

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV FYZIKÁLNÍ ÚPRAVY SRÁŽENÉHO  $\text{CaCO}_3$  NA VLASTNOSTI  
KOMPOZITU NA BÁZI PP

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

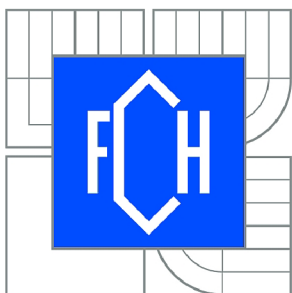
Bc. VÍT HUCZALA

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## VLIV FYZIKÁLNÍ ÚPRAVY SRÁŽENÉHO $\text{CaCO}_3$ NA VLASTNOSTI KOMPOZITU NA BÁZI PP

INFLUENCE OF PHYSICAL TREATMENT OF PRECIPITATED  $\text{CaCO}_3$  ON THE PROPERTIES OF  
PP COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VÍT HUCZALA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. EVA NEZBEDOVÁ, CSc.

BRNO 2014





Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0763/2013</b>	Akademický rok: <b>2013/2014</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Vít Huczala</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.</b>	

### Název diplomové práce:

Vliv fyzikální úpravy sráženého CaCO<sub>3</sub> na vlastnosti kompozitu na bázi PP

### Zadání diplomové práce:

Použití komoditních polymerů v technických aplikacích je limitováno jejich materiálovými vlastnostmi. Všechny fyzikálně chemické vlastnosti mohou být modifikovány přidáním plniv k základní matici. Pečlivý výběr typu plniva, jeho tvaru a povrchové úpravy může pozitivně přispět k zlepšení těchto vlastností. Vliv povrchové úpravy a mezivrstvy závisí na způsobu vazby s maticním materiálem. Cílem povrchových modifikací částicového plniva je snížení jejich povrchové energie, což zabraňuje vzniku aglomerátů a zlepšuje homogenitu materiálu i jeho zpracování.

Navržené téma diplomové práce navazuje na předcházející diplomové práce na FCH VÚT Brno, konkrétně na diplomovou práci Julie Dombkové: Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické mikro resp. nano anorganické plnivo s různou adhezní mezivrstvou.

S využitím plazmatické úpravy povrchu komerčně dostupných částic sráženého CaCO<sub>3</sub> získat kompozit na bázi PP, jehož mechanické vlastnosti (pevnost, tažnost a houževnatost) budou vykazovat výrazně vyšší hodnota než základní matrice - PP.

### Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Vít Huczala  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá studiem systému polypropylenu a anorganického plniva. Jako plnivo bylo použito komerčně dostupné částicové plnivo  $\text{CaCO}_3$ , označované jako NPCC 201. Cílem práce bylo povrchové plazmatické ošetření částicového plniva za účelem získání kompozitu na bázi polypropylenu, jehož mechanické vlastnosti budou vykazovat výrazně vyšší hodnotu než základní matrice. Plnivo bylo upraveno v dielektrickém bariérovém plazmatickém výboji za atmosférického tlaku. Byla provedena charakterizace plniva před a po plazmatické úpravě pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), elektronového mikroskopu (SEM) a sedimentační analýzy. Distribuce velikostí částic byla měřena pomocí laserová difrakce a dynamického rozptylu světla.

Kompozitní materiály s různým hmotnostním obsahem plniva byly připraveny v POLYMER INSTITUTE BRNO pomocí dvou-šnekového extruderu a zkušební tělesa byla připravena technologií vstřikování. Ke studiu mechanických vlastností byly použity jak krátkodobé tak dlouhodobé zkoušky. Ke studiu dlouhodobého chování kompozitních materiálů byla použita zkouška tečení v tahu.

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with study of system of polypropylene and inorganic filler. As filler was used commercially available particulate filler  $\text{CaCO}_3$  termed NPCC 201.

The objective of the study was a surface plasma treatment of filler in order to obtain composite based on polypropylene. Mechanical properties of this composite will show significantly greater value than basic matrix. The filler was treated in dielectric barrier plasma discharge by atmospheric pressure. The characterization of filler was performed before and after plasma treatment by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron microscope (SEM) and sedimentation analysis. The distribution of particle size was measured by laser diffraction and by dynamic light scattering.

The composite materials with various weight concentration of filler were prepared in POLYMER INSTITUTE BRNO by using the twin-screw extruder and the test specimens were prepared by the injection molding technology. Their mechanical properties was studied by using of short and long-term tests. The uniaxial creep testing in tension was used for study of long-term behavior of composites.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polypropylen, částicové plnivo, kompozit, mechanické vlastnosti, dielektrický bariérový výboj, povrchová úprava, křep

## **KEYWORDS**

Polypropylene, particulate filler, composite, mechanical properties, dielectric barrier discharge, surface treatment, creep

HUCZALA, V. *Vliv fyzikální úpravy sráženého CaCO<sub>3</sub> na vlastnosti kompozitu na bázi PP*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 73 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

*Velmi rád bych poděkoval vedoucí diplomové práce doc. Ing. Evě Nezbedové, CSc. z Polymer Institute Brno za cenné rady a připomínky k této práci. Rovněž děkuji RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc. z Polymer Institute Brno za pomoc při realizaci experimentální části a věcné rady při řešení dané problematiky.*

*Dále bych rád poděkoval i ostatním zaměstnancům Polymer Institute Brno za odborné rady a konzultace.*

*Také bych rád poděkoval doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za umožnění provedení moji laboratorní práce.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Polypropylen</b> .....	<b>9</b>
2.1.1	Chemická struktura .....	9
2.1.2	Konfigurační uspořádání .....	10
2.1.3	Konformační uspořádání .....	10
2.1.4	Morfologie homopolymeru .....	11
2.1.5	Vliv morfologie na tepelné chování .....	12
2.1.6	Polymorfismus polypropylenu .....	13
2.1.6.1	Krystalické struktury i-PP .....	13
2.1.6.2	Vliv morfologie na mechanické vlastnosti .....	14
2.1.7	Kopolymery .....	14
2.1.7.1	Náhodný kopolymer.....	14
2.1.7.2	Heterofázové kopolymery .....	15
<b>2.2</b>	<b>Molekulová hmotnost</b> .....	<b>16</b>
2.2.1	Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polymeru .....	17
<b>2.3</b>	<b>Kompozitní materiály</b> .....	<b>18</b>
2.3.1	Částicemi plněné polymerní materiály .....	18
2.3.2	Charakteristika plniva a jejich efekt na vlastnosti kompozitu.....	18
2.3.2.1	Morfologie částic .....	19
2.3.2.2	Velikost částic .....	19
2.3.3	Struktura a vlastnosti částicemi vyztuženého kompozitu .....	20
2.3.3.1	Mezifázová vrstva .....	20
2.3.3.2	Aglomeráty .....	20
2.3.3.3	Adheze a povrchové úpravy částic .....	20
2.3.4	Uhličitan vápenatý jako plnivo PP matrice .....	21
<b>2.4</b>	<b>Plazma</b> .....	<b>22</b>
2.4.1	Stupeň ionizace .....	22
2.4.2	Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma.....	22
2.4.3	Plazmochemické modifikace povrchu .....	23
2.4.3.1	Plazmatické ošetření plniva .....	23
2.4.4	Dielektrický bariérový výboj .....	24
<b>2.5</b>	<b>Mechanické vlastnosti</b> .....	<b>25</b>

2.5.1	Krátkodobé zkoušky mechanických vlastností .....	25
2.5.1.1	Zkouška tahem .....	25
2.5.1.2	Zkouška ohybem .....	26
2.5.1.3	Rázové zkoušky .....	26
2.5.2	Dlouhodobé zkoušky mechanických vlastností .....	27
2.5.2.1	Zkoušky tečení .....	27
2.5.2.2	Zkouška relaxace .....	27
<b>3</b>	<b>Cíl práce .....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Specifikace použitých chemikálií a materiálů.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Použité přístroje.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Ošetření uhlíčitanu vápenatého.....</b>	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Příprava testovacích těles .....</b>	<b>30</b>
4.4.1	Příprava matric .....	30
4.4.2	Příprava kompozitů .....	30
<b>4.5</b>	<b>Metody charakterizace materiálů .....</b>	<b>31</b>
4.5.1	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	31
4.5.2	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	31
4.5.3	Laserová difrakce .....	32
4.5.4	Metoda dynamického rozptylu světla .....	32
4.5.5	Analytická odstředivka.....	32
4.5.6	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie .....	33
4.5.7	Zkouška tahem .....	34
4.5.8	Zkouška ohybem .....	34
4.5.9	Teplota průhybu při ohřevu.....	35
4.5.10	Stanovení hustoty .....	35
4.5.11	Rázové zkoušky.....	36
4.5.12	Zkouška tečení v tahu.....	36
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Charakterizace matrice.....</b>	<b>38</b>
5.1.1	DSC .....	38
5.1.2	Mechanické vlastnosti matric.....	40
<b>5.2</b>	<b>Charakteristika ošetřeného plniva.....</b>	<b>41</b>
5.2.1	Povrchová analýza pomocí XPS .....	42

5.2.2	Distribuce velikosti částic .....	43
5.2.3	Rychlost sedimentace .....	47
<b>5.3</b>	<b>Hodnocení struktury připravených kompozitů .....</b>	<b>49</b>
<b>5.4</b>	<b>Hodnocení mechanických vlastností připravených kompozitů .....</b>	<b>51</b>
5.4.1	Tahová zkouška a ohybová zkouška .....	51
5.4.2	Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy .....	54
5.4.3	Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy .....	56
5.4.4	Zkouška tečení v tahu .....	56
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zdrojů .....</b>	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>	<b>64</b>
<b>9</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>66</b>

# 1 ÚVOD

Polypropylen (zkráceně PP) patří mezi významné termoplastické polyolefiny a má zde své nezastupitelné postavení. Jeho vznik je úzce spojen s objevem koordinačních katalyzátorů v 50. letech 20. století.

Následující vývoj přinesl celou řadu polypropylenových materiálů, které mají široké využití v technických aplikacích. Polypropylenové materiály jsou používány v automobilovém průmyslu na výrobu nárazníků, přístrojových desek, dále se používají pro výrobu vodovodního potrubí a různých desek. Ve formě tenkých filmů se používají jako obalový materiál v potravinářství a jako vlákna v textilním průmyslu atd. Polypropylen má relativně dobré mechanické vlastnosti, dobrou zpracovatelnost a nízké výrobní náklady [1, 2].

Úspěšnost polypropylenů spočívá zejména v jeho všestrannosti. Jeho struktura a vlastnosti mohou být ušity na míru konkrétní aplikaci. Polypropylen může být modifikován v různých technologických krocích výroby:

- Během polymerace – produkce izotaktického, syndiotaktického, ataktického homopolymeru nebo různých kopolymerů s různou distribucí molekulové hmotnosti.
- V reaktoru – produkce reaktorových směsí.
- V průběhu kompaundace – příprava plněných nebo specificky nukleovaných polypropylenových systémů.
- V průběhu zpracování – kontrola struktury a vlastností výrobku mísením s jinými materiály [3].

Trend vývoje částicových kompozitů se v posledních letech ubírá zejména k využití nanoplňiva.

V řadě studií byl potvrzen potenciál těchto plniv. Jako příklad může být uveden kompozitní materiál polypropylenů s nanočásticemi  $\text{CaCO}_3$ , který vykazuje mimo zlepšení tuhosti, pevnosti a tepelné odolnosti, také vylepšení odolnosti proti rázovému zatížení [2].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polypropylen

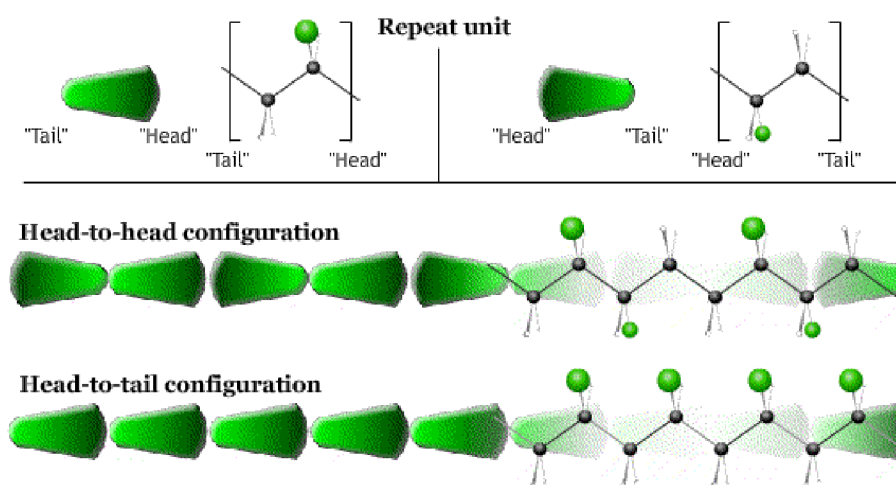
Úspěšnost polypropylenu spočívá zejména v jeho všestrannosti. Jeho struktura a vlastnosti mohou být ušity na míru pro konkrétní aplikaci. Polypropylen může být modifikován v různých technologických krocích výroby poskytující homopolymery či kopolymery s různou distribucí molekulové váhy, reaktorové směsi, nebo může být různě upraven plnivý či specifickými nukleačními činidly [3].

Izotaktický polypropylen (i-PP) je jedním z nejvíce používaných komerčních inženýrských polymerů v mnoha aplikačních oblastech. Aplikační rozmach tohoto materiálu je především důsledkem jeho vyvážených mechanických vlastností, tepelné stálosti, chemické odolnosti, zpracovatelské rozmanitosti a lehké hmotnosti. Izotaktický polypropylen je semikrystalický polymer vyskytující se v několika krystalografických modifikacích. Limitním faktorem širšího využití i-PP v technických aplikacích je jeho relativně nízká odolnost proti rázovému zatížení, zejména pak při nízkých teplotách. Zde se uplatňují modifikované polypropylenové materiály. Jedná se především o různé statistické a heterofázové kopolymery, ty v sobě kombinují vlastnosti i-PP a elastomerní fáze [4].

#### 2.1.1 Chemická struktura

Polymerace molekul propylenu ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) s použitím Ziegler-Nattových katalyzátorů je vysoce stereospecifická. Asymetrická molekula propylenu v závislosti na polymeračních podmínkách (typ katalyzátoru, teplota), se může vázat na vznikající řetězec a vytvářet sekvenční uspořádání: *hlava-pata*, *hlava-hlava*, či *pata-pata* (Obr. 1).

Přednostně však molekuly propylenu vytvářejí kovalentní vazbu v sekvenčním uspořádání *hlava-pata*. Vytvoření této vazby během polymerace je značně ovlivněno sterickým efektem boční methylové skupiny. Sekvenční uspořádání *hlava-pata* dává makromolekule chemickou pravidelnost. Naopak uspořádání *hlava-hlava*, *pata-pata*, případně obsah komonomeru, narušují chemickou periodicitu řetězce a vytvářejí tak „defekty“, ovlivňující fyzikální vlastnosti řetězce [1].



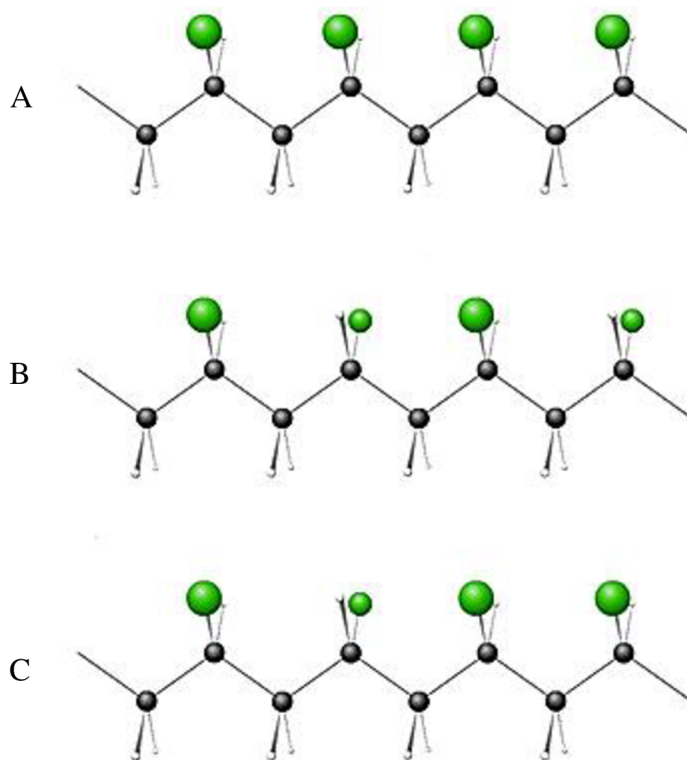
Obr. 1: Sekvenční uspořádání *hlava-hlava* a *hlava-pata* [5].



### 2.1.2 Konfigurační uspořádání

Proložíme-li planárním *zig-zag* konformačním uspořádáním základního uhlíkového řetězce obecnou rovinu souměrnosti, pak s ohledem na uspořádání boční metylové skupiny (-CH<sub>3</sub>) na asymetrickém uhlíku polypropylenového řetězce rozlišujeme tři konfigurační uspořádání: *ataktické*, *syndiotaktické* a nebo *izotaktické* uspořádání.

Izotaktický polypropylen, má všechny metylové skupiny orientovány na jedné straně roviny souměrnosti. V syndiotaktickém polypropylenu (s-PP) jsou metylové skupiny střídavě uspořádány nad i pod rovinou řetězce. V ataktickém polypropylenu jsou boční metylové skupiny náhodně orientované s ohledem na polymerní řetězec. Množství izotaktických, ataktických a syndiotaktických segmentů jsou určeny použitým katalyzátorem [3].



Obr. 2: Schématické znázornění stereochemické konfigurace polypropyleny, A – izotaktický PP, B – syndiotaktický PP, C – Ataktický PP [6].

### 2.1.3 Konformační uspořádání

Vzájemným působením bočních metylových skupin dochází k vnitřní rotaci, základního uhlíkového řetězce, kolem jednoduchých sigma vazeb a vytvoření energeticky výhodnějších pozic.

Pro i-PP je charakteristické střídání pozic *trans* a *gauche*, při kterém dochází k vytvoření šroubovice, vykazující nejvyšší strukturní a geometrickou uspořádanost. Šroubovitě konformační uspořádání pro i-PP je označováno jako 3/1 helix (Obr. 3) [7].

V závislosti na krystalizačních podmínkách mohou být helixy skládány do čtyř krystalických forem označovaných jako:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a smektická modifikace. Kromě rozdílné krystalové mřížky mají i částečně rozdílné vlastnosti [7].



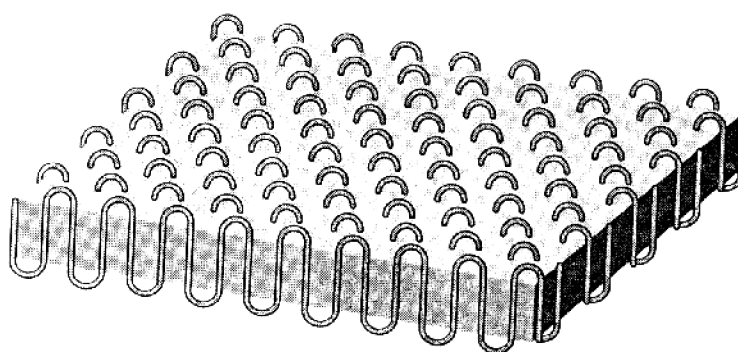
Obr. 3: Schéma konformační uspořádání 3/1 helixu i-PP [8].

Mezi nejběžnější konformační uspořádání s-PP patří konformační uspořádání šroubovice, označované jako  $S(2/1)_2$  helix, které je vytvořené střídáním pozic trans a gauche. Syndiotaktický polypropylen se však může vyskytovat i v konformačním planárním uspořádání zig-zag a šroubovitým uspořádání označovaném jako  $T_6G_2T_2G_2$  (T - trans pozice, G – gauche). Zig-zag konformace je dána střídáním pozic trans a uspořádání  $T_6G_2T_2G_2$  je dáno střídáním pozic trans a gauche. V závislosti na krystalizačních podmínkách se s-PP nachází ve čtyřech krystalických formách označovaných jako forma I-IV [7].

#### 2.1.4 Morfologie homopolymeru

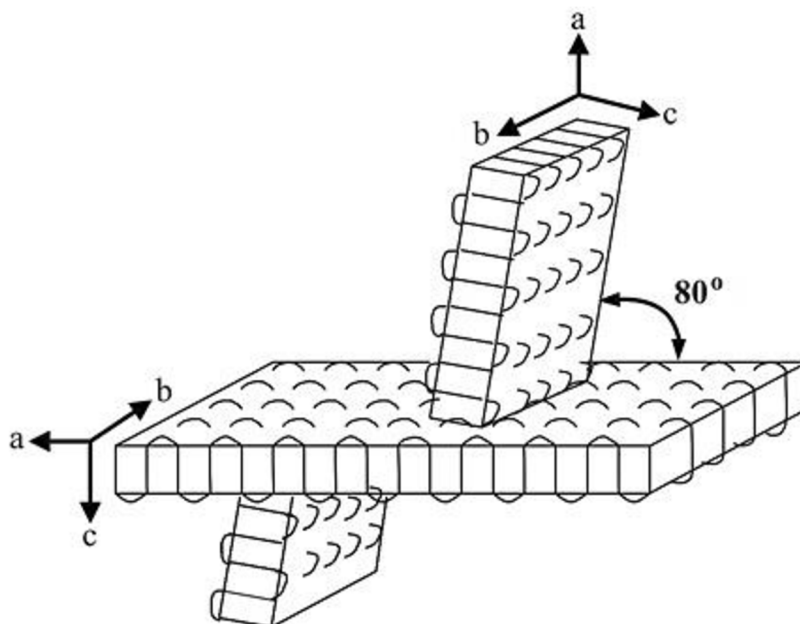
Seskupením makromolekulárních řetězců vlivem mezimolekulárních sil vzniká heterogenní systém, tvořený fázemi o rozdílných fyzikálních vlastnostech. Tento systém bývá také označován jako nadmolekulární uspořádání, jehož popisem se zabývá morfologie polymerů. Mezi charakteristické nadmolekulární struktury patří: globuly, fibrily, sférolity, dendrity aj. Z praktického hlediska nemůže být nikdy dosaženo 100% krystalického polymeru. Polymer obsahuje vždy amorfni fázi a je nanejvýš semikrystalický. Krystalický podíl se vyjadřuje jako stupeň krystalinity [9].

Důležitými parametry pro vznik krystalické struktury jsou uvedené charakteristiky řetězce (viz 2.1.2, 2.1.3). Pravidelné uspořádání makromolekulárního řetězce umožňuje jejich zabudování do krystalické mřížky. V průběhu krystalizace se makromolekulární řetězce snaží zaujmout polohu s nejnižší vnitřní energií. Makromolekulární řetězce se ohýbají a skládají do lamely (Obr. 4).



Obr. 4: Zobrazení lamelární struktury [10]

Lamela je trojrozměrný destičkový útvar s tloušťkou přibližně 5 – 20 nm a šířkou přibližně 1  $\mu\text{m}$ . Délka skladu lamely, respektive její tloušťka, je závislá na krystalizační teplotě a procesních podmínkách. Při krystalizaci z podchlazené taveniny dochází ke skládání a vytváření lamelárních útvarů ze společného zárodku. Rostou-li tyto lamelární útvary v radiálním směru, vzniká tzv. *sférolit*. Probíhá-li souběžný růst lamel v radiálním a tangenciálním směru, dochází k charakteristickému laminárnímu větvení, tvořící propletenou strukturní síť tangenciálně a radiálně rostoucích lamel (anglicky cross-hatched structure) s větvicím se úhlem 80 – 100°. Velikost větvicí úhlu je závislá na teplotě krystalizace (Obr. 5) [1, 9].



Obr. 5: Schéma „cross-hatched“ lamelární struktury i-PP [7].

Velikost sférolitů v PP se pohybuje v rozmezí 1-50  $\mu\text{m}$ . Jednotlivé lamely utvářející sférolit jsou propojeny amorfni fází, tzv. *vaznými molekulami* (anglicky tie molecules). Ty zaručují polymeru jako flexibilitu a do určité míry zvyšují jeho houževnatost. Příliš vysoký obsah těchto molekul snižuje houževnatost a zvyšuje křehkost materiálu. Sférolitická struktura je opticky anizotropní objekt a této vlastnosti je využíváno při jejich pozorování pomocí polarizačního mikroskopu. Charakteristickým znakem PP sférolitů je tvorba tzv. Maltézského kříže. Mezi další pozorovací techniky nadmolekulární struktury se řadí skenovací elektronový mikroskop (SEM) nebo mikroskop atomárních sil (AFM) [11].

### 2.1.5 Vliv morfologie na tepelné chování

Pro polymer jsou důležité dvě teploty, teplota tání polymeru ( $T_m$ ) a teplota skelného přechodu ( $T_g$ ). Pod teplotou  $T_g$  se nachází polymer ve skelném stavu, v tomto stavu má polymer vysokou hodnotu modulu pružnosti, ale vyznačuje se křehkým chováním. Při teplotě nad  $T_g$  polymer přechází ze sklovitého do kaučkovitého stavu. Po přechodu dochází ke koordinovanému pohybu makromolekul, v amorfni fází je možný pohyb makromolekul, segmentů polymerního řetězce a je možná rovnovážná vibrace atomů. S rostoucí teplotou dochází k poklesu modulu pružnosti. Při ohřevu polymeru nad teplotu  $T_m$  dochází k fázové

přeměně. Krystalické oblasti roztají a polymer přechází z pevného stavu do stavu kapalného [12].

Ochlazením polymeru pod  $T_m$  dochází k opětovnému seskupení molekul a vytvoření krystalické fáze při teplotě krystalizace ( $T_c$ ).

## 2.1.6 Polymorfismus polypropylenu

Příznačný pro polypropylenové materiály je jejich polymorfismus. Polypropylen může existovat v různých krystalografických formách, mající rozdílné vlastnosti. Izotaktický PP se vyskytuje ve čtyřech krystalických strukturách:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a smektická  $\delta$  fáze. Stejně tak se i syndiotaktický PP vyskytuje ve čtyřech krystalických formách označované jako forma I-IV. Jelikož je i-PP komerčně nejvíce ceněný, je jeho struktura nejvíce studovaným objektem [1].

Krystalické formy i-PP a s-PP, včetně jejich elementární buňky a konformačních uspořádání řetězců jsou shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1: Krystalové struktury i-PP a s-PP [7].

Polymer	Krystalická forma	Konformace řetězce	Elementární buňka
Izotaktický PP	$\alpha$	3/1 helix	Monoklinická
	$\beta$	3/1 helix	Hexagonální
	$\gamma$	3/1 helix	Ortorombická
	$\delta$	3/1 helix	-
Syndiotaktický PP	Forma I	S(2/1) <sub>2</sub> helix	Ortorombická
	Forma II	S(2/1) <sub>2</sub> helix	Ortorombická
	Forma III	Planární zig-zag	Ortorombická
	Forma IV	(T <sub>6</sub> G <sub>2</sub> T <sub>2</sub> G <sub>2</sub> )	Trojklonná

### 2.1.6.1 Krystalické struktury i-PP

Nejčastěji se vyskytující krystalografickou modifikací i-PP je krystalická fáze  $\alpha$ , vznikající za běžných zpracovatelských podmínek. Řetězce, v uspořádání helixů, vytvářejí v  $\alpha$  fázi monoklinickou elementární buňku. Hexagonální  $\beta$  fáze je za běžných teplot a tlaků metastabilní. Obvykle je generována přidávkem nukleačních činidel (např. N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxyamid). Ohřevem nebo mechanickým napětím se může  $\beta$ -forma přeměnit na  $\alpha$ -formu [3].

Méně častou bývá  $\gamma$  fáze, která za běžných podmínek nevzniká. Vytváří se při vysokotlakém zpracování (200 MPa) nebo v nízkomolekulárních i-PP materiálech. V mnoha případech byla zaznamenána koexistence  $\alpha$  a  $\gamma$  fáze, přičemž je známo, že  $\gamma$  fáze se tvoří na krystalech  $\alpha$  formy. Tato fáze vytváří triklinickou krystalickou mřížku [1].

Smektická  $\delta$  fáze (také označovaná jako mezomorfni) je považována za přechodový stav mezi amorfni a krystalickou formou, tvořenou neuspořádanými helixy. S teplotou nad 80 °C se smektická fáze mění na monoklinickou  $\alpha$  formu [7].

Rozdílné mechanické (viz Tab. 2) a optické vlastnosti alfa a beta struktury souvisí s jejich rozdílnou sférolitickou strukturou. Pro alfa fázi je typická sférolitická cross-hatched struktura, která se v jiných krystalických formách i-PP nevyskytuje. Ostatní formy krystalických fází mají pouze radiální uspořádaní lamelární struktury.  $\alpha$ -PP taje za vyšších teplot ( $T_m \approx 165$  °C) než  $\beta$ -PP ( $T_m \approx 154$  °C). Rovněž rychlost růstu vykazuje odlišné chování. Kinetika růstu  $\alpha$  sférolitů je rychlejší než u  $\beta$  sférolitů při teplotách pod 100 °C a při teplotách nad 140°C. V intervalu mezi těmito teplotami je rychlejší kinetika růstu  $\beta$  sférolitů [9].

Tab. 2: Charakteristické vlastnosti  $\alpha$ - a  $\beta$ -fáze i-PP při deformační rychlosti 1 mm/min při pokojové teplotě [3].

Vlastnost	$\alpha$ i-PP	$\beta$ i-PP
Modulu pružnosti [MPa]	2000	1800
Mez kluzu [MPa]	36,5	29,5
Prodloužení na mezi kluzu [%]	12	7
Napětí při krčkování [MPa]	27,5	28
Prodloužení při krčkování [%]	22	-
Pevnost v tahu [MPa]	39,5	44,0
Prodloužení na mezi pevnosti [%]	420	480

### 2.1.6.2 Vliv morfologie na mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti PP jsou silně závislé na jeho krystalinitě. S rostoucí krystalinitou roste tuhost, napětí na mezi kluzu a pevnost. Zároveň dochází k poklesu houževnatosti a rázové pevnosti. Modul pružnosti se pohybuje pro vysocekrystalické PP v rozmezí 2000-2400 MPa. Pro běžné účely má PP modul pružnosti v intervalu 1300 – 1600 MPa. Významný vliv na vlastnosti má i velikost sférolitů. Menší sférolity se chovají houževnatěji, velké sférolity jsou křehčí. S vyšší teplotou tání krystalizace roste lamelární tloušťka a klesá obsah vazných molekul [14].

