

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie

**Aplikace minerálních plniv v přípravě polymerních  
nanokompozitů**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Veronika Kovaříková  
Vedoucí práce: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Studijní program: N 1407 Chemie  
Studijní obor: Materiálová chemie  
Forma studia: Prezenční

Olomouc 2018

PALACKÝ UNIVERSITY IN OLOMOUC

FACULTY OF SCIENCE

Department of Physical Chemistry

**Application of Mineral Fillers for Polymer Composites  
Preparation**

Master Thesis

Author: Bc. Veronika Kovaříková  
Supervisor: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Study programme: N 1407 Chemistry  
Major: Material chemistry  
Study form: Daily

Olomouc 2018

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury,

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne:

---

Veronika Kovaříková

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce, panu prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi, Ph.D., za odborné vedení, pomoc a vstřícnost při realizaci experimentů a konzultacích jejich vyhodnocení,

děkuji panu doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, Ph.D. z Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za přípravu kompozitních vzorků a provedení zkoušek rázové houževnatosti,

děkuji Mgr. Kláře Čépe, Ph.D. za provedení SEM analýzy,

děkuji Mgr. Jakubovi Vlčkovi za pomost při provedení tahové zkoušky.

Velký dík patří také mé rodině a přátelům, kteří mě při studiu vždy podporovali a motivovali.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Veronika Kovaříková

Název práce: Aplikace minerálních plniv v přípravě polymerních nanokompozitů

Typ práce: Diplomová

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, UP v Olomouci

Vedoucí práce: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2018

Abstrakt:

Tato práce se zabývá polymerním kompozitem HDPE/minerální plnivo. Jako plniva byly použity mikro/nano částice slídy, wollastonitu a perlitu, které se v přírodě vyskytují ve formě přírodních minerálů. Tyto plniva měly za následek změnu mechanických vlastností kompozitu jako je pevnost v tahu, tažnost, lomová houževnatost. Cílem této práce bylo naměřit a porovnat změnu mechanických vlastností čistého nemodifikovaného HDPE oproti polymerním kompozitům.

Klíčová slova: HDPE, nanokompozity, mechanické vlastnosti polymerů

Počet stran: 86

Jazyk: Český

Bibliographic identification:

Author: Bc. Veronika Kovaříková  
Title: Application of mineral fillers for polymers composites preparation  
Type of Thesis: Master  
Department: Department of Physical Chemistry, UP Olomouc  
Supervisor: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.  
The Year of Presentation: 2018

Abstract:

This work deals with polymer composite HDPE / mineral filler. The micro/nano particles of mica, wollastonite and perlite which are naturally occurring in the form of minerals, have been used as fillers. These fillers alter the mechanical properties of the composite such as tensile strength, elongation, fracture toughness. The aim of this work was to measure and compare the change in mechanical properties of pure unmodified HDPE versus polymer composites.

Keywords: HDPE, nanocomposites, mechanical properties of polymers  
Number of Pages: 86  
Language: Czech

# Obsah

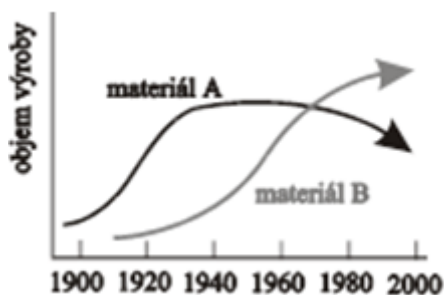
1. ÚVOD.....	1
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	4
2.1. Polymery.....	4
2.1.1. Distribuce polymerů.....	7
2.1.2. Příprava polymerů.....	9
2.2. Polyethylen.....	11
2.3. Polymerní nanokompozity.....	13
2.3.1. Příprava polymerních nanokompozitů.....	14
2.3.2. Slída.....	17
2.3.3. Wollastonit.....	17
2.3.4. Perlit.....	18
2.4. Mechanické vlastnosti.....	18
2.4.1. Tahová zkouška.....	19
2.4.2. Zkouška rázové houževnatosti.....	22
2.5. Volná povrchová energie.....	24
2.5.1. Přímé metody.....	26
2.5.2. Nepřímé metody.....	27
2.5.3. Numerické modely.....	29
2.6. Elektronová mikroskopie.....	31
2.6.1. Transmisní elektronový mikroskop.....	34
2.6.2. Skenovací elektronový mikroskop.....	34
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1. Charakteristika materiálů.....	35
3.2. Statistická analýza.....	36
3.3. Jednoosá tahová zkouška.....	36
3.4. Rázová houževnatost.....	36
3.5. Povrchová energie.....	37
3.6. Skenovací elektronový mikroskop.....	38
4. VÝSLEDKY.....	39
4.1. Vyhodnocení tahové zkoušky.....	39
4.1.1. Závislost Youngova modulu na koncentraci.....	43
4.1.2. Závislost prodloužení na koncentraci.....	45
4.1.3. Závislost horní meze kluzu na koncentraci.....	47

4.1.4.	Průběhy tahové zkoušky .....	49
4.2.	Vyhodnocení zkoušky rázové houževnatosti .....	53
4.2.1.	Závislost rázové houževnatosti na koncentraci .....	54
4.3.	Vyhodnocení měření povrchové energie .....	55
4.3.1.	Graf měření povrchových energií .....	57
4.3.2.	Vizualizace naměřených kontaktních úhlů .....	59
4.4.	Skenovací elektronový mikroskop.....	65
5.	ZÁVĚR.....	68
6.	SUMMARY .....	69
7.	ZDROJE LITERATURY .....	70
8.	PŘÍLOHY .....	73
8.1.	ANOVA, tahová zkouška, 50 mm/min .....	73
8.2.	ANOVA, tahová zkouška, 100 mm/min .....	79
8.3.	ANOVA, rázová houževnatost.....	85



# 1. ÚVOD

V dnešní době jsou polymery nejpoužívanějším materiálem, jelikož jsou relativně levné a výroba je snadná. Na rozdíl od klasických materiálů lze u polymerních materiálů předpovědět křivku rozvoje výroby a spotřeby. Křivka mající esovitý tvar začíná objevem nového polymerního materiálu a jeho představením na trh. Po objevení materiálu se křivka rychle zvyšuje, to je příčinou rychlého růstu výroby a spotřeby. Tato část je spojena také s výzkumem a vývojem. Konečná část křivky vyjadřuje přeplnění trhu, kdy se všechny možnosti využití materiálu vyčerpaly. Na Obrázku 1 jsou na časové ose léta 20. století, kde materiál A (například – lehká slitina) zde dosáhl svého maximálního objemu výroby a využití, křivka pomalu klesá. Materiál B (polymerní materiál), který byl objeven a poprvé připraven později, teprve zažívá svůj rychle rostoucí rozvoj.



**Obrázek 1** – Křivka rozvoje výroby a spotřeby. Objem výroby dvou různých materiálů v časovém vývoji 20. století<sup>1</sup>

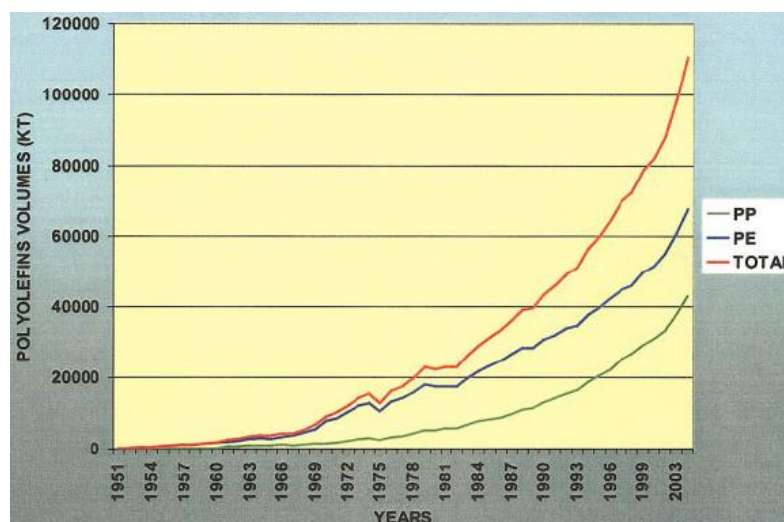
Vývoj nových materiálů neprobíhá vždy jednoduše, mohou se projevovat lokální anebo celosvětové krize (nedostatek surovin a finančních prostředků, ekologické problémy, válečné konflikty). Druhá světová válka naopak vývoj některých materiálů urychlila. Neústupný vývoj v materiálových vědách a technologiích v dnešní době vede ke vzniku nových materiálů s neznámými vlastnostmi a aplikacemi, které vedou k produkci nových výjimečných produktů. V některých případech se navýší cena nových materiálů (speciální aplikace, vlastnosti materiálu), zároveň s miniaturizací těchto nových produktů<sup>1</sup>.



**Obrázek 2** Křivka materiálu A ukazuje přestup z velkotonážní výroby k inovacím polymerních specialit, s postupným nárůstem ceny. Křivka B naopak znázorňuje případ, kdy materiál našel nové oblasti aplikací a použití. Tím se umožnil odbyt materiálu i při mírném růstu ceny<sup>1</sup>

Jako relativně nový materiál lze považovat polymerní nanokompozit. Vložení nanočástice do polymeru vzniká nanokompozit a s ním se výrazně změní vlastnosti materiálu (například zvýšení tuhosti) a sníží se náklady.

V této práci je používána polymerní matrice vysokohustotního polyethylenu HDPE, který patří do skupiny polyolefinů. Polyolefiny jsou univerzální materiál se stále rostoucí křivkou využití a výroby. Patří mezi průmyslově nejpoužívanější polymery, jelikož jsou všestranné vůči mechanickým aplikacím s ohledem na životní prostředí, úspory energie, ekonomickou dostupnosti (nízké výrobní náklady) v porovnání s ostatními materiály<sup>2</sup>.



**Obrázek 3** – Křivka růstu průmyslové výroby polyolefinů. Dynamický rozvoj dvou nejvýznamnějších zástupců polyolefinů, polyethylenu (PE) a polypropylenu (PP) nastal v 70. letech 20. století, rozvoj pokračuje i nadále<sup>2</sup>

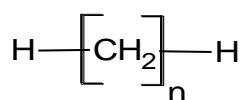
Cílem této práce bylo studium vlivu anorganického minerálního plniva slídy, wollastonitu a perlitu s koncentracemi 5, 10 a 15 hmotnostních procent v polymerní matrici HDPE na změnu mechanických vlastností v porovnání s čistým nemodifikovaným HDPE.

Vložení plniv do matrice polymeru zapříčinilo změnu pevnostních vlastností připravených polymerních kompozitů. Zlepšily se mechanické vlastnosti v jednoosém tahu a lomu jako např. pevnost, horní mez kluzu a rázová houževnatost. Dále byl v práci studován vliv přídatku plniv na výslednou povrchovou energii a její změnu v závislosti na typu a koncentraci plniva na fázovém rozhraní kompozitní matrice/smáčecí kapalina. V práci byl také použit elektronový skenovací mikroskop pro posouzení morfologie vložených anorganických částic plniv a lomových ploch kompozitů po mechanické zátěži.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Polymery

Polymery zastávají důležitou třídu materiálů se širokým využitím v dnešním moderním světě. Jsou přírodního původu nebo se připravují jako syntetické organické látky, které ve své molekule obsahují velké množství opakujících se monomerních jednotek. Monomer je nízkomolekulární sloučenina zúčastňující se dílčích polyreakcí, díky nimž přechází do formy makromolekulárního řetězce polymeru.



**Obrázek 4** – Obecná struktura polymerů, kde v hranaté závorce je zobrazen opakující se monomer, alkan;  $n$  (polymerační stupeň) je počet monomerních jednotek v dlouhém polymerním řetězci, v případě polymerů toto číslo dosahuje několika tisícům

Poprvé termín polymer vyslovil v roce 1832 švédský chemik J.J. Berzelius pro chemické látky, jejichž molární hmotnost je násobkem hmotnosti jednoduché molekuly se stejným složením. Přírodní polymery se ale člověkem používaly už v historii, příkladem je přírodní kaučuk. Kaučuku si všimli Kolumbovi námořníci v letech 1493-1496 při výpravách do Jižní Ameriky. Tamní indiáni si z tekutiny (latexové mléko) vytékající ze stromů kaučukovníku vyráběli míče. Do Evropy se kaučuk dostal až v roce 1736. Kaučuk začal být komerčně využíván až roku 1791, kdy se z něj začaly vyrábět nepromokavé plachty. Příprava syntetického kaučuku začala o pár let později společně s přípravou ostatních syntetických plastů během minulého a předminulého století. První plastický materiál byl založen na nitrát celulóze, získán Parkesem v roce 1862, v roce 1866 Hyattem. Syntéza nových polymerních materiálů prudce pokračovala; například příprava *PF* – reakcí mezi fenolem a formaldehydem vznikla fenol formaldehydová pryskyřice neboli syntetický bakelitu (L.Baekeland, 1907), *PVC* – polyvinylchlorid (tenký flexibilní film z roztoku PVC, 1926), *PS* – polystyren (1930) a mnoha dalších. Mnoho vědců získalo Nobelovou cenu za objevy syntéz polymerů<sup>3,4</sup>.

Polymery se nachází pouze v kapalném a pevném skupenství, charakteristický je pro ně výskyt v semikrystalickém nebo amorfním stavu.

Mohou se vyskytovat v homogenní nebo kopolymerní formě. Homogenní polymery obsahují stejné monomerní jednotky, kopolymerní jsou tvořeny monomerními jednotkami o různých délkách a monomerních skupinách. Charakteristika polymerů podle tvaru molekul se dělí na: lineární – nejjednodušší typ, molekuly jsou v dlouhých řadách spojených za sebou; rozvětvené – základní řetězec s postranními články; síťované – rozvětvené články jsou spojovány mezi sebou, v trojrozměrném prostoru. Dlouhé makromolekulární jednotky polymeru se umožňují mezi sebou proplétat. Propletení dovoluje držet při sobě celý materiál během vnějšího stresu<sup>5</sup>.



**Obrázek 5** – Struktura zapletených a nezapletených polymerů. A) nezapletený řetězec, nízká molekulová hmotnost; B) zapletený řetězec s vysokou molekulovou hmotností<sup>6</sup>

Rozdělení polymerů dle specifických vlastností je široké. Rozsáhlejší rozdělení polymerů je rozepsáno v kapitole 2.1.1.

Polymery obsahují velké množství uhlíků v organickém řetězci. Počet uhlíků, organických jednotek udává specifické vlastnosti látek a následné aplikace materiálů.

**Tabulka 1** – Vlastnosti materiálů podle počtu uhlíků v organickém řetězci<sup>6</sup>

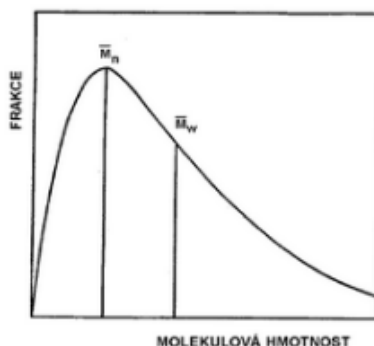
Počet uhlíků v řetězci	Stav a vlastnosti	Aplikace
1-4	Plyn	Plyn na vaření
5-11	Kapalina	Benzín
9-16	Středně viskózní kapalina	Petrolej
16-25	Vysoce viskózní kapalina	Olej
25-50	Krystalická pevná látka	Parafinová vosková svíčka
50-1000	Polo krystalická pevná látka	Kartonový obal na mléko
1000-5000	Plastová pevná látka	Polyetylenové láhve
3-6·10 <sup>5</sup>	Vlákna	Neprůstřelná vesta

Důležitá veličina charakterizující polymery je molekulová hmotnost. Podle molární hmotnosti se rozdělují na nízkomolekulární a makromolekulární látky, polymery. Mezi těmito skupinami není ostrá hranice, tudíž dle dohody se nízkomolekulární látky definují do molární hmotnosti 10 000 g/mol. Pro přibližný výpočet molekulové hmotnosti polymeru lze použít vztah (1),

$$M = M_0 \cdot n \quad (1)$$

kde  $M$  je molární hmotnost polymeru,  $M_0$  je molární stupeň frakce polymeru,  $n$  je polymerační stupeň.

Jelikož polymery neobsahují vždy řetězce stejné délky, musí se statisticky distribuovat na jednotlivé frakce, podíly. V syntetických polymerech je molekulová hmotnost rozložena kolem své statistické střední hodnoty. Experimentální zjištění molární hmotnosti je založeno na měření vlastností polymerního roztoku; například pomocí ebulioskopie, kryoskopie, metody stanovení koncových skupin molekuly. Pomocí experimentu se stanoví střední molekulová hmotnost  $M_W$  nebo početní molekulová hmotnost  $M_N$ . Poměr molekulových hmotností  $M_W/M_N$  je označován jako disperzita. Nestejnorodost molekul se nazývá polydisperzita<sup>3,5</sup>. Molekulová hmotnost polymerů je velmi vysoká, v rozmezí od 25 000 do 1 000 000 g/mol<sup>6</sup>.



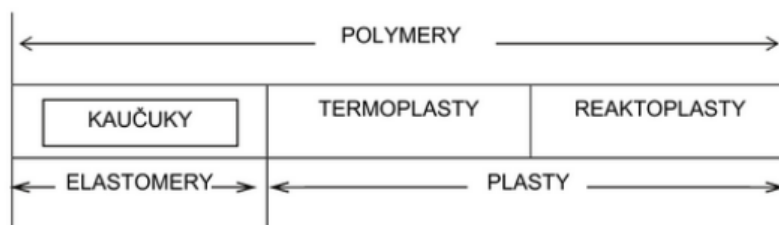
**Obrázek 6** – Příklad distribuční křivky molárních hmotností. Křivka vyjadřuje relativní podíl makromolekul o určité velikosti v polymeru. Na ose  $y$  jsou znázorněny frakce molekuly (velikosti); na ose  $x$  molární hmotnost makromolekulárního řetězce<sup>3</sup>

Polymerní vědy jsou mezioborové – propojují většinu přírodních věd od fyziky po aplikovanou chemii, chemické inženýrství, medicínu a materiálové vědy. Neexistuje vědecký obor, kde by polymery nebyly zastoupeny. V roce 2016 se celosvětově vyrobilo 335 milionů tun plastů, Evropě připadá číslo 60 milionů tun (data nezahrnují PET, PA, PP a polyakrylové vlákna). Čína je největším výrobcem plastových materiálů.

Plastový průmysl zaměstnává přes 1,5 milionu lidí v Evropě. Evropský plastový průmysl měl peněžní obrát 350 miliard eur v roce 2016. Z celkové výroby plastů se 41 % používá v obalech a 47 % z tohoto množství se používá v balení potravin. Tyto obalové materiály se obecně vyrábí z polyolefinů (polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid). Výhodou je pohodlí zákazníků, bezpečnost a nízká cena. Nevýhodou na rozdíl od skleněných nebo papírových materiálů, které lze opětovně a snadno znovu využít, je jejich recyklace. Polymer lze označit za materiál věčný, tzn. nelze ho snadno rozložit, je globálním problémem životního prostředí. Přepřacování recyklovaného polymeru je dražší a kvalita nižší než kvalita prvotního polymeru<sup>7</sup>. Většina evropských zemí má recyklaci plastových obalů vyšší než 35 %. Pouze dvě země dosáhly míry recyklace 50 a 52 %, Německo a Česká Republika<sup>8</sup>.

### 2.1.1. Distribuce polymerů

Polymery se dělí podle mnoha kritérií. Nejzákladnější rozdělení polymerních materiálů je zobrazeno na (Obrázku 7), polymery se zde dělí na do dvou velkých zástupců.



**Obrázek 7** – Dělení polymerních materiálů na elastomery a plasty<sup>3</sup>

**Elastomer** je velmi pružný, elastický polymer, který se za běžných podmínek a při dodaném malém napětí deformuje bez porušení. Tato deformace je reverzibilní, nevykazuje plastickou deformaci. Významným zástupcem elastomerů je kaučuk, v přírodě se vyskytuje v latexu (mlékovitá šťáva). Je známý výrobou pryže = vulkanizovaný elastomer.

**Plasty** jsou polymery, které při zvýšené teplotě či vloženému napětí podléhají plastické deformaci. Zůstávají deformovány i když napětí přestane působit. Plasty se dělí dále na **termoplasty** a **reaktoplasty**.

*Termoplasty* jsou složeny z makromolekul navzájem spoutanými fyzikálními vazbami. Proto působením tepla měknou, lze je roztavit a zpětně ochlazením vrátit do původního stavu. Znovu se do tuhého stavu dostanou ochlazením pod teplotu tání  $T_M$  ( $M$  – melt). Tento přechod je pozvolný.

Makromolekuly *reaktoplasty* (dřívější název termosety) jsou propojeny do hustých sítí a působením tepla rozkládají, přechází nevratně do nerozpustného stavu. Při velmi vysokých teplotách reaktoplasty degradují, hoří.

Plasty lze dělit dále podle toho, zda jsou **semikrystalické** či **amorfní**. Toto rozdělení se zakládá na přechodu charakteristických teplot. Amorfnní (sklovitý) polymer se definuje teplotou skelného přechodu  $T_G$  ( $G$  – glass) a má zcela neuspořádanou strukturu. Nad teplotou skelného přechodu je polymer kaučukovitý, pod teplotou sklovitý (amorfní). Semikrystalický polymer se definuje teplotou tání  $T_M$  ( $M$  – melt) a má částečně uspořádanou strukturu. Amorfnní polymer ve své struktuře nezahrnuje oblasti výskytu malých polymerů, zatím co semikrystalické polymery oblasti s amorfnními fázemi ano. Semikrystalický polymer je zvláštním případem, jelikož jeho teplota skelného přechodu se v materiálových vlastnostech přímo neprojeví, jeho tuhost, pevnost a houževnatost se odráží na přítomnosti a obsahu krystalických oblastí v amorfnní matici. S rostoucí krystalitou se zvyšuje pevnost. Neexistuje polymer se 100 % krystalitou. Malé krystalové zóny v polymeru se nazývají krystality, jejich rozměr je přibližně  $10^2$  angströmů. Předpokládalo se, že jedna makromolekula polymeru může být součástí krystalitů i amorfnních oblastí. Tímto se vysvětlila existence krystalické i amorfnní fáze v polymeru. Semikrystalické polymery nejsou tak transparentní jako amorfnní polymery<sup>1,3,5,9</sup>.

Další klasifikací polymerů je dle jejich zastoupení na trhu. Nejrozsáhlejší skupinu zaujímají **komoditní plasty** – největší průmyslová výroba a spotřeba, zároveň nejlevnější ze všech polymerů, například polyethylen a polypropylen (plasty se širokým uplatněním – například obaly). Lze je charakterizovat vysokým objemem a nízkou cenou.

**Konstrukční plasty** (inženýrské plasty) jsou oproti komoditním zástupcům znatelně dražší, ale s lepšími vlastnostmi, jako je například vyšší teplotní a mechanická odolnost. Do této třídy lze zařadit polyamidy, polyethylentereftalát a různé polymerní kompozity. Charakterizují se vysokou cenou a nízkou objemem.



**Speciální polymery** jsou se specifickými unikátními vlastnostmi. Nevýhodou je jejich vysoká cena. Jsou to například polysulfony, kapalně krystalické polymery a materiály pro lékařskou praxi (umělé orgány). Význačným zástupcem je PEEK (polyetheretherketon), který je chemicky odolný s vysokým bodem tání, vysokou tuhostí a je biologicky inertní<sup>10</sup>.

### 2.1.2. Příprava polymerů

Syntetické polymery se připravují z organických molekul třemi způsoby: polymerací, polykondenzací a polyadící. Vstupní molekulou je organický monomer, z něhož postupně vzniká mer (přechodná fáze), až do úplného polymeru<sup>5</sup>.

