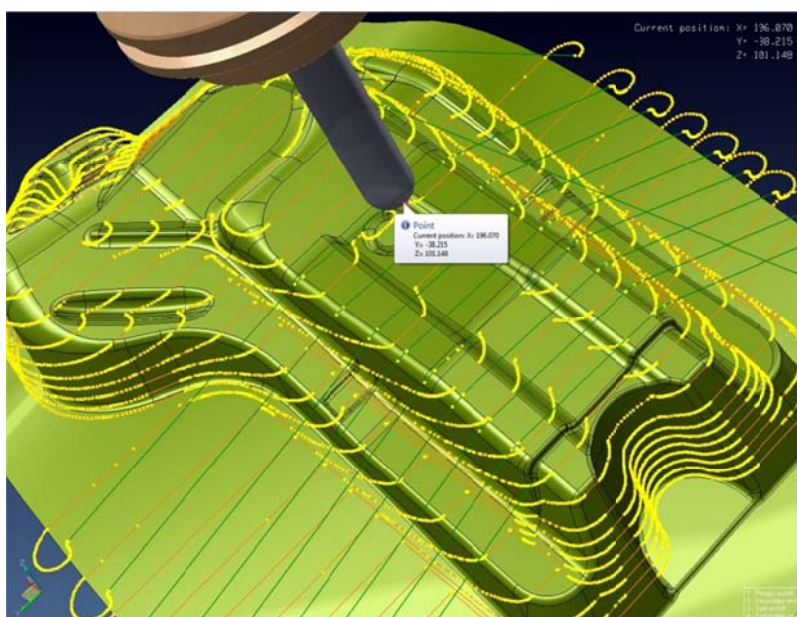
VISI dále disponuje modulem Progress určeným ke konstrukci lisovacích a postupových střížných nástrojů. Na rozdíl od standardních konstrukčních aplikací je VISI Progress účinnější a produktivnější při konstrukci těchto nástrojů, neboť již během práce eliminuje riziko vzniku konstrukčních chyb. Samozřejmostí je možnost rozvinu plošných i objemových modelů do roviny, která je díky komplexní databázi materiálů ještě přínosnější. Konstruktér je pak informován o míře ztenčení, případně trhání plechu. Z rozvinutého dílu lze jednoduše ve 3D náhledu zobrazit střížné pole, vypočítat materiálový odpad, potřebné síly ohybů, atd.



Obr. 3 Konstrukce postupových střížných nástrojů

CNC obrábění

Vedle silného CAD nástroje disponuje VISI také CAM částí pro 2D, 3D a 5osé plynulé frézování, drátové řezání a pětiosé laserové řezání. 2D a 3D dráhy mohou být tvořeny přímo z 3D modelu s automatickým rozpoznáním geometrie a technologie obrábění těchto útvarů (díry, kapsy atd.). Všechny dráhy nástroje jsou přizpůsobeny pro vysokorychlostní obrábění s konstantním zatížením nástroje, hladkými NC dráhami bez kolizí a s automatickým vygenerováním NC kódu.



Obr. 4 CNC obrábění

Do prostředí VISI je integrována špičková technologie drátového řezání PEPS, která byla vyvinuta speciálně pro přesné strojírenství, výrobu forem a lisovacích, střížných a postupových nástrojů. Také u drátového řezání VISI je samozřejmostí automatické rozpoznávání útvarů. Strategie drátového řezání VISI nabízejí několik přednastavených možností pro různé způsoby obrábění, ať už se jedná o denní provoz s obsluhou, nebo noční provoz bez obsluhy.

O Nexnet, a.s.

Akciová společnost Nexnet je již několik let strategickým partnerem a distributorem softwarů od Vero Softwaru. Vero Software je společnost vyvíjející software Edgecam pro produktivní kovoobrábění, Alphacam pro obrábění dřeva, kovu a kamene, Radan pro efektivní tváření plechu, Cabinet Vision pro návrh a výrobu nábytku a již zmíněné VISI pro konstrukci a výrobu vstříkovacích forem a střížných nástrojů.

Nexnet disponuje vlastní nástrojárnou, kde jsou v konstrukci a technologii nasazeny softwary VISI a Edgecam. Spojením výhradního zastoupení a nasazení softwarů ve vlastní výrobě tak vzniká jedinečné technologické centrum, které našim zákazníkům poskytuje možnost nahlédnutí do praxe, školení přímo ve výrobě a především čerpání ze špičkových znalostí a dovedností našich specialistů získaných denní praxí.

Vedle softwarů od Vero Softwaru je Nexnet také dodavatelem intuitivního 3D CAD softwaru pro přímé modelování – SpaceClaim. SpaceClaim je revolučním nástrojem pro rychlou a přímou tvorbu a úpravu modelů, načítá všechny přední CAD formáty a jeho součástí je také speciální modul pro práci s plechy, včetně rozvinu plechových dílů.

Nexnet je autorizován nejen na prodej těchto softwarů, ale také na jejich technickou podporu, odborného školení, zakázkové tvorby postprocesorů atd.

Závěrem

Použitím komplexního řešení od Vero Softwaru minimalizujete čas návrhu forem a nástrojů, redukuje dobu konstrukce, programování i strojní časy obrábění. Když k tomu přičtete komplexní simulační a kontrolní nástroje, získáváte systém, který nejen že zjednodušuje každodenní práci, ale také snižuje riziko vzniku chyb, které výrobu výrazně prodražují a prodlužují. Tím vším získáváte značnou konkurenční výhodu.

visi

Specializované řešení pro konstrukci a výrobu forem

Konstrukce forem

CAE analýzy

Návrh postupových a střížných nástrojů

Obrábění

nexnet
CAD/CAM SOFTWARE

www.nexnet.cz
volejte 573 332 143

Obr. 5 Reklamní Half-page

COMPARATIVE STUDY OF “MG GEL” and “GG–DSS GEL” FOR ITS APPLICATION IN HEALTH CARE INDUSTRY

Zandraa Oyunchimeg, Saha Nabanita, Saha Tomas, Shimoga D. Ganesh,
Palem Ramasubba Reddy, and Saha Petr*

*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin,
trída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlin, Czech Republic*

**Corresponding author: nabanita@cps.utb.cz*

Abstract

Diseases of the joints may be variously short-lived or exceedingly chronic, agonizingly painful or merely nagging and uncomfortable. As joint disorders and/or skin diseases are very inconvenient and unpleasant, whether it is painful or not. Moreover, it is a common problem faced by people irrespective of age. On the other hand, it is known from ancient time about the therapeutic effect of Mumio (MG) and Dead Sea Salt (DSS) as natural stimulators, which are beneficial to the human body and very effective for the treatment of joints, skin and other functional disabilities. As both MG and DSS have pharmaceutical values, these are considered as nature based medicine. Further, to make them user friendly, *medicated polymeric gels* were prepared with MG and DSS and designated as “MG Gel” and “GG-DSS Gel” respectively. Both the gels are economically feasible, convenient for application and useful for a relatively long term treatment of health issues associated with joint pain or skin diseases. The present paper reports about the review of comparative evaluation of “MG Gel” and “GG-DSSGel” (concerning its composition, optical view, structural image, rheological and antimicrobial properties as well as their advantages and disadvantages) which will be beneficial for healthcare industry as well as mankind.

Introduction

Mumio, a valuable medicine actually created by nature, which has no side effects on human body. It is a mixture of organic and inorganic matters, with color varies from brown to black. The material is sticky and tenacious, with a shiny and polished surface. It is easily soluble in water [1]. It contains a unique combination of organic acids, proteins and ferments, which have many medical benefits including immunity enhancement, anti-infection and anti-bacterial properties, blood cell regeneration etc. Generally, Mumio contains about 14–20% moisture, 18–20% minerals; 13–17% proteins; 4–4.5% lipids; 3.3–6.5% steroids; 18–20%

nitrogen-free compounds; 1.5–2% carbohydrates; and 0.05–0.08% alkaloids, amino acids and other compounds with nitrogen, essential oils and vitamins etc. [1,2].

On the other hand, Dead Sea Salts (DSS) contain Magnesium Chloride 31-35%, Potassium Chloride 20-28%, Sodium Chloride 3-8%, Calcium Chloride 0,1-0,5%, Bromide 0,3-0,6%, Sulphates 0,05-0,2%, Water of Crystallization 32-40%, which help to detoxify and relax sore, achy muscles [3,4]. Regular use of Dead Sea Bath Salts can effectively manage or improve the following conditions: Psoriasis, Arthritis, Dry Skin, Eczema, Stress, Insomnia, Muscular Aches and Pains, Muscles Aches and Pains from Intense Workouts, Skin Allergies [3]. Moreover, it is reported that Dead Sea Bathing provides effective relief from joint swelling, soreness and stiffness. This relief feeling occurs due to their minerals, which improve blood circulation, thereby reducing the inflammatory process. Therefore, present research team members of “Biocomposites”, Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin Czech Republic, has already been established the methodology for inexpensive mass scale production of “MG Gel” and “GG-DSS Gel” for their application in health care industry/ medical applications as for example could be useful for a relatively long term treatment of health problems associated with joint pain or skin diseases/skin treatment (as shown in Fig 1).

This paper reports about the review of comparative evaluation of “MG Gel” and “GG-DSS Gel” (concerning about Gel preparation, composition, optical view, structural image, rheological and antimicrobial properties as well as their advantages and disadvantages) which will be beneficial for healthcare industry as well as mankind.

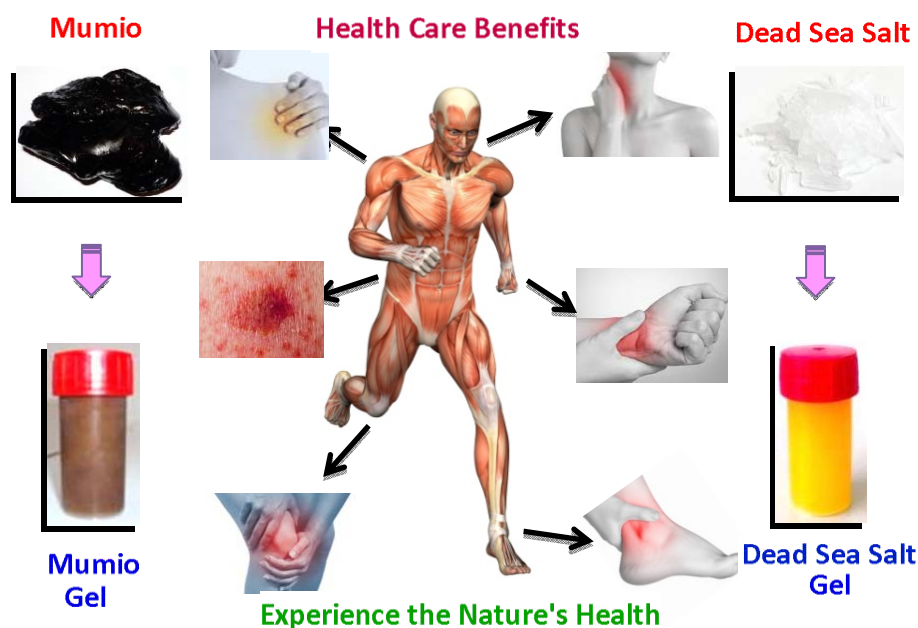


Figure 1: Application of “MG Gel” and “GG-DSS Gel” in health care industry to achieve various health care benefits

Preparation of MG and GG-DSS GELS

Mumio gel (MG) was prepared with Carbomer, a synthetic polymer of acrylic acid used as a gelling agent; Thyme oil used as an antibacterial component Triethanolamine (TEA) as pH balancer and water added during preparation of Mumio solution. In MG gel, Seabucktorn oil and Glycerine can be used as optional [3]. The preparation of ‘MG Gel’ was conducted (at room temperature) in the following two steps:

Step 1: *Mumio solution preparation*: 4 % Mumio solution was prepared by dissolving 4 g Mumio powder in 100 ml demineralised water.

Step 2: *Gel Preparation*: Sodium salicylate (2g) was added into 84 ml Mumio solution (4 %) and continuously stirred until dissolved. Then, 10 g Carbomer powder was added into the solution, and it was kept it at room temperature (20-22°C) for 30 min and soaked up by the Mumio solution. Later, the mixture mass of Mumio and Carbomer was stirred at 1000 rpm for 30 minutes to obtain the desired gel. Then slowly, Thyme essential oil (an aroma containing oil) was added to achieve aromatic flavour as well as to enhance the antibacterial property of the Mumio gel. The stirring speed was also gradually reduced to 600 rpm for the effective preparation of the gel. After 20 minutes, TEA was added into to gel and again increased the rpm to 1000 . After 15 minutes, the desired gel was formed [2, 3].

The ‘GG-DSS Gel’ was prepared in one step but at room temperature (20-22°C) as well. Like MG gel, the GG-DSS gel was also prepared by applying stimuli responses (stirring at speed 700 rpm and 300 rpm) with ingredients, which are available in nature / natural processes like: Guar Gum (GG), natural polymer use as gelling agent; DSS, contains a complex of natural active substances which exhibits a large range of pharmacological characteristics; beside these two major ingredients (i.e. GG and DSS) of GG-DSS Gel, glycerol, ethanol, seabucktorn oil (SB), thyme oil, citrus oil and water are added to form the desired gel as mentioned in Table 2.

Composition of MG and GG-DSS GELS

The compositions of medicated polymeric gels (i.e. MG and GG-DSS) depicted in Table 1 and Table 2 respectively where it is clearly visible that even though these two gels are recommended for long term treatment of health problems associated with joint pain or skin diseases, their preparation condition and Compositions are different.

Table 1. Composition of Mumio Gel (MG)[2, 3]

Ingredients	Mumio solution (4%)	Sodium salicylate	Carbomer	Thyme (Essent. oil)	Triethanolamine (TEA)
W/V %	84.0	2.0	10.0	0.2	3.8

Table 2. Composition of DSS-GG gel[6,7]

Ingredient s	GG	DS S	Glycer ol	Thym ol	Ethan ol	SB oil	Thyme (Essent. oil)	Citrus (Essent. oil)	Wat er
(wt.%)	1.5	4.0	10.0	0.1	2.5	0.5	0.05	0.05	81.3

Visual Images of MG and GG-DSS GELS

Visual images of MG and GG-DSS gels are presented in Fig. 2. It can be seen from Fig. 2 that the colour of MG gel is brown as the colour of Mumio powder / solution is brown itself. Even though, GG-DSS gel looks like yellow, it is basically looks like whitish gel, because both DSS and GG are white and other components are more or less colourless. The visible yellow colour GG-DSS gel is due to the presence of SB oil within it.

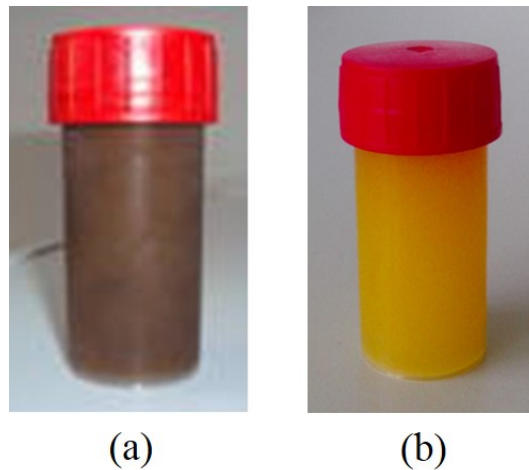


Figure 2. Visual images of medicated polymer gels: (a) Mumio Gel, (b) GG-DSS Gel

SEM Micrographs of MG and GG-DSS GELS

Development of crosslinking structure is the common behaviour of gels. The SEM images of both gels are representing more or less same internal structure as depicted in Figure 3.

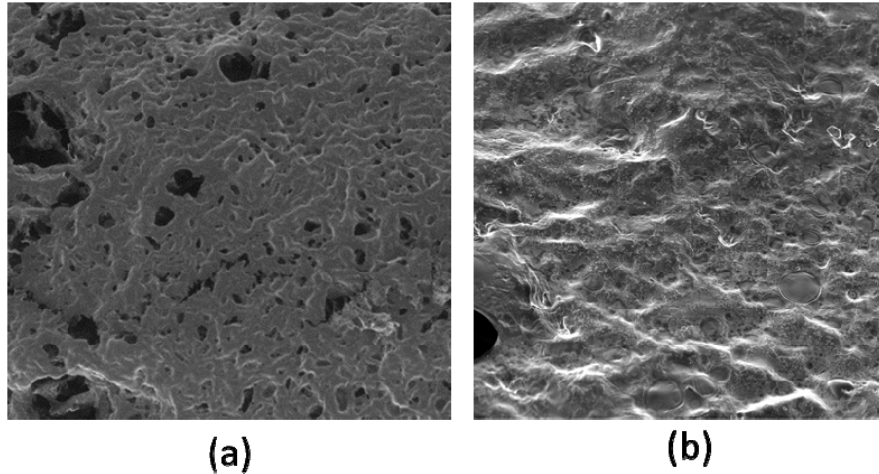


Figure 3. SEM images of freeze dried gels: (a) “MG Gel”, (b) “GG-DSS Gel”.

Rheological Properties of MG and GG-DSS GELS

Rheological property is deeply significant for gels because of applying to human body. Knowledge of the rheological properties of gel is important as the microstructural environment of gel or mobility is responsible for drug diffusion and compatibility with skin, can indirectly be probed using this measurement.

The dynamic viscoelastic properties (G' , G'' and η^*) of Mumio gel and GG-DSS gel are shown in Figure 4 and presented as a function of angular frequency (ω) in double-logarithmic coordinates at 1% strain. Both G' and G'' moduli increase gradually with the increase of ω , and G' is higher than G'' over whole range of ω region. This behaviour is a typical trend of gel, however all values of Mumio gel are higher than DSS gels. The variation of complex viscosity, η^* have been monitored at 1% strain. It can be seen from the figure 4 that η^* are almost constant in the low angular frequency region and then decrease linearly with the increase of ω , that is, the flow of the gel change from Newtonian to non-Newtonian flow behaviour with the increase of ω .

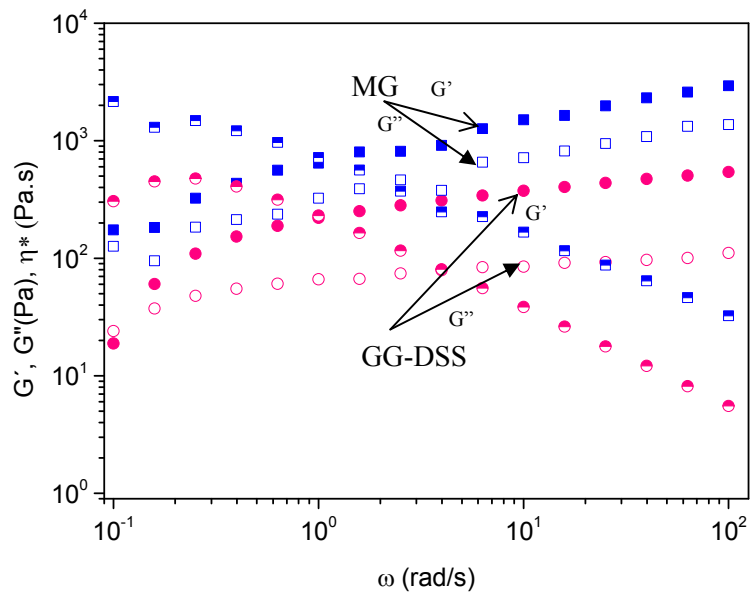


Figure 4. Rheological properties of MG and GG-DSS gel at 1% strain

Antibacterial Properties of MG and GG-DSS GELS

Antibacterial property of both MG and GG-DSS gels was tested in presence of bacteria *Staphylococcus aureus* (gram positive bacterial) and *Escherichia coli* (gram negative bacteria). It can be seen from the Table 3 that in all the cases, there is no appearance of bacterial colony after 48 h whereas, up to 24 h incubation there are quite a good number of bacterial cell reduction has been noticed. Both of medicated polymer gels exhibit quite a good antibacterial property in presence of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

Table 3: Effectivity of medicated polymeric gel in presence of skin infection causing bacteria.

Sample index	Test strains	Inoculum (CFU/ml) in gel	Number CFU/ mL in TSA		
			Incubation period		
			0h	24h	48h
GG-DSS	<i>Escherichia coli</i> (CCM 4517)	7×10^8	3×10^1	2.5×10^1	Nil
	<i>Staphylococ. Aureus</i> (CCM 4516)	2.5×10^7	5.8×10^2	5×10^0	Nil
Mumio	<i>Escherichia coli</i> (CCM 4517)	4.2×10^8	$2,5 \cdot 10^5$	Nil	Nil
	<i>Staphylococ. Aureus</i> (CCM 4516)	1.2×10^9	6.3×10^5	1.2×10^3	Nil

Conclusion

In this overview, we focused on the properties of medicated gels (MG and GG-DSS) which are (prepared by the research of TBU in Zlín, Czech Republic) related with joints and skin regenerative medicine. Mumio and Dead Sea Salt both are nature product containing many kind of mineral beneficial for the human body. The technological process of medicated gels are not expensive and more efficient. Therefore, it is recommended to take initiative for mass scale production which will be beneficial for healthcare industry as well as mankind.

Acknowledgements

The work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic - NPU Program I (LO1504).

References

- [1] Assegid Garedeu, Michael Fiest, Erik Schmolz, Ingolf Lamprecht.: *Thermal analysis of Mumijo, the legendary folk remedy from the Himalaya region*, *Thermochimica acta* 417 (2004) 301-309.
- [2] Oyunchimeg Zandraa, Nabanita Saha, Takeshi Kitano, Petr Saha. : *Mumio based Novel Medicated Polymeric Gel for Rheumatoid Arthritis*. European Conference on Medical Polymers, September 7-9, Belfast, UK, 2010.
- [3] Oyunchimeg Zandraa, Nabanita Saha, Tomáš Sáha, Takeshi Kitano, Petr Sáha.: *Physico-chemical characteristics of mumio gel: a therapeutic gel for health care* (Book Chapter), *Alternating Material Properties*, Academy Publisher (accepted).
- [4] <http://thehealingbath.ca/about-the-dead-sea/dead-sea-salt-heal-the-body/> accessed on 25.3.2016
- [5] <http://www.deadseaspacare.com/deadseabenefits.html> accessed on 25.3.2016
- [6] Oyunchimeg Zandraa, Nabanita Saha, Takeshi Kitano, Petr Saha. *Properties of Guar Gum - Dead Sea Salt (GG-DSS) Medicated Gel*. *Int J Pharm Pharm Sci*, Vol 7, Issue 1, 226-232, 2015.
- [7] Oyunchimeg Zandraa, Nabanita Saha, Tomáš Sáha, Takeshi Kitano, Petr Sáha. : *Effect of salt concentration and temperature on rheological properties of Guar Gum-Dead Sea salt (GG-DSS) Gel*, Polymer Processing Society, PPS 2015 conference 21-25 September, Graz, Austria. AIP Conference Proceedings (accepted).

Detekce par organických rozpouštědel pomocí vrstvy z polymerního kompozitu obsahujícího uhlíkové nanotrubičky

Rostislav Slobodian, Robert Olejník, Petr Slobodian a Jiří Matyáš*

Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T. Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika

**e-mail: slobodian.r@seznam.cz*

Abstrakt

Tato práce popisuje přípravu senzoru pro detekci organických par na bázi matrice styren-isopren-styren kopolymeru a uhlíkových nanotrubiček jako elektricky vodivého plniva. Aktivní snímací vrstva je vytvořena metodou máčení připravených elektrod do polymerního roztoku s dispergovaným plnivem. Tímto způsobem je připravena homogenní vrstva, která změnou své elektrické vodivosti citlivě reaguje na přítomnost par organických rozpouštědel. Tento senzor byl takto testován pro vybranou skupinu par organických rozpouštědel. Byly zvoleny takové rozpouštědla, které různě intenzivně interagují s matricí, tzn., bobtnají ji, rozpouštějí nebo jsou z tohoto pohledu inertní. Zde heptan, toluen a aceton bobtnají/rozpouští polymerní matrici, naopak etanol nereaguje/nerozpouští matrici. Měření ukazují, že takto připravený senzor má selektivní odezvu pro nasycené páry rozpouštědel, které s matricí interagují nejlépe.

Klíčová slova: detekce par, senzor, VOCs, uhlíkové nanotrubičky, styren-isopren-styren kopolymer

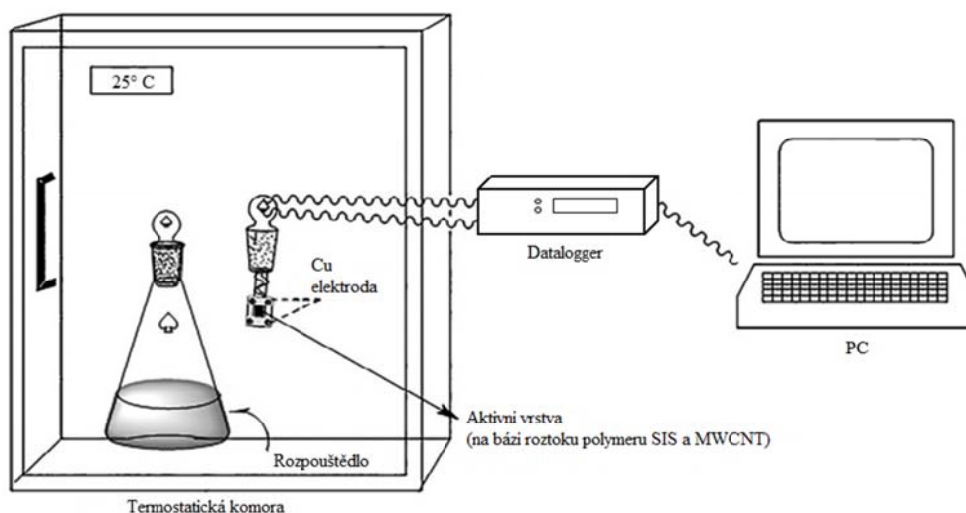
Úvod:

Uhlíkové nanotrubičky představují strukturované atomy uhlíku vypadající jako „včelí plástev“, které jsou stočeny do trubiček. CNTs byly objeveny v roce 1991 v Japonsku [1]. Díky svým unikátním elektrickým a mechanickým vlastnostem se staly velmi populárními pro vědeckou činnost na celém světě. Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs) mají velký specifický povrch a dobrou elektrickou vodivost [2]. Elektrická vodivost shluků a struktur z CNT je velmi citlivá na absorbování molekul těkavých organických rozpouštědel [3] a tyto struktury mají dobré vlastnosti jako senzory pro detekci par a plynů. Při takovéto interakci organických par s povrchem uhlíkových nanotrubiček dochází k absorpci nebo desorpci plynných molekul a tím se mění jejich elektronické vlastnosti a také vodivost na křížení jednotlivých trubiček. Uhlíkové nanotrubičky jsou velmi dobrý materiál pro detekci organických rozpouštědel a v této aplikaci lze použít CNTs ve velkém měřítku.

Tato práce prezentuje přípravu, testování a analýzu polymerního kompozitu, který slouží jako senzorický člen pro detekci organických rozpouštědel [4-9]. Senzor byl testován s několika rozpouštědly. Byly zvoleny takové rozpouštědla, které reagují s SIS polymerní matricí, tzn., bobtnají, rozpouštějí nebo nereagují.

Experimentální část:

Použité mnohostěnné uhlíkové nanotrubic byly vyrobeny pomocí chemické depozice par (CVD) z acetylenového prekurzoru. Byly dodány od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., China. Průměr použitých nanotubic je 10 – 30 nm, délka 1 – 10 μm , čistota > 90% a měrný elektrický odpor 0,12 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Jako polymerní matrice byl použit kopolymer Kraton. Kraton D SIS je termoplastický elastomer s kombinací výhodných vlastností, jako je vysoká pevnost, nízká tvrdost a nízká viskozita při zpracování v roztoku. Byla připravena CNT disperze v roztoku Kratonu v toluenu. Sonikace probíhala pomocí přístroje UP 400 S po dobu 15 minut. Připravené měděné elektrody se namáčí do polymerní směsi po dobu 10 sekund, kdy se vytvoří na elektrodě aktivní snímací vrstva, která se nechá sušit při 25 °C po dobu 48 hodin.

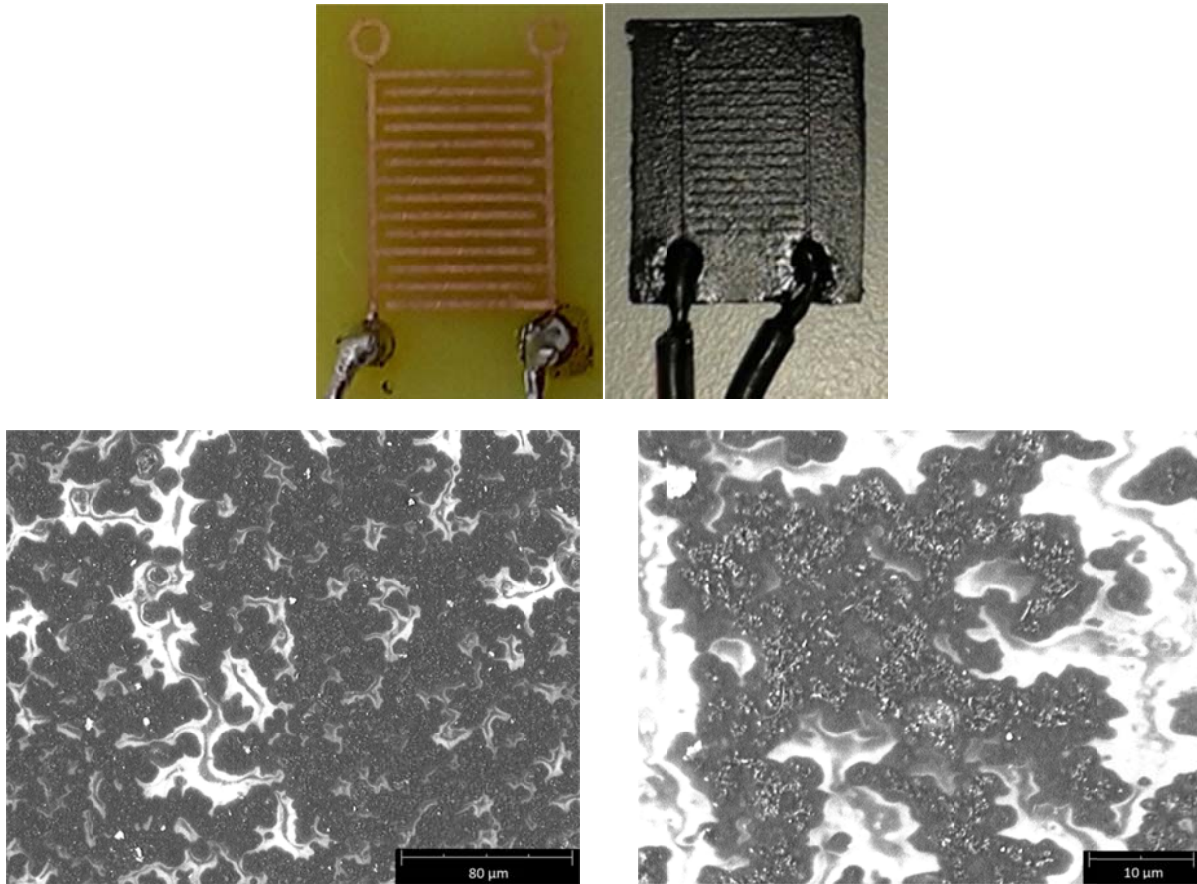


Obr. 1. Experimentální sestava pro měření změny odporu.

Měděná elektroda je potažena vrstvou polymerního kompozitu obsahující uhlíkové nanotrubic. Měrný odpor byl měřen pomocí Multiplexního dataloggeru 34980 připojeného k PC (Obr. 1.), kde byl prováděn plně automatizovaný sběr dat měrného odporu v intervalu 1 s. Elektroda s aktivní snímací vrstvou se uzavře do Erlenmeyerovy baňky, obsahující dané organické rozpouštědlo. Absorpční cyklus trvá 6 minut, kdy elektroda opatřená aktivní vrstvou detekuje organické páry rozpouštědla změnou svého elektrického odporu. Po uplynutí času se elektroda vytáhne z baňky ven, kde v termostatické komoře probíhá 6 minut desorpční cyklus při teplotě 25 °C. Tyto cykly, absorpce/desorpce se opakují celkem pětkrát. Měření probíhá v termostatické komoře při atmosférickém tlaku, při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti vzduchu 40%.

Výsledky a diskuze:

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Phenom G2 - Edlin byla provedena analýza ukazující povrch polymerního kompozitu použitého pro detekci par organických rozpouštědel, viz Obr. 2.



Obr. 2. Horní pohled ukazuje připravenou elektrodu a elektrodu pokrytou polymerním kompozitem s CNT pro detekci par organických rozpouštědel. Dolní pohledy pak demonstrují SEM analýzu povrchu této vrstvy.

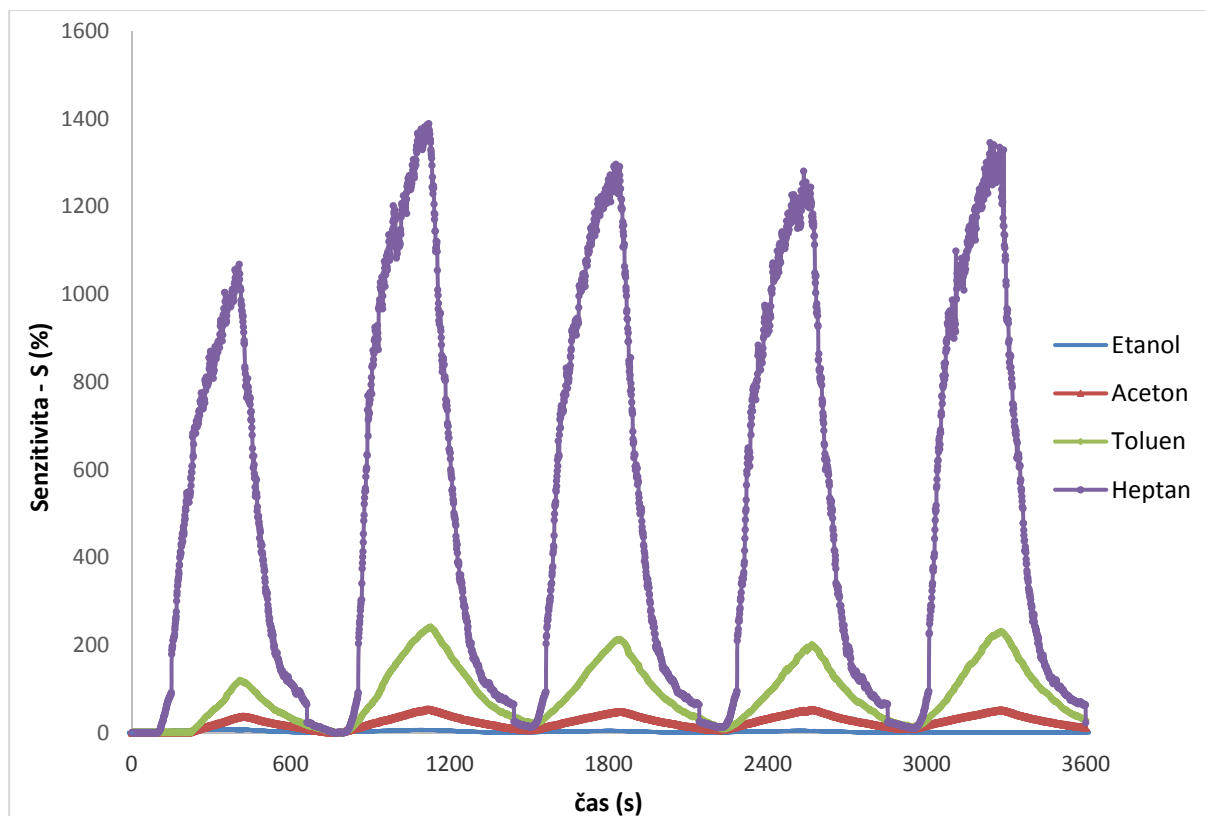
Snímek (Obr. 2.) ukazuje morfologii povrchu na elektrodě. Pomocí světlých míst na obrázku jsou znázorněny uhlíkové nanotrubičky. CNTs jsou obsaženy/propleteny v celém objemu vzorku a umožňují tak výbornou vodivost. Uhlíkové nanotrubičky jsou v polymerní matici rovnoměrně rozloženy.

Měděná elektroda s aktivní vrstvou obsahující kompozitní materiál SIS/CNTs byla vystavena parám čtyř organických rozpouštědel, jako jsou toluen, aceton, etanol, heptan. Při vystavení parám dochází k zvyšování elektrického odporu vrstvy. Při odstranění senzoru z baňky s parami rozpouštědla se elektrický odpor opět snižuje. Tuto odezvu můžeme znázornit pomocí citlivosti senzoru, S , dané následující rovnicí:

$$S = (R_g - R_a) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 [\%] \quad (1)$$

R_a počáteční odpor vrstvy a R_g je odpor v průběhu časové změny vlivem cyklů adsorpce/desorpce.

Typický průběh cyklů adsorpce/desorpce senzoru vystaveného organickým rozpouštědlem je na obrázku č. 3. Graf ukazuje na rozdílnou citlivost senzoru pro různé páry, kdy takto senzor získává selektivitu.



Obr. 2. Průběh cyklů absorpce/desorpce senzoru vystaveného různým parám organických rozpouštědel.

Etanol vyvolává jen malou změnu odporu a tato skutečnost poukazuje na fakt, že etanol jen málo interaguje se SIS matricí. Páry acetonu mají výraznější vliv na odpor a ještě větší vliv byl naměřen pro toluen, kdy toluen rozpouští styrenový i isoprenový blok kopolymeru. Nejvyšší citlivost pak byla dosažena pro heptan.

Závěr

Výsledkem práce je polymerní kompozit SIS/CNTs sloužící jako senzor na detekci organických par. Rozpouštědla byla volena s ohledem na možnou interakci s polymerní matricí, kdy objemové změny matrice vyvolané interakcí s molekulami rozpouštědla vedou ke změně elektrické vodivosti kompozitu. Výsledky citlivostí jednotlivých rozpouštědel byly: etanol 6-10 %, aceton 50-70 %, toluen 180-220 % a heptan 1000-1400 %. Takto byla prokázána možnost selektivní odezvy senzoru volbou použité polymerní matrice.

Poděkování

Tento článek byl podpořen v rámci Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, pod evidenčním číslem: IGA/CPS/2016/002 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

Reference

- [1] Prášek, J., et al. "Methods for carbon nanotubes synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry*, 21, 40, (2011) Pages: 15872-15884.
- [2] Choudhary, Veena a Anju GUPT. *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011 [cit. 2016-03-24]. DOI: 10.5772/18423. ISBN 978-953-307-498-6. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>.
- [3] Olejník, R., et al. "Multi-wall carbon nanotube network prepared from pure MWCNT and their oxidised forms effect of compressive strain on electric resistance" *NANOCON 2010, 2nd International conference*, Pages:78-82, 2010.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 1993, 363, 603.391, 62.
- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* 2000, 287, 622.
- [6] Olejnik, Robert, Petr Slobodian a Petr Saha. Sensing element made of multi-wall carbon nanotube network for organic vapor detection. *Materials and Applications for Sensors and Transducers*. 2012, vol. 495, s. 355-358. ISSN 1013-9826.
- [7] Slobodian, P., P. Riha a P. Saha. A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane. *Carbon*. 2012, vol. 50, no. 10, s. 3446-3453. ISSN 0008-6223.
- [8] Olejnik, Robert, Petr Slobodian a Uros Cvelbar. Effect of Change Selectivity for Sensing Element made of Multi-Wall Carbon Nanotube Network Treated by Plasma. *Nanocon 2011*. 2011, s. 486-490. ISSN 978-80-87294-27-7.
- [9] Slobodian, P. et al. Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection. *Carbon*. 2011, vol. 49, no. 7, s. 2499-2507. ISSN 0008-6223.

Determination of infrared blend parameter of binary blend of natural rubber and styrene butadiene rubber by using a new algorithm

Sanjoy Datta, Jan Antoš, Radek Stoček

*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlín, Nad Ovčárnou,
3685, 760 01 Zlín, Czech Republic*

**e-mail: datta@uni.utb.cz*

Abstract

The present work deals with attenuated total reflection (ATR) Fourier Transform Infrared (FT-IR) studies of binary blends of cured rubber based on natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) at three different blend ratios compounded with commonly encountered rubber additives. A simple general infrared blend parameter (P_{IR}) exactly identifying the NR-SBR blend from the obtained infrared IR spectra was calculated. To get the exact peak heights, the dataset of each of the originally obtained spectra was modified with a newly developed numerical algorithmic method of baseline creation on and subsequent subtraction from the original spectrum.

Introduction

Often it is very important to understand the blend ratio of rubbers in a product like end of life rubber e.g. end of life (EOL) tyre for smart reusing applications. It is accomplished by reverse engineering [1,2] which uses the tools and analytical techniques to understand the materials and processes that were used to produce a particular vulcanized rubber compound from a combination of raw rubber and other chemicals.

Studies show that the most frequent means used for reverse engineering of rubber compounds are differential thermo gravimetric analysis (DTGA) [3-5] and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). [6,7] It is revealed that simultaneous use of DTGA and Py (pyrolysis) FT-IR can quantitatively predict a binary blend composition of compounded and cured rubber product. [6,7] Most of the commonly encountered rubber products are composites that not only contain a blend of various rubbers but also such compounding ingredients as reinforcing and non-reinforcing fillers, antioxidants, process oils, stabilisers, accelerators, curing process activators and usually sulphur as the curing agent. [8,9]

FT-IR studies of filled reinforcing carbon black containing rubber compounds are best studied in the attenuated total reflection (ATR) mode, [10] usually using a high-refractive-index prism such as germanium (Ge). However, even in the ATR mode, absorbance spectra of carbon black

containing rubbers show a baseline sloping up while advancing from higher to lower wavenumber. In such a case of a sloping baseline, the quantification of IR spectrum cannot be accomplished.

Corrections of baseline are evidenced in the literature. Koch and Weber [11] devised baseline correction of spectra in FT-IR using the method of Bezier. Ruckstuhl et. al., in their work [12] created a method which used techniques of robust local regression to estimate baselines in spectra that consisted of sharp features superimposed upon a continuous, slowly varying baseline. In another work, Phillips and Hamilton [13] devised a new method for baseline estimation and correction in gas phase FT-IR absorption spectra based on a maximum entropy approach.

Only some rare works dealing with calibration of baseline corrected pyrolysis (Py) FT-IR spectra designed to find unknown ratios of rubber blends e.g. [6,7] are supported in the literature.

Therefore, literature survey revealed that an enormous scope was open to quantify heavily compounded carbon black filled binary rubber blends using non-pyrolytic, easy, effective and very rapid ATR-FTIR method. Based on this fact, the present work was designed.

In the present work binary blends of NR and SBR at three different blend ratios with commonly encountered rubber additives including 50 phr carbon black were compounded, cured and then subjected to a series of FT-IR studies in ATR mode. The aim was to calculate infrared blend parameter, P_{IR} , a characteristic of the NR-SBR blend from the obtained IR spectra.

Theoretical background

The theoretical background of the work is divided into two sections. The first one (*A*) deals with the new algorithm for the generation of a modified spectrum and the second (*B*) deals with the calculation of the P_{IR} parameter for NR-SBR blend.

A. Description of the numerical algorithm

Instead of a smooth baseline fitting over the entire range of data, as is the usual practice, the algorithm was focused on finding a straight baseline separately for each peak. The algorithm accepts some initial parameters and based on their values the original spectral dataset is modified accordingly. These parameters are categorically as follows:

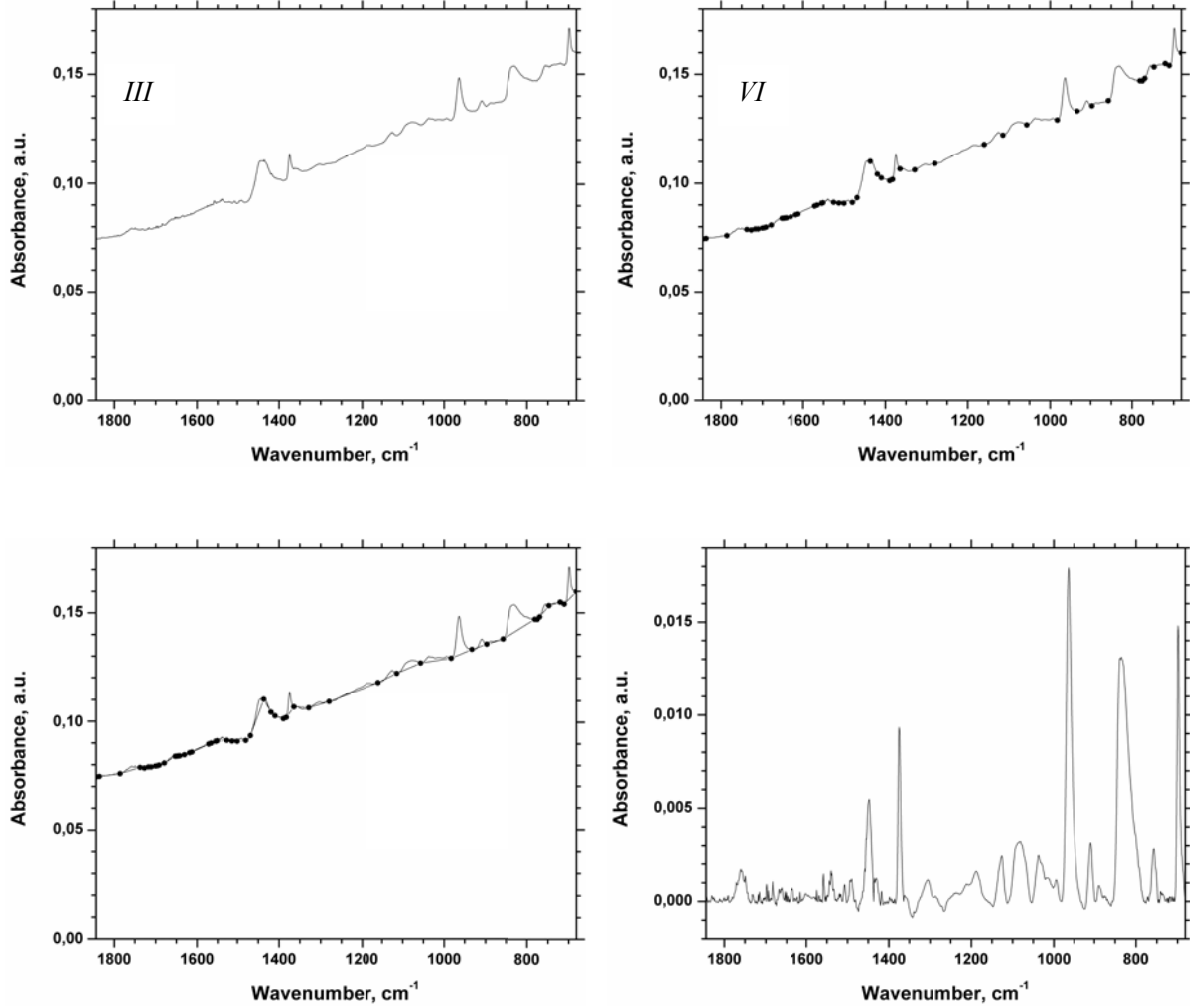
1. x_1, x_2 – range of wavenumber selected from the data
2. k_1, k_2 – cut off values for differentiation on the initial dataset and on the regenerated dataset in the negative output respectively.
3. k_y – cut off value for negative area in output

It is required to mention here that during an intermediate stage of running the algorithm a dataset is generated in the negative output. So a cut off parameter was devised in the negative output also.

The cut-off parameters k_1, k_2 and k_y in the y-axis are required to discard small and unwanted peaks. However, if a user is interested in small peaks then the values of the parameters are to be selected accordingly.

The dataset, generated by the IR spectrophotometer is subjected to the created algorithm in Wolfram Mathematica. The algorithm follows a series of mathematical steps to produce the final modified dataset in (x, y) , i.e., (wavenumber, absorbance) from the initial source. Some of the important stages obtained in the stepwise modification of the original spectrum to the final one is shown in *Figure 1*.

Figure 1: Important stages in the modification of the spectrum of batch N:S::0.7:0.3 (a) using the algorithm (I) The original ranged spectrum; (II) spectrum fitted with minima; (III) straight lines joining the set of minima and (IV) the final baseline subtracted spectrum



B. Theory on calculation of P_{IR}

For each of the different blends, the calculation of P_{IR} was done using the Beer Lambert Law. [6] Here the use of the calculated peak height ratios was necessary. According to this law, the absorbance A of a vibration in infrared spectroscopy is given by the equation

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

where ε is the molar extinction coefficient, c is the concentration in an appropriate unit and l is the thickness of the sample. If NR and SBR are represented by the subscripts 1 and 2 respectively, then

$$A_1 = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l_1 \quad (2)$$

and
$$A_2 = \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l_2 \quad (3)$$

Therefore,
$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l_1}{\varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l_2} \quad (4)$$

Since FT-IR is done on a binary blend of NR and SBR on the same moulded sample, the thickness in this case remains the same for both the rubbers, i.e., $l_1 = l_2 = l$ (say). Also, in the binary blend of NR and SBR, if the concentrations of the rubbers are expressed as c_1 and c_2 , then $c_1 + c_2 = 1$. Then *Equation 4* reduces to

$$\frac{A_1}{A_2} = P_{IR} \frac{(1-c_2)}{c_2} \quad (5)$$

Where,
$$P_{IR} = \varepsilon_1 / \varepsilon_2 \quad (6)$$

For each blend the values of A_1 and A_2 were directly obtained from the modified FT-IR spectrum and putting the values of c_2 and A_1/A_2 in *Equation 5*, the value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR was calculated.

Experimental

Mixing and curing

Three different batches having NR and SBR in the weight ratios 0.3:0.7, 0.5:0.5 and 0.7:0.3 along with 50 phr of carbon black (HAF N 339) and other laboratory grade compounding ingredients were mixed according to ASTM D 3192–09 in an internal mixer (Pomini Farrel) with a total batch weight of 360 g each. Every mixing was accomplished at a rotor speed of 65 rpm and the mixing temperature was adjusted to create a dump temperature between 110 and 125 °C. Samples were cured to sheets of 1 mm thickness at 160 °C in a hydraulic press (IGTT) at

optimum curing time (OCT) for each of the samples. OCT at this temperature was determined using a Monsanto Oscillating Disc Rheometer 100 S.

Spectroscopic characterization

FT-IR spectroscopic analyses of the samples were conducted in ATR FT-IR spectra in the wavenumber range of 4000 to 650 cm^{-1} using an infrared spectrophotometer (Thermo Scientific Nicolet iS5, USA). The spectra were obtained at a resolution of 2 cm^{-1} using a germanium crystal. For each of the batches, three samples were subjected to the spectroscopic analysis designated as (a), (b) and (c).

Results and discussion

For each of the formulations three spectra were taken. The three superimposed modified spectra in all the three different batches as plotted in OriginPro 8 and that for the batch N:S::03:0.7 are shown in *Figures 2*. The other cases generated very similar results and are not shown here.

It is seen from the figure that the three spectra are almost the same, and the heights of the two distinct peaks in each spectrum are very similar to the other two spectra. The precise peak heights were registered by using a screen reader and the peak height ratios were calculated.

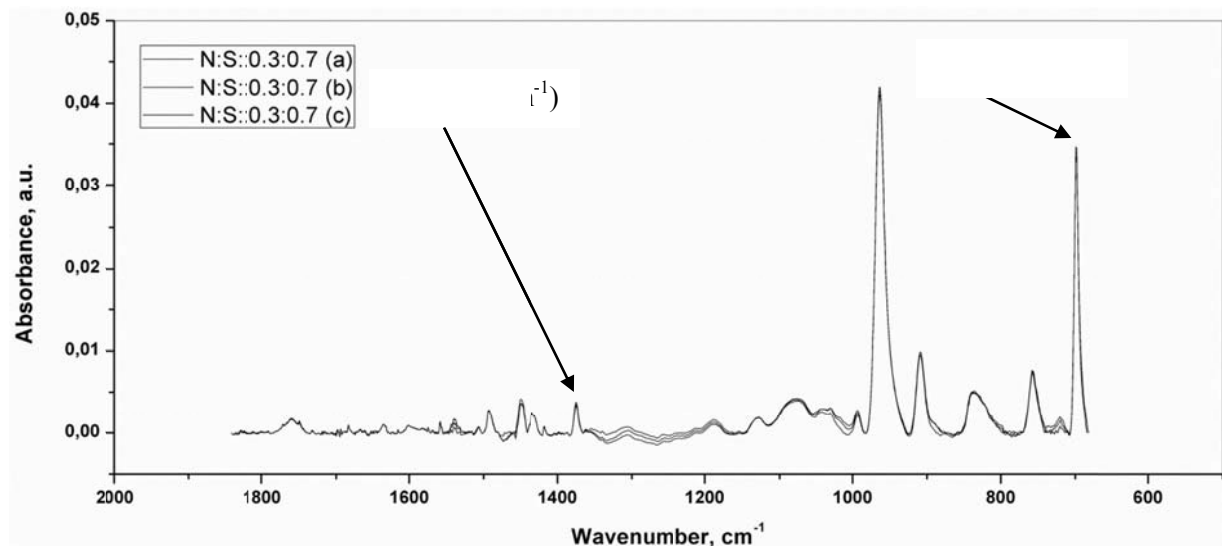


Figure 2: Three superimposed FT- IR spectra for the batch N:S::0,3:0,7 after running the algorithm

The results obtained are shown in *Table 1*. It is seen from the table that the peak height ratios obtained from three spectra in each of the three cases were very similar. This is the first instance to prove the reliability of the algorithm.

Table 1: The median value of the intensity ratio A_1/A_2 for the batch N:S::0,3:0,7 rounded off to two places of decimal

NR:SBR 0.3:0.7	A_1 for NR at 1375 cm^{-1}, a.u.	A_2 for SBR at 699 cm^{-1}, a.u.	A_1/A_2, unitless	Median value of A_1/A_2
a	0.0034	0.0339	0.1003	0.11
b	0.0037	0.0346	0.1069	
c	0.0037	0.0346	0.1069	

NR:SBR 0.5:0.5	A_1 for NR at 1375 cm^{-1}, a.u.	A_2 for SBR at 699 cm^{-1}, a.u.	A_1/A_2, unitless	Median value of A_1/A_2
a	0.0060	0.0253	0.2372	0.25
b	0.0060	0.0237	0.2532	
c	0.0063	0.0242	0.2603	

NR:SBR 0.7:0.3	A_1 for NR at 1375 cm^{-1}, a.u.	A_2 for SBR at 699 cm^{-1}, a.u.	A_1/A_2, unitless	Median value of A_1/A_2
a	0.0093	0.0148	0.6284	0.63
b	0.0092	0.0152	0.6052	
c	0.0101	0.0144	0.7012	

After obtaining the values of the peak height ratios in all the three cases, P_{IR} was calculated using *Equation 5* as has been explained in the theoretical background section.

For each blend ratio, the median value of A_1/A_2 as obtained from *Tables 1* were put in *Equation 5* and the value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR was calculated. *Table 2* shows the median value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR at the three different blend ratios as was calculated using *Equation 5*

Table 2: Median value of P_{IR} for a binary blend of NR and SBR

Weight fraction of NR, $c_1 = (1 - c_2)$	Weight fraction of SBR, c_2	A_1/A_2	$P_{IR} (\epsilon_1/\epsilon_2)$	Median value of P_{IR}
0.3	0.7	0.11	0.2567	0.26
0.5	0.5	0.26	0.2600	
0.7	0.3	0.63	0.2700	

It was found that within experimental limits this value was the same for all the three blends and was a constant, characteristic only of the nature of the two rubbers comprising the blend and independent of blend ratios.

Conclusions

A new numerical algorithm for baseline fitting and subtraction applicable to FT-IR spectrum data for the calculation of peak heights was devised. This algorithm generates very quick results, especially when working with many spectra and dealing with spectral peaks with very low peak heights. Applying the new algorithm on obtained IR spectra of binary blends of NR and SBR at three different blend ratios, characteristic peak height ratios of the rubbers were determined. These ratios were used for determining P_{IR} for the binary blend of NR and SBR using Beer Lambert law. From the results obtained, it was concluded that it is a constant, characteristic only of the nature of the two rubbers comprising the binary blend and is independent of blend ratios.

Acknowledgements

This paper was written with the support of the Education for Competitiveness Operational Program co-funded by the European Social Fund (ESF) and the government of the Czech Republic, in the project entitled 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104).

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

References

- [1] S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. C Baranwal, A. K Bhowmick. Reverse Engineering of Rubber Products, Concepts, Tools and Techniques, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, US. 2014.
- [2] S. Datta, R. Stoček, I. Kuřitka, P. Sáha. Determination of compounding formulation of cured rubber by reverse engineering. Polymer Engineering and Science 2015; 55(6):1450-1458
- [3] A. K Sircar. Analysis of Elastomer Vulcanizate Composition by TG-DTG Techniques. Rubber Chemistry and Technology 1992; 65(3):503-526.

- [4] I. Amiri Amraee, A. A Katbab, Sh. Aghafarajollah. Qualitative and Quantitative Analysis of SBR/BR Blends by Thermogravimetric Analysis. *Rubber Chemistry and Technology* 1996; 69(1):130-136.
- [5] P. T Williams, S. Besler. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* 1995; 74(9): 1277-1283.
- [6] Y. S Lee, W. K Lee, S. G Cho, I. Kim, C. S Ha. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. *J. Anal. Appl. Pyrol* 2007; 78:85-94.
- [7] M. J Fernandez-Berridi, N. Gonzalez, A. Mugica, C. Bernicot. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochemica Acta* 2006; 444:65-70.
- [8] T. Amari, N. J Themelis, I. K Wernick. Resource recovery from used rubber tires. *Resources Policy* 1999; 25: 179-188.
- [9] H. Cui, J. Yang, Z. Liu. Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires. *Thermochemica Acta* 1999; 333:173-175.
- [10] T. T Do, M. Celina, P. M Fredericks. Attenuated total reflectance infrared microspectroscopy of aged carbon-filled rubbers. *Polymer Degradation and Stability* 2002;77:417-422.
- [11] A. Koch, J. V Weber. Baseline Correction of Spectra in Fourier Transform Infrared: Interactive Drawing with Bezier Curves. *Applied Spectroscopy* 1998; 52(7):970-973.
- [12] A. F Ruckstuhl, M. P Jacobson, R. W Field, A Dodd. Baseline subtraction using robust local regression estimation. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 2001; 68:179-193.
- [13] A. Phillips, P. A Hamilton. Improved Detection Limits in Fourier Transform Spectroscopy from a Maximum Entropy Approach to Baseline Estimation, *Anal. Chem.* 1996; 68:4020-4025.

Development of a glycosylated poly(lactic acid) surface using plasma technology for tissue engineering applications

Ahmed Swilem^{1,2}, Marian Lehocký^{1}, Petr Humpolíček¹, Zdenka Kucekova¹, Ita Junkar³,
Miran Mozetič³, Vladimír Sedlařík¹, Petr Sáha¹, Michal Urbánek¹*

¹*Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T. G. Masaryka 5555,
760 01 Zlín, Czech Republic*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Abbassia, Cairo
11566, Egypt*

³*Department of Surface Engineering and Optoelectronics, Jamova Cesta 39, 1000
Ljubljana, Slovenia*

** To whom correspondence should be addressed. E-mail: lehocky@post.cz,
phone: +420 608616048; fax: +420 5766031444*

Abstract

This study aimed at developing a glycosylated biodegradable polymer surface as a potential medical device for tissue regeneration. Thus, poly(lactic acid) (PLA) was exposed to DC plasma in air atmosphere followed by graft copolymerization with acrylic acid (AAc). The introduced carboxyl groups were then coupled with D-glucosamine molecules via the carbodiimide chemistry. The structural and morphological changes of the prepared surfaces were confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). Water contact angle measurements were conducted to investigate the surface wettability for the prepared surfaces. The surface wettability for all treated PLA samples was relatively higher than that for the untreated PLA. A preliminary study on the cytotoxicity of the developed surfaces was performed using a mouse embryonic fibroblast (NIH/3T3) cell line. Treated PLA surfaces are more suitable for fibroblasts attachment and viability than the untreated PLA.

1. Introduction

Development of polymeric biointerfaces which can promote a desired biological response is an innovative trend in tissue engineering and regenerative medicine [1, 2]. For this purpose, well-defined properties of the material's surface are required. PLA is one of the most promising biodegradable polymers due to the fact that the monomer "lactic acid" is produced from non toxic renewable feedstock and it is naturally occurring organic acid as well. The excellent biocompatibility, thermoplastic processability and mechanical properties of PLA widened its use in a variety of potential applications [3]. However, as any synthetic polymer, its surface has to be functionalized with some bioactive moieties in order to promote adequate cellular adhesion and proliferation.

Several surface modification techniques have been developed to create new functionalities on polymer surfaces as a precursor for the covalent attachment of bioactive compounds [4]. Among them, plasma surface technology is an effective and economical surface treatment technique for many materials and of growing interests in biomedical engineering [5]. Exposure to plasma creates new functionalities on the polymeric surface which can be utilized in the immobilization of a biomolecule.

In particular, carbohydrates are ideal biomolecules for material surface functionalization due to their polyhydroxylated nature and their ability to convey biological information [6, 7]. D-glucosamine (GA) is a naturally occurring amino-sugar and it is considered a prominent precursor in the biochemical synthesis of glycosylated proteins and lipids. According to the literature, much work has been done on chitosan based materials as relevant candidates in the field of biomaterials, especially for tissue engineering [8]. However, the studies on D-glucosamine which represents a contributing monomeric unit in the backbone of chitosan are limited. Recently, glucosamine has been used to develop glycosylated polymeric surfaces for different biomedical applications. For example, Russo et al grafted glucosamine onto poly(ϵ -caprolactone) in a single step process of polymer aminolysis for enhancing density and spreading of hMSCs [9]. Wang and Lan developed a glycosylated surface on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) membrane for the selective adsorption of low-density lipoprotein[10].

In the present study, air plasma was employed to induce the grafting of AAc monomer onto the PLA surface. Thereafter, D-glucosamine as a bioactive molecule was chemically immobilized onto the functionalized PLA surfaces using a water soluble carbodiimide. The surface chemistry, morphology and wettability of the developed PLA films were characterized by the suitable techniques. Lastly, cytotoxicity of untreated and treated PLA surfaces in live cultures of fibroblasts was investigated.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The commercial PLA 4032D, a semi-crystalline grade with the density of 1.24 g/cm³ and containing around 2% D-LA, was purchased in pellets from Nature Works (Blair, NE). Pellets were dried at 60 °C overnight and then hot-pressed at 180 °C into films with a thickness of ~150 μ m, followed by cooling in a press.

Acrylic acid (AAc, 99 %) and 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC, 98%) were obtained from Fluka. D(+)-Glucosamine (GA, 99%, suitable for cell culture), ethylene glycol (99.8%), diiodomethane (99%) and sodium metabisulfite (99%) were supplied by Sigma-Aldrich. All reagents were used as received without further purification.

2.2. Plasma treatment

Prior to the plasma surface modification, the PLA films were cut into rectangles of “4 cm \times 5 cm” and rinsed with a detergent solution, then with deionized water several times, and finally dried at room temperature. PLA films were treated from the both sides under a 0.6 mbar air atmosphere for 120 s by a plasma system (Diener “Pico”, Germany) operating at 40 KHz. The power and the air flow rate were set to 50 W and 20 sccm in all the experiments, respectively.

2.3. PAAc grafting

Immediately after the plasma treatment, the PLA films were immersed in an aqueous solution containing 10 vol % of AAc and 0.1 wt % of sodium metabisulfite for 24 h at 30 °C. Following the grafting process, The AAc grafted PLA films were immersed in deionized water for several hours at room temperature and then washed with a copious amount of water several times to remove any unreacted acrylic acid monomer and PAAc homopolymer. The graft density (μ g/cm²) was determined from the following equation:

$$\text{Graft density} = (W_g - W_o)/S$$

where W_o and W_g are the weights of PLA film sample before and after grafting and S is the surface area of the PLA sample.

2.3. GA immobilization

AAC grafted PLA films were immersed in 0.1 wt % aqueous solution of EDC at 4 °C for 6 h, for activation of carboxyl groups. Then the activated PLA samples were immersed in 1 wt % GA aqueous solution for 24 h at room temperature. Finally, the samples were removed, thoroughly washed with deionized water, and dried for 24 h at ambient conditions.

2.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The Escalab 200A (VG Scientific, UK) with PISCES software for data acquisition and analysis was used for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to analyze chemical composition of the surface structure. For the analysis, the monochromatic Al-K α X-ray source operating at 15 kV (300 W) was used, and the spectrometer, calibrated with the reference to Ag 3d_{5/2} (368.27 eV), was operated in CAE mode with 20 eV pass energy. The value of the ultra-vacuum was ca. 10⁻⁸ Pa. Spectral analysis was performed using peak fitting with Gaussian–Lorentzian peak shape and Shirley type background subtraction.

2.5. Contact angle measurements

Water contact measurements were performed using the Surface Energy Evaluation System (SEE system) from Advex Instruments, s.r.o. (Czech Republic). The droplets volume was set to 5 μ L for all experiments to avoid errors connected with the gravity acting to the sessile drop. Six separated contact angle readings were averaged to obtain one representative value.

2.6. Atomic force microscopy (AFM)

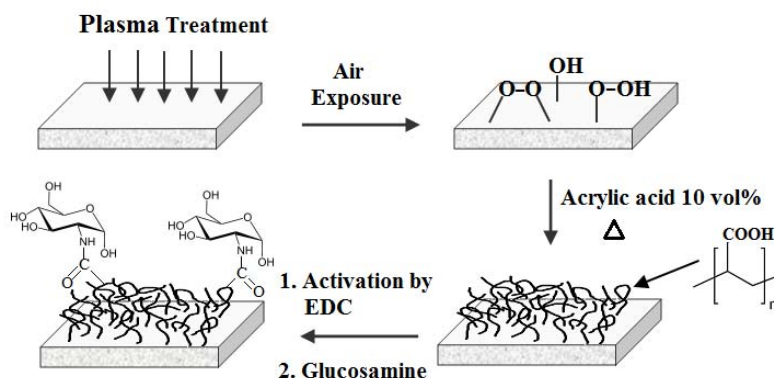
Surface morphology and roughness of the pristine and treated PLA samples were examined by the AFM technique using the PeakForce TUNA mode on Dimension ICON (Bruker Corporation; US). A silicon tip on nitride lever (ScanAsyst-Air probe, Bruker Corporation; US) with a spring constant of 0.4 N m⁻¹ was used. Measurements were conducted at a scanning rate of 0.630 Hz and a resolution of 512 lines. Three different areas of 5 μ m² were scanned and investigation. The surface roughness was determined using the arithmetic average of the absolute values of surface height deviations measured from the mean plane (R_a).

3. Results and Discussion

Plasma-assisted preparation of a glycosylated PLA surface

In order to create reactive functional groups on the PLA surface suitable for biomolecule immobilization, plasma technology was employed to induce the grafting reaction of acrylic acid (AAc) monomer with PLA, following the typical “Plasma Post-Irradiation Grafting” approach. Plasma irradiation of PLA films in air atmosphere results in the formation of oxygen-containing functional groups on the surface, including some radical species (peroxides and hydroperoxides). These radical species are able to initiate grafting polymerization of AAc onto the PLA surface. The average degree of AAc grafting onto the PLA surface was found to be $\sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Afterwards, the introduced carboxyl

groups can be easily conjugated with D-glucosamine (GA) as a bioactive compound through a coupling reaction, utilizing 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) as a condensing agent (scheme 1).



Scheme 1. Schematic diagram for the plasma-assisted immobilization of GA onto PLA surface

The structural changes upon the surface modifications were confirmed by the XPS technique which is more sensitive to the very top surface layer of the material. As shown in Table 1, the XPS surface quantitative analysis of the investigated PLA samples clearly ascertains the existing functionalities in the surface region and show subsequent changes in species introduced by each treatment. It can be observed that the measured oxygen-to-carbon (O/C) ratio of the PLA surface increased from 0.41 to 0.62 after plasma irradiation in air atmosphere as a result of the incorporation of oxygen-containing functional groups such as C=O, -OH, COOH, COO⁻, and C-O-C into the surface. Following AAc graft polymerization, the O/C ratio remained almost similar at 0.59. However, after GA immobilization the O/C ratio decreased slightly to 0.49 and an N_{1s} photoemission signal at 400 eV, characteristic of an amide bond, was detected. The atomic concentration of N_{1s} was found to be 1.8%. The appearance of N_{1s} peak only for the GA modified sample indicates the successful immobilization of this biomolecule onto the PLA surface.

Table 1. XPS surface quantitative analysis of the investigated PLA samples. Elemental concentration is expressed as atomic percentage (atomic %)

Sample	C1s	O1s	N1s	O/C
Untreated PLA	70,8	29,2	/	0.41
Plasma treated PLA	61.6	38.4	/	0.62
AAc grafted PLA	62,8	37,2	/	0.59
GA modified PLA	65.9	32.3	1.8	0.49

Surface wettability is a useful indicator for surface modifications and an important parameter that could affect the interactions at biointerfaces. Figure 1 shows the water

contact angles for the developed PLA films. Air plasma treatment of the PLA surface decreased significantly the water contact angle. This reveals that plasma treatment improved the hydrophilicity of the PLA surface as a result of the incorporation of characteristic polar functional groups such as C=O, -OH, COOH, COO⁻, and C-O-C into the surface. However, a change in the surface wettability can also be ascribed to many other effects, such as the surface charge and the roughness, in addition to alterations in the chemical structure of the film.

The AAc grafted and GA functionalized PLA surfaces showed almost similar water contact angles which were slightly higher than those for the plasma treated PLA surface but still remain lower than those for the pristine PLA sample. This might confirm the chemical functionalization of the PLA surface following the plasma treatment. The polar character of PAAc brushes and GA moieties is expected to decrease the water contact angle for the PLA surface. However, this also depends on how the polar functional groups oriented themselves on the surface as a result of some physical interactions such as hydrogen bonding.

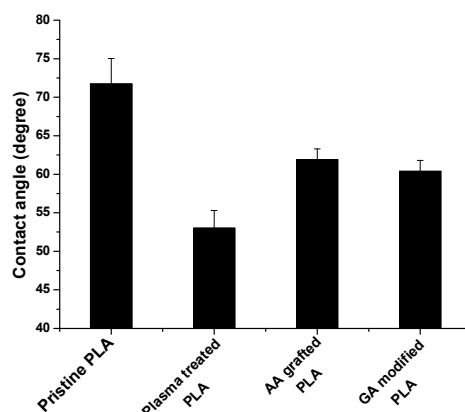


Figure 1. Water contact angles for the untreated and treated PLA film surfaces

Atomic force microscopy (AFM) is a powerful tool to study the morphological changes and the roughness of the polymer surfaces after plasma and chemical treatments. Therefore, the effects of plasma treatment, AAc grafting, and GA immobilization on surface morphology and roughness of PLA films were investigated using AFM. Figure 2 shows the topographic AFM images at 1.7 μm scale for (a) untreated, (b) plasma treated, (c) AAc grafted, and (d) GA modified PLA films. The surface of the untreated PLA was relatively smooth structures randomly dispersed all over the surface (Figure 2a; $R_a= 0.98$ nm). Plasma treatment for 120 s transformed the original smooth surface of PLA into a rougher surface filled with nanoscale conical protuberances (Figure 2b; $R_a= 5.85$ nm). This would be most likely due to the etching effect of applied plasma. The bombardment of energetic particles such as electrons, ions, radicals, neutrals and excited atoms/molecules and UV-Vis radiations on the surface of polymer films resulted in etching of the surface [11]. After AAc grafting, the PLA surface morphology appeared different (Figure 2c). The nanoscale conical protuberances mostly disappeared and it seems that PAAc brushes were created on the PLA surface after the initiation of the grafting process by the radicals generated at the film surface. In addition, the roughness ($R_a= 5.92$ nm) did not significantly change if compared with that of the plasma-treated PLA surface. On the final step of

modification with GA, no further significant changes were noticed in surface morphology (Figure 2d). However, the roughness ($R_a = 8.87$ nm) increased if compared with those of the AAc grafted or the plasma treated PLA surfaces.

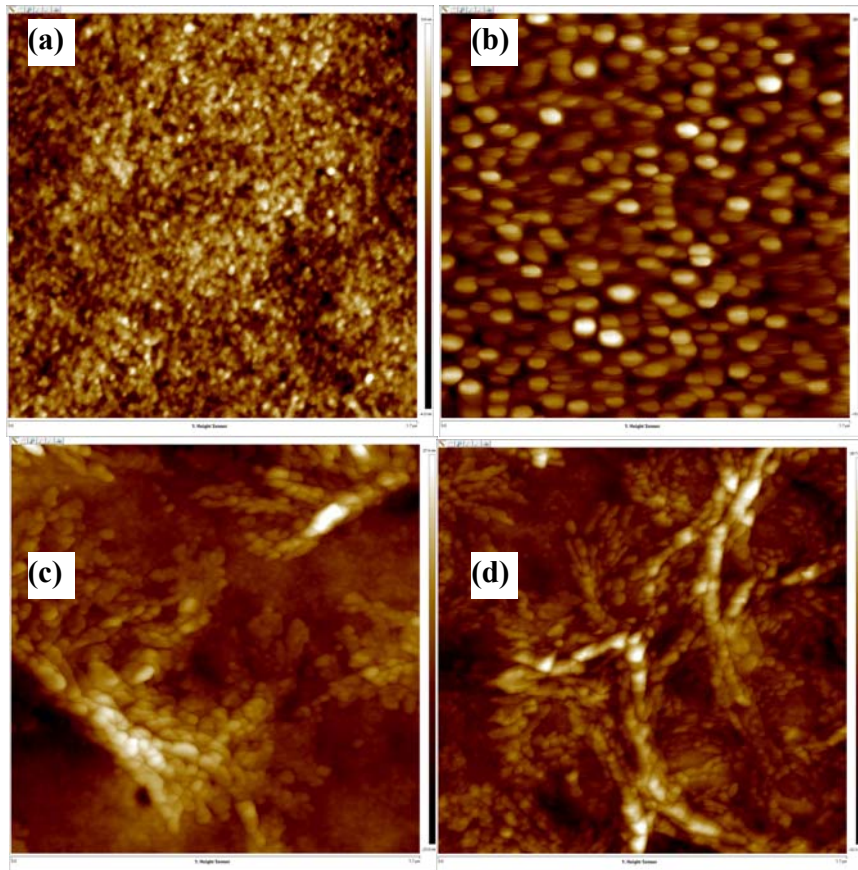


Figure 2. AFM topographic images for (a) untreated, (b) plasma treated, (c) AAc grafted, and (d) GA modified PLA films. (Scan size: 1.7 μm x 1.7 μm)

4. Conclusions

The present work showed the effectiveness of plasma treatment to create new functionalities on the PLA surface as a precursor for the covalent attachment of D-glucosamine biomolecule. XPS measurements confirmed the success of the amino-sugar immobilization onto the surface of PLA. The surface modifications of the PLA were associated with noticeable changes in surface wettability and morphology. Preliminary biological assays showed that the presence of D-glucosamine enhances mouse embryonic fibroblast (NIH/3T3) cell line proliferation.

Acknowledgements

The author “A. Swilem” acknowledges the scholarship (Ref. No.: A MSMT-8973/2015-64-001) awarded by virtue of the bilateral cultural agreement between the Czech Republic and the Arab Republic of Egypt for the Years 2014-2017. Author M. Lehocký would like to express his gratitude to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project no. LO1504).

References

- [1] D. S. W. Benoit, M. P. Schwartz, A. R. Durney, K. S. Anseth. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 816–823.
- [2] O. Chaudhuri, D. J. Mooney. *Nat. Mater.* **2012**, 11, 568–569.
- [3] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John. *Biores. Technol.* **2010**, 101, 8493–8501.
- [4] J. M. Goddard, J. H. Hotchkiss. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 698–725
- [5] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang. *Mat. Sci. Eng. R* **2002**, 36,143–206
- [6] P. Stallforth, B. Lepenies, A. Adibekian, P. H. Seeberger. *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 5561–5577.
- [7] L. Cipolla, A. C. Araújo, D. Bini, L. Gabrielli, L. Russo, N. Shaikh. *Expert Opin. Drug Discovery* **2010**, 5, 721–737.
- [8] F. Croisier, C. Jérôme. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 780–792.
- [9] L. Russo, A. Gloria, T. Russo, U. D’Amora, F. Taraballi, R. De Santis, L. Ambrosio, F. Nicotra, L. Cipolla. *RSC Advances* **2013**, 3, 6286–6289.
- [10] W. Wang, P. Lan. *J. Biomat. Sci.-Polym. E.* **2014**, 25, 2094–2112.
- [11] S. K. Pankaj, C. Bueno-Ferrer, N. N. Misra, L. O’Neill, A. Jiménez, P. Bourke, P. J. Cullen. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2014**, 21, 107–113

Difuze nisinu filmem plazmového polymeru na bázi PEO

Zuzana Kolářová Rašková^{1}, Jaroslav Kousal², Iurii Melnichuk², Vladimír Sedlarík¹,
¹Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída
Tomáše Bati 5678, 760 00 Zlín*

*²Katedra makromolekulární fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v
Praze, V Holešovičkách 2, 18200, Praha 8*

**E-mail: zraskova@cps.utb.cz*

SOUHRN: V této práci byla studována difúze antimikrobního peptidu nisinu skrze vrstvu plazmového polymeru deponovaného za různých podmínek na dva různé substráty. Prostup nisinu byl sledován jednak po jeho uvolnění do vody, stanovením jeho koncentrace metodou HPLC, jednak mikrobiologickou metodou za účelem ověření účinnosti (tedy i jeho stability po difuzi). Koncentrace nisinu na povrchu vrstvy byla stanovena pomocí XPS (pomocí spekter N1s) a bobtnání bylo sledováno elipsometrickou metodou. Bylo zjištěno, že podmínky plazmové polymerace, které ovlivňují strukturu polymerní sítě, mají výrazný vliv i na difuzi nisinu, značný podíl na difúzi má i způsob nanesení nisinové vrstvy na substrát (či charakter substrátu). Přednostně však docházelo k adhezi nisinu na plazmový polymer.

Nisin diffusion through the PEO-like plasma polymer film

Zuzana Kolarová Raskova^{1}, Jaroslav Kousal², Iurii Melnichuk², Vladimír Sedlarík¹*

*¹Centra of polymer systems, University institute, Tomas Bata University in Zlin, Trida
Tomase Bati 5678, 76001 Zlin*

*²Department of macromolecular physics, Faculty of mathematics and physics, Charles
University in Prague, V Holesovickach 2, 18200, Praha*

**E-mail: zraskova@cps.utb.cz*

ABSTRACT: The diffusion of antibacterial peptide - nisin through plasma polymer thin layers was studied in this paper. The plasma polymers were prepared at different plasma discharge conditions (power), on two different substrates. The permeation of nisin was observed by means of HPLC method during its release. Additionally, the nisin stability and antimicrobial affectivity after its diffusion was verified microbiologically by diffusion agar test. The nisin concentration on the surface was detected using XPS (N1s spektra), in-situ elipsometry was performed for the evaluation of plasma polymer swelling. It was found that plasma deposition conditions influence the polymer 3D structure and therefore nisin diffusion,. Also the character of substrate and the way of coating the substrate with nisin plays important role. The nisin was attached prefferentially to the plasma polymer.

1. Úvod

Nízkoteplotní plazmová technologie představuje velmi efektivní úpravu, pomocí které jsou modifikovány povrchové vlastnosti materiálů [1, 2] Technika PECVD představuje metodu, pomocí které jsou deponovány tenké vrstvy z plynného stavu na pevný povrch v nízkoteplotním plazmatu. Tyto filmy mohou sloužit jako mezifáze k funkcionalizaci substrátu nebo jako ochranná či bariérová vrstva [6-9]. Výboj je iniciován v atmosféře obsahující elektrony o energii jednotek eV, které slouží jako iniciátory štěpení molekul na radikály. Organické látky (prekurzory polymerace) jsou převedeny do plynné fáze. V posledních letech je studována nová technika depozic, která byla vyvinuta za účelem vytvoření nových polymerů, které nemají náhodnou strukturu jako tomu je u klasických plazmových polymerů, ale jejich strukturu je možné cíleně řídit pomocí změny podmínek plazmové polymerace [3,5,9,14-16]. Jde o mezistupeň mezi konvenčními a plazmovými polymery. V současné době je zkoumána možnost biofunkcionalizace polymerů a jejich interakce s biologicky aktivními látkami [6, 9]. Z biotechnologického hlediska i hlediska medicínských aplikací začaly být zajímavé antimikrobní peptidy, především ty získané pomocí bakterií mléčného kvašení. Jedním z nich, zároveň nejdéle zkoumaným bakteriocinem je nisin [10].

Nisin, bakteriocin (produkt kmene *Lactococcus lactis*) vykazuje antibakteriální účinky zejména proti Gramm-pozitivním bakteriálním kmenům. Problémem je jeho stabilita a stabilizace při použití v polymerních matricích, kde se ukazuje jeho potenciál využití jako antimikrobního prostředku pro obalové materiály [11-13]. Na základě předchozích studií bylo ověřeno, že polyethylenglykol (PEG) pozitivně ovlivňuje stabilitu nisinu. Plazmové polymerní vrstvy na bázi biokompatibilního polyetylenoxidu (PEO) jsou předmětem nových studií [3]. Tato práce se zabývá uvolňováním a stabilitou nisinu, jeho antimikrobními účinky po difuzi skrz vrstvu plazmového polymeru odvozeného od PEG/PEO.

2. Materiál a metody

Jako substráty pro depozici PEO-like vrstev byly použity

- 1) Křemíkové desky (wafery). Na křemík o rozměrech do 1x1cm bylo nanášeno 20 μ l roztoku nisinu ve fosfátovém pufru o pH 3,5 a koncentraci 300 μ g/ml.

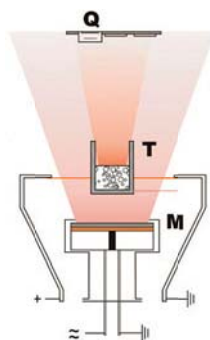
- 2) Film vytvořený odléváním 10% polyvinyl alkoholu (PVA), zesíťného kyselinou glutarovou (GA) (stupeň zesíťnění 5%) [17]. Na PVA folii (1x0.5 cm) bylo naneseno 20 μ l roztoku nisinu ve fosfátovém pufru o pH 3,5 a koncentraci 300 μ g/ ml.

Tloušťka vrstev nisinu určená pomocí elipsometrie byla kolem 120 nm.

2.1. Plazmová polymerace

Po zaschnutí roztoku byla provedena vlastní depozice překryvové PEO-like vrstvy za třech různých podmínek, kdy byly zvoleny výkony plazmatu 5, 10 a 30 W. Pro depozici byl použit PEO s molární hmotností cca 2500 g/mol (Sigma –Aldrich). Molekulová hmotnost PEO ve vrstvě se pohybovala okolo 1050 g/mol [14]. Depozice probíhala při tlaku 10⁻⁵ Pa (zapojení rotační a difuzní vývěvy), jako pomocný plyn byl použit argon, při tlaku 1 Pa, průtoku 5 sccm. Pro nabuzení výboje byl použit RF generátor (Dessler Caesar, 13,56 MHz) s automatickou ladící jednotkou (MFJ-962D) připojený na planární magnetronovou elektrodu s uhlíkovým terčem (Obr. 1). Výkon do elektrody byl od 5W do 30W. Rychlost depozice byla 12-21 nm/min. Po provedení depozice byly vzorky ponechány 30 minut ve vakuu za účelem dokončení rekombinace přítomných radikálů a stabilizace filmu.

Tloušťky vrstev byly stanoveny pomocí spektroskopického elipsometru Woollam M-2000DI. XPS spektra byla pořízena pomocí Phoibos 100, Specs, za účelem získání prvkového složení povrchu vrstev.



Obr.1 Schéma depozice plazmového polymeru. T – zahříváná cela se zdrojovým polymerem, M – RF elektroda, Q – substráty a měření depoziční rychlosti. Adaptováno podle [15].

2.2 Uvolňování nisinu a jeho antimikrobní aktivita

Ke vzorkům byly přidány 3 ml demi H₂O a po 1 h bylo odebráno 500 μ l na HPLC, 500 μ l na testy antimikrobní aktivity. Souběžně bylo provedeno stanovení proteinu dle Bradfordové [7]. Odebírání probíhalo ve zvolených intervalech a voda (bez přísady konzervantu) byla po

odebrání vyměněna za čerstvou, aby nedošlo k ovlivnění výsledků mikrobiologickou kontaminací.

Antimikrobní aktivita byla vyhodnocena pomocí difuzní metody. Na Mueller-Hintonův agar byl naočkován bakteriální kmen *Staphylococcus aureus* CCM 4516 ($10^7 - 10^8$ cfu/ml), po zaschnutí suspenze byly do agaru vyříznuty jamky o průměru 5mm, do kterých bylo dávkováno 50 μ l vzorku. Misky byly ponechány inkubovat při 35 °C, 24h, poté byly odečítány inhibiční zóny

Koncentrace nisinu byly vyhodnocovány pomocí RP-HPLC (Waters GmbH, Praha, ČR) za použití kolony C18 (5 μ m, 4.6 x 250 mm) s předkolonou Reprosil 100 C18 (5 μ m, 50 x 4mm, Watrex). Jako mobilní fáze byly použity ACN (A) a voda s 0,05% kyselinou trifluoroctovou (B). Byla použita gradientová eluční metoda (0-5 minut 80% A, 6-20 minut 80% B).

3. Výsledky a diskuze

3.1 Elipsometrická měření a XPS

Tabulka 1. Podmínky depozice PEO vrstev a jejich tloušťka

Výkon	Doba depozice	Tloušťka vrstvy
5W	2 min	125 nm
10W	6 min	65 nm
30W	5 min	25 nm

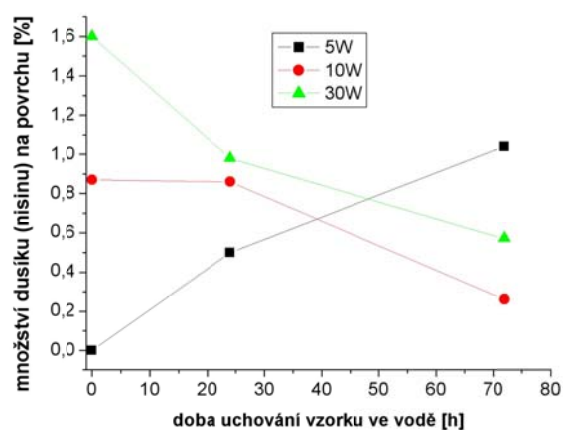
Měřením tloušťky vrstvy plazmového polymeru PEO-like vrstvy byly získány výsledky uvedené v Tabulce 1. Byla monitorována změna tloušťky vrstvy u vzorků loužených v demineralizované vodě (Tabulka 2), následně byly u těchto vzorků provedeny i XPS analýzy (Obr.2).

Tabulka 2. Elipsometrická tloušťka vrstvy během loužení vzorků ve vodě

Vzorek/ výkon	PEO	PEO+nisin	24 h PEO	24 h PEO+nisi n	72 h PEO	72 h PEO+nisi n
10W	125	230	90	65	80	75
30W	65	170	50	120	75	75
5W	25	125	30	40	25	20

Pomocí povrchové koncentrace dusíku bylo odhadnuto množství nisinu difundujícího na povrch v závislosti na době loužení (viz Obr 2).

Z Tabulky 2 vyplývá, že nejrychleji bobtnala a rozpouštěla se vrstva nanosená při výkonu 5 W přičemž výkony 10 a 30 W přinášely, co se týče tloušťky, srovnatelné výsledky.

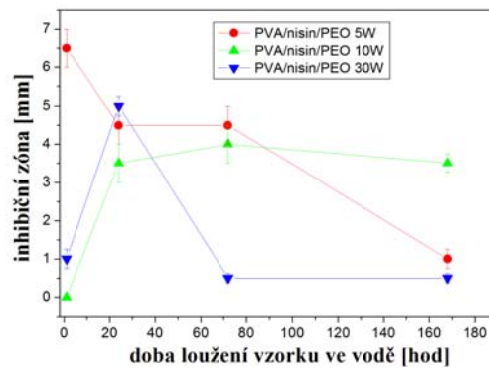
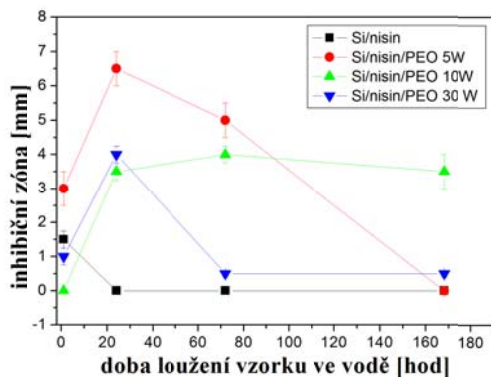


Obr. 2. Stanovení množství nisinu přítomného na povrchu vzorku pomocí měření dusíku (XPS).

3.2. Uvolňování nisinu:

Výsledky získané elipsometrickým měřením byly korelovány s výsledky získanými stanovením antimikrobní aktivity uvolněného nisinu. Na Obr. 3 u samotného nisinu naneseného na křemík nedošlo k žádné adhezi na křemíkový wafer, antimikrobní aktivita byla tedy zaznamenána pouze u prvního odběru. U vrstev deponovaných při 5 W došlo k rychlému uvolnění nisinu skrze vrstvu během prvních 24h, poté už difundoval zbytkový nisin. U vrstvy deponované při 10 W byl nárůst inhibiční aktivity srovnatelný jako v předchozím případě, ale pokles pomalejší, tudíž by se dalo usuzovat, že uvolňování nisinu probíhá téměř konstantní rychlostí po dobu minimálně 160 h. Vrstvou deponovanou při 30 W nastalo jeho uvolnění výrazně v prvních 24 hodinách, což mohlo být zapříčiněno i uvolňováním nisinu z okrajů vrstvy, kde byl plazmový polymer tenčí, dále pak byla difuze nisinu pomalejší než u předchozích vzorků, což by odpovídalo vyššímu stupni zesílení [16]. Obdobné jsou výsledky znázorněné na Obr. 4, kdy bylo stanoveno uvolňování nisinu pomocí RP-HPLC. Pro substrát tvořený křemíkem je koncentrace uvolněného nisinu vztažená na plochu vzorku téměř o

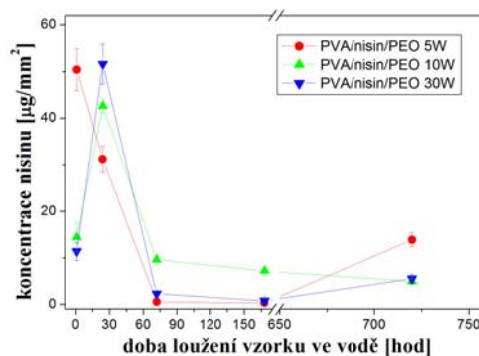
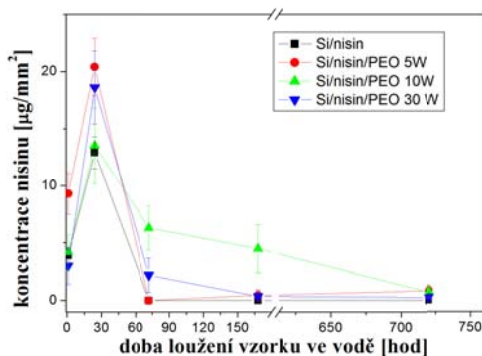
polovinu nižší než u při použití PVA substrátu, u něhož došlo během loužení k bobtnání a rozpouštění. Pokles koncentrace uvolněného nisinu po 72h rychlejší u PVA substrátu, ale poté se nisin uvolňuje pomalu, pokles koncentrace je mírný. Ze stanovení pro PVA substráty je dále patrné, že k postupnému uvolnění nisinu dochází i po delší době a to i po úplném rozpuštění PVA vrstvy. U vrstev nanesených na křemík bylo detekováno i po 720h uvolnění necelých 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ nisinu. U PVA substrátu po poklesu koncentrace uvolněného nisinu na téměř nulovou hodnotu byl po 720h zaznamenán její nárůst, což nasvědčuje adhezi nisinu k plazmovému PEO-like polymeru a jeho zpožděnému uvolnění.



a)

b)

Obr. 3. Antimikrobní aktivita nisinu postupně uvolňovaného a) z PEO vrstvy na křemíku b) z PVA povrchu po jeho rozpouštění a PEO vrstvy deponované na PVA



Obr. 4. Koncentrace nisinu stanovená metodou RP-HPLC, postupně uvolňovaného a) z PEO vrstvy na křemíku b) z PVA povrchu po jeho rozpouštění a PEO vrstvy deponované na PVA; vztaženo na plochu vzorku.

4. Závěr

Experiment provedený za účelem sledování difúze nisinu a jeho stability během difuze plazmovým polymerem je pilotní studií pro následující výzkum využitelnosti plazmových polymerů k řízenému transportu proteinů a peptidů. Bylo zjištěno, že plazmové polymery připravované pomocí definovaných podmínek mohou mít říditelnou strukturu, tudíž jejich povrchové a materiálové vlastnosti mohou ovlivňovat adhezi či interakce s antimikrobními peptidy. PEO filmy připravené při různých výkonech rozdílně ovlivňují uvolňování nisinu po průchodu vrstvou, přičemž jeho antimikrobní aktivita zůstává zachována.

4. Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu Ministerstva zemědělství (projekt č. QJ1310254) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. LO1504). Tato práce byla také podpořena grantem Univerzity Karlovy v Praze SVV-2016-260215.

Literatura:

- [1] Friedrich, J. Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View. *Plasma Processes Polym.* 2011, 8 (9), 783–802.
- [2] Fahmy, A.; Mix, R.; Schönhals, A.; Friedrich, J. Structure of Plasma-Deposited Copolymer Films Prepared from Acrylic Acid and Styrene: Part II Variation of the Comonomer Ratio. *Plasma Processes Polym.* 2013, 10 (9), 750–760.
- [3] Choukourov A., Gordeev I., Ponti Chiara Uboldi J., Melnichuk I., Vaidulych M., Kousal J., Nikitin D., Hanyková L., Krakovský I., Slavínska D., Biederman H, Microphase-Separated PE/PEO Thin Films Prepared by Plasma-Assisted Vapor Phase Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016
- [4] Choa S.-H., Park Z.-T., Kimb J.-G, Booa J.-H., Physical and optical properties of plasma polymerized thin films deposited by PECVD method, *Surface and Coatings Technology* 174 – 175 (2003) 1111–1115
- [5] Koster G., Rijnders G., *In Situ Characterization of Thin Film Growth*, Cambridge, UK, 2011

- [6] Siow K., Kumar S., Griesser H.J., Low-pressure plasma methods for generating non-reactive hydrophilic and hydrogel-like bio-interface coatings, *Plasma Process Polym.*, 2014
- [7] Sakata S., Inoue Y., Ishihara K.: Quantitative evaluation of interaction force between functional groups in protein and polymer brush surfaces, *Langmuir*. 2014, 18;30(10):2745-51.
- [8] Vreuls C., Zocchi G., Thierry B., Garitte G., Griesser S.S, Archambeau C., deWeerd C.V, Martial J., Griesser H.: Prevention of bacterial biofilms by covalent immobilization of peptides onto plasma polymer functionalized substrates, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 8092–8098
- [9] Bilek M.M.M., Bax D.V., Kondyurin A, Yin Y., Nosworthy N.J., Fisher K, Waterhouse A., Weiss A.S., C.G.dosRemedios, D.R.McKenzie, Free radical functionalization of surfaces to prevent adverse responses to biomedical devices, *PNAS*, 2011, vol. 108, no. 35, p.14405–14411
- [10] Badaoui Najjar M. Kashtanov D., Chikindas M.L., Natural Antimicrobials *e*-Poly-L-lysine and Nisin A for Control of Oral Microflora
- [11] Kopermsub p., V.Mayen, Warin C. , Nanoencapsulation of Nisin and Ethylenediaminetetraacetic Acid in Niosomes and Their Antibacterial Activity, *J. Sci. Res.* 4 (2), 457-465 (2012)
- [12] Mandal S.M., Silva O.N., Franco O.L., Recombinant probiotics with antimicrobial peptides: a dual strategy to improve immune response in immunocompromised patients, *Drug Discovery* , 2014
- [13] Poddar D., Das S., Jones G., Palmer J., Jameson G, Haverkamp R.G. Singh H., Stability of probiotic *Lactobacillus paracasei* during storage as affected by the drying method, *International Dairy Journal* 39 (2014) 1e7
- [14] Choukourov A., Gordeev I., Polonskyi O., Artemenko A., Hanyková L., Krakovský I., Kylián O., Slavínská D., Biederman H., Poly(ethylene oxide)-like Plasma Polymers Produced by Plasma-Assisted Vacuum Evaporation, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, is. 6, p. 445–458, 2010
- [15] Choukourov A., Grinevich A., Polonskyi O., Hanus J., Kousal J., Slavinska D., Biederman H., Vacuum Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide), *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113 (10), p.29842989
- [16] Choukourov A., Gordeev I., Arzhakov D., Artemenko A., Kousal J., Kylián O., Slavínská D., Biederman H., Does CrossLink Density of PEOLike Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen?, *Plasma Processes and Polymers*, 2012, vol. 9, is. 1, p.48–58

[17] Hrabalíkova M., Holcápková P., Suly P., Sedlárik V. Immobilization of bacteriocin nisin into a poly(vinyl alcohol) cross-linked with non-toxic dicarboxylic acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016

Effect on Styrene-Acrylonitrile Copolymer Surfaces Treated by CF₄ and O₂ Plasmas

Jorge López-García, Marian Lehocký*

Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: lehocky@post.cz, phone: +420 608616048; fax: +420 5766031444

Abstract

A commercial formulation of styrene-acrylonitrile Copolymer (SAN) sheets were surface-modified by using non-thermal radiofrequency and microwave plasma treatment. In order to evaluate the possible improvement of SAN surface properties, the modification was performed with oxygen and tetrafluoromethane (CF₄) as carrier gases. The untreated and treated samples were chemically and morphologically characterised by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Atomic Force Microscopy (AFM). The overall outcome indicated drastic chemical and physical surface changes, which vary according to the carrier gas. Hydrophilicity was noticeably increased after few seconds of oxygen plasma; whereas, hydrophobicity arose after CF₄ treatment.

1. Introduction

SAN copolymers are a sort of plastic compounds produced by copolymerization of styrene and acrylonitrile. The most common formulation is 70:30 weight styrene-acrylonitrile, which is a rigid, optically transparent and thermoplastic material which in several ways resembles polystyrene. SAN has a growing demand in diverse applications, such as, food containers, kitchenware, computer products, high quality packaging, battery cases, swimming pool components, shower screens, greenhouse glazing, autoclavable devices, and optical fibres amongst others. Nonetheless, these copolymers have some drawbacks, such as higher water absorption than polystyrene that depends on the acrylonitrile content, higher processing temperature, low impact strength and are flammable with smoke generation. One straightforward strategy to change certain surface properties is by using plasma-based technologies. The aim of this contribution was to make a comprehensive study of the effect of oxygen plasma treatment on SAN commercial sheets and the possible improvement of hydrophobicity by using CF₄ plasma. This study seeks to explore a feasible method to enhance styrene-acrylonitrile copolymers surface properties.

2. Materials and Methods

2.1. Plasma Treatment of SAN

Both sides of the SAN specimens were exposed to oxygen and CF₄ employing two reactors designed by the Jozef Stefan Institute in Ljubljana, Slovenia. The reactors were pumped with a two-stage oil rotatory pump both. The discharge chambers were Pyrex cylinders with a length of 600 mm and an inner diameter of 36 mm. The plasma was generated under an inductive coupled radiofrequency generator, operated at a frequency of 13.56 MHz with the following output powers: 20, 30, 50, 80, 100 and 210 W. The microwave plasma was sustained using a SAIREM microwave generator at a frequency of

2.45 GHz. The pressure was measured with an absolute gauge, adjusted during continuous pumping by a precise leak valve, and the experimental pressure was fixed at 60 Pa.

2.2. Surface Chemistry Evaluation

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on treated and untreated samples in an XPS microprobe instrument PHI Versaprobe (Physical Electronics, USA). The base pressure in the XPS analysis chamber was $\approx 6 \times 10^{-8}$ Pa. The foils were irradiated with X-rays over a 400 μm spot area with a monochromatic Al $K_{\alpha 1,2}$ radiation at 1.48 keV. The emitted photoelectrons were detected by a hemispherical analyser positioned at a take-off angle of 45°. Survey-scan spectra were acquired at a pass energy of 187.85 eV and 0.5 eV step resolution. The spectra were fitted using MultiPak v7.3.1 software from Physical Electronics, USA; which was supplied with the spectrometer.

2.3. AFM Surface Morphology Analysis

The surface morphology was observed by using an atomic force microscope Solver PRO (NT-MDT, Russia). The surfaces were analysed with standard Si cantilever with a constant force of 10 N/m and at resonance frequency of 170 kHz. The images were taken on areas of 25 μm^2 and 4 μm^2 . The average roughness (R_a) was calculated from the images made on 4 μm^2 . In order to attain a reliable result, the average surface roughness was obtained from five distinct spots of the specimens. The scanning rate was around 1.56 Hz.

3. Results and Discussion

3.1 Spectroscopic analysis

The surface atomic composition and elemental ratios of untreated and treated SAN are given in Table 1. With respect to the oxygen plasma, there was a remarkable increase of oxygen, where the O/C ratio was 10 times higher after three seconds of treatment, validates the efficacy of the chosen method for surface modification.

Table 1. Concentration of the detected elements of untreated and treated SAN sheets by XPS spectroscopy.

Sample	C1s%	N1s%	O1s%	F1s%	N/C	O/C	F/C
Untreated SAN	92.4	5.50	2.10	---	0.06	0.02	---
3 s RF of O ₂ plasma	73.7	4.70	20.2	---	0.06	0.27	---
3 s RF of CF ₄ plasma	44.6	2.20	1.90	51.3	0.05	0.04	1.15

There was no significant variation in the nitrogen content, in fact the N/C ratio persisted. It may suggest that the nitrile groups on the molecule were not broken nor substituted after 3 s of oxygen plasma. Conversely, a fast treatment under CF₄ medium resulted in a considerable surface fluorination. The fluorine content became even higher than carbon, which is initially the most abundant element in the elemental composition of the material. This may be a consequence of surface ablation and a severe molecular breakage. The detailed high-resolution spectra of carbon C1s peak for untreated, oxygen and CF₄ treated SAN are presented in Figure 1. The primary components of the untreated SAN C1s spectrum correspond to: a peak at a binding energy of 284.8 eV assigned to the C–C and C–H bonding of the benzyl group (benzene ring attached to a CH₂) along with the aliphatic

part of acrylonitrile. There is a small broad peak between 290-292 eV, which arises from the $\pi-\pi^*$ transitions and it is characteristic of conjugated electron-containing molecules.

