

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

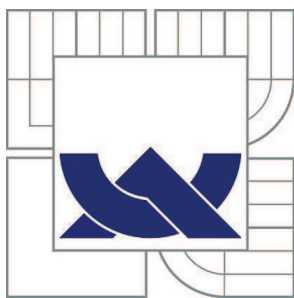
CÍLENÁ PŘÍPRAVA KOMPOZITU NA BÁZI PP + ANORGANICKÉ  
MIKRO RESP. NANO ANORGANICKÉ PLNIVO S RŮZNOU ADHEZNÍ  
MEZIVRSTVOU.

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

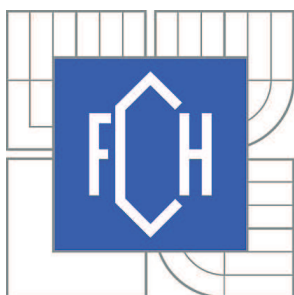
Bc. JULIE DOMBKOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# CÍLENÁ PŘÍPRAVA KOMPOZITU NA BÁZI PP + ANORGANICKÉ MIKRO RESP. NANO ANORGANICKÉ PLNIVO S RŮZNOU ADHEZNÍ MEZIVRSTVOU.

TARGETED PREPARATION OF COMPOSITE BASED ON PP WITH INORGANIC MICRO-, OR  
NANOFILLER WITH DIFFERENT ADHESIVE  
INTERLAYER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JULIE DOMBKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. EVA NEZBEDOVÁ, CSc.

BRNO 2012



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0649/2011</b>	Akademický rok: <b>2011/2012</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Julie Dombková</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.</b>	
Konzultanti:	RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.	

### Název diplomové práce:

Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické mikro resp. nano anorganické plnivo s různou adhezní mezivrstvou.

### Zadání diplomové práce:

Studovat vliv adhezní vrstvy na lomově mechanické vlastnosti kompozitu PP + anorganické plnivo  
Konfrontace výsledků struktura versus krátkodobé mechanické vlastnosti  
Konfrontace výsledků struktura versus vybrané dlouhodobé mechanické vlastnosti

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Julie Dombková  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 15.1.2012

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá studiem kompozitu PP a částicového plniva, konkrétně jako částicové plnivo byl použit komerčně dostupný  $\text{CaCO}_3$  (SOCAL 31). Cílem práce bylo nalezení nových postupů a technologií povrchové úpravy plniva z důvodů zajištění lepších užitečných vlastností kompozitních materiálů. K povrchovému ošetření plniva byl využit plazmový výboj za atmosférického tlaku. Plnivo bylo dále analyzováno pomocí sedimentační analýzy, turbidimetrie, infračervené mikroskopie (FT-IR), rentgenové difrakční analýzy (XRD), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce. Kompozity s různým objemovým podílem plniva byly připraveny v PIB a poté studovány krátkodobými testy.

Dále byl studován vliv adhezivní vrstvy na lomově mechanické vlastnosti připraveného kompozitu. Vzhledem k experimentální náročnosti nebylo možné realizovat dlouhodobé mechanické vlastnosti.

## **ABSTRACT**

The diploma thesis studies composite of PP and filler particle. As a particle filler was used commercially available  $\text{CaCO}_3$  (SOCAL 31). The submitted thesis had a goal to find new approaches and technologies of filler surface treatment in order to improve properties of composite materials. The plasma discharge behind static pressure was used for the surface treatment of the fillers. These fillers were afterwards analyzed by using of sedimentation analysis, turbidimetry, infra-red spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction analysis (XRD), scan electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy and particle size distribution by laser diffraction.

The composites with various volume parts of the fillers were prepared in PIB and studied by short-time tests.

Furthermore, the influence of an adhesive layer on fracture mechanical properties of prepared composite was study. Regarding to experimental demand, there was not possible to realize long-term mechanical properties.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kompozit, PP, částicové plnivo, vlastnosti, struktura, povrchová úprava, adhezivní vrstva, bariérový výboj.

## **KEYWORDS**

Composite, PP, particles, properties, structure, surface treatment, adhesive layer, barrier discharge.

DOMBKOVÁ, J. *Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické plnivo resp. nano anorganické plnivo s různou adhezní mezivrstvou*. Brno, 2012. 58 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, ústav Chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis

## DECLARATION

*I declare that the diploma thesis has been worked out by myself and that all the quotations from the used literary sources are accurate and complete. The content of the diploma thesis is the property of the Faculty of Chemistry of Brno University of Technology and all commercial uses are allowed only if approved by both the supervisor and the dean of the Faculty of Chemistry, VUT.*

.....  
student`s signature

*Velmi ráda bych poděkovala doc. Ing. Evě Nezbedové, CSc. z Polymer Institute Brno za cenné rady při vedení této práce a za konzultace a nápady RNDr. Ladislavu Pospíšilovi, CSc.*

*Dále bych ráda poděkovala i ostatním zaměstnancům Polymer Institute Brno za odborné vedení a konzultace.*

*Také bych ráda poděkovala Dr. Ralfu Lachovi za umožněné měření na univerzitě v Merseburgu, fakultě aplikovaných věd.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Polypropylen</b> .....	<b>9</b>
2.1.1	Historie polypropylenu .....	9
2.1.2	Stereospecifita .....	9
2.1.3	Takticita polymerního řetězce .....	10
2.1.4	Stereoizomery .....	10
2.1.4.1	Ataktický polypropylen .....	10
2.1.4.2	Izotaktický polypropylen .....	10
2.1.4.3	Syndiotaktický polypropylen .....	11
2.1.5	Vlivy na vlastnosti polypropylenu (Molekulární struktura) .....	11
2.1.5.1	Stereochemie .....	11
2.1.5.2	Molekulová hmotnost a index toku taveniny .....	12
2.1.5.3	Distribuce molekulové hmotnosti .....	13
2.1.5.4	Měrná elektrická vodivost a chemická odolnost .....	14
<b>2.2</b>	<b>Charakteristika plniva</b> .....	<b>14</b>
2.2.1	Mechanické vlastnosti plniva .....	15
2.2.2	Tepelné vlastnosti plniva .....	15
2.2.3	Morfologie částic .....	15
2.2.4	Uhlíčan vápenatý .....	16
2.2.5	Charakteristika povrchu .....	17
2.2.5.1	Mezifázová vrstva .....	18
2.2.5.2	Adheze a povrchové úpravy CaCO <sub>3</sub> .....	18
2.2.6	Morfologie a vlastnosti polymeru plněného částicemi .....	19
2.2.6.1	Segregace .....	20
2.2.6.2	Agregáty .....	20
2.2.6.3	Orientace .....	21
2.2.6.4	Nano versus mikro plniva .....	21
<b>2.3</b>	<b>Zkoušky mechanických vlastností plastů</b> .....	<b>22</b>
2.3.1	Krátkodobé zkoušky mechanických vlastností .....	22
2.3.1.1	Zkouška tahem .....	22
2.3.1.2	Rázové zkoušky .....	22
2.3.2	Dlouhodobé zkoušky mechanických vlastností .....	24
2.3.2.1	Zkoušky tečení (creep) .....	24
2.3.2.2	Zkouška relaxace .....	25
<b>2.4</b>	<b>Plazma</b> .....	<b>25</b>
2.4.1	Definice plazmatu .....	25
2.4.2	Rozdělení plazmatu .....	25

2.4.3	Plazmochemická modifikace povrchů .....	25
2.4.4	Dielektrický bariérový výboj .....	26
2.4.4.1	Objemový bariérový výboj (volume discharge – VD).....	26
2.4.4.2	Povrchový výboj (surface discharge – SD).....	26
2.4.4.3	Koplanární výboj (coplanar discharge – CD) .....	27
<b>3</b>	<b>CÍL PRÁCE .....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Specifikace použitých chemikálií a materiálů .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Ošetření uhlíkatu vápenatého .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Příprava zkušebních těles .....</b>	<b>29</b>
4.3.1	Příprava kompozitu vstřikováním .....	30
<b>4.4</b>	<b>Metody k charakterizaci materiálu .....</b>	<b>31</b>
4.4.1	Infračervená spektroskopie (FTIR) .....	31
4.4.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	31
4.4.3	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	32
4.4.4	Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	32
4.4.5	Měření distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce .....	32
4.4.6	Turbidimetrie.....	33
4.4.7	Tahová zkouška.....	33
4.4.8	Rázová zkouška.....	35
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Opracování plniva CaCO<sub>3</sub> plazmatem.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2</b>	<b>Turbidimetrie .....</b>	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>FTIR analýza částic plniva CaCO<sub>3</sub>.....</b>	<b>38</b>
<b>5.4</b>	<b>Rentgenová difrakční analýza částic plniva CaCO<sub>3</sub> .....</b>	<b>39</b>
<b>5.5</b>	<b>Měření distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce.....</b>	<b>39</b>
<b>5.6</b>	<b>Hodnocení struktury připravených kompozitů.....</b>	<b>43</b>
<b>5.7</b>	<b>Hodnocení mechanických vlastností připravených kompozitů .....</b>	<b>45</b>
5.7.1	Tahová zkouška.....	45
5.7.2	Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy .....	48
5.7.2.1	Neinstrumentovaná zkouška .....	48
5.7.2.2	Instrumentovaná zkouška .....	51
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>59</b>

<b>7</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>60</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>62</b>



## 1 ÚVOD

Od roku 1954, kdy profesor Gulio Natta připravil isotaktický polypropylen (PP), prošel tento polymer obrovským vývojem, který pokračuje i v dnešní době.