- **Polymerační reakce**

Je nejběžnější reakce při výrobě polymerů a průmyslově nejjednodušší. Polymerace je řetězová, exotermní reakce, která probíhá buď radikálovým, iontovým či koordinačním mechanismem. Polymerační reakcí se monomerní jednotky přímo zapojují do řetězce makromolekuly. Skládá se ze tří dílčích dějů – iniciace (počátek reakce), propagace (růst polymeru) a terminace (ukončení reakce). Takto vzniklé polymery se většinou nazývají podle výchozího monomeru (polyethylen, polypropylen). Pokud se polymerace zúčastňuje pouze jeden typ monomeru, reakce se nazývá homopolymerace. Reaguje-li 2–x různých monomerů (musí být přítomna alespoň jedna vazba), reakce se nazývá kopolymerace. Při polymerační reakci nevznikají vedlejší produkty.

Mezi stupňovité reakce v přípravě polymerů patří polykondenzace a polyadice. Prostupňovité reakce je charakteristické postupné opakování základní reakce, kdy vznikají stabilní meziprodukty. Spojují se molekuly různých velikostí, spojování probíhá vždy po polyreakcích.

Obecný zápis polyreakce:



- **Polykondenzace**

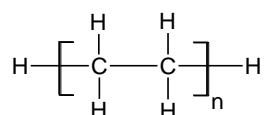
Reakce, kdy se po připojení dané jednotky na řetězec polymeru uvolní nízkomolekulární produkt, například voda, amoniak, methanol nebo kyselina chlorovodíková. Pro tuto reakci je potřeba minimálně dvou molekul, které obsahují vhodné funkční skupiny (např. -COOH, -OH). Názvy polymerů vzniklých polykondenzací jsou pak obvykle odvozeny od charakteristické chemické skupiny (polyamidy, polyimidy).

- **Polyadice**

Reakce probíhá jen za přítomnosti molekul s dvojnými vazbami. Monomer musí obsahovat funkční skupinu. Polyadice je také stupňovitá reakce, ale oproti polykondenzaci se zde neuvolňují vedlejší produkty. Pro polyadici je typický přesun kyslíku z funkční skupiny prvního monomeru na heteroatom ve funkční skupině druhého monomeru. Polyadicí lze připravit polyuretany<sup>3,5</sup>.

## 2.2. Polyethylen

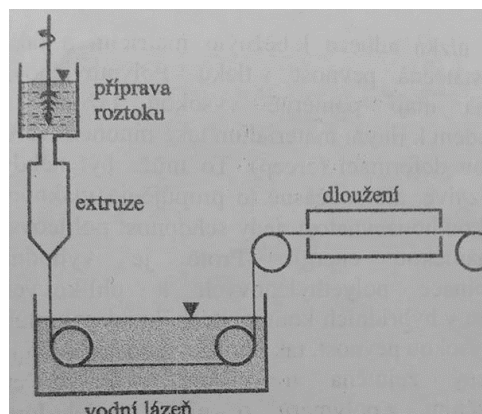
Jeden z nejrozšířenějších polymerů je semikrystalický termoplastický polyethylen  $(C_2H_4)_N$  neboli polymerní alkan zahrnující 1000 a více uhlíkových atomů, který nenesé žádné substituenty. Patří do skupiny polyolefinů, nejrozsáhlejší skupiny polymerů s největším průmyslovým významem. Významnými zástupci skupiny je polyethylen a polypropylen. Primární využití polyolefinů je v obalovém průmyslu.



**Obrázek 8** – Obecná chemická struktura polyethylenu

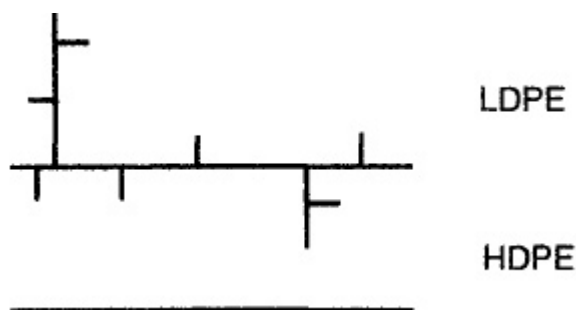
Je známý od roku 1935, kdy se připravil polymerací ethenu ( $CH_2=CH_2$ , plyn) při vysokých teplotách (150-400 °C), tlacích (100-200 MPa) a za přítomnosti malého množství kyslíku. Při reakci se rozevrou dvojně vazby ethenu a připojí se do velkých řetězových struktur polymeru, Karlu Zieglerovi patří objev koordinačních katalyzátorů pro polymeraci ethenu<sup>3</sup>.

Pro přípravu extrémně pevného polyethylenu (modul pružnosti teoreticky až 340 GPa) jsou známy dvě přípravy, orientace polyethylenu s rozpouštědlem a orientace bez rozpouštědla; orientace = dloužení, protahování polymerů nad teplotou zesklnění<sup>3</sup>. Orientace polyethylenu bez rozpouštědla je jednodušší, jedná se o jednosměrné mechanické vícestupňové dloužení tuhé fáze. Polymerní vlákna se anizotropně ztenčí a několikanásobně prodlouží. Podstatnou roli v této výrobě hraje teplota, rychlost dloužení a molekulová hmotnost. Orientace polymeru s rozpouštědlem – polyethylen s vysokou molekulovou hmotností se rozpustí v dekahydronaftalenu při 150 °C, poté se vzniklý gel tlakem vytlačuje (extruduje) při 130 °C do vodní lázně. Gelová vlákna se dlouží za teploty 120°C a zároveň se odstraňuje rozpouštědlo<sup>1,5</sup>.



**Obrázek 9** – Schematický popis přípravy gelových vláken polymerů <sup>1</sup>

Vznikají jako polyethyleny s vysokou hustotou (*HDPE* – high density polyethylen), střední hustotou (*MDPE* – middle) či nízkou hustotou (*LDPE* – low). Významnou vlastností polyethyleny je jeho nízká hustota, která je menší než jiné pevné materiály. Hustota v rozmezí 910 - 980 kg.m<sup>-3</sup>, kdy *HDPE* má hustotu 935 – 975 kg.m<sup>-3</sup> a více<sup>3</sup>. *HDPE* má makromolekulární řetězec přímý a velice málo větvený – je méně flexibilní a silnější. *LDPE* obsahuje mnoho rozvětvených větví – je lehký a flexibilní.



**Obrázek 10** – Jednotlivé struktury polyethyleny *LDPE* a *HDPE*. *LDPE* je znám svým větvením, *HDPE* je lineární, neobsahuje mnoho rozvětvených článků <sup>6</sup>

*HDPE* je nepolární polymer. Jeho teplota skelného přechodu  $T_G = -80^\circ\text{C}$ . Významný je také vysoký měrný modul, nízký oděr a odolnost proti chemické a světelné degradaci.

Pro své vlastnosti se polyethylen využívá jako izolační, stavební materiál či v dopravním průmyslu. Nejčastěji jako obalový materiál. Díky vysokému objemu spotřeby představuje polyethylen významnou část komunálního tuhého odpadu.

## 2.3. Polymerní nanokompozity

Kompozit je obecně materiál skládající se ze dvou rozdílných materiálových fází s jasně danou hranicí. Větší spojitá fáze – matrice; a dispergovaná fáze. Zápis kompozitu je ve tvaru matrice/dispergovaná fáze.

Do polymerů se přidávají plniva zlepšující optické, elektronické a mechanické vlastnosti čistého polymeru, tedy odstraňují nedostatky materiálů. Přísady zlepšující mechanické vlastnosti, jako jsou tuhost či houževnatost, se označují jako zpevňující plniva<sup>11</sup>. Vložením nanočástic (velikosti částic <100 nm) do matrice HDPE vede ke vzniku nového mezifázového rozhraní, díky kterému dochází ke změně vlastností materiálu. Výsledný útvar je heterogenní systém.

Snižováním velikosti plniva se zvětšuje aktivní plocha. Nanočástice poskytují do interakcí větší počet povrchových atomů než objemových, tím roste vliv povrchové energie. Se snižujícím se objemem plniva klesá výskyt strukturních vad, roste pevnost a houževnatost materiálu.

Rozdělení materiálu podle typu spojitě části, matrice

- Kovová matrice (*MNC* – metal matrix nanocomposite); kovy Ni, Fe atd.
- Keramická matrice (*CNC* – ceramic matrix nanocomposite); například Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>
- Polymerní matrice (*PNC* - polymer matrix nanocomposite - polymerní nanokompozit), nebo názvosloví nanofázové, nanostrukturované materiály<sup>1,12,13</sup>.

Klasické polymerní kompozity obsahují anorganické částice o rozměrech 0,1 μm až 1 mm, vyskytují se ve tvaru

- malých částic – isodimensionální částice (mleté minerály, mletý talek, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>),
- vláken (kovová, skleněná nebo minerální vlákna),
- destiček (grafit, vrstevnatý silikát)<sup>14</sup>.

Jako plniva se mohou použít anorganické i organické látky. Běžnější jsou anorganické látky, například jílové minerály. V současné době se vyvíjejí různé materiálové kompozity, nejvíce zkoumaný typ nanokompozitů používá vrstevnatý jílový minerál jako disperzní fázi v matrici.

Mezi jílové minerály jsou obecně považovány silikáty s vrstevnatou krystalovou strukturou. Mezi příbuzné jílových minerálů patří slída, wollastonit a perlit. Jílové minerály jsou využívány především pro jednoduchou zpracovatelnost, náhradu za drahý materiál a jsou přátelské vůči životnímu prostředí<sup>11</sup>. Poskytují zlepšení materiálu už při malém hmotnostním procentu přidaného plniva (od 5 % a více). Nejrozšířenějším jílovým plnivem je vrstevnatý minerál montmorillonit (MMT), který je příbuzný slídě<sup>15</sup>. Je pojmenován podle města Montmorillon (Francie), v jehož blízkosti jsou jeho významné zásoby.

Polymerní matrice jsou lehké, mohou být zpracovány na nízké teploty a díky přidaným nanočásticím mají unikátní vlastnosti. Polymerní nanokompozity se uplatňují v průmyslu, jelikož jsou výhodné svými mechanickými vlastnostmi za nízkou cenu.

### 2.3.1. Příprava polymerních nanokompozitů

Byla popsána řada metod pro syntézu nanokompozitů polymer/anorganické plnivo, aneb jak rozptýlit anorganickou částici do polymerního materiálu. Obecně se používají tyto tři způsoby vpravení nanočástic do polymeru.

- **Interkalace polymeru *in situ***

Tradiční metoda založena na tom, že molekuly polymeru se vpraví, interkalují mezi krystalické vrstvy jílových minerálů. Polymer působí jako rozpouštěcí médium. V tomto případě tvorby nanokompozitu je polymerní složka syntetizovaná s nanostrukturou. Molekuly polymeru se utvoří mezi krystalické vrstvy jílových materiálů. Důležitým krokem je rozevření vrstevnaté struktury vhodným rozpouštědlem nebo kapalným monomerem. Vsunutí atomů nebo molekul do krystalické struktury se obecně nazývá interkalace a výsledná struktura pak interkalát. Polymerací za přítomnosti anorganických nanočástic vzniká polymerní interkalát<sup>13,16</sup>.

- **Sol-gel proces**

Klasická technika sol-gel je taky utvořená v *in situ* prostředí. Ve vodné metodě sol-gel se tvoří anorganická fáze a polymerní matrice v průběhu polymerace. Sol – koloidní suspenze skládající se z oddělených částic v kapalně fázi; gel je souvislý materiál propojený mezi fázemi neboli polymerní sítí nabodaná nízkomolekulární kapalinou.

Metoda sol-gel se skládá ze dvou hlavních reakcí, z hydrolýzy a kondenzace. Obě tyto reakce jsou vícestupňové a probíhají postupně. Hydrolýzou (chemická rovnice 1) se štěpí organický řetěz polymeru s kovem a následně nahrazení skupinou –OH prostřednictvím nukleofilní adice, hydrolýza alkoxy skupiny (M-OR). Hlavními parametry reakce je reaktivita kovu, množství vody či rozpouštědla a reakční teplota.

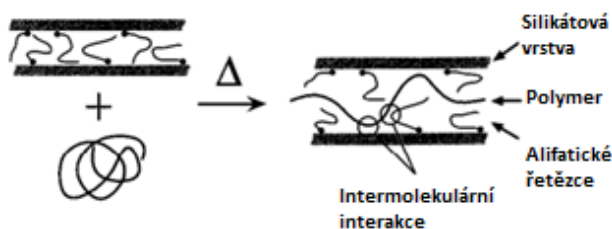
Kondenzační reakce (chemická rovnice 2-3) vede k tvorbě rozvětvených polymerů. Z kondenzační reakce se uvolňují malé molekuly, jako je voda a alkohol.



Nejčastější výchozí látkou je tetraethoxysilan (TEOS), z něj lze díky sol-gel připravit křemenné sklo<sup>1,13</sup>.

- **Interkalace taveniny**

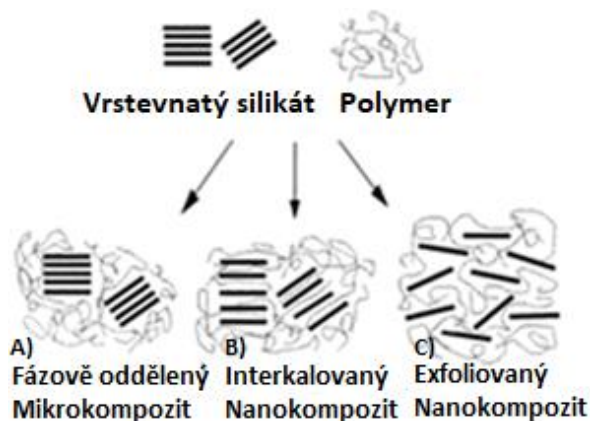
Tato metoda je typická pro přípravu termoplastických polymerních nanokompozitů. Během žíhání polymerní matrice nad teplotou měknutí polymeru se polymerní řetězce rozptýlí a mezi ně se vnesou například křemičitanové vrstvy. Poté se materiál rychle zamíchá (rovnoměrná distribuce částic) a ochladí. Tato metoda je šetrná k životnímu prostředí, jelikož zde není potřeba rozpouštědla, pracuje se jen za vysoké teploty.



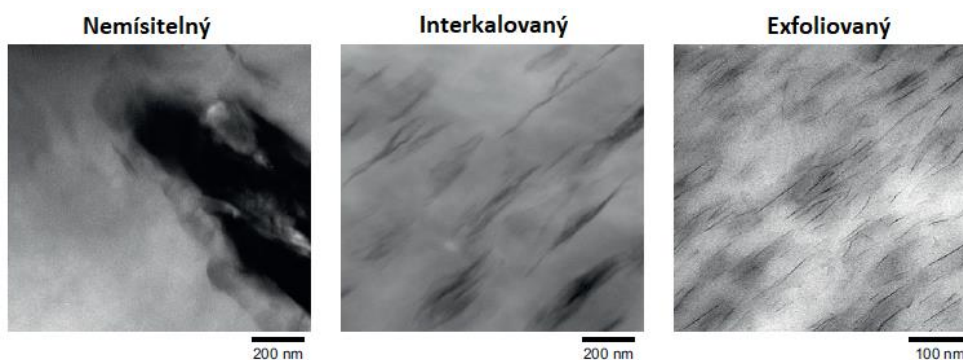
**Obrázek 11** – Přímá interkalace taveniny polymeru. Syntéza zahrnuje žíhání staticky nebo ve smyku<sup>17</sup>

V závislosti na povaze použitých složek (například vrstevnatý křemičitan a polymer) a způsobu přípravy mohou být získány tři hlavní typy složení nanokompozitu.

- A) Polymer není schopen se vmístit, interkalovat mezi vrstvy křemičitanu, vrstvy zůstávají pohromadě jako částičky mikroplniva (mikrokompozity).
- B) Struktura, ve které je alespoň jeden polymerní řetězec interkalován mezi vrstvy křemičitanu, interkalace do krystalických vrstev (nanokompozity).
- C) Krystalové vrstvy zcela dispergovány polymerní maticí, exfoliovaná forma (nanokompozity). Exfoliované nanokompozity jsou upřednostňovány, jelikož poskytují nejlepší vylepšení vlastností<sup>16</sup>.



**Obrázek 12** – Schematický náčrt kompozitů vznikajících při interakci polymeru a vrstevnatého materiálu, silikátu. A) vznik mikrokompozitů, B) vznik interkalovaného nanokompozitu, C) vznik exfoliovaného nanokompozitu<sup>16</sup>



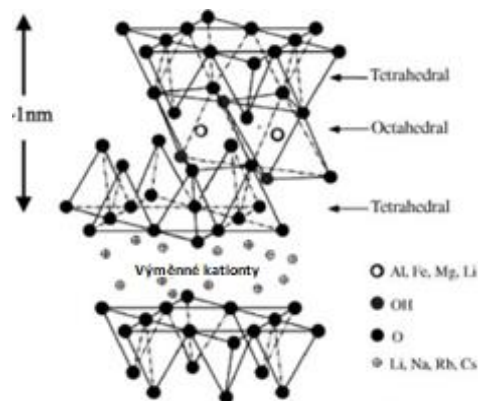
**Obrázek 13** – TEM snímky zobrazující různé stavy disperze jílu v polymerech. Nemísitelný, interkalovaný a exfoliovaný minerál v polymerní maticí<sup>18</sup>



### 2.3.2. Slída

Slídy jsou jedním z nejsnadněji získávaných materiálů. Patří do skupiny fylosilikátů. Obecné složení  $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$ , kde  $X = K, Na, Ca$ ;  $Y = Al, Mg, Fe$ ;  $Z = Si$  nebo  $Al$ . Nejběžněji vyskytovanou slídou je  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ . Plátky silikátů jsou kombinovány jako sendviče, tzn. dvě tetraedrální vrstvy  $SiO_2$ , mezi nimi jedna oktaedrální  $Al_2O_3$ ; neboli tvar T:O:T. Oxid křemičitý je hlavní složkou tetraedru. Křemík ( $Si^{4+}$ ) v tetraedru může být nahrazen kationtem  $Al^{3+}$  či  $Mg^{3+}$ . Hlavní složkou oktaedrického uspořádání je hliník. Hliník ( $Al^{3+}$ ) může být v oktaedrické vrstvě nahrazen  $Fe^{2+}$  nebo  $Mg^{2+}$ . Tyto výměny vytváří negativní náboj na stranách vrstev. Ten je kompenzován  $K^+$ ,  $Na^+$  nebo ionty  $Ca^{2+}$  nebo  $Mg^{2+}$ , které jsou obsaženy v mezivrstevním prostoru. Vrstvy jsou navzájem spojeny kyslíkovými můstky. Tloušťka vrstev se pohybuje okolo 1 nm a vyskytuje se ve formě plátek<sup>19-22</sup>.

Slída je používána v mnoha oborech, používá se například jako ztužovací plnivo pro termoplastické polymery, nejčastěji pro polypropylen<sup>21</sup>.



Obrázek 14 – Obecná struktura 2:1 fylosilikátů<sup>20</sup>

### 2.3.3. Wollastonit

Wollastonit patří do skupiny pyroxenoidů. Chemickým složením  $CaSiO_3$ , je to silikát vápníku, který může obsahovat příměsi  $Fe, Mg$ . Základem jeho struktury jsou trojčlankové řetězce tetraedrů  $SiO_4$ , které se prostrídávají s kationty vápníku. Má tabulkovité a protáhlé krystaly.

Vzhledem k jeho tvaru krystalů a jejich poměru stran (často 1 ku 2), je vhodný k výztuži termoplastických polymerů. Využívá se jako průmyslový minerál<sup>19,23</sup>.

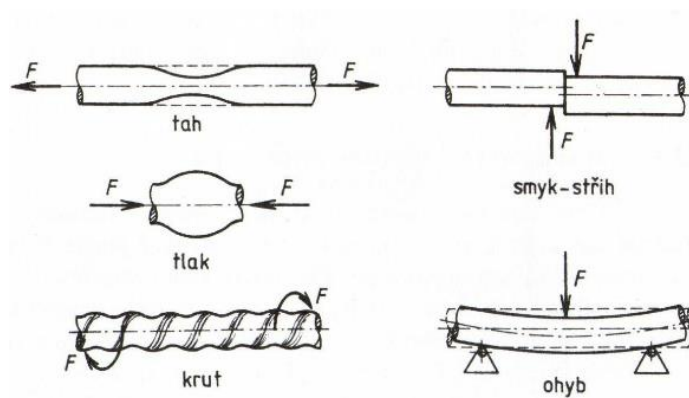
### 2.3.4. Perlit

Perlit je skelný vulkanický křemičitý kámen obohacen vodou (1-5 %), sklovitá láva<sup>22</sup>. Ve struktuře se vyskytuje početná skupina trhlin, rozpadá se na drobné perličky. Je zbarven do světlé šedé barvy.

Může se expandovat až na dvaceti násobek své velikosti při zahřátí do teploty 1100 °C, vzniká expandovaný perlit. Expandovaný perlit se využívá ve stavebnictví, pro sorpci nežádoucích látek, k odstranění těžkých kovů. Komerčně se užívá termín vulkanické sklo<sup>24,25</sup>.

## 2.4. Mechanické vlastnosti

Vlastnost materiálu během působení vnější mechanické síly na těleso se prověřuje pomocí mechanických deformačních zkoušek, které namáhají a následně deformují materiál. Mění se tvar a objem tělesa. Podle směru působení vnějších sil lze klasifikovat pět základních deformací materiálu.



**Obrázek 15** – Vliv vnějších sil  $F$  na změnu materiálu. Namáhání materiálu tahem, tlakem, krutem, smyk-střihem a ohybem<sup>26</sup>

Při deformaci tahem na těleso působí dvě stejně velké síly opačné orientace (ven z tělesa), ležící na stejné ose. Při tlakové deformaci tyto stejné síly míří směrem do tělesa. Zkouška většinou končí přetržením materiálu na dvě části. Deformace krutem se způsobí dvěma silami se stejnou velikostí, ale s opačným směrem pohybu. Při smyku, střihu působí na dolní a horní část tělesa opačně orientované síly, působí proti sobě.

U zkoušky ohybu na těleso působí síla kolmo k podélné ose tělesa. Koncové části materiálu jsou uchyceny, síla působí na prostřední část materiálu. Zkouška ohybu slouží ke stanovení modulu pružnosti materiálů. Pro vyhodnocení pružného ohybu se používá modulu pružnosti.

Deformační zkoušky se dělí na **statické** a **dynamické**. Základem statických zkoušek jsou zkoušky pevnosti v tahu, tlaku, krutu. Zkoušky probíhají při rovnoměrném zatížení vzorku. Statická zkouška je založena na tahu nebo ohýbání materiálu v nástroji, který trvale zaznamenává sílu a změnu délky tělesa.

Dynamické zkoušky probíhají za působení vnější dynamické síly, která působí nárazově. Působící síla je proměnlivá s časem. Při těchto zkouškách dochází nejběžněji k porušení stálosti tělesa (smyk-střih).

Deformace tělesa mohou být **elastické** nebo **plastické**. Pro elastickou deformaci platí, že když přestanou působit vnější síly, deformace vymizí. Tělesa jsou tedy pružná. Plastická deformace přetrvá, i když přestanou působit vnější síly.

Základní režimy mechanických zkoušek – **creep** a **relaxace napětí**. Creep pozoruje deformaci v čase za konstantní síly. Relaxace napětí udává konstantní deformaci a sleduje pokles (relaxaci) napětí v čase<sup>1</sup>.

Zkoušky se řídí podle technických norem. Ty popisují postup zkoušky, tvary a rozměry těles.