### 2.1.7 Kopolymery

Syntéza a produkce polypropylenových kopolymerů se stala přirozeným technologickým vývojem poté, co začala průmyslová výroba homopolymerního polypropylenu. Mezi významné modifikované PP patří náhodné (statistické) a heterofázové kopolymery [14].

#### 2.1.7.1 Náhodný kopolymer

Náhodné kopolymery (anglicky random copolymer) jsou připravovány polymeračním procesem, během kterého se do základního polypropylenového řetězce zabudovávají jednotky komonomeru. Nejčastěji používaným typem komonomeru je etylén ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), méně častým komonomerem bývá 1-buten ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) nebo 1-hexen ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) [1, 13].



Vzniklá náhodně nebo statisticky distribuovaná struktura, jak bylo již popsáno výše (Viz 2.1.1.), narušuje pravidelné uspořádání polypropylenového řetězce a vytváří v něm chemické sekvenční defekty. Náhodné kopolymery obsahují obecně 1-7 hm. % etylénu. Strukturně se podobají i-PP, ale etylenové segmenty snižují sterický efekt bočních methylových skupin což vede ke zvýšení pohybu polymerního řetězce a redukuje tak jeho krystalizační schopnosti. V důsledku toho má náhodný kopolymer nižší obsah krystalické fáze a nižší teplotu tání než homopolymer. Větší obsah amorfni fáze než u homopolymerů zaručuje náhodnému kopolymeru vyšší rázovou pevnost, která je patrná i při nižších teplotách, díky nižší teplotě skelného přechodu. Převážně se náhodné kopolymery využívají tam, kde je vyžadována vysoká transparence (např. obalové materiály) [13, 14].

### 2.1.7.2 Heterofázové kopolymery

Heterofázové polypropylenové kopolymery se vyznačují vynikající rázovou houževnatostí a dobrými mechanickými vlastnostmi. Jsou připravovány reaktorovou granulační technologií, která je založena na polymeraci pomocí vysoce reaktivních Z-N katalyzátorů, případně hybridních metallocenových/Z-N katalyzátorů. Tento dvoustupňový proces se obvykle skládá z homopolymerace propylenu v prvním rektoru a převedení do druhého reaktoru, kde následně probíhá kopolymerace propylenu s etylénem nebo vyšším  $\alpha$ -olefinem vytvářející elastomerní fázi. Vyšší olefiny, např. 1-hexen nebo 1-okten, umožňují syntézu houževnatého PP s nižší hustotou a lepší zpracovatelností. [15, 16].

Struktura heterofázových kopolymerů je velice komplikovaná. Elastomerní fáze je uniformně dispergována v krystalické fázi homopolymerní i-PP matrici. Je tvořena statistickým a blokovým kopolymerem, které vytvářejí vícevrstvou *core-shell* strukturu (Obr. 7) [16, 17].

Začlenění komonomeru má vliv na všech strukturních úrovních, na morfologii, mikrostrukturu a chemické složení.

Nejvýznamnější vlastností heterofázových kopolymerů pro aplikaci je jejich rázová pevnost. Rázová pevnost roste s rostoucím obsahem elastomerní fáze. Vliv elastomerní fáze na mechanické vlastnosti je uveden v Tab. 3 [16].

Tab. 3: Vliv obsahu polypropylen-octen elastomerní fáze na vlastnosti PP [16].

Vlastnost	Růst elastomerní fáze
Pevnost v tahu	Snížení
Relativní prodloužení při pevnosti	Zvýšení
Modul pružnosti	Snížení
Pevnost v ohybu	Snížení
Rázová pevnost	Zvýšení

## 2.2 Molekulová hmotnost

Molekulová hmotnost molekuly je suma hmotností jejich atomů relativně stanovena k izotopu uhlíku C<sub>12</sub>. Polymerní materiály, na rozdíl od nízkomolekulárních sloučenin, nemají uniformní molekulovou hmotnost. Je to dáno procesem polymerace poskytující makromolekuly různé délky, záleží tedy na polymeračních podmínkách (např. koncentrace monomeru, koncentrace iniciátoru, teplotě, tlaku atd.). Polymery jsou charakterizovány distribucí molekulových hmotností. Jednotkou molekulové hmotnosti je g · mol<sup>-1</sup>. Úzká distribuční křivka vede k užší hodnotě teplotního rozsahu měknutí/tání, nižší citlivost k prasknutí pod napětím a lepší chemické odolnosti. Široká distribuce má výhody pro zpracování, krátké řetězce slouží jako lubrikanty. Polymer je méně křehký, má nižší stupeň krystalinity. Místo celé distribuční křivky se používá průměr molekulových hmotností [18].

Průměry molekulových hmotností:

1, Číselný průměr molekulové hmotnosti ( $\bar{M}_n$ ) je popisován následující rovnicí:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i M_i \cdot N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i \bar{P}_i \cdot M_i \quad (1)$$

2, Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti ( $\bar{M}_w$ ) je popisován následující rovnicí

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot N_i}{\sum_i M_i \cdot N_i} = \sum_i w_i \cdot M_i \quad (2)$$

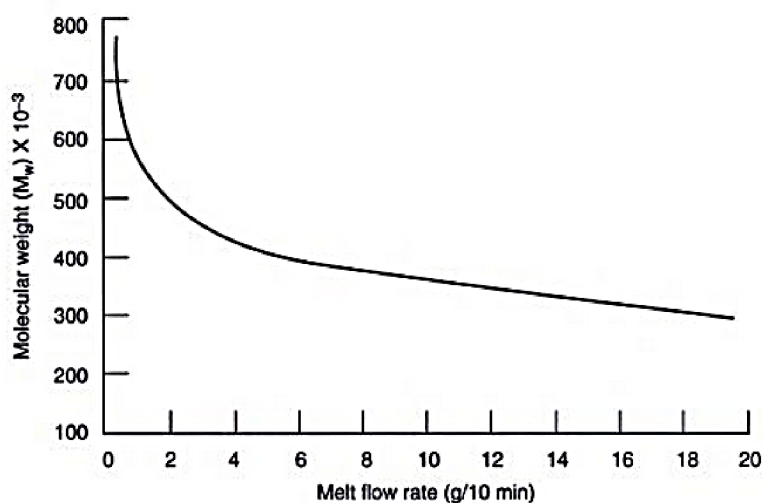
3, Z- průměr molekulových hmotností ( $\bar{M}_z$ ) je popisován podle následující rovnice:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i M_i^3 \cdot N_i}{\sum_i M_i^2 \cdot N_i} \quad (3)$$

Z uvedených rovnic vyplývá, že pokud platí rovnost  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ , pak se jedná o uniformní systém a makromolekuly mají tedy stejnou délku a hmotnost. V případě neuniformního systému platí nerovnost  $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ . Číselný průměr molekulové hmotnosti je citlivější na přítomnost menších molekul. Zatím co hmotnostní průměr molekulové hmotnosti je citlivější na přítomnost větších molekul a má tedy lepší výpovědní hodnotu pro vlastnosti makromolekul, ještě citlivější na přítomnost velkých molekul je z- průměr molekulových hmotností. Distribuci molekulových hmotností můžeme charakterizovat poměrem hmotnostního a číselného průměru molekulových hmotností ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ ), tento poměr je označován jako *index neuniformity*, který je kritériem pro charakterizaci šířky distribuce molekulových hmotností [19].

K představě o distribuci molekulových hmotností lze taky využít tokových vlastností taveniny polymeru pomocí *indexu toku taveniny* (MFI – melt flow index), který je definován v normě ČSN EN ISO 1133 jako rychlost vytlačování roztaveného polymeru tryskou definované délky a průměru za definované teploty, zatížení a polohy pístu ve válci vytlačovacího plastometru. Výsledná rychlost se stanovuje jako hmotnost vytlačená za určitou dobu s jednotkou  $\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ . Měření polypropylenu se provádí při teplotě  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  a nominálním zatížení 2,16 kg.

Index toku taveniny je nepřímo úměrný viskozitě a proto platí, že větší index toku taveniny odpovídá nižší molekulové hmotnosti (Obr. 6) [20].



Obr. 6: Závislost střední molekulové hmotnosti polypropylenu na indexu toku taveniny [20].

### 2.2.1 Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polymeru

Rostoucí molekulová hmotnost vede ke snížení modulu pružnosti. Po překročení určitého maxima, které je pro polypropylen  $200\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , dochází ke zvýšení tažnosti při aplikovaném tahovém napětí. Stejně se chová i houževnatost polypropylenu, která rovněž roste s rostoucí molekulovou hmotností [18].

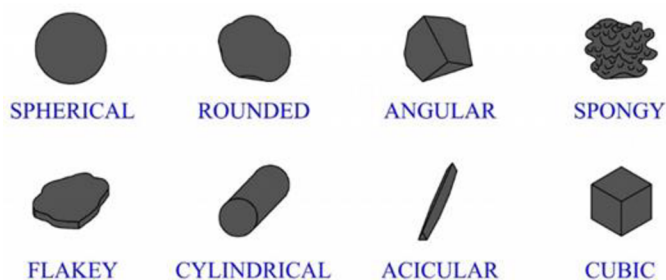




### 2.3.2.1 Morfologie částic

Morfologie částic hraje význačnou roli při plnění polymerů. Ovlivňuje tuhost, pevnost, houževnatost kompozitu a reologické chování taveniny.

Tvar částic je dán podmínkami jeho vzniku, jeho chemií, krystalickou strukturou a zpracováním. Tvary částic bývají označovány jako: kulovité, nepravidelné, destičkovité, jehličkovité atd. (Obr. 7).



Obr. 7: Částice obvyklých tvarů.

Tvar částic bývá charakterizován tvarovým faktorem, tzv. aspektním poměrem, což je vyjádření poměru majoritního a minoritního rozměru částice [13].

Částice s velkým tvarovým faktorem většinou výrazně zlepšují vlastnosti v určitém směru, mají anizotropní vlastnosti. Zatím co částice s malým tvarovým faktorem celkově ovlivňují kompozit a blíží se k izotropním vlastnostem [21]. Aby se zabránilo vysoké koncentraci napětí, měl by se aspektní poměr co nejvíce blížit 1.

Všechna komerčně používaná plniva jsou mikroskopická, což v důsledku způsobuje problém v měření a popisu tvaru, v rozlišení primárních částic, aglomerátů a agregátů, typických zejména pro syntetické materiály [24].

### 2.3.2.2 Velikost částic

Další velmi důležitou vlastností částic je jejich velikost. Ta je různá podle způsobů přípravy částic. U přírodních zdrojů záleží na metodách použitých v dobývacích a separačních postupech, u syntetických plniv záleží velikost částic na podmínkách syntézy (srážení, sušení a na jakékoliv jiné podmínce úpravy). Velikost částic plniva se uvádí v různých formách [24]:

- jako majoritní hodnota velikosti částic, pod kterou se nachází obvykle 99 % hm. částic
- jako hodnota podílu hrubých částic
- jako průměrná střední hodnota částic
- jako specifický povrch (BET)

Velké částice ovlivňují zejména změnu otěruvzdornost a vzhled materiálu. Mají však negativní dopad na deformační a lomové vlastnosti kompozitu. Jsou zdrojem koncentrátorů napětí. Na druhou stranu mohou mít podobný výsledek i malé částice. Se snižující se velikostí částic narůstá aglomerační tendence v důsledku zvětšujícího se specifického povrchu částic, který je reaktivnější. Aglomeráty negativně působí při nárazu jako iniciační místa trhliny [21].

### 2.3.3 Struktura a vlastnosti částicemi vyztuženého kompozitu

Struktura částicových kompozitů závisí na vlastnostech jednotlivých komponent, zejména na výše uvedených charakteristikách částic a procesních podmínkách při přípravě kompozitního materiálu. Obecně můžeme hovořit o dvou typech interakcí v částicemi plněných polymerních kompozitech. Prvním typem je interakce *matrice-plnivo*, vedoucí ke vzniku mezifáze. Druhým typem je interakce *částice-částice*, jenž vede k vytváření aglomerátů [25].

Interakce částice-částice vede k nehomogenní disperzi částic ovlivňující celkové chování kompozitního materiálu [21].

Částicová plniva mohou v semikrystalických polymerech ovlivnit jejich krystalickou strukturu. Plniva se chovají podobně jako nukleační činidla. Velmi silný nukleační účinek má např. mastek, jehož přítomností může docházet ke změna  $\alpha$  krystalické modifikace polypropylenu na  $\beta$  modifikaci [21].

#### 2.3.3.1 Mezifázová vrstva

Mezifáze hraje důležitou roli v heterofázových systémech. Vzniká na rozhraní matrice a plniva, interakcí způsobenou sekundární van der Waalsovou silou. V průběhu kompaundace jsou polymerní řetězce absorbovány na aktivních místech povrchu částic. Adsorpce polymerních molekul vede ke vzniku vrstvy s tloušťkou v rozsahu několik málo až několik tisíc nanometrů, která se odlišuje svými vlastnostmi od vlastností polymerní matrice. Tato oblast ovládá adhezi mezi částicemi a matricí, a hraje zásadní roli při vyhodnocování hnací síly mikrotrhliny. Studium této komplexní struktury je nezbytné pro popis těchto systémů [21, 26].

#### 2.3.3.2 Aglomeráty

Částicemi vyztužené kompozity jsou připravovány výhradně mícháním v tavenině, kdy smykové síly se snaží od sebe separovat částice spojené k sobě. Výskyt a obsah aglomerátů závisí na velikosti adheze mezi částicemi a matricí, a separačních silách. Velikost adheze závisí na povrchovém napětí plniva a na velikosti částic. Separační síly závisí na velikosti smykových sil. Mezi aglomerací a velikostí částice je úzký vztah. Od rozsahu 5 – 2,5  $\mu\text{m}$ , začíná s klesající velikostí částic prudce narůstat síla jejich interakce. Aglomerační tendence mohou být potlačeny vhodnou povrchovou úpravou [21, 27].

#### 2.3.3.3 Adheze a povrchové úpravy částic

Typ a mechanismus úpravy musí být volen vzhledem k chemickým a fyzikálním vlastnostem komponent, zamýšlenému použití a vlastnostem, kterých má být dosaženo. Aby měla plniva dobrou adhezi k matrici, je zapotřebí snížit jejich povrchovou energii, nebo je možné použít vazebné činidlo. Výsledná úprava se projeví na morfologii kompozitu a tedy i na jeho vlastnostech [21].

Úpravy můžeme dělit na reaktivní a nereaktivní. Nereaktivní úpravy se uplatňují v termoplastických matricích a reaktivní pak zejména v termosetových matricích.

Mezi nereaktivní povrchové úpravy částic řadíme použití povrchově aktivních látek, které snižují povrchovou energii částic a zajišťují tak větší smáčivost zrn. Tato úprava navíc pozitivně působí na snížení aglomerace částic. Má-li plnivo na povrchu vhodnou reaktivní skupinu, může

být polymer zakotven na povrchu částice pomocí vazebného činidla (anglicky coupling agent). Reaktivní povrchovou úpravou pomocí vazebného činidla dochází k chemické reakci jak s matricí, tak s plnivem. Za tímto účelem se jako vazebná činidla používají silany, které reagují s vhodnou reaktivní skupinou na povrchu plniva (např. –OH skupina skleněných kuliček, slídy aj.) [25].

Dalším vhodným způsobem zvýšení adheze matrice a částic je modifikace matrice. Za tímto účelem se připravuje modifikovaný PP, který obsahuje roubovaný maleinanhydrid nebo kyselinu akrylovou. Tato modifikace umožňuje obalení povrchu částic a vytvoření vrstvy, která významně vylepšuje přenos napětí [21].

### 2.3.4 Uhličitan vápenatý jako plnivo PP matrice

Uhličitan vápenatý je nejvíce rozšířeným termoplastickým plnivem, obzvláště používaným pro polyolefiny.

Hojně se nachází v přírodě ve formě: vápence, křídly, mramoru a dolomitu. Vyskytuje se ve třech krystalických formách, kalcit, aragonit a vaterit. Nejvýznamnější formou je však pro své vlastnosti kalcit. Vybrané fyzikální vlastnosti uhličitanu vápenatého jsou uvedeny v Tab. 4 [12].

Syntetický  $\text{CaCO}_3$  je připravován srážením  $\text{Ca(OH)}_2$  pomocí  $\text{CO}_2$ . Připravovány jsou částice s různou velikostí částic, od mikro- až po nano-rozměry, s ohledem na technologii výroby. Částice  $\text{CaCO}_3$  mají krychlový tvar s nízkým aspektním poměrem.

Rigidní částice  $\text{CaCO}_3$  zakomponované v PP matrici zvyšují tuhost, pevnost, houževnatost, tepelnou odolnost, rozměrovou stálost a jiné vlastnosti. Pevnost PP/ $\text{CaCO}_3$  kompozitů narůstá s rostoucím specifickým povrchem částic. Mezní hodnota specifického povrchu se pohybuje kolem  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , poté dochází v důsledku interakcí mezi částicemi k jejich vysoké aglomeraci, která rovněž snižuje houževnatost materiálu. Snížení aglomerace  $\text{CaCO}_3$  částic je dosaženo povrchovou modifikací kyselinou stearovou. Povrch částic se stává hydrofobním, zabraňuje adsorbci vlhkosti, aglomeraci částic a zlepšuje distribuci polárních částic v nepolární polymerní tavenině PP. K zajištění dobré dispergace a vyšší adheze  $\text{CaCO}_3$  částic bývá rovněž často používán kompabilizátor, polypropylen roubovaným maleinanhydridem (PPgMA) [28].

Tab. 4: Vlastnosti  $\text{CaCO}_3$  [12].

Vlastnost	Krystalová struktura	Měrná hmotnost	Odolnost vůči	
			Kyselinám	Alkáliím
$\text{CaCO}_3$	kosočtverečná	2,7	Slabá	Dobrá
Vlastnost	Teplotní stabilita	Teplotní vodivost	Index lomu	Tvrdość (dle Mohse)
$\text{CaCO}_3$	680 °C	$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$	1,6	3

Kromě vylepšených mechanických vlastností,  $\text{CaCO}_3$  poskytuje materiálům vysoký jas a lesk, což je důležitou vlastností pro estetický dojem. Navíc tak konkuruje drahému pigmentu  $\text{TiO}_2$  [12].

## 2.4 Plazma

Pojem *plazma* zavedl Irving Langmuir, který pracoval s ionizovaným plynem ve rtuťové výbojce. Plazma bývá často označována jako čtvrté skupenství hmoty a je definována jako kvazinetutrální ionizovaný plyn. Jedná se o směs nabitých částic (elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic) a neutrálních atomů či molekul, jejichž koncentrace se stanovuje jako stupeň ionizace [29,30].

### 2.4.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace je jednou ze základních vlastností plazmatu. Udává poměr nabitých částic k částicím neutrálním. Aby k samotné ionizaci došlo, je zapotřebí dodat neutrálním částicím energii pro odtržení vnějšího elektronu od atomu. Podle stupně ionizace můžeme plazma rozdělit na *slabě ionizované plazma* a na *silně ionizované plazma*. Ve slabě ionizovaném plazmatu výrazně převládá koncentrace neutrálních částic nad koncentrací nabitých částic. Důsledkem toho jsou převládající srážky nabitých částic s neutrálními molekulami plynu. Energie této vzájemné interakce je důsledkem polarizační síly, která vede působením elektrického pole k vytvoření indikovaného elektrického dipólu. Potenciální energie tohoto působení klesá se vzdáleností  $r^{-4}$ . V silně ionizovaném plazmatu je naopak koncentrace nabitých částic výrazně vyšší než koncentrace neutrálních částic. Dochází tedy k vzájemným srážkám nabitých částic. Interakce mezi nabitými částicemi jsou dány Coulombovými silami. Tyto interakce mají daleký dosah, potenciální energie vzájemného působení klesá ve vzdálenosti  $r^{-1}$  [29, 30].

### 2.4.2 Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma

Molekuly plynu se pohybují různou rychlostí. Neustálými srážkami mění velikost i směr jejich rychlostí. Nejpravděpodobnější rozdělení těchto rychlostí je známo jako Maxwellovo rozdělení. Mezi střední kinetickou energií částic a teplotou je blízký vztah, proto bývá ve fyzice plazmatu zvykem udávat jeho energii v jednotkách teploty [29].

Z hlediska střední kinetické energie částic můžeme tedy rozlišit vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Plazma můžeme považovat za vysokoteplotní v případě, že jeho střední kinetická energie větší jak 100 eV ( $T > 10^6$  K). Nízkoteplotní plazma ( $T < 10^6$ ) dále rozdělujeme na izotermické a neizotermické. Izotermické plazma –  $T_e \approx T_i \approx T_n \leq 2 \cdot 10^4$  K, kde  $T_e$ ,  $T_i$  a  $T_n$  jsou příslušné teploty elektronů, iontů a neutrálních částic. Neizotermické plazma –  $T_i \approx T_n \approx 300$  K.  $T_i \ll T_e \leq 10^5$  K [30, 31].

### 2.4.3 Plazmochemické modifikace povrchu

Atraktivita plazmatických povrchových modifikací spočívá ve výhodách, ve srovnání s jinými metodami. Plazmatické modifikace využívající aktivních částic plazmatu k povrchovému ošetření materiálu jsou šetrné k životnímu prostředí a to díky relativně krátkým expozičním dobám, nízkým nákladům na energii a chemikálie. Nejdůležitější vlastností těchto modifikací je dosažení požadovaného efektu bez ovlivnění vnitřních objemových vlastností. Interakcí těchto částic s materiálem dochází ke změně povrchové energie a k následné změně jeho povrchových vlastností [32].

Při modifikačním procesu závisí na řadě faktorů, jako je tlak plynu, výkon a doba ošetření, apod. Pracovním prostředím může být řada plynů, např. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He, vzduch a jiné [33].

V závislosti na procesních podmínkách můžeme povrchovou modifikaci rozlišit na depozici tenké vrstvy nebo na přímou modifikaci povrchu materiálu. Jako vhodná technika pro široké použití se jeví dielektrický bariérový výboj (DBD- dielectric barrier discharge).

#### 2.4.3.1 Plazmatické ošetření plniva

Jedna ze studií [34] zabývající se modifikací kaolinu pro heterofázový systém PE/kaolín, sledovala vliv plazmatické modifikace na nanočástice tohoto systému v závislosti na rostoucí koncentraci plazmou ošetřeného plniva. Výsledky této studie ukázaly, že při nízkých deformačních rychlostech dochází ke kontinuálnímu poklesu pevnosti a relativního prodloužení zkušebních těles v závislosti na rostoucí koncentraci plniva. Při vyšších deformačních rychlostech pevnost zkušebních těles do jisté míry naopak narůstá.

Výrazný pokles tažnosti naznačuje snížení mobility makromolekulárních řetězců, způsobující tak vyšší tuhost heterofázového systému PE/kaolin. Tvrzení potvrzuje rostoucí hodnota modulu pružnosti.

V této studii byl rovněž posuzován vliv plazmatické modifikace na vrubovou houževnatost, která narůstá s rostoucí koncentrací plniva, přičemž maximální hodnota houževnatosti náležela kompozitu s 10 hm. % kaolinu.

Mechanické vlastnosti kompozitů s plazmaticky ošetřeným plnivem byly srovnávány s referenčními hodnotami kompozitů s neupraveným plnivem. Hodnoty kompozitů s plazmatickou modifikací byly nepatrně nižší.

V jiné studii [35] bylo prokázáno, že plazmatické ošetření CaCO<sub>3</sub> plniva pro heterofázový systém PP/CaCO<sub>3</sub> má pozitivní vliv na výsledné vlastnosti kompozitního materiálu. U plazmaticky upraveného CaCO<sub>3</sub> byl pozorován rozpad aglomerátů na menší primární částice. Dochází k redistribuci velikosti částic, která se mění až řádově. U takto upraveného uhlíčitanu vápenatého nebyla prokázána chemická změna jeho struktury. Vliv úpravy měl rovněž výsledný efekt na distribuci částic v kompozitní matici. Distribuce částic v polypropylenové matici je rovnoměrná bez vzniku aglomerátů.

Změny jsou patrné i na mechanických vlastnostech. Zatímco hodnota mezi kluzu kompozitu nepatrně roste s přibývajícím obsahem plniva, hodnota modulu pružnosti klesá se vzrůstající dobou plazmatického ošetření. Rovněž je pozorován klesající trend vrubové houževnatosti s rostoucí koncentrací plniva. Kompozity s ošetřeným plnivem vykazovaly vyšší odpor nejen k iniciaci trhliny, ale i k jejímu stabilnímu šíření.

#### 2.4.4 Dielektrický bariérový výboj

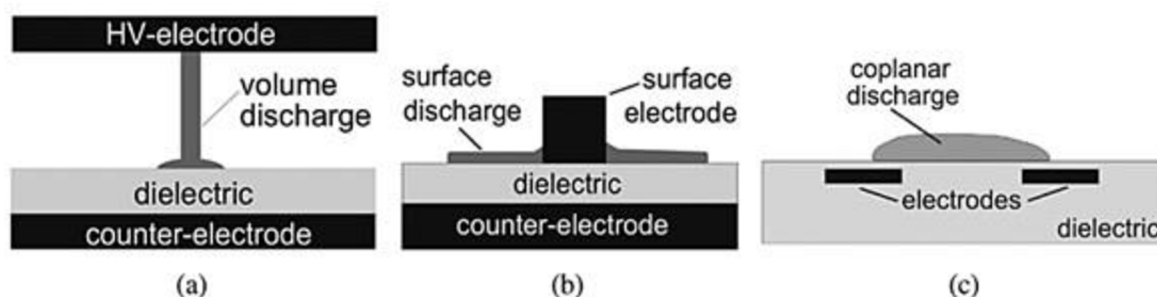
Dielektrický bariérový výboj je generován mezi dvojicí elektrod přiložením střídavého proudu nebo pulzací stejnosměrného napětí. Výbojové elektrody musí být však od sebe odděleny dielektrickou vrstvou (keramika, křemík nebo sklo). Díky dielektrické vrstvě nedochází k výraznému ohřevu ionizovaného plynu. DBD je neizotermické plazma s vysokou střední kinetickou energií elektronů (1-10 eV), které efektivně generují radikály a excitované částice. Hustota elektronů v DBD se pohybuje v intervalu  $10^{14} - 10^{15}$  elektronů  $\cdot \text{cm}^{-3}$  a teplotou plynu 300 – 400 K. Při atmosférickém tlaku je plazma tvořeno mikrofilamentárními výboji s průměrnou tloušťkou 0,1 mm. Počet výbojů je úměrný aplikovanému napětí na elektrodách. Doba trvání výboje se pohybuje v rozmezí 1 – 10 ns. [36, 37].

Vlastnosti výboje ovlivňují geometrická uspořádání výbojového prostoru a elektrod, pracovní plyn (složení plynu a tlak), velikost a frekvence aplikovaného napětí [37].

Rozlišujeme tři základní typy DBD [38]:

- *objemový výboj* (VD – volume discharge) – výboj se tvoří v meziprostoru paralelně uspořádaných elektrod, který je tvořený plynem.
- *povrchový výboj* (SD – surface discharge) – výboj se tvoří na povrchu dielektrické vrstvy, mezi protáhlou elektrodou a proti-elektrodou na opačné straně dielektrické vrstvy.
- *koplanární výboj* (CD – coplanar discharge) – výboj vzniká na dielektrické vrstvě v mezi-elektrodovém prostoru, elektrody jsou umístěny paralelně v dielektrické vrstvě.

Schéma těchto základních typů výboje je uvedeno v Obr. 8.



Obr. 8: Grafické znázornění uspořádání jednotlivých typů výboje: a, objemový výboj b, povrchový výboj c, koplanární výboj [38].

## 2.5 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti polymerů často hrají klíčovou roli pro jejich aplikaci. Důležitou podmínkou pro pochopení mechanických vlastností polymerů je pochopení jejich viskoelastického chování [39].

### 2.5.1 Krátkodobé zkoušky mechanických vlastností

Dle směru působení síly na zkušební tělesa rozlišujeme krátkodobé zkoušky způsobené: tahem, tlakem, ohybem, smykem a rázem. Podstatou všech těchto zkoušek je měření odporu zkušebních těles proti vložené deformační síle [39].

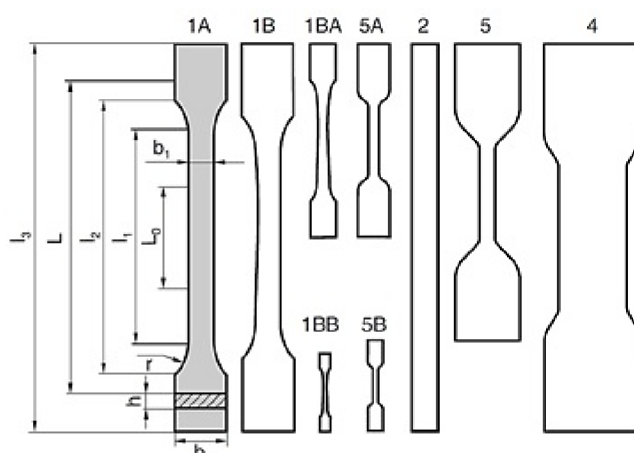
#### 2.5.1.1 Zkouška tahem

Tahová zkouška hodnotí pevnost zkušebního tělíska, které je uchyceno v čelistech univerzálního měřicího zařízení. Průběh zkoušky charakterizuje *tahová křivka*, zaznamenávající závislosti působícího napětí na deformaci. Napětí je definováno jako síla působící na průřez tělesa. Deformace v tahu je charakterizována jako poměr prodloužené délky k původní délce tělesa. Z naměřené závislosti můžeme jednoduše stanovit vlastnosti materiálu jako je: modul pružnosti, mez kluzu, pevnost a tažnost. Výrazný vliv na tahovou křivku má rychlost deformace a teplota [39]. Měření se provádí na zkušebních tělesech tvaru lopatky (tzv. dog bone, viz Obr. 9).

Je zapotřebí, aby plocha zkušebního tělesa byla hladká, bez vrypů, trhlin a aby byly hrany planoparalelní. Takovýto tvar je volen záměrně, jelikož přechod pracovní části do upínací musí být pozvolný, aby nevyvolával koncentrátor napětí a tím nezpůsobil předčasné porušení tělesa [39].

Zkušební tělesa se připravují vstříkáním nebo frézováním z lisovaných desek. Popis přípravy je uveden v příslušných normách: ČSN EN ISO 294-1 Plasty – Vstříkávání zkušebních těles z termoplastů, ČSN EN ISO 2818 Plasty – Příprava zkušebních těles obráběním [39].