Polypropylen je jeden z nejdůležitějších komoditních polymerů a široce se využívá v technických aplikacích. Vzhledem k jeho dobré zpracovatelnosti, relativně vysokým mechanickým vlastnostem, recyklovatelnosti a nízkým nákladům si polypropylen našel uplatnění nejprve ve spotřebním průmyslu, s nižšími technickými nároky na výrobky a se zlepšením materiálových charakteristik pronikal do oblasti techniky náročných výrobků, např. v automobilovém průmyslu. Nicméně díky svému nízkému modulu, špatné odolnosti proti nárazu, zejména v extrémních podmínkách, například mrazu, nebo vysoké rychlosti deformace je užitečnost polypropylenu stále omezená. Úkolem chemického inženýrství je zlepšit tyto vlastnosti.

Nanokompozity přitahují pozornost oblasti výzkumu i zájmy trhu, jelikož poskytují široký potenciál pro zlepšení vlastností. [1]

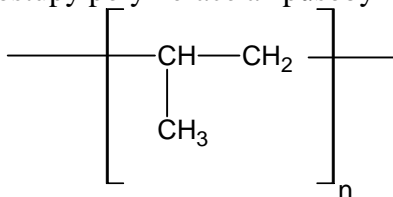
Pokud je polypropylen zesílen pomocí vláken nebo plniva, potom může nahradit i technické termoplasty jako jsou PC a ABS. Uhlíčitan vápenatý je jedním z nejprodávanějších plniv do polypropylenu. Polypropylen v kombinaci s uhlíčitanem vápenatým je levný a může být použit i při vysokém zatížení. Tyto levné materiály způsobují zvýšenou spotřebu na trhu. Například v roce 1986 bylo spotřebováno více než 170 000 tun/rok PP/CaCO<sub>3</sub>, v roce 2003 byla spotřeba 600 000 tun/rok. [2]

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polypropylen

Polypropylen (Obr. 1) je jeden z nejdůležitějších komoditních polymerů a široce se využívá v technických aplikacích. Vzhledem k jeho dobré zpracovatelnosti, relativně vysokým mechanickým vlastnostem, recyklovatelnosti a nízkým nákladům, si polypropylen našel uplatnění v domácnosti a při výrobě obalů i v automobilovém průmyslu. [1]

Výsledkem výzkumu je lepší porozumění vztahům mezi strukturou a vlastnostmi polypropylenu, ale i vylepšené postupy polymerace a způsoby zpracování. [3]



Obr. 1: Strukturální vzorec polypropylenu.

#### 2.1.1 Historie polypropylenu

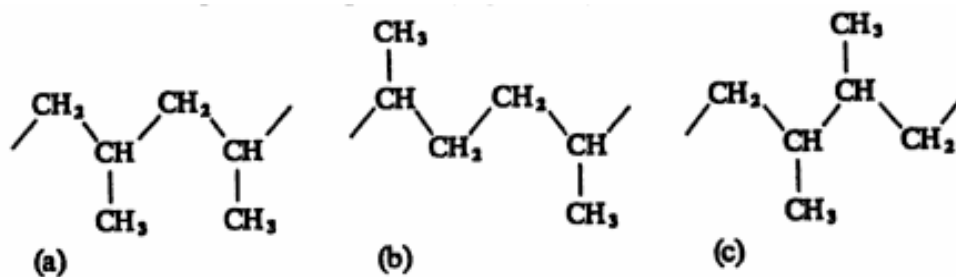
Polypropylen byl poprvé polymerován Bertholotem v roce 1869 při reakci s koncentrovanou kyselinou sírovou. Výsledný viskózní olej při pokojové teplotě nevykazoval zajímavé vlastnosti pro průmyslové aplikace. [11]

Počátkem padesátých let Karl Ziegler studoval možnosti syntézy organokovových sloučenin, přitom zjistil, že přítomnost organokovových sloučenin na bázi hliníku (například trialkylaluminia) a titanu donutí ethylen k rychlé polymeraci při nízkém tlaku [4]. Poté Giulio Natta na Polytechnickém Institutu v Miláně prokázal, že  $\text{TiCl}_3$  nebo  $\text{VCl}_3$  s alkylaluminiovým katalyzátorem poskytuje účinný katalytický systém pro polymeraci propylenu na semikrystalický polypropylen [5]. V roce 1963 si oba chemici rozdělili Nobelovu cenu za chemii [4].

#### 2.1.2 Stereospecifita

Při použití Ziegler-Nattovy nebo metallocenových katalyzátorů je polymerizační reakce vysoce specifická. Molekuly propylenu se k polymernímu řetězci připojují pouze v určité orientaci, v závislosti na chemické a krystalové struktuře, katalyzátoru a pravidelně se opakující trojrozměrné struktuře v polymerním řetězci. Molekuly polypropylenu jsou přidávány na hlavní řetězec polymeru, který díky tomu roste, a nikoli na jednu z methylové skupiny připojené na střídavé atomy uhlíku, které by vedlo k větvení. [6]

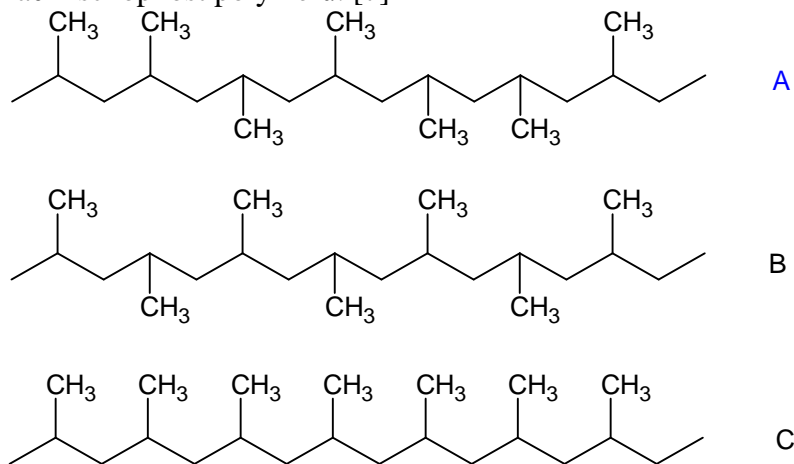
Molekuly polypropylenu jsou obvykle spojeny sekvencí hlava-pata (Obr. 2 A), která udává chemickou pravidelnost řetězce polypropylenu. Výskyt hlava-hlava (Obr. 2 B) a pata-pata (Obr. 2 C) způsobuje chemické poruchy v řetězci. [11]



Obr. 2: Sekvence hlava-pata(a), hlava-hlava (b), pata-pata(c) [11].

### 2.1.3 Takticitá polymerního řetězce

Z hlediska geometrického uspořádání molekulárního řetězce, kdy je kritériem poloha postranních substituentů na asymetrickém uhlíku, rozdělují se polymery na tři odlišné typy. Ataktické (Obr. 3A), se zcela nahodilými polohami postranních substituentů, syndiotaktické (Obr. 3B) s pravidelným střídáním substituentů a izotaktické (Obr. 3C) se substituenty umístěnými na jedné straně vzhledem k asymetrickému uhlíku. Takticitá řetězce podstatně ovlivňuje krystalizační schopnost polymerů. [7]



Obr. 3: Schéma znázornění stereochemické konfigurace polypropylenu.

### 2.1.4 Stereoizomery

#### 2.1.4.1 Ataktický polypropylen

Ataktický polypropylen byl původně vedlejším produktem izotaktického polypropylenu. V nových technologiích však již neodpadá, a proto je pro uspokojení poptávky záměrně vyráběn.

Tento polypropylen se využívá pro výrobu lepidel, k izolaci elektrických kabelů i jako přísada do živičných povrchů vozovek. Dále je surovinou pro výrobu chlorovaného polypropylenu, který se používá jako lakařské pojivo pro chemicky odolné nátěry místo chlorkaučuku. [8]

#### 2.1.4.2 Izotaktický polypropylen

Izotaktický polypropylen má díky své pravidelně se opakující struktuře vysoký stupeň krystalinity. [6]

V praxi je podstatné, aby podíl izotaktické složky byl vyšší než 90% a pro zvláknování vyšší než 95%. Jelikož podíl ataktické polymeru snižuje teplotu tání a zhoršuje mechanické vlastnosti, odstraňuje se extrakcí uhlovodíkem. [8]

### 2.1.4.3 Syndiotaktický polypropylen

Syndiotaktický polypropylen se pro své horší vlastnosti a náročnější syntézu neprosadil [8]. V dnešní době se vyrábí pomocí Metallocenových katalyzátorů. Tato výroba umožňuje vyrábět polypropylen s vysokou průzračností. [6]

Tab. 1: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [8].