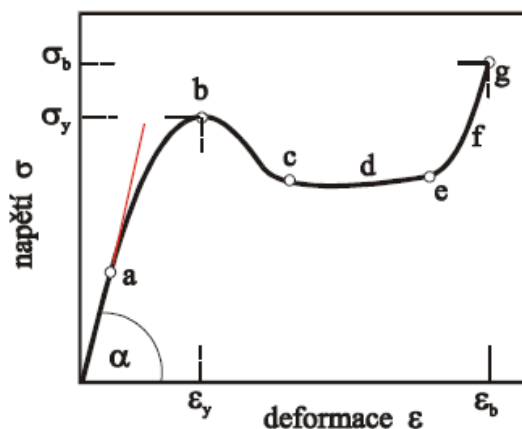
### 2.4.1. Tahová zkouška

Nejběžnější deformační zkouškou je zkouška pevnosti v tahu. Patří do skupiny statických zkoušek. Provádí se na trhacím stroji, který umožňuje deformaci materiálu až po jeho destrukci, lom. Používá se k posouzení mechanických vlastností u různých materiálů – kov, plast, papír, guma.

Trhací stroj je složen ze dvou hlavních částí – jedna část je pohyblivá, druhá je pevná. Studovaný materiál je upevněn mezi tyto části. Při vloženém napětí, síle se začne pohyblivá část trhacího stroje pohybovat směrem od upevněného vzorku, tím dochází k natažení a následnou deformaci materiálu. Deformace přináší energii do vzorku, která je buď elasticky či plasticky rozptýlena. Po přetržení materiálu nastává konec tahové zkoušky<sup>1</sup>.

Výsledkem zkoušky je tahová křivka, která zobrazuje závislost tahové síly na deformaci materiálu. Jelikož v přírodě, v praxi se vyskytují materiály anizotropní, křivka je pro různé materiály odlišná, není lineární (materiál by musel být izotropní). Z této křivky lze vyčíst hodnoty meze úměrnosti, oblasti zpevnění a přetržení. Plocha pod tahovou křivkou znázorňuje houževnatost. Dle tahové křivky lze určit, zda je materiál křehký nebo tvárný. Mez úměrnosti je úměrná deformaci materiálu (oblast linearity), platí zde Hookův zákon (4). Do této meze se polymer chová plasticky, po překročení meze úměrnosti mění vlastnosti a začíná se chovat jako elastický materiál. Za mezí kluzu dochází k částečnému porušení struktury materiálu. Vzniká plastická deformace, těleso je nyní nevratně deformované.

Dojde-li k protržení tělesa za mezí úměrností, kde ještě nevzniká dloužení, jedná se o křehký materiál. K plasticitě materiálu dochází po překročení horní meze kluzu a následnému protažení materiálu, kdy mohou vznikat krčky (zúžené oblasti).<sup>1,27</sup>

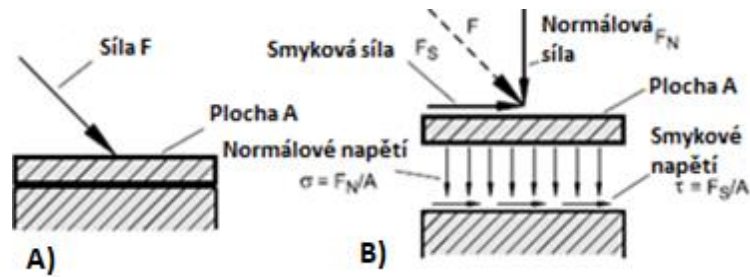


**Obrázek 16** – Graf tahové zkoušky, pracovní diagram; a) mez úměrnosti, b) horní mez kluzu, c) dolní mez kluzu, d) přirozený dloužící poměr, e) vyčerpání plasticity, f) oblast zpevnění, g) přetržení, lom materiálu. Youngův model pružnosti je směrnice ke křivce v počátku (poměr napětí a napětím vyvolané deformace); tg  $\alpha = E$ . Souřadnice  $y, b$  na osách udávají maximální hodnoty napětí a deformace v bodech horní meze kluzu a přetržení<sup>1</sup>

V pracovním diagramu se sleduje závislost napětí na deformaci, prodloužení  $\epsilon$ . Napětím  $\sigma_N$  se rozumí poměr působící síly  $F$  [N] na plochu materiálu  $A$  [m<sup>2</sup>].

$$\sigma_N = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Napětí má jednotku N·m<sup>-2</sup>, v praxi se u tahové zkoušky udává N·mm<sup>-2</sup>.



**Obrázek 17** – Obrázek působení síly na materiál. A) obecné zobrazení působení síly  $F$  na plochu  $A$ ; B) zobrazení vzniku normálového napětí  $\sigma_N$  – síla působící kolmo k povrchu; smykové napětí  $\sigma_\tau$  – síla působící paralelně k povrchu<sup>28</sup>

Modul elasticity (3), neboli Youngův modul pružnosti  $E$  popisuje tuhost vzorku (Thomas Young, 1805), geometricky odpovídá směrnicí k přímkce v počátku,

$$E = \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

kde  $\alpha$  [°] je úhel mezi osou  $x$  a směrnicí křivky  $z$  počátku. Rovnice popisující Hookův zákon (4) (Robert Hook) prokazuje, že deformace je přímo úměrná napětí materiálu.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (4)$$

Prodloužení (deformace)  $\varepsilon$  udává prodloužení úsečky jednotkové délky,

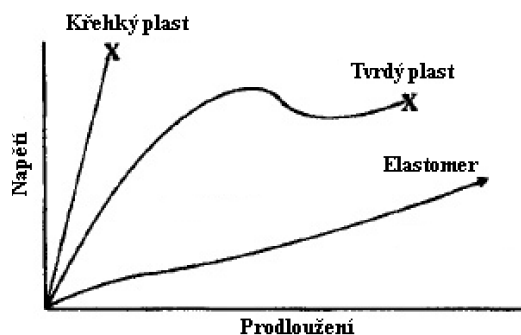
$$\varepsilon = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \quad (5)$$

kde  $L_2$  je délka materiálu po prodloužení,  $L_1$  délka před změnou. Tažnost materiálu (6) se udává v jednotkách [%].

$$\text{Tažnost} = \varepsilon \cdot 100 \quad (6)$$

Mez pevnosti v tahu je maximální naměřená hodnota síly, u které dochází k přetržení tělesa

$$\sigma = \frac{F_{MAX}}{A} \quad (7)$$



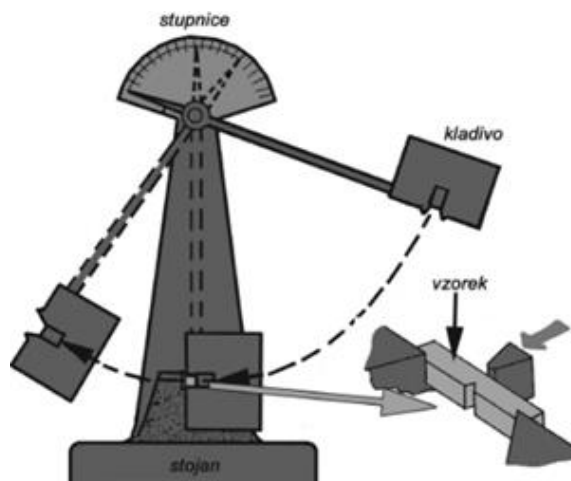
**Obrázek 18** – Graf chování tří odlišných zástupců polymerů při tahovém zatížení <sup>6</sup>

Křehký plast se projevuje po tahovém zatížení lineárně až do zlomení materiálu. Youngův modul křehkého plastu se pohybuje okolo hodnoty  $3 \cdot 10^9$  Pa a průtažnost materiálu je velmi malá. Polystyreny jsou příkladem křehkého plastu. Příkladem tvrdého plastu je polyethylen. Youngův modul je nižší než u plastu křehkého, prodloužení materiálu je rozsáhlejší. Materiál vykazuje horní a dolní mez kluzu. Posledním příkladem je elastomer. Celkové prodloužení elastomeru může dosahovat až několik stovek procent, velká průtažnost materiálu<sup>6</sup>.

#### 2.4.2. Zkouška rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti patří mezi zkoušky krátkodobé a dynamické. Nárazová pevnost materiálu je ovlivňována mnoha faktory (houževnatostí, povrchem a výztuží daného materiálu). Houževnatost je jednou z nejdůležitějších vlastností materiálu. Je to schopnost daného materiálu zabránit vzniku či šíření trhliny. Lze ji chápat jako energii získanou od cizího tělesa, kterou materiál absorbuje než se materiál poruší<sup>1</sup>. Lomová houževnatost je tedy odpor materiálu proti iniciaci a růstu trhliny. Pro posouzení houževnatosti materiálů se používá přes sto let. Zjišťuje integritu materiálu při mechanickém poškození. Charpyho zkouška rázové houževnatosti je standardizovaná a široce využívaná v průmyslu, jelikož je jednoduchá, rychlá a především levná<sup>1,29</sup>.

Ke zkoušce se používá kyvadlové Charpyho kladivo, kdy se využívá dopadu hlavice kladiva na testovaný materiál. Materiál je namáhán třibodovým ohybem – je podepřený na obou koncích, do prostřední části naráží hlavice kladiva.



**Obrázek 19** – Schéma kyvadlového Charpyho kladiva <sup>29</sup>

V první fázi je těžká hlavice kladiva zvednutá, v počáteční horní poloze. Kladivo má ve své prostřední části vrub. Po uvolnění padá po kruhové dráze dolů, naráží a následně přeráží upevněný vzorek s vytvořeným vrubem. Poté se kladivo vykývne do konečné polohy, která je položena níže než počáteční poloha – spotřebovala se určitá část energie, práce. Vrubová houževnatost materiálu  $a_K$  se definuje vztahem (8),

$$a_K = \frac{E}{S} \quad (8)$$

kde  $E$  je spotřebovaná energie k přetržení tělesa [J],  $S$  je průřez tělesa před zkouškou [ $\text{cm}^2$ ], jednotka vrubové houževnatosti [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]. Čím je tato hodnota větší, tím je materiál houževnatější, lépe snáší vnější rázy, materiál je houževnatý. Čím menší houževnatost, tím lepší tvárnost<sup>29</sup>.

Při dopadu kladiva na materiál vzniká trhlina – stádium iniciace lomu. Trhlina začíná růst a šířit se. Zastavení šíření lomu nastane za určitých vnějších podmínek a určitých vlastnostech materiálu<sup>29</sup>. Lomy se dělí do tří kategorií: a) lom stabilní, houževnatý (tvárný) – na šíření lomu je nutno dodat energii; b) lom nestabilní, křehký – šíření lomu nastane díky nahromaděné vnitřní energii; c) lom částečně stabilní.

## 2.5. Volná povrchová energie

Čím jsou částice menší, tím se zvyšuje jejich aktivní povrch. Zvyšuje se počet povrchových molekul a snižuje počet atomů v objemu. Tudíž se vlastnosti povrchových a objemových molekul mohou lišit. Povrch je chápán jako fázové rozhraní systému.

Povrchová energie je důsledek chybějících přitažlivých interakcí povrchových molekul. Povrchová energie mezi dvěma interakčními povrchy je rozhodující pro řadu průmyslových aplikací včetně adheze (přilnavost heterogenních materiálů), v obalovém průmyslu, při výrobě samočistících povrchů. Pro pochopení volné povrchové energie lze použít příklad nádoby naplněné kapalinou s posunovacím víkem. U posuvného víka se předpokládá, že je mezi ním a kapalinou nulové mezifázové napětí. Jestliže se ale kryt posune, odkryje plochu povrchu  $A$  (vytvoření nového povrchu). Reverzibilní práce bude odpovídat  $\gamma A$ . Obecně lze tedy volnou povrchovou energii  $\gamma$  látek definovat jako množství reverzibilní práce  $W$ , potřebnou pro vytvoření nového povrchu o jednotkové ploše  $A$ .

$$W = \gamma A \quad (9)$$

Pokud je proces prováděn za podmínky konstantní teplotě a tlaku, pak se přírůstek práce rovná přírůstku Gibbsovy volné energie  $G$ ,

$$W = \gamma A = G \quad (10)$$

která je také rovnocenná Helmholtzovy energii  $F$  za konstantní teploty  $T$  a objemu  $V$ ,

$$\gamma = \left(\frac{G}{A}\right)_{p,T,n} = \left(\frac{F}{A}\right)_{T,V,n} \quad (11)$$

$n$  označuje molární množství.<sup>30</sup>

Povrchová energie se definuje jednotkou  $\text{J/m}^2$ , povrchové napětí jednotkou  $\text{N/m}$ .



**Tabulka 2** – Ukázka povrchové energie vybraných polymerů. V jednotkách SI [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] <sup>6</sup>

Polymer	Povrchová energie		$-(d\gamma/dT)$ $\text{mJ}/\text{m}^2 \cdot \text{deg}$
	$\gamma$ ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )		
	20 °C	140 °C	
Polyethylen	35,7	28,8	0,057
Polystyren	40,7	32,1	0,072
Polymethylmethakrylát	41,1	32,0	0,076
Polydimethylsiloxan	19,8	14,0	0,048
Polyethylenoxid	42,9	33,8	0,076
Polykarbonát	49,2	35,1	0,060
Polytetrafluorethylen	23,9	16,9	0,058
Poly(n-butylmethakrylát)	31,2	24,1	0,059
Polyvinylacetát	36,5	28,6	0,066
Polychloropren	43,6	33,2	0,086
Polyethyltereftalát	44,6	28,3	0,065

**Tabulka 3** – Rozdělení metod měření volné povrchové energie materiálů

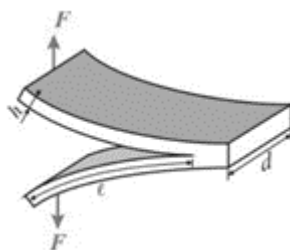
Přímé metody	Metoda štěpení krystalu
	Metoda nulového tečení
Nepřímé metody	Měření smáčivosti pevného povrchu kapalinou – měření kontaktních úhlů

### 2.5.1. Přímé metody

Přímé experimentální měření volné povrchové energie je velmi limitováno, je vhodné jen pro specifické skupiny pevných látek a pro specifické experimentální podmínky. Jednou z experimentálních měření je metoda štěpení krystalu a metoda nulového tečení, které taky patří mezi nejstarší metody<sup>31</sup>.

- **Metoda štěpení krystalu**

Metoda štěpení krystalu neboli štěpení materiálu podle rovin štěpitelnosti je pro pevné křehké látky s velmi dobrou štěpitelností, příkladem je minerál slída. Měří se vnější síla, která je potřebná na vytvoření trhliny (dříve připravená) a postupné rozevirání materiálu.

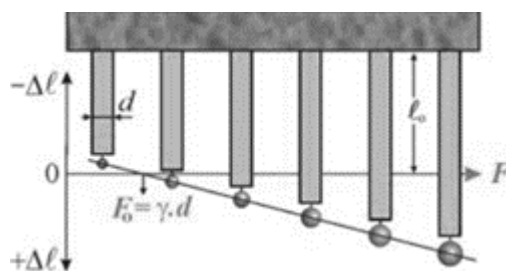


Obrázek 20 – Štěpení krystalu<sup>31</sup>

- **Metoda nulového tečení**

Měřený materiál se nastříhá na tenké proužky stejné šířky  $d$ . Následně jsou na ně zavěšeny závaží o různých hmotnostech. Teplota se vytemperuje na teplotu o něco nižší, než je teplota tání studovaného materiálu. V závislosti na hmotnosti závaží se vzorky buď prodlouží nebo se zkrátí, měří se změna délky jednotlivých proužků  $\Delta l$ . Průsečík závislosti změny délky  $\Delta l$  na síle  $F$  s osou souřadnic odpovídá rovnosti povrchových sil a tíže, proto platí

$$F_0 = \gamma d \quad (12)$$



Obrázek 21 – Princip nulového tečení<sup>31</sup>

## 2.5.2. Nepřímé metody

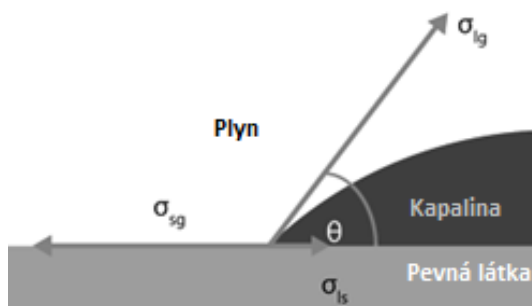
Povrchová energie materiálu lze měřit také pomocí nepřímé metody měření rovnovážných kontaktních úhlů. Díky naměřenému kontaktnímu úhlu  $\theta$  lze zjistit volnou povrchovou energii a tím lépe porozumět interakcím mezi povrchem materiálu a okolí. Pomocí kontaktních úhlů lze odhadnout smáčivost pevného materiálu, schopnost kapaliny přilnout k povrchu pevné látky.

Měří se úhel  $\theta$ , který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Úhel je závislý na koexistenci tří mezifázových rozhraní. Na materiál je nanášena jedna nebo více testovacích kapalin a je měřen úhel, který svírá tečna k profilu kapky v místě styku všech tří fází (pevná látka, kapalina a pára) s rovinou povrchu pevné látky. Nanesená kapka testovací kapaliny se může začít rozšiřovat po povrchu do menší či větší míry, to závisí na intermolekulárních silách ovlivňující obě fáze.

Obecně je-li naměřený úhel větší než  $90^\circ$ , povrch je nesmáčivý. Tento případ nastává, pokud intramolekulární interakce molekulami kapaliny jsou silnější než mezi molekulami pevné látky. Kapalina se nerozšíří, ale zůstane jako kapička na pevném povrchu. Superhydrofóbní povrch nastává, když kontaktní úhel je větší jak  $120^\circ$  (kapička vody na lotosovém listu).

Pokud je kontaktní úhel menší než  $90^\circ$ , povrch je smáčivý. Pokud jsou interakce mezi molekulami pevného povrchu silnější než interakce mezi molekulami kapaliny, pak se kapalina rozprostírá přes pevný povrch, lze se rozprostřít až na monomolekulární vrstvu. To je případ dokonalého smáčení při  $\theta = 0^\circ$ ; takto nanesená kapka se rozestírá rovnoměrně jako vrstva po povrchu pevné látky. Rozlišují se dva typy povrchů dle smáčivosti vodou. Hydrofilní, smáčivý vodou, povrch s vysokou povrchovou energií. Hydrofobní, nesmáčivý kapalinou, s nízkou povrchovou energií. Polymery jsou většinou hydrofobní.

Kapka testovací kapaliny na pevném povrchu materiálu se nanáší dvěma způsoby, jako sedící nebo visící kapička. Měření kontaktního úhlu sedící kapky patří mezi nejpoužívanější metody, jelikož je to metoda velice přesná a levná. Odečítá se smáčecí úhel ze snímku měřené, usazené kapky na povrchu studovaného pevného materiálu.



**Obrázek 22** – Schematické zobrazení kontaktního úhlu  $\theta$ , kde  $\sigma_{sg}$  je mezifázové napětí pevné látky a plynu,  $\sigma_{ls}$  je mezifázové napětí mezi kapalinou a pevnou látkou,  $\sigma_{lg}$  povrchové napětí kapaliny<sup>32</sup>

Rovnováha tří vektorů (vzduch-měřicí kapalina-pevné studované těleso) je popsána nejstarší rovnicí povrchové vědy Youngovou rovnicí (13), (z roku 1805),

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (13)$$

kde  $\gamma$  jsou povrchové energie pro jednotlivé rovnováhy,  $\theta$  je kontaktní úhel. Youngova rovnice předpokládá, že povrch materiálu je chemicky homogenní, topograficky hladký, nereaktivní a nerozpustný. V rovnici se nezohledňuje tvar kapky, na který má vliv gravitace.

Kontaktní úhel a povrchové napětí kapaliny lze snadno změřit, problémem je neznámá hodnota napětí  $\gamma_{sl}$ , která nelze změřit přímo. Existuje proto řada numerických modelů, aproximací, které se liší použitými interakcemi nebo použitím různých kapalin a povrchů<sup>30</sup>.

### 2.5.3. Numerické modely

- **Fowkesův model**

Patří mezi široce užívané metody a je základem pro další modely výpočtů. Fowkes se domníval, že volná povrchová energie je tvořena nezávislými aditivními složkami, rozdělení volné povrchové energie na jednotlivé komponenty mezifázových interakcí

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^i + \gamma^h + \gamma^{ab} + \gamma^0 \quad (14)$$

kde  $d$  je část odpovídající nepolárním (disperzním) interakcím. Index  $p$  je pro dipól-dipól interakce,  $i$  indukční složka,  $h$  vodíkové vazby,  $ab$  acidobazické interakce,  $0$  pro zbytek interakcí.

Fowkes se zabýval především dvoufázovými systémy, pevná a kapalná látka, ve kterých dochází pouze k disperzním interakcím.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (15)$$

Metoda používá k výpočtu volné plochy pevného tělesa několik kapalin. Tímto způsobem je povrchová volná energie rozdělena na disperzní část a nedisperzní část. Tato aproximace je pro nepolární pevný povrch a nepolární kapalinu<sup>30,32-33</sup>.

- **Model Owens-Wendt-Rable-Kaeble (OWRK)**

Tento model je založen na Fowkesově teorii. Celková povrchová energie má dvě složky, na rozdíl od Fowkesovy aproximace využívá i polární komponentu.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (16)$$

První z nich je označována jako disperzní  $d$  (je tvořena převažující Londonovou disperzní interakcí) a druhá jako polární  $p$  (nedisperzní) složka, ve které jsou obsaženy vodíkové vazby, elektrostatické vazby a další.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} \quad (17)$$

Je-li rovnice (17) kombinovaná s Youngovou rovnicí (13), lze výslednou rovnici vyjádřit vztahem (18),

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} = \frac{1}{2} \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (18)$$

Jelikož v rovnici (18) existují dvě neznámé,  $\gamma_{sg}^d$  a  $\gamma_{sg}^p$ , je zapotřebí dvou kapalin se známými disperzními a polárními složkami. Měří se tedy s dvěma kapalinami – s polární a nepolární kapalinou. Jako polární kapalinu lze použít vodu, glycerol a jako nepolární diiodmethan nebo  $\alpha$ -bromonaftalen. Nejčastěji se používá kombinace kapalin voda a diiodmethan. Je to nejrozšířenější metoda v povrchovém průmyslu<sup>32-33</sup>.

- **Acidobazický model**

Acidobazický model vychází z Lewisovy teorie kyselin (elektronový akceptor a donor). Tvůrci přístupu van Oss, Chaudry a Good (vOCG) předpokládají obdobně jako u modelu OWRK, že volná povrchová energie má dvě komponenty. Polární složka je zde dále rozdělena na kyselé a zásadité komponenty, rovnice je zapsána jako,

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^+ \gamma_{lg}^-} + \sqrt{\gamma_{sg}^- \gamma_{lg}^+} = \frac{1}{2} \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (19)$$

V rovnici jsou tři neznámé, pro řešení rovnice je potřeba tří kapalin se známými vlastnostmi. Je výhodné, je-li jedna z kapalin nepolární (např. diiodmetan), neboť měření s touto kapalinou jednoznačně určí disperzní část povrchové energie. Dále je potřeba dvou polárních kapalin (například voda a glycerol)<sup>33-33</sup>.

## 2.6. Elektronová mikroskopie

Pro pozorování objektů, které nelze vidět pouhým okem se využívá obor mikroskopie. Pro klasickou světelnou mikroskopii je rozlišovací mez definována Abbeho vztahem,

$$d = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \alpha} \quad (20)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla,  $n$  je index lomu mezi objektem a optickou čočkou,  $\alpha$  je polovinou otvorového úhlu objektivu.