Principy tahové zkoušky a metodiky stanovení charakteristik ze zkoušky tahem jsou uvedeny v následující normě: ČSN EN ISO 527-1 až 527-5 [39].



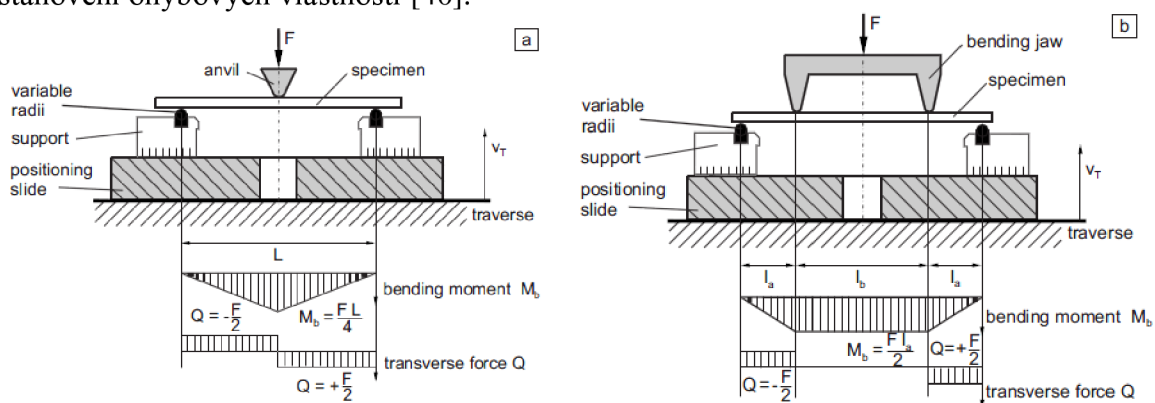
Obr. 9: Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku [40].



### 2.5.1.2 Zkouška ohybem

Tato zkouška dává důležité informace o polymerním materiálu, který je při své aplikaci namáhán v ohybu. Svým uspořádáním rozlišujeme třibodovou nebo čtyřbodovou ohybovou zkoušku. U třibodového uspořádání je těleso podepřeno dvěma podpěrami a na něj působí deformační silou prostřední trn. U čtyřbodového uspořádání je zkušební těleso deformováno dvěma trny. Kromě uspořádání se tyto zkoušky liší rozložením ohybového momentu a snížením koncentračního napětí u čtyřbodového uspořádání, dávající přesnější hodnoty (viz Obr. 10). Navzdory tomu se využívá více třibodového ohybu pro svou technickou nenáročnost. Při ohybu je napětí rozloženo tak, že v horní části zkušebního tělesa nastává deformace v tlaku a ve spodní části nastává deformace v tahu [40].

Tato zkouška je zejména vhodná pro křehké materiály, které se nedají měřit tahovou zkouškou. Ze získané závislosti napětí na deformaci, lze stanovit modul pružnosti v ohybu, mez kluzu, pevnost v ohybu a prodloužení, pokud nastane porušení materiálu. Podmínky měření, tvar a rozměry těles jsou pro třibodovou zkoušku popsány v normě ČSN EN ISO 178 Plasty – stanovení ohybových vlastností [40].



Obr. 10: a, třibodové uspořádání ohybové zkoušky b, čtyřbodové uspořádání ohybové zkoušky [40].

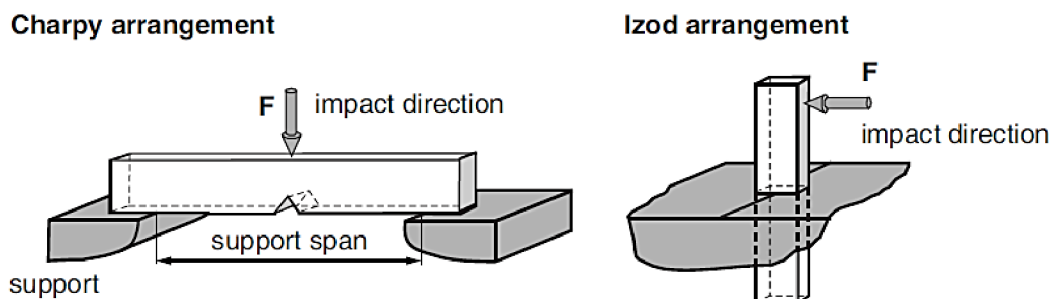
### 2.5.1.3 Rázové zkoušky

Tyto zkoušky slouží pro stanovení houževnatosti, tedy potřebné energie pro porušení materiálu při vysokých rychlostech zatěžování. Proces porušení začíná iniciací trhliny ve zkušebním tělese a následnou propagací trhliny do úplného porušení tělesa. Stejně tak můžeme rozdělit měřenou energii na energii iniciace trhliny a energii nutnou na šíření trhliny do přerušování. Mezi standardní zkušební metody patří metody Charpy a Izod. Iniciace u těchto zkoušek je provedena vytvořením vrubu před samotným měřením. Pro samotná měření se používají kyvadlové stroje s tloučkem na konci ramene.

Stanovení rázové houževnatosti neinstrumentované metody Charpy je uvedeno v normě ČSN EN ISO 179-1 a instrumentované metody Charpy v normě ČSN EN ISO 179-2. Uspořádání metody Charpy se podobá ohybové zkoušce.

Rázové vlastnosti se vyhodnocují ze záznamu závislosti síly na průhybu. Výhodou této zkoušky je možnost sledování průběhu rázového děje. Je ovšem důležité nastavit podmínky testování tak, aby byly minimalizovány dynamické jevy jako rezonance snímače, rezonance tělesa, setrvačné účinky, které by zkreslily záznam natolik, že by neodpovídal skutečnému odporu materiálu [39].

Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod se liší svým uspořádáním i rozdílným tloučkem. Zkušební těleso je vetknuté (viz Obr. 11). Tato zkouška je standardizována v normě ČSN EN ISO 180. Postup i vyhodnocení zkoušky je podobné jako u metody Charpy. Ovšem tyto dvě zkoušky nelze srovnávat, jelikož jsou obě zkoušky geometricky závislé. V rámci jedné metody lze porovnávat různé materiály stejné geometrie [39].



Obr. 11: Schématické zobrazení uspořádání metody Charpy a Izod [40].

## 2.5.2 Dlouhodobé zkoušky mechanických vlastností

Tyto zkoušky nám dávají důležité výsledky z hlediska dlouhodobého chování plastů, které slouží při navrhování a dimenzování technických plastových dílů. Mezi tyto zkoušky řadíme: zkoušky tečení, relaxace a stárnutí [39].

### 2.5.2.1 Zkoušky tečení

Zkoušky tečení zaznamenávají nevratnou změnu tvaru tělesa, jako důsledek viskózní deformace, označovanou též jako *krip* (anglicky creep), která je vyvolána dlouhodobým působením při konstantním zatížení. Podle uspořádání rozlišujeme zkoušku v ohybu, tahu a tlaku. Podmínky měření jsou ustanoveny normou ČSN EN ISO 899.

Výsledná deformace je měřena v určitých časových intervalech odpovídajících logaritmické stupnici. Výstupem měření je závislost deformace na čase [39].

### 2.5.2.2 Zkouška relaxace

Tato zkouška je opakem zkoušky tečení. Zkušební těleso je vystaveno konstantní deformaci po dlouho dobu. Nejprve je indukováno počáteční napětí vyvolávající počáteční deformaci [39].

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je získat kompozit na bázi PP pomocí plazmatické úpravy povrchu komerčně dostupných částic sraženého  $\text{CaCO}_3$ . Hodnoty mechanických vlastností (pevnost, tažnost a houževnatost) budou u získaného kompozitu výrazně vyšší než u základní matrice.

1. Plazmatická úprava komerčně dostupného  $\text{CaCO}_3$ .
2. Charakterizace plniva před a po úpravě.
3. Příprava modelových kompozitů.
4. Hodnocení morfologie.
5. Hodnocení fyzikálně mechanických vlastností. V rámci časových možností jak krátkodobých, tak dlouhodobých.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Specifikace použitých chemikálií a materiálů

IC4X

IC6X

Irganox 1010 Fenolický antioxidant pro procesní a dlouhodobou tepelnou stabilitu

Irgafos 168 Fosfitový antioxidant pro procesní stabilitu

Irganox B 225 Směs: 50 % Irgafos 168 a 50 % Irganox 1010

Tabond 5007 PP roubovaný maleinanhydridem

NPCC 201 Srážený uhličitan vápenatý

NanoMaterials Technology

Isopropanol

### 4.2 Použité přístroje

Jedno-šnekový extruder Brabender

Dvou-šnekový extruder APV

Univerzální plazmový reaktor UPS 100 W

Planetová míchačka Brabender

Rastrovací elektronový mikroskop

Trhací stroj Instron 4466

Rázové kladivo Zwick HIT 25P

Analyzátor velikosti částic ZetaSizer Nano ZS

Analyzátor velikosti částic Mastersizer 2000

Analytická odstředivka LUMiSizer

Diferenční skenovací kalorimetr Q 100

### 4.3 Ošetření uhličitanu vápenatého

Upravovaným částicovým plnivem byl komerčně dostupný povrchově modifikovaný srážený uhličitan vápenatý od firmy NanoMaterials Technology, označovaný jako NPCC 201.

Základní charakteristika daná výrobcem je uvedena v Tab. 5.

Tab. 5: Základní charakteristika sráženého uhličitanu vápenatého - NPCC 201.

Charakteristika	Hodnota
Tvar částic	kubická
Průměrná velikost částic [nm]	40
Specifický povrch BET [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	40
Obsah modifikovaného $\text{CaCO}_3$ [hm. %]	$\geq 94,5$

Částice uhličitanu vápenatého byly ošetřeny v plazmatickém dielektrickém bariérovém výboji za atmosférického tlaku, který byl získán pomocí univerzálního plazmového reaktoru UPS 100 W.

Částice byly vždy v tenké vrstvě rozvrstvené po elektrodě a následně byly po určitou dobu opracovány v plazmatickém výboji.

#### 4.4 Příprava testovacích těles

##### 4.4.1 Příprava matric

Jednotlivé směsi dvou polypropylenových prášků, označovaných jako IC6X a IC4X, a stabilizátorů byly připraveny mícháním pomocí planetové míchačky Brabender (Příloha č. 1).

Navážky jsou uvedeny v Tab. 6.

Poté byla provedena extruze s následnou granulací pomocí jedno-šnekového extruderu Brabender (Příloha č. 2) s tryskou s jedním otvorem – 4 mm.

Z připraveného granulátu byla nastříkána zkušební tělesa (podle normy 527-1). Na těchto zkušebních tělesech byly proměřeny mechanické vlastnosti polypropylenových materiálů.

Datum výroby:

- PP IC6X - 5. 12. 2011
- PP IC4X - 18. 3. 2003

Tab. 6: Navážky jednotlivých komponent pro vstřikování jednotlivých PP matric [hm. %].

Látka	IC6X	IC4X	Irganox 1010	Irgafos 168
Množství	99,7	-	0,15	0,15
	-	99,7	0,15	0,15

##### 4.4.2 Příprava kompozitů

Byla provedena extruze směsí s různým obsahem sráženého uhličitanu vápenatého – NPCC 201, práškového polypropylenu IC4X a mletého polypropylenu roubovaného maleinanhydridem. Směsi byly nejdříve připraveny mícháním pomocí planetové míchačky.

Navážky jednotlivých směsí jsou uvedeny v Tab. 7.

Kompaundace s následným granulováním byla provedena na dvou-šnekovém extruderu APV za následujících podmínek: otáčky 400 otáček · min<sup>-1</sup>, teploty zón 210, 220, 220, 220, tryska se dvěma otvory průměru – 4 mm.

Z připraveného granulátu byla nastříkána zkušební tělesa (podle normy 527-1). Na těchto testovacích tělesech byly proměřeny mechanické vlastnosti kompozitů.

Tab. 7: Navážky jednotlivých komponent pro vstřikování jednotlivých kompozitů.

Sada	IC4X [hm. %]	IRGANOX B 225 [hm. %]	Tabond 5007 [hm. %]	CaCO <sub>3</sub> - NPCC 201 [hm. %]		
1	94,75	0,25	0	5		
	89,75	0,25	0		10	
	84,75	0,25	0			15
2	93,75	0,25	1	5		
	87,75	0,25	2		10	
	81,75	0,25	3			15
3	94,75	0,25	0	5		

## 4.5 Metody charakterizace materiálů

### 4.5.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC - *differential scanning calorimetry*) je termo-analytická metoda, kterou měříme změny tepelné energie v závislosti na teplotě nebo na čase. Při této metodě se vyrovnává rozdíl mezi tepelnou energií vzorku a referenčním materiálem v kalorimetru.

Pro metodu DSC existují dva typy kalorimetrů:

- *kalorimetr s tepelným tokem* – měří teplotu vzorku a referenčního materiálu, kde vzorek i materiál jsou umístěny v jedné cele.
- *kalorimetr s kompenzací výkonu* – měří přímo tepelný tok, kde vzorek a referenční materiál je umístěn každý ve své cele.

Výstupem měření je závislost tepelného toku na teplotě nebo na čase tzv. *DSC křivka*. Pokud nedochází k chemické reakci, fázové přeměně nebo jiné entalpické změně, je rozdíl referenčního a měřeného vzorku nulový a projeví se rovnou *základní čarou*. Pokud proběhne nějaká entalpická změna, projeví se jako odchylka tepelného toku od základní čáry. Tvar křivky napovídá, zda došlo k fázové přeměně 1. druhu (změna skupenství, přeměna krystalických fází včetně krystalizace) nebo 2. druhu (skelný přechod) [40].

Ke studiu strukturní charakteristiky polymerních materiálů IC4X a IC6X byl použit DSC přístroj Q 100 od firmy TA Instrument. Měření bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 11357-1.

### 4.5.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM - *scanning electron microscopy*) využívá při studiu povrchu pevných látek interakce primárního elektronového paprsku, vystupujícího z elektronového děla, se zkoumaným vzorkem. Elektronový paprsek vycházející ze zdroje elektronů (např. wolframové vlákno, krystal LaB<sub>6</sub>), prochází soustavou elektromagnetických čoček a šěrbin, kde dochází k fokusaci paprsku na vzorek. Při interakci primárního elektronového paprsku s analyzovaným vzorkem vzniká řada signálů, jejichž detekcí získáváme

informace o analyzovaném vzorku. Pro výsledný obraz je nejdůležitější detekce sekundárních a zpětně odražených elektronů. Mimo jiné mohou být detekovány i jiné signály, např. rentgenové záření, podávající informaci o chemickém složení vzorku.

Studium struktury a chování plniva po plazmatické úpravě bylo prováděno na přístroji PHILIPS XL 30.

Pro studium chování plniva v polymerní matrici byl použit přístroj ZEISS EVO LS 10 s energodisperzním analyzátozem rentgenového záření (EDXA - *Energy-dispersive x-ray analyzer*). Vzorky byly před pozorováním pokoveny zlatem v naprašovače kovů.

#### 4.5.3 Laserová difrakce

Metoda laserového rozptylu je technika pro stanovení velikosti částic. Vzorek je dispergován buď ve vzduchu, nebo vhodném kapalném médiu. Laserový paprsek prochází disperzním prostředím a je difraktován částicemi, které tak vytváří difrakční diagram. Diagram, měřený detektorem, je charakteristický a odpovídá velikosti částic. Signál z detektoru je následně matematicky transformován na distribuci velikosti částic.

Pro měření velikosti částic plniva (NPCC 201) byl použit přístroj MASTERSIZER 2000, kde byl vzorek rozptýlen v etanolu.

#### 4.5.4 Metoda dynamického rozptylu světla

Dynamický rozptyl světla (DLS – *Dynamic light scattering*), taky známý jako fotonová korelační spektroskopie, je důležitá experimentální technika pro stanovení distribuce velikosti částic suspenzí a koloidních roztoků.

Metoda využívá koherentního elektromagnetického záření, které při interakci s povrchem částic v dispergačním prostředí rozptyluje záření pod určitým úhlem a je zachyceno pomocí fotonového detektoru. Suspendované částice v kapalině nejsou v důsledku Brownova pohybu nehybné, malé částice se pohybují rychleji než velké částice a v důsledku toho dochází k fluktuaci intenzity odraženého záření. Výsledná naměřená fluktuace intenzity záření v časové závislosti slouží pro výpočet velikosti částic [43].

Měření velikosti částic bylo provedeno na disperzním analyzátoru Zetasizer Nano ZS s elektromagnetickým zářením vlnové délky 633 nm. Koncentrace suspenze byla  $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Disperzním prostředím byl isopropanol.

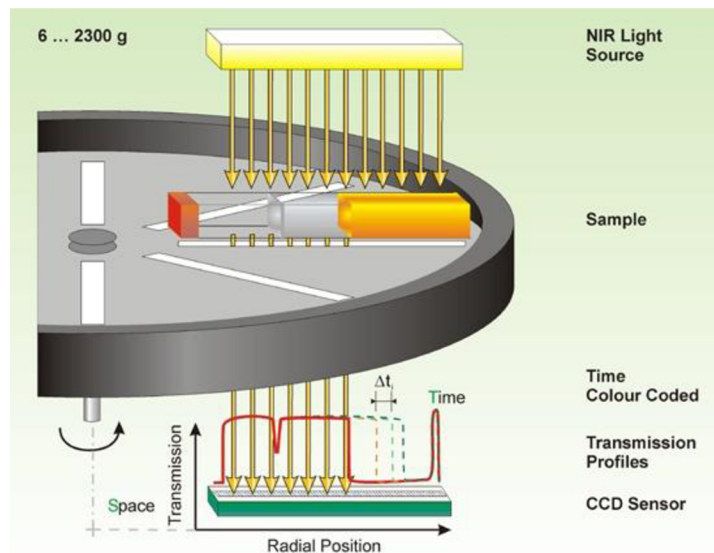
#### 4.5.5 Analytická odstředivka

Analytická odstředivka je užitečný, relativně jednoduchý a vhodný nástroj ke studiu disperzních soustav (emulze, suspenze). Zařízení je založeno na principu, kdy elektromagnetického záření, s vlnovou délkou odpovídající blízkému infračervenému záření, prochází rotující kyvetou se zkoumaným vzorkem. Neabsorbovaná část záření dopadá na detektor (viz Obr. 12). Výstupem měření je záznam transmitance v závislosti na vzdálenosti od osy otáčení s časovým rozlišením, tzv. transmitanční profil. Soubor těchto transmitančních profilů má charakter otisku prstu pro daný disperzní systém a nese základní informaci o jeho vlastnostech. Analytická odstředivka umožňuje stanovit rychlost vyčerení a rychlost separace (sedimentace, vzplývání). Vynesením závislosti rychlosti separace na relativní odstředivé síle



lze získat křivky, jejichž proložením lze stanovit rychlost sedimentace v gravitačním poli pro zkoumané systémy [44].

Rychlost sedimentace byla provedena na analytické odstředivce LUMiSizer při teplotě 25 °C, s vlnovou délkou 865 nm a rychlostí otáčení – 1 500 otáček · min<sup>-1</sup>. Koncentrace suspenze byla 5 g · dm<sup>-3</sup>. Disperzním prostředím byl isopropanol.



Obr. 12: Princip analytické odstředivky [44].

#### 4.5.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*) patří k nejrozšířenějším metodám pro studium povrchů. Poskytuje nejen informaci o chemickém složení, ale i o vazbách jednotlivých atomů. Podstatou této metody je fotoelektrický jev. V důsledku interakce fotonů s analyzovaným vzorkem ve vakuu dochází k emisi elektronu. Zdrojem fotonů v XPS analýze je rentgenové záření. Vazebnou energii emitovaného elektronu lze vyjádřit z energetické bilance tohoto fotoelektrického děje pomocí následujícího vztahu:

$$E_B = h\nu - E_K, \quad (4)$$

kde  $E_B$  je vazebná energie emitovaného elektronu,  $h\nu$  charakteristická energie fotonu budícího rentgenového záření a  $E_K$  kinetická energie emitovaného elektronu. Hodnota vazebné energie elektronu je charakteristická pro každý prvek a tudíž mají elektrony rozdílnou kinetickou energii. Na základě rozdílných kinetických energií jsou jednotlivé elektrony pomocí hemisférického analyzátoru separovány. Metoda XPS může být využita jak pro kvalitativní, tak pro kvantitativní a strukturní analýzu horních 1 – 10 nm. Rozpoznány mohou být veškeré prvky periodické tabulky kromě vodíku a helia [24, 45].

Povrchová analýza sráženého uhličitanu vápenatého byla provedena na rentgenovém fotoelektronovém spektrometru Kratos Ultra DLD.



#### 4.5.7 Zkouška tahem

Ze záznamů zkoušky v tahu byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti. Jednalo se zejména o tyto vlastnosti: modul pružnosti v tahu  $E_T$  [Pa], napětí na mezi kluzu v tahu  $\sigma_y$  [Pa] a jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu  $\varepsilon_y$  [%].

Při tahové zkoušce je pevně uchycené zkušební těleso deformováno pohybem příčnicku. Následně je měřena síla, kterou bylo nutno vynaložit, aby se těleso deformovalo v určitém rozsahu. Sílu lze snadno přepočítat podle jednoduchého vztahu na napětí, což je ve své podstatě síla  $F$  působící na průřez tělesa  $S$ :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (5)$$

Při deformaci tělesa dochází ke změně jeho délky. Porovnáním délky deformovaného tělesa  $l$  s původní délkou  $l_0$ , získáme hodnotu relativní prodloužení, vyjádřeno vztahem:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (6)$$

Ze získané závislosti napětí na deformaci, tzv. tahové křivky se stanovují mechanické vlastnosti testovaného materiálu. Modul pružnosti v tahu se vyhodnocuje z lineární závislosti napětí na deformaci, vyjádřeno vztahem:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

Tahová zkouška byla provedena na univerzálním zkušebním zařízení Instron 4466. Modul pružnosti byl stanovován při rychlosti pohybu příčnicku  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Napětí na mezi kluzu a jmenovité prodloužení na mezi kluzu bylo stanovováno při rychlosti pohybu příčnicku  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Všechna měření byla provedena při teplotě  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , v souladu s normou ČSN EN ISO 527-2.

#### 4.5.8 Zkouška ohybem

Zkouška ohybem byla provedena v třibodovém uspořádání. Zkušební těleso bylo umístěno na podpěry a bylo prohýbáno prostředním trnem umístěným na pohyblivém příčnicku. Z naměřeného záznamu napětí na deformaci byl vyhodnocen modul pružnosti v ohybu.

Napětí v ohybu je dáno vztahem:

$$\sigma_o = \frac{3FL}{2bh^2}, \quad (8)$$

kde  $F$  je zatěžující síla,  $L$  rozpětí podpěr,  $b$  šířka zkušební tělesa,  $h$  tloušťka tělesa. Pro stanovení modulu pružnosti se vypočítá deformace ( $\varepsilon$ ) odpovídající dané hodnotě průhybu ( $f$ ) [40].

Vztah pro průhyb je dán rovnicí:

$$f_i = \frac{\varepsilon_i L^2}{6h} \quad (9)$$

Modul pružnosti v ohybu je dán vztahem:

$$E_o = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (10)$$

Zkouška ohybem byla provedena na univerzálním zkušebním zařízení Instron 4466. Modul pružnosti byl stanován při rychlosti pohybu příčnicku:  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Rozpětí mezi podpěrami bylo 64 mm. Měření bylo prováděno při teplotě  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  dle normy ČSN EN ISO 178.

#### 4.5.9 Teplota průhybu při ohřevu

Princip metody spočívá v ponoření zkušební tělesa ve formě trámce do olejové lázně na podpěry, který je uprostřed konstantně zatížen závažím. Poté se lázeň ohřívá a teplota, která odpovídá průhybu tělesa 0,25 mm je označována jako HDT (Heat distortion temperature). Zvyšování teploty musí být pečlivě kontrolováno a musí ležet v toleranci  $2 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  [39].

Zkouška byla prováděna na zkušebních tělesech s rozměry  $4 \times 10 \times 80 \text{ mm}$  s polohou naplocho, rozpětí mezi podpěrami 64 mm. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 75-2.

#### 4.5.10 Stanovení hustoty

Stanovení hustoty nelehčených plastů je možné třemi způsoby, imerzní metodou, metodou s kapalinovým pyknometrem a titrační metodou. Volba metody záleží na charakteru vzorku. Při imerzní metodě je nejprve stanovena hmotnost tělesa na horní misce vahadla vah. Po té je vzorek položen na spodní miskou vahadla vah, která je ponořena do imerzní kapaliny a je stanovena jeho hmotnost. Hustota zkušební vzorku [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] je vypočítána podle vztahu:

$$\rho = \frac{m_{vz} \cdot \rho_{ik}}{m_{vz} - m_{vz,ik}} \quad (11)$$

kde  $m_{vz}$  je hmotnost zkušební vzorku na vzduchu,  $m_{vz,ik}$  je hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině a  $\rho_{ik}$  je hustota imerzní kapaliny.

Zkouška byla prováděna na zkušebních tělesech s rozměry  $4 \times 10 \times 30 \text{ mm}$ , metodou A, v imerzní kapalině etanolu podle normy ČSN EN ISO 1183-1.

#### 4.5.11 Rázové zkoušky

Charpyho metoda je zkouška pro stanovení deformačního chování materiálu v ohybu při rázovém zatížení. Metoda využívá energii pro deformaci rázem pomocí kyvadlového pohybu kladiva. Závěsné kladivo má ve své počáteční poloze maximální potenciálovou energii a nulou kinetickou. Po uvolnění dochází k přeměně jeho potenciální energie v kinetickou a touto energií působí na zkušební těleso. Kinetická energie kladiva se dá měnit tedy počáteční výškou kladiva. Rozdíl výšky kladiva před a po zkoušce odpovídá energii spotřebované na přeražení tělesa.

Rázová houževnatost  $A_n$  [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ] stanovená Charpyho metodou je energií  $W$  potřebnou pro přeražení zkušební tělesa daného průřezu. Pro obdélníkový průřez šířky  $b$  a tloušťky  $h$  je rázová houževnatost vyjádřena vztahem:

$$A_n = \frac{W}{b \cdot h} \quad (12)$$

Vrubová houževnatost je prováděna na tělesech zeslabených vrubem různého tvaru. Při zkoušce se tělesa pokládají tak aby byl vrub orientován na opačné straně než na straně, kde dochází k úderu kladiva. Vrubová houževnatost odpovídá energii  $W$  potřebnou pro přeražení zkušební tělesa daného průřezu v místě oslabeném vrubem.

$$A_k = \frac{W}{b \cdot h_k} \quad (13)$$

Na vrubovou houževnatost má výrazný vliv tvar a hloubka vrubu. Používá se půlkruhový, U a V vrub. Větší hloubka vrubu než 20 % tloušťky zkušební tělesa má zanedbatelný vliv na houževnatost. Vruby se vytváří frézováním či pilováním [46].

Měření bylo prováděno pomocí rázové kladiva Zwick HIT 25P, s kladivem 15 J a rychlostí nárazu  $3,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , rozpětí podpěr 62 mm, rozměry tělesa  $4 \times 10 \times 80 \text{ mm}$ .

Rázová houževnatost byla stanovena při teplotě  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vrubová houževnatost byla stanovena při teplotě  $0^\circ\text{C}$  s vrubem typu A/ 8 [mm].

Všechna měření byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1.

#### 4.5.12 Zkouška tečení v tahu

Zkouška tečení v tahu zaznamenává nevratnou změnu tvaru tělesa označovanou jako křip, který je důsledkem viskoelastických vlastností polymerů. Při zkoušce tečení v tahu je těleso pevně upevněné v čelistech. Jedna čelist je pevná, druhá pohyblivá. Pohyblivá čelist je upevněna na zatěžovací páce, díky které je zprostředkováno zatížení pomocí závaží. Velmi důležité je upevnění snímačů, které musí být pevné, avšak nesmí ovlivnit vlastní měření.

Výsledkem zkoušky je záznam prodloužení na čase při konstantním zatížení. K popisu časovému chování materiálu slouží křipový modul ( $E_c$ ), který je v čase  $t$  vypočten jako poměr konstantního napětí ( $\sigma_0$ ) k deformaci ( $\varepsilon$ ):

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (14)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{l(t) - l_0}{l_0} \quad (15)$$

Dalším parametrem, sloužícím k popisu statického dlouhodobého chování, je rychlost deformace  $d\varepsilon/dt$ :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\varepsilon_{t_2} - \varepsilon_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (16)$$

Měření bylo provedeno na přístroji Toyoseiki s indukčními snímači propojené přes Spider 8, při konstantním zatížení 3 MPa a teplotě 80 °C. Měření bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 899.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Charakterizace matrice

#### 5.1.1 DSC

U obou typů materiálů v DSC záznamech druhého tání, kdy je odstraněna historie tepelného zpracování daného materiálu, jsou patrné dva endotermní píky. Stejně tak jsou pozorovány dva exotermní píky v DSC záznamu krystalizace. Z těchto záznamů byla vyhodnocena: teplota tání polymeru ( $T_m$ ), entalpie tání ( $H_m$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a entalpie krystalizace ( $H_c$ ). Data vyhodnocená z prvního a druhého ohřevu kalorimetrického měření materiálů IC4X a IC6X jsou uvedena v Tab. 8 a jsou znázorněny na DSC záznamu druhého tání a krystalizace pro materiál IC4X (Obr. 13 a 14). DSC záznamy materiálu IC6X jsou uvedeny v příloze č. 3 a 4.

Z DSC záznamů obou heterokopolymerních materiálů lze usuzovat, že přítomné etylenové sekvence mají dostatečnou délku pro vytvoření krystalické struktury, čemuž odpovídá menší pik, zatímco větší pik přísluší krystalické fázi i-PP.

Tab. 8: Teploty tání 1. a 2. ohřevu, teplota krystalizace, entalpie tání a krystalizace.