Vlastnost	Ataktický	Izotaktický	Syndiotaktický
Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	0,85-0,90	0,92-0,94	0,80-0,91
Bod tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	nemá	165	135
Pevnost	velmi nízká	vysoká	střední
Rozpustnost v uhlovodíku při $20^{\circ}\text{C}$	vysoká	nerozpouští se	střední

### 2.1.5 Vlivy na vlastnosti polypropylenu (Molekulární struktura)

Molekulární strukturou se rozumí uspořádání makromolekul z hlediska velikosti a její distribuce, větvení, hustoty sítě a vzájemného uspořádání opakujících se konstitučních jednotek [7]. Struktura a stereochemie ovlivňují vlastnosti polypropylenu.

#### 2.1.5.1 Stereochemie

Díky struktuře má izotaktický polypropylen nejvyšší krystalinitu, což vede k dobrým mechanickým vlastnostem jako je tuhost a pevnost v tahu. Syndiotaktický polypropylen má menší tuhost než izotaktický, ale má lepší rázovou pevnost a průzračnost. Vzhledem ke své nepravidelné struktuře má ataktický polypropylen nízkou krystalinitu. Jedná se o amorfni materiál používaný hlavně pro výrobu lepidla a střešní dehet. [6] Zvýšení množství ataktického polypropylenu v izotaktickém má za následek zvýšení rázové houževnatosti a snižuje mechanické vlastnosti, odolnost proti rozpouštědlům a kvalitu barev. [8]

Polypropylen má obecně vlivem sterické interakce postranních methylových skupin vyšší pevnost a vyšší moduly než polyethylen [6].

Tab. 2: Vliv atakticity na vlastnosti polypropylenu [6].

Vlastnosti	Růst ataktického podílu	Vlastnosti	Růst ataktického podílu
Tuhost	Snížení	Zákal folie	Snížení
Moduly	Snížení	Blokování folií	Zvýšení
Pevnost	Snížení	Odolnost proti UV záření	Zvýšení
Odolnost nárazu při pokojové teplotě	Zvýšení	Rozpustnost	Zvýšení
Roztažnost	Zvýšení	Obecné optické vlastnosti	Zvýšení
Prodloužení	Zvýšení	Teplota tání	Snížení
Odolnost vůči dlouhodobému tepelnému namáhání	Snížení	Teplo tání	Snížení
Teplota tepelné deformace	Snížení	Teplota krystalizace	Snížení

### 2.1.5.2 Molekulová hmotnost a index toku taveniny

Molární hmotnost  $M$  patří k nejvýznamnějším strukturním vlastnostem polymerů. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek. Pokud má mít makromolekula nějakou mechanickou pevnost, musí se její polymerační stupeň (počet merů v makromolekule) pohybovat minimálně v rozmezí od 40 do 80. Polymery jsou tvořeny makromolekulami o různé velikosti  $M$ , jsou tedy polydisperzní. Distribuci  $M$  stanovujeme staticky a z této distribuce lze vypočítat střední hodnotu molekulové hmotnosti. Distribuci lze znázornit distribuční křivkou, což je závislost podílu (hmotnostního zlomku) polymeru od dané velikosti makromolekuly na jeho molekulové hmotnosti. [9]

Čím delší je polypropylenový řetězec, tím vyšší bude molekulová hmotnost polymeru. Průměrná molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 220 000 až 700 000 g.mol<sup>-1</sup>. Index toku taveniny (MFI) bývá od méně než 0,3g/10min. až do více než 1 000 g/10min. Index toku taveniny je nepřímo úměrný průměrné molekulové hmotnosti což znamená, že vysoký index toku taveniny má za následek nižší molekulovou hmotnost. [6]

Molekulová hmotnost lze vypočítat na základě znalostí typu monomeru a koncových skupin řetězce. Homopolymery polypropylenu jsou řetězce složené pouze z propylenových segmentů [-CH<sub>2</sub> – CH (CH<sub>3</sub>)-]<sub>n</sub>.

Molekulové hmotnosti se rozdělují podle jejich velikosti na:

a) číselný průměr molekulové hmotnosti značený  $\bar{M}_n$  definovaný dle rovnice:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i \cdot M_i, \text{ kde } n_i \text{ je stupeň polymerace.}$$

b) hmotnostní průměr molekulové hmotnosti  $\bar{M}_w$ , který je definován podle rovnice:

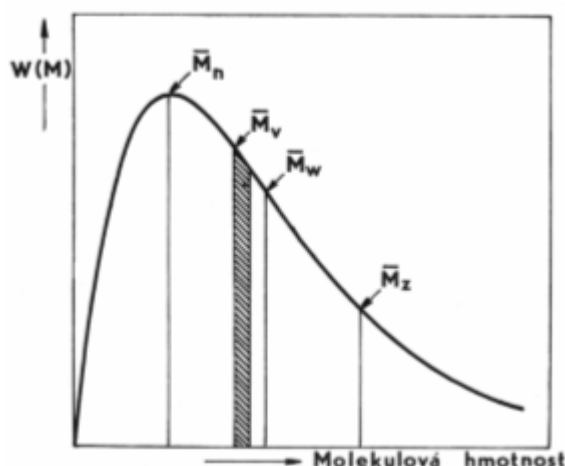
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \sum_i w_i \cdot M_i, \text{ kde } w_i \text{ je hmotnostní frakce molekul s molekulovou}$$

hmotností  $M_i$ .

c) průměr molekulových hmotností daný rovnicí:

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

Polymer, který má stejné molekulové hmotnosti tj. že  $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$  jsou identické, by byl monodisperzní. Obvyklejší je situace, kde molekulové hmotnosti nejsou stejné a platí, že  $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ . [11]



Obr. 4: Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru [10].

### 2.1.5.3 Distribuce molekulové hmotnosti

Polymery jsou obvykle směsí makromolekul s různou délkou řetězce, jelikož délka volně narůstajícího řetězce je ovlivněna procesy náhodného typu. Zastoupení různě velkých makromolekul v polymerním vzorku lze charakterizovat jako distribuci molekulových hmotností (MWD). [10]

MWD je úzká, pokud je většina řetězců stejné délky a široká, mají-li řetězce délku odlišnou. Distribuce molekulových hmotností je dána jako poměr hmotnostní a číselné průměrné molekulové hmotnosti ( $M_w/M_n$ ) a nachází se v rozsahu od 2,1 do 11,0. [6]

Tab. 3: Vliv změny indexu toku taveniny, indexu izotakticity a stupně polydisperzity na užitečné vlastnosti polypropylenu (+ růst, – pokles, 0 bez vlivu) [8].

Vlastnosti	Žádoucí tendence	Potřebná změna		
		Indexu toku taveniny	Indexu izotakticity	Stupně polydisperzity
Tuhost	+	+	+	+
Tvrдость	+	+	+	+
Teplota měknutí	+	+	+	+
Mez pevnosti v tahu	+	+	+	–
Tažnost	+	–	–	–
Rázová houževnatost	+	–	–	–
Teplota křehnutí	–	–	–	0
Permeabilita	–	+	+	+

#### 2.1.5.4 Měrná elektrická vodivost a chemická odolnost

Elektrony v kovalentních vazbách organických molekul nejsou schopny se pohybovat přes materiál a v důsledku toho mají špatné vodivé vlastnosti [6].

Polypropylen má v podstatě nepolární strukturu, takže vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Pro elektrickou vodivost se do polypropylenu přidávají saze, které mají dobrou vodivost. [8]

Díky nepolární struktuře je polypropylen rozpustný pouze v nepolárních rozpouštědlech, a tímto je odolný proti polárním chemikáliím, jako jsou mýdla a detergenty [6]. Polypropylen botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Při teplotě 90 °C se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících. [8]

## 2.2 Charakteristika plniva

Původní role plniva spočívala v nahrazení dražšího polymeru, a tedy snížení ceny bez významného ovlivnění vlastností. S postupem času bylo zjištěno, že plněné polymery mají daleko významnější roli než pouze náhrada části polymerní fáze. Zjistilo se, že použitím plniv lze zlepšit tuhost, zvýšit tepelnou vodivost, snížit hořlavost a zvýšit odolnost proti šíření lomu.

Plněné polymery jsou na rozdíl od vláknových kompozitů většinou makroskopicky izotropní, a proto mají vlastnosti nezávislé na směru.