Z Abbeho vztahu, z vlnové povahy světla plyne, že není možné pozorovat menší objekty, než je polovina vlnové délky použitého světla. Rozlišovací schopnost světelného mikroskopu je dána přibližně polovinou vlnové délky použitého světla. Což znamená, že pro použité světlo s vlnovou délkou 400 nm, nelze pozorovat objekty menší než 20  $\mu\text{m}$ . Tudíž pro zobrazení menších objektů je zapotřebí elektronový mikroskop. Rozdíl mezi světelnou a elektronovou mikroskopií je ten, že v optická mikroskopie využívá fotony a optické čočky (využívá viditelné světlo k zvětšování obrazu), zatímco elektronová elektrony a elektromagnetické čočky.

Elektron je subatomární částice se záporným nábojem a s nepatrnou hmotností, kterou lze urychlit napětím  $U$ . Urychlením získá kinetickou energii  $E_K$ . Vztah urychlení elektronu lze vyjádřit rovnicí (21),

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (21)$$

kde  $e$  je náboj elektronu ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),  $U$  je urychlovací napětí (V),  $m$  hmotnost elektronu ( $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg),  $v$  rychlost elektronu. De Broglieho vztah (22) pro pohybující se částici,

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (22)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $h$  je Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js). Pro výpočet vlnové délky urychleného elektronu napětím  $U$  se použije vyjádřená rychlost elektronu z rovnice (21), která se dosadí do De Broglieho vztahu.

Díky tomuto spojení získáme vztah,

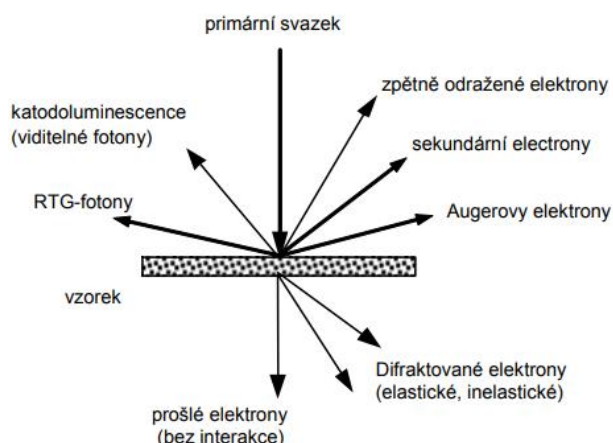
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (23)$$

kde po dosažení hodnot  $h = 60626 \cdot 10^{-34}$  J.s,  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C získáme rovnici,

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}} \quad (24)$$

z které vyplývá, že vlnová délka urychleného elektronu je nepřímo úměrná urychlovacímu napětí.

Elektronový zdroj v horní části mikroskopu vysílá elektrony. Elektrony prochází vakuem a prochází přes soustavu elektronových čoček. Základní konstrukcí elektromagnetické čočky je solenoid – cívka, kolem které je obtočen tenký drát. Solenoid produkuje elektromagnetické pole, tím usměrňuje, fokusuje elektrony do tenkého monochromatického vzorku a přenáší je ke studovanému materiálu. Takto ztenčený, fokusovaný paprsek putuje ke studovanému vzorku<sup>34</sup>.

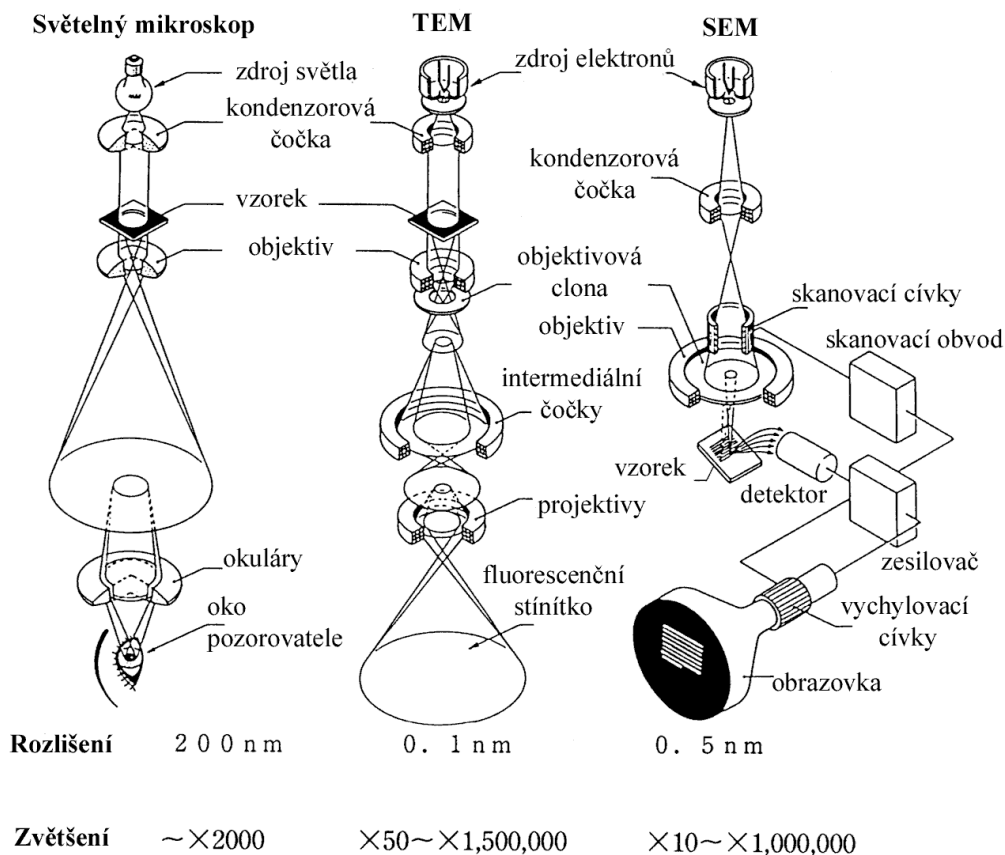


**Obrázek 23** – Dopadající elektronový paprsek na položený vzorek. Produkuje emisi sekundárních elektronů (SE) nebo zpětně odražených elektronů (BSE), Augerovy elektrony, RTG fotony nebo prochází přes vzorek jako transmisní elektron<sup>36</sup>

Pro elektronovou mikroskopii se využívá sekundárních a zpětně odražených elektronů nebo elektronů procházejících skrz vzorek. Charakteristické X-Ray záření a Augerovy elektrony se používají pro elementární, prvkovou analýzu.



V obou mikroskopech se využívá urychlených elektronů. V mikroskopu TEM elektrony vzorkem prochází, v SEM na něj dopadají a odráží se. Elektronové mikroskopy jsou dvojího druhu – skenovací elektronový a transmisní elektronový mikroskop<sup>34-37</sup>.



**Obrázek 24** – Schematické znázornění optického mikroskopu, elektronového transmisního a skenovacího mikroskopu<sup>37</sup>

### 2.6.1. Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronový mikroskop byl vynalezen dříve než skenovací mikroskop, v roce 1930 Knollem a Ruskem. Transmisní elektronový mikroskop je paralelní k optické mikroskopii.

Elektronový paprsek je přenášen přes velmi tenký vzorek (cca 100 nm), elektrony prochází skrz vzorek do pozorovacího zařízení (detektor, fluorescenční stínítko, kamera), které leží pod studovaným materiálem. Celý přístroj je pod vakuem. Jako zdroj elektronů se používá kovové žhavené wolframové vlákno (2800 K) nebo hexaborid lanthanu (dražší možnost). Po rozžhavení zdrojů se začnou uvolňovat elektrony urychlené elektrickým polem (běžně 200 kV). Proud elektronů prochází přes soustavu elektromagnetických čoček, které tento proud fokusují a posílají ke vzorku. V objektivu se vytváří první elektronový obrazec, který postupuje dál do projektivu, kde se zvětší a výsledný snímek se promítne na luminiscenční stínítku. Snímek se pozoruje detektorem. Jedním z používaných detektorů je CCD kamera.

Obecně se TEM používá se k získání informací o vnitřku buněk (organel) či o vnitřní struktuře materiálů. TEM produkuje černobílé, dvojrozměrné obrázky vzorku. Lze stanovit průměrné rozměry částic – výšku i délku vrstvy až do několika angstromů ( $10^{-10}$  m), počet částic a jejich orientaci<sup>34,36</sup>.

### 2.6.2. Skenovací elektronový mikroskop

První skenovací elektronový mikroskop byl sestaven v roce 1942. Pracuje na stejném principu jako optický mikroskop, místo fotonů využívá elektrony.

Používá se obdobný elektronový zdroj jako u TEM. Elektrony se zaostřují pomocí elektromagnetických čoček. Skenovací elektronový mikroskop vytváří obrazy díky sekundárním elektronům, které vznikají emitací primárních elektronů z povrchu vzorku. Sekundární elektrony tedy putují do detektoru, kde vzniká záznam obrazu. Počítačovým zpracováním emitovaných elektronů vzniká obraz povrchu. Umožňuje sledovat povrch trojrozměrných objektů<sup>34</sup>.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Charakteristika materiálů

V práci byl použit polymer polyethylen s vysokou hustotou HDPE a jeho kompozity s minerálními plnivy, konkrétně HDPE + plnivo (slída, perlit, wollastonit).

**Tabulka 4** – Studované polymerní matrice a jejich výrobce

	<b>Typ HDPE + anorganické plnivo</b> (v hm. zastoupení 5, 10 a 15 %)	<b>Výrobce</b>
A)	čistý HDPE typ 25055E	The Dow Chemical Company, USA
B)	HDPE typ 25055E + slída	
C)	HDPE typ 25055E + wollastonit	
D)	HDPE typ 25055E + perlit	

Slída (muskovit) byla získaná od firmy Imerys (Kings Mountains, USA), specifická plocha povrchu  $9,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d_{50} = 49 \text{ }\mu\text{m}$ , poměr stran 1,7). Wollastonit typ VANSIL W-10 od Vanderbilt Minerals (Norwalk, USA), specifická plocha povrchu  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d_{50} = 49 \text{ }\mu\text{m}$ , poměr stran 13,5). Perlit od Supreme Perlit Company (Portland, USA), s hodnotou  $99,11 - 128,15 \text{ kg/m}^3$ .

Zkušební tělesa jsou normalizovaná. Tělesa byla formována do tvaru lopatky. Rozměry zkušebního tělesa: tloušťka 4,059 mm; šířka 9,955 mm, délka 150 mm. Typický vzorek pro tahovou zkoušku je ve tvaru tzv. “dog bone“ se zúženým středem a rozšířenými konci pro úchyt v držáku trhačního přístroje.



**Obrázek 25** – Fotografie vzorku kompozitu pro tahovou zkoušku dle ČSN ISO 527-1 a ČSN

### **3.2. Statistická analýza**

Statistická analýza dat byla provedena pomocí jednofaktorové analýzy variability ANOVA, akronym anglického termínu ANalysis Of VAriance (Microsoft, USA). Tato analýza umožnila zjistit význam vlivu plniva a jeho koncentrace na konečné mechanické vlastnosti. V této studii byly uváděny 4 koncentrace plniv a 3 typy plniv. Každý experiment byl opakován 5krát. Rozdíly byly považovány za významné při hladině významnosti  $P \leq 0,05$ . Kromě toho byly vypočteny průměrné hodnoty a standardní chyby ze všech měření aplikací Excel.

### **3.3. Jednoosá tahová zkouška**

Všechny vzorky byly podrobeny tahové zkoušce na trhacím stroji Universal Testing Machine Autograph AGS-X firmy Shimadzu (Japonsko). Přístroj obsahuje elektronický systém, optiku, senzory a software na zpracování měřených veličin<sup>28</sup>. Na trhacím stroji byly provedeny dva experimenty – sledování průběhu tahové zkoušky a vyhodnocení mechanických vlastností. Tahová zkouška byla pro všechny vzorky realizována při dvou rychlostech vložené deformace, 50 a 100 mm/min. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty  $(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Každý experiment byl proveden 5krát. Byl vypočítán Youngův modul pružnosti v tahu ( $E$ ), prodloužení při přetržení ( $\varepsilon$ ) a horní mez kluzu. Výsledky experimentu byly exportovány a vyhodnoceny v tabulkovém procesoru Excel (Microsoft, USA) a pomocí analýzy ANOVA. Tahové zkoušky byly provedeny dle ČSN EN ISO 527-1 a ČSN ISO 527-2 norem.

### **3.4. Rázová houževnatost**

Rázová houževnatost metodou Charpyho zkoušky byla prováděna na přístroji firmy Zwick, 513 Pendulum Impact Tester (Německo) s energií 25 J. Zkouška rázem byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 179-2. Každý experiment byl opakován 5krát. Statistické vyhodnocení aritmetickým průměrem a směrodatných odchylek se provedlo pomocí aplikace Excel a statistického testu ANOVA – analýza rozptylu.

### 3.5. Povrchová energie

Měření povrchové energie se provádělo pomocí metody měření rovnovážných kontaktních úhlů smáčení, na přístroji firmy Krüss, Drop Shape Analyzer – DSA30 (Německo). Přístroj analyzuje tvar kapky při smáčení a přilnavost na povrchu pevného materiálu. Obsahuje CCD kameru pro záznam tvaru kapky a software pro jejího následného vyhodnocení<sup>32</sup>. Programové vybavení přístroje umožňuje vyhodnotit povrchové energie ze série experimentů s různými smáčecími kapalinami podle modelu Zisman, Fowkese, nebo Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleho. Měření povrchové energie se měřilo pomocí metody sedící kapky. Měřily se kontaktní úhly nanesené ustálené kapičky, úhel mezi kapalinou a pevnou látkou. Pevná látka byl studovaný polymer HDPE nebo jeho kompozity s minerálními plnivý. Pro stanovení povrchové energie byly použity tři kapaliny: DIM – diiodometan; EG – etylenglykol a voda. Tyto kapaliny se nanasly dávkovací mikro stříkačkou na povrch kompozitu. Poté se určily kontaktní úhly sedící kapaliny a okolím. V softwaru se označily dva body na kapičce – body dotyku kapky a polymeru. Program ADVANCE 1.4.1.2, zabudovaný v softwaru přístroje, vypočítal výsledný kontaktní úhel<sup>32</sup>. Měření probíhalo při teplotě  $(20 \pm 1)$  °C. Každý experiment byl opakován 5krát. Vyhodnocení povrchových energií z naměřených kontaktních úhlů smáčení bylo provedeno dle modelu Owens – Wendt – Rabel – Kaelble (OWRK), kde celková povrchová energie je součtem disperzních a polárních příspěvků. Z naměřené série opakovaných měření se vypočetla směrodatná odchylka a aritmetický průměr pomocí aplikace Excel.

### 3.6. Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop se v této práci používá pro porovnání tvarů a velikostí použitých anorganických mikro/nano plniv, pro posouzení lomových ploch studovaných kompozitních materiálů a samotného čistého HDPE pro lepší pochopení mechanismů přenosu mechanické energie v průběhu deformace materiálu. Zde byly sledovány zejména deformační pásy, tvorba mechanických poruch, lomů, puklin případně dalších jevů souvisejících s křehkou a tvárnou deformací.

SEM snímky byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu Hitachi SU 6600 (Japonsko). Jedná se o mikroskop s vysokým rozlišením. Zdrojem elektronů v tomto zařízení je Schottkyho katoda. Zrychlovací napětí mikroskopu je 1 kV – 30 kV. Rozlišení v sekundárním elektronovém modu (SE) je 1,3 nm, zpětně odražených elektronů (BSE) je 3 nm. Pro fotografie v této práci bylo použito sekundárních elektronů a napětí 3-5 kV. Detektory v mikroskopu jsou zpětně odražených elektronů a sekundární elektronový detektor. Vzdálenost detektoru a pozorovaného vzorku bylo 6 mm. Všechny snímky byly pořízeny na prostřední části průřezu vzorku studovaného polymeru, případně polymerního kompozitu.

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Vyhodnocení tahové zkoušky

V tabulce 5-6 jsou shrnuty výsledky z tahových zkoušek pro čistý a pro minerálními plnivými modifikovaný HDPE (5; 15 a 10 hm. %).

**Tabulka 5** – Výsledky tahové zkoušky pro rychlost tahu **50 mm/min**

c (%)	HDPE/slída			HDPE/wollastonit			HDPE/perlit		
	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]
0	655 ± 43	133 ± 26	897 ± 16	655 ± 43	133 ± 26	897 ± 16	657 ± 69	235 ± 52	878 ± 16
5	986 ± 65	136 ± 9	929 ± 15	1005 ± 39	237 ± 100	850 ± 8	1176 ± 17	35 ± 4	904 ± 8
10	1178 ± 147	86 ± 22	937 ± 16	1178 ± 26	125 ± 9	865 ± 10	1232 ± 33	22 ± 3	851 ± 9
15	1562 ± 88	30 ± 7	934 ± 26	1190 ± 99	44 ± 10	858 ± 7	1284 ± 3 4	21 ± 2	859 ± 8

**Tabulka 6** – Výsledky tahové zkoušky pro rychlost tahu **100 mm/min**

c (%)	HDPE/slída			HDPE/wollastonit			HDPE/perlit		
	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]	Youngův modul [MPa]	Prodloužení [%]	Horní mez kluzu [N]
0	988 ± 51	56 ± 19	946 ± 12	988 ± 51	56 ± 19	946±13	963 ± 30	65 ± 8	929 ± 1
5	1028 ± 89	56 ± 5	983 ± 10	1015 ± 118	68 ± 4	922±10	1154 ± 45	29 ± 5	952 ± 6
10	1049 ± 157	28 ± 14	985 ± 29	1061 ± 110	54 ± 11	914±7	1264 ± 64	18 ± 2	894 ± 4
15	1528 ± 196	19 ± 3	1012 ± 15	1178 ± 78	37 ± 5	899±4	1320 ± 42	18 ± 2	894 ± 12

**Youngův modul elasticity** se u všech materiálů zvyšoval se zvyšující se koncentrací plniv. Hodnoty Youngova modulu ( $E$ ) pro čistý nemodifikovaný HDPE byly malé v porovnání s modifikovanými polymery. Nejmenší je Youngův modul pro čistý HDPE [(655 ± 43) MPa při rychlosti deformace 50 mm/min; (963 ± 30) MPa pro rychlost 100 mm/min], nejvyšší  $E$  pro plniva s koncentracemi 15%, konkrétně nejvyšší hodnoty vykazoval u 15% plniva slída [(1562 ± 88) MPa pro rychlost 50 mm/min, (1528 ± 196) MPa při rychlosti 100 mm/min]. Nejvyšší hodnoty Youngova modulu pružnosti v tahu vykazují plniva v pořadí slída > perlit > wollastonit. Zvyšování modulu má za následek zvýšení tuhosti a křehkosti studovaných kompozitů.



Oproti modulu  $E$ , který se zvyšuje, **prodloužení** materiálu se postupně snižuje, což svědčí o snižující tažnosti neboli zvyšující se křehkosti studovaných materiálů. Nejnížší hodnoty prodloužení jsou u 15% plniv, nejvyšší hodnoty jsou u čistého HDPE a u 5% koncentrací. Nejvyšší hodnotu má čistý HDPE ( $235 \pm 52$ ) % a 5% HDPE/wollastonit ( $237 \pm 100$ ) % při 50 mm/min; a čistý HDPE ( $65 \pm 8$ ) % a 5% HDPE/wollastonit ( $68 \pm 4$ ) % při tažné rychlosti 100 mm/min. Oproti tomu má nejmenší hodnotu prodloužení 15% HDPE/perlit; [ $(21 \pm 2)$  % pro rychlost 50 mm/min;  $(18 \pm 2)$  % pro 100 mm/min].

Prodloužení materiálu závisí také na rychlosti tahové zkoušky. Při nižších rychlostech se prodloužení materiálu výrazně zvyšuje. To je dáno tím, že při nižší rychlosti se materiál lépe přizpůsobuje vložené deformaci formou plastické deformace, zpevňuje se. Nad mezí kluzu se později přetrhává v porovnání s vyššími rychlostmi vložené deformace, kdy tyto materiály nevykazují plastickou deformaci.

**Horní mez kluzu** udává obvykle maximální působící sílu na vzorek. Po překročení této meze kluzu se materiály stávají plastickými. V případě HDPE/slída s rostoucí koncentrací plniva roste i mez kluzu. Naopak pro HDPE/wollastonit a HDPE/perlit, s rostoucí koncentrací plniv klesá horní mez kluzu.

Výjimkou je: 15% vzorek HDPE/slída, při rychlosti 50 mm/min se hodnota horní meze kluzu snižuje; 5% vzorek HDPE/wollastonit v rychlosti 50 mm/min má nižší hodnotu kluzu než 10 a 15% plnivo. V rychlosti 100 mm/min vykazuje lineární snižování meze kluzu se zvyšováním koncentrace. Pro 5 a 10% HDPE/perlit se při obou rychlostech snižuje horní mez kluzu, kdežto hodnota pro 15% perlit je na stejné úrovni jako pro 10% plnivo polymeru.

Výsledky byly analyzovány testem ANOVA (jednofaktorová analýza rozptylu) na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Výsledky jsou shrnuty v tabulce 7 pro rychlost tahové zkoušky 50 mm/min, v tabulce 8 pro rychlost 100 mm/min. Z uvedených výsledků lze konstatovat, že všechny rozdíly mezi jednotlivými měřeními vzorky jsou statisticky významné.

**Tabulka 7** – Výsledky testu ANOVA (jednofaktorová) pro výsledky měření tahové zkoušky, rychlost **50 mm/min**

	<b>HDPE/slída</b>	<b>HDPE/wollastonit</b>	<b>HDPE/perlit</b>
	Hodnota $P$ pro $\alpha = 0,05$		
<b>Youngův modul</b>	$3,45 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$
<b>Prodloužení</b>	$7,12 \cdot 10^{-7}$	0,00085	$4,1 \cdot 10^{-9}$
<b>Horní mez kluzu</b>	0,0303	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

**Tabulka 8** – Výsledky testu ANOVA (jednofaktorová) pro výsledky měření tahové zkoušky, rychlost **100 mm/min**

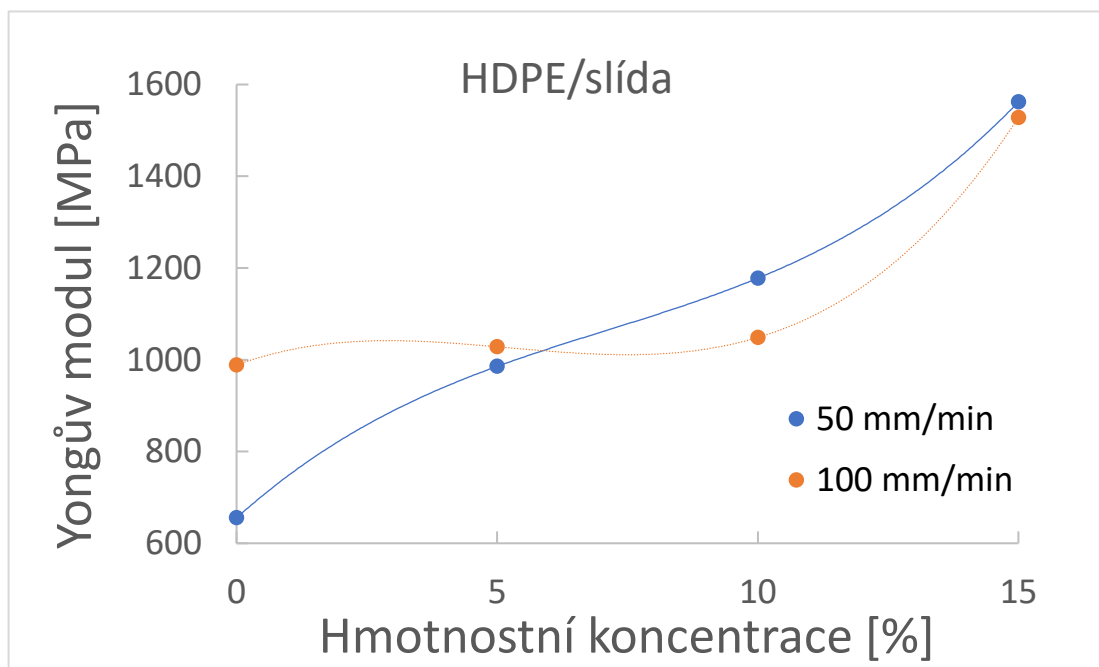
	<b>HDPE/slída</b>	<b>HDPE/wollastonit</b>	<b>HDPE/perlit</b>
	Hodnota $P$ pro $\alpha = 0,05$		
<b>Youngův modul</b>	$7,67 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
<b>Prodloužení</b>	0,000804	0,0142	$4,5 \cdot 10^{-10}$
<b>Horní mez kluzu</b>	0,0011	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$

#### 4.1.1. Závislost Youngového modulu na koncentraci

Každá tahová křivka byla popsána polynomickou funkcí třetího stupně, kde  $y$  je Youngův modul,  $x$  je koncentrace plniva. V každém zobrazeném grafu je pro srovnání hodnota  $E$  pro čistý vzorek vysoko hustotního polyethylenu.