Vzorek	1. tání		Krystalizace		2. tání	
	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]
IC6X	114.82	2.404	88.21	-1.732	117.17	6.43
	166.75	81.20	116.06	-88.88	165.10	92.55
		83.60		-90.61		98.98
IC4X	112.52	3.412	88.44	-2.140	116.13	5.360
	167.82	67.46	117.77	-71.61	165.43	72.84
		70.87		-73.75		78.22

DSC záznam vzorku IC6 má širší pik tání než vzorek IC4X (Obr. 15), má tedy různorodější tloušťku lamel, velikost krystalů a vyšší obsah krystalické fáze, který byl stanoven podle následujícího vzorce:

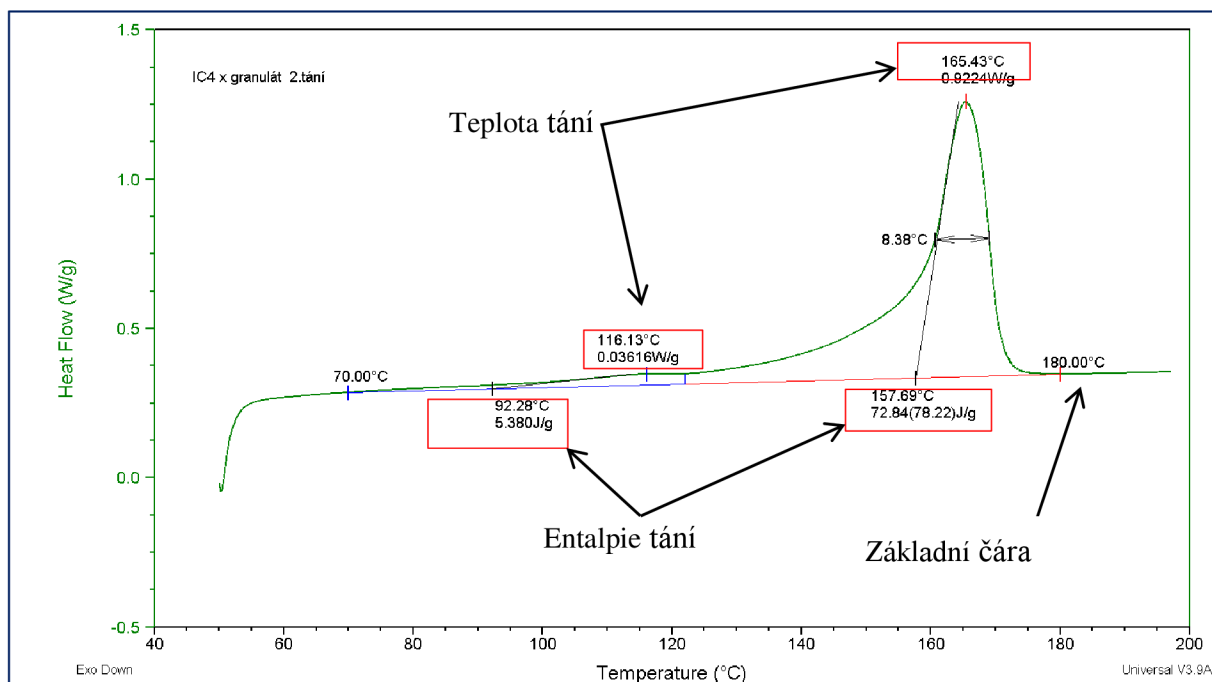
$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100, \quad (17)$$

kde  $\Delta H_m$  je příslušná entalpie tání daného vzorku,  $\Delta H_m^0$  rovnovážné teplo tání 100% krystalického polymeru.  $\Delta H_m^0$  pro PP – 207 J · g<sup>-1</sup> a  $\Delta H_m^0$  pro PE – 293 J · g<sup>-1</sup> [47].

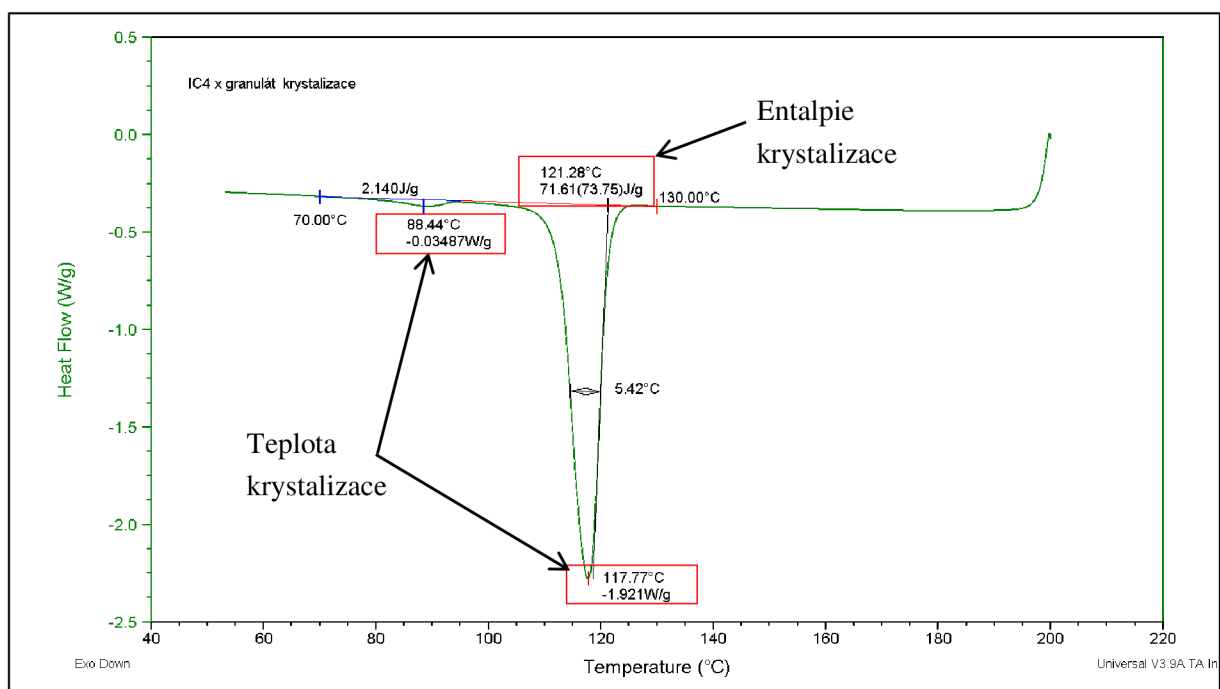
Obsah krystalické fáze je uveden v Tab. 9.

Tab. 9: Obsah krystalické fáze.

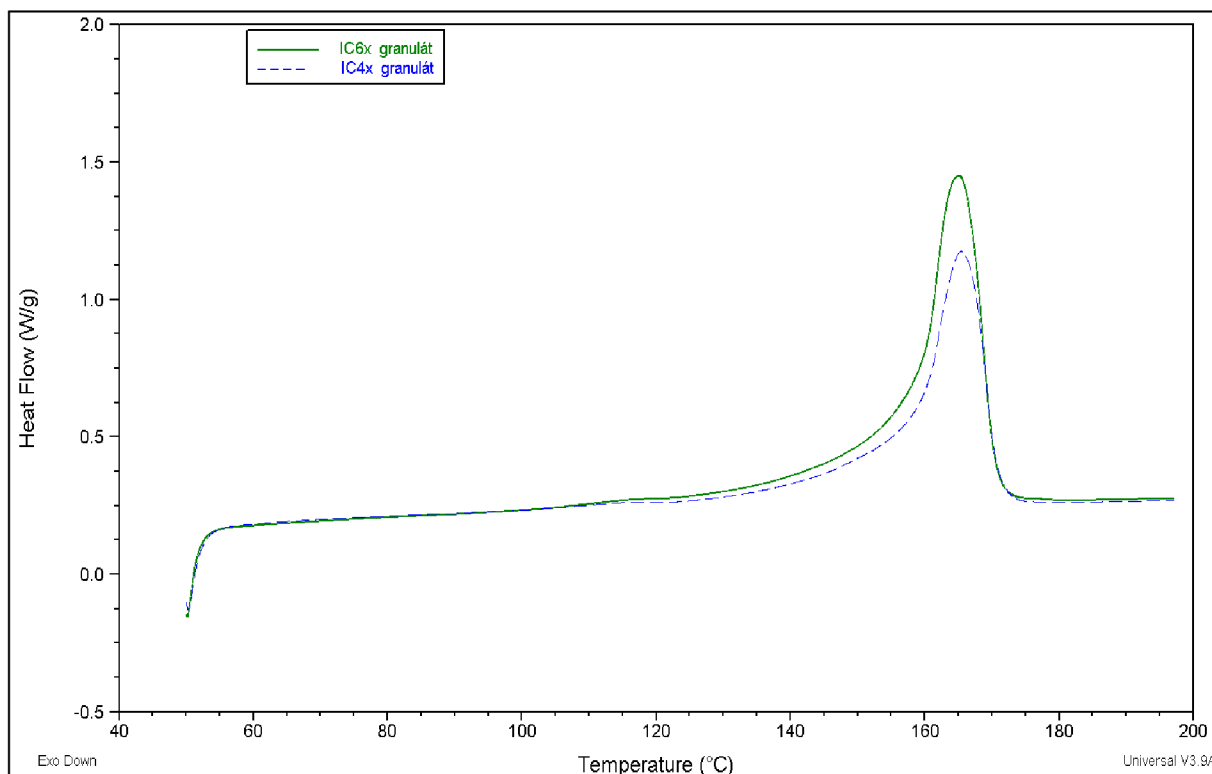
Vzorek	$w_c$ [%]	
	PP	PE
IC6x granulát	47,8	2,2
IC4x granulát	37,8	1,83



Obr. 13: DSC záznam 2. tání materiálu IC4X s popisem charakteristických částí.



Obr. 14: DSC záznam krystalizace materiálu IC4X s popisem charakteristických částí.



Obr. 15 : Skreslené DSC záznamy 2. táni materiálu IC4X a IC6X.

### 5.1.2 Mechanické vlastnosti matric

Pro posouzení mechanických vlastností obou materiálů byly vybrány následující zkoušky: zkouška tahem, zkouška ohybem, rázová Charpyho zkouška, HDT zkouška a stanovení hustoty.

Výsledky měření jsou shrnuty v Tab. 10.

Tab. 10: Mechanické vlastnosti materiálu IC4X a IC6X.

	IC4X	IC6X
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1 011	1 371
Napětí na mezi kluzu v tahu [MPa]	20,5	27,3
Poměrné prodloužení na mezi kluzu [%]	5,4	5,1
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	983	1 384
Vrubová houževnatost Charpy [kJ · m <sup>-2</sup> ]	67,8 (při 23 °C)	4,0 (při -20°C)
HDT B [°C]	78,8	86,9
Hustota [g · cm <sup>-3</sup> ]	0,895 3	0,901 6
MFI [g · 10 min]	3,68	5,37

Jak je z Tab. 10 patrné, materiál IC6X má vyšší hodnoty modulu pružnosti jak v tahu, tak v ohybu, vyšší napětí na mezi kluzu, vyšší hustotu a vyšší tepelnou odolnost. Z obecně platných zákonitostí o vlivu nadmolekulárního uspořádání polymerních řetězců na mechanické vlastnosti, lze tedy usoudit, že materiál IC6X má vyšší podíl krystalické fáze, což bylo rovněž

potvrzeno DSC analýzou. Navzdory tomu, že vrubová houževnatost byla měřena při rozdílných teplotách, lze usoudit, že materiál IC4X bude houževnatější, díky vyššímu obsahu amorfni fáze.

Z výsledků je patrné, že polypropylenový materiál IC4X, vyrobený 18. 3. 2003, si zachovává své mechanické vlastnosti i při volném skladování.

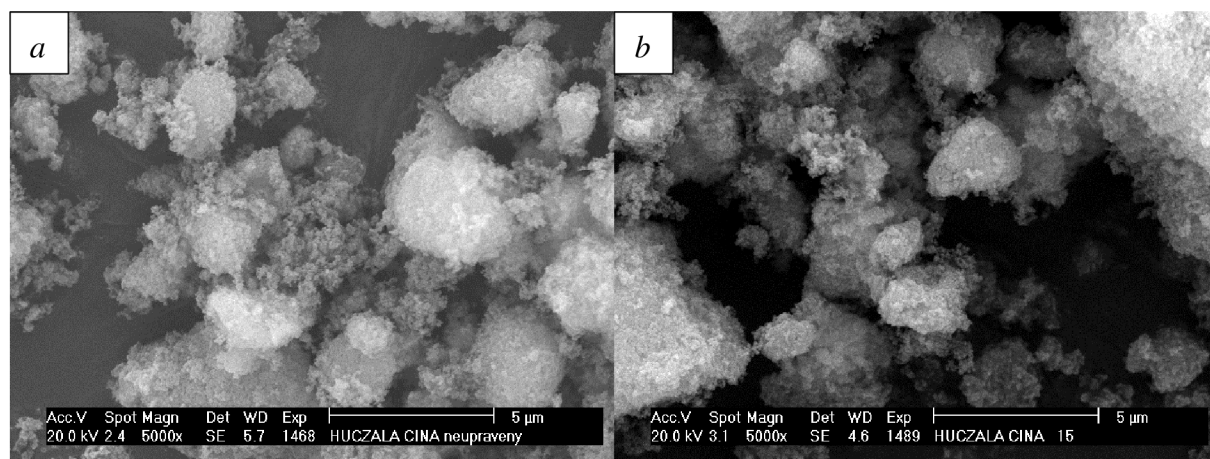
## 5.2 Charakteristika ošetřeného plniva

Částice sráženého uhličitanu vápenatého byly opracovány v dielektrickém bariérovém plazmatickém výboji. Plnivo bylo upraveno v čase 0 – 15 vteřin s krokem 3 vteřiny. Tento experiment byl proveden s cílem stanovit optimální časovou dobu nutnou pro opracování plniva. Tento krok by byl klíčovým technologickým parametrem plazmatické úpravy částic.

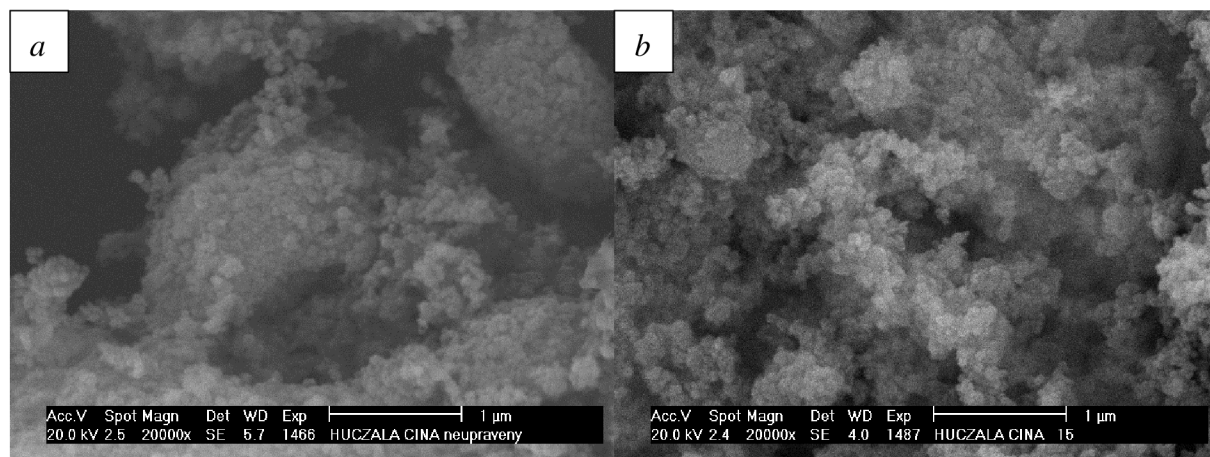
Pro charakterizaci plazmou upraveného uhličitanu vápenatého nebylo použito infračervené spektroskopie, ani rentgenové difrakční analýzy. V předchozí studii [35] bylo prokázáno, že nedochází k žádným prokazatelným strukturním změnám.

Z mikrosnímků pořízených pomocí SEM je patrné, že plazmatickým ošetřením se vytváří na větších částicích trhliny a dochází k rozdužení větších částic na menší. Uvedené tvrzení je doloženo pro plnivo plazmaticky upravené po dobu 15 s (viz Obr. 15 a 16).

Předpokladem pro rozrušení zbylých aglomerátů je potřeba dalších fyzikálních sil.



Obr. 15: Mikrosnímky  $\text{CaCO}_3$  NPCC 201 a, neupravené plnivo; b, plazma 15 s; zvětšeno 5 000x.



Obr. 16: Mikrosnímky  $\text{CaCO}_3$  NPCC 201 a, neupravené plnivo; b, plazma 15 s; zvětšeno 20 000x.



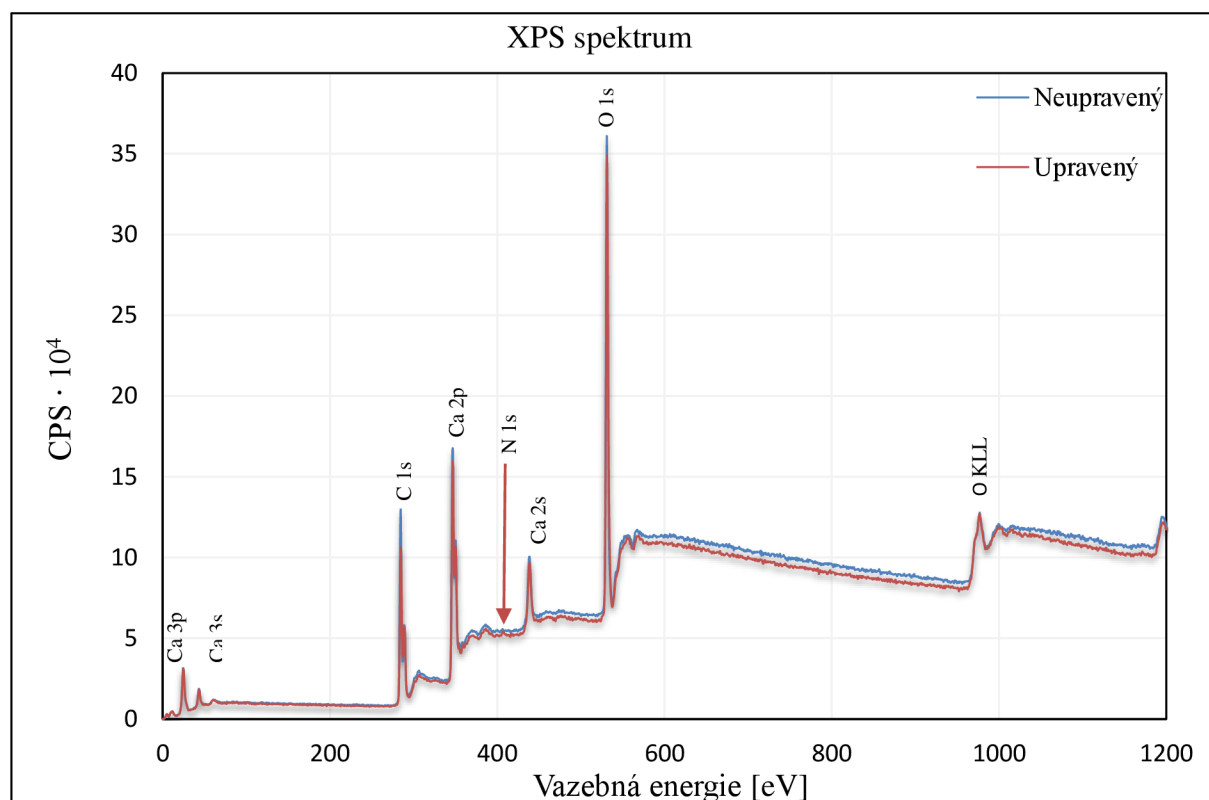
### 5.2.1 Povrchová analýza pomocí XPS

Pro studium povrchu plniva NPCC 201 byla použita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), za účelem zjištění změn povrchových struktur.

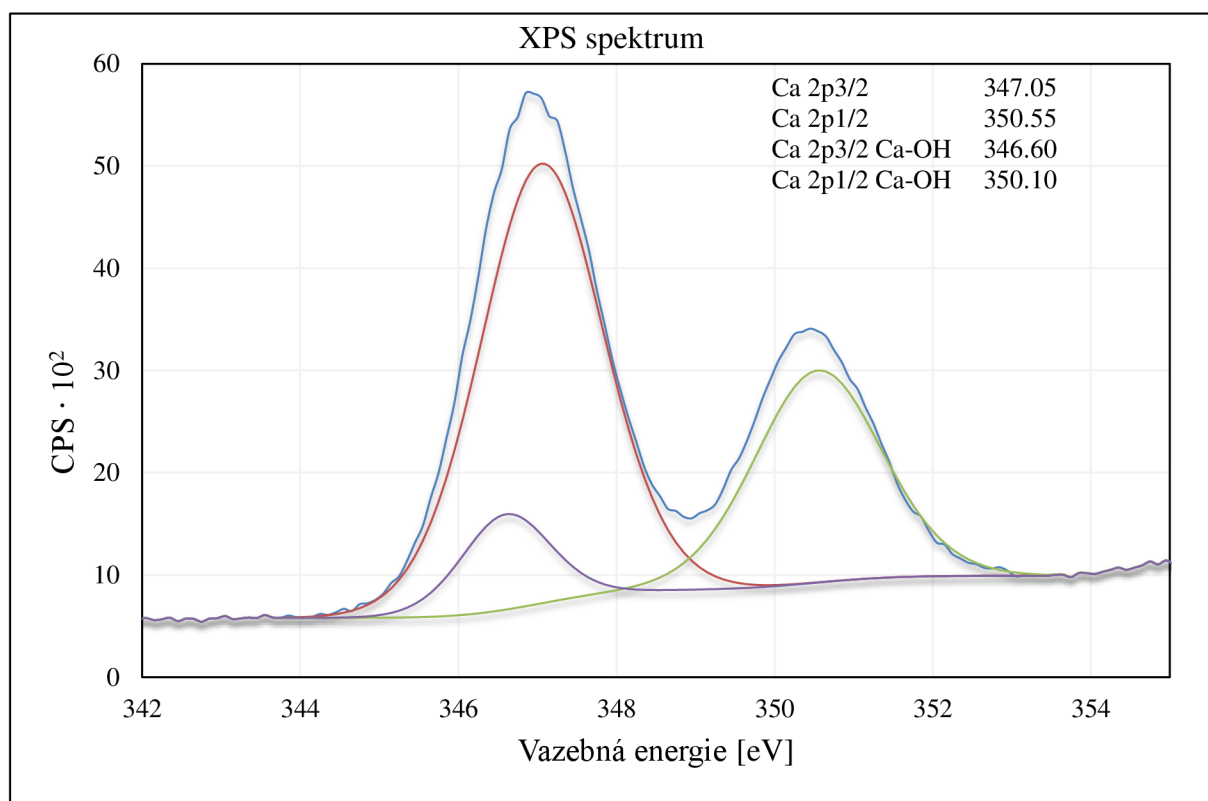
Výsledná spektra (viz Graf 1) ukázala shodné linie (kyslíku, vápníku a uhlíku) jak upravených tak neupravených  $\text{CaCO}_3$  částic. Intenzita linií se nezměnila ani po plazmatické úpravě. Spektrum upraveného vzorku poukazyvalo na přítomnost velmi malého množství dusíku (malý pík s intenzitou čtyřikrát vyšší než je hladina šumu).

Detailní studie spekter ukázala posun vazebné energie kyslíku k větším energetickým hodnotám. Výrazné rozdíly jsou viditelné v případě píku vápence.

Rovněž byly pozorovny dva nové píky s vazebnou energií 346,6 a 350,1 eV (viz Graf 2). Porovnáním s XPS spektrem hydroxidu vápenatého, byly vyhodnoceny jako -OH vazby. Povrch nanočástic byl tedy obohacen hydroxylovými skupinami na atomech vápníku.



Graf 1: XPS spektrum neupraveného a upraveného sráženého  $\text{CaCO}_3$ .



Graf 2: XPS spektrum plazmaticky upraveného  $\text{CaCO}_3$ , píky hydroxylových skupin.

### 5.2.2 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic byla měřena pomocí laserové difrakce, jak suchou, tak mokrou cestou, a pomocí dynamického rozptylu světla.

Distribuční křivky, které byly snímány metodou laserové difrakce mokrou cestou, za stejných podmínek, jsou vyjádřeny v logaritmické stupnici jako závislost objemového zastoupení částic [% obj] na velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ]. Hodnoty  $d(50)$  určují procenta částic (50 %) pod danou velikostí. Bylo prokázáno, že pro srážený  $\text{CaCO}_3$  – Socal 31 jsou výsledky dobře reprodukovatelné.

Z průběhu distribučních křivek, sráženého  $\text{CaCO}_3$  – NPCC 201, a jejich porovnáním vyplývá, že nebyla nalezena zřetelná závislost s dobou působení plazmatu na částice vzorku (viz graf 3 a 4). Odchyly patrné z distribučních křivek nejsou pravidelné a jsou na úrovni analytické chyby. Z analytického hlediska se jedná o obtížný systém, neboť měření probíhá v disperzním prostředí (etanol), které může ovlivnit chování vzorku díky tvorbě aglomerátů či re-aglomerátů.

Metodou laserové difrakce nebyl prokázán vliv plazmatického působení na rozpad aglomerátů na primární částice. Hodnoty v Tab. 11 potvrzují uvedené závěry.

Tab. 11: Procentuální velikost částic.

Vzorek	d(50)	Vzorek	d(50)
Neupravený	10,5	Plazma 9 s	10,3
Plazma 3 s	11,4	Plazma 12 s	13,7
Plazma 6 s	12,6	Plazma 15 s	14,3

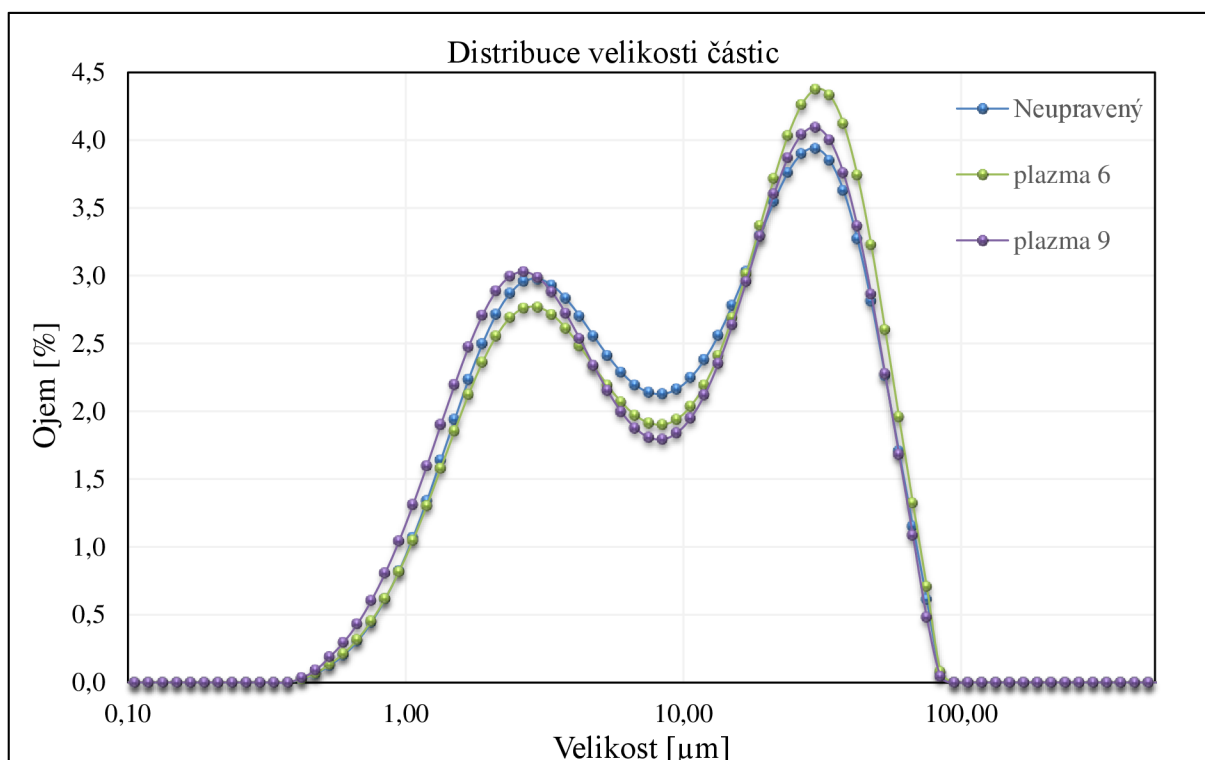
Distribuční křivky, které byly snímány metodou dynamického rozptylu světla, za stejných podmínek, jsou vyjádřeny jako závislost intenzity rozptýleného záření částicemi [%] na velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ]. Hodnoty z- *průměru* určují průměrnou velikost částic.

Tato metoda rovněž poukazuje na komplexnost měření v disperzním prostředí (isopropanol). Po ultrazvukové dispergaci byl vizuálně patrný vznik re-aglomerátů ovlivňující měření a výslednou hodnotu průměrné velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ]. Z- průměr je vážený podle páté mocniny, takže velké částice jsou v této hodnotě velmi nadhodnoceny [48].

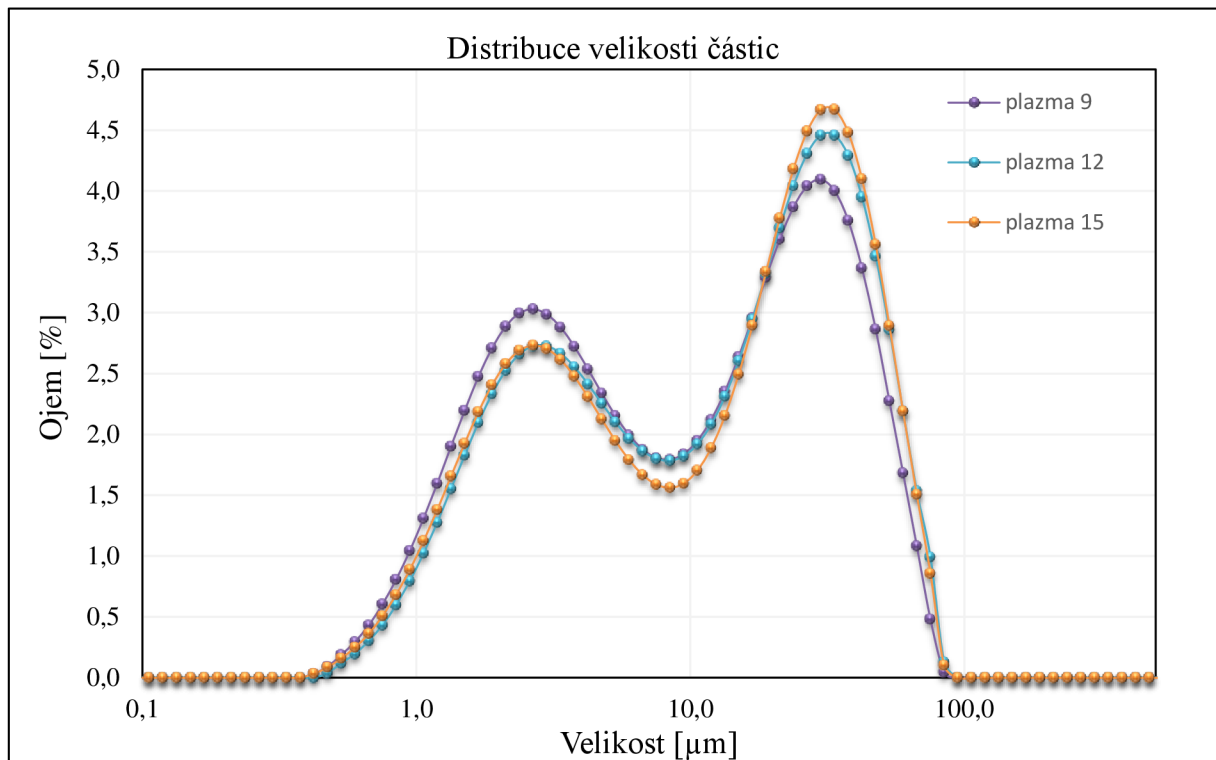
Hodnoty z-průměru jsou uvedeny v grafu 5.