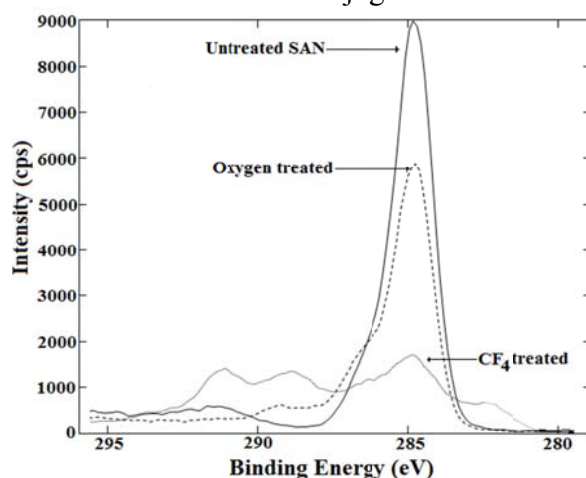


Figure 1. Comparison of high resolution XPS C1s spectra of untreated commercial styrene-acrylonitrile copolymer and treated by oxygen and tetrafluoromethane plasmas. The XPS experiments were carried out straightaway after the plasma treatments.

The deconvolution of the C1s peak for an untreated sample is given in Figure 2. Since the sub-peak corresponding to the nitrile group at 285.8 eV heavily overlaps with the main C-C peak at 284.8 eV the deconvolution is somehow arbitrary but justified taking into account the SAN structure and XPS survey spectra (presence on N peak). The deconvoluted spectrum shows that apart from the C-C and C \equiv N peaks, there were other signals. There is another peak at 287.1 eV which corresponds to carbonyl (CHO or C=O) and one at and 288.9 eV corresponding to carboxyl/ester (COOH, COOR) functional groups.

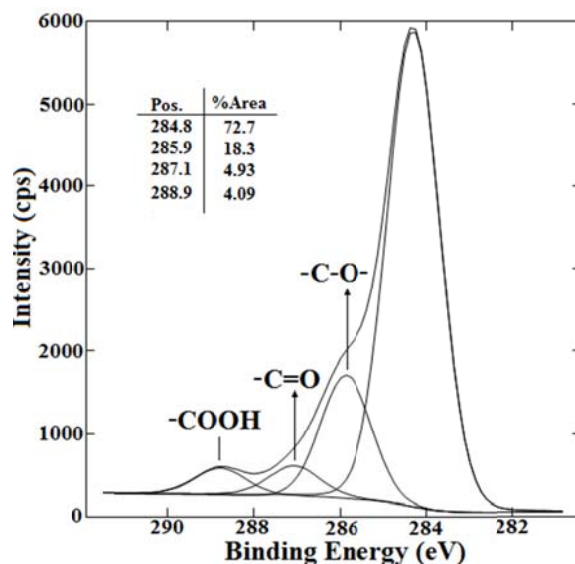


Figure 2. C1s deconvolution XPS spectrum of surface oxidised SAN.

In case of CF_4 plasma treatment, XPS spectra shows presence of fluorine, as CF_4 molecules may be dissociated in plasma into CF_3 , CF_2 , and CF molecules and fluorine atoms. According to the deconvolution of $\text{C}1\text{s}$ spectra for CF_4 plasma treated SAN, the formation of different fluorine containing species was observed. For instance, and as it may be seen on Figure 3 the presence of CHF , CF , CF_2 and CF_3 groups on the surface. Those peaks' intensities turned into a similar height than the main C-C and C-H bonding peak, which remarks the extent of CF_4 plasma treatment. CF_4 plasma treatment implies numerous harsh reactions; consequently, the surface fluorination encompasses both parts of the copolymer molecule.

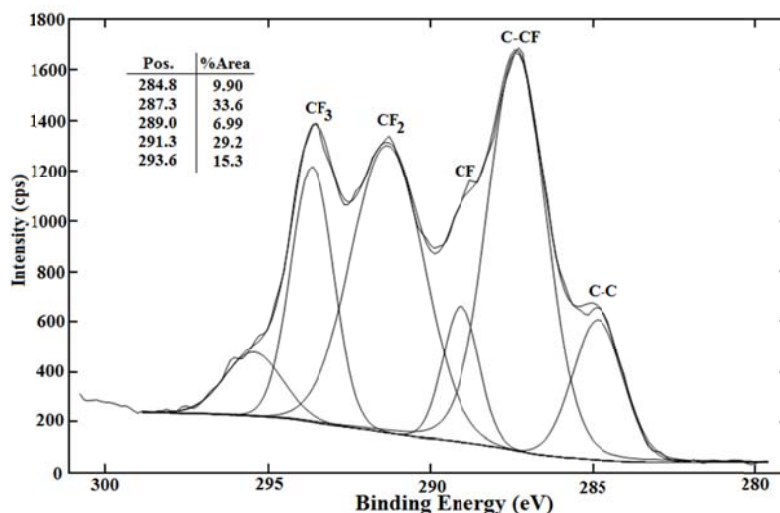


Figure 3. Deconvolution of the core level $\text{C}1\text{s}$ spectrum of surface fluorinated SAN

3.1 Surface Morphology

The atomic force microscopy (AFM) images of untreated and treated SAN sheets are illustrated in Figure 4. The moderately smooth and uniform morphology of the untreated samples undergoes notorious alterations especially when it was exposed to CF_4 plasma. The average surface roughness of untreated SAN measured over $4 \mu\text{m}^2$ was 1.3 nm, whilst the surface roughness for oxygen and CF_4 treated specimens was 1.6 and 3.0 nm respectively. Three seconds of oxygen plasma barely impinges on SAN surface morphology; whereas, CF_4 manifests its particular feature as an etchant gas. It has been observed throughout the experiments that neither the oxygen treated SAN sheets nor the CF_4 ones have eye-visible damages. It is of paramount importance since good optical properties and brightness are outstanding assets of commercial styrene-acrylonitrile copolymer products.

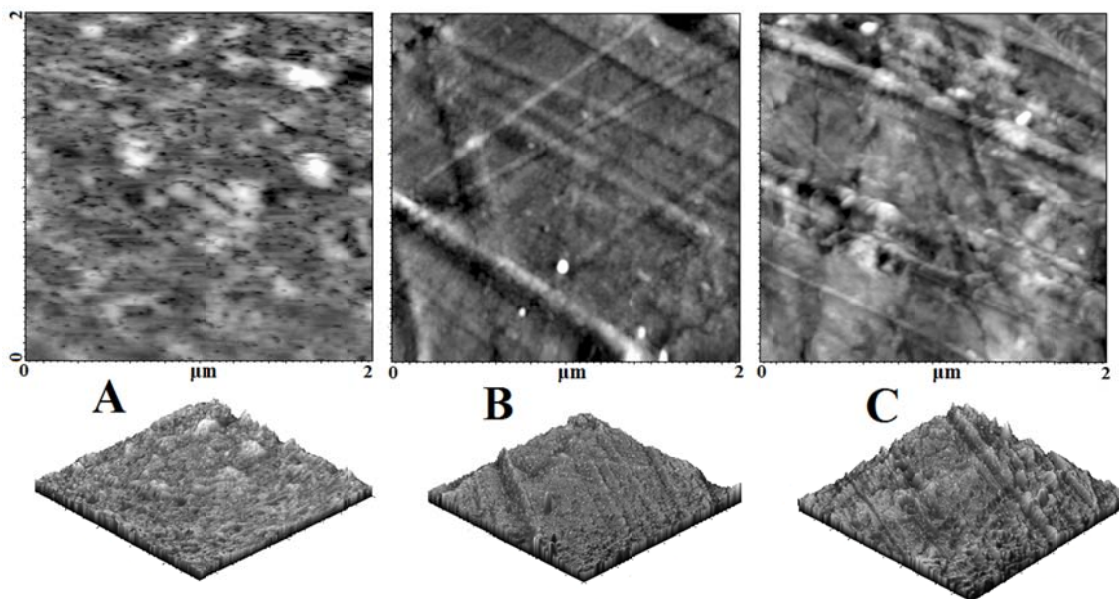


Figure 4. 2D and 3D AFM images of: (A) Untreated, (B) O_2 plasma treated and (C) CF_4 plasma treated SAN sheets.

4. Conclusions

It is possible to conclude that non-thermal oxygen and tetrafluoromethane plasmas are efficient tools for SAN surface modification. The SAN surface elemental composition changes drastically after using the studied systems. An extensive surface oxidation with a higher incorporation of -C-O- entities was accomplished by using oxygen plasma with a minor variation on the nitrogen content; this suggests that the nitrile groups are not detached from the molecule. Likewise, the extent of surface ablation is prominently higher after CF_4 . AFM images illustrate the surface morphology and the etching effects of the carrier gases. Surface topography is certainly altered after the treatments, however the transparency and brightness of the sheets remain unaltered. Short duration plasmas are a cost-efficient method to enhance either hydrophilicity or hydrophobicity of styrene-acrylonitrile copolymers giving them unique and stable features over conventional clear sheets. The present approach manifests itself as a feasible strategy to ameliorate adhesion, printability, water resistance or oleophobicity of this growing demand material.

Acknowledgements

This work was funded by the Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of Czech Republic, within the framework of project Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111), the Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104), and the Slovenian Research Agency (ARRS) – Project P2-0082. Author M. Lehocký would like to express his gratitude to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project no. LO1504).

References

- [1] J. López-García, G. Primc, I. Junkar, M. Lehocký, M. Mozetič. *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12*, 1075-1084.
- [2] M. Gorjanc, K. Jazbec, M. Šala, R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetič, *Cellulose* **2014**, *21*, 3007.
- [3] Z. Peršin, R. Zaplotnik, K. S. Kleinschek, *Text. Res. J.* **2014**, *84*, 140.

Fatigue behavior of filled rubber material

Ondřej Kratina^{1,2}, Radek Stoček^{1,3}

¹ Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, tř. Tomáše Bati, 5678, 760 01 Zlín, Czech Republic

² Tomas Bata University Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, náměstí T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, Czech Republic

³ PRL Polymer Research Lab., Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, Czech Republic

Abstract

The understanding of the fatigue behavior of rubber in the dependence on the complex stress loading conditions, which is the reason for crack initiations and its propagation, is a subject of high scientific and application oriented interest to understand and improve durability and life service of rubber products. In the present work, the pure rubbers; natural rubber (NR) and butadiene rubber (BR) as well as binary rubber blend NR/BR at the blend ratio 50/50 filled with varied content 10, 30 and 50 phr of carbon black (CB) with commonly encountered rubber additives were subjected to fatigue loading conditions under sinusoidal waveform up to 1.000.000 of loading cycles. The focus was to observe the fatigue behavior of each of the rubber component as well as the rubber blend. This paper describes the fatigue behavior of different rubber materials for describing the influence of strain crystallization as well as of filler content on stress evaluation during increasing number of fatigue cycles.

KEYWORDS: Rubber, Fatigue, Natural rubber, Butadiene rubber

Introduction

Although elastomeric materials exhibit very high strains for relatively small stresses, making them appropriate for many automotive applications, they still have behavior in common with other materials. In particular they a limiting strength and tend to fatigue. Mechanical fatigue of rubber materials is manifested in a progressive reduction of the physical properties as a result of crack propagation during continuous dynamic excitation. Predictions of the fatigue properties of rubber materials and components are currently partly of an empiric nature. There are levels of stress or strain below which rubbers will not suffer fatigue damage. The fatigue is caused due to crack initiation and its propagation to total failure of piece. The relationship of crack nucleation/initiation and fatigue crack growth (FCG) was demonstrated in e.g. [1,2] in the dependence of rubber type and thereby of chemical specification of uncured rubber components regarding to the experimental fatigue analysis of NR and SBR. It has been shown, that in strain crystallizing rubber such as NR the FCG is delayed somehow by strain-induced crystallization. On the other hand, non-strain crystallizing rubber like SBR will follow time-dependent FCG behavior. With the next increase of loading amplitude i.e. increase in tearing energy, the FCG characteristics of both elastomers analyses show also a difference of FCG increase as well. It was observed from the measurement, that the initiation of cracks in SBR starts at higher tearing energy than in NR. Whereas the FCG following the crack initiation shows a counter phenomenon of more rapidly propagation of crack in SBR in

comparison to the rubber specimen based on NR. The results show the hypothetical relationship of crack initiation and propagation of rubber products based on nature or synthetic rubber.

The fatigue material data fundamentally are the base for derivation of a numerical material model describing the fatigue behavior of rubber blend and thus are the base data which contribute to evaluation of predicative fatigue models. Producing durable rubber automotive components, despite the increasing use of Finite Element Analysis (FEA), remains a challenge. The question of determining a sole criterion for predicting rubber fatigue is unresolved. Arguments have been made that fatigue resistance is dependent mainly on stress, strain and also dynamic strain energy density [3-5].

Thus the aim of this work was to describe the fatigue behavior of pure rubbers natural rubber (NR) and butadiene rubber (BR) as well as binary rubber blend NR/BR at the blend ratio 50/50 filled with varied content 10, 30 and 50 phr of carbon black (CB) with commonly encountered rubber additives with respect to fatigue loading conditions under sinusoidal waveform up to 1.000.000 of loading cycles and observe the fatigue behavior of each of the rubber component as well as the rubber blend. This paper investigates the fatigue behavior of these rubber materials for describing the influence of strain crystallization as well as of filler content on stress evaluation during increasing number of fatigue cycles to contribute for the clarification of future crack growth and prediction of rubber failure at fatigue loading.

Experimental

In this study Natural Rubber (NR), Standard Malaysian SMR 20CV and Butadiene-Rubbers (BR), Buna CB 24 (Co. Lanxess), were filled with carbon black of the type N339. Curing was done by a typical sulfur-accelerator-system. The compound formulations are shown in Table 1. The rubber compounds were mixed in two stages. The first stage was done using an internal mixer SYD-2L (Co. Everplast); for the second stage a two-roll mill was used. Rheometric properties were determined by Moving Die Rheometer MDR 3000 Basic (Co. Montech) according to ASTM 6204 at 160°C for 0.3 hr. and 0.50 arcs with 100 CPM frequency. Vulcanization of specimens was performed in a heat press LaBEcon 300 (Co. Fontune Presses) at 160°C and 10 MPa according to the rheometric properties. The standard test specimens (ASTM D4712 Type C, dumbbell specimen) have been cutted out from the vulcanized plates.

Table 1: Compound Formulations used for the analysis

	NR 50	BR 50	NR/BR 10	NR/BR 30	NR/BR 50
Ingredients	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
NR	50				
BR	50				
Carbon black N339	50	50	10	30	50
Zinc Oxide	3				
Stearic Acid	1				
6PPD	1,5				
CBS	2,5				
Sulphur	1,7				

Experimental analysis is based on using an electrically driven Tear and Fatigue Analyzer (TFA) from Co. Coesfeld GmbH. The testing equipment consists of 3 individually powered electrical dynamic drives and each of which is driving 3 test specimens simultaneously. In total the system contains up to 9 measuring stations. Each station contains an individual load cell and an additional electromechanical motor. This motor controls the stress-level throughout the dynamic strain controlled measurement. Further the system is able to perform classical fatigue test, e.g. with standard dumbbell test specimens by analysis of 9 specimens simultaneously. The details of the testing equipment are given in the Fig. 1.

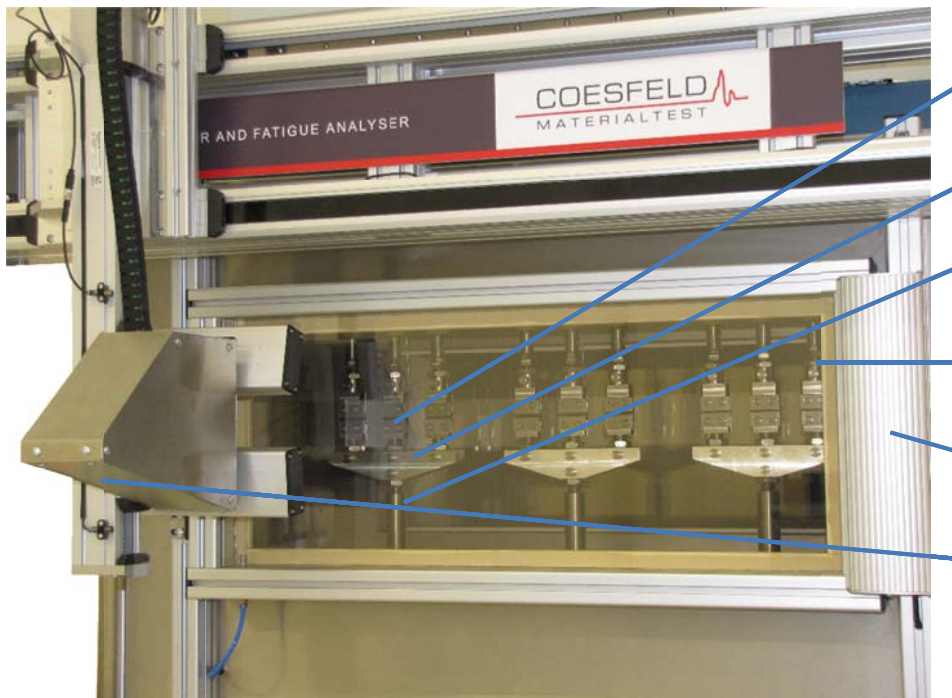


Figure 1: Visualization of the testing chamber of TFA: A - specimens; B – 3 traverses; C - 3 shafts of separate dynamic engines; D - 9 separate pre-stress controlling units; E – isolated chamber; F - CCD monochrome camera

The applied testing conditions are listed in Table 2.

Table 2. Applied testing conditions

Strain [%]	Pre-force [N]	Loading function	Frequency [Hz]
30	0	Sinusoidal	10

Three test specimens have been analyzed for each compound and the average values are plotted as results.

Results and discussion

In Fig. 2, the evolutions of the maximal stresses under fatigue loading cycles for pure NR 50, which undergo the strain crystallization and pure BR 50, which is non-strain crystallizing material as well as binary blend NR/BR 50 have been plotted. Generally it is visible that the BR 50 exhibits higher stress in comparison with NR 50 at the identical loading conditions. We found that the maximal stress of the strain crystallizing natural rubber is more or less constant or has a very slightly increasing tendency, whereas the non-strain crystallizing butadiene rubber exhibit an significant increase in stress values over the complete fatigue loading cycles. Thus the natural rubber behaves steady during the fatigue loading, whereas the matrix of butadiene rubber enhances the mechanics behavior. Finally the binary blend NR/BR 50 shows the middle stress values between the values for NR 50 and BR 50, whereas the material behaves more steadily with low increasing tendency. Because of the material based on BR exhibit an increasing stress tendency in dependence on fatigue loading cycles it is expected that the initiation of the failure will be delayed because of the increased toughness of the matrix.

The Fig. 3 shows the evolutions of the stored energy density for pure NR 50, which undergo the strain crystallization and pure BR 50, which is non-strain crystallizing material as well as binary blend NR/BR 50. The data evaluation for each of analyzed material corresponds qualitatively with the tendencies of stress values.

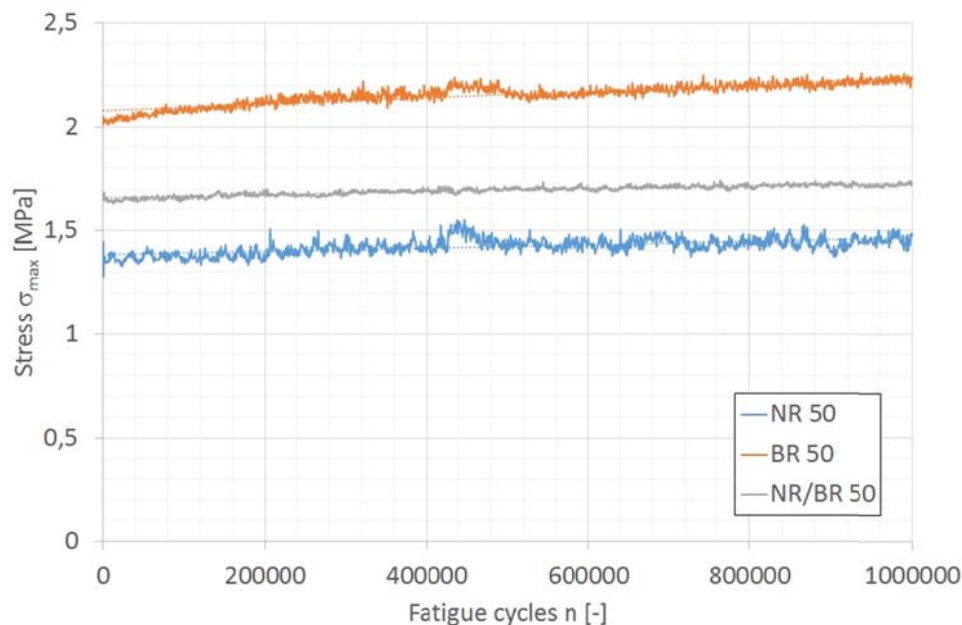


Figure 2: Stress evaluation in accordance to no. of fatigue loading cycles based on pure rubber NR, BR and binary blend NR/BR with 50 phr of carbon black.

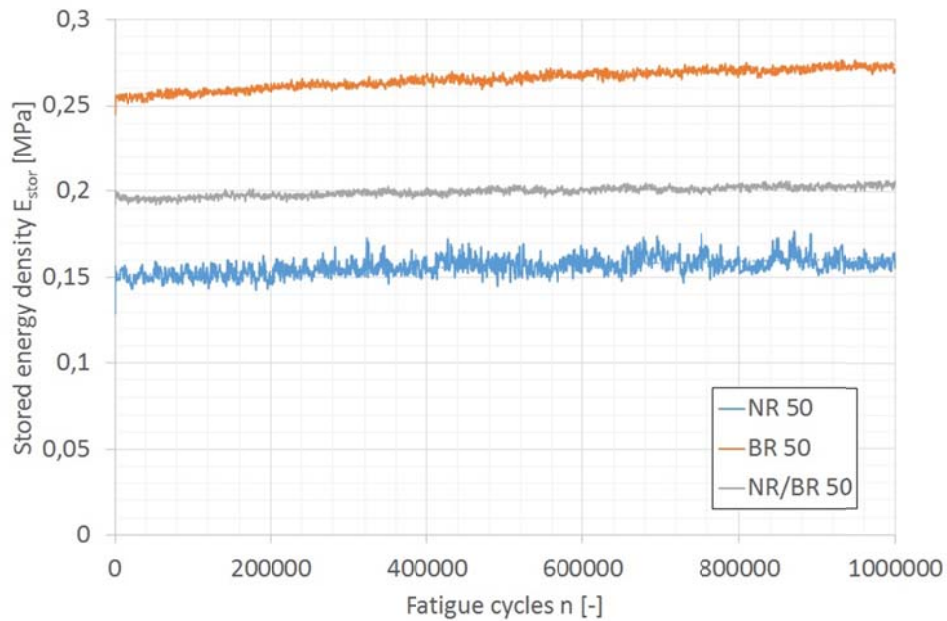


Figure 3: Evaluation of stored energy density in accordance to no. of fatigue loading cycles based on pure rubber NR, BR and binary blend NR/BR with 50 phr of carbon black.

In Fig. 4, the evolutions of the maximal stresses under fatigue loading cycles for binary blends NR/BR in dependence on content of carbon black have been visualized. Generally it is visible that the increased content of carbon black has a stiffening effect of rubber matrix, which is a well-known phenomenon. In the other hand it is visible that the stress evolves more or less very steady for all of compounds. Thus it could be concluded that the content of carbon black do not significantly influence to the fatigue behavior in the fact of stress evolution. The Fig. 5 shows the evolutions of the stored energy density for binary blends NR/BR in dependence on content of carbon black. The data evaluations for each of analyzed material correspond qualitatively with the tendencies of stress values.

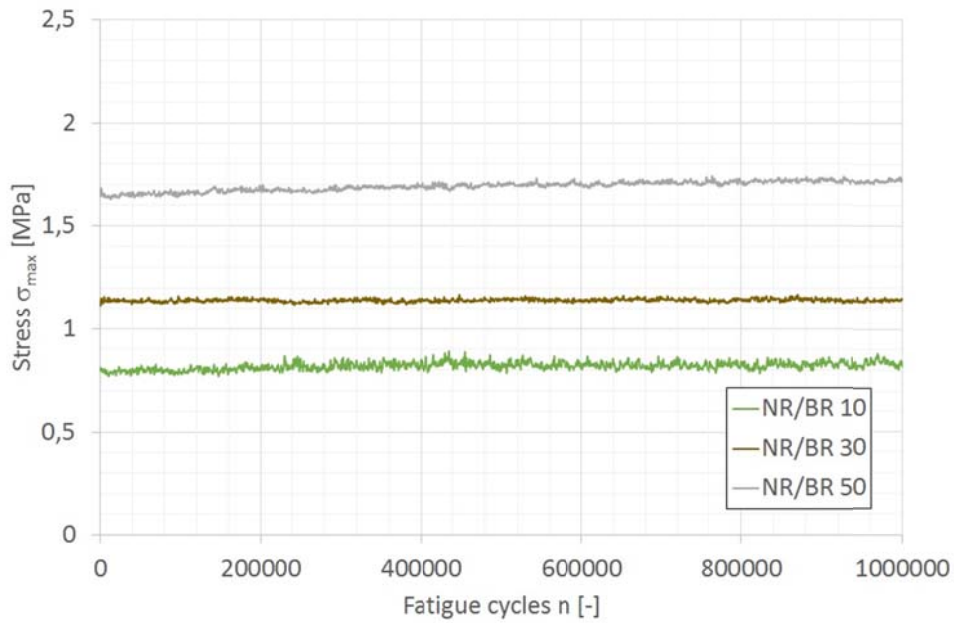


Figure 4: Stress evaluation in accordance to no. of fatigue loading cycles based on binary blend NR/BR with varied content of carbon black.

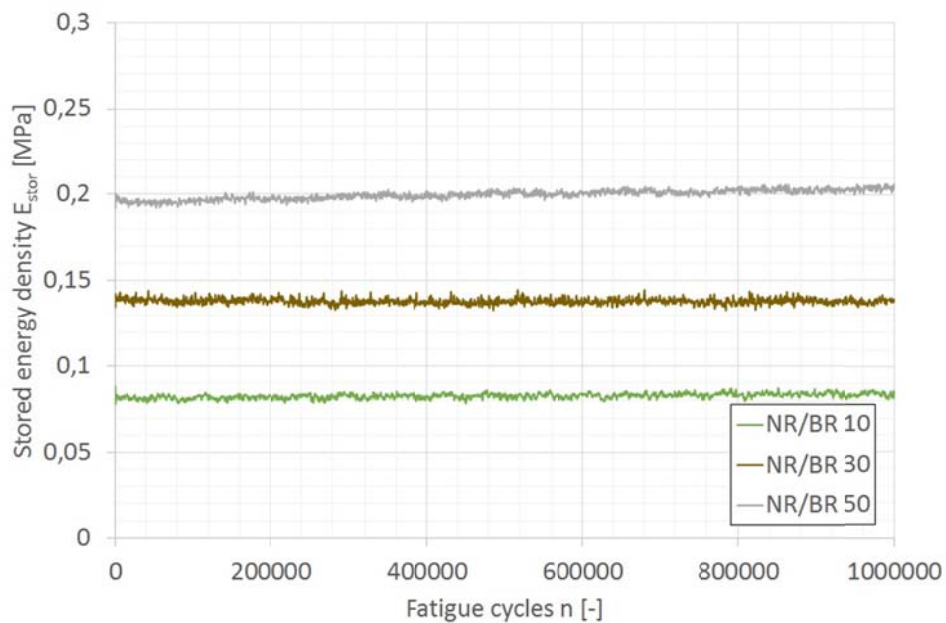


Figure 5: Evaluation of stored energy density in accordance to no. of fatigue loading cycles based on binary blend NR/BR with varied content of carbon black.

Conclusion

The experimental results of this work show that the dynamic fatigue properties of filled rubber under equal conditions of temperature and frequency (etc) depend on the rubber type as well as content of filler. We demonstrated that the butadiene rubber, which is non-strain crystallizing material exhibits higher stress in comparison with natural rubber, which is strain crystallizing material. Moreover we found that the maximal stress of the strain crystallizing

natural rubber is more or less steady, whereas the non-strain crystalizing butadiene rubber exhibit a significant increase in stress values over the complete fatigue loading cycles. This was assumed to be reason for the delayed initiation of the failure of the butadiene rubber at fatigue loading conditions. The results of NR/BR 50 have shown the middle stress values between the values of NR 50 and BR 50. Finally from the observation of influence of carbon black content it is visible that the stress evolves more or less very steady for all of compounds. Thus it was concluded that the content of carbon black do not significantly influence to the fatigue behavior in the fact of stress evolution.

Acknowledgements

This article was written with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project of the Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

Furthermore, the authors are grateful for financial support for this research from the Internal Grant Agency of the TBU no. IGA/FT/2016/009, which is financed from the research at universities.

References

- [1] Rivlin, R.S., Thomas, A.G.: Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *Journal of Polymer Science* 10, 291–318 (2003)
- [2] Persson, B. N. J., Albohr, O., Heinrich, G., Ueba, H.: Crack propagation in rubber-like materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) R1071–R1142
- [3] C.E. Inglis, Stresses in a plate due to the presece of cracks and sharp corners. *Trans. Inst. Naval Archit.*, 55 (1913) 219
- [4] Westergaard, H. M. Bearing pressures and cracks. *J. Appl. Mech.* 6, 1939, A49-A53
- [5] Irwin, G. Fracture Dynamics, in *Fracturing of Metals*, American Society for Metals, Cleveland, Ohio (1948) 147-166.

Charakterizace vnitřní struktury polymerních pěn pomocí počítačové tomografie

Věra Klofáčová^{1,2}, Tomáš Sedláček¹

¹*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Tr. T. Bati 5678, Zlín 760 01, Česká republika*

²*Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavrečkova 275, Zlín 760 01, Česká republika*

**Email: klofacova@uni.utb.cz*

SOUHRN: Předložená studie popisuje možnosti využití počítačové tomografie pro nedestruktivní charakterizaci vnitřní struktury polymerních pěn. Cílem provedených laboratorních činností byla analýza vnitřní struktury polymerní pěny, charakterizace pórovitosti, přítomnost otevřených a uzavřených cel uvnitř vzorku při zachování původního vzorku pro možnosti dalšího testování.

Characterization of the internal structure of the polymeric foams using computer tomography

Věra Klofáčová^{1,2}, Tomáš Sedláček¹

¹*Centrum of polymer system, Tomas Bata University in Zlin, Tr. T. Bati 5678, Zlín 760 01, Czech Republic*

²*Faculty of technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavrečkova 275, Zlín 760 01, Czech Republic*

**Email: klofacova@uni.utb.cz*

ABSTRACT: The present study describes the possibility of employment of computer tomography for nondestructive characterization of the internal structure of polymer foams. The target of performed laboratory experiments was a description of the internal structure polymer foams, porosity characterization, the presence of open and closed cell inside the sample while maintaining the original sample for the possibility of further testing.

1. Úvod

Rentgenová tomografie, označována také jako počítačová tomografie - používaná zkratka CT (computed tomography), umožňuje analýzu vnitřní struktury například plněných systémů nebo více komponentních produktů zkoumaného vzorku bez jeho nutné destrukce. CT tak může být důležitým nástrojem k charakterizaci polymerních pěn. [1] Analýza spočívá v naměření několika set až několik málo tisíc dvourozměrných rentgenových 2D snímků (tvořených pixely) v různých definovaných polohách, z nichž je poté počítačově zrekonstruován 3D model vzorku (tvořený voxely). [2] Získaný model vytvoří prostorový objekt, v němž tmavé voxely jsou oblasti s nízkou absorpcí (plyn, vzduch) a naopak světlé voxely jsou místa s vysokou absorpcí x-ray záření (kovy). [3] Právě díky různé hustotě materiálu dokáže CT vytvořit histogram, kde jsou materiály s rozdílnou hustotou vyznačeny jednotlivými píky.

2. Experimentální část

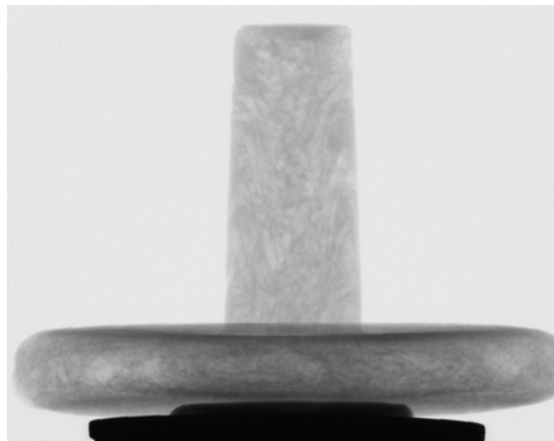
Pomocí rentgenového tomografu SkyScan 1174 byla charakterizována vnitřní struktura PLA vzorků.



Obrázek 1 - SkyScan 1174

Pro analýzu vnitřní struktury byly použity vzorky z materiálu PLA. Pěny byly připraveny fyzikálním lehčením v průběhu vstřikovacího procesu. Lehčení bylo dosaženo pomocí nasycení PLA taveniny plynným dusíkem. Jelikož mají polymerní pěny nízkou pohltivost, doporučuje se použít kovový filtr (v našem případě byl použit 1mm hliníkový filtr), čímž se docílí zřetelnějšího obrazu. Dalším důležitým parametrem je expoziční doba a intenzita použitého rentgenového záření. Pro samotnou analýzu a výpočty jednotlivých hodnot vnitřní

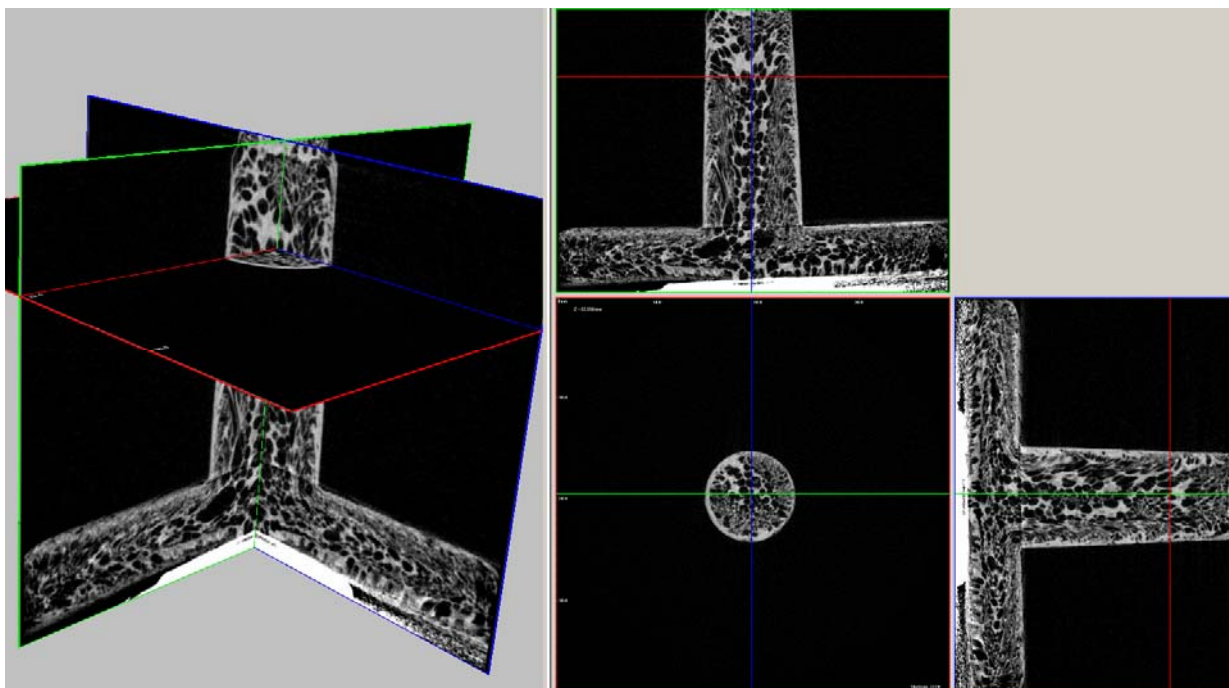
struktury je důležitá kontrola a následná úprava naskenovaného snímku. Při snímání se mohou objevit různé artefakty, které je nutno před analýzou eliminovat. Mezi nežádoucí artefakty patří kruhové efekty, které mohou vzniknout z kovových držáku (rozdílná hustota materiálu držák-vzorek), na které se analyzovaný vzorek umísťuje. Dalším rušivým elementem může být nízká ostrost snímku a v “rozmazaném“ obrazu není možno oddělit jednotlivé póry od okolního prostoru vzorku. Tyto rušivé elementy mohou být odstraněny až po nasnímání celého vzorku. Pro samotnou analýzu je nutno také vytyčit přesnou oblast pro výpočet. Pro tento tvar vzorku je nutné každý řež v půdorysu přesně ohraničit, čímž dostaneme přesný 3D tvar vzorku, který může být analyzován bez nežádoucího vlivu okolního prostředí a možného zkreslení výsledků.



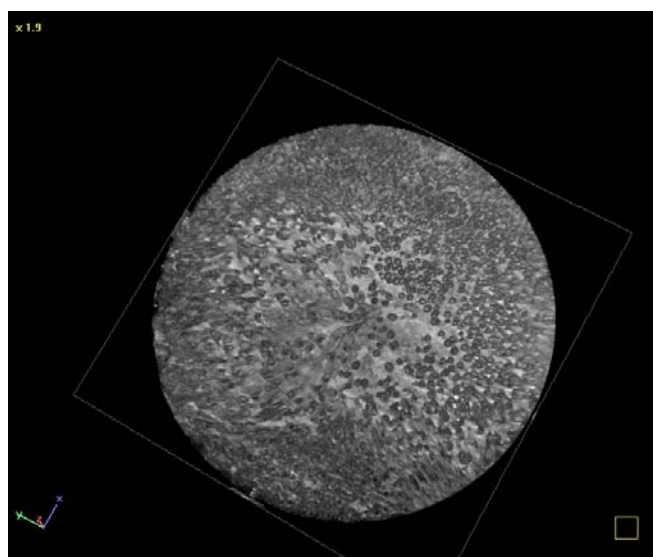
Obrázek 2 - Náhled vzorku polymerní pěny před skenováním v přístroji SkyScan 1174

3. Diskuze

V našem případě byly na základě optimalizace zvoleny následující podmínky tj. 50 kV a doba, během které byl vzorek skenován v jedné pozici, byla 8100 ms. Jednotlivá pootočení vzorku probíhala po 0,5°. Obrázek 3. zobrazuje vnitřní strukturu analyzovaného vzorku v jednotlivých rovinách (x, y, z) z pohledu nárys, půdorys a bokorys. Uvedené řezy umožňují nahlédnutí a přiblížení požadované pozice vzorku, dávají možnost analyzovat jednotlivé póry, jejich velikost a tvar. V tabulce 1. jsou uvedeny vypočítané hodnoty testovaného vzorku. Vedle analýzy otevřených a uzavřených buněk uvnitř vzorku můžeme dostat také celkový objem a povrch vzorku.



Obrázek 3 - 3D zobrazení a řezy v jednotlivých rovinách



Obrázek 4 - Půdorysový náhled na řez a vnitřní strukturu dolní části vzorku se zvětšením 1,9x

Tabulka 1 - Vypočítané hodnoty vnitřní struktury polymerní pěny pomocí softwaru

Objem materiálu PLA ve vzorku (mm ³)	4008
Povrch tvoření pevnou fází vzorku (mm ²)	35672
Počet uzavřených pórů	48953
Celkový objem pórů ve vzorku (mm ³)	6997,6
Objem uzavřených pórů (mm ³)	19,921
Celková porozita vzorku (%)	63,58
Otevřené póry (%)	63,4

4. Odkazy na literaturu

[1] VON WILLI A KALENDER. *Computertomographie Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*. 2., überarb. und erw. Aufl. Erlangen: Publicis Corp. Publ, 2006. ISBN 9783895782152

[2] BUZUG, Thorsten M. *Computed tomography: from photon statistics to modern cone-beam CT*. Berlin: Springer, c2008. ISBN 3540394087

[3] CHRISTOPH, Ralf a HANS JOACHIM NEUMANN. *Multisensor-Koordinatenmesstechnik: Dimensionelles Messen mit Optik, Taster und Röntgentomografie*. München: Süddeutscher Verl. onpact, 2013. ISBN 9783862360505.

5. Závěr

Cílem této studie byla optimalizace podmínek při nedestruktivní analýze polymerních pěn pomocí počítačové tomografie. Nalezené podmínky (intenzita 50kV, doba snímání 8100ms, pootočení 0,5°C) garantovaly získání kvalitního obrazu vnitřní struktury jako je informace o počtu otevřených a uzavřených buněk a celkové velikosti zkoumaného vzorku.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504).

Chemically blown polymer-magnetic foam: A potential lightweight radio absorbing material

*V. Babayan**, *N. Kazantseva*, *Z. Kožáková*, *M. Machovský*, *T. Sedláček*, *V. Pavlínek*
Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, T. Bata Ave. 5678, 760 01 Zlín,
Czech Republic

**E-mail: babayan@cps.utb.cz*

ABSTRACT: In this study, we demonstrate the manufacturing process of chemically blown low density polyethylene (LDPE) foams filled with carbonyl iron (CI) particles with a view of potential application as radio absorbing materials. The prepared foams are characterized in terms of morphology and electromagnetic properties. It is found that the increase in carbonyl iron concentration leads to the formation of fine microcellular morphology and to the enhanced microwave absorption by the polymer-magnetic foam owing to various loss mechanisms related to the magnetization and electric polarization processes. It is demonstrated that the foam manufactured from the masterbatch with 40 vol. % of CI particles content can be used in design of single-layer metal-backed radio absorber (RA) operating in microwave frequency band.

1. Introduction

Nowadays, as the number of devices which radiate and/or are sensitive to electromagnetic radiation increases massively, radio-absorbing materials and RAs based thereon gain huge importance due to necessity to eliminate unwanted effects such as electromagnetic interference. The frequency range 0.8–10 GHz is of particular importance here, since the majority of communication and information transfer systems operate in this frequency region [1-13]. All RAs can be classified according to physical principle, material properties, its construction and operating bandwidth. Considering the physical principles of its operation, absorbers of interference and absorptive type are distinguished. The former dissipate the energy of the wave due its interference while the latter group converts energy into Joule heat owing to various mechanisms connected with magnetic and dielectric losses. In order to achieve absorption of electromagnetic wave, an absorber needs to fulfill several conditions which have been well described analytically. The deciding factor is the property of the material used for absorber design which should have desired electromagnetic properties i.e. permittivity and magnetic permeability at the frequencies which the absorber works at. While standard bulk materials can provide either desired dielectric or magnetic properties it is rather

difficult to find a material which would exactly match the requirements of an absorber working in a given bandwidth. Therefore for design of absorber materials are often used composite materials. An important advantage of the composite is that by its composition (choice of appropriate matrix, filler and its concentration) as well as structural features (distribution of filler in the matrix) it is possible to obtain a material with desired electromagnetic properties. The manufacturing of polymer magnetic functional composite, namely the highly filled one, requires that one should achieve a particular balance between the processing ability and the properties of composites for a given range of applications. The choice of filler depends on the operating frequency band of an absorber. Since the magnetic-type RAs are characterized by broader operating frequency range CI is frequently used for the preparation of RA. Main advantage of CI is that depending on the grade used one can tune the frequency dispersion of complex magnetic permeability and dielectric permittivity and thereby control the operating frequency range of RA. Since one of the most important requirements is low weight of RA, the polymer foams are considered to be adequate candidates for RA design. Polymer foams, namely polyolefin ones, are widely used in the different branches of industry owing to their properties such as light weight, chemical resistance, thermal and acoustic insulation, recyclability. There are several literature reports regarding the application of foams filled with electrically conductive filler as shielding materials [14-17]. However, the disadvantage of such absorbers is that these materials provide shielding mainly by reflection and not by absorption of electromagnetic radiation which does not completely solve the problems of electromagnetic compatibility. In current work, we present the fabrication technology of CI filled LDPE foams with a view of their application in a design of RAs where the electromagnetic shielding is realized through the absorption of electromagnetic waves. To the best of our knowledge, the preparation of such kind of foams is reported for the first time.

2. Experimental

2.1. Ingredients and Formulations

LDPE (Bralen FB 2-17) was supplied by Slovnaft, Slovak Republic. The foaming agent used through this work was azodicarbonamide (ADC) while dicumyl peroxide (DCP) was used as crosslinking agent. Zinc oxide (ZnO) was used in combination with ADC to reduce the decomposition temperature of the blowing agent. All aforementioned chemicals were obtained from Sigma–Aldrich (St Louis, USA). Carbonyl iron (ES grade, iron purity > 97.7%, BASF, Germany) with spherical particles (2–3 μm) was used as the magnetic filler.

2.2. Compounding

All formulations were prepared by melt-mixing using Brabender Measuring Mixer (model W50 EHT) with gradual addition and homogenization of respective components. First, the masterbatch without magnetic filler was formed. The constituents were added relative to 100 parts by weight of the LDPE matrix (phr). The concentration of components in the masterbatch was as follows: ADC – 8 phr; ZnO – 2 phr; DCP – 1 phr. To avoid the decomposition of ADC during the mixing process, the mixing temperature was set to 130 °C. The granules of LDPE were first loaded to mixing chamber followed by zinc oxide and blowing agent, which were added gradually to ensure thorough mix. Finally, the crosslinking agent was added to the formulation to impart crosslinking to the foam. As prepared masterbatch was then melt mixed with CI particles at the same processing conditions. Three formulations differing in concentration of the magnetic filler were obtained (20 vol. % CI, 30 vol. % CI and 40 vol. % CI).

2.3. Foaming process

Polymer-magnetic foams were prepared by compression molding (hydraulic press LabEcon 300) via a single stage foaming process at the temperature 180 °C. A polymer compound was filled into the preheated mold, which was then placed on the hot press platen and subjected to 2.5 MPa of pressure for 20 min. Pressure was then released to allow immediate expansion of the foam.

2.4. Characterization

The morphology of the foams was investigated with the help of scanning electron microscopy (SEM, VEGA\\LMU, Tescan). The complex magnetic permeability and dielectric permittivity spectra of foams were studied in the frequency range from 1 MHz to 3 GHz by the impedance method using an Agilent E4991A Impedance/Material Analyzer (Agilent Technologies, USA).

3. Results and discussion

3.1. Morphology

Cell morphology of the prepared foams is shown in figure 1. As can be seen from Fig. 1 all foams are characterized with closed-cell structure. It can be noticed that the increase in CI content leads to the decrease of cell diameters. This fact can be attributed to the increased viscosity of polymer melt with the increasing amount of CI particles. High melt viscosity

hinders the free expansion of cells during the foaming process resulting in formation of finer cell morphology. Moreover, CI may also act as nucleating agent during the foaming process resulting in increase of the cell density and decrease of the average cell diameter.

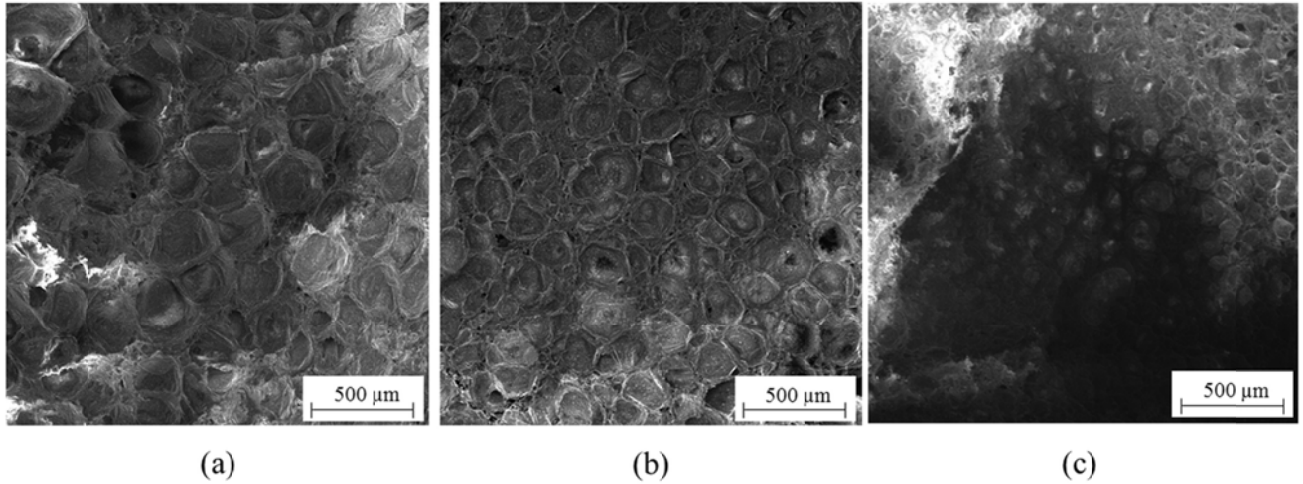


Fig. 1. SEM micrographs of foams with the different content of magnetic filler: (a) - 20 vol. % CI; (b) - 30 vol. % CI; (c) - 40 vol. % CI.

3.2. Estimation of radio absorbing properties of RAs based on prepared foams

Frequency dependences of complex magnetic permeability and dielectric permittivity of prepared foams are depicted in Figs. 2 and 3, respectively.

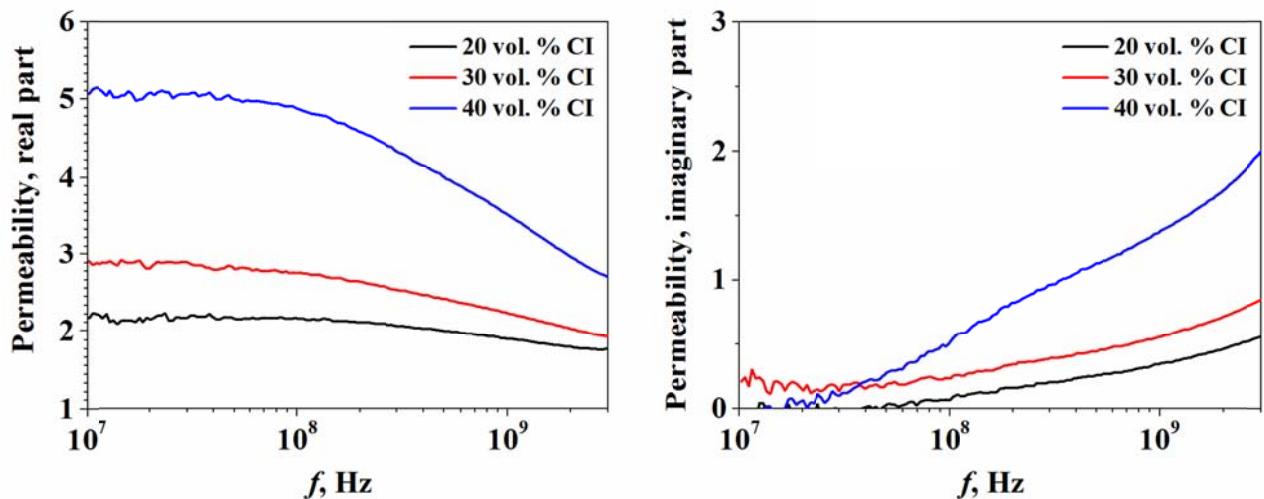


Fig. 2. Frequency dependence of complex magnetic permeability of polymer-magnetic foams.

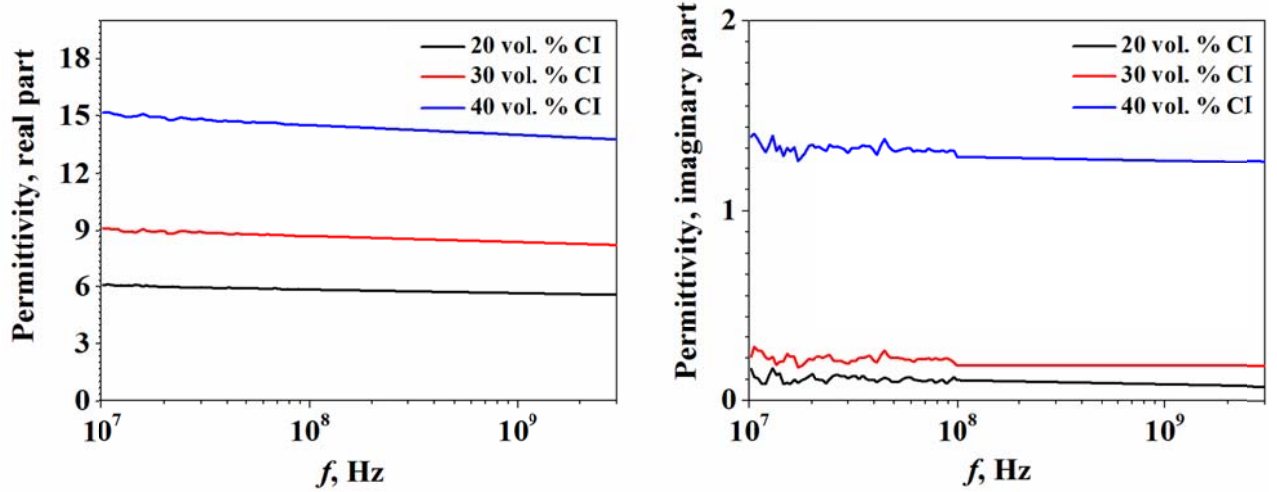


Fig. 3. Frequency dependence of complex permittivity of polymer-magnetic foams.

In order to estimate the absorbing properties of single-layer, metal-backed RAs based on prepared foams, the frequency dependences of the reflection coefficient were calculated from the experimentally obtained spectra of complex magnetic permeability and dielectric permittivity. The reflection coefficient R is a parameter that characterizes the absorbing ability of RAs in decibels (dB), and the level of R equal to -10 dB corresponds to 90 % absorption of incident energy by RA (presuming the absence of transmitted energy).

Given that an electromagnetic wave is incident on the surface of RA along the normal, the reflection coefficient from the surface of such an absorber can be calculated by the well-known equation [18]

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right|, \text{ dB} \quad (1)$$

where

$$Z = j \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tan \left(\frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu \varepsilon} d \right) \quad (2)$$

is the input impedance of the layer, $Z_0=1$ is the wave impedance of free space, c is the velocity of light, f is frequency, μ and ε are the complex permeability and permittivity of the material, respectively, and d is the thickness of the sample.

The reflection from the RA is absent in case if $Z=1$. However, in real materials this can be reached only approximately. The frequency f_0 and thickness d_0 for which the above condition is satisfied with the highest degree of accuracy are called the matching frequency and the matching thickness, respectively. In practical calculations, the minimum of R is obtained only for complex values of d . Eq. 2 and the condition $Z=1$ imply

$$d = d' + jd'' = \frac{c}{2\pi f \sqrt{\mu \epsilon}} \arctan \left(-j \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \right) \quad (3)$$

By (3), the dependence of complex parameter d on frequency is calculated; after that the minima satisfying the inequality $|d''/d'| \leq 0.01$ is taken and the thicknesses $d_0=d'$ is substituted into Eq. 1 and Eq. 2.

Finally, given the experimental frequency dependences of μ and ϵ (Figs. 2 and 3) and the numerically obtained value of d_0 , we calculate the frequency characteristics of R that have deep minima R_0 at the matching frequencies f_0 (Fig. 4).

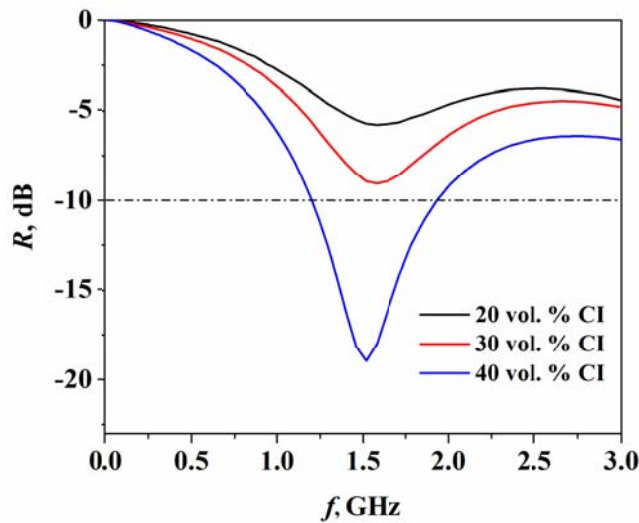


Fig. 4. Frequency dependences of the reflection coefficients of the absorbers based on polymer-magnetic foams.

As can be seen from Fig. 4, the matching frequency of all absorbers lies in GHz frequency band; however, only absorber based on the foam prepared from the masterbatch with the maximal amount of magnetic filler (40 vol. %) has the level of reflection coefficient dipper than -10 dB and hence demonstrates the best absorption properties owing to various enhanced dielectric and magnetic losses. With calculated matching frequency of 1.5 GHz and matching thickness of 7 mm this absorber is capable of covering the frequency range from 1.2 GHz to 2 GHz in which many communication and information transmission systems operate. The thickness of 7 mm is easier to realize with the foam-based absorber rather than with the absorber based on solid material; moreover, from economical point of view it would be more beneficial in terms of weight/cost reduction.

4. Conclusions

Based on the results of this study, the following conclusions can be drawn:

- Polymer-magnetic foams based on LDPE matrix and CI filler were successfully manufactured via chemical blowing route.
- The morphology study revealed that the increasing amount of CI particles leads to the formation of foams with finer cell structure.
- The radio absorbing properties of the prepared foams were numerically estimated from the experimentally measured complex magnetic permeability and dielectric permittivity spectra.
- It was shown that the foam manufactured from a masterbatch containing 40 vol. % of CI can be successfully utilized for the design of single-layer metal-backed RAs with the thickness of 7 mm and operating frequency range 1.2–2 GHz.

Acknowledgements

The authors appreciate the financial support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

References

- [1] M. Sedlacik, M. Mrlik, V. Babayan, and V. Pavlinek, "Magnetorheological elastomers with efficient electromagnetic shielding," *Composite Structures*, vol. 135, pp. 199-204, 2016.
- [2] V. Babayan, Y. N. Kazantsev, A. V. Lopatin, V. P. Mal'Tsev, and N. E. Kazantseva, "Extension of the operating frequency range of a dielectric radio absorber with the help of frequency-selective surfaces," *Journal of Communications Technology and Electronics*, vol. 56, pp. 1357-1362, 2011.
- [3] Y. N. Kazantsev, A. V. Lopatin, N. E. Kazantseva, A. D. Shatrov, V. P. Mal'tsev, J. Vilcakova, *et al.*, "Broadening of Operating Frequency Band of Magnetic-Type Radio Absorbers by FSS Incorporation," *Ieee Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 58, pp. 1227-1235, Apr 2010.
- [4] A. V. Lopatin, N. E. Kazantseva, Y. N. Kazantsev, O. A. D'yakonova, J. Vilcakova, and P. Saha, "The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials," *Journal of Communications Technology and Electronics*, vol. 53, pp. 487-496, May 2008.
- [5] A. V. Lopatin, Y. N. Kazantsev, N. E. Kazantseva, V. N. Apletalin, V. P. Mal'tsev, A. D. Shatrov, *et al.*, "Radio absorbers based on magnetic polymer composites and frequency-selective surfaces," *Journal of Communications Technology and Electronics*, vol. 53, pp. 1114-1122, Sep 2008.
- [6] J. Yang and Z. X. Shen, "A thin and broadband absorber using double-square loops," *Ieee Antennas and Wireless Propagation Letters*, vol. 6, pp. 388-391, 2007.

- [7] M. Amano and Y. Kotsuka, "A method of effective use of ferrite for microwave absorber," *Ieee Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 51, pp. 238-245, Jan 2003.
- [8] Y. Sha, K. A. Jose, C. P. Neo, and V. K. Varadan, "Experimental investigations of microwave absorber with FSS embedded in carbon fiber composite," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 32, pp. 245-249, Feb 20 2002.
- [9] S. Chakravarty, R. Mittra, and N. R. Williams, "Application of a microgenetic algorithm (MGA) to the design of broad-band microwave absorbers using multiple frequency selective surface screens buried in dielectrics," *Ieee Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 50, pp. 284-296, Mar 2002.
- [10] F. Terracher and G. Berginc, "Thin electromagnetic absorber using frequency selective surfaces," *Ieee Antennas and Propagation Society International Symposium, Vols 1-4*, pp. 846-849, 2000.
- [11] K. N. Rozanov, "Ultimate thickness to bandwidth ratio of radar absorbers," *Ieee Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 48, pp. 1230-1234, Aug 2000.
- [12] M. J. Park, J. H. Choi, and S. S. Kim, "Wide bandwidth pyramidal absorbers of granular ferrite and carbonyl iron powders," *Ieee Transactions on Magnetics*, vol. 36, pp. 3272-3274, Sep 2000.
- [13] J. L. Wallace, "Broad-Band Magnetic Microwave Absorbers - Fundamental Limitations," *Ieee Transactions on Magnetics*, vol. 29, pp. 4209-4214, Nov 1993.
- [14] A. Ameli, P. U. Jung, and C. B. Park, "Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams," *Carbon*, vol. 60, pp. 379-391, Aug 2013.
- [15] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, and S. Ramaprabhu, "Functionalized Graphene-PVDF Foam Composites for EMI Shielding," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, pp. 894-898, Oct 12 2011.
- [16] K. Lakshmi, H. John, K. T. Mathew, R. Joseph, and K. E. George, "Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 371-375, Jan 2009.
- [17] Y. L. Yang and M. C. Gupta, "Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2131-2134, Nov 2005.
- [18] L. N. Zakharyev and A. A. Lemanskii, *Wave scattering by "black" bodies*. Moscow: Sov. radio, 1972.

In vitro anticoagulation activity of Fucoidan from *Fucus vesiculosus* coated low density polyethylene

*Kadir Ozaltin**, *Marian Lehocky**, *Petr Humpolicek**, *Jana Pelkova***, *Petr Saha**

** Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, Tr. Tomase Bati 5678, 760 01
Zlín, Czech Republic*

*** Vsetínská nemocnice a.s., Nemocniční 955, 755 01 Vsetín, Czech Republic*

Abstract

Surface of low density polyethylene (LDPE) was functionalized by plasma treatment using air as a carrier gas. Anticoagulant Fucoidan from *Fucus vesiculosus* was immobilized onto both treated and untreated samples to reveal the effect of functional groups on immobilization. Surface wettability analysis were carried out by water contact angle test as a measure of hydrophilicity. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for chemical characterization and morphological changes of the surfaces were investigated by atomic force microscope (AFM).

1. Introduction

Surface properties of the biomaterials play crucial role due to its direct contact with the living tissue and blood. However, biocompatibility by means of surface properties can be enhanced by coatings. Most of the polymers, included low density polyethylene (LDPE) has hydrophilic surfaces and insufficient bonding interfaces which makes them challenging substrates for further coatings [1,2]. Therefore, plasma treatment is a appropriate method to increase the surface energy by increasing the hydrophilicity and introduce oxygen containing functional groups (such as hydroxyl, carboxyl) homogeneously onto LDPE surface in seconds. Plasma treatment is a fast, heat free process which is limited by the surface, thus does not affect its bulk properties.

Biomaterials may cause inadequate body reaction when they introduced to a living biological system owing to their inactive surface properties. In addition, blood contacting biomaterials may cause surface induced thrombus formation by activating coagulation factors of intrinsic, extrinsic and common coagulation pathways. To avoid this, coating of anticoagulant agents onto the surface is essential. Among them, one of the well known sulfated polysaccharide is Heparin (HEP) which was studied since few decates due to its anticoagulant properties [3,4]. Nevertheless, it cause hemorrhage and thrombocytopenia [5] and also risk of infections by animal sourced HEP [3]. Due to these drawbacks, marine based anticoagulant Fucoidan (FU)

gained focus of interest on anticoagulation studies. FU is also sulfated polysaccharide found in brown algae [3] (see Fig. 1). FU has anti-oxidant, anti-inflammatory, anti-anti-tumor, anti-virus and anti-cancer activities beside its anticoagulant activity [6,7]. It has been reported that anticoagulant activity of FU is better than that of HEP [8].

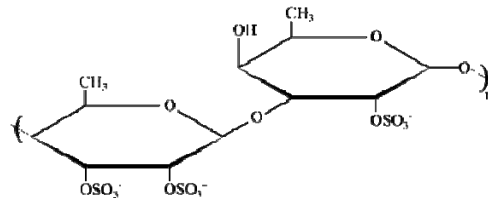


Fig. 1. Chemical structure of Fucoindan

FU from *Fucus vesiculosus* coating onto raw LDPE surface and functionalized LDPE surface by air plasma treatment studied in this paper. Surface energy characterization were carried out by static water contact angle test and morphological changes revealed by atomic force microscope (AFM). Chemical changes on the surface monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and anticoagulation activity of the samples examined for prothrombin time (PT), activated partial thromboplastin time (aPTT) and thrombin time (TT).

2. Experimental

2.1 Surface functionalization and Fucoindan coating

Low density polyethylene (LDPE) Vacuette venous blood collection tubes (hereafter PE) purchased from Greiner Bio-One (Austria). Plasma treatment of the tubes were carried out by direct current (DC) plasma treatment with a 40 kHz of frequency and 50 Watts of power using a PICO (Diener, Germany) plasma reactor. Air used as a carrier gas with the flow rate of 20 sccm and 60 second of treatment duration was applied for each tubes to functionalize the surface and hereafter referred to as PE_Tre.

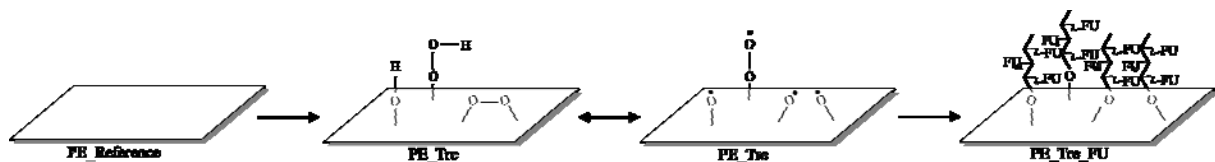


Fig. 2. Surface modification steps

Fucoindan (FU) from *Fucus vesiculosus* was purchased from Sigma Aldrich (USA) and its solution of 1% w/v in distilled water was prepared and both PE and PE_Tre tubes were filled by the solution and placed to shaker for 24 hours at room temperature (hereafter referred to as PE_FU and PE_Tre_FU, respectively). After 24 hours FU solution poured out from the tubes

and washed by distilled water and left to dry for 2 hours at room temperature. The same procedure was carried out for flat square LDPE samples with a 50×50 mm dimensions and a $100 \mu\text{m}$ thickness, for further surface and chemical analysis.

2.2. Surface wettability test

Evaluation of the surface hydrophilicity was carried out by sessile drop method using so called SEE system (Advex Instruments, Czech Republic) equipped with a CCD camera. Distilled water was used as testing liquid at 22°C and 60% relative humidity. Ten separated drops ($5 \mu\text{l}$) monitored for each sample to obtain average contact angle value.

2.3. Atomic force microscopy analysis

Morphological changes of the surfaces were monitored by Dimension Icon (Bruker, Germany) atomic force microscope (AFM). $5 \times 5 \mu\text{m}$ of surface area scanned with peak force tapping mode using a ScanAsyst-Air Si/Nitride probe ($k : 0.4 \text{ N/m}$, Bruker, USA). Surface roughness values obtained by NanoScope software.

2.4. X-ray photoelectron spectroscopy

Surface chemical composition analysis were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) by TFA XPS (Physical Electronics, USA). X-rays over a $400 \mu\text{m}$ spot size with a monochromatic Al $K_{\alpha 1,2}$ radiation at 1486 eV . Chamber pressure was $6 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ and emitted photoelectrons were detected with a hemispherical analyzer placed at a take-off angle of 45° . Survey-scan spectra was obtained at 187.85 eV pass energy and 0.5 eV step resolution. Elemental concentration analyzed using MultiPak software (Physical Electronics, USA).

2.5. Anticoagulation assay

Venous blood was collected from healthy donors by venipuncture using the vacuum blood collection system into the 5mL Vacuette blood collecting tubes after obtaining informed consent. All tests were conducted in accordance with the Helsinki Declaration. Plasma was prepared by centrifugation (15min, $3000 \times g$). The following coagulation parameters in human blood plasma treated with citric acid (0.109 mol/L). The tests were performed using a SYSMEXCA-1500 (Siemens, Germany) by means of prothrombin time (PT), thrombin time (TT) and activated partial thromboplastin time (aPTT).

3. Results and discussion

3.1 Surface wettability results

Water contact angle measurement by sessile drop technique demonstrated the hydrophobicity of PE surface as a result of 85.29° contact angle (see Table 1). After plasma treatment, water contact angle drastically decreased to 56.96° which indicate surface became more hydrophilic with a increased surface energy. One of the reason of increasing hydrophilicity is introduced hydrophilic oxidative groups by plasma treatment, and another is increasing surface roughness by etching the PE surface by plasma species. Therefore, further immobilization of anticoagulant FU, due to the functional groups and increased surface area by roughness in enhanced. Besides, blood plasma protein adhesion is more likely to adhere onto hydrophilic surfaces, thus increasing its hydrophilicity is beneficial to avoid surface induced blood coagulation. As it can be seen on the Table 1, FU coating onto PE surface without plasma treatment (sample PE_FU) slightly decreased the water contact angle to 79.38° which also indicates that FU coating was not succesfull as desired. In the case of the plasma treated sample, FU coating was more efficient and sharply decreased the water contact angle to 59.15°. Therefore, besides anticoagulant activity of FU, its hydrophilic feature is also beneficial to decrease blood plasma protein adhesion onto the surface.

Table 1. Surface water contact angle and average surface roughness values

	PE	PE_FU	PE_Tre	PE_Tre_FU
θ_w (°)	85.29 (± 3.43)	79.38 (± 8.28)	56.96 (± 11.06)	59.15 (± 9.01)
R_a (nm)	24.2	20.3	46.7	24

3.2 Surface morphology analysis

Surface morphological analysis were carried out by atomic force microscope and results are given in Fig. 3. Surface morphology of the PE is rather smooth with a 24.2 nm average surface roughness value (see Table 1). After plasma treatment, roughness is sharply increased as expected and its average roughness value is 46.7 nm. Therefore, surface area is increased for further coating. In the case of PE_FU sample, average surface roughness decreased compared to PE sample, which indicate FU particles partly covered the pores of the PE sample as shown in Fig. 3. FU coating after plasma treatment (PE_Tre_FU) showed significant decrease compared to its PE_Tre counterpart with a average surface roughness of 24 nm. Such change in roughness is an evident of homogeneously coated FU onto PE_Tre surface, also clearly seen in Fig. 3.

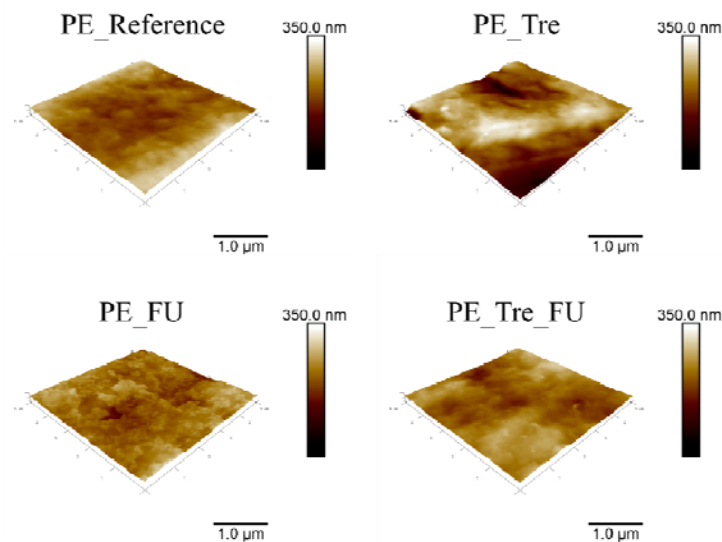


Fig. 3. Atomic force microscopy results

3.3 Surface chemistry analysis

Surface chemical compositions are listed in Table 2. Level of carbon, oxygen, nitrogen and sulphur did not changed by FU coating onto PE surface without plasma treatment. This is consistent with surface wettability and roughness results that FU coating was not successfully immobilized. Another evidence of the insufficient coating of FU onto PE sample is lack of the sulphur content. Due to the fact that plasma treatment introduce oxygen containing functional groups, oxygen content of the PE_Tre sample is increased from 1.3 to 11.7 % and carbon content is decreased, compared to PE. Nitrogen is also appeared on PE_Tre sample as a result of introduced amine groups by plasma. Finally, PE_Tre_FU sample was monitored 2.4 % of

sulphur content besides altering carbon, oxygen and nitrogen content which means anticoagulant FU was sufficiently coated onto PE_Tre sample.

Table 2. XPS Results

Samples	C1s%	O1s%	N1s%	S2p%	O1s/C1s	N1s/C1s	S2p/C1s
PE	98.7	1.3	-	-	0.013	-	-
PE_FU	98.7	1.3	-	-	0.013	-	-
PE_Tre	87.2	11.7	1.1	-	0.134	0.013	-
PE_Tre_FU	82.3	14.8	0.5	2.4	0.18	0.006	0.0292

3.4 Anticoagulation activity

The blood coagulation cascade is composed of surface mediated intrinsic pathway, tissue mediated extrinsic pathway and common pathway with the factors of FXII, FXI, FIX, FVII, FVIII, FX, FII and FI. Activation or inhibition of those coagulation factors determines the final thrombus formation or inhibition. In this study, blood coagulation cascade were examined by means of prothrombin time (PT), activated partial thromboplastin time (aPTT) and thrombin time (TT). Normal ranges for a healthy person are : PT 11.0–13.5, aPTT 25–32, TT>20 [9]. Results indicate that, untreated and plasma treated PE did not show anticoagulant effect, moreover, PE_FU sample displayed the same results. Therefore, it is also clearly seen that FU coating was not sufficient onto PE surface without treatment as stated previously. on the other hand, in the case of PE_Tre_FU sample anticoagulation effect displayed by TT which exceed 20 sec. This is mostly related to anticoagulant effect of FU than its surface morphology since we obtained almost the same water contact angle and roughness values by means of PE_Tre and PE_Tre_FU samples. Nevertheless, coated FU effect on TT was not as high as expected. This can be attributed to molecular weight, charge density, pH of FU solution and/or processing parameters of the plasma treatment and coating conditions.

Table 3. Anticoagulation test results.

Samples	PT (Sec)	aPTT (Sec)	TT (Sec)
PE (Control)	11.5	24.8	15.9
PE_Tre	11.4	25.9	16.8
PE_FU	11.2	24.1	16.8
PE_Tre_FU	10.9	27.3	20.9

4. Conclusion

The effect of plasma treatment on Fucoidan from *Fucus vesiculosus* coating onto polyethylene surface and its effect on blood coagulation cascade have been studied by means of surface properties and anticoagulation effect. Results indicate that plasma treatment originated appropriate surface properties by means of hydrophilicity and functional groups for Fucoidan coating. Anticoagulant activity observed only the sample PE_Tre_FU which indicates successfully coated Fucoidan layer onto PE surface after plasma treatment.

Acknowledgements

Author K. Ozaltin would like to express his gratitude to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project no. LO1504)

References

- [1] M. Lehocky, L. Lapcik, M.C. Neves, T. Tridade, L. Szyk-Warszynska, P. Warszynski, D. Hui. *Materials Science Forum Vols. 426-432 (2003) 00 2533-2538*
- [2] Z. Chen, Z. Wang, Q. Fu, Z. Ma, P. Fang, C. He. *JJAP Conf. Proc. (2014) 011202*
- [3] T.C.G. de Azevedo, M. E. B. Bezerra, M. da G. de L. Santos, L.A. Souza, C.T. Marques, N.M. B. Benevides, E L. Leite. *Biomedicine & Pharmacotherapy 63 (2009) 477-483*
- [4] C.M.P.G. Dore, M.G. das C. F. Alves, L.S.E.P. Will, T. G. Costa, D.A. Sabry, L.A.R. de S. Rego, C.M. Accardo, H.A.O. Rocha, L.G.A. Filgueira, E.L. Leite. *Carbohydrate Polymers 91 (2013) 467– 475*
- [5] Z. Zhu, Q. Zhang, L.Chen, S. Ren, P. Xu, Y. Tang, D. Luo. *Thrombosis Research 125 (2010) 419–426*
- [6] A.Vesel, M. Mozetic, S. Strnad. *Vacuum 85 (2011) 1083-1086*
- [7] W. Jin, Q. Zhanga, J. Wanga, W. Zhanga. *Carbohydrate Polymers 91 (2013) 1– 6*
- [8] J.H. Fitton. *Mar. Drugs 2011, 9, 1731-1760*
- [9] P. Humpolíček, Z. Kucekova, V. Kasparkova, J. Pelkova, M. Modic, I. Junkar, M. Trchova, P. Bober, J. Stejskal, M. Lehocky. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 133 (2015) 278–285*

Konzervační systém pro bioadhezivní polymerní matrice s obsahem nisinu

Lucie Nogolová, Zuzana Kolářová Rašková, Vladimír Sedlařík

Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída

Tomáše Bati 5678, 76000 Zlín

**E-mail: zraskova@cps.utb.cz*

SOUHRN: Cílem této práce bylo zhodnocení mikrobiologické stability hydrogelu na bázi kyseliny polyakrylové obsahující bakteriocin nisin stabilizovaný v polyethylenglykolu. Byla ověřena antimikrobní účinnost konzervačního systému sestávajícího se z nisinu a směsi tří esenciálních olejů z citrusů. Bylo ověřeno, že produkt fermentace syrovátky po naočkování kmene *Lactococcus lactis* je po přímé extrakci dostatečně stabilní a tudíž vhodný pro další aplikace (inkorporace do polymerních matic, v našem případě do gelového kosmetického základu obsahující vysoké množství vodné fáze). Maximální antimikrobní účinek byl prokázán u gelu obsahující kromě nisinu i zmíněnou směs silic. Navíc byl sledován úbytek nisinu během zátěžového stabilitního testu (za cyklování teplot) a to pomocí metody HPLC. Dále byly zhodnoceny i reologické vlastnosti gelu před a po zátěži. Zvolená receptura má potenciál pro využití v kosmetické praxi a nisin, pokud je vhodně stabilizován je možné použít jako konzervant.

Preserving system for nisin containing bioadhesive polymer matrices

Lucie Nogolová, Zuzana Kolářová Rašková, Vladimír Sedlařík

Centre of polymer systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Třída Tomáše

Bati 5678, 76000 Zlín

**E-mail: zraskova@cps.utb.cz*

ABSTRACT: The aim of this work was microbiological stability evaluation of carbopol based hydrogel containing bacteriocin nisin that was stabilized in polyethylene glycol.

Antimicrobial susceptibility of preserving system was also tested. This system consisted only of nisin and the mixture of three essential oils from citrus plants. It was verified that the product of whey fermentation process (after the strain *Lactococcus lactis* inoculation) is enough stable after direct extraction and thus suitable for application (incorporation into polymer matrices, in our case for cosmetic gel base which contains high amount of water-phase). Antimicrobial effect was shown as maximal with using the essential oils. Moreover, the nisin concentration decrease was monitored during the accelerated stability testing (at cycling temperature) by means of HPLC method. The rheological properties of gel were also

evaluated, before and after stress test. Our selected recipe has potential in cosmetic practice. Nisin if properly stabilized can be used as a preserving agent.

1. Úvod

Hydrogely na bázi kyseliny polyakrylové (v našem případě Carbopol Ultrez 30) jsou hojně používány jako základ (matrice) mnoha kosmetických i zdravotnických prostředků. Výhodou těchto gelů je jejich kompatibilita s většinou účinných látek (léčiv), výborná teplotní stabilita, bioadhezivita, mukoadhezivita i dobré reologické vlastnosti produktů [1-10]. V potravinářském, farmaceutickém, taktéž i v kosmetickém průmyslu, jsou hledány alternativy pro současně používané syntetické antimikrobní látky a konzervační prostředky [14,16]. Jednou z možností jak nahradit konzervanty je použití přírodních bioaktivních látek, jejichž podstatnou skupinu tvoří lantibiotika [14, 20].

Nisin je polycyklický antimikrobní peptid, patřící do skupiny lantibiotik (bakteriocinů), který vykazuje antimikrobní aktivitu proti Gram-pozitivním bakteriím a vyskytuje se přirozeně v některých druzích fermentovaných mléčných výrobků [15, 20]. Nisin účinkuje při nízkém pH a je již používán jako konzervant některých výrobků v potravinářském průmyslu (E234) [20,22]. Jeho účinek a v kosmetických produktech nebyl dosud detailně studován, stejně jako jeho stabilita [18,23]. Vzhledem k ekonomické náročnosti produkce čistého nisinu byla v naší práci ověřena možnost použití produktu fermentace přímo po extrakci bakteriocinu z fermentačního média.

2. Materiál a metody:

Carbomer: Carbopol Ultrez 30 (homopolymer kyseliny akrylové polymerované v cyklohexanu a ethyl acetátu Lubrizol [9]), hydroxid sodný (NaOH, 10% roztok, sloužící k úpravě pH, IPL), nisin (komerční 2,25 % produkt, Sigma-Aldrich), polyetylglykol PEG 2050, acetonitril, kyselina trifluoroctová (Sigma-Aldrich), síran amonný (AS, IPL), Tween 80, Laktoza (Penta), MRS bujón, M17 bujón, Tryptone soya agar (TSA, HiMedia). Bakteriální kmeny *Lactococcus lactis sbsp.lactis* 731 byly dodány ze sbírky Lactofora (Milcom a.s.)

2.1. Příprava extraktu

Základem pro fermentaci a následnou přípravu extraktu byla sladká syrovátka s přídavkem laktózy o koncentraci 20g/l, která byla naočkována předem nakultivovaným kmenem

Lactococcus lactis lactis 731 v MRS bujónu. Po fermentaci média a odstředění byl ze supernatantu extrahován nisin pomocí dvoufázové extrakce v systému PEG (15%hm.)/(NH₄)₂SO₄ (13%hm.). Extrakt byl lyofilizován a použit jako antimikrobní (účinná i konzervační) složka následně připraveného hydrogelu.

2.2. Příprava hydrogelu

Odpovídající množství carbomeru bylo vpraveno do vody, disperze byla jemně promíchána a ponechána bobtnat při laboratorní teplotě přibližně 24h. Poté bylo pH disperze upraveno na 6,5 a poté byl přidán extrakt nisinu v PEG o různých molekulových hmotnostech, přičemž výsledné pH bylo 4-7-5,4. Množství PEG-extraktu bylo voleno tak, aby počáteční koncentrace nisinu v hydrogelech před začátkem zátěžového testu činila minimálně 125 µg/g. Během přidavku jednotlivých složek byl gel promícháván míchadlem (rychlostí cca 60 rpm) až do dosažení homogenního systému.

Tabulka 1. Složení testovaných gelů

Gel A	Blank (základ)
Gel B	Základ + 0,015% hm. nisinu
Gel C	Základ + 0,3% hm. silice
Gel D	Základ + 0,0015% hm. nisinu + 0,3% hm. silice

2.3. Zátěžový test

Při testu stability hydrogelů při teplotní zátěži byly výrobky uskladněny v klimatizační komoře Climacell (BMT, ČR), při cyklující teplotě: 25 °C (12 hodin) a 40 °C (24 hodin), délka jednoho cyklu byla 36h [11, 12]

2.4. Testy antimikrobního účinku

Zkušební postup této zkoušky byl prováděn dle Českého lékopisu 2009. Podstatou zkoušky je naočkování přípravku mikroorganismy zvolených zkušebních kmenů a to nejlépe do výrobku v jeho konečném obale. Požadavky na pokles mikroorganismů se liší podle typu přípravku a míry žádané ochrany [13, 14]. Mikrobiologická stabilita byla vyhodnocována na základě normovaných zkoušek protimikrobní účinnosti [6]. Pro testování mikrobiologické stability byl vybrán zkušební kmen *Staphylococcus aureus* (CCM 4516), *Pseudomonas aeruginosa* CCM 1961, *Candida albicans* CCM 8215, *Aspergillus niger* CCM 8222. Inokulum tvořilo 1/2

kličky bakterií vpravených do 10 ml fyziologického roztoku. Koncentrace inokula byla stanovena metodou zalévání do agaru TSA a činila $1,4 \cdot 10^7$ cfu/ml.

Byla provedena inokulace vzorku: do 10 g vzorku bylo vmícháno 0,1 ml bakteriální suspenze *Staphylococcus aureus*, vzorek se suspenzí byl skladován ve tmě za laboratorní teploty. Inkubace probíhala 24 h při 35 °C, kvasinky a plísně při 25°C, 5 dní.

Stanovení koncentrace nisinu

Koncentrace nisinu byly vyhodnocovány pomocí RP-HPLC (Waters GmbH, Praha, ČR) za použití kolony C18 (5 µm, 4.6 x 250 mm) s předkolonou Reprosil 100 C18 (5 µm, 50 x 4mm, Watrex). Jako mobilní fáze byly použity ACN (A) a voda s 0,05% kyselinou trifluoroctovou (B). Byla použita gradientová eluční metoda (0-5 minut 80% A, 6-20 minut 80% B).

Reologická měření

Změna reologických vlastností gelu po zátěži byla měřena pomocí Rotačního reometru Anton Paar, MCR 502, za následujících podmínek: 25°C, úhlová frekvence 0,1-100 rad/s, deformace 1%, vzdálenost desek 1,5 mm, byla použita Peltierova cela.

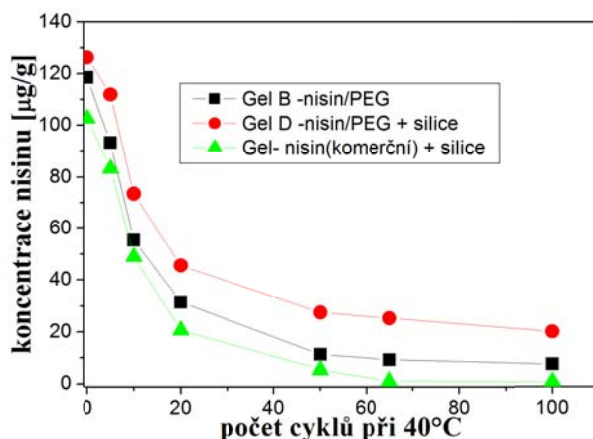
3. Výsledky a diskuze

Carbopol Ultrez vykazuje vysokou stabilitu v širokém rozsahu pH a odolnost vůči přítomnosti elektrolytů, což bylo ověřeno při přípravě našich gelů, které obsahovaly až 8% hm. produktu fermentace. V předchozí studii věnované hydrogelům na bázi Carbopolu bylo zjištěno, že gely bývají tixotropní a při vyšší teplotní nebo mechanické zátěži dochází k rozpadu 3D struktury a gely se chovají jako kapalina [24]. Při zkoumání mikrobiologické stability bylo zjištěno, že nisin je ve vodném prostředí, tedy i v gelech nestabilní, i přesto, že je zabezpečeno nízké pH [25]. V tomto případě bylo ověřeno, že účinná stabilizace fermentačního produktu v PEG nabízí možnost použít gel bez další konzervační látky.

3.1. Stabilita gelu

V rámci vyhodnocení stability hydrogelu během teplotní zátěže při skladování (zátěžového stabilitního testu) byl monitorován pokles koncentrace účinné složky gelu- nisinu. Z Obr. 1 je patrné, že nisin je nejstabilnější v kompozici obsahující silici. Při použití komerčního nisinu je jeho úbytek při teplotní zátěži výraznější a po 100 cyklech jeho obsah v gelu klesl téměř na nulovou hodnotu, zatímco gel s nisinovým extraktem z fermentačního média v PEG obsahoval i po ukončení testu nad 8 µg/g nisinu, což zabezpečovalo účinnost gelu proti kmeni

Staphylococcus aureus. Ostatní přirozeně se vyskytující bakteriociny a syrovátkové proteiny, zbytky laktátu, kyseliny mléčné taktéž mohou být zodpovědné za antimikrobní aktivitu gelu která byla vyhodnocena pomocí testů antimikrobního účinku konzervantu (viz Tabulky 3 a 4).



Obr. 1. Pokles koncentrace nisinu v hydrogelu v závislosti na počtu cyklů v klimatizační komoře

Tabulka 2. Zkouška účinnosti konzervace hydrogelu dle ČL před teplotní zátěží v Climacellu

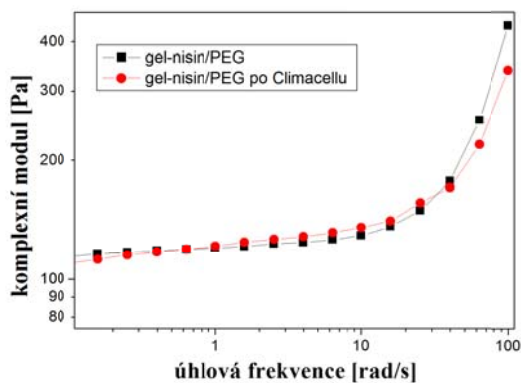
Vzorek	Počet cfu/ml			Počet cfu/ml		
	Č. N.	Po 24 hod.	Po 7 dn.	Č. N.	Po 24 hod.	Po 7 dn.
	<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 4516			<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 1961		
Hydrogel A	$6,90 \cdot 10^4$	$1,19 \cdot 10^4$	$1,77 \cdot 10^3$	$4,56 \cdot 10^3$	$3,71 \cdot 10^4$	$7,11 \cdot 10^5$
Hydrogel B	0	0	0	0	0	0
Hydrogel C	$4,00 \cdot 10^4$	0	0	0	0	0
Hydrogel D	0	0	0	0	0	0
Hydrogel E	0	0	0	0	0	0
	<i>Candida albicans</i> CCM 8215			<i>Aspergillus niger</i> CCM 8222		
Hydrogel A	$9,35 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^3$	$4,20 \cdot 10^3$	$8,20 \cdot 10^3$
Hydrogel B	0	0	0	$8,45 \cdot 10^2$	0	0
Hydrogel C	$8,35 \cdot 10^1$	0	0	$4,95 \cdot 10^3$	$3,40 \cdot 10^3$	$2,15 \cdot 10^3$
Hydrogel D	0	0	0	$9,70 \cdot 10^2$	0	0
Hydrogel E	0	0	0	$2,25 \cdot 10^3$	0	0

Tabulka 3. Zkouška účinnosti konzervace hydrogelu dle ČL po teplotní zátěži v Climacellu

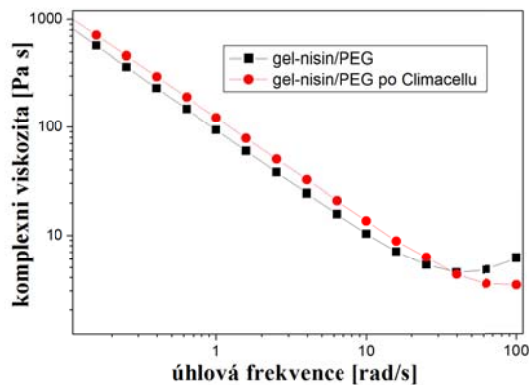
Vzorek	Počet cfu/ml			Počet cfu/ml		
	Č. N.	Po 24 hod.	Po 7 dn.	Č. N.	Po 24 hod.	Po 7 dn.
	<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 4516			<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 1961		
Hydrogel A	$5,45 \cdot 10^5$	$8,55 \cdot 10^2$	< 5	$2,10 \cdot 10^4$	$2,86 \cdot 10^5$	$3,34 \cdot 10^5$
Hydrogel B	$3,40 \cdot 10^4$	0	0	< 5	0	0
Hydrogel C	$4,50 \cdot 10^5$	0	0	$1,70 \cdot 10^1$	0	0
Hydrogel D	< 5	0	0	0	0	0
Hydrogel E	$1,55 \cdot 10^5$	0	0	0	0	0
	<i>Candida albicans</i> CCM 8215			<i>Aspergillus niger</i> CCM 8222		
Hydrogel A	$6,20 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^5$	$4,70 \cdot 10^3$	$3,90 \cdot 10^3$	$4,35 \cdot 10^3$
Hydrogel B	$8,95 \cdot 10^3$	0	0	$3,80 \cdot 10^3$	0	0
Hydrogel C	$1,85 \cdot 10^4$	$4,30 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^3$	$3,05 \cdot 10^3$	$4,20 \cdot 10^3$
Hydrogel D	$8,10 \cdot 10^2$	0	0	$2,90 \cdot 10^3$	0	0
Hydrogel E	$2,48 \cdot 10^4$	0	0	$4,10 \cdot 10^3$	0	0

3.2. Reologická měření

Stabilita byla vyhodnocena i pomocí reologického měření. Obr. 2 znázorňuje závislost komplexního modulu a komplexní viskozity na úhlové frekvenci, přičemž je vidět, že při vysokých úhlových frekvencích gel začíná měnit charakter a viskozita tedy mírně roste (do otáček 63 rad/s se chová gel tixotropně) a zároveň se u gelu nachází minimum (pokles a opětovný nárůst) u ztrátového modulu (Obr. 3b), což ukazuje na změnu charakteru 3D mikrostruktury gelu.

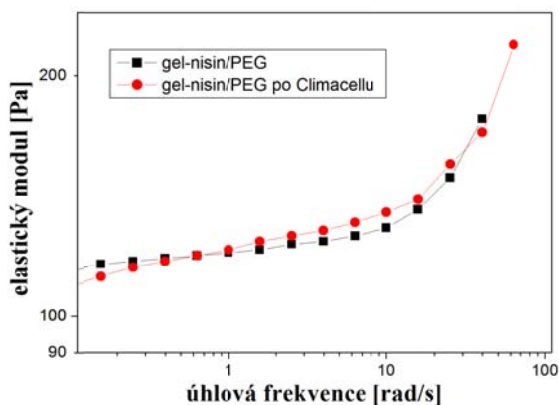


a)

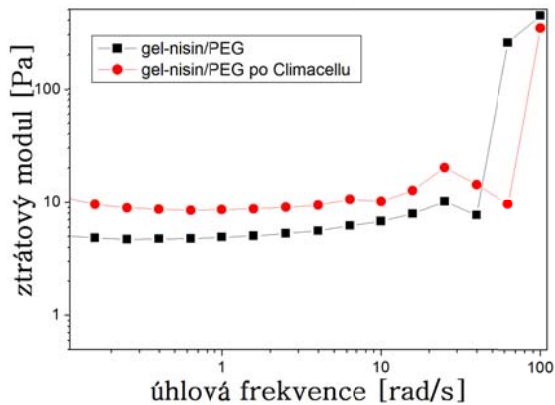


b)

Obr. 2. Závislost komplexního modulu (a) a komplexní viskozity (b) gelu B před a po zátěžovém testu v Climacellu.



a)



b)

Obr. 3. Závislost elastického (a) a ztrátového (b) modulu na úhlové frekvenci gelu B před a po zátěžovém testu v Climacellu.

4. Závěr

Bylo ověřeno, že extrakt fermentačního produktu v PEG 2050 lze zakomponovat do gelové matrice na bázi Carbopolu, aniž by při teplotní zátěži docházelo k výrazným změnám kosmetického produktu. Obsah nisinu v produktu byl i po zátěži dostatečný pro zajištění jeho mikrobiologické stability a se silicí vykazoval produkt nisin/PEG synergický efekt. Lze říci, že nisin má vysoký potenciál pro použití jako konzervační látka i pro účely stabilizace kosmetických prostředků.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu Ministerstva zemědělství (č. projektu QJ1310254), Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (č. projektu LO1504). Projekt byl dále podpořen Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (č. projektu IGA/CPS/2016/004)

Použitá literatura

- [1] Peppas N., Sahlin J.J., Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: a review
Biomaterials, 17, 16, 1996, 1553-1561
- [2] Wong R.S.H., Ashton M., Dodou K., Effect of Crosslinking Agent Concentration on the Properties of Unmedicated Hydrogels, *Pharmaceutics* 2015, 7, 305-319
- [3] Zhao Z., Ji X., Dimova R., Lipowsky R., Liu Y., Viscoelasticity of Poly(ethylene glycol) Solutions on Supported Lipid Bilayers via Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Macromolecules*
- [4] Barbucci R. Hydrogels: Biological Properties and Applications, Italy, Milan, Springer: 2009,
- [5] Yang N., Microrheology and microstructure of poly(vinyl alcohol)-based physical gels, Dissertation thesis, 2011
- [6] Chen J., Zhou R., Li L., Li B., Zhang X., Su J., Mechanical, Rheological and Release Behaviors of a Poloxamer 407/Poloxamer 188/Carbopol 940 Thermosensitive Composite Hydrogel, *Molecules* 2013, 18, 12415-12425
- [7] Choi B., Loh X.J., Tan A., Loh Ch.K., Ye E., Joo M.K., Jeong B., Introduction to In Situ Forming Hydrogels for Biomedical Applications, *In-Situ Gelling Polymers*, Series in BioEngineering, Singapore, Springer 2015
- [8] Das A., Gupta B.K., Nath B., Mucoadhesive Polymeric Hydrogels for Nasal Delivery of Penciclovir, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* Vol. 2 (12), pp. 158-166, December, 2012
- [9] Formulating Hydroalcoholic Gels with Carbopol[®] Polymers, Lubrizol, TDS 2009
- [10] Hoare T.R., Kohane D.S., Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer*, Volume 49, Issue 8, 15 April 2008, Pages 1993–2007
- [11] CTFA: Guidelines on stability testing of cosmetic products, 2004
- [12] CPMP/ICH/2736/99 Note for guidance stability testing : Stability testing of new drug substances and products, 2003

- [13] Pharmacopoea Bohemica ČL 2005
- [14] Tonga Z., Longxing N., Linga J., Antibacterial peptide nisin: A potential role in the inhibition of oral pathogenic bacteria, *Peptides* 60 (2014) 32–40
- [15] Brumfitt W., Salton M. R. J., Hamilton-Miller J. M. T., Nisin, alone and combined with peptidoglycan-modulating antibiotics: activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and vancomycin-resistant enterococci, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* (2002) 50, 731–734
- [16] Destandau E., Krolukiewicz-Renimel, I., Abdellaoui, S., Cancellieri P., Fougère L., Toribio A., Landemarre L., Elfakir A., Bio-Guided Targeting for Preservative and Anti-Ageing Cosmetic Ingredient Development, *Cosmetics* 2014, 1, 14-28
- [17] Syed K. H. Gulrez, Saphwan Al-Assaf and Glyn O Phillips, Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*, 2011, 117-150
- [18] Namita S. Ruetsch, K., Ramaprasad R., Kamath Y., Stable environmentally sensitive cationic hydrogels for controlled delivery applications, *J. Cosmet. Sci.*, 61, 2010, 421–437
- [19] Shin J.M., Gwak J.W., Kamarajan P., Fenno J.C., Rickard A.H., Kapila Y.L., Biomedical Applications of Nisin, *J Appl Microbiol.* , 2015
- [20] Deis, R. 2000. Food Product Design. February 2000. www.foodproductdesign.com/articles/463/463_0200cs.html
- [21] Ko K.Z., Park S.R., Lee Ch.A. , Kim M., Analysis method for determination of nisin A and nisin Z in cow milk by using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Dairy Sci.* 98 :1435–1442
- [22] Li T., Tao J., Honk F., Study on The Inhibition Effect of Nisin, *The Journal of American Science*, 1(2), 2005
- [23] Kopermsub P., Mayen V., Warin C. , Nanoencapsulation of Nisin and Ethylenediaminetetraacetic Acid in Niosomes and Their Antibacterial Activity, *J. Sci. Res.* 4 (2), 457-465 (2012)
- [24] Kolarova Raskova Z., Hrabalikova M., Sedlarik V., Effect of Sodium Salicylate on the Viscoelastic Properties and Stability of Polyacrylate-Based Hydrogels for Medical Applications, *International Journal of Polymer Science*, 2016, 6p

[25] Tan Z., Luo, J., Liu F., Zhang O., Jia S., Effects of pH, Temperature, Storage Time, and Protective Agents on Nisin Antibacterial Stability, *Advances in Applied Biotechnology*, 333, 305-312

Lignin Sulfonic Acid crosslinked PVA leading to form PVA-LSA composites

Shrikant V. Bhagwat¹, I. Kuritka¹

¹ *Center of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, Zlin 76001, the Czech Republic*

Introduction:

Polyvinyl alcohol (PVA) is linear polyhydroxy nonchloro polymer known for its good oxygen barrier, mechanical, film forming and biocompatible properties. When it is cross linked or addition of fillers, lead to formation of hydrogel which is useful in many applications such as electrochemical cell membranes, membrane in water treatment, waste water treatment because of its selective ion transport and in batteries, biomedical applications and other application [1, 2]. Inorganic and polymeric materials for example, SWCNT, MWCNT, clay, metal oxides, Polyacrylic acid, Chitosan, PLA and cellulose were reported to be used to form hydrogel from PVA [2, 3-18]. Also cross linking is achieved through use of materials like formaldehyde, glutaraldehyde, dicarboxylic acids, esters, anhydrides and many more reagents [1, 17, 19, 20]. However, many of these cross linking materials are hazardous to environment. Therefore, there is need to use a filler or cross linking agent for PVA which will eco-friendly as well as will help to form hydrogel.

Lignin sulfonic acid (LSA) is product formed during wood pulping process by sulphite pulping process. It is polyelectrolytic in nature with good emulsifying, surface active and dispersing properties. It is used in commercial applications as food stabilizer, plasticizer, additive, dispersing agent and complexing agent. Formation of composite of PVA by the use of LSA is reported in the present work. Composites were analysed for density, viscosity, thermal behaviour and water uptake. Water uptake Studies showed that LSA acted as crosslinking agent for PVA and also it was observed presence of LSA in composite affected properties such as solution density, viscosity, glass transition temperature (T_g), temperature of melting (T_m) and crystallinity.

Materials and Methods:

All the chemicals Polyvinyl Alcohol (PVA, Fluka Chemicals, % hydrolysis- 98-99%, Mw- 67000 Dp- 1000), Lignin Sulfonic acid sodium salt (LSA, purity- 98%, Sigma Aldrich, Mw- 54000, Mn- 6000). Demineralized water was used throughout experiments.

Synthesis of Composite:

Composites between PVA and LSA were synthesized by simple wet chemical synthesis protocol. Typically, in a series of experiments, to the hot clear aqueous solution of PVA (5.0 g in 70 ml water), 30 ml aqueous solution of LSA (weight varied from 0.025 g to 1.0 g) was added under stirring. Solution mixture continued to heat and stir for three more hours, cooled down to room temperature. Solutions then tested for density and viscosity. For comparison purpose sample without LSA was prepared in the same method and labelled as pristine PVA.