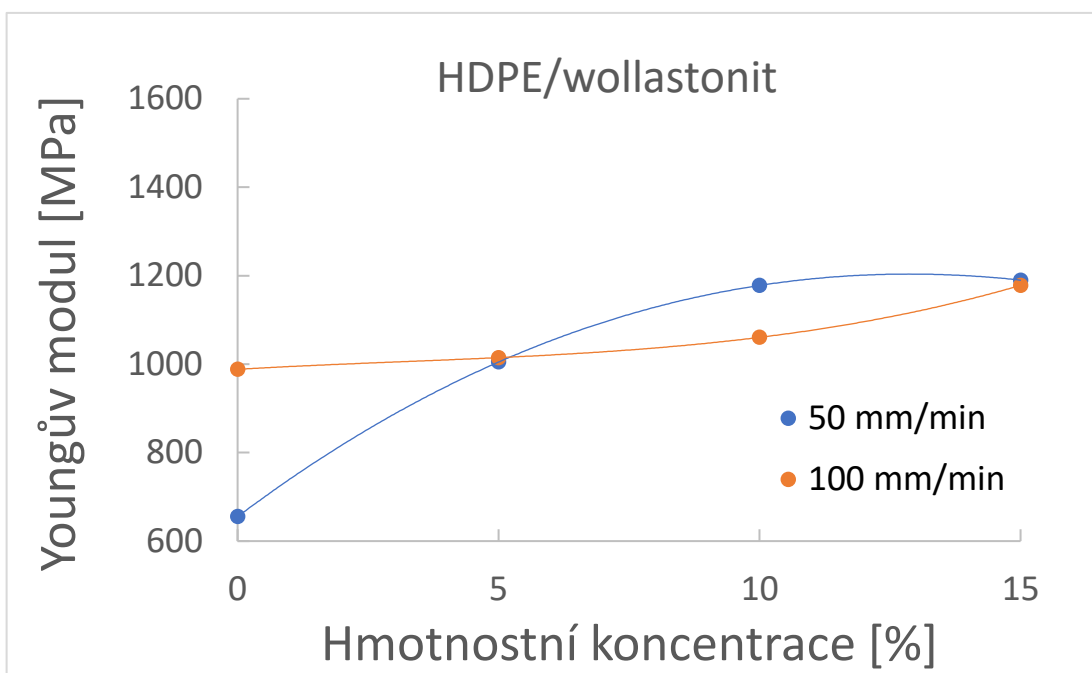
V grafech je znázorněno ve všech studovaných případech typické zvyšování Youngova modulu se zvyšování koncentrace anorganických plniv v polymerní matrici. Nejvíce lineární průběh a velice podobné výsledky závislosti při obou rychlostech vykazuje HDPE/perlit.

**Graf 1**– Graf závislosti **Youngova modulu** pružnosti v tahu (aritmetického průměru) na hmotnostní koncentraci plniva.



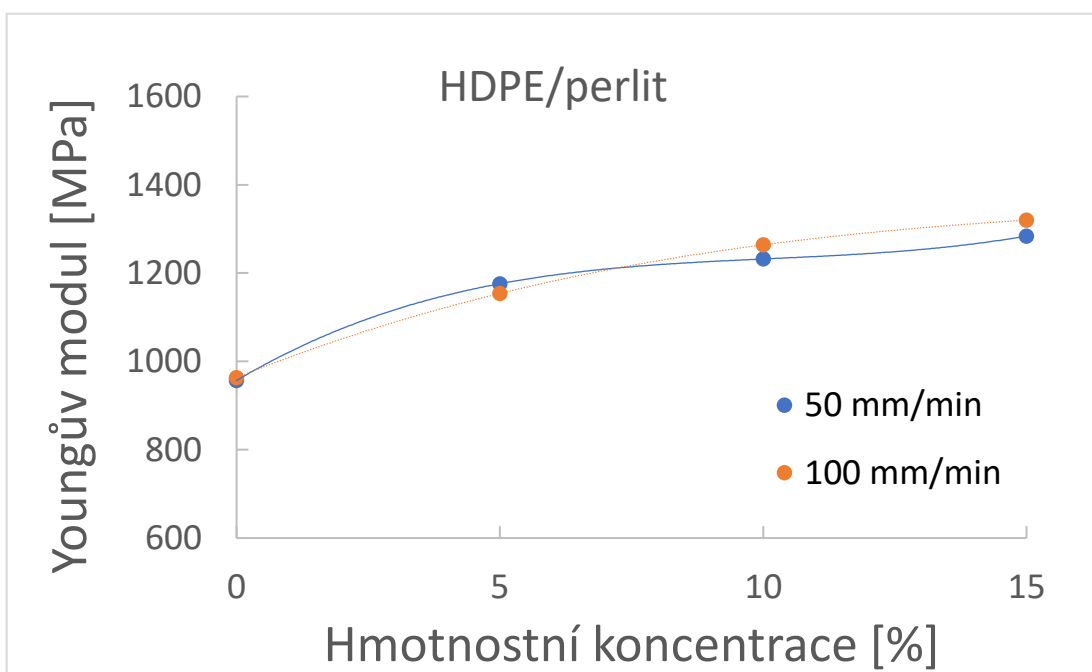
$$50 \text{ mm/min: } y = 0,44x^3 - 9,36x^2 + 101,84x + 655,4$$

$$100 \text{ mm/min: } y = 0,6387x^3 - 9,976x^2 + 41,913x + 988,4$$



50 mm/min:  $y = 0,0696x^3 - 0,656x^2 + 6,82x + 988,4$

100 mm/min:  $y = 0,02x^3 - 3,824x^2 + 88,5x + 655,4$



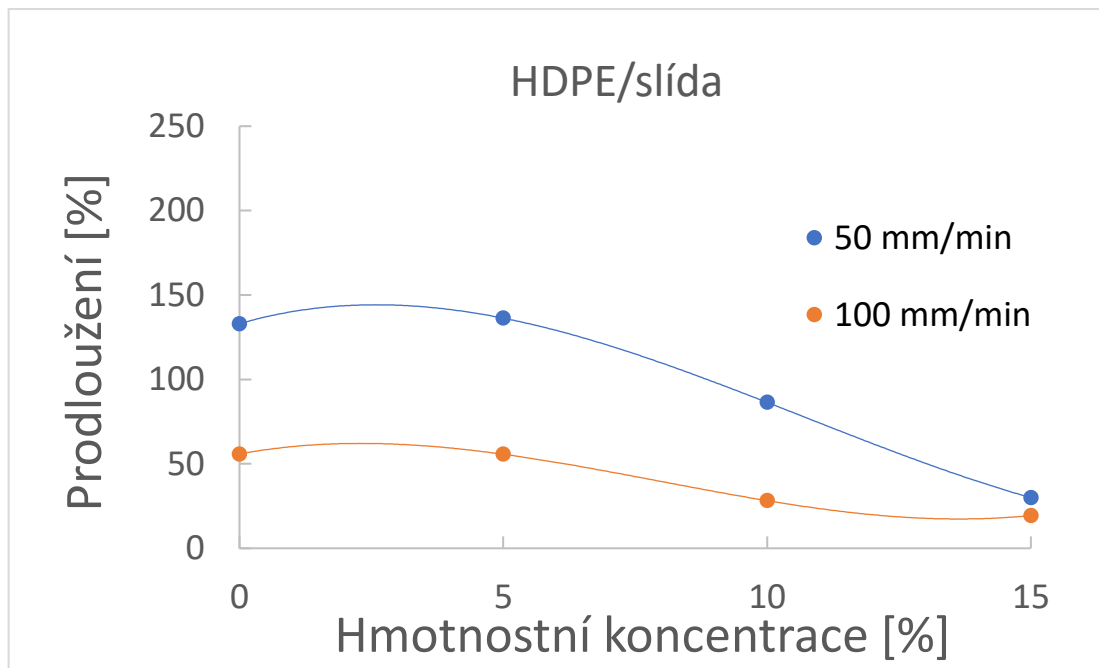
50 mm/min:  $y = 0,2123x^3 - 6,448x^2 + 70,773x + 956,8$

100 mm/min:  $y = 0,0355x^3 - 2,144x^2 + 47,953x + 963,4$

#### 4.1.2. Závislost prodloužení na koncentraci

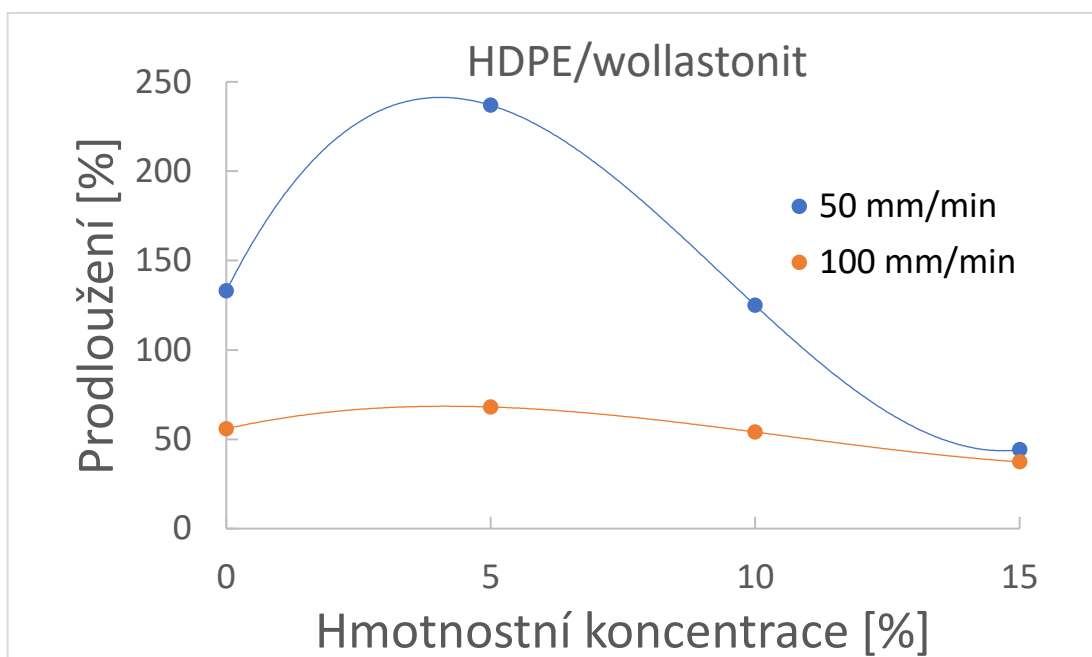
Polynomické křivky třetího stupně byly vygenerovány pro tyto experimentální data, kde  $y$  je hodnota prodloužení při přetržení,  $x$  je koncentrace plniva. V každém zobrazeném grafu je pro srovnání hodnota prodloužení při přetržení pro 0 % plniva (čistý nemodifikovaný HDPE).

**Graf 2** – Graf závislosti **prodloužení** při přetržení na hmotnostní koncentraci plniva studovaných kompozitů.



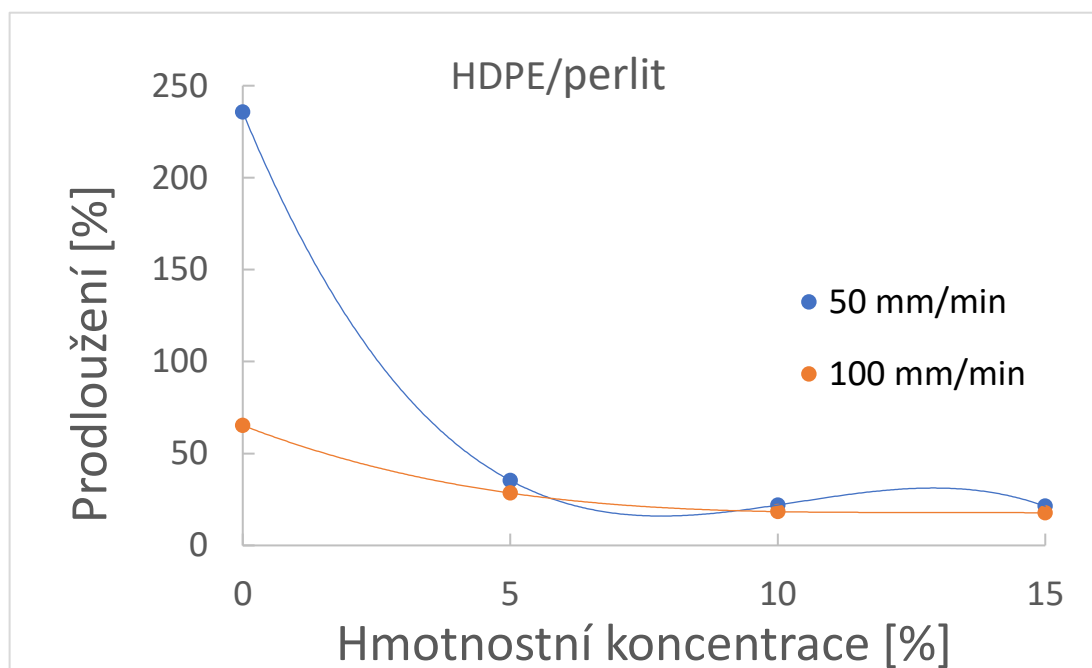
$$50 \text{ mm/min: } y = 0,0621x^3 - 1,9944x^2 + 9,0713x + 133,02$$

$$100 \text{ mm/min: } y = 0,0614x^3 - 1,4664x^2 + 5,762x + 55,86$$



50 mm/min:  $y = 0,3293x^3 - 9,2548x^2 + 58,815x + 133,02$

100 mm/min:  $y = 0,0314x^3 - 0,9952x^2 + 6,6313x + 55,86$



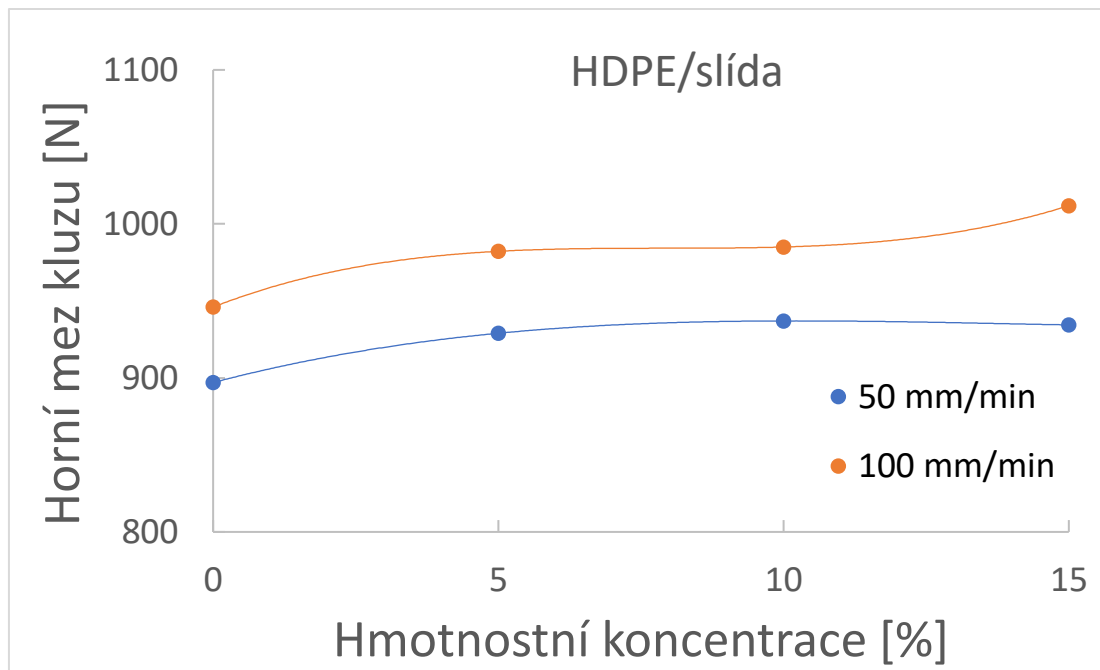
50 mm/min:  $y = -0,2321x^3 + 7,218x^2 - 70,336x + 235,6$

100 mm/min:  $y = -0,0231x^3 + 0,8804x^2 - 11,181x + 65,24$

### 4.1.3. Závislost horní meze kluzu na koncentraci

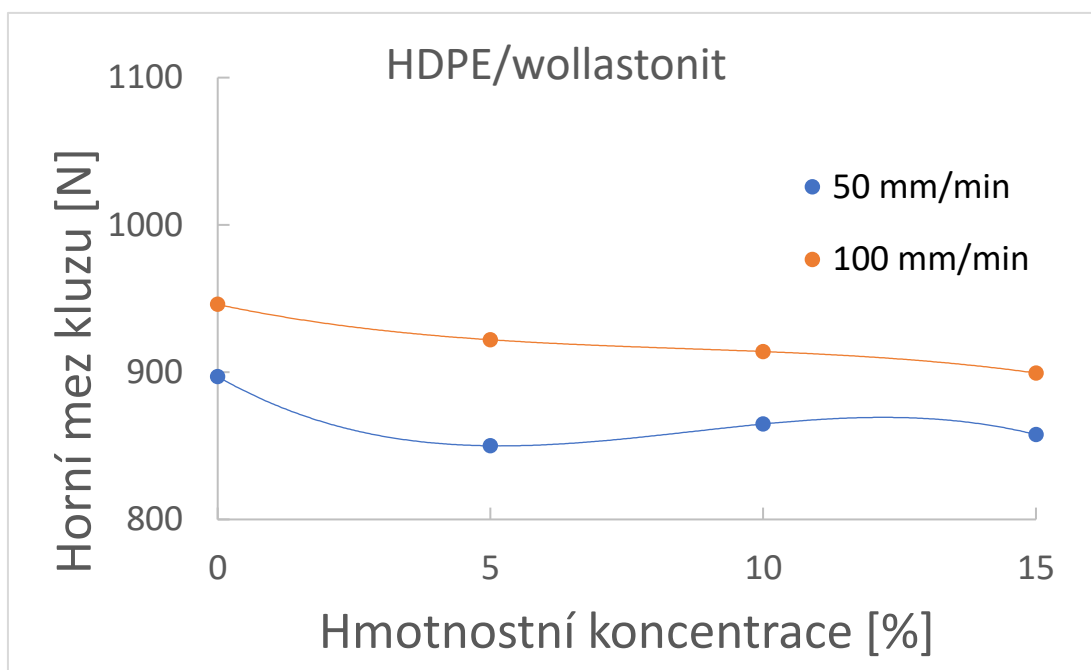
Experimentální křivky jsou popsány polynomičnou funkcí třetího stupně, kde  $y$  je horní mez kluzu,  $x$  koncentrace přidaného plniva. V každém zobrazeném grafu je pro srovnání hodnota horní meze kluzu pro čistý HDPE

**Graf 3** – Závislost **horní meze kluzu** na hmotnostní koncentraci plniva kompozitů



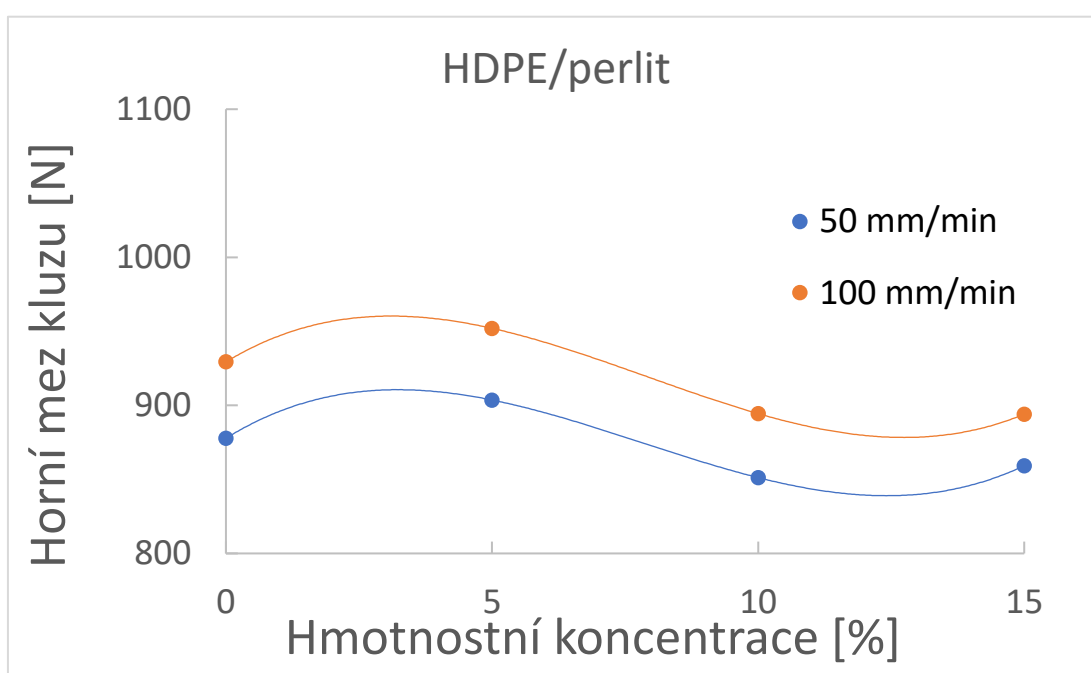
$$50 \text{ mm/min: } y = 0,0179x^3 - 0,748x^2 + 9,6933x + 897$$

