Plazmochemické antiaglomerační úpravy nanomateriálů používaných jako plniva do polymerních matric

František Krčma

Fakulta chemická
Vysoké učení technické v Brně

PLASMA PROCESSES
PLASMA RESEARCH LABORATORY BRNO

Obsah

Motivace

Co je plazma a jeho vybrané vlastnosti

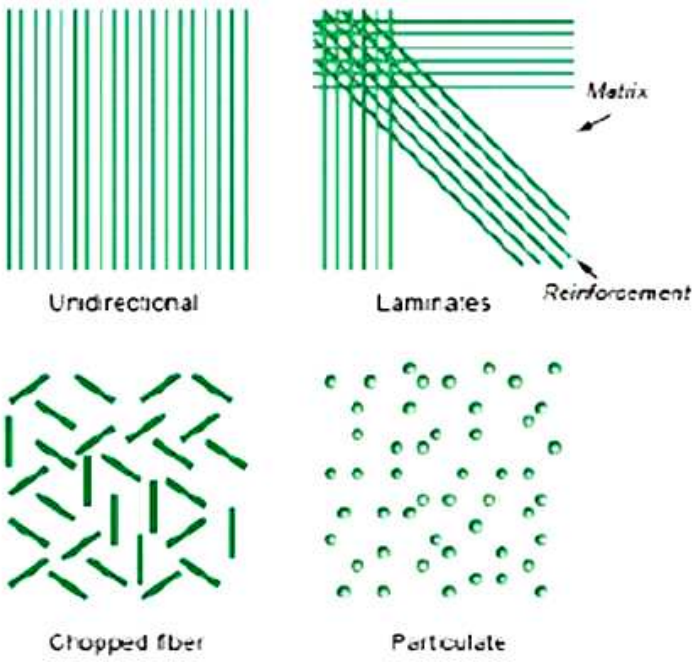
Úprava nanočástic $CaCO_3$ ve výbojích ve vzduchu

Úprava uhlíkových nanotrubek ve výboji v kapalině

Motivace

Vlastnosti heterogenních materiálů jsou určovány

- vlastnostmi jejich jednotlivých složek
- složením
- strukturou a interakcemi na rozhraních komponent



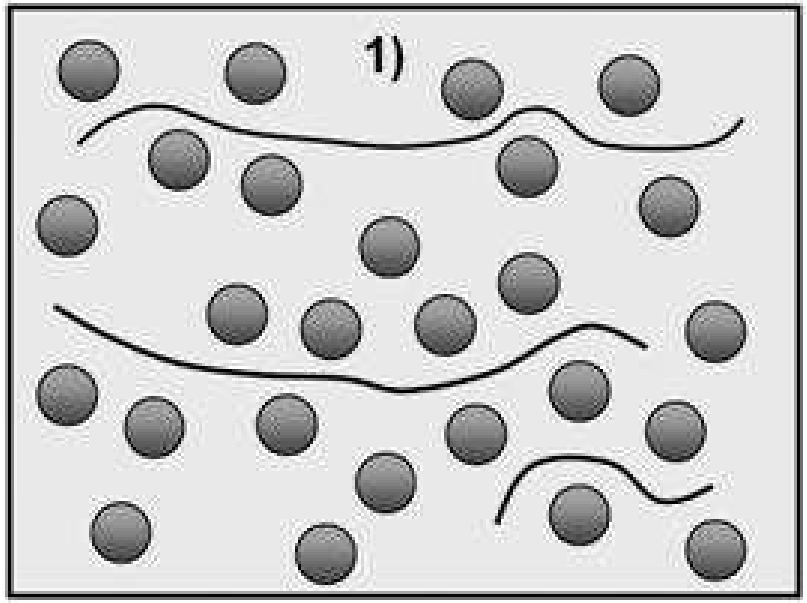
CONSTITUENT MATERIALS

- *Matrix materials*
  - Polymer matrix
  - Metal matrix
  - Ceramic matrix
- *Reinforcement materials*
  - Continuous
    - Fibers
      - Aligned
      - Random
  - Discontinuous
    - Particulates
      - Platelets
      - Spheroids
    - Whisker
- *Intermediates*
  - Prepregs
  - Weaves
  - Pre-forms
- *Adhesives*
- *Pre-treatments*
  - Fiber sizing

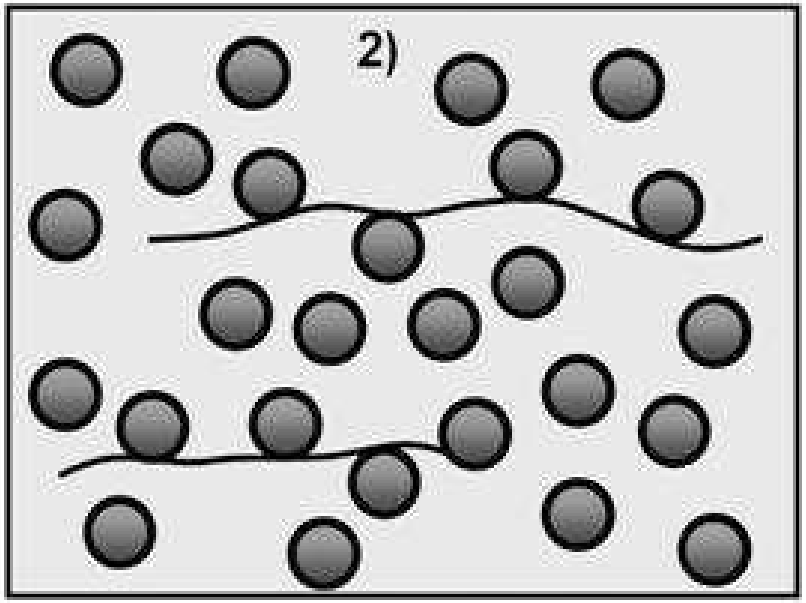
Motivace

V případě vysoké adheze mezi plnivem a matricí dochází primárně k lomu uvnitř polymerní matrice.

V případě horší adheze se lom šíří primárně podél povrchu plniva.



optimální lom



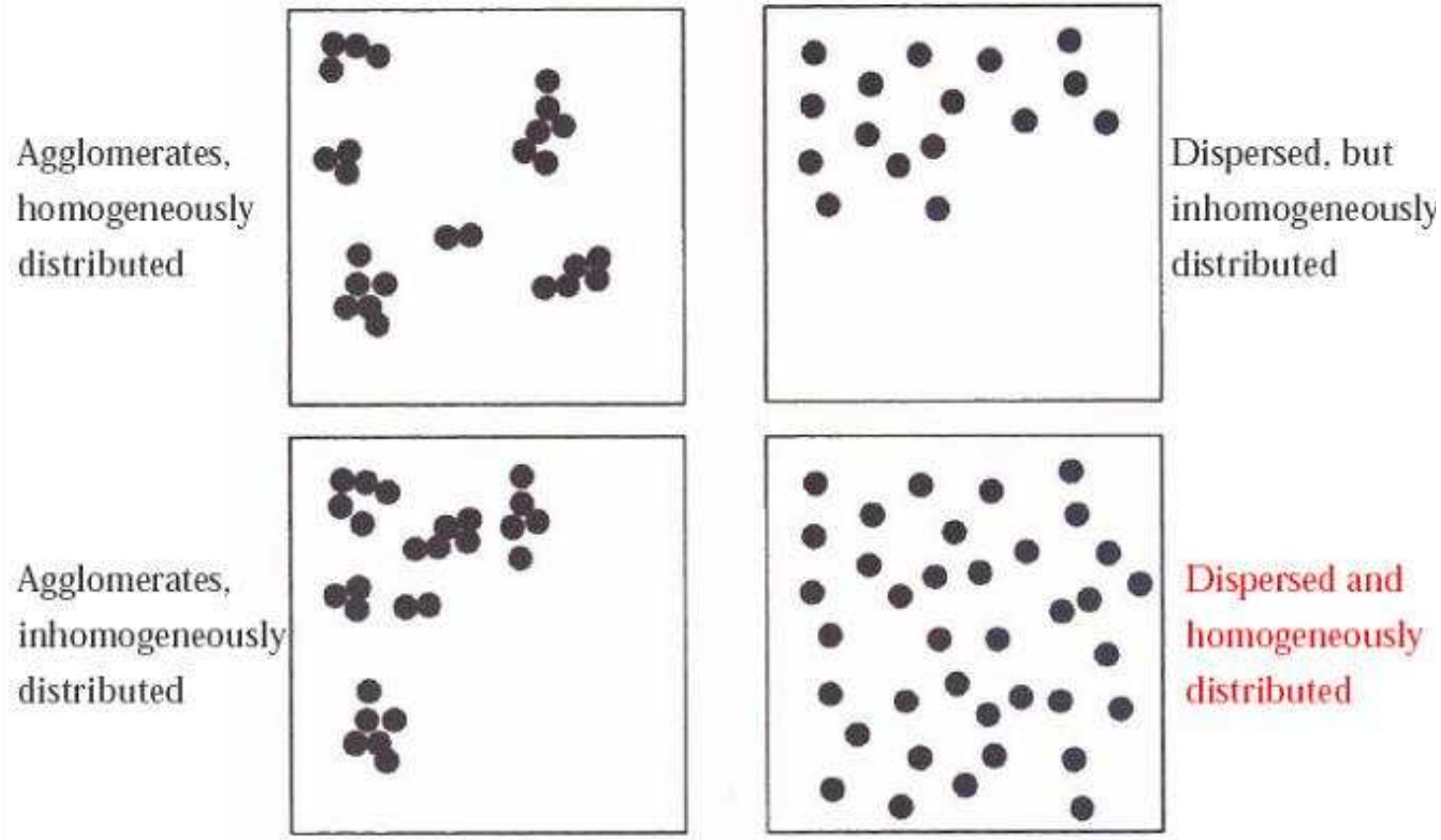
lom podél hranic složek

Motivace

Nanočástice obvykle tvoří ne příliš kompaktní aglomeráty.

Plnivo není rovnoměrně distribuováno v matrici.

Materiál proto obsahuje slabá místa, i když adheze mezi plnivem a matricí je výborná.



Možnosti antiaglomeračních řešení

Dlouhodobé intenzivní míchání

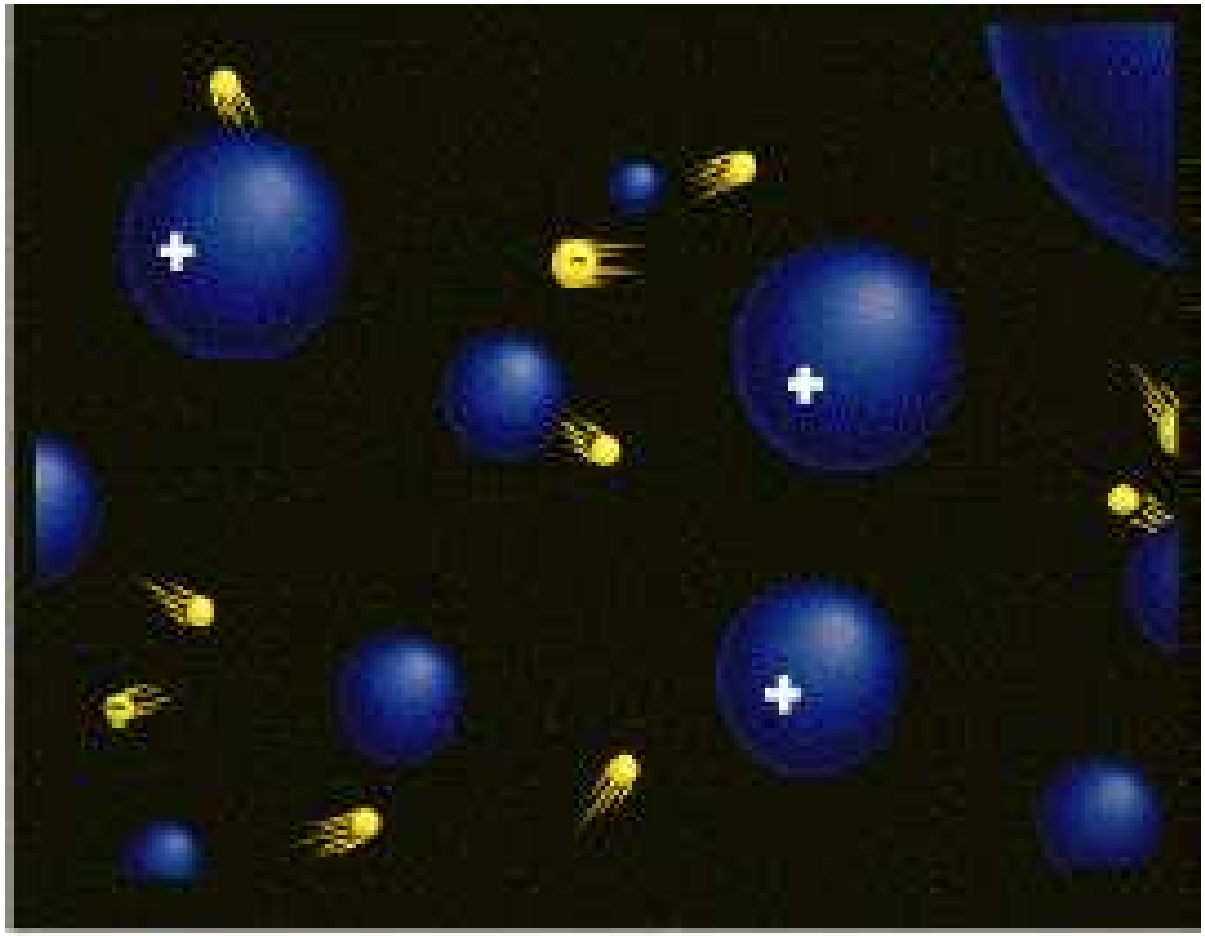
Zpracování za vyšších teplot při sníženém tlaku

Povrchová úprava materiálu plniva

- fyzikální
- chemická
- fyzikálně-chemická
- **plazmochemická**

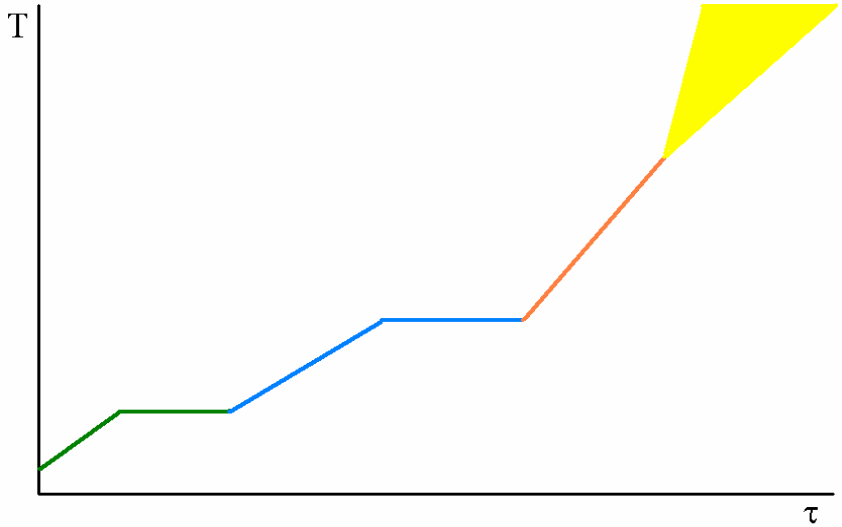
Co je plazma

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování.



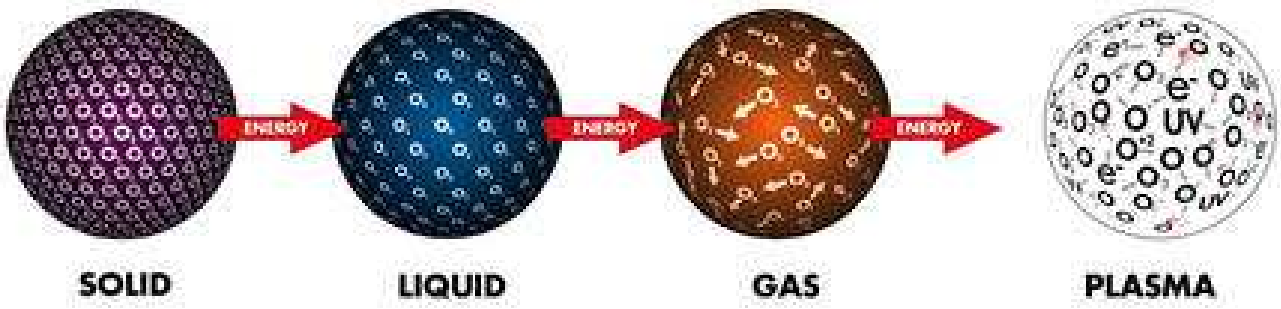
Co je plazma

Plazma je čtvrtým skupenstvím hmoty.