Výhodou plniva je nízká hustota (1 000 až 2 000 kg.m<sup>-3</sup>) v porovnání s ocelí (7 800 kg.m<sup>-3</sup>), relativně nízká cena, vnitřní barvitelnost, odolnost proti kyselinám a řadě organických rozpouštědel. [12]

Plniva mohou být rozděleny na dva typy – reaktivní a inertní. Reaktivní plniva budou reagovat se svým okolím. Příkladem lze uvést gibsit (hydroxid hlinitý), který reaguje s kyselinami i alkáliemi. Hydroxid hlinitý ztrácí okolo 200 °C svou krystalickou vodu, a díky

tomu se využívá jako retardér hoření. Silikátové minerály (kaolin, mastek, slída, křemen) jsou prakticky inertní, pokud nejsou vystaveny velmi silným kyselinám nebo alkáliím. Uhličitanové a hydroxidové minerály jsou velmi reaktivní v kyselinách. [13]

### 2.2.1 Mechanické vlastnosti plniva

Pečlivým výběrem plniva a tvaru jeho částic můžeme vylepšit mechanické vlastnosti, jako jsou rázová houževnatost a modul pružnosti. Vlákna jako například wollastonit především zlepšuje modul pružnosti, zatímco uhličitan vápenatý, který má tvar krychle vylepšuje jak modul pružnosti, tak rázovou houževnatost. [14]

### 2.2.2 Tepelné vlastnosti plniva

Pomineme-li speciální případy změn fází a rozkladu, pak hlavní tepelné vlastnosti jsou měrné teplo, tepelná vodivost a koeficient tepelné roztažnosti.

Měrné teplo je definováno jako množství tepla, které je potřeba k ohřátí jednoho kilogramu látky o jeden 1 Kelvin v jednotkách  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ . Většina anorganických plniv má podobné měrné teplo jako polymery.

Tepelná vodivost je dána součinem tepelné vodivosti. Je definována jako množství tepla, které musí za jednotku času projít tělesem, aby na jednotkovou délku byl jednotkový teplotní spád. Jednotka je  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ .

Minerální plniva mají tepelnou vodivost asi dvacetkrát vyšší než polymery, proto jsou plněné polymery vodivější než čisté. [13, 14]

Tepelná roztažnost je jev, při kterém se po odebrání/dodání tepla tělesu změní délka tělesa. Většina látek se při zahřívání rozpíná. Koeficient tepelné roztažnosti bývá udáván v jednotkách  $K^{-1}$ .

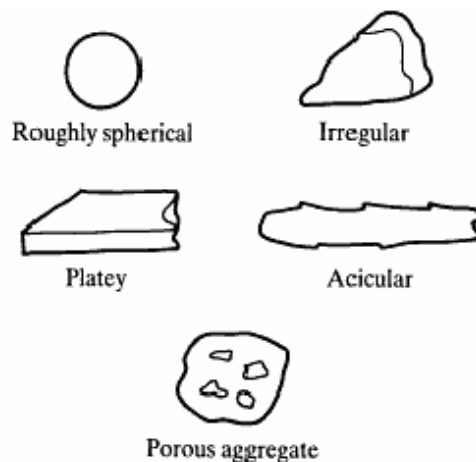
Koeficient tepelné roztažnosti u polymeru bývá řádově vyšší než u minerálních plniv. Z tohoto důvodu mají plněné kompozity nižší teplotní roztažnost oproti čistým polymerům. Některé plniva mohou mít negativní koeficient teplotní roztažnosti a jejich použití se uplatňuje pro výrobu kompozitů s nulovou expanzí. [13]

### 2.2.3 Morfologie částic

Tvar částic ovlivňuje tuhost a tvrdost kompozitu, tok taveniny, pevnost, houževnatost a hladkost povrchu.

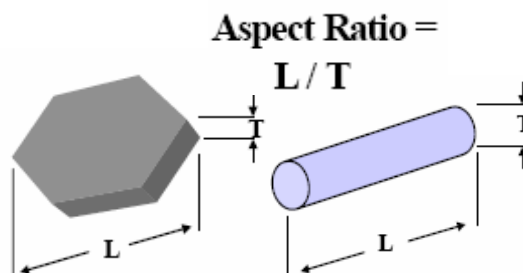
Tvary jsou určeny už základním vznikem plniva, krystalovou strukturou a podstoupeným procesem. Bývají označovány nepřesnými termíny jako kulovité, nepravidelné, destičkovité, jehličkovité atd. (Obr. 5). Všechny běžně používaná plniva jsou co do velikosti mikroskopická vytvářející potíže jak v měření, tak poté v popisu a kvantifikaci tvaru v jednoduché, ale zároveň smysluplné formě. Kromě toho bývá problémem rozlišit primární částice, agregáty a aglomeráty, které se vyskytují hlavně v syntetických materiálech. Určení částic se dále komplikuje, tím, že může docházet k jejím poruchám během zpracování. Tvar syntetických částic určuje jejich chemické složení a výrobní podmínky. [13]





Obr. 5: Částice obvyklých tvarů [13].

Tvar jednoduchých částic se obvykle vyjadřuje jako poměr stran, což je poměr tloušťky průměru částic (Obr. 6). Tento poměr se využívá hlavně pro velké částice. Pro mikročástice, které se běžně používají jako plniva, je tato metoda obtížná. Je nutno využít drahý skenovací elektronový mikroskop.



Obr. 6: Výpočet poměru stran [17].

Morfologické rozdíly mezi plnivými se charakterizují pomocí tvarového poměru TP. Tento poměr je definován jako podíl největšího a nejmenšího rozměru částice a může nabývat těchto hodnot:

- $TP \approx 1$ : izometrické částice ve tvaru koule nebo elipsoidu
- $TP$  v řádu jednotek: anizometrické částice ve tvaru destiček či jehlic
- $TP$  v řádu desítek až stovek: krátká vlákna
- $TP \rightarrow \infty$ : kontinuální vlákna

Částicové plniva mají TP menší než 10.

Destičkové plnivo vyztužuje více než kulové částice, zpevnění tedy roste se zvyšující anizotropií částic. [15]

#### 2.2.4 Uhličitan vápenatý

Přírodní uhličitan vápenatý lze získat ze tří typů hornin: křída, vápenec a mramor. Křída i vápenec jsou si velmi podobné, liší se pouze v míře zhutnění, nejčastěji jsou tvořeny z kosterních pozůstatků mikroorganismů (skeletů).

Ložiska uhličitanu vápenatého jsou hojná po celém světě, což má za následek velmi nízké ceny produktu a díky velkým rozdílům chemické čistoty se každý hodí pro specifické aplikace.

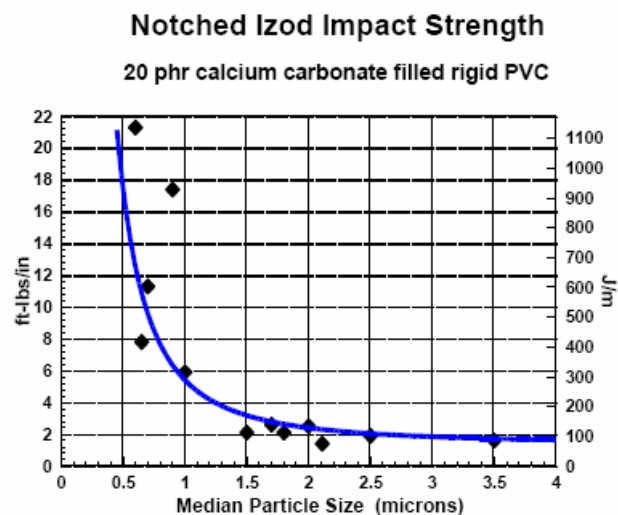
Uhličitan vápenatý existuje ve třech krystalických modifikacích: kalcit, aragonit a vaterit, ale pouze kalcit je opravdu důležitý. Jedná se o měkký minerál dle Mohsovy stupnice tvrdosti.

Potenciál uhličitanu vápenatého je stále vyšší než jeho dosavadní využití. Toto plnivo se přidává do PVC, kde zvyšuje jeho tuhost a flexibilitu. Díky své bělosti se může využívat jako pigment, který je srovnatelný s  $\text{TiO}_2$ , ale je o 50 % levnější. Také poskytuje vysoký jas a lesk a tím může nahradit stabilizátory na bázi olova systémem vápník/zinek. V polypropylenu zvyšuje tuhost a odolnost proti povětrnostním vlivům.

Nenasycené polyestery jako tvarované sloučeniny umožňují rozsáhlé využití uhličitanu vápenatého. Polymerem pokrytý uhličitan vápenatý založený na Carrara mramoru a hydroxidu hlinitého s pigmentem spojeným v povlaku byl vytvořen, aby překonal problémy s nepravidelným rozmístěním pigmentů v dobře konstruovaných polyesterech, jako například nesmrštitelných konstrukcí. [13,14]

Obsah  $\text{CaCO}_3$  v polypropylenu se obvykle pohybuje od 10 do 50 %. Obvykle se využívá jako plnivo, které má za následek zvýšení tuhosti. Hlavní sekundární přísada pro  $\text{CaCO}_3$  je stearit. Kyselina stearová pomáhá zpracování plniva, což má za následek lepší rozptýlení částic. [16]

Uhličitan vápenatý patří mezi izomerní plniva. To způsobuje, že čím jsou částice menší, tím větší přilnavost má k matici. Pokud je velikost částic menší než  $0,5 \mu\text{m}$  ( $500 \text{ nm}$ ) je v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a maticí (nad  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  plniva) primárním. Tento jev má za následek vysoký relativní nárůst modulu pružnosti již při velmi malém obsahu plniva v nanokompozitech (Obr. 7). [12,17]



Obr. 7: Závislost rázové pevnosti na velikosti částic [17].