Films were prepared by solution casting method by drying PVA-LSA solutions in an oven at 40° C. Density and Viscosity measurements were carried out by microviscometer Lovis 2000 ME and Densitymeter DMA 5000M (Anton Paar). Composites were analysed for FT-IR spectroscopy by Themoscientific FT-IR spectrophotometer (Nicolet iS5) in ATR mode using Ge crystal grating. Film samples were analyzed between 500 and 4000 cm^{-1} with 2cm^{-1} resolution. Thermal properties of Composite film samples were investigated by Thermal gravimetry analysis (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC) studies. TGA studies of the composite samples, were performed using TA Instruments (QP 5000 series USA) under nitrogen atmosphere. Samples were heated at the heating rate 10°C/min between 25 to 500°C while DSC studies were performed using Mettler Toludo (DSC1 Star System) Instrument with Star system software under nitrogen atmosphere at 10°C/min from 25 to 250°C. Water uptake and swelling studies were carried out by immersing the film samples in known volume of demineralized water at room temperature and weighing sample after 10 min. time till nearly constant weight of sample was obtained.

Results and Discussion:

Weight Gain and Swelling Studies

Weight gain studies and swelling studies at room temperature showed composite film samples were stable even after immersing for more than 72 hr than pristine PVA which was swelled and dissolved in water in 40 min. Water uptake for composite samples was between 200-250% and samples with higher weight of LSA showed high water uptake. Water uptake was calculated using equation

$$Q = \frac{W_t - W_0}{W_0} * 100 \quad [1]$$

Density and Viscosity

Density and Viscosity measurements of pristine PVA and PVA-LSA solutions showed that density increased while viscosity decreased as weight of LSA in composite was increased.

Because of polyelectrolytic nature of LSA, presence of LSA may leading to orientation PVA chains resulting in decrease in density. At the same time, it may be acting as plasticizer in the composite, which is increasing distance between PVA chains contributing to decrease in viscosity.

Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

TGA of PVA-LSA composite (Fig. 1) showed three steps, first step appeared between temperature 100 to 225 °C, second step found between 225 to 290 °C and third step at 300-390 °C. Removal of surface water was happened in first step for pristine PVA and PVA-LSA composite. Midpoint of the first step for PVA was found to be at 125 °C which shifted to higher temperature to 141 °C for composite and % weight loss was around the same for all samples.

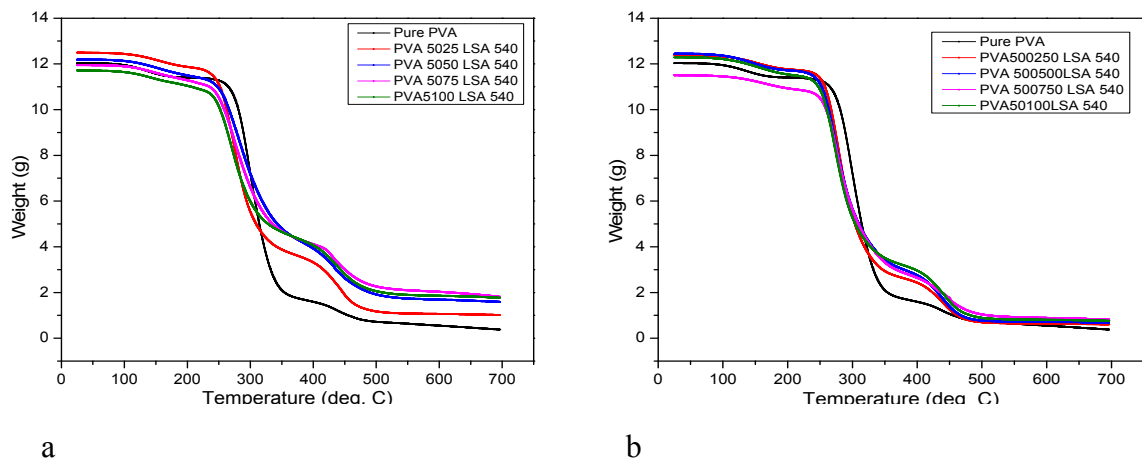


Fig. 1 a. TG curves for pristine PVA and PVA-LSA composites with LSA weight from 0.250 to 1.0 g and b. TG curves for pristine PVA and PVA-LSA composites with LSA weight 0.025 to 0.100 g

It is important to note that for higher weight of LSA sample the peak in the first step was divided in to two steps. Therefore, along with water removal, removal of some volatile organic compound indicating involvement of some other mechanism [20]. Second step the important step provided information about thermal stability of sample and thermal behaviour. Peak in the second step was gradually shifted to lower temperature for PVA-LSA composites upon increasing weight of LSA in composite. Shifting from 298 °C (pristine PVA) to 270 °C (PVA-LSA composites), implied that thermal stability of composite sample was decreased as weight of LSA was increased in the sample. Further, % weight loss was also found to decrease from 81 to 55%, which was reflected in third step, where in the ash content was

increased from 11 to 23%. Thus increase in ash content pointed towards the presence of crosslinking in the composite.

Heating cycle and cooling cycles in DSC of PVA and PVA-LSA composites showed two peaks and one peak respectively. In heating cycle, first peak appeared at 73°C

Table 2 Details of DSC analysis of PVA and PVA-LSA composites

Sample With wt of LSA (g)	Tc (°C)	Difference	Tg (°C)		Tm (°C)	Difference	% crystallinity
0.0	202.06	0	73.29	0	225.13	0	52
0.025	197.56	4.5	71.86	1.43	221.71	3.42	43
0.050	194.88	7.8	70.85	2.44	220.06	5.07	40
0.075	193.76	8.3	69.11	4.18	217.66	7.47	38
0.100	192.42	9.64	67.08	6.21	215.58	9.55	35
0.250	186.85	15.21	66.30	6.99	211.65	13.48	31
0.500	174.74	27.32	65.49	7.8	204.20	20.93	20
0.750	168.21	33.85	82.04	-8.75	201.66	23.47	16
1.00	162.12	39.94	83.17	-9.88	195.13	30	13

for Pristine PVA which can be assigned to glass transition temperature and second peak was appeared at 225 °C. It well known that pure PVA with 98-99% degree of hydrolysis showed Tg at 81°C and melting temperature at 225°C [21]. Effect of introduction of LSA in composite on Tg and Tm shown in Fig. 2 a and b. Glass transition temperature of composite was found to shift to from 73 to 65°C till weight of LSA was reached 0 up to 0.500 g and then shifted to higher to 83 °C (Fig. 2 a). Lowering of Tg is usual observation which is related to increase in the free volume throughout amorphous region which resulted from the physical crosslinking or crystallization process of PVA [22] However increase in Tg involved other process such as breaking of the polymer long chains.

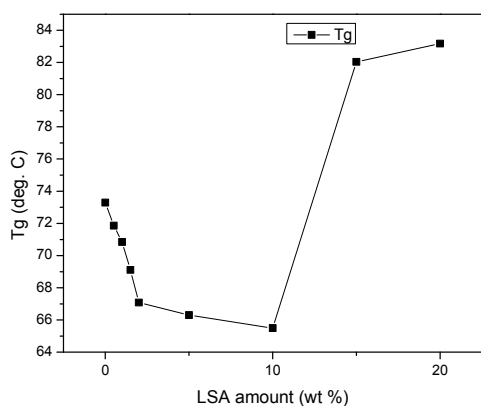


Fig. 2 a weight% of LSA Vs Tg

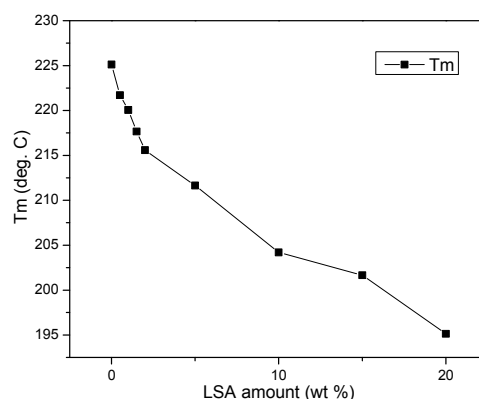


Fig.2 b Weight % of LSA Vs Tm

Results of temperature of melting T_m (Fig. 2 b) from DSC for pristine PVA and composite showed that T_m decreased gradually as per weight of LSA in composite from 225 °C to 195 °C. Theoretical calculations for crystallinity for PVA showed that for energy for melting of 100% crystalline PVA is 138 J/g [21]. Crystallinity calculations were calculated using equation

$$X_c = \frac{\Delta H_f(T_f)}{\Delta H_f^\circ(T_f^\circ)} \quad [12] \quad [2]$$

Where X_c = weight fraction of extent of crystallinity, $\Delta H_f^\circ(T_f^\circ)$ enthalpy and melting temperature of 100% crystalline PVA and $\Delta H_f(T_f)$ enthalpy and melting temperature of sample.

Calculations showed that PVA used in these experiments, was 48-50% crystalline however, as weight of LSA in the composite increased from 0 to 1.0 g crystallinity decreased from 48 to 13%. Exothermic peaks for melting in thermograms showed significant broadening. Broadening of peaks also supported the crystallinity calculations. As amorphous nature of composite rose, exothermic melting peak showed broadening.

FT-IR Spectroscopy

FT-IR spectrum of pristine PVA (Fig. 3) showed usual peaks. A broad Peak appearing between 3600-3000 cm^{-1} was assigned to hydroxyl group in PVA and surface water. Distinct absorption bands appearing at 2960-2900 cm^{-1} were assigned to antisymmetric (γ_{as}) and symmetric (γ_s) stretching bands of CH_2 groups in PVA. While symmetric stretching of CH group can be found at 2849 cm^{-1} . Residual acetate groups were appeared at 1716 and 1598 cm^{-1} and important peak that can be used for crystallinity calculation was found at 1142 cm^{-1} .

When LSA was introduced in PVA, new peaks along with peaks for PVA were found to be present in FT-IR spectra of composite (Fig. 3). Presence of LSA in the composite can be

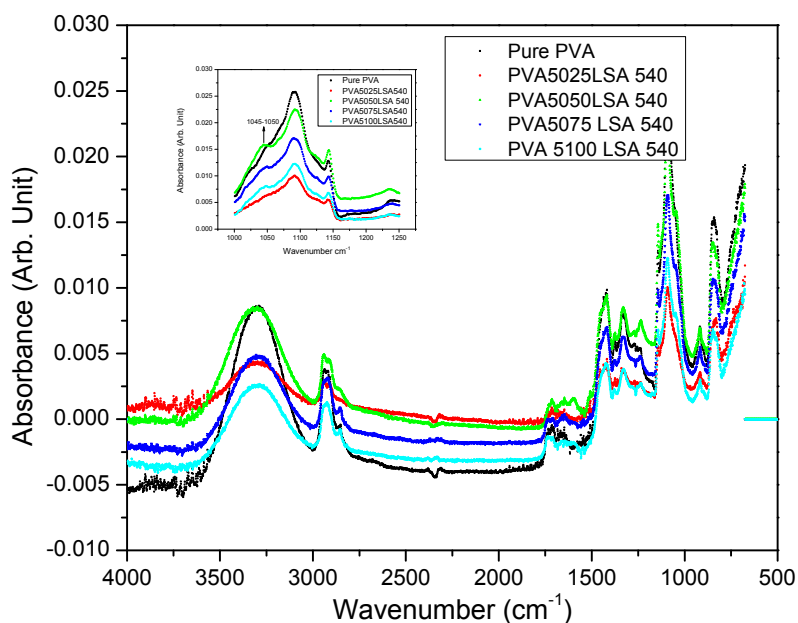


Fig. 2 FT-IR spectra of pristine PVA and composite.

confirmed from the peak at 1048 cm^{-1} assigned to vibrations in SO_3^- group and shown in inset of the fig. 3 [23]. Intensity of peak at 1142 cm^{-1} used for calculations showed lowering of intensity for composite confirming that crystallinity of composite sample was decreased and supported crystallinity calculations from DSC.

Conclusion:

Composites of PVA and LSA were prepared by simple wet chemical protocol. Introduction of LSA in PVA showed influence on density, viscosity, glass transition temperature T_g , temperature of melting T_m and crystallinity of composite. It was also found that LSA acts as crosslinking agent for the three dimensional network hydrogel formation in PVA-LSA composite which was evident from weight gain and swelling studies. Weight gain was found to be 200-250% in composite and stability of composite in water to be improved. Presence of LSA was evident from appearance of peak at 1042 cm^{-1} in FT-IR spectra of PCA-LSA composites. Thermal stability of composite was decreased due to introduction of LSA in composite concluded from TGA studies while DSC studied showed trend of decrease in T_g up to weight of 0.500 g of LSA and then increase in T_g . Temperature of melting found to decrease gradually as weight of LSA in composite was increased and same is true for crystallinity calculations.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic - Program NPU I (LO1504)

Reference

- [1] Balto B, Tran T, Hoang M, Xie Z. Prog Polym Sci 2009; 34:969.
- [2] Minhas MU, Ahmad M, Ali L, Sohail M. DARU J Pharma 2013; 12:44.
- [3] Zhang L, Wang Z, Xu C, Yi Li, Gao J, Wang W, Liu Y. J Mater Chem 2011; 21:10399.
- [4] Zhang X, Liu T, Sreekumar TV, Kumar S, Moore VC, Hauge RH, Smally RE. Nano Letters 2003; 3 (9): 1285.
- [5] Venckatesh R, Balachandaran K, Sivaraj R. Int Nano Lett 2012; 2:15.
- [6] Jamaluddin M, Masud MG, Ghosh A, Middy TR, Choudhari BK. Adv Sci Engin Med 2013; 5:126.
- [7] Ali MHM, Kahder MM, Khalid A, Saeed Al-Meer AS, Q Science Connect; 2013:1.
- [8] Bhavani S, Pavani Y, Ravi M, Kumar KK, Narsimharao VVR. Am. J Polym Sci 2013; 3(3): 56.
- [9] Yang CC, Lee YC. ECS Trans 2008; 13 (28): 1.
- [10] Kim DS, Park HB, Rhim JW, Lee YM. J Memb Sci 2004; 240: 37.
- [11] Guirguis OW, Moselhey MTH. Nat Sci 2012; 4: 57.
- [12] Shahep AM. Egypt J Solids 2008; 31 (1): 75.
- [13] Li W, Wu Q, Zhao X, Huang Z, Cao J, Li J, Liu S. Carbohydr Polym 2014; 113 (403): 10.
- [14] Priya B, Gupta VK, Pathania D, Singha AS. Carbohydr. Polym. 2014; 30(109):171.
- [15] Kouchak M, Naseri B, Boldaji SK, Iran J Basic Med Sci. 2014; 17(1): 14.
- [16] RXQW, Xin BJ, Xu J. Int J Polym Sci (2013); Article ID 903806, 6 pages,
- [17] Kumeta K, Nagashima I, Musui S, Mizoguchi K. J Appl Poly Sci 2003; 90: 2420.
- [18] Rohatgi CV, Dutta NK, Choudhuri NR. Nanomat 2015, 5: 398.
- [19] Han B, Li J, Chen C, Xu C, Vikramsinghe SR. Chem Engin Res Design 2003; 81 (10) :1385.
- [20] Rhim JW, Park HB, Lee CS, Jun JH, Kim DS, Lee YM. J Memb Sci 2004; 238:143.
- [21] Xu W, Liu C, Xue X, Su Y, Lv Y, Xing W, Lu T. Solid State Ion 2004; 171 :121.

[22] Kenawy ER, Kamoun EA, Mohyeldin MS, Melighy MAE, Arabian J Chem 2014; 7 (3): 372.

[23] Liang F, Song Y, Huang C, Zhang J, Chen B, Catal Comm 2013; 40: 93.

**Matematická analýza modifikace tvaru extruzního šneku za účelem zvýšení produkce
lehčených výrobků procesem vytlačování**

Roman Kolařík¹, Tomáš Sedláček¹*

¹ *Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída. T. Bati 5678, 760 01*

Zlín, Česká republika

**rkolarik@cps.utb.cz*

SOUHRN:

Předložená studie se zabývá predikcí vlivu tvaru šneku na teplotní profil zpracovávaného materiálu s využitím softwaru Ansys Academic Research Polyflow. Cílem modifikace tvaru šneku bylo zvýšení průtočného množství materiálu zvýšením počtu otáček při dosažení stávajícího teplotního profilu jako v případě standardního šneku, což vede ke zvýšení produkce lehčených výrobků. Modifikace tvaru šneku je založena na definovaném úhlu stoupání a definovaném tvaru, počtu a umístění otvorů ve šroubovici šneku, tak jak je popsáno v odborné literatuře [Fogarthy J. US Patent 6,015,227, Jan. 18, 2000]. Toková doména byla modelována v rotujícím souřadném systému (rotující válec a stacionární šnek) využívající metodu superpozice sítí a uvažující neizotermální procesní podmínky a neneutonskou polymerní taveninu popsanou Carreau-Yasuda modelem. Takto definovanou FEM analýzou bylo úspěšně dosaženo zvýšení hmotnostního průtoku modifikovanou doménou, což na základě těchto získaných poznatků přináší další možnosti v budoucích simulacích v této problematice.

**Mathematical analysis of screw design modification increasing production rate during
foam extrusion**

Roman Kolařík¹, Tomáš Sedláček¹*

¹ *Centre of polymer systems, Tomas Bata University in Zlin, trida T. Bati 5678, 760 01 Zlin,
Czech Republic*

**rkolarik@cps.utb.cz*

ABSTRACT:

In the presented study, the influence of screw design on temperature profile of processed material has been predicted by using the ANSYS Academic Research Polyflow package. The aim of the screw design modification has been to increase flow rate of the material by increasing the screw speed while achieving the temperature profile as in the case of standard

screw, which leads to increase of the output of foam products. Modification of the screw design is based on defined pitch angle and defined shape, number and location of holes in the flight of the screw, as described in the literature [Fogarthy J. US Patent 6,015,227, Jan. 18, 2000]. Flow domain has been modeled in a rotating coordinate system (rotating cylinder and stationary screw) using the Mesh Superposition Technique and considering non-isothermal processing conditions and non-Newtonian behavior of the polymer melt described by the Carreau-Yasuda model. The defined FEM analysis successfully contributed to increase of the mass flow rate through the modified flow domain, which opens up the possibilities for future simulations of this issue.

1. Introduction

Extrusion of foam products is mainly focused on change of recipe or processing parameters with respect to porous structure of final products [1-6]. On the other hand, there is a lack of knowledge about the modification of screw design to increase the output in contrast to the standard screw designs [7-11]. Modification of screws is based on defined cross-flight holes contributing to better heat transfer and strong elongation flow reflected in efficient mixing and lower power consumption. Particular number, shape and location of these cross-flight holes are critical for efficient usage of the screw design, usually proposed for polystyrene, polyethylene or polypropylene foam extrusion. The most commonly used screw for foam extrusion is called Turbo Screw with defined square cross-flight holes protected by U.S. patents [8-10].

The main goal of this work is to investigate whether it is possible to mathematically propose a screw design with cross-flight holes in order to increase the output of foam products having a comparable temperature profile with standard screw design.

2. Mathematical Modeling

Non-Newtonian behavior of the polymer melt is taken into account through the constitutive equation derived from the generalized Newtonian model [12]

$$\tau = 2\eta(\dot{\gamma}, T)D \quad (1)$$

where τ is the extra stress tensor, η is the viscosity dependence on shear rate, $\dot{\gamma}$, and temperature, T , and D represents the deformation rate tensor.

In order to describe shear dependence of viscosity, the Carreau-Yasuda model was applied in the following form:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})[1 + (\lambda\dot{\gamma})^b]^{\frac{n-1}{b}} \quad (2)$$

where b is a generalized Newtonian model parameter, n is the power law index, λ is relaxation time and η_{∞} represents viscosity of Newtonian fluid at high shear rates.

In order to describe temperature dependence of viscosity, Arrhenius law was applied in the following form:

$$H(T) = \exp\left[\alpha\left(\frac{1}{T-T_0} - \frac{1}{T_{\alpha}-T_0}\right)\right] \quad (3)$$

where α is the material coefficient linked to the activation energy of the material, T_{α} is the reference temperature and T_0 is the scaling temperature (absolute temperature).

The assumption about the non-isothermal process is supported by taking into account the equation of energy in the following form [13]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(U + \frac{1}{2}v^2\right) = -\left[\nabla\rho\vec{v}\left(U + \frac{1}{2}v^2\right)\right] - \nabla\vec{q} + \rho(\vec{v}\cdot\vec{g}) - p\vec{v} - \nabla[\tau\cdot\vec{v}] + \Phi \quad (4)$$

where the expression $\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(U + \frac{1}{2}v^2\right)$ describes change in energy, term $\left[\nabla\rho\vec{v}\left(U + \frac{1}{2}v^2\right)\right]$ represents change in energy through convection, $\nabla\vec{q}$ expresses change in energy due to heat conduction, $\rho(\vec{v}\cdot\vec{g})$ describes work from gravitational forces, $p\vec{v}$ describes work due to pressure forces, $\nabla[\tau\cdot\vec{v}]$ describes work from viscous forces, and Φ expresses change in internal energy due to heat sources.

3. Experimental

In this work, mathematical simulation of extrusion process was carried out on a standard screw design with 0.1m in diameter and 1m in length with screw revolutions equal to 10 rpm producing mass flow rate equal to 0.04kg/h. Then, the screw design was modified by two created flights around the screw, where one starts from the beginning of the screw and another one is displaced by 0.07 m. Moreover, change in a screw pitch was performed (from 0.25m to 0.5m) as well as change in a flight design, where holes of elliptical shape were created along

the screw. Such holes are situated every 90° around the screw. Diameter of every hole is equal to 0.01m and length of every hole is equal to 0.022m. In the case of the modified screw, revolutions of the screw were increased to 16 rpm leading to 0.06kg/h.

The investigated flow domain was modeled in a rotating coordinate system (rotating cylinder and stationary screw) using the Mesh Superposition Technique (MST) and considering non-isothermal processing conditions and non-Newtonian behavior of the polymer melt described by the Carreau-Yasuda model. In this paper, the following parameters of this model were used: $\eta_0 = 1000$ Pa.s, $\eta_\infty = 0$ Pa.s, $n = 0.5002$, $a = 0.94496$, $\lambda = 75$ s. Temperature dependence of viscosity was determined using Arrhenius law, where material coefficient, α , is equal to 6000K. Temperature of the polymer melt entering to the flow domain was set to 180°C . Heaters, surrounding the flow domain, were set to 150°C . During a simulation of extrusion process, viscous heating and heat flux were taken into account. The polymer melt is characterized by a density of 700 kg/m^3 , thermal conductivity of 0.45 W/mK and heat capacity per unit mass of 2000 J/KgK . In the case of screw material characterization, density of 7850 kg/m^3 , thermal conductivity of 50 W/mK and heat capacity per unit mass of 460 J/KgK were included. As it was mentioned above, the screw is stated to be stationary and the cylinder, describing material movement, is taken into account as the rotating part of the flow domain. During the simulation, a linear interpolation between elements of velocity, temperature and pressure was applied.

4. Results and Discussion

At the beginning, mathematical simulation taking standard screw design into account was performed (see Fig. 1a). Screw dimensions and flight shape are mentioned above. In order to reach higher output during a foam extrusion, modification of this screw design has been suggested according to above described changes and then calculated (see Fig. 1b). The results of the mathematical simulations performed by ANSYS Academic Research Polyflow package are summarized in Fig. 2. As can be seen, temperature profile of the modified screw design reached lower values of temperature along the screw even the modified screw is working with higher speed, which leads to a required higher output during a foam extrusion.

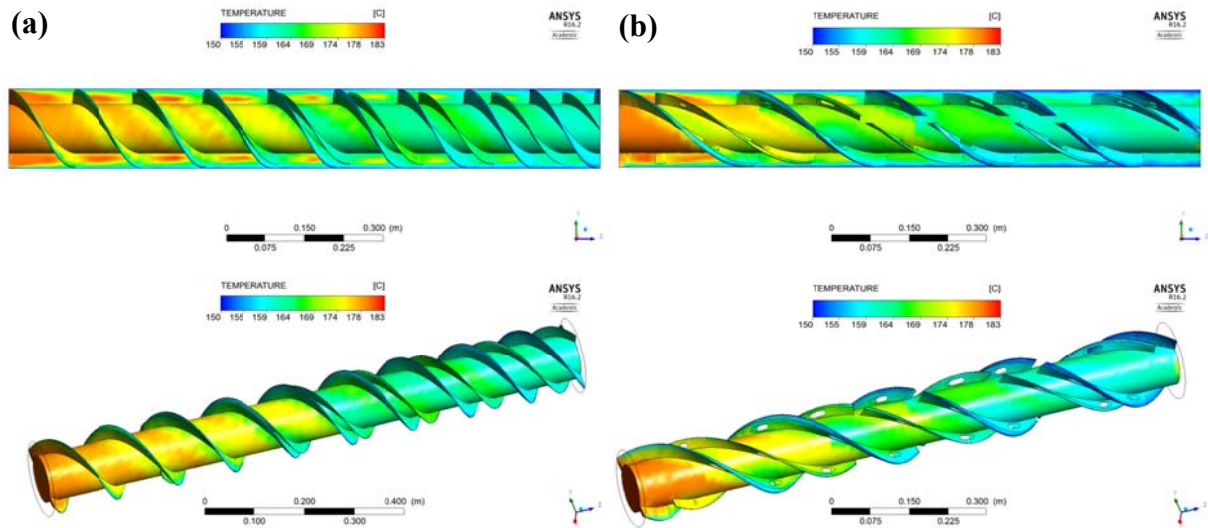


Fig. 1. Temperature profile along (a) standard screw design, (b) modified screw design.

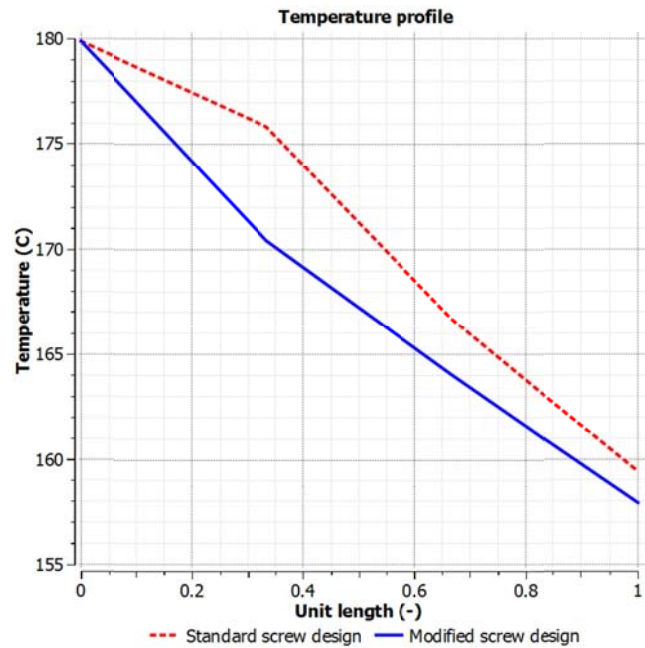


Fig. 2. Comparison of temperature profiles along standard screw design working at 10 rpm (upper curve) and modified screw design working at 16 rpm (lower curve).

5. Conclusion

In this work, comparison of a standard screw design and modified screw design with cross-flight holes has been performed. It has been revealed that the temperature profiles of both screws are similar even in case that the modified screw operates with higher speed in order to reach required higher output. Thus, the modified screw design has been successfully proposed.

Acknowledgements

This publication was written with support of the project Technology Agency of the Czech Republic (TAČR) "Centre of Advanced Polymeric and Composite Materials" (TE 01020216). This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

References

- [1] Nikitine C, Rodier E, Sauceau M, Fages J. Chem Eng Res Design 2009;87:809.
- [2] Park CB, Behraves AH, Venter RD. Polym Eng Sci 1998;38:1812.
- [3] Han X, Koelling KW, Tomasko DL, Lee LJ. Polym Eng Sci 2002;42:2094.
- [4] Liao Q, Tsui A, Billington S, Frank CW. Polym Eng Sci 2012;52:1495.
- [5] Lee PC, Naguib HE, Park CB, Wang J. Polym Eng Sci 2005;45:1445.
- [6] Chong TH, Ha YW, Jeong DJ. Polym Eng Sci 2003;43:1337.
- [7] <http://www.foamtekcorp.com/html/foam-extruder-screw-design.htm>
- [8] Fogarthy J. US Patent 6,015,227, Jan. 18, 2000.
- [9] Fogarthy J. US Patent 6,062,718, May. 16, 2000.
- [10] Fogarthy J. US Patent 6,609,818, Aug. 26, 2003.
- [11] <http://www.davis-standard.com/extrusion-us/wp-content/uploads/company/publications-documents/Foam%20Extrusion%20Systems.pdf>
- [12] Carreau PJ, De Kee DCR, Chhabra RP. Rheology of Polymeric Systems. Germany:Carl Hanser Verlag; 1997.
- [13] Michaeli W. Extrusion dies for plastic and rubber: design and engineering computations (third edition). Germany:Hanser Publishers; 2003.

Mikropásková anténa na bázi nanočástic stříbra natištěná na polymerním substrátu

*Jiří Matyáš *, Robert Olejník, Petr Slobodian, Lukáš Münster a Pavel Urbánek
Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T.
Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika
e-mail: matyas@cps.utb.cz

Abstrakt

Tento článek popisuje použití technologie inkoustového tisku ke zhotovení antény na polymerním substrátu. Příspěvek je zaměřený na přípravu inkoustu pro vytištění homogenní, elektricky vodivé vrstvy, vytištěné na bázi nanočástic stříbra. Velikost připravených stříbrných nanočástic je v rozmezí od 50 do 200 nm v průměru. Použití technologie inkoustového tisku na flexibilní polymerní substrát nabízí zajímavé uplatnění u aplikací s vysokými nároky na ohebnost. Mezi takové aplikace patří, například nositelná elektronika. U nositelné elektroniky jsou kladeny důrazy na funkčnost spojenou s odolností jednotlivých součástí. Námi vytvořená anténa může být součástí velkého množství nositelných elektronických zařízení. Technologie inkoustového tisku v kombinaci s polymerním substrátem umožňuje vytvoření složitějších tvarů substrátů i křivek pro zhotovení antén, které naleznou široké uplatnění nejen v nositelné elektronice, ale také v plastových krytech u přenosných komunikačních zařízení využívajících MIMO technologii, kde je nutné dodržet mezi jednotlivými anténami požadovanou vzdálenost $\lambda/2$.

Klíčová slova: anténa, nanočástice stříbra, PET, nositelná elektronika

1. Úvod

Elektronická zařízení používají pasivní antény pro přenos informací mezi uživatelem a sítí, případně si zařízení vyměňují informace mezi sebou a to bez zásahu uživatele, například M2M (Machine to Machine) komunikace. Tyto takzvané pasivní antény se používají u velkého množství elektronických zařízení s důrazem na přenosná zařízení. Nejčastěji se s nimi můžeme setkat u mobilních telefonů, tabletů, vysílaček, notebooků, navigací a v neposlední řadě i u nositelné elektroniky. Nositelná elektronika klade vysoké nároky na flexibilitu použitých materiálů.

Pasivní anténu lze vyrobit z velkého množství elektricky vodivých materiálů. Nicméně ne všechny elektricky vodivé materiály, které se v elektrotechnice používají, jsou vhodné k výrobě antén o nízké hmotnosti a vysoké flexibilitě [1]. V současné době se převážně používají takzvané mikropáskové antény využívající nejčastěji měděné materiály a jejich nejrůznější tvarové modifikace, mezi které patří například měděné folie, měděné plíšky,

vrstvy na nejrůznějších substrátech například známý substrát FR-4 a keramické substráty [2-3]. U některých typů komunikačních zařízení je možné se setkat i s jinými anténami, které využívají například meandrové nerezové konstrukce v kombinaci s krycími plasty. Použití základního konstrukčního materiálu má velký a rozhodující vliv na parametry antény [4]. V současné době používané materiály v anténní technice mají sice využitelné parametry, ale schopnost ukotvit tyto, již vyráběné antény, do polymerních substrátů je nízká. V tomto článku popisujeme řešení antény ukotvené na PET (Polyethylentereftalát) substrátu. Toto řešení je nové a unikátní v tom, že je možné antény vyrobit pomocí vodivé vrstvy z námi vyrobených nanočástic stříbra a následně je možné provádět další reprodukce beze změn geometrie antény. Nanočástice stříbra jsou nanoseny na PET substrát metodu inkoustového tisku a to tak, aby bylo možné je zakomponovat přímo do plastových pouzder používaných k ochraně nositelné elektroniky [5-9].

2. Experimentální část

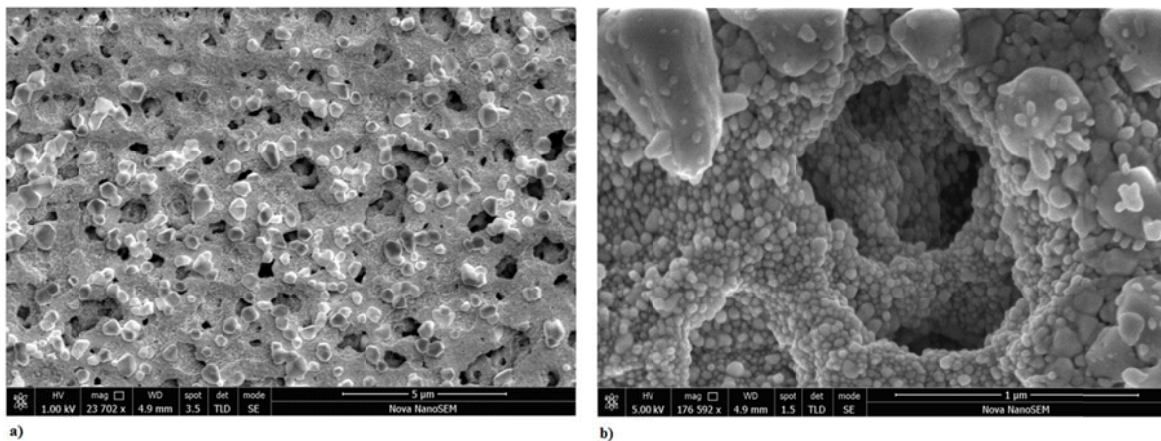
Anténa byla vytvořena za použití inkoustové tiskárny FUJIFILM Dimatix DMP-2800 (Obr. 1). Pro nanášení materiálu, jenž tvořil tištěnou elektroniku, byl zvolen PET substrát (Novacentrix novele IJ-220) o tloušťce PET podkladu 150 μm .

Připravený inkoust byl založen na koncentrované a stabilizované suspenzi nanočástice stříbra; vysoce koncentrovaná disperze těchto nanočástic ($\sim 25 \text{ hm}\%$) byla připravena za použití solvotermální syntézy vysrážením nanočástic z roztoku dusičnanu stříbrného, organického srážecího činidla a polymerního aditiva, které posloužilo jako stabilizační činidlo v reakční směsi. K odstranění jakýchkoliv organických zbytků z procesu syntézy byly nanočástice stříbra promyty ethanolem a nadále uchovány ve stabilizované disperzi roztoku. Ke snímkování takto připravených materiálů bylo využito skenovací elektronové mikroskopie (FEI Nova NanoSEM 450), která ukázala přítomnost kulovitých nebo polyhedrálních částic s průměrem v rozmezí 20-200 nm (Obr. 2). Dalším krokem byla příprava inkoustu. Nanočástice byly dispergovány v deionizované vodě za použití ultrazvukového homogenizátoru UZ SONOPULS HD 2070. Pro dosažení dobré disperze nanočástic v roztoku bylo přidáno 0,1 ml disperzního stabilizátoru k 10 ml disperzní kapaliny s následným přidavkem 25 hm% nanočástic; viskozita konečného inkoustu se pohybovala v rozmezí od 8 do 12 cPs, což jsou hodnoty vhodné pro ink-jet printing. Cartridge typu DMP 2800 byla naplněna připraveným inkoustem a anténa byla úspěšně natištěna na PET podklad. Tiskové podmínky procesu byly nastaveny následovně: teplota cartridge byla 35 °C, teplota substrátu 45 °C k dosažení dobrého spékání kapky na substrátu. Po procesu tisknutí byla anténa sušena

ve vakuové sušárně při teplotě 120 °C po dobu 20 minut pro sesintrování nanočástic a tím k vytvoření kompaktní vrstvy [10-15].



Obr. 1. Proces inkoustového tisku flexibilní antény na PET substrát.

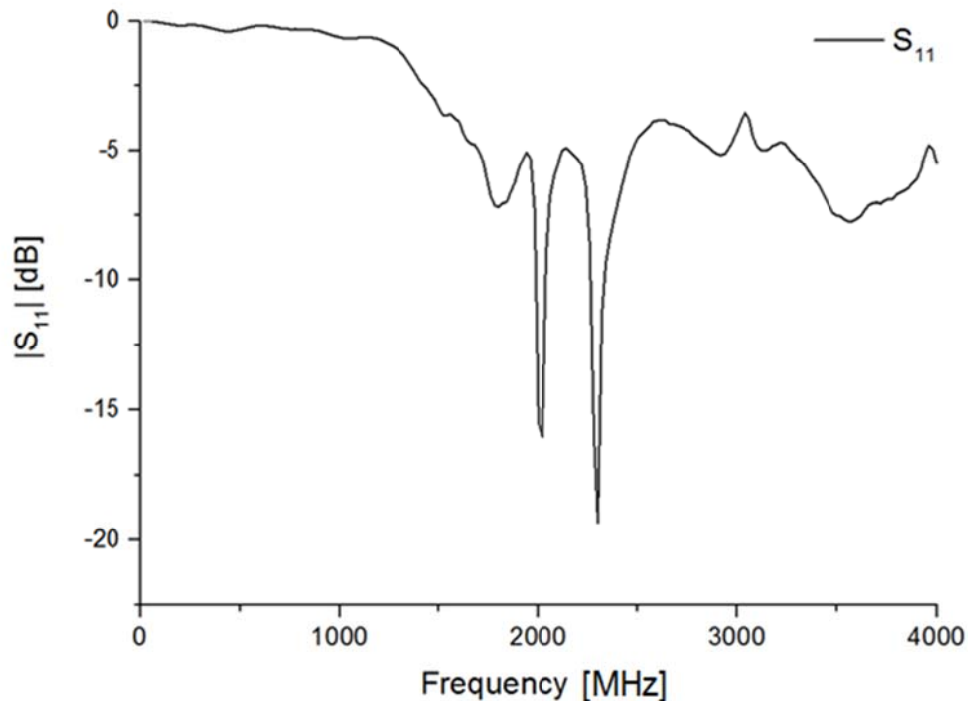


Obr. 2. a) SEM mikroskopie struktury stříbrného inkoustu na PET substrátu o rozlišení 5 µm tisku b) detail nanočástic stříbra, zde je vidět jak jsou nanočástice stříbra vzájemně propojeny, tento snímek dokazuje vysokou vodivost tištěné vrstvy, rozlišení snímku je 1 µm.

3. Výsledky a diskuze

Anténa byla měřena v bezodrazové komoře pomocí spektrálního analyzátoru (N9912A FieldFox Handheld RF Analyzer) s měřicím rozsahem od 2MHz do 4 GHz. Pomocí tohoto spektrálního analyzátoru byl změřen parametr S_{11} , který stanovuje pro jaké frekvence je anténa impedančně nejlépe přizpůsobena. Rozměr tištěné vrstvy antény je 9 x 26 mm (Obr. 4). Celková hmotnost vytištěné antény je 0,208 g. Rozměr PET substrátu je 18 x 36 mm. Zemní rovina antény je vyrobena z měděného FR-4 substrátu o rozměru 65 x 75 mm. Všechny naměřené hodnoty (Obr. 3) ukazují, že použití PET substrátu a nanočástic stříbra v

kombinaci s technologií inkoustového tisku patří mezi perspektivní materiály. Kombinací těchto materiálů bylo docíleno velmi efektivní konstrukce mikropáskové antény.



Obr. 3. Tento graf reprezentuje činitel odrazu S_{11} , (vyjádřen v dB) v závislosti na frekvenci s přizpůsobeními na 2,02 GHz a 2,3 GHz.

Tištěná anténa je impedančně přizpůsobena pro kmitočty 2,02 GHz, (-16,02 dB) a 2,3 GHz, (-19,33 dB). Z těchto naměřených parametrů můžeme říci, že se jedná o anténu pracující ve více frekvenčních pásmech. Před samotným tiskem celkové geometrie antény nejsme schopni přesně stanovit, jakých skutečných hodnot bude tištěná anténa dosahovat při reálných měřeních. Je mnoho parametrů, které mohou účinnost antény velmi ovlivnit. Mezi tyto parametry patří to, aby byla tištěná vrstva dostatečně homogenní. Homogenita tištěné vrstvy má velký vliv na kvalitu výsledné mikropáskové antény. Obecně platí, že u tenkých vrstev tištěných pomocí inkoustového tisku je dosažení velmi dobré homogenity problematické. Toto lze eliminovat kvalitní přípravou elektricky vodivého inkoustu. A to tak, aby použité částice vytvořily co možná nejlepší homogenní strukturu, tak jak je možné vidět z mikroskopických snímků SEM (Obr. 2).



Obr. 4. Fotografie vyrobené antény pomocí inkoustového tisku.

Hlavní tištěná část antény je pomocí stříbrné elektricky vodivé pasty spojena pomocí koaxiálního kabelu s impedancí 50 Ohm. Tento koaxiální kabel je zakončen zlaceným micro SMA konektorem. Spoj mezi vrstvou ze stříbrných nanočástic je spojen pomocí elektricky vodivé stříbrné pasty. Hlavním důvodem použití stříbrné pasty je především minimalizace přechodových ztrát při přechodu mezi koaxiálním vedením a samotnou mikropáskovou anténou. PET substráty neumožňují provádět spoje pomocí technologie pájení cínem, proto byla volena tato metoda, která se nám osvědčila jakožto velmi efektivní a rychlá při experimentálních měřeních naprosto postačující.

Naměřené hodnoty na frekvencích 2,02 GHz, (-16,02 dB), 2,3 GHz, (-19,33 dB) umožní využití antény v nejrůznějších aplikacích. Hlavní předností je také to, že PET substrát je velmi tenký a celá anténa je velmi lehká. Hmotnost je taky jedno z důležitých konstrukčních kritérií pro využití v nositelné elektronice. Všechna provedená měření byla provedena v bezodrazové komoře, což potlačuje zkreslení výsledků.

5. Závěr

Naším hlavním cílem bylo prověřit funkčnost námi vyrobeného stříbrného inkoustu na bázi nanočástic stříbra a tento inkoust použít ke konstrukci pasivní mikropáskové antény, která by našla uplatnění zejména v aplikacích kladoucích důraz na nízkou hmotnost a flexibilitu. Mezi další výhody této antény lze zmínit možnost implementace do krytů zařízení na bázi polymerů, mezi které PET také patří. Tímto by se dal ušetřit prostor při konstrukci zařízení.

Tímto by rovněž došlo k dodržení podmínek o zachování potřebné vzdálenosti mezi jednotlivými anténami. Například u multi-antenních MIMO systémů, kdy u koncových uživatelských komunikačních zařízeních musíme respektovat vzdálenost $\lambda/2$. Dodržení parametru $\lambda/2$, který určuje vzdálenost mezi jednotlivými anténami, klade vysoké nároky na anténní konstrukce a jejich miniaturizaci z důvodů lepší optimalizace využití omezeného fyzického prostoru zařízení, do něhož mají být antény implementovány. Z těchto důvodů považujeme námi vyhotovenou anténu za přínosnou a originální. Nově zaváděné standardy mobilních sítí, jako je například standard Long Term Evolution-Advanced (LTE-A), počítají s možností využití více antén, a to i v poměru MIMO 4x4 antény, což bude vyžadovat optimalizaci rozložení jednotlivých antén, tak aby nedocházelo mezi nimi k nežádoucím interferencím.

Poděkování

Tento článek byl podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

Reference

- [1] Yang L., Rida A. and Tentzeris M. 2009 Design and Development of RFID and RFID-Enabled Sensors on Flexible Low Cost Substrates 1st ed. (San Rafael, CA: Morgan & Claypool Publishers) 16
- [2] Gupta K., Garg R., Bahl I. and Bhartia P. 1996 Microstrip Lines and Slotlines 2nd ed. (Norwood, MA: Artech House) 108
- [3] Garg R., Bhartia P., Bahl I. and Ittipiboon A. 2001 Microstrip Antenna Design Handbook 1st ed. (Norwood, MA: Artech House) 339
- [4] Methley S. 2009 Essentials of Wireless Mesh Networking (Cambridge, U.K.: Cambridge University Press) 184
- [5] Georgiadis A., Collado A., Kim S., Lee H. and Tentzeris M. M. IEEE MTT-S Int.
- [6] Yoon H. K., Yoon Y. J., Kim H. and Lee C. H. 2011 IET Microwaves Antennas Propag. 5 1463
- [7] Betancourt D. and Castan J. 2013 Prog. Electromagn. Res. C 38 129
- [8] Forrest S. R. 2004 Nature 428 911
- [9] Wang L., Guo Y.-X., Salam B., and Lu C. W. A. IEEE Asia–Pacific Conf. Antennas and Propagation, 2012 239
- [10] Chang C. J., Hung S. T., Lin C. K., Chen C. Y., and Kuo E. H. 2010 Thin Solid Films 519 1693

- [11]Magdassi S. 2010 The Chemistry of Inkjet Inks (Singapore: World Scientific) 283
- [12]Siden J., Fein M. K., Koptug A. and Nilsson H. E. 2007 IET Microwaves Antennas Propag. 1 401
- [13] Perelaer J., Klokkenburg M., Hendriks C. E., and Schubert U. S. 2009 Adv. Mater. 21 4830
- [14]Matyas J., Olejnik R., Vlcek K., Slobodian P., Urbanek P., Krcmar P. and Munster L. 2015 Adv. Mater. Res. 1101 245
- [15]Dang M. C., Dang T. M. D. and Fribourg-Blanc E. 2013 Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4 015009

Multi-functional polymer composites with integrated nanostructured carbon nanotubes as sensing films

Petr Slobodian^{1*}, Silvia Lloret Pertegás², Ralf Schledjewski², Jiří Matyáš¹, Robert Olejník¹, Pavel Říha³

¹*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University, Trida T. Bati 5678, 760 01 Zlin, Czech Republic*

²*Christian Doppler Laboratory for High efficient Composite Processing at Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Franz-Josef-Straße 18, Austria*

³*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences, Pod Patankou 30/5, 166 12 Prague 6, Czech Republic*

*e-mail:slobodian@cps.utb.cz

Abstract

Carbon nanotubes are exceptional nano-objects with respect to their remarkable properties, holding great potential in new polymeric materials design with unique characteristics. To illustrate it, the conventional glass reinforced epoxy composite is combined with a layer of entangled network of carbon nanotubes deposited on polyurethane non-woven membrane. The prepared nano-composite is studied for their diverse multi-functional applications involving extension and compression strain sensing composite, remoulding by means of resistance Joule heating and radiating as a planar micro strip antenna operating at frequencies of 2MHz up to 4 GHz.

1. Introduction

Although the nano-materials and nano-composites are recently in the center of intense attention of scientists around the world their obvious but still only supposed potential is not yet expended. Surprisingly layered nano-composite materials exhibits simultaneous multi-functionality beyond conventional properties followed usually by researchers as capability of gas sensing, detection of applied strain or stress, thermoelectric phenomenon, selectivity for vapor permeation, interaction with electromagnetic field or remoulding by Joule heating. The electrical conductivity of entangled networks of carbon nanotubes may be changed by their straining due to changes in a contact resistance of nanotube junctions [1-3]. The network combine with polymers can be used for detection of deformation in elongation [4,5] or compression [6] which was found to be sensitive and reversible with sufficient durability in the dynamic loadings measured by a macroscopic electrical resistance change. The electrically conductive materials composed of carbon nanotubes and polymeric

nanocomposites are capable to interact with electro-magnetic field in the course of so called passive micro-strip antenna which receives or broadcasts data signal [7]. The resonance frequency and the gain rise up from the nanostructured hierarchy of the composite and its chemical nature. When electrical current is applied to the electrically conductive carbon based mats or polymeric composites their temperature increases and materials are easy deformable. The Joule heating depends on the composite morphology and can be also further stimulated by proper carbon functionalization [8].

In this paper strain sensitive layer based on carbon nanotube network was incorporated into conventional glass reinforced epoxy composite. The multi-functionality of this solution was then tested as extension and compression strain sensing composite, remodeling by means of resistance Joule heating and radiating as a planar micro strip antenna operating at frequencies of 2MHz up to 4 GHz.

2. Experimental

Materials

Strain sensitive layer based on carbon nanotubes/polyurethane semi-product further incorporated into epoxy/glass fibres sheets was prepared as thermoplastic polyurethane (TPU) based composite with layered network of entangled multi-walled carbon nanotubes. Polyurethane, Desmopan 385S was used supplied by Bayer MaterialScience. Desmopan 385S is a polyester based thermoplastic polyurethane elastomer. The limited information on TPU properties provided by the manufacturer reveal mass density 1200 kg/m³, injection molding temperature 210 - 230 °C, shore hardness 85 (method A), ultimate tensile strength 40 MPa and strain at break 450 %.

The active sensory layer is a network formed by entangled multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The nanotubes were purchased from Sun Nanotech Co. Ltd., and are product of chemical vapour deposition of acetylene. According to the supplier, the nanotube diameter is 10-30 nm, length 1-10 μ m, the purity ~ 90% and the volume resistivity 0.12 Ω cm. Further information on the nanotubes were obtained by means of the transmission electron microscopy (TEM) analysis presented in our previous paper [8]. From the corresponding micrographs the diameter of individual nanotubes was determined to be between 10 and 60 nm, their length from tenths of micron up to 3 μ m. The multi-wall consists of about 15-35 rolled layers of graphene.

Electrospinning process

TPU non-woven filtering membranes were prepared by using solution of Desmopan 385S and the multi-jet electrospinning machine (SPUR a.s., Czech Republic) [6]. The polyurethane granules were dissolved in a mixture of dimethyl formamide/methyl isobutyl ketone with volume ratio 3:1. The polymer weight concentration was 16 %. In order to optimize the electrospinning process, NaCl was added to adjust electrical conductivity to 30 $\mu\text{s/cm}$. The distance of the steel multi-jet spinning electrode and the steel plate as the collecting electrode of the electrospinning equipment (SPUR a.s., Czech Republic) was 180 mm. The total number of nozzles was 18, the length of nozzles 30 mm, the distance between nozzles 20 mm, the nozzle internal diameter 1.2 mm and the outer diameter 2.2 mm. The electric voltage was set to 75 kV (Matusada DC power supply), the flow rate of polyurethane solution in one nozzle 1.6 $\mu\text{l/min}$. The final thickness of TPU non-woven filters was about 200 μm .

Polyurethane/MWCNT semi-product composite

Aqueous dispersion of MWCNTs was prepared by sonication in apparatus UZ Sonopuls HD 2070 kit for 15 minutes at room temperature. The nanotube concentration in the suspension was 0.3 wt.%. Dispersion contained also surfactants, namely sodium dodecyl sulfate and 1-pentanol with concentration 0.1M and 0.14M, respectively. Moreover, NaOH aqueous solution was added to adjust *pH* to 10. For making an entangled MWCNT network, a porous polyurethane membrane and a vacuum filtration method was used. 30 ml of homogenized dispersion was filtered through the funnel of diameter 90 mm. The prepared MWCNT network was washed several times with deionized water (65 °C), afterwards by methanol in situ and dried between two filtration papers for 24 hours.

Epoxy/glass fiber composite with MWCNT/PU layer

Composite sheets were manufactured with EPIKOTETM resin, and EPIKURETM RIMH 1366 as curing agent. Carbon nanotubes films were placed in between the layers of the material, according to requirements of the tests. After placing the glass fibre according to the requirements, a peel ply is applied to cover the sample in order to peel the laminate easily after curing. On the top of the set-up, with the same dimensions of our sample, flow aid is placed, and the spiral hoses, which are used for extraction or resin supply, mounted and fixed with adhesive to both sides of the preform. Last step is cover whole system with the vacuum

foil, and final vacuum test is done in order to avoid any leak. Each laminate was cured during 24 hours at room temperature.

Analysis

MWCNTs were analyzed via TEM using the microscope JEOL JEM 2010 at the accelerating voltage of 160 kV. The sample for TEM was fabricated on 300 mesh copper grid with a carbon film (SPI, USA) from MWCNT dispersion in acetone, prepared by ultrasonication, and dried. TPU filtering membrane and MWCNT/TPU composites were analysed by scanning electron microscope (SEM) NOVA NanoSEM 450 (FEI). For the observation, the regime of secondary electrons was chosen.

Measurement of electrical resistance

The change of electrical resistance of Epoxy/glass fibre composite with MWCNT/TPU layer during mechanical extension/relaxation cycles were measured lengthwise by the two-point with help of Multiplex datalogger 34980A.

3. Results

SEM and TEM analyses of used MWCNTs, TPU filtering membrane and of the upper surface of prepared MWCNT layer are presented in Fig. 1

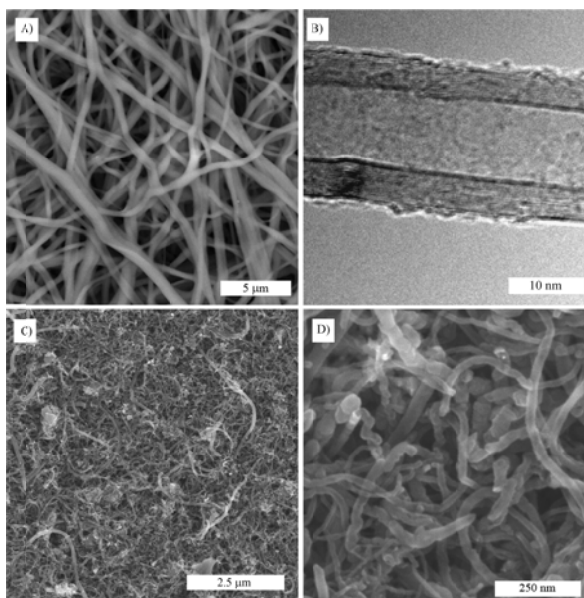


Fig. 1 A) SEM micrograph of polyurethane non-woven filtering membrane, B) TEM micrograph of used nanotubes, C) SEM image of the surface of entangled MWCNT network, D) SEM detailed view of the surface of entangled MWCNT network.

Layered composite structure based on MWCNT network deposited on TPU filtering membrane was incorporated into epoxy/glass fiber composite, see Fig. 2 part a. Two Cu electrodes were attached to monitor macroscopic resistance of MWCNT strip or for applying of electrical voltage. Schematic illustration describing the typical positioning of MWCNT strip through the thickness of epoxy/glass fiber composite is shown in Fig. 2 part b.



Fig. 2 a) An example of the test specimen which consist of MWCNT/TPU layer (black) laminated into epoxy/glass fiber composite with attached Cu electrodes. Part b) Schematic illustration of epoxy/glass fiber composite (8 layers glass fiber unidirectional) with MWCNT/TPU strain sensing layer (black stripe) used for bending tests.

3.1. Resistance based detection of applied strain

The results of the measurements testing simultaneously resistance change of epoxy/glass fiber composite with incorporate MWCNT strain sensitive layer are presented in Fig. 3. MWCNT/TPU strain sensitive layer, placed to neutral strain axis of the composite and bended to different sides, measures extension or compression of MWCNT/PU layer.

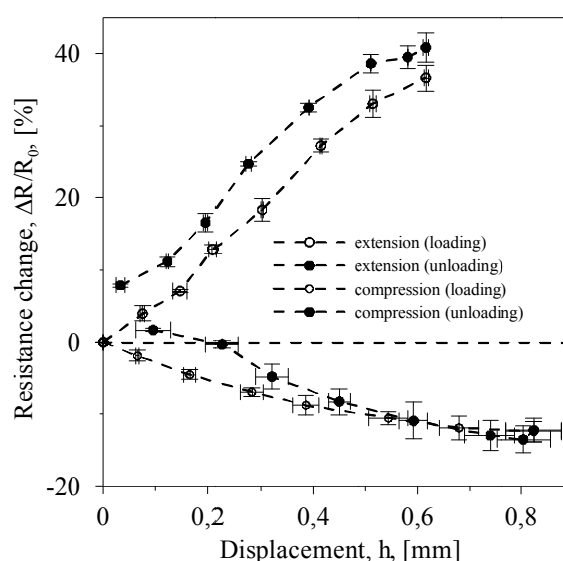


Fig. 3 Dependence of resistance change on specimen displacement during three bending tests of epoxy/glass fibre composite with MWCNT/TPU layer (specimen length 24.4 mm).

Extension of the sensitive layer leads to reversible resistance increase and the compression leads to layer reversible resistance decrease. Resistance changes are defined as the relative resistance change $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$, where R_0 is the electrical resistance of the laminate before the first elongation, and R is the resistance of elongated laminate. In the course of strain cycles, some irreversible changes in displacement and the relative resistance are observed due to possible irreversible damage of the electrically conductive MWCNT network.

3.2. Joule heating - resistive heating

Epoxy/glass fibre composites with MWCNT/TPU layer were tested also for their possible use as inner resistive composite heating.



Fig. 4 Schematic illustration of epoxy/glass fiber composite (Four layers glass fiber bidirectional (textile)) with MWCNT/TPU (black stripe) used for Joule heating tests.

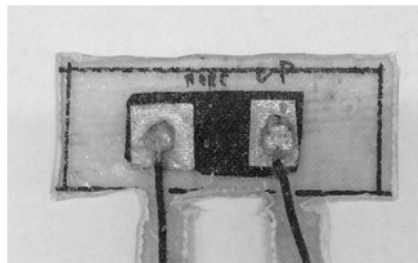


Fig. 5 MWCNT/TPU layer (black) laminated into epoxy/glass fiber composite with attached Cu electrodes used for Joule heating tests.

DC voltage was applied to specimen and the evolution of its surface temperature was recorded by means of thermographic camera, Figs. 6,7. The data clearly demonstrate possible use of that composite structure for self-heating by applied external voltage.

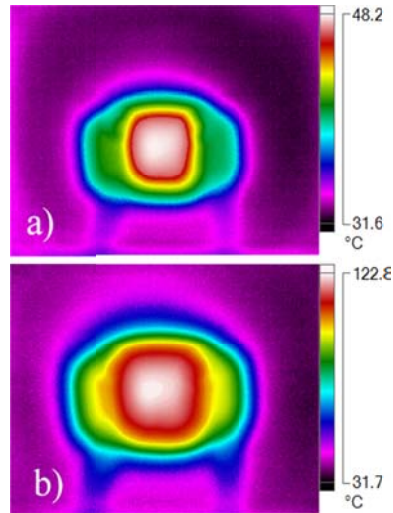


Fig. 6 Visualization of temperature distribution in self-heated epoxy/glass fiber composite with MWCNT/TPU layer by thermographic camera.

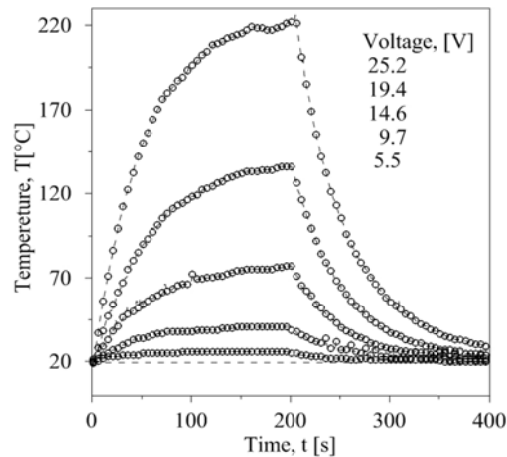


Fig. 7 Time dependence of epoxy/MWCNT layered composite surface temperature for different electrical potential indicated.

3.3. Epoxy/glass fiber composite with MWCNT/TPU layer passive antenna

The radiation of the antenna was measured in the anechoic chamber using the N9912A FieldFox Handheld RF Analyzer capable of measuring within the bandwidth range of 2MHz up to 4 GHz. The graph in Fig. 8 represents the S11 parameter. The impedance of the printed antenna is matched for frequencies of 1.64 GHz, (-11.69 dB), 2.2 GHz, (-13.54 dB), 2.9 GHz, (-17.47 dB), and 3.6 GHz, (-18.29 dB). The measured parameters show that the antenna operates in multiple frequency bands; thus it is called a multiband antenna. The size of the antenna is 20×36 mm, the total weight of the antenna is 1.3 g.

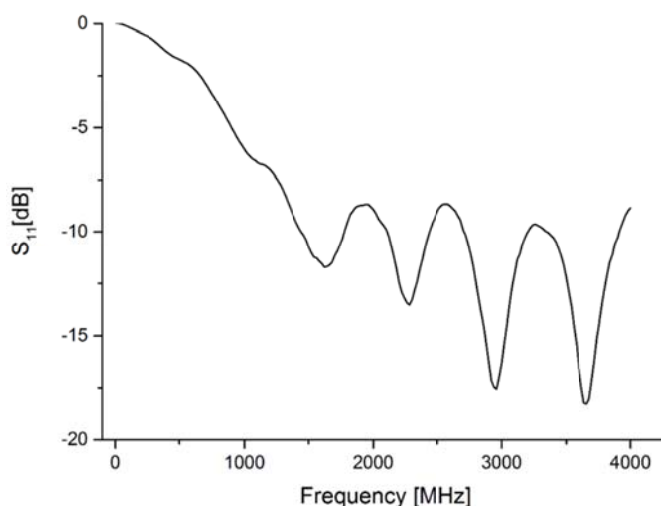


Fig. 8 S_{11} impedance of the proposed MWCNT/TPU composite antenna.

4. Conclusions

Possible multi-functions of epoxy-glass reinforced composite laminate with incorporated multi-walled carbon nanotube layer were tested. It was found that this structure can reversibly detect both compressive or elongation strain. Moreover, the incorporated MWCNT layer can also be used for resistive heating of the structure or is capable to interact with electromagnetic field in the course of its use as a passive micro-strip antenna.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic by project KONTAKT II Czech-Austrian mobility (7AMB16AT033) and by – Program NPU I (LO1504).

References

1. Allaoui A, Hoa SV, Evesque P, Bai J. Electronic transport in carbon nanotube tangles under compression: The role of contact resistance. *Scripta Mater* 2009;61(6):628-631.
2. Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Cvelbar U., Saha P., Enhancing effect of KMnO₄ oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electromechanical properties of composite, *Composites Science and Technology* 81, 2013, pp. 54-60

3. P. Slobodian, P. Riha, and P. Saha, A highly-deformable composite composed of an entangled network of electrically-conductive carbon-nanotubes embedded in elastic polyurethane, *Carbon*, vol. 50, pp. 3446-3453, 2012.
4. Rein M.D., Breuer O., Wagner H.D., Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices, *Composites Science and Technology* 71(3) 373-381, 2011.
5. De la Vega A, Kinloch IA, Young RJ, Bauhofer W. Simultaneous global and local strain sensing in SWCNT-epoxy composites by Raman and impedance spectroscopy. *Composites Science and Technology* 2011;71:160-166.
6. Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Saha P.. Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks. *Journal of Materials Science* 46(9), 3186-3190 (2011)
7. Kamyshny A., Magdassi S., Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* 10(17) 17, 3515-3535, 2014.
8. Prolongo S.G., Del Rosario G., Urena A., *Polymer Engineering and Science* 54(9), 1976-1982, 2014.

VYUŽITÍ RENTGENOVÉ POČÍTAČOVÉ MIKRO A NANOTOMOGRAFIE PRO ANALÝZU VNITŘNÍ STRUKTURY MATERIÁLŮ VE 3D

USING OF X-RAY COMPUTED MICRO AND NANOTOMOGRAPHY FOR ANALYSIS FOR INNER STRUCTURE OF MATERIALS IN 3D

M.Šejnohová¹, J.Dvořák², T. Zikmund¹, J. Kouřil¹, J. Kaiser^{1,2}

¹*Středoevropský technologický institut (CEITEC VUT), Vysoké učení technické v Brně,
Technická 10, 616 00 Brno*

²*Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně,
Technická 2896/2, 616 69 Brno*

Anotace:

V článku jsou prezentovány možnosti využití rentgenové počítačové mikro a nanotomografie (mikro a nano CT), které dosahují vysokého prostorového rozlišení. Jako názorná ukázka pro měření a analýzu dat byl vybrán vzorek polypropylenu se skleněnými vlákny s cílem určit orientaci vláken.

Annotation:

In this paper we present the utilization possibilities of X-ray computed micro and nanotomography (micro and nano CT) with high spatial resolution. As a demonstration for measurement and data analysis, a sample of polypropylene with glass fibers was chosen in order to determine an orientation of fibers.

Klíčová slova: *počítačová tomografie, mikro CT, nano CT, metrologie, nedestruktivní defektoskopie.*

Keywords: *Computed tomography, micro CT, nano CT, metrology, non-destructive defectoscopy.*

1. Úvod

Rentgenová počítačová tomografie (computed tomography, CT) je moderní zobrazovací metoda, která slouží k nedestruktivní vizualizaci a analýze předmětů. Technika umožňuje s využitím rentgenového záření zobrazit vnitřní strukturu předmětu v sérii řezů, aniž by došlo k jeho poškození. Tato metoda je rozšířená především v lékařství, kde se začala využívat v sedmdesátých letech minulého století. První tomograf pro průmyslové aplikace s dostatečnou přesností byl veřejnosti představen až v roce 2005. [2]

Rentgenové záření je elektromagnetické záření o vysokých frekvencích (10^{16} – 10^{19} Hz). Vzniká v rentgenové trubici a po jeho absorpci měřeným objektem dopadá na detektor. Ze všech úhlů natočení předmětu od 0° do 180° je snímáno několik set až několik málo tisíc dvourozměrných rentgenových snímků. Ze získaných projekcí jsou pomocí matematických metod rekonstruovány 16 bitové obrazy, které představují virtuální řezy vzorkem tzv. tomografické řezy. Lze tak získat trojrozměrnou informaci o měřeném objektu. Na rozdíl od lékařských aplikací, je možné v industriální tomografii ozařovat objekty delší dobu, řádově hodiny a dosahuje se lepší přesnosti a rozlišení. Rozlišení se pohybuje kolem $1/1000$ rozměru skenované části vzorku a představuje až o dva řády lepší rozlišení oproti lékařskému CT. Také fyzické uspořádání je také jiné. V lékařském tomografu pacient leží na místě a zdroj s detektorem se otáčí kolem něj, ale v industriálním se otáčí objekt a rentgenová trubice s

detektorem je stacionární.

Mikrotomografie je počítačová tomografie, která umožňuje snímat vnitřní strukturu trojrozměrných předmětů s rozlišením na úrovni jednotek až desítek mikrometrů. Využívá se pro zjištění tvaru vnějších a vnitřních struktur, nehomogenit, prasklin nebo porozity materiálu. Mikro CT nachází kromě různých vědních oborů uplatnění i v celé řadě průmyslových odvětví, včetně strojírenství, elektrotechniky a stavebního průmyslu. V posledních letech se začíná využívat také nano CT, pomocí které je možné získat informaci o vnitřní struktuře řádu několika set nanometrů. Nanotomograf lze využít především pro biologické aplikace, dále také pro přesnější analýzu orientace nanovláken, topografii struktur různých hornin nebo inicializaci a průběh trhlin v materiálech. [1] [2]

V tomto článku je popsáno vybavení laboratoře rentgenové mikro a nanotomografie, možnosti analýz výsledných dat a uvedeny příklady aplikací.

2. Laboratoř rentgenové mikro a nano počítačové tomografie

První impulz pro započítí výzkumu a užívání mikro CT a podobných technik na Ústavu fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně vycházel z potřeby nedestruktivně identifikovat vhodné roviny řezu pro prvkové mapování různých vzorků, především technikou LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy). Výzkumná skupina laboratoře Laserové spektroskopie se začala zabývat vývojem mikro CT techniky v návaznosti na spolupráci se Synchrotronem Elettra v Itálii, která probíhá od roku 2005. Také na základě této, ale i dalších spoluprací a výzkumných projektů realizovaných na dalších synchrotronech v Evropě bylo přistoupeno k vytvoření nové laboratoře v rámci struktur vědeckého centra CEITEC. Laboratoř rentgenové mikro a nanotomografie je vybavena unikátní mikrotomografickou stanicí GE v|tome|x L 240, která je v plném provozu od září 2012. V říjnu 2014 proběhla instalace nového CT přístroje Rigaku nano3DX, který dosahuje rozlišení úrovně několika set nanometrů. Na podzim roku 2015 byl v rámci projektu AdMaS pořízen mikrotomografický přístroj GE phoenix v|tome|x m, který laboratoř také využívá. Tento mikrotomograf je vybaven rentgenovou trubicí s urychlovacím napětím 300 kV a umožňuje tak prozářit vzorky větší než pomocí trubice 240 kV GE v|tome|x L 240. [1] [3]

V rámci laboratoře se postupně rozrůstá výzkumná skupina pro experimentální výzkum v oblasti rentgenové mikro a nanotomografie, který zahrnuje vývoj i aplikace tomografických metod v různých oblastech. Důležitým úspěchem roku 2016 je otevření první laboratoře s přímým přesahem do průmyslu ve městě Kunštát. Tato nová laboratoř vznikla přímo v provozních prostorech výrobní společnosti Best – Business, a.s., která výzkumníkům částečně poskytla i své vybavení. Výsledky vědecké práce tak budou moci být bezprostředně uvedené do praxe. [3]

Základní parametry přístrojů tomografické laboratoře jsou následující:

GE phoenix v|tome|x L240

- 7-osý manipulační systém na masivním žulovém bloku
- Plochý digitální detektor GE“DXR 250” s unikátním kontrastním rozlišením a dynamikou 1:10000 (zvýraznění kontrastu)
- Klimatizovaný ochranný kabinet

- Klastř složený ze 4 GPU – pro rychlejší rekonstrukci 3D CT dat
- 240kV/320W mikrofokus RTG trubice
- 180kV/15W nanofokus RTG trubice
- Maximální velikost vzorku – Ø500 x 800 mm (rozhodující je velikost opsaného válce),
- hmotnost 50 kg,
- < 2 µm (rozměru voxelu) pro 240kV tubici, do 1 µm (180 kV trubici)

GE phoenix v|tome|x m

- 5-osý manipulační systém na masivním žulovém bloku
- Plochý digitální detektor GE“DXR” s unikátním kontrastním rozlišením a dynamikou 1:10000 (zvýraznění kontrastu)
- Klastř složený ze 4 GPU – pro rychlejší rekonstrukci 3D CT dat
- 300kV/500W mikrofokus RTG trubice
- Maximální velikost vzorku : 360 mm x 600 mm (rozhodující je velikost opsaného válce)
- Hmotnost 50 kg,
- Minimální rozměr voxelu 1 µm
- Plánovaná modernizace na metrologický přístroj splňující směrnici VDI 2630, s přesností 4+L/100 µm

K analýze dat se využívá 3D vizualizační software-u Volume Graphics Studio Max 2.2, který je vybaven metrologickým modulem pro:

- souřadnicové měření,
- měření tloušťek stěn,
- analýzu defektů/porozit,
- porovnání nominálních a skutečných dat,
- rozšířenou analýzu pórovitosti/inkluzí.

Rigaku nano3DX

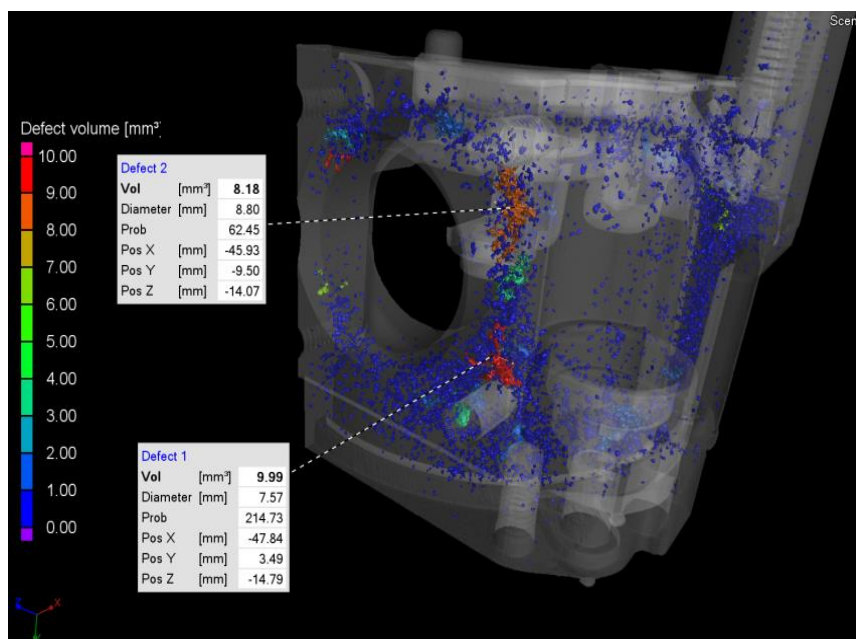
- 5-osý automatický manipulační stolek na vzorky
- přesnost osy rotace stolku <0,5 µm
- detektor CCD kamera speciálně upravená na rentgenové záření
- dynamický rozsah: 16 bitů
- počet pixelů: 3300 x 2500
- velikost pixelů: 0,27 µm nebo 2,2 µm
- zorné pole: 0,9 x 0,7 mm nebo 7,2 x 5,4 mm
- rotační terč Cr, Cu, Mo
- napětí RTG trubice: 20 – 50 kV

- proud RTG trubice: až do 30 mA

3. Analýza tomografických dat

3.1. Analýza pórů/defektů

Pomocí této analýzy je možné automaticky detekovat a vizualizovat póry/inkluze, které představují defekty v materiálu součástky. Pro jednotlivé póry je určen objem, pozice, velikost a povrch. K výstupům je přidána statistika velikosti defektů, celkové procento porozity a histogram objemu defektů. Na základě objemu je vygenerováno barevné kódování. [1]



Obrázek 1: 3D vizualizace transparentního povrchu odlitku a distribuce detekovaných defektů.

3.3. Analýza pórů/inkluzí dle průmyslových standardů

P 201/VW 50097

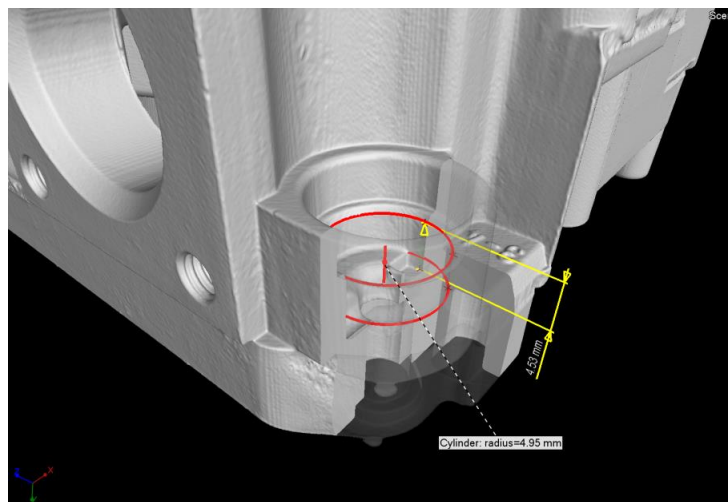
Tento nástroj umožňuje analyzovat součástky podle standardů P201 definovaných asociací VDG (German Association of Foundry Specialists) na základě vnitřních norem Volkswagenu VW/50097. Lze tak rychlým způsobem analyzovat póry obsažené v materiálu. [1]



Obrázek 2: Tomografický řez odlitku hliníkové slitiny. Žlutými oblastmi jsou zobrazeny detekované póry této oblasti. Porozita je D10/2.5 dle normy VW50097.

3.4. Měření rozměrů, geometrických tolerancí

S využitím modulu souřadnicového měření lze určit povrch objektu na základě prahovacích hodnot podle lokálních stupňů šedi. Extrahovaný povrch je možné exportovat jako množinu bodů nebo STL soubor a importovat do dalších softwarů. Pro měření rozměrů a geometrických tolerancí jsou k dispozici nástroje prokládající objemovými daty geometrické útvary viz obrázek 3. [1]



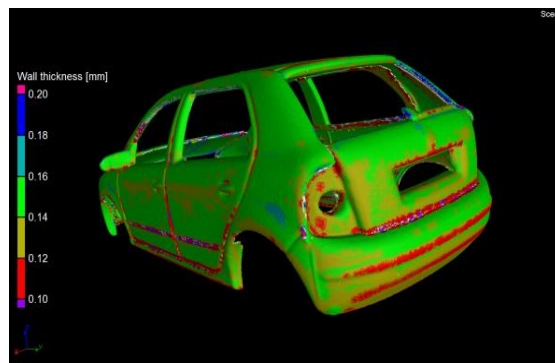
Obrázek 3: Určení vnitřního průměru díry pomocí proloženého válce.

3.5. Měření tloušťek

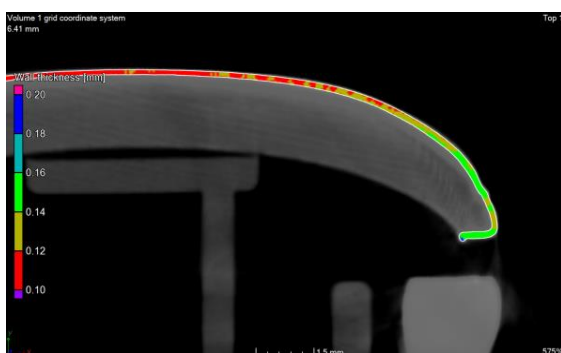
Pomocí této funkce lze zkoumat tloušťku stěny v definovaném intervalu mezi minimální a maximální přípustnou tloušťkou. Výsledky jsou barevně kódovány a zobrazeny v tomografických řezech i ve 3D modelu. Metodu je možné využít i pro analýzu šířky mezer. [1]



(a)



(b)

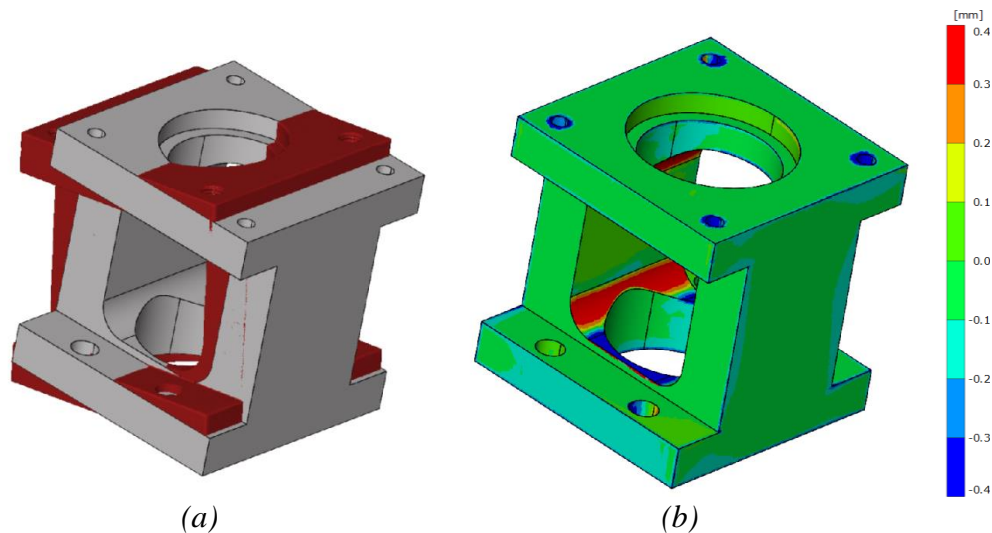


(c)

Obrázek 4: Kovový rám modelu Fabie vyšetřený pomocí analýzy tloušťky stěn. (a) Originální 3D model, (b) analýza tloušťky stěn znázorněná ve 3D modelu, (c) analýza tloušťky stěn v řezu.

3.6. Srovnání nominálního (CAD) a skutečného (povrch z CT dat) modelu

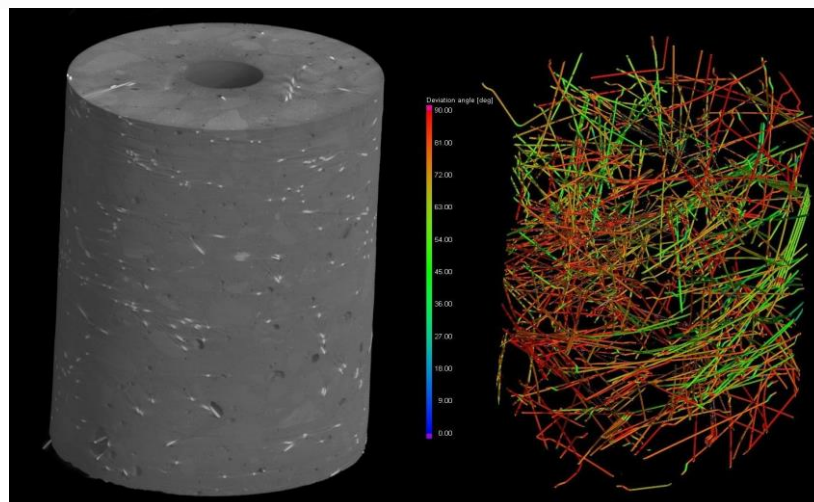
Funkce srovnávání modelů umožňuje přímé srovnání povrchu objektu tomografických dat a CAD. Modely jsou na sebe sesazeny buď pomocí referenčních ploch specifikovaných technickou dokumentací, nebo např. algoritmem best-fit. Menší nebo větší rozměry jsou určovány po celém extrahovaném povrchu. Rozdíly jsou barevně kódovány podle velikosti. [1]



Obrázek 5: Srovnání CAD modelu příruby s STL modelem. Sesazení modelů je realizováno metodou best-fit. (a) Nesesazené modely, (b) sesazené modely.

3.7. Analýza vlákný zpevněných kompozitů

S využitím modulu analýzy vlákný zpevněných kompozitů je možné získat mnoho důležitých informací o struktuře materiálu kompozitů. Může být spočítána lokální a globální orientace a koncentrace vláken, odchylka od předem definované referenční orientace, lokální orientace vláken do roviny projekce a řada dalších statistických parametrů jako např. distribuce vláken. Výsledky lze zobrazit a zaznamenat například pomocí barevného odlišení zobrazení vláken ve 2D a ve 3D nebo histogramu znázorňujícího distribuci vláken na základě orientace. [3]

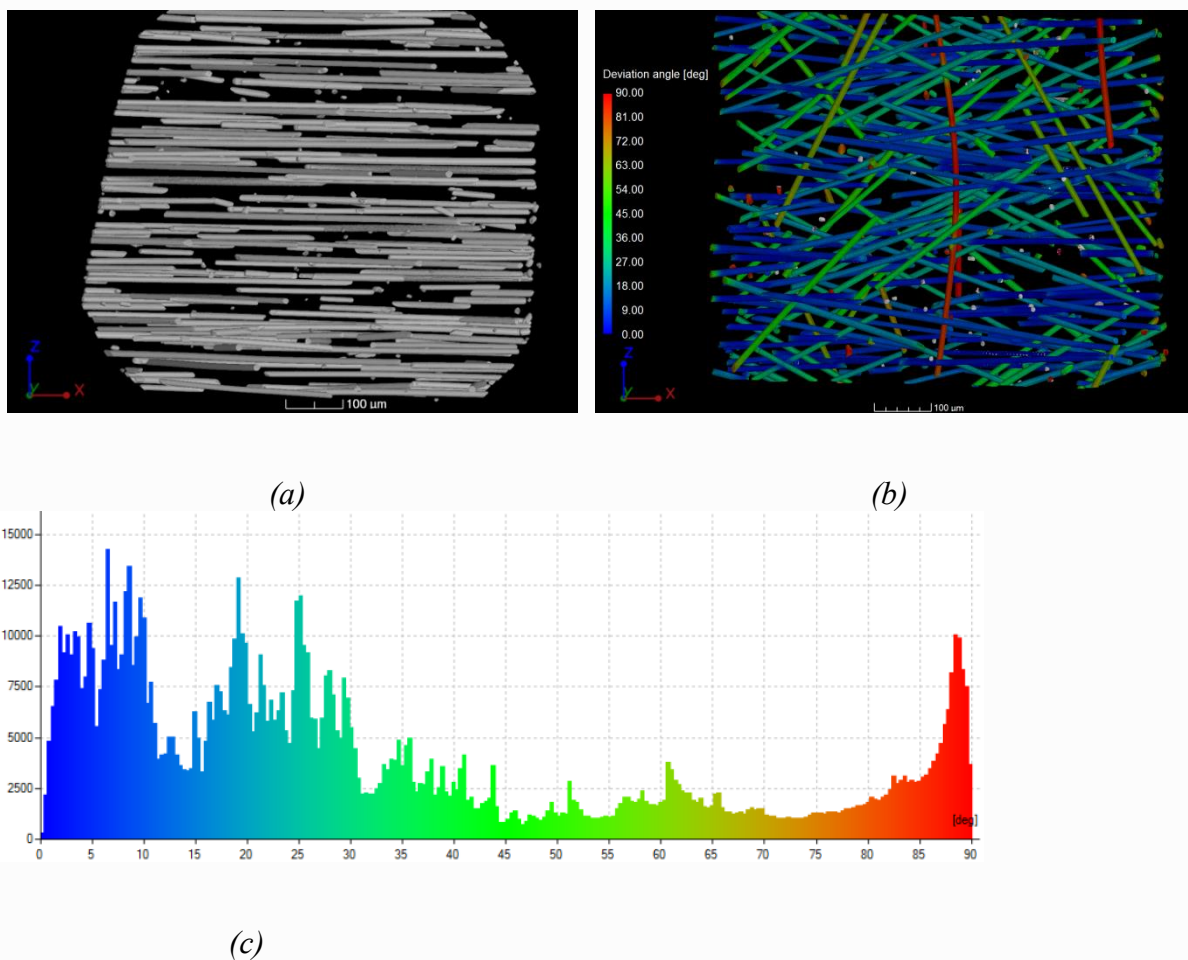


Obrázek 6: Barevně znázorněná orientace vláken betonové výztuže. Červená barva znázorňuje horizontální a modrá barva vertikální orientaci.

4. Měření polypropylenu se skleněnými vlákny

V laboratoři rentgenové mikro a nanotomografie bylo realizováno měření polypropylenu se skleněnými vlákny na tomografické stanici Rigaku Nano3DX. Cílem analýzy na kompozitním materiálu bylo určení orientace skleněných vláken, které měly v průměru cca 12 μm . Pro dosažení vysokého rozlišení (v tomto případě 0,53 μm) bylo nutné vzorek minimálně ve dvou rozměrech zmenšit pod jeden milimetr. Ze vzorku byl vyřezán kvádr, který byl broušením zmenšený na rozměry 0,5 \times 0,5 \times 2 mm. Časová náročnost tomografického měření byla 60 minut. Analýza orientace vláken proběhla v software VG Studio MAX.

Jak je vidět z pohledu na 3D model v obrázku 7(a), všechna vlákna leží v rovnoběžných rovinách kolmých na osu Y. Dále byla provedena analýza orientace vláken v rovinách kolmých na osu Y. Barevná stupnice v obrázku 7(b) znázorňuje úhel odchytky od směru v ose X. Tyto hodnoty jsou vyneseny do grafu 7(c), ze kterého je patrné, že vlákna orientovaná ve směru v ose X jsou ve vzorku nejčastěji zastoupena.



Obrázek 7: Polypropylen se skleněnými vlákny ve 3D s využitím modulu analýzy orientace vláken. (a) vlákna orientovaná v rovnoběžných rovinách kolmých na osu Y, (b) analýza orientace vláken v ose X, (c) graf hodnot analýzy orientace vláken v ose X.

5. Závěr

Rentgenová počítačová tomografie je moderní technika, která nachází využití v průmyslu pro nedestruktivní inspekci vnitřní struktury a metrologii.

V článku je představeno vybavení CT laboratoře na CEITECu, mezi které patří dvě mikroCT systémy od německého výrobce GE a také nanoCT systém od japonského výrobce Rigaku. Dále jsou představeny možnosti analýzy tomografických dat pomocí profesionálního nástroje VG studio MAX.

Díky této kombinaci přístrojů je laboratoř schopna analyzovat široké spektrum vzorků z různých průmyslových odvětví, jako např. mechanické, materiálové, elektronické a stavební inženýrství, v rámci kterých řeší vývoj, kvalitu produktů, kontrolu vnitřní i vnější struktury objektu a pomáhá řešit problémy s výrobou. Uplatňuje se však i ve vědecky zaměřených projektech z oboru potravinářství, lékařství, restaurátorství, archeologie, antropologie, forenzních věd, kriminologie, biologie.

Pro demonstraci možností nanoCT systému, který umožňuje dosáhnout voxelového rozlišení až 270 nm je uveden příklad analýzy vnitřní struktury polymeru tvrzeného skelnými vlákny o průměru 12 μm .

Poděkování

Výsledky tohoto výzkumu byly získány v rámci projektu CEITEC 2020 (LQ1601) za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci účelové podpory z prostředků Národního programu udržitelnosti II.

Literatura

- [1] ZIKMUND, T., PETRILAK, M., KAISER, J., Rentgenová počítačová tomografie pro analýzu odlitků, defektoskopii a kontrolu rozměrů, 2013.
- [2] MESSTECHNIK, W., Rentgenová tomografie v průmyslové měřicí technice, 2011, s. 4-14.
- [3] KALASOVÁ, D., KAREŠ, M., Laboratoř počítačové tomografie [online]. Únor 8, 2016 [cit. 2016-03-31]. Dostupné z <http://www.ctlab.cz/home/>

New carbon reinforced polypropylene compounds

Martin Obadal

Borealis Polyolefine GmbH

St-Peter-Strasse 25, 4020 Linz, Austria

martin.obadal@borealisgroup.com

Introduction

Today, each passenger car contains more than 60 kg of polypropylene based (PP) material. This fact is mainly arising from a variety of PP modifications based on the molecular and supermolecular design, use of high-performance fillers and additives or even on a blending with other polymers – these factors all together make from iPP the material interesting not only industrially but also scientifically. Particularly, PP based composites with mineral fillers or fibres have moved PP from the originally considered (many years ago) field of commodity polymeric materials into a full-value member of the engineering plastics pool next to polyamides, polyesters and others.

Three new carbon reinforced polypropylene (PP) grades which have been added to the leading-edge Borealis Fibremod technology portfolio are shifting the boundaries even further. Carbon fibre reinforced plastics have the potential to revolutionize mass automobile production because they enable lightweight construction while at the same time delivering high performance in a cost-competitive way.

- Fibremod™ CB201SY: 20% carbon fibre reinforced engineering PP with maximized performance strength-to-weight saving ratio (Density 990 kg/m³ / E-modulus 12 GPa)
- Fibremod™ CB301SY: 30% carbon fibre reinforced engineering PP with up to 40% weight saving potential when compared to other light-weight materials currently in use (Density 1060 kg/m³ / E-modulus 15 GPa)
- Fibremod™ CB401SY: 40% carbon fibre reinforced engineering PP providing ultra-high stiffness, thus enabling lighter weight, high performance plastics applications (Density 1130 kg/m³ / E-modulus 18,5 GPa)

Fibremod Carbon grades offer outstanding density to weight ratio, significant weight reduction potential, and increased functionalization and modularization of components. They are particularly suited for applications such as chain adjusters, pump housings, headlamp housings, oil pans, seat frames, arm rests, gear shifting gates and sunroof frames. Borealis has developed sophisticated application testing methods and standards, which, combined with its own modelling and simulation methodologies, make it possible to offer comprehensive support in development and implementation of applications – this will be in detail discussed during the presentation. Such approach minimizes the need for expensive prototyping and physical testing on the part of the customer.

Excellent combination of stiffness, strength and affordability

Fibremod Carbon compounds achieve a stiffness of up to 20,000 MPa, levels not previously seen in PP. This is combined with extremely low density. Comparing density and stiffness of various materials, the Figure 1 below depicts the Fibremod Carbon's superior performance versus lightweight metals like aluminium or magnesium. Compared to steel, it offers a lightweighting potential of more than 60%. This means components can be developed with similar or even higher stiffness and lower weight. For structural parts, the geometry can be adapted to best utilize the gain in stiffness, resulting in further weight-saving potential. Compared to other engineering polymers, high performance polymers, and conventional

lightweight materials, Fibremod Carbon grades are a cost-effective alternative and offer clear benefits (e.g. no contact corrosion or moisture absorption, suitability for economic injection processes) versus magnesium and carbon fibre reinforced polyamide. While the cost advantage versus PA6-GF30 is negligible, Fibremod however offers additional weight reduction potential of over 30%.

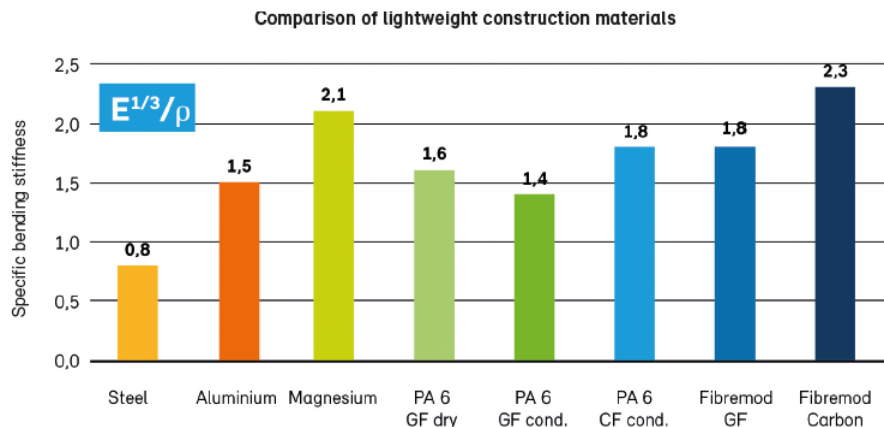


Figure 1. Specific bending stiffness of Fibremod with glass fibre (GF) and carbon fibre (CF) compared to conventional lightweight metals and polyamide (PA) solutions. © Borealis.

Conclusion

The polypropylene based materials (or more widely polyolefines) are still developing to cover increasing human expectations following global megatrends. In this specific case the carbon fibre filled polypropylene will contribute to the light weight design of the automotive parts favourably reducing car weight and consequently the amount of their emissions; the use of the Fibremod carbon fibre polypropylene composites in other technical areas for specific light weight constructions is also straightforward.

About Borealis

Borealis is a leading provider of innovative solutions in the fields of polyolefins, base chemicals and fertilizers. With headquarters in Vienna, Austria, Borealis currently employs around 6,500 and operates in over 120 countries. It generated EUR 8.3 billion in sales revenue in 2014. The International Petroleum Investment Company (IPIC) of Abu Dhabi owns 64% of the company, with the remaining 36% owned by OMV, an integrated, international oil and gas company. Borealis provides services and products to customers around the world in collaboration with Borouge, a joint venture with the Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC). Building on its proprietary Borstar® and Borlink™ technologies and 50 years of experience in polyolefins, Borealis and Borouge support key industries including infrastructure, automotive and advanced packaging. The Borouge 3 plant expansion in Abu Dhabi will be fully operational in 2015. Borouge 3 will deliver an additional 2.5 million tonnes of capacity when fully ramped up, bringing the total Borouge capacity to 4.5 million tonnes. Borealis and Borouge will then have approximately 8 million tonnes of polyolefin capacity. Borealis offers a wide range of base chemicals, including melamine, phenol, acetone, ethylene, propylene, butadiene and pygas, servicing a wide range of industries. Together with Borouge the two companies will produce approximately 6 million tonnes of Base Chemicals in 2015. Borealis also creates real value for the agricultural industry with a large portfolio of fertilizers and technical nitrogen products. The company distributes

approximately 5 million tonnes per year. Borealis and Borouge aim to proactively benefit society by taking on real societal challenges and offering real solutions. Both companies are committed to the principles of Responsible Care®, an initiative to improve safety performance within the chemical industry, and contribute to solve the world's water and sanitation challenges through product innovation and their Water for the World™ programme. More information: www.borealisgroup.com, www.borouge.com, www.waterfortheworld.net, www.borealisdrivingtomorrow.com

Nová metoda pro on-line měření fotokatalytické aktivity práškových vzorků

New method for on-line measurement of photocatalytic activity of powder samples

Milan Masar, Michal Urbanek, Pavel Urbanek, Jan Antos, Michal Machovsky, Ivo Kuritka
Centrum Polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T. Bati 5678, 760 01 Zlín,
Česká republika*

*(*korespondenční autor: masar@cps.utb.cz)*

Abstrakt

Byla vyvinuta nová metoda pro on-line měření fotokatalytické aktivity práškových materiálů s použitím ať už pro materiály komerční nebo v současnosti připravované na Centru polymerních systémů (CPS). Její výhoda oproti stávajícím způsobům měření fotokatalytické aktivity spočívá ve spojení procesu samotné fotodegradace s on-line vyhodnocením v komerčních spektrometrech, a tedy v eliminaci samplování vzorků. Fotokatalytická reakce je vyvolána zářením emitovaným LED diodou uchycenou v držáku, kde vhodné konstrukční řešení umožňuje výměnu LED diod a tedy použití různých vlnových délek. Jako demonstrace funkčnosti metody jsou uvedena měření fotokatalytické aktivity prášků s použitím osvětlení LED diodami o vlnové délce $\lambda \sim 365$ nm v UV oblasti a $\lambda \sim 425$ nm v oblasti viditelného spektra pro ZnO dopovaný mědí.

Abstract

A new method for on-line measurement of photocatalytic activity of powder materials, either commercial or prepared at the Centre of Polymer systems was developed. The advantage of presented innovation lies in the simultaneous photodegradation and evaluation of photocatalytic reaction in commercial spectrometers thus avoiding sampling during the photocatalytic reaction which is a necessary step for evaluation photocatalytic activity otherwise. Photocatalytic reaction is driven by an LED diode mounted on homemade cuvette holder housing. Diodes can be easily changed which enable photocatalytic reaction to be performed under various wavelength irradiation. A pair of exemplary measurements of photocatalytic activity of selected powder copper doped ZnO under the UV ($\lambda \sim 365$ nm) and visible light ($\lambda \sim 425$ nm) irradiation is demonstrated.

1. Úvod

Polovodičová fotokatalýza nachází poslední dobou široké komerční uplatnění se značným potenciálem dalších inovací. Principem fotokatalýzy je absorpce fotonu elektromagnetického záření o vlnové délce menší nebo rovno ekvivalentu šířky pásu zakázaných energií polovodičovým materiálem (nejčastěji TiO_2 a ZnO), kdy dojde ke vzniku páru díra/elektron. Tyto se mohou aktivně účastnit redoxních reakcí probíhajících na povrchu fotokatalyticky aktivního materiálů. Na tomto jevu jsou založeny samočistící a antibakteriální povrchy, dále degradace polutantů ve vzduchu nebo vodě, etc.

Důsledkem masivního boomu komerčních aplikací a inovací, a tedy dynamicky rostoucího trhu s fotokatalyticky aktivními materiály, je potřeba porovnávat účinnost jednotlivých materiálů, a produktů na nich založených, mezi sebou. Vzniklý požadavek na hodnocení aktivity fotokatalyticky aktivních materiálů vyústil s ohledem na různost aplikací ve vytvoření souboru osmi norem v letech 2007-2011. V současné době probíhá revize norem ISO týkajících se právě stanovování fotokatalytické aktivity materiálů (revize vzniklých norem probíhá po třech letech a dalších pěti letech po první revizi). Přehled ISO norem popsanych v [2] poskytuje velmi ucelený soubor pro výrobce i výzkumná pracoviště k charakterizaci fotokatalytických materiálů, nicméně spousta parametrů je volných. S ohledem na některé nedostatky jsme na našem pracovišti vyvinuli metodu vhodnou pro charakterizaci fotokatalyticky aktivních materiálů. Její originalita spočívá v inovaci konceptu samplování vzorků v průběhu fotokatalytické reakce, kde zjevný nedostatek spočívá ve zmenšování objemu degradovaného polutantu, a stejně tak i množství fotokatalyticky aktivní látky v průběhu reakce. V námi navrženém schématu probíhá samotná fotokatalytická reakce přímo v kyvetě umístěné ve spektrometru, kdy je osvit disperse prášku v kapalině zajištěn LED diodou uchycenou v držáku. Sledování rychlosti degradace pomocí UV-Vis pak probíhá on-line bez nutnosti samplování. Vhodné konstrukční řešení navíc umožňuje výměnu LED diod, a tedy snadné použití různých vlnových délek.

2. Experimentální část

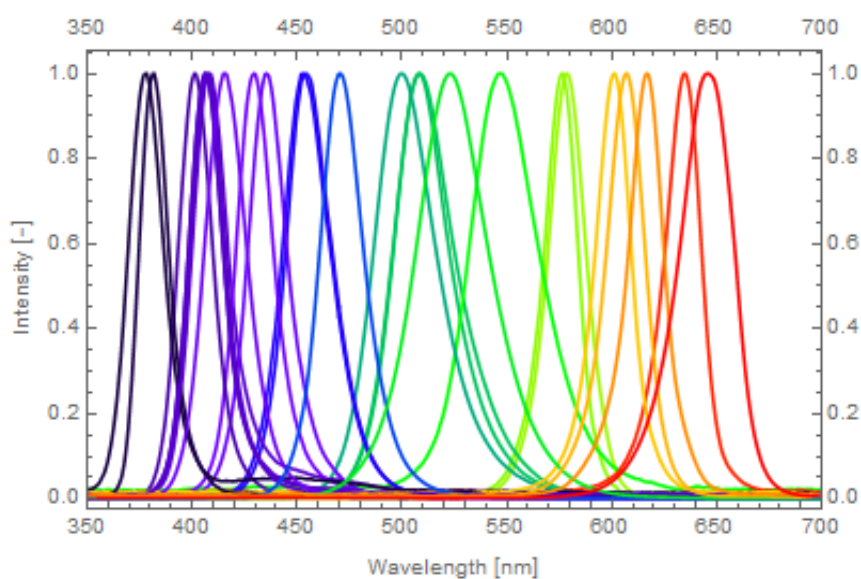
2.1. Konstrukční část

Pro metodu měření fotokatalytické aktivity prášku byl navržen a vyroben samostatný kryt, který slouží zároveň jako držák LED diody pro osvětlování zkoumaného prášku (viz. obrázek 1). Prášky mohou vykazovat různou fotokatalytickou aktivitu v závislosti na různé vlnové délce LED diody a ke studiím tohoto typu lze využít celou řadu diod s vlnovou délkou přes celou šířku viditelného světla a na hraně UV oblasti (viz. obrázek 2).