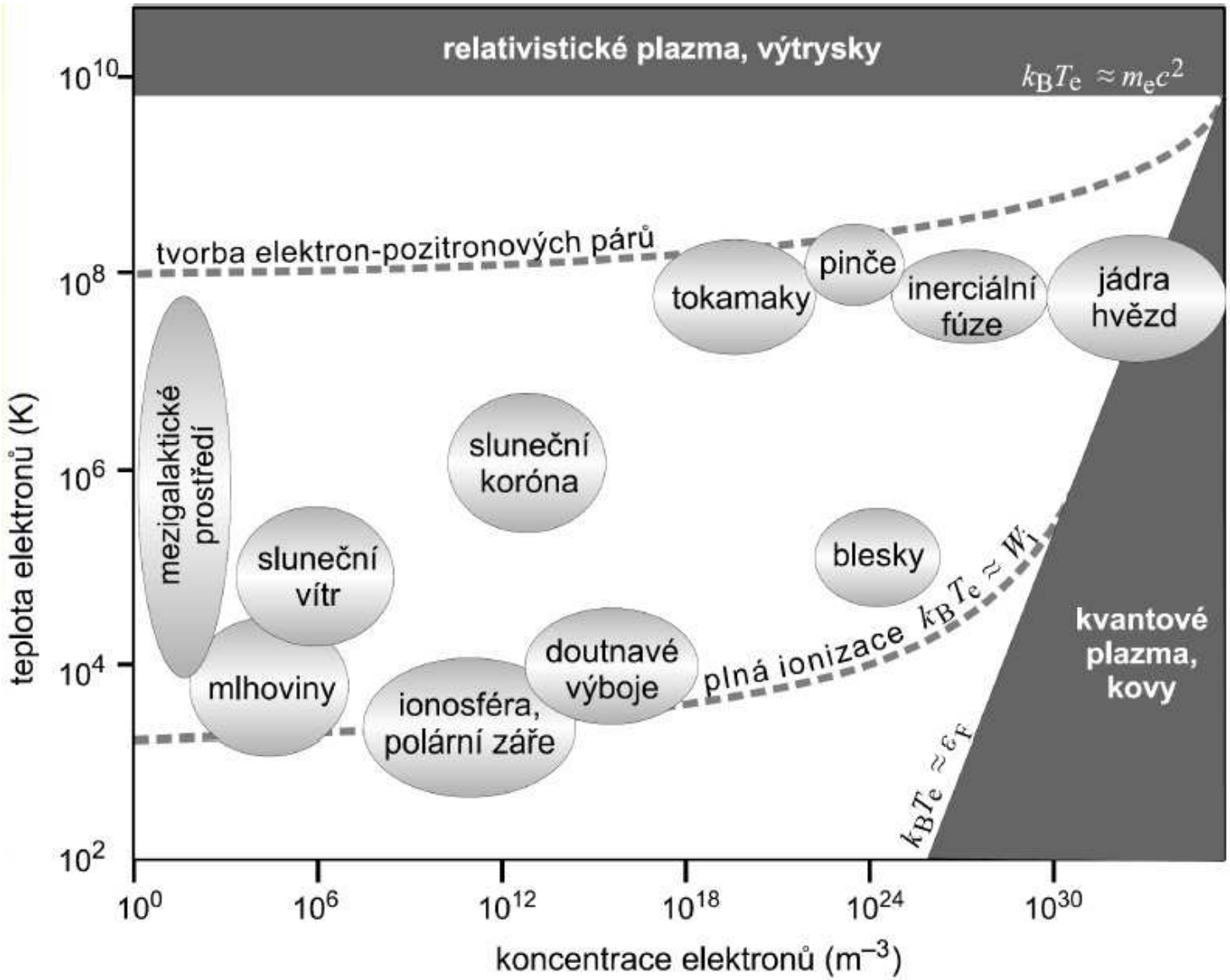


hustoty prostředí (g/cm^3)

pevná látka	~ 1 – 10
kapalina	~ 1
plyn	~ 10^{-3}
plazma	~ 10^{-20} – 10^{+20}

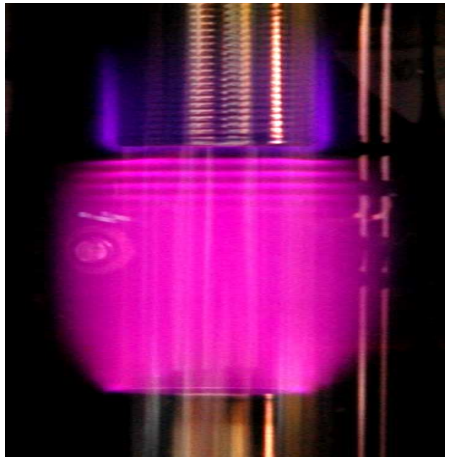


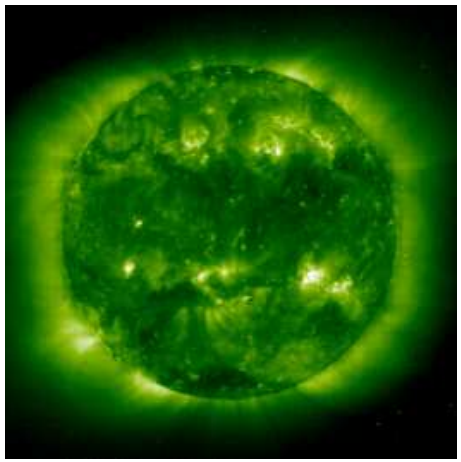
Co je plazma


relativistické plazma, výtrysky
$k_B T_e \approx m_e c^2$
tvorba elektron-pozitronových párů
tokamaky
pinče
inerciální fúze
jádra hvězd
mezigalaktické prostředí
sluneční koróna
sluneční vítr
blesky
mlhoviny
ionosféra, polární záře
doutnavé výboje
plná ionizace $k_B T_e \approx W_i$
kvantové plazma, kovy
$k_B T_e \approx \varepsilon_F$
teplota elektronů (K)
10^{10}
10^8
10^6
10^4
10^2
10^0
10^6
10^{12}
10^{18}
10^{24}
10^{30}
koncentrace elektronů (m^{-3})

Co je plazma – fyzikální vlastnosti

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermické	**Neizotermické**	
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4$ K ↓ stupeň ionizace 1 - 10 % např. obloukový plazmový výboj za atmosférického tlaku	$T_i \approx T \approx 300$ K $T_i << T_e \leq 10^5$ K ↓ stupeň ionizace 1 - 10 % např. nízkotlaký doutnavý výboj	$T_i \approx T_e \geq 10^7$ K ↑ stupeň ionizace (až 100 %) plazmové fúzní reakce





Co je plazma – chemické vlastnosti

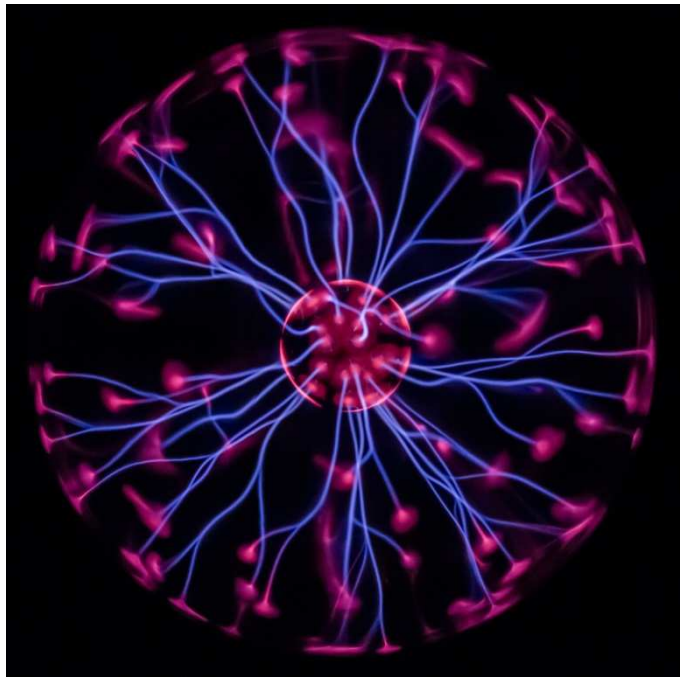
Klasická chemie – teplota do 3 000 K, atmosférický tlak

Fotochemie – vlnová délka fotonů 200 – 400 nm

teplota 3 500 – 7 000 K

Plazma – střední energie elektronů > 10 000 K

Chemie je velmi vzdálena termodynamické rovnováze.



Co je plazma – chemické vlastnosti

SRÁŽKY ELEKTRONŮ

$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace atomů
$A^{*/m} \rightarrow A + h\nu$	spontánní deexcitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	ionizace atomů
$e^- + AB \rightarrow AB^{*/m} + e^-$	excitace molekul
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní deexcitace
$e^- + AB^* \rightarrow AB + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + AB \rightarrow A^{(*)} + B + e^-$	disociace molekul
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	postupná ionizace
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů

Co je plazma – chemické vlastnosti

SRÁŽKY TĚŽKÝCH ČÁSTIC

$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenost náboje
$A^m + B \rightarrow A + B^+ + e$	Penningova ionizace
$A^m + A^m \rightarrow A + A^+ + e$	párové srážky
$A^* + A \rightarrow A_2^+ + e$	Hornbeck-Molnárova ionizace
$A^+ + BC \rightarrow AC^+ + B$	reakce iontů s molekulami
$A + BC \rightarrow AC + B$	chemické reakce
$R + BC \rightarrow RC + B$	chemické reakce s plazmovými radikály
$A^* + BC \rightarrow AC + B$	chemické reakce s excitovanými atomy nebo molekulami

Co je plazma – chemické vlastnosti

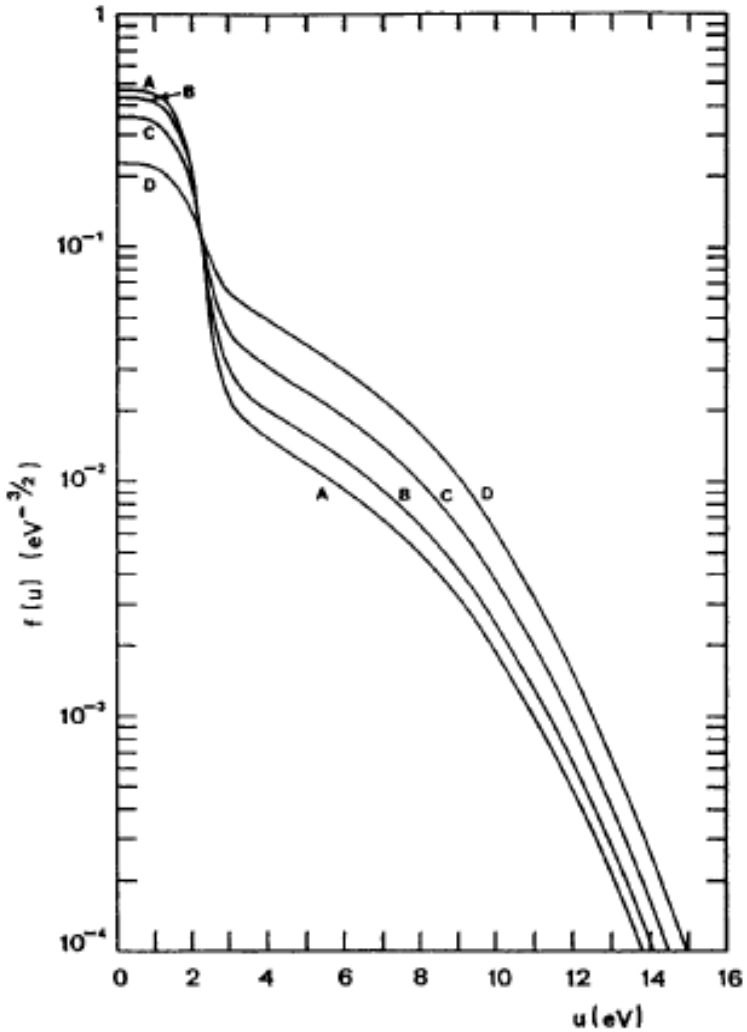
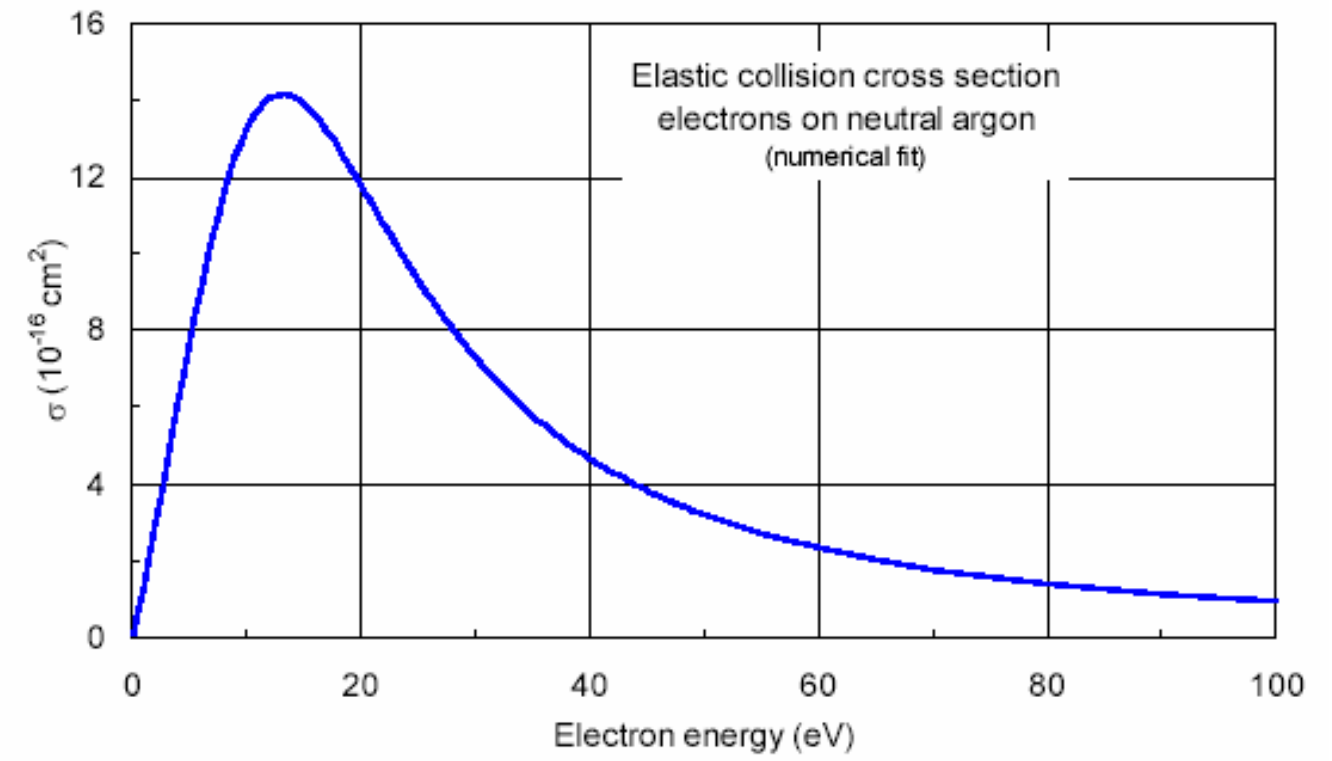
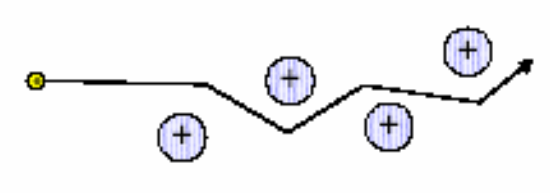
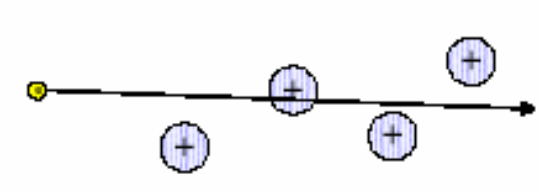


Figure 10. Electron energy distribution functions in N_2 for $E/N = 10^{-15}$ V cm^2 and the following values of T_v in kelvin: 2000 (A), 3000 (B), 4000 (C) and 6000 (D).

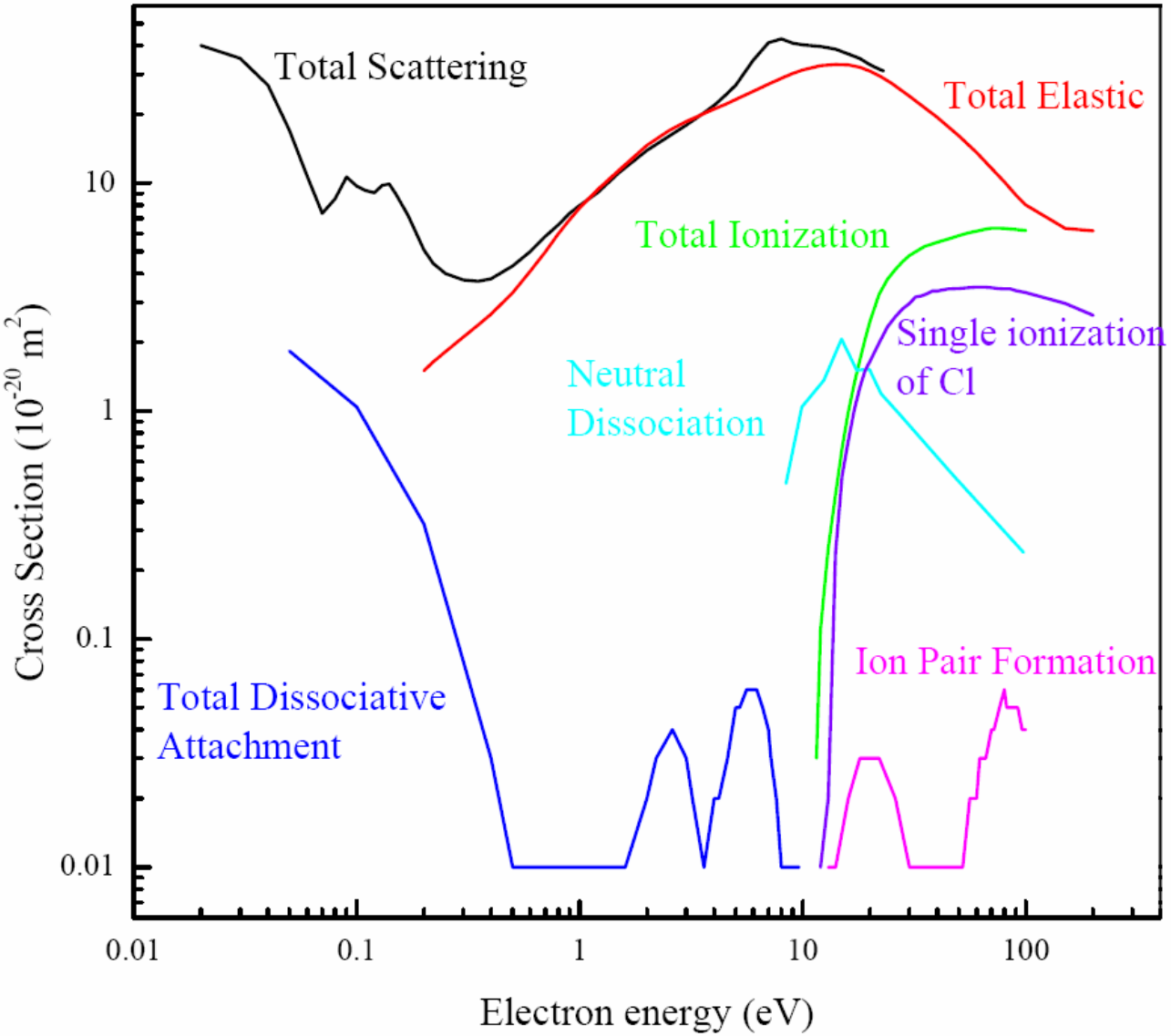
Co je plazma – chemické vlastnosti







Co je plazma – chemické vlastnosti



Co je plazma – chemické vlastnosti

$(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$ + e^- → 6 CH_3 + SiO + Si + e

$(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$ + e^- → $(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_2$ + CH_3 + e^-

$(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$ + e^- → $(CH_3)_3$Si + O-Si-CH_3 + 2 CH_3 + e

$(CH_3)_3$Si + O-Si-CH_3 → SiH + $2CH_2$ + H + CH_3

$(CH_3)_3$Si + O-Si-CH_3 → SiO + CH + H_2

$(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$ + e^- → $(CH_3)_2$=Si + O + SiC_2 + $4H_2$ + CH + CH_3 + e

$(CH_3)_2$=Si + O + SiC_2 + $4H_2$ + CH + CH_3 + e ⇣ CO + CH + H + H_2 + OH + CHO

$(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$ + e^- ⇢ CH_3 + Si-O-Si + e

CH_3 + O → CO + H_2 + H

Úprava nanočástic $CaCO_3$ ve výbojích ve vzduchu

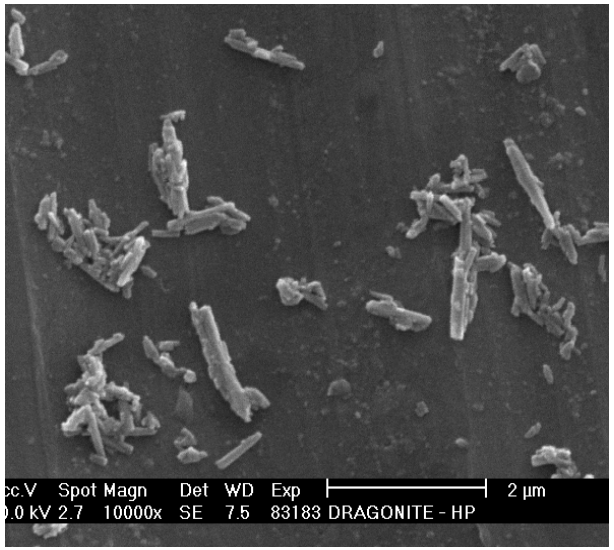
KRČMA, F.; KALINA, L.; NEZBEDOVÁ, E.; POSPÍŠIL, L.; DOMBKOVÁ, J.; LACH, R.; GRELLMANN, W. New Polypropylene Particulate Composite Prepared Using Plasma Treated CaCO3 Nanoparticles. *Rubber Fibres Plastics International,* 2016, vol. 11, no. 1, p. 52-57. ISSN: 1863-7116.