Důsledkem alkalického povrchu má  $\text{CaCO}_3$  nízkou odolnost vůči působení slabých organických kyselin a zvyšuje potenciál matrice k tepelné oxidaci. Oxidace polymeru se zvyšuje s rostoucí plochou minerálního plniva, a při vysokých hodnotách pH. [13]

### 2.2.5 Charakteristika povrchu

Obecně existují dva druhy interakcí mezi částicemi plněných polymerních kompozitů. Na jedné straně přilne matrice k povrchu částic za vzniku mezifáze, kde se vlastnosti matrice liší od původní matrice. Na straně druhé mohou částice interagovat spolu navzájem za vzniku agregátů. Obvykle bývá obtížné dosáhnout homogenní disperze nanočástic v polymeru vzhledem k silné tendenci aglomerace jemných částic a vysokého indexu toku taveniny matrice. Z tohoto důvodu rozlišujeme dva klíčové faktory řízení polymer/ $\text{CaCO}_3$  nanokompozitů: Zaprvé rozhraní plnivo – matrice, za druhé rozptýlení  $\text{CaCO}_3$  v matici. [18]

### 2.2.5.1 Mezifázová vrstva

Většina vícesložkových materiálů se vždy skládá z několika fází, v nichž existuje fázové rozhraní. Vzájemné interakce mezi fázemi určují vlastnosti materiálů, a díky tomu má studium mezifázových interakcí zásadní význam.

Vlastnosti všech heterogenních materiálů jsou určovány čtyřmi faktory, jako je charakteristika komponent, složení, struktura a mezifázové interakce. Prvním předpokladem je, že rozhraní je definovaná oblast s dvěma rozměry. Mezifáze může být vytvořena adsorpcí částic na povrchu polymeru v částicemi plněných polymerech, vzájemnou difúzí komponent při směšování nebo různými chemickými reakcemi (vazebné činidla). Vzhledem k množství interakcí mechanismů a složité struktuře je zevšeobecnování velmi obtížné. Nicméně existence mezifáze je přijímaným faktem, a v důsledku toho je třeba mít k dispozici metody a metodiky k zjištění její tloušťky a vlastností.

K charakterizaci mezifáze lze použít celou řadu metod. Pro popis chemického složení povrchů a mezifáze se využívají spektroskopické metody, např. rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), sekundární iontová hmotnostní spektroskopie (SIMS), Augerova elektronová spektroskopie (AES), infračervená spektroskopie difúzní reflektance (DRIFT) a další metody s různým rozlišením a hloubkou průniku.

Vliv mezifáze na vlastnosti vícesložkového materiálu závisí na mechanismu mezifázové formace a na vlastnostech komponent. Vzniká-li mezifáze chemickou reakcí, pak její vliv na vlastnosti kompozitu je určen velmi obtížně. Příkladem je ošetření vláken nebo plniv silany, kdy se polysiloxan vrství kolem inkluzí. Tloušťka vrstev závisí na množství silanu použitého k úpravě, zatímco vlastnosti jsou určeny organofunkční skupinou směsi. Jestliže je mezifáze tvořená fyzikálně – chemickými interakcemi, pak je tloušťka mezifáze určena silou interakce a vlastnosti jsou určeny charakteristickými vlastnostmi komponent.

Mezi důležité faktory ovlivňující výsledné vlastnosti patří síla interakce, množství materiálu vázaného v mezifázi, velikost rozhraní a kontaktní plocha mezi jednotlivými komponentami. [20]

### 2.2.5.2 Adheze a povrchové úpravy CaCO<sub>3</sub>

Základní charakter uhličitanu vápenatého určuje jeho reaktivita vůči kyselinám. Zejména reakce s mastnými nebo jinými organickými kyselinami, především s kyselinou stearovou, která se mnoho let používá pro vylepšení kompatibility a rozptylu částic v polymerech. U hydrofilních plniv je důležité odstranit povrchovou vodu, která blokuje vazebná místa pro matrice. Potažené plniva jsou mnohem více hydrofobní než ty bez povlaku. Také bylo prokázáno, že mají vliv na morfologii polymerů, a proto mění vlastnosti. [13]

Cílem modifikace povrchu částicového plniva je snížení volné povrchové energie částic a tím zabránění vzniku aglomerátů a zlepšení homogenity a zpracovatelnosti. [18]

Jestliže povrch plniva obsahuje nějaké funkční skupiny, je možné zakotvit polymer na povrchu pomocí vazebného činidla (coupling agent). [13]

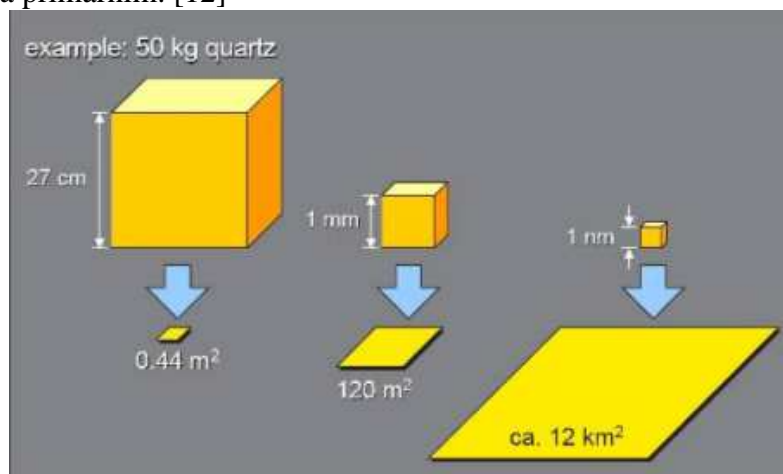
Mnoho plniv a výztuží má polární chemickou strukturu. Polypropylen je na rozdíl od plniv nepolární. Špatná adheze mezi povrchem plniva a polymerní matricí zabraňuje důležitému smáčení zrn polymerem, což má za následek vznik agregátu částic, které vedou k nízké disperzi a nedostačujícím mechanickým vlastnostem.

Několika kroky lze tento problém odstranit. Jedním z nejpoužívanějších metod je již zmíněná kyselina stearová, která upravuje hydrofilní povrch. Ostatní používané aditiva jsou silany a organické sloučeniny titanu a zirkonu. Tyto látky reagují s povrchem plniva za

zvýšení adheze k polymeru. Jedná se o difunkční skupiny, jejíž jeden konec reaguje s polárním anorganickým materiálem a druhý konec s nepolární organickou částí. Fungují jako mosty mezi plnivem a matricí. Máme také novější vazební činidla jako polypropylen roubovaný kyselinou akrylovou nebo maleinanhydridem, kde díky nízké molekulové hmotnosti mohou monomery pronikat do aglomerovaných nanočástic a reagovat na aktivních místech uvnitř i mimo shluku částic. Tato metoda vykazuje lepší fyzikální vlastnosti při nižším zatížení. [18,19]

### 2.2.6 Morfologie a vlastnosti polymeru plněného částicemi

Princip zpevnění a vyztužení částicových kompozitů je od vláknových zcela odlišný. V částicovém kompozitu je nositelem tuhosti jak plnivo, tak polymerní matrice, přičemž role matrice se zvyšuje s klesajícím obsahem plniva. Zvýšení tuhosti má dva mechanismy. Primárním mechanismem ztužení u částicových kompozitů je náhrada části objemu nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Rychlost, kterou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dána především tvarem a velikostí částic s poměrně malým efektem vlastního modulu pružnosti plniva hlavně v oblasti prakticky využitých plniv jako vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) a hydroxid hlinitý ( $\text{Al(OH)}_3$ ). U neizometrických plniv, kde mají částice jiný tvar než kulový mastek  $\text{Mg(OH)}_2$ , se u obsahu plniva nad 20 hm.% objevuje výrazný efekt orientace částic plniva, který je výraznější než efekt orientace struktury polymerní matrice. Modul pružnosti těchto kompozitů roste s obsahem plniva rychleji než v případě kompozitů s izomerickými částicemi ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ). Pokud velikost částic plniva neklesá pod  $0,5 \mu\text{m}$ , je ztužení matrice v důsledku snížení segmentační pohyblivosti řetězců v blízkosti povrchu částic plniva při běžném obsahu plniva pouze sekundární záležitostí. V případě, kdy je maximální velikost částic menší než  $0,5 \mu\text{m}$ , je v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva primárním. [12]



Obr. 8: Závislost velikosti částic na velikosti vnějšího povrchu [22].