Z průběhu distribučních křivek a jejich porovnáním vyplývá, že působením plazmatu má vliv na distribuci velikosti částic ve srovnání s referenčním neupraveným vzorkem (viz graf 6 a 7). Na příslušných grafech je patrný posun distribuce částic k nižším hodnotám.

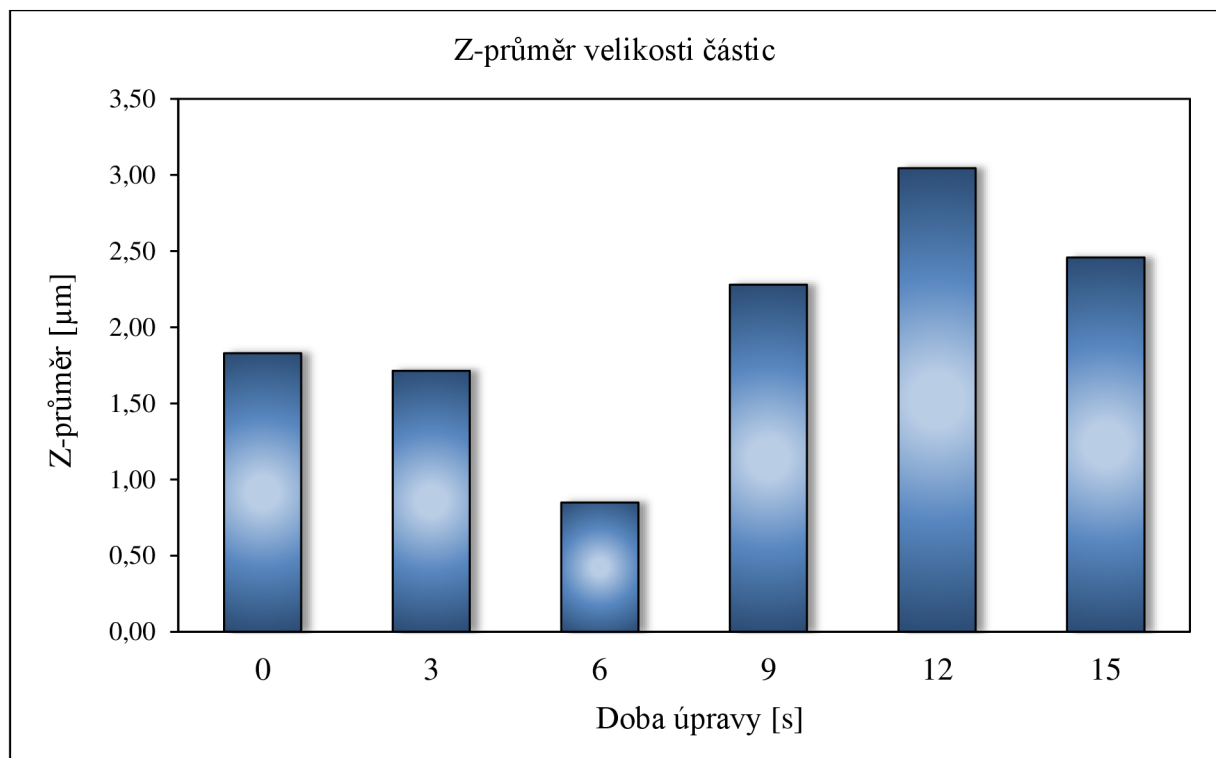
Z těchto výsledků vyplývá, že optimální dobou působení plazmatu je doba 6 s.



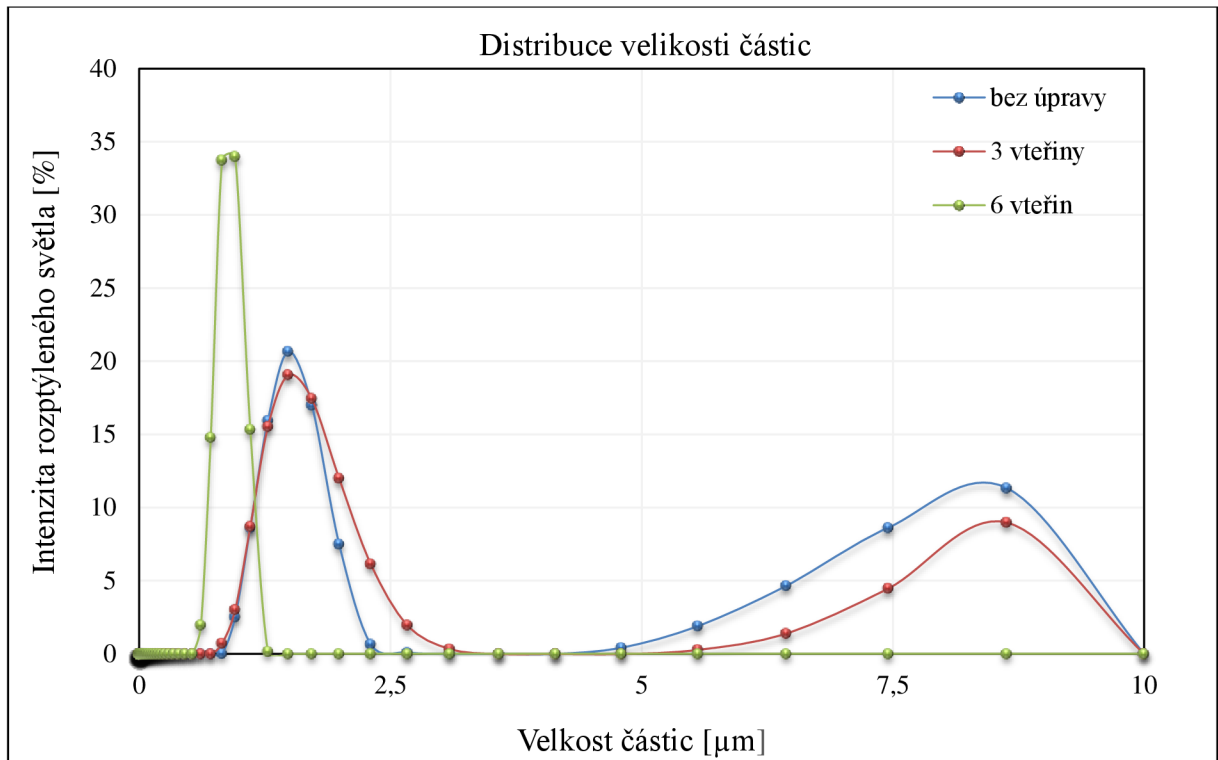
Graf 3: Distribuce velikosti částic pro plnivo bez úpravy a upravené po dobu 3 a 6 s, v disperzním prostředí etanolu.



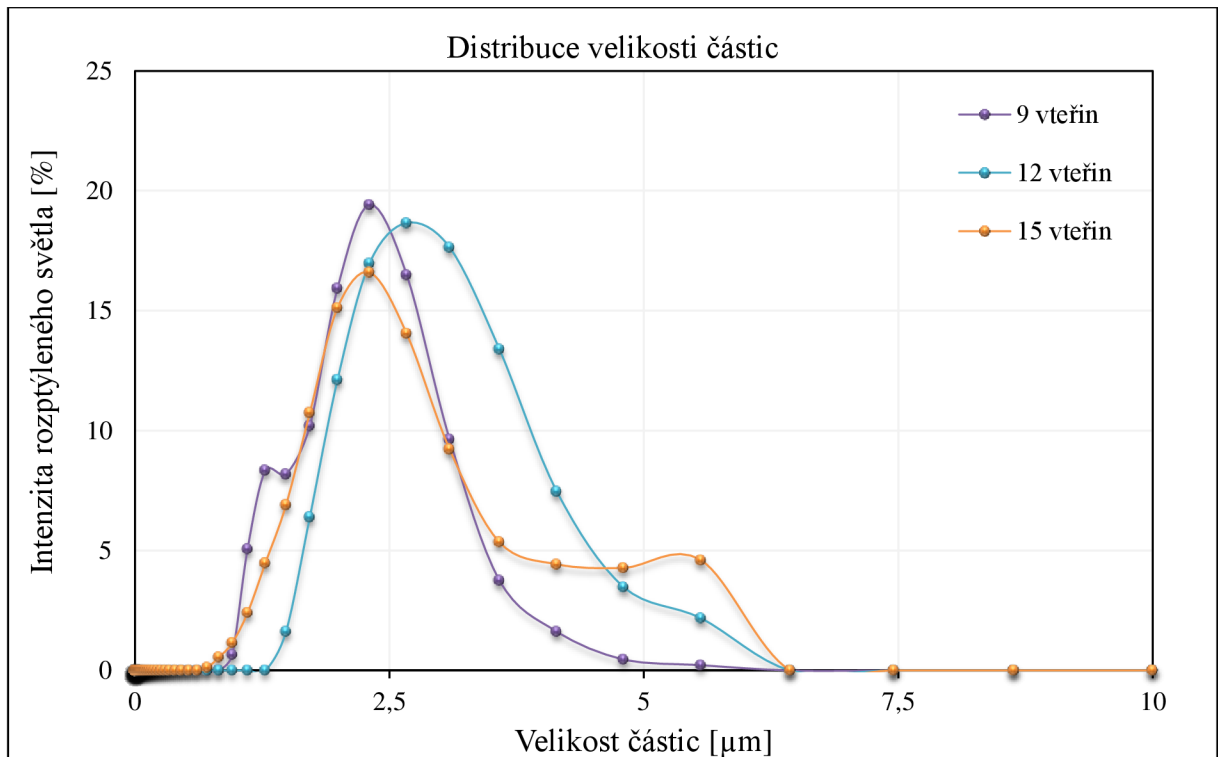
Graf 4: Distribuce velikosti částic pro plnivo bez úpravy a upravené po dobu 9, 12 a 15 s, v disperzním prostředí etanolu.



Graf 5: Z-průměr velikosti částic pro jednotlivé vzorky s různou dobou úpravy.



Graf 6: Distribuce velikosti částic pro plnivo bez úpravy a upravené po dobu 3 a 6 s, v disperzním prostředí isopropanolu.



Graf 7: Distribuce velikosti částic pro plnivo bez úpravy a upravené po dobu 9, 12 a 15 s, v disperzním prostředí isopropanolu.

### 5.2.3 Rychlost sedimentace

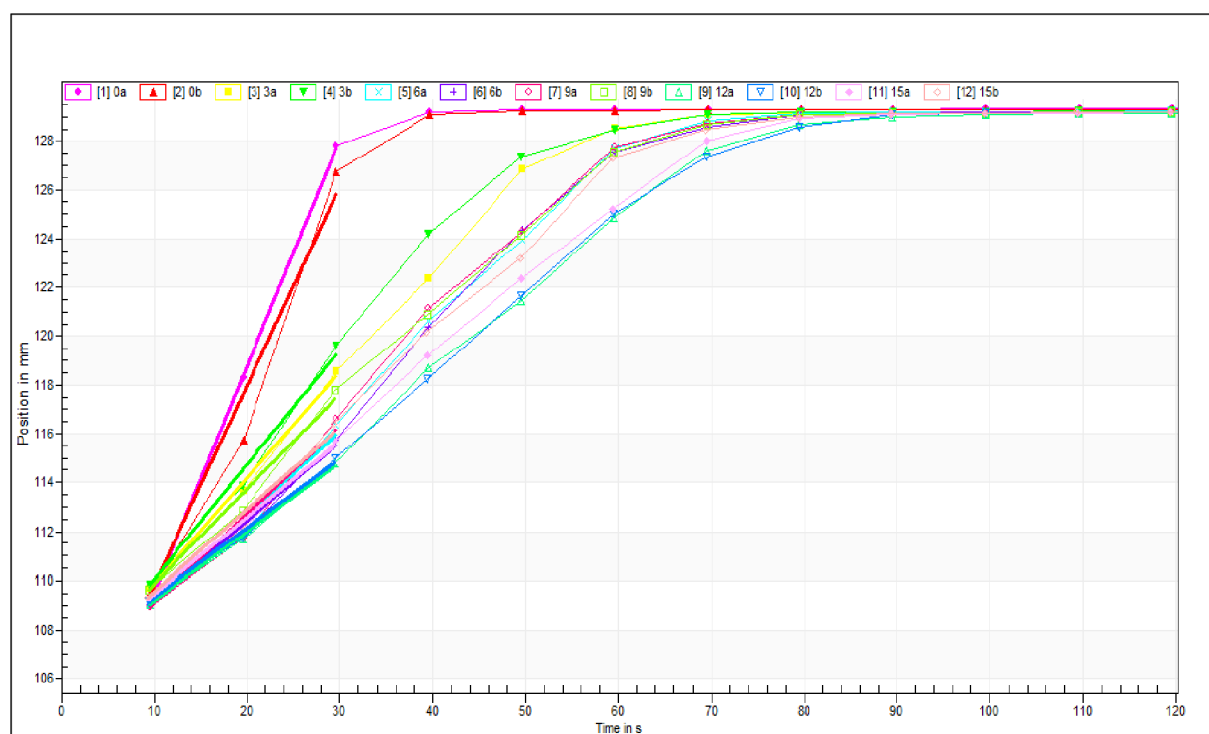
Velikost částic se dá posoudit i sedimentačními metodami, na základě obecně platných zákonitostí o rychlosti sedimentace částic, která roste s velikostí částic.

Měření rychlosti sedimentace provedené pomocí analytické odstředivky v disperzním prostředí isopropanolu ukázaly, že rychlost sedimentace klesá v řadě  $0 > 3 > 9 > 6 > 15 > 12$ , přičemž rozdíly v rychlosti sedimentace mezi vzorky 6, 9, 12 a 15 jsou malé. Výsledky rychlosti sedimentace jsou uvedeny v Tab. 12. Grafické znázornění rychlosti sedimentace je na Obr. 17.

Tab. 12: Rychlost sedimentace v analytické odstředivce.

Doba úpravy [s]	0	3	6	9	12	15
Rychlost sedimentace [ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	870,34	452,67	334,50	374,41	280,38	323,30

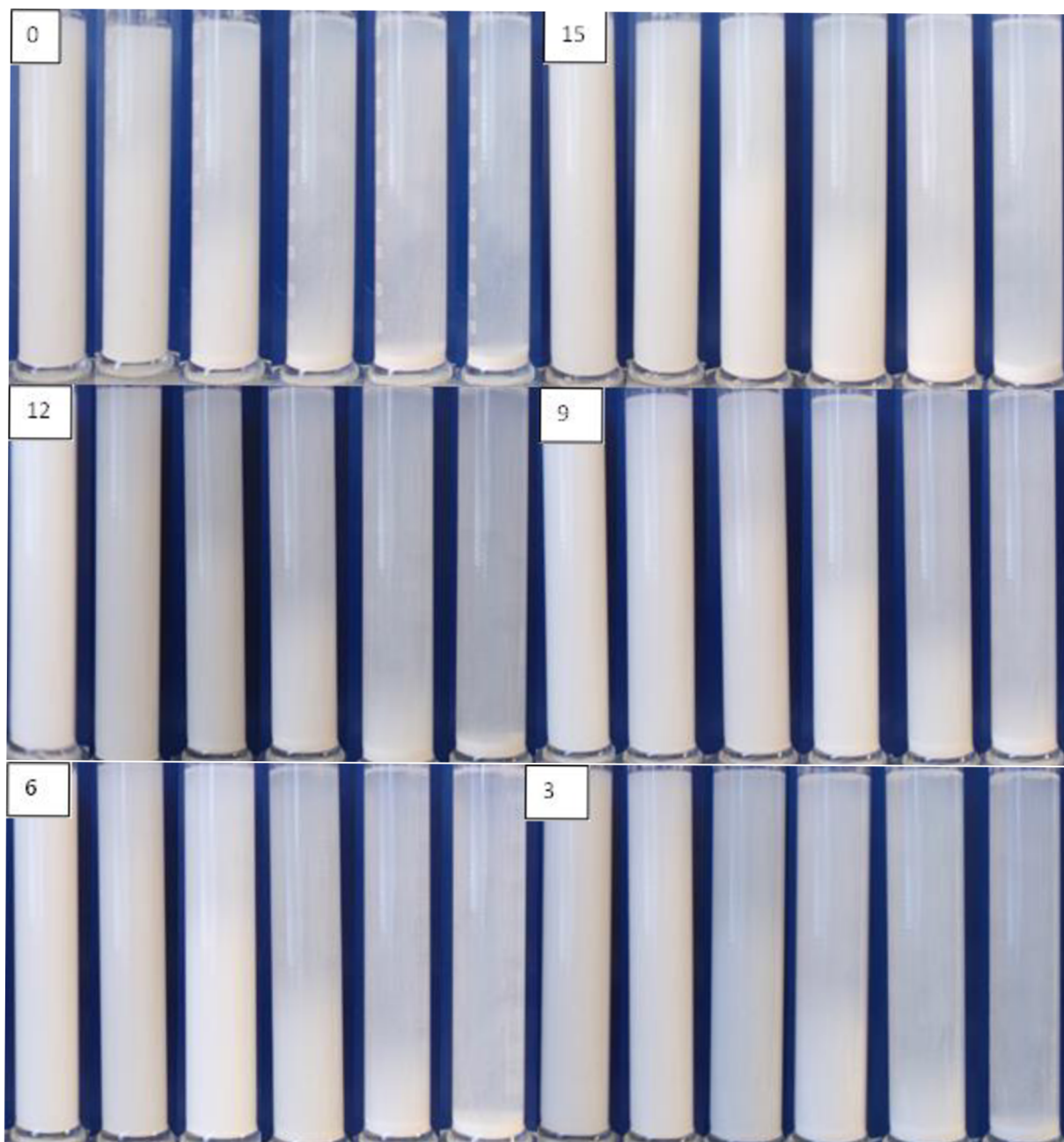
Tyto výsledky zcela nekorespondují s výsledky naměřených distribučních křivek. Všechny výše uvedené metody jsou metody nepřímé a mají řadu faktorů, která ovlivňují vlastní měření. Z tohoto důvodu jsme se uchýlili k sedimentační experimentu ve válcích, což je metoda přímá.



Obr. 17: Rychlost sedimentace v analytické odstředivce.

Vlastní experiment, se sráženým  $\text{CaCO}_3$  – NPCC 201, byl pro hydrofobní chování plniva proveden ve směsi voda/isopropanol (7/3 obj. %). Rychlost sedimentace byla vizuálně sledována v minutových intervalech od 0 – 5 min ve srovnání s referenčním neupraveným vzorkem (označení – 0). Nejvýraznější rozdíly byly pozorovány po třetí minutě sedimentace. Suspenze obsahující upravené plnivo po dobu 3 s nevykazovaly viditelné rozdíly.

Probíhající změny v rychlosti sedimentace, byly patrné u plniva upraveného v době od 6 do 15 s. Přičemž suspenze obsahující plnivo upravené v čase 15 s sedimentovala nejpomaleji.



Obr. 18: Postupná sedimentace suspenzí s úpravou 0, 3, 6, 15, 12 a 9 s.



### 5.3 Hodnocení struktury připravených kompozitů

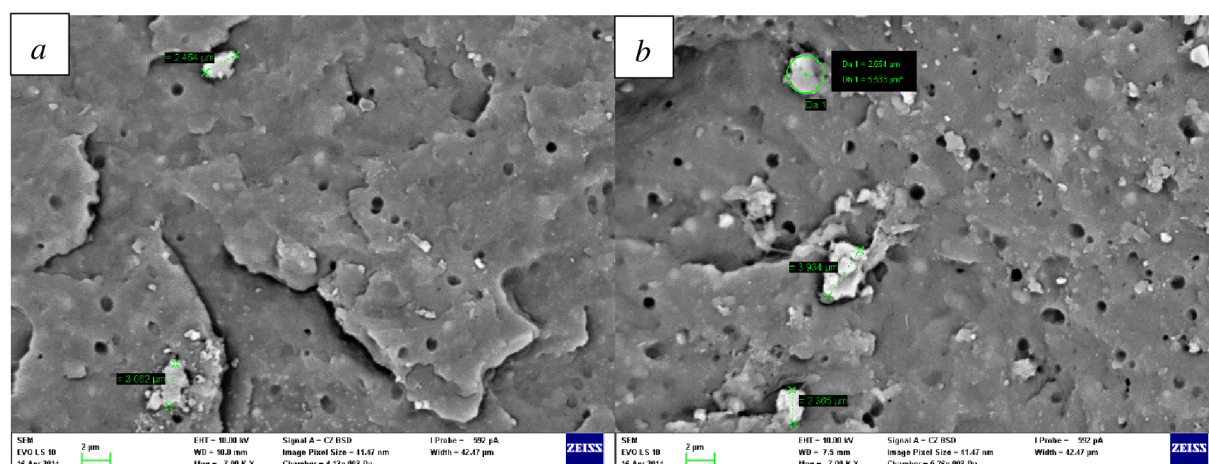
Vliv plazmaticky upraveného plniva v PP matrici byl porovnáván s kompozitem obsahující neošetřené plnivo a kompozitem obsahující plnivo a vazebné činidlo, navážky byl uvedeny výše (viz Tab. 7). Z technických důvodů se však nepodařilo připravit dostatečné množství plazmaticky ošetřené plnivo pro přípravu kompozitů s koncentrací 10 a 15 hm. % plniva.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla hodnocena distribuce částic  $\text{CaCO}_3$  v polypropylenové matrici, tedy kompozitů, které byly připraveny vstřikováním.

Na snímcích pořízených pomocí SEM je patrné rovnoměrné rozmistění částic u všech typů kompozitních materiálů.

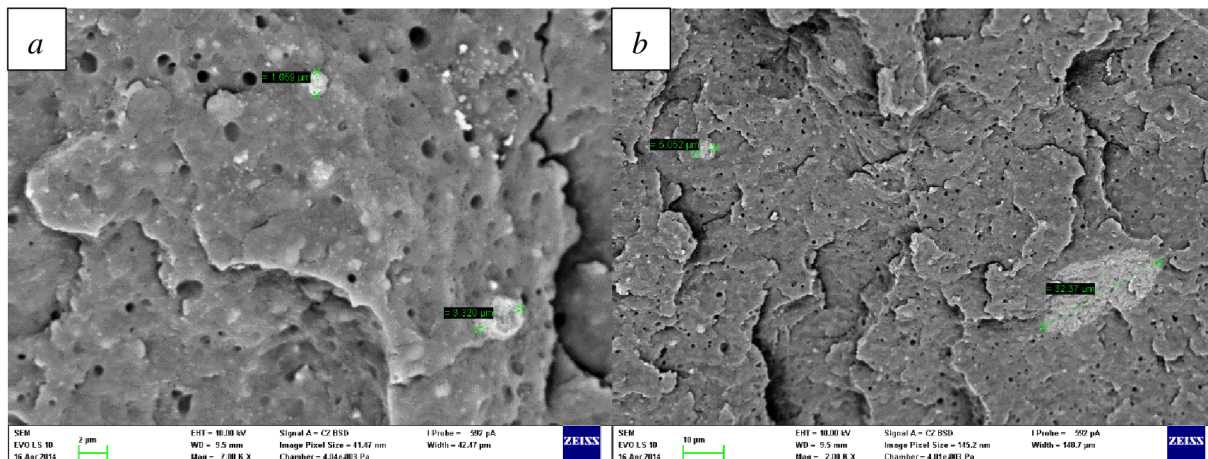
Rovněž byl pozorován vliv modifikací na velikost aglomerátů. Největší aglomeráty byly přítomny v kompozitech I SADA (Obr. 19 a 20). Obsah PPgMA v kompozitech II sady vedl ke snížení velikosti aglomerátů (Obr. 21, 22). U kompozitních materiálů II sady byla pozorována ostrůvkovitá seskupení částic (viz Obr. 22-b). Ta pravděpodobně vznikla rozpadem slabě vázaných větších aglomerátů (přítomny zejména v kompozitních materiálech I sady (viz Obr. 20-b). K rozpadu těchto aglomerátů docházelo pravděpodobně synergickým působením smykových sil a zvýšením adheze matrice k částicím obsahem PPgMA. Skutečnost, že se jedná o takto velké aglomeráty, byla potvrzena EDX analýzou (viz příloha č. 16)

Nejmenší aglomeráty byly pozorovány u kompozitu obsahující plazmaticky ošetřené plnivo (viz Obr. 22).

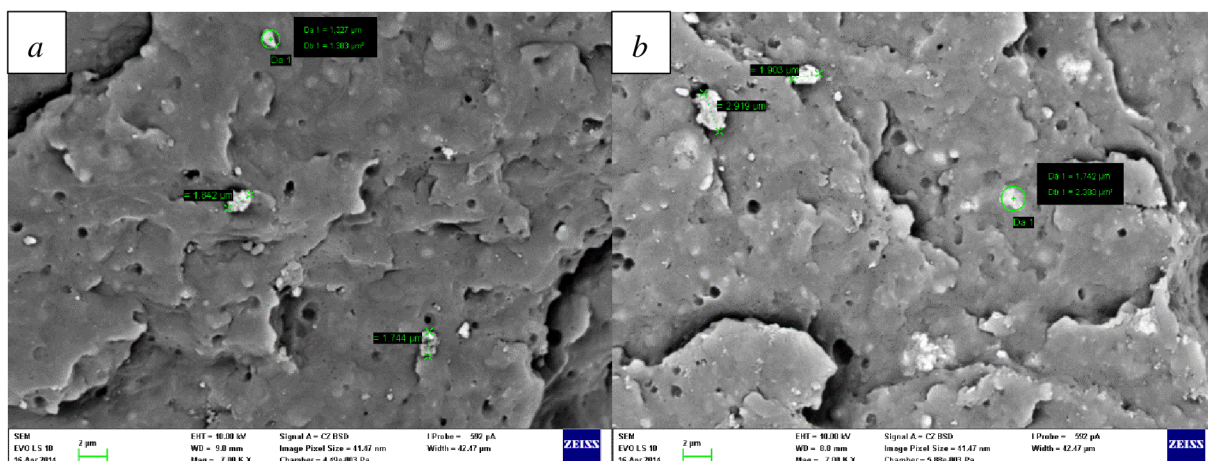


Obr. 19: Mikrostruktura kompozitů I SADA: a, 5 hm. % plniva; b, 10 hm. % plniva; zvětšení 7 000x; zvětšeno v příloze č. 5 a 6.

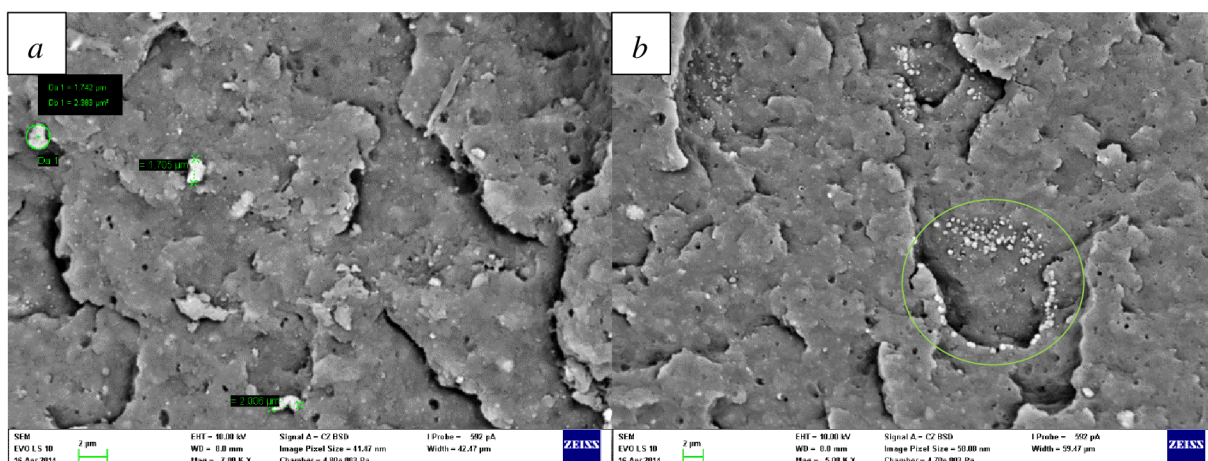




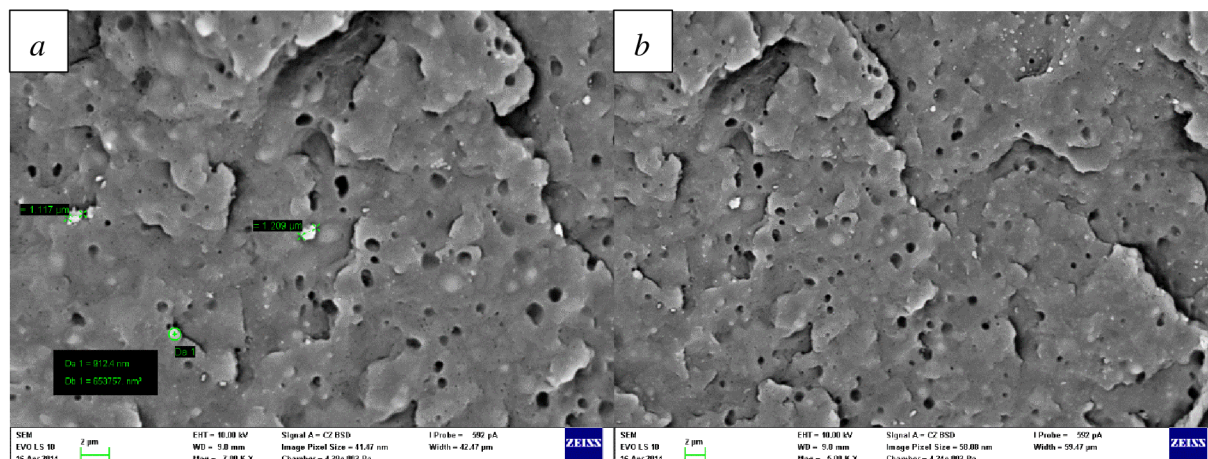
Obr. 20: Mikrostruktura kompozitů I SADA: a, 15 hm. % plniva - zvětšení 7 000x; b, 15 hm. % plniva – zvětšení 2 000x, zvětšeno v příloze č. 7 a 8.