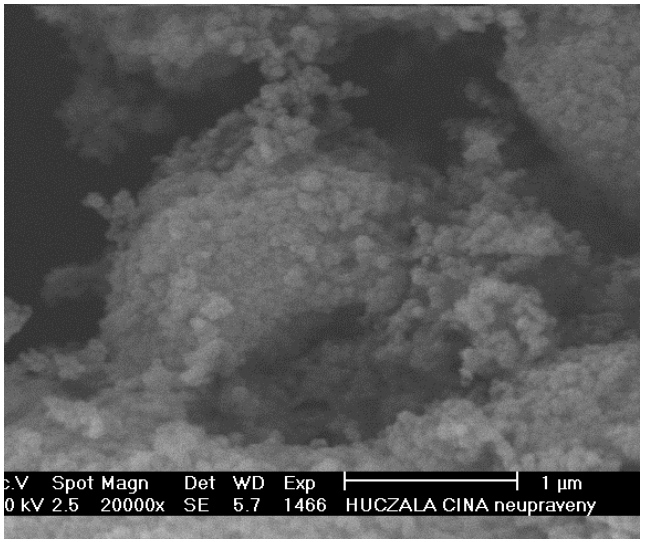
NEZBEDOVÁ, E.; KRČMA, F.; MAJER, Z.; HUTAŘ, P. Effect of particles size on mechanical properties of polypropylene particulate composites. *International Journal of Structural Integrity,* 2016, vol. 7, no. 5, p. 690-699. ISSN: 1757-9864.

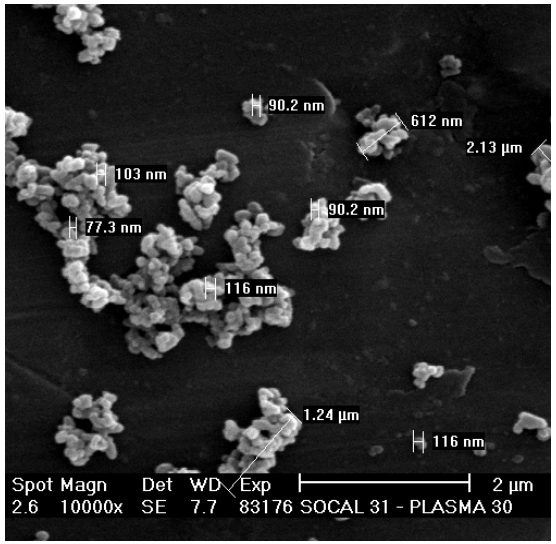
Použitá plniva

Různé typy srážených uhličitanů vápenatých

Dragonite
NPCC 201 (NanoMaterials Technology)
SOCAL 31 (Solvay)