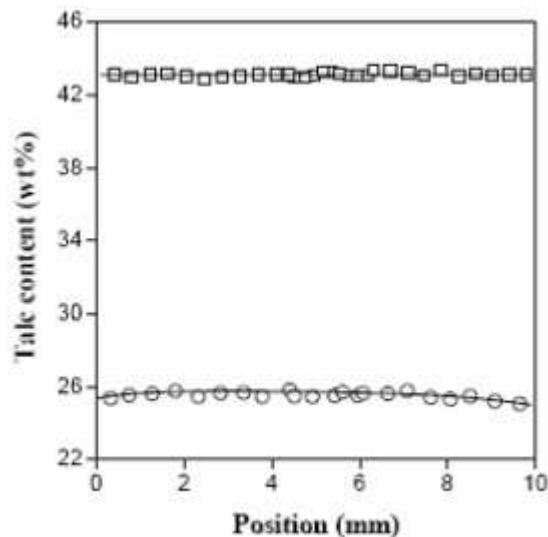
Struktura semikrystalických polymerů včetně polypropylenu je poměrně složitá. Mohou krystalizovat v různých modifikacích a jejich velikost, stejně jako velikost krystalizačních jednotek se pohybuje v širokém rozsahu a mění se s podmínkami zpracování. Morfologie se také mění přidáním další složky do polypropylenu. Plnivo může měnit termodynamické i kinetické podmínky krystalizace.

Pro modifikaci polypropylenu se často používá mastek a  $\text{CaCO}_3$ . Tyto plniva mají různou geometrii částic, což má vliv na krystalickou strukturu polypropylenu. Kulovité částice

CaCO<sub>3</sub> ovlivňují krystalizaci pouze nepatrně, zatímco mastek, jehož struktura je destičkovitá má silný nukleární účinek. Kompozity připravené z těchto dvou materiálů mají také rozdílné vlastnosti. [21]

### 2.2.6.1 Segregace

U některých heterogenních systémů byla pozorována segregace. Karger a Csikai [22] pozorovali agregaci v modifikovaném PP. Bylo zjištěno, že ve středu vzorku je zvýšené množství disperzní fáze. Byla studována segregace částic mastku v PP matrici ve vstříkovaných vzorcích o rozměrech 4x10x150 mm. Pomocí termogravimetrické metody byl přes průřez vzorku změřen obsah plniva. Jak Obr. 8 ukazuje, nebyly zjištěny žádné rozdíly u obsahu plniva závislého na poloze. Částice v PP matrici byly rovnoměrně distribuovány, pokud byl použit průměrný obsah plniva. Tyto a další výsledky naznačují, že můžeme předpokládat homogenní rozložení distribuované fáze v polymerní matrici, segregace má v praktických podmínkách pouze druhotný význam. [21]



Obr. 9: Distribuce mastku po celé šířce vstříkovaného PP vzorků: (O) 10 obj.%, (□) 20 obj.% [21].

### 2.2.6.2 Agregáty

Částicové kompozity jsou vyráběny promícháním obou složek v tavenině, kde se smykové namáhání ve stroji snaží od sebe oddělit částice, které jsou k sobě spojeny. Výskyt agregace závisí na relativní velikosti adheze a dělicí síle. Adheze se určí z povrchového napětí plniva a velikosti jeho částic. Dělicí síla závisí jak na velikosti částic, tak na smykové síle. Komerční CaCO<sub>3</sub> má obvykle širokou škálu velikostí částic. Malé částice bývají vždy agregáty, větší bývají od sebe separovány. Jednoznačné určení agregace bývá obtížné. Mohou zde být použity různé techniky, včetně proměření samotného plniva nebo v suspenzi.

Bylo zjištěno, že k agregacím dochází pod určitou velikostí částic nebo nad určitou velikostí specifického povrchu. Kritická hodnota v polypropylenovém kompozitu je 7 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [21]. Agregace může ovlivňovat některé mechanické vlastnosti. Tuhost je ovlivněna pouze nepatrně, ale pevnost a odolnost proti nárazu se snižuje se vzrůstající mírou agregátů.

Pevnost agregátů má značný vliv v řadě průmyslových odvětví jako granulace prášků, briketování, sbalování rud atd. [21]

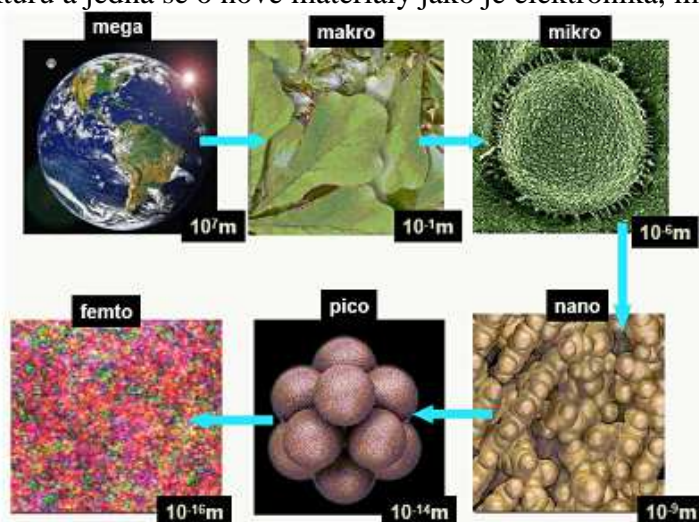
### 2.2.6.3 Orientace

Orientace anizotropních částic plniva může značně ovlivnit výchozí mechanické vlastnosti kompozitů. Orientace částic v lisovaných výrobcích bývá relativně rovnoměrná. U vstřikovaných dílů závisí na tvaru formy a proudění částic během plnění. Nejčastější metoda pro stanovení orientace částic je elektronová spinová rezonance (ESR).

Pevnost a tuhost kompozitů se zvyšuje se souběžnou orientací anizotropních částic, kolmo na ně se snižuje. [21]

### 2.2.6.4 Nano versus mikro plniva

Mikro plniva se nacházejí v rozmezí  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  m, mají fázovou strukturu a jedná se o současné heterogenní materiály. Naproti tomu nanoškála se vyskytuje v rozmezí  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  m. Má molekulární strukturu a jedná se o nové materiály jako je elektronika, medicína atd. [23]



Obr. 10: Typy velikosti částic [23].

Polymerní nanokompozity, které se skládají z anorganických nano částic a organických polymerů, představují novou třídu materiálů v důsledku jedinečných vlastností vyplývajících z nanostruktury. Mechanické vlastnosti těchto materiálů mohou být výrazně vylepšeny i nízkým obsahem plniva, pokud rozměry nanočástic zůstanou zachovány. Nicméně tento potenciál není pořád plně využit a nadále se studuje plné pochopení nano částic v polymerní matici. [24]

Evropská komise schválili 18. října 2011 doporučení k definici nanomateriálu. Nanomateriál je popsán jako: „Přírodní materiál, materiál vznikl jako vedlejší produkt nebo materiál obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic v rozmezí velikosti 1 až 100 nm” [25]. Definice je založena na vědeckém stanovisku Vědeckého výboru pro vnikající a nově zjištěná zdravotní rizika (SCENIHR) a Společného výzkumného střediska (JRC). [25]

## 2.3 Zkoušky mechanických vlastností plastů

Zkoušky, které zde budou popsány, slouží pro kontrolu kvality výrobků nebo k řešení specifických problémů při vývoji nových výrobků. Tyto zkoušky dělíme na dva typy: krátkodobé a dlouhodobé. [26]

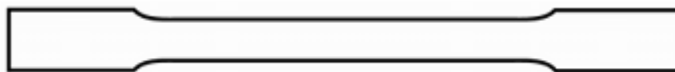
### 2.3.1 Krátkodobé zkoušky mechanických vlastností

Zkoušky jsou založeny na měření odporu zkušební tělesa proti vložené síle. Jedná se o čtyři základní typy charakterizace pevnosti materiálu a to zkoušku tahem, tlakem, ohybem, smykem, rázem.

Důležitá podmínka pro pochopení mechanického odporu plastů proti aplikovanému zatížení je pochopení viskoelastického chování. [26]

#### 2.3.1.1 Zkouška tahem

Při zkoušce tahem je těleso uchyceno a natahováno. Uchycení do čelisti může způsobit poškození v místě úchyty, z tohoto důvodu jsou zkušební tělesa připravována ve tvaru lopatek (dog bone). (Obr. 11).



Obr. 11: Zkušební těleso pro tahovou zkoušku [26].

Připravená zkušební tělesa musí být hladká a bez vrypu a trhlin. Hrany musí být planoparalelní a přechod do pracovní části pozvolný, aby nevyvolal koncentrátoři napětí a tím nedošlo k předčasnému porušení. Zkušební tělesa se připravují vstřikováním nebo frézováním z lisovaných desek. Tato tělesa jsou přesně definována v následujících normách: ČSN EN ISO 294-1, Plasty – vstřikování zkušebních těles z termoplastů, ČSN ISO 293, Plasty – Lisování zkušebních těles z termoplastů.