Obr. 21: Mikrostruktura kompozitů II SADA: a, 5 hm. % plniva; b, 10 hm. % plniva; zvětšení 7 000x, zvětšeno v příloze č. 9 a 10.



Obr. 22: Mikrostruktura kompozitů II SADA: a, 15 hm. % plniva - zvětšení 7 000x; b, 15 hm. % plniva – zvětšení 5 000x, zvětšeno v příloze č. 11 a 12.



Obr. 23: Mikrostruktura kompozitů III SADA: a, 5 hm. % plniva – zvětšení 7 000; b, 5 hm. % plniva - zvětšení 5 000x, zvětšeno v příloze č. 13 a 14.

## 5.4 Hodnocení mechanických vlastností připravených kompozitů

### 5.4.1 Tahová zkouška a ohybová zkouška

Tahová zkouška byla provedena na připravených zkušebních tělesech podle normy ČSN EN ISO 527-2 při rychlosti pohybu příčnicku  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Ohybová zkouška byla provedena na zkušebních tělesech dle normy ČSN EN ISO 178 při rychlosti příčnicku  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Výsledky modulu pružnosti v tahu  $E_T$ , modul pružnosti v ohybu  $E_O$ , napětí na mezi kluzu  $\sigma_y$  a prodloužení na mezi kluzu  $\varepsilon_y$  jsou graficky zpracovány (viz Graf 8, 9 a 10) a jsou uvedeny v Tab. 13.

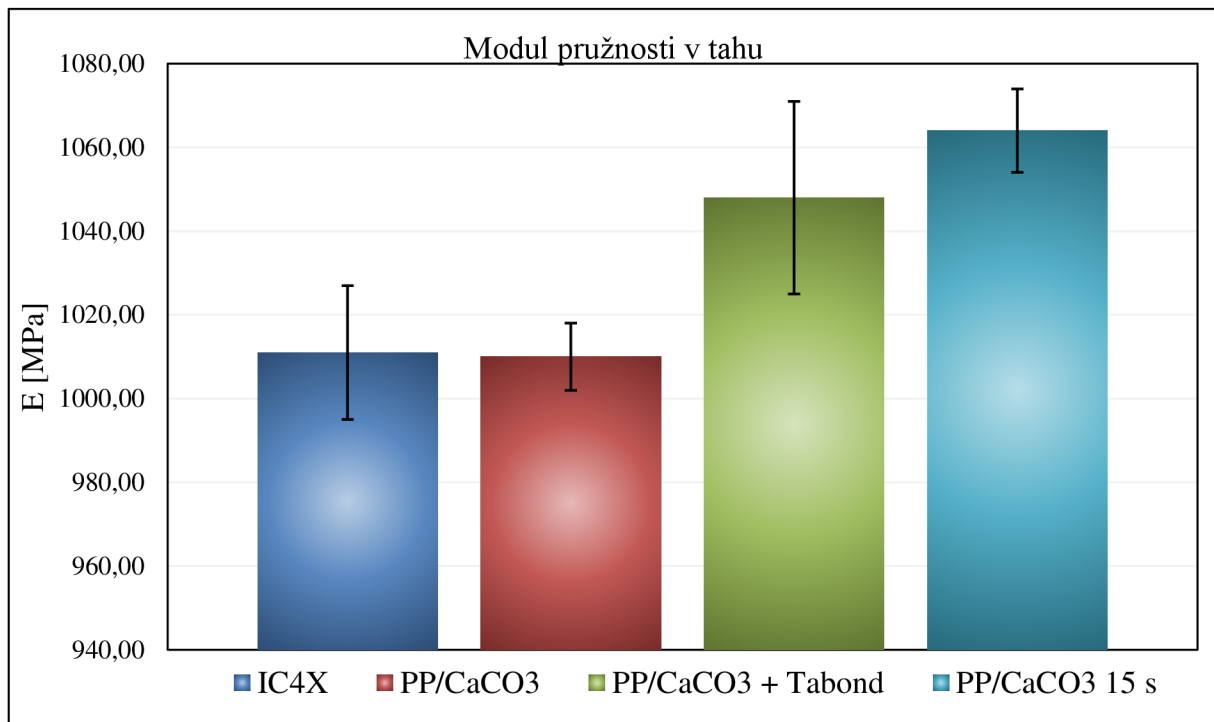
Při hodnocení mechanických vlastností tří rozdílných kompozitních materiálů s 5 hm. % plniva, ve srovnáním s nativní PP matricí, je zejména patrný trend růstu modulu pružnosti v tahu u kompozitu obsahující PPgMA a u kompozitu obsahující plazmaticky ošetřené plnivo.

Hodnota modulu pružnosti kompozitu s plazmaticky ošetřeným plnivem vykazuje nejvyšší naměřenou hodnotu 1064 MPa. Hodnoty meze kluzu srovnáním s nativním PP nepatrně klesají.

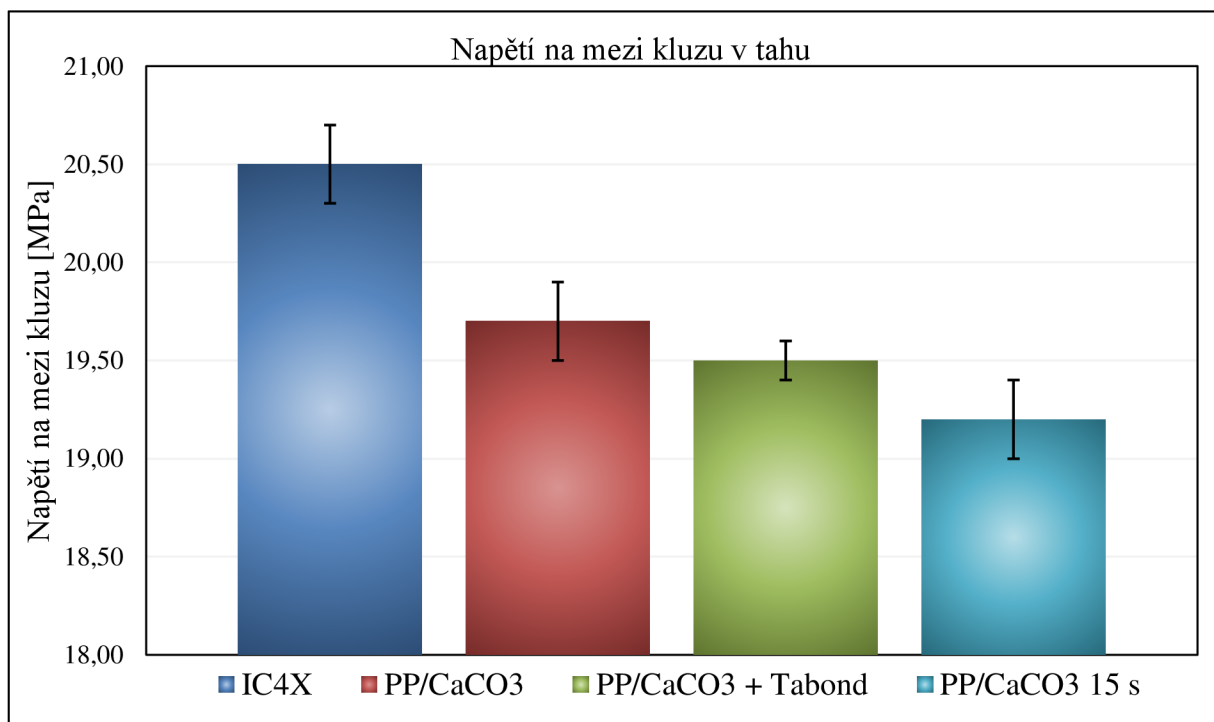
Tab. 13: Výsledné mechanické vlastnosti referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).

Vzorek	$E_T$ [MPa]	$\varepsilon_y$ [%]	$E_O$ [MPa]	$\sigma_y$ [MPa]
IC4X	1 011 ± 16	5,4 ± 0,1	983 ± 07	20,5 ± 0,2
I Sada	1 010 ± 08	4,9 ± 0,1	935 ± 16	19,7 ± 0,2
II Sada	1 048 ± 23	4,9 ± 0,1	963 ± 17	19,5 ± 0,1
III Sada	1 064 ± 10	4,5 ± 0,1	988 ± 10	19,2 ± 0,2

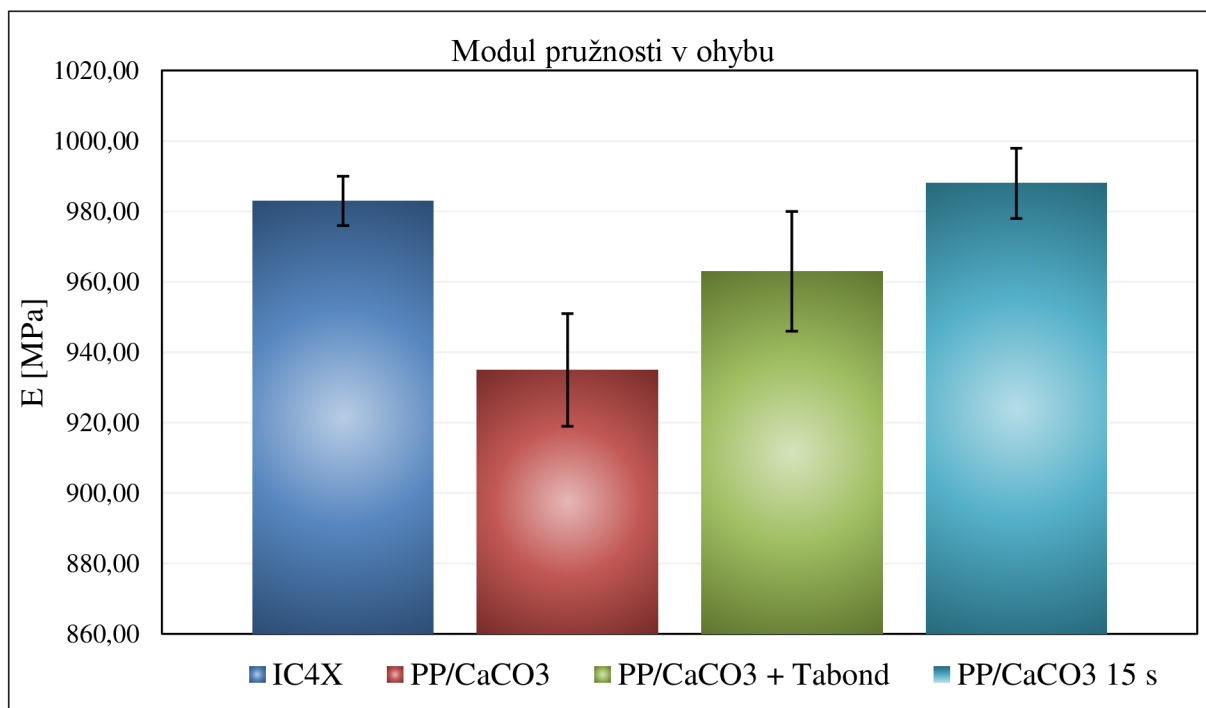




Graf 8: Modul pružnosti ze zkoušky tahem referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).



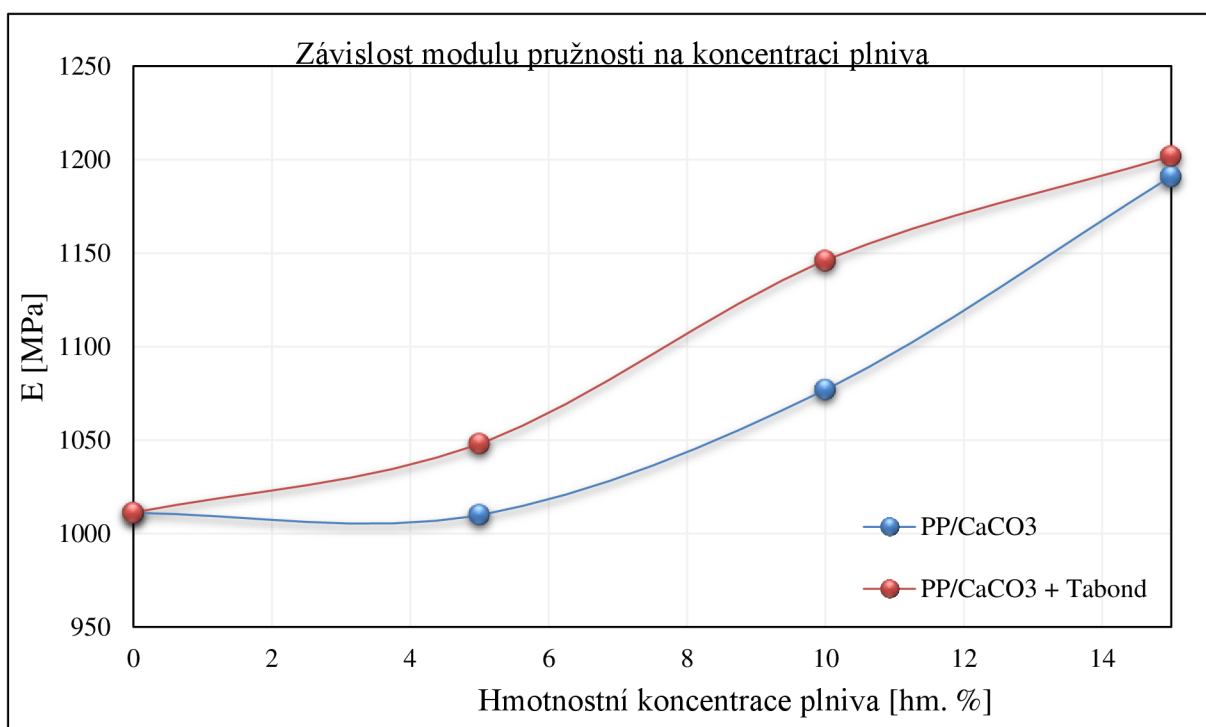
Graf 9: Napětí na mezi kluzu ze zkoušky tahem referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).



Graf 10: Modul pružnosti ze zkoušky ohybem referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).

Dále byl stanoven modul pružnosti v závislosti na hmotnostní koncentraci (viz graf 11). Jak lze z výsledku pozorovat, modul pružnosti roste s rostoucí hmotnostní koncentrací plniva. Rovněž můžeme pozorovat synergický efekt vyztužení částicemi s modifikovanou maticí PPgMA, jenž ovlivňuje růst tahového modulu.

Stejný trend lze předpokládat i pro plnivo plazmaticky ošetřené.



Graf 11: Modul pružnosti ze zkoušky tahem v závislosti na hmotnostní koncentraci plniva.

### 5.4.2 Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy

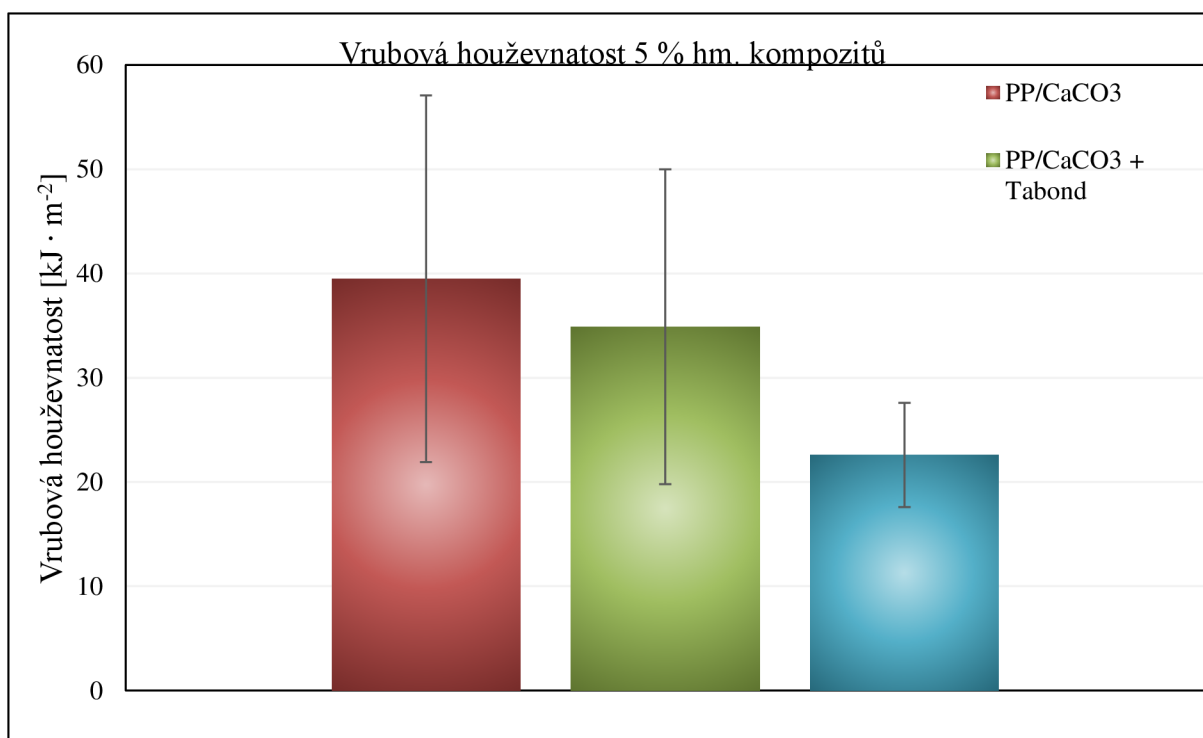
Metoda byla měřena na zkušebních tělesech podle normy ČSN EN ISO 179-1 při teplotě 0°C. Byla porovnávána vrubová houževnatost připravených kompozitů.

Při hodnocení vrubové houževnatosti metodou Charpy lze pozorovat pokles vrubové houževnatosti jak u kompozitu s plazmaticky ošetřeným plnivem, tak i u kompozitu s PPgMA (viz Tab. 14).

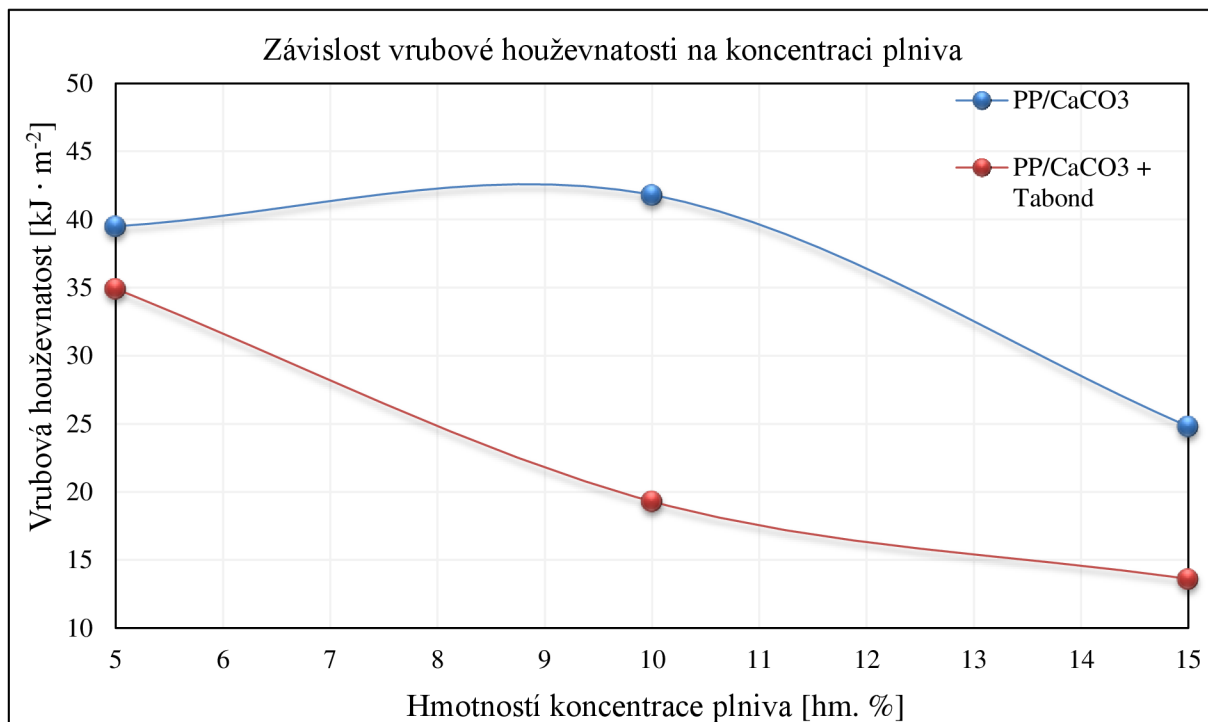
V grafu 12 je znázorněna závislost vrubové houževnatosti na hmotnostní koncentraci plniva. Ze závislosti je patrné, že s rostoucím obsahem plniva hodnota vrubové houževnatosti klesá.

Tab. 14: Výsledná vrubová houževnatost jednotlivých typů kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub>.

Vzorek	I Sada			II Sada			III Sada
Koncentrace plniva [hm. %]	5	10	15	5	10	15	5
Vrubová houževnatost [kJ · m <sup>-2</sup> ]	39,5 ± 17,6	41,8 ± 15,8	24,8 ± 14,5	34,9 ± 15,1	19,3 ± 2,8	13,6 ± 1,1	22,6 ± 5

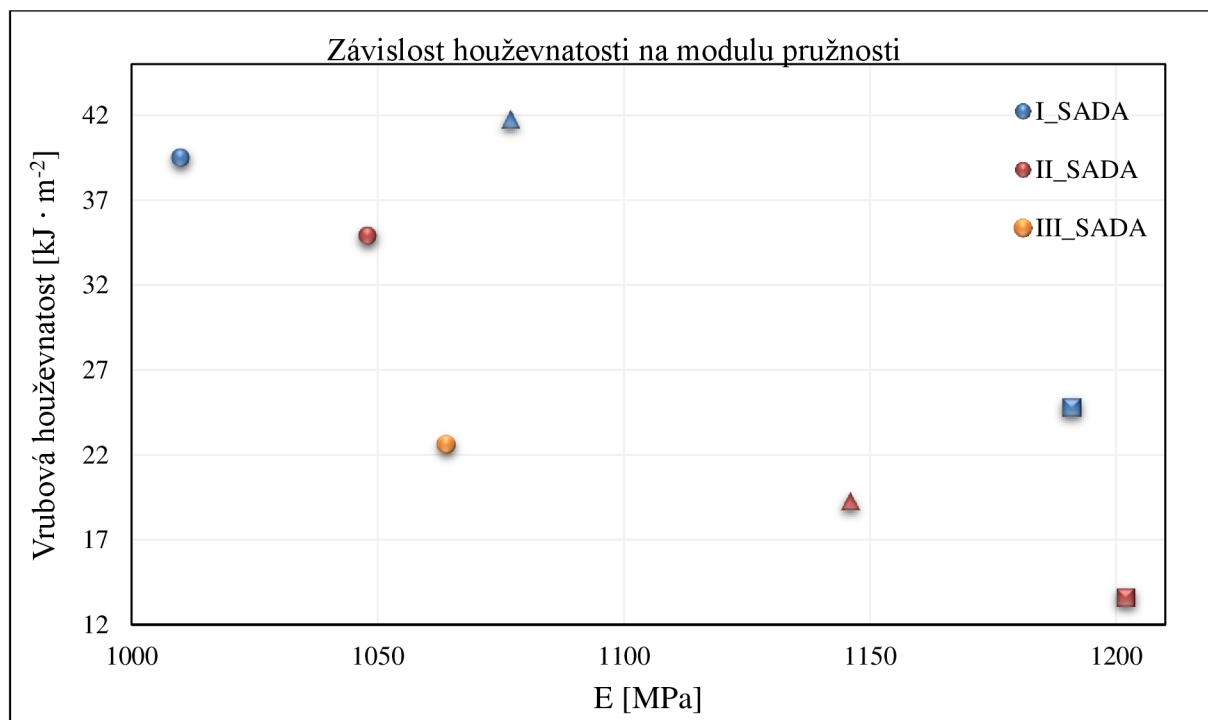


Graf 12: Vrubová houževnatost dle Charpy pro kompozitní materiály s 5 hm. % obsahem plniva.



Graf 12: Vrbová houževnatost dle Charpy v závislosti na hmotnostní koncentraci plniva.

Z grafické závislosti vrubové houževnatosti na rostoucím modulu pružnosti při 0°C (viz graf 13), je patrné, že s rostoucím modulem pružnosti hodnota vrubové houževnatosti klesá. Rozdíly mezi I a II sadou jsou dány rozdílnou adhezí částic k matrici, která je v II sadě zvýšená obsahem PPgMA.



Graf 13: Vrbová houževnatost dle Charpy v závislosti na hmotnostní koncentraci plniva, ● 5 hm. %, ▲ 10 hm. %, ■ 15 hm. % plniva.

### 5.4.3 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Stanovení rázové houževnatosti na zkušebních tělesech bylo v souladu s normou ČSN EN ISO 179-1 při teplotě -20 °C. Byla porovnávána rázová houževnatost připravených kompozitů.

Při hodnocení rázové houževnatosti metodou Charpy lze pozorovat, že zkušební tělesa I sady byla houževnatější než II a III sada. Obsah PPgMA v II sadě a plazmaticky ošetřené plnivo mělo vliv na snížení rázové houževnatosti. Rozdíly v houževnatosti kompozitních materiálů v závislosti na hmotnostní koncentraci plniva nejsou příliš velké. Rozdíly leží v rozmezí odchylky měření. (viz Tab. 15).

Tab. 15: Výsledná rázová houževnatost jednotlivých typů kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub>.

Vzorek	I Sada			II Sada			III Sada
	5	10	15	5	10	15	5
Koncentrace plniva [hm. %]							
Rázová houževnatost [kJ · m <sup>-2</sup> ]	N	240,95 ± 7,83	230,74 ± 18,11	N	191,48 ± 33,91	174,13 ± 30,51	189,12 ± 22,46
Typ přeražení	N	P	P	N	C	C	C (P)

C - úplné přeražení.

H - kloubové přeražení, neúplné přeražení, kdy obě části drží pohromadě pouze tenkou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti.

P - částečné přeražení, neúplné přeražení, které nespĺňuje definici kloubového přeražení.

N - nepřeraženo, nedojde k přeražení a těleso je pouze ohnuto.

### 5.4.4 Zkouška tečení v tahu

K popisu časovému chování materiálu slouží křipový modul ( $E_c$ ), který je v čase  $t$  vypočten jako poměr konstantního napětí ( $\sigma_0$ ) k deformaci ( $\varepsilon$ ):

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (17)$$

Pro křipovou deformaci platí:

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l(t) - l_0}{l_0} \quad (18)$$

Hodnota prodloužení  $\Delta l$  je vypočtena jako rozdíl délky zkušební tělesa v čase  $t$  a počáteční délky  $l_0$ :

$$\Delta l = l(t) - l_0 \quad (19)$$

Informativní měření kríповé zkoušky v tahu bylo provedeno při teplotě 80 °C, při konstantním zatížení 3 MPa pro nativní matrici IC4X a pro jednotlivé typy kompozitních materiálů s 5 hm. % plniva. Vyšší teplota byla volena z důvodu, že se kríповé vlastnosti polymerů výrazněji projevují při vyšší teplotě. Tyto parametry byly voleny dle normy ČSN 1778.

Ze záznamu naměřené závislosti prodloužení zkušebního tělesa na čase, při konstantním zatížení, nejsou pro stanovení kríповých vlastností příliš vhodné počáteční hodnoty měření.

Krípová deformace zkušebního tělesa je měřena kontinuálně za konstantních podmínek, kterých na počátku nelze vzhledem k usazování závaží dosáhnout. Obecně se hovoří o době trvající přibližně 10 s. Pro vyhodnocení kríповého chování je vhodnější tyto počáteční hodnoty zanedbat, avšak nastává problém, jak správně určit počáteční hodnotu  $l_0$ .

Jedna z možností je extrapolovat hodnotu  $l_0$  pomocí známé hodnoty tahového modulu pružnosti z krátkodobé zkoušky, naměřené při stejné teplotě, při které je měřeno kríповé chování zkušebních těles.