Použité typy elektrických výbojů ve vzduchu

Koronový výboj

Objemový dielektrický bariérový výboj

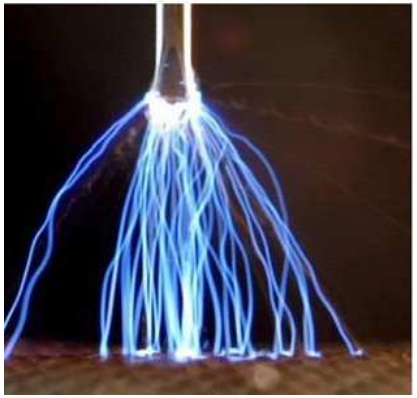
streamerový

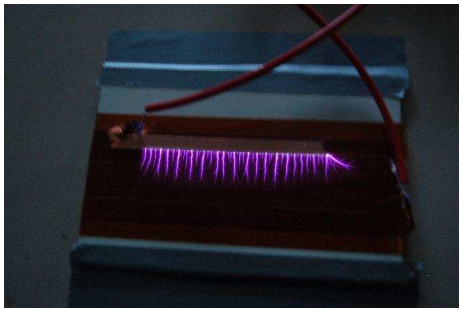
homogenní

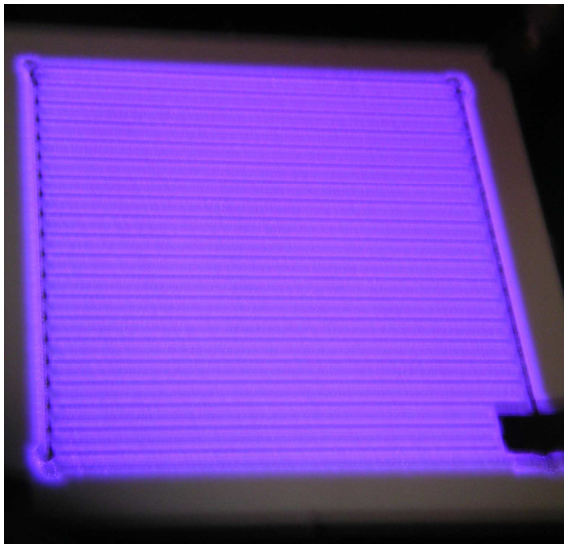
Klouzavý elektrický oblouk

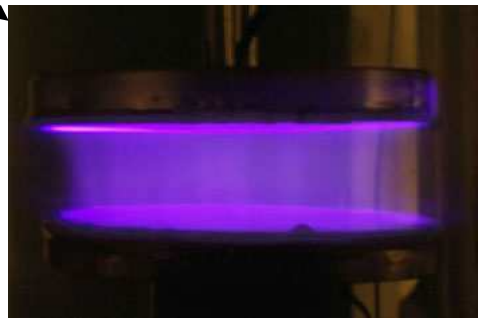
Vysokofrekvenční tryska

Povrchový výboj







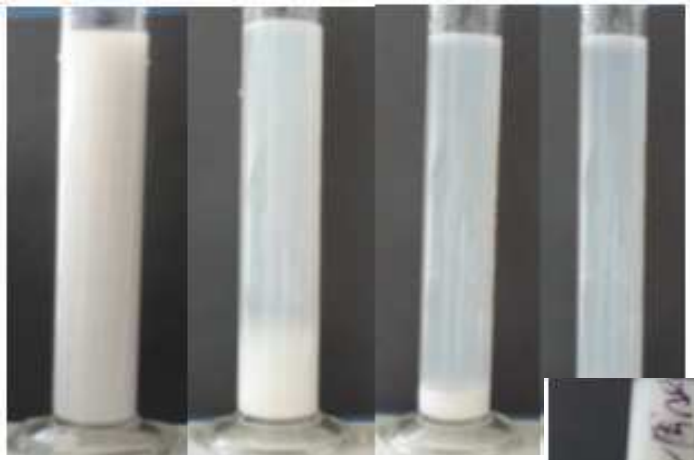


Sedimentace plniva ve vodě

Neošetřené plnivo

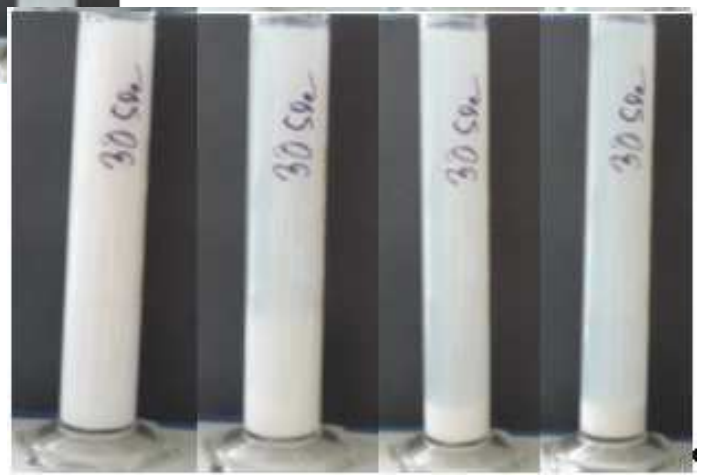
ošetřené plnivo

Sedimentace plniva ve vodě



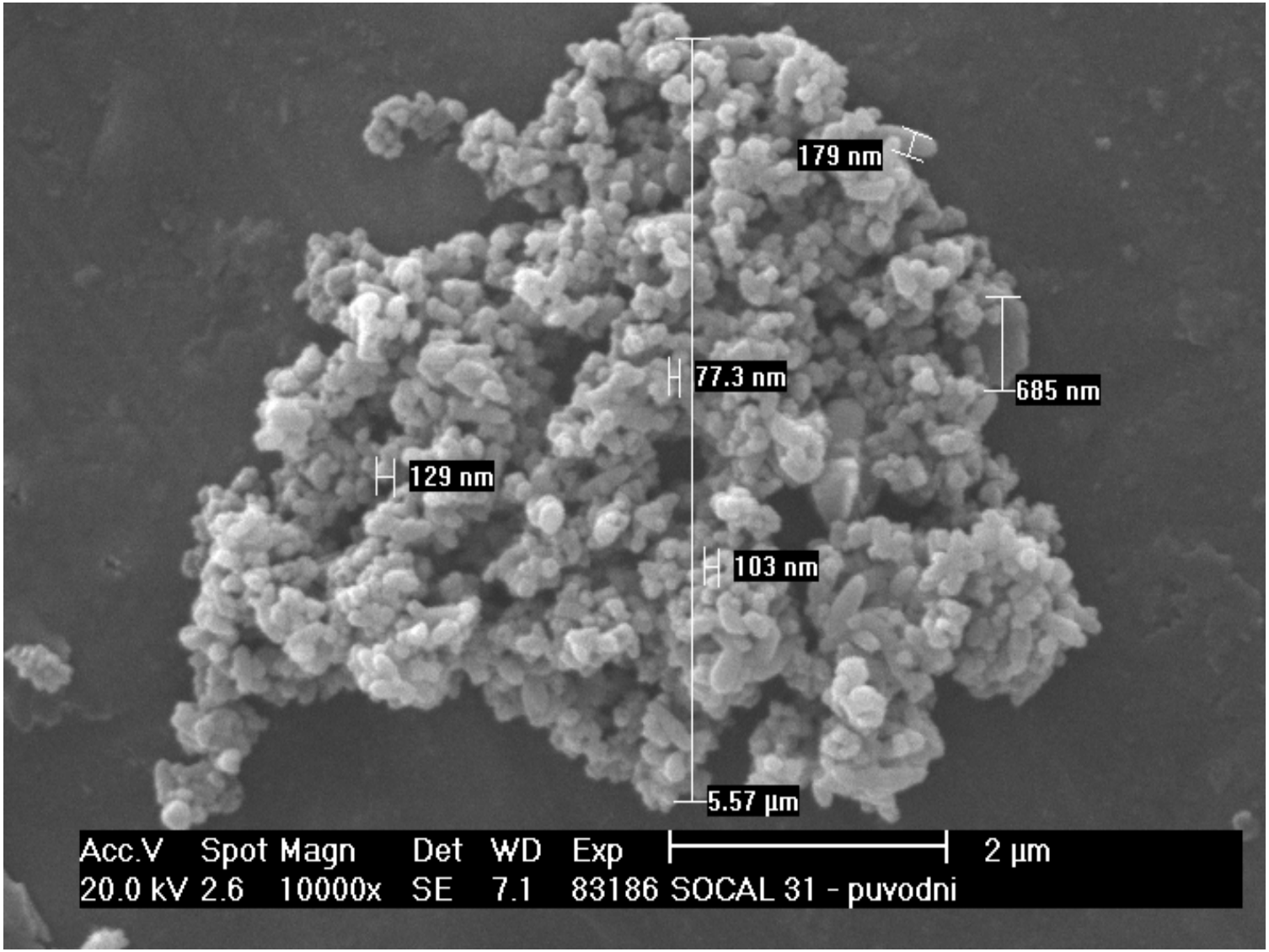
Neošetřené plnivo

Ošetřené 15 s

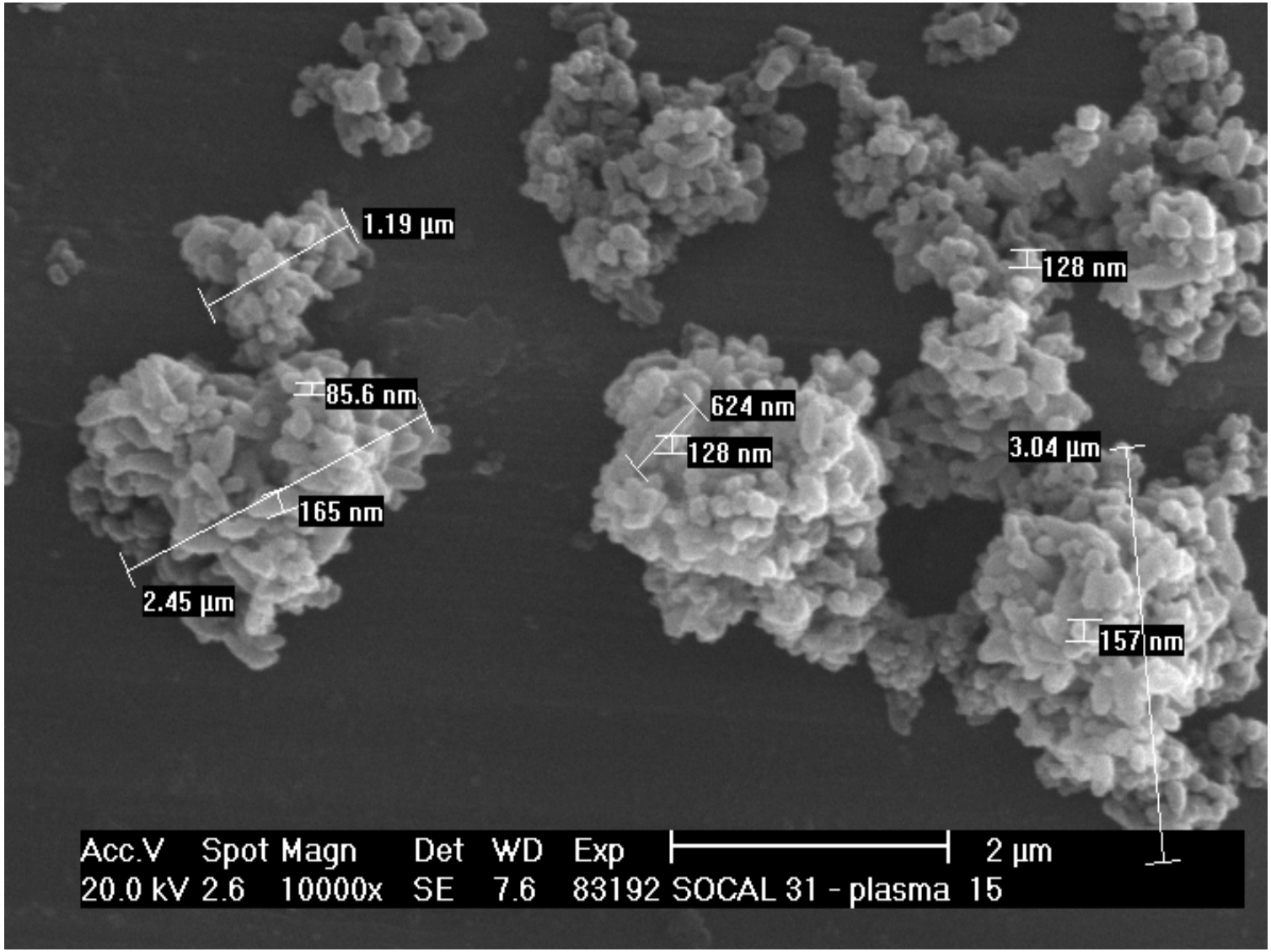


Ošetřené 30 s

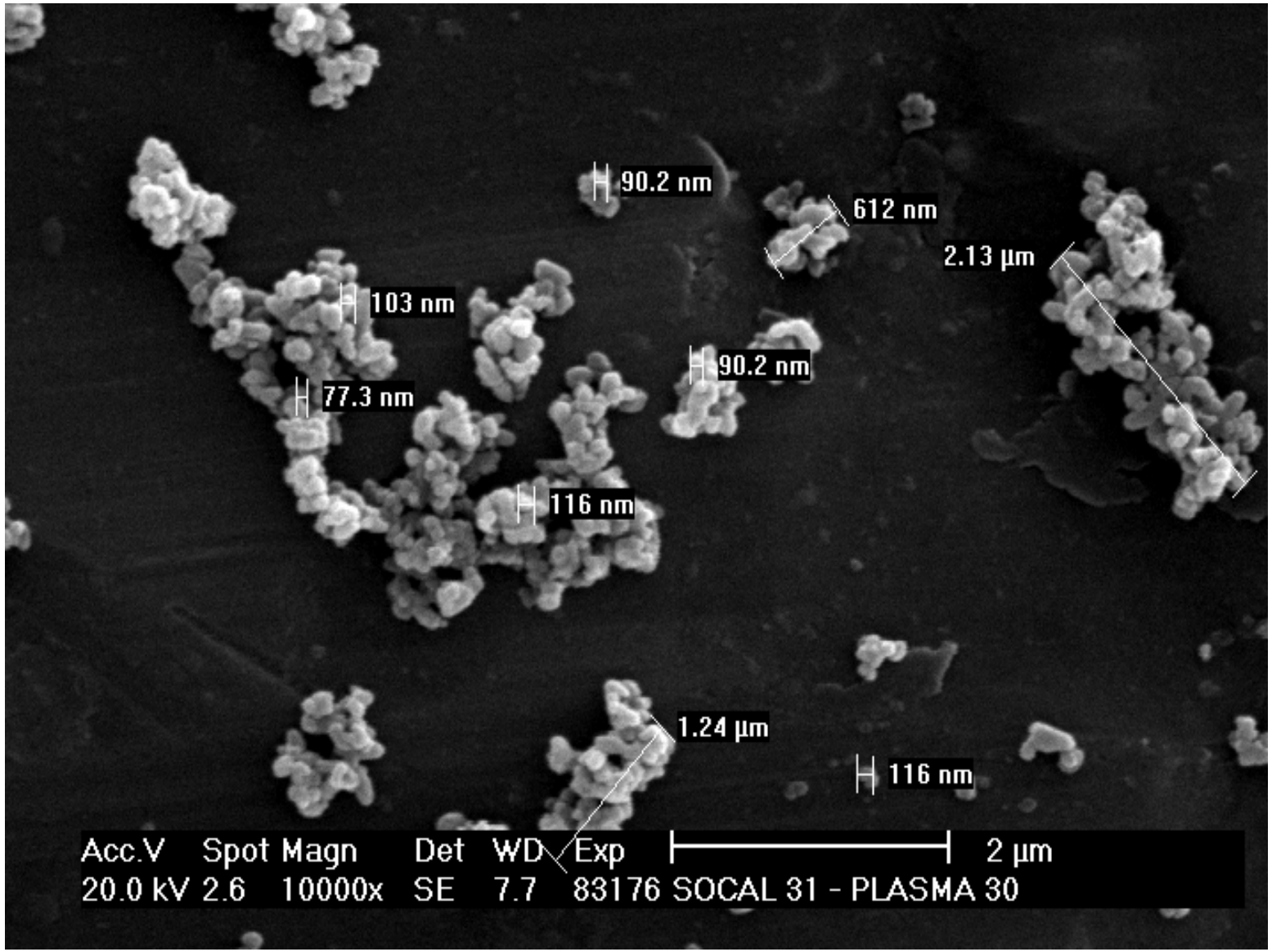
Velikost částic - neopracovaný



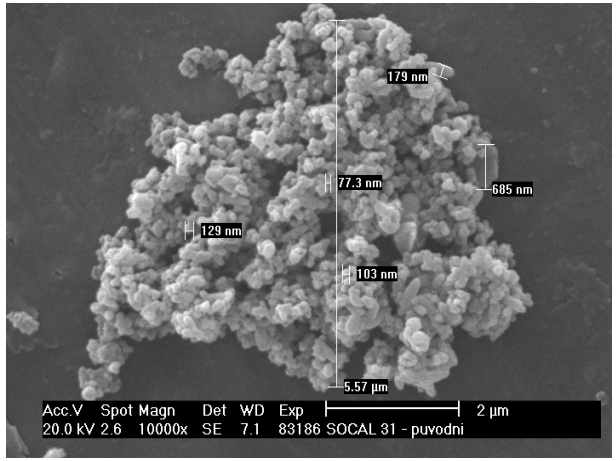
Velikost částic – ošetřený 15 s



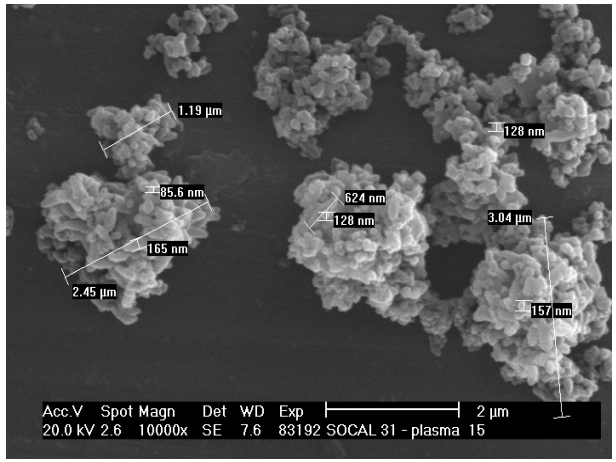
Velikost částic – ošetřený 30 s



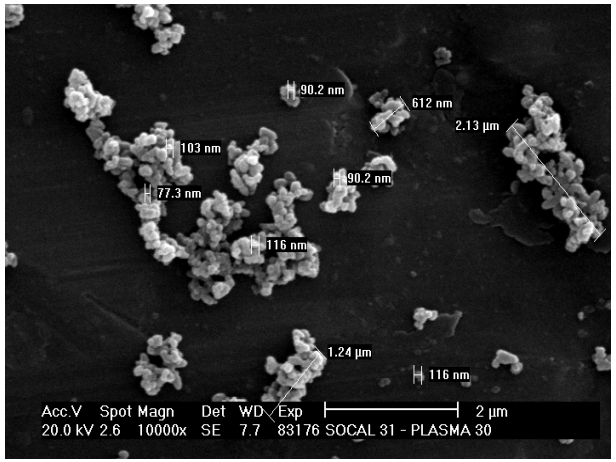
Velikost částic



neopracovaný

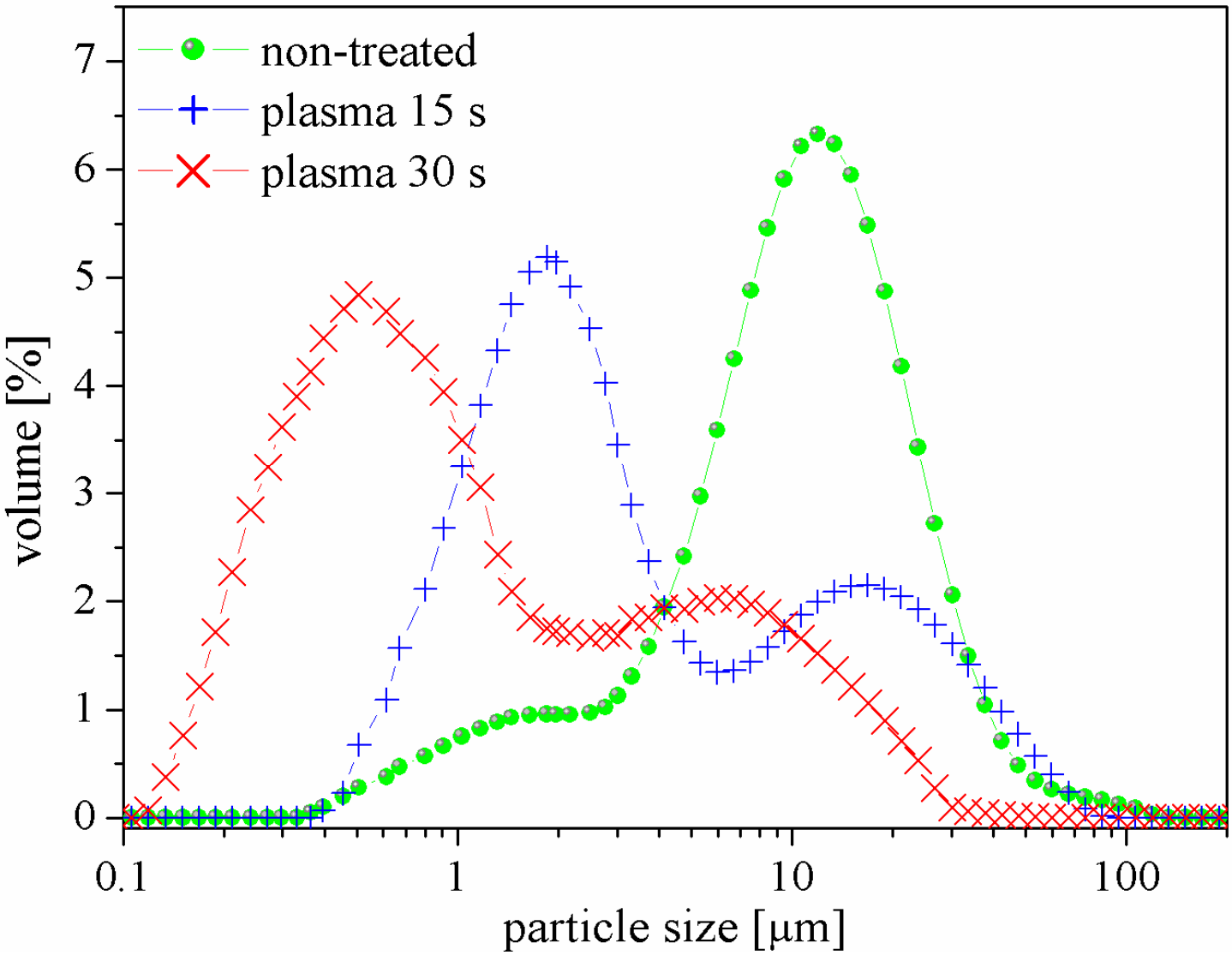


15 s

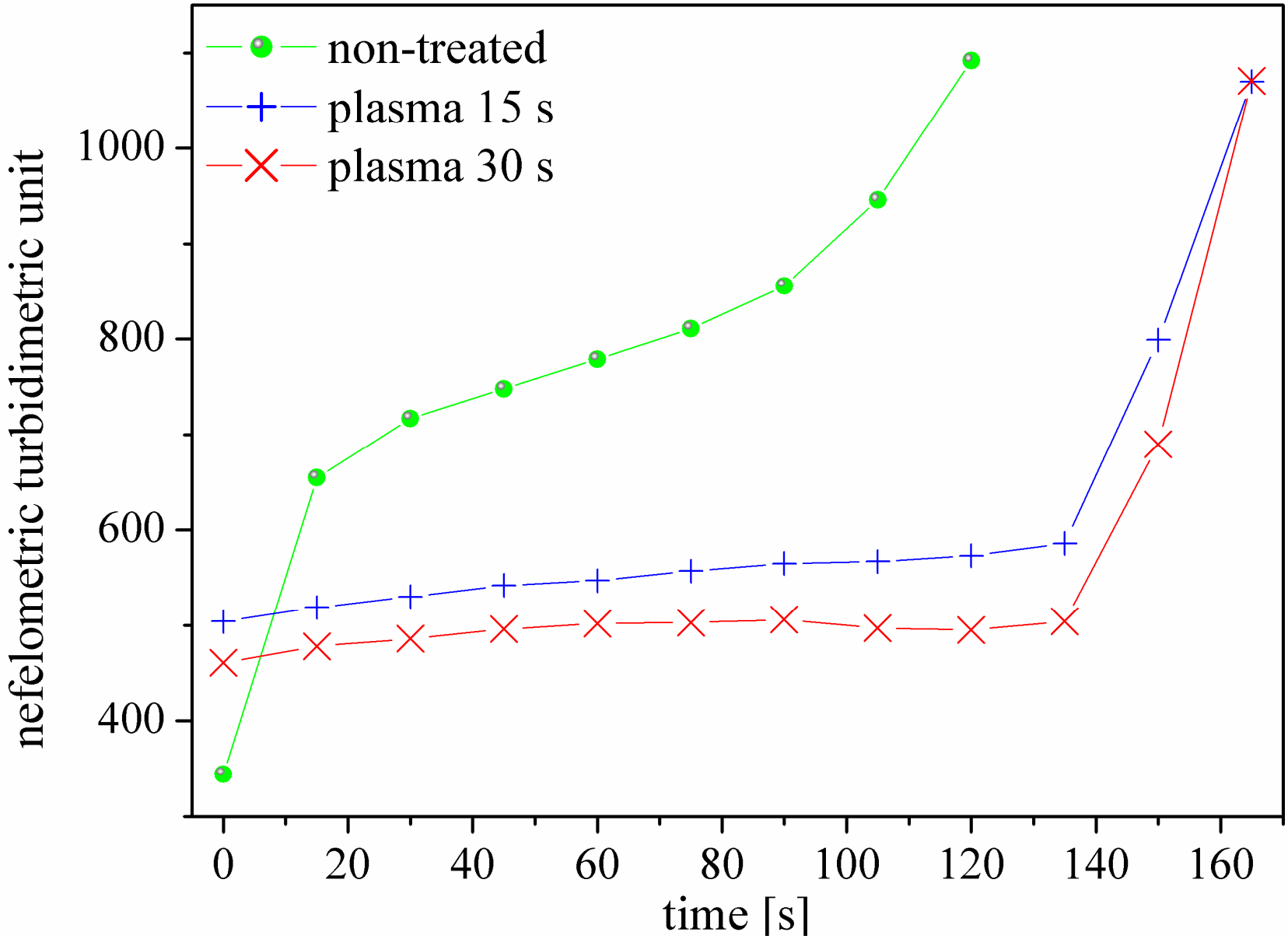


30 s

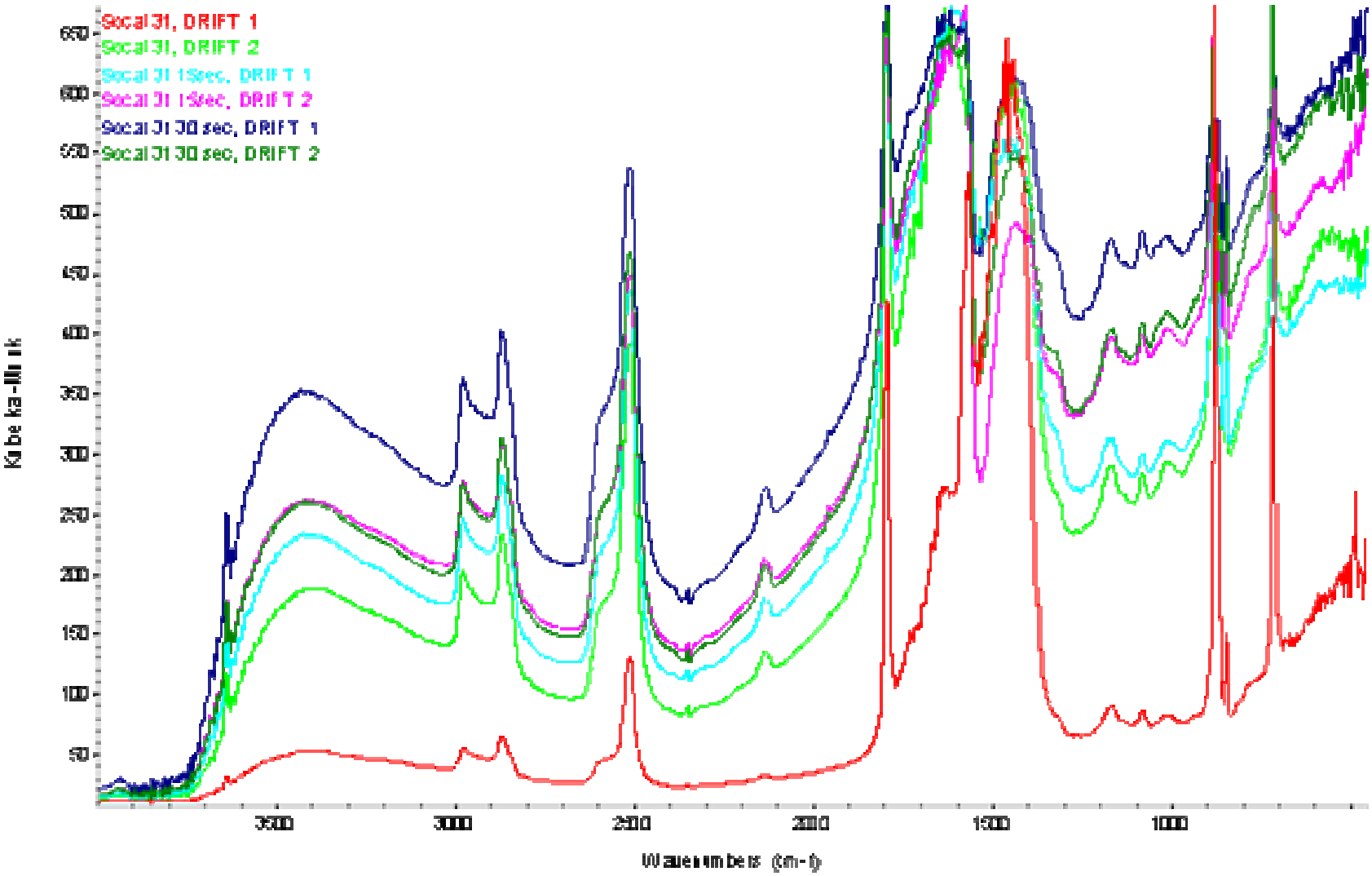
Velikost částic – laserová difraktometrie