$$100 \text{ mm/min: } y = 0,0765x^3 - 1,816x^2 + 14,407x + 946$$



50 mm/min:  $y = -0,1117x^3 + 2,912x^2 - 21,167x + 897$

100 mm/min:  $y = -0,0301x^3 + 0,772x^2 - 7,9067x + 946$



50 mm/min:  $y = 0,1848x^3 - 4,336x^2 + 22,22x + 877,8$

100 mm/min:  $y = 0,1832x^3 - 4,352x^2 + 21,7x + 929,4$

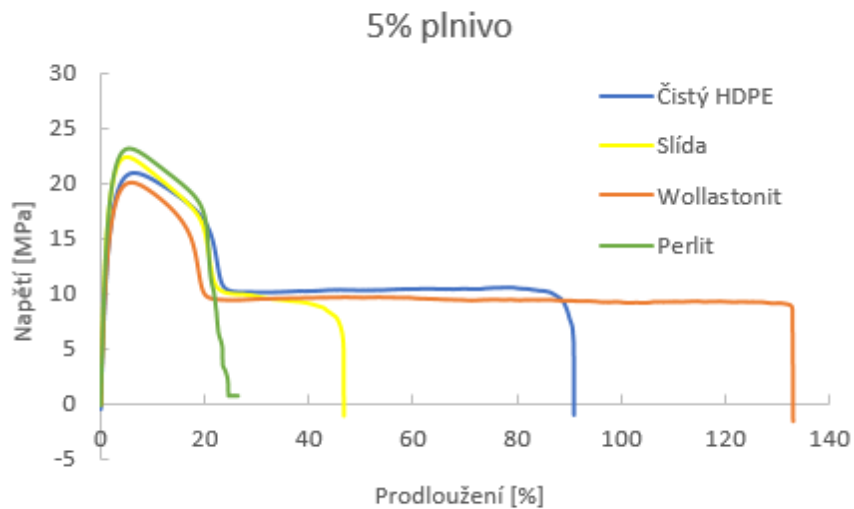


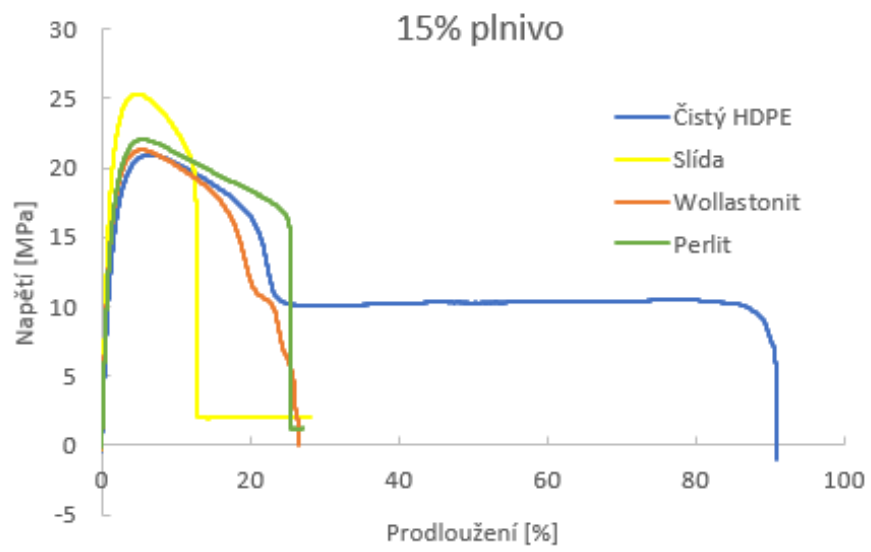
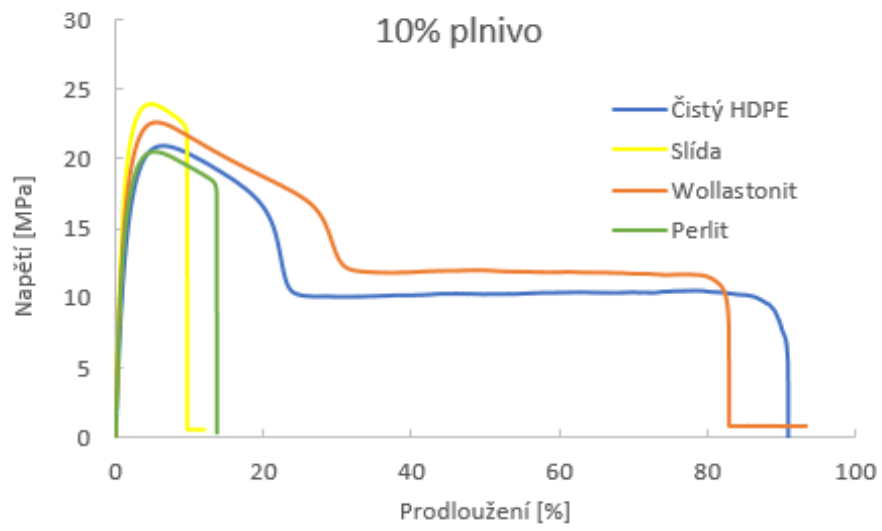
#### 4.1.4. Průběhy tahové zkoušky

Tahová křivka reprezentuje závislost napětí na prodloužení materiálu. Průběhy tahovém zkoušky byly sledovány při rychlostech 50 a 100 mm/min.

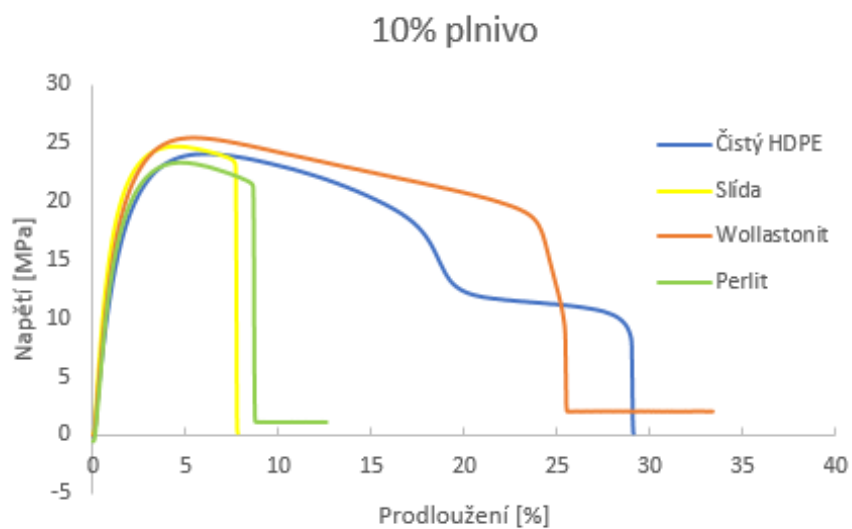
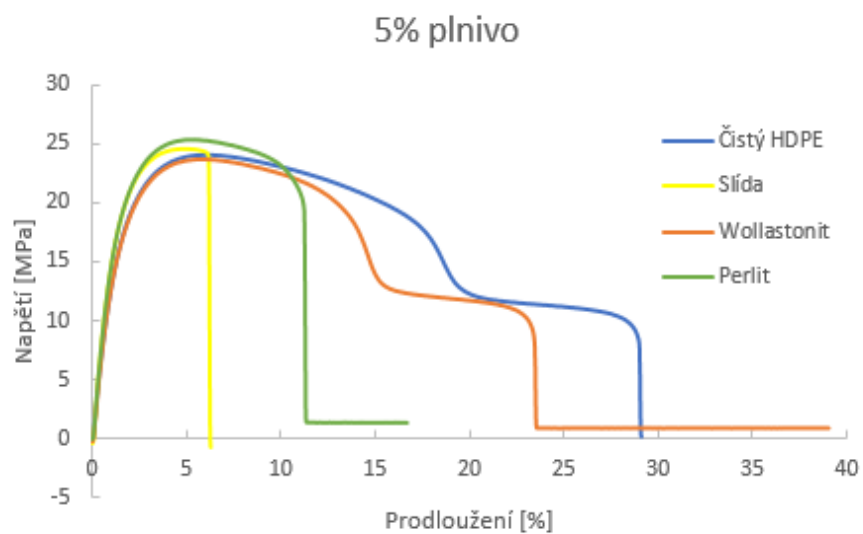
Grafy 4 ukazují záznam z průběhu tahové zkoušky při rychlosti 50 mm/min. Zde je vidět, jaký vliv má rychlost tahu na průběh napětí. Pomalejší rychlost umožní větší prodloužení materiálu v porovnání s vyššími rychlostmi deformací. V grafech 5 lze vidět ukázkou průběhu tahové zkoušky při rychlosti 100 mm/min. Celkové prodloužení materiálu se s větší rychlostí zmenšuje, materiál vykazuje průběh typický pro křehké materiály.

**Graf 4** – Ukázka průběhu tahové zkoušky při deformační rychlosti **50 mm/min**

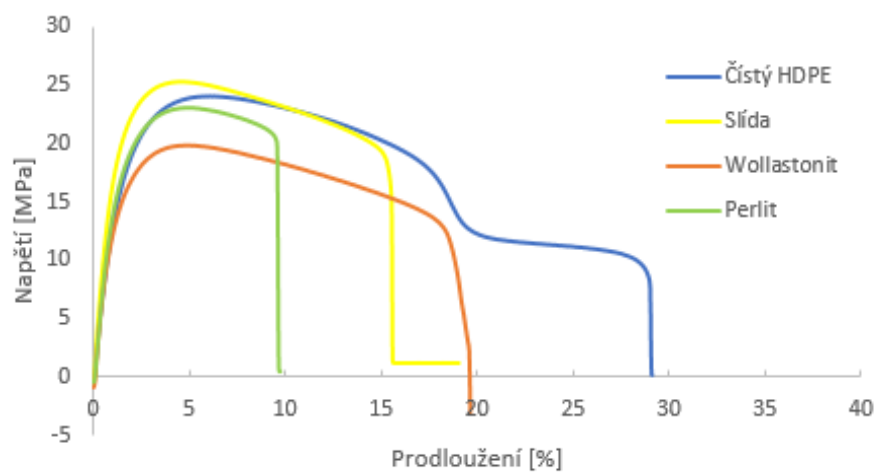




**Graf 5** – Ukázka průběhu tahové zkoušky při deformační rychlosti **100 mm/min**



### 15% plnivo



## 4.2. Vyhodnocení zkoušky rázové houževnatosti

**Tabulka 9** – Výsledky rázové houževnatosti polymerních nanokompozitů HDPE/minerální plnivo

	<b>HDPE/slída</b>	<b>HDPE/wollastonit</b>	<b>HDPE/perlit</b>
c (%)	Rázová houževnatost [kJ/m <sup>2</sup> ]		
0	4,25 ± 0,17	4,25 ± 0,17	4,25 ± 0,17
5	2,95 ± 0,38	3,55 ± 0,19	2,31 ± 0,06
10	2,73 ± 0,22	2,69 ± 0,20	2,40 ± 0,14
15	2,44 ± 0,14	3,02 ± 0,47	2,41 ± 0,25

Rázová houževnatost čistého HDPE je vyšší než u všech materiálů s nanoplínivem. Tím je nejodolnější vůči šíření trhliny, tzn. katastrofickému poškození vedoucímu k proražení vzorku.

Rázová houževnatost kompozitu HDPE/slída se postupně snižuje s rostoucí koncentrací plniva. Rázová houževnatost kompozitu HDPE/wollastonit je nejnižší při 10% plnění wollastonitu, vyšší hodnoty jsou u 5 a 15% plnění kompozitu. Kompozit HDPE/wollastonit má celkově v porovnání s ostatními plnivy nejvyšší houževnatost v rozmezí od 2,69- 3,55 kJ/m<sup>2</sup>. Rázová houževnatost se u HDPE/perlit postupně zvyšuje s rostoucí koncentrací, u 10 a 15% koncentrací plniv jsou hodnoty téměř stejné. Rozmezí hodnot houževnatosti HDPE/perlitu je nejnižší ze všech studovaných plniv.

Výsledky byly podrobeny analýzou rozptylu ANOVA (jednofaktorová) na hladině významnosti  $\alpha=0,05$ . Výsledky jsou shrnuty v tabulce 10. Z uvedených výsledků lze konstatovat, že všechny rozdíly mezi jednotlivými měřeními vzorky jsou statisticky významné, jelikož  $P<0,05$ .

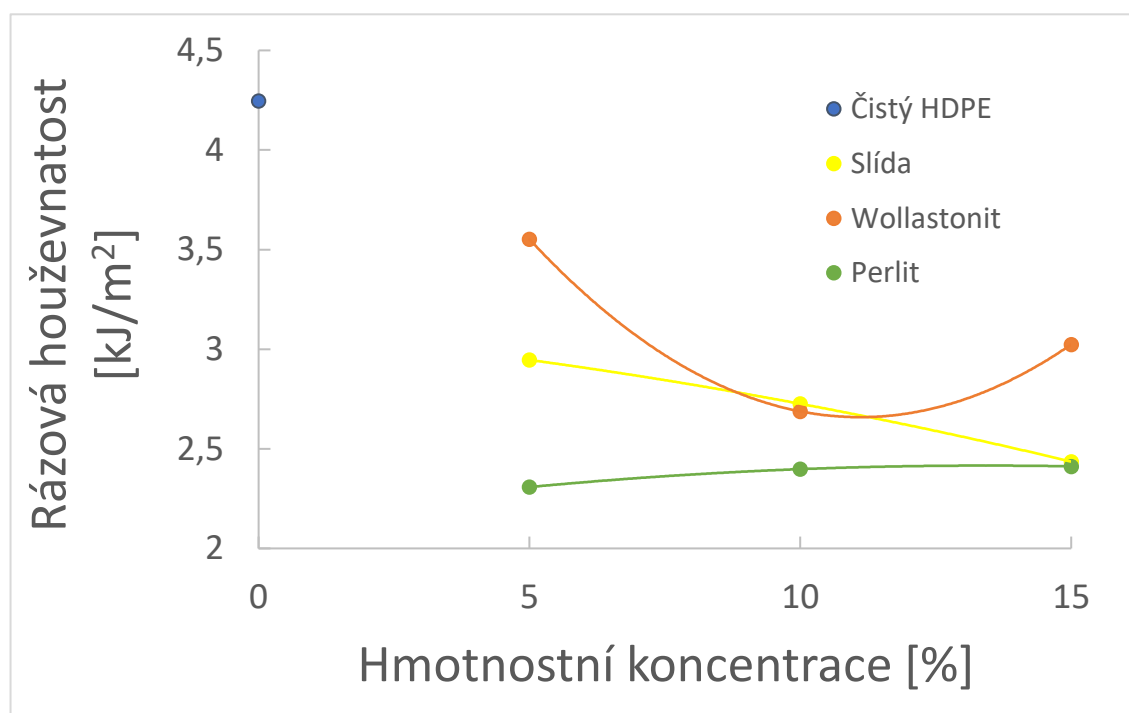
**Tabulka 10** – Výsledek testu ANOVA pro rázovou houževnatost metodou Charpy

<b>HDPE/slída</b>	<b>HDPE/wollastonit</b>	<b>HDPE/perlit</b>
Hodnota $P$ pro $\alpha = 0,05$		
$6,05 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$

#### 4.2.1. Závislost rázové houževnatosti na koncentraci

Nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti má čistý HDPE. K přiloženému grafu jsou vyexportovány polynomicke funkce třetího stupně. Kde  $y$  je rázová houževnatost,  $x$  je koncentrace přidaného minerálního nanoplňiva v polyethylenu

**Graf 6** – Závislost rázové houževnatosti na koncentraci.



$$\text{HDPE/slída: } y = -0,0014x^2 - 0,023x + 3,096$$

$$\text{HDPE/wollastonit: } y = 0,024x^2 - 0,5328x + 5,616$$

$$\text{HDPE/perlit: } y = -0,0015x^2 + 0,0408x + 2,142$$

### 4.3. Vyhodnocení měření povrchové energie

V tabulce 11 je uveden souhrn všech kontaktních úhlů mezi kapalinou (DIM, EG, voda) a kompozitem HDPE/plnivo. V tabulce 12 je souhrn naměřených, vypočítaných povrchových energií.

**Tabulka 11** – Souhrn naměřených kontaktních úhlů

Hmotnostní koncentrace [%]	DIM [°]	EG [°]	VODA [°]
Čistý HDPE [0 %]	51,54 ± 3,33	70,61 ± 1,30	106,62 ± 5,75
HDPE/slída			
5	54,60 ± 2,34	69,49 ± 4,86	103,66 ± 6,37
10	53,65 ± 1,15	76,63 ± 3,52	102,23 ± 6,27
15	52,84 ± 8,57	74,96 ± 3,77	95,23 ± 6,19
HDPE/wollastonit			
5	53,53 ± 3,60	80,80 ± 2,70	99,88 ± 5,86
10	52,16 ± 4,68	69,26 ± 3,65	88,07 ± 2,32
15	44,46 ± 1,92	73,88 ± 1,83	98,11 ± 4,04
HDPE/perlit			
5	55,09 ± 1,67	59,96 ± 2,13	77,32 ± 4,98
10	52,16 ± 4,68	69,26 ± 3,65	88,07 ± 2,32
15	51,30 ± 3,55	62,39 ± 3,92	84,87 ± 2,03

**Tabulka 12** – Výsledky měření povrchových energií

c (%)	HDPE/slída			HDPE/wollastonit			HDPE/perlit		
	SFE [mN/m]	Disperzní [mN/m]	Polární [mN/m]	SFE [mN/m]	Disperzní [mN/m]	Polární [mN/m]	SFE [mN/m]	Disperzní [mN/m]	Polární [mN/m]
0	33,88 ± 2,27	33,72 ± 2,09	0,15 ± 0,18	33,88 ± 2,27	33,72 ± 2,09	0,15 ± 0,18	33,88 ± 2,27	33,72 ± 2,09	0,15 ± 0,18
5	32,03 ± 14,23	31,75 ± 0,96	0,28 ± 0,27	31,87 ± 3,06	31,85 ± 2,95	0,02 ± 0,12	33,99 ± 3,45	31,22 ± 2,12	2,78 ± 1,33
10	32,22 ± 0,30	32,21 ± 0,27	0,01 ± 0,02	35,33 ± 2,13	35,17 ± 2,00	0,16 ± 0,13	33,18 ± 7,44	31,37 ± 5,87	1,81 ± 1,57
15	31,33 ± 5,62	31,10 ± 5,09	0,23 ± 0,53	37,16 ± 1,55	37,15 ± 1,51	0,01 ± 0,04	35,54 ± 4,57	32,80 ± 3,39	2,74 ± 1,18

Celková povrchová energie v sobě zahrnuje příspěvky disperzní a polární energie. Nižší celkovou povrchovou energii než čistý nemodifikovaný vzorek HDPE, má kompozit HDPE/slída, 5% HDPE/wollastonit a 10% HDPE/perlit. Nejvyšší celkovou povrchovou energii vykazuje 15% HDPE/wollastonit ( $37,16 \pm 1,55$ ) mN/m, který je také význačný tím, že má velmi nízkou hodnotu polárního příspěvku ( $0,01 \pm 0,04$ ) mN/m.

Nejvyšší hodnotu disperzní energie vykazuje čistý HDPE ( $33,72 \pm 2,09$ ) mN/m, za ním 15% HDPE/wollastonit ( $37,15 \pm 1,51$ ) mN/m. Nejvyšší hodnotu polární energie má 5% HDPE/perlit ( $2,78 \pm 1,33$ ) mN/m.

Povrchová energie se postupně zvyšuje se zvyšující se koncentrací plniva wollastonitu. U všech polymerních nanokompozitů převládá disperzní podíl nad polárním podílem, tudíž povrch nanokompozitů je značně nepolární.

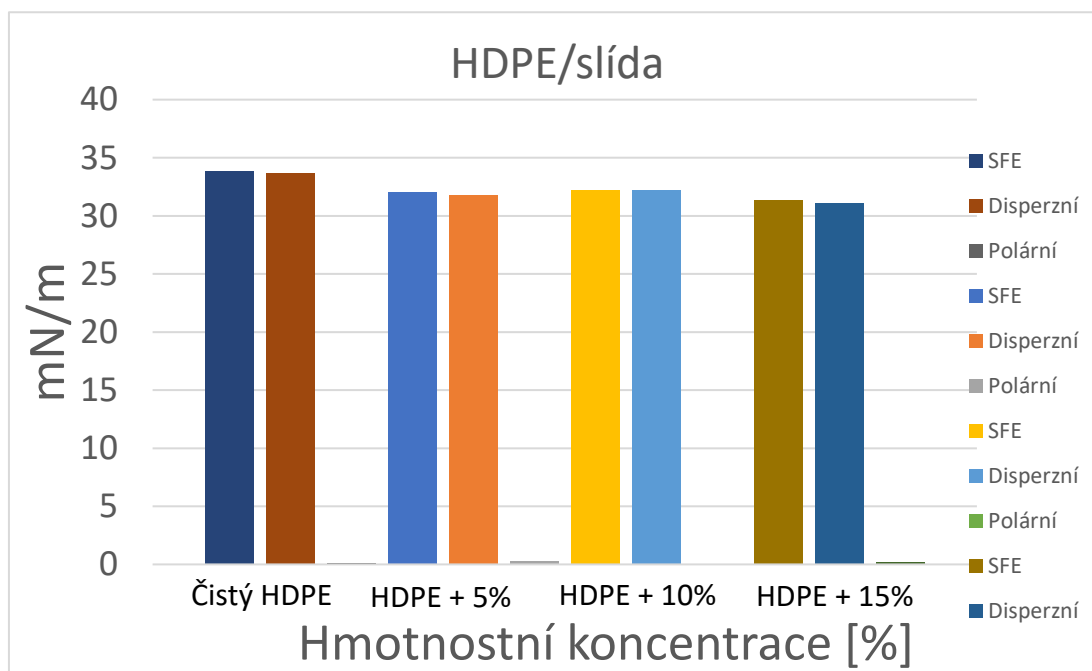


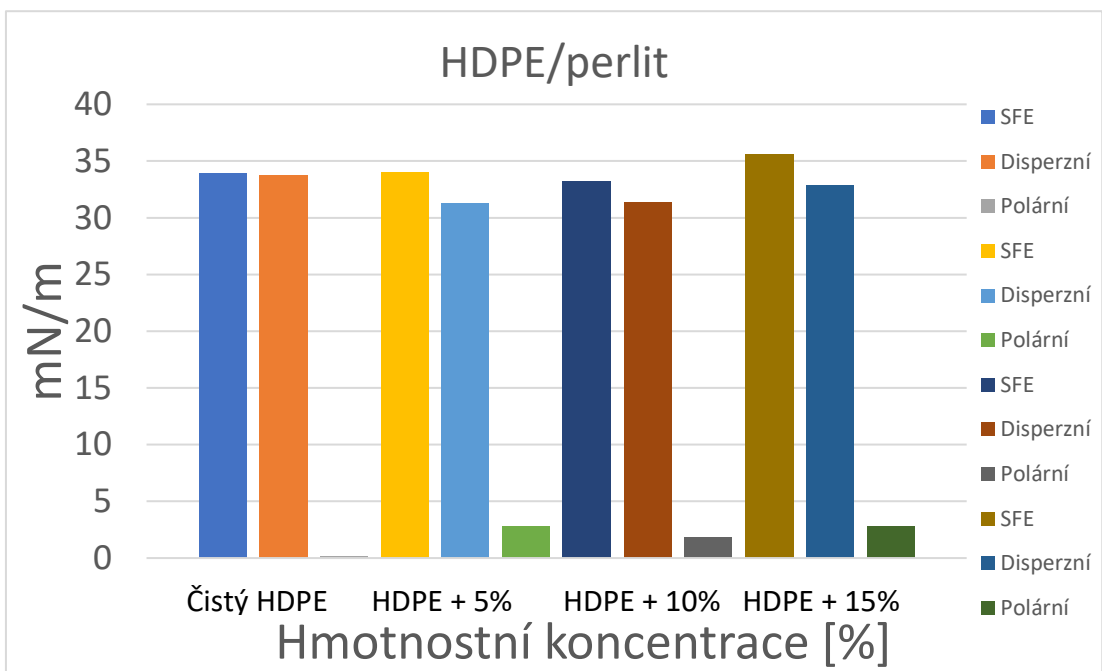
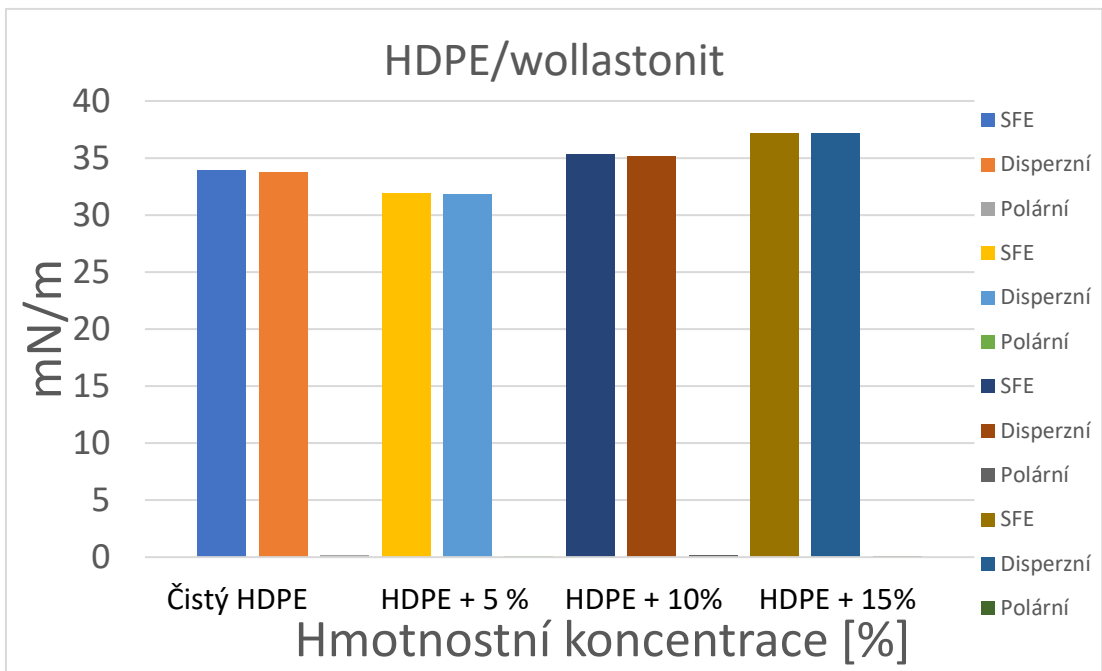
### 4.3.1. Graf měření povrchových energií

V grafu 7 jsou uvedeny pro porovnání hodnoty pro čistý HDPE.