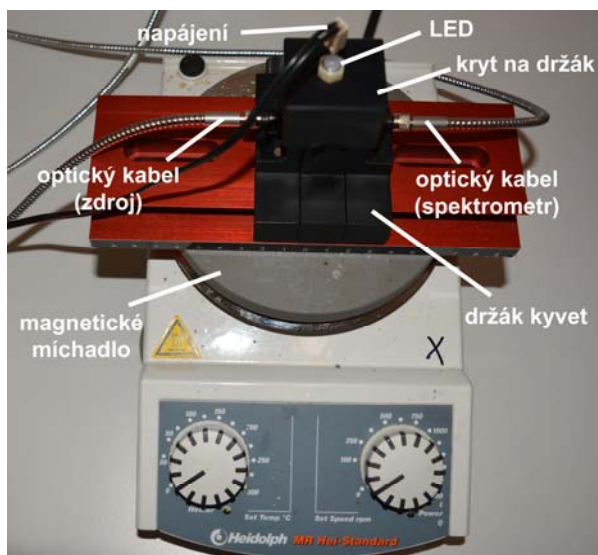


Obrázek 1. Kryt s rozsvícenou UV diodou.

Vzhledem k jednoduché konstrukci a přenosnosti krytu jej lze použít ve více zařízeních umožňujících měření absorpčních spekter v UV-VIS oblasti (viz. obrázek 3 a 4). Zapojení s vláknovým spektrometrem Avantes bylo užito k pilotní studii, výsledky a další detaily jsou k dohledání v [3]. Další fotokatalytické studie byly prováděny na UV-VIS spektrometru Varian Cary 300 (AGILENT TECHNOLOGIES, USA), který umožňuje online měření bez nutnosti odebírání vzorků a jeho hlavní výhodou je regulace teploty pomocí chlazení Peltierovými články.



Obrázek 2. Přehled dostupných vlnových délek LED diod.



Obrázek 3. Držák kyvety s krytem pro LED diodu určený ke studiu fotokatalytických procesů ve vláknovém spektrometru Avantes (umístěný na magnetickém míchadle).



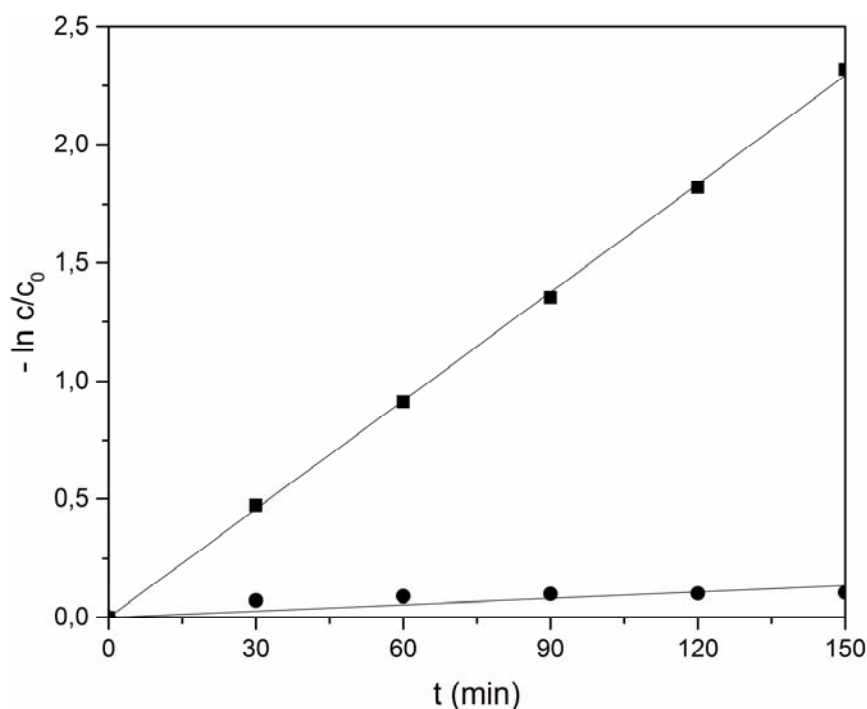
Obrázek 4. Komora s kyvetami a držákem LED v UV-VIS spektrometru Varian Cary 3

2.2. Měření fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita připravených materiálů se měří pomocí degradace methylové violeti 2B v roztoku s koncentrací $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Měření absorpčních spekter probíhá s navrženým držákem LED diod přímo v komoře UV-VIS spektrometru Varian Cary 300, což umožňuje in-situ (online) snímání aktuálního absorpčního spektra bez nutnosti odběru vzorku spektrometrii jak je známé z jiných publikací. LED diody jsou lehce měnitelné a tím je umožněno užití vlnových délek od 365 do 645 nm (viz. obrázek 2). Výchozí nastavení experimentu: do křemenných kyvet je naváženo 10 mg zkoumaného prášku a 3 mL barviva, kyveta je umístěna do komory UV-VIS spektrometru Varian Cary 300, nad ní je umístěn držák s LED diodou a po dosažení rovnováhy adsorpce/desorpce ve tmě je zapnuto osvětlení a míchání. Prášek je před experimentem hodinu osvětčován diodou, na které probíhá samotné měření, aby se materiál očistil a aktivoval. Absorpční spektrum je snímáno v 30- ti minutových intervalech, teplota vzorku je udržována na 25°C pomocí chlazení Peltierovým článkem.

Jako ukázka funkčnosti metody byla provedena měření na prášku s použitým osvětlením LED diodami (Roithner LaserTechnik, Austria) o vlnových délkách $\lambda \sim 365 \text{ nm}$ (XSL-365-5E) v UV oblasti a $\lambda \sim 425 \text{ nm}$ (VL425-5-15) ve viditelné oblasti.

Demonstrace měření



Obrázek 5. Vyhodnocení fotokatalytického experimentu

Na obrázku 5 je vidět průběh degradace metylové violeti pod UV a viditelným světlem pro vzorek ZnO dopovaným mědí. Závislost záporného logaritmu c/c_0 v závislosti na čase vykazuje lineární trend a dá se tak z něj odečíst hodnota rychlostní konstanty odpovídající kinetice (pseudo)prvního řádu. Pokud se jedná o degradaci polutantu zářením emitovaným diodou s vlnovou délkou 365 nm, je rychlostní konstanta rovna hodnotě $0,015 \text{ min}^{-1}$ (označeno plným čtvercem). Pokud byla použita dioda s vlnovou délkou 425 nm je rychlostní konstanta několikanásobně menší $0,0008 \text{ min}^{-1}$ (označeno plným kruhem).

Závěr

Byla vyvinuta nová metoda pro on-line měření fotokatalytické aktivity práškových vzorků v komerčních spektrometrech. Popsaná metoda poskytuje řadu výhod, kdy zkonstruovaný kryt s LED diodou umožňuje spojení procesu samotné degradace a vyhodnocení fotokatalytické aktivity on-line, což eliminuje nutnost samplování vzorků a tedy zdroj potenciálních nepřesností při stanovení. Vhodné konstrukční řešení navíc umožňuje výměnu LED diod a tedy použití různých vlnových délek. Funkčnost metody je demonstrována na degradaci vzorku ZnO prášku modelového polutantu pod UV ($\lambda \sim 365 \text{ nm}$) a Vis ($\lambda \sim 425 \text{ nm}$) osvětlením.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interní Grantovou Agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; číslo projektu: IGA/CPS/2016/006 a současně projektem MŠMT ČR Program NPU I (LO1504).

Literatura

1. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*. 2005;44(12):8269-8285. doi: 10.1143/JJAP.44.8269.
2. Mills A, Hill C, Robertson K. J. P. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, 237:7-23. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.02.024
3. Funkční vzorek, Kryt na držák kyvet s LED diodou pro spektrometrická měření fotokatalytických reakcí, 2016

Polymerní nanokompozit na bázi polypropylénu a nanočástic stříbra imobilizovaných na stearanu zinečnatém

Gabriela Jandíková¹, Pavel Kucharczyk^{1}, Pavlína Holčapková¹, Martina Hrabalíková¹,
Michal Machovský¹, Vladimír Sedlařík¹*

¹ *Centrum Polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T. Bati 5678, 760 01 Zlín*

**E-mail: kucharczyk@cps.utb.cz*

SOUHRN: Účelem této práce byla antimikrobiální modifikace polypropylénové matrice pomocí Ag nanočástic na stearanu zinečnatém (ZnSt/Ag) připravených za pomoci mikrovlnné syntézy. Termoplasticky připravené polymerní kompozity obsahovaly 1 – 10 hm. % antimikrobiální přísady a její vliv na morfologii a mechanické vlastnosti kompozitu byl studován pomocí elektronové mikroskopie a tahových mechanických zkoušek. Antimikrobiální aktivita byla stanovena dle standardizované procedury ISO 22196 a výsledky ukázaly výrazné antimikrobiální vlastnosti kompozitu vůči Gram pozitivním a Gram negativním a to zejména při vyšších stupních plnění.

Polymer Nanocomposite Based on Polypropylene and Silver Nanoparticles Immobilized on Zinc Stearate

Gabriela Jandikova¹, Pavel Kucharczyk^{1}, Pavlina Holcapkova¹, Martina Hrabalikova¹,
Michal Machovsky¹, Vladimir Sedlarik¹*

¹*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, tr. Tomase Bati 5678, 76001 Zlin, Czech Republic*

**E-mail: kucharczyk@cps.utb.cz*

ABSTRACT: Microwave synthesis of Ag nanoparticles on zinc stearate (ZnSt/Ag) was performed to obtain an antimicrobial additive for polypropylene matrix. Thermoplastically prepared polymer composites contained 1, 3, 5 and 10 wt. % of ZnSt/Ag. An effect of presence of additives on morphology and mechanical properties of composites was studied by scanning electron microscopy and stress-strain analysis. Antimicrobial activity of the composites was studied according to ISO 22196 standard. Results showed that sufficient antimicrobial activity of the composites against both Gram positive and Gram negative bacterial strains was observed in case of composites with the highest filling studied.

Úvod

Antimikrobiální úpravy polymerů se používají k prevenci nebo inhibici růstu mikroorganismů na jejich povrchu. Takovéto modifikace nacházejí uplatnění v oblasti balení potravin, medicínálních aplikací a zejména v hygienických prostředcích nebo textiliích. V současné době je běžně používaným způsobem modifikace polymerů přidavek antimikrobiální látky / přísady přímo do polymerní matrice. Antimikrobiální přísady na bázi stříbra (Ag) jsou dnes nejběžnější přísadou tohoto typu. Nízká toxicita Ag iontu pro lidské buňky, jakož i vysoká tepelná stabilita, nízká volatilita a dlouho trvající účinek jsou největší benefity. [1, 2] Mikrovlnná syntéza (MW) je známý a účinný způsob přípravy nanočástic stříbra (Ag-NP). [3, 4] Imobilizace Ag-NP, pomocí mikrovlnné syntézy na různých organických substrátech byl podrobně studován v laboratořích Centra Polymerních Systémů [2, 5] a s úspěchem byly mikrovlnou syntézou připraveny materiály na bázi nano strukturovaných ZnO a Ag/ZnO na povrchu dřevní moučky (WF). Následně se takto modifikovaná WF inkorporovala do matrice PVC (5 hm. %) a byla studována antimikrobiální aktivita.

V této práci byl zkoumán vliv nanočástic stříbra imobilizovaného na částicích stearanu zinečnatého (ZnSt/Ag) v matrici polypropylenu. Připravené kompozity byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, mechanických zkoušek a testování antimikrobiálních vlastností podle normy ISO 22196.

Experimentální část

Materiály

Polypropylen (PP) typ (C706-21 NA HP, hustota = 0.9 g.cm^{-3} , IT = 21 g.10 min^{-1} ; Braskem, Brazílie). Stearan zinečnatý (ZnSt, Sigma Aldrich). Dusičnan stříbrný (AgNO_3), Hexamethylentetramin (HMTA), etanol byly dodány firmou PENTA, Czech Republic.

Příprava hybridních ZnSt/Ag částic a PP kompozitu

Hybridní ZnSt/Ag částice byly připraveny mikrovlnou syntézou v otevřeném systému s refluxem MWG1K-10 (RADAN, Česká republika; 1.5 kW, 2.45 GHz) operujícího v kontinuálním módu s externím chladičem. Nejprve, 200 mL vodného roztoku AgNO_3 (0.85 g) a 450 mL disperse ZnSt (11.02 g) v ethanolu bylo přivedeno do reakční nádoby (1000ml). Reakční směs byla následně mikrovlnně ohřívána po dobu 2min. Poté, bylo přidáno 100 ml vodného roztoku HMTA (7.00 g) a ohřev pokračoval dalších 10min. Produkt reakce byl čištěn mikro filtrací a vysušen v sušárně (50°C). Připravený systém ZnSt/Ag obsahoval 2,4 hm.%

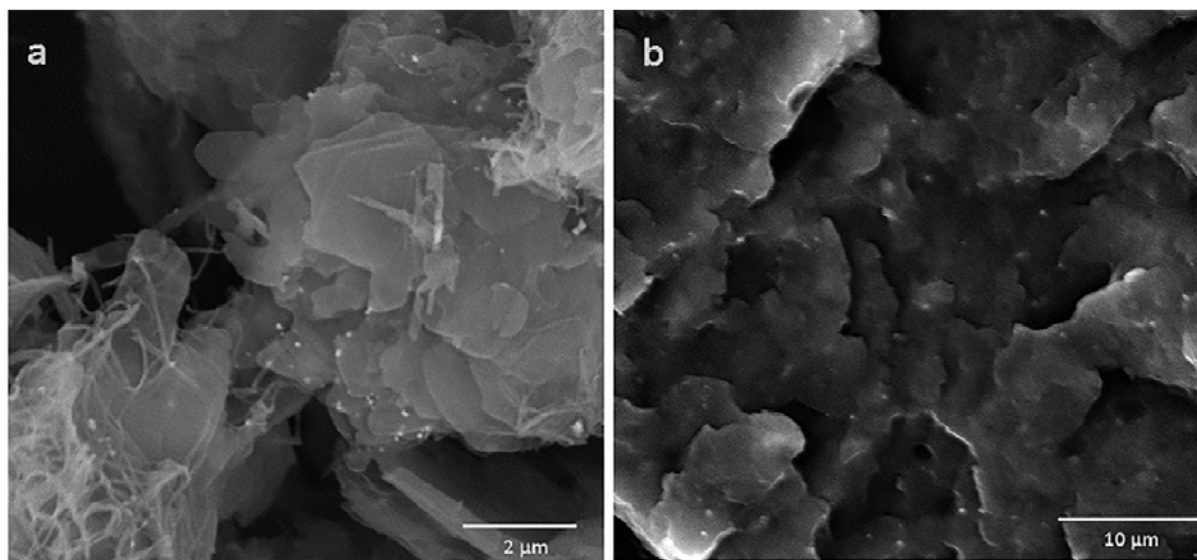
Ag (měřeno pomocí atomové absorpční spektroskopie, Agilent DUO 240FS/240Z/UltrAA). Takto připravené hybridní nanočástice byly termoplasticky zamíchány do matrice PP pomocí mikro extrudéru DSM Xplore. Teplota ve všech zónách byla 200 °C, rychlost 100 rpm a doba míchání 10 min. Kompozity byly připraveny v koncentracích 1 – 10 hm.% ZnSt/Ag.

Charakterizace

Struktura připravených vzorků byla studována pomocí elektronového mikroskopu (SEM) (VEGA IILMU, TESCAN). Vzorky byly potaženy vrstvou Au/Pd před samotnou analýzou kvůli zvýšení vodivosti. Urychlovací napětí bylo nastaveno na 10 kV, Mechanické vlastnosti kompozitů byla stanoveny v tahu na trhacím stroji M350-5 CT (Materials Testing Machine). Rychlost pohybu čelistí byla 100 mm.min⁻¹. Antimikrobiální vlastnosti byly testovány dle normy ISO 22196:2007 proti bakteriím typu *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*.

Výsledky a diskuze

Výsledky elektronové mikroskopie vybraných částic a kompozitu jsou zobrazeny na Obrázku 1. Z výsledků je patrné, že velikost částic byla <100nm což koresponduje s předchozími výsledky získanými v laboratořích CPS [2]. Ze SEM obrazové analýzy je taktéž patrná dobrá koheze ZnSt substrátu k nanočásticím i po termoplastickém zpracování.



Obrázek 1 – Elektronová mikroskopie částic ZnSt/Ag (a) a kompozitu PP 10 hm. % ZnSt/Ag (b). Ag nanočástice tvoří bílé body.

Mechanické vlastnosti kompozitů (Tabulka 1) byly značně negativně ovlivněny přítomností nanoplňiva a to zejména při koncentracích >5 hm. %. Nicméně při koncentraci 1 hm. % bylo

dosaženo zlepšení tažnosti o cca 16% ve srovnání s čistým PP. Vzorek s obsahem ZnSt/Ag nanočástic 10hm. % vykazoval snížení všech sledovaných vlastností o přibližně 35% (Youngův modul), 20% (pevnost v tahu) a 81% (prodloužení při přetržení). Tyto změny korespondují s výsledky pozorovanými u běžného PP/ZnSt kompozitu bez Ag částic [6] a tudíž může být konstatováno, že přítomnost stříbra nezpůsobuje větší pokles mechanických hmotností, než jaký by PP vykazoval s běžným ZnSt.

Tabulka 1 – Mechanické vlastnosti připravených kompozitů (v tahu).

	Youngův modul [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
PP	217 (± 27)	22 (± 1.7)	187 (± 47)
PP 1 % ZnSt/Ag	179 (± 25)	22 (± 0.5)	217 (± 23)
PP 3 % ZnSt/Ag	172 (± 12)	22 (± 1.1)	68 (± 12)
PP 5 % ZnSt/Ag	155 (± 29)	21 (± 1.2)	54 (± 17)
PP 10 % ZnSt/Ag	143 (± 10)	18 (± 0.8)	35 (± 3)

Výsledky antimikrobiální aktivity kompozitů jsou sumarizovány v Tabulce 2. V případě kompozitu s 5 hm. % nanoplňiva (odpovídá 0,08 hm. % Ag) byl pozorován malý nárůst inhibiční aktivity. V případě kompozitu s 10 hm. % byly zaznamenány podstatně lepší inhibiční vlastnosti oproti oběma studovaným bakteriím. Výsledky jsou srovnatelné s předchozí prací zabývající se inkorporací Ag-NP plniv do hydrofobních polymerních systémů [2].

Tabulka 2 – Antimikrobiální aktivita připravených kompozitů stanovena dle ISO 22196.

Vzorek	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	
	CFU/cm ²	R	CFU/cm ²	R
PP	2,4E+05	-	7,2E+05	-
PP + 5 % ZnSt	1,1E+05	0,4	1,9E+05	0,6
PP + 10 % ZnSt	9,6E+04	0,4	5,0E+04	1,2
PP + 5 % ZnSt/Ag	1,6E+05	0,2	5,5E+04	1,1
PP + 10 % ZnSt/Ag	9,5E+02	2,4	0,0E+00	7,0

Závěr

Hybridní nanočásticové systém na bázi Zn a Ag nanočástic byly připraveny mikrovlnou syntézou a inkorporovány do matrice polypropylenu. Připravené kompozity ukázaly slibné antimikrobiální vlastnosti při koncentraci částic vyšší než 5 hm. %. Mechanické vlastnosti byly výrazně ovlivněny přítomností plniva a to zejména při vyšších koncentracích (>5 hm. %). Nízké koncentrace (1%) způsobovaly znatelné zlepšení pevnosti v tahu kompozitů.

Navržená antimikrobiální úprava běžně dostupného aditiva stearanu zinečnatého se zdá být perspektivní pro další aplikace.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Technickou Agenturou České Republiky (grant č. TE02000006), Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy – Program NPU I (grant č. LO1504) a Interní Grantovou Agenturou Univerzity Tomáše Bate ve Zlíně (Grant č. IGA/CPS/2016/004).

Použitá literatura

- [1] Iqbal N, Abdul Kadir MR, Nik Malek NAN, Humaimi Mahmood N, Murali MR, Kamarul T, Mater Lett 2012;89:118.
- [2] Bazant P, Munster L, Machovsky M, Sedlak J, Pastorek M, Kozakova Z, Kuritka I, Ind Crops Prod 2014;62:179.
- [3] Breitwieser D, Moghaddam MM, Spirk S, Baghbanzadeh M, Pivec T, Fasl H, Ribitsch V, Kappe CO, Carbohydr Polym 2013;94:677.
- [4] Zhao X, Xia Y, Li Q, Ma X, Quan F, Geng C, Han Z, Colloids Surf Physicochem Eng Aspects 2014;444:180.
- [5] Jandikova G., Holcalpova P, Hrabalikova, M., Machovsky, M. Sedlarik, V. Mater Tehnol, 2016; 6:1
- [6] Panin CV, Kornienko LA, Nguyen Suan T, Ivanova LR, Poltaranin MA, Procedia Eng 2015;113:490.

Prediction of vibrational spectra of poly[methyl(phenyl)silane]:

A preliminary DFT study

Barbora Hanulikova, Pavel Urbanek, Ivo Kuritka

Centre of Polymer Systems, tr. Tomase Bati 5678, 76001 Zlin, Czech Republic

1. Introduction

Vibrational spectroscopy is an analytical method that is used abundantly in polymer research as well as the polymer processing industry. Its principle, large spectral databases and ease of use of infrared (IR) and Raman spectrometers enable a quick description or identification of various samples. On the other hand, the identification of spectral bands can be in some cases difficult especially in the fingerprint region where lot of functional groups have their vibrational transitions corresponding not only to stretching but mostly to various deformation modes.

In the last few years, calculation support of experimental measurements mostly through Hartree-Fock and density functional theory (DFT) has become a part of common researchers work, which is proved by abundant publications, e.g. 184 879 results of articles at Web of Science with keyword DFT. Calculations serve as a useful tool for description of vibrational modes and they can help with an interpretation of IR and Raman spectra of various compounds, e. g. [1, 2]. However, it is not a fundamental task to obtain results with good agreement with experimental data because quantum chemical models are inherently approximations that originally arise from Schrödinger equation, which describes the real particle behaviour but, on the contrary, cannot be solved for more than one electron system [3]. B3LYP functional from DFT is popular for various calculations as it combines quite low demands for computer hardware and provides good match with an experiment, even though a scaling of calculated data is necessary in some cases including vibrational frequency calculation [4, 5, 6]. Further, theories which provide a good calculation-experiment agreement, such as DFT, are limited in a number of atoms which are able to treat [7]. Therefore, large experimental systems containing hundreds of atoms are possible to model only on the fragments of their molecules, i.e. calculation of properties is performed with isolated molecules (e. g. crystal lattice arrangement is usually not considered), often *in vacuo* etc. These are crucial reasons which lead to differences between the theory and an experiment, which should be always expected, predominantly with an experimental data comparison of polymer materials, whose properties can be calculated only on the basis of oligomer-size molecules. Moreover, in case of oligomers it is always convenient to consider

their minimal length which gives a good agreement with an experiment because an increasing number of atoms substantially prolongs the computational time.

The aim of this contribution is to provide an insight into computational modelling of vibrational frequencies of poly[methyl(phenyl)]silane (PMPSi) and determine the minimum length of analogous oligomers in order to obtain fine theoretical vibrational spectra, both IR and Raman, comparable with experimental ones. PMPSi was chosen as a model polymer because it contains both aryl and alkyl functional groups, which are clearly defined in vibrational spectra and are thus proper for the purpose of this research. PMPSi backbone is composed from silicon (Si) atoms, which gives to this polymer unique and often studied electron properties based on σ -conjugation [8, 9, 10], however its vibrational spectra are only of marginal attention [11].

2. Experimental and computational part

2.1. Materials

PMPSi (with $M_w=27\,600$ g/mol and $M_n=8\,500$ g/mol) was purchased from Flourochem Ltd., UK. Material was used in the form of sliced pellets.

2.2 Experimental methods

The IR spectrum was collected with Nicolet 6700 FTIR spectrometer in the ATR mode with the diamond crystal in a range of $4000\text{--}400$ cm^{-1} . A number of scans was set to 64 and resolution to 4 cm^{-1} .

The Raman spectrum was recorded with Nicolet DXR Raman microscope in a Raman shift range corresponding to $3500\text{--}50$ cm^{-1} . The laser with 780 nm wavelength was used for excitation. Spectral resolution was set to 4 cm^{-1} .

2.3 Computational methods

Calculations were performed using Gaussian 09 software [12]. Optimal geometry and vibrational frequencies of oligo[methyl(phenyl)]silane (OMPSi_n , $n = 1\text{--}10$ and 20) were calculated by DFT with B3LYP functional and 6-31G* basis set. The optimization was done for isolated oligomers containing 1 to 10 repeating units (i.e. from monomer to decamer) and moreover for an icosamer (20 repeating units). The ends of oligomer chains were capped with methyl groups and calculation was set *in vacuo* with no constrained geometry parameters.

All geometries were confirmed as global minima because no imaginary vibrational frequencies were identified.

3. Results and discussion

3.1 Interpretation of spectra

Raman and IR spectra of OMPSi_n (calculated – black and red) and PMPSi (experimental – blue) are depicted in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. Calculated vibrational frequencies and intensities were used for a creation of spectral plots using Lorentzian convolution with full width at half maximum equal 5 cm⁻¹. Since B3LYP frequencies are overestimated, they were scaled with a scaling factor 0.96, according to ref. [13]. In case of Raman spectra, the scaling was done only in region 3500–1175 cm⁻¹ and the rest was left as a raw frequency calculation result because it fits well to experimental bands. The scaling has assured a better agreement between the theory and the experiment and easier identification of bands, which is necessary for a correct interpretation of vibrational modes. Animation of calculated vibrational motions and ref. [14] were used for a description of vibrational modes.

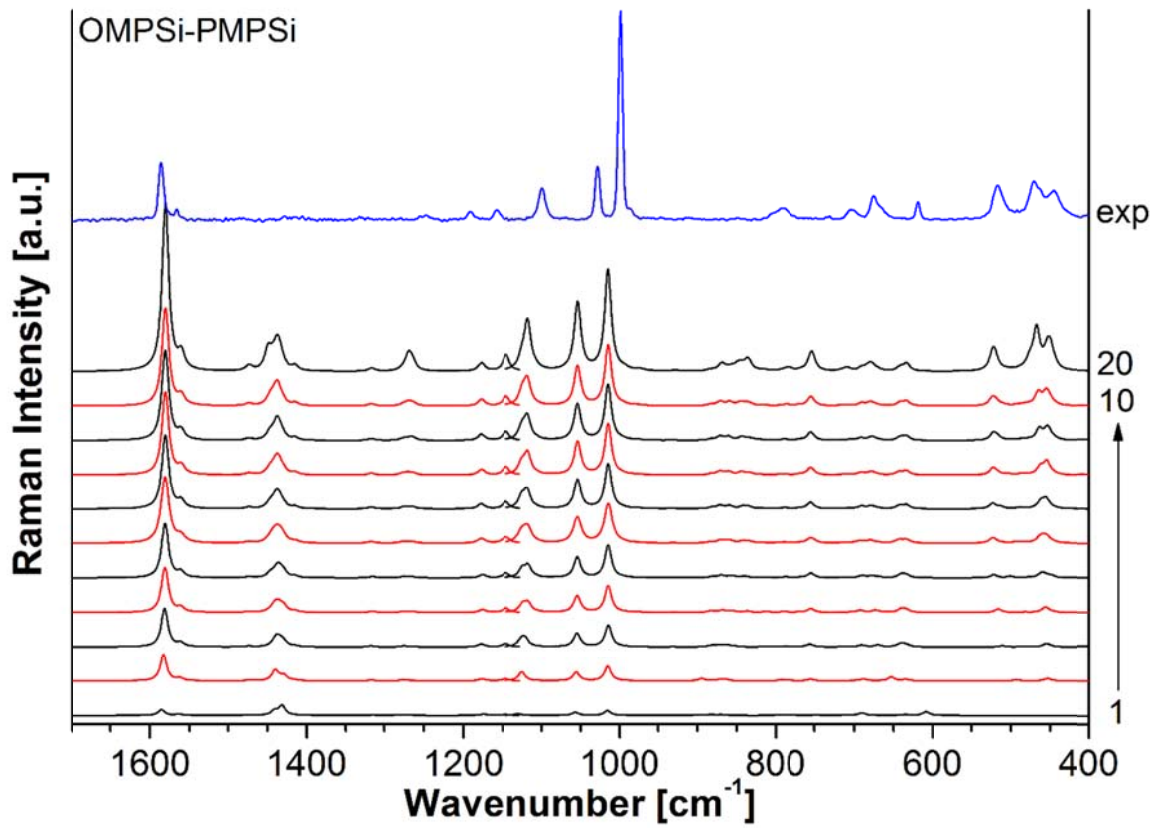


Fig. 1. Calculated Raman spectra of OMPSi_n and comparison with experimental spectrum of PMPSi (blue).

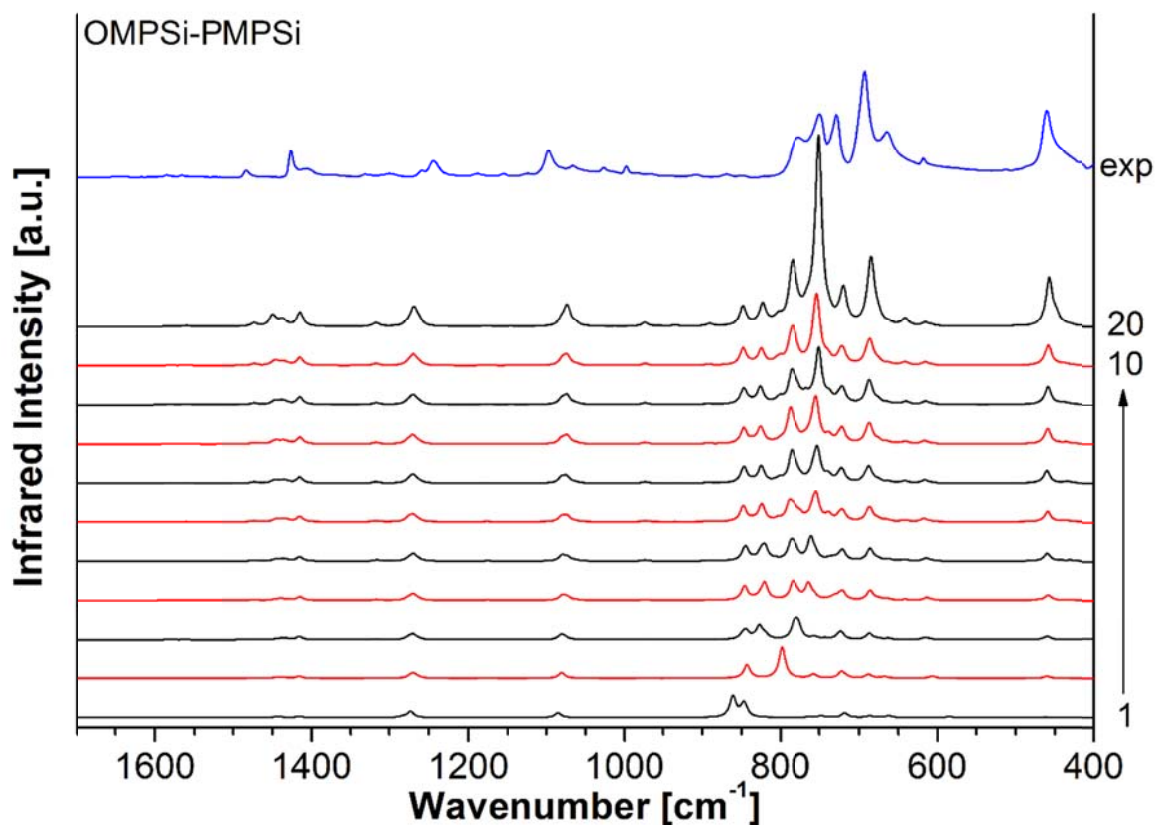


Fig. 2. Calculated IR spectra of $OMPSi_n$ and comparison with experimental spectrum of $PMPSi$ (blue).

Spectra are displayed in a range $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ that corresponds to the fingerprint region and contain all important vibrational transitions. Beyond 1700 cm^{-1} , only bands at $3100\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, of course, belonging to aromatic and aliphatic C-H stretching, were located, however they are of low interpretational strength and therefore they were omitted in spectral plots.

Generally, in-plane bending modes of C-H located at phenyl rings dominate in Raman experimental spectrum. These vibrations can be found in a region $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ and they are composed of five clearly distinguished bands, which are used for identification of the aromatic ring substitution. The band at 1000 cm^{-1} confirms mono-substituted aromatic rings in the $PMPSi$ structure. Another intensive Raman scattering is represented by bands below 1600 cm^{-1} , which belong to aromatic C-C in phenyl ring vibrations. On the other hand, IR experimental spectrum evinces the highest intensities in the region of out-of-plane C-H bending vibrations at $750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. These modes serve for aromatic ring substitution characterisation and they are in accordance with mono-substitution in $PMPSi$ similarly as in-plane bending in the Raman spectrum. Further, other types of vibrations are observed in this area. Methyl rocking vibration is found at 780 cm^{-1} and Si-CH₃ stretching and symmetric

deformation modes are located at 700–600 cm^{-1} . The last significant IR absorption is at 460 cm^{-1} and is interpreted as Si-Si bending.

The main distinction between PMPSi and OMPSi_n is the region 1450–1400 cm^{-1} and 850–800 cm^{-1} in Raman and IR spectra, respectively, which covers methyl asymmetric deformation vibrations. In PMPSi spectra, these vibrations are probably of the lower intensity in comparison with aromatic modes and therefore they are not clearly observed in experimental Raman and IR records.

3.2 Evaluation of oligomer length

B3LYP spectra are depicted from OMPSi₁ to OMPSi₁₀ and moreover OMPSi₂₀ is added to show if any difference can be considered as significant between 10-mer and 20-mer. Calculated bands in Raman spectra seem to be clearly distinguished from OMPSi₅, where all important bands have sufficient intensity for their interpretation and comparison with experimental Raman. OMPSi₈ has all attributes, which have spectra of higher oligomers and the difference is only in the intensity of particular bands and almost no improvement of spectral resolution is seen between OMPSi₁₀ and OMPSi₂₀.

Similarly, calculated IR spectra differ the most obviously between OMPSi₁ and OMPSi₅. This is caused by the fact that OMPSi₁ is modelled as three methyl groups on one Si atom with one phenyl ring. Therefore, C-H vibrations are expectedly of higher intensity. It can be further said that OMPSi₈ is in fact the same as OMPSi₁₀ and OMPSi₂₀ because all main bands are defined and intensity increase is not so important for vibrational modes interpretation.

B3LYP functional is thus reliable in prediction of vibrational spectra of OMPSi_n which can be interpreted and compared with experimental data obtained for PMPSi. From the above discussed fact, it is clear that calculation on oligomers higher than decamer is pointless. If the main reason of the computational research is to compare vibrational spectra mainly according to wavenumber (frequency) position of bands, it is sufficient to use an octamer molecule.

4. Conclusion

Vibrational spectra of PMPSi and calculated OMPSi_n analogues were investigated by DFT. In accord with B3LYP spectra of 11 OMPSi_n, it was found that 8–10-mer molecules are sufficient for an investigation of Raman and IR frequencies when DFT/B3LYP with 6-31G* level of theory is used and at the same time they are viable for comparison with experimental measurements. Bands in spectra of these OMPSi_n are shaped very similarly as in PMPSi and

therefore can be correctly correlated and there is no need to perform calculation with higher OMPSi_n that would produce longer computational time and no interpretational value added.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504) and Internal Grant Agency of Tomas Bata University in Zlin (reg. number IGA/CPS/2016/007). Computational resources were provided by the CESNET LM2015042 and the CERIT Scientific Cloud LM2015085, provided under the programme "Projects of Large Research, Development, and Innovations Infrastructures".

References

- [1] Kattan D, Alcolea Palafox M, Rathor SK, Rastogi VK. *J Mol Struct* 2016;110:300.
- [2] Druzicki K, Mielcarek J, Kiwilsza A, Toupet L, Collet E, Pajzderska A, Wąsicki J. *Cryst Growth Des* 2015;15:2817.
- [3] Levine IN. *Quantum chemistry* 5th ed. New Jersey: Prentice Hall; 2000.
- [4] Merrick JP, Moran D, Radom L. *J Phys Chem A* 2007;111:11683.
- [5] Krishnakumara V, Kereszturyb G, Sundiusc T, Ramasamy R. *J Mol Struct* 2004;702:9.
- [6] Halls MD, Velkovski J, Schlegel B. *Theor Chem Acc* 2001;105:413.
- [7] Hehre WJ. *Guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Irvine: Wavefunction Inc.; 2003.
- [8] Urbanek P, Kuritka I. *J Lumin* 2015;168:261.
- [9] Hanulikova B, Kuritka I. *Macromol Symp* 2014;339:100.
- [10] Nespurek S. *J Non-Cryts Solids* 2002;299-302:1033.
- [11] Botelho do Rego AM, Pellegrino O, Vilar MR. *Macromolecules* 2001;34:4987.
- [12] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Z, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg

JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian Inc; 2009.

[13] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Release 17b, September 2015. Available at <http://cccbdb.nist.gov/>

[14] Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.; 2001.

Příprava a charakterizace polyolefinického komponentu jako materiálu vhodného pro aplikace ve stavebnictví

Bažant Pavel^{1}, Pastorek Miroslav¹, Sedláček Tomáš¹,*

¹ *Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín*

*(korespondenční autor *bazant@cps.utb.cz, +420 576 031 728)*

Abstrakt:

S ohledem na možné ekologické dopady masově využívaného měkčeného polyvinylchloridu v oblasti stavebnictví byly připraveny a charakterizovány elastomerní komponenty na bázi polyolefinů. U polymerní směsi bylo pomocí modifikace použitých vstupních materiálů, optimalizovány mechanické vlastnosti, zejména modul elasticity, tažnost, pevnost. Mezi vstupní suroviny byly použity zejména termoplastické elastomery na polypropylenové bázi. Byly vybrány minerální retardéry hoření a typ plniva šetrné k životnímu prostředí.

Úvod

Hydroizolační folie, podlahoviny, střešní membrány a další produkty využívané ve stavebnictví obsahují měkčený polyvinylchlorid (PVC-P) spolu s nezanedbatelným obsahem plastifikátorů, které snižují vazebné síly mezi molekulami, což má za následek zvýšení pružnosti a vyšší stupeň plnění polymeru, tím se dosahuje lepších mechanických vlastností a redukuje cena výrobku [1-3]. Vědecké studie ovšem ukazují, že použité plastifikátory mají tendenci k migraci z produktů z PVC-P a mohou se tak stát zdrojem těkavých a nestálých organických sloučenin (volatile organic compounds, VOCs), které vedou ke zhoršení kvality ovzduší a ovlivnění životního prostředí [4].

Za jednu z možných náhrad PVC-P jsou považovány polyolefinové kopolymery, které díky moderním postupům při jejich syntéze založené na využití metallocenových katalyzátorů mohou poskytnout podobné mechanické vlastnosti jako má PVC-P. Směsi na bázi polyolefinů mají oproti PVC-P několik důležitých výhod. I když termoplastické polyolefinové elastomery (TPO) neposkytují ekonomickou výhodu při jejich využití, absence změkčovadel zajišťuje celou řadu technologických výhod, např. předcházení problémům s emisí VOC, či jednodušší způsob recyklace [5].

V naší studii prezentujeme předběžné výsledky vývoje komponentu termoplastického elastomeru na bázi polypropylenu. U těchto komponentů byly charakterizovány fyzikálně-mechanické vlastnosti jako je pevnost, tažnost a rozměrová stabilita. Tyto vlastnosti byly porovnány s komerčně dostupným výrobkem fólie z PVC-P.

Experimentální část

Byly termoplasticky zamíchány směsi. Komponenty obsahovaly termoplastický elastomer polypropylenového typu, polypropylen, minerální retardéry hoření $Mg(OH)_2$ a plnivo $CaCO_3$. Přesné složení komponentů je zobrazeno v tabulce 1. Ze zamíchaných směsí byly extrudovány fólie a následně byla provedena charakterizace jejich mechanických vlastností.

Tabulka 1 Složení komponentů

	Složení směsí komponentů			
	TPO	PP	retardér hoření Mg(OH) ₂	plnivo CaCO ₃
	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %
vzorek 1	25	35	20	20
vzorek 2	15	30	25	30
vzorek 3	5	35	30	30

Charakterizační techniky

Mechanické vlastnosti materiálů v tahu byly charakterizovány dle normy ČSN EN ISO 527-1: a ČSN EN ISO 527-2 na měřicím přístroji Testometric M350-5CT. Výsledná data byla vyhodnocena programem winTest Analysis.

Zkouška tvrdosti materiálů byla provedena dle normy ČSN ISO 7619-1. K určení tvrdosti jednotlivých vzorků fólie byla použita stupnice Shore D.

Rozměrová stálost vzorků fólie se provedla podle normy ČSN EN 434. Trvalá deformace byla provedena podle normy ČSN EN 433.

Výsledky a diskuze

Mechanické vlastnosti vzorků fólie byly měřeny pomocí tahové zkoušky na zkušebních tělískách typu 1 BA. Rychlost zkoušky činila 200 mm/min, s počáteční vzdáleností čelistí 32 mm. Měření bylo provedeno 5x u každého vzorku fólie jak ve směru podélném, tak ve směru příčném. V Tabulce 2 jsou zobrazeny výsledky testů, uvedené hodnoty odpovídají průměrným hodnotám z pěti měření.

Jak je vidět z tabulky 2. pevnost a tažnost v podélném i příčném směru klesá se stoupajícím obsahem plniva a nárůstem propylenové složky, ale i přes klesající trend, vzorky vykazují žádoucí vyšší hodnoty pevnosti než testovaná PVC-P fólie. Navíc s vyšším obsahem plniva roste tvrdost materiálu a youngův modul a opět dosahuje žádaných vyšších hodnot než vzorek PVC-P.

Tabulka 2 Mechanické vlastnosti PVC-free podlahoviny

	Pevnost v podélném směru	Pevnost v příčném směru	Tažnost v podélném směru	Tažnost v příčném směru	Youngův modul v podélném směru	Youngův modul v příčném směru	Tvrdość
	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[MPa]	[MPa]	Shore D
	PVC-P	12,1	9,4	90	91	114	104
vzorek 1	15,6	16,9	230	103	120	94	55
vzorek 2	13,4	12,8	204	95	147	136	60
vzorek 3	12,6	8,0	120	75	175	168	65

Dalšími klíčovými parametry pro fólie využívané ve stavebnictví jsou vlastnosti trvalé deformace a rozměrové stálosti. Jak je vidět na výsledcích v tabulce 3 nejlepších výsledků rozměrové stálosti i trvalé deformace dosahuje vzorek 3. Tyto vlastnosti jsou zapříčiněny vyšším obsahem plniva ve směsi a nižším obsahem plastomeru. V případě vzorku 1 a vzorku 2 je obsah plastomeru vysoký a proto dochází k nižší rozměrové stabilitě vzorku a v případě vzorku 1 je hodnota rozměrové stálosti i vyšší než u fólie z PVC-P.

Tabulka 3 Trvalá deformace a rozměrová stálost PVC-free podlahoviny

	Trvalá deformace	Rozměrová stálost
	[mm]	[%]
PVC	0,016	≤ 0,4
vzorek 1	0,022	0,46
vzorek 2	0,013	0,38
vzorek 3	0,005	0,23

Závěr

Byly připraveny první preliminární kompoundy na bázi vysoce plněného TPO materiálu. Na těchto směsích byly provedeny základní testy mechanických vlastností a srovnány s komerční PVC-P fólií. Z těchto testů vyplývá, že dané kompoundy dosahují dobrých mechanických a jsou v daném složení srovnatelné s PVC-P běžně používaným ve stavebnictví. Vývoj bude nadále pokračovat testováním dalších užitečných vlastností připravených kompoundů.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504).

Citace

- [1] VYAS, N: Polyolefin Elastomer Blends as an Alternativ to Poly(vinyl chloride) Flooring. A Thesis in the Department of Building, Civil and Environmental Engineering. Concordia University, Montreal, Canada, 2002.
- [2] MICHELSEN, T. Bulding materials (Plastics).In: OTHMER, K. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. New York: Wiley, 1999, pp. 628-663. vol 4.
- [3] ELVERS, B., ROUNSAVILL, J. F., SCHULZ G. Floor Coverings. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. New York: Wiley, 1988, pp. 269-277. vol A11.
- [4] GODISH, T. Sick buildings: definition, diagnosis, and mitigation. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. ISBN 08-737-1346-X.
- [5] SCHEIRS, J. and W. KAMINSKY. Metallocene-based polyolefins: preparation, properties, and technology. New York: Wiley, 2000, vol 2.

Přístroje pro sluneční simulace a UV testery firmy Q-LAB Corp.

Ing. Jan Kolečný, LABIMEX CZ s.r.o.

Na Zámecké 11, 140 00 Praha 4

www.labimexcz.cz, prazak@labimex.cz, +420 602 366 407

Sluneční svit, teplo a vlhkost způsobují těžko vyčíslitelné každoroční škody na výrobcích, stavbách, nátěrových systémech a většině materiálů, které nás obklopují. Dochází ke změnám barevného odstínu, praskání, delaminaci, žloutnutí, odlupování barev, ztrátě mechanických vlastností nátěrových systémů, plastů a mnoha dalších materiálů. K poškození dochází především v exteriéru ale i v interiérových podmínkách s průnikem světla přes okna nebo za působení umělého osvětlení.



Přístroje firmy Q-LAB Corporation pro sluneční simulace s celým spektrem slunečního záření nám tak ve výzkumu i běžné technické praxi pomáhají stanovit odolnost materiálů a stanovit nové receptury nátěrových systémů, plastů a dalších materiálů s vyšší odolností vůči výše zmíněným degradačním faktorům. Základním motem vývoje strojů firmy Q-LAB je jejich jednoduché užití pro obsluhu, snadné programování, cenově dostupný servis a levný provoz.

1. Přístroje pro komplexní sluneční simulaci řady Q-SUN

Kompletní světelné spektrum slunečního záření dopadající na zemský povrch lze nejlépe simulovat xenonovou výbojkou. Tento světelný zdroj však vyzařuje i UV záření o nižších vlnových délkách než jsou přítomny na zemském povrchu, proto se vždy světlo filtruje filtry o různých počátečních propouštěcích délkách (cut on délkách), aby bylo možno nastavit parametry světla exteriéru či interiéru budov, případně pak světelné charakteristiky požadované škálou zkušebních norem.

K dispozici jsou 3 základní modely xenonových strojů, stolní malý Q-SUN XE1 a vysokokapacitní i pro rozměrné 3D vzorky model Q-SUN XE3, oba s pevnou plochou pro umístění vzorků a dále pak přístroj s otočným držákem vzorků model Q-SUN XE2. Všechny stroje jsou plnohodnotně vybaveny řízením intenzity osvětlení a možností filtrace světla na požadovaná spektra a mohou být použity pro testy fotostability, barevné stability a weathering testování. Výhodou všech strojů je chlazení vzduchem, které nevyžaduje manipulaci s chladicí vodou, stroj zjednodušuje a zlevňuje. Chlazení vzduchem taktéž odstraňuje nebezpečí kontaminace světelných filtrů úsadami z vody.

Přístroje Q-SUN XE1 a XE3 (obr. 1) mohou být vybaveny externím chladicím zařízením pro práci s teplotlivými vzorky a pracovat při osvětlení s nižšími teplotami.



Obr. 1: Q-SUN XE1 a Q-SUN XE3

Přístroj Q-SUN XE2 (obr. 2) s otočným karuselem na vzorky je především určen pro ploché vzorky do tloušťky max. cca 3 centimetrů. K dispozici jsou i speciální držáky na vzorky s nastavitelným uchycením vzorku tak, aby i různě silné vzorky byly umístěny ve stroji vždy ve stejné vzdálenosti od světelného zdroje.

Tento model jako plnohodnotný stroj pro testování v xenonovém záření včetně regulace relativní vlhkosti vyniká malým zástavbovým prostorem, **lze stěhovat i dveřmi 70cm !!! širokými**, napájen je ze sítě 230V/1N a tudíž lze bez dalších investic provozovat v každé laboratoři.

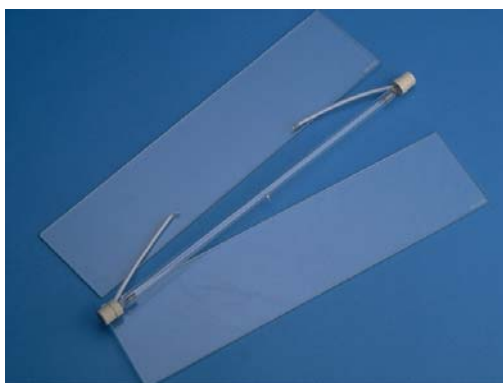
Stroj XE2 používá jednu vertikálně umístěnou vzduchem chlazenou lampu, kolem které se točí karusel se vzorky. Lampu od vzorků odděluje soustava filtrů, používá se vždy soustava dvou filtrů, vnitřních 14 plochých filtrů uspořádaných do dvoupatrového heptagonu a vnější cylindr oddělující prostor vzorků od prostoru lampy.



Obr: 2. Rotační Q-SUN XE2, detail uložení vzorků kolem lampy obklopené filtračním systémem

Model XE2 a XE3 je vybaven řízením relativní vlhkosti vzduchu ve zkušebním prostoru v rozsahu 20-98% RH. Všechny modifikace stroje (Xe1, XE2, XE3) lze doplnit postřikovým systémem pro programovatelné sprchování vzorků demineralizovanou vodou. Sprchování - ostřík lze doplnit i ze spodní nezařované strany (na tzv. dual spray), případně lze vzorky ostříkovat pouze ze spodní strany (back spray). Ostřík lze realizovat i kyselými roztoky jako simulaci kyselého deště.

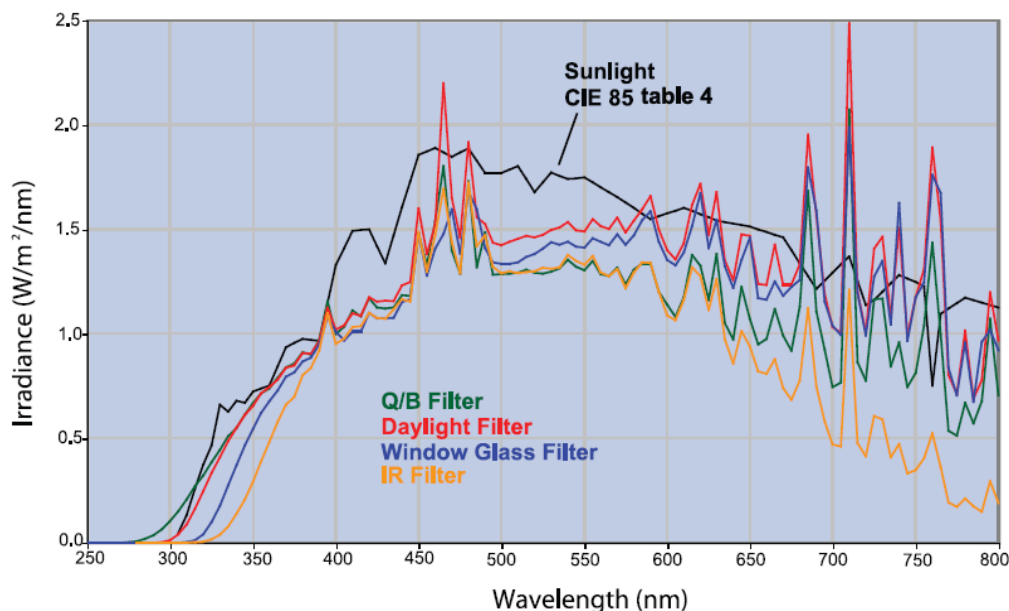
Základní výhodou strojů je jednoduše měnitelná lampy (provádí obsluha) a světelné filtry s neomezenou životností (kromě IR filtrů s omezenou životností).



Obr. 3: světelné filtry a Xe lampa pro Q SUN XE1 a XE3 modely

Doporučená životnost lamp je 1500 hodin. Po této době dochází u lamp k postupnému mírnému navyšování dlouhovlnného záření na úkor krátkovlnného a test se tak stává pro vzorky méně náročný v oblasti UV záření.

Filtraci světla lze provádět na již zmíněné podmínky exteriéru a interiéru v různých definicích celkem devíti systémy filtrace světla, některá spektra uvádí graf na obrázku 4. Filtry vyměňuje obsluha stroje bez nutnosti servisního zásahu. Kontrola světelné intenzity se provádí světelnými sensory samostatnými pro každou lampu. Sensory se používají s citlivostí na vlnové délce 340nm nebo 420nm nebo sensory snímající celou oblast UV záření, tzv. TUV sensory (300-400nm).



Obr.4: porovnání pravého slunečního spektra (černě) se spektry přístroje Q-SUN při použití vyznačených filtrů: Daylight Filter - optimální simulace exteriérových podmínek
Window Glass Filter - optimální simulace interiérových podmínek
Q/B Filter - simulace s mírně zvýšeným podílem nízkovlnného UV záření
IR filter - filtr snižující na počátku UV složku a především pak IR

složku za účelem snížení tepelného zatížení vzorků

Tab.1: základní parametry strojů Q-SUN

model	zkušební plocha v mm	teplota izolovaného černého panelu	teplota komory za osvětlení	Intenzita záření měřená		
				při 340 nm W/m ²	při 420 nm W/m ²	při 300-400nm W/m ²
QSUN XE1	250 x 460	50 - 100°C	neměří se	0,25- 0,68	0,45- 1,50	20-75 (20-45 pro IR filtraci)
QSUNXE1C	250 x 460	25 - 100°C	15-50°C			
Q SUN XE3	450 x 720	50 - 120°C	35-65°C (až 70°C)			
QSUNXE3C	450 x 720	36 - 120°C	25-65°C			
QSUN XE2	(31x)46x122	55 - 105°C	35-65°C			

2. UV testery - přístroje QUV pro simulaci UV složky slunečního záření

Tato druhá kategorie přístrojů pod označením QUV dala světu nejrozšířenější stroj pro weathering a testy odolnosti UV záření vůbec. Dnes se běžně říká, že "testujeme na Q-panelu" a je tím myšleno testování odolnosti UV záření.



Obr. 5: Stroj QUV/spray tester

Stroje QUV naleznou uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu, jejich největší rozšíření je pak v průmyslu výroby barev a plastů. Základní stroj QUV byl vyvinut ve firmě Q-Panel před 43

lety a po mnoha modifikacích je stále základním nástrojem pro posouzení materiálů z pohledu odolnosti vůči UV záření ve spojení s namáháním kondenzací vodou.

Výhodou je možnost používat fluorescenční trubice se speciálním luminoforem pro vytvoření záření simulujícího velmi dobře náběh intenzit skutečného slunečního záření v UV oblasti, která je pro odolnost materiálů kritická. Tento světelný zdroj vyniká extrémní stabilitou spektra, proto je možno lampy pouze výkonově regulovat a používat po dobu až 10 000 hodin svitu bez nebezpečí posunu spektra.

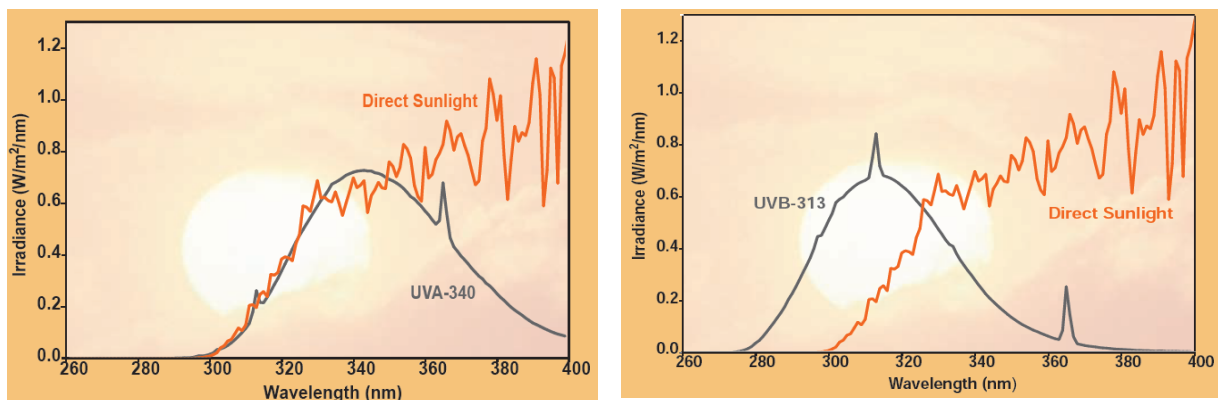
Za účelem optimální simulace počasí stroj kromě světla programově vytváří kondenzační prostředí jako simulaci rosy v nočních hodinách. Je známo, že doba ovlhčení povrchů bývá velmi vysoká, často významně přes 50% jednotlivých dnů a kondenzace vody má na dobu ovlhčení tedy vyšší vliv než déšť. Zvláštností strojů QUV je možnost osvětlení za současné kondenzace.

Modely QUV/spray navíc umožňují postřik vzorků demineralizovanou vodou za účelem simulace deště. Tímto namáháním pak dochází k odplavování produktů degradace, teplotním šokům a mírnému mechanickému namáhání vzorků.

Stroje QUV používají různé druhy lamp. Jedná se o lampy UVA340 simulující nejlépe průběh UV záření slunečního záření v exteriéru, dále pak lampy UVA351 simulující průběh slunečního záření v UV oblasti filtrovaného světla přes okenní sklo - interiér.

Dalším často používaným druhem lamp jsou lampy UVB313, které vykazují vysokou intenzitu osvětlení v UV oblasti nízkých vlnových délek, které se na zemském povrchu nevyskytují. Na většinu materiálů tak působí rychlejší degradaci, avšak porovnatelnost se skutečnou expozicí slunečnímu záření bývá pro některé materiály problematická.

Pro speciální použití jsou pak CW (cool white) lampy simulující osvětlení skladů, výrobních hal, supermarketů a pod.



a) b)
Obr. 6: světelné spektrum fluorescenčních lamp UVA340 (a) a UVB313 (b)

Všechny stroje QUV mají stejné rozměry a možnosti osvětlení. Expoziční plocha strojů je 4x cca 300 x cca 500 mm rozdělená většinou použitím nosičů vzorků na zkušební pole 150 x 75 mm pro 48 vzorků. Je možno použít i nosiče pro vzorky rozměrů 150 x 100 mm nebo rámy pro zakrytí vždy 1/4 stroje (tedy pro vzorek cca 250 x 450 mm).

Vzorky jsou exponovány světlu ze 2/3, 1/3 zůstává kryta plechem a tedy bez osvětlení. Přichycení je snadné kruhovými pružinkami. Stroj musí být vždy zcela zaplněn vzorky nebo prázdnými maskami, aby bylo možno dosahovat potřebných teplot a parametrů pro kondenzačního prostředí, protože držáky se vzorky vlastně tvoří stěny zkušební komory.

Základní technická data QUV testerů uvádí tabulka 2.

Tab.2: technická data strojů QUV

model	teplota při osvětlení	teplota kondenzace	postřik vzorků	recirkulace a přečištění demineralizované vody	kontrola světelné intenzity, kalibrace ISO
QUV/se	45-80°C	45-60°C	Ne	Ne	Ano
QUV/spray	45-80°C	45-60°C	Ano	Ne	Ano
QUV/spray RP	45-80°C	45-60°C	Ano	Ano	Ano
QUV/CW	35-80°C	-	Ne	Ne	Ano
QUV/basic	45-80°C	45-60°C	Ne	Ne	Ne

U všech modelů kromě modelu QUV/basic se provádí kontinuální měření a regulace intenzity osvětlení pomocí 4 radiometrů zodpovědných vždy za světelný výkon 2 sousedních lamp. Lamy, u kterých nedochází k posunu spektra, tak mohou být používány tak dlouho, dokud stroj je schopen vygenerovat požadovanou světelnou intenzitu. Podle používané intenzity osvětlení je životnost lamp 5000 - 10 000 hodin.

U modelu QUV/basic se lampy ve stroji postupně přemísťují a definitivně mění při nasvícení 1600 hodin.

Model QUV/spray RP je vybaven navíc nádrží na demineralizovanou vodu potřebnou pro postřik a čerpadlem s filtry pro recirkulaci této vody za účelem omezení její spotřeby. Demineralizovaná voda je před dalším použitím kontinuálně znovu čištěna na směsném ionexu a kontrolována její vodivost. Použití modelu QUV/spray RP je tedy velice výhodné pro testy s delšími programovými kroky postřiku, kde průtok přes trysky je 7litrů/minutu.



Obr. 7: vkládání vzorků na držácích do stroje QUV

Kalibrace světelné intenzity

Stroje Q SUN i stroje QUV mají velmi podobný systém kalibrace světelné intenzity. Tento systém umožňuje především:

- kalibraci při běžné práci stroje, kdy stroj nadále pokračuje v testu za zadaných podmínek zkoušky a používá svá pracovní čidla k běžné regulaci.
- stroj je ke kalibraci připraven bez jakéhokoliv změny nastavení, pouze obsluha připojí do zásuvky na řídicím čelním panelu kalibrační radiometr (viz obrázek 8)
- kalibrace probíhá bez zadávání jakýchkoliv dat do přístroje a vylučuje tak lidskou chybu při manipulaci s čísly

Samotná kalibrace proběhne pouze stisknutím odpovídajícího tlačítka na radiometru.



Obr. 8: kalibrační radiometr CR20

Přístroje QUV se kalibrují jedním modelem radiometru, který kalibruje jak stroje s lampami UVA 340 či 351, tak s lampami UVB313.

Přístroje Q-SUN musí být vybaveny radiometrem podle druhu používaných sensorů a odpovídajících světelným filtrům a většinou i podle předpisu dané zkušební normy.

Správnou kalibrací strojů po 400h (QUV), resp. 500h (Q-SUN) provozu je zaručeno, že stroje namáhají světlem vzorky stále stejně a naměřených výsledků je možno kontinuálně použít k porovnání testů po mnoho let.

K přístrojům firmy Q- Lab Corporation je k dispozici záznamový software společný pro všechny modely. Připojení komor je realizováno přes síťové rozhraní na počítač uživatele.

Prezentace firmy

Firma Q-LAB Corporation se pravidelně zúčastňuje veletrhů příslušných pro jejich oblast zaměření, zásadní akcí je pak v periodě 2 roků European Coating Show konané na jaře v německém Norimberku a podzimní veletrh „K“ konaný každé 3 roky v Düsseldorfu. Je jistě potěšitelné, že v hale výrobců laboratorní techniky pro kontrolu plastů a povrchových úprav tato firma již tradičně staví stánek s největší výstavní plochou a vystavuje minimálně 5 zkušebních komor.



Obr. 9 : stánek firmy Q- LAB Corporation na Coating Show, Norimberk

Prodejní a servisní zázemí firmy Q- LAB Corp.

Komory Q-SUN a QUV jsou provozovány po celém světě, často daleko od dosahu firmy či jejího zástupce. Stroj a dokumentace k němu, stejně jako systém výměny náhradních dílů je vytvořen tak, aby každý uživatel mohl udržovat stroj sám, pokud je to nezbytné. Ve firmě je ale kladen velký důraz na firemní instalaci stroje, zaškolení obsluhy, periodické prohlídky a kalibrace. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití komory.

Součástí servisních prací jsou kalibrační služby teploty a relativní vlhkosti dle ISO 17 025 laboratoří servisní firmy akreditované ČIA včetně zabezpečení recalibrace radiometrů pro měření intenzity záření.

Závěrem

Tento příspěvek je jen stručným nahlédnutím na přístrojovou techniku firmy Q-Lab pro testy odolnosti vůči světlu a bylo v něm použito mnohých zjednodušení. Škála zkušebních možností a modifikací strojů je ve skutečnosti širší a uspokojí jistě většinu požadavků na testy v této oblasti, kdy stroje svými možnostmi nastavení, přívětivostí k obsluze, přesnými funkcemi a slušnou cenou jistě pomohou jak ve vývoji nových receptur, tak při kontrole kvality výroby.

Vzhledem k nízké pořizovací ceně i k nízkým provozním nákladům se tak stává xenonová simulace i UV simulace fluorescenčními lampami dostupná široké škále uživatelů.

Je optimálním strojem pro automobilový průmysl, plastikářský, textilní průmysl, výrobu nátěrových hmot a pigmentů, stavební chemii a mnohá další odvětví průmyslu.

Resistive crude oil sensor on the base of SIS copolymer/carbon allotropes

*Robert Olejnik*¹, Zdeno Spytalsky², Jiri Matyas¹, Petr Slobodian¹*

*¹Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, třída Tomáše
Bati 5678, 760 01 Zlín, Czech Republic, EU*

²Slovak Academy of Sciences Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45 Slovak Republic, EU

**E-mail: rolejnik@volny.cz*

ABSTRACT: Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer/carbon nanotubes composite was prepared by deep casting method. The specimen was prepared by dipping of the copper interdigitated electrode into the SIS/carbon nanotubes or graphene dispersion in toluene. The Kraton D SIS is thermoplastic elastomers with a combination of high strength, low hardness and low viscosity for easy thermoplastic processing in solution state. Presented work is motivated by the fact that carbon nanotubes and graphene have high surface area. Due to this fact carbon nanotubes or graphene can easily adsorbed or desorbed gaseous/vapors molecules. Carbon nanotubes/graphene also play important role in the electrical path creation because of their electrical conductivity. Another motivation for presentation this results is the fact that volatile organic compound in the form of vapors, solvent, or gases are widely used in the industry and could be potentially danger for human. We report the preparation and testing the sensing element for volatile organic compound on the base of Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer/carbon nanotubes or (SIS) block copolymer/graphene. The sensing element is made by easy dipping method. By this way was reached very thin, sensitive and homogenous layer.

The sensor was testing for crude oil vapors delivered from Slovnaft. The crude oil was chosen according to their ability to swelling the (Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer matrix. This type of crude oil contains a lot of volatile residue. The testing crude oil is in the form of saturated vapors. Also the influence of graphene sheets size for sensitivity response was measured.

1. Indroduction

Detection of gas molecules is extremely important in environmental monitoring, industrial chemical processing, public safety, agriculture, medicine and indoor air quality control. For a long time, metal oxide semiconductor gas sensors have played an inevitable role in environmental contaminant detection and industrial process control [1]. Metal oxide semiconductors are the most widely used gas sensing materials due to their numerous advantages such as high sensitivity towards various gases with ease of fabrication, high compatibility with other processes, low cost, simplicity in measurements along with minimal power consumption [2–4]. The high operating temperatures (200 °C to 500 °C) [5], long recovery periods, limited maximum sensitivity (in the range of parts-per-million), low specificity, and limited measurement accuracy [6] basically limited their applications in rapidly changing environment. The increasing demand for highly sensitive, selective, cost-effective, low power consuming, stable and portable sensors has stimulated extensive research on new sensing materials. One of the most important features of a material to be used for gas sensing is its high surface-to-volume ratio. Nanostructures possess high surface-to-volume ratio which provides large active surface area for the interactions of gas molecules. This strongly favors the adsorption of gases on nanostructures and ultimately leads to highly sensitive sensor performance [7]. One-dimensional (1D) nanostructures are particularly suited for gas detection applications because of their large surface-to-volume ratio, good thermal and chemical stabilities, and sensitivity of electrical properties to changes in the surroundings [8]. Gas sensors using 1D nanostructures such as carbon nanotubes (CNTs) [9–12] and nanowires (NWs) [4,13–15] have demonstrated excellent performance for gas sensing [16,17] with high sensitivity down to parts-per-billion (ppb) levels [18], fast response (time scale in the order of seconds) [19], good selectivity along with low power consumption and miniaturization.

2. Experimental

The Kraton D SIS is thermoplastic elastomers with a combination of high strength, low hardness and low viscosity for easy thermoplastic processing in solution state. The SIS copolymer was dissolved in toluene. Carbon nanotubes describe above was treated by sonication in toluene by using sonication horn UZ Sonopuls HD 2070 kit for 15 minutes to disperse carbon nanotubes. Obtained dispersion was mixed together with SIS copolymer and stirred for two hours. Copper interdigitated electrode was dipped in the carbon nanotubes/styrene copolymer dispersion in toluene for 10 s to reach the resulting composite structure. The composite was kept at room temperature for 48 hours.

3. Results

First observation of nanocomposite surface was made by SEM microscopy. The pictures shows the morphology of surface. Surface seems to be homogenous with uniform dispergation of carbon nanotubes Fig.1 (a) graphene and carbon nanotubes Fig.2 (b).

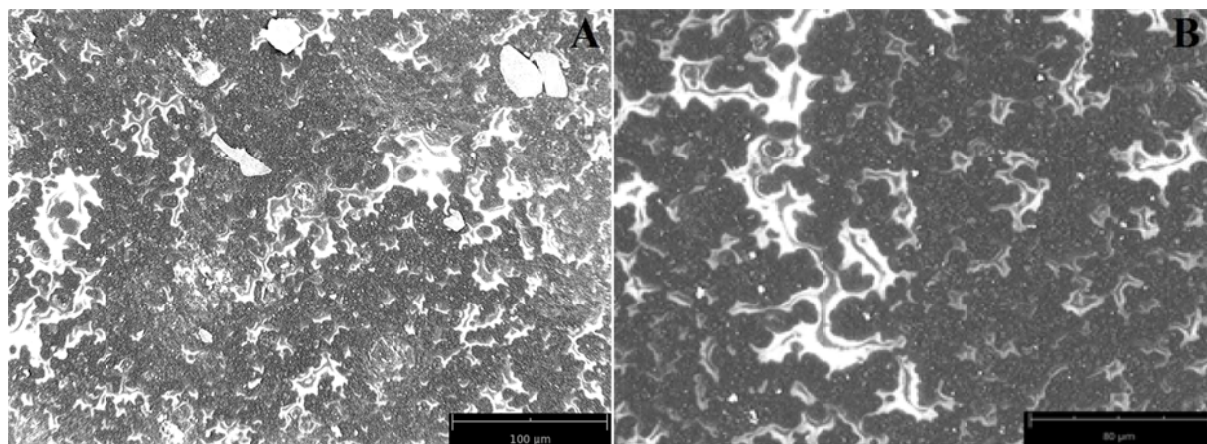


Fig. 1 SEM analysis of CNT/SIS copolymer composite on interdigitated electrode Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer/graphene (a). Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymer/carbon nanotubes (b).

The resistivity was measured by the two-point technique using datalogger 34980 with USB interface connected to the PC. The sampling interval was adjusted for 1 s. The electrode was quickly transferred into the conical flask with solution of analyte. The flask was well close and let to reach saturated vapors inside. The sample was quickly inserted inside. After 6 minutes adsorption cycle the electrode was promptly removed from the flask and for the next 6 min the sample was measured in the mode of desorption. The adsorption/desorption cycles was repeated for three times to get relevant and valuable resulting curve suitable for future evaluation. The measurements were performed in saturated vapors at atmospheric pressure, at 25 °C and 40 % relative humidity. The measurement environment was controlled by using thermostatic cabinet Fig. 2.

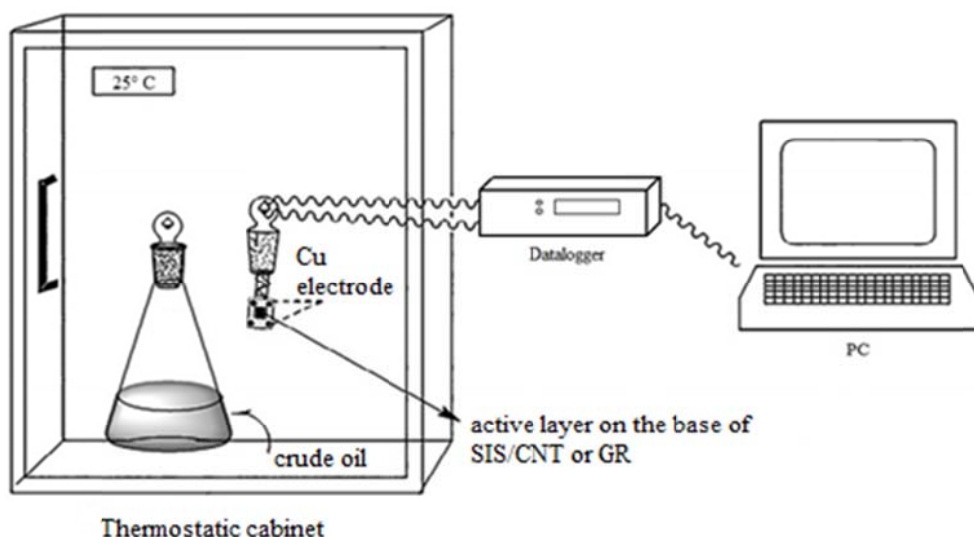


Fig.2 Set up for resistive vapours measurement.

The copper electrode with SIS/carbon nanotubes or graphene layers were periodically exposed to saturated vapors of crude oil at 25 °C. The adsorption of organic molecules by copolymer causes increase of the electrical resistance of the structure. The response can be represent by the sensor response (S) in Eq. (1) sometimes called sensitivity.

$$S = (R_g - R_a) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 [\%] \quad (1)$$

Where R_a represents the sample resistance in the air, R_g the resistance when the sample is exposed to a vapor and ΔR represents the resistance change. The adsorption/desorption can be describe in first phase as a rapid increase in S (sensitivity) and followed by a slower decrease to the original value. The typical adsorption/desorption cycles for copolymer composite exposed to the swelling/solvent agent is visible in Fig. 3. The graphs show different sensitivity response depends on the character of swelling/solvent agent in relation to composite.

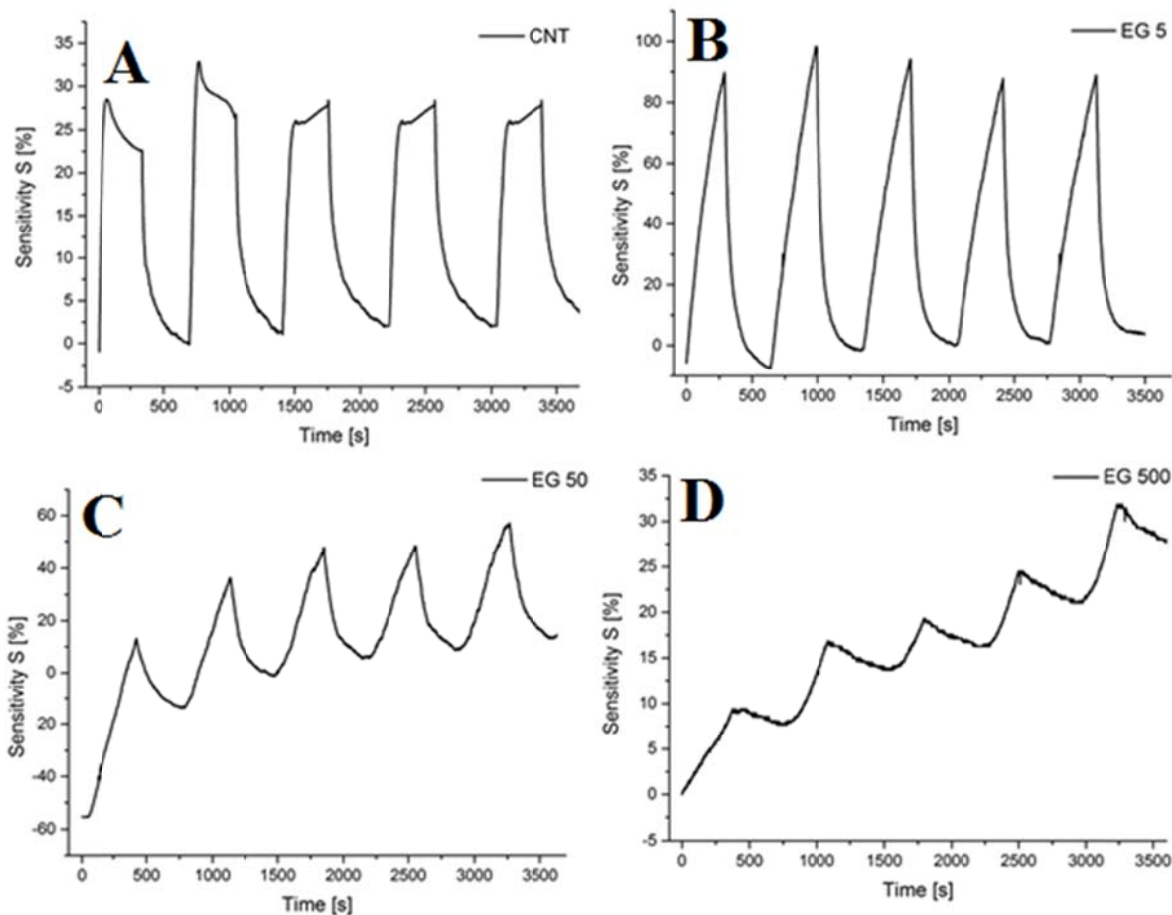


Fig. 3 shows five typical adsorption/desorption cycles for polyester SIS graphene or carbon nanotubes /polymer composite exposed to the crude oil A) CNT, B) EG 5 graphene sheet size 5 μm , C) EG 50 graphene sheet size 50 μm , D) EG 500 graphene sheet size 500 μm

Fig. 3 shows five typical adsorption and desorption cycles. The used analyte was crude oil supplied from Slovnaft Slovak republic. There are compared two types of carbon allotropes namely carbon nanotubes a graphene. Results shows that the carbon nanotubes has lower response caused by lower surface area compare with EG 5 (graphene with 5 μm sheet size) Fig. 3 shows the sheet size influence to the sensitivity of the sensing element.

4. Conclusions

The interdigitated electrode coated by graphene or carbon nanotubes SIS copolymer was used as a sensing element for volatile organic compound (VOC) detection. The solvent was chosen with respect to their ability to swollen/dissolve matrix of composite. The sensitivity responses are following for carbon nanotubes around 30 %, for graphene with sheet size 5 μm 100 %,

for graphene with sheet size 50 μm 40 % and for graphene with sheet size 500 μm 15 %. The experimental results show good sensing properties. The sensing element is well reversible in the case of carbon nanotubes and graphene with 5 μm sheet size. In the rest of sample there is some slope, but the sensitivity response in absolute numbers is stable and reversible. The sensory units made from this material can be easily use, cheap, small in size and simply signal processing. It can be used as an alert tools in the save technology in industry.

Acknowledgement

The work was supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic Program NPU I (LO1504) and by project VEGA 2/0119/12.

References

- [1] Endres, H.E.; Göttler, W.; Hartinger, R.; Drost, S.; Hellmich, W.; Müller, G.; Braunmühl, C.B.-V.; Krenkow, A.; Perego, C.; Sberveglieri, G. A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation. *Sens. Actuators B* 1996, 36, 353–357.
- [2] Siyama, T.; Kato, A. A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. *Anal. Chem.* 1962, 34, 1502–1503.
- [3] Tomchenko, A.A.; Harmer, G.P.; Marquis, B.T.; Allen, J.W. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sens. Actuators B* 2003, 93, 126–134.
- [4] Arafat, M.; Dinan, B.; Akbar, S.A.; Haseeb, A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. *Sensors* 2012, 12, 7207–7258.
- [5] Barsan, N.; Weimar, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. *J. Electroceramics* 2001, 7, 143–167.
- [6] Capone, S.; Forleo, A.; Francioso, L.; Rella, R.; Siciliano, P.; Spadavecchia, J.; Presicce, D.; Taurino, A. Solid state gas sensors: State of the art and future activities. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003, 5, 1335–1348.
- [7] Jimenez-Cadena, G.; Riu, J.; Rius, F.X. Gas sensors based on nanostructured materials. *Analyst* 2007, 132, 1083–1099.
- [8] Hanna Varghese, S.; Nair, R.; G. Nair, Baiju; Hanajiri, T.; Maekawa, T.; Yoshida, Y.; Sakthi Kumar, D. Sensors based on carbon nanotubes and their applications: A review. *Curr. Nanosci.* 2010, 6, 331–346.

- [9] Kong, J.; Franklin, N.R.; Zhou, C.; Chapline, M.G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* 2000, 287, 622–625.
- [10] Tabib-Azar, M.; Yan, X. Sensitive NH₃OH and HCl gas sensors using self-aligned and self-welded multiwalled carbon nanotubes. *IEEE Sens. J.* 2007, 7, 1435–1439.
- [11] Li, J.; Lu, Y.; Ye, Q.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Lett.* 2003, 3, 929–933.
- [12] Varghese, O.K.; Kichambre, P.D.; Gong, D.; Ong, K.G.; Dickey, E.C.; Grimes, C.A. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sens. Actuators B* 2001, 81, 32–41.
- [13] Comini, E.; Sberveglieri, G. Metal oxide nanowires as chemical sensors. *Mater. Today* 2010, 13, 36–44.
- [14] Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* 2001, 293, 1289–1292.
- [15] Chen, X.; Wong, C.K.Y.; Yuan, C.A.; Zhang, G. Nanowire-based gas sensors. *Sens. Actuators B* 2013, 177, 178–195.
- [16] Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A survey on gas sensing technology. *Sensors* 2012, 12, 9635–9665.
- [17] Dan, Y.; Evoy, S.; Johnson, A. Chemical gas sensors based on nanowires. In *Nanowire Research Progress*; Nova Science Publisher: Hauppauge, NY, USA, 2008; pp. 95–128.
- [18] Huang, X.-J.; Choi, Y.-K. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sens. Actuators B* 2007, 122, 659–671.
- [19] Comini, E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing. *Anal. Chim. Acta* 2006, 568, 28–40.

Sezónnost jakosti kaučukových směsí

Zdeněk Dvořák^{1,2}, Eva Hnátková^{1,2}*

¹*Ústav výrobního inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavrečkova 275, 760 01 Zlín,
Česká republika*

²*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
Třída T. Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika*

**E-mail: zdvorak@ft.utb.cz*

SOUHRN: Častým problémem v gumárenské výrobě jsou vady, které vznikají při výrobě v určitých ročních obdobích, nebo v souvislosti s meteorologickými poruchami. Projevují se vznikem vnitřních vad ve formě např. bublin, konfekčními poruchami, nedolisky, uzavřeným vzduchem apod. Obecně jsou nazývány sezónní vady. Úkolem práce bylo pokusit se vysvětlit a objasnit vznik vad u konkrétní technologie a navrhnout technická opatření k odstranění vady.

Seasonal quality of rubber compounds

Zdeněk Dvořák^{1,2}, Eva Hnatkova^{1,2}

¹*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Trida T. Bati
5678, 760 01 Zlin, Czech Republic*

²*Department of Production Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in
Zlin, Vavreckova 275, 760 01 Zlin, Czech Republic*

**E-mail: zdvorak@ft.utb.cz*

ABSTRACT: A common problem in the rubber processing are defects that result from the production in the certain seasons, or in connection with meteorological disturbances. The problem contains the formation of internal defects in the form of e.g. bubbles, unmolded part, enclosed air, etc. Generally, they are called seasonal defects. The aim of this work is to explain the formation of defects in specific technology and propose the technical precaution for their elimination.

1. Úvod

Mnoho filozofických úvah začíná slovy, voda je život. Jsou však oblasti života, kde voda může být i smrt, nebo nepříjemně vstoupit do děje. K takovým oblastem patří i zpracování polymerů. Z technické praxe je známo, že zpracovatelské procesy polymerů se s vlivem vlhkosti obsažené v surovinách, nebo vstupující do zpracovatelské technologie vyrovnávají dosud. Velice sofistikovaně je tato oblast zvládnuta v procesech zpracování termoplastů, částečně reaktoplastů a dosud není na potřebné úrovni řešena při výrobě výrobků pryžových. Jedním z provozních pojmů tohoto charakteru je pojmenován příznačně jako sezonní problémy, jelikož se vyskytují v podzimních a jarních měsících, často nesystematicky. Byly proto provedeny práce, které dokazují, že tzv. sezonních problémy jsou spojené s počasím, teplotou a tlakem vzduchu. Při pochopení této procesní teorie, je možné zavést taková opatření, jejichž výsledkem bude odstranění problému sezonnosti gumárenských výrob.

Vlhkost v procesu gumárenských výrob

Významným počinem při systematickém bádání vniku vlhkosti do procesu gumárenské výroby je možno rozdělit výroby do technologických sledů a práce se základními surovinami a práci s polotovary před vulkanizací. Z hlediska vstupu vlhkosti do surovin je nutno suroviny rozdělit na ty, které mají nízkou afinitu ke vstupu zadržování vlhkosti, obvykle povrchovou a ty, které mají schopnost pohlcovat vlhkost vysokou. Ve většině případů a bez hlubokého zamyšlení lze konstatovat, že suroviny, které mají zejména malý objem a velký povrch, jsou ty, které tento problém mají největší. Navíc se problém zvyšuje také z toho důvodu, že se velikostí povrchu zvyšuje kvalita a průběh chemické reakce [1,2].

Kaučuková směs je obvykle tvořena kaučukem, nebo systémem kaučuků, vzájemně rozpustných dokonale, částečně či nerozpustně. Kaučuky, pokud jsou dodávány jako bloky, obsahují menší podíl vlhkosti. Problém bývá u kaučuku granulovaných a tekutých. Plnicí systém a zejména aktivní a poloaktivní plniva jsou hlavním nositelem vlhkosti. Dodavatelé těchto surovin přísně dbají na omezení vlhkosti v plnivech. Méně pozornosti se věnuje surovinám při navažování jejich hmotnosti na míchací dávky. Zde je možné se setkat s otevřenými systémy denních zásobníků, při navažování a při dopravě. Zpracovatelské systémy a změkčovadla jsou obvykle dopravovány potrubními systémy přímo do míchacího zařízení a lze předpokládat malou pravděpodobnost vniku vlhkosti. Horší je již stav pryskyřic, asfaltů apod., které se dodávají do zpracovatelského zařízení v různém stavu částic, vloček, granulí, kusů apod. Ochranný systém pokud je ve formě kapaliny se dopravuje v uzavřeném systému. Řada činidel na bázi vosků je možným nositelem vlhkosti. Vulkanizační systém

tvoří převážně suroviny ve formě prášků, aby bylo dosaženo kvalitní homogenizace v kaučukové směsi. Velikost jejich povrchu, jako účastníků chemického procesu je největší. Naštěstí se dodávají do kaučukové směsi v malých podílech dsk a tak vlhkost v nich obsažená není hlavním problémem vlhkosti kaučukové směsi [3,4,5].

Kde lze také očekávat další vstup vlhkosti do procesu je příprava kaučukových směsí ve stupních a chlazení kaučukových směsí a polotovarů ve vodní lázni. Zde je prokázán vstup vlhkosti, zejména způsobený uzavřením chladicí vody ve tvarových částech a záhybech a v zábalovém systému. V letních měsících, kdy je zaznamenána sledováním vzdušné vlhkosti největší objem vody v ovzduší, je také zaznamenán zvýšený výskyt vad u výrobků, vyráběných z kaučukových směsí na výrobu vnitřní gumy, jedná se především o kaučukové směsi plněné kaolinem jak je vidět na Obr. 1 [6].



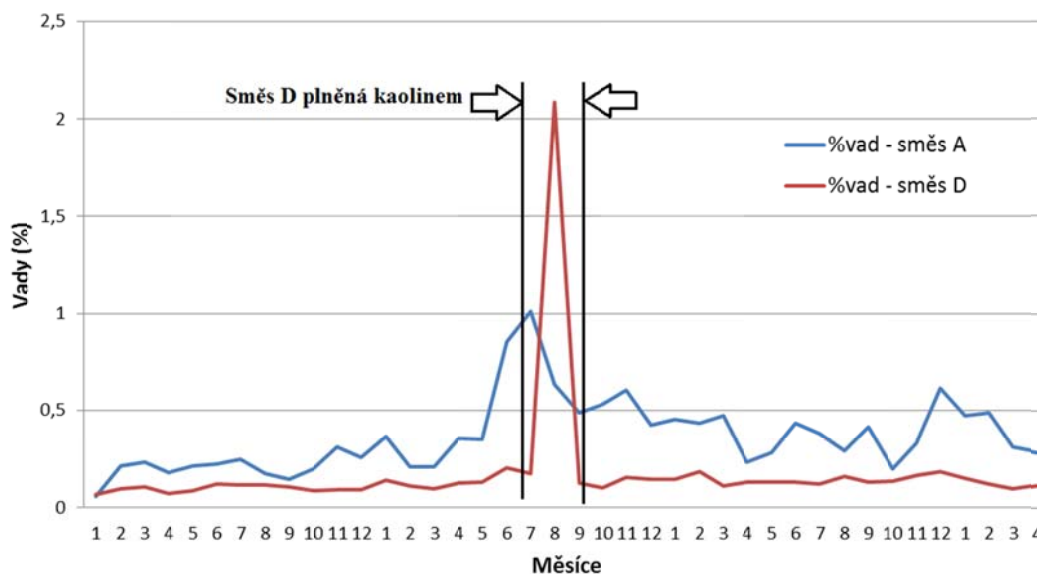
Obr. 1. Vizualizace vad projevující se zvýšenou vlhkostí surovin

Zjištěný trend výskytu vady separace vnitřní gumy je znázorněn na Obr. 2, kde černými čarami je označen interval období, kdy kaučuková směs byla plněna kaolinem. V dalším období byl typ plniva změněn na křidu. Na základě zjištěného neuspokojivého stavu bylo přikročeno ke zkoumání tohoto problému a odhalení vzniku vad s cílem lépe definovat příčinu a navrhnout nezbytná opatření k napravení stavu a minimalizaci těchto tzv. sezonních vad ve výrobě. Ke zkoumání a laboratorním pracím byly vybrány výrobní kaučukové směsi.

2. Experimentální část

Zkoumání a poznání příčin problémů a byly rozděleny na jednotlivé etapy. První z nich bylo zjišťování stavu a organizace skladování, surovin, dále jejich transport ke zpracovatelskému

zařízení, následné navažování hmotnosti pro danou míchací dávku, pak na přípravu kaučukové směsi mícháním, dále skladování kaučukové směsi a nakonec na výrobu výrobků.



Obr. 2. Vady projevující se u výrobků v jednotlivých měsících sledovaného roku

2.1 Složení kaučukové směsi

Ke zkoumání byly vybrány 4 různé kaučukové směsi s různým typem sazí a typem světlých plniv. Hmotnostní podíl základních složek kaučuku a plniv je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Obecná skladba kaučukové směsi dle dsk

SMĚS		A	B	C	D
HALOBUTYL		20	35	35	35
NR		5	-	5	5
SAZE	A	20	-	-	15
	B	-	20	15	-
KAOLIN		-	15	-	25
KŘÍDA		20	-	15	-
TALEK		-	-	10	-

Jelikož významnými hodnotami spojenými s navlhavostí surovin je jejich celková a povrchová velikost, byly stanoveny základní vlastnosti plniv a jejich fyzikální a geometrický stav, jak uvádí Tab. 2 a Tab. 3.

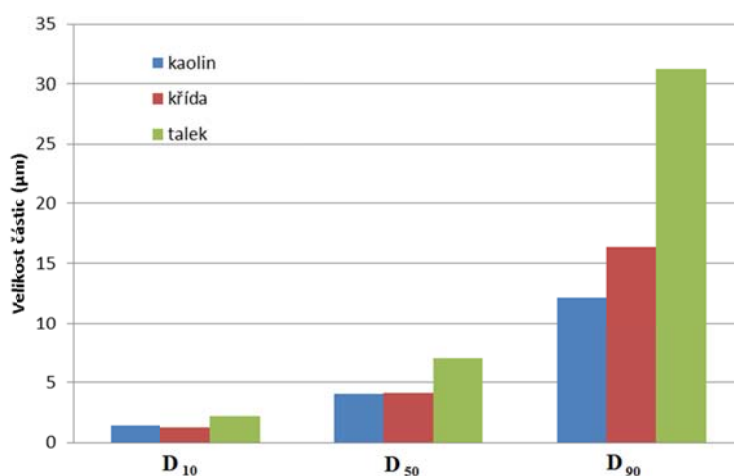
Tab. 2 Základní vlastnosti sazí

SAZE	TYP A	TYP B
Hustota (kg/m^3)	440	520
Měrný povrch (m^2/g)	34	19
Jodová adsorpce (mg/g)	36	19
Olejevá adsorpce ($ml/100g$)	90	75

Tab. 3 Základní vlastnosti plniv

SAZE	TYP A	TYP B
Hustota (kg/m^3)	440	520
Měrný povrch (m^2/g)	34	19
Jodová adsorpce (mg/g)	36	19
Olejevá adsorpce ($ml/100g$)	90	75

Velikost a distribuce částic světlých plniv (Obr. 3) byla stanovena metodou laserové difrakce pomocí přístroje Malvern Mastersizer 3000.

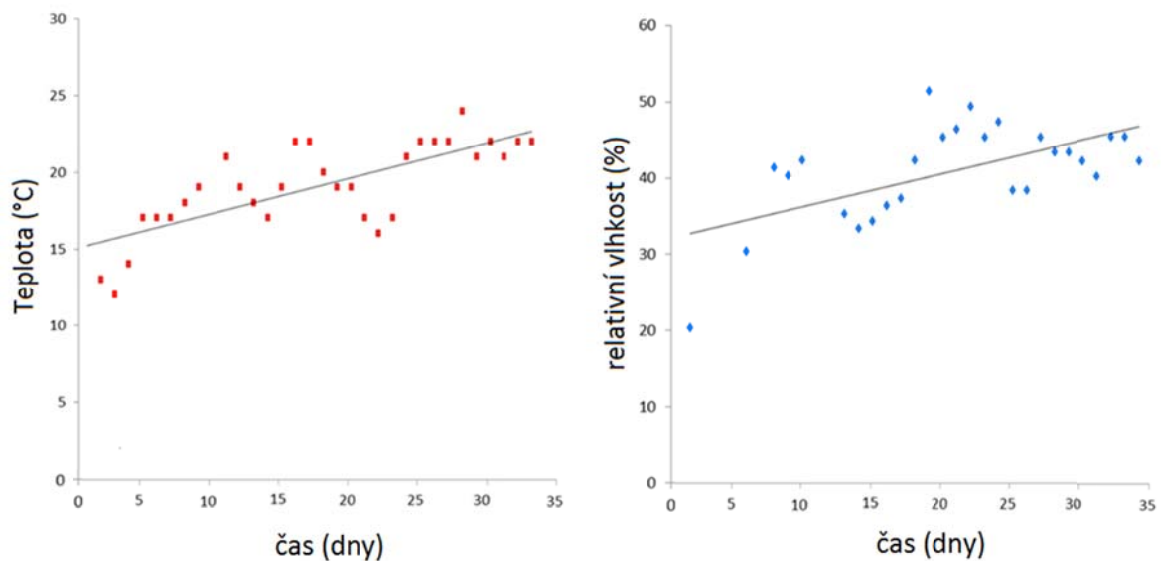


Obr. 3. Velikost a distribuce velikostí částic zkoumaných vzorků plniv

2.2 Měření navlhavosti plniv

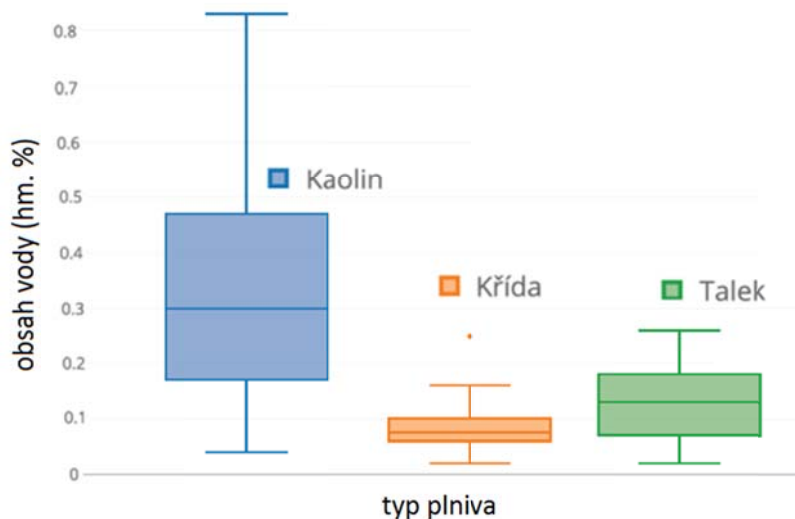
Další experimentální práce byly zaměřeny na měření navlhavosti surovin, které probíhalo přímo ve skladu surovin. Světlá plniva byla umístěna do otevřených nádob a okolní podmínky byly sledovány v průběhu března a dubna, tedy na počátku jarního období pomocí termohygrografu, kde se zaznamenávala teplota a relativní vlhkost. Z grafů změn teploty a

relativní vlhkosti prostředí (Obr. 4) je vidět, že obě měřené veličiny kolísají, ale finální trend je mírně stoupající.



Obr. 4 Záznam změny teploty a relativní vlhkosti v čase experimentu

Během testovacího období se každý den odebíraly vzorky světlých plniv, u kterých byl měřen obsah vody metodou ztráty hmotnosti sušením. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 5. Nejdříve se zvažila hmotnost vzorku a poté se plniva umístila do sušárny, kde se sušilo při 100 °C do ustálení hmotnosti. Obsah absorbované vody byl vypočítán z rozdílů hmotností před a po sušení.

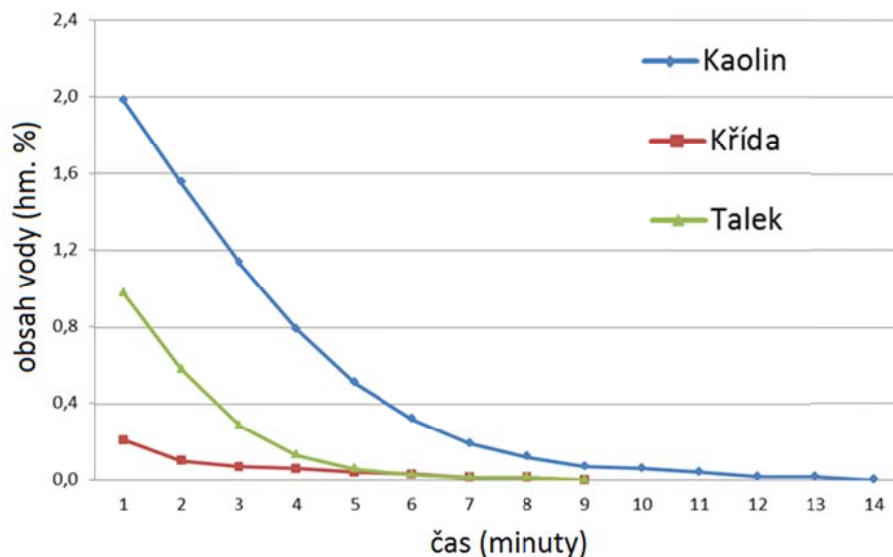


Obr. 5 Variabilita obsahu vody u vybraných plniv

V grafu obr. 6 jsou zaznamenány změřené hodnoty obsahu vody a z průběhů křivek je vidět, že trend změny vlhkosti je u všech plniv podobný. Zásadní rozdíl je ovšem u variability vlhkostí jednotlivých plniv.

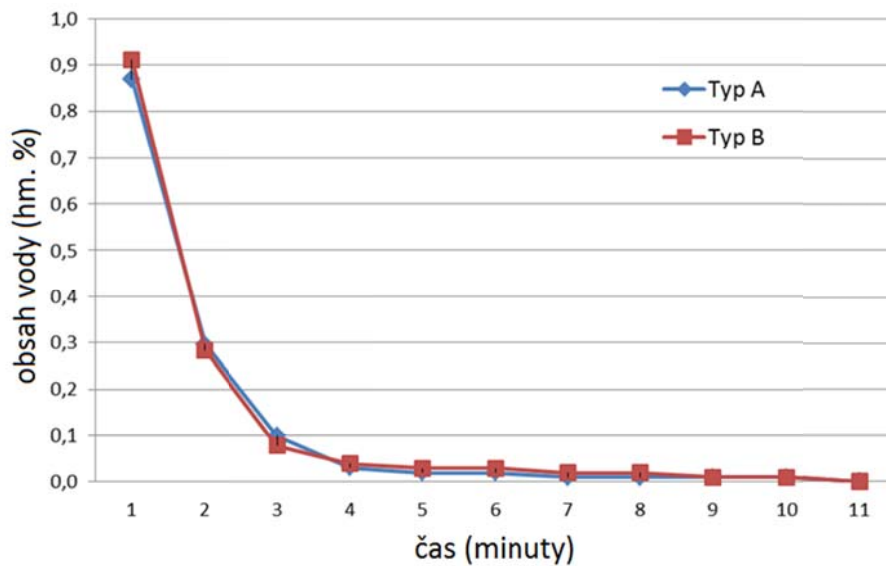
2.3 Stanovení sušící křivky

Společně s výše uvedeným experimentem proběhlo kontrolní měření obsahu vody pomocí analyzátoru vlhkosti KERN. Při experimentu byla umístěna plniva na 24 hodin v prostředí s téměř 100 % vlhkostí při teplotě 40 °C. Po té proběhlo sušení při teplotě 65 °C. Z průběhu grafu je zřejmé, že nejvíce vody absorboval kaolin, téměř 2 %, zatímco křída pouhé 0,2 %, jak uvádí Obr. 6.



Obr. 6 Sušící křivka plniv

Experiment provedený se sazemí typu A a B prokázal přímou shodu nasákavosti a odpařování absorbované vody, jak je vidět na Obr. 7.



Obr. 7 Experiment sušení vybraných sazí

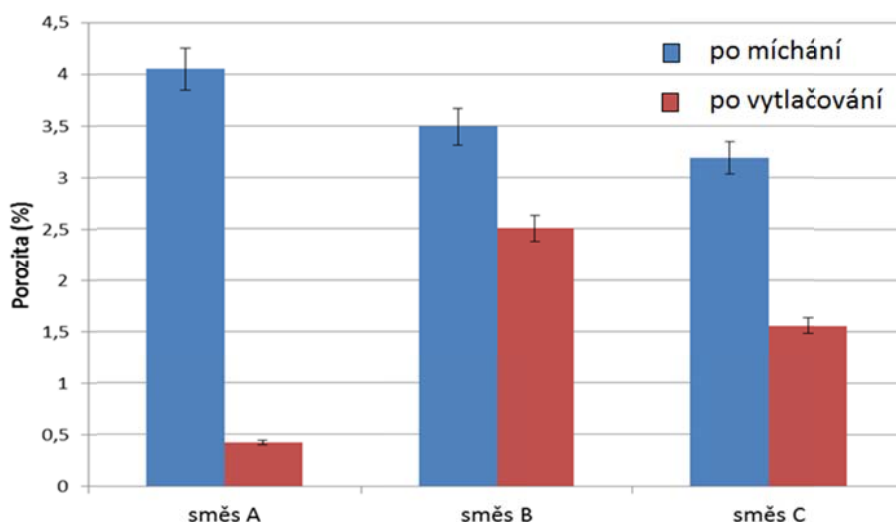
2.4 Hodnocení vlhkosti v kaučukové směsi

Aby byl zjištěn vliv absorbované vody přímo v kaučukové směsi, byl proveden experiment, kdy byla měřena její hustota a z rozdílů hustot byla vypočtena porozita. Hustota se měřila pomocí analytického přístroje, který pracuje na principu Archimédova zákona, metodou tzv. dvojího vážení. Vzorek se nejdříve zvažil, poté se umístil do nádobky s kapalinou, kde se změřil jeho objem, a z těchto hodnot se vypočítala hustota. Aby bylo možno stanovit porozitu směsí, musela být změřena hustota jak u vzorků nezvulkanizovaných, tak u vzorků po vulkanizaci těchto zjištěných hodnot byla stanovena porozita následujícím postupem.