Velikost částic – turbidimetrie

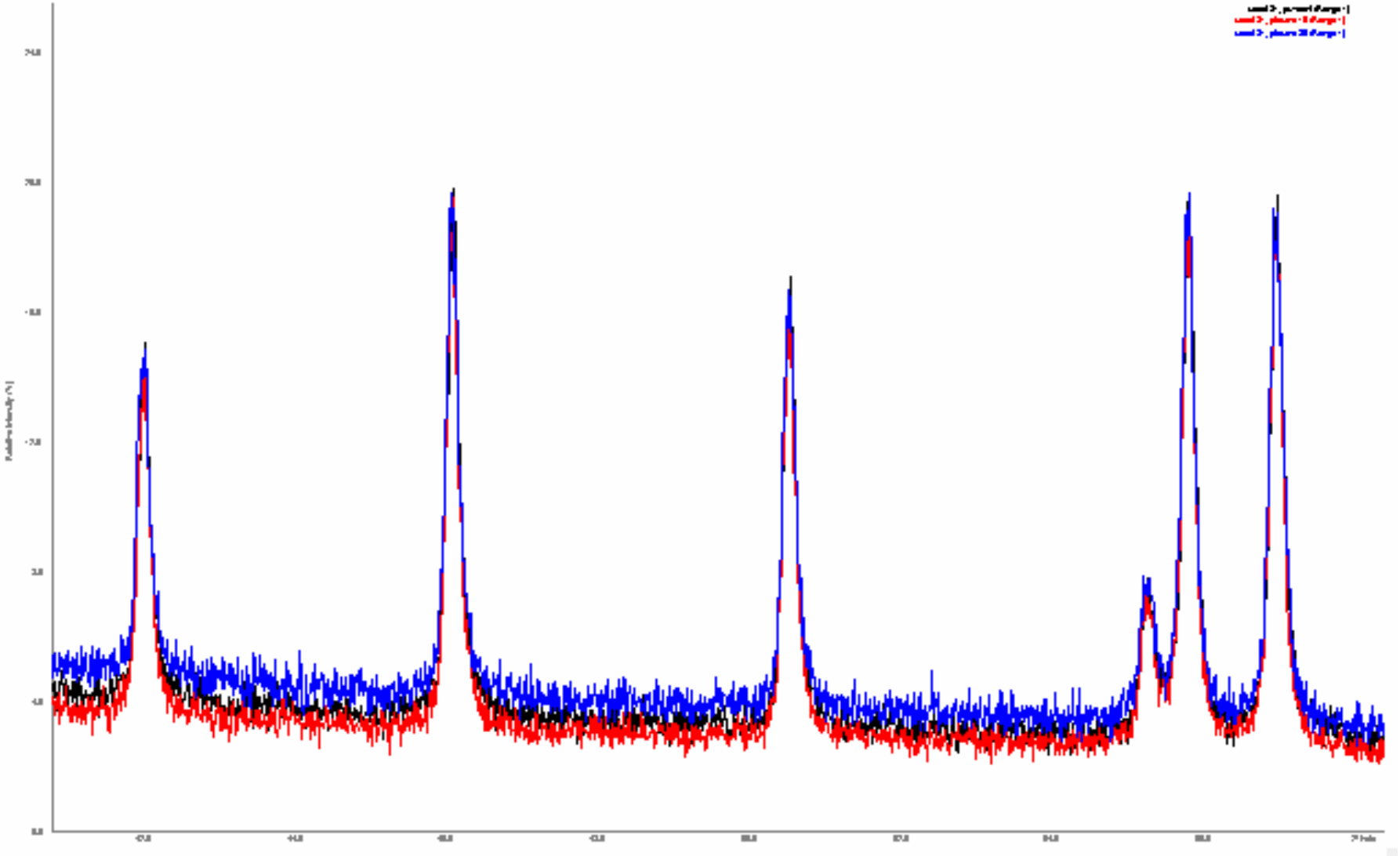


Strukturální změny plniva - FTIR



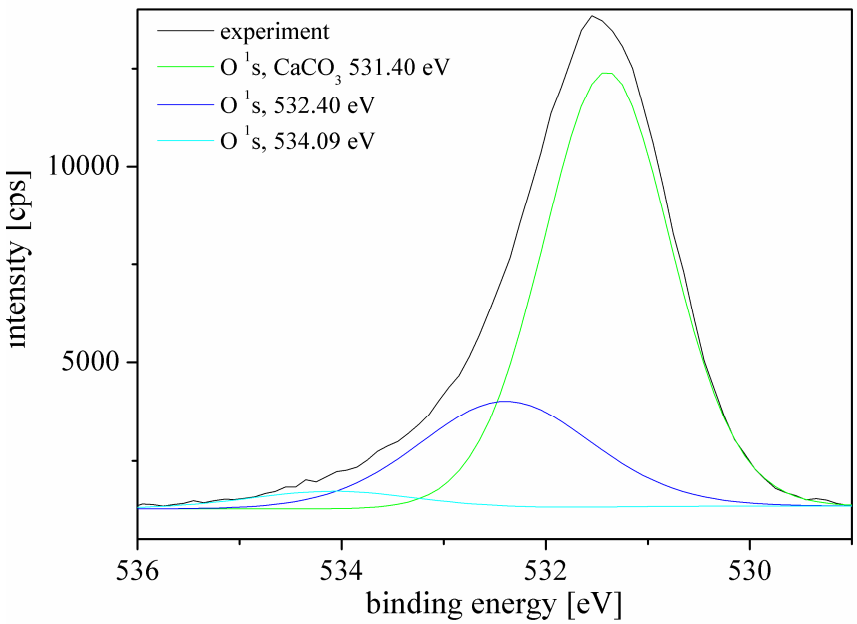
Nová absorbce mezi 1500 a 2500 cm^{-1}, asi vlhkost

Strukturální změny plniva - XRD

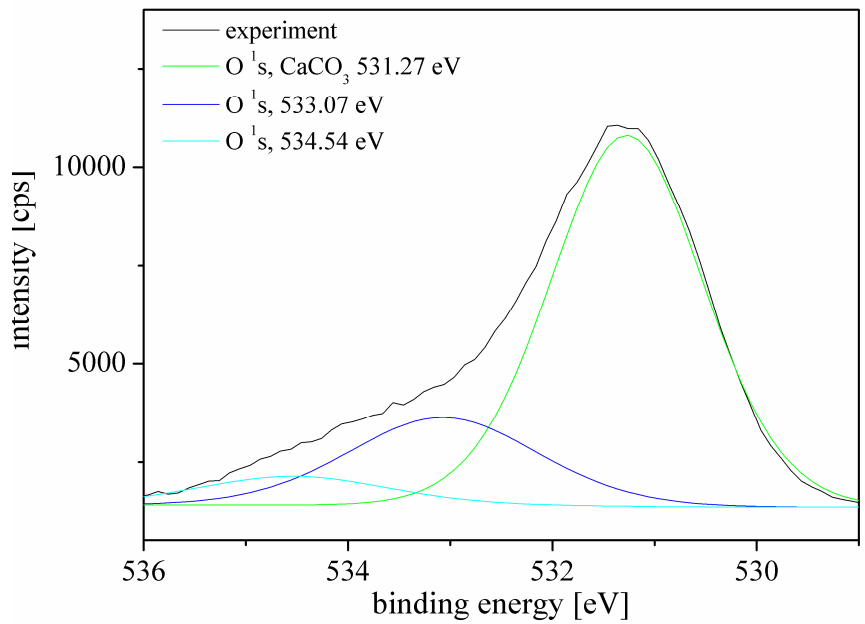


Žádné viditelné strukturální změny

Strukturální změny plniva - XPS



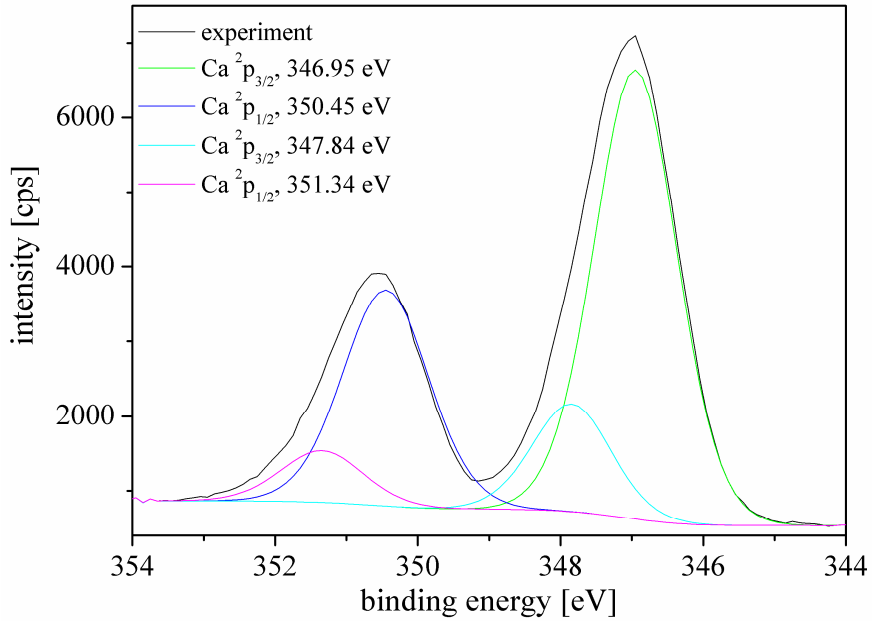
před úpravou



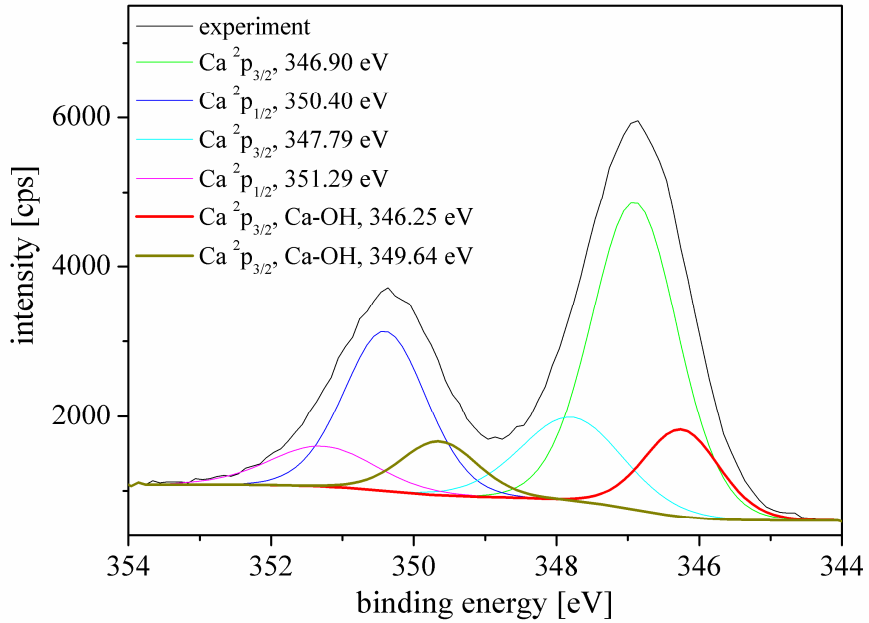
po úpravě

Pík deformovaný, ale není zřejmá příčina

Strukturální změny plniva - XPS



před úpravou



po úpravě

Identifikována nová skupina OH na povrchu

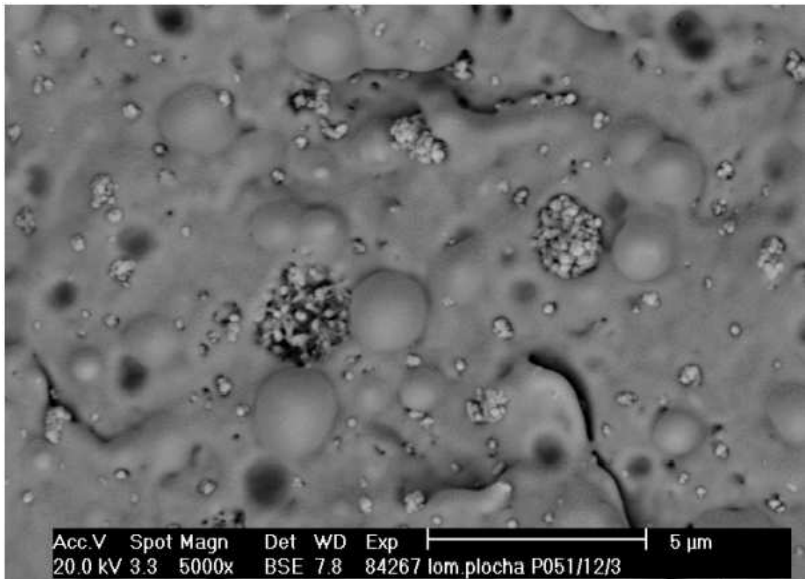
Modifikace plniva

Na povrchu identifikována skupina OH.
Pravděpodobně zajišťuje trvalou přítomnost náboje na povrchu.
Proto se částice vzájemně odpuzují a lépe se dispergují ve vodě.

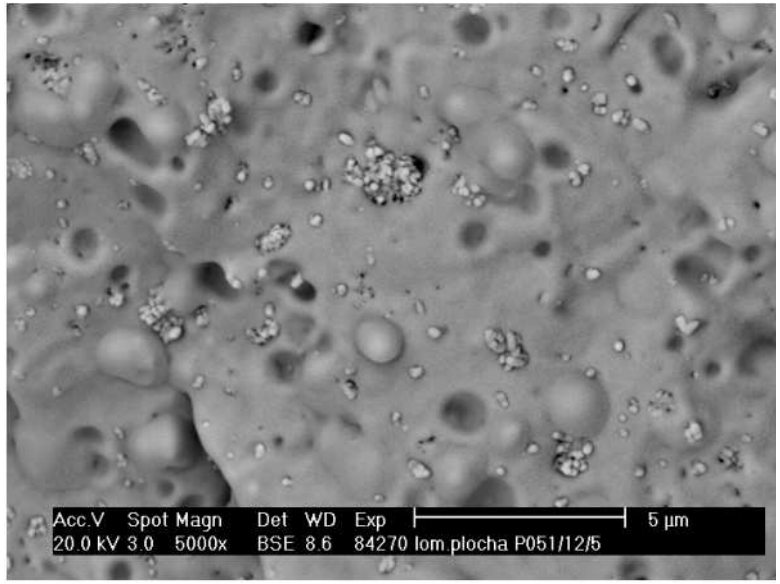
Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

- Socal 31 byl ošetřen plazmatem po dobu 15s a 30 s. Průměrná velikost částic 40 – 130 nm, maximální 400 nm. Specifický povrch původního materiálu byl 16 – 24 m^2/g, opracovaného 18 m^2/g.
- PP homopolymer byl použit jako matrice společně se stabilizátorem Irganox B 225 (1 hm.%).
- V jedné sérii vzorků bylo navíc přidáno 1 hm.% modifikátoru Tabond 5007.
- U některých vzorků byl dále přidán melaninanhydrid.
- Plnivo bylo použito v koncentracích 5% až 40%.
- Kompozit byl homogenizován ve dvoušroubicovém extrudéru.
- Vzorky byly připraveny vstřikováním.

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

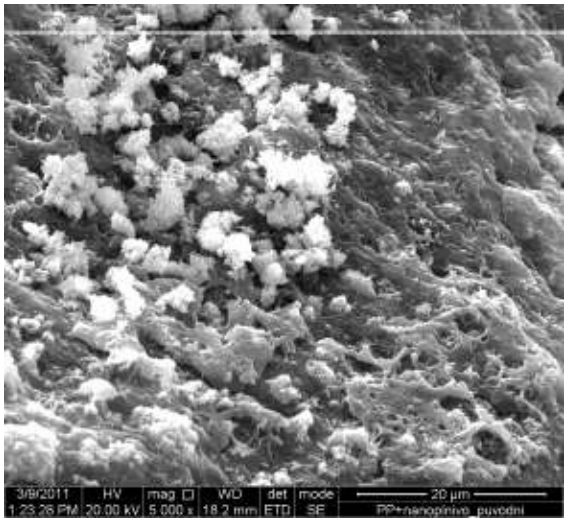


5% neopracovaného plniva

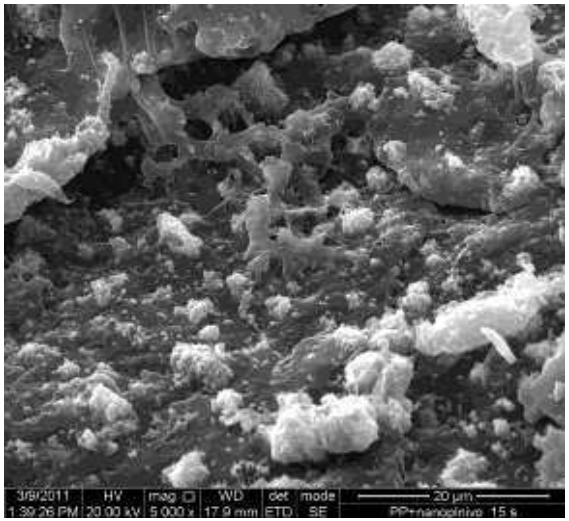


5% opracovaného plniva

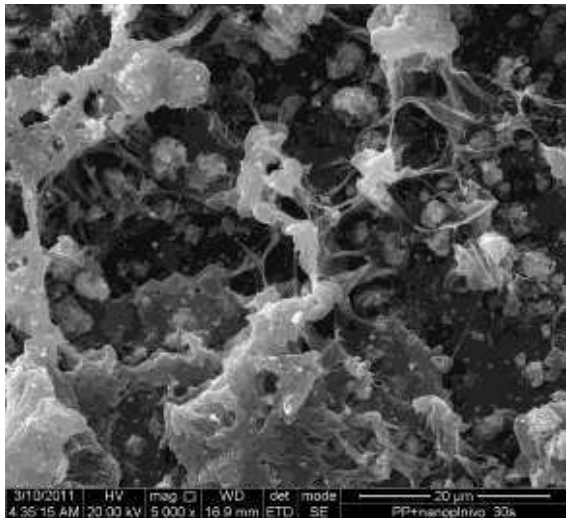
Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