Jelikož neumíme rozumně stanovit hodnotu  $l_0$  (neznáme hodnotu tahového modulu při 80 °C), rozhodli jsme se stanovit rychlost deformace  $\dot{\epsilon}$ , která odpovídá derivaci prodloužení podle času, abychom mohli porovnávat kríповé vlastnosti jednotlivých materiálů. Tímto krokem zanedbáme neurčité absolutní členy  $l(t)$  a  $l_0$ :

$$\Delta l = l(t) - l_0 \quad (20)$$

$$\frac{d\Delta l}{dt} = \frac{dl(t)}{dt} - \frac{dl_0}{dt} \quad (21)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\Delta l}{dt} \quad (22)$$

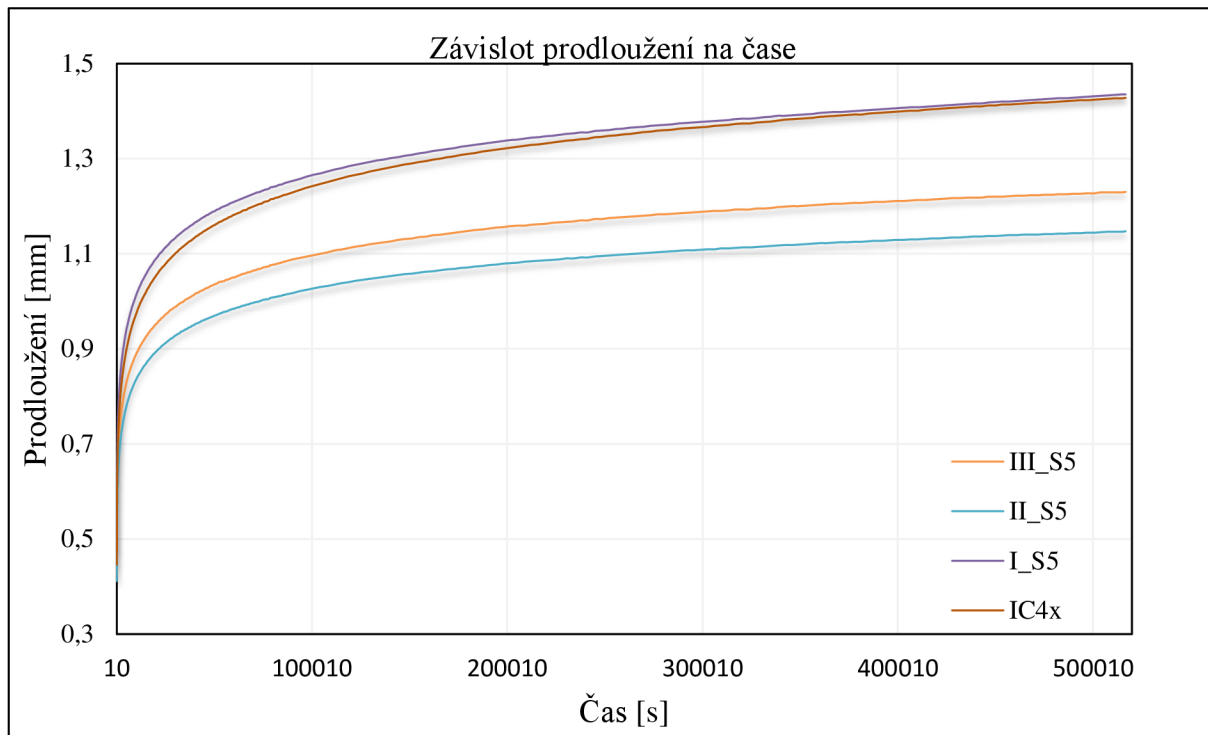
Původní data naměřené závislosti prodloužení na čase (viz Graf 14), byla proložena hladkou funkcí, na kterou byla aplikována derivace. Hodnoty derivace odpovídají rychlosti deformace, jejíž závislost na čase byla rovněž proložena hladkou funkcí. Obecný tvar této funkce odpovídá polynomu pátého stupně:

$$y = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2} + \frac{d}{x^3} + \frac{e}{x^4} + \frac{f}{x^5} \quad (23)$$

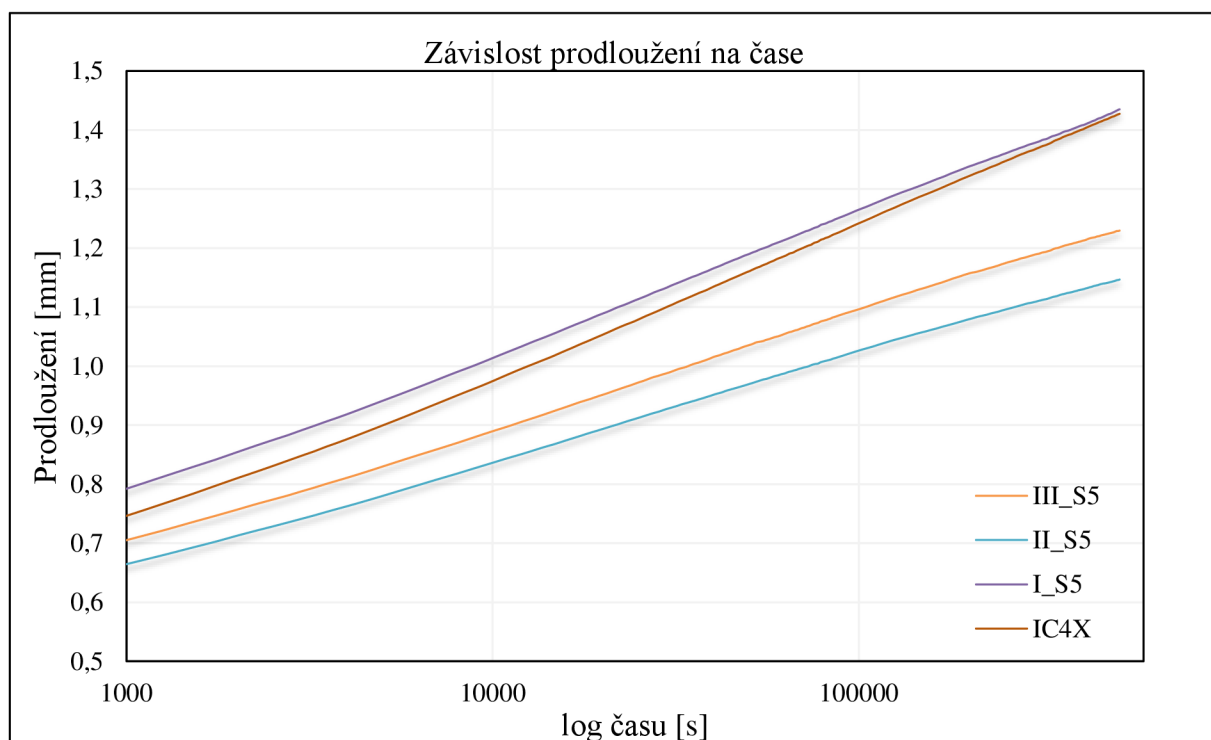
Z grafické závislosti prodloužení na čase a grafické závislosti rychlosti deformace na čase (viz Graf 15 a 16), kde jsme se zaměřili zejména na ustálené kríповé chování, které odpovídá pozdější době měření (od 1 000 s). Můžeme tedy konstatovat, že mezi nativní matricí IC4X a kompozitním materiálem I sady nejsou příliš výrazné rozdíly. Rozdíly mezi těmito materiály patrně z grafů 15 a 16 jsou pravděpodobně důsledkem provedených matematických operací a proložením křivek body.

Výraznější rozdíly v rychlosti deformace, srovnáním s nativní matricí IC4X, jsou patrné pro kompozitní materiály II a III sady. Z grafických závislostí je patrný vliv PPgMA a plazmaticky ošetřeného plniva na zvýšení odolnosti materiálu proti kríповé deformaci.

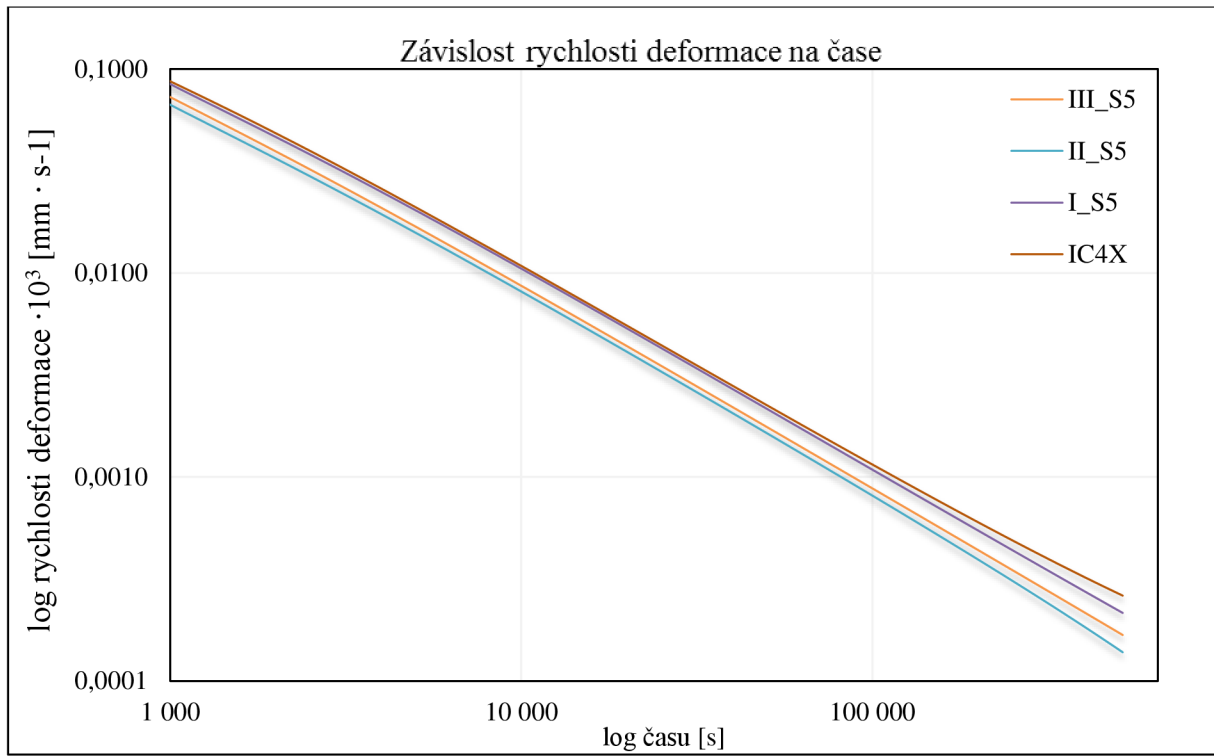




Graf 14: Závislost původně naměřených dat prodloužení na čase nativní matrice IC4X a kompozitů s 5 hm. % plniva.



Graf 15: Závislost prodloužení na čase nativní matrice IC4X a kompozitů s 5 hm. % plniva.



Graf 16: Závislost rychlosti deformace na čase nativní matrice IC4X a kompozitů s 5 hm. % plniva.

## 6 ZÁVĚR

Cílem experimentální části diplomové práce bylo provést plazmatickou úpravu komerčně dostupného plniva  $\text{CaCO}_3$ , charakterizovat plnivo před a po úpravě. Dalším cílem bylo připravit modelové kompozity, vyhodnotit morfologii připravených kompozitů a vyhodnotit jejich fyzikálně mechanické vlastnosti, jak krátkodobé, tak dlouhodobé.

Jako plnivo byl zvolen komerční povrchově upravený srážený  $\text{CaCO}_3$  s označením NPCC 201. Plnivo bylo před i po úpravě charakterizováno použitím následujících metod: XPS, SEM, laserovou difrakcí, dynamickým rozptylem světla a sedimentačními analýzami.

Výsledky charakterizace částic lze shrnout takto:

- Metodou XPS bylo prokázáno, že po plazmatické úpravě dochází k povrchovým strukturním změnám. Dochází k posunu vazebné energie kyslíku k vyšším hodnotám a obohacení povrchu částic zejména hydroxylovými skupinami.
- Metoda laserové difrakce, jak suchou, tak mokrou cestou, se nejeví jako vhodná metoda pro charakterizaci distribuce velikosti částic plniva NPCC 201.
- Metodou SEM, měřením distribucí velikosti částic dynamickým rozptylem světla a sedimentačními analýzami bylo konstatováno, že po úpravě dochází k rozrušení aglomerátů, zmenšení velikosti aglomerátů a zvýšení počtu primárních částic. Přímou sedimentační metodou byla stanovena optimální doba úpravy na 15 s.

Vliv ošetření plniva v kompozitech s polypropylenovou maticí byl zkoumán na zkušebních tělesech připravených vstřikováním. Jako maticový materiál byl zvolen polypropylén s označením IC4X.

V experimentální práci byly porovnávány kompozitní materiály obsahující neupravené plnivo, plazmaticky upravené plnivo a kompozitní materiály obsahující neupravené plnivo a vazebné činidlo polypropylén roubovaný maleinanhydridem.

Výsledky charakterizace kompozitních materiálů lze shrnout takto:

- Metodou SEM bylo zjištěno rovnoměrné rozložení částic ve všech kompozitních materiálech. Nejmenší aglomeráty byly pozorovány v kompozitu obsahující plazmaticky upravované plnivo.
- Vyhodnocení mechanických zkoušek prokázalo vliv plazmatické úpravy plniva i vazebného činidla na mechanické vlastnosti kompozitů, zejména na zvýšení jejich modulu pružnosti za současného snížení rázové i vrubové houževnatosti. Nejvyšší hodnotu modulu pružnosti vykazoval kompozit obsahující plazmaticky upravené plnivo.
- Zkouška tečení v tahu prokázala, v porovnání s nativní maticí a s kompozitem obsahující neupravené plnivo, vliv vazebného činidla i plazmatického ošetření plniva na zvýšení odolnosti proti viskózní deformaci.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene structure, blends and composites: Volume 1 Structure and Morphology*. 1st ed.: Chapman and Hall, 1995, s. 351. ISBN 0-412-58430-1.
- [2] ZHANG, Z. WANG, Ch. MENG, Y. *Synergetic effects of toughening of nano-CaCO<sub>3</sub> and toughness of  $\beta$ -polypropylene*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, vol. 43, iss. 1, s. 189-197.
- [3] ČERMÁK, R. Beta polypropylene: interrelations between structure, properties and processing: Beta polupropylén: vztahy mezi strukturou, vlastnostmi a zpracováním: doctoral thesis summary. Zlín: Tomas Bata University in Zlín, 2005, 33 s. ISBN 80-7318-283-1.
- [4] WANG, S. ZHANG, J. SHUANGJUN, Ch. ZHU, H. *Crystal structure and melting behavior of homo-polypropylene and heterophasic ethylene-propylene copolymer after long time heat treatment*. Journal of Crystal Growth, 2012, vol. 355, iss. 1, s. 151-158.
- [5] Shape, size & structure I [online] 2004-2013 University of Cambridge. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/flexibility.php>>.
- [6] Stereoregularity [online]. 2004-2013 University of Cambridge. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/stereoregularity.php>>.
- [7] WHITE, L. J. CHOI, D. *Polyolefins: processing, structure development and properties*. Munich: Hanser, 2005, 271 s. ISBN: ISBN 15-699-0369-7.
- [8] Helical conformations of isotactic vinyl polymers [online] Jorum [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <[http://dspace.jorum.ac.uk/xmlui/bitstream/handle/10949/1033/Items/T838\\_1\\_section26.html#FIG005\\_014](http://dspace.jorum.ac.uk/xmlui/bitstream/handle/10949/1033/Items/T838_1_section26.html#FIG005_014)>
- [9] VILČ, Ladislav. Vliv teploty a času na podíl krystalické a amorfni fáze v polypropylen: Temperature and time influence on crystalline and amorphous phase content in polypropylene: zkrácená verze Ph.D. thesis. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010. 31 s. Dizertační práce. Vedoucí práce Jan Kratochvíla.
- [10] Lecture 14 Semicrystalline Materials [online]. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://gertrude-old.case.edu/276/materials/145/14.htm>>.
- [11] STROBL, G. *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior: with 295 figures and 2 tables*. 3rd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2007, 518 s. ISBN 978-3-540-25278-8.
- [12] MACHEK, V. SODOMKA, J. *Nauka o materiálu*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008, 86 s. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [13] MAIER, C. CALAFUT, T. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. 3rd ed. Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998, 432 s. ISBN 18-842-0758-8.
- [14] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene structure, blends and composites: Volume 2 Copolymers and blends*. 1st ed.: Chapman and Hall, 1995, 368 s. ISBN 04-126-1420-0.
- [15] BOTHA, L. REENEN, A. J. *The effect of in-process ethylene incorporation on the evolution of particle morphology and molecular characteristics of commercial heterophasic ethylene propylene copolymers (HEPCs)*. European Polymer Journal, 2013, vol. 49, iss. 8, s. 2202-2213.

- [16] WANG, J. JINYONG, H. N. DONG, J. et al. *Morphology and mechanical properties of polypropylene/poly (propylene-1-octene) in-reactor alloys prepared by Metallocene/Ziegler–Natta hybrid catalyst*. Polymer, 2012, vol. 53, iss. 7, s. 1507-1516.
- [17] SHANG-GUAN, Y. CHEN, F. ZHENG, Q. *Microstructure, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer*. Science China, 2012, vol. 55, iss 5, s. 689-712.
- [18] EHRSTEIN, G. W. *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications*. 3rd ed. Munich: Hanser, 2001, 277 s. ISBN 34-462-1461-5.
- [19] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2. Praha: VŠCHT Praha, 2007. 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [20] MENACHEM, L. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: Taylor, 2007, 1044 s. ISBN 08-247-2565-4.
- [21] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene structure, blends and composites: Volume 3 Composites*. 1st ed. Chapman and Hall, 1995, 377 s. ISBN 94-010-4233-0.
- [22] VESELÝ, P. NEZBEDOVÁ, E. KŘIVÁNEK, J. KOUTNÍK, P. *Vliv typů plniv na mechanické vlastnosti polypropylenových kompozitů*. 6 s.
- [23] Manufacturing process – powder metallurgy [online] 2014 Themech.in [Cit. 2014-04-13]. Dostupné z: <<http://themec.in/mechanical/manufacturing-process-powder-metallurgy/>>.
- [24] ROTHON, R. *Particulate-filled polymer composites*. 2nd ed. Shrewsbury, UK: Rapra Technology, 2003, 544 s. ISBN 978-185-9573-822.
- [25] MÓSZÓ, J. PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. Journal of industrial and engineering chemistry, 2008, vol. 14, iss. 5, s. 535-563.
- [26] NEZBEDOVÁ, E.; HUTAŘ, P.; KNĚSL, Z.; NÁHLÍK, L.; MAJER, Z.; POSPÍŠIL, L. *Toughness versus stiffness of PP particulate composites experimental approach and modeling*. 16 s.
- [27] ŠIMEČKOVÁ, Kateřina. *Fraktografie kompozitů s využitím SEM*. Brno: VUT FCH, 2005. 63 l. Diplomová práce. Vedoucí práce Josef Jančář.
- [28] FUAD, M. Y.A. HANIM, H. ZARINA, R. et al. *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of precessing techniques and maleated polypropylene compatibiliser*. eXPRESS Polymer Letters, 2010, vol. 4. iss. 10. s. 611-620.
- [29] CHEN, F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [30] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [31] RUTCHER, A. *Characteristics of Low-Temperature Plasmas Under Nonthermal Conditions – A Short Summary* [online]. 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. [Cit. 24-3-2014]. Dostupné z: <[http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527406735\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527406735_c01.pdf)>.
- [32] LIU, Z. CHEN, P. ZHANG, X. et al. *Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites*. Applied Surface Science, 2013, vol. 283, s. 38-45.

- [33] LIU, D. CHEN, P. MU, J. et al. *Improvement and mechanism of interfacial adhesion in PBO fiber/bismaleimide composite by oxygen plasma treatment*. Applied Surface Science, 2011, vol. 257, iss. 15, s. 6935-6940.
- [34] KRÁSNÝ, I. LAPČÍK, L. LAPČÍKOVÁ, et al. *The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites*. Composites Part B: Engineering, 2014, vol. 59, p. 293-299.
- [35] DOMBKOVÁ, Julie. *Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické mikro resp. nano anorganické plnivo s různou adhezní mezivrstvou*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2012. 69 l. Diplomová práce. Vedoucí práce Eva Nezbedová.
- [36] JONES, A. HITCHMAN, M. *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009, 570 s. ISBN 08-540-4465-5.
- [37] XU, X. *Dielectric barrier discharge – property and applications*. Thin Solid Films, 2001 vol. 390, iss. 1–2, s. 237-242.
- [38] GIBALOV, V. PIETSCH G. *Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements*. Plasma Sources Science and Technology, 2012, vol. 21, iss. 2, s. 35.
- [39] JANČÁŘ, J. NEZBEDOVÁ, E. *Zkoušení plastů*. Brno: VUT FCH, 2007, 47 s. ISBN 978-80-214-3452-3.
- [40] GRELLMANN, W. SEIDLER, S. *Polymer testing*. 2nd ed. München: Hanser Verlag, 2013. ISBN 15-699-0549-5.
- [41] Elektronová mikroskopie [online] 2014 Univerzita Palackého v Olomouci [Cit. 2014-06-05]. Dostupné z: <<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>>.
- [42] Laserová difrakce [online] 2014 Particle Analytical. [Cit. 2014-06-04]. Dostupné z: <<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/particle-size-by-laser-diffraction/laser-diffraction-theory/>>.
- [43] Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav [online] 2014 Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav>>.
- [44] Charakterizace disperzních soustav pomocí analytické odstředivky [online] 2014 Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/charakterizace-disperznich-soustav-pomoci-analyticke-odstredivky>>.
- [45] Analýza a mapování povrchů metodou XPS [online] 2014 Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. [Cit. 2014-04-02]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/analyza-a-mapovani-povrchu-metodou-xps>>.
- [46] Dynamické zkoušky [online] Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně [Cit. 2014-04-06]. Dostupné z: <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_11.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf)>.
- [47] Thermal applications note: Polymer heats of fusion [online]. 2014. TA Instruments [Cit. 2014-06-04] Dostupné z: <[http://www.tainstruments.com/library\\_download.aspx?file=TN048.pdf](http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TN048.pdf)>.
- [48] Optické vlastnosti koloidních soustav [online] [Cit. 2014-04-06] Dostupné z: <<http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/texty-ulohy-uvod.pdf>>.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PP	polypropylen
i-PP	izotaktický polypropylen
s-PP	syndiotaktický polypropylen
CaCO <sub>3</sub>	uhličitan vápenatý
PPgMA	polypropylen roubovaný maleinanhydridem
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DLS	Dynamický rozptyl světla
EDXA	Energodisperzní analyzátor rentgenového záření
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
HDT	Teplota průhybu při ohřevu
AFM	Mikroskop atomárních sil
$T_m$	teplota tání
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_c$	teplota krystalice
Hc,Hm	entalpie krystalizace a tání
$\overline{M}_n$	číselný průměr molekulové hmotnosti
$\overline{M}_w$	hmotnostní průměr molekulové hmotnosti
$\overline{M}_z$	z-průměr molekulové hmotnosti
$M_i$	relativní molekulová hmotnost i-meru
$N_i$	počet i-merů
$w_i$	hmotností zlomek i-té frakce
$\overline{P}_i$	početně průměrný polymerační stupeň
MFI	Index toku taveniny
$T_e, T_i, T_n$	teplota elektronů, iontů a neutrálních částic
DBD	Dielektrický bariérový výboj
VD	objemový výboj
SD	povrchový výboj
CD	koplanární výboj
$E_B$	vazebná energie
$h\nu$	energie fotonu
$E_K$	kinetická energie
$E$	modul pružnosti
$\sigma_y$	napětí na mezi kluzu
$\varepsilon_y$	prodloužení na mezi kluzu
$F$	síla
$S$	průřez tělesa
$l$	délka tělesa
$\varepsilon$	deformace
$\sigma$	napětí
$b$	šířka tělesa

$h$	tloušťka tělesa
$L$	rozpětí podpěr
$\rho$	hustota
$m$	hmotnost
$A$	houževnatost
$W$	deformační energie
$\dot{\epsilon}$	rychlost deformace
$d(50)$	medián průměru částic



## 9 PŘÍLOHY

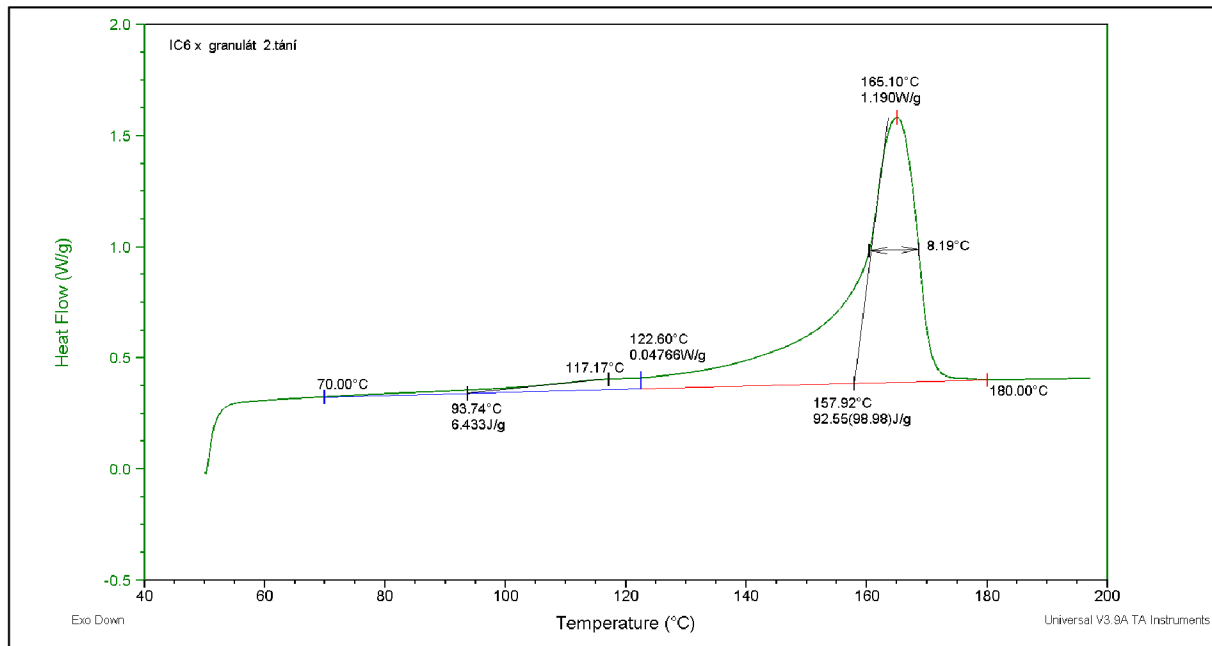
Příloha č. 1: Planetový míchač Brabender.



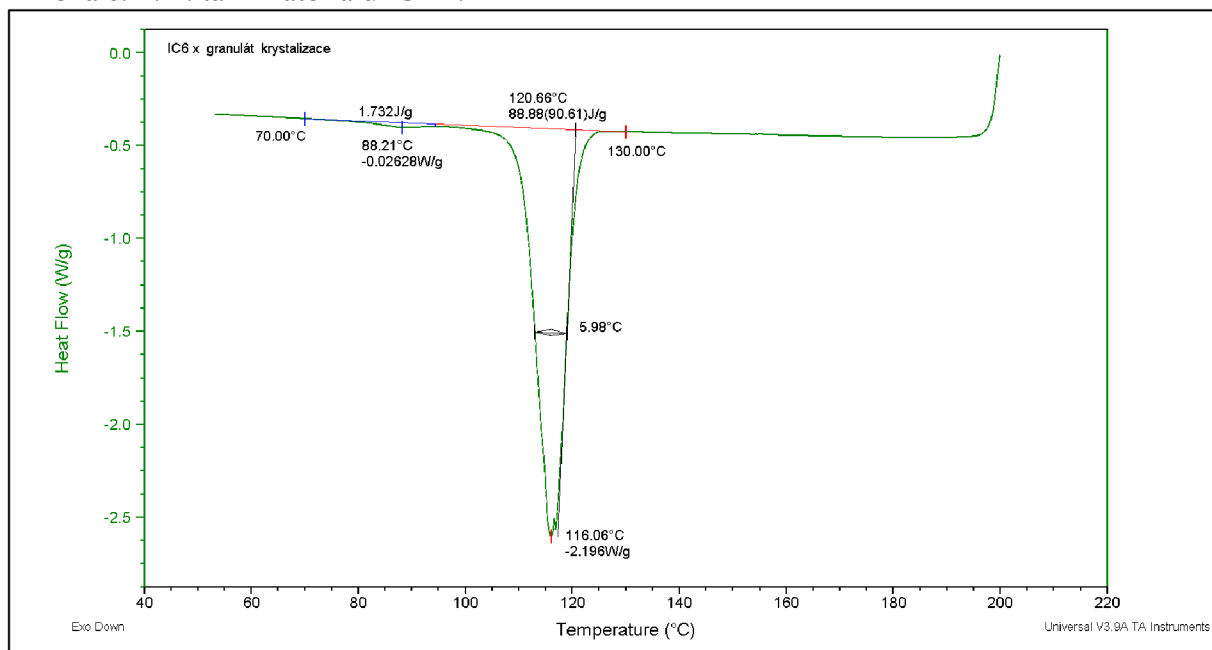
Příloha č. 2: Jedno-šnekový extruder Brabender.



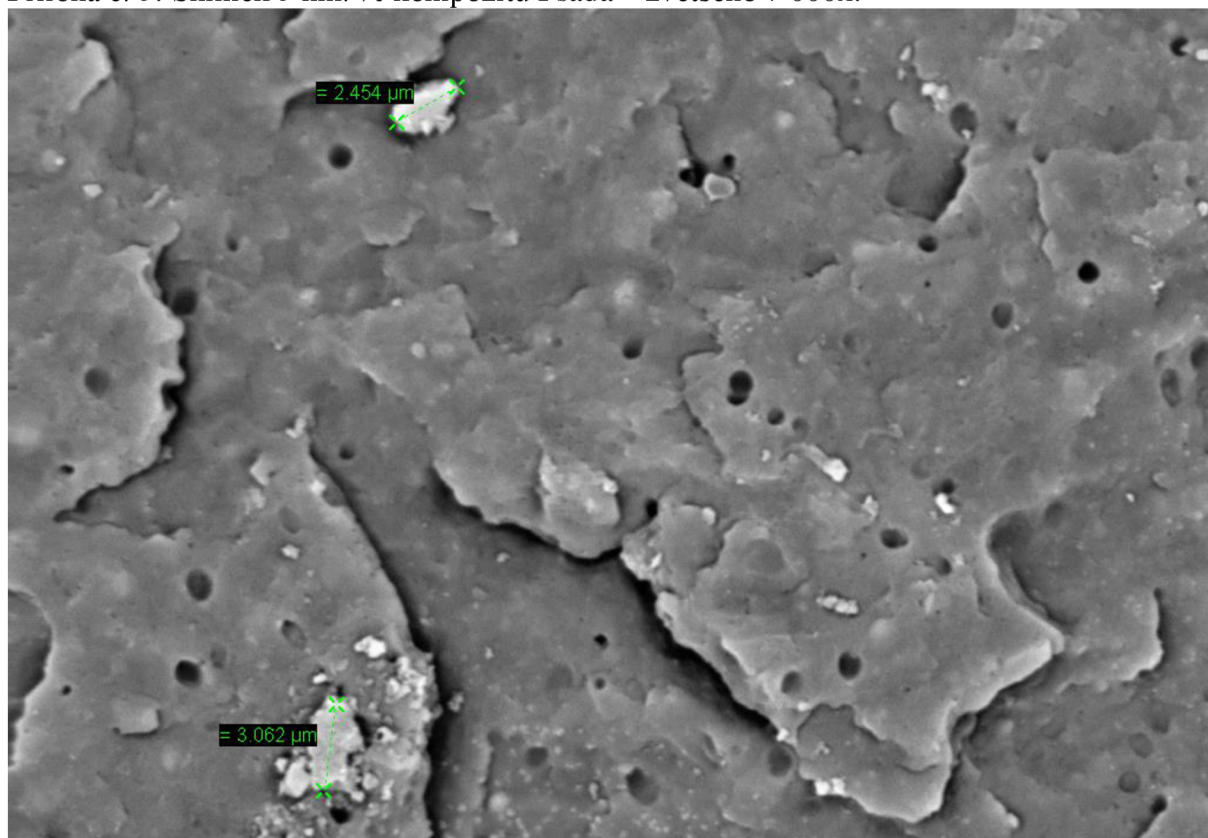
Příloha č. 3: 2. tání materiálu IC6X.