Seřazení sloupců je vždy: zleva – celková povrchová energie; uprostřed – disperzní příspěvek, vpravo – polární příspěvek (viz legenda grafu). První tři sloupce v každém grafu udávají hodnoty pro čistý nemodifikovaný HDPE.

**Graf 7** – Porovnání povrchových energií nanokompozitů HDPE



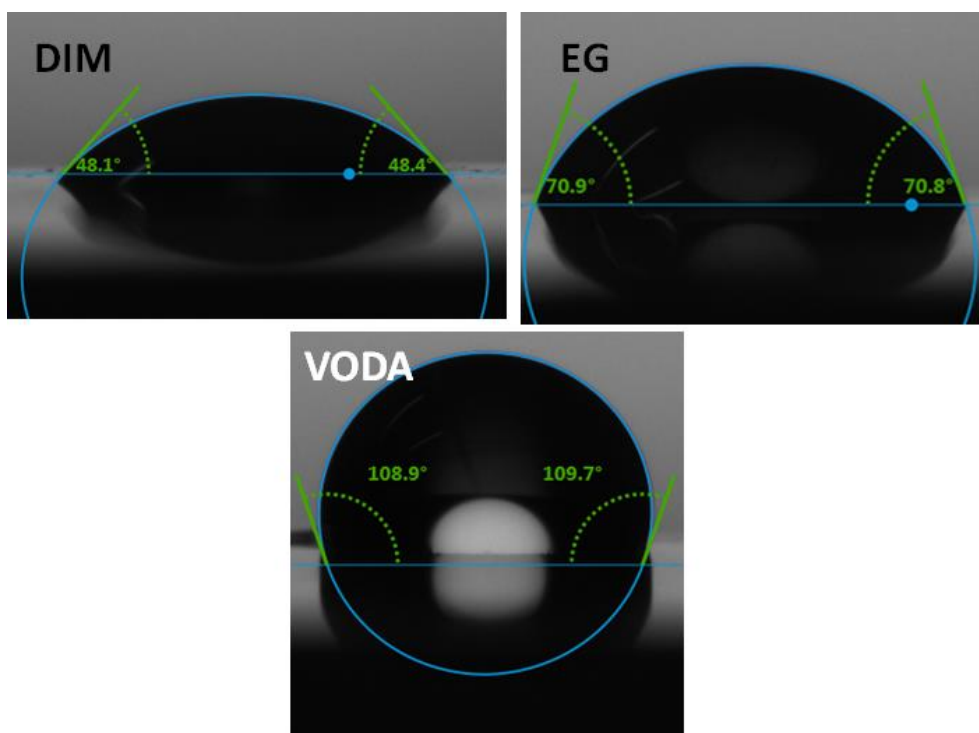


### 4.3.2. Vizualizace naměřených kontaktních úhlů

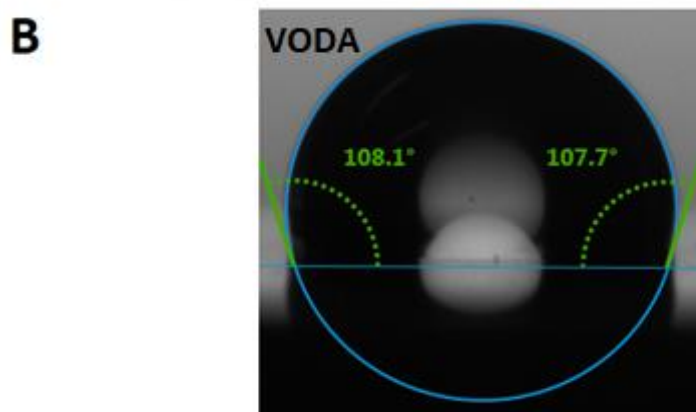
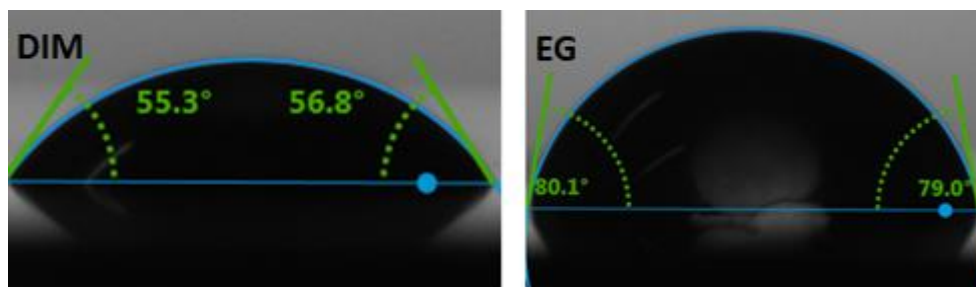
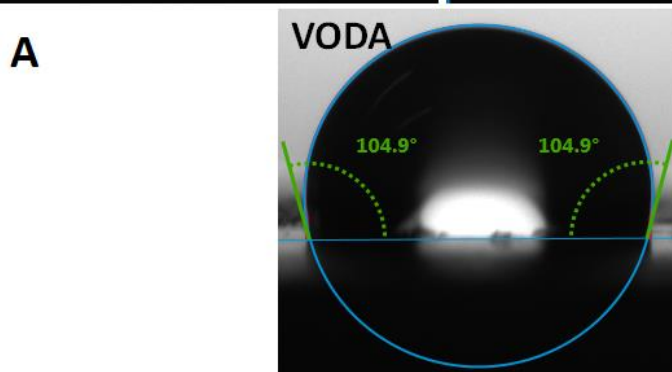
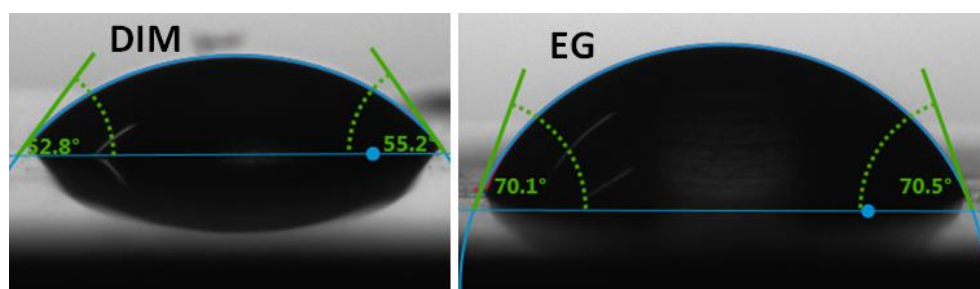
Na níže zobrazených fotografiích jsou naměřené kontaktní úhly čistého HDPE (bez plniva) a kompozitů HDPE/plnivo, vytvořené přes CCD kameru přístroje.

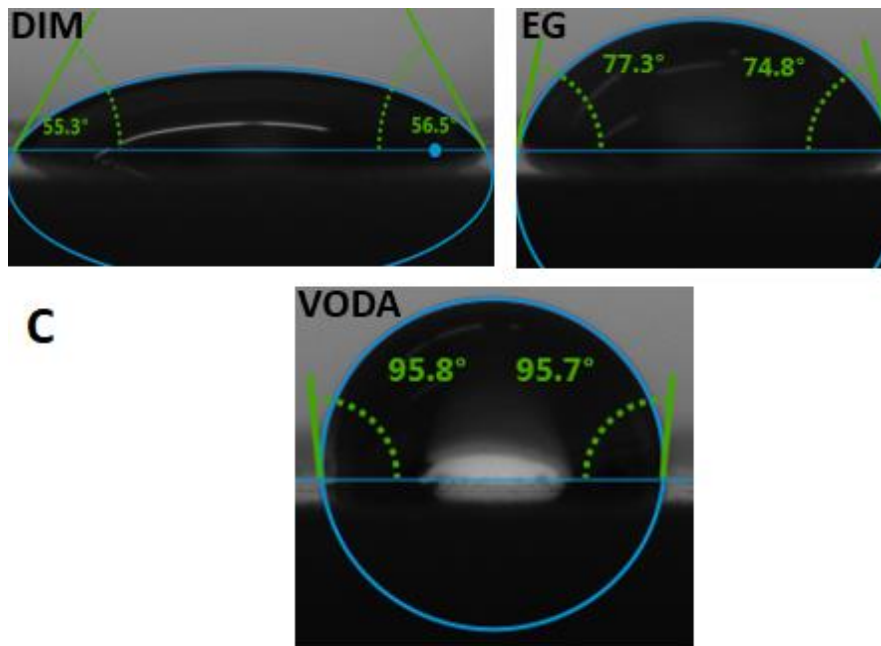
Kontaktní úhly jsou výsledkem tří fází. Jedná se o úhly kapalina – pevná látka – vzduch. Měřené kapaliny jsou DIM – diiodometan; EG – etylenglykol; a voda. Pevnou látkou je studovaný polymerní kompozit.

**Obrázek 26** – Ukázka vizualizace naměřených kontaktních úhlů **čistého HDPE**

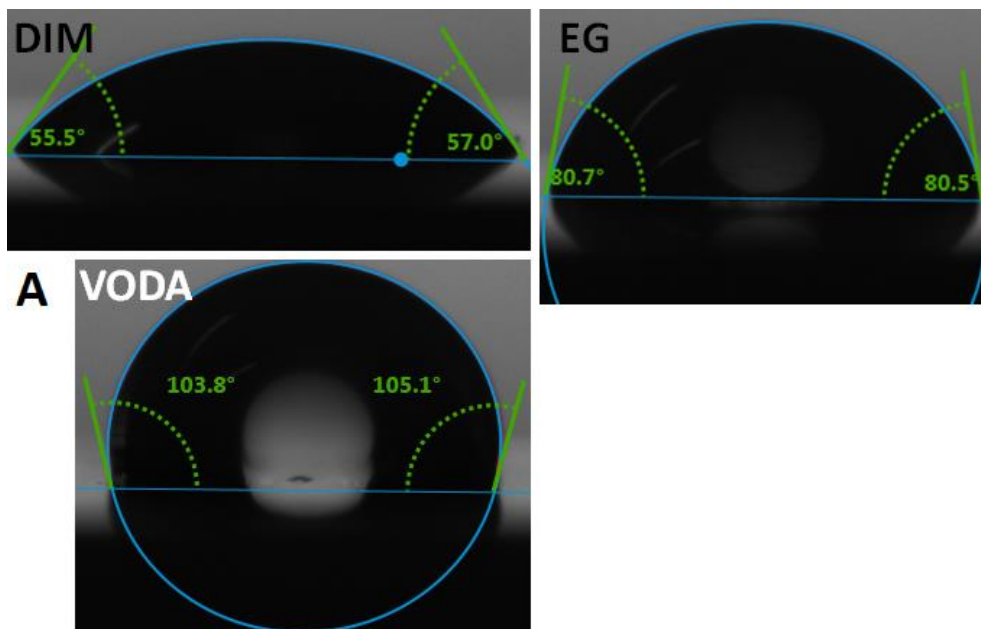


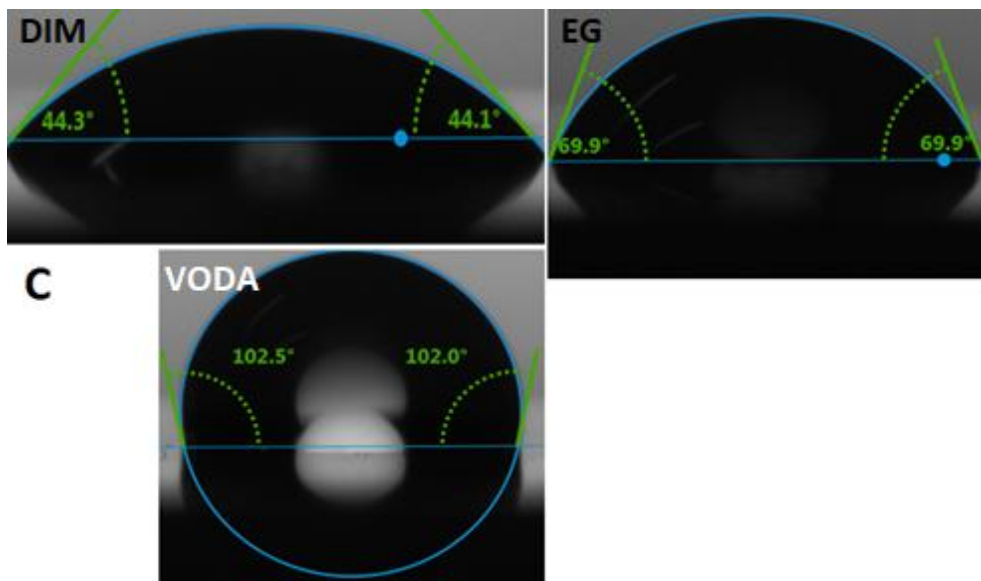
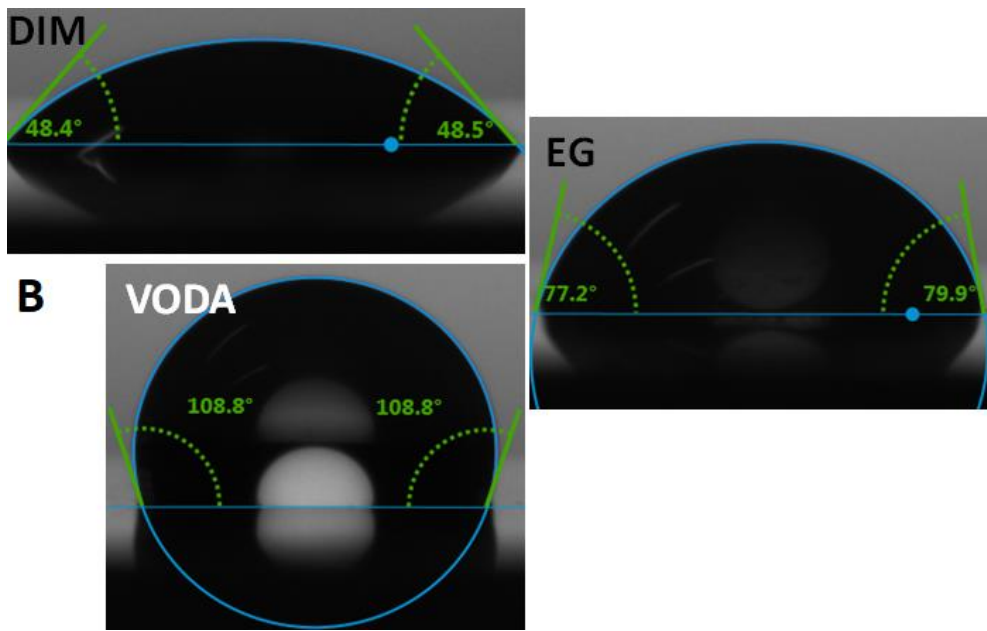
**Obrázek 27** – Ukázka vizualizace naměřených kontaktních úhlů kompozitu **HDPE/slída** –  
A) 5% HDPE/slída; B) 10% HDPE/slída; C) 15% HDPE/slída



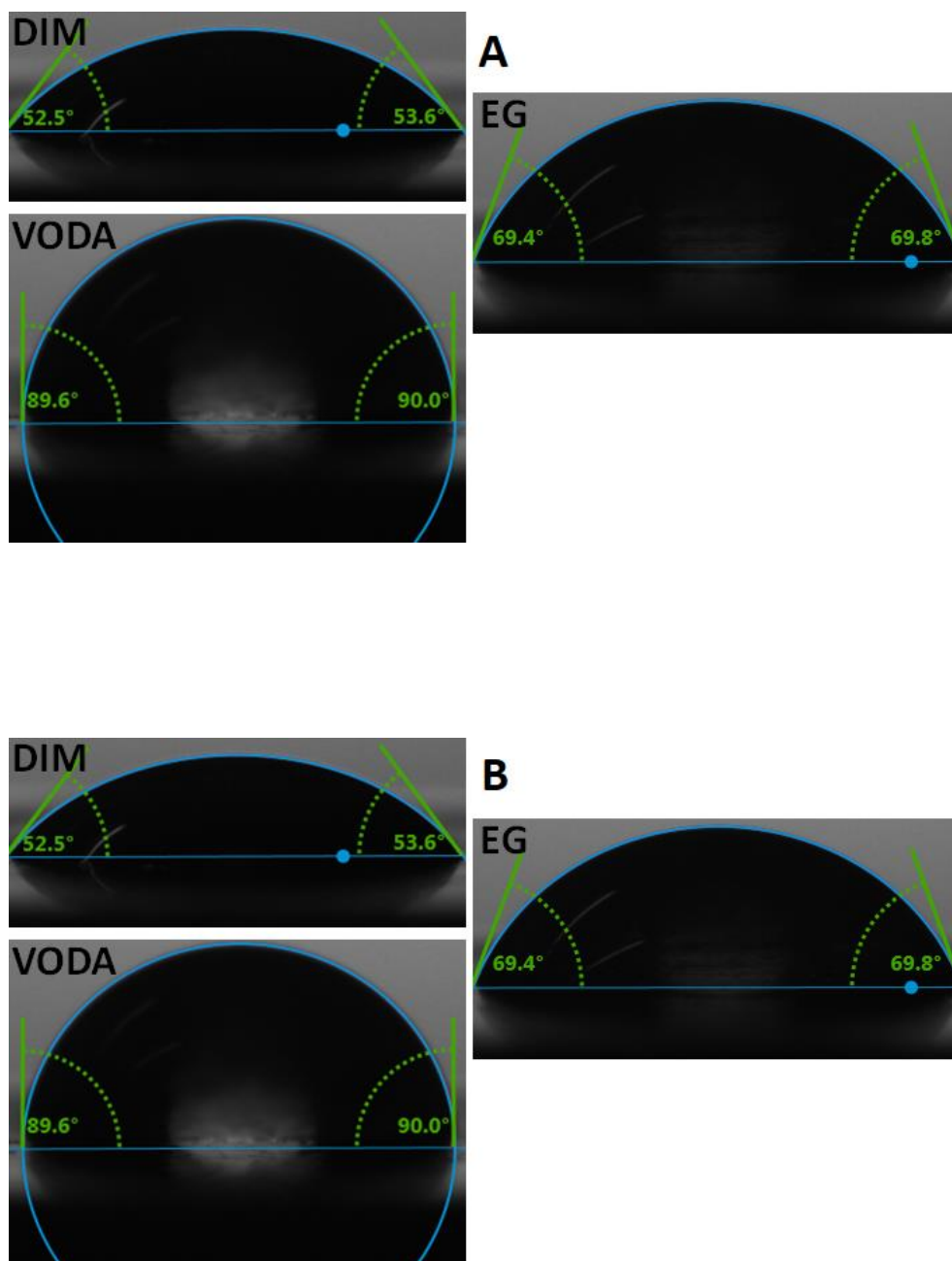


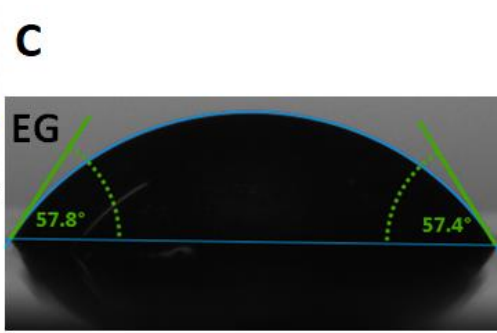
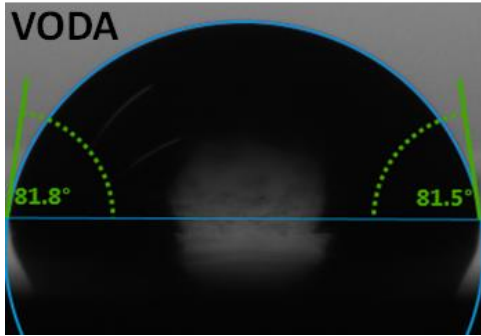
**Obrázek 28** – Ukázka vizualizace naměřených kontaktních úhlů kompozitu **HDPE/wollastonit** – A) 5% HDPE/wollastonit; B) 10% HDPE/wollastonit; C) 15% HDPE/wollastonit





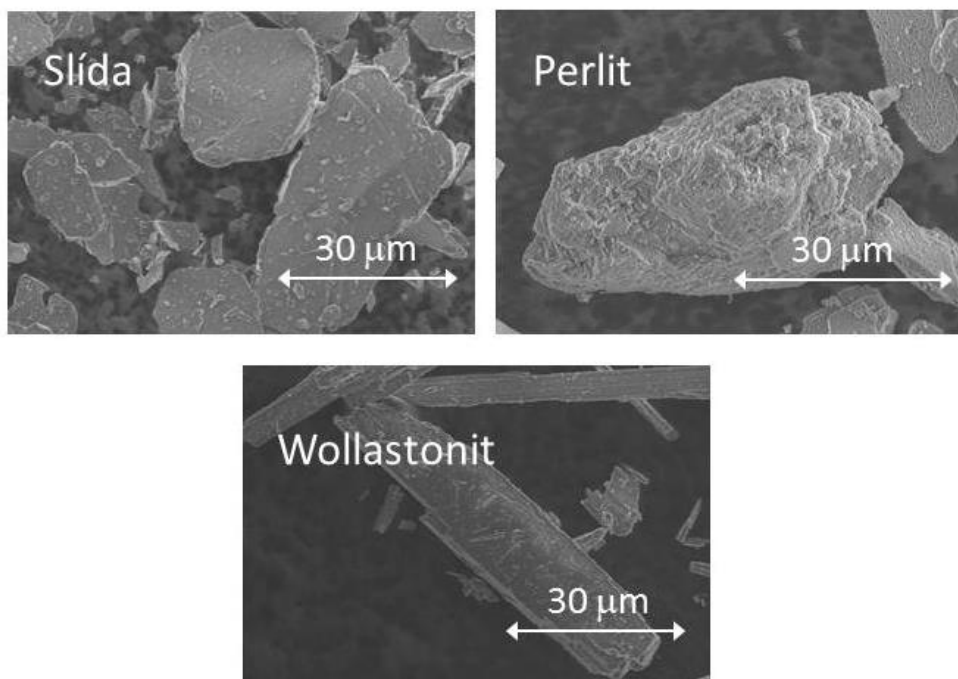
**Obrázek 29** – Ukázka vizualizace naměřených kontaktních úhlů kompozitu **HDPE/perlit** –  
A) 5% HDPE/perlit; B) 10% HDPE/perlit; C) 15% HDPE/perlit







#### 4.4. Skenovací elektronový mikroskop

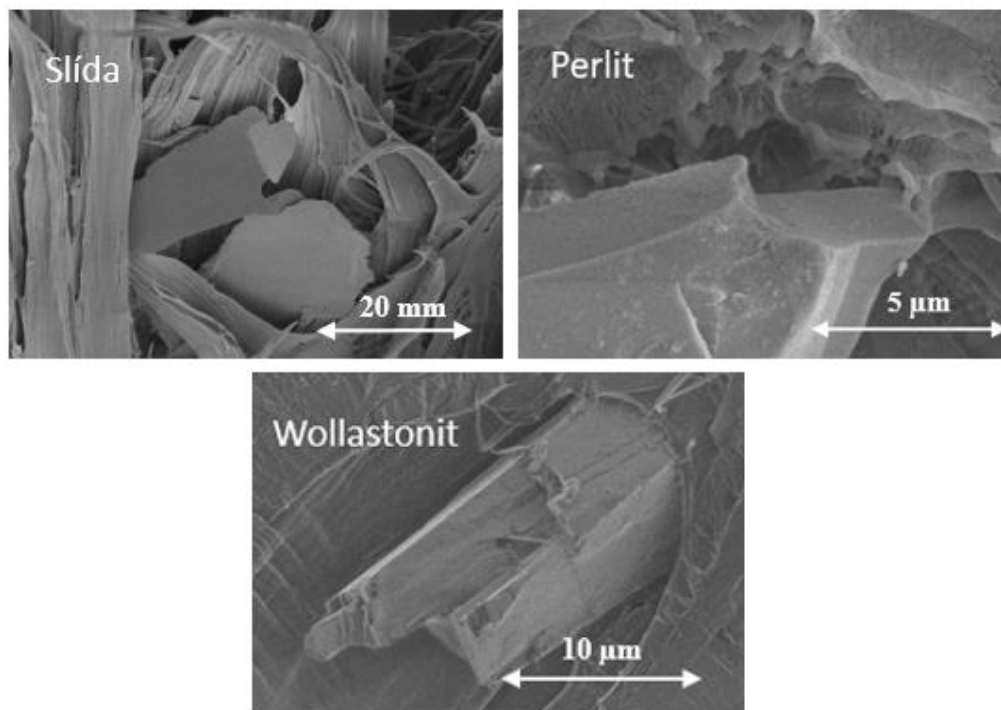


**Obrázek 30** – SEM snímky studovaných anorganických nanoplňiv použitých k modifikaci čistého HDPE vzorku

Morfologie použitých nanočástic byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. **Slída** je ve formě polydisperzních tenkých plátků. Velikosti částic slídy se pohybují v rozmezí 10–80 µm.