neopracované



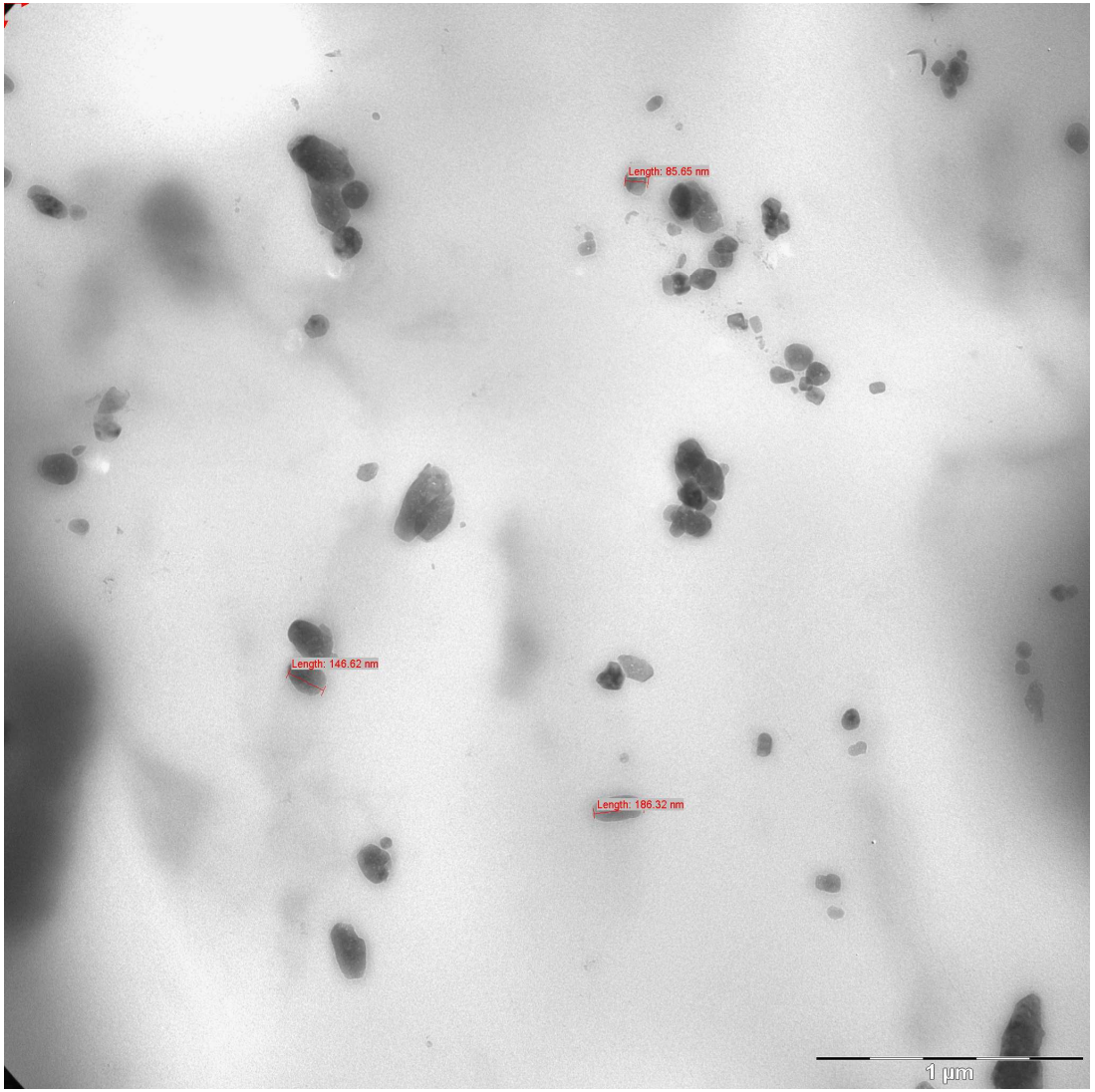
15 s



30 s

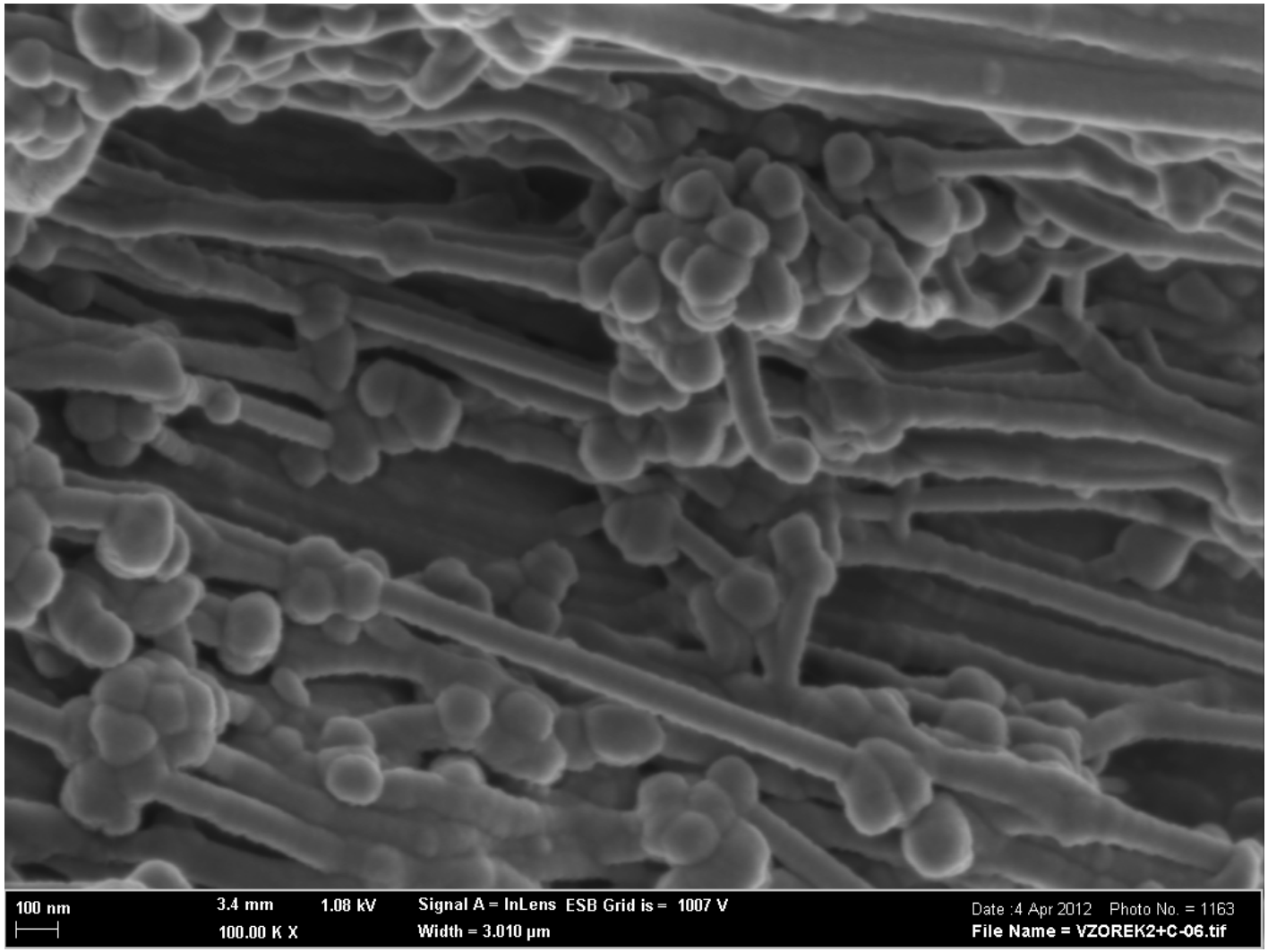
30% plniva

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



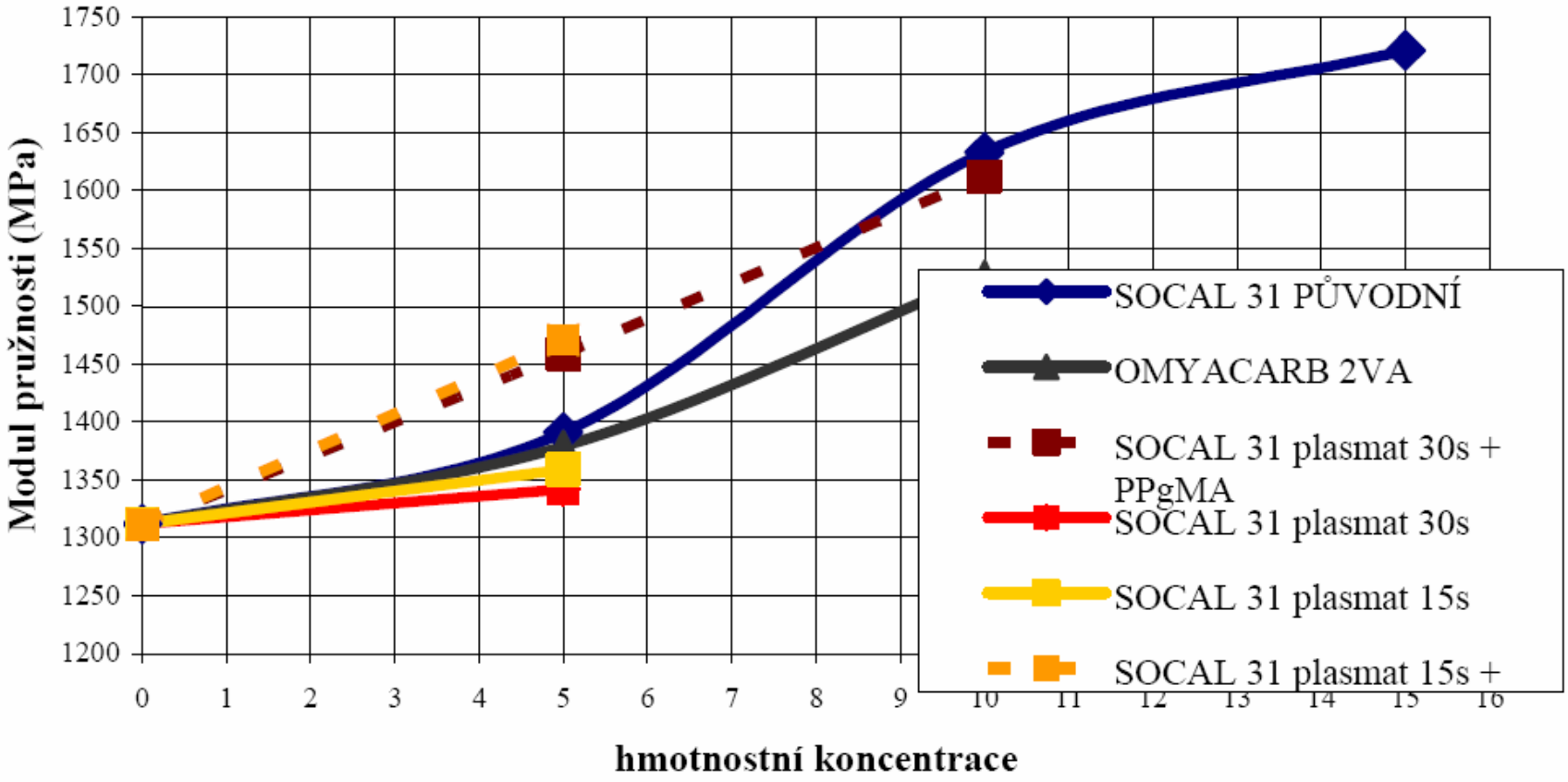
Snímek TEM z řezu připraveného kompozitu

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



Snímek SEM z lomu připraveného kompozitu

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

Materiál	Youngův modul [MPa]	Mez kluzu [MPa]	Vrubová houževnatost [kJ.m^{-2}]
PPH + Tabon 5007	1530 ± 70	25.0 ± 0.2	6.3 ± 0.4
PPH + Tabon 5007+10% neopracovaný SOCAL 31	1630 ± 70	26.0 ± 0.3	6.6 ± 0.3
PPH + Tabon 5007+10% SOCAL 31 opracovaný 30s	1610 ± 40	26.8 ± 0.1	6.2 ± 0.5

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

- **Zkouška v tahu:**

  Nebyly pozorovány zásadní změny. Trendy:

  (i) vlivem opracování plnidla mírně vzrůstá tuhost a klesá mez kluzu

  (ii) Maleinanhydrid zvyšuje mez kluzu, přičemž vrubová houževnatost se nemění

  (iii) Použití opracovaného plniva snižuje vrubovou houževnatost

  Tyto trendy přispívají k lepší tuhosti materiálu

- **Impaktová zkouška:**

  Pozorované změny jsou v mezích experimentální chyby

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

- **Zkouška v tahu:**

  Nebyly pozorovány zásadní změny. Trendy:

  (i) vlivem opracování plnidla mírně vzrůstá tuhost a klesá mez kluzu

  (ii) Maleinanhydrid zvyšuje mez kluzu, přičemž vrubová houževnatost se nemění

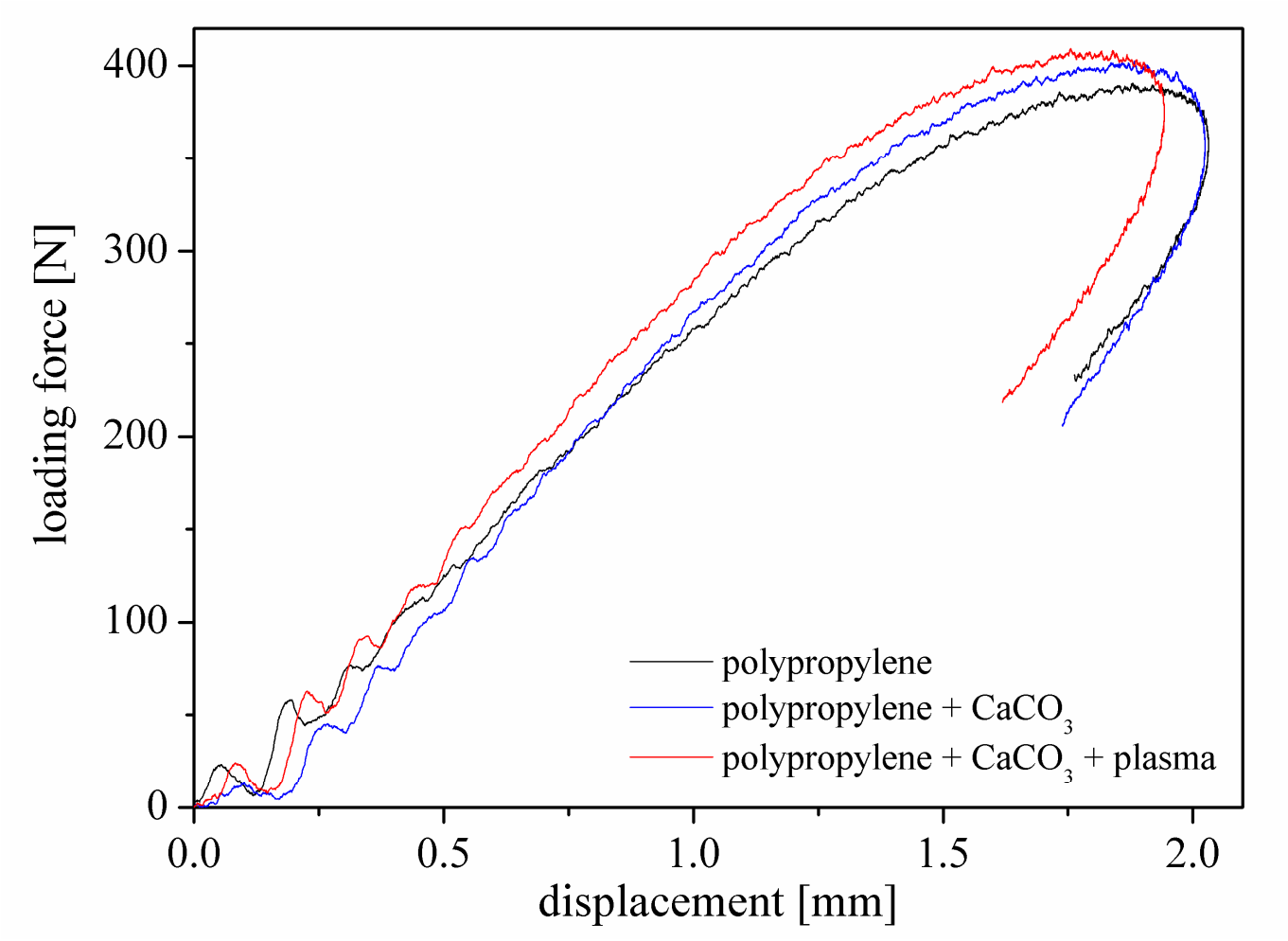
  (iii) Použití opracovaného plniva snižuje vrubovou houževnatost

  Tyto trendy přispívají k lepší tuhosti materiálu

- **Impaktová zkouška:**

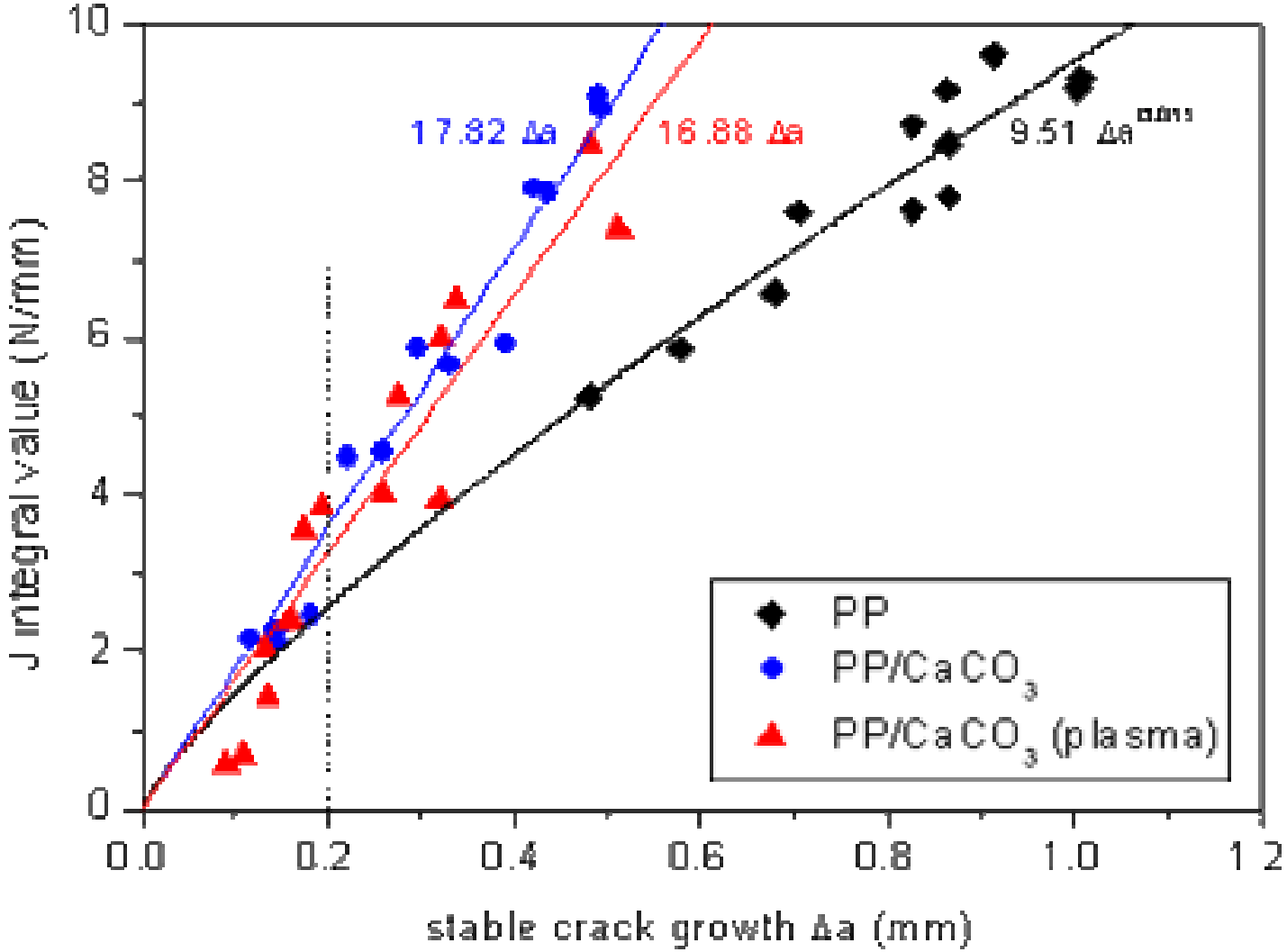
  Pozorované změny jsou v mezích experimentální chyby