Porozita kaučukových směsí je definována jako podíl rozdílů hustot zvulkanizovaného a nezvulkanizovaného vzorku k hustotě zvulkanizovaného vzorku, jak popisuje rovnice (1). U směsí po míchání se porozita pohybovala kolem 3 až 4 %, což lze považovat za standardní hodnotu. Zajímavější pak byl výsledek u směsí po vytlačování, kde je hodnota porozity přirozeně nižší, ovšem u směsi B plněné kaolinem byla tato hodnota značně vysoká 2,5 % i ostatní hodnoty korelovaly s hodnotami navlhavosti plniv použitých u těchto směsí. Vztah pro výpočet porozity:

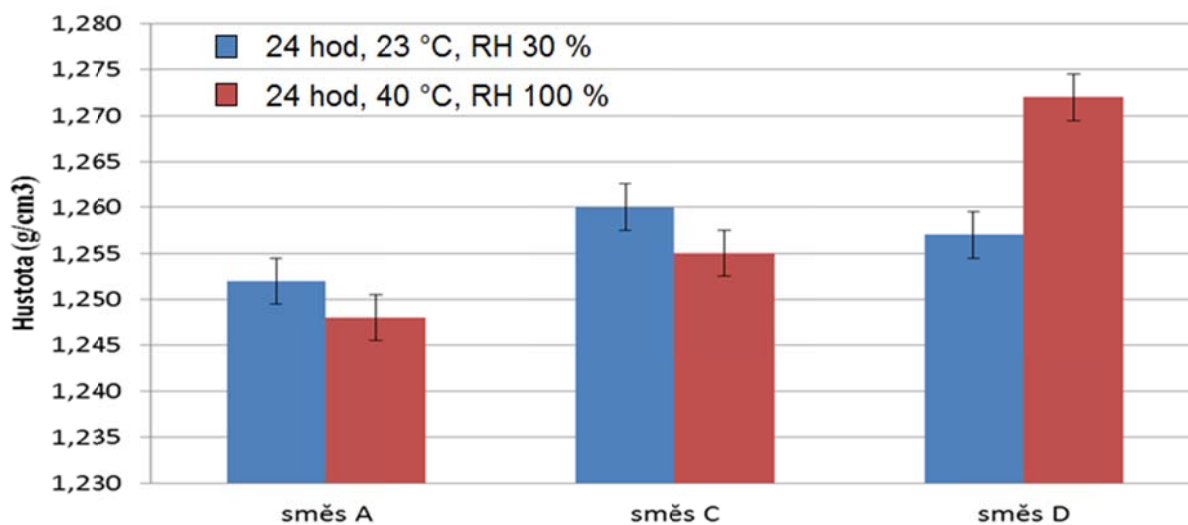
$$P = \frac{(\overline{\rho_c}) - (\overline{\rho_u})}{\overline{\rho_c}} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

Jak uvádí grafické znázornění na Obr. 8, u standardních směsí se neprojevil rozdíl v porozitě, u směsí po vytlačování byly naměřeny hodnoty, které korelovaly s hodnotami navlhavosti plniv použitých u těchto směsí.



Obr. 8 Vliv obsahu vody v kaučukových směsí na porozitu

V dalším experimentu se zjišťoval vliv vlhkosti na hustotu kaučukových směsí, které byly 24 hod skladovány za standardních podmínek 23 °C a relativní vlhkosti 30 % a směsí, které byly kondicionovány prostředí s téměř 100 % relativní vlhkostí a 40 °C.



Obr. 9 Hustota kaučukových směsí

Pouze u směsi D plněné kaolinem byla hodnota hustoty značně vyšší u vzorku, který byl v prostředí s vysokou vlhkostí. U ostatních směsí byla naopak stejná nebo vyšší hustota u vzorku skladovaného za standardních podmínek v protínajícím se rozptylu měření. Z tohoto výsledku vyplývá, že kaolinová směs nasála větší množství vlhkosti, tím pádem byl vzorek těžší, což se projevilo ve výsledné hustotě. Hustota u směsi plněné kaolinem byla podstatně vyšší, než u ostatních plniv po 24 hod při RH 100 %.

Experimenty bylo dokázáno, že na vlhkosti, které obsahující kaučukové směsi, má vliv přírodní podmínky a to zejména stav relativní vlhkosti v ovzduší v daném ročním období. Na obsahu se nejvíce podílí, plnicí systémy, obsahující bílá plniva vysoce závislé na stavu, tvaru, povrchu atd., přípravě, skladování, způsobu navažování. Bylo prokázáno, že obsah vlhkosti v kaučukové směsi přímo nekoreluje s velikostí částic, ani s hodnotami navlhavosti. Potvrdila se praktická zkušenost, že jsou veliké rozdíly mezi jednotlivými bílými plnivými, při přibližně stejné distribuci velikosti částic. Nebyl sledován tvar částičky plniva s distribucí a navlhavostí, což by mohl být další krok vedoucí ke zkoumání. Zajímavé zjištění je, že schopnost k přijímání vlhkosti sazí u sledovaných vzorků byla obdobná. Sledováním chování kaučukové směsi v průběhu přípravy konfekčních polotovarů byl dokázán negativní vliv tzv. mokrého chlazení na obsah vlhkosti v kaučukové směsi díky porositě, která při procesu vytlačování vzniká, jak uvádí Obr. 8.

4. Závěr

Tato práce si nebrala za cíl odhalit všechny aspekty problému vlhkosti obsažené v kaučukových směsích projevujících se v gumárenské výrobě. Obecná zkušenost výrobců dává za pravdu, že část vlhkosti obsažené v kaučukové směsi je odpařena v průběhu vulkanizace. Tento problém však narůstá s některými typy kaučuků a zejména se negativně projevuje u kompozitních výrobků s pryžovou maticí, jako jsou hadice, dopravní pásy, pláště pneumatik apod. Velmi často se můžeme setkat i pojmy jako je nízká konfekční lepivost. I tento problém je často spojován s vlhkostí, zejména s jejím projevem při přípravě a chlazení polotovarů, zejména těch, které ve svém složení obsahují více plniv typu kaolin.

Poděkování

Autoři článku by rádi poděkovali Ing. Škůtkovi za naměření dat, firmě Continental Barum, s.r.o. za poskytnutí materiálu a za finanční podporu programu NPU I (LO1504) poskytnutému Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Reference

- [1] FRANTA, Ivan: Gumárenská technologie I: Gumárenské suroviny. 3. vydání, Praha 1979.
- [2] DUCHÁČEK, V.; HRDLIČKA, Z.: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, Praha 2009.
- [3] ŠPAČEK, J.: Technologie gumárenská a plastikářská II.: vydavatel VUT Brno, 1987.

- [4] DVOŘÁK, Z.: Zpracovatelské procesy gumárenské: pro konstrukční směry. Zlín, FT UTB 2011.
- [5] MALÁČ, J.: Gumárenská technologie. Zlín, FT UTB 2005.
- [6] PREKOP, Š.: Gumárska technológia I. TU Žilina: EDIS vydavateľství TU, 1998.

Skúmanie mechanických, povrchových a adhézných vlastností mikrokompozitov polyolefinu s drevom datľovej palmy

Igor Novák^{1*}, Igor Krupa², Ján Sedliačik³, Ondrej Žigo¹, Peter Jurkovič⁴, Ján Matyašovský⁴

¹ Ústav polymérov SAV, 845 41 Bratislava, Slovensko

² Center of Advanced Materials, Qatar University, P.O. Box 2713, Doha, Qatar

³ Technická univerzita vo Zvolene, 960 53 Zvolen, Slovensko

⁴ VIPO, a.s., Partizánske, Slovensko

E-mail: igor.novak@savba.sk

SÚHRN: Bol študovaný vplyv plniva na báze datľového dreva (DWF) na vlastnosti kompozitov s polyetylénom. Nízko hustotný polyetylén sa v tavenine zmiešal s datľovým drevom ako plnivom a pripravili sa mikrokompozity s koncentráciou plniva v rozmedzí od 10 do 70 hmotn. %. Youngov modul kompozitov LDPE/DWF výrazne vzrástol so zvýšením obsahu plniva v polymérnej matici v celom koncentračnom rozsahu, pričom pre kompozity LDPE plnené 70% hmotn. DWF dosiahol najvyššiu hodnotu 1933 MPa. Táto hodnota je približne 13-krát vyššia ako v prípade neplneného LDPE. Primiešanie plniva na báze datľového dreva viedlo súčasne k výraznému rastu polarizácie kompozitov s LDPE ako aj k zvýšeniu ich adhézie k polárnym substrátom.

Investigation of mechanical, surface and adhesive properties of date palm wood polyolefin micro composites

Igor Novák^{1*}, Igor Krupa², Ján Sedliačik³, Ondrej Žigo¹, Peter Jurkovič⁴, Ján Matyašovský⁴

¹ Polymer Institute SAS, 845 41 Bratislava, Slovakia

² Center of Advanced Materials, Qatar University, P.O. Box 2713, Doha, Qatar

³ Technical University in Zvolen, 960 53 Zvolen, Slovakia

⁴ VIPO, a.s., Partizánske, Slovakia

E-mail: igor.novak@savba.sk

ABSTRACT: Low density polyethylene (LDPE) was blended with date palm wood powder (DPW) to prepare composites with concentrations of filler ranging from 10 to 70 wt.%. The Young's modulus of the composites significantly increased with an increase in the filler

content in the entire concentration range. The maximum value of 1933 MPa for the composite filled with 70 wt.% of the filler is approximately 13 times higher than that for the neat LDPE. The incorporation of DPW into the LDPE matrix led to a significant increase in the polarity of composites and to an increase in their adhesion to polar substrates.

Introduction

The date palm plant consists of six different potential sources of natural fibres, namely bunches, mesh, petiole, fruit (pits), leaves and palm trunk [1]. Both date palm fibres and wood themselves and their composites have been recently investigated. Alsewailem et al. [2] studied HDPE and PS matrices reinforced with powder from date palm pits and their mechanical and thermal properties. Alsaheed, T et al. [3] investigated epoxy resins reinforced with long date palm fibres. The authors searched for the optimum length of embedded fibres that have controlled interfacial adhesion properties and determined that 10 mm was the optimum length. Similar research focused on the effect of diameters and alkali treatments on the tensile properties of date palm fibre reinforced epoxy composites was performed by Abdal-Hay, A. et al. [4]. The authors determined that the ultimate tensile strength and percentage elongation of a single fibre after alkali treatment increased by 57% and 24.7%, respectively. Because the alkali treatment of date palm fibres was able to provide good adhesion within the matrix, the tensile strength, elastic modulus and the fibre-matrix interaction of the composite were improved. Date palm wood powder/glass fibres reinforced hybrid composites of recycled polypropylene were investigated by many researchers [5 - 7]. The influence of date palm fibres from different parts of the date palm plant (the trunk, rachis, and the petiole) on the mechanical properties of HDPE-based composites was studied by Mahdavi et al [8]. The highest strengths were achieved in composites with 30 and 40% fibre content, and these gains were dependent on what parts of the original tree were used.

In this contribution the results from a study on the mechanical properties (static and dynamic) of composites based on low-density polyethylene and date palm wood powder are presented. The polarity and adhesive properties of the prepared composites were also studied.

Experimental

Linear low density polyethylene was used as the matrix (melting point = 110.6 ± 0.1 °C and specific enthalpy of melting = 118 ± 5 J/g) and ground date palm wood powder (DPW) was used as the filler.

Large pieces of date palm wood were ground using a high energy mill. The obtained filler had a fibrous shape. The average length and the standard deviation were calculated from at least 20 measurements. The majority of the filler particles had sizes ranging from 0.25 to 1 mm. The composites were prepared by mixing both components in the 30 ml mixing chamber of a Brabender Plasticorder PLE 331 (Germany) at 140 °C for 10 minutes at a mixing speed of 35 rpm. 1-mm-thick slabs were prepared by compression moulding of the mixed composites using a Fontijne SRA 100 laboratory press (The Netherlands) at 140 °C for 1 minute. Dog-bone shaped specimens with a working area of 30×4×1 mm were cut from the slabs. The mechanical properties were measured at room temperature using an Instron 3365 (England) universal testing machine at a deformation rate of 50 mm.min⁻¹.

For adhesive tests Epoxy resin ChS Epoxy 531, polyamine hardener Telalit 410 (Spolchemie, Czech Republic), mixing ratio of epoxy resin to hardener = 4 : 1 weight parts, dichloromethane (Merck, Germany) have been used.

The surface properties of the PET were determined by measuring the contact angles of re-distilled water using a SEE (Surface Energy Evaluation) system coupled with a web camera (Advex, Czech Republic) and PC software. The drops of water, which was used as a testing liquid ($V = 3 \mu\text{l}$), were placed on the polymeric surface with a micropipette (0 - 5 μl , Biohit, Finland), and the contact angle of the testing liquid was measured.

The shear strengths of the adhesive joint (P_{shear}) were measured by tensile testing of the single overlapped adhesive joints. The adhesive joints were prepared using PE/wood filler slabs with dimensions of 60×10×2 mm. The thickness of the epoxy/based adhesive layer between slabs was 0.1 mm, the length of the overlap was 15 mm, and the bonded area was 1.5 cm². The PE/wood filler slabs were bonded together at laboratory temperature in a hand press using an epoxy/based adhesive. The adhesive joints were tested using an Instron 4301 universal testing machine at a constant crosshead speed of 10 mm.min⁻¹

Results and discussion

Surface and adhesive properties

The surface and adhesive properties of the LDPE/DPW composites were investigated and are reported here. The dependence of the water contact angle on composites' surface *vs.* the filler content in PE is shown in Figure 1. The increase in the filler content results in a more polar nature of the composite material. The dependence of the water contact angle *vs.* the wood

content decreases nonlinearly. The water contact angle on the LDPE/DPW composite surface significantly decreases with the DPW concentration from 93.2 deg (unfilled polyethylene) to 87.8 deg (30 wt. % of wood in composite), and to 78.9 deg (70 wt. % of the filler). For the surface properties, it can be concluded that the water contact angles on the surface of the LDPE/DPW composites decreased from 93.2 deg (unfilled polyethylene) to 78.9 deg (LDPE/DPW composite filled with 70 wt. % of the filler).

The results of the shear strengths in the adhesive joint LDPE/DPW composite – epoxy vs. filler content are shown in Figure 2. Figure 2 reveals an increase in the shear strengths of the adhesive joint between the LDPE/DPW composite and the epoxy substrate with an increase of the filler content. As shown in Figure 2, the shear strength of the adhesive joint significantly increased from 0.62 MPa (unfilled PE) to 1.37 MPa if filled with 70 wt. % of DPW. The shear strength of the adhesive joint between the LDPE/DPW composite and the epoxy resin significantly increased from 0.62 MPa (unfilled PE) to 1.37 MPa (LDPE/DPW composite with 70 wt.% of the filler).

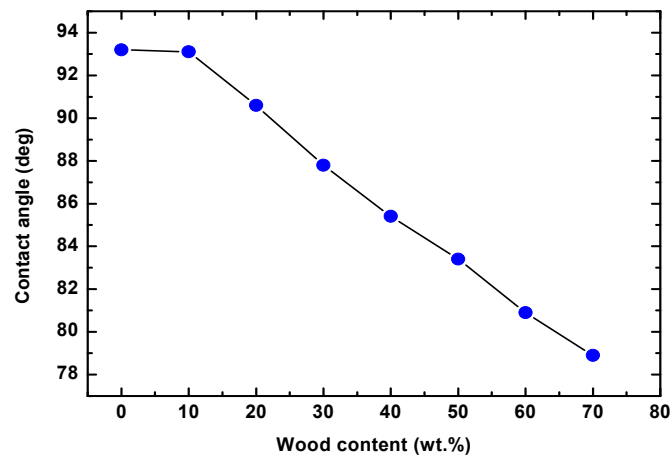


Fig. 1. The dependence of the water contact angle on the LDPE/DPW surface vs. filler content

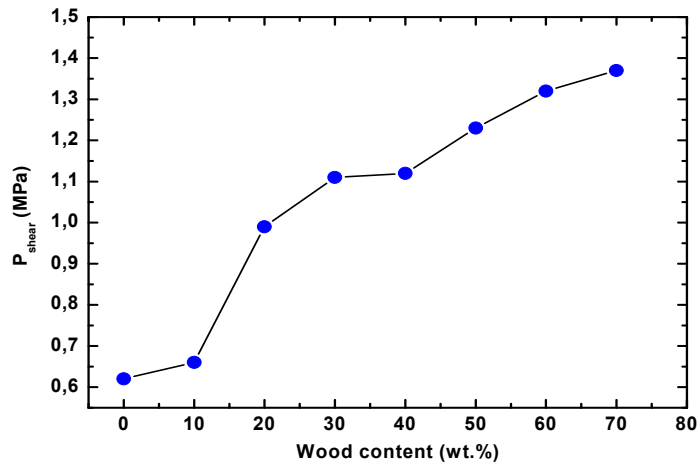


Fig. 2. Shear strength of adhesive joint LDPE/DPW composite – epoxy adhesive vs. filler content.

Mechanical properties

In this part, we characterised the mechanical properties of the composites tested in the tensile mode at room temperature (25 °C). The static mechanical properties evaluated from the stress-strain curves included the yield point, stress and elongation at break and Young's modulus. The stress-strain curve of LDPE is shown in Figure 3.

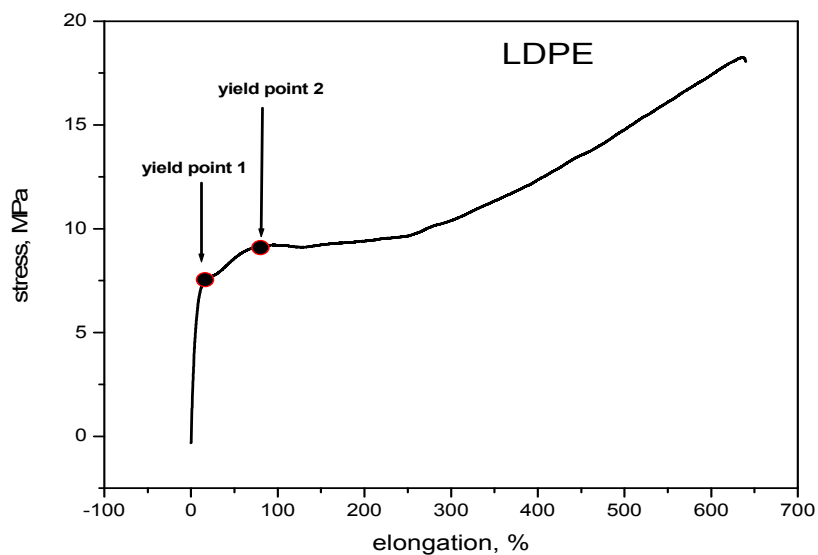


Fig. 3. The stress-strain curve of neat LDPE.

The LDPE behaviour is common for polyolefins. Fig. 3 reveals significant cold drawing and good deformability up 650%. The materials also undergo strain (orientation) hardening, which results in a high strength at break. There are also two distinguished yield points in the curve, which is a common behaviour for polyolefins that have a broad size distribution of crystallites. A yield point in polymers is conventionally accepted as being the point where the stress-strain curve exhibits a local maximum. For samples that initially deform homogeneously, this maximum occurs as a result of the internal plastic strain rate of the material increasing to a point where it becomes equal to the applied strain rate. In some cases, a maximum in the force also relates to the onset of necking, where the strain hardening of the necked materials is not sufficient to counteract the reduction of the cross-sectional area, which leads to a reduction in load. This maximum may become less defined as the testing temperature is increased or as the strain rate is decreased, until it disappears. The temperature where the local maximum disappears is lowest for the most branched material and highest for the unbranched, high-density material. The yielding phenomenon of semi-crystalline polymers has been associated with a change in the morphology of the material, where a spherulitic structure transforms into a fibrillar one. During stretching, this change occurs through shearing and fragmentation of the crystalline lamellae into blocks that rearrange into the form of parallel microfibrils.

The stress-strain curve of composite consisting of 10 wt.% of PWP is shown in Figure 4.

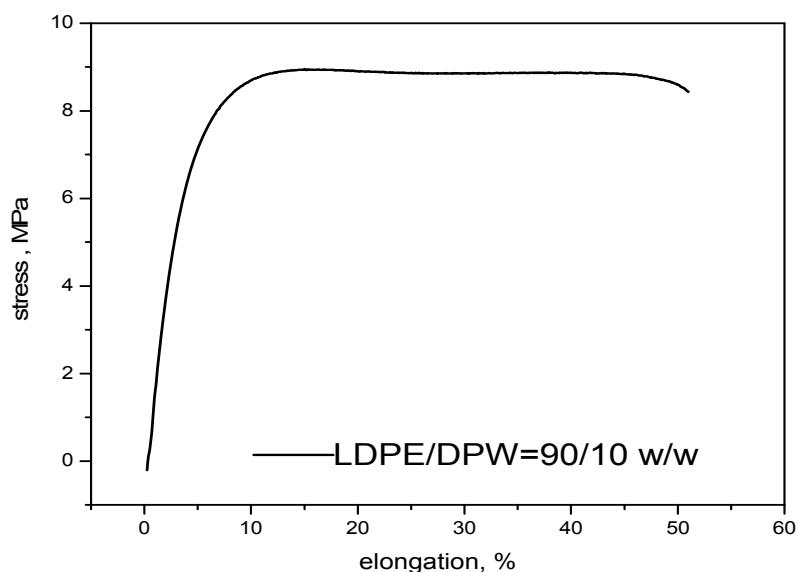


Fig. 4. The stress-strain curve of LDPEV/DPW=90/10 w/w

A dramatic decrease in drawability is observed, even at this very low filler content. The filler particles represent defects and stress concentrators and significantly reduce the drawability of the matrix. The orientation hardening is completely suppressed; however, the material exhibits some extent of plastic deformation. In this case, the rupture is not brittle. The behaviours of the composites filled with 20 and 30 wt.% of wood are similar. However, if the matrix is filled with 40 wt.% of the filler and greater, the material becomes brittle. The plastic deformation is fully suppressed, and the material is broken after the yield point. This behaviour is shown in Figure 5.

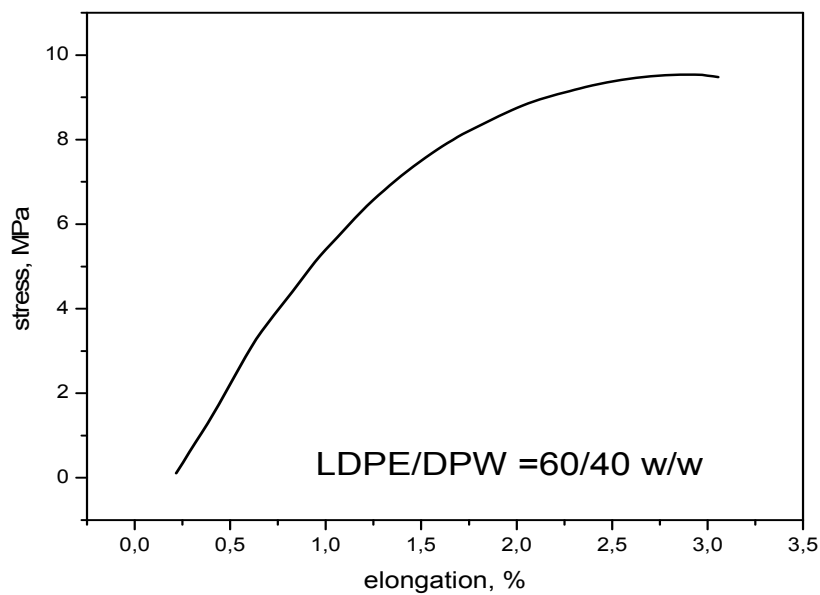


Fig. 5. The stress-strain curve of LDPE/wood=60/40 w/w

The mechanical properties of the composites are summarised in Table 1.

Table 1. Mechanical properties of the composites at 25°C. The x/y notation represents the LDPE/DPW w/w ratio

Sample	φ	$\varepsilon_y \pm S_{\varepsilon_y}$ /%	$\sigma_y \pm S_{\sigma_y}$ / MPa	$\varepsilon_b \pm S_{\varepsilon_b}$ /%	$\sigma_b \pm S_{\sigma_b}$ / Pa	$E \pm S_E$ /MPa
LDPE	0	15.5 ^a (0.3) 96.0 ^b (0.4)	8.0 (0.2) 9.4 (0.1)	633 (20)	18.5 (0.7)	150 (7)
90/10	0.069	15.2 (0.3)	9.2 (0.2)	22 (19)	9.0 (0.3)	285(22)
80/20	0.142	br	br	8.8 (0.6)	9.2 (0.4)	376 (22)
70/30	0.221	br	br	4.8 (0.6)	9.4 (0.2)	562 (71)
60/40	0.306	br	br	3.2 (0.3)	9.3 (0.5)	800 (42)
50/50	0.398	br	br	2.1 (0.1)	9.7 (0.5)	1064 (83)
40/60	0.498	br	br	1.4 (0.1)	10.2 (0.4)	1457 (122)
30/70	0.608	br	br	1.1 (0.1)	11.1 (0.6)	1933 (124)

ε_y , σ_y , ε_b , σ_b , E - elongation at yield, yield stress, elongation at break, stress at break, and Young's modulus of elasticity; S_{ε_y} , S_{σ_y} , S_{ε_b} , S_{σ_b} , S_E are the standard deviations.

φ is the volume portion of the filler,

br refers to the brittle rupture,

^{a,b} – two yield points are observed, as shown in Figure 5.

The stiffness and hardness of the composites, which are characterised by the Young's modulus, significantly increase with an increase in the filler content in the entire concentration region. The maximum value of 1933 MPa for the specimen filled with 70 wt.% of the filler is approximately 13 times greater than the one of the LDPE. This result indicates that the filler has a very strong reinforcing effect.

The stress at the break of the composites and the dependence on the filler fraction varies nonlinearly. We have considered two influences of the filler on the stress at the break. On the one hand, we have to consider that the reinforcing effect of the filler leads to an increase in the tensile stress values with an increase of the filler fraction and, on the other hand, that the orientation strengthening occurs for semi-crystalline polymers at high deformation. The latter

effect is indirectly negatively influenced by the filler presence and by a steep decrease in the deformation such that orientation of the matrix cannot occur. At low filler fractions, the deformation is sufficiently low to prevent the orientation, but the reinforcing effect of the filler presence is marginal. The particles of the filler represent defects and stress concentrators. The behaviour of the stress-strain curve is changed; orientation hardening and cold flow are suppressed. The samples break close to the yield point. Therefore, an initial dramatic decrease of tensile strength has been observed. The initial stress at the break of LDPE (18.5 ± 0.7 MPa) decreased to a value of 9.0 ± 0.3 when it was filled with 10 wt. % of the filler. However, in this case, only the orientation hardening was suppressed. The cold flow occurs only up to 10 wt.% of the filler. After this level, if the filler content increases, material becomes brittle. The slight increase in the stress at break at higher filler contents is caused by the reinforcing effect of the filler.

The Young's modulus is often a property of particular interest. The improvement in the Young's modulus is an expected outcome because of the reinforcement effect of the filler particles. It is generally known that the improvement of the tensile modulus is caused by the good dispersion of particles and good interfacial adhesion between the particles and the matrix; therefore, the mobility of polymer chains is restricted under loading.

Conclusion

A fine powder with a fibrous shape was prepared from date palm wood (DPW) by grinding in a high energy mill. The prepared fibres have a broad size distribution; the majority of the fibres have a length between 1 and 3 mm. Low density polyethylene was used as the matrix for preparing LDPE/DPW composites. The filler concentration ranged from 10 to 70 wt.%. The stiffness and hardness of the composites, which were characterised by the Young's modulus, significantly increased with an increase in the filler content in the entire concentration range. The maximum value of 1933 MPa for the composite filled with 70 wt.% of the filler is approximately 13 times greater than that for the LDPE. This result indicates that the filler has a strong reinforcing effect and that there is a good distribution of the filler. Furthermore, the stress at the break of the composites and its dependence on the filler fraction varies nonlinearly. The material becomes brittle if filled with more than 10 wt. % of the filler.

The incorporation of DPW into the LDPE matrix led to a significant increase in the polarity of composites and to an increase in their adhesion to polar substrates.

Acknowledgements

This contribution was supported by Ministry of Education of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences, projects VEGA, Grant No. 2/0199/14 and APVV-14-506.

References

- [1] Keledi G, Sudar A, Burgstaller C, Renner K, Moczo J, Pukanszky B. *Express Polym Lett* **6** (2012) 224.
- [2] Wolcott MP, Adcock T. *Communications* **3** 2000; 107.
- [3] Agoudjil B, Benchabane A, Boudenne A, Ibos L, Fois M. *Energy Build* **43** (2011) 491.
- [4] Alsewailem FD, Binkhder YA. *J Reinf Plast Compos* **29** (2010)1743.
- [5] Alsaeed T, Yousif BF, Ku H. *Mater Des* **43** (2013)177.
- [6] Abdal-Hay A, Suardana NPG, Choi KS, Lim JK. *Int J Precis Eng Manuf* **13** (2012)1199.
- [7] AlMaadeed MA, Kahraman R, Noorunnisa KP, Madi N. *Mater Des* **42**(2012) 289.
- [8] Mahdavi S, Kermanian H, Varshoei A. *BioResources* **5** (2010) 2391.

Smart numerical method for calculation of simple general infrared parameter identifying binary rubber blends

Sanjoy Datta, Jan Antoš, Radek Stoček

*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlín, Nad Ovčírnou,
3685, 760 01 Zlín, Czech Republic*

**e-mail: datta@uni.utb.cz*

Abstract

The present work deals with attenuated total reflection (ATR) Fourier Transform Infrared (FT-IR) studies of binary blends of cured rubber based on natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) at three different blend ratios compounded with commonly encountered rubber additives. A simple general infrared blend parameter (P_{IR}) exactly identifying the NR-SBR blend from the obtained infrared IR spectra was calculated. The calculation required the finding of exact IR peak heights for NR and SBR at 1375 and 699 cm^{-1} respectively. To get the exact peak heights, the dataset of each of the originally obtained spectra was modified with a newly developed numerical algorithmic method of baseline creation on and subsequent subtraction from the original spectrum. As a consequence the numerical calculation of P_{IR} for the NR-SBR blend was possible.

Introduction

Often it is very important to understand the blend ratio of rubbers in a product like end of life rubber e.g. end of life (EOL) tyre for smart reusing applications. It is accomplished by reverse engineering [1,2] which uses the tools and analytical techniques to understand the materials and processes that were used to produce a particular vulcanized rubber compound from a combination of raw rubber and other chemicals.

Studies show that the most frequent means used for reverse engineering of rubber compounds are differential thermo gravimetric analysis (DTGA) [3-5] and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). [6,7] It is revealed that simultaneous use of DTGA and Py (pyrolysis) FT-IR can quantitatively predict a binary blend composition of compounded and cured rubber product. [6,7] However, if it is a ternary or higher order blend where the maximum decomposition temperatures of any two components overlap in DTGA, then the discernment of the partial components is subjected to advanced numerical data study. [6]

Most of the commonly encountered rubber products are composites that not only contain a blend of various rubbers but also such compounding ingredients as reinforcing and non-reinforcing

fillers, antioxidants, process oils, stabilisers, accelerators, curing process activators and usually sulphur as the curing agent. [8,9]

FT-IR studies of filled reinforcing carbon black containing rubber compounds are best studied in the attenuated total reflection (ATR) mode, [10] usually using a high-refractive-index prism such as germanium (Ge) It is lower depth of penetration for Ge compared to that of zinc selenide (ZnSe) that makes it ideal for carbon black rubbers. [11,12] However, even in the ATR mode, absorbance spectra of carbon black containing rubbers show a baseline sloping up while advancing from higher to lower wavenumber. This is because carbon black displays absorption over the entire region of wavenumber from 4000 to 400 cm^{-1} , the effect becoming greater with deeper light penetration at the long wavelength (low wavenumber) end. [13] In such a case of a sloping baseline, the quantification of IR spectrum cannot be accomplished.

Corrections of baseline are evidenced in the literature. Koch and Weber [14] devised baseline correction of spectra in FT-IR using the method of Bezier. Ruckstuhl et. al., in their work [15] created a method which used techniques of robust local regression to estimate baselines in spectra that consisted of sharp features superimposed upon a continuous, slowly varying baseline. In another work, Phillips and Hamilton [16] devised a new method for baseline estimation and correction in gas phase FT-IR absorption spectra based on a maximum entropy approach.

In a rare work dealing with calibration of baseline corrected Py FT-IR spectra designed to find unknown ratios of rubber blends, Lee et al. [6] plotted absorbance ratio versus percent SBR, percent BR and percent SBR in binary blends of NR-SBR, NR-BR and SBR-BR respectively, by preparing various blend ratios of the two rubbers in each case. This yielded exponential curves that were further used to determine the amount of SBR, BR and SBR using generalized equations which best fitted the curves. However, there was no mention of the nature of the previously chosen baseline meant to eliminate the matrix effect.

Fernandez-Berridi et al. [7] implemented a method to quantify the results obtained from Py FT-IR on different blend ratios of NR and SBR by using “Turbo Quant” software The program used an algorithm that examined specific composition dependent absorption regions for each component, viz., styrene for SBR, butadiene for BR and isoprene for NR, meant for calibration after normalizing the selected spectral regions. However, it is difficult to pyrolyze unknown

blends in a reproducible manner which is very important to obtain quantitative results using the calibrated plots.

Literature survey revealed that an enormous scope was open to quantify heavily compounded carbon black filled binary rubber blends using non-pyrolytic, easy, effective and very rapid ATR-FTIR method. Based on this fact, the present work was designed.

In the present work binary blends of NR and SBR at three different blend ratios with commonly encountered rubber additives including 50 phr carbon black were compounded, cured and then subjected to a series of FT-IR studies in ATR mode. The aim was to calculate infrared blend parameter, P_{IR} , a characteristic of the NR-SBR blend from the obtained IR spectra. In each of the dataset generated by the IR spectrophotometer, study was centered on locating two required peak-heights at wavenumber 1375 cm^{-1} for NR and 699 cm^{-1} for SBR and subsequently calculating the peak height ratios. The magnitudes of the peaks were precisely read from a modified spectrum which was generated only after each of the initially obtained spectra was fitted with a created baseline which was subtracted from the concerned spectrum. The dataset obtained from the IR spectrophotometer was treated with a completely new algorithm to create and subtract the baseline. It was rigorously applied to find the correct characteristic peak heights of NR and SBR from where the peak height ratios were easily calculated. These calculated peak height ratios of three different blends of NR-SBR were used to determine P_{IR} for NR- SBR blend using Beer-Lambert law [6]. In effect, this parameter may be confidently used for understanding of the exact composition of various unknown blends of the named rubbers.

Theoretical background

The theoretical background of the work is divided into two sections. The first one (*A*) deals with the new algorithm for the generation of a modified spectrum and the second (*B*) deals with the calculation of the P_{IR} parameter for NR-SBR blend.

A. Description of the numerical algorithm

Instead of a smooth baseline fitting over the entire range of data, as is the usual practice, the algorithm was focused on finding a straight baseline separately for each peak. The algorithm

accepts some initial parameters and based on their values the original spectral dataset is modified accordingly. These parameters are categorically as follows:

1. x_1, x_2 – range of wavenumber selected from the data
2. k_1, k_2 – cut off values for differentiation on the initial dataset and on the regenerated dataset in the negative output respectively.
3. k_y – cut off value for negative area in output

It is required to mention here that during an intermediate stage of running the algorithm a dataset is generated in the negative output. So a cut off parameter was devised in the negative output also.

The cut-off parameters k_1, k_2 and k_y in the y-axis are required to discard small and unwanted peaks. However, if a user is interested in small peaks then the values of the parameters are to be selected accordingly.

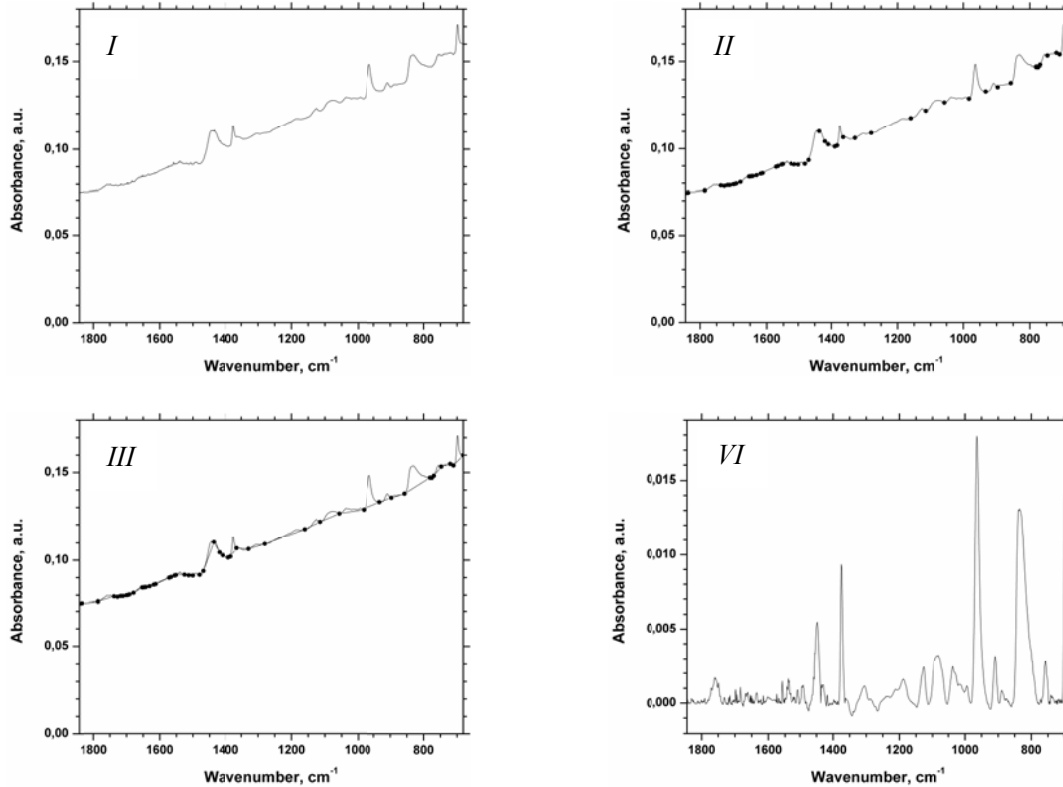
The dataset, generated by the IR spectrophotometer is subjected to the created algorithm in Wolfram Mathematica. The algorithm follows a series of mathematical steps to produce the final modified dataset in (x, y) , i.e., (wavenumber, absorbance) from the initial source. The steps are outlined as follows:

1. Creates sign vectors of derivatives according to the set parameter k_1
2. Converts sign vector to string.
3. Searches regular expression “NO*P” resulting in substrings within the string.
4. Determines regular expressions from the positions of the minima.
5. Calculates equations of lines from each of two consecutive minima.
6. Assigns the basepoint y co-ordinates corresponding to x co-ordinate values in each line.
7. Calculates the output as $\{\mathbf{out}_x, \mathbf{out}_y\} := \{\mathbf{dr}_x, \mathbf{dr}_y - \mathbf{bP}\}$, where \mathbf{out}_x is x value of output data, \mathbf{out}_y is y value of output data, \mathbf{dr}_x is data ranged and \mathbf{bP} is basepoint.
8. Generates some data in negative output also.
9. Calculates other minima in the negative output using k_2 as the cutoff value of differentiation and k_y as the cutoff value for the negative area output.
10. Adds the minima in the negative output to the previous set of minima and calculates new equations of lines.
11. Calculates new set of basepoints based on new equations of lines.

12. Subtracts new basepoints to generate new output dataset as the result.

Some of the important stages obtained in the stepwise modification of the original spectrum to the final one is shown in *Figure 1*.

Figure 1: Important stages in the modification of the spectrum of batch N:S::0.7:0.3 (a) using the algorithm (I) The original ranged spectrum; (II) spectrum fitted with minima; (III) straight lines joining the set of minima and (IV) the final baseline subtracted spectrum



B. Theory on calculation of P_{IR}

For each of the different blends, the calculation of P_{IR} was done using the Beer Lambert Law. [6] Here the use of the calculated peak height ratios was necessary. According to this law, the absorbance A of a vibration in infrared spectroscopy is given by the equation

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

where ε is the molar extinction coefficient, c is the concentration in an appropriate unit and l is the thickness of the sample. If NR and SBR are represented by the subscripts 1 and 2 respectively, then

$$A_1 = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l_1 \quad (2)$$

and

$$A_2 = \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l_2 \quad (3)$$

Therefore,

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l_1}{\varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l_2} \quad (4)$$

Since FT-IR is done on a binary blend of NR and SBR on the same moulded sample, the thickness in this case remains the same for both the rubbers, i.e., $l_1 = l_2 = l$ (say). Also, in the binary blend of NR and SBR, if the concentrations of the rubbers are expressed as c_1 and c_2 , then $c_1 + c_2 = 1$. Then *Equation 4* reduces to

$$\frac{A_1}{A_2} = P_{IR} \frac{(1-c_2)}{c_2} \quad (5)$$

Where,

$$P_{IR} = \varepsilon_1 / \varepsilon_2 \quad (6)$$

For each blend the values of A_1 and A_2 were directly obtained from the modified FT-IR spectrum and putting the values of c_2 and A_1/A_2 in *Equation 5*, the value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR was calculated.

Experimental

Mixing and curing

Three different batches having NR and SBR in the weight ratios 0.3:0.7, 0.5:0.5 and 0.7:0.3 along with 50 phr of carbon black (HAF N 339) and other laboratory grade compounding ingredients were mixed according to ASTM D 3192–09 in an internal mixer (Pomini Farrel) with a total batch weight of 360 g each. Every mixing was accomplished at a rotor speed of 65 rpm and the mixing temperature was adjusted to create a dump temperature between 110 and 125 °C. Samples were cured to sheets of 1 mm thickness at 160 °C in a hydraulic press (IGTT) at optimum curing time (OCT) for each of the samples. OCT at this temperature was determined using a Monsanto Oscillating Disc Rheometer 100 S.

Spectroscopic characterization

FT-IR spectroscopic analyses of the samples were conducted in ATR FT-IR spectra in the wavenumber range of 4000 to 650 cm^{-1} using an infrared spectrophotometer (Thermo Scientific Nicolet iS5, USA). The spectra were obtained at a resolution of 2 cm^{-1} using a germanium crystal. For each of the batches, three samples were subjected to the spectroscopic analysis designated as (a), (b) and (c).

Plotting of the new data

The dataset for the subtracted spectra obtained by applying the new algorithm on the dataset of the initial spectra were plotted in OriginPro 8 where a screen reader was used to directly read the peak heights.

Results and discussion

The characteristic IR peaks for NR and SBR chosen for the study were 1375 cm^{-1} and 699 cm^{-1} respectively[17]

To modify each of the spectral dataset, the precise range chosen in the algorithm was ($x_1 = 679 \text{ cm}^{-1}$ to $x_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$). The values of the differentiation cut off parameters were $k_1 = 0.00015$ and $k_2 = 0.0001$. Finally, k_y the cut off value for negative area in output was assigned the value of 0.0005.

For each of the formulations three spectra were taken. The three superimposed modified spectra in all the three different batches as plotted in OriginPro 8 and that for the batch N:S::03:0.7 are shown in *Figures 2*. The other cases generated very similar results and are not shown here.

It is seen from the figure that the three spectra are almost the same, and the heights of the two distinct peaks in each spectrum are very similar to the other two spectra. The precise peak heights were registered by using a screen reader and the peak height ratios were calculated.

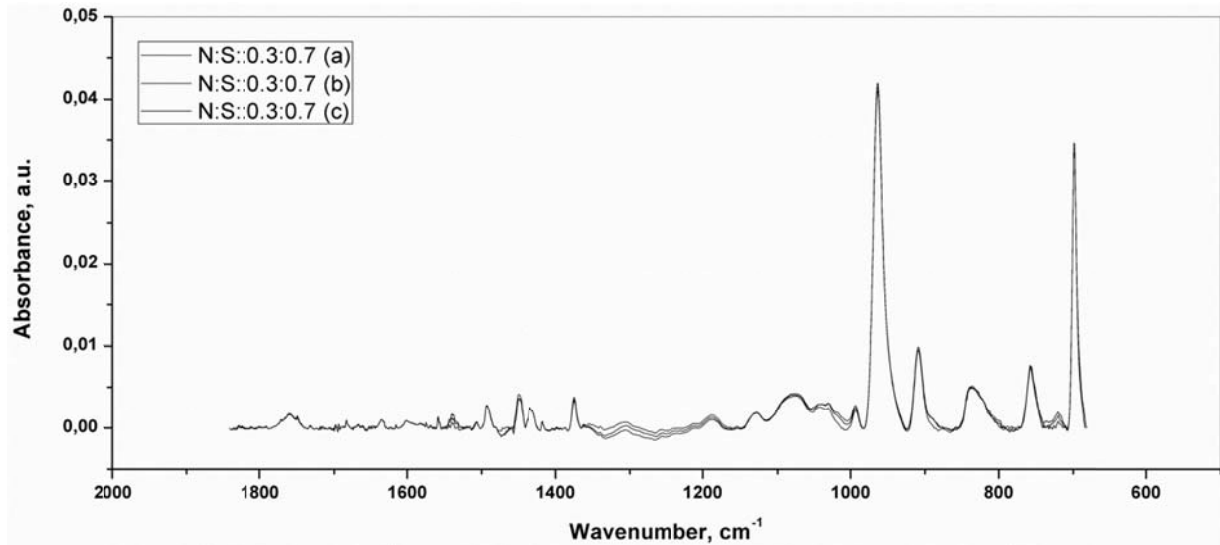


Figure 2: Three superimposed FT- IR spectra for the batch N:S::0,3:0,7 after running the algorithm

The results obtained are shown in *Table 1*. It is seen from the table that the peak height ratios obtained from three spectra in each of the three cases were very similar. This is the first instance to prove the reliability of the algorithm.

Table 1: The median value of the intensity ratio A_1/A_2 for the batch N:S::0,3:0,7 rounded off to two places of decimal

NR:SBR	A_1 for NR at 1375 cm^{-1} , a.u.	A_2 for SBR at 699 cm^{-1} , a.u.	A_1/A_2 , unitless	Median value of A_1/A_2
0.3:0.7				
a	0.0034	0.0339	0.1003	0.11
b	0.0037	0.0346	0.1069	
c	0.0037	0.0346	0.1069	
NR:SBR				
0.5:0.5				
a	0.0060	0.0253	0.2372	0.25
b	0.0060	0.0237	0.2532	
c	0.0063	0.0242	0.2603	
NR:SBR				
0.7:0.3				
a	0.0093	0.0148	0.6284	0.63
b	0.0092	0.0152	0.6052	
c	0.0101	0.0144	0.7012	

After obtaining the values of the peak height ratios in all the three cases, P_{IR} was calculated using *Equation 5* as has been explained in the theoretical background section.

For each blend ratio, the median value of A_1/A_2 as obtained from *Tables 1* were put in *Equation 5* and the value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR was calculated. *Table 2* shows the median value of P_{IR} for the binary blend of NR and SBR at the three different blend ratios as was calculated using *Equation 5* obtained from the theoretical background section.

Table 2: Median value of P_{IR} for a binary blend of NR and SBR

Weight fraction of NR, $c_1 = (1 - c_2)$	Weight fraction of SBR, c_2	A_1/A_2	$P_{IR} (\epsilon_1/\epsilon_2)$	Median value of P_{IR}
0.3	0.7	0.11	0.2567	0.26
0.5	0.5	0.26	0.2600	
0.7	0.3	0.63	0.2700	

It was found that within experimental limits this value was the same for all the three blends and was a constant, characteristic only of the nature of the two rubbers comprising the blend and independent of blend ratios.

Conclusions

A new numerical algorithm for baseline fitting and subtraction applicable to FT-IR spectrum data for the calculation of peak heights was devised. This algorithm generates very quick results, especially when working with many spectra and dealing with spectral peaks with very low peak heights. Applying the new algorithm on obtained IR spectra of binary blends of NR and SBR at three different blend ratios, characteristic peak height ratios of the rubbers were determined. These ratios were used for determining P_{IR} for the binary blend of NR and SBR using Beer Lambert law. From the results obtained, it was concluded that it is a constant, characteristic only of the nature of the two rubbers comprising the binary blend and is independent of blend ratios.

Acknowledgements

This paper was written with the support of the Education for Competitiveness Operational Program co-funded by the European Social Fund (ESF) and the government of the Czech Republic, in the project entitled 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer

Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104). This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

References

- [1] S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. C Baranwal, A. K Bhowmick. Reverse Engineering of Rubber Products, Concepts, Tools and Techniques, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, US. 2014.
- [2] S. Datta, R. Stoček, I. Kuřitka, P. Sáha. Determination of compounding formulation of cured rubber by reverse engineering. *Polymer Engineering and Science* 2015; 55(6):1450-1458
- [3] A. K Sircar. Analysis of Elastomer Vulcanizate Composition by TG-DTG Techniques. *Rubber Chemistry and Technology* 1992; 65(3):503-526.
- [4] I. Amiri Amraee, A. A Katbab, Sh. Aghafarajollah. Qualitative and Quantitative Analysis of SBR/BR Blends by Thermogravimetric Analysis. *Rubber Chemistry and Technology* 1996; 69(1):130-136.
- [5] P. T Williams, S. Besler. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* 1995; 74(9): 1277-1283.
- [6] Y. S Lee, W. K Lee, S. G Cho, I. Kim, C. S Ha. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. *J. Anal.Appl. Pyrol* 2007; 78:85-94.
- [7] M. J Fernandez-Berridi, N. Gonzalez, A. Mugica, C. Bernicot. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta* 2006; 444:65-70.
- [8] T. Amari, N. J Themelis, I. K Wernick. Resource recovery from used rubber tires. *Resources Policy* 1999; 25: 179-188.
- [9] H. Cui, J. Yang, Z. Liu. Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires. *Thermochimica Acta* 1999; 333:173-175.
- [10] T. T Do, M. Celina, P. M Fredericks. Attenuated total reflectance infrared microspectroscopy of aged carbon-filled rubbers. *Polymer Degradation and Stability* 2002;77:417-422.
- [11] Carbon Black Analysis using FT-IR with Germanium and Diamond ATR. Thermo Scientific, Application note 2013. (AN50829_E 03/12M).

- [12] F. Delor, N. Barrois-Oudin, X. Duteurtre, C. Cardinet, J. Lemaire, J. Lacoste. Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 1998;62:395-401.
- [13] SHIMADU <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/faq/5.html>
- [14] A. Koch, J. V Weber. Baseline Correction of Spectra in Fourier Transform Infrared: Interactive Drawing with Bezier Curves. *Applied Spectroscopy* 1998; 52(7):970-973.
- [15] A. F Ruckstuhl, M. P Jacobson, R. W Field, A Dodd. Baseline subtraction using robust local regression estimation. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 2001; 68:179-193.
- [16] A. Phillips, P. A Hamilton. Improved Detection Limits in Fourier Transform Spectroscopy from a Maximum Entropy Approach to Baseline Estimation, *Anal. Chem.* 1996; 68:4020-4025.
- [17] V. M Litvinov, P. P De. *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*, Rapra Technology, Shawbury, United Kingdom, 84. 2002.

Sušení polymerních materiálů s ohledem na kvalitu pohledových vstříkovaných dílů

Eva Hnátková^{1}, Lenka Jelínková¹, Aleš Mráček¹ a Lukáš Frýza²*

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,

Třída T. Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika

²Zlín Precision s.r.o., U Tescomy 247, 760 01 Zlín, Česká republika

**E-mail: ehnatkova@cps.utb.cz*

SOUHRN: Cílem práce byla charakterizace a optimalizace sušícího procesu polykarbonátů určených pro vstříkování tvarově náročných pohledových dílů pro automobilový průmysl. Tyto díly mohou vykazovat řadu pohledových vad (např. krupice, šlíry, mlžiny) viditelných již po ukončení procesu vstříkování. Následným procesem pokovení způsobuje ještě výraznější zviditelnění těchto vad. Výsledkem může být vysoká zmetkovitost, která s sebou přináší vysoké ekonomické náklady. Jednou z možných příčin tohoto problému je nesprávné nastavení zpracovatelských parametrů. Z tohoto důvodu je nutné tyto parametry nastavit tak, aby došlo k prevenci či eliminaci těchto vad a tím se docílilo snížení zmetkovitosti.

Polymeric Materials Drying with respect to Visual Molded Parts Quality

Eva Hnatkova^{1}, Lenka Jelinkova¹, Ales Mracek¹ a Lukas Fryza²*

¹Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Trida T. Bati

5678, 760 01 Zlin, Czech Republic

²Zlín Precision s.r.o., U Tescomy 247, 760 01 Zlín, Czech republic

**E-mail: ehnatkova@cps.utb.cz*

ABSTRACT: The aim of this work was to characterize and optimize the drying process of polycarbonates intended for injecting molding of complicated shapes visual parts for the automotive industry. Injection molded polycarbonate-based products show different types of visual defects, such as silver and splay marks or moisture streaks, just after being ejected from the mold and with subsequent metallization, these shortcomings will be enhanced. This can result in a high scrap rate, which brings the high economic costs. One of the possible causes of this problem is incorrect settings of the processing parameters, which shall be adjusted in order to prevent - eliminate these defects and thereby reduce scrap rate.

1. Úvod

Správně vysušený polymerní materiál před zpracováním je důležitým parametrem zejména u polymerních materiálů, které jsou velmi navlhavé anebo u těch, kde může i menší obsah vody způsobit degradační proces. Výsledkem může být jednak snížení mechanických vlastností, ale také výskyt optických vad ve struktuře nebo na povrchu výrobků. Taková vada na pohledové části výrobků je pro automobilový průmysl, který vyrábí např. světlometry, nepřijatelná. Díly mohou být vlhké z důvodu nedostatečně vysušeného granulátu nebo při jejich přechodném uskladnění před pokovením. Výsledkem pak obvykle bývá vyšší zmetkovitost, která přináší vyšší ekonomické náklady a to i v případě, že výrobní proces probíhal při dodržování technologického postupu. Za tímto účelem je potřeba ověřit účinnost sušícího procesu, který je nastavován v souladu s doporučením od dodavatelů v materiálových listech. Na Obr. 1. je znázorněna pohledová povrchová vada – šlíry na vakuově pokoveném výrobku.



Obr. 1. Povrchová vada (šlíry) na pokoveném výrobku.

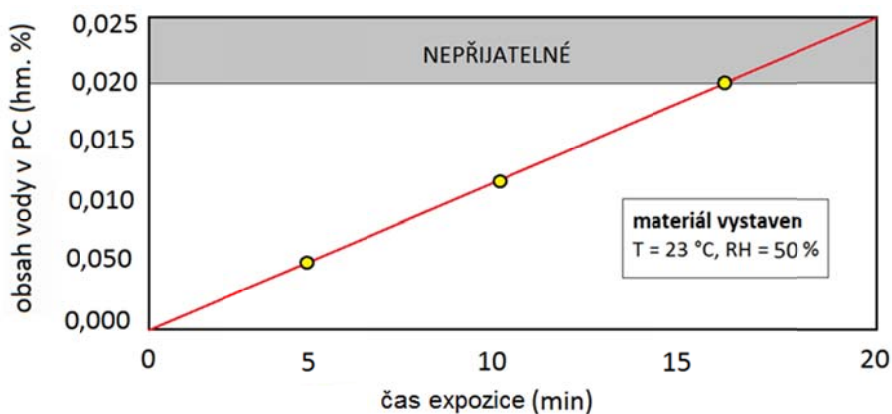
Tato problematika se týká především polykarbonátů, které jsou relativně málo navlhavé, ale během zpracování jsou citlivé na hydrolytickou degradaci, která vlivem zbytkového obsahu vody u špatně vysušeného granulátu může způsobit snížení některých mechanických vlastností, např. houževnatosti. Snahou některých výrobců je tento jev potlačit (např. Makrolon 2408 firmy Bayer má zvýšenou odolnost k hydrolýze) [1]. Velikost, tvar nebo barva dodávaného granulátu může mít vliv jak na sušící proces, tak i na samotnou analýzu sušení. Výchozí materiál s větším povrchem bude jinak přijímat/odvádět vlhkost z/do okolního prostředí a tmavá barva granulátu může ovlivnit měření obsahu vody při sušení z důvodu jiné pohltivosti tepla. Jaké množství vody z atmosférického vzduchu absorbuje

granulát při skladování nebo zpracování, bude záviset na okolní teplotě a na relativní vlhkosti vzduchu (RH). V Tabulce 1 jsou uvedené hodnoty obsahu vody ve vzduchu při RH 100 % pro vybrané teploty [2].

Tabulka 1. Absolutní obsah vody ve vzduchu při 100 % nasycení vodní parou [2].

Teplota [°C]	Vlhkost [g/m ³]	Teplota [°C]	Vlhkost [g/m ³]
-100	0,000 018	20	17,4
-80	0,000 6	25	23,1
-60	0,011	30	30,5
-40	0,120	40	51,3
-20	0,888	60	130
0	4,87	80	292
10	9,44	100	591

Jednou z příčin většího množství obsahu vody v granulátu, než je povoleno, a to i po důkladném vysušení, může být absorpce vody v nechráněné násypce, např. během prodlevy ve výrobním procesu. Časový průběh navlhání vysušeného polykarbonátu vlivem okolního vzduchu je zobrazen na Obr. 2. [1].



Obr. 2. Zpětná absorpce vody z okolního vzduchu v nechráněné násypce [1].

Faktory mající zásadní vliv na navlhavost polymerů

Proces absorbování vody je řízen následujícími parametry:

1. Teplota polymeru při sušení.
2. Relativní vlhkost vzduchu (popř. rosný bod) v okolí polymeru.
3. Doba sušení v předepsaném prostření.
4. Cirkulace vzduchu v sušárně.
5. Velikost granulátu.

2. Experimentální část

Cílem experimentální části byly jednak laboratorní zkoušky, ale také testování přímo ve výrobním procesu.

2.1. Materiál

S ohledem na kvalitu pohledových vad vstřikovaných dílů byly vybrány 4 typy polykarbonátů:

- a. Apec 1695
- b. Lexan LS1
- c. Makrolon 2405
- d. Xantar 18R

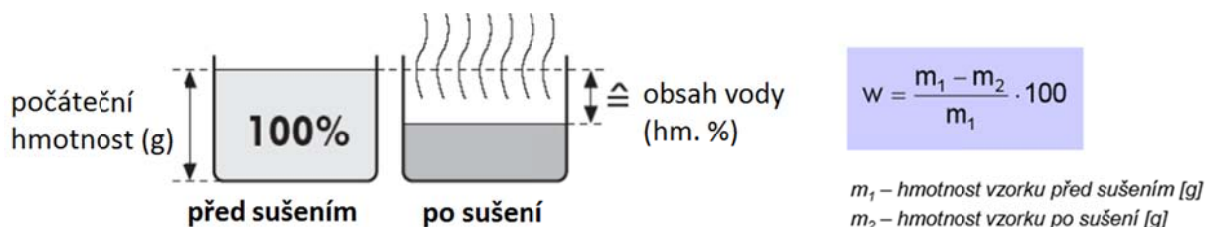
Tyto polykarbonáty se běžně používají pro vstřikování tvarově náročných pohledových dílů.

2.2. Kondicionování vzorků

Porovnání výše zmiňovaných polykarbonátů ve formě granulí bylo provedeno kondicionováním při různě řízených okrajových podmínkách (teplota a relativní vlhkost). K tomuto účelu byla použita klimatická komora DISCOVERY 250 s možností současného působení teploty a řízené relativní vlhkosti.

2.3. Analýza obsahu zbytkové vody

Analýza obsahu zbytkové vody se testovala na analyzátoru vlhkosti KERN MLB 50, který pracuje na principu stanovení hmotnosti vzorku při dané sušící teplotě. Analyzátor má v sobě vestavenou halogenovou spirálu, která vzorky zahřívá a tím dochází k odpařování absorbované vody. Způsob stanovení obsahu vody je dán na Obr. 3. [3]. Teplota sušení závisí na daném materiálu a pro vybrané polykarbonáty se dle technologických listů pohybovala mezi 120 – 130 °C.

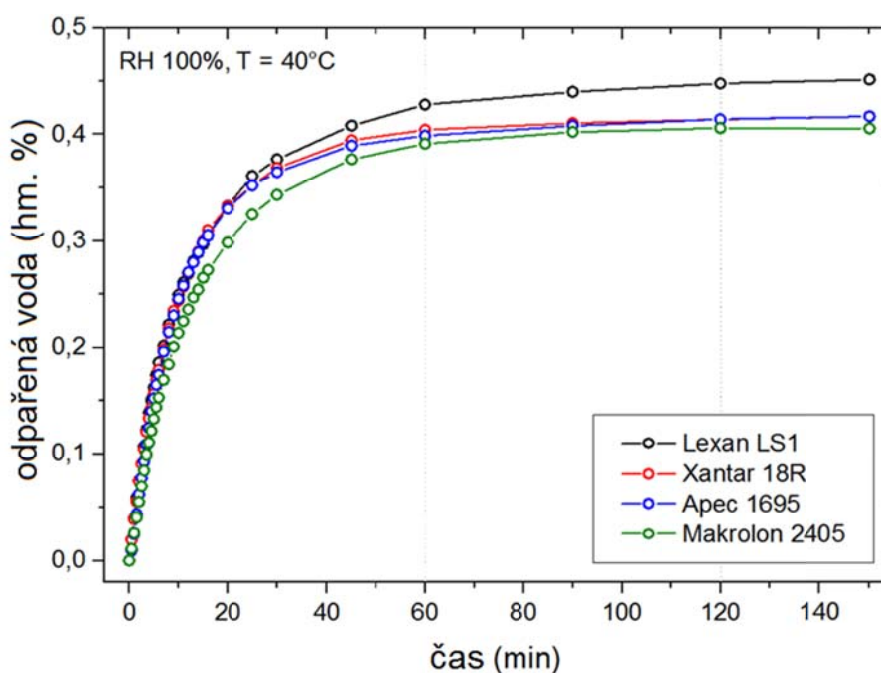


Obr. 3. Princip stanovení obsahu vody [3].

3. Výsledky a diskuze

3.1. Stanovení maximálního obsahu vody

Pro zkoumání chování a rozdílů mezi jednotlivými polykarbonáty byla provedena analýza za účelem stanovení maximálního množství absorbované vody a průběh jejího odstranění v čase. Měření probíhalo na halogenovém analyzátoru vlhkosti při teplotě 130 °C. Hmotnost analyzovaných vzorků byla 25 g a granulát byl před vlastním měřením kondicionován při teplotě 40 °C a téměř 100 % relativní vlhkosti po dobu 24 h. Výsledky z průběhu odpařování absorbované vody jsou zobrazeny na Obr. 4.



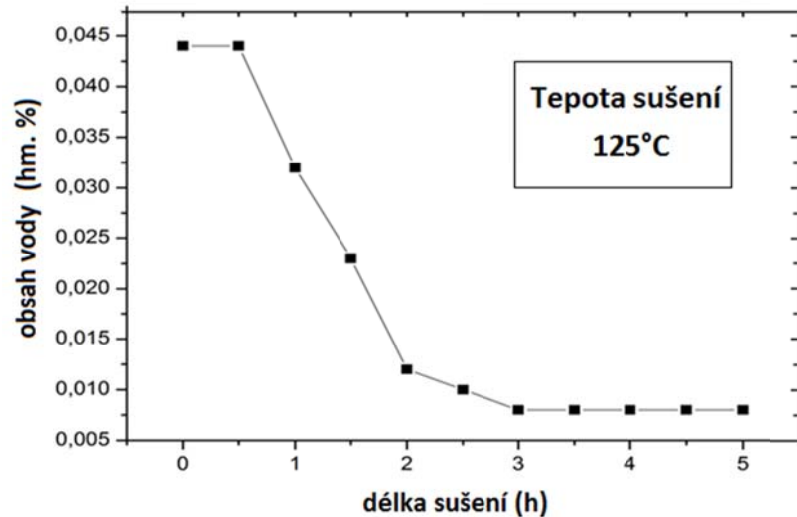
Obr. 4. Průběh odpařování absorbované vody při 130 °C.

Jak je vidět v případě, který může nastat v letních měsících, je materiál schopný absorbovat vodu z okolního prostředí v rozmezí 0,4 až 0,5 hm. %. Při sušení na 130 °C se voda z materiálu nejdříve rychle odpařuje a mezi 1. a 2. hodinou sušení se hodnota odpařené vody začíná ustalovat.

3.2. Vliv délky sušení na výskyt pohledových vad v reálných podmínkách

Cílem této zkoušky bylo zjistit vliv délky sušení materiálu na kvalitu dílů se zaměřením na výrobní vady a defekty pohledového charakteru ve výrobní hale firmy. Pro tento účel byl zkoumaný materiál Makrolon 2405 vstřikován nejdříve v nevysušeném stavu a posléze s délkou sušení po 1, 2, 3, 4 a 5 h. Vstřikování probíhalo na vstřikovací stroji Arburg 820 S

Allrounder 4000-1300. Pro lepší kontrolu teploty a spotřeby materiálu bylo nainstalováno nasávací sušící silo Moretto D3. Časový průběh odstraňování vody ze vzorku je znázorněn na Obr. 5.



Obr. 5. Časový průběh odstraňování vody ze vzorku.

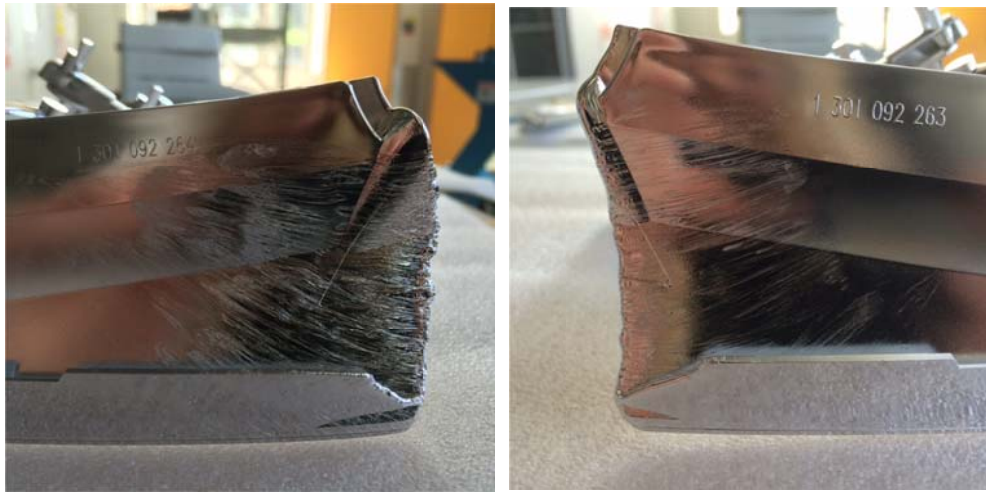
Dle naměřených hodnot by pro dosažení doporučené hodnoty zbytkového obsahu vody 0,02 hm. % stačily 2 hodiny sušení. Nicméně stabilita procesu se ustálila až po 3 h sušení a zcela stabilního procesu bylo dosaženo až po 4 h sušení, jak je vidět v Tabulce 2.

Tabulka 2. Sledované procesní parametry při vstřikování.

Čas testování	Doba sušení	Materiálový polštář (ccm)	Vstřikovací tlak (bar)	Čas dávkování (s)	Čas vstřikování (s)
7:00 – 7:30	-	32,8	1653	14,10	3,65
8:00 – 8:30	1h	33,1	1653	13,66	3,52
9:00 – 9:30	2h	34,7	1653	13,59	3,48
10:00 – 10:30	3h	34,5	1657	13,27	3,48
11:00 – 11:30	4h	34,5	1655	13,25	3,47
12:00 – 12:30	5h	34,5	1656	13,25	3,47

Z každého testu sušení byly vybrány 2 výrobní zdvihy a pro lépe viditelnou povrchovou vadu byl vždy jeden ze vzorků pokoven. Na Obr. 6. je vidět výskyt šlír u špatně vysušeného materiálu. Při měření se taktéž sledovala okolní teplota, která byla měřena v prostoru u dopravníku. Teplota v tomto případě od 7 do 12 h (během 5 h) stoupla skoro o 8 °C, což může

mít výrazný vliv na absorpci vody v případě vysoké relativní vlhkosti. Proto bylo pro další zkoumání doporučeno sledovat teplotu a relativní vlhkost ve výrobní hale.

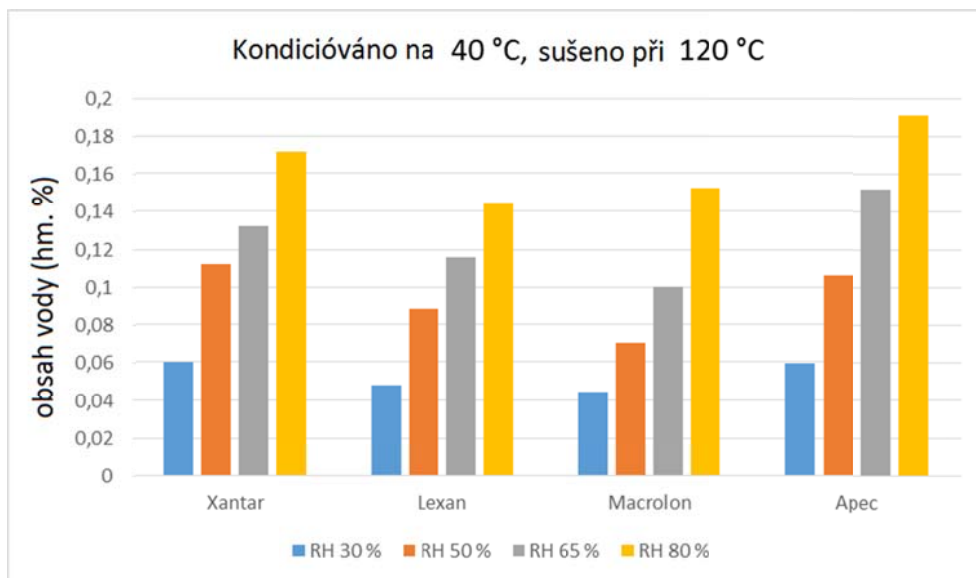


Obr. 6. Vliv vlhkosti u nevysušeného materiálu.

Prokázalo se, že nevysušený materiál má velký vliv na výskyt pohledových vad a defektů. I když po 2h sušení se na pokovených vzorcích povrchové vady nevyskytovaly, výsledky sledovaných procesních parametrů prokázaly, že správné vysušení má velký vliv na stabilitu procesu vstřikování. Kvalitu dílců tedy nelze dlouhodobě udržet při vstřikování z nevysušeného materiálu. Proces byl stabilní až u materiálu, který byl sušen 4 hodiny.

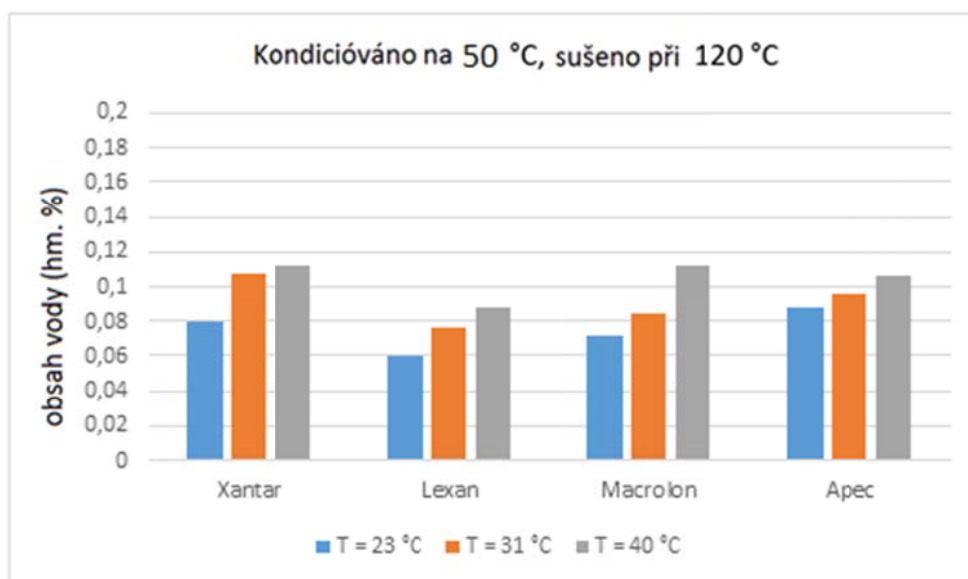
3.3. Stanovení obsahu vody v polykarbonátech za různých podmínek.

Pro lepší zhodnocení vlivu okolních podmínek na obsah vody v granulátu bylo provedeno měření po předchozím kondicionování vzorků za určitých okolních podmínek (teplota, RH) a následně byl zkoumán obsah vody v materiálu pomocí halogenového analyzátoru. Procesní parametry pro měření a vyhodnocení byly nastaveny dle technologických listů, které stanovují obsah zbytkové vody na základě toho, že je úbytek hmotnosti menší než 0,1 % za 120 s, kdy lze materiál považovat za vysušený. Naměřený obsah vody v granulátu při konstantní teplotě a různé relativní vlhkosti je zobrazen na Obr. 7. Jak je vidět, relativní vlhkost okolního prostředí má významný vliv na obsah vody ve výchozích materiálech.



Obr. 7. Vliv okolních podmínek (RH) na obsah vody v granulátu.

Tato skutečnost je důležitá zejména při vyšší hodnotě relativní vlhkosti, kdy materiál v důsledku difuzního procesu do sebe absorbuje více vody. Čím více bude absorbované vody ve vzorku, tím bude i delší doba sušení. Navíc, pokud materiál např. v důsledku prodlevy nebyl zpracován v dostatečně krátké době, hrozí, že i předsušený vzorek zvlhne. Totéž platí i u vyšších teplot okolního prostředí. Čím bude teplota vyšší, tím bude granulát náchylnější k absorpci většího množství vody nebo k rychlejší absorpci již vysušeného materiálu, jak je znázorněno na Obr. 8.



Obr. 8. Vliv okolních podmínek (teploty) na obsah vody.

Pro kontrolu obsahu vody v granulátu lze také použít tzv. sklíčkovou metodu (Tomasetti's Volatile Indicator nebo zkráceně TVI) [4]. Její výhodou je poměrně rychlé orientační zjištění, je-li materiál dostatečně vysušený. V našem případě byly testovány vzorky bez předchozího sušení. Výsledky vzniklých bublinek jsou znázorněny na Obr 9.



Obr. 9. Zjišťování obsahu vody v materiálu pomocí tzv. sklíčkové metody.

4. Závěr

Výsledky této práce ukázaly, že délka sušení granulí polykarbonátů může mít významný vliv na stabilizaci procesu a tím i na výslednou zmetkovitost výroby. Granulát bylo možné za běžných podmínek vysušit na požadovanou hodnotu 0,02 hm. % již během 2 h, nicméně proces vstřikování se stabilizoval až po 4 h sušení. Řešení problematiky výskytu šlír by mohlo dále spočívat v přísnějším stanovení limitu zbytkové vody. Celkový obsah absorbované vody v granulátu závisí na okolních podmínkách, proto se doporučuje v případě přerušení výroby nebo delších prostojů, materiál znova přesušit. Příčinou šlír u pokovených výrobků může být dále kontaminace povrchu, ke které může docházet před pokovením a během pokovování.

Výsledné doporučení pro zpracování

- PC před vstřikováním dokonale vysušit (< 0,02 hm. %).
- Vysušený materiál (v násypce) chránit proti zpětnému navlhnutí.
- Použití sušícího zařízení na vstřikovacím stroji nebo násypky vyhřívané na teplotu blízkou teplotě sušení.
- Minimalizace prodlevy taveniny v plastikačním válci a dodržování optimálních teplot taveniny.
- Každodenní sledování zmetkovitosti u materiálů, ve kterých se vyskytují šliry.

Poděkování

Práce byla podpořena v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Tento článek byl také vytvořen za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111) a projektem CPS Plus - posílení výzkumných kapacit (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/19.0409). Dále byla práce také podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504).

Reference

- [1] Problematika vstřikování recyklovaných termoplastů. MM Průmyslové spektrum (online). Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/problematika-vstrikovani-recyklovanych-termoplastu.html>
- [2] Měření vlhkosti vzduchu (online). Skripta ČVUT Praha. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/x34ses/cviceni/Navody%20na%20cviceni/07.Mereni%20Ovlhkosti.pdf>
- [3] Běhálek L. Navlhavost a sušení plastů (online). Skripta TUL Liberec. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Suseni.pdf>
- [4] Bryce, D. M. Plastic Injection Molding: Material Selection and Product Design Fundamentals, svazek II. Dearborn Michigen: Society of Manufacturing Engineers; 1997.

Tepelná stabilita povrchově modifikovaných vápenců určených pro paropropustné fólie

Miroslav Pastorek^{1}, Tomáš Sedláček¹, Daniel Sanétrník¹*

¹*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída T. Bati 5678, 760 01*

Zlín, Česká Republika

**pastorek@cps.utb.cz*

SOUHRN

Vápencové plniva používané pro polymerní fólie se povrchově modifikují kvůli lepší smáčivosti, zejména s polyolefiny. Stabilita těchto modifikací je důležitá pro zpracování a výsledné vlastnosti. Byly analyzovány tři komerčně dodávané vápence z hlediska jejich složení a tepelné stability, a to pomocí RTG difrakce, termogravimetrické metody (TGA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Bylo zjištěno, že metodami TGA a DSC je možné zjistit přítomnost povrchových látek, které jsou slabě vázané a mohou se uvolňovat při zpracovatelských teplotách. TGA a DSC se ukázali jako citlivé metody pro určení tepelné stability a množství povrchových látek.

Thermal stability of surface modified calcite fillers for breathable film applications

Miroslav Pastorek^{1}, Tomáš Sedláček¹, Daniel Sanétrník¹*

¹*Centre of polymer systems, Tomas Bata University in Zlin, trida T. Bati 5678, 760 01 Zlin,*

Czech Republic

**pastorek@cps.utb.cz*

ABSTRACT

Calcite fillers used for polymer films are surface-modified for improved wettability, especially in polyolefins. The stability of these modifications is important for processing and final properties. Three commercially available calcite fillers were analysed in terms of their composition and thermal stability, using X-ray diffraction, thermogravimetric method (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). It was found that by TGA and DSC, it is possible to detect the presence of surfactants, which are weakly bonded and can be released at processing temperatures. TGA and DSC proved to be a sensitive methods for determining the thermal stability and the amount of surfactants.

1. Úvod

Vápenec je jeden z nejrozšířenějších minerálů na zemi a ve velké míře se používá i jako plnivo do polymerních matric pro snížení ceny, nebo jako funkční plnivo zlepšující vlastnosti.. V případě paropropustných fólií se používá nejčastěji povrchově upravený mikromletý vápenec, který se míchá do polymerní směsi v množství až 70 hm%. Paropropustné fólie obsahují mikropóry, které vznikají při dloužení oddělováním polymeru (většinou PE nebo PP) od částic vápence. Díky těmto mikropórům mohou fólie propouštět vzdušnou vlhkost, ale nepropouští kapalinu. Takové fólie jsou pak používány například v dětských plenách, dámských hygienických potřebách, apod.

Povrchová úprava vápence může být různá, nejčastěji se používají mastné kyseliny, jako je kyselina stearová. Cílem této úpravy je snížení povrchové energie hydrofilního vápence pro lepší afinitu k nepolární polymerní matrici (z 210 mJ/m² na 40-60 mJ/m²) [1-4]. Takto upravené částice vykazují menší aglomeraci, lepší mechanické a reologické vlastnosti [5, 6]. Struktura a vlastnosti vytvořené tenké organické vrstvy mají velký vliv na konečné vlastnosti směsí, protože představuje fázové rozhraní mezi dvěma složkami heterogenního materiálu, kde ovlivňuje vzájemné spolupůsobení mezi částicemi a mezi částicemi a polymerem a řídí tvorbu mezifáze.

Množství povrchových modifikátorů by mělo být takové, aby vytvořilo na povrchu částic vápence monovrstvu [7]. Toto není důležité jen z ekonomického hlediska, ale nadměrné množství modifikátoru může dále způsobit procesní problémy, špinění výrobních zařízení, nestabilitu částic, zhoršení mechanických vlastností apod. Předpokládá se, že se při dostatečném množství povrchového modifikátoru vytvoří jako první chemisorbovaná vrstva s molekulami vázanými kolmo k povrchu. Podle některých studií pokrývá jedna takto vázaná molekula povrch 0,16 až 0,25 nm². Chemické reakce, které probíhají mezi povrchem a mastnou kyselinou závisí na způsobu modifikace (mokrý nebo suchý způsob), množství a druhu modifikátoru, přítomnosti jiných látek, pH, délce a intenzitě procesu. Při dostatečném pokrytí povrchu monovrstvou jsou další molekuly modifikátoru fyzikálně sorbované, a to buď jako vrstva interkalovaná mezi chemisorbované molekuly, nebo jsou molekuly volně vázané sekundárními vazbami. Množství kys. stearové pro vytvoření monovrstvy se pohybuje v rozsahu 0,8 až 2 hm% [8]. Koncentrace kyseliny v plnivu je převážně funkcí jeho povrchové plochy a je úměrná reaktivitě povrchu plniva. Optimální množství modifikátoru povrchu závisí na tom, jak reaguje s povrchem, jak dobře smáčí povrch, jaká má být tloušťka a struktura modifikované vrstvy a jak modifikátor povrchu interaguje s polymerní matricí [9-12].

Z hlediska tepelné stability jsou nejstabilnější chemisorbované molekuly, které se rozkládají při teplotách kolem 300 °C. Fyzikálně vázané molekuly a molekuly s kratším řetězcem se podle tepelných podmínek nejdříve odpařují a následně se mohou rozkládat na nižší homology, aldehydy, ketony a další organické molekuly s nižšími body tání a varu. Jako sekundární důsledek tohoto rozkladu může být nežádoucí žluté až hnědé zbarvení povrchu fólií [13-15]. Současně se při teplotách do 200 °C může uvolňovat z povrchu voda, která je přítomná i na modifikovaném vápenci, protože čistý vápenec má silnou afinitu k vodě a málokdy dochází k úplnému pokrytí povrchu modifikátorem [16, 17].

Táto práce porovnáva vlastnosti komerčně dostupných mikromletých vápenců s ohledem na jejich stálost povrchové úpravy v čase a vlivu na tepelnou stabilitu polymerních vysokoplňných směsí. Protože výrobní proces paropropustných fólií stěží přesáhne 250 °C, nejdůležitější informace o čistotě a odolnosti úpravy poskytují fyzikálně sorbované molekuly modifikátoru, které se projevují i na tepelném namáhání a reologii polymerních směsí.

2. Experimentální část

Byly testované komerčně dostupné modifikované vápence od společností Imerys (Francie) a Omya (Švýcarsko). Zkoumané produkty jsou interně označeny Imerys 1, Omya 1 a Omya 2. Byly zkoumané různé šarže stejných produktů, které jsou označeny podle roku dodání (2014 a 2015). Všechny komerční vápence jsou povrchově modifikované se střední velikostí částic do 2 μm a jsou určeny pro polymerní fólie. Pro porovnání vlivu povrchové úpravy byl charakterizován i nemodifikovaný vápenec od společnosti SH Minerals (Německo).

Pro určení minerálního složení vápenců bylo provedeno RTG difrakční měření na přístroji MiniFlex 600 od Rigaku s primárním zářením Co lampy ($\lambda = 0,179$ nm), s fixním nastavením clon a lineárním detektorem D/tex Ultra. Urychlovací napětí a proud byly 40 kV a 15 mA.

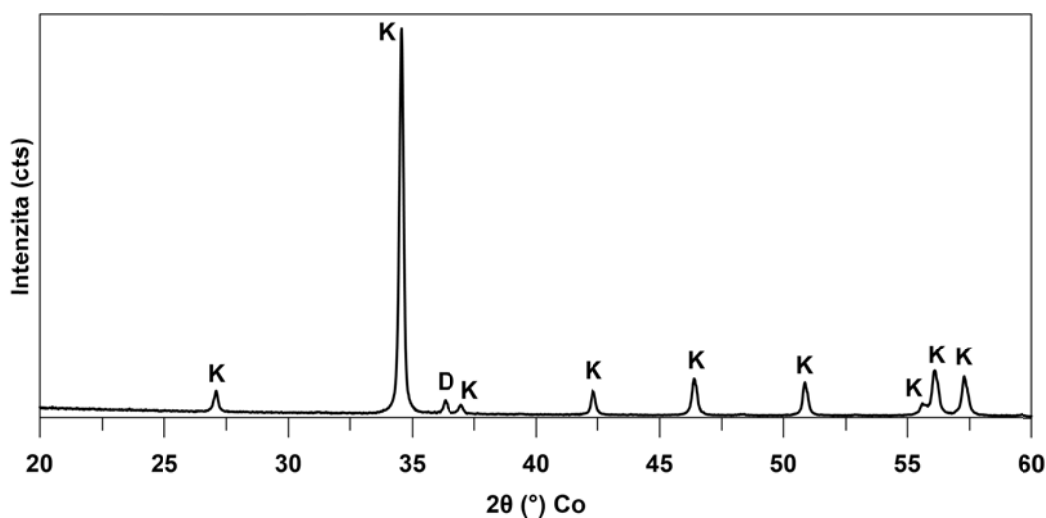
Tepelná stabilita a množství povrchové modifikace byla sledována termickými metodami TGA a DSC.

Termogravimetrická měření (TGA) byla provedena na TGA Q500 od TA Instruments. Vzorky byly ohřáté 25-300 °C rychlostí 10 °C/min. Jako atmosféra byl zvolený vzduch s průtokem 50 ml/min.

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) byla provedena na přístroji DSC-1 od Mettler Toledo. Všechny vzorky se podrobily v Al pánvičce s přepíchnutým víčkem ohřevu 25-550 °C s rychlostí 10 °C/min pod vzduchem s průtokem 50 ml/min.

3. Výsledky a diskuze

Většina vápenců používaných pro fóliové aplikace mají ultra jemně mleté částice s průměrnou velikostí do 2 μm . Pro dosažení tak malých rozměrů dochází zpravidla k mletí mokřým způsobem, při kterém se používají různé povrchově aktivní látky, které znečišťují povrch vápence a dělají ho tak méně dostupným pro povrchové modifikace mastnými kyselinami. Navíc, natěžená základní surovina pro modifikaci neobsahuje jen kalcit CaCO_3 , ale může být různě znečištěná dalšími minerály, nejčastěji dolomitem $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Na Obr. 1 je typický RTG difrakční záznam upraveného vápence, na kterém je možné rozlišit difrakční píky kalcitu a dolomitu. Nejintenzivnější pík pro kalcit má polohu $34,57^\circ$ a pro dolomit $36,29^\circ$. Obsah kalcitu a dolomitu pro všechny vzorky vápenců jsou uvedené v Tabulce 1. Z výsledků je vidět, že čistota komerčních vápenců se může lišit i mezi šaržemi stejného produktu, obsah dolomitu je ale držen pod 10 hm%. Každopádně, nebyl na základě uvedených výsledků pozorovaný vliv dolomitu na tepelnou stabilitu povrchové modifikace, i když rozdílné chemické složení povrchu může ovlivňovat chemisorpci molekul a tím i účinnost modifikátorů.



Obr. 1. RTG difrakční záznam Omya 2_2015 v rozmezí 20-60 $^\circ 2\theta$. Symbol K označuje difrakční píky kalcitu a symbol D dolomitu.

Při ohřevu modifikovaných vápenců dochází kromě uvolňování vázané vody (jejíž obsah souvisí i s rozsahem povrchové modifikace) i k uvolňování organických látek, které pochází z procesu mletí a modifikace. Na základě podmínek může docházet k odpařování a/nebo rozkladu látek až na plynné produkty. Za nejvíc stabilní se považují vápence, kterých hmotnost a tepelné vlastnosti jsou neměnné až do vysokých teplot.

Na Obr. 2 jsou DSC termogramy vápenců až do 550 °C. Všechny modifikované vápence, na rozdíl od nemodifikovaného, se v rozsahu 200-400 °C projevují exotermním píkem souvisejícím s uvolňováním a rozkladem povrchového modifikátoru. Jako nejstabilnější se jeví Imerys 1, projevující se jen jedním exotermním píkem rozkladu modifikátoru, který pravděpodobně vytváří na povrchu jen monovrstvu. Vápence Omya ve větší či menší míře mají významný pík i kolem 240 °C, který souvisí s uvolňováním fyzikálně sorbovaného modifikátoru, a teda je možné říct, že tyto vápence obsahují modifikátor v nadbytku. Hodnoty specifického tepla a vrcholových teplot jsou uvedené v Tabulce 1. Vrcholové teploty jsou podobné těm uvedených v literatuře [8, 9] při povrchové modifikaci kys. stearové. I zde jsou vidět mírné rozdíly v modifikacích u různých šaržích stejného produktu.

V porovnání s čistou kys. stearovou, žádný z vápenců nevykazuje ostrý pík tání při 70 °C, co souvisí s povrchovou sorpcí a množstvím molekul modifikátoru, které nedokáží za daných podmínek krystalizovat.

Tabulka 1. Vyhodnocené údaje z RTG, DSC a TGA analýzy vápenců.

Vzorek	RTG analýza ¹		DSC analýza		TGA analýza	
	Kalcit (hm%)	Dolomit (hm%)	Spec. teplo ² (J/g)	Vrch. teploty ³ (°C)	Hm. úbytek ⁴ (%)	Onset. teplota ⁵ (°C)
Nemodif. vápenec	100	0	N/A	N/A	0,14	N/A
Imerys 1_2015	93,9	6,1	166,4	317,6	0,22	279,4
Imerys 1_2014	93,1	6,9	134,7	279,5 a 319,2	0,21	275,9
Omya 1_2015	94,4	5,6	114,0	237,5 a 318,0	0,28	212,9 a 274,7
Omya 1_2014	97,6	2,4	76,4	316,2	0,21	278,8
Omya 2_2015	91,9	8,1	119,4	242,0 a 318,6	0,39	173,0 a 276,0
Omya 2_2014	95,1	4,9	129,7	237,6 a 319,9	0,48	172,3 a 272,2

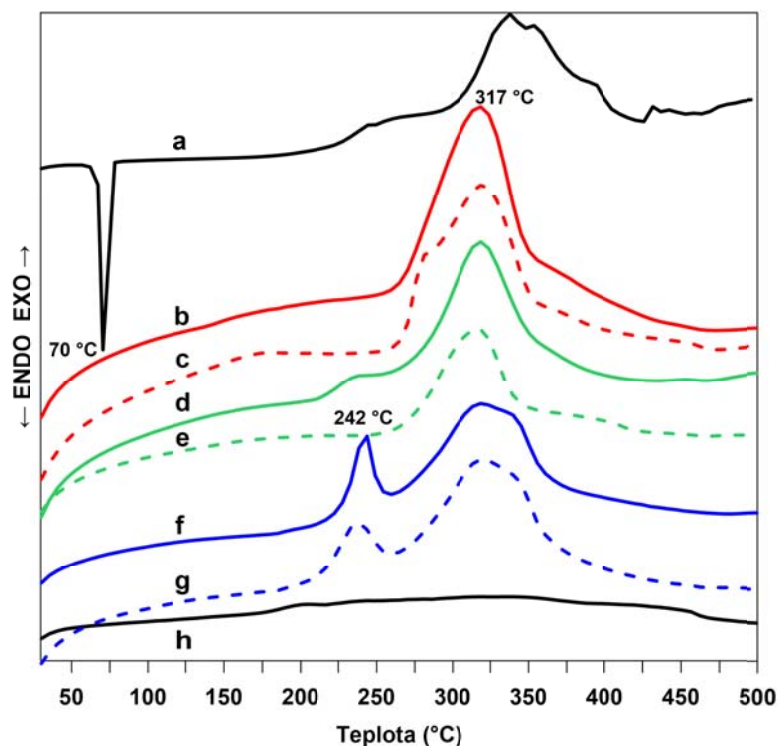
¹ Semikvantitativní analýza RTG difrakčních záznamů podle hodnot RIR z databáze: 01-072-1651 (kalcit CaCO₃) a 01-075-3690 (dolomit CaMg(CO₃)₂).

² specifické teplo hlavního píku vypočteno z oblasti 258-480 °C.

³ teplotní píky v oblasti 140-480 °C.

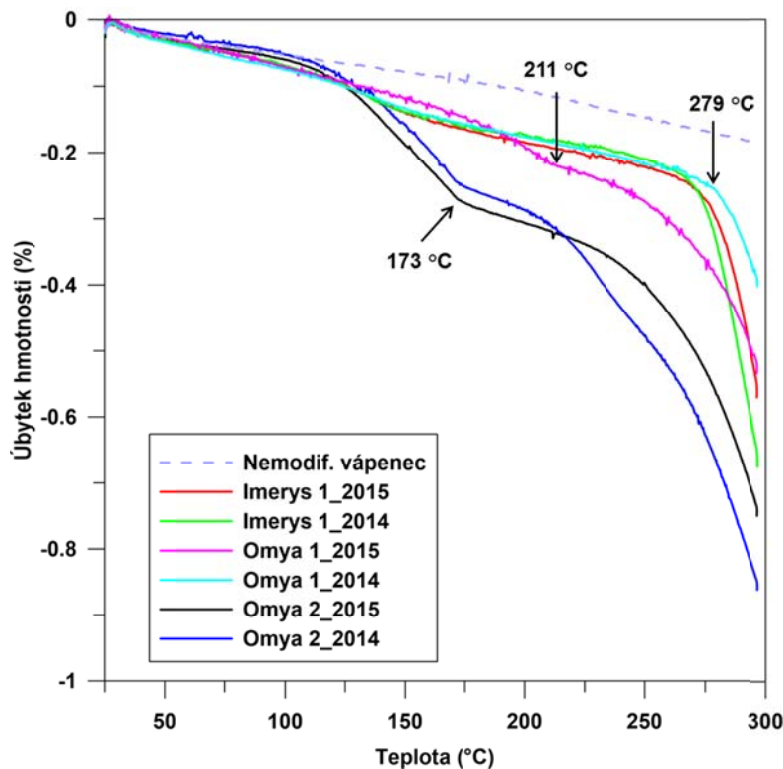
⁴ v rozsahu teplot 25-250°C.

⁵ onsetová teplota odpovídající uvolňování fyzisorbovaných molekul (zlom) a/nebo onsetová teplota rozkladu v oblasti 250-300 °C.



Obr. 2. DSC křivky a) kys. Stearová, b) Imerys 1_2015, c) Imerys 1_2014, d) Omya 1_2015, e) Omya 1_2014, f) Omya 2_2015, g) Omya 2_2014, h) nemodifikovaný vápenec. Křivky vápenců jsou ve stejném měřítku, křivka kys. stearové je asi 9x zmenšena.

Termogravimetrická analýza (Obr. 3) je ještě citlivější z pohledu uvolňování látek při vysokých teplotách. V porovnání s nemodifikovaným vápencem, u kterého úbytek hmotnosti souvisí s uvolňováním povrchové vlhkosti, je úbytek hmotnosti modifikovaných vápenců výraznější a má různý průběh. U nejstabilnějších vápenců klesá hmotnost lineárně a až při teplotách 276-279 °C začne prudce klesat kvůli rozkladu povrchové monovrstvy modifikátoru, s čím souvisí i nejmenší hmotnostní úbytek do teploty 250 °C (viz. Tabulka 1). Tyto výsledky korelují se závěry z DSC měření, kde se nejstabilnější vápenec projevuje jedním píkem s vrcholovou teplotou asi 318 °C. Nejméně stabilní vápenec je Omya 2, který se jasně projevuje dvěma výraznými poklesy na TGA a podobně dvěma exotermními píky na DSC. První pokles, stejně jako první exotermní pík, souvisí s uvolňováním fyzikálně sorbovaných molekul modifikátoru. Stejně jako z výsledků DSC, je i tady největší rozdíl v šaržích u vápence Omya 1, ze kterého se ale uvolnilo podstatně méně látek než z vápence Omya 2.



Obr. 3. TGA křivky vápenců.

4. Závěr

RTG difrakční analýza je užitečný nástroj pro zjištění čistoty a minerálního složení vápencového zdroje, protože rozdílné složení může ovlivňovat sorpčních procesy povrchového modifikátoru, zpracování a vlastnosti finálních produktů.

Termogravimetrická analýza a diferenciální skenovací kalorimetrie jsou vhodné metody pro sledování tepelné stability modifikovaných vápenců. Na základě výsledků je možné určit rozsah povrchové modifikace a přítomnost fyzikálně sorbovaných molekul modifikátoru, které při uvolňování z polymerních směsí mohou způsobovat řadu procesních problémů a zhoršovat tepelnou stabilitu směsí. Rovněž bylo zjištěno, že jednotlivé šarže stejného produktu se mohou lišit v obsahu minerálních příměsí, množství a stability modifikátoru. Obě metody jsou dostatečně citlivé pro určení nadbytečného množství látek, které se uvolňují při tepelných podmínkách zpracovatelského procesu, což jsou teploty obvykle pod 250 °C. Při těchto teplotách by podle výsledků nemělo docházet k rozkladu povrchové monovrstvy modifikátoru, a tedy se dá předpokládat, že si modifikovaný vápenec zachovává podobnou smáčivost povrchu.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504).

Citace

- [1] Pukanszky B, Fekete E, Adv Polym Sci 1999;139:109.
- [2] Lazeri A, Zebarjad SM, Pracella M et al. Polymer 2005;46:827.
- [3] Ahsan T, Taylor DA. J Adhesion 1998;67:69.
- [4] Fekete E, Moczo J, Pukanszky B. J Colloid Interf Sci 2004;269:143.
- [5] Deshmukh GS, Pathak SU, Peshwe DR et al. Bull Mater Sci 2010;33:277.
- [6] Osman MA, Atallah A, Schweizer T et al. J Rheol 2004;48:1167.
- [7] Kiss A, Fekete E, Pukanszky B. Compos Sci Technol 2007;67:1574.
- [8] Mihajlovic S, Sekulic Z, Dakovic A et al. Ceramics-Silikaty 2009;53:268.
- [9] Mihajlovic SR, Vucinic DR, Sekulic ZT et al. Powder Technol 2013;245:208.
- [10] Osman MA, Suter UW. Chem Mater 2002;14:4408.
- [11] Gomari KAR, Hamouda AA. J Petrol Sci Eng 2006;50:140.
- [12] Fekete E, Pukanszky B. J Colloid Interf Sci 1997;194:269.
- [13] Johnston G. J Chem Soc 1876;29:8.
- [14] Shen L, Alexander KS. Thermochim Acta 1999;340:271.
- [15] Shen L, Alexander KS, Dollimore D. Thermochim Acta 2001;367:69.
- [16] Lardge JS, Duffy DM, Gillan MJ et al. J Phys Chem C 2010;114:2664.
- [17] Gomari KAR, Denoyel R, Hamouda AA. J Colloid Interf Sci 2006;297:470.

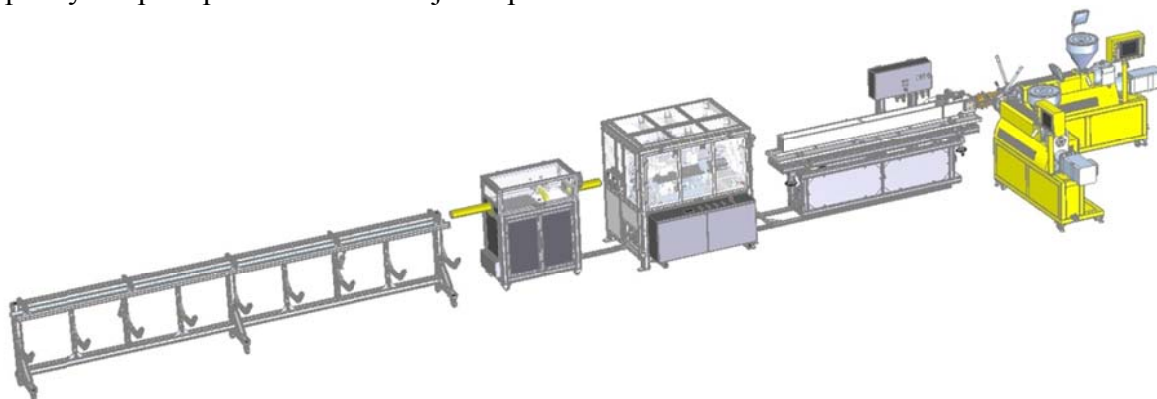
Termální čistící pece na čištění polymery znečištěných kovových dílů

Jan Král

COMPUPLAST s.r.o., Zlín



Společnost **COMPUPLAST s.r.o.** byla založena v prosinci roku 1991. Pracovníci mají však více než 25 let zkušeností s návrhy nástrojů a linek v oblasti vytlačování plastů. V průběhu těchto let bylo vyrobeno velké množství vytlačovacích nástrojů ať již pro běžné aplikace, tak i pro velmi speciální účely. Konstruktoři navrhují tyto nástroje, stroje a zařízení již téměř 15 let ve 3D grafickém prostředí. Správný design tokového kanálu vytlačovacích hlav je vždy simulován přídatným modulem konstrukčního grafického prostředí, což minimalizuje počet případných úprav při uvádění nástrojů do provozu.



Kromě vlastních produktů dodáváme zařízení a linky od zahraničních výrobců v oblasti zpracování plastů - laboratorní zařízení od firmy **Labtech Engineering**, kde jsme získali v roce 2012 výhradní zastoupení pro Českou a Slovenskou republiku a díky velmi dobrým úspěchům založených na kompletní dodávce, instalaci a také servisu v roce 2015 i zastoupení v zemích Estonsko, Lotyšsko, Litva, Bělorusko, Ukrajina a Moldavsko. V roce 2015 jsme získali také zastoupení Německé firmy **Schwing Fluid Technik** zabývající se výrobou termálních čistících pecí vhodných pro celý sektor plastikářské výroby.