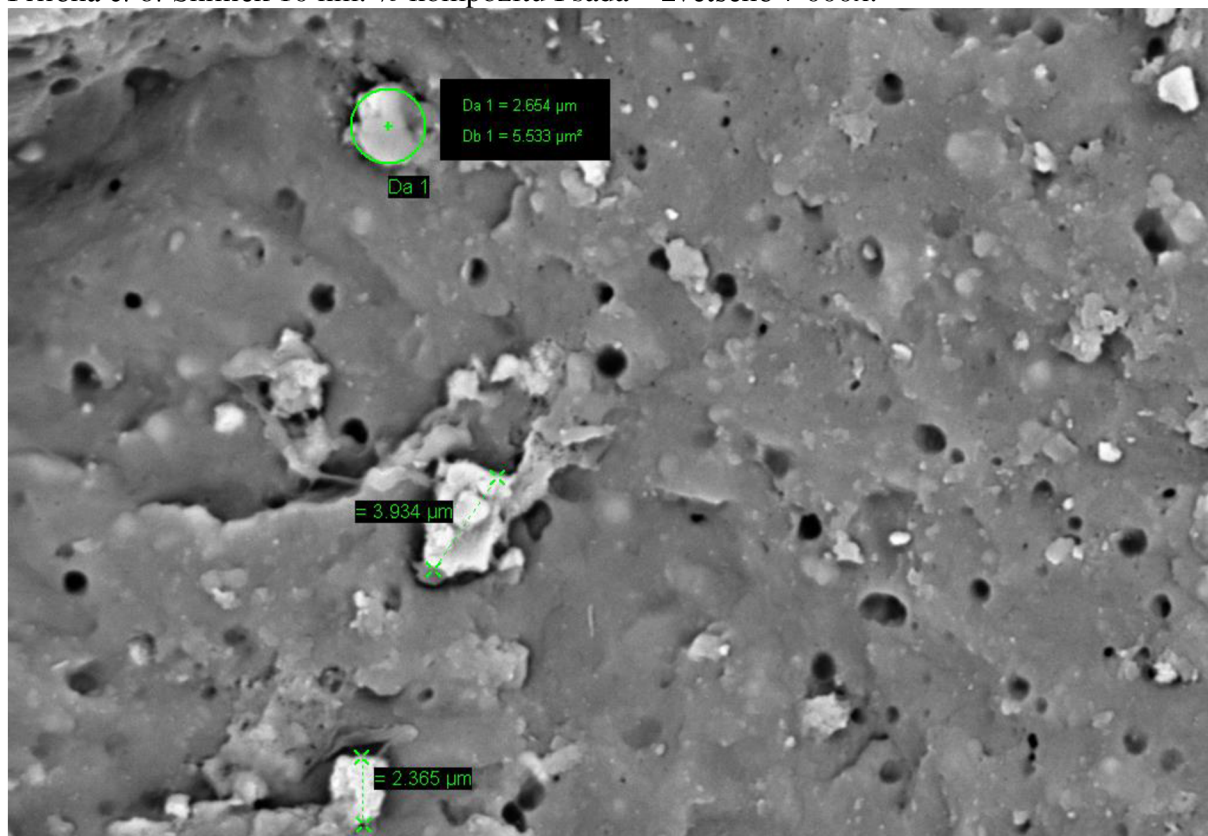
Příloha č. 4: 2. tání materiálu IC6X.



Příloha č. 5: Snímek 5 hm. % kompozitu I sada – zvětšeno 7 000x.

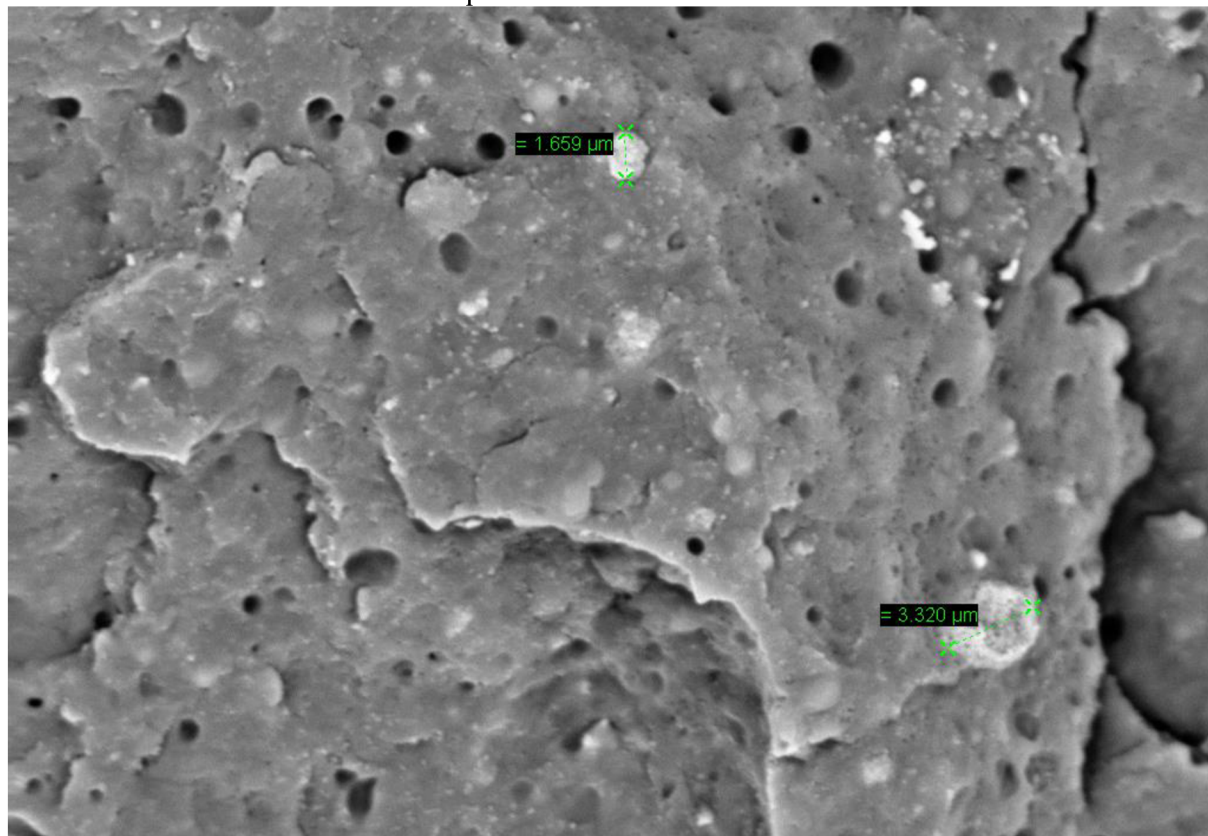


Příloha č. 6: Snímek 10 hm. % kompozitu I sada – zvětšeno 7 000x.

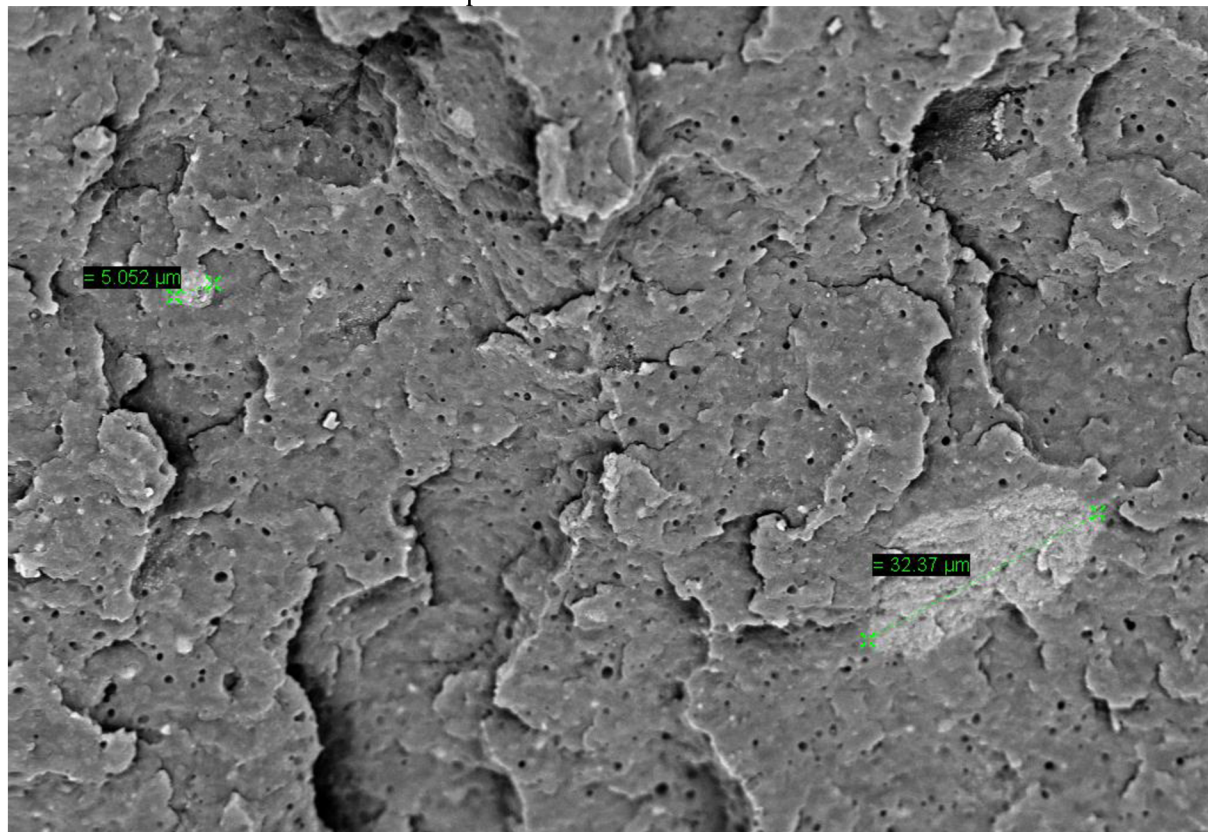




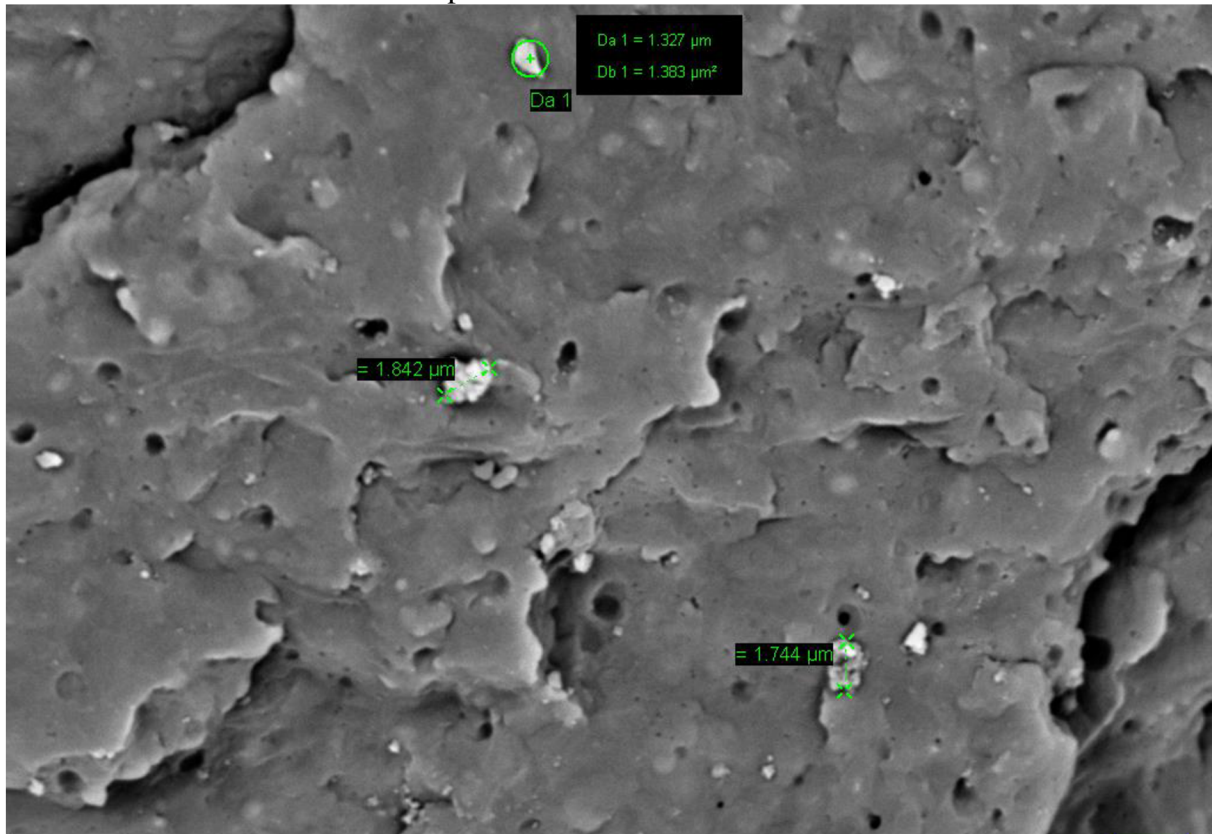
Příloha č. 7: Snímek 15 hm. % kompozitu I sada – zvětšeno 2 000x.



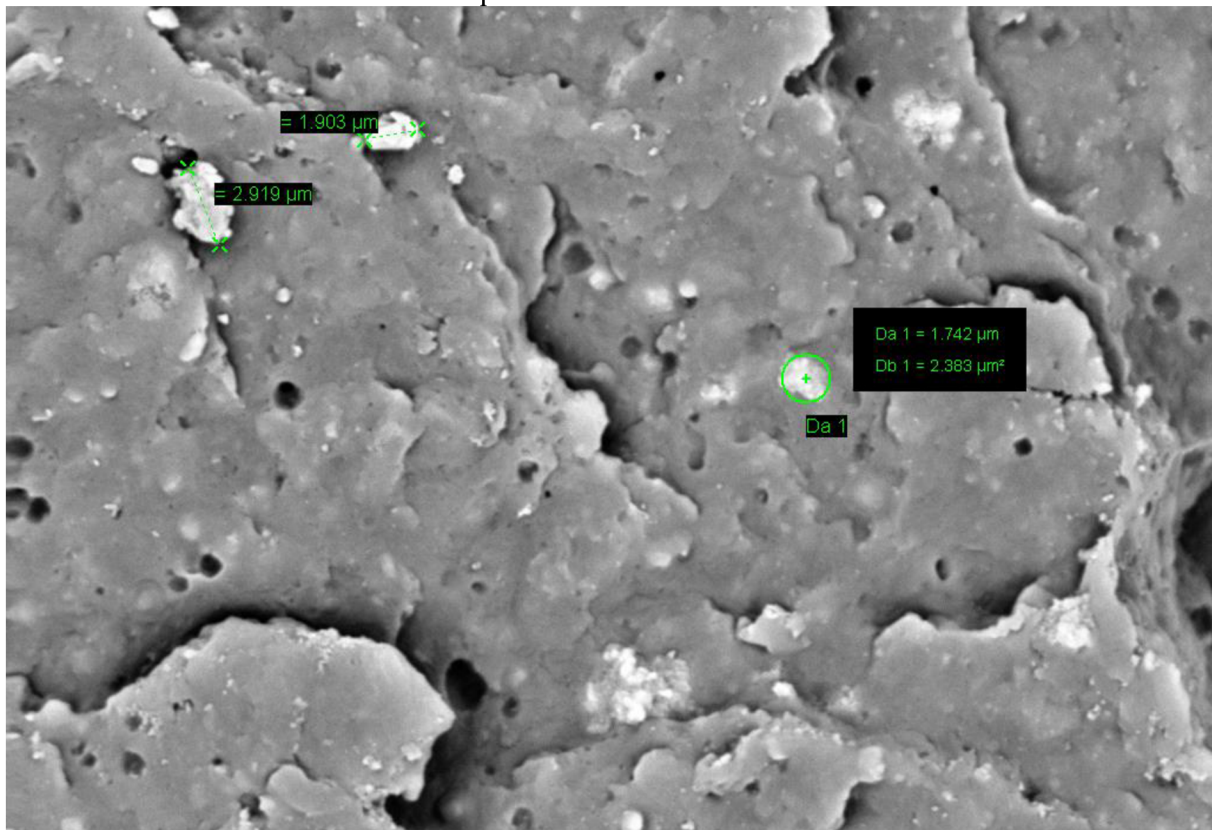
Příloha č. 8: Snímek 15 hm. % kompozitu I sada – zvětšeno 2 000x.



Příloha č. 9: Snímek 5 hm. % kompozitu II sada – zvětšeno 7 000x.

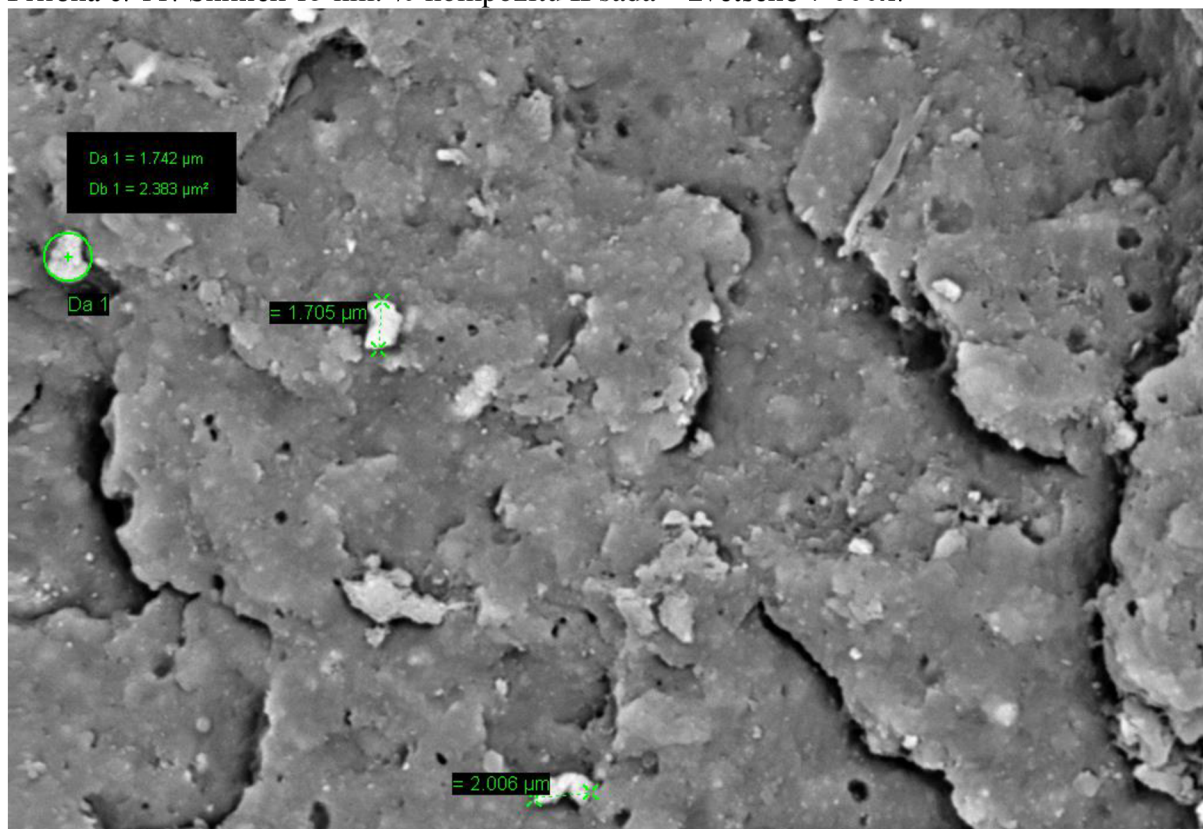


Příloha č. 10: Snímek 10 hm. % kompozitu II sada – zvětšeno 7 000x.

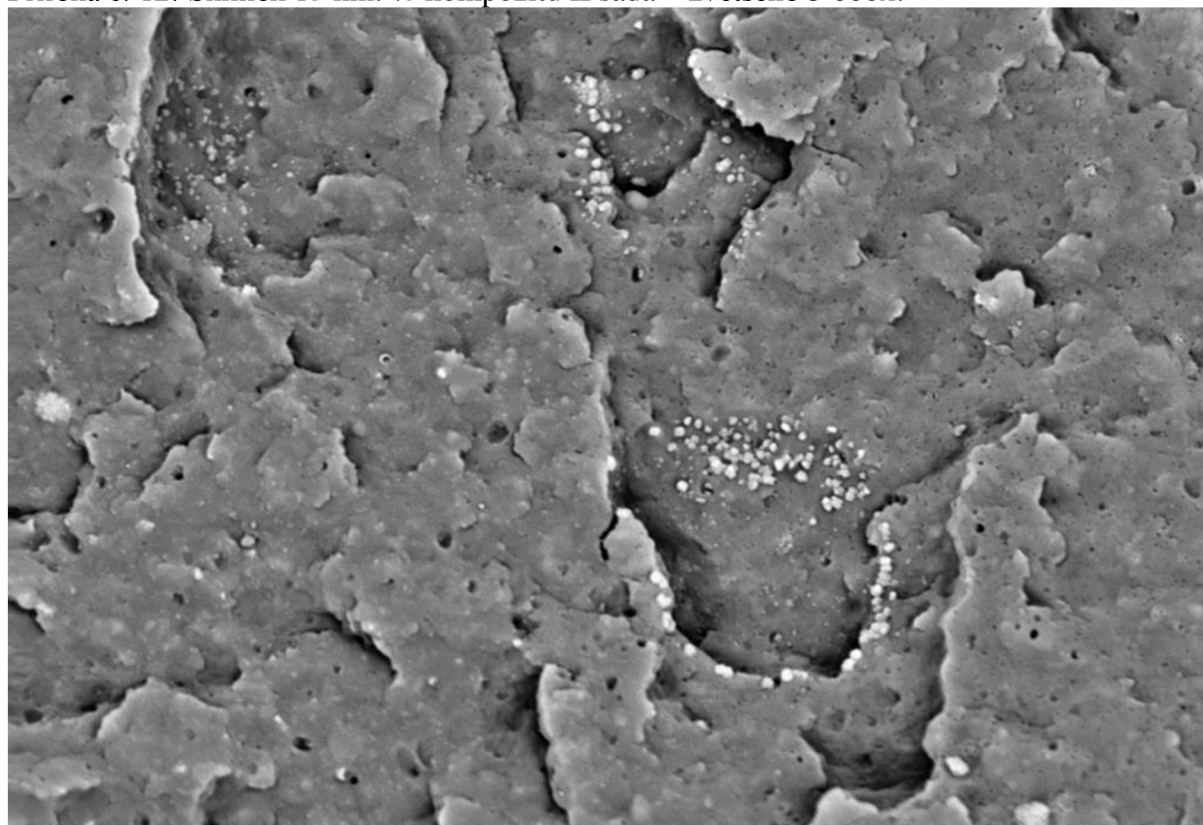




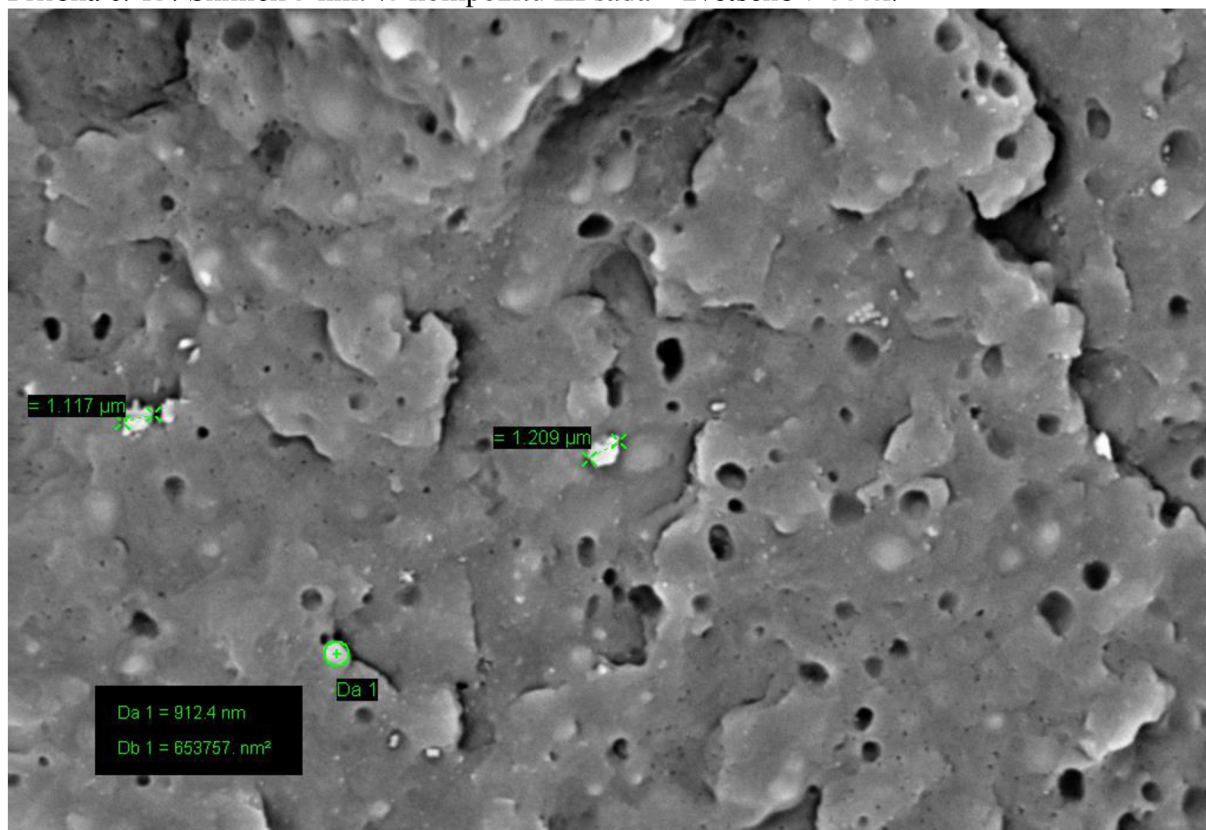
Příloha č. 11: Snímek 15 hm. % kompozitu II sada – zvětšeno 7 000x.



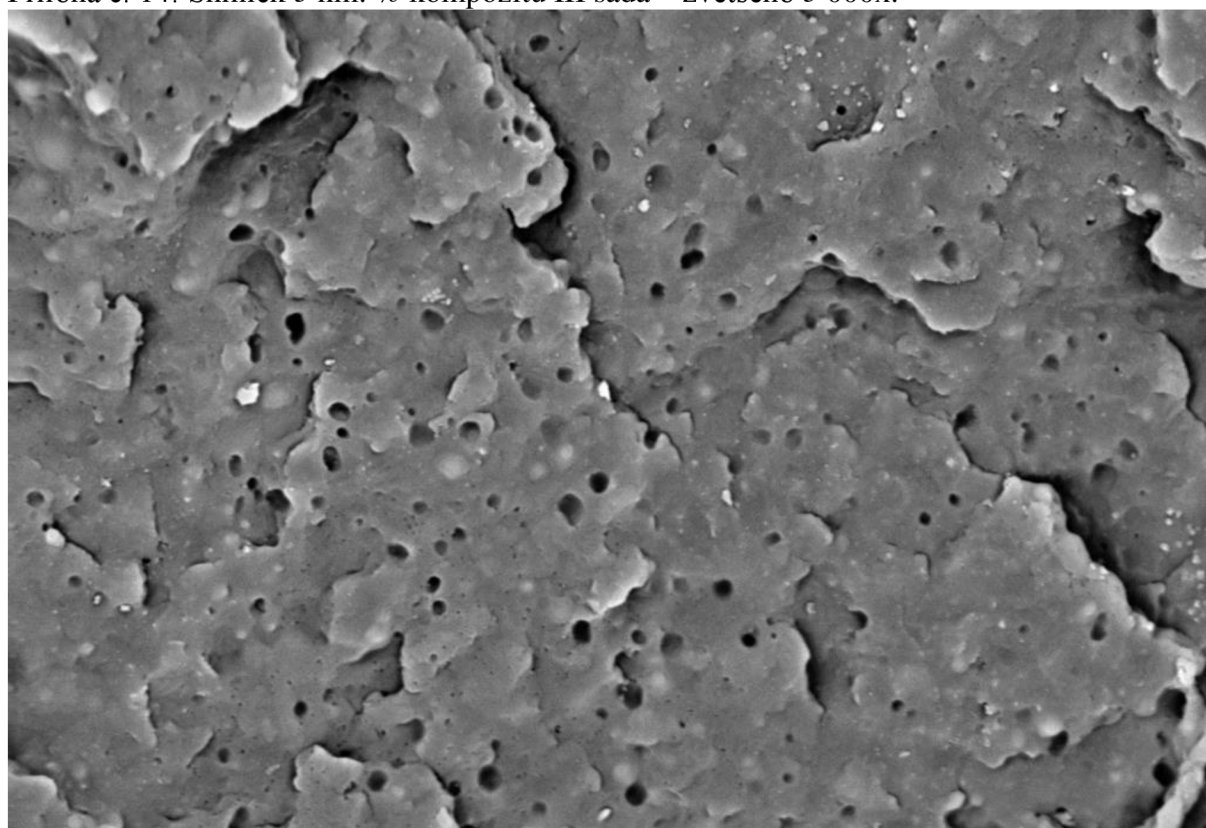
Příloha č. 12: Snímek 15 hm. % kompozitu II sada – zvětšeno 5 000x.



Příloha č. 13: Snímek 5 hm. % kompozitu III sada – zvětšeno 7 000x.



Příloha č. 14: Snímek 5 hm. % kompozitu III sada – zvětšeno 5 000x.



Příloha č. 15: EDX analýza aglomerátu pozorovaného u 15 hm. % kompozitu I sady.