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



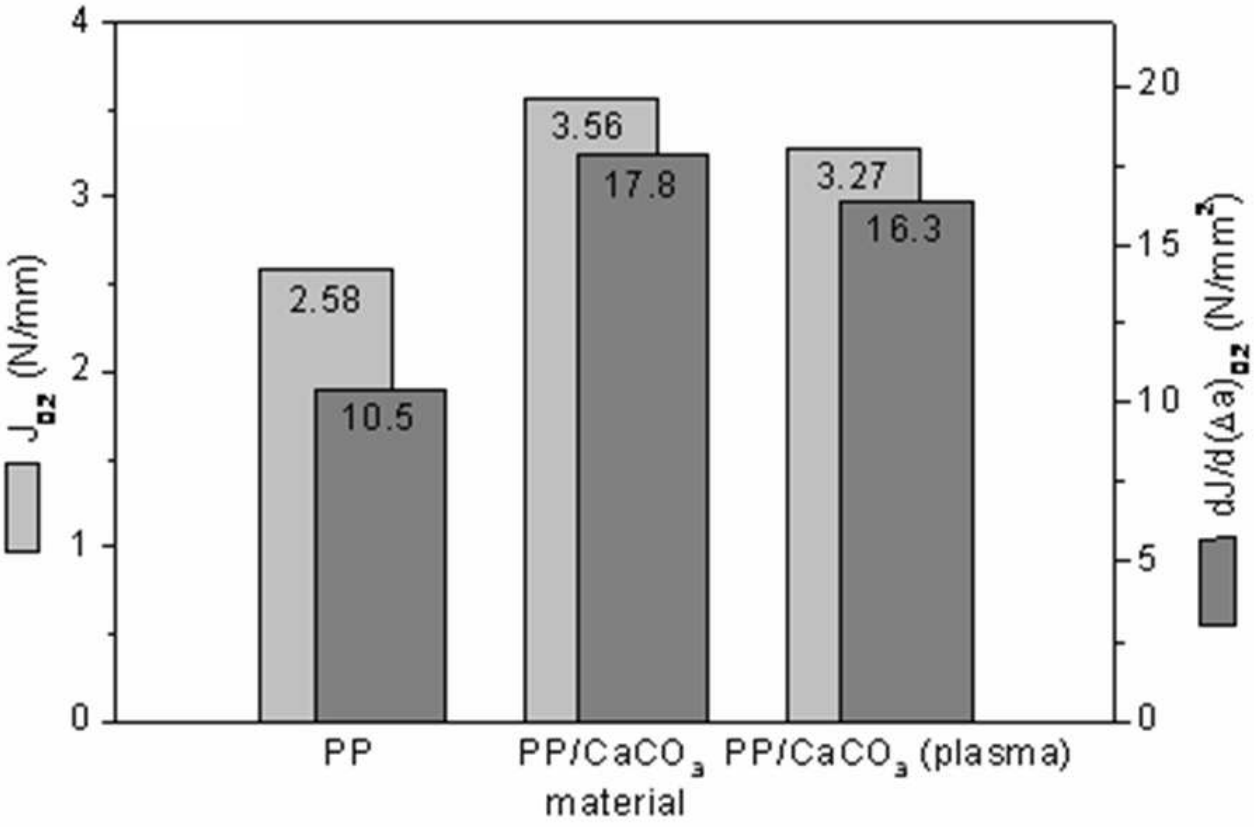
Zátěžové křivky vybraných připravených materiálů
na nevrubovaných vzorcích

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice



Odpor trhliny jako funkce stabilního rozšiřování trhliny

Aplikace modifikovaného plniva do PP matrice

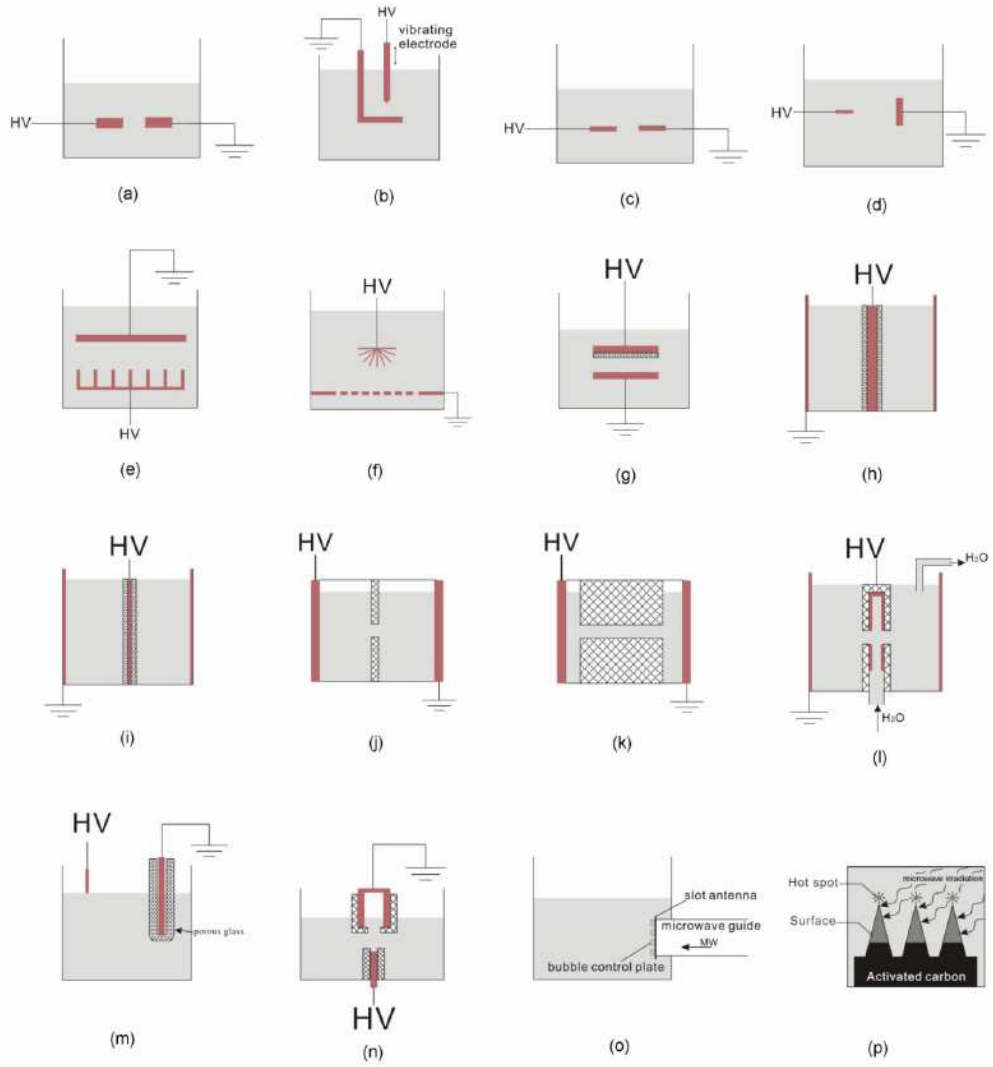


Odolnost proti iniciaci trhlin a rychlost šíření trhliny 0,2 mm na nevrubovaných vzorcích

Úprava uhlíkových nanotrubek ve výboji v kapalině

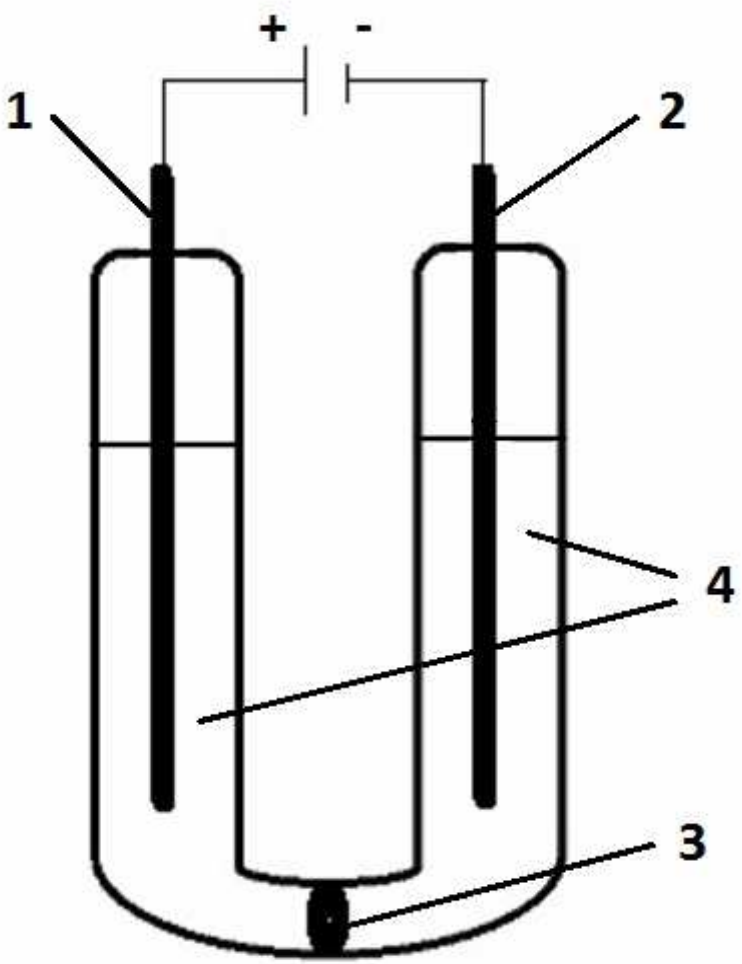
HLAVATÁ, L.; KRČMA, F. *Treatment of Carbon Nanotubes by Diaphragh Discharge in Liquids.* COST Action TD1208 2nd Annual Meeting: Electrical Discharges with Liquids for Future Applications: Final Program and Abstracts Book. Barcelona: Catalunyan University, 2015. p. 100-100. ISBN: 978-84-606-5787- 3.

Systémy pro generaci výboje v kapalinách

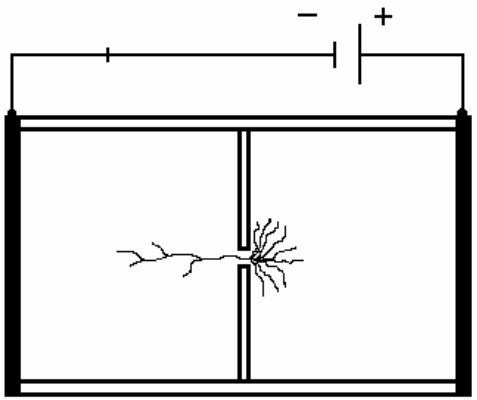


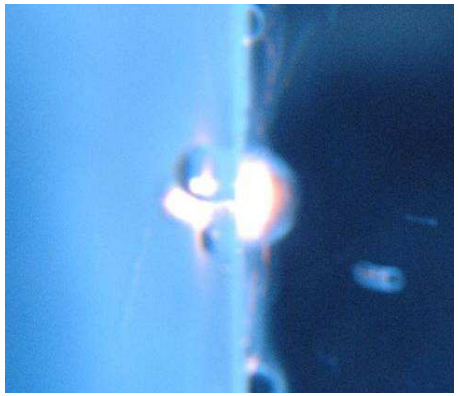
P. Vanraes, A. Nikiforov, Ch. Leys: Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions" *Chapter 16. INTECH 2016*

Schéma experimentálního reaktoru



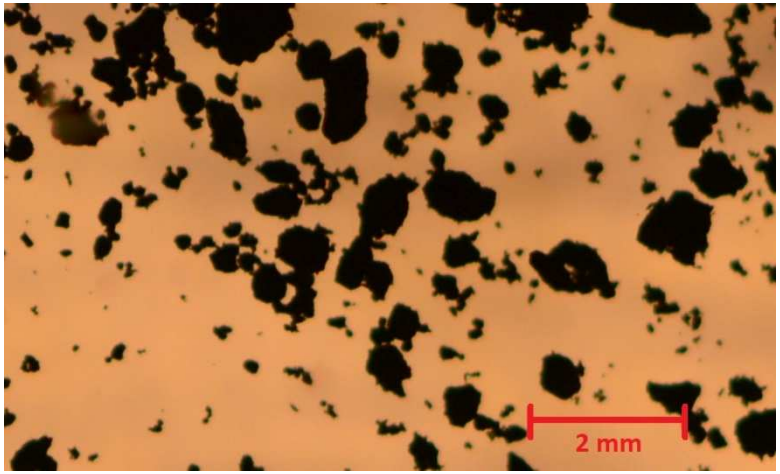
Roztok KCl
Počáteční vodivost 500 µS/cm
Doba opracování 5 minut
Materiál Nanocyl single wall
Dávka 0,02 g



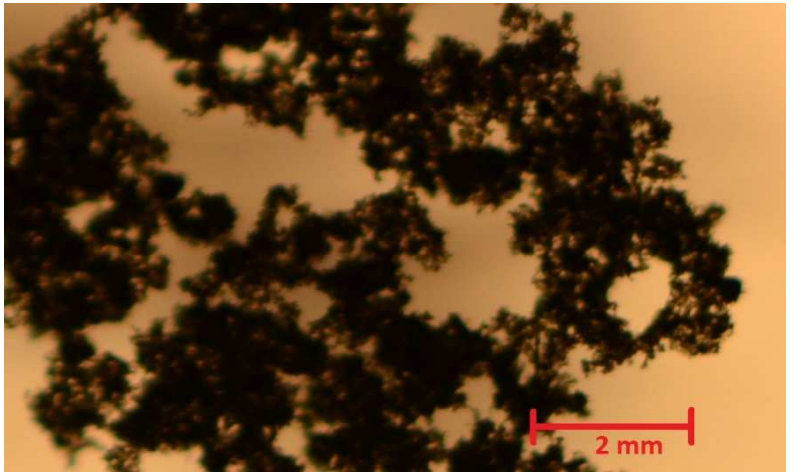


Suspenze nanotrubek

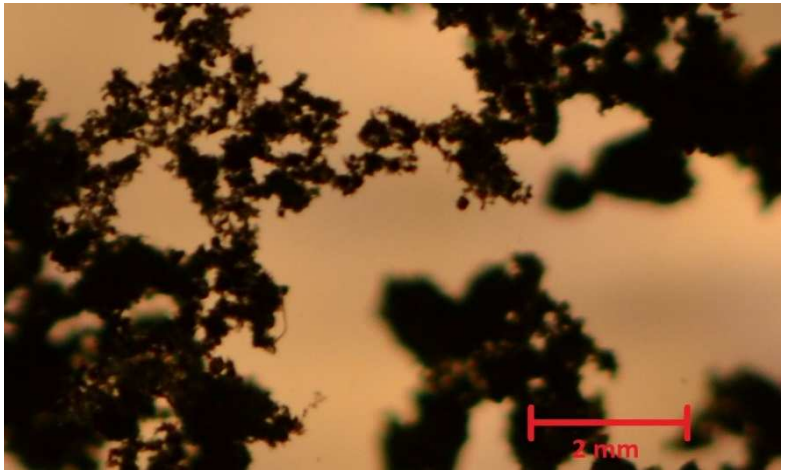
původní



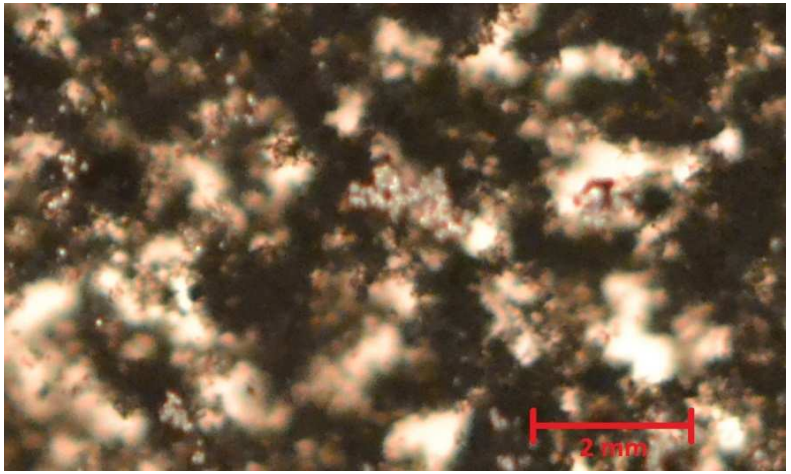
ultrazvuk 15 minut



katodový prostor 5 minut

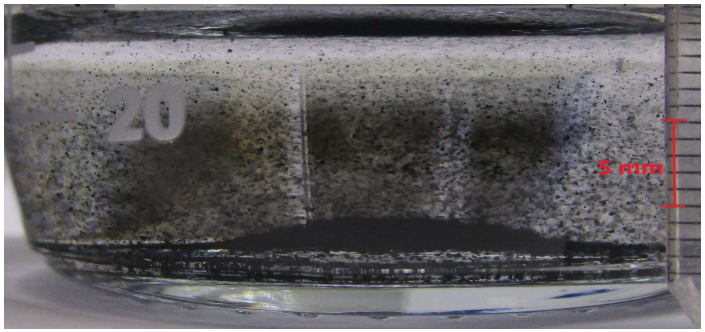


anodový prostor 5 minut

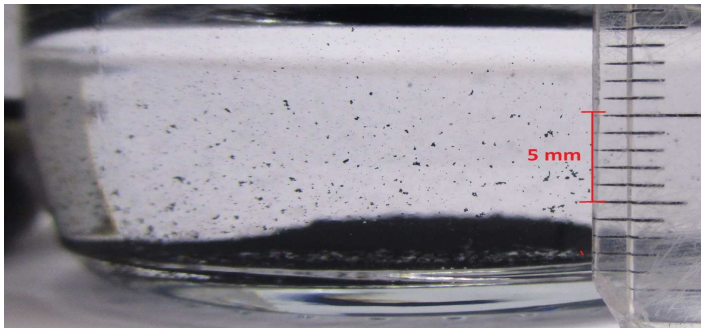


Dlouhodobé působení ultrazvuku má obdobný efekt jako působení výboje v jedné polaritě