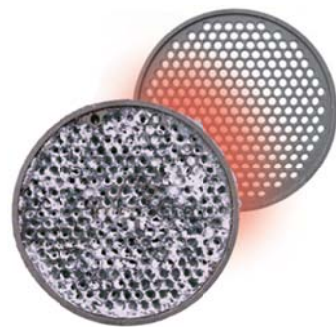
www.labtechengineering.com



www.schwing-technologies.com

SCHWING FLUID TECHNIK

Firma SCHWING se sídlem v Německu navrhuje, vyrábí a dodává nejpokročilejší termální čisticí systémy již od roku 1969. Dlouholeté zkušenosti uplatňované v průmyslu mají za následek perfektní výsledky čištění součástí v celém plastikařském sektoru (vytlačování, vstřikování, vyfukování, příprava a výroba materiálů) a také u výrobců vláken a netkaných textilií.



HISTORIE FIRMY

- 1969** Založení E. Schwing Verfahrenstechnik GmbH: Prodej systémů termálního čištění na bázi technologie fluidního lože a také procesně měřících zařízení
- 1972** Výroba systémů fluidního lože pro termální čištění a tepelné zpracování pod licenci firmy Procedyne Corp./USA v Německu
- 1990** Začátek zakázkového čištění „Contract Clean“ v Neukirchen-Vluyn (hlavní zákazník: DuPont)
- 1996** Oddělení technologie fluidního lože a zakázkového termálního čištění v nové firmě, SCHWING Fluid Technik GmbH (SFT)
- 1997** Založení dceřiných společností pro zakázkové čištění „Contract Clean“ v Brazílii a Nizozemí
- 1998** Začátek „vysokoteplotních procesů“ založených na technologii fluidního lože
- 2000** Založení dceřiné společnosti pro zakázkové čištění „Contract Clean“ v Mexiku
- 2005** Přidání produkce vakuových pyrolytických pecí „SOLVO T“ od firmy Rieter
- 2006** Začátek zakázkového čištění „Contract Clean“ v Shanghai
- 2007** Rozšíření operací tepelného zpracování o zakázkové čištění „Contract Clean“ v Birminghamu/U.K.





TERMÁLNÍ ČIŠTĚNÍ KOVOVÝCH DÍLŮ A NÁSTROJŮ

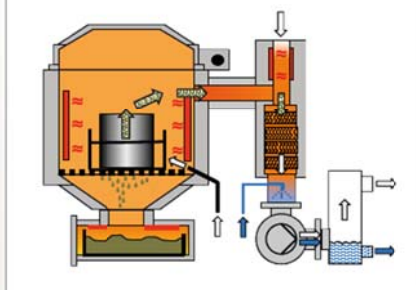


Systemy a servis pro plastikářský průmysl a výrobce vláken



SYSTEM VACUCLEAN

Šetrné a přátelské k životnímu prostředí



Čas čištění: 8-26 h



SCHWING

VACUCLEAN jemně odstraňuje organické nečistoty z teplotně odolných kovových částí jejich roztavením a rozkladem pod vakuem.

VÝHODY

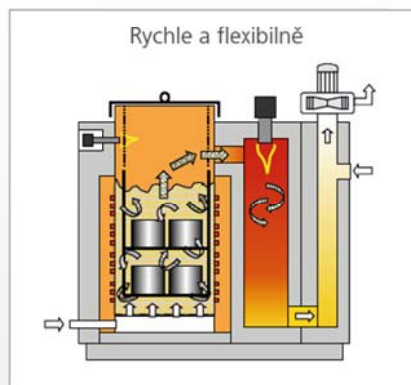
- Ideální pro teplotně citlivé části a nástroje
- Potřeba pouze elektrické energie a vody
- Katalyzátor pro čištění odpadního plynu

Zvláště doporučeno pro:

- Zvlákňovací trysky, hubice pro netkané textilie
- Svazky filtrů, listové disky
- Vyfukovací hlavy
- Šneky extruderů

SYSTEM INNOVACLEAN

Rychle a flexibilně



Čas čištění: 1-2 h



SCHWING

INNOVACLEAN odstraní veškeré organické nečistoty (včetně halogenových polymerů) z teplotně odolných kovových částí teplotním rozkladem ve fluidním loži.

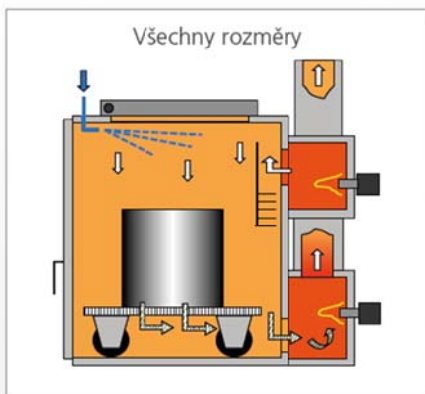
VÝHODY

- Velmi krátký čas čištění
- Vhodný pro všechny druhy polymerů (včetně PVC, PTFE, PEEK)
- Vysoká flexibilita

Zvláště doporučeno pro:

- Zvlákňovací trysky, zvlákňovací hlavy
- Lamače
- Hlavy na profily
- Horké vtoky

SYSTEM MAXICLEAN



Čas čištění: 4-8 h



SCHWING

MAXICLEAN je plynový termální čistící systém. Odstraní veškeré organické nečistoty z velkých kovových částí a nástrojů pomocí termální oxidace.

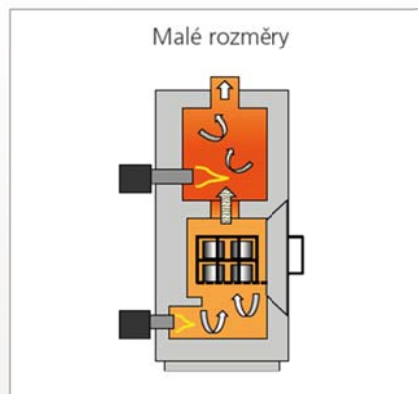
VÝHODY

- Pro velké části a nástroje
- Použitelné pro velké množství polymerních látek
- Vhodné pro většinu polymerů

Zvláště doporučeno pro:

- Svazky filtrů
- Šneky extruderů
- Velké vytlačovací a peletizační hlavy
- Velké horké vtoky

SYSTEM COMPACTCLEAN



Čas čištění: 3-5 h



SCHWING

COMPACTCLEAN je malý plynový termální čistící systém, který odstraňuje organické nečistoty pomocí termální oxidace. Je snadno integrovatelný do provozu.

VÝHODY

- Nízká investice
- Vhodné pro většinu polymerů
- Malé rozměry

Zvláště doporučeno pro:

- Jednosměrné ventily
- Lamače
- Horké vtoky
- Jehlové uzávěry, trysky

NAŠE ZKUŠENOSTI – VAŠE VÝHODY

TYPICKÉ SOUČÁSTI

- Vstřikování do forem:
- Šneky vstřikovacích strojů
 - Trysky
 - Statické směšovače
 - Jehlové ventily
 - Jednosměrné ventily
 - Horké vtoky

- Vytlačování:
- Šneky vytlačovacích strojů
 - Části šneků
 - Lamače
 - Výměnné filtry taveniny
 - Filtry, filtrační desky
 - Vytlačovací hlavy na profily
 - Vyfukovací hlavy

- Výroba vláken:
- Zvlákňovací hlavy
 - Zvlákňovací trysky
 - Zvlákňovací čerpadla
 - Zvlákňovací paprsky
 - Filtrační svazky / svíčky

PRO VŠECHNY POMYMERY

- Polyolefiny: PE, HDPE, PP, PB, EVA, EVOH
- Polyestery: PET, PBT, PC, PTT, PEN
- Polyamidy: PA6, PA6.6, PA12, PPA
- Halogenové polymery: PVC, PTFE, PVDF
- Polyakryláty: PAN, PBA, PMA, PMMA
- Polystyreny: PS, ABS, SB, SBS, SAN
- Polysulfidy: PPS, PSU, PES, PPSU
- Biopolymery: PLA, PEA, PVAL, PPOX
- Polyéterketony: PAE, PEK, PEEK
- Polyimidy: PI, PBI, PEI, PBO, PMI
- Polyuretany: PUR, TPA, TPO, TPU
- Speciální polymery: LCP, POM, BR, NBR
- Vaše specifické polymery: ...

PERFEKTNÍ ČISTOTA

- Odstranění všech polymerů
- Bez všech polymerů a zbytků uhlíku
- Bez poškození dílů a nářadí

FLEXIBILNÍ ŘEŠENÍ

- Veškeré tepelné metody čištění
- Systémy pro sestavené, rozložené a komplexní části a nástroje
- Všechny velikosti a geometrie částí

INTELIGENCE A BEZPEČÍ

- Snadná a bezpečná činnost
- Inteligentní kontrolní systém
- Automatický proces řízení

ŠETRNÉ K ŽIVOTNÍMU PROSTŘEDÍ

- Integrované nebo separátní čištění odpadních plynů
- Žádné znečištění vody
- Minimalizovaná spotřeba energie

SERVIS & PODPORA

- Procesní konzultace a plánování
- Uvedení do provozu a proškolení
- Technická podpora



ČISTÍCÍ SLUŽBY

SERVICE
CONTRACTCLEAN

Firma SCHWING se sídlem v Německu navrhuje, vyrábí a dodává od roku 1969 nejpokročilejší termální čisticí systémy. Velké zkušenosti uplatňované v průmyslu mají za následek perfektní výsledky v oblasti plastikařského průmyslu a u výrobců vláken.

Více než 20 let poskytuje skupina SCHWING vysoce kvalitní čisticí servis v různých částech světa. Každý rok vyčistí více jak 250,000 dílů pro stovky zákazníků. S těmito zkušenostmi a know-how poskytují silnou podporu pro zákazníky.

V závislosti na specifických požadavcích používá různé teplotní systémy čištění k odstranění organických nečistot.

Kompletní řada vybavení je schopna zvládnout až 5,000 kg (například vyfukovací hlavy) a s délkami až do 6 metrů (například hlavy pro zvlákňování a šneky exteruderů).

Za účelem získání zcela čisté části byly navrženy speciální a pečlivě vybrané úpravy určené pro velmi



citlivé a speciální části jako jsou zvlákňovací trysky, rotační součástky a horké vtoky vstřikovacích forem.

Výsledky čištění jsou vždy kontrolovány a dokumentovány precizní procesní kontrolou, dodržováním procedury čištění a inspekčním technikem.

SCHWING má kompletní know-how a obrovské zkušenosti pro všechny procedury prováděné při teplem čištění. Použijte tyto zkušenosti pro všechny vaše čisticí procesy.

Profesionální a šetrné čištění součástí a celých sestav kovových dílů, které jsou znečištěny polymerem, je v dnešní době jednou z nedílných součástí většiny zpracovatelů plastů. Je důležité se zamyslet nad způsoby současného čištění, kde se ještě v mnoha firmách používá otevřený oheň, ocelové škrabky a jiné "nástroje" k čištění, které mohou nevratně poškodit mnohdy velmi drahé součásti.

Nejjednodušším způsobem jak ověřit kvalitu a možnosti čisticích pecí SCHWING je využít jejich nabídku ukázkového čištění Vašich typických součástí přímo v Německém sídle společnosti. Toto ukázkové čištění je prováděno ZDARMA. Zkušení pracovníci na základě rozměrů součástí, typu a množství polymeru určí správný typ a velikost čisticí pece a za Vaší přítomnosti proběhne jak vlastní čištění doručených součástí, tak i celkový popis dané čisticí technologie.

Závěrem lze říci, že nejen letité zkušenosti našich pracovníků, ale i dlouholeté zkušenosti našich partnerů mohou pomoci při hledání nejrůznějších problémů, které se vyskytují u zpracovatelů v celém sektoru plastikařského průmyslu.

Tlakové pole pro topografické měření tlaku v 2D prostoru na principu CNT/TPU laminátu

*Michal Kovář, Robert Olejník, Jiří Matyáš a Petr Slobodian
Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T.
Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika
e-mail: kovar@ft.utb.cz

Abstrakt

Tento příspěvek popisuje přípravu 2D tlakového pole na principu MWCNTs zapletené sítě fixované do TPU polymerní matrice (MWCNTs-více stěnné uhlíkové nanotrubic podle „Multi-walled carbon nanotubes“, TPU termoplastický polyuretan podle „Thermoplastics polyurethane“). Takto složený laminát poskytuje dvě funkčnosti, kterými jsou: TPU/CNT nanokompozitní vrstva citlivá na tlakový deformační podmět a dále pak TPU podkladní vrstva zajišťující mechanickou pevnost výsledného laminátu. Princip měření tlakového namáhání je ve změně elektrické vodivosti funkční MWCNTs/TPU vrstvy, která citlivě reaguje na tlakovou deformaci. Celý kompozit je pak dále laminován další krycí TPU folií zajišťující přenos napětí na funkční vrstvu laminátu a také zajišťující mechanickou ochranu proti poškození. Připravený vzorek byl pak opatřen čtyřmi elektrodami, každá z jedné strany čtvercového vzorku. Je tak možno měřit odporovou odezvu dvoubodovou metodou měření ze šesti různých kombinací připojení. Naměřená data demonstrují pak schopnost detekovat tlakové zatížení a dále pak poskytovat informaci o místě kde v 2D prostoru tlakového pole působí síla. Zvýšení citlivosti detekci pak bylo provedeno použitím oxidovaných MWCNTs metodou mokré funkcionalizace pomocí systému $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Klíčová slova: Tlakové pole, 2D prostor, CNT, TPU

1. Úvod

Aplikace elektricky vodivých uhlíkových nanotubic přináší nové možnosti při konstrukcích nových materiálů. Námí prezentované řešení 2D tlakového pole je možné použít v nejrůznějších aplikacích. V současnosti používaná tlaková pole jsou zkonstruována z vodivých vrstev, které bývají naneseny na nejrůznější polymerní substráty [1]. Vodivé vrstvy, bývají často zapojeny do maticových zapojení, čímž tvoří vodivou kapacitní síť. Tyto kapacitní vrstvy bývají tvořeny nejrůznějšími vodivými materiály, mezi které patří například nejrůznější vodivé částice například stříbra nebo grafenu [3-4]. Dotyková tlaková pole obecně reagují na podněty okolní síly, která je soustředěna do konkrétního bodu tlakového pole. Na základě podnětu dochází ke změně elektrického odporu v daném bodě, kde došlo k dotyku.

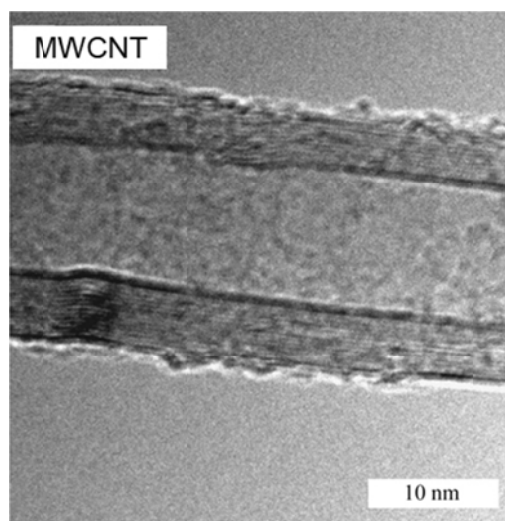
Tato událost je dále vyhodnocena a to nejčastěji pomocí A/D převodníku. Kdy dochází k převodu analogové informace na digitální a její zaslání do řídicího obvodu, který následně vyhodnotí změnu, se kterou pak může zařízení dále pracovat. Velkou předností námi připraveného 2D tlakového pole je jeho vysoká odolnost vůči mechanickému poškození a vlhkosti, toto je dáno typem použitého polymeru, který má elastické vlastnosti [5].

2. Experimentální část

Byl připraven laminát s funkční vrstvou reagující na aplikaci tlakového napětí změnou elektrického odporu vrstvy. Vzorek měl čtvercový půdorys, kdy z každé strany byla připojena pomocí Ag elektro-vodivého laku jedna elektroda. Zvýšení citlivosti detekci bylo dosaženo řízenou chemickou oxidací použitých MWCNTs (Obr. 1). Tloušťka funkční nanokompozitní vrstvy byla pak kolem 100 mikronů, podkladní vrstva laminátu měla 2 mm a krycí vrstva pak 1 mm. Funkční oblast čtvercového tlakového pole má pak rozměry 40x40 mm. Tlakové namáhání na pole bylo aplikováno kruhovou sondou o ploše 206 mm². Aplikované tlaky byly v rozmezí desítek kPa pro 4 MPa. Další detailnější popis je v sekci: Fotografie, výkres či jiné podpůrné dokumenty.

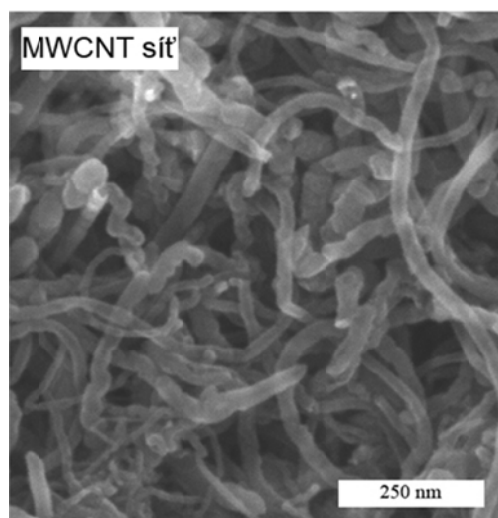
2. Výsledky

SEM analýza vrchní strany připravené sítě z MWCNTs je na (Obr. 2). Je vidět že jde o porézní strukturu tvořenou se vzájemně propletených MWCNTs. Deformací této struktury dochází k změně počtu a kvality elektrických kontaktů v křížení MWCNTs což vede ke změně elektrického odporu tohoto členu. Mikroskopie byly provedeny pomocí mikroskopu (FEI Nova NanoSEM 450).

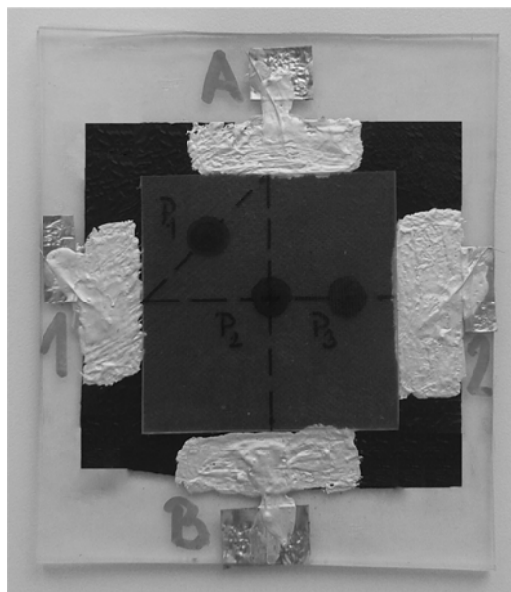


Obr. 1. TEM analýza jednotlivé MWCNTs trubice.

Sít z MWCNT byla pak zafixována na polyuretanovou podložku o tloušťce 2 mm a dále opatřena krycí vrstvou také z polyuretanu (Obr. 3). Takto bylo vytvořeno tlakové pole pro detekci tlakového zatížení a 2D topologie. Ze čtyř stran byly připojeny elektrody označené 1, A, 2 a B. Vzniklo tak tlakové pole s kombinací šesti měřených odporů dvoubodovou metodou a to úhlopříčně 1A, 2A, 1B a 2B a napříč 12, AB. Na obrázku jsou pak naznačeny body pro zatěžování jako P1, P2 a P3. Každá poloha je vzhledem 2D prostoru tlakového pole specifická a jednotlivé odporové odezvy by měly být také specifické a indikovat tak polohu aplikovaného napětí v 2D prostoru. Odezva v odporu pak byla vyhodnocována jako změna odporu vztažená k počáteční hodnotě odporu jako R/R_0 .

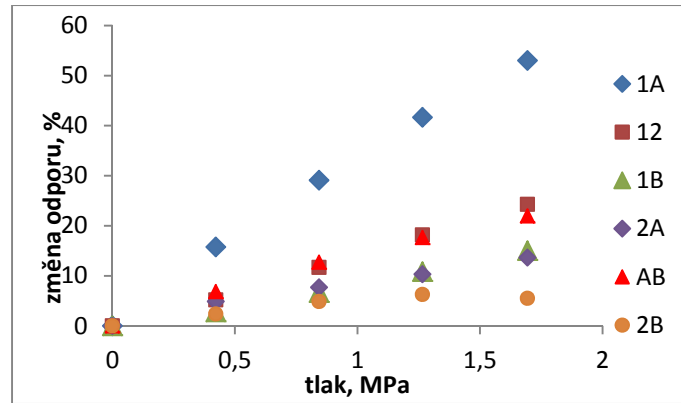


Obr. 2. SEM analýza vrchní strany připravené sítě z MWCNT.

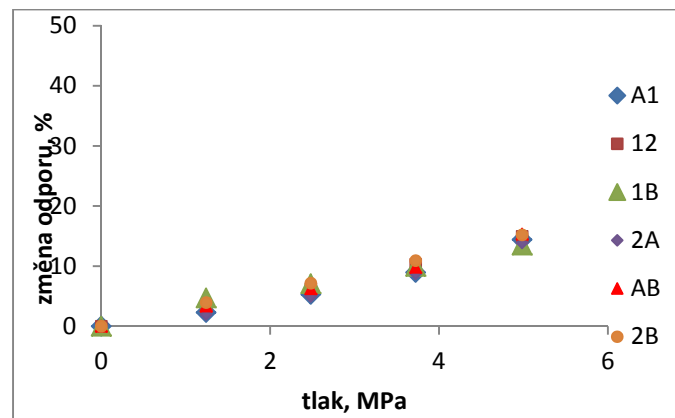


Obr. 3. Fotografie 2D tlakového pole s naznačenými body P1, P2 a P3 pro získání specifické odezvy kombinace odporů 1A, 2A, 1B, 2B, 12 a AB v 2D prostoru.

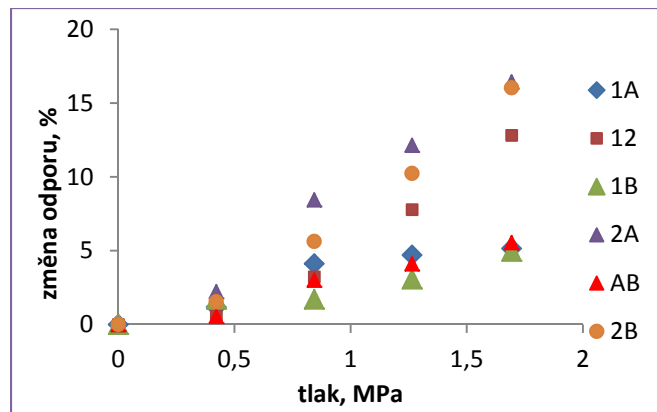
Následující grafy (Obr. 4. - 6.) ukazují pak odezvu na napěťový stimul aplikovaný v bodech P1, P2 a P3. Grafy demonstrují, že tlakové pole je citlivé na tlakový stimul a navíc jsou odezvy z pohledu 2D prostoru specifické umožňující také zjistit polohu, kde bylo napětí v rámci tlakového pole aplikováno. Měření bylo provedeno pomocí Multiplexního dataloggeru 34980.



Obr. 4. Změna odporu šesti kombinací zapojení připojení bodů 1, 2, A a B při tlakovém namáhání aplikovaném v bodě P1.



Obr. 5. Změna odporu šesti kombinací zapojení připojení bodů 1, 2, A a B při tlakovém namáhání aplikovaném v bodě P2.



Obr. 6. Změna odporu šesti kombinací zapojení připojení bodů 1, 2, A a B při tlakovém namáhání aplikovaném v bodě P3.

3. Závěr

Toto řešení přináší novou perspektivu do oblasti technologie snímačů a detektorů tlaku v řešení jako 2D senzorové pole. Výroba je prováděna technologiemi zpracování plastů, která je velmi efektivní a levná ve srovnání s jinými metodami. Princip detekce tlaku pomocí polymerního laminátu s fixovanou vrstvou z MWCNTs může nahradit některé dražší metody. Takto by mohly být vyráběny členy jako tlakové pole pro topografické měření tlaku v 2D prostoru z levnějších surovin, efektivnější výrobní technologií a masověji.

Poděkování

Tento článek byl podpořen v rámci Interní grantové agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, pod evidenčním číslem: IGA/CPS/2015/001 a také Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky – Program NPU I (LO1504).

Reference

- [1] J. J. ZHAO, J. HAN, J. P. LU, Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles, Phys. Rev. B, vol. 65, pp. 193401-1, 2002.
- [2] JEAN-MARC BONARD, HANNES KIND, THOMAS STOCKLI, LARS-OLA NILSSON, Field emission from carbon nanotubes: the first five years, 2001, doi: S0038-1101(00)00213-6.
- [3] JEAN-MARC BONARD, WALT A. DE HEER, a kol., Field emission from single-wall carbon nanotube films, 1998, doi: S0003-6951(98)04733-0
- [4] JAHACHI SAITO, Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications, WILEY-VCH, 2010, ISBN 978-3-527-32734-8
- [5] JEAN-MARC BONARD, WALT A. DE HEER, a kol., Field emission of multiwalled carbon nanotubes, 1998, doi: S0304-3991(97)00129-0

Tvorba rastru k hodnocení deformací na transferové IMD fólii

*Pavel Petera**

¹*Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie, Studentská 2, Liberec*

**E-mail: pavel.petera@tul.cz*

SOUHRN: Kvůli rostoucím požadavkům na kvalitu plastových dílů, přicházejí stále nové technologie. Jedním z těchto technologií je i IMD (In mold decoration - transferový typ), která umožňuje vysoce produktivní dekoraci vstříkovaných dílů přímo v dutině vstříkovací formy pomocí tenké tištěné transferové vrstvy. Pro složitější tvary je možné použít předtvarování fólie, při kterém je již část deformace provedena a zbytek pak postupem taveniny při jejím vstříkování. Popis stanovení poměru dosažených deformací z celkové deformace není zatím popsán a je představen v tomto článku, přičemž zásadním faktorem je tisk rastru na IMD fólii.

Grid generation for evaluation of transfer IMD foil deformation

*Pavel Petera**

¹*Technical University of Liberec, Department of Engineering Technology, Studentská 2, 46117 Liberec, Czech Republic*

**E-mail: pavel.petera@tul.cz*

ABSTRACT: Since the requirements for surface of plastic parts are rising, new technologies are coming out. One of these technologies is IMD technology (In mold decoration - transfer type) which allows highly productive decoration of injection-molded part directly in injection mold by thin transfer layer. For more complex shapes it is possible to use preforming of IMD foil, where certain amount of foil deformation is reached during pre-forming and rest by movement and pressure of melt during back-injection molding of a foil. Description of ratio determination of both two deformations was not yet available and is presented in this article, where the essential factor is printing of the grid on IMD foil.

1. Introduction

Although the history of polymeric materials is not so long the development in this field is enormous. As there are many materials available for various applications the focus of development is nowadays on giving some added value to plastic product. One of this added value can be a high quality surface appearance. Even when using of high grade materials together with conventional technologies the surface appearance possibilities are restricted so the surface is very often modified in following process steps. Because those following processes are usually expensive and requirements for surface appearance are higher, new

technologies which would ensure high productivity together with excellent surface appearance are developed. One of these technologies is also IMD (In mold decoration - transfer type), which allows decoration of plastic parts with thin transfer film directly in injection mold (without any demanding pre/post process steps).

Standard IMD is suitable for simple shapes such as cell phone or laptop covers, because almost whole deformation is done by movement of melt during back-injection molding as the endless foil is clamped to the cavity of the mold without precise copying of the cavity shape (only small pre-stretching by vacuum is usually used). Of course the IMD foil can overcome only specific amount of deformation during back-injection molding therefore the total deformation is limited. These limit values are not described in scientific literature and are usually determined by empiric way. Deformation of thin transfer IMD foil was observed by Wong [4] but without respect to optical faults, which can occur during injection molding process. The key factor in his research was reachable foil deformation under certain testing conditions.

When the foil is pre-formed prior to back-injection molding, the portion of required deformation is done already during this preforming stage and reachable total deformation of the foil can be higher. As the limit of reachable deformation during back-injection molding is not described it is necessary to measure and determine deformation for different shapes and processing conditions. Description of ratio determination of both two deformations was not yet available and is presented in this article, where the essential factor is printing of the grid on IMD foil.

In the case of technology IML (In mold labeling), which seems similar to IMD technology (decoration is also done in mold but with inserted foil instead of "endless" one) there are several publications for foil deformation evaluation. Phillips [2], [3] is using printed grid for foil deformation evaluation. Also Shia-Chung Chen [1] does so, where he printed the square grid with element size 5x5mm on IML foil with thickness 0,125 mm. Printing such a this grid is in case of IML feasible as he can use similar printing procedure as while decor printing on IML foil, in detail Proell ink together with screen printing. In case of IML is the situation also different from IMD because help to thermoforming process, which is done out of injection mold, the process is more variable and almost whole deformation of foil insert is done during thermoforming, therefore almost no deformation done by injection molding. Phillips [2] only mentioned spring back of the foil but it is assumed that there is no big influence and above mentioned methods for deformation evaluation are sufficient.

As the deformation of IMD foil in case of more complex shapes is done in two steps (during preforming and during injection molding) it is necessary to improve above described evaluation methods, which would allow to evaluate also reached deformation between those two process steps. Both components of deformation (represented by strain) is possible to calculate according to below mentioned equation (1).

$$\varepsilon_{TOT} = \varepsilon_T + \varepsilon_V \quad (1)$$

Where: ε_{TOT} Total strain
 ε_T Strain reached by preforming
 ε_V Strain reached by back-injection molding

IMD foil consists of PET carrier foil and thin transfer layer, which is transferred from carrier to plastic part during opening of the mold. Basic condition for this phenomena is that adhesion between plastic part and transfer layer is higher than between carrier part and transfer layer. This is ensured because transfer layer is printed in several layers by gravure printing and first layer is "release layer" with poor adhesion and the last one is "adhesion layer" with perfect adhesion to plastic part resin. Between those layers are layers with decorative and protective function. Typical composition of IMD foil is to see on figure Figure 1

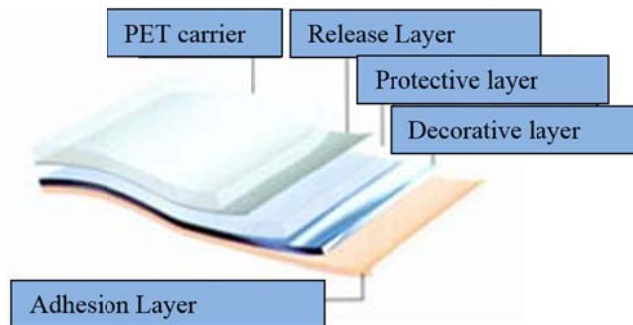


Figure 1 Composition of IMD foil [5]

2. Experimental work

2.1 Printing of a grid

During preforming stage there is visible side of "adhesion layer" and after back-injection molding side of "protective layer", therefore it is necessary to generate pattern or grid, which would be visible from both sides.

As most of IMD decors are not transparent, the original aim was to reach a grid visible from both sides on black decor. To use "original" gravure printing wouldn't be in this case possible

as the grid would be visible only from "protective layer" side and additionally would bring enormous cost for non-serial process and limited amount of obtained information due to confidentiality of exact IMD foil composition.

For additional printing process is the only option to print the grid from adhesion layer side, which is inside of final product, because carrier foil is released from the product during mold opening. Visibility after preforming stage is not a problem when using light color tones, which would allow sufficient contrast with dark color tones of the IMD foil.

In order to see the grid after injection molding was assumed, that thin printed grid layer will cover adhesion layer of transfer foil and therefore reduce adhesion and allow to remove thin transfer layer (about 10 μm) from the plastic part (in places of grid) for visibility on final part. For printing process were selected two methods: screen printing and digital print together with several inks (eco solvent and water base for digital print, solvent for screen printing) which would allow minimal influence on IMD foil properties, this means allowing of high flexibility and not influencing of existing transfer layers (UV inks rejected as they can cure the protective hardcoat layer of IMD foil already in printing process). As printed picture were selected "line grid" and "chessboard pattern" both with dimensions 3x3 mm.

After initial print test was clear, that sufficient adhesion and brightness was reached by using digital printer (Roland XC 540) together with Eco solvent inks (ROLAND Eco-Sol Max Ink)

2.2 Back injection molding of foil with printed grid

For preforming and back-injection molding was used resin PC/ABS Bayblend T65XF and mold for automotive IMD part with complex shape. During preforming and back injection molding of IMD foil with printed grid was clearly to see that visibility after preforming is sufficient, but there was not possible to remove transfer layer in place of printed grid by adhesive tape. Only small pieces close to the edge of a part were unprecisely removed. Finally visibility of the pattern/grid was reached by fine grinding of upper protective layer of parts surface (with sand paper nr. 800) - see results on Figure 2. This process was considered as too labored with high risk of grinding through grid layer so another ways needed to be considered. Because eco-solvent inks showed very good printing and pre-forming results as well durability during high demanding back injection molding process, the effort continued in this direction but the requirement for black color tones of IMD foil must be omitted.



Figure 2 Dark color IMD foil with printed pattern after preforming (left) and after back-injection molding and following grinding of upper layers (right)

White IMD foil shows a very high transparency (due to pigment character) and there is assumed, that black printing would be visible on both sides of transfer layer with decrease of brightness on side which is most distant from printed grid layer (due to light absorption of white transfer layer). Of course this assumption is valid only when using a white or light resin.

After preforming and back-injection molding, it was proved, that the contrast is sufficient and pattern/grid is perfectly visible and measurable (see Figure 3). Also durability during complex process of injection molding was proven and there were not observed any pattern or grid faults.

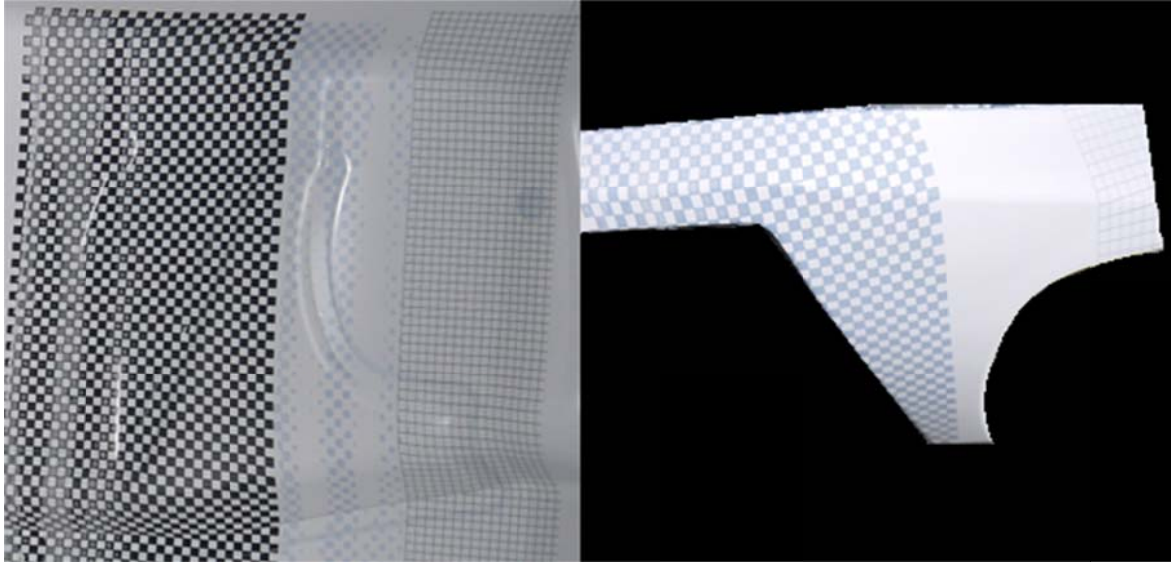
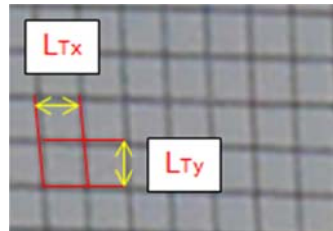


Figure 3 Pattern printing on white IMD foil with perfect visibility after pre-forming (left) and back-injection molding (right)

For measuring of element size of the grid was proven using of flexible thin sheets with typical values of element size with step 0.1 mm as effective method. Sizes were measured in two main directions according to figure4.



From measured values is easy to calculate total strain ϵ_{TOT} (2), strain during pre-forming ϵ_T (3) and back-injection molding ϵ_V (4) or calculate ratio between them. For easy comparison of each deformations (strains) and validity of formula $\epsilon_{TOT} = \epsilon_T + \epsilon_V$ was also strain reached by back-injection molding related to printed size of grid element

$$\epsilon_{TOT(x,y)} = \frac{L_V - L_P}{L_P} \quad (2)$$

Where: L_P – Size of grid element edge in direction x, or y right after print [mm]
 L_V – Size of grid element edge in direction x, or y right after injection molding [mm]

$$\epsilon_T = \frac{L_T - L_P}{L_P} \quad (3)$$

Where: L_T – Size of grid element edge in direction x, or y right after pre-forming [mm]
 L_P – Size of grid element edge in direction x, or y right after print [mm]

$$\varepsilon_{V(x,y)} = \frac{L_V - L_T}{L_P} \quad (4)$$

Where: L_V – Size of grid element edge in direction x, or y right after injection molding [mm]
 L_T – Size of grid element edge in direction x, or y right after pre-forming [mm]

3. Conclusion

There was introduced a way how to evaluate deformations during preforming and back-injection molding of transfer IMD foil. There was found that best printing results are reached when the grid is printed by digital printer with using eco-solvents ink. Essential requirement is visibility of grid after pre-forming and as well after back-injection molding, this means from both sides of IMD foil. This requirement is only partially fulfilled by using black tone IMD foil, where for visibility of grid after injection molding was necessary to grind out upper surface layers of transfer layer, what is not feasible for higher amount of parts. On the other hand printing of grid on semi-transparent white IMD foil which is back-injection molded by white PC/ABS resin showed excellent visibility and measurability in both stages.

It is only necessary to mention, that when evaluating the deformation behavior of white IMD foil on preheating parameters, the heat absorption characteristic is different than in case of commonly used black-tone foil. Also the grid with only "line printing" was considered to be better than chessboard pattern due to influence of foil behavior.

On further research was proven that described method is feasible also for higher amount of samples with proven accuracy and no faults of printed grid under various processing conditions.

Acknowledgements

The topic has been solved under the terms of solution of research program SGS 21122.

References

- [1] CHEN Shia – Chung, Shih-Tsun HUANG, Ming-Chung LIN, Rean-Der CHIEN.: *Study on the thermoforming of PC films used for in-mold decoration in International communications in heat and mass transfer*: Elsevier, 2008, 35: p 967-973. ISSN 0735-1933.
- [2] PHILLIPS, C. BOULD, C. CLAYPOLE, T. GETHIN, D *Finite element modelling of low temperature forming of polymer films with application in in-mould decoration in Material and Design 30 (p.537-550)*. New York: Elsevier, ©2009-, volumes.

- [3] PHILLIPS, C. CLAYPOLE, T. GETHIN, D *Mechanical properties of polymer films used in in-mold decoration in Journal of materials processing technology (p.221-231)*. New York: Elsevier, ©2008-, volumes.
- [4] WONG, A.C-Y LIANG K,Z: *Thermal effects on the behaviour of PET films used in the in-mould-decoration proces involved in plastics injection moulding in Journal of materials processing technology 63. 1-3, p. 510-513* New York: Elsevier,1997
- [5] [online]. [cit. 2015-01-01]. Available from: <http://www.tjy.com.tw/>

Vacuum infusion composite manufacturing using integrated carbon nanotubes sensor

S. Lloret Pertegás^{1}, P. Slobodian², J. Matyas², R. Olejnik², and R. Schledjewski¹*

¹*Christian Doppler Laboratory for High Efficient Composite processing, Department Polymer Engineering and Science, Montanuniversitaet Leoben, Otto Gloeckel-Strasse 2, A-8700 Leoben, Austria.*

²*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University, Trida T. Bati 5678, 760 01 Zlin, Czech Republic*

**e-mail: silvia.lloret-pertegas@unileoben.ac.at*

Keywords: Composite Processing, Strain Sensors, Epoxy laminate, Vacuum infusion, CNTs, carbon nanotubes

Abstract

The vacuum infusion technology is an established method for producing composites. Joining both concepts, composite manufacturing and sensing, different multifunctional composite laminates were developed. Carbon nanotubes (CNTs) films as sensors, were integrated in the epoxy laminates manufactured using different fibers, e.g glass fiber (unidirectional and bidirectional), natural fibers mats, with the aim to measure changes in the electrical conductivity of inter-connected carbon based networks which can be interpreted for detection of deformation or stress in elongation [1,2] or compression [3] after applying a force to these structure. Also heating test under electrical potential recorded with a thermographic camera were studied

1. Introduction

In the vacuum assisted resin infusion process (VARI) a geometry defining one sided mold is used. After inserting the reinforcing structure this is covered using vacuum foil and sealed airtight. Using a vacuum pump, the space is evacuated and compressed (due to environmental pressure) under the vacuum foil. During the process the matrix can be initially distributed on the surface of the laminate over a large area quickly if a distribution layer (flow aid), with very low flow resistance is used. Time-delayed to the impregnation of the distribution layer the reinforcing structure is impregnated in the thickness direction. A simple construction, low cost in tools or equipment and the flexibility for the production of large-area and geometrically complex components are some of the advantages of this process. Also important to mention is that a high fiber volume content is achieved with low porosity. Disadvantages are the high manual labor, the lack of automation of the process as well as the restriction that only the side of the composites in contact with the mold is produced with high quality.

A network of entangled multiwall carbon nanotubes is presented as a conductor whose resistance is sensitive to elongation strain both in the course of monotonic strain growth and when loading/unloading cycles are imposed [4]. CNT networks can proportionally transfer their unique properties into reinforced composite materials and films for sensors and bring substantial improvements in structural strength, electrical, and thermal conductivity,

electromagnetic interference shielding and other properties [5,6]. Because of its advantages VARI was selected as manufacturing process and CNTs were chosen as sensors due to their promising applications.

2. Experimental work

2.1. Carbon Nanotubes Film Manufacturing

The active sensory layer is a network formed by entangled multi-walled carbon nanotubes. The nanotubes were purchased from Sun Nanotech Co. Ltd., and are product of chemical vapor deposition of acetylene. According to the supplier, the nanotube diameter is 10-30 nm, length 1-10 μm , the purity $\sim 90\%$ and the volume resistivity 0.12 Ωcm . Aqueous dispersion of MWCNT was prepared by sonication in an apparatus UZ Sonopuls HD 2070 kit from for 15 minutes at room temperature. The nanotube concentration in the suspension was 0.3 wt.%. Dispersion contained also surfactans, namely sodium dodecyl sulfate and 1-pentanol with concentration 0.1M and 0.14M, respectively. Moreover, NaOH aqueous solution was added to adjust pH to 10. For making an entangled MWCNT network, a porous polyurethane membrane and a vacuum filtration method was used. 30 ml of homogenized dispersion was filtered through the funnel of diameter 90 mm. The prepared MWCNT network of typical thickness about 35 μm was washed several times with deionized water (65 $^{\circ}\text{C}$), afterwards by methanol in situ and dried between two filtration papers for 24 hours. MWCNTs were analyzed via transmission electron microscopy (TEM) using microscope JEOL JEM 2010 at the accelerating voltage of 160 kV. The sample for TEM was fabricated on 300 mesh copper grid with a carbon film (SPI, USA) from MWCNT dispersion in acetone prepared by ultrasonication, which was deposited on the grid and dried. MWCNT network was analysed by scanning electron microscope (SEM) NOVA NanoSEM 450 (FEI). For the observations the regime of secondary electrons was chosen. Results of both analyses are presented in Fig. 1.

2.2 Vacuum infusion process

Composite sheets were manufactured with EPIKOTETM resin, and EPIKURETM RIMH 1366 as curing agent, mixing ratio 100:30 in weight. Each laminate was cured during 24 hours at room temperature. Different fibres were used, in order to achieve the best results, glass fiber unidirectional, bidirectional and glass mats. Also samples with natural fibre flax mats of 2 cm thickness each layer (300g/m²), were manufactured. Since natural fibres are gaining big interest in the industry, do to the fact that they have significant advantages, like reduction costs in composite manufacturing, availability and environmental friendly properties without compromising the mechanical properties. Carbon nanotube thin films with ordered structures have been developed from a highly concentrated suspension of nanotubes; with the propose of fabricating electrodes for high power density supercapacitors [7]. Carbon nanotubes films were placed in between the layers of material, according with the requirements of the tests. The manufactured plates using CNT's as sensor are shown in figure 2.

3. Result

TEM analysis of used carbon nanotubes and SEM analysis of prepared MWCNT network are presented in Fig. 1.

Application of release agent is needed and permits easy removal from the mold of the laminate after the curing. Wax was used as release agent in our case. A release film is placed between the mold and the composite for easy demoulding. After placing the fiber according to the requirements, a peel ply is applied to cover the sample in order to peel the laminate easily after curing. On the top of the set-up, with the same dimensions of our sample, a flow aid is placed, and the spiral hoses, which are used for extraction or resin supply, mounted and fixed with adhesive to both sides of the preform. In the last step the whole system is covered with the vacuum foil, and final vacuum test is done in order to avoid any leak.

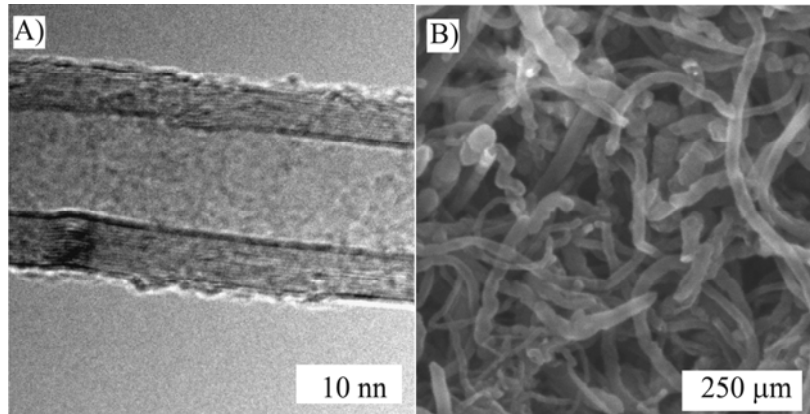


Figure 1: A) TEM micrograph of used nanotube, B) SEM image of the surface of entangled MWCNT network.

Quantity of the resin is estimated for our sample, plus 10% to fill the system tubes. Once the resin is mixed with the curing agent and stirred, the experiment starts with the feed of the resin, connecting the hose to the resin container. Process is shown in figure 2.

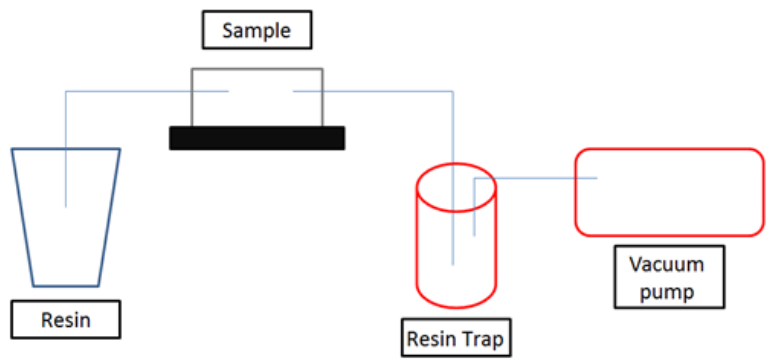
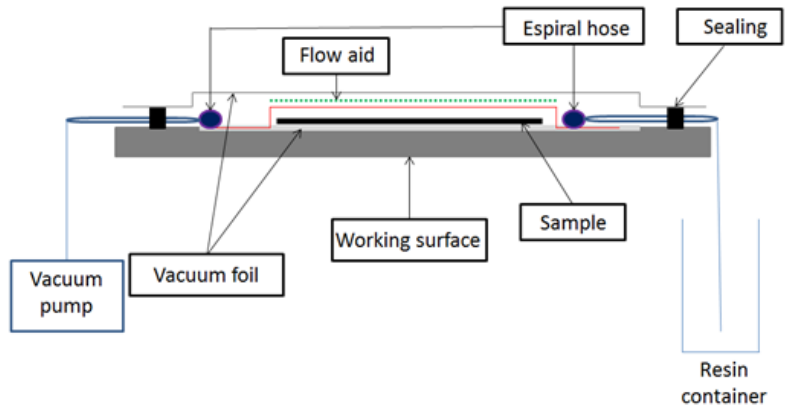


Figure 2: Schema of the manufacturing process

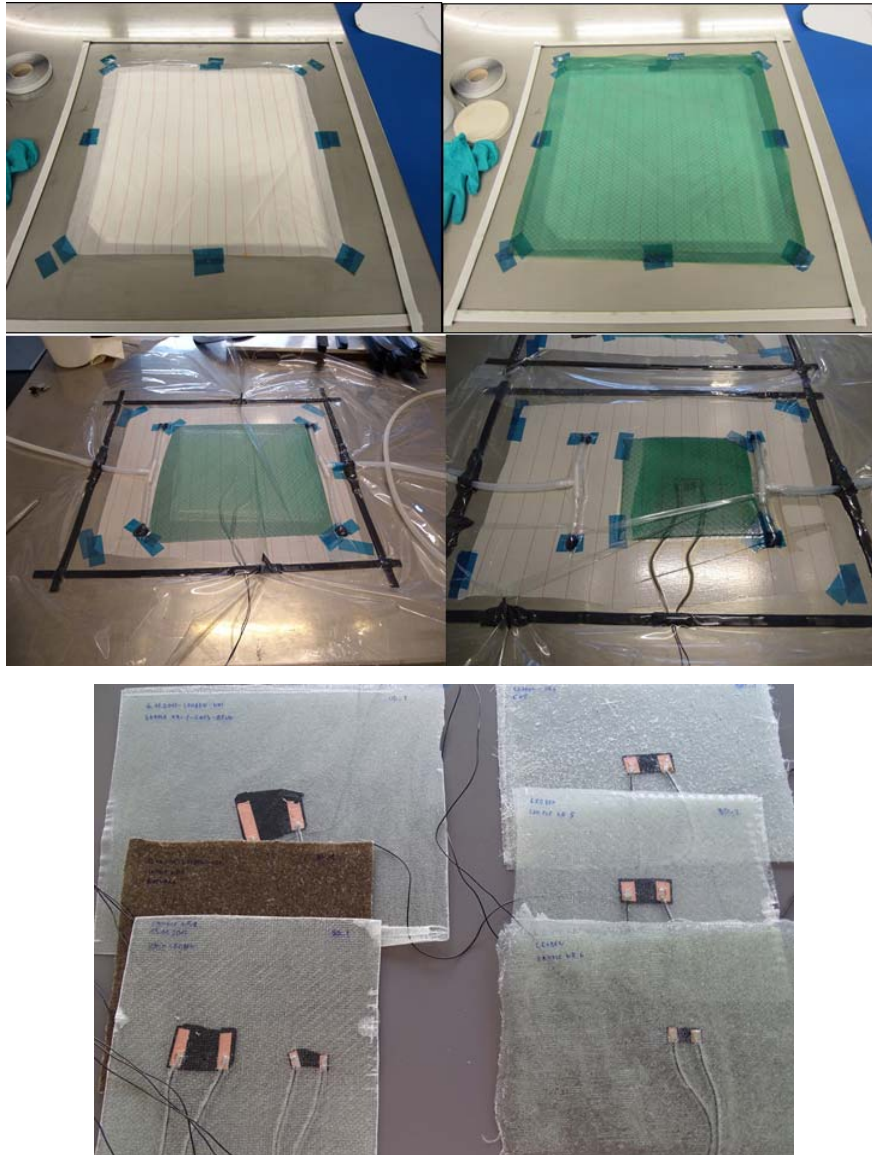


Figure 3: Vacuum infusion manufacturing process and manufactured laminates with integrated CNT's

3. Conclusions

- Vacuum assisted resin infusion is a proper manufacturing process to integrate CNTs in composites without damaging the structure.
- A good potential of MWCNT entangled network to be applied as a strain compression sensing element in both extension and compression, specially for glass fiber/epoxy laminates was found.

Acknowledgments

This work was supported by the OeAD, the Austrian Agency for International Mobility and Cooperation in Education Research in collaboration with the Thomas Bata University in Zlín and by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, under the project

Czech-Austrian mobility (program KONTAKT II) project -7AMB16AT033, and by project of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

References

- [1] Rein M.D., Breuer O., Wagner H.D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices, *Composites Science and Technology* 71(3) 373-381, 2011.
- [2] De la Vega A, Kinloch IA, Young RJ, Bauhofer W. Simultaneous global and local strain sensing in SWCNT-epoxy composites by Raman and impedance spectroscopy. *Composites Science and Technology* 2011;71:160-166.
- [3] Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Saha P. Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks. *Journal of Materials Science* 46(9), 3186-3190 (2011)
- [4] P. Slobodian, P. Riha, A. Lengalova, P. Saha. Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks. *J Mater Sci* (2011) 46:3186-3190. DOI 10.1007/s10853-010-5202-0
- [5] Thostenson ET, Li CY, Chou TW (2005) *Compos Sci Technol* 65:491
- [6] Cao Q, Rogers JA (2009) *Adv Mater* 21:29
- [7] Chunsheng Du, Jeff Yeh, Ning Pan. Carbon nanotube thin films with ordered structures. *Journal of Materials Chemistry*. DOI: 10.1039/b414682d, 2004

Viskoelastické chování vysoce plněných paropropustných polymerních fólií

Daniel Sanětrník^{1}, Tomáš Sedláček¹, Miroslav Pastorek¹*

¹Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída T. Bati 5678, 760 01

Zlín, Česká Republika

**dsanetrnik@cps.utb.cz*

Abstrakt:

Paropropustné folie jsou při výrobě potisknuty pomocí registrovaných značek na celé délce role. Navíc může být fólie laminována s netkanou textilií a výrobek je distribuován jako paropropustný laminát. Vzdálenost registračních značek je výrobcem garantována, protože jsou dále využívány pro orientaci při řezu fólie, ovšem vlivem viskoelastického chování může docházet ke změnám stanovených vzdáleností značek. Posun způsobuje problémy na zpracovatelských linkách při laminaci dalších vrstev dětských plen u odběratelů a může být důvodem k reklamaci. Cílem studie je testování viskoelastických vlastností několika směsí pro přípravu paropropustných fólií s ohledem na stabilitu registrovaného tisku.

Viscoelastic behavior of highly filled permeable polymeric films

Daniel Sanětrník^{1}, Tomas Sedlacek¹, Miroslav Pastorek¹*

¹Centre of polymer systems, Tomas Bata University in Zlin, trida T. Bati 5678, 760 01 Zlin,

Czech Republic

**dsanetrnik@cps.utb.cz*

Abstract:

Permeable polymeric films are during manufacturing printed with registered marks on the entire length of the roll. In the next steps, the films can be laminated with nonwoven. The final product is then distributed as permeable laminates. The producer guarantees distance of registered printing marks, because marks are utilized for cutting of films, but due to the viscoelastic behavior of material the distance of marks may change. The changes of registered printing distance can cause problems during lamination of the final products, which do not meet the production process quality and lead to the complaints. The aim of this study was testing of viscoelastic behavior of permeable films with an emphasis to registered printing marks.

1. Úvod

V dnešní době se staly polymerní materiály nedílnou součástí mnoha oblastí našeho každodenního života. Nejinak je tomu i v oblasti osobní hygieny. Aby mohly dětské pleny, dámské hygienické či inkontinenční vložky nebo prostředky pro dlouhodobě nemocné poskytovat jistý komfort pro uživatele, jsou na výrobu sortimentu použity mikroporézní paropropustné fólie, které zabezpečují průchod tekutiny v podobě páry, ale tekutinu v kapalně formě zadržují. Díky těmto vlastnostem může pokožka lépe dýchat a tím může potlačovat vznik nepříjemných onemocnění kůže [1].

Hlavní surovinou pro výrobu vysoce plněných polymerních fólií je obvykle lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE) [2]. Důležitou roli pro následnou výrobu hraje použité plnivo. Bylo prokázáno, že přidavek vápence (CaCO_3) k LLDPE zajišťuje tvorbu pórů v mikrometrech jinak nepropustné PE fólie, což má za následek aplikační použití v oblastech, kde je potřeba přenosu vodní páry [1]. Hustota pórů ve fólii se pohybuje až v hodnotách miliardy/ cm^2 a velikost pórů je menší než kapka vody, takže kapičky vody nemohou proniknout. Nicméně póry jsou mnohem větší než molekuly vodní páry, takže pára může snadno pronikat fólií. Dalším krokem výroby může být laminace netkané textilie která zajišťuje zvýšenou pevnost pro další aplikace.

Tzv. registrovaný tisk (obr 1.) je značen po obvodu fólie při jejím potisku a jeho vzdálenost (D_1 , D_2) je výrobcem garantována, což se ale vlivem viskoelastického chování polymerní fólie při návinu může měnit.



Obr. 1. Vzdálenost registrovaných značek

Tato skutečnost následně způsobuje problémy při další řezání a zpracování fólie nebo laminátů pro výrobu konečných produktů, kterými jsou dětské pleny složené z mnoha dalších vrstev. Proto se při výrobě tento raport přeměřuje a zjišťuje se, jak se tyto registrované značky posouvají. Standardně se měří jen konec role, což nemá dostatečnou vypovídací schopnost o

průběhu vzdáleností registrovaného tisku uvnitř role. Ruční měření registrovaného tisku v průběhu celé role může být časově náročné a závislé na přesnosti operátora. Proto je předmětem této studii testování možnosti hodnocení stability registrovaného stisku pomocí kríповých a relaxačních charakteristik.

2. Experimentální část

Celkově byly hodnoceny 3 rozdílné směsi LLDPE a vápence (Tabulka 1). Tyto směsi byly použity pro přípravu paropropustných fólií a následně laminátů se dvěma typy netkané textilie na bázi PP, lišícími se v gramáži na m² (typ B – vyšší gramáž na m²)

Tabulka 1. Přehled testovaných směsí použitých pro výrobu laminátů

Označení směsi	Zkoušená směs	Typ netkané textilie
1	Standardní kompaund	A
2	Upravená gramáž textilie	B
3	Kompaund zvyšující tuhost	A
4	Speciální kompaund	A

Na zkouškových směsích byla prováděna kríповá zkouška, kde se jednalo o zaznamenání deformace (γ) v čase 24 hodin při konstantním napětí 1,20 MPa. Tyto hodnoty napětí jsou odvozeny z hodnot sil, pod jakými jsou výrobky navijeny ve skutečnosti na výrobních linkách, s přepočtem na velikost zkušebního tělesa. Po uplynutí 24 hodin kríповé zkoušky byla dosažená deformace považována za finální a dále se neměnila. Při této finální deformaci bylo přepnuto na relaxační zkoušku a sledoval se pokles napětí (σ) z hodnoty 1,20MPa po dobu 24 hodin

3. Výsledky a diskuze

I když se z výsledků kríповých testů (Tabulka 2) jeví jako nejstabilnější laminát č. 2 (vykazuje nejnižší deformaci po 24hod) byla u něj použita netkaná textilie s vyšší gramáží na m². Laminát č. 3 vykazuje podobné hodnoty deformace, ale za použití nižší gramáže netkané textilie což může vést k značným ekonomickým úsporám.

Výsledné hodnoty zaznamenaných poklesů napětí při relaxační zkoušce nejsou již tak rozdílné jako narůst deformací u kríповých testů. Pokles napětí u vzorků od původní hodnoty 1,20 MPa se dostává maximálně o 0,13 MPa níže u zkoušky č. 2. Větší pokles napětí, je předpokladem, že se budou méně vracet do svých původních stavů než vzorky fólií s nižším poklesem, ve kterých je stále po 24 hodinách více napětí.

Tabulka 2. Výsledná data kríповé a relaxační zkoušky

	γ (mm)	σ (MPa)	Pokles σ (MPa/24hod)
Zk 1	3,0	1,13	-0,07
Zk 2	1,9	1,07	-0,13
Zk 3	2,0	1,10	-0,10
Zk 4	2,6	1,09	-0,11

4. Závěr

Z kríповých měření lze konstatovat, že vyšší gramáž netkané textilie pozitivně ovlivňuje stabilitu laminované fólie. Vyšší gramáž netkané textilie má vyšší pevnost a tím zpevňuje i polymerní fólii vystavenou neformačnímu napětí. Využití vyšší gramáže má ale negativní dopad z hlediska ekonomiky laminátu. Podobný efekt má i polymerní kompaund, který má za úkol zvyšovat tuhost celé směsi. Zvýšením tuhosti receptury pro výrobu fólií lze dosáhnout zvýšené stability a tím předcházet problémům a ekonomickým ztrátám v dalších fázích výroby.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504). Autoři by dále rádi poděkovali ing. Evě Snášelové za pomoc při laboratorních měřeních.

Citace

- [1] HALE, W.R., K.K. DOHRER, M.R. TANT a I.D. SAND. A diffusion model for water vapor transmissiion throught microporous polyethylene/CaCO₃ films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **187-188**, 483-491
- [2] KISSIN, Y. Polyethylene: end-use properties and their physical meaning. *Munich: Hanser*, 2013, 140 s. ISBN 978-1-56990-520-3

Vlastnosti mikrokompozitov polylefínu s grafitom a perspektíva ďalších modifikácií

Igor Novák^{1}, Štěpán Florián¹, Ondrej Žigo¹, Jozef Prachár¹, Ján Matyašovský², Peter Jurkovič²*

¹Ústav polymérov SAV, 845 41 Bratislava, Slovensko

²VIPO, a.s., Partizánske, Slovensko

E-mail: igor.novak@savba.sk

SÚHRN: V tomto príspevku bola skúmaná elektrická vodivosť, tepelná vodivosť a konečné mechanické vlastnosti, najmä predĺženie pri pretrhnutí a napätie pri pretrhnutí grafitových mikrokompozitov s nízko- a vysokohustotným polyetylénom. Bolo zistené, že perkolačná koncentrácia v mikrokompozite sa dosahuje pri cca 11 obj. % plniva. Stupeň kryštalinity polyetylénovej matrice nemal významný vplyv ani na perkolačnú koncentráciu ani na elektrickú vodivosť kompozitov. Merania DSC ukázali, že plnivo nemá významný vplyv na zmenu stupňa kryštalinity polyetylénových matric. Tepelná vodivosť plneného vysokohustotného polyetylénu je vyššia ako tepelná vodivosť plneného nízko- a vysokohustotného polyetylénu v celom koncentračnom rozmedzí vzhľadom k vyššiemu stupňu kryštalinity vysokohustotného polyetylénu. Nelineárny priebeh bol pozorovaný pre závislosť pevnosti pri pretrhnutí v porovnaní s obsahom plniva. Po počiatočnom poklese pevnosti pri pretrhnutí bol pozorovaný stužujúci efekt. Stužujúci efekt účinnok bol výraznejší v prípade matrice vysokohustotného polyetylénu.

Dosiahnuté výsledky tejto práce budú slúžiť ako základný materiál na prípravu ďalších kompozitov technológiou kompaundácie, napr. aplikácia termoplastického kolagénu do mikrokompozitu polylefínu s grafitom pre zlepšenie ich parametrov, zvýšenie pevnosti a flexibility, priepustnosti pre vodnú paru a pod.

Properties of polyolefin/graphite micro composites and the prospect of further modifications

Igor Novák^{1}, Štěpán Florián¹, Ondrej Žigo¹, Jozef Prachár¹, Ján Matyašovský², Peter Jurkovič²*

¹Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, 845 41 Bratislava, Slovakia

²VIPO, a.s., Partizánske, Slovakia

E-mail: igor.novak@savba.sk

ABSTRACT: Electrical conductivity, thermal conductivity and ultimate mechanical properties, namely elongation at break and stress at break of low and high density polyethylene/graphite micro composites were investigated in this paper. Percolation concentration at about 11 vol.% of the filler was found. The degree of crystallinity of polyethylene matrix did not have an significant influence neither the percolation concentration nor electrical conductivity of micro composites. DSC measurements indicated that filler has no significant influence on the change of degree of crystallinity of polyethylene matrices. The thermal conductivity of filled high-density polyethylene is higher than thermal conductivity of filled low-density in the whole concentration range due to higher degree of crystallinity of high density polyethylene. The nonlinear behavior was observed for the dependency stress at break versus filler content. After initial decrease in stress at break, a reinforcing effect was observed. The reinforcing effect was more pronounced for high-density polyethylene matrix. The obtained results of this work will be used as basic material for the preparation of other of composites such as compounding, e.g. application of thermoplastic collagen to polyolefin micro composites with graphite to improve their parameters and increased of the strength and flexibility, water vapor permeability, and so on.

1. Introduction

Polymer/graphite composites have long been used in structural, aerospace and sporting goods applications [1]. Electrically conductive polymeric composites are often used as heating elements, temperature-dependent resistors and sensors, self-limiting electrical heaters and switching devices, antistatic materials for electromagnetic interference shielding of electronic devices [2]. The importance of thermal conductivity [3,4] in polymer composites is associated with the need for appreciable levels of thermal conductance in circuit boards, heat exchangers, appliances, and machinery [5]. The of information on thermal conductivity of materials is also necessary for modeling of optimum conditions during materials processing, as well as for a analysis of transport of heat in materials during practical applications. Physical behavior of filled polyethylene filled with synthetic graphite particles, namely electrical conductivity, thermal conductivity and ultimate properties was investigated in this paper.

2. Experimental

Two grades of polyethylene were used as the matrix, namely low density polyethylene Bralen RA 2–19 (MFI = 1.7 g/10 min, density = 0.916 g/cm³, particle size <50 μm) from Slovnaft Mol, Slovakia, high density polyethylene Stamylnan HD 9089 V (MFI = 8 g/10 min, density =

0.963 g/cm³) (DSM, The Netherlands), while graphite (EG-10, synthetic graphite, SGL Carbon, UK) was used as the filler.

The blends were prepared by mixing both components in a 50 m mixing chamber of Brabender Plasticorder PLE 331 at 170 °C (LDPE) or 200 °C (HDPE) for 10 min at the mixing speed 35 rpm. The dog-bone specimens with a working area 35mm×3.6mm×1mm were cut from the slabs. The mechanical properties were measured at RT using an Instron 4301 universal testing machine (England) at deformation rate 10 mm/min at RT. For the electrical conductivity measurements the prepared composites were compression molded using a laboratory press Fontijne 200 (The Netherlands) at 180 or 200 °C for 2 min under 22.5 kN/cm². The thickness of the compression molded samples was about 0.2 mm. The volume electrical conductivity in polymer composites was measured according to ASTM D 257. Three-electrode electrometer arrangement was used for the DC-measurement of the resistance. The voltage level used varied in the range 0.1–500V. For thermal conductivity measurements the specimens with 50mm diameter and 10mm thick have been compression molded at 170 or 200 °C for 5 min with subsequent cooling under the pressure down to room temperature. The thermal conductivity was measured using multipurpose apparatus (Isomet, Applied Precision, Slovakia) for non-steady state measurement of thermal properties. The data are calculated automatically from a time dependence of the thermal flow in the material.

3. Results and discussion

3.1 Electrical conductivity

The dependency of electrical conductivity of composites LDPE/graphite and HDPE/graphite composites on the filler content is shown in Figure 1. It is seen that around 11 vol. % of the filler, the sharp increase of electrical conductivity was observed in both cases.

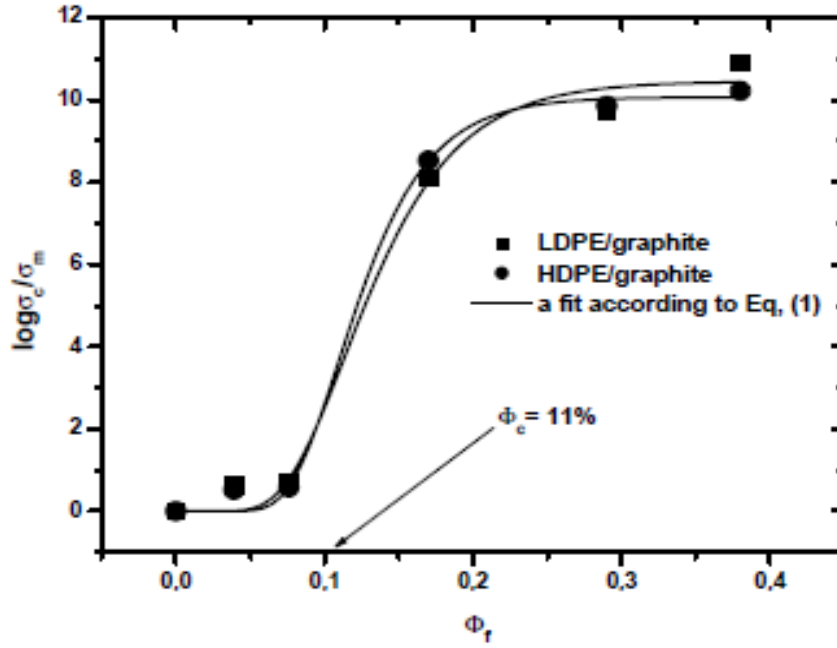


Fig. 1. Electrical conductivity (σ_c/σ_m) of the graphite filled LDPE (squares) and HDPE (circles) as a function of the volume filler content (Φ_f). Straight line = curve fitting according to Eq. (1).

This concentration is generally called percolation concentration. In this case infinite cluster of particles is formed within a polymeric matrix. This cluster penetrates throughout the sample and represents a conductive way for a movement of electrons throughout the sample. From this concentration of the filler the material dramatically changes its electrical conductivity and becomes conductive. Since in a real situation only limited number of experimental points is available, we arbitrary identified a percolation threshold as an inflexion point in an empirical fitting curve. For a fitting of experimental data we suggested Eq. (1):

$$\log\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_m}\right) = B(1 - e_f^{-a\phi})^n \quad (1)$$

where B , a , n are adjustable parameters, σ_c is electrical conductivity of composites, σ_m is electrical conductivity of polymeric matrix and ϕ_f is volume portion of filler.

3.2 Thermal conductivity

The thermal conductivity of LDPE, HDPE/graphite composites versus graphite content is shown in Figure 2. It is seen that the thermal conductivity of composites nonlinearly increases with an increase in graphite content. The thermal conductivity of filled HDPE is higher than

thermal conductivity of filled LDPE due to higher degree of crystallinity of HDPE matrix. Generally, the most inorganic fillers have much higher thermal conductivity, than polymers and therefore their incorporation in the material leads to an increase in thermal conductivity of composites. Unfortunately, a prediction of thermal conductivity of filled polymers is very difficult and depends on geometry and orientation of filler particles in the matrix, concentration of the filler, ratio between thermal conductivity of the filler and thermal conductivity of the matrix. On the base of these factors, many different models have been already developed, but none of them has general validity [5], since the most of the model are derived for regular shape of particles, flakes or fibers as well as uniform distribution of their size. In our case, particles of the graphite are irregularly shaped and their size exhibit relatively broad size distribution.

3.3 Mechanical properties

The dependence of elongation at break on the graphite content is shown in the [Figure 3](#). This dependency is displayed in semi logarithmic scale, due to big differences among values. A steep decrease of elongation at break with an increase in graphite content was observed for both investigated systems.

The initial elongation at break of virgin LDPE decreased from 554% to 4%, when 60 wt.% of graphite was used. The same is true for HDPE, where initial elongation at break decreased from 1610 to 2% at the same filler content. The steepest decrease was observed at the lowest used concentration of the filler (1 wt.%). Elongation at break of LDPE filled with 1 wt.% of graphite was found of 70% and elongation at break of HDPE filled with 1 wt.% of the graphite had the value of 27%. Generally, a decrease of elongation at break with an increase in the filler content is always observed. For description of this behavior, a few models have been suggested, Nielsen's model (9, 10) given by Eq. (2) being the most known:

$$\frac{\varepsilon_{b,c}}{\varepsilon_{b,m}} = 1 - \phi_f^{1/3} \quad (2)$$

where $\varepsilon_{b,c}$, $\varepsilon_{b,m}$ is elongation at break of composite or matrix, respectively and ϕ_f is a volume portion of the filler.

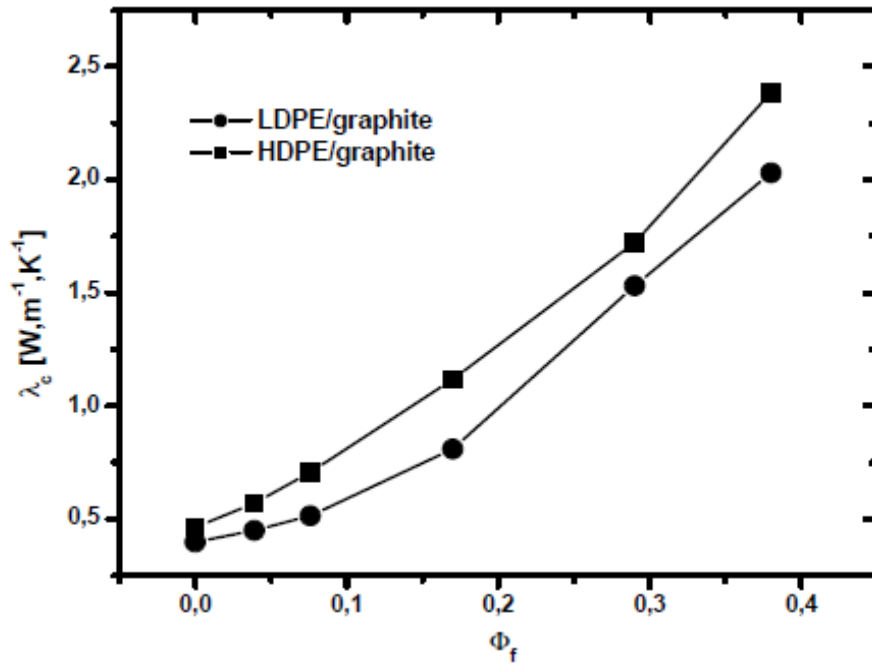


Fig. 2. Thermal conductivity (λ_c) of the graphite filled LDPE (squares) and HDPE (circles) as a function of the volume filler content (Φ_f).

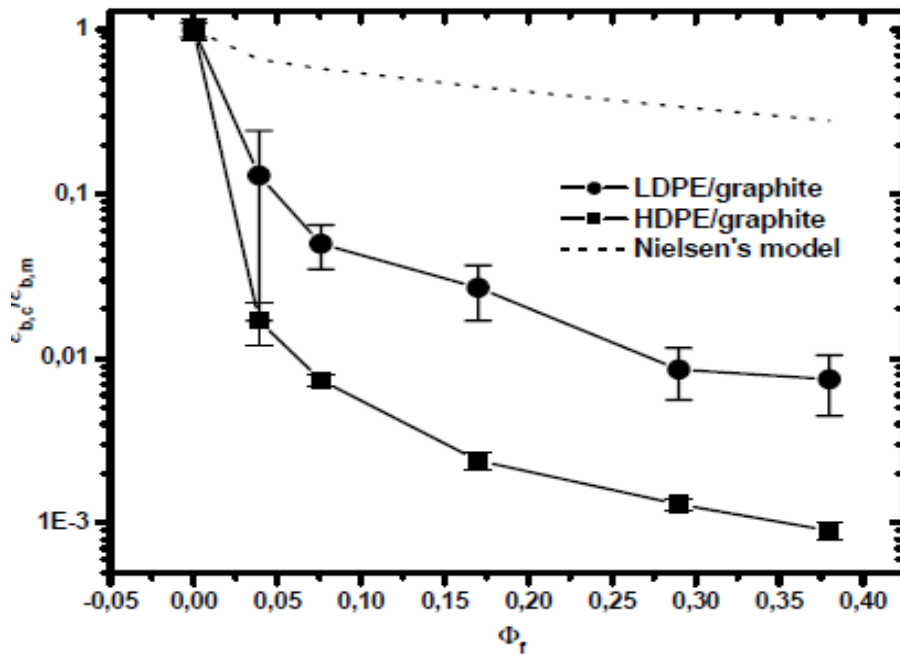


Fig. 3. Elongation at break ($\epsilon_{b,c}/\epsilon_{b,m}$) of the graphite filled LDPE (squares) and HDPE (circles) as a function of the volume filler content (Φ_f). Dotted line = Nielsen's model.

The use of Nielsen's model is correct only if a deformation is homogeneous. In the case of polyethylene, a neck is created during drawing and therefore stretching is not homogeneous. The presence of defects in front of the neck has a critical influence on the drawability.

4. Conclusion

The electrical conductivity measurements indicated percolation concentration at about 11 vol.% for both polymer systems. The degree of crystallinity of polyethylene matrix does not significant influence neither the percolation concentration nor electrical conductivity of composites. The thermal conductivity measurements of composites showed their nonlinear increase with the increase in graphite content. The thermal conductivity of filled HDPE is higher compared to thermal conductivity of filled LDPE due to higher degree of the crystallinity. The sharp decrease of elongation at break with an increase in graphite content for both investigated systems were observed. This decrease is much sharper than a decrease, expected according to Nielsen's model. Very irregular shape of particles of our graphite, which consist of many sharp edges (potential stress raisers) is more probably responsible for this behavior. The nonlinear behavior was observed for the dependency stress at break versus filler content. The presence of a filler results in both an easier initiation of crack formation via stress concentration on the filler surface on the one hand and in a decrease of chain mobility due to polymer-filler interactions resulting in lower deformability of the material on the other hand.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Slovak grant agency VEGA (grant No. 2/0199/14) for the financial support of this research project and project APVV- 14-506.

References

- [1] D.B. Bigg, *Adv. Polym. Sci.* **119** (1995) 1.
- [2] I. Krupa, I. Chodák, *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 2159.
- [3] W. Thongruang, R.J. Spontak, M. Balik, *Polymer* **43** (2002) 2279.
- [4] W. Thongruang, R.J. Spontak, M. Balik, *Polymer* **43** (2002) 3717.
- [5] I. Novák, I. Krupa, I. Chodák, *Synth. Met.* **131** (2002) 93.

Vliv dikumyl peroxidu na přípravu a vlastnosti epoxid-silikonových směsí

Marek Jurča I, Jarmila Vilčáková I*, Natalia Kazantseva I, Pavel Bažant *

Centrum Polymerních Systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678,
760 01 Zlín, Česká republika I

*E-mail: vilcakova@ft.utb.cz

Úvod

Epoxidové pryskyřice řadíme mezi termosety, které vynikají vysokou tuhostí, pevností, tvrdostí, nehořlavostí, velmi dobrou adhezí k substrátům, nízkou toxicitou a nízkým koeficientem smrštění [1]. Z těchto důvodů jsou používány jako matrice při tvorbě kompozitních lamin a sendvičových struktur. Mezi průmyslově nejpoužívanější řadíme diglycidyl ether bisfenol A (DGEBA). Velkou nevýhodou epoxidové pryskyřice je nízká houževnatost. Mezi modifikátory pomocí, kterých zlepšíme houževnatost, patří elastomery [2], termoplasty [3] a anorganická plniva [4]. Mezi elastomery, které efektivně přispívají ke snížení křehkosti EP řadíme přírodní kaučuk [5], karboxylovaný butadien-akrilonitrolový kaučuk [6]. Autor Raju [7] uvedl, že kritická koncentrace, při které se dosáhne maximálního zlepšení houževnatosti je 15 hm. % elastomeru. Dále se jako perspektivní jeví silikonový elastomer [8], kterému nebyla doposud věnována dostatečná pozornost. Z toho důvodu se mu věnujeme v naší práci. Elastomer je v epoxidové pryskyřici nerozpustný a vytvoří separovanou fázi, která zlepšuje houževnatost za předpokladu dobré distribuce a dispergace částic. Důležitou podmínkou je dobrá mezifázová adheze, která může být chemického nebo fyzikálního charakteru. Zlepšení fyzikální adheze je možno docílit použitím kompatibilizátorů. Peroxidy se obvykle využívají jako aktivátory či iniciátory reakce, síťovadla nebo vulkanizační činidla [9].

Cílem naší práce bylo využít komerčního produktu polydimethylsiloxanu (Sylgard S184) jako modifikátor pro zlepšení houževnatosti epoxidové pryskyřice. Polymerní směs byla studována samostatně a zároveň za přídavku kompatibilizátoru 2 hm.% dikumyl peroxidu. Pro studium vlastností připravených směsí byly použity následující metody: diferenční snímací kalorimetrie (DSC), dynamicko-mechanická analýza (DMA), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a reologická měření.

Experimentální část

Materiály

Pro experiment byla použita epoxidová pryskyřice diglycidyl ether bisfenol A (DGEBA, D-3415, Sigma Aldrich, USA) síťována diethylenetriaminem (DETA, D93856, Sigma Aldrich, USA). Použitý elastomer byl polydimethylsiloxan (Sylgard (S184), USA) a jako kompatibilizátor sloužil dikumyl peroxid (DP, Sigma Aldrich, USA).

Příprava vzorků

Byly připraveny dvě polymerní směsi. Výchozím materiálem byla epoxidová pryskyřice DGEBA síťována DETA v poměru 100:6,5 a 100:12,1. Příprava směsí probíhala pomocí mechanického míchadla (MM-1000, Biosan, Německo) při teplotě 80 °C po dobu 1 hodiny. První série vzorků polymerní směsi byla připravena za přítomnosti DGEBA a 15 hm.% S184. Druhá série vzorků obsahovala navíc 2 hm.% DP. Po ochlazení směsi na pokojovou teplotu bylo přidáno síťovadlo DETA a opět připravená směs míchána po dobu 20 minut ve vakuu. Připravená směs byla měřena nebo odlita do formy a v sušárně síťována 6 hodin při 120 °C. Po vyjmutí vzorků z formy proběhlo dotvrzení při 60 °C po dobu 2 hodin.

Metody měření

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Bylo použito DSC zařízení (Mettler Toledo star E 164, USA). První měření bylo provedeno v teplotním režimu (25–200) °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. V dalším měření byly vzorky nejprve zahřáty na teplotu síťování (60, 80, 100 a 120). Následovalo izotermní síťování při zvolené teplotě po dobu dostatečnou pro vytvrzení. Dále následovalo ochlazení vzorku na pokojovou teplotu. V teplotním režimu (25–200) °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min byla zjištěna teplota, při které došlo k dotvrzení.

Reologické měření

Reologické vlastnosti epoxid-silikonových směsí byly měřeny s použitím rotačního reometru (Bohlin Gemini, Malvern Instruments, UK) s použitím geometrie deska-deska (průměr 25 mm) v oscilačním módu (frekvence 1 Hz a amplituda deformace 0,05). Měření bylo provedeno při (60, 80 a 100) °C. Reologické vlastnosti (komplexní viskozita η^* , souřazový a ztrátový modul G' respektive G'') byly měřeny až do okamžiku protnutí křivek souřazového a ztrátového modulu, což odpovídalo bodu gelace.

Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

Pro měření DMA bylo použito zařízení DMA Q800 (TA Instruments, USA) s využitím geometrie trojbodového ohybu. Testované vzorky o rozměru 35x10x3 mm byly měřeny při frekvenci 1 Hz a amplitudě 20 μm v teplotním režimu (0-120) °C při rychlosti ohřevu 3 °C/min.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

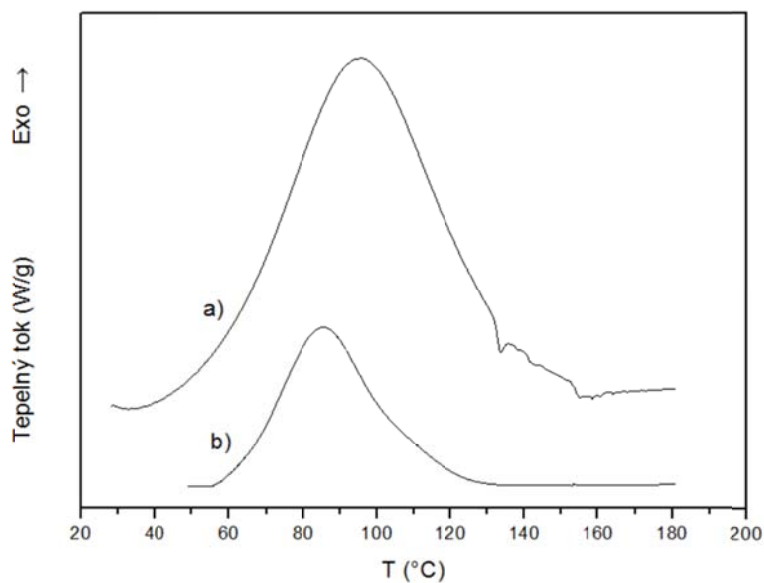
K měření morfologie zesíťovaného epoxid-silikonového systému bylo použito zařízení (Phenom Pro, BSED, USA). Povrch křehkého lomu vzorků byl měřen pomocí proudu elektronů urychlených napětím 10 kV.

Výsledky a diskuze

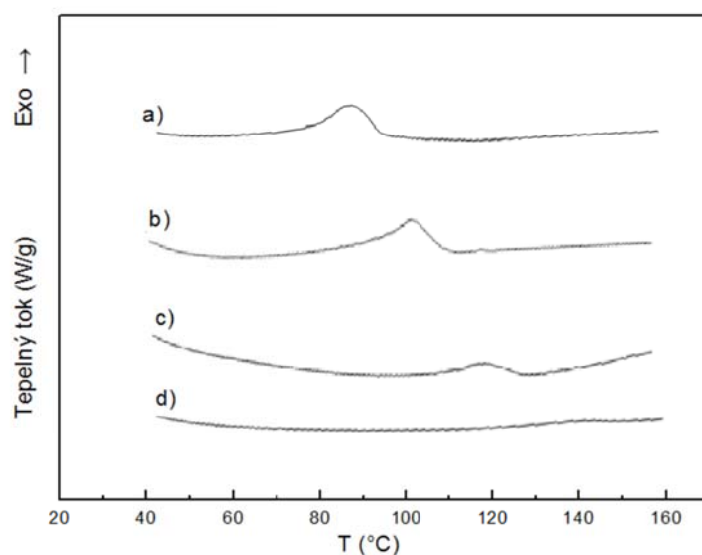
DSC

Pomocí DSC byl hodnocen rozsah síťování pro různé koncentrace síťovadla. Ze závislosti výkonu na teplotě (Graf č. 1) měřeného vzorku bylo zjištěno, že množství reakčního tepla je v případě použití epoxidu k síťovadlu v poměru 100:12,1 (a) vyšší než při doporučeném poměru 100:6,5 (b). To znamená, že vytvořená síť je hustší a zreagovalo více epoxidových skupin. Reakce (a) probíhala také po delší dobu a do vyšších teplot pro (a) – do 160 °C versus (b) – do 130 °C. To odpovídá předpokladu, že při vyšším stupni konverze (a) roste viskozita systému a pro zreagování dvou reaktivních skupin, je třeba dodat více energie ve formě tepla pro zvýšení pohyblivosti těchto skupin.

Dále bylo provedeno izotermní síťování polymerního systému DGEBA:DETA v hmotnostním poměru (100:12,1) při teplotách (60, 80, 100 a 120) °C po dostatečně dlouhou dobu pro nejvyšší možné zesíťování systému při dané teplotě. Následoval ohřev z teploty 25 °C na 200 °C, což je ukázáno v závislosti tepelného toku na teplotě (Graf č. 2). Při teplotách síťování nižších než 120 °C nebylo zesíťování úplné a proto byla vybrána teplota 120 °C jako reakční teplota pro přípravu polymerních směsí. Z grafu č. 2 byl také patrný posun píků dosíťování. Pro teplotu síťování při 60 °C byl vrchol píku dosíťování nalezen při 85 °C a pro teplotu síťování (80 a 100) °C byl nalezen vrchol exotermního píku při (100 resp. 120) °C.



Graf č. 1: Termogram epoxidové pryskyřice DGEBA síťované DETA v hmotnostních poměrech a) 100:12,1 a b) 100:6,5



Graf č. 2: Termogram dosíťování epoxidové pryskyřice DGEBA síťované DETA při teplotách a) 60 °C, b) 80 °C, c) 100 °C, d) 120 °C

Reologické měření

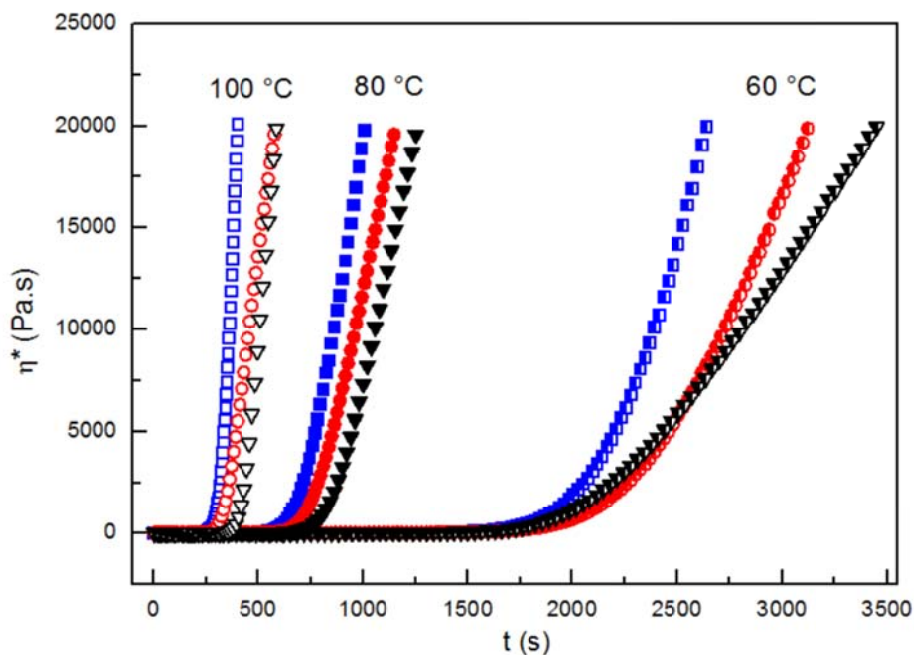
Reologická měření byla provedena při teplotách (60, 80, 100) °C. Vyšší teploty (nad 100 °C) nemohlo být použito, s ohledem na příliš krátké měření z důvodu rychlého průběhu reakce. Reologická měření slouží k popisu vytvrzování pryskyřic určením bodu gelace, který je určen průsečíkem souřazového (G') a viskózního (G'') modulu. Jedná se o bod, ve kterém dojde k vytvoření první molekuly s nekonečnou molární hmotností a pryskyřice již není zpracovatelná. Přítomnost silikonového elastomeru v epoxidové pryskyřici způsobuje zkrácení doby nutné pro tvorbu sítě (viz. Tabulka č. 1) kvůli menšímu podílu pryskyřice v měřeném vzorku a tudíž menšímu množství potřebných zreagovaných skupin.

Závislost komplexní viskozity na čase (Graf č. 3) pro epoxid-silikonové systémy při různých teplotách ukazuje rychlejší průběh reakce při vyšší teplotě. Silikonový elastomer má nízkou viskozitu a z toho důvodu je nárůst viskozity směsi pomalejší než u čisté pryskyřice.

Vzhledem k teplotě rozkladu DP (120 °C) nedošlo k síťování silikonové složky, proto nebyl pozorován efekt DP.

Tabulka č. 1: Časy gelace epoxid-silikonových směsí v závislosti na teplotě

T (°C)	Čas gelace (s)		
	DGEBA	DGEBA/S184 15 hm%	DGEBA/S184 15 hm%/DP 2 hm%
60	2642	1744	2009
80	913	667	774
100	280	243	375

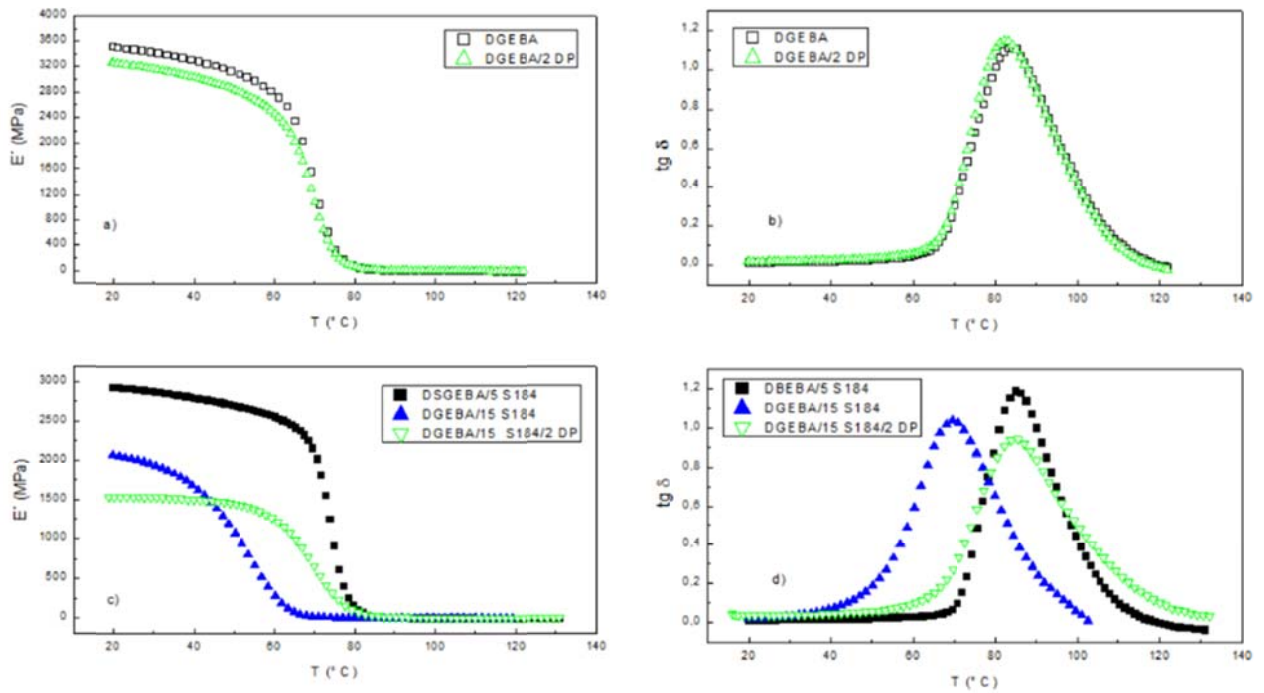


Graf č. 3: Závislost komplexní viskozity na čase pro vytvrzování epoxid-silikonových směsí při teplotách (60, 80 a 100) °C. Pro DGEBA (■), DGEBA/15 hm. % S184 (▼), DGEBA/15 hm.% S184/2 hm.% DP (●)

DMA

K DMA byla využita k vyhodnocení viskoelastických vlastností polymerních směsí založených na DGEBA a S184 s přidavkem dikumyl peroxidu. Čistá epoxidová pryskyřice vykazuje při 20 °C tuhost (E') 3520 MPa (Graf č. 4 a) s teplotou skelného přechodu (T_g) 84 °C (Graf č. 4 b)). S přidavkem DP nebyla zaznamenána výrazná změna v tuhosti pryskyřice ani T_g . Pokles T_g z 84 °C na 82 °C může být přičten změkčujícímu účinku přidavku nízkomolekulární látky DP.

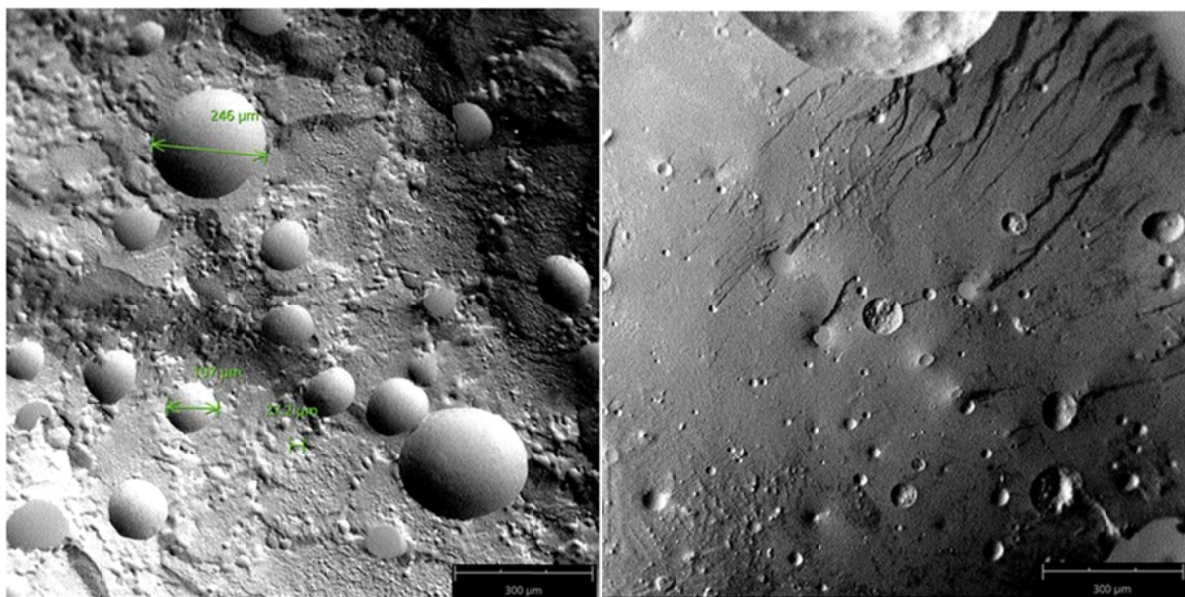
Jak bylo předpokládáno, přidavek silikonového kaučuku výrazně snížil tuhost (Graf č. 4 c)) směsí v závislosti na množství přidaného silikonu zhruba o (15-50) % v porovnání s čistou pryskyřicí. To je spojeno s vyšší ohebností řetězců za přítomnosti silikonu. Rovněž T_g (Graf č. 4 d)) se u výsledných směsí liší a to v rozmezí 71–89 °C. S rostoucí koncentrací S184 klesá T_g avšak s přidavkem kompatibilizátoru DP se hodnota T_g opět vrací k hodnotě platné pro čistý systém.



Graf č. 4: a) Závislost souřazového modulu na teplotě zesíťované DGEBA a DGEBA s přidavkem 2 hm.% DP, b) závislost ztrátového úhlu $\text{tg } \delta$ na teplotě zesíťované DGEBA a DGEBA s přidavkem 2 hm.% s přidavkem DP, c) závislost souřazového modulu na teplotě polymerní směsi DGEBA/5 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184/ 2 hm.% DP d) závislost ztrátového úhlu $\text{tg } \delta$ na teplotě polymerní směsi DGEBA/5 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184, DGEBA/15 hm.% S184/ 2 hm.% DP

SEM

Plocha pro mikroskopii vzorku byla vytvořena křehkým lomem zmražením tekutým dusíkem. Na obrázku č. 1 je vidět lomová plocha modifikované epoxidové pryskyřice silikonovým elastomerem, který představuje dvoufázovou morfologii s pevnou fází pryskyřice a dispergovanou elastomerní fází v podobě izolovaných sférických částic.



a)

b)

Obrázek č. 1: SEM polymerní směsi a) DGEBA/15 hm% S184/2 hm.% DP, b) DGEBA/15 hm.% S184.

Byla provedena statistika velikosti částic. Pro polymerní směs DGEBA/15 hm.% S184/2 hm.% DP byla získána průměrná velikost částic (69 ± 9) μm . Z obrázku je patrné, že tento systém vykazuje homogennější strukturu než polymerní směs bez přídavku DP (Obrázek č. 1 b)). Z obrázku je zřejmý vyšší rozptyl distribuce velikosti částic, což je ve shodě s průměrnou velikostí částic (170 ± 20) μm . Toto vysvětluje významnost přídavku DP.

Závěr

Výsledky naší práce ukázaly, že dikumyl peroxid může být využit jako efektivní kompatibilizátor pro modifikaci epoxidové pryskyřice ve směsi se silikonovým elastomerem. Vliv dikumyl peroxidu na reologická měření nebyl prokazatelný z důvodu limitu použitelné teploty. Nicméně použití dikumyl peroxidu příznivě ovlivnilo morfologii polymerní směsi menší velikostí i distribucí velikostí částic. Z toho vyplývá posun mechanický vlastností, konkrétně vyšší flexibilita a posun teploty skelného přechodu ve srovnání se směsí bez dikumyl peroxidu.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interní Grantovou Agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; číslo projektu: IGA/CPS/2016/006 a současně projektem MŠMT ČR Program NPU I (LO1504).

Citace

- [1] May, Clayton A. *Epoxy resins: chemistry and technology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 1988, s. 1242, ISBN 0-8247-7690-9.
- [2] Jana, R.N., Mukunda, P.G., Nando, G.B: Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber. *Polymer degradation and stability*, 2003, 80 (1), s. 75-82.
- [3] Hayes B.S, Seferis, J.S.: Modification of thermosetting resins and composites through preformed polymer particles: A review, *Polymer composites*, 2001, 22 (4), s.451-467.
- [4] P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, S. Sprenger, A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement, *Journal of applied polymer of science*, 100 (3), 2006, s. 1849–1855.
- [5] Viju Susan Mathew et al. Epoxy resin/liquid natural rubber system: secondary phase separation and its impact on mechanical properties. *J Mater Sci*. 2010, 45, s. 1769-1781.
- [6] Garina Tripath et.al: Studies on blends of cycloaliphatic epoxy resin with varying concentrations of carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer I: Thermal and morphological properties. *Bull.Mater.Sci.*, 32 (2), 2009, s.199-204.
- [7] Raju Thomas et al: Influence of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cured epoxy blends. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, 42, s. 2531-2544.
- [8] Sarah Sobhani et all.: Effect of molecular weight and content of PDMS on morphology and properties of silicone-modified epoxy. 2012, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, s.162-178.
- [9] Gaelle B., Laurence Moine: Model study of the crosslinking of polydimethylsiloxanes by peroxides. *Polymer*, 2005, 46, s. 6283–6292.

Vliv ftalocyaninů na vytvrzovací reakce metakrylátového laku

Petr Stloukal¹, Vladimír Sedlařík^{1}, Michal Tupy², Kateřina Zetková³*

¹ *Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř.*

Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

² *FATRA, a.s., třída Tomáše Bati 1541, 763 61 Napajedla*

³ *SYNPO, a.s., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice*

**E-mail: sedlarik@cps.utb.cz*

SOUHRN: V rámci práce byl studován vliv fotoaktivních ftalocyaninů na inhibici vytvrzovací reakci UV vytvrditelných laků pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Rychlost a konverze vytvrzovacích reakcí byla posouzena z naměřených reakčních entalpií. Dále byl studován vliv teploty, intenzity UV záření a tloušťky laku na rychlost a konverzi reakcí. Výsledky ukazují, že přídavek ftalocyaninů mírně snižuje rychlost vytvrzovací reakce.