Princip zkoušky a metodika stanovení mechanických charakteristik ze zkoušky tahem je uvedena v normách: ČSN EN ISO 527-1, Plasty – Stanovení tahových vlastností (základní principy), ČSN EN ISO 527-2, Plasty – Stanovení tahových vlastností (podmínky pro tvářené plasty).

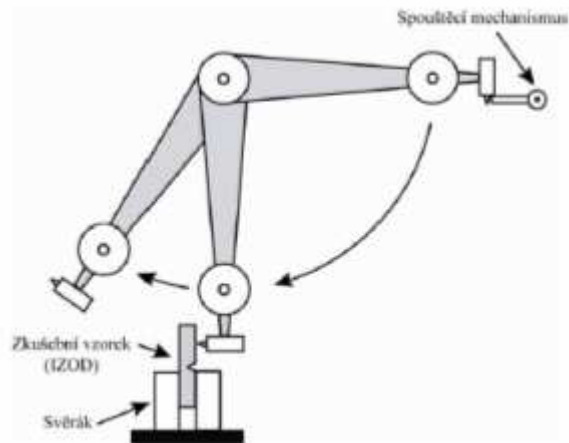
Měření probíhá na univerzálním trhacím stroji, který nám udává záznam křivky síla versus rychlost pohybu příčnicku. U tahové zkoušky nás zajímá měření prodloužení zkušební tělesa. Prodloužení se měří pouze v pracovní části (rovná část).

Zkušební těleso se prodlužuje nerovnoměrně, prodloužení uprostřed vzorku je významně větší než v rozšiřujících částech vzorku. [26]

#### 2.3.1.2 Rázové zkoušky

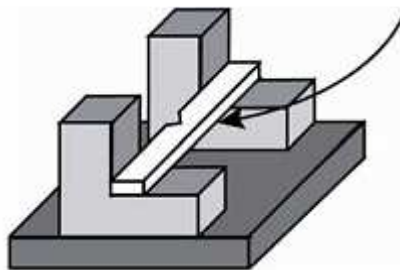
U těchto zkoušek měříme energii potřebnou k přeražení zkušební tělesa, tedy houževnatost. Obecně proces probíhá iniciací trhliny ve zkoušeném objektu a následným šířením trhliny až do úplného dolomení. V procesu měříme energii do iniciace trhliny ve zkušebním vzorku a energii k šíření trhliny až do okamžiku porušení. Mezi standardní metody se řadí Charpy, IZOD, které realizují iniciaci tím, že před zkouškou je do tělesa vyroben vrub.

Pro rázové zkoušky se používají kyvadlové stroje, kde je ráz iniciován pomocí tlouku umístěného na konci ramene (Obr. 12). [26]



Obr. 12: Rázové kladivo [26].

Charpyho neinstrumentovaná metoda pro stanovení rázové houževnatosti je standardizovaná v ČSN EN ISO 179-1. Uspořádání zkoušky je znázorněno na (Obr. 13). [26]

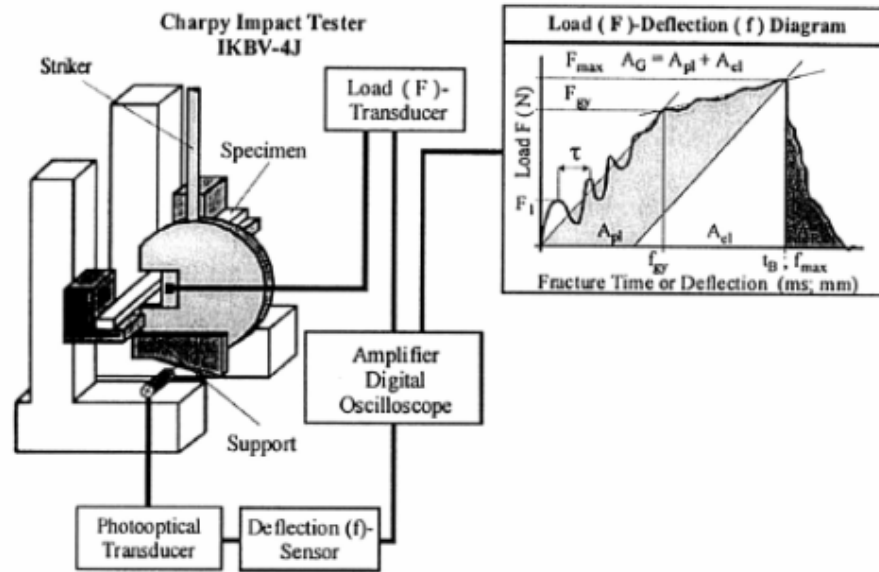


Obr. 13: Uspořádání pro stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy [26].

Instrumentovaná rázová zkouška je popsána v normě ČSN EN ISO 179-2. Tato část normy stanoví vlastnosti ze záznamu závislosti síla-průhyb. Instrumentace je daná instalací snímačů síly, které umožní sledovat průběh rázového děje, což je pozitivum. Podmínky zkoušky musí být nastaveny tak, aby byly minimalizovány dynamické jevy (rezonance snímače a zkušebního tělesa), jelikož tyto jevy mohou zkreslit záznam tak, že neodpovídá skutečnému odporu materiálu proti rázovému zatížení.

Zkouška se provádí za standardních podmínek. Vzorek musí být na podpěrách uspořádán tak, že kladivo udeří do okraje středu vzorku. Vrub musí být na opačné straně v rovině rázového kladiva. Rychlost rázového kladiva by měla být 1 nebo  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . [40]





Obr. 14: Charpyho testovací přístroj [40].

Metoda IZOD se liší v uspořádání a v typu použitého tlouku. Tato zkouška je standardizována v ČSN EN ISO 180. Postup této zkoušky je obdobný jako u metody Charpy. Je důležité říci, že nelze srovnávat výsledky obou metod, jelikož jsou geometricky závislé. [26]

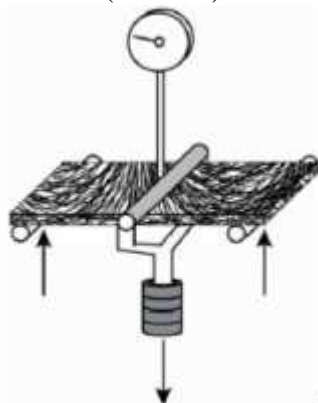
### 2.3.2 Dlouhodobé zkoušky mechanických vlastností

Mezi tyto zkoušky se řadí tečení, relaxace, únavy a stárnutí. Na rozdíl od krátkodobých zkoušek, slouží při navrhování a dimenzování technických dílů z plastů. [26]

#### 2.3.2.1 Zkoušky tečení (creep)

Jedná se o nevratnou změnu tvaru, která je vyvolána během působení dlouhodobého konstantního zatížení, jako důsledek viskózní deformace. Dle uspořádání zkoušky mluvíme o zkoušce v ohybu, tahu a tlaku.

Zkouška tečení v ohybu je znázorněná na (Obr. 15).



Obr. 15: Uspořádání pro zkoušku tečení v ohybu [26].

Konstantní zatížení je aplikováno uprostřed tělesa a během zkoušky je měřena deformace v intervalech odpovídajících logaritmické stupnici. Mezi důležité požadavky pro realizaci této zkoušky patří místo, které by mělo být odfiltrováno od vibrací, zatížení by mělo být

realizováno rychle, ale ne rázově, aby nedošlo k porušení zkušebního tělesa. Výsledkem zkoušky je záznam deformace versus čas. [26]

### 2.3.2.2 Zkouška relaxace

Tato zkouška je opačnou zkouškou ke zkoušce tečení. Využívá situace, kdy je plastová součást vystavena konstantní deformaci po dlouhou dobu. Je zde potřeba indukovat počáteční napětí, které vyvolá počáteční deformaci. [26]

## 2.4 Plazma

### 2.4.1 Definice plazmatu

Termín plasma zavedl v roce 1928 I. Langmuir a označil tím vnitřní část elektrického výboje, na kterou neměly vliv stěny a elektrody výbojky [27]. Dle definice se jedná o kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. Plazma je často označována jako čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o plyn, který je tvořený nabitými částicemi, jako jsou elektrony a kladné a záporné ionty vzniklé ionizací atomů a molekul plynu, a neutrálními částicemi. [28]

Na Zemi se plazma vyskytuje jen ve formě atmosférických výbojů. Abychom získali v pozemských podmínkách plazma (ionizovaný plyn) je nutné dodat částicím neutrálního plynu dostatečné množství energie k jejich ionizaci. Hlavními interakcemi, při nichž je částicím předána energie, jsou vzájemné srážky částic, interakce částic s fotony záření nebo pole. Ionizační energie, která je potřeba pro vybrané atomy shrnuje Tab. 4. [28]

Tab. 4.: Ionizační energie vybraných atomů a molekul.