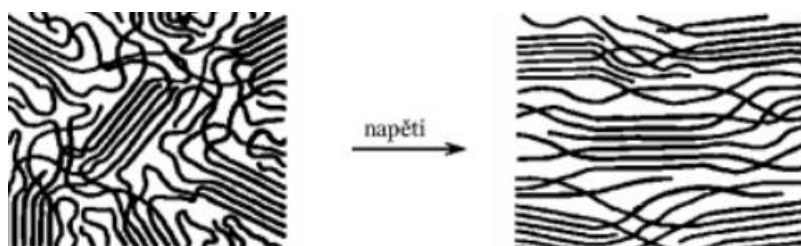
**Perlit** má různotvaré zastoupení. Je ve formě granulí, které mají pórovitý povrch. Délka částic perlitu je přibližně 60 µm. Tyto částičky mají relativně hrubý povrch.

Přidané částičky **wollastonitu** jsou ve tvaru prodloužených, tenkých tyčinek. Tvary o délce přibližně 200 µm a šířky 20 µm. Tyčinky jsou heterogenně rozptýleny v matrici.



**Obrázek 31** – SEM snímky anorganických plniv v matrici polymeru po provedení deformační tahové zkoušky

Snímky z Obrázku 31 byly pořízeny po tahové zkoušce, kdy byly polymerní kompozity deformovány jednoosým napětím. Po tahové zkoušce se u HDPE vykazují tenké dlouhí pásy, které se vyskytují poblíž vložené částice nano/mikro plniva.



**Obrázek 32** – Orientace polymerních makromolekul ve směru působícího napětí. Molekuly se orientují ve směru působící síly<sup>5</sup>

V případě studovaných minerálních plniv se objevuje slabá přilnavost (adheze) mezi plnivem a polymerní matricí. Je to charakteristické výskytem malých dutin kolem pozorovaných jednotlivých částic po jednoosé tahové zkoušce. Aplikací tahového napětí na polymer se vytvoří malé otvory v rovině kolmé na napětí, čímž vzniká počáteční trhlinka, poté dutina.

Malé dutiny se vyskytují nejčastěji na zlomových plochách vzniklých po deformační zkoušce, kde se na vnějším povrchu snáze vytvářejí pukliny, jelikož je tam orientace polymeru velmi nízká. Dutiny se posléze stabilizují úzkými prodlouženými vlákny orientovaného polymerního materiálu, které mezeru přitisknou a tím zabrání jejímu dalšímu zvětšování.

Dostatečně velká adheze neboli přitažlivost mezi polymerní matricí a plnivem je důležitá, při velmi malé adhezi nemusí být dosaženo zlepšení materiálových vlastností.

## 5. ZÁVĚR

Byl studován efekt přidávaných plniv do polymerní matrice HDPE. Anorganické minerály, slída, wollastonit, perlit, byly přidávány do polymerní matrice v obsahu 5, 10, 15 hmotnostních procent. Přidávaná plniva měnila mechanické vlastnosti materiálu, jako je Youngův modul pružnosti v tahu, prodloužení při přetržení a horní mez kluzu.

Vliv minerálních plniv na mechanické vlastnosti polymerního kompozitu je výrazný především v porovnání vlastností čistého HDPE. Youngův modul postupně zvyšuje trend se zvyšující se koncentrací minerálních plniv. Prodloužení při přetržení materiálu se pro všechny polymerní nanokompozity snižuje s tím, jak se zvyšuje hmotnostní procento plniva. Horní mez kluzu se zvyšuje jen pro plnivo slídu, pro minerály wollastonit a perlit se snižuje.

Soudružnost materiálů vůči vnějšímu mechanickému nárazu je ovlivněna mnoha faktory, jako je distribuce plniv v materiálu nebo experimentální prostředí. Charpyho zkouška určuje množství absorbované energie materiálem během tvorby trhliny. Nejvyšší rázovou houževnatost vykazuje čistý HDPE. Druhý v pořadí s nejvyšší hodnotou rázové houževnatosti je HDPE/wollastonit. Houževnatost HDPE/perlitu se zvyšuje s rostoucí koncentrací. Pro kompozit HDPE/slída rázová houževnatost klesá se zvyšujícím se procentem plnění, což způsobí snížení houževnatosti tohoto nanokompozitu.

Čistý nemodifikovaný polyethylen má nepolární povrch. Změna polaritativy materiálu po přidání nanočástic anorganických plniv se zjišťovala měřením celkové povrchové energie metodou rovnovážných kontaktních úhlů. Při měření celkové povrchové energie pomocí rovnovážného kontaktního úhlu bylo zjištěno, že HDPE/slída má celkově nižší hodnotu povrchové energie v porovnání s čistým HDPE. HDPE/wollastonit má povrchovou energii při 10 a 15% plnění vyšší než čistý HDPE, HDPE/perlit má povrchovou energii vyšší při plnění 5 a 15 %. Díky měření se zjistilo, že povrch všech měřených nanokompozitů zůstal nepolární.

Snímky SEM poskytují informace o dispergovatelnosti nanoplňiv, vnitřní struktury a o strukturních vadách. Skenovací elektronová analýza ploch zlomených částí ukazuje typické prodloužené úzké pásy. Dlouhí pásy jsou propojovány s dutinami vytvořenými kolem částic plniva.

## 6. SUMMARY

The effect of added fillers on the HDPE polymer matrix was studied. Inorganic minerals, mica, wollastonite, perlite were added to the polymer matrix at 5, 10 and 15 w.%. The added filler has changed mechanical properties of the material such as Young's modulus, elongation at break and upper yield stress.

The influence of mineral fillers on the mechanical properties of the polymer composite is significant in comparison the properties of pure HDPE. The Young's modulus gradually increases with the increasing concentration of fillers. The elongation at break of the material decreases for all polymeric nanocomposites with an increasing weight percentage of filler. The upper limit increases only for the mineral filler of mica, but decreases for perlite and wollastonite.

The compatibility of materials is influenced by many factors such as the distribution of fillers in the material or the experimental environment. Charpy's test determines the amount of energy absorbed by the material during fracture. Highest impact strength has a pure HDPE. The second one with the highest toughness value is HDPE/wollastonite. The toughness of HDPE/perlite increases with increasing concentration. For HDPE/mica, the impact strength decreases with the increasing percentage of filling, which reduces the toughness of this nanocomposite.

Pure unmodified polyethylene has a non-polar surface. The change in polarity of the material after addition of inorganic fillers was determined by measuring the total surface energy by the method of equilibrium contact angles. It has been found that HDPE/mica had a lower surface energy compared to pure HDPE. HDPE/wollastonite has a surface energy at 10 and 15 w.% higher than pure HPDE; HDPE/pearlite has a surface energy higher at 5 and 15 w.%. It was found that the surface of all nanocomposites had remained non-polar.

SEM images provide information about nanoparticle dispersion, internal structure, structural defects. SEM analysis of fractured areas shows typical elongated bands. These bands are connected with the cavities formed around the filler particles.

## 7. ZDROJE LITERATURY

- (1) Lapčík, L.; Raab, M. *Nauka O Materiálech II*, 2nd ed.; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Zlín, 2004.
- (2) Galli, P.; Vecellio, G. Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (3), 396–415.
- (3) Ducháček, V. *Polymery : Výroba, Vlastnosti, Zpracování, Použití*, 2nd ed.; Vydavatelství VŠCHT: Praha, 2006.
- (4) Feldman, D. Polymer History. *Des. Monomers Polym.* **2008**, *11* (1), 1–15.
- (5) Prokopová, I. *Makromolekulární Chemie*; VŠCHT Praha: Praha, 2007.
- (6) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed.; Wiley, 2006.
- (7) Fomin, V. A.; Guzeev, V. V. Biodegradable Polymers, Their Present State and Future Prospects. *Prog. Rubber Plast. Technol.* **2001**, *17* (3), 186–204.
- (8) European Plastics Converters. PlasticsEurope Association of Plastics Manufactures <http://www.plasticseurope.org/en>. (accessed Feb 5, 2018)
- (9) Mleziva, J.; Šňupárek, J. *Polymery: Výroba, Struktura, Vlastnosti a Použití*; Sobotáles: Praha, 2000.
- (10) Kern, M.; Lehmann, F. Influence of Surface Conditioning on Bonding to Polyetheretherketon (PEEK). *Dent. Mater.* **2012**, *28* (12), 1280–1283.
- (11) Gupta, R. K.; Mukhopadhyay, P. *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*; CRC Press, 2013.
- (12) Han, Z.; Fina, A. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (7), 914–944.
- (13) Camargo, Pedro Satyanarayana, K.; Wypych, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Mater. Res.* **2009**, *12* (1), 1-39.
- (14) Puffr, R.; Brož, J. Nanokompozity Polyamidů S Vrstevnatými Silikáty. *Chem. List.* **2010**, *104*, 138-146.
- (15) Azeredo, H. M. C. de. Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Food Res. Int.*

- 2009**, 42 (9), 1240–1253.
- (16) Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28 (1–2), 1–63.
- (17) Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolekules* **1997**, 30 (25), 7990–7999.
- (18) Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, 49 (15), 3187–3204.
- (19) Vávra, V. Mineralogie <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>. (accessed Jan 28, 2018)
- (20) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28 (11), 1539–1641.
- (21) Wang, L.; Liu, Y.; Liu, G. Hydrophobic Coating of Mica by Piranha Solution Activation, Silanization Grafting, and Copolymerization with Acrylate Monomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (25), 1–9.
- (22) Česká geologická služba. Geologická encyklopedie. <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?k=rej> (accessed Feb 12, 2018)
- (23) Chatterjee, A.; Khobragade, P. S.; Mishra, S. Physicomechanical Properties of Wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>)/styrene Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132 (47), 1–11.
- (24) KATEDRA MINERALÓGIE A PETROLÓGIE. Atlas magnetických hornin <http://www.atlas-hornin.sk/sk/home>. (accessed Feb 10, 2018)
- (25) Rabbani, M.; Haghverdi, M.; Heidari-Golafzani, M.; Rahimi, R.; Javaheri Kachousangi, M. Preparation of a New Adsorbent Expanded perlite@ZnO@reduced Graphene Oxide for the Synergistic Photocatalytic–adsorption Removal of Organic Pollutants. *New J. Chem.* **2017**, 41 (16), 8011–8015.
- (26) Mikel, L. Strojirenství - Engineering <http://www.strojirenstvi.wz.cz/index.php>. (accessed Jan 15, 2018)
- (27) ČVUT, *Modulus of Elasticity*; 2005. [http://tpm.fsv.cvut.cz/student/subject\\_detail.php?id\\_subject=30](http://tpm.fsv.cvut.cz/student/subject_detail.php?id_subject=30) (accessed Feb 22, 2018)
- (28) Schulze, D. *Powders and Bulk Solids - Behavior, Characterization, Storage and Flow*;

- Springer, 2007.
- (29) Vojtěch, D. *Materiály a Jejich Mezní Stav*, 1.; VŠCHT Praha: Praha, 2010.
  - (30) Gajdošíková, R.; Lapčíková, B.; Lapčík, L. Surface Phenomena and Wetting of Porous Solids. *Phys. Chem. Indian J.* **2011**, 6 (3), 146–162.
  - (31) Bartovská, L.; Šišková, M. *Fyzikální Chemie Povrchů a Koloidních Soustav*, 6th ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2010.
  - (32) KRÜSS. Advancing Your Surface Science <https://www.kruss-scientific.com>. (accessed Mar 1, 2018)
  - (33) Żenkiewicz, M. Methods for the Calculation of Surface Free Energy of Solids. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2007**, 24 (1), 137–145.
  - (34) Kubínek, R.; Šafářová, K.; Vůjtek, M. *Elektronová Mikroskopie*, 1st ed.; Univerzita Palackého v Olomouci: Olomouc, 2011.
  - (35) Schatten, H. *Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences*; Cambridge University Press: Cambridge, 2012.
  - (36) Karlík, M. Transmisní Elektronová Mikroskopie: Pohled Do Nitra Materiálů. *Československý časopis pro fyziku* 2005, 55, 9
  - (37) Soubusta, J. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html). (accessed Mar 8, 2018)
  - (38) Shimadzu Corporation. Shimadzu <https://www.shimadzu.com/products/index.html> (accessed Mar 12, 2018)



## 8. PŘÍLOHY

### 8.1. ANOVA, tahová zkouška, 50 mm/min

- YOUNGŮV MODUL

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
Faktor							Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	3277	655,4	2289,3			Sloupec 1	5	3277	655,4	2289,3		
Sloupec 2	5	4928	985,6	5247,3			Sloupec 2	5	5024	1004,8	1857,7		
Sloupec 3	5	5889	1177,8	26884,2			Sloupec 3	5	5890	1178	870		
Sloupec 4	5	7810	1562	9570			Sloupec 4	5	5950	1190	12150		
ANOVA							ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	215086	3	716935,3	65,18957	3,45E-09	3,238872	Mezi výběry	931787	3	310595,7	72,3704	1,59E-09	3,238872
Všechny výběry	175963,2	16	10997,7				Všechny výběry	68668	16	4291,75			
Celkem	2326769	19					Celkem	1000455	19				

**HDPE/perlit****Faktor**

<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
Sloupec 1	5	4784	956,8	5895,7
Sloupec 2	5	5880	1176	380
Sloupec 3	5	6160	1232	1320
Sloupec 4	5	6420	1284	1430

**ANOVA**

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	310434,4	3	103478,1	45,85933	4,41E-08	3,238872
Všechny výběry	36102,8	16	2256,425			
Celkem	346537,2	19				

• **PRODLOUŽENÍ**

<b>HDPE/slída</b>							<b>HDPE/wollastonit</b>						
<b>Faktor</b>							<b>Faktor</b>						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	665,1	133,02	837,287			Sloupec 1	5	665,1	133,02	837,287		
Sloupec 2	5	681,4	136,28	96,757			Sloupec 2	5	1184,4	236,88	12362,83		
Sloupec 3	5	432	86,4	625,14			Sloupec 3	5	624,7	124,94	92,013		
Sloupec 4	5	149,8	29,96	56,078			Sloupec 4	5	220,7	44,14	129,168		
<b>ANOVA</b>							<b>ANOVA</b>						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	37228,56	3	12409,52	30,7306	7,12E-07	3,23887	Mezi výběry	93699,69	3	31233,23	9,308559	0,00085	3,238872
Všechny výběry	6461,04	16	403,815				Všechny výběry	53685,18	16	3355,324			
Celkem	43689,6	19					Celkem	147384,9	19				

**HDPE/perlit**

Faktor

<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
Sloupec 1	5	1176,8	235,36	3412,388
Sloupec 2	5	176,8	35,36	22,343
Sloupec 3	5	109,8	21,96	11,513
Sloupec 4	5	106,7	21,34	3,153

ANOVA

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	164650,8	3	54883,59	63,64428	4,12E-09	3,238872
Všechny výběry	13797,59	16	862,3493			
Celkem	178448,4	19				

- **HORNÍ MEZ KLUZU**

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
Faktor							Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	4485	897	307,5			Sloupec 1	5	4485	897	307,5		
Sloupec 2	5	4645	929	283			Sloupec 2	5	4250	850	76,5		
Sloupec 3	5	4685	937	336,5			Sloupec 3	5	4324	864,8	134,2		
Sloupec 4	5	4672	934,4	863,8			Sloupec 4	5	4288	857,6	67,3		
ANOVA							ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	5153,35	3	1717,783	3,836907	0,030322	3,238872	Mezi výběry	6408,55	3	2136,183	14,59391	7,67E-05	3,238872
Všechny výběry	7163,2	16	447,7				Všechny výběry	2342	16	146,375			
Celkem	12316,5	19					Celkem	8750,5	19				

### HDPE/perlit

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	4389	877,8	324,2		
Sloupec 2	5	4518	903,6	85,8		
Sloupec 3	5	4256	851,2	104,2		
Sloupec 4	5	4296	859,2	85,2		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	8125,35	3	2708,45	18,07441	2,17E-05	3,238872
Všechny výběry	2397,6	16	149,85			
Celkem	10522,95	19				

## 8.2. ANOVA, tahová zkouška, 100 mm/min

- YOUNGŮV MODUL

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
Faktor							Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	4942	988,4	3199,3			Sloupec 1	5	4942	988,4	3199,3		
Sloupec 2	5	5142	1028,4	9846,8			Sloupec 2	5	5074	1014,8	17495,2		
Sloupec 3	5	5243	1048,6	30778,8			Sloupec 3	5	5303	1060,6	15156,8		
Sloupec 4	5	7640	1528	16720			Sloupec 4	5	5890	1178	5720		
ANOVA							ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	970281	3	323427	21,36774	7,67E-06	3,238872	Mezi výběry	105465,8	3	35155,25	3,382646	0,044222	3,238872
Všechny výběry	242179,6	16	15136,23				Všechny výběry	166285,2	16	10392,83			
Celkem	1212461	19					Celkem	271751	19				

### HDPE/perlit

#### Faktor

<i>Výběř</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
Sloupec 1	5	4817	963,4	1099,8
Sloupec 2	5	5770	1154	2480
Sloupec 3	5	6320	1264	5080
Sloupec 4	5	6600	1320	2150

#### ANOVA

<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	370805,4	3	123601,8	45,73694	4,5E-08	3,238872
Všechny výběry	43239,2	16	2702,45			
Celkem	414044,6	19				



• **PRODLOUŽENÍ**

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
Faktor							Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	279,3	55,86	462,368			Sloupec 1	5	279,3	55,86	462,368		
Sloupec 2	5	278,4	55,68	32,757			Sloupec 2	5	340,3	68,06	20,518		
Sloupec 3	5	141	28,2	246,34			Sloupec 3	5	270,2	54,04	150,883		
Sloupec 4	5	97,2	19,44	8,548			Sloupec 4	5	186,7	37,34	29,488		
ANOVA							ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	5295,938	3	1765,313	9,414837	0,000804	3,238872	Mezi výběry	2392,89	3	797,6298	4,810382	0,014213	3,238872
Všechny výběry	3000,05	2	187,503				Všechny výběry	2653,02	8	165,814			
		16	3						5045,91				
Celkem	8295,99	19					Celkem	8	19				

### HDPE/perlit

Faktor						
<i>Výběř</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	326,2	65,24	82,573		
Sloupec 2	5	176,8	35,36	22,343		
Sloupec 3	5	109,8	21,96	11,513		
Sloupec 4	5	106,7	21,34	3,153		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	6337,11	3	2112,37	70,65845	1,9E-09	3,238872
Všechny výběry	478,328	16	29,8955			
Celkem	6815,438	19				

- **HORNÍ MEZ KLUZU**

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
<b>Faktor</b>							<b>Faktor</b>						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	4730	946	205,5			Sloupec 1	5	4730	946	205,5		
Sloupec 2	5	4914	982,8	138,2			Sloupec 2	5	4610	922	118		
Sloupec 3	5	4925	985	1053			Sloupec 3	5	4570	914	58,5		
Sloupec 4	5	5059	1011,8	269,2			Sloupec 4	5	4497	899,4	16,3		
<b>ANOVA</b>							<b>ANOVA</b>						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	10961,2	3	3653,733	8,772996	0,001135	3,238872	Mezi výběry	5699,35	3	1899,783	19,07892	1,56E-05	3,238872
Všechny výběry	6663,6	16	416,475				Všechny výběry	1593,2	16	99,575			
Celkem	17624,8	19					Celkem	7292,55	19				

HDPE/perlit						
Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	4647	929,4	131,3		
Sloupec 2	5	4760	952	44		
Sloupec 3	5	4472	894,4	17,3		
Sloupec 4	5	4470	894	181,5		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	12088,55	3	4029,517	43,08491	6,87E-08	3,238872
Všechny výběry	1496,4	16	93,525			
Celkem	13584,95	19				

### 8.3. ANOVA, rázová houževnatost

HDPE/slída							HDPE/wollastonit						
Faktor							Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>			<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
				0,0353			Sloupec 1	5	21,23	4,246	0,03533		
Sloupec 1	5	21,23	4,246	3			Sloupec 2	5	17,76	3,552	0,04432		
Sloupec 2	5	14,73	2,946	0,17793			Sloupec 3	5	13,44	2,688	0,05187		
Sloupec 3	5	13,63	2,726	0,05773			Sloupec 4	5	15,12	3,024	0,27633		
Sloupec 4	5	12,18	2,436	0,02038									
ANOVA							ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>	<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	9,58637	3	3,195458	43,86805	6,049E-08	3,23887	Mezi výběry	6,925575	3	2,308525	22,64092	5,31E-06	3,238872
Všechny výběry	1,16548	16	0,07284				Všechny výběry	1,6314	16	0,10196			
Celkem	10,7518	19					Celkem	8,55697	5				

### HDPE/perlit

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
Sloupec 1	5	21,23	4,246	0,03533		
Sloupec 2	5	11,54	2,308	0,00397		
Sloupec 3	5	11,99	2,398	0,02332		
Sloupec 4	5	12,06	2,412	0,07702		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	13,19202	3	4,39734	125,9621885	2,4297E-11	3,238871517
Všechny výběry	0,55856	16	0,03491			
Celkem	13,75058	19				