Influence of phthalocyanines on curing reaction of methacrylate based coatings

Petr Stloukal¹, Vladimír Sedlařík^{1}, Michal Tupy², Kateřina Zetková³*

¹ *Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlín, trida*

Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín, Czech Republic

² *FATRA, a.s., trida Tomase Bati 1541, 763 61 Napajedla*

³ *SYNPO, a.s., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, Czech Republic*

ABSTRACT: In the presented work, the effect of photoactive phthalocyanines on curing reaction characteristics of the methacrylate based coatings was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The rate and conversion of curing reaction were evaluated from the measured reaction enthalpy. Furthermore, the influence of temperature, UV intensity and the thickness of coating on the rate and conversion reactions were also studied. Results revealed that phthalocyanines presence slightly reduced curing reaction.

1. Úvod

Laky vytvrditelné pomocí ultrafialového záření našly široké uplatnění v nejrůznějších průmyslových aplikacích díky vyššímu lesku i stupni ochrany ošetřeného povrchu, vyšší rychlosti zpracování a v neposlední řadě nižší toxicitě ve srovnání konvenčními laky [1,2].

Ftalocyaniny jsou tetrapyrolové deriváty, používaná často jako barviva. Tyto látky mají schopnost absorbovat záření a za přítomnosti molekulového kyslíku generovat singletový kyslík a další jeho reaktivní formy, které mají zhoubný účinek na mikroorganismy [3]. Přídavkem těchto látek k UV vytvrditelnému laku je tedy možné vytvořit fotoaktivní nátěr s antimikrobiálními účinky.

Jelikož prvním krokem polymerace UV vytvrditelného laku je absorpce UV záření fotoiniciátorem, může dojít částečnou absorpcí záření ftalocyaniny k určité míře inhibice UV vytvrzovací reakce, která se projeví nižší rychlostí nebo menší konverzí reakce.

Z tohoto důvodu byl v rámci práce studován vliv antimikrobiálních ftalocyaninů na inhibici vytvrzovací reakci UV vytvrditelných laků pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Dále byl studován vliv teploty, intenzity UV záření a tloušťky na rychlost a konverzi reakcí.

2. Experimentální část

Testovaný lak LM 2722/6 od firmy Lott-Lacke byl dále modifikován (SYNPO, a.s.) přídavkem koncentrátu na bázi metakrylátové matrice s přídavkem ftalocyaninu (FTC, typ Fabio4/FTC nebo FabioB). Dále byla přidána aditiva zlepšující odolnost proti oděru hydrofobní silika, additol 6524 popřípadě kombinace obou (Tabulka 1). Výsledný lak obsahoval 5 hm. % FTC ve směsi monomerů.

Tabulka 1. Označení a popis jednotlivých testovaných vzorků

Označení vzorku	Popis
Lak čistý	LM 2722/6
37/1	LM 2722/6 + Fabio 4/FTC+ additol 6524
36/2	LM 2722/6 + Fabio B + hydrofobní silika
36/3	LM 2722/6 + Fabio 4/FTC + hydrofobní silika a additol 6524
36/4	LM 2722/6+ Fabio B + additol 6524 a hydrofobní silika

Měření bylo provedeno pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (Mettler Toledo DSC1 STAR Systém) opatřené zdrojem UV záření (Hamatsu LC8) s rtuťovo-xenonovou výbojkou bez filtru poskytující UV záření v rozsahu 280 – 400 nm (viz obr. 1). Intenzita záření lampy byla při měření volena 1 a 5%, což odpovídá 13 a 72 mW/cm². Rychlost vytvrzovací reakce u jednotlivých vzorků byla porovnána z naměřených tepelných příkonů vytvrzovací reakce

(W.g⁻¹) v závislosti na čase (s). Čím rychlejší tepelná odezva tím vyšší rychlost vytvrzovací reakce. Z měrného reakčního tepla (J.g⁻¹), stanoveného integrací tepelného výkonu podle času, byla poté vypočtena konverze vytvrzovací reakce u jednotlivých vzorků dle rovnice (1):

$$Konverze = \frac{\Delta h_{rce}}{\Delta h_{rce_{100\%}}} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

kde Δh_{rce} se rovná měrné reakční entalpii vytvrzovací reakce daného vzorku a $\Delta h_{rce_{100\%}}$ měrné reakční entalpii potřebná k 100% konverzi laku, která v našem případě odpovídala vytvrzovací entalpii čistého laku.

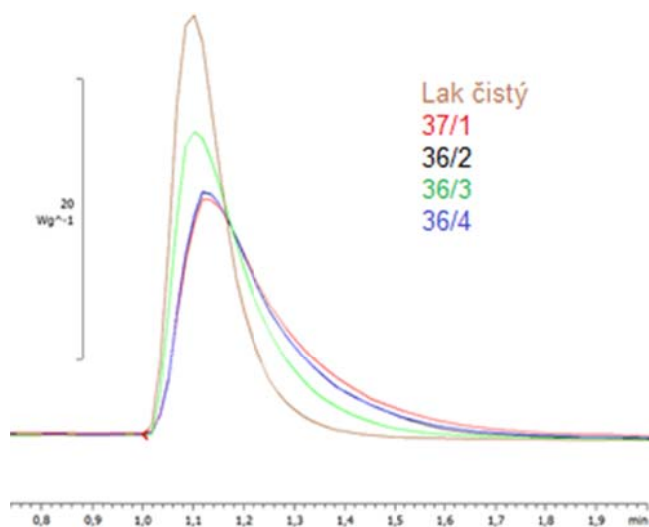
V rámci této práce byl sledován vliv následujících parametrů:

- 1) přidavku ftalocyaninů
- 2) teploty
- 3) intenzity UV záření
- 4) tloušťky laku

3. Výsledky a diskuze

3.1. Vliv přidavku ftalocyaninů na kinetiku a konverzi vytvrzování laku

Vliv přidavku ftalocyaninů na rychlost a konverzi vytvrzovací reakce byl zkoumán při teplotě 25°C a intenzitě 1% po dobu ozařování UV lampou 2 min. Ze srovnání tepelných odezev vytvrzovací reakce laku bez a s přidavkem ftalocyaninů (Obr. 1) lze vidět, že nejrychleji proběhla vytvrzovací reakce pro čistý lak, poté pro vzorek 36/3 a poté zbylé vzorky 37/1, 36/2 a 36/4. Konverze laku byly srovnatelné pro všechny vzorky, a tudíž lze usoudit, že přidavek ftalocyaninů nesnížil účinnost vytvrzovací reakce (Tabulka 2).



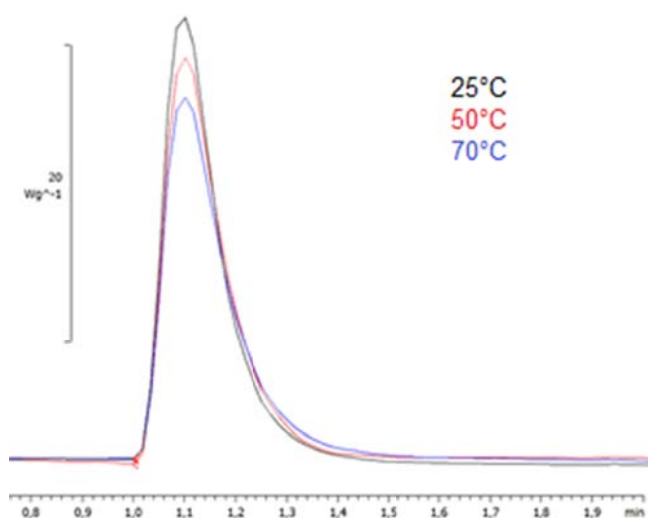
Obr. 1. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí laku bez a s ftalocyaniny.

Tabulka 2. Konverze vytvrzovacích reakcí vzorků laku bez a s ftalocyaniny

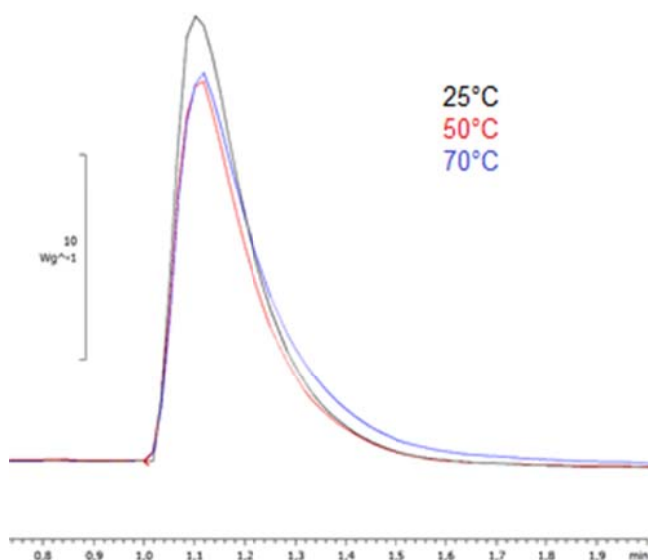
Vzorek	Teplota (°C)	Δh_{rce} (J/g)	Konverze (%)
Lak	25	236,02	100,0
37/1	25	235,02	99,6
36/2	25	232,76	98,6
36/3	25	236,01	100,0
36/4	25	235,38	99,7

3.2. Vliv teploty na kinetiku a konverzi vytvrzování laku.

Vliv teploty byl zkoumán při intenzitě 1% po dobu 2 min ozařování UV lampou pro čistý lak a vzorek s přídavkem ftalocyaninů 36/3. Testovány byly teploty 25, 50 a 70°C. Jak je patrné z grafů (Obr. 2 a 3) rychlosti vytvrzovacích reakcí byly přibližně srovnatelné pro všechny teploty u obou testovaných vzorků. Konverze vytvrzovací reakce u čistého laku klesla pro vyšší teploty zhruba o 5% při 50°C a 9% při 70°C ve srovnání s konverzí při teplotě 20°C. U vzorku 36/3 došlo k poklesu konverze pouze při teplotě 50°C a to o cca 12% (Tabulka 3).



Obr. 2. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí čistého laku pro teploty 25, 50 a 70°C.



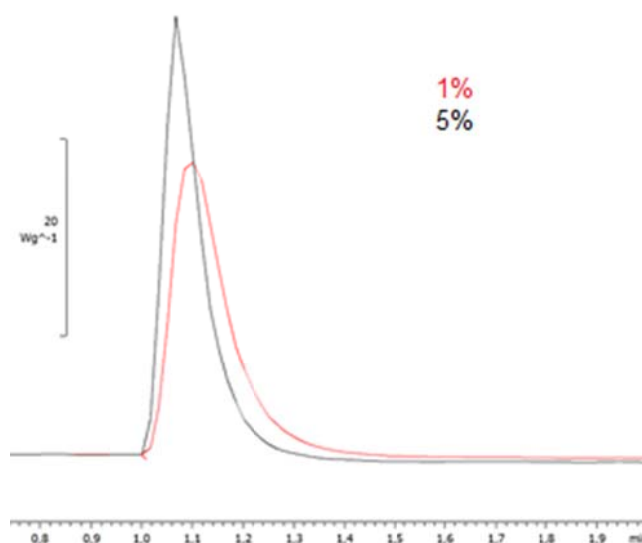
Obr. 3. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí vzorku 36/3 po ozařování UV lampou pro teploty 25, 50 a 70°C.

Tabulka 3. Konverze vytvrzovacích reakcí vzorků čistého laku a vzorku 36/3 pro různé teploty.

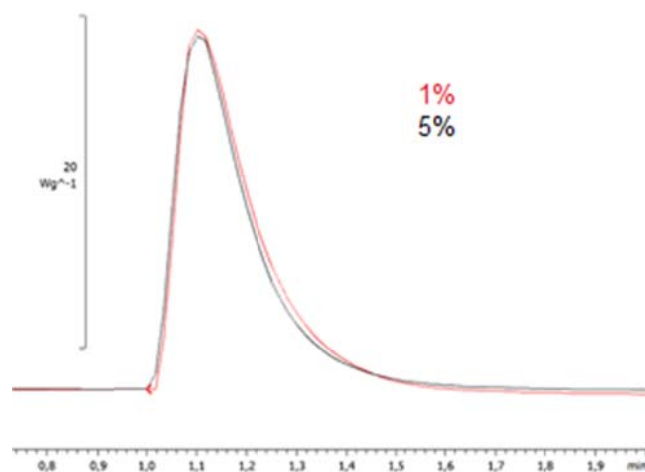
Vzorek	Teplota (°C)	Δh_{rce} (J/g)	Konverze (%)
Lak	25	236,02	100,0
	50	224,26	95,0
	70	215,91	91,4
36/3	25	236,01	100,0
	50	206,81	87,6
	70	234,90	99,5

3.3. Vliv intenzity UV záření na kinetiku a konverzi vytvrzování laku.

Vliv intenzity záření byl zkoumán při teplotě 25°C po dobu ozařování UV lampou 2 min pro čistý lak a vzorek 36/3. Byly srovnány dvě intenzity záření UV lampy a to 1 a 5%. Zatímco v případě čistého laku byla zkrácena doba vytvrzovací reakce pro vyšší intenzitu záření (Obr. 4.), v případě laku s ftalocyaniny nenastala žádná změna (Obr. 5.). Z měrných reakčních entalpií byly vypočteny pouze malé odchylky v konverzi laku, kdy u čistého laku byla účinnost vytvrzování dokonce mírně vyšší pro vyšší intenzitu záření. (Tabulka 4).



Obr. 4. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí čistého laku pro intenzity záření 1 a 5%.



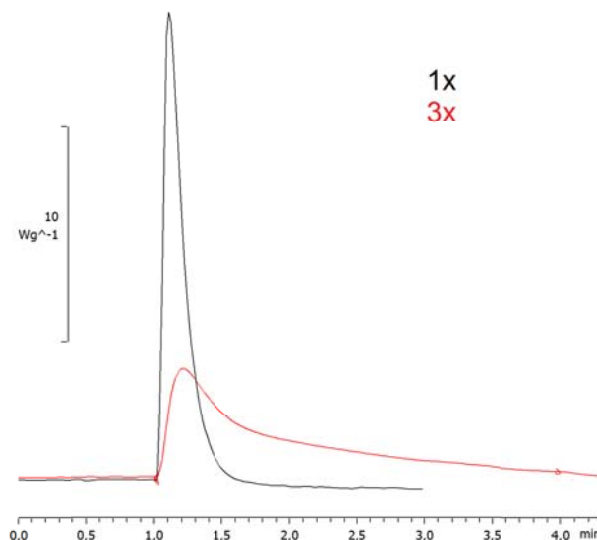
Obr. 5. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí vzorku 36/3 pro intenzity záření 1 a 5 %.

Tabulka 4. Konverze vytvrzovacích reakcí čistého laku a vzorku 36/3 pro intenzity záření 1 a 5%.

Vzorek	Intenzita (°C)	Δh_{rce} (J/g)	Konverze (%)
Lak	1%	236,14	100,0
	5%	243,53	103,1
36/3	1%	236,05	100
	5%	228,77	96,9

3.4. Vliv tloušťky laku na kinetiku a konverzi vytvrzování laku.

Vliv tloušťky laku byl zkoumán při intenzitě záření 1% a teplotě 25°C po dobu ozařování 4 min pro vzorek laku s přidavkem ftalocyaninů 36/3. Tepelná odezva vytvrzovací reakce vzorku při standardním množství cca 10 mg byla srovnána s odezvou při trojnásobném množství laku cca 30mg aplikovaného do DSC pánvičky. Jak je patrné z grafu (Obr. 6.) doba vytvrzovací reakce trojnásobné tloušťky laku byla podle očekávání výrazně delší, nicméně jeho konverze byla jen o zhruba 4% nižší. (Tabulka 5).



Obr. 6. Tepelné odezvy vytvrzovacích reakcí vzorku 36/3 pro počáteční a trojnásobné množství laku.

Tabulka 5. Konverze vytvrzovacích reakcí vzorku 36/3 s ftalocyaniny v závislosti na tloušťce laku.

Vzorek	Množství	Δh_{rce} (J/g)	Konverze (%)
36/3	1x	236,05	100,0
	3x	225,13	95,7

4. Závěr

Pomocí měření reakčních tepel byl zkoumán vliv ftalocyaninů na rychlost a konverzi UV vytvrzovací reakce laku. Dále byl také zkoumán vliv teploty, intenzity záření a tloušťky laku. Z měření vyplývají následující zjištění:

- Přídavek ftalocyaninů snížil mírně rychlost vytvrzování, nicméně neměl vliv na míru konverze laku.
- Konverze laku byla mírně nižší pro vyšší teploty vytvrzování jak pro čistý lak, tak pro lak s ftalocyaniny. Rychlost vytvrzování zůstala stejná.
- Zvýšením intenzity záření došlo k urychlení vytvrzovací reakce u čistého laku. V případě laku s ftalocyaninů nenastala významná změna stupně konverze.
- Tloušťka laku snížila rychlost vytvrzovací reakce laku s ftalocyaniny, nicméně stupně konverze byly srovnatelné.

Poděkování

Tento projekt byl spolufinancován Technologickou agenturou ČR (grant č. TE02000006) a dále podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (grant č. LO1504).

Citace

[1] Halamíček J, Povrchová úprava 2006; 65: 1-3.

[2] Horálek J, Schovanec M, Kubáč M, Akrman J. Chemické listy 2007; 101: 157 - 164.

[3] DeRosa MC, Crutchley RJ. Coord Chem Rev 2002; 233-234: 351-371.

Vliv koncentrace katalyzačního systému a teploty sušení na síťování PVA/DAC směsí

Lukáš Münster, Ivo Kuřitka*

*Centrum Polymerních Systémů, Universitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Tř.
Tomáše Bati, 5678, Zlín 760 01, Česká Republika*

**Email: kuritka@ft.utb.cz*

SOUHRN

Cílem této práce je představit možnost chemického síťování poly(vinyl alkoholu) (PVA) pomocí dialdehydu celulózy (DAC) získaného oxidační modifikací celulózy jakožto schůdné alternativy k současným způsobům síťování PVA. Tyto síťovací reakce nastávají za specifických podmínek, tj. za přítomnosti katalyzačního systému, a dále mohou být výsledné vlastnosti PVA/DAC materiálů ovlivněny různou teplotou a průběhem sušení. Tato předběžná studie je proto věnována zjištění vlivu koncentrace katalyzačního systému a teploty sušení na vlastnosti připravených PVA/DAC směsí při konstantní koncentraci síťovacího činidla DAC.

The Influence of Catalyst System concentration and drying temperature on cross-linking of PVA/DAC blends

Lukáš Münster, Ivo Kuřitka*

*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Tř. Tomáše
Bati, 5678, Zlín 760 01, Czech Republic*

**Email: kuritka@ft.utb.cz*

ABSTRACT

The aim of this paper is to demonstrate the possibility of the chemical cross-linking of poly(vinyl alcohol) (PVA) by using dialdehyde cellulose (DAC) obtained by oxidative modification of cellulose, as a viable alternative to current methods of cross-linking of PVA. These cross-linking reactions occur under specific conditions, i.e. in presence of a catalyst system, next, the drying temperature and process can affect the final properties of PVA/DAC materials. Therefore, this study focuses on study of the catalyst system concentration and the drying temperature influence on the properties of prepared PVA/DAC blends while keeping the concentration of cross-linking agent DAC constant.

1. Úvod

Za rostoucím zájmem o biopolymery (polymerní sloučeniny na jejichž syntéze se podílí živé organismy) stojí jejich užité vlastnosti jako obnovitelnost, celosvětová dostupnost a relativně nízká cena, a však tyto výhody jsou někdy vyváženy nežádoucí variabilitou složení i vlastností. Biopolymery jsou často kombinovány se syntetickými polymery za využití již známých a běžných zpracovatelských technologií za vzniku tzv. bioplastů. Nejčastěji používané biopolymery jsou především celulóza, dřevní moučka, škrob, algináty, chitosan, gluten, sójové proteiny, různá přírodní vlákna atd. [1]. Aplikační potenciál zasahuje široké spektrum oborů, a tudíž zajišťuje pro bioplasty možnosti uplatnění v prakticky nekonečném množství koncových produktů pro spotřebitele např. v oblasti výrobků každodenní potřeby, dále pak hlavně v medicínském, potravinářském či agrárním sektoru.

Jedním z aplikačně zajímavých typů materiálu jsou hydrogely, které nachází uplatnění hlavně v medicínské oblasti nejčastěji jako materiály ve formě krycích povlaků či náplastí obsahující aktivní složku vhodnou k léčbě ran, nosiče pro řízené uvolňování léčiv, scaffoldy pro snazší regeneraci buněk dané tkáně a různé další tělní implantáty. Dále pak „Intelligent Gels“,

hydrogely reagující na prostředí (pH, teplota) nebo na jinou stimulaci uvolněním aktivní látky. Mohou též nalézt uplatnění jako biosenzory pro specifické molekuly [2]. Samozřejmostí u těchto aplikací je nezbytná biokompatibilita. Dalšími zajímavými aplikacemi hydrogelů jsou pak ultrafiltrační a pervaporační membrány [3, 4], ferrogely popř. hydrogely dopované různými částicemi [5, 6].

Polymerní materiály vhodné pro tvorbu hydrogelů mohou být tradičně syntetické polymery, např. poly(vinyl alkohol) PVA. [1, 7]. Příprava konkrétních síťovaných hydrogelů je pak již otázkou velmi specifickou pro každý polymer či směs polymerů a lze k ní mnohdy přistupovat z vícera směrů, z čehož pak vyplývá jak podstata tak i ostatní vlastnosti vytvořené polymerní sítě (fyzikální nebo chemický proces síťování). PVA lze síťovat pomocí fyzikální cesty procesy cyklického chlazení a ohřevu (freeze-thawing), působením zvýšené teploty či vysokoenergetického záření [8]. Tyto procesy mají nespornou výhodu v absenci potřeby jakýchkoliv aditiv, jsou ovšem energeticky, procesně nebo bezpečnostně náročné. Na stranu druhou, PVA hydrogel lze připravit pomocí chemického síťování epichlorohydrinem, různými aldehydy (formaldehyd, glyoxal, glutaraldehyd, benzaldehyd atd.), anhydridy (např. dianhydrid kyseliny ethylendiamintetraoctové EDTAD) [1, 7] a dalšími chemikáliemi (např. borité sloučeniny) nesoucími stejné znaky – syntetický původ a relativně vysokou toxicitu. Tato činidla proto musí být z hotových produktů vypírána nebo vymývána a způsobují tak další procesní i aplikační komplikace.

Pro potenciální využití hydrogelů v medicínském sektoru a obecně pro přípravu hydrogelů na bázi polymerů síťovaných přes boční hydroxylové skupiny je tedy žádoucí používat neškodná síťovací činidla, jejichž zdroj je možné hledat v přírodních látkách. Takto byl zaveden např. Genipin, látka pocházející z ovoce *Gardénie Jasminoides* [9], jejíž zásadní nevýhodou je špatná dostupnost a následně i vysoká cena. Jako principiálně schůdná varianta s co nejmenším dopadem na organismy i na životní prostředí a příznivější ekonomickou bilancí se jeví vývoj síťovacích činidel na bázi biopolymerů, na jejichž řetězce by byly zavedeny boční reaktivní skupiny, čímž by byla dosažena výrazně nižší toxicita činidla ve srovnání s nízkomolekulárními látkami. Tato předběžná rozsáhlejší studie si kladla za cíl připravit síťovací činidlo na bázi celulózy modifikované pomocí jednoduché oxidace pro syntetické polymery nesoucí hydroxylové skupiny na svém řetězci. V rámci tohoto výzkumu byly optimalizovány metody přípravy takového síťovacího činidla, volba vhodného katalyzačního systému a vliv jeho množství na výslednou směs PVA/modifikovaného biopolymeru při různých teplotách sušení. Připravené materiály byly dále charakterizovány dostupnými metodami (FTIR, XRD, TGA atd.)

2. Experimentální část

2.1. Materiály

Komerčně dostupný Mowiflex TC 232 granulát (Kuraray Specialities Europe GmbH) byl použit jako zdroj poly(vinyl alkoholu) PVA. Dialdehyd celulózy DAC byl připraven pomocí oxidace alfa celulózy (Sigma Aldrich Co.) jodistanem sodným NaIO₄ (PENTA, Česká Republika). Pro dekompozici reziduální jodistanové soli byl použit etylen glykol (PENTA Česká Republika). Všechny chemikálie použité při síťovacích reakcích, tj. 96% kyselina sírová H₂SO₄, 99.8% metanol CH₄O (PENTA, Česká Republika) a 99.8% kyselina octová CH₃COOH (Sigma Aldrich Co.), včetně chemikálií potřebných k analýze obsahu reaktivních aldehydických skupin v DAC, tj. hydroxid sodný NaOH, 35% kyselina chlorovodíková HCl (PENTA, Česká Republika) a hydroxylamin hydrochlorid (HAHCl) NH₂OH·HCl (Sigma

Aldrich Co.), byly analytické čistoty (p.a.) a byly nadále používány bez další purifikace. V průběhu experimentu byla používána demineralizovaná voda.

2.2. Příprava síťovaných PVA/DAC filmů

V prvním kroku byla připravena oxidovaná celulóza na základě již publikovaných metod [10]. 10 g alfa celulózy bylo dispergováno ve 250 mL vody obsahující 16.5 g rozpuštěného NaIO₄, tato směs byla míchána ve tmě po dobu 168 h. Oxidace byla zastavena přidáním cca 10 mL etylen glykolu. Nevysušený DAC byl promyt na filtru a dále solubilizován ve vodném prostředí pod refluxem při 80 °C po 7 h. Po téměř úplné solubilizaci byly pomocí centrifugace a filtrace odstraněny zbytky nerozpuštěného DAC, roztok byl dialyzován a výsledný produkt převeden do 250 mL odměrné baňky pro další použití. V druhém kroku byly připraveny směsi PVA/DAC obsahující 2 hm% DAC na celkovou navážku 5 g (4.9 g PVA a 0.1 g DAC) do celkového objemu 70 mL. V kroku třetím byl do směsi PVA/DAC zaveden katalyzační systém, jenž se sestával z následujících složek: 10obj% roztoku CH₃COOH (pH pufr), 10obj% roztoku CH₄O (zhášec) a 10obj% roztok H₂SO₄ (katalyzátor). Konkrétní množství použitých katalyzátorů viz Tabulka 1.

Tabulka 1. Množství chemikálií v katalyzačním systému pro síťování PVA/DAC

Složení katalyzačního systému	PVA/DAC sada A	PVA/DAC sada B
10obj% CH ₃ COOH	3 mL	0.75 mL
10obj% CH ₄ O	1.5 mL	0.5 mL
10obj% H ₂ SO ₄	1 mL	0.25 mL

Z takto připravených PVA/DAC směsí s přítomností katalyzačního systému byly odlity tenké filmy o průměru 15 cm a sušeny při různých teplotách do konstantní hmotnosti. Označení vzorků z obou sad sušených při různých teplotách viz Tabulka 2. Vysušené sesíťované PVA/DAC vzorky filmů byly vyprány, zbaveny reziduí katalyzačního systému a zbytků nesesíťovaného materiálu a vysušeny při 30 °C do konstantní hmotnosti. Připravené vzorky a vstupní materiály byly analyzovány pomocí metod zmíněných níže.

Tabulka 2. Označení připravených vzorků PVA/DAC

Teplota sušení [°]	PVA/DAC sada A		PVA/DAC sada B	
	nevyprané	vyprané	nevyprané	vyprané
90	A90-N	A90-V	B90-N	B90-V
60	A60-N	A60-V	B60-N	B60-V
30	A30-N	A30-V	B30-N	B30-V

2.4. Obsah reaktivních skupin v připraveném DAC

Určení obsahu reaktivních aldehydických C=O skupin bylo provedeno na 0.1 g DAC v solubilizované formě v připraveném roztoku (obsah pevného DAC stanoven na 33.07±0.15 mg/mL). Toto množství rozpuštěného DAC bylo zředěno do 30 mL a pH bylo nastaveno na hodnotu 4.00 pomocí 0.01 M HCl. K tomuto roztoku byl přidán připravený roztok HAHC1 (0.43 g v 20 mL vody, pH upraveno pomocí 0.01 M NaOH na hodnotu 4.00). Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 24 h. Konverze aldehydu na oxim byla stanovena titračně spotřebou 0.1 M NaOH [10].

2.5. XRD analýza připraveného DAC

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na alfa celulóze a připraveném DAC pomocí PANalytical XPert PRO rentgenovém difraktometru v rozmezí difrakčních úhlů 2θ od 5° do 95° , Cu $K\alpha_1$ byl použit jako zdroj radiace.

2.6. FTIR spektroskopie

Měření spekter v infračervené oblasti bylo provedeno jak pro všechny vstupní materiály (alfa celulóza, PVA a DAC), tak pro připravené nevypláchnuté/vypláchnuté PVA/DAC vzorky pomocí IR spektrometru Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR vybaveného ZnSe-diamantovým krystalem v módu ATR v rozmezí vlnových délek od 750 do 4000 cm^{-1} (rozlišení: 4, počet skenů: 64, korekce na atmosférické plyny povolena).

2.7. TGA analýza

Termogravimetrické měření bylo provedeno na vstupních materiálech (PVA a DAC) a připravených sesítovaných a vypláchnutých PVA/DAC vzorcích pomocí TA Instruments TGA Q500 termogravimetru s využitím platinové pánvičky v teplotním rozsahu 30 - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hmotnost vzorků byla $(5 \pm 0,1)$ mg. Inertní plyn (dusík) byl používán v průběhu měření v poměru $40:60\text{ mL}/\text{min}$ (váhy:vzorek).

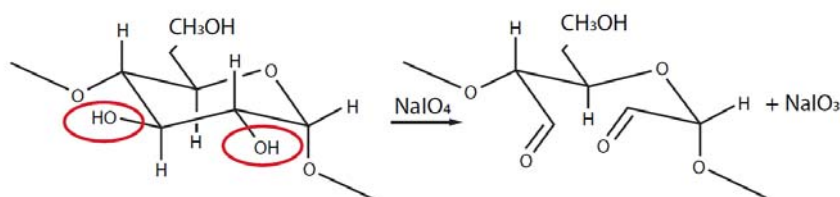
2.8. Bobtnání a optické pozorování

Vzorky sesítovaných PVA/DAC směsí byly analyzovány z hlediska jejich bobtnání a vyplachování nesítovaného materiálu z procesu praní. Též bylo zaznamenáno makroskopické pozorování vzorků k posouzení vzhledu v závislosti na množství katalyzačního systému a teploty jejich sušení.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Charakterizace připraveného DAC

Příprava a následná charakterizace DAC je jedním z klíčových bodů k dosažení síťování PVA matrice. Z chemického hlediska lze reakci oxidace celulózy jodistanem sodným za vzniku DAC vyjádřit pomocí schématu v Obr. 1. Během této reakce dochází k rozštěpení vazby mezi uhlíky C2 a C3 za současného vzniku dvou aldehydických skupin oxidací vicinálních 2,3-dihydroxylových skupin. Přítomnost aldehydických skupin v DAC dává následně možnost tvorby acetalových můstků mezi C=O skupinami DAC a O-H hydroxylovými substituenty na makromolekulárních řetězcích PVA, což lze definovat jako proces chemického síťování.

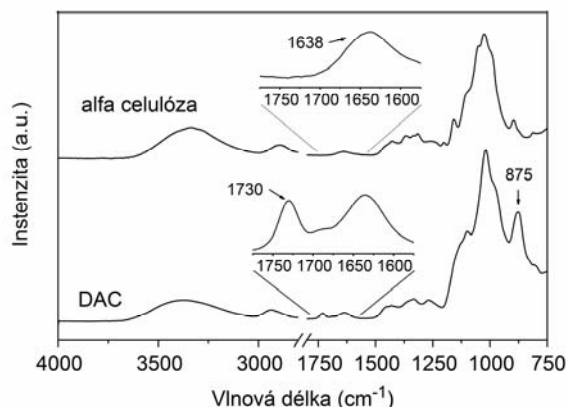


Obr. 1. Oxidace (aldehydizace) polysacharidu jodistanem sodným

Z hlediska analýzy obsahu reaktivních aldehydických skupin pomocí konverze C=O skupin na oxim celulózy ($-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) s využitím HAHCl a následné titrace 0.1 N NaOH byla dosažena hodnota $11.06\text{ mmol}/\text{g}$ reaktivních C=O skupin přítomných v připraveném DAC, což odpovídá 88.5% aldehydického obsahu plně oxidované celulózy ($12.5\text{ mmol}/\text{g}$). Toto pozorování odpovídá hodnotám naměřeným autory Kim et al [10].

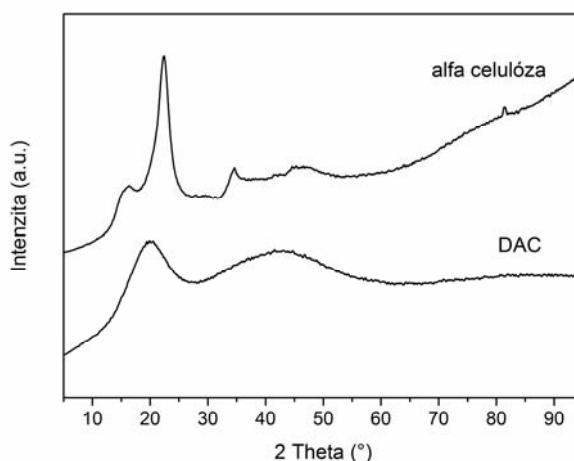
Přítomnost reaktivních aldehydických skupin byla taktéž potvrzena infračervenou spektrální analýzou DAC vzorků získaných vysušením ze zásobního roztoku (viz Obr. 2). V rámci IR

spektra DAC dochází oproti alfa celulóze k nárůstu signálu na vlnových délkách 1730 cm^{-1} a 875 cm^{-1} , což odpovídá vibracím aldehydických skupin $\text{C}=\text{O}$ a hemiacetalových můstků $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. IR spektrum pro nerozpuštěný DAC se shoduje s jeho solubilizovanou formou. V oblasti typické pro vibrace aldehydických skupin ($1720\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) nebyly pozorovány u celulózy žádné píky, pouze na vibračním pásu kolem 1638 cm^{-1} , což odpovídá vibracím $\text{O}-\text{H}$ skupin celulózy.



Obr. 2. FTIR analýza alfa celulózy a solubilizovaného/vysušeného DAC

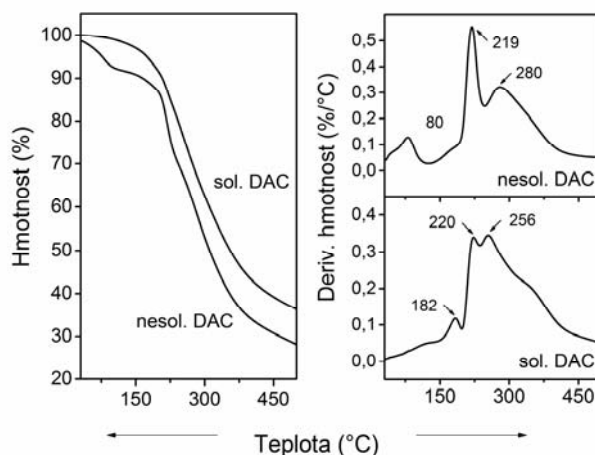
Při srovnání difraktogramů výchozího materiálu alfa celulózy a solubilizovaného a následně vysušeného DAC lze pozorovat relativně vysokou (nadpoloviční) ztrátu krystalinity (viz Obr. 3). Z naměřených dat dochází k poklesu o 14.9 %, tj. obsah krystalického podílu alfa celulózy $X_{\alpha\text{-cell}} = 28.1\%$ a krystalinita DAC $X_{\text{DAC}} = 13.2\%$. Tento pokles lze vysvětlit právě rozštěpením anhydroglukózové jednotky (AGU) na uhlících C2 a C3 a vzniku dvou aldehydických skupin, jež znemožňují pravidelné skládání makromolekulárních řetězců celulózy do krystalitů. Jako v předchozím případě měření IR spekter nebyla pozorována signifikantní změna difraktogramu mezi nesolubilizovaným a solubilizovaným DAC.



Obr. 3. Difraktogramy alfa celulózy a DAC

Termogravimetrická analýza ukázala změny v teplotním chování připraveného DAC, a to mezi jeho nesolubilizovanou pevnou a solubilizovanou a zpětně vysušenou formou (viz Obr. 4). Z grafu závislosti derivované hmotnosti na teplotě jsou u pevného DAC zřetelné píky, konkrétně píka na 80 °C , signalizující úbytek vody z relativně porézního prášku DAC; a píky

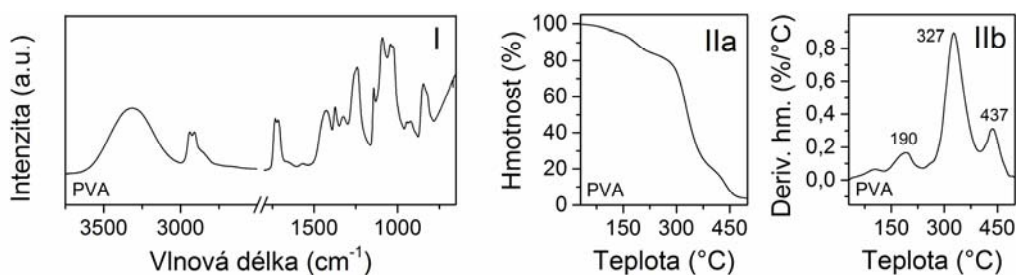
při teplotách 219 °C a 280 °C signalizující degradační procesy DAC. U vzorku solubilizovaného DAC absentuje pík při nízké teplotě, jako v případě pevného DAC, jsou zde ovšem viditelné píky při 182 °C, 220 °C a 256 naznačující degradaci různých frakcí DAC vzniklých při solubilizaci důsledkem pravděpodobného krácení makromolekulárních řetězců vlivem zvýšené teploty (80 °C po 7h).



Obr. 4. TGA analýza nesolubilizovaného a solubilizovaného DAC

3.2. Analýza PVA a síťovaných PVA/DAC vzorků

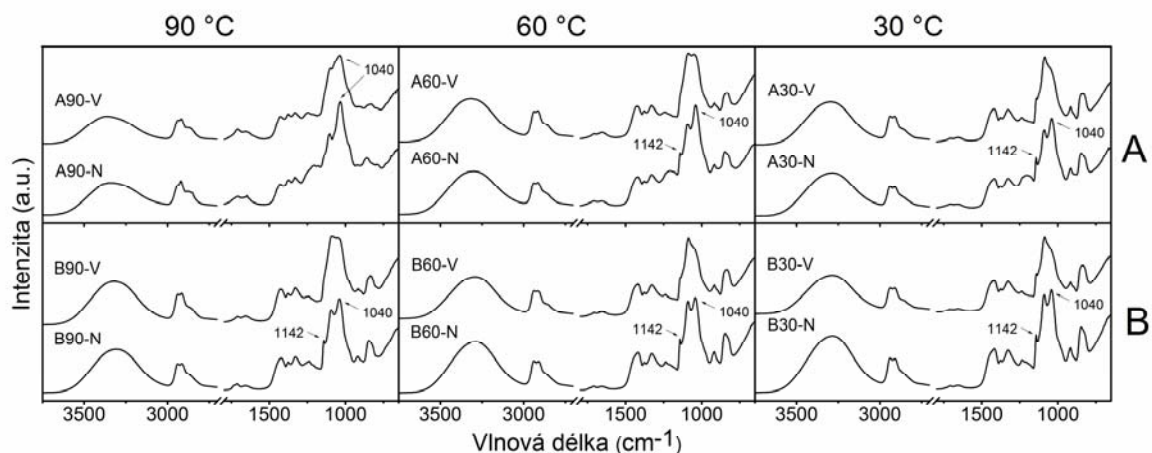
FTIR spektrum pro PVA (viz Obr. 5 I) ukázalo přítomnost absorpčních pásů související s hydroxylovými a acetátovými substituenty na PVA makromolekulách. Inter/intramolekulární O-H vibrace (stretching) projevující se širokým pásem na 3240 cm^{-1} , symetrické a asymetrické vibrace (stretching) alkylových skupin CH_2 v oblasti 2939 cm^{-1} a 2909 cm^{-1} , vibrace vinyl acetátových skupin (nehydrolyzované PVA) C-O a C=O v rozptylu frekvencí $1735\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$, C=C vibrace koncových skupin na 1570 cm^{-1} , CH_2 vibrace (bending) na 1427 cm^{-1} , O-H a C-H vibrace (wagging) na 1374 cm^{-1} , CH_2 vibrace (wagging) na 1325 cm^{-1} , C-O-C vibrace na 1243 cm^{-1} , C-O vibrace (stretching krystalických sekvencí PVA) na 1141 cm^{-1} , C-O (stretching) a O-H (bending) vibrace amorfních sekvencí PVA na 1090 cm^{-1} , CH_2 (bending, rocking) na 920 cm^{-1} a 830 cm^{-1} [11-13].



Obr. 5. FTIR (I) a TGA (IIa, IIb) charakterizace použitého PVA

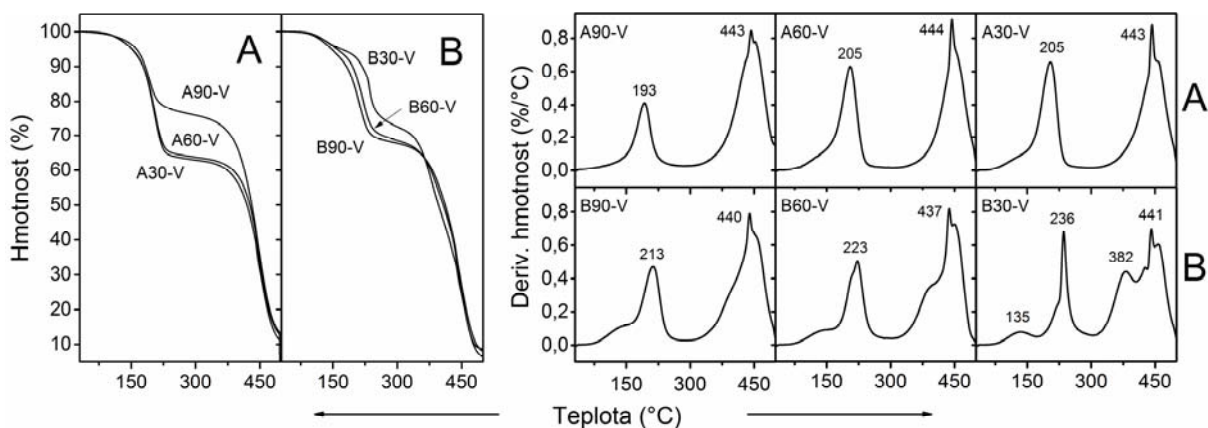
Rozdíly v infračervených spektrech mezi PVA a připravenými sesítěvanými nevypláchnutými/vypláchnutými PVA/DAC vzorky (Obr. 5 a Obr. 6) lze obecně popsat poměrným zeslabením signálu v absorpčním pásmu 3240 cm^{-1} (úbytek O-H skupin důsledkem tvorby acetalových můstků) a zeslabením na vlnových délkách $1735\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ (přednostní síťování na prostorově dostupnějších acetalových zbytcích) a dále pak zeslabení signálu na 1243 cm^{-1} (pravděpodobná hydrolyza esteru). Rozdíly mezi spektry nevypláchnutých a

vypláchnutých PVA/DAC vzorků lze spatřit ve značném zeslabení absorpčního pásu na 1142 cm^{-1} u vypraných vzorků, což je důsledek odstranění nesíťovaných PVA makrořetězců, které by jinak vzájemně krystalizovaly. Dále pak vymizení signálu na frekvenci 1040 cm^{-1} , což je přičítáno vyprání nízkomolekulárního změkčovadla (glycerol) přidaného výrobcem [14]. U vzorků A90, kde nejspíše dochází k silné degradaci a štěpení řetězců vlivem velkého nadbytku katalyzačního systému a vysoké teploty, nebyly tyto změny v oblasti 1040 cm^{-1} sledovány.



Obr. 6. FTIR analýza připravených PVA/DAC síťovaných vzorků

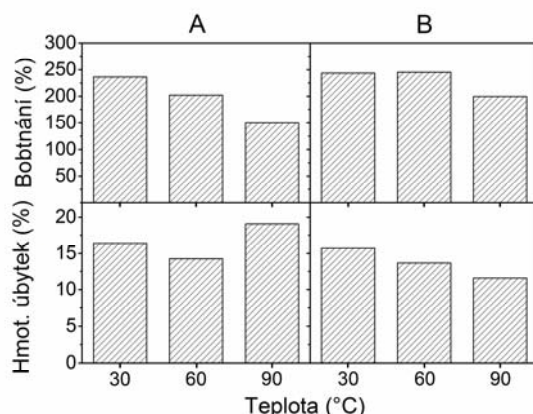
Z hlediska teplotního chování lze u připravených vzorků PVA/DAC sledovat nárůst teplotní stability v řadě B90-V, B60-V a B30-V a opačný trend v sérii A (viz Obr. 7). Při srovnání se vstupním materiálem, nesíťovaným PVA, dochází v případě série A ke snížení teplotní stability vlivem nadbytečného množství katalyzačního systému. Jedinou výjimkou je vzorek A90-V, u něhož dochází vlivem velkého množství katalyzačního systému a vysoké teploty k degradaci vedoucí pravděpodobně k vytvoření dalších center chemického síťování a následného zvýšení teplotní stability. U série B se projevuje negativním vlivem na teplotní stabilitu zvýšená teplota sušení vzorků.



Obr. 7. TGA analýza připravených PVA/DAC síťovaných vzorků

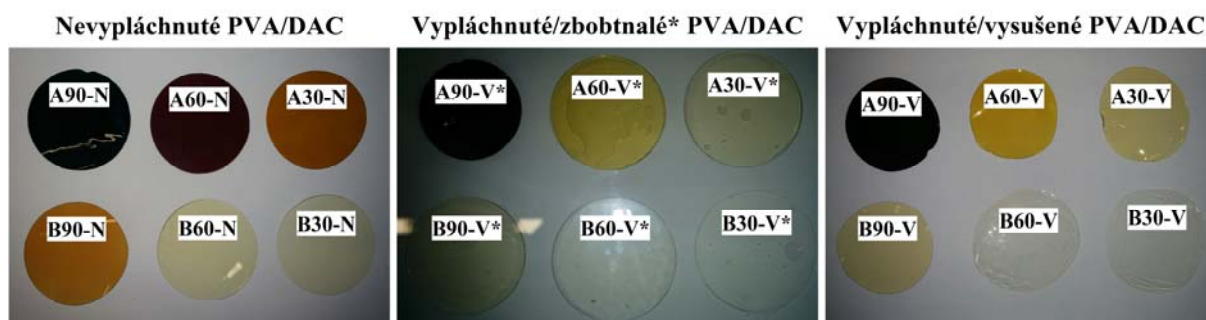
Při sledování hmotnostního úbytku a míry zbobtnání se u připravených vzorků PVA/DAC objevují podobné rysy chování nezávisle na množství katalyzačního systému. Bobtnání vzorků při použití 2 hm% DAC ve směsi s PVA dosahuje hodnot od 150 % do 245 %. Při zvýšení sušící teploty dochází v obou sériích k poklesu schopnosti bobtnat (viz Obr. 8). S tímto faktem souvisí i hmotnostní úbytek, který s rostoucí teplotou sušení klesá, tudíž

vzorky bobtnající více zároveň ztratí více materiálu během procesu praní. Výjimku opět tvoří vzorek A90-V, jehož hmotnostní úbytek byl z obou sérií nejvyšší (19 %) a bobtnání naopak nejnižší (151 %).



Obr. 8. Bobtnání a hmotnostní úbytek PVA/DAC síťovaných vzorků

Makroskopické pozorování ukázalo nejmarkantněji vliv sušící teploty a množství použitého katalyzačního systému. Na Obr. 9 jsou vidět obě série a jejich barevné odlišnosti po ukončení procesu prvního sušení, po vyprání nesíťovaného materiálu a reziduí katalyzačního systému a po jejich druhém sušení. U série A (více katalyzačního systému) viditelně docházelo k degradačním procesům nejsilněji v řadě A90-N, A60-N a A30-N. V sérii B (méně katalyzačního systému) se negativně projevilo sušení na vysokou teplotu u vzorku B90-N, zbylé (B60-N, B30-N) nevykazovaly větších rozdílů oproti nesíťovanému PVA co se barevnosti týče. Vyprané a zbobtnalé vzorky PVA/DAC byly flexibilní za současného zachování dobrých mechanických vlastností.



Obr. 9. Makroskopické pozorování připravených PVA/DAC síťovaných vzorků

4. Závěr

Cílem této studie bylo připravit, charakterizovat a následně aplikovat oxidovanou celulózu jakožto síťovací činidlo pro poly(vinyl alkohol). Klíčovými parametry pro výsledný produkt byla v procesu síťování PVA/DAC směsí přítomnost optimální koncentrace katalyzačního systému a v závislosti k tomu vhodně zvolená teplota sušení.

V obou případech zvolené koncentrace katalyzačního systému (série A a B) bylo dosaženo sesíťování PVA matrice pomocí 2 hm% solubilizovaného DAC za různých teplot sušení takto připravených PVA/DAC směsí. Výsledkem byla sada materiálů s rozdílnými tepelnými a fyzikálními vlastnostmi, např. bobtnání v rozmezí 150-245 % při použití stejné koncentrace síťovacího činidla). Optimální parametry přípravy PVA/DAC směsí z hlediska bobtnání a makroskopického pozorování se jeví použití snížené koncentrace katalyzačního systému

(série B) při teplotách sušení pod 60 °C, kdy takto připravené vzorky vykazovaly dobré tepelné i fyzikální vlastnosti.

Takto připravené PVA/DAC síťované systémy je možné považovat za vhodnou alternativu k současně využívaným systémům PVA síťovaným pomocí čistě syntetických síťovacích činidel jako glutaraldehyd. Potenciál použití uvedeného systému v různých aplikacích jakož i detailnější studie mechanismu síťování bude nutno teprve provést.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504).

Výzkum vznikl za finanční podpory interní grantové agentury UTB ve Zlíně č IGA/CPS/2015/005 financovaného ze zdrojů specifických pro vysokoškolský výzkum.

Citace

- [1] Thomas S, Durand D, Chassenieux C, Jyotishkumar P. Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks: Wiley-VCH; 2013.
- [2] Carpi A. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications: InTech; 2011.
- [3] Li RH, Barbari T A. J Membr Sci 1995; 105:71.
- [4] Yeom C, Lee K. J Membr Sci 1996; 109:257.
- [5] Zrinyi N, Barsi L, Buki A. Polym Gels Netw 1997; 5:415.
- [6] Zan X, Kozlov M, McCarthy TJ, Su Z. Biomacromolecules 2010; 11:1082.
- [7] Lee KY, Mooney DJ. Chem Rev 2001; 101:1869.
- [8] Bolto B, Tran T, Hoang M, Xie Z. Prog Polym Sci 2009; 34:969.
- [9] Bispo VM, Mansur AAP, Barbosa-Stancioli EF, Mansur HS. J Biomed Nanotech 2010; 6:166
- [10] Kim UJ, Wada M, Kuga S. Carbohydr. Polym. 2004; 56:7.
- [11] Mansur HS, Sadahira CM, Souza AN, Mansur AAP. Mat Sci Eng C Mater 2008; 28:539.
- [12] Asrana AS, Henninga S, Michler GH. Polymer 2010; 51:868.
- [13] Asran AH, Razghandi K, Aggarwal N, Michler GH, Groth T. Biomacromolecules 2010; 11:3413
- [14] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Poirier MA, Chunbao X. Austin J Chem Eng 2014; 1:1004.

Vliv povlakování dutin forem na vizuální a reologické vlastnosti polymerních materiálů

Ladislav Fojtl^{1}, Jakub Huba¹, Ondřej Grulich¹, Tomáš Sedláček¹, Aleš Mráček¹, Lukáš Frýza²*

¹*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, tř. T. Bati 5678, 760 01 Zlín*

²*Zlín Precision s.r.o., U Tescomy 247, 760 01 Zlín, Česká republika*

**E-mail: fojtl@cps.utb.cz*

SOUHRN: Tato práce se zabývá vlivem povrchu vstřikovací formy na zatékavost polymerní taveniny a optické vlastnosti vstřikovaných výrobků. Použité dutiny formy byly vyrobeny z nástrojové ocele 1.2343 a 1.2083, u kterých byl povrch leštěn až na drsnost $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ (zrcadlový lesk). Následně byly dutiny opatřeny specifickým povlakem za účelem změny povrchových vlastností. Zkoušenými materiály pro vstřikování byly polykarbonát (PC) a polyoxymethylen (POM) vzhledem k jejich vysoké využitelnosti v automobilovém průmyslu. Cílem práce bylo zjistit vliv povrchu na zatékavost taveniny a optické vlastnosti výrobků při stejných procesních podmínkách

KLÍČOVÁ SLOVA: povlakování, vstřikování, zatékavost, optické vlastnosti

Effect of mold cavity coating on visual and rheological properties of polymer materials

Ladislav Fojtl^{1}, Jakub Huba¹, Ondřej Grulich¹, Tomáš Sedláček¹, Aleš Mráček¹, Lukáš Frýza²*

¹*Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, trida Tomase Bati 5678, 760 01 Zlín*

²*Zlín Precision s.r.o., U Tescomy 247, 760 01 Zlín, Czech republic*

**E-mail: fojtl@cps.utb.cz*

ABSTRACT: This paper deals with influence of mold surface on melt moldability and optical properties of products made with injection molding technology. Cavities used in this work has been produced from tool steel 1.2343 and 1.2083 and surface has been polished to $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ (mirror gloss). Afterwards cavities has been coated in order to change the surface properties. Tested materials for injection molding has been polycarbonate (PC) and polyoxymethylene (POM) according to high frequency of use in automotive industry. The aim was to determine an influence of surface on moldability and optical properties of injection molded products made with the same process settings.

KEY WORDS: coating, injection molding, moldability, optical properties

1. Úvod

Konstrukční materiály jsou během používání namáhány nejen mechanicky, ale jsou často také tyto materiály vystavovány agresivnímu prostředí (např.:?) nebo vysokým teplotám, čímž dochází k jejich narušování a je snižována použitelnost, životnost a tím i spolehlivost součástí nebo dokonce celého zařízení. Mechanická či chemická odolnost povrchové vrstvy nebo povlaku je určována především jeho typem a složením. Výraznou roli hraje také tloušťka povlaku, struktura, velikost pnutí, interakce mezi povlakem a substrátem a způsob namáhání součástí a povlaku. Procesy opotřebení se rozdělují na 6 základních druhů: adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavové a vibrační. Nástroje pro plastikářský průmysl jsou nejčastěji zatěžovány opotřebením pomocí eroze (koroze) a abraze. [1, 3]

1.1 Koroze a abraze

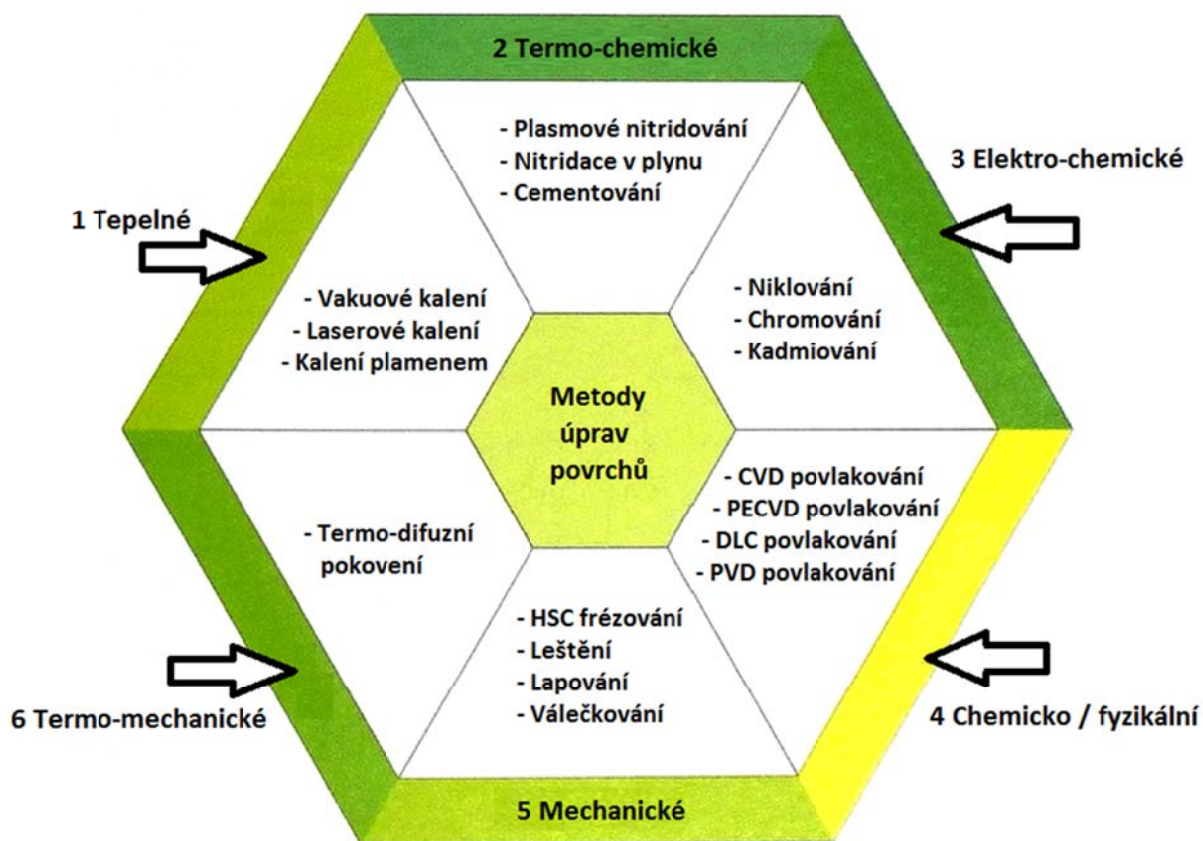
Koroze a abraze může vést k destrukci kovových součástí vlivem oslabení materiálu nebo vytvoření míst koncentrujících napětí, což může vést ke ztrátě stability nebo jinému typu destrukce. Pro představu závažnosti problému v roce 1995 v Spojených státech amerických koroze a abraze způsobila škody za necelých 300 miliard dolarů (4,2 % z hrubého domácího produktu). [2]

Abrazivní opotřebení vzniká při vzájemném silovém působení tvrdých částic a funkčního povrchu součástí. Přitom dochází k oddělování a přemísťování částic materiálu z povrchu. Tvrdé částice mohou být volné nebo určitým způsobem vázané s samotným výrobku (např. skelné vlákna v polymerní tavenině). [3]

Korozivním opotřebením můžeme definovat samovolně probíhající nevratný proces postupného narušování a znehodnocování materiálu díky chemických a fyzikálně-chemických vlivů prostředí. Poškození materiálů může být rozdílné, např. od změny jeho vzhledu (ztráta lesku, poškrábání, změna barvy, atd.), až po jeho úplný rozpad. [1, 4]

1.2. Možnosti úpravy povrchů nástrojů

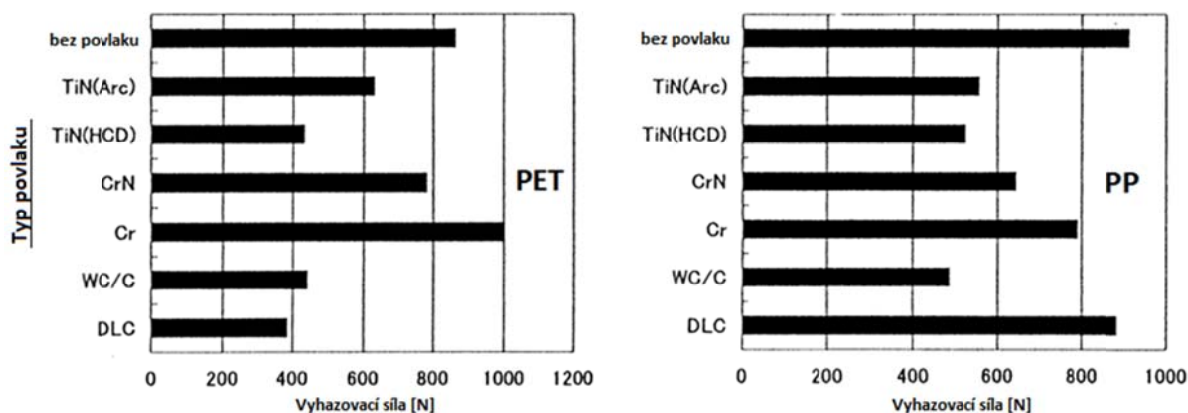
Všechny procesy úpravy povrchu kovových nástrojů pro zpracování polymerních materiálů je možno rozdělit do šesti základních skupin podle metody aplikace (Obr. 1). Na zvýšení odolnosti vůči abrazivnímu opotřebení a zároveň ke snížení koroze se využívají nitridové, karbidové a speciální "Diamond-like carbon" DLC povlaky. [4]



Obr. 1 - Metody úpravy povrchů [4]

Změnou povrchu nástroje je možné dosáhnou odlišné interakce tavenina-nástroj a díky tomu ovlivnit velikost vyhazovací síly u vstříkovacích forem.

Tetsuo a spol. (1999) sledoval vliv povlakování tvárníku na vyhazovací sílu. Tvárník byl vyroben z nástrojové ocele 1.2379, leštěn v směru vyhazování a průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti byla $R_a = 0,02 \mu\text{m}$. Změna velikosti vyhazovací síly je uvedena na obr. 2. [5]



Obr. 2 - Vliv povlaků na vyhazovací sílu pro PET (vlevo) a PP (vpravo) [5]

Změna interakce tavenina-kov neovlivňuje jenom vyhazovací sílu, ale její působení bude mít vliv také na zatékavost polymerní taveniny v dutině formy a na optické vlastnosti výrobků.

2. Experimentální část

Problematika pokovovaných vysoce leštěných tvarových dutin (tvárnic a tvárníků) byla řešena z pohledu materiálů (nástrojových ocelí) a vytipování vhodných (aplikovatelných) typů povlaků na tyto oceli.

2.1. Vybrané typy povlaků

Pro tvarové dutiny vstřikovacích forem se velmi často používá ocel 1.2343, která je však z pohledu materiálového složení (malý obsah Cr) nevhodná pro vstřikování agresivních plastů (např. PVC a PC). Jako alternativa k této oceli byla vytipována ocel 1.2083, která obsahuje více jak 12 % Cr ve své struktuře.

Ocel 1.2343 je chrom - molybden - křemík - vanadová ocel ke kalení v oleji a na vzduchu s velmi dobrou prokalitelností, vysokou pevností za tepla a odolností proti popuštění, velmi dobrou houževnatostí a plastickými vlastnostmi při normálních i zvýšených teplotách. Dále ocel vykazuje velmi dobrou odolnost proti vzniku trhlinek tepelné únavy a malou citlivost na prudké změny teploty. Ocel je vhodná pro tepelné zpracování i na pevnosti přes 1800 N/mm² a na nástroje chlazené vodou. Je dobře tvárná za tepla a dobře obrobitelná ve stavu žíhaném na měkko. [6]

Jako alternativní k této oceli je pak ocel 1.2083, která je korozi odolná, martenzitická ocel s vysokým obsahem chromu. Ocel vykazuje výbornou odolnost proti opotřebení, dobrou obrobitelnost a leštitelnost. Vhodná je především na formy pro zpracování chemicky agresivních plastů (např. PVC) a plastů s abrazivními vlivy způsobujícími opotřebení materiálů otěrem. Díky vynikající leštitelnosti materiálu je ocel vhodná pro formy na výrobu čoček a jiné formy pro optický průmysl. [7]

Konkrétní materiálové složení těchto ocelí je zobrazeno v následujících tabulkách.

Tabulka 1. Chemické složení oceli 1.2343 [6]

Značka oceli	Chemické složení [%]											Tvrdost ve stavu	
												Žih. na měkko	Zušlechťeném
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Ni	Co	P max.	S max.	HB max.	HRC min.
DIN X38CrMo V51	0,36	0,30	0,90	4,80		1,10	0,25			0,030	0,030	229	50
ČSN 19 552	0,32	0,20	0,80	4,50		1,10	0,35			0,030	0,030	240	50
	0,42	0,50	1,20	5,50		1,60	0,60						

Tabulka 2. Chemické složení oceli 1.2083 [7]

Značka oceli	Chemické složení [%]											Tvrdost ve stavu	
												Žih. na měkko	Zušlechťeném
	C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Ni	Co	P max.	S max.	HB max.	HRC min.
DIN X42Cr13	0,38	1,00	12,5	4,80						0,030	0,030	230	56
	0,45		13,5	5,50									
ČSN není													

2.2. Vybrané typy povlaků

Všechny typy povlaků byly naneseny na vyleštěný povrch o drsnosti $R_a = 0,03 \mu\text{m}$ tvarových dutin z oceli 1.2343. Z dostupných povlaků, nanášených technologiemi CVD, PECVD a PVD byly na základě prvotního testování vybrány následující typy povlaků; první typem byl PVD-DLC COMP povlak (a-C:H - Diamod-like c.), černé barvy, nanášený na povrch dutiny při teplotách 160 – 300 °C. Druhým typem byl povlak s názvem PRESSCOMP (CrN), šedostříbrné barvy s povlakovací teplotou od 150 do 450 °C. Posledním povlakem byl tzv. ALUCOMP (AlTiN) nafialovělé barvy s povlakovací teplotou do 600 °C. Některé typy povlaků naopak nebylo možné na připravené povrchy nanést, např. povlak SPEEDCOMP nebylo možné nanést, neboť docházelo k okamžitému loupání. Vybrané vlastnosti vytvořených povlaků jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 3). Všechny povlaky byly na povrchy dutin aplikovány firmou VUHŽ, a.s. [8]

Tabulka 3. Vybrané vlastnosti jednotlivých povlaků [8]

Označení	Materiál dutiny / typ povlaku	Mikrotvrdość HV 0,025	Tloušťka [μm]	Koeficient tření [-]
M1	1.2343 / -	-	-	-
M2	1.2083 / -	-	-	-
P1	1.2343 / PVD-DLC COMP	2000 - 4000	1 - 3	0,05 – 0,15
P2	1.2343 / PRESSCOMP	1500 - 2500	1 - 10	0,4
P3	1.2343 / ALUCOMP	2500 - 3500	1 – 6	0,4

2.3. Zvolené polymerní materiály

Pro vstřikování byly vybrány dva typy polymerních materiálů. Oba zástupci jsou používáni v automobilovém průmyslu pro díly do světlometů. Prvním typem byl polykarbonát (PC) Makrolon 2405 od firmy Bayer šedé barvy, druhým pak materiál polyoxymetylén (POM) od výrobce API-KOLON Kocetal® K300 černé barvy.

2.4. Parametry procesu vstřikování

Vstřikování probíhalo na vstřikovacím stroji Mitsubishi 180 MEt3. Materiálovými listy doporučené vstřikovací parametry byly upraveny dle charakteru experimentu. Nastavené hodnoty jsou uvedeny níže (Tabulka 4).

Tabulka 4. Parametry vstřikování materiálů

Parametr	Makrolon 2405	Kocetal® K300
Vstřikovací rychlost [mm/s]	120	120
Vstřikovací tlak [MPa]	70	70
Dotlak [MPa]	35	35
Doba dotlaku [s]	3	3
Teplota formy – bez / s [°C]	25 / 70	25 / 70
Teplota pod násypkou [°C]	50	55
Pásma 1 [°C]	240	180
Pásma 2 [°C]	260	185
Pásma 3 [°C]	275	195
Pásma 4 [°C]	285	205
Teplota trysky [°C]	277	210

Samotné vstřikování probíhalo ve dvou nastaveních, při prvním byla nastavena teplota formy na pokojovou teplotu a nebyl použit dotlak, druhé nastavení již pracovalo s dotlakem a forma byla temperována.

2.5. Měření optických vlastností

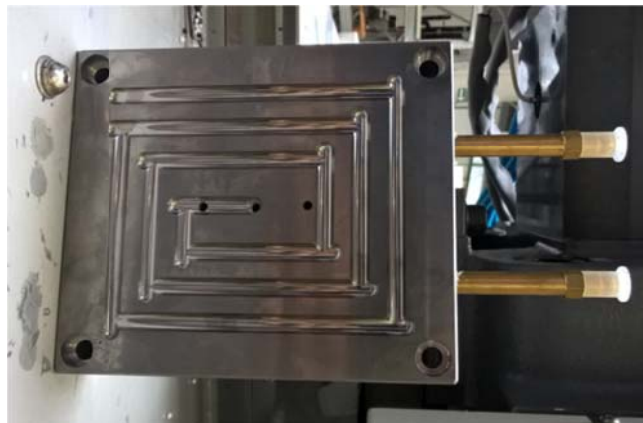
Měření optických vlastností, konkrétně lesku na vystříknutých destičkách o rozměrech 100 x 100 mm, probíhalo na leskoměru KSJ MG6-F1. Úhel dopadu paprsku byl nastaven na 60°. Měření probíhalo při pokojové teplotě 23,7 °C při relativní vlhkosti 35 %. Toto měření bylo provedeno pouze pro materiál Makrolon 2405.

3. Výsledky a diskuze

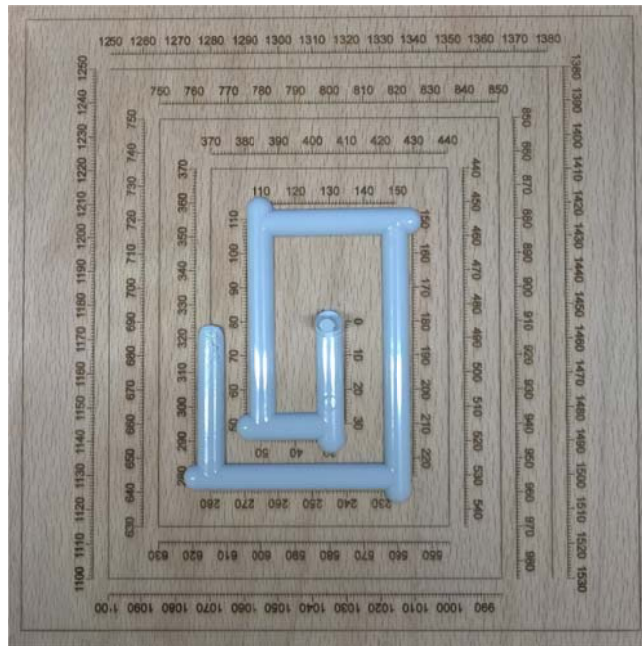
3.1. Vliv povlakování na zatékavost polymeru

Pro posuzování vlivu pokovovaných povrchů, respektive materiálu oceli na zatékavost byla navržena vstříkovací forma, jejíž konstrukce dovolí rychlou a snadnou výměnu připravených tvarových dutin (Obr. 2). Výrobkem je inovativní toková spirála, obsahující větší počet lamačů čel (studených čel taveniny).

Na vyrobené formě, respektive na připravených výše uvedených dutinách, byla provedena výroba tokových spirál, kdy výsledná délka toku byla měřena na přípravku dle jednoduché metodiky (Obr. 3). Rozměry spirály v řezu byly navrženy 8 x 2,75 mm při průřezu části kruhu.

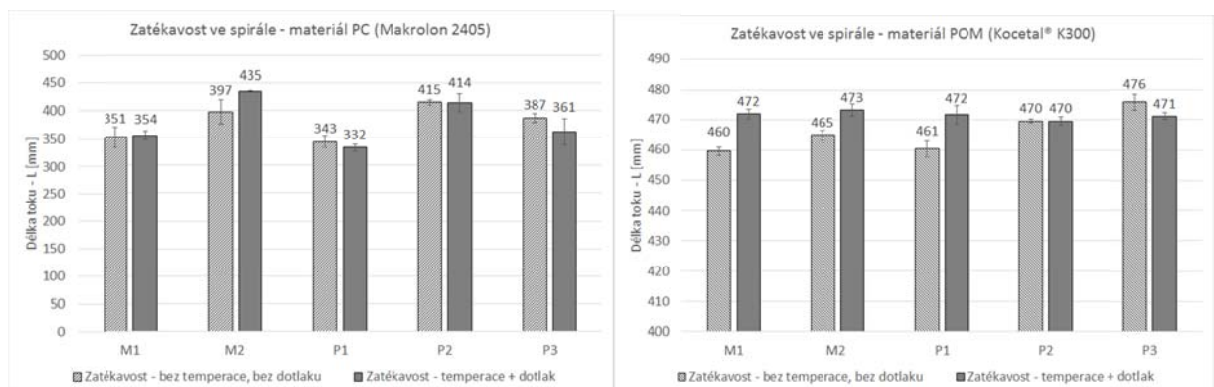


Obr. 2. Dutina pro zkoušky zatékavosti



Obr. 3. Přípravek pro měření zatékavosti

Délka toku polymerní taveniny byla posuzována vždy na minimálně 10 vzorcích spirál pro každý materiál a dutinu formy. Z výsledků měření (Obr. 4) pro materiál PC vyplývá, že navržená materiálová alternativa (ocel 1.2083) pozitivně ovlivňuje tok, stejně jako aplikovaný povlak PRESSCOMP (P2) a ALUCOMP (P3). Na dutině s povlakem P2 tavenina zatekla o 64 mm dále, dutině z materiálu M2 dokonce až o 81 mm při aplikaci dotlaku a chlazení. Obecně však bylo zjištěno, že aplikací dotlaku a chlazení při toku materiálu PC již nedochází k výraznému ovlivnění zatékavosti. V případě materiálu POM nebyl prokázán významný vliv materiálu formy, či samotného typu povlaku na zatékavost. Nejdelší délka vtoku byla naměřena u povlaku P3, na kterém tavenina zatekla o 16 mm dále ve spirále.



Obr. 4. Délka toku polymeru Makrolon 2405 a Kocetal® K300 v jednotlivých dutinách

3.2. Vliv povlakování na lesk polymerních dílců

Naměřené hodnoty lesku připravených destiček jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 5). Hodnoty lesku destiček vstříkovaných do dutin bez povlaku jsou brány jako referenční. Z dané tabulky je patrné, že destičky vstříkované do dutin s povlaky vykazují nižší lesk v porovnání s referenčními. Povlak PVD-DLC COMP černé barvy způsobil pokles lesku destiček o více jak 16,5 %.

Tabulka 5. Hodnoty lesku polymerních destiček dle dutin

Materiál dutiny / typ povlaku	Lesk [GU]
1.2343 / -	104,842 ± 0,147
1.2083 / -	104,738 ± 0,133
1.2343 / PVD-DLC COMP	87,394 ± 0,235
1.2343 / PRESSCOMP	97,205 ± 0,218
1.2343 / ALUCOMP	97,144 ± 0,229

4. Závěr

Dle naměřených dat na připravených spirálách je možné konstatovat, že materiál formy a typ povlaku mohou pozitivně ovlivnit zatečení polymerní taveniny, je však třeba při testování použít ty podmínky, které jsou shodné se samotnou výrobou plastového dílce. Pouze tehdy jsou tyto výsledky věrohodné.

Optické vlastnosti (lesk) polymerních dílců, které jsou vstříkovány do tvarových dutin s povlaky, jsou nižší, lze tedy konstatovat, že povlakování dutin vstříkovacích forem zhoršuje lesk dílců do nich vstříkovaných.

Obecně bylo tedy potvrzeno, že je třeba posuzovat vlastní spojitost mezi vstříkovaným materiálem a materiálem formy/typem povlaku.

5. Poděkování

Práce byla podpořena v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Tento článek byl také vytvořen za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evroským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111) a projektem CPS Plus - posílení výzkumných kapacit (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/19.0409). Dále byla práce také podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504).

6. Odkazy na literaturu

- [1] LUKOVICS, Imrich. Konstrukční materiály a technologie. 1. vyd. Brno: VUT, 1992. ISBN 8021403993.
- [2] DAVIS, J. R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. Maney Publishing, 2001, s. 273, ISBN: 0871707004
- [3] SUCHANEK, Jan. Abrazivní opotřebení kovových materiálů. Tribotechnika, 2010, roč. 3, č. 1, s. 50-53, ISSN 1338-0524
- [4] PRUNER, Harry a Wolfgang NESCH. Understanding injection molds. Munich: Hanser, c2013. ISBN 978-1-56990-527-2
- [5] TETSUO, Sasaki, a spol. An Experimental Study on Ejection Forces of Injection Molding. Precision Engineering, 2000, roč. 24, č. 3, s. 270-273, ISSN 0141-6359
- [6] Ocel nástrojová pro práce za tepla W. Nr. 1.2343. [online], 2016, [citováno 2016-28-03]. Dostupné z <http://jkz.cz/node/33>
- [7] Ocel nástrojová pro výrobu forem W. Nr. 1.2083. [online], 2016, [citováno 2016-28-03]. Dostupné z <http://jkz.cz/node/165>
- [8] Povlaky PVD, PACVD a CVD. [online], 2016, [citováno 2016-28-03]. Dostupné z http://www.vuhz.cz/media/prospekty_12_14/prospekt_povlakovna_brozuradruhy%20povlaku.pdf

Vliv povrchových úprav na pevnost lepeného spoje termoplastického polyuretanu/ocel

Klofáč Jiří^{1}, Tomáš Seldáček¹, Petr Kuběna*

^{1*} *Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, Zlín 760 01, Czech Republic*

² *Polycasa s.r.o., Obecnická 520, CZ - 26101 Příbram, Czech Republic*

Email: jklofac@cps.utb.cz

SOUHRN: Předložená práce se zabývá problematikou lepení termoplastického polyuretanu. Sledovány byly především povrchové úpravy modifikující pevnost lepeného spoje při lepení termoplastických polyuretanů s ocelí. Pro testování byly připraveny vzorky upraveny mechanickou abrazí, chemickou korozí a ožehnutím plamenem. Na takto připravené povrchy TPU byly nanášeny tři komerčně dostupná lepidla založená na různých bázích - Epoxidové lepidla, akrylátové lepidla, Polyuretanové lepidla. Následné testování pevnosti lepeného spoje probíhalo na zařízení pro tahové zkoušky dle normy ČSN EN28510-1.

Influence of surface treatment on the bonding strength of thermoplastic polyurethane / steel

Klofac Jiri¹, Tomas Sedlacek¹, Kubena Petr²,

¹ *Centre of Polymer System, Tomas Bata University in Zlín, Tr. T. Bati 5678, Zlín 760 01, Czech Republic*

² *Polycasa s.r.o., Obecnicka 520, CZ - 26101 Pribram, Czech Republic*

Email: jklofac@cps.utb.cz

ABSTRACT:

This work focuses on the problematics of the bonding of thermoplastic polyurethane, especially techniques of surface pretreatments commonly applicable in practice when bonding thermoplastic polyurethane with steel. Prior to bonding, the samples in this study were pretreated using mechanical abrasion, chemical corrosion or flame treatment. Three commercially available types of glue (epoxy adhesives, acrylic adhesives, polyurethane adhesives) were applied on these pretreated surfaces of TPU samples. Tensile tests were conducted on the tensile machine according to CSN EN28510-1.

1. Úvod

Lepení se v současnosti stalo jednou ze základních technologií spojování materiálu v průmyslových odvětvích, jako je nábytkářský průmysl, automobilový průmysl, letecký průmysl atd. Nejen v těchto oborech se v dnešní době zaměřuje pozornost na bezpečnost, snížení ekonomických nákladů dochází k využití materiálů s nízkou hmotností, dlouhodobou stálostí oproti povětrnostním podmínkám a působení agresivních prostředí [1]. Tyto modifikace však ne vždy zjednoduší jejich spojování, či lepení pomocí stávajících metod, které jsou běžně dostupné.

Za účelem získat požadovanou pevnost lepeného spoje tak bývá využíváno využíváno povrchových úprav spojovaných materiálů. Povrchové úpravy se dělí do tří skupin a to:

- mechanické, kdy dochází k narušení povrchů a tím také jeho zvětšení například broušením a smirkováním.
- chemické, kdy dochází k odmaštění povrchu ale také ke vzniku mikro-prasklin či jemných nerovností na povrchu, ty bývají způsobených působením chemických činidel (rozpouštědlem matrice).
- fyzikální, kam patří ožehnutí plamenem nebo plazmatická úprava povrchu zde dochází, k vytváření nových funkčních skupin na povrchu aktivovaného materiálu. Typ a množství nově vzniklých skupin lze řídit typem ionizačního plynu či jejich směsí, typem aktivačního generátoru a celkovou dobou aktivace. [2]

V práci je prezentován dopad mechanické abraze, chemického naleptání a ožehnutí plamenem povrchu TPU před lepení na ocelový podklad. Všechny povrchové úpravy byly testovány na třech druzích komerčně dostupných lepidel.

2. Experimentální část

2.1 Materiály

Jako substráty pro lepení byly využity TPU desky o tloušťce 11 mm z materiálu Desmopan připraveny společností Polycasa s.r.o. Z dodaných desek byly pomocí vodního paprsku připraveny pásy o šířce 25 mm a dlouhé 150 mm. Tyto pásy byly následně lepeny k běžné konstrukční oceli o rozměrech 25x150x3 mm, která byla před lepením opískována. Všechny substráty byly před samotným lepením odmaštěny Methyletylketon (MEK). Za účele ověření účinnosti povrchových úprav TPU desek byly vybrány tři druhy komerčních lepidel založené na různých základech. Lepidlo_1 dvousložkový epoxidový systém pro lepení pryží,

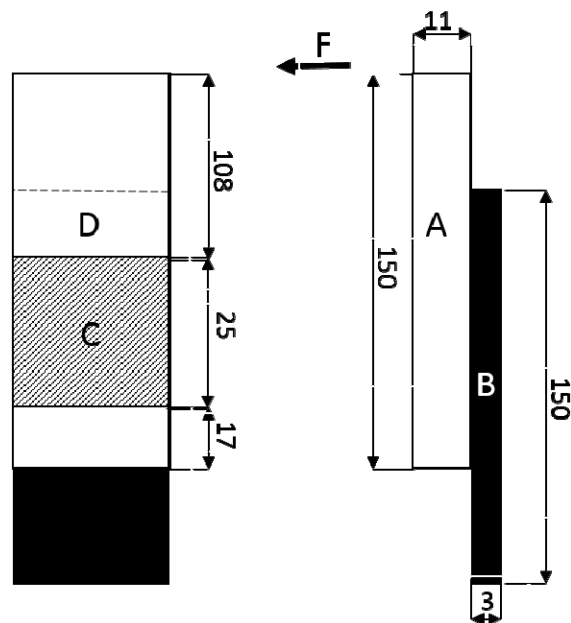
termoplastů a termosetů s kovy, Lepidlo_2 akrylátové lepidlo pro lepení termoplastů a Lepidlo_3 polyuretanové lepidlo vhodné pro lepení polyuretanů (PU) a TPU s kovy.

2.2 Povrchové úpravy na TPU deskách

Mechanická abraze TPU byla prováděna pomocí ruční brusky s úhlovým kartáčem s copovým drátem. Každý vzorek byl po tomto obroušení důkladně ofoukán stlačeným vzduchem, aby došlo k odstranění jemného prachu (částiček obroušeného materiálu), který mohl znehodnocovat následně připravené spoje. Druhou metodou úpravy povrchu byla chemická koroze pomocí tetrahydrofuranu (THF), která probíhala těsně před samotným lepením, kdy THF bylo na povrch nanášeno štětcem. Takto připravené TPU desky se ponechaly přibližně minutu volně ležet, aby došlo k odpaření THF, následně byly neprodleně použity k lepení. Poslední aktivací bylo ožehnutí TPU plamenem. To probíhalo taktéž těsně před samotným lepením, kdy byl povrch TPU ožehnut plamenem z přenosné propanbutanové láhve. Vzorky byly po opálení ihned lepeny.

2.3 Příprava a testování lepených spojů

Určení pevnosti lepeného spoje probíhalo na zařízení pro tahové zkoušky Testometric MT350-5CT dle normy ČSN EN28510-1 - Odlupování pod úhlem 90 stupňů. Pro testování pevnosti lepeného spoje bylo využito držáku pro uchycení vzorku v úhlu 90°. [3] Zkušební tělíska byly připraveny dle schématu na obr. 1.



Obr. 1 Tělísko pro testování pevnosti odlupování dle normy (ČSN EN28510-1). (A) TPU deska, (B) konstrukční ocel, (C) ploch lepeného spoje a (D) je dilatační prostor, který slouží k posunutí lepeného spoje od okraje, kde často dochází ke znehodnocení měření.

3. Výsledky a diskuze

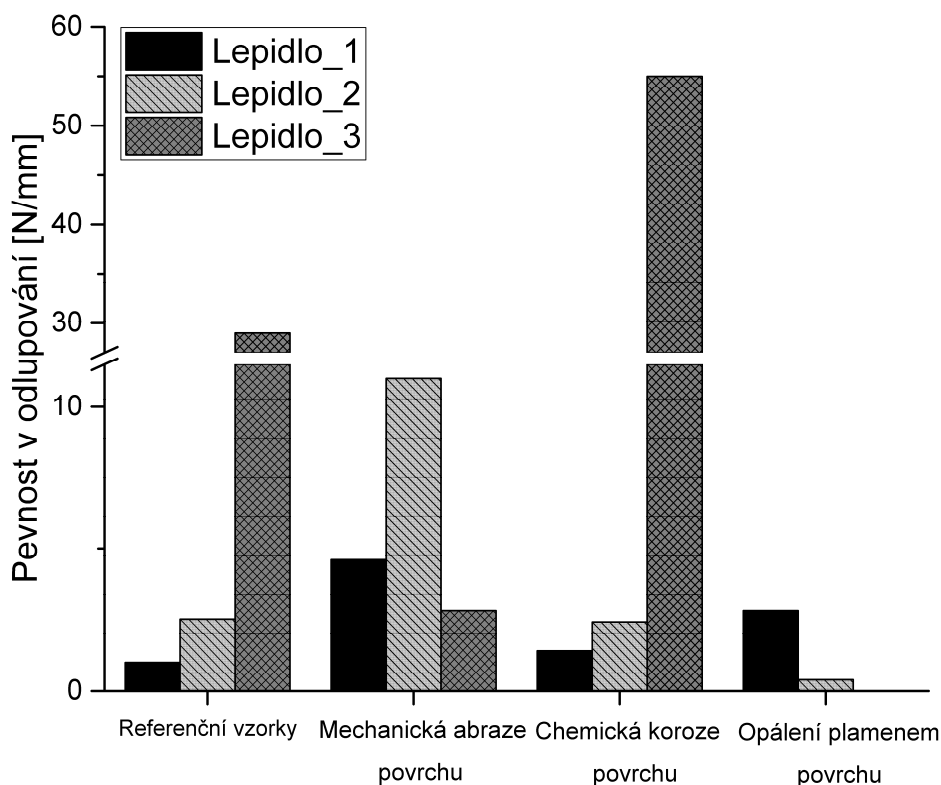
3.1 Charakterizace lepeného spoje pomocí odlupováním

Na obr. 2 jsou prezentovány pevnosti lepeného spoje odlupováním pro všechny tři vybraná lepidla a zároveň pro všechny tři povrchové úpravy, vztažené oproti referenčním vzorkům na neupravených vzorcích TPU. V grafu nejsou uvedeny hodnoty pro Lepidlo_3, kdy byl povrch ožehnut plamene, z důvodů minimální soudržnosti těchto spojů kdy během upínání docházelo k porušení. Z výsledků lze usuzovat, že vliv povrchové úpravy, je zásadní pro daný typ lepidla a způsob jeho nanášení. Nejvyšší zvýšení pevnosti bylo pozorováno u vzorků, které před samotným lepením byly upraveny mechanickou abrazí. Zde u Lepidla_2 došlo k čtyřnásobnému vylepšení pevnosti – z referenčních hodnoty 2,5 N/mm na hodnotu 11 N/mm. Podobného čtyřnásobného zvýšení pevnosti dosáhlo i Lepidlo_1, které se zvýšilo z hodnoty 1 N/mm na 4,3 N/mm. Za povšimnutí stojí pokles pevnosti lepeného spoje v případě Lepidla_3, kdy došlo k desetinásobnému poklesu na 2,8 N/mm z referenční hodnoty 29 N/mm. Z dosažených výsledků lze usuzovat, že pro lepení pomocí epoxidových a akrylátových lepicích systémů dochází proniknutí těchto lepidel do vzniklé struktury na povrchu materiálu, kde se zakotví a tímto mechanickým systémem vzniká pevnější vazba.

Také povrchová úprava pomocí chemické korozi TPU působením THF před samotným lepením prokázala pozitivní přínos pro Lepidlo_3. U této úpravy došlo k vylepšení

u Lepidla_3, které je určeno pro lepení PU a TPU ke kovům. Zde došlo k dvounásobnému nárůstu, kdy se hodnota reference vyskytovala na 29 N/mm a vzrůstala na 55 N/mm. U ostatních vzorků nedošlo k výrazné změně pevnosti lepeného spoje.

Pro úpravy povrchu ožehnutím před lepením došlo k nízkému zvýšení jen u vzorku Lepidla_1, ostatní vzorky v tomto případě nedosáhli ani původních hodnot.



Obr. 2 Grafické vyhodnocení pevnosti v odlupování [N/mm] získané ze stroje pro tahové zkoušky. Testování probíhalo dle normy ČSN EN 28510-1.

Závěr

Cílem práce bylo porovnání povrchových úprav TPU před jeho lepením ke kovovým deskám za pomoci různých druhů lepidel. Pro testování byly vybrány lepidla epoxidového a akrylátového typu a lepidlo na bázi polyuretanu. I když výsledky ukazují na nejvýraznější zvýšení pevnosti lepeného spoje při úpravě povrchu mechanickou abrazí pro lepidla na bázi akrylátu a epoxidu, které se oproti referenci zvýšily čtyřikrát, z hodnot 1 N/mm a 2,5 N/mm na hodnoty 4,6 N/mm a 11 N/mm, tak nejvyšších hodnot pevnosti lepeného spoje bylo dosaženo modifikací TPU desky pomocí THF a použitím polyuretanového lepidla. Tato kombinace nabídla průměrné hodnoty 55 N/mm, a během testování těchto vzorků docházelo k natrhávání vrstvy TPU.

Poděkování

Tato vědecká publikace vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) "Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů" (TE 01020216). Dále byla práce podpořena Ministerstvem školství a tělovýchovy České Republiky – Program NPU I (LO1504).

Citace

[1] DAVIES, G. Materials for Automobile Bodies ISBN 0-7506-5692-1, Butterworth-Heinemann, 2003.

[2] SANDNER, HORST. Effects of surface pre-treatment on adhesive bonding of VICTREX® PEEK™ [online]. Victrex Europa GmbH, 1999, , 1-17.

[3] ČSN EN 28510-1 (668536). Lepidla - Zkouška v odlupování zkušebního tělesa z ohebného a tuhého adherendu: Část 1: Odlupování pod úhlem 90 stupňů. 2014-10-01. Česká Republika: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.

VYBRANÉ MATERIÁLOVÉ CHARAKTERISTIKY RECYKLOVANÝCH PRYŽÍ

*Ing. Martin Juříčka, Ph.D.; juricka@ft.utb.cz; +420576035081

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D. mracek@ft.utb.cz

Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

Úvod

Recyklované pneumatiky jako takové jsou poměrně zajímavou surovinou pro zpětné začlenění do průmyslového procesu, a v dnešní době přímo jako další užitečný materiál k výrobě. Kroků, kdy se z recyklátu po době životnosti vyrobí další recyklát je teoreticky bezpočet, přesto jsou tyto jednotlivé stupně dány materiálovými vlastnosti recyklovaného materiálu ve formě bloků nebo jiných typologických tvarů.

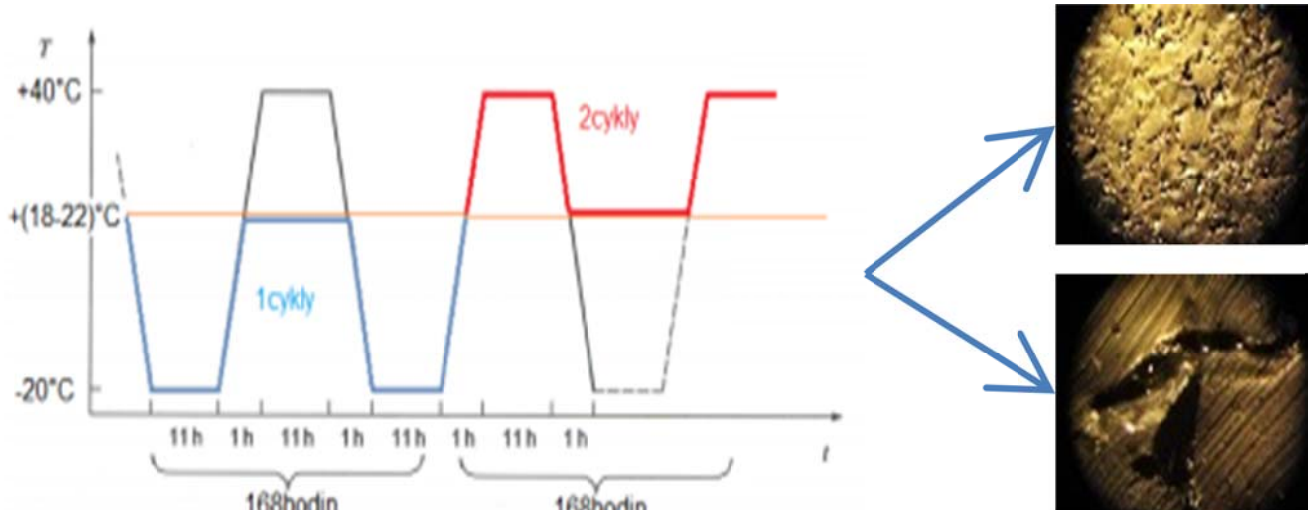
Mezi hlavní činitele, které ovlivní životnost takového bloku, jsou klimatické podmínky spojené s konkrétní aplikací, ve které se recyklát vyskytuje. Počet klimatických kroků, které přímo ovlivní recyklovaný blok, pro zjištění svých mechanických vlastností ukazuje, co od takto připraveného „výrobku“ očekávat při vystavení kolísání teplot, tlaku nebo tahu. Blok recyklátu je spojen jednotlivými částmi pryže a adhesivem, které zaručuje soudržnost, případně jeho další materiálové vlastnosti. V rámci lisování do bloků vzniká také určité procento mikro-pórovité struktury, což je relativně dobrá vlastnost pro tlumení statické a dynamické energie [1].

Cíl

Zpracování metodiky pro vybrané materiálové hodnocení recyklovaných pryží. Pryže obsahují adhesní spojení, které je dáno hmotnostními 7, 8, 10 a 11% a tím je dáno rozlišení jednotlivých typů recyklátů.

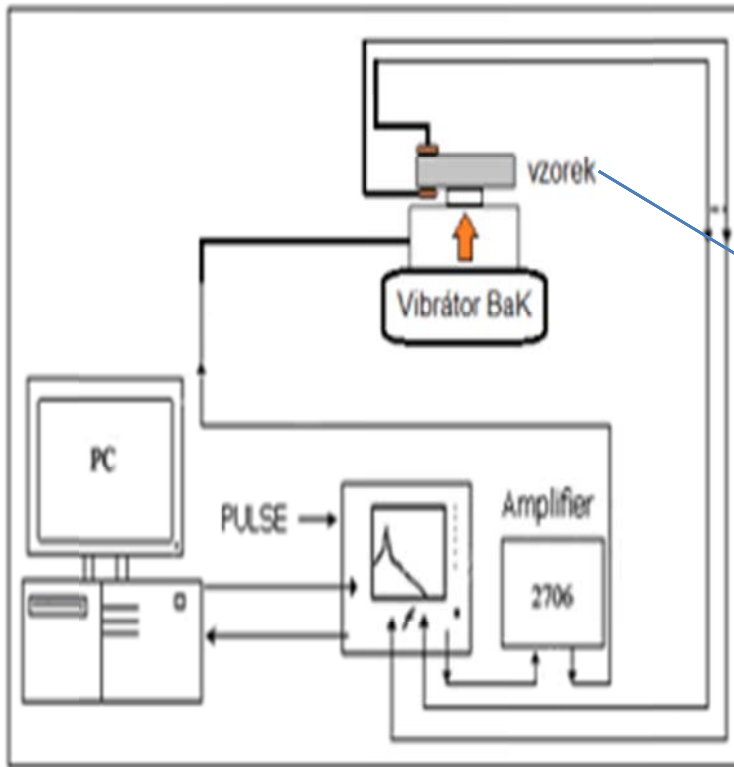
Metodika a výsledky

Určení několika zkoušek pro základní hodnocení. Základním prvkem je vytvoření **klima-cyklu**, do kterého vstupují všechny recykláty. Tento klimatest je zobrazen na následujícím obrázku č.1.



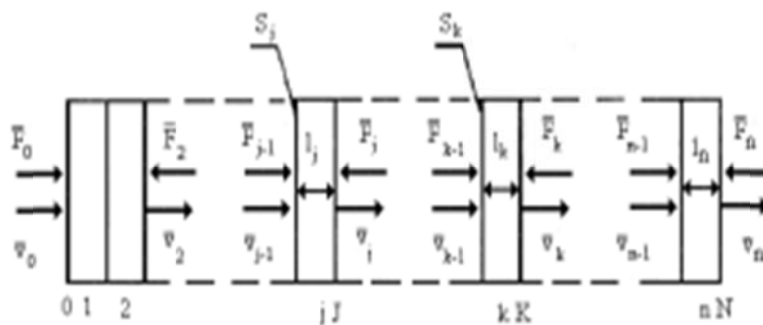
Obrázek 1: Klima cykly (vlevo); ukázka adhesních recyklátů - vpravo nahoře 8x zvětšeno, vpravo dole 50x zvětšeno

Měření **přenosového útlumu** popisuje schopnost materiálu a jeho struktury pohltit mechanické kmitání ve formě vibrací. Vibrace byly generovány generátorem BaK s výstupem pro frekvence do 1 000 Hz. Tato zkouška byla provedena pro mapování strukturální odolnosti vzorků, které jsou vystaveny dynamickému namáhání ve frekvenčním rozsahu do 1 000 Hz.



Obrázek 2: Aparatura pro přenosný útlum (řetězec zařízení – vlevo), umístění snímačů na vzorku v pravo

Přenosový útlum vrstevnaté vibroizolační soustavy pomáhá zjistit kmitočtovou závislost přenosového útlumu v kmitavé soustavě tvořené n ve které, jsou členy zapojeny sériově, ty vytváří podélné či příčné kmity. Jednotlivé členy této kmitavé soustavy můžou být jak spojitá prostředí, tak diskrétní prvky (hmoty, pružiny, viskózní tlumiče). Spojitá prostředí mohou taktéž být i lineární s viskoelastickými vlastnostmi (např. polymerní materiály a kompozity z nich)

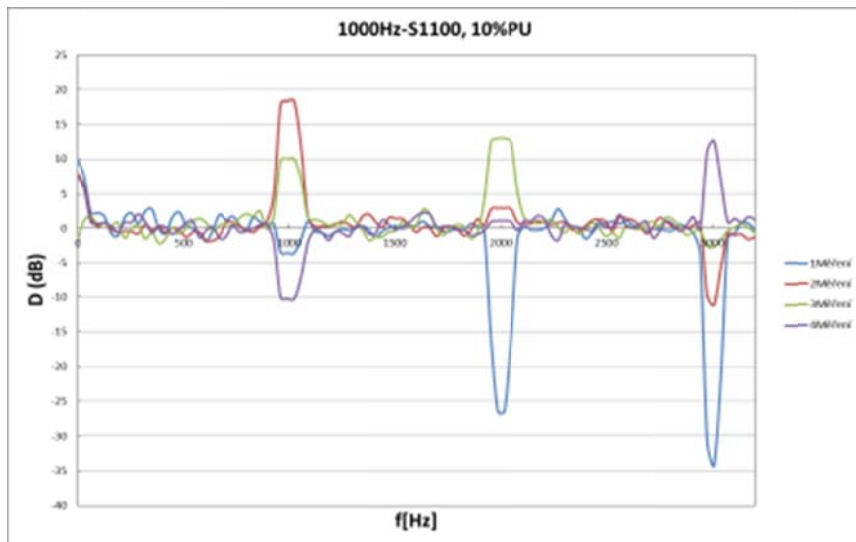


Obrázek 3: Schéma kmitavé soustavy

Pro přenosový útlum mezi „vstupem“ 0 a „výstupem“ K z libovolného členu, k kmitavé soustavy platí následující vztah:

$$D = 20 \log. \frac{|v_0|}{|v_k|}$$

, kde v_0 / v_k = amplituda rychlosti na vstupu / výstupu.

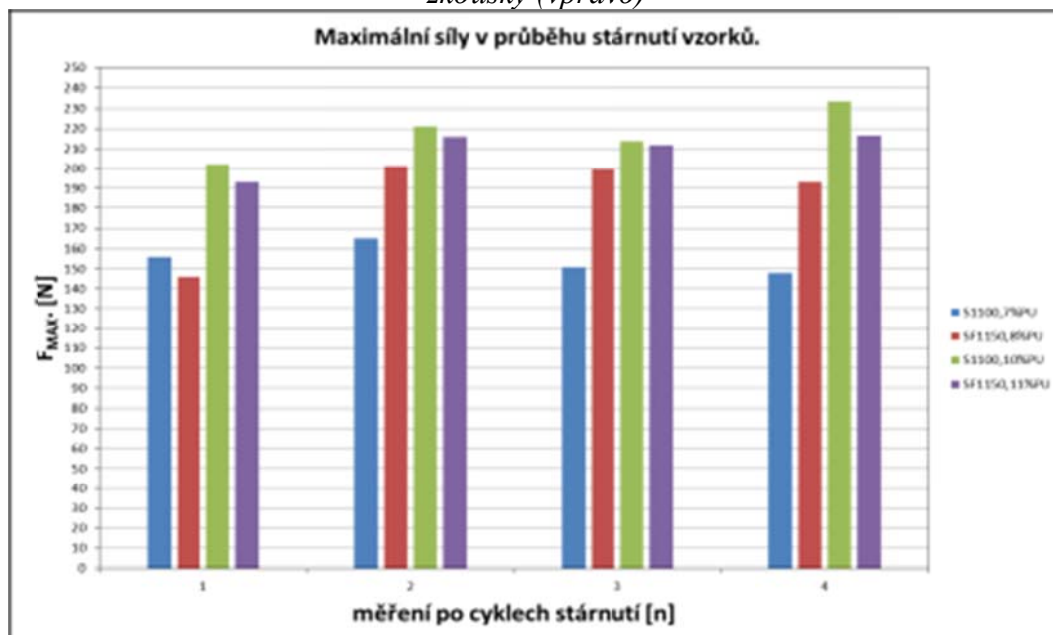


Graf 1: schéma přenosového útlumu při signálu 1000Hz ve 4cyklech

Při **zkoušce tahem** je zkušební těleso namáháno silou, až nastane jeho porušení. Pokud by byl materiál izotropní, napětí by bylo v celém průřezu rozloženo rovnoměrně. Tento ideální stav se v praxi takřka nevyskytuje, vlastnosti pryží a plastů se v různých místech odlišují a tahové napětí tak není rozloženo rovnoměrně [2, 3].