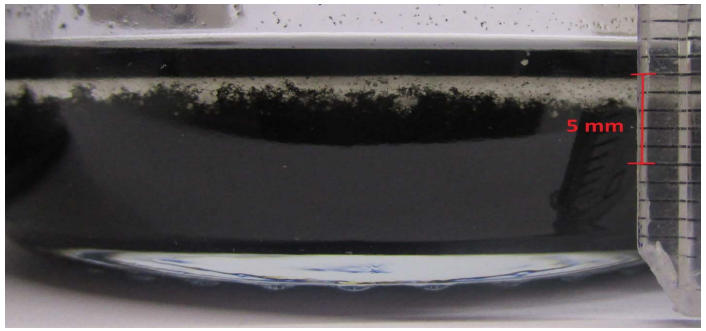
Suspenze nanotrubek - sedimentace

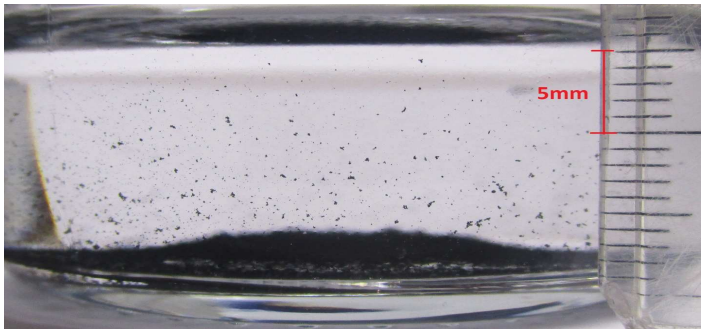


0 min

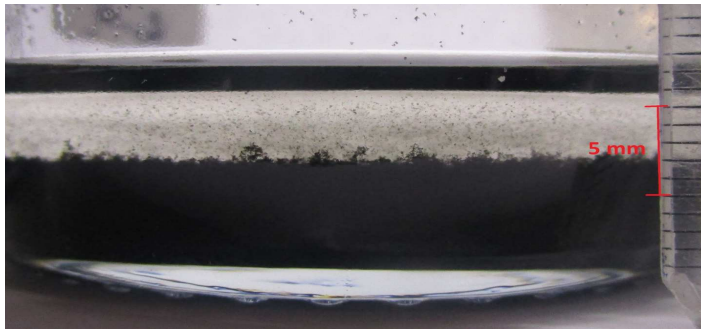


10 min



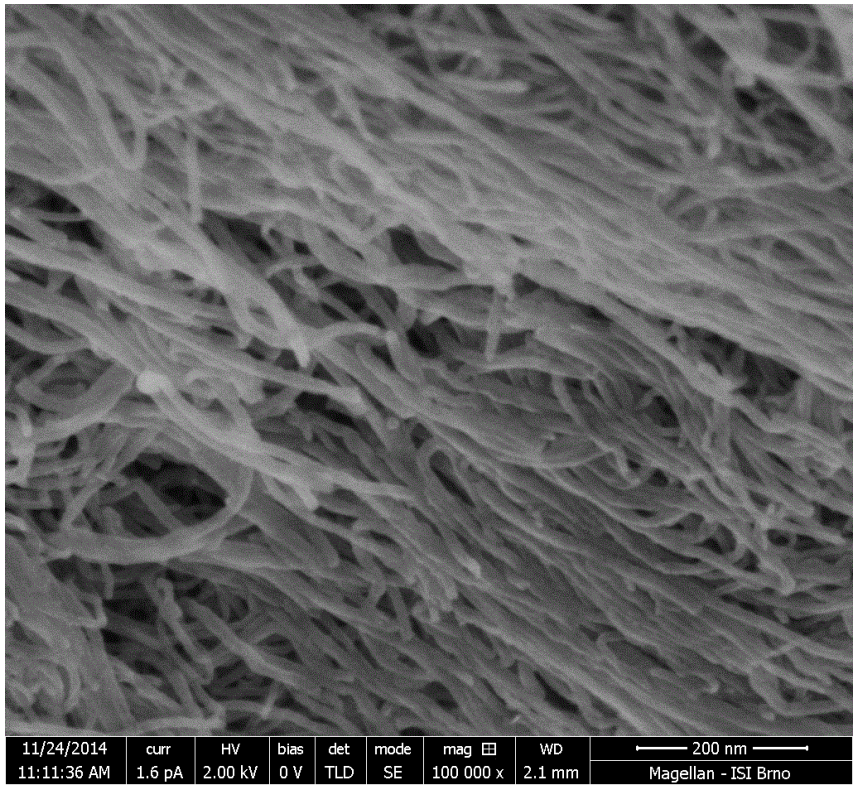


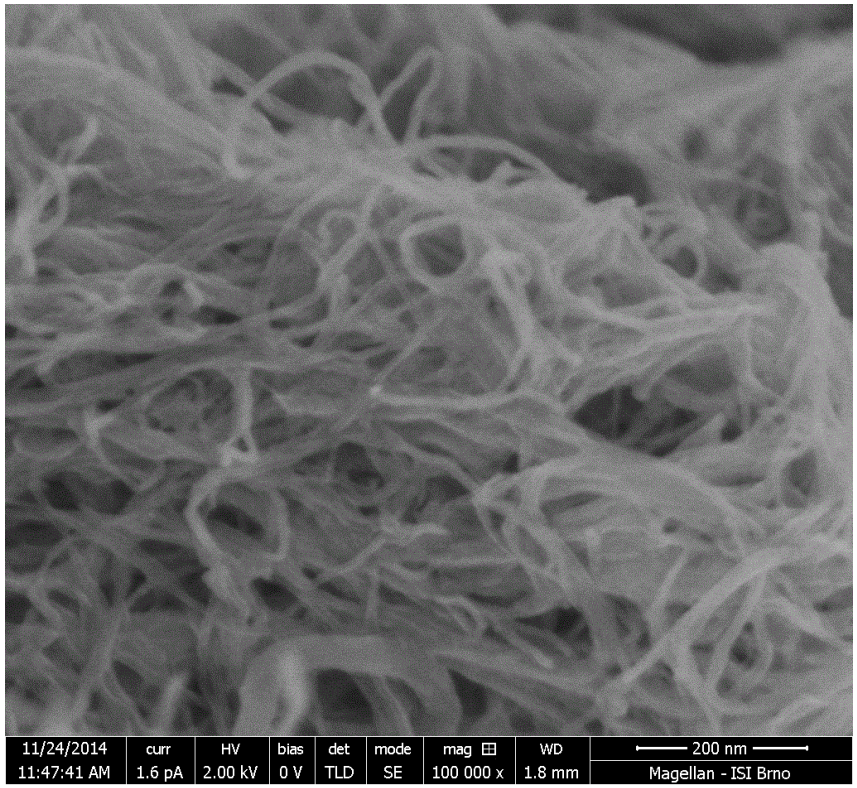
60 min



Sedimentace ošetřených nanotrubek (vpravo) je podstatně pomalejší

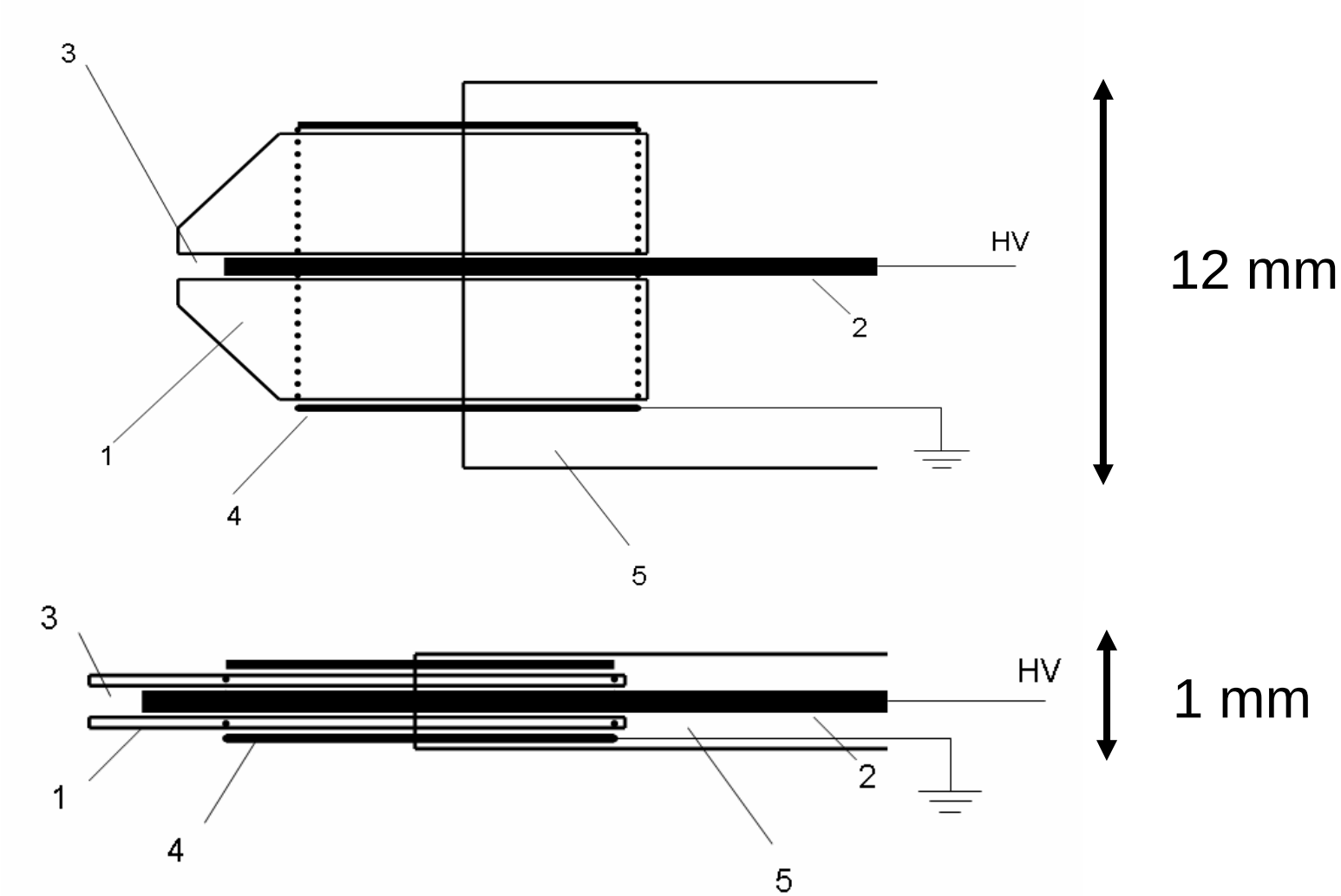
Struktura suspenze nanotrubek

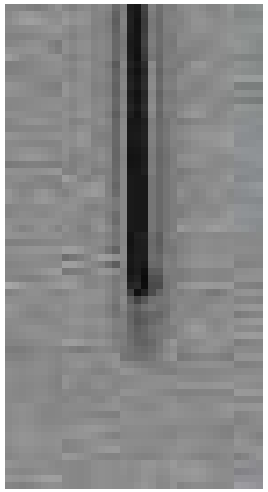




Struktura nanotrubek se zásadním způsobem nemění

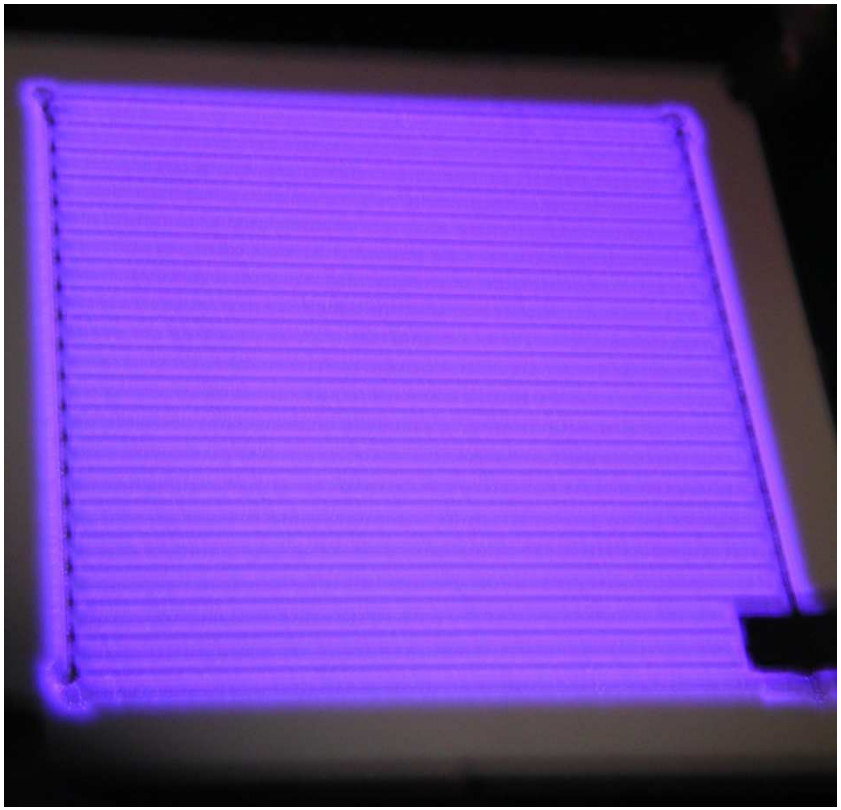
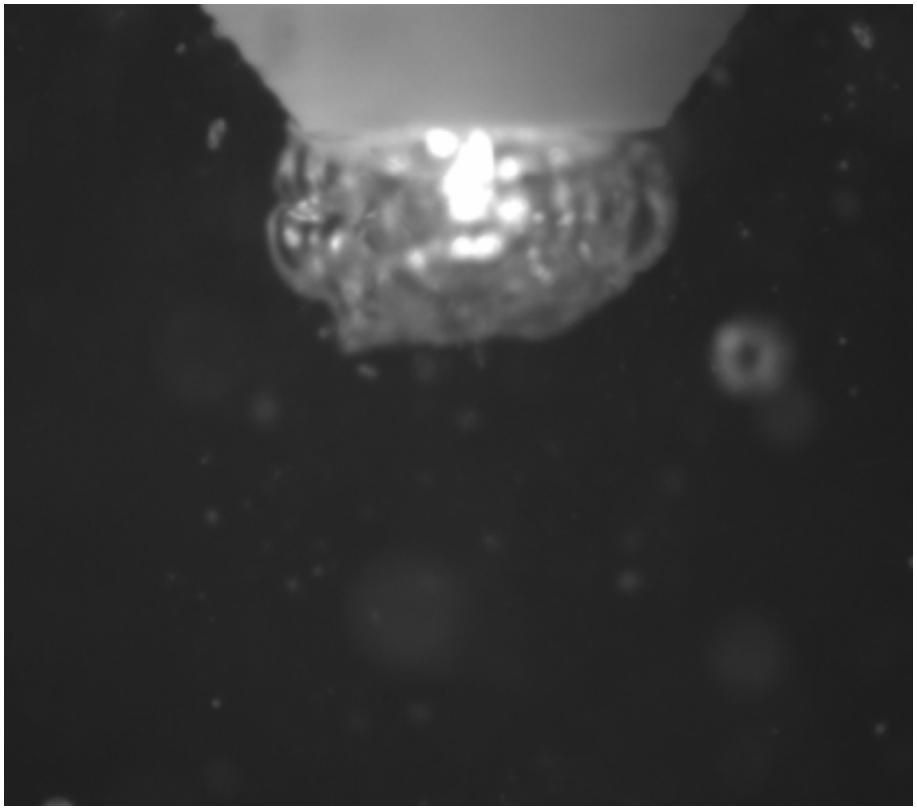
Nový zdroj plazmatu pro práci v kapalině





KRČMA, F.; Vysoké učení technické v Brně: Systém trysky pro generování plazmatu v kapalinách. 305304, patent. (2015)
KRČMA, F.; Vysoké učení technické v Brně: Systém mikrotrysky pro generování plazmatu v kapalinách. 27172, užitný vzor. (2014)
KRČMA, F.; Vysoké učení technické v Brně: Systém trysky pro generování plazmatu v kapalinách. 27173, užitný vzor. (2014)
KRČMA, F.; KLÍMOVÁ, E.; MAZÁNKOVÁ, V.; DOSTÁL, L.; OBRADOVIC. B.; NIKIFOROV, A.; VANRAES, P. Novel Plasma Source Based on Pin- Hole Discharge Configuration. *Plasma Medicine,* 2016, vol. 6, no. 1, p. 21-31. ISSN: 1947-5764.

Poděkování spolupracovníkům

Doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc. – kompozitní materiály
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc. – kompozitní materiály
Ing. Drahomíra Janová – SEM
Ing. Lukáš Kalina, Ph.D. – XPS
Mgr. Zorka Cihlářová – turbidimetrie
Ing. Vít Huczala – ošetření NPC201
Ing. Dana Švestková – ošetření Dragonite, Socal 31
Ing. Julie Liška – ošetření Socal
Ing. Lucie Dřímalková – ošetření Nanocyl

Děkuji za pozornost