Obrázek 4: Vzorek v čelistech před zkouškou (vlevo), vzorky před a po zkoušce (uprostřed), obecná křivka tahové zkoušky (vpravo)

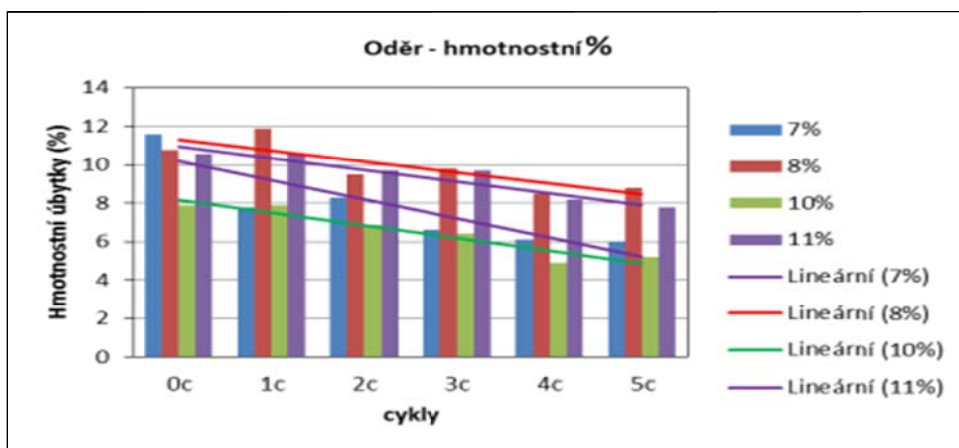


Graf 2: Průběh F_{max} v průběhu cyklů a vzorků

Cílem *testu oděru-vzdornosti* bylo posouzení odolnosti vzorků směsí proti oděru dle normy ČSN 62 1466. Obroušením vzorku na rotujícím válci (pokrytém smirkovým papírem) byl zjištěn hmotnostní úbytek materiálu v % u jednotlivých vzorků (celková dráha broušení 40m). Tyto byly procentuálně porovnány. Ze srovnání vyplynula odolnost pryže (vzorku) k tomuto druhu namáhání.



Obrázek 5: vzorky a aparatura pro test oděru-vzdornosti



Graf 3: výsledné změny hmotností po oděru-vzdornosti

Diskuse výsledků

V průběhu cyklů byly zjištěny změny recyklovaných bloků, které jsou sledovatelné v grafickém záznamu zkoušek. Ve všech testovaných parametrech lze sledovat postupné tuhnutí (tvrdnutí) směsi v závislosti na klima cyklech. Tento jev je sledovatelný bez ohledu na %směs adhezní směsi (adhezní směs nebyla určena z důvodu výrobního tajemství). Významných změn lze sledovat u přenosového útlumu, kde vyšší hodnoty cyklů ukazují vyšší rezonance ve vyšších frekvencích (nad 1000Hz).

V kombinaci s odolností vůči ozonovému stárnutí lze pro tyto recykláty najít uplatnění např. v povrchových úpravách protihlukových stěn (akustický stín a zdroj lze velmi dobře mapovat akustickou kamerou).



Obrázek 6: aplikace na protihlukových stěnách

Literatura

- [1] BOŽEK, František. Recyklace. 1. vyd. Vyškov: MoraviaTisk Vyškov, spol. s r.o., 2003, 202 s. ISBN 80-238-9919-8
- [2] BROWN, Roger. Physical Testing of Rubber. New York: NY: Springer, 2006, 387s. ISBN 10 0-387-28286-6.
- [3] SCHÄTZ, Miroslav. Zkoušení polymerů. VŠCHT Praha, 1988.

Poděkování

Na tomto místě bychom chtěli poděkovat společnosti GELPO s.r.o. (konkrétně panu Ing. Jaroslavu Gajdůškovi), která poskytla vzorky ve čtyřech základních adhezních modifikacích pro vybrané zkoušky.

Projekt CPS - This article was written with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project of the Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

Projekt CPS - This article was written with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of the Czech Republic, within the framework of the project CPS - strengthening research capacity (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/19.0409).

Projekt NPU - Práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504).

Wood Flour Surface Modification by Low-Temperature Plasma and its Characterization

Marian Lehocký^{1*}, Adriana Kovalčík²

¹Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic.

²Competence Centre for Wood Composites and Wood Chemistry (Wood K plus), Altenberger Straße 69, 4040 Linz, Austria

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: lehocky@post.cz, phone: +420 608616048; fax: +420 5766031444

Abstract

An oak wood flour was surface-modified by using non-thermal 40 kHz and 2,45 GHz plasma treatment. In order to evaluate the possible improvement of wood flour surface properties, the modification was performed with air as carrier gas. The untreated and treated samples were characterised by dynamic contact angle measurement and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The overall outcome indicated slight chemical and physical surface changes, which vary according to the reactor frequency.

1. Introduction

The aim of this work was to improve interfacial compatibility of lignocellulosic material with medical polymers to improve the physico-mechanical properties. As the main modification method was applied plasma treatment that is non-toxic and quick method able to modify surface energy of filler or polymer matrix. Surface modification can be achieved by several methods, i.e.: mechanical treatment, flame treatment, wet chemical etching by strong oxidizing acids, corona or plasma treatment [1-3]. The last listed method seems to be the most effective as well as environmental friendly. Plasma treatment of polymer materials in air as a carrier gas is an effective tool to modify the surface via incorporation of oxide containing groups onto the surface structure, i.e.: hydroxyl, carbonyl, carboxyl, ether, hydroperoxide, etc. Some of the groups are unstable and system leads to the reaction forming active radicals [4-6].

2. Materials and Methods

Technical oak wood flour (OWF) from sessile oak (*Quercus petraea*) with a particle size of 120 µm, was supplied as a gift from Lindner Mobilier s.r.o. Madunice, Slovakia. Chemically oak wood flour was composed from 29% of lignin, 41% cellulose, 23% hemicelluloses, 6% extractives and 1% ash. OWF was modified by the plasma treatment with a high frequency (HF 40 kHz) and microwave frequency (MW 2,45 GHz) (Diener Electronic, Germany), using duration of the treatment of 0.5, 2 or 5 min. The pressure and flow rate was 40 Pa and 20 sccm.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on treated and untreated samples in an XPS microprobe instrument PHI Versaprobe (Physical Electronics, USA). The base pressure in the XPS analysis chamber was $\approx 6 \times 10^{-8}$ Pa. The foils were irradiated

with X-rays over a 400 μm spot area with a monochromatic Al $K_{\alpha 1,2}$ radiation at 1.48 keV. The emitted photoelectrons were detected by a hemispherical analyser positioned at a take-off angle of 45°. Survey-scan spectra were acquired at a pass energy of 187.85 eV and 0.5 eV step resolution. The spectra were fitted using MultiPak v7.3.1 software from Physical Electronics, USA; which was supplied with the spectrometer.

The dynamic contact angle measurement was carried out in a Krüss K100 tensiometer (Krüss GmbH, Germany) by Washburn method fitted with a high precision balance. Ultra pure water and hexane were used as testing liquids. The contact angle evaluation experiments were carried out at 22 °C and 60% relative humidity.



Fig. 1.: Plasma reactor. A - microwave frequency (2.45 GHz) and B - high frequency (40 kHz)

3. Results and Discussion

Wettability

The wettability measurement was measured by means of water contact angle evaluation by tensiometer K100MK3 Krüss (Germany). So called Washburn method was used in order to obtain representative values of contact angles.

The results (Table 1) show an increase in wettability of wood flour after plasma treatment when initial water contact angle of untreated wood flour was 89,40° and after micro wave plasma treatment was 91,32° for the treatment duration of 30 s. The latter treatment led to the small increase up to the value of 91,50° for the treatment duration of 2 min. For high frequency discharge was such increase not observed what signifies the lower ability to modify the wood flour substrate. Anyway, also in case of this treatment some increase in water contact angle was observed.

Table 1: Water contact angles of measured samples

Sample	Water contact angle (°)
WF	89,40
WF-MW 0.5	91,32
WF-MW 2	91,44
WF-MW 5	91,50
WF-HF 0.5	89,80
WF-HF 2	89,88
WF-HF 5	89,90

X ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The XPS method was used to characterize the surface elemental composition before and after each treatment. XPS was conducted using TFA XPS Physical Electronics. The base pressure in the XPS analysis chamber was $\approx 6 \times 10^{-8}$ Pa. The samples were excited by X-rays over a 400- μm diameter spot area with a monochromatic $\text{Al}_{K\alpha 1,2}$ radiation at 1486.6 eV. The emitted photoelectrons were detected by a hemispherical analyzer positioned at a take-off angle of 45° . Survey-scan spectra were obtained at a pass energy of 187.85 and 0.4 eV step resolution. An electron gun was employed for surface neutralization. The elemental concentration analysis was performed over three different positions by MultiPak v7.3.1 software. The wood flour was pressed to pellets prior to the measurement. Such pellets were subjected to the analysis. Results of the elemental composition are listed in table 2.

Obtained results indicate, that oxygen content increased with the duration of plasma modification. Higher increase was observed for microwave discharge. The high frequency discharge modifies the surface properties of wood flour only slightly. The best indicator of the discharge ability to modify the wood flour substrate is oxygen content to carbon content ratio. It is clearly visible that value of O/C ratio significantly increased for microwave discharge treatment while for high frequency discharge modification is almost unchanged.

Table 2: Elemental composition of non-modified and plasma modified wood flour

Sample	Oxygen content (O %)	Carbon content (C %)	Nitrogen content (N %)	O %/C %
WF	24,6	73,7	1,7	0,334
WF-MW 0.5	28,4	69,7	1,9	0,407
WF-MW 2	28,7	69,2	2,1	0,415
WF-MW 5	28,9	69,0	2,1	0,419
WF-HF 0.5	25,3	73,0	1,7	0,347
WF-HF 2	25,5	72,7	1,8	0,351
WF-HF 5	25,5	72,7	1,8	0,351

4. Conclusions

It is possible to conclude that non-thermal air plasma is partially efficient tool for wood flour surface modification. The wood flour surface elemental composition changes slightly after using the surface treatment method as well as wettability.

Acknowledgements

This work was funded by the Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of Czech Republic, within the framework of project Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Author M. Lehocký would like to express his gratitude to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project no. LO1504). This work was financially supported by the Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research (OeAD-GmbH) (Project No. WTZ CZ 07/2015) and by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project No. 7AMB15AT014).

References

- [1] M. Lehocký , P.F.F. Amaral, P. St'ahel, M.A.Z. Coelho, A.M. Barros-Timmons, J.A.P. Coutinho, Surf. Eng. 24 (2008) 23.
- [2] M. Lehocký , A. Mráček, Czech. J. Phys. 56 (2006) B1277.
- [3] M. Mozetič, J. Phys. D-Appl. Phys. 44 (17) (2011) 174028.
- [4] M. Sowe, I. Novak, A. Vesel, I. Junkar, M. Lehocký , P. Saha, I. Chodak, Int. J. Polym. Anal. Charact. 14 (2009) 641.
- [5] A. Doliska, M. Kolar, Mater. Technol. 45 (2011) 275.
- [6] U. Maver, T. Maver, A. Znidarsic, Z. Persin, M. Gaberscek, K. Stana-Kleinschek, Mater. Technol. 45 (2011) 259.

Zlepšení elektrických a optických vlastností organických světlo-emitujících diod

Ševčík Jakub⁺, Urbánek Pavel⁺, Šuly Pavol⁺, Urbánek Michal⁺, Mašlik Jan⁺, Antoš Jan⁺,
Kuřitka Ivo⁺*

*⁺ Centrum polymerních systémů, Univerzitní Institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Tr.
Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika*

** urbanek@cps.utb.cz*

Enhanced electrical and optical properties of organic light emitting devices

Sevcik Jakub⁺, Urbanek Pavel⁺, Suly Pavol⁺, Urbanek Michal⁺, Maslik Jan⁺, Antos Jan⁺,
Kuritka Ivo⁺*

*⁺ Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Tr. Tomase
Bati 5678, 760 01 Zlín, Czech Republic*

** urbanek@cps.utb.cz*

Abstract

This work deals with a polymer blend applicable in organic electronics in form of thin films. A study of modification of active layer in an OLED device was carried out. The modification was done by preparation of a blend of two conductive polymers which form a host-guest system. The influence of modification of the active layer on electroluminescence performance of prepared OLED was investigated. Achieved results were discussed and interpreted with respect to physical principles of observed phenomena.

1. Introduction

Recently, organic light-emitting diodes (OLEDs) have been extensively studied for potential applications such as transparent and flexible display, lighting systems in advertisement and/or in emergency lighting. The basic OLED structure consists of one or more organic films between two electrodes, one of which must be transparent [1]. In conventional OLEDs, the work function of the cathode must be minimized to increase the efficiency of electron injection at the cathode/organic interface, and the work function of the anode must be high enough to increase the efficiency of hole injection at the anode/organic interface [2]. Understanding of processes occurring at the interface between the anodes and the overlying organic layers is a crucial to obtain high performance of the devices. The anode/organic interfaces can be modified and its properties can be enhanced by introducing buffer layers, electron injection layers and hole transport layers in proper sequence between electrodes and

active layer. Another way to improve the structural stability of these organic layers is to use polymer materials instead of molecular ones, so called polymer light emitting diodes (PLED). Conjugated polymers are a good choice because they provide in principle both good charge transport and high quantum efficiency for the luminescence also. Moreover, electrical properties of conjugated polymers can be very easily improved by high level of chemical or physical doping [3, 4], which can influence the luminescence of this kind of materials too.

Polymer light-emitting diodes (PLEDs) have attracted considerable attention recently because of their suitability for wet-process fabrication of flexible, large-area flat panel displays [5]. The device performance of PLEDs has been improved continuously since its discovery. The emission efficiency of PLEDs depends mainly on injection and transport capability of electrons and holes, from cathode and anode, respectively, and appropriate charge carrier recombination ratio in the emitting layer [6]. For most emitting materials, however, holes are much more readily injected and transported in polymers than electrons. This usually leads to reducing carrier recombination ratio and inevitable lowering of device efficiency. Therefore, a good balance in carrier injection and transport is a crucial requirement for highly efficient PLEDs [7].

One approach how to obtain stable and high performance devices is to use blends of several conjugated polymers [8]. Systems consisting of a wide energy band gap host material doped by an emitter generally show increased performance compared to the device made from neat host material. Emitting diodes (PLEDs) using this host/guest systems show higher efficiency, lower lasing threshold or a wider tuning range [9]. In single component PLED's, singlet and triplet excitons are generated by charge carrier recombination at the ratio 1:3. In fluorescent materials the emission from forbidden triplet state recombination is very weak and the triplet energy is efficiently converted to heat by non-radiative relaxation. Based on this, using of blend systems with prevailing formation of singlet states with allowed radiative transitions is more favourable [10, 11].

In this work, we prepared a physical blend consists of poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) and poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) for use as an active layer in PLED device, where the increase of singlet states concentration could be achieved by setting of appropriate thickness of active layer, which can cause better recombination of electron-hole pairs and

energy transfer between two contents of polymer blend and thus could be supported effect called triplet-triplet annihilation (TTA) could be supported.

2. Experiment

In Figure 1, PLED fabrication process is depicted. Thin films were deposited on the ITO patterned glass substrate by the spin coating method using spin coater Laurell WS-650-MZ-23NPP. HTL (hole transport layer) was prepared from PEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) purchased from Heraeus (Clevios™ P AI 4083) which was filtered prior to use through a 0.45 μm PVDF filter. Active layers were deposited from 1% solutions of polymer blend MEH-PPV and F8BT with weight ration 1:1 in toluene/chloroform. MEH-PPV (with $M_n = 40,000-70,000$) and F8BT (with $M_n = 17,000-23,000$), were obtained from Sigma-Aldrich. ETL (electron transport layer) was prepared from EtOH/MetOH solution of ZnO nanoparticles purchased from Sigma-Aldrich. Aluminium cathode was sputtered by Quorum Technologies Q300TT sputter-coater. Electroluminescence spectra were measured on UV/VIS spectrometer Avantes Avaspec with integration sphere. Current/voltage characteristics were obtain by multimeter HP 34401A and power supply system HP 6038A and using developed software

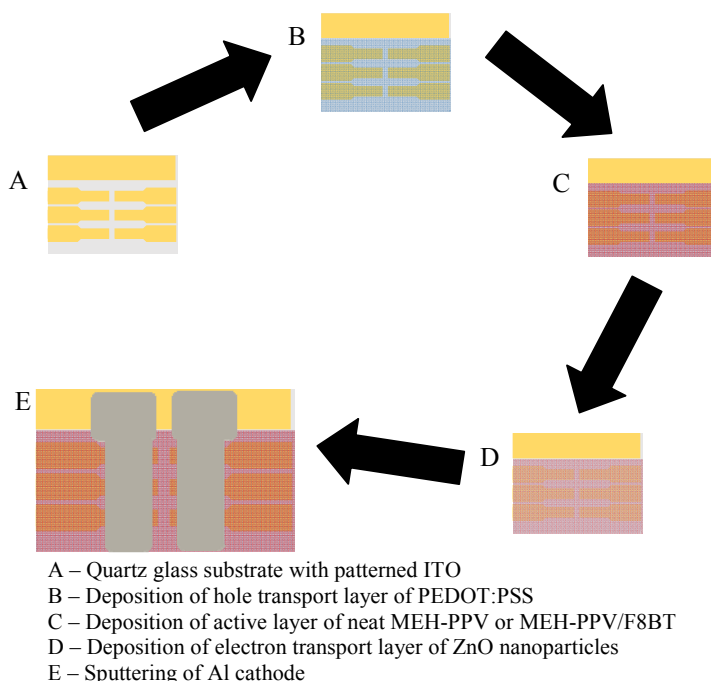


Figure 1 – Scheme of device preparation

3. Results and discussion

Figures 2A – 6A show dependences of electroluminescence spectra of prepared devices in the beginning of measuring and at the end. Figures 2B – 6B show electroluminescence decay of

prepared devices. Figure 6 shows current-voltage characteristic of prepared polymer light emitting diodes.

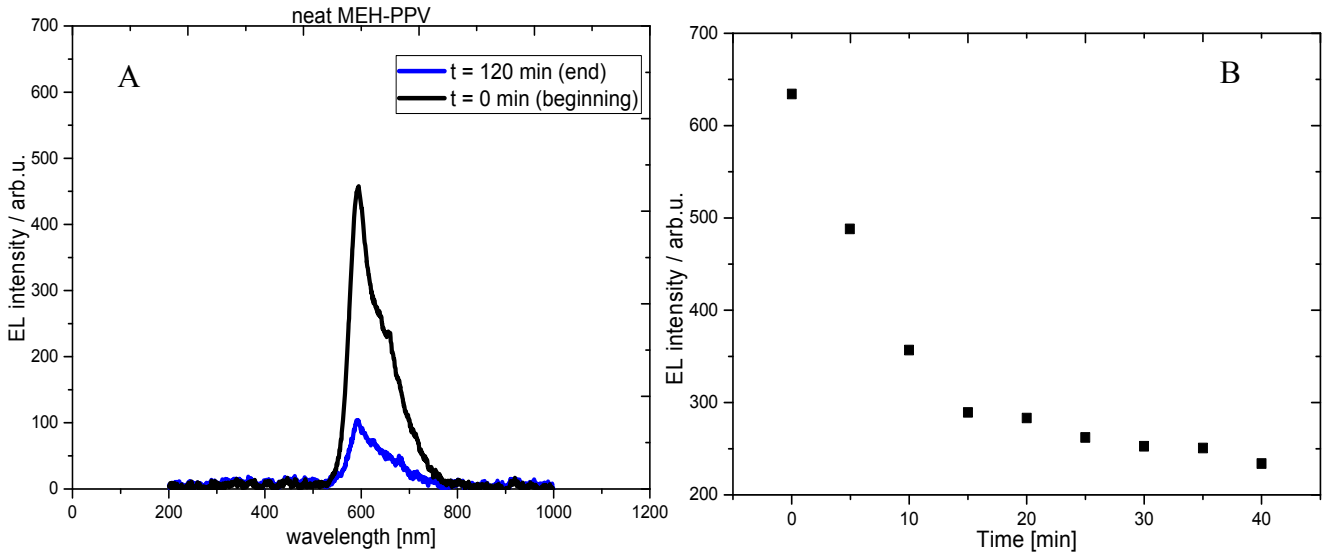


Figure 2 – Electroluminescent spectra of device with neat MEH-PPV with active layer 120 nm thick
A – Intensity of electroluminescence
B – Electroluminescence decay

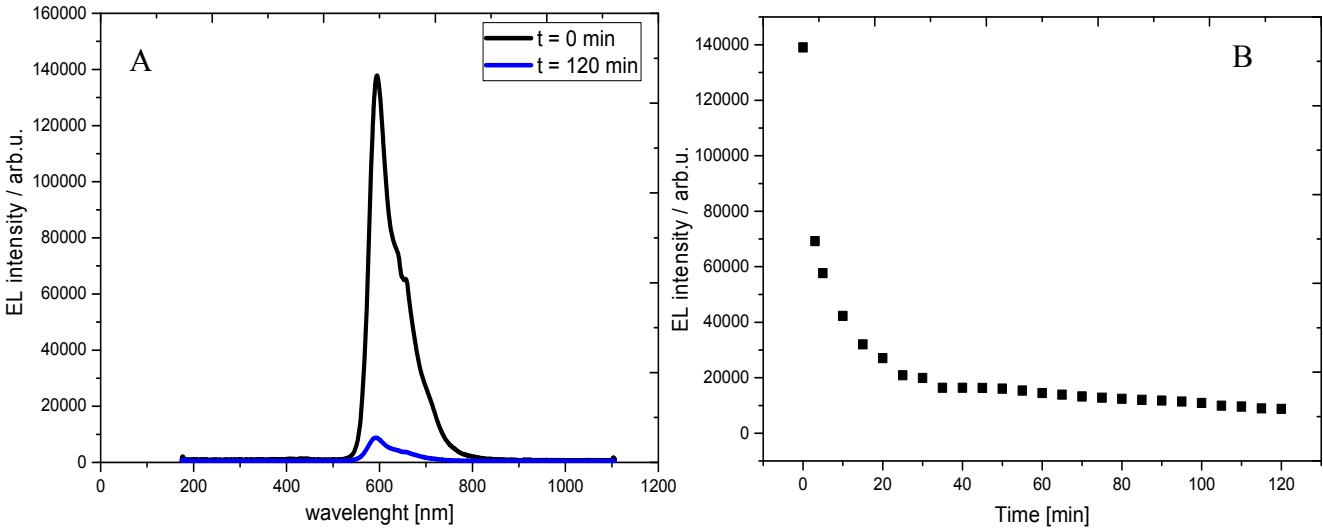


Figure 3 – Electroluminescent spectra of device with polymer blend MEH-PPV/F8BT with active layer 45 nm thick
A – Intensity of electroluminescence
B – Electroluminescence decay

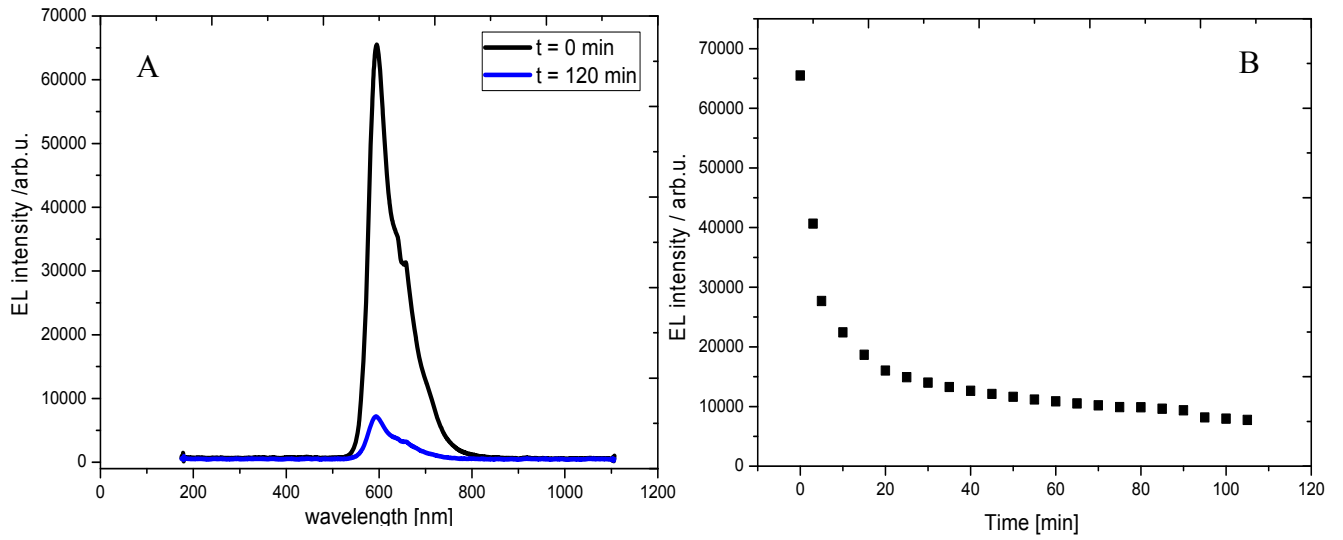


Figure 4 - Electroluminescent spectra of device with polymer blend MEH-PPV/F8BT with active layer 55 nm thick

A – Intensity of electroluminescence

B – Electroluminescence decay

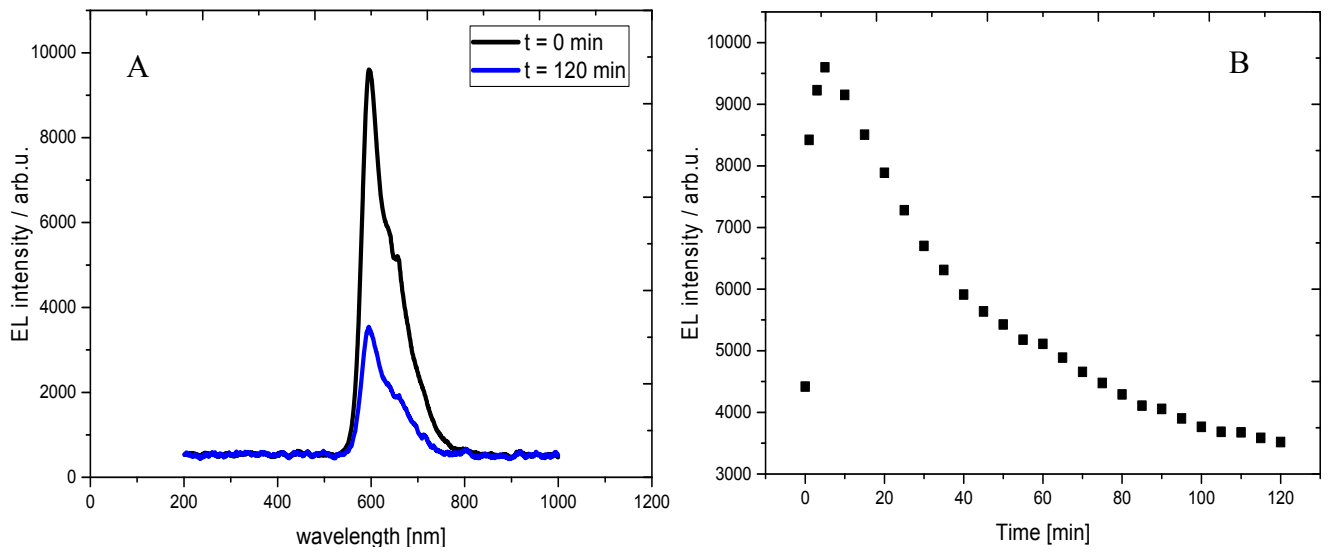


Figure 5 - Electroluminescent spectra of device with polymer blend MEH-PPV/F8BT with active layer 61 nm thick

A – Intensity of electroluminescence

B – Electroluminescence decay

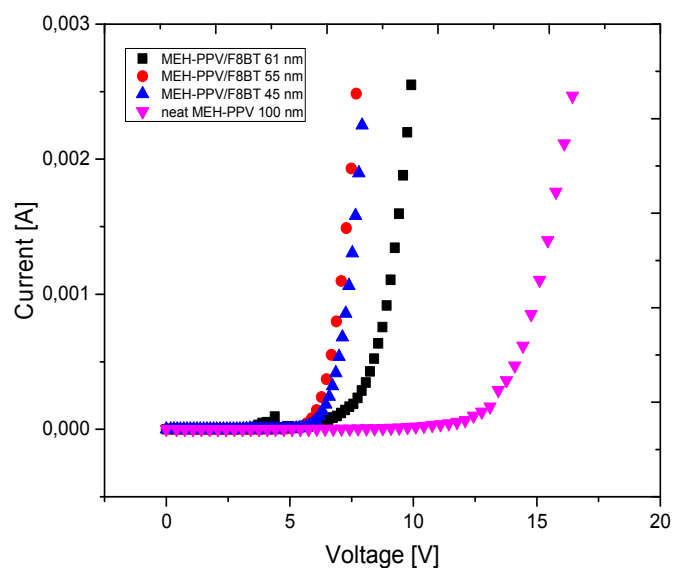


Figure 6 – Current/voltage characteristic of all devices

In Table 1, the initial and after 2 hours performance values of EL are summarized.

Table 1 – Measured values of EL on fresh device and after 2 hours performance and opening voltage of devices.

Active layer (thickness)	EL intensity of fresh PLED device [arb.u.]	Relative EL intensity of fresh PLED related to neat MEH-PPV device [%]	EL intensity of PLED device after 2 hours of lighting [arb.u.]	Relative EL intensity of PLED after 2 hours of lighting related to fresh neat MEH-PPV device EL intensity (630 arb.u.) [%]	Opening voltage [V]
MEH-PPV (120 nm)	630	100	233	37	14,1
Blend (61 nm)	9600	1514	3500	555	8,4
Blend (55 nm)	65500	10328	4400	689	6,7
Blend (45 nm)	139000	21927	8800	1384	6,4

The results confirm the improvement of performance of polymer light emitting devices with active layer from novel blend compare to devices with active layer from neat MEH-PPV.

Using active layer from polymer blend, high initial EL values are achieved; EL is higher in some orders. It was observed that after two hours performance, the EL value of blend devices is still higher in several orders related to device with neat MEH-PPV.

In case of using the polymer blend, active layer has the thickness ranging from 45 to 60 nm. It is two times thinner than active layer from neat MEH-PPV. From this point of view, thinner active layer is more favourable, because the probability the emitted photon will be reabsorbed is lower. On the other hand, probability the electron-hole pair will recombine in active layer decreases with decreasing thickness of active layer. Critical thickness to avoid reabsorbing effects for OLED devices gets around 100 nm [12]. In case of blend active layer we are safely under this critical value. It must be pointed out, that it was not possible prepare thinner pure MEH-PPV active layers from the solution at given concentration which was kept constant for all samples together with all other processing parameters.

Aside the active layer thickness, the improvement of prepared PLED devices can be explained by effective creation of host-guest system [9-13], where the excitations (excitons formation) realize on both polymers. However, overlapping of absorption bands of MEH - PPV and emission bands of F8BT causes the energy transfer from F8BT to MEH-PPV (confirmed by same shape of EL spectra – emission channel is on MEH-PPV). This suggests that we can expect the change of the ratio between singlet and triplet states, where the population of singlet states is higher in active layer from blend material and thus the EL of these devices is higher.

On the other hand, the EL decay seems to be faster in case of blended active layer but the EL intensity remain still much higher after 2 hours of the devices' performance being higher in several orders of magnitude than in case of neat MEH-PPV active layer. Here the thickness of active layer can have an adverse effect, because the thinner film the more it is vulnerable to thermal degradation due to Joule heating.

Our host-guest system can compete with block copolymers because the band structure may be tuned in the same manner to increase the parameter $\eta_{S/T}$, (ratio between singlet and triplet states) [13] while the blend preparation is much less time and cost demanding than preparation of block copolymers by chemical synthesis. This increase of PLED efficiency is mainly caused by rising of.

Conclusion

To summarize, we have prepared a series of polymer light emitting devices. The PLED with active layer from MEH-PPV was set as a reference to which devices made with active layer from novel blend material were compared. The results show significant improvement in EL intensity which could be explained as a success in making a good working host-guest system, where the ratio between singlet and triplets states is truly enhanced. The work can contribute to the field of PLED preparation technology, as we have demonstrated preparation of an easily processable polymer blend material for active layers.

Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic – Program NPU I (LO1504).

This work was supported by Internal Grant Agency of Tomas Bata University in Zlin (Grant Number: IGA/CPS/2016/007).

References

- [1] - UOYAMA, Hiroki, Kenichi GOUSHI, Katsuyuki SHIZU, Hiroko NOMURA a Chihaya ADACHI. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* [online]. 2012, **492**(7428), 234-238 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1038/nature11687. ISSN 0028-0836.
- [2] - KIM, H., J.S. HORWITZ, W.H. KIM, A.J. MÄKINEN, Z.H. KAFABI a D.B. CHRISEY. Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films* [online]. 2002, **420-421**, 539-543 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00836-2. ISSN 00406090
- [3] - MAZUR, Michal, Danuta KACZMAREK, Jaroslaw DOMARADZKI, Damian WOJCIESZAK, Shigeng SONG a Frank PLACIDO. Influence of thickness on transparency and sheet resistance of ITO thin films. In: *The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems* [online]. IEEE, 2010, s. 65-68 [cit. 2016-02-29] DOI: 10.1109/ASDAM.2010.5666348. ISBN 978-1-4244-8574-1.
- [4] - P., Goutham Raj, Sandhya Rani V., Anil KANWAT a Jin JANG. Enhanced organic photovoltaic properties via structural modifications in PEDOT: PSS due to graphene oxide

doping. *Materials Research Bulletin* [online]. 2016,**74**, 346-352 [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.10.044. ISSN 00255408

[5] - R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Loglund, W. R. Salaneck, *Nature* 1999, **397**, 121–128.

[6] - Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications; K. Mullen and U. Scherf, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.

[7] - CHOU, Sheng-Ying a Yun CHEN. Hole-buffer polymer composed of alternating p - terphenyl and tetraethylene glycol ether moieties: Synthesis and application in polymer light-emitting diodes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2016, **54**(6), 785-794 [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1002/pola.27911. ISSN 0887624x

[8] - TEKIN, Emine. Influences on the white emission and stability of single layer electroluminescent devices. *Journal of Luminescence* [online]. 2013, **144**, 69-73 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.06.042. ISSN 00222313.

[9] – LEHNHARDT, Marcus, Thomas RIEDL, Torsten RABE a Wolfgang KOWALSKY. Room temperature lifetime of triplet excitons in fluorescent host/guest systems. *Organic Electronics* [online]. 2011,**12**(3), 486-491 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.12.017. ISSN 15661199.

[10] - GANZORIG, Chimed a Masamichi FUJIHIRA. A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet–triplet annihilation in organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters* [online]. 2002, **81**(17), 3137- [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1063/1.1515129. ISSN 00036951.

[11] - KONDAKOV, D. Y., T. D. PAWLIK, T. K. HATWAR a J. P. SPINDLER. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* [online]. 2009, **106**(12), 124510- [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1063/1.3273407. ISSN 00218979.

[12] - FAHLMAN, M. a W.R. SALANECK. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. *Surface Science* [online]. 2002, **500**(1-3), 904-922 [cit. 2016-03-31]. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01554-0. ISSN 00396028.

[13] - BRÜTTING, Wolfgang a Chihaya ADACHI (eds.). *Physics of organic semiconductors. 2nd completely new rev. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. ISBN 3527410538.*

Změkčovadla ve vinylových podlahových krytinách

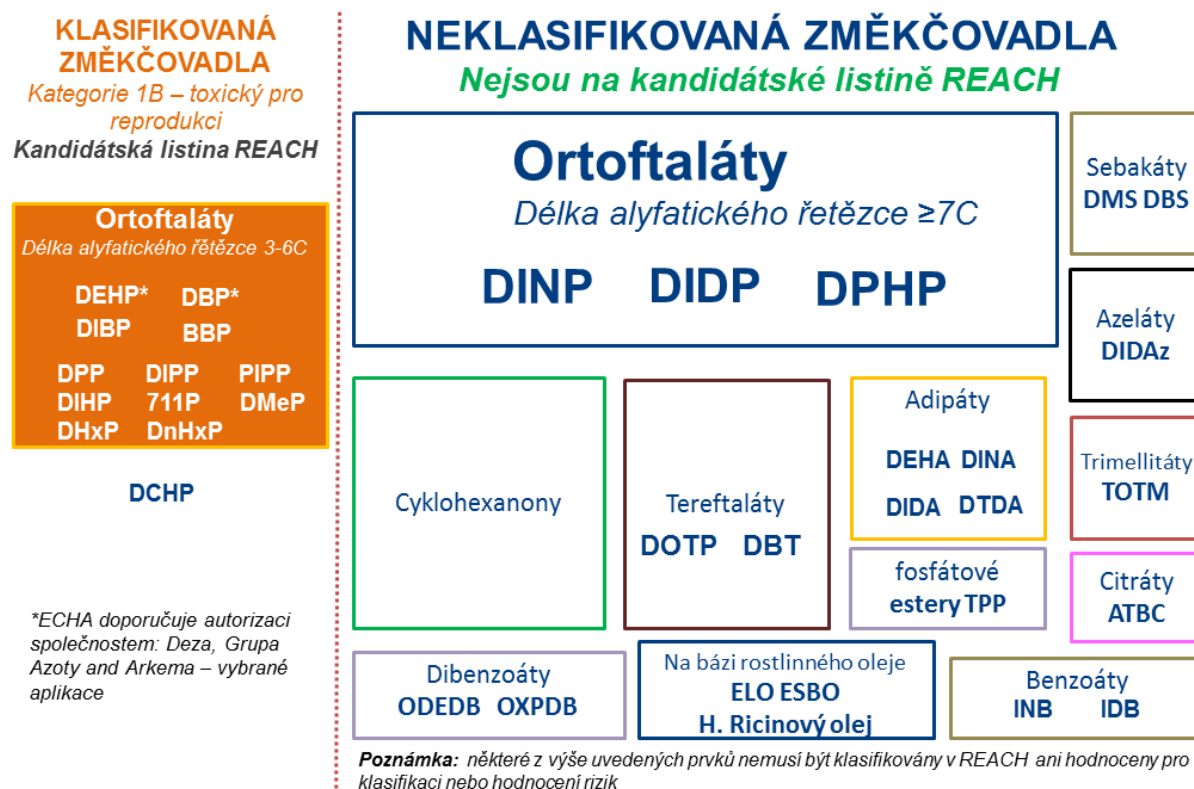
Marek Šindelář

* *Fatra a.s., třída Tomáše Bati 1541, 763 61 Napajedla*

Úvod

Fatra a.s. je tradičním českým výrobcem výrobků pro stavebnictví na bázi PVC. Produkty do stavebnictví zahrnují hydroizolační fólie, podlahoviny, lišty a profily. Fatra jako ostatní výrobci produktů z PVC reaguje na měnící se legislativní požadavky i názory odborných organizací týkající se vlastností a bezpečnosti svých produktů. Již řadu let je předmětem zájmu hodnocení použití změkčovadel, zejména ftalátů, z pohledu jejich účinku na zdraví a životní prostředí.

Změkčovadla se z 80–90 % používají při výrobě měkčeného PVC. Jsou to významné funkční látky, které mění fyzikální vlastnosti PVC a dávají tak nové možnosti jeho uplatnění z hlediska pružnosti a odolnosti. Ročně se globálně spotřebuje přibližně 6 milionů tun změkčovadel, z nichž evropská spotřeba činí více než 1,2 milionu tun. Rozdělení změkčovadel ukazuje Obr. 1.



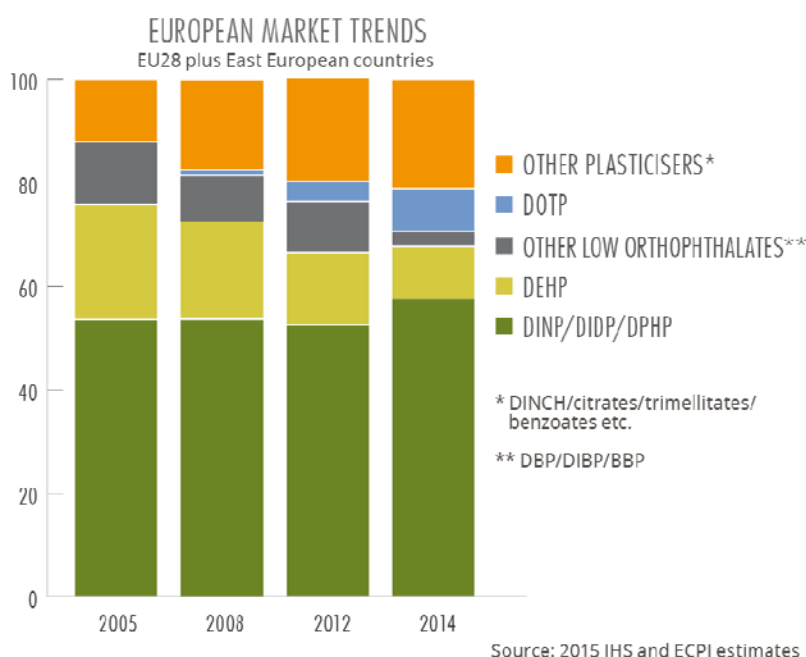
Obr. 1: Přehled změkčovadel, převzato z [1]

Nejvíce využívanými změkčovadly jsou ftaláty. Obecný pojem ftaláty zahrnuje skupinu cca 40 syntetických chemických látek odvozených od kyseliny ftalové (**estery kyseliny ftalové**). Chemická struktura ftalátů zahrnuje struktury typu **ortho**, **metha**, **para**. Nejpoužívanější jsou ortho-ftaláty, přehled nejznámějších ukazuje tabulka 1.

Tab. 1: Přehled nejznámějších orthoftalátů

Název	Zkratka	CAS číslo
Benzyl butyl phthalate (BBP)	BBP	85-68-7
Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	DEHP	117-81-7
Di(2-Propyl Heptyl) phthalate (DPHP)	DPHP	53306-54-0
Di(n-octyl) phthalate (DNOP)	DNOP	117-84-0
Diisobutyl phthalate (DIBP)	DIBP	84-69-5
Diisodecyl phthalate (DIDP)	DIDP	68515-49-1
Diisononyl phthalate (DINP)	DINP	28553-12-0
Diisooctyl phthalate (DIOP)	DIOP	27554-26-3
Di-n-butyl phthalate (DBP)	DBP	84-74-2
Di-n-hexyl phthalate (DNHP)	DNHP	84-75-3

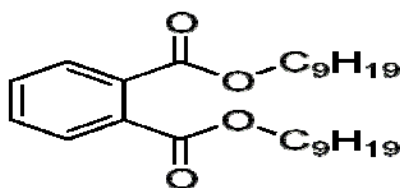
Z hlediska spotřeby představují v Evropě největší skupinu ftaláty s vysokou molární hmotností, zastoupené DINP/DIDP/DPHP, což dokumentuje Obr. 2.



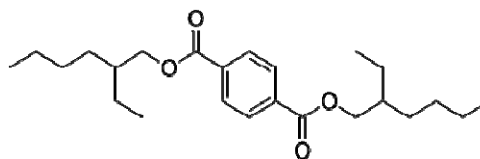
Obr. 2: Evropský trh ftalátů, převzato z [1]

Další podskupinou změkčovadel jsou tereftaláty (odvozeny od **esterů kyseliny tereftalové**), které jsou označovány jako „neftalátová“ změkčovadla. Patří sem di-iso-butyl-terephthalate (DBT) a di-octyl-terephthalate (DOTP nebo také DEHTP). Nabízí dobrou výkonnost při nízkých teplotách, lepší odolnost vůči extrakci v mýdlové vodě a nízkou těkavost. Obecně však vykazují nižší míru kompatibility s PVC než orthoftaláty.

DINP, ortoftalát,
ester kyseliny ftalové



DOTP, tereftalát,
ester kyseliny tereftalové



Obr. 3: Porovnání struktury ftalátových a „neftalátových“ změkčovadel

Ftalátová změkčovadla mají širokou škálu využití, byla proto podrobena rozsáhlému testování na možné zdravotní a environmentální účinky a patří mezi nejvíce zkoumané chemické látky. Všechna hlavní změkčovadla na bázi ftalátů (DINP, DIDP, DEHP, DBP a BBP) byla předmětem komplexního posouzení rizik Evropské unie provedených v rámci nařízení EU 793/93. Současné poznatky ukazují, že akutní toxicita ftalátů je nízká. Nemají mutagenní účinek, nejsou řazeny mezi karcinogeny. Hlavní zdravotní rizika spočívají v porušení hormonální rovnováhy. Některé ortho-ftaláty jsou klasifikovány jako endokrinní disruptory (kat. 1 nebo 2, DEHP, DBP a BBP).

V Evropě je bezpečné používání změkčovadel povoleno dle nařízení (ES) č. 1907/2006 REACH, které je základním legislativním požadavkem. Příloha XVII nařízení REACH omezuje použití šesti ftalátů.

Tab. 2: Ftaláty s omezeným použitím podle Přílohy XVII nařízení (ES) č. 1907/2006 REACH

Ftaláty	Omezení dle REACH, Příloha XVII
DEHP, DBP, BBP	Nesmí se používat (uvádět na trh) jako látky nebo ve směsích v koncentraci > 0,1 % hmot. v měkčených plast. materiálech sloužících k výrobě hraček a předmětů pro péči o děti .
DINP, DIDP, DNOP	Nesmí se používat jako látky nebo ve směsích v koncentraci > 0,1 % hmot. v měkčených plast. materiálech sloužících k výrobě hraček a předmětů pro péči o děti, které děti mohou vkládat do úst .

V lednu 2014 Evropská komise dokončila přezkoumání omezení ve vztahu k DINP a DIDP. Na základě hodnocení Evropské chemické agentury (ECHA) bylo konstatováno, že neexistují žádná nepřijatelná rizika pro jiné předměty než hračky a výrobky pro děti, které mohou děti vkládat do úst (nařízení (EU) 2015/326 ze dne 2. března 2015). DINP a DIDP jsou proto považovány za bezpečné pro použití ve všech běžných spotřebitelských aplikacích.

Přestože **neexistují legislativní omezení pro použití ftalátů ve stavebnictví**, zájem odborné i laické veřejnosti o tuto problematiku pokračuje. Někteří výrobci podlahových krytin na bázi PVC v nedávné době přešli k použití tzv. neftalátových typů změkčovadel. V současné době se jedná spíše o strategické rozhodnutí obchodní a marketingové povahy, směřující k vylepšení environmentálního profilu produktu jako celku.

Fatra a.s. používala v posledních letech k výrobě podlahových krytin DINP. Rozhodnutí, zda toto změkčovadlo nahradit za změkčovadla tzv. neftalátového typu, předcházelo rozsáhlé testování.

Experimentální část

Základní požadavky při náhradě ftalátových změkčovadel lze shrnout následovně:

- nesmí zhoršovat fyzikálně-mechanické ani jiné garantované vlastnosti konečného produktu (např. zhoršovat bilanci organických těkavých látek)
- nesmí způsobovat těžkosti při zpracování
- nesmí významně zhoršovat ekonomiku výroby i hotového produktu.

Průběh testování:

- Porovnání „neftalátových“ změkčovadel se standardem při stejném dávkování.
- K testování byli vybráni tyto zástupci: fólie PODKLAD PK B201 a fólie TRANSPARENT PK.

1. Seznam laboratorních zkoušek, laboratorních zařízení a norem pro měření

Tab. 3: Laboratorně zkoušené vlastnosti na zkušebních tělesech

Název zkoušky	Zařízení	Metoda, norma
Tepelná stabilita – pásková metoda	Laboratorní dvouválcový kalandr T1 = 170 °C, T2 = 170 °C, t = 10 minut	Interní předpis
Dynamická tepelná stabilita (30 min.)	Laboratorní dvouválcový kalandr T1 = 170 °C, T2 = 170 °C, t = 5, 10, 15, 20, 25, 30 min.	Interní předpis
UV stabilita	QUV-B testr, 500 h, barevná změna HunterLab	ČSN EN ISO 4892, Interní předpis
Vzhled, odstín, kvalita povrchu, transparence	Měření barev – Ultrascan PRO – podložka bílá	ČSN 64 6210 čl. 12, 13 ČSN 01 1718, ČSN EN 10 105 – AO 2
Tvrdość ShD/23 °C	Tvrdoměr ShD	ČSN EN ISO 1183-1 imerzní metoda
Hustota – imerzní metoda (g/cm ³)		ČSN EN ISO 1183-1
Tažnost (%)		ČSN EN ISO 527-1, 3
Mrazuvzdornost (°C)		ISO 974
Těkavé látky (% , 125 °C/2h)	24 hodin kondicionace (23 °C), zvážení vzorku, sušárna – 2 hod, 125 °C, 0,5 hod. kondicionace (23 °C), zvážení vzorku	ČSN 64 0311, Interní předpis
FT-IR	FT-IR spektrometr Nicolet 308	ČSN EN 14372, Interní předpis
Reologie	Plastograf Haake - Rheodrive 16 + Rheomix OS +Planetmix 500 OS T=150°C, 30 ot/min, 80 g	Interní postup

2. Hodnocení samotných změkčovadel – analytická data

Tab. 4: Přehled základních vlastností testovaných změkčovadel

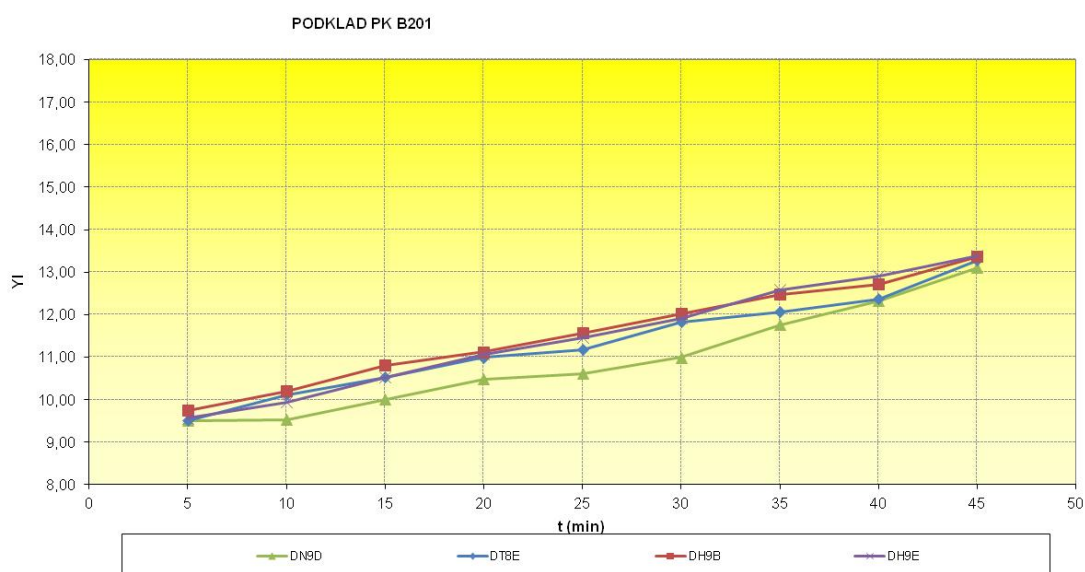
Název změkčovadla	Hustota (g/cm ³)	Bod varu (°C)	Barva (Hazen) (max.)	Molekulová hm.	Vzorec	Sorpce do PVC	Odpařivost 160 °C/2h
DN9D	0,972–0,974	>300	50	418,61	C26H42O4	25,02 %	0,09 %
DT8E	0,983–0,988	375	15	390,56	C24H38O4	24,62 %	0,13 %
DH9B	0,944–0,954	240–250	40	424,66	C26H48O4	23,39 %	0,18 %
DH9E	0,95	394		424,66	C26H48O4	22,97 %	0,17 %

3. PODKLAD PK B201

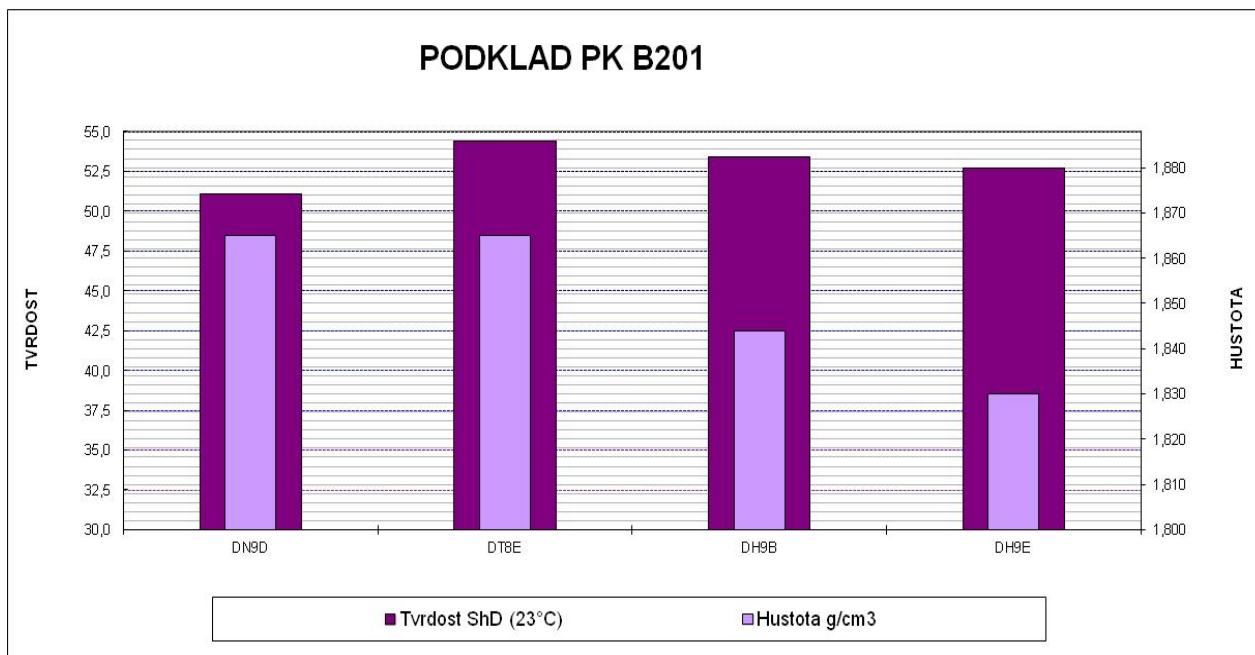
- Na laboratorním dvouválci byla připravena standardní receptura pro Podkladní PK B201, želatinace probíhala při 170 °C po dobu 10 min, tloušťka fólie 0,40 mm.
- Jako standardní změkčovadlo bylo použito ftalátové změkčovadlo s laboratorním označením DN9D, které bylo porovnáváno s „neftalátovými“ změkčovadly s laboratorním označením DT8E, DH9B a DH9E.

Tab. 5: Přehled vlastností testovaných změkčovadel v receptuře Podkladní PK B201

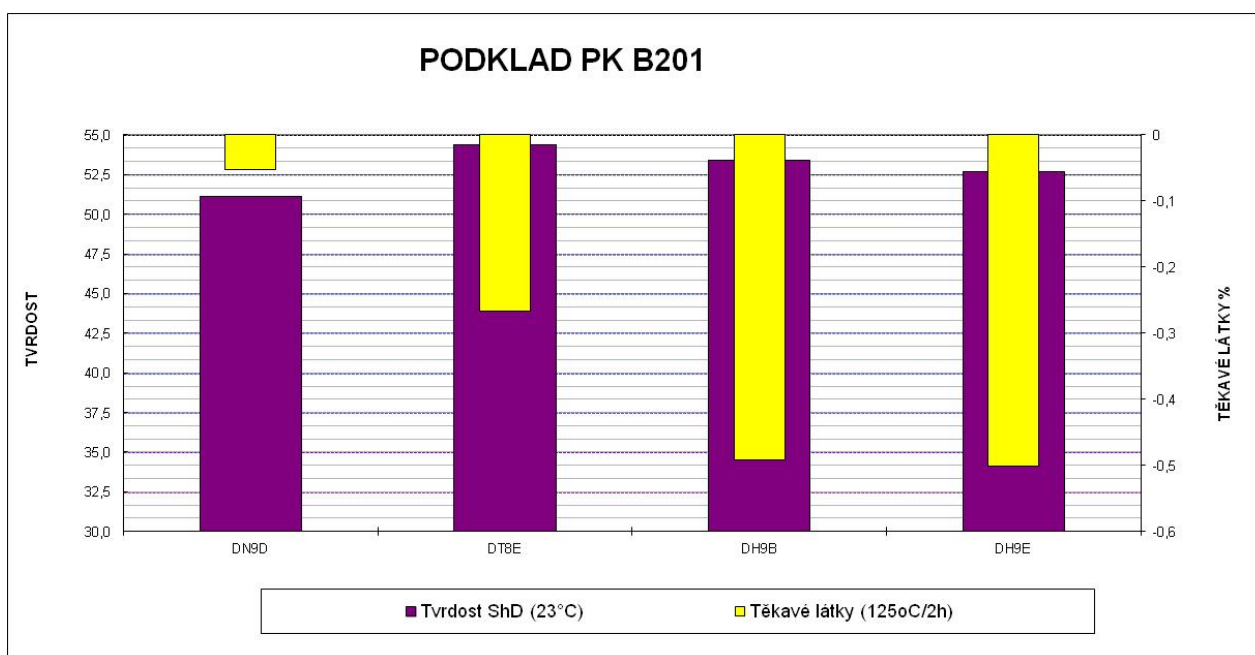
PODKLAD PK B201	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
phr změkčovadlo	41,509	41,509	41,509	41,509
phr stabilizátor	1,887	1,887	1,887	1,887
Tvrdość ShD (23 °C)	51,1	54,4	53,4	52,7
Hustota g/cm ³	1,865	1,865	1,844	1,830
Dynamická stabilita (45 min)	Obr. 4	Obr. 4	Obr. 4	Obr. 4
Těkávé látky (125 °C/2h)	-0,052	-0,266	-0,492	-0,501
Lepení či vykvétání na válce	standard. chování	standard. chování	standard. chování	standard. chování
Charakter zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu



Obr. 4. PODKLAD PK B201 – dynamická tepelná stabilita (2V kalandr 170 °C, 5–45 min.)



Obr. 5: PODKLAD PK B201 – tvrdost, hustota



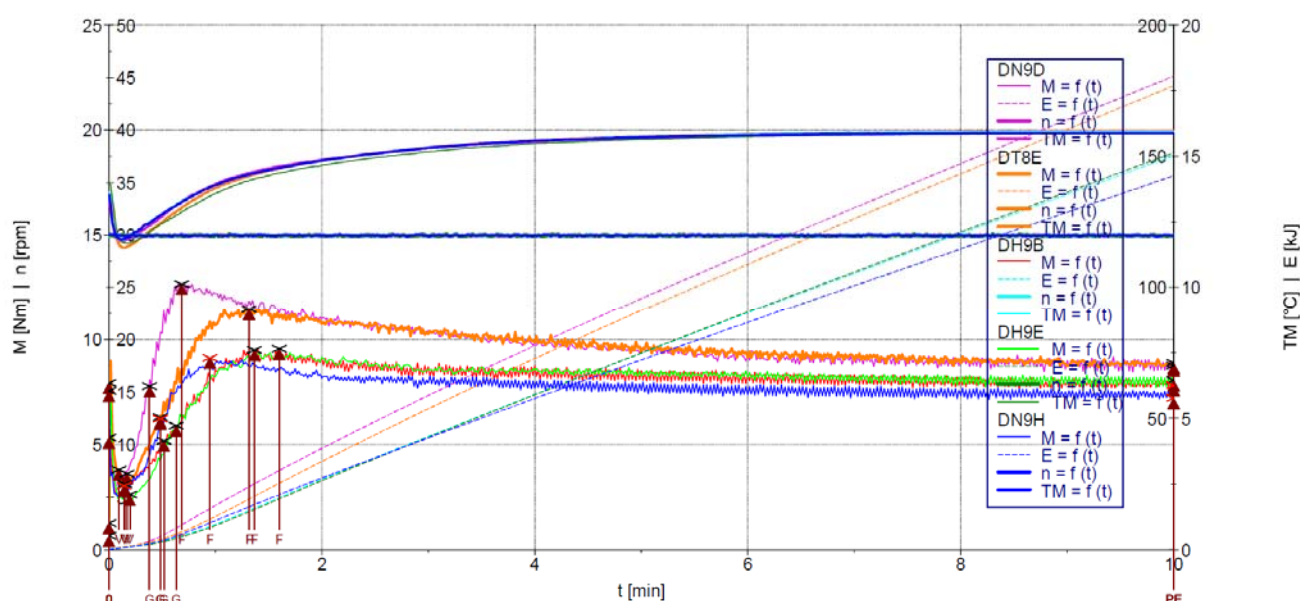
Obr. 6: PODKLAD PK B201 – tvrdost, těkavé látky

Tab. 6: PODKLAD PK B201 Reologie (Plastograf Haake) – zkušební receptura

PODKLAD PK B201	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
SF (substituční faktor) vůči DOP	1,05	1,05	1,07	1,07
phr změkčovadla	41,509	41,509	42,586	42,586
Tvrđost ShD (23 °C)	43,8	47,7	46,9	46,9

Tab. 7: PODKLAD PK B201 – výsledky reologie

150°C, 80 g, 30 ot, 10 min	Tvrdost 23 °C	Plastifikační čas			Rychlost disipace energie
PODKLAD B201			F		V-F
	(ShD)	(Min)	(N*m)	(°C)	(Kj* min ⁻¹)
DN9D	43,8	0,683	12,660	132,7	1,506
DT8E	47,7	1,317	11,450	142,4	1,630
DH9B	46,9	1,600	9,540	145,6	1,358
DH9E	46,9	1,367	9,490	141,3	1,236



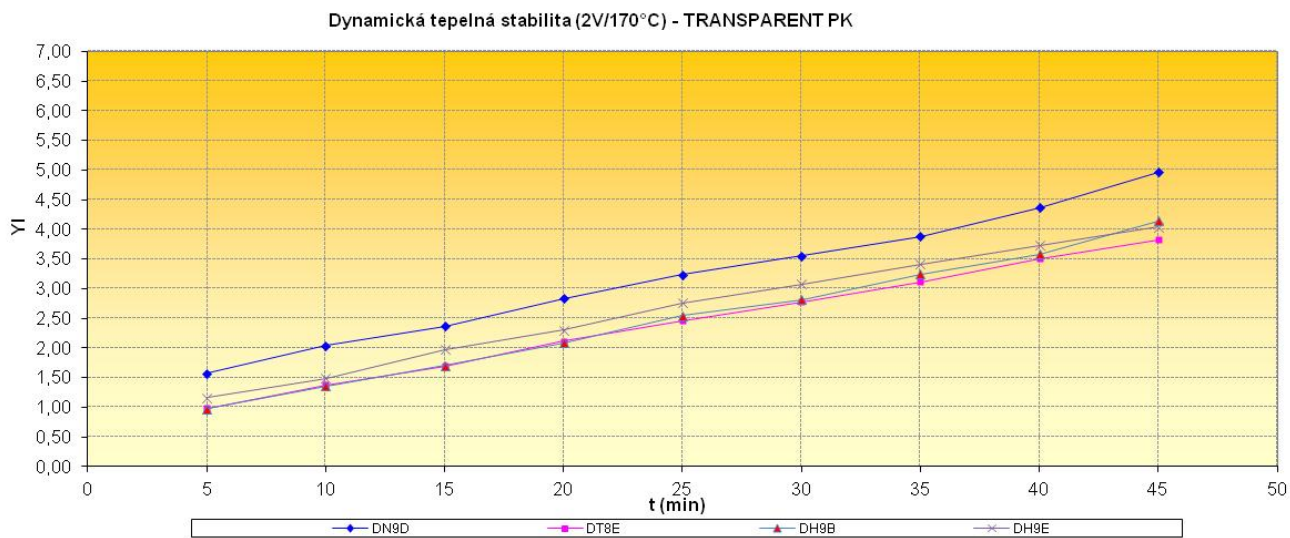
Obr. 7: PODKLAD PK B201 – graf reologických křivek

4. TRANSPARENT PK

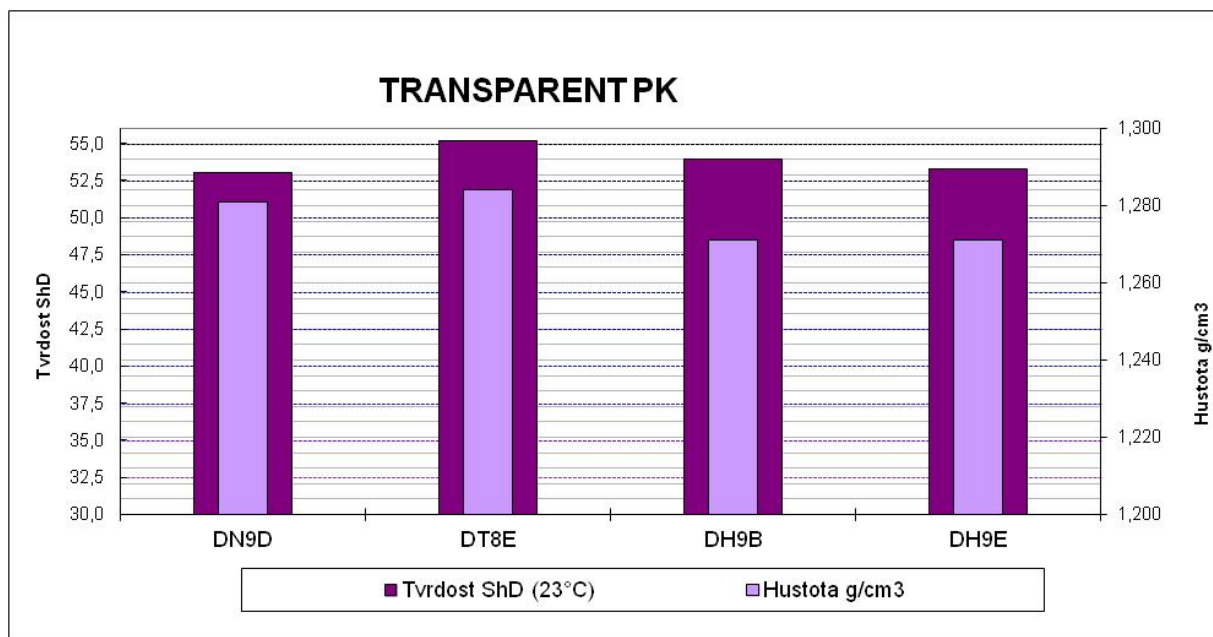
- Na laboratorním dvouválci byla připravena standardní Transparentní PK receptura, želatinace probíhala při 170 °C po dobu 10 min, tloušťka fólie 0,40 mm.
- Jako standardní změkčovadlo bylo použito ftalátové změkčovadlo s laboratorním označením DN9D, které bylo porovnáváno s „neftalátovými“ změkčovadly s laboratorním označením DT8E, DH9B a DH9E.

Tab. 8: Přehled vlastností testovaných změkčovadel v receptuře Transparent PK

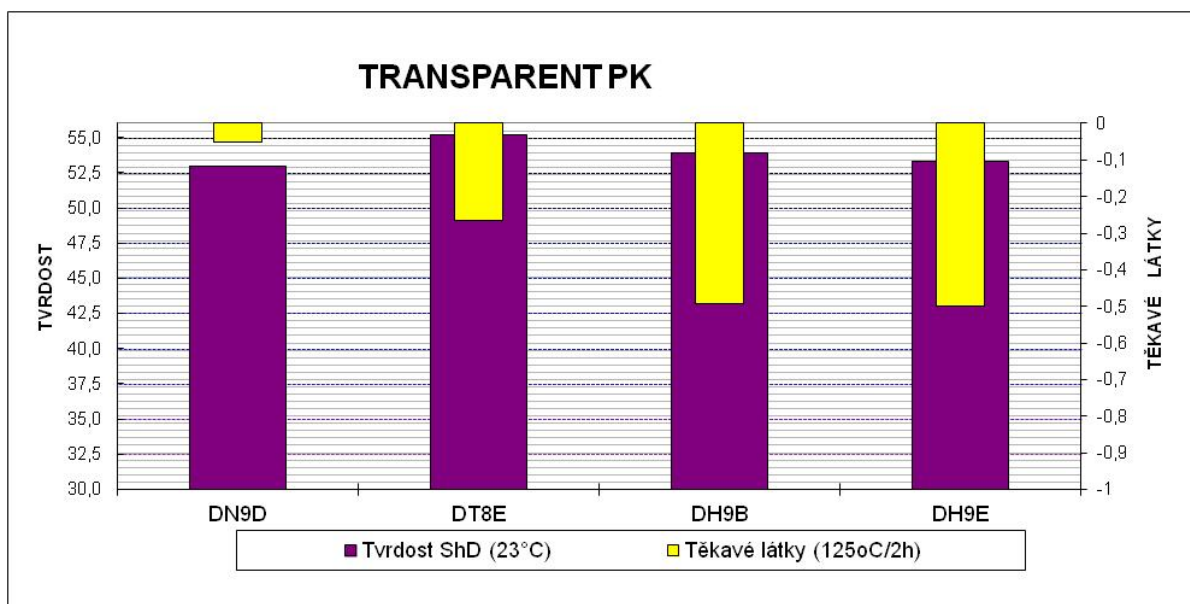
TRANSPARENT PK		DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
phr změkčovadla		32,180	32,180	32,180	32,180
phr stabilizátoru		2,020	2,020	2,020	2,020
Tvrdost ShD (23 °C)		53,0	55,2	53,9	53,3
Hustota g/cm ³		1,281	1,284	1,271	1,271
Tepel. stabilita pásková (180 °C) stabilimetr	MIN	40	40	40	40
Těkavé látky (125 °C/2h)		-0,220	-0,533	-0,673	-0,715
Chování, zápach		bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu	bez zápachu



Obr. 8: TRANSPARENT PK – Dynamická tepelná stabilita (2V Kalandr 170 °C, 5–45 min.)



Obr. 9: TRANSPARENT PK – tvrđost, hustota



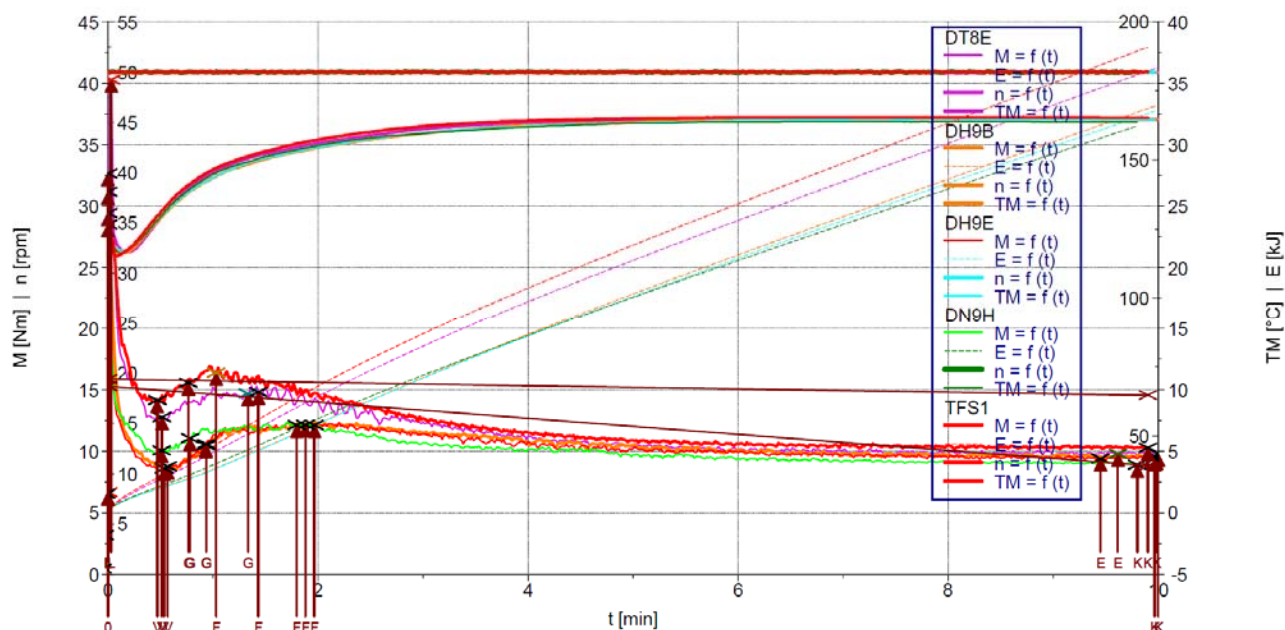
Obr. 10: TRANSPARENT PK – tvrdost, těkavé látky

Tab. 9: TRANSPARENT PK – Reologie (Plastograf Haake) – zkušební receptura

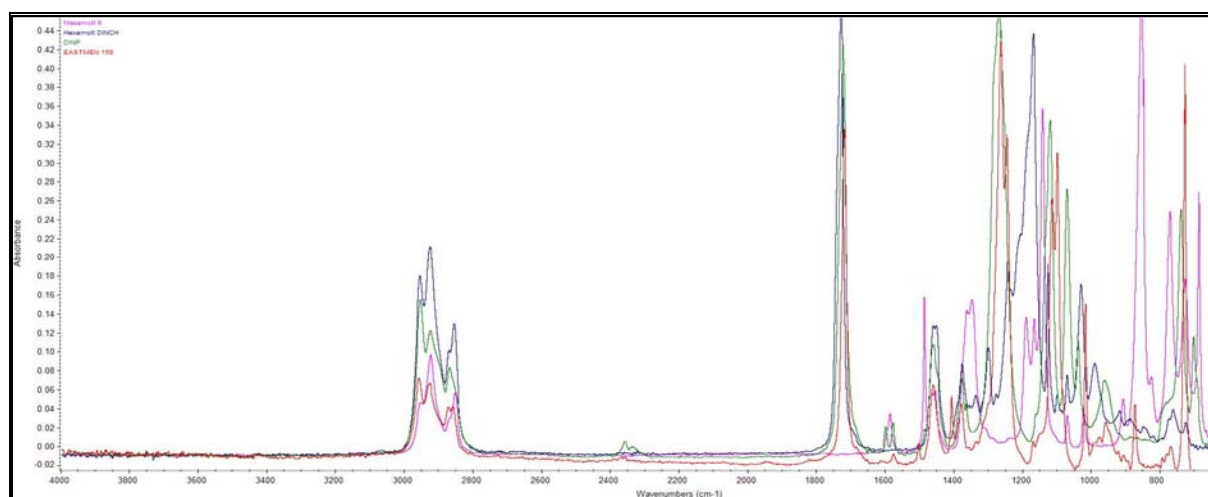
TRANSPARENT PK	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
SF (substituční faktor) vůči DOP	1,05	1,05	1,07	1,07
phr změkčovadla	32,167	32,167	32,882	32,882
phr stabilizátoru	2,0188	2,0188	2,0298	2,0298
Tvrdoost ShD	53,6	53,5	50,5	50,9

Tab. 10: TRANSPARENT PK – Výsledky reologie

150°C, 65 g, 50 ot, 10 min	Tvrdoost 23 °C	Plastifikační čas			Rychlost disipace energie
TRANSPARENT PK	F				V-F
	(ShD)	(Min)	(N*m)	(°C)	(Kj* min ⁻¹)
DN9D	53,6	1,031	10,39	147,1	4,8777
DT8E	53,5	1,433	14,82	151,7	4,478
DH9B	50,5	1,967	12,14	154,3	3,553
DH9E	50,9	1,881	12,17	153,9	3,525



Obr. 11: TRANSPARENT PK – graf reologických křivek



Obr. 12: FT-IR spektra změkčovadel – M2L-DH9E-DN9D-DT8E

Závěr

Laboratorně byla testována „neftalátová“ změkčovadla ze skupiny cyklohexanoátů (DH9B, DH9E) a tereftalátů (DT8E), jejich vlastnosti byly porovnány ke ftalátovému změkčovadlu DINP (DN9D). Srovnání bylo provedeno ve dvou zkušebních směsích pro podlahové krytiny v podkladní plněné a v transparentní směsi. Změkčovadla byla pro porovnání v recepturách dávkována 1:1. Byly zkoušeny těkavé látky, tvrdost, hustota, FT-IR apod. Pro studium reologického chování směsí byla provedena úprava dávkování změkčovadel dle daných substitučních faktorů. Analytickým rozbořem byly sledovány vlastnosti změkčovadel jako absorpce do PVC prášku a těkavé látky (odpařivost) při 160 °C.

DT8E:

Všechny zkoušené parametry jsou vyhovující. Hustota směsí je vyšší než s DN9D. Želatinační čas je mírně vyšší než s DN9D, tzn. DT8E je trochu pomalejší, tomu odpovídá i analytický rozbor. Z hlediska těkavosti je DT8E vůči DN9D mírně horší, ale zcela nejhorší je DH9B v rámci těkavosti. Dávkování není zcela jednoznačné, SF vůči DOP = 1,03–1,05 není ve všech směsích konstantní.

DH9B – cyklohexanoát:

Zkoušené parametry jako stabilita jsou vyhovující.

Nevýhoda: Želatinační čas se opět potvrdil jako nejvyšší ze všech testovaných změkčovadel. DH9B a DH9E jsou pomalejší než DT8E. Rovněž těkavostí dosahuje mnohem vyšších hodnot než ostatní změkčovadla.

Výhoda: Směsi s DH9B a DH9E mají nižší hustotu než směsi s DN9D i DT8E.

Ostatní parametry, chování směsí apod., jsou vyhovující. Dávkování vůči DN9D o DT8E je vyšší (SF vůči DOP = 1,07).

Tab. 11: Porovnání vlastností testovaných změkčovadel – shrnutí

Změkčovadlo	DN9D	DT8E	DH9B	DH9E
Substituční faktor (SF)	1,05	1,03–1,05	1,07	1,07
Dávkování	0	0	-	-
Pevnost	0	+	0	0
Tažnost	0	0	0	0
Hustota	0	-	+	+
Tepelná stabilita (180 °C)	0	0	0	0
Mrazuvzdornost	0	+	0	0
Těkavé látky (125 °C/2h)	0	-	--	--
Migrace	0	+	+	+
QUV	0	+	---	---
Rychlost želatinace, reometr	0	-	---	---
Zápach	0	0	0	0

Citace

[1] Změkčovadla a měkčené PVC, http://www.plasticisers.org/en_GB/media-publications/publications/factsheets/zmekcovadla-a-mekcenne-pvc

[2] Plasticisers, Orthophthalates, 23.3.2016, http://www.plasticisers.org/en_GB/plasticisers/Orthophthalates

Změna topografie povrchu polystyrenových substrátů metodou fázové separace

*Wrzecionko Erik^{a,b}, Minařík Antonín^{*a,b}, Smolka Petr^{a,b}, Aleš Mráček^{a,b}, Martin Minařík^a*

^a *Ústav fyziky a materiálového inženýrství, fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Vavřečkova 275, 760 01 Zlín, Česká republika*

^b *Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 76001 Zlín, Česká republika*

^{*} *Korespondenční autor Antonín Minařík, tel. +420 57 603 50 86; fax: +420 57 603 51 41; e-mail address: minarik@ft.utb.cz*

Changing the topography of the surface of the polystyrene substrate by phase separation

*Wrzecionko Erik^{a,b}, Minařík Antonín^{*a,b}, Smolka Petr^{a,b}, Aleš Mráček^{a,b}, Martin Minařík^a*

^a *Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavřečkova 275, 760 01 Zlin, Czech Republic*

^b *Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, Třída Tomáše Bati 5678, 76001 Zlin, Czech Republic*

^{*} *Corresponding author Antonín Minařík, tel. +420 57 603 50 86; fax: +420 57 603 51 41; e-mail address: minarik@ft.utb.cz*

Abstrakt

V rámci tohoto příspěvku je představen jednoduchý přístup úpravy povrchové topografie polystyrenových substrátů metodou fázové separace. Pro vyvolání změn povrchového zvrásnění byla použita směs tetrahydrofuranu s 2-ethoxyethanolem a spincoater. Upravované povrchy byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a goniometrie. Ze získaných výsledků vyplynulo, že vhodným nastavením poměru dobrého a špatného rozpouštědla a jeho teploty lze cíleně nejen ovlivňovat povrchové zvrásnění materiálů, ale rovněž jeho výsledné smáčecí charakteristiky.

Abstract

In this paper is presented a simple approach of polystyrene surface topography modification by phase separation. To induce changes in surface wrinkling with a mixture of tetrahydrofuran with 2-ethoxyethanol and spincoater. The modified surfaces were characterized using scanning electron microscopy and goniometry. The results obtained showed that by appropriately adjusting the ratio of good and bad solvent and its temperature

can be targeted not the change of materials surface wrinkling, but also the resulting wetting characteristics.

Úvod

Vývoj nových typů povrchových úpravy vyznačujících se jednoduchostí a robustností je předmětem neustálého zájmu s ohledem na jejich využití v celé řadě průmyslových odvětví. Cíleně mikro a nano texturované povrchy na bázi syntetických polymerů jsou například využívány v oblastech mikroelektroniky [1] nebo bioinženýrství [2, 3]. Takovéto povrchy mohou sloužit k zachytávání buněk [4], jako místa pro syntézu biosenzorů [5], nebo pro zvyšování adheze a zachytávání elektrických kontaktů [6, 7], atd.

Jedním z celé řady postupů jak připravovat takto strukturované povrchy je technika ink-jet leptání. Princip této techniky spočívá v nanášení kapičky rozpouštědla na povrch substrátu skrz trysku. V tomto případě dochází k rozpuštění polymeru do rozpouštědla. Poté je kapka rozpouštědla odpařena a na jejím místě vzniká prohlubeň, jejíž tvar je ovlivněn mnoha faktory například povrchovým napětím [8].

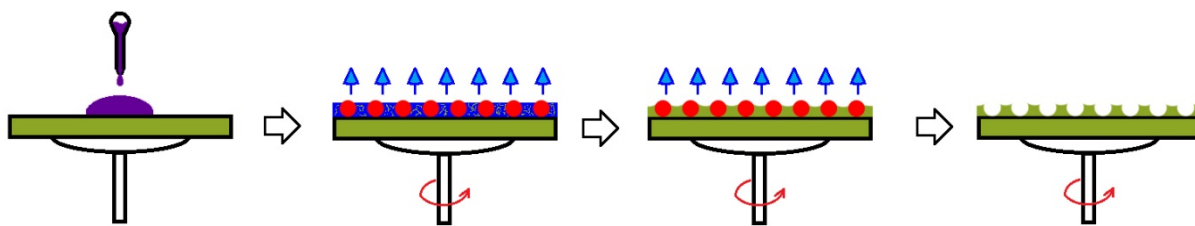
Další možností přípravy takto strukturovaných povrchů je použít směsi rozpouštědel, z nichž jedno je pro daný polymer dobrým a druhé špatným rozpouštědlem [9]. V rámci tohoto příspěvku je řešena právě tato problematika na modelovém systému (polystyrenu - PS) s ohledem na poměr dobrého a špatného rozpouštědla a jejich teploty.

Experimentální část

Veškeré použité chemické látky byly zakoupeny od společnosti Sigma Aldrich v p.a. čistotě. Použité polystyrenové (PS) Petriho misky byly zakoupeny od společnosti Gosselin, Francie.

Pro úpravu povrchové topografie byla používána směs tetrahydrofuranu s 2-ethoxyethanolem. Před úpravou byl povrch PS čištěn pomocí ethanolu a ultračisté vody. Poté následovalo sušení v sušárně bez nucené cirkulace vzduchu při 50°C po dobu 20 min.

Takto očištěné misky byly pomocí spincoateru vystavovány účinkům modifikačního činidla. Činidlo bylo do středu PS misek dávkováno pomocí mikropipety. Po nanesení posledního podílu modifikačního roztoku rotovala PS miska dalších 120 sekund, tak aby došlo k odpaření všech zbytků modifikačního činidla. Princip úpravy povrchu, vzniku povrchového zvrásnění, je znázorněn na Obrázku 1.



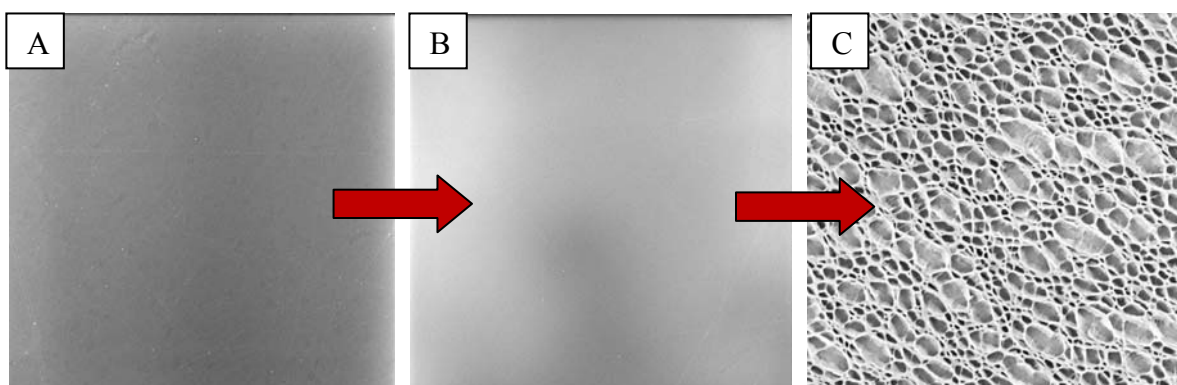
Obrázek 1 - Princip úpravy povrchu PS metodou fázové separace na spincoateru.

Upravené PS povrchy byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM - Phenom Pro) za sníženého vakua v režimu pro nevodivé vzorky, při urychlovacím napětí do 10 kV.

Dále byl u takto připravených povrchů měřen kontaktní úhel smáčení vody pomocí laboratorního goniometru metodou sedící kapky. Na měřený povrch byla nanášena kapka ultračisté vody o objemu 3 μ l vody pomocí mikropipety při laboratorní teplotě za konstantní vlhkosti. Měření byla opakována minimálně 5x.

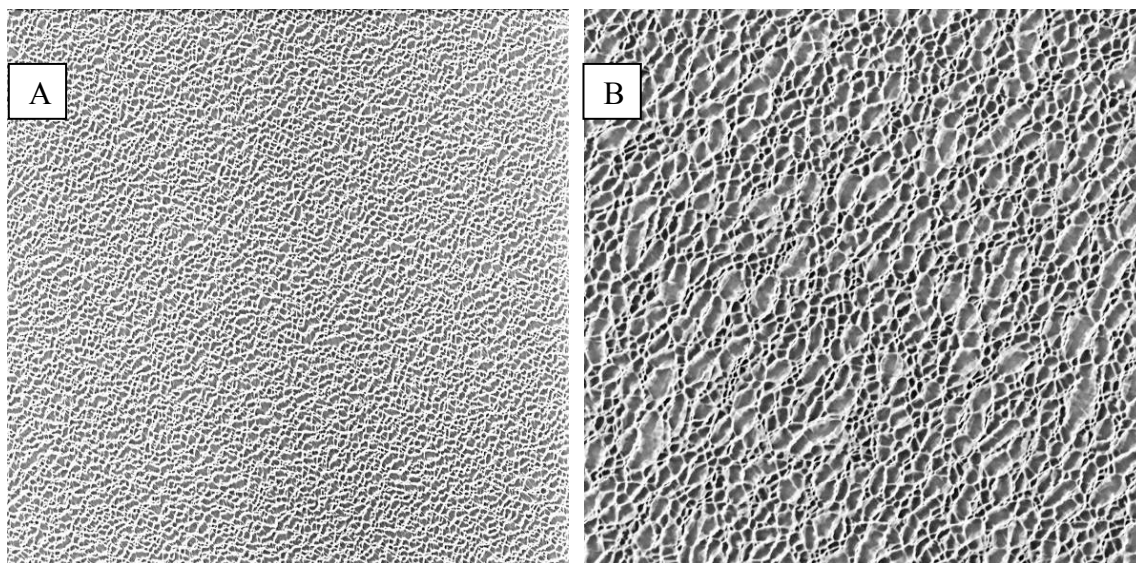
Výsledky a diskuze

Modelovým systémem pro demonstraci možnosti využití metody fázové separace jako nástroje cílené úpravy povrchové topografie a smáčecích charakteristik polymerů byl PS. Na Obrázku 2A) je vyobrazen povrch neupravované PS destičky. Tento povrch nevykazuje žádné výraznější povrchové zvrásnění a jeho kontaktní úhel smáčení byl $(78 \pm 2)^\circ$. Stejného výsledku jako na Obrázku 2B) bychom dosáhli, kdybychom povrch PS vystavili krátkodobým (20 s) účinkům dobrého rozpouštědla (tetrahydrofuranu). Zcela odlišná situace nastává v okamžiku kdy k dobrému rozpouštědlu přidáme špatné, viz. Obrázek 2C).

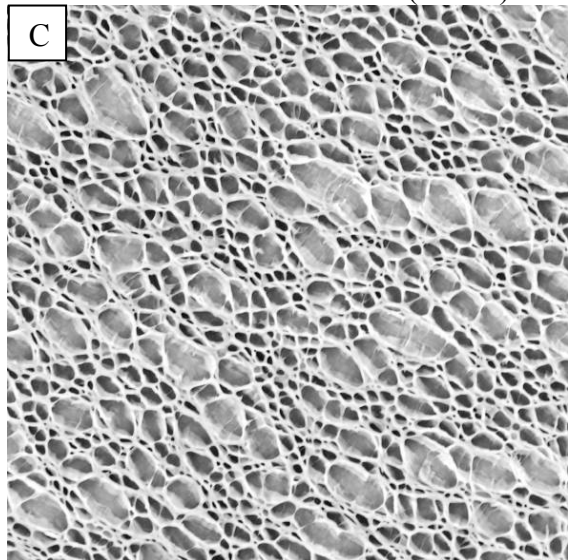


Obrázek 2 – Povrch A) výchozího PS, B) PS vystaveného účinkům dobrého rozpouštědla, C) PS vystaveného účinkům směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Obrázky pořízeny pomocí SEM za srovnatelných podmínek. Velikost zobrazené plochy je $134 \times 134 \mu\text{m}$.

V rámci tohoto příspěvku budou diskutovány dvě proměnné mající podobný efekt na změnu povrchové topografie PS. První proměnou je poměr dobrého a špatného rozpouštědla použitého k vyvolání povrchového zvrásnění. Na Obrázku 3 můžeme pozorovat, jak tento faktor ovlivňuje konečnou topografii povrchu upravovaného při konstantní teplotě 25°C. V případě minimálního podílu dobrého rozpouštědla (1hm. díl tetrahydrofuranu ku 9hm. dílům 2-ethoxyethanolu), viz. Obrázek 3A, můžeme pozorovat pouze mírné homogenní povrchové zvrásnění PS.

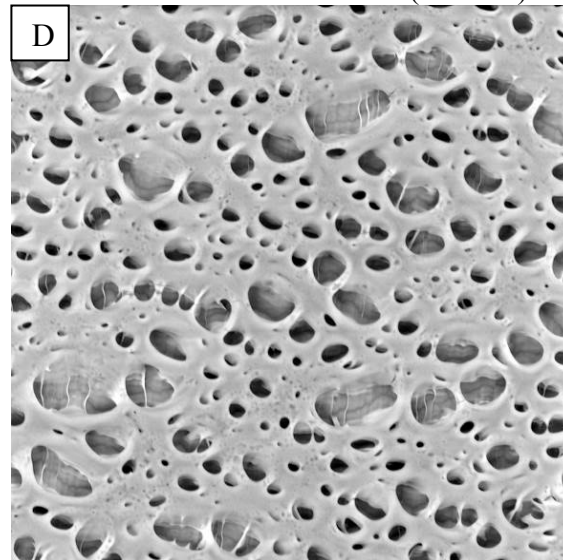


Kontaktní úhel smáčení vodou (94 ± 1)°



Kontaktní úhel smáčení vodou (110 ± 3)°

Kontaktní úhel smáčení vodou (108 ± 6)°

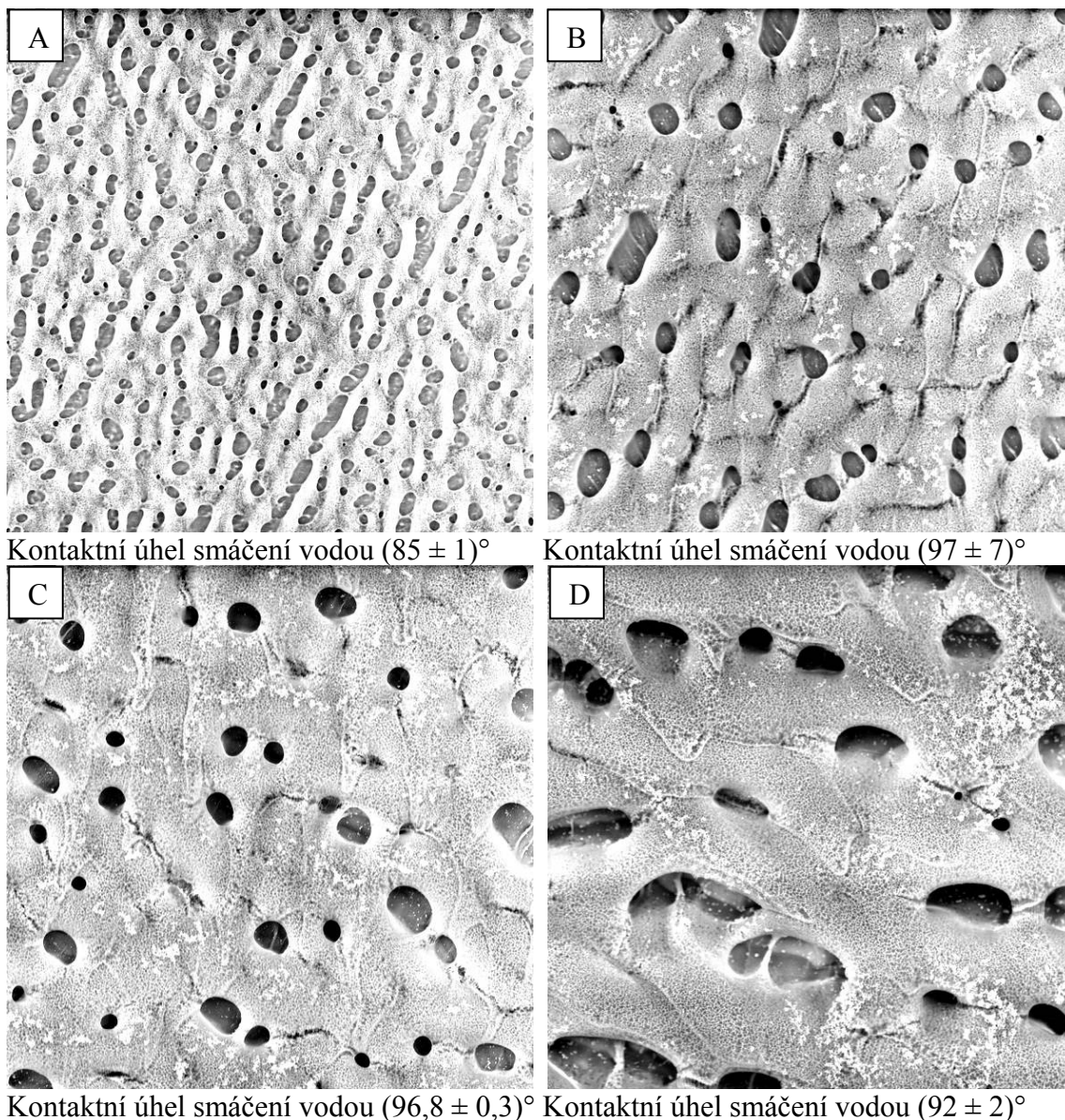


Kontaktní úhel smáčení vodou (106 ± 2)°

Obrázek 3 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: A) 1:9; B) 1,25:8,78; C) 1,5:8,5; D) 1,75:8,25 hmotnostních dílů. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm . Vzorčky upravování za konstantní teploty 25 °C.

Postupným zvyšováním podílu dobrého rozpouštědla na úkor špatného dochází k přechodu z rovnoměrného vzoru k nerovnoměrnému s výrazně většími prohlubněmi, viz. Obrázek 3A až D. Vznik tohoto zvrásnění je také řízen celou řadou fyzikálních jevů spojených s difúzí dobrého rozpouštědla do polymerní matrice, separaci špatného rozpouštědla v povrchové vrstvě polymerů, organizovanými toky kapaliny generovanými rychlými změnami povrchové teploty v důsledku intenzivního odpařování těkavých složek rozpouštědel, rozdílnými rychlostmi odpařování použitých rozpouštědel, změnami povrchových napětí, atd. [10-12] Zjednodušeně můžeme toto zvětšování děr na povrchu popsat tak, že relativně malý podíl dobrého (vysoce těkavého) rozpouštědla (tetrahydrofuranu) může v daném čase proniknout pouze do minimální hloubky polymerní matrice a s tím souvisí, že nemůžeme pozorovat díry velkého průměru. Tento typ děr, viz. Obrázek 3D, může být generován pouze v dostatečně vysoké vrstvě nabotnalé povrchové vrstvy PS, kde dále vyvolaný organizovaný tok způsobený vertikálním teplotním gradientem v průběhu rychlého odpařování rozpouštědla způsobí rozšiřování hranic mezi jednotlivými prohlubněmi. Spolu se změnou povrchové topografie úzce souvisí změny kontaktních úhlů smáčení [13], viz. Obrázek 3A až D. Z těchto srovnání lze konstatovat, že volbou optimálního poměru modifikujícího rozpouštědla lze snižovat povrchovou energii, aniž bychom museli zasahovat do složení materiálu.

Dalším ze studovaných parametrů byla teplota modifikačního činidla. Byl zvolen konstantní poměr směsi dobrého a špatného rozpouštědla, konkrétně 2 hmotnostní díly tetrahydrofuranu ku 8 hmotnostním dílům 2-ethoxyethanolu. Použitá modifikační činidla a upravované vzorky PS byly vždy 10 minut předem temperovány na požadovanou teplotu před vlastním použitím. Výsledky z tohoto experimentu jsou uvedeny na Obrázku 4, kde můžeme pozorovat, jak s rostoucí teplotou aplikace dochází k zvětšování velikosti pórů a tvorbě agregátů na povrchu PS substrátů. Tuto skutečnost lze zjednodušeně vysvětlit podobně, jak bylo naznačeno výše. Vyšší teplota systému umožňuje snadnější pronikání dobrého rozpouštědla do upravovaného materiálu a díky tomu můžeme pozorovat tvorbu větších pórů, viz. porovnání Obrázku 4A až D. Z porovnání Obrázku 3 a 4 lze konstatovat, že změna teploty má systematicky podobný vliv na změnu povrchového reliéfu jako změna poměru dobrého a špatného rozpouštědla. Stejně jako v předešlém experimentu dochází ke zvyšování hodnoty kontaktního úhlu smáčení vodou, jehož minimální hodnoty lze dosáhnout pouze při určité teplotě za jinak neměnných podmínek, viz Obrázek 4A až D.



Obrázek 4 – Vliv výchozí teploty modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS pro A) 4°C; B) 15°C; C) 22,5°C; D) 30°C. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134μm. Poměr dobrého a špatného rozpouštědla byl 2 hmotnostní díly tetrahydrofuranu ku 8 hmotnostním dílům 2-ethoxyethanolu.

Závěr

Výsledky této studie ukazují, jak lze jednoduchou variací vstupních faktorů (poměr dobrého a špatného rozpouštědla, teploty) ovlivňovat povrchovou topografii materiálů na bázi polystyrenu. Je zde demonstrováno, že metoda fázové separace může být využita jako jednoduchý nástroj úpravy nejen povrchové drsnosti, ale rovněž smáčecích charakteristik materiálů na bázi syntetických polymerů (např. polystyrenu).

Poděkování

Tento výzkum byl vytvořen za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky - Program NPU I (LO1504). Tento výzkum byl také podpořen grantem UTB IGA / FT / 2015/014 a UTB IGA / FT / 2016/013 financovaného z prostředků specifického výzkumu na vysokých školách.

Citace

1. Xia, Y., et al., *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*. Chemical Reviews, 1999. **99**(7): p. 1823-1848.
2. Marquez-Posadas, M.C., et al., *Surface microstructuring and protein patterning using hyaluronan derivatives*. Microelectronic Engineering, 2013. **106**: p. 21-26.
3. Schugens, C., et al., *Poly lactide macroporous biodegradable implants for cell transplantation. II. Preparation of poly lactide foams by liquid-liquid phase separation*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **30**(4): p. 449-461.
4. Liu, Y.J., et al., *A micropillar-integrated smart microfluidic device for specific capture and sorting of cells*. Electrophoresis, 2007. **28**(24): p. 4713-22.
5. Zemla, J., et al., *Selective Protein Adsorption on Polymer Patterns Formed by Self-Organization and Soft Lithography*. Biomacromolecules, 2009. **10**(8): p. 2101-2109.
6. Kawase, T., et al., *Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits*. Advanced Materials, 2001. **13**(21): p. 1601-1605.
7. Kumar, A., H.A. Biebuyck, and G.M. Whitesides, *Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science*. Langmuir, 1994. **10**(5): p. 1498-1511.
8. Bonaccuso, E., et al., *Fabrication of microvessels and microlenses from polymers by solvent droplets*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(12): p. 124101.
9. Pericet-Camara, R., E. Bonaccuso, and K. Graf, *Microstructuring of polystyrene surfaces with nonsolvent sessile droplets*. Chemphyschem, 2008. **9**(12): p. 1738-46.
10. Gennes, P.G.d., *Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer + volatile solvent*. Eur. Phys. J. E, 2001. **6**(5): p. 421-424.
11. Zhao, N., et al., *Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution*. Macromolecules, 2005. **38**(22): p. 8996-8999.
12. Pericet-Camara, R., E. Bonaccuso, and K. Graf, *Microstructuring of Polystyrene Surfaces with Nonsolvent Sessile Droplets*. ChemPhysChem, 2008. **9**(12): p. 1738-1746.
13. Miwa, M., et al., *Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, 2000. **16**(13): p. 5754-5760.

PLASTKO 2016

Sborník příspěvků z konference

Editoři:

Ing. Ivana Bartoníková

Ing. Přemysl Strážnický

Vydavatel:

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

Zlín 2016

Vydání I.

Vydáno elektronicky

www.plastko.utb.cz/index.php/sbornik

ISBN: 978-80-7454-590-0