Atom	Ionizační energie (eV)	Molekula	Ionizační energie (eV)
H	13,6	H <sub>2</sub>	15,4
He	24,6	H <sub>2</sub> O	12,6
Ne	21,6	OH	13,0
Ar	15,8	O <sub>2</sub>	12,1
Xe	12,1	N <sub>2</sub>	15,6
		CO <sub>2</sub>	13,8

### 2.4.2 Rozdělení plazmatu

Plazma lze z fyzikálního hlediska rozdělit podle stupně ionizace a teploty plazmatu.

*Slabě ionizované plazma* je plazma, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul a nabitě částice se převážně srážejí s molekulami plynu. Jako *silně ionizované plazma* označujeme plazmu, kde koncentrace nabitých částic převládá a dominují zde vzájemné srážky nabitých částic.

*Vysokoteplotní plazma* ( $T > 10^6$  K), reprezentuje většinu vesmíru a zahrnuje hvězdný nukleární výbuch, řízené termonukleární reakce.

*Nízkoteplotní plazma* ( $T < 10^6$  K) převažuje na Zemi, nejvíce se dělí na *horké plazma* ( $T > 1000$  K) a studené plazma ( $T < 1000$  K). [27]

### 2.4.3 Plazmochemická modifikace povrchů

Povrchové úpravy materiálů lze využít pro ochranu povrchu nebo řízenou změnu fyzikálních či chemických vlastností povrchu materiálu. Obecně lze úpravy materiálů rozdělit

na fyzikální a chemické. Chemické úpravy modifikují chemické složení nebo strukturu povrchu materiálu. Fyzikální využívají záření způsobující změnu chemické struktury materiálu. Fyzikální úpravy lze aplikovat na všechny typy materiálů jako sklo, keramika, kov, polymer, kompozit a různý tvar výrobků.

Modifikaci povrchu materiálu lze rozdělit do dvou hlavních kategorií: modifikace povrchové vrstvy materiálu a depozice tenké vrstvy na povrch materiálu. [29]

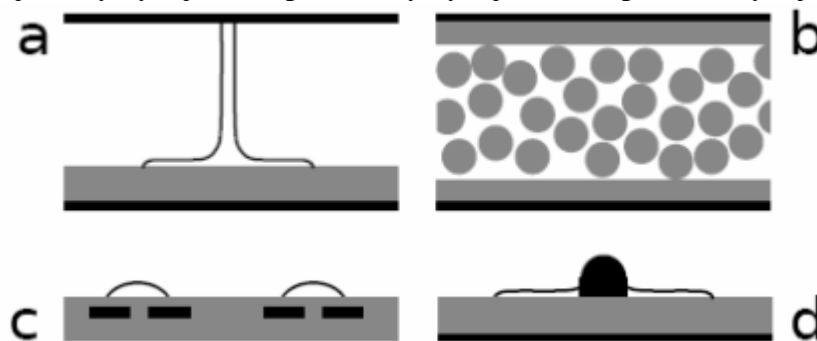
Díky nereaktivnímu povrchu většiny materiálů je pro modifikaci povrchů nezbytná tvorba vysoce reaktivních částic, radikálů, iontů a molekul v excitovaném stavu. Obvykle se využívá Ar, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. Mezi důležité efekty modifikace povrchové vrstvy patří leptání povrchu, kdy se mění morfologie povrchu a dochází ke vzrůstu drsnosti a díky tomu ke zvětšení plochy povrchu, což má za následek zvýšení adheze k dalšímu materiálu. [29,30]

#### 2.4.4 Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj (DBD – dielectric barrier discharge) je známý více než 100 let. První zmínka je datována k roku 1857, kdy Siemens sestrojil ozonizátor pomocí dvou soustředných skleněných trubic, jež byly protékány vzduchem.

Jedná se o výboj, který je buzený v prostoru mezi výbojovými elektrodami, z nichž jedna je pokrytá dielektrickou vrstvou. Tento typ je buzen střídavým nebo pulzním napětím.

Dielektrické bariérové výboje lze upořádat do tří kategorií a to z hlediska vzájemné prostorové konfigurace elektrod, dielektrické bariéry a výbojového prostoru. Rozlišují se tyto tři typy DBD: objemový výboj (VD), povrchový výboj (SD), koplánární výboj (CD). [28, 31]



Obr. 16: Verze dielektrického bariérového výboje: a) planární, b) packed bed, c) koplánární, d) povrchový. Černá plocha zobrazuje elektrody, šedá dielektrikum a tenkou čarou je naznačen výboj [31].

##### 2.4.4.1 Objemový bariérový výboj (volume discharge – VD)

Elektrody, z nichž jedna je pokryta dielektrickou vrstvou, mají takové uspořádání, aby mezi nimi vznikl ohraničený výbojový prostor – mezera, oddělující úplně elektrody a na nich nanesené dielektrické bariéry. Výboj potom hoří v objemu mezi elektrodami a dotýká se elektrod jenom ve dvou bodech. Na začátku a konci výbojového kanálu.

##### 2.4.4.2 Povrchový výboj (surface discharge – SD)

Konfigurace dielektrické bariéry a elektrod je taková, že na planární elektrodě je nanášena dielektrická vrstva, na které je umístěna výbojová elektroda, tak aby měla indukující elektroda přesah nad elektrodou výbojovou. Díky tomu se vytvoří oblast, kde elektrické pole klesá podél povrchu dielektrika. Výboj potom hoří po povrchu dielektrika.

#### **2.4.4.3 Koplanární výboj (coplanar discharge – CD)**

Výbojové elektrody jsou uspořádány koplanárně, vloženy do dielektrické bariéry a touto bariérou zcela obklopeny. Výboj je generován na povrchu bariéry v ohraničeném mezelektrodovém prostoru. [28]

### **3 CÍL PRÁCE**

Diplomová práce si klade za cíl naleznout nové postupy a technologie povrchové úpravy plniva z důvodů zajištění lepších užitečných vlastností kompozitních materiálů.

1. Studovat vliv adhezivní vrstvy na lomově mechanické vlastnosti kompozitu PP + anorganické plnivo
2. Konfrontace výsledků struktura versus krátkodobé mechanické vlastnosti

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Specifikace použitých chemikálií a materiálů

IC6

Irganox B 225      Antioxidant 1010 + Antioxidant 168 (1:2)

Tabond 5007

Socal 31              Srážený uhličitan vápenatý  
Solvay

### 4.2 Ošetření uhličitanu vápenatého

Částicovým plnivem byl komerčně dostupný produkt firmy Solvay označovaný jako Socal 31. Základní charakteristika je uvedena v Tab. 5. Jedná se o sražený uhličitan vápenatý.

Částice uhličitanu vápenatého byly ošetřeny v Universálním plazmovém reaktoru a byl použit bariérový výboj za atmosférického tlaku ve vzduchu. Částice byly v tenké vrstvě opracovány v plazmovém výboji po dobu 15 a 30 sekund. Poté byl změřen specifický povrch.

Tab. 5: Základní charakteristiky použitého  $\text{CaCO}_3$ .

Charakteristika	Hodnota
Průměrná velikost částic [nm]	40 - 130
Specifický povrch BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] daný výrobcem	16 - 24
Specifický povrch BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] neopracovaný	18,1 – 18,8
Specifický povrch BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] 15s	18,2 – 18,8
Specifický povrch BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] 30s	18,4 – 18,6

### 4.3 Příprava zkušebních těles

Extruze prášku Socal 31, prášku IC6 a mletého PP roubovaného maleinanhidridem byla prováděna na dvoušnekovém extruderu (Příloha č. 1) za následujících podmínek: otáčky 100(ot/min), teploty 200-210 °C, tryska s jedním otvorem (1x4 mm). Navážky pro přípravu vzorku jsou shrnuty v Tab. 6. Z takto připraveného granulátu byla nastříkána zkušební tělesa.

Tab. 6: Navážky jednotlivých komponent pro přípravu vstřikovaných kompozitů.

Sada				Socal 31		
	IC6 [hm.%]	Irganox B 225 [hm. %]	Tabond 5007 [hm. %]	původní [hm. %]	plazma 15 s [hm. %]	plazma 30 s [hm. %]
P 054/12/1	99,75	0,25	0	0	0	0
P 054/12/2	98,75	0,25	1	0	0	0
P 054/12/3	94,75	0,25	0	5		
P 054/12/4	94,75	0,25	0		5	
P 054/12/5	94,75	0,25	0			5
P 054/12/6	93,75	0,25	1	5		
P 054/12/7	93,75	0,25	1		5	
P 054/12/8	93,75	0,25	1			5
P 054/12/9	94,75	0,25	0	5		
P 054/12/10	94,75	0,25	0	5		
P 054/12/11	93,75	0,25	1			5
P 054/12/12	93,75	0,25	1			5

Sada					Socal 31	
	IC6 [hm.%]	Irganox B 225 [hm. %]	Tabond 5007 [hm. %]	OMYACARB 2-VA [hm. %]	původní [hm. %]	plazma 30 s [hm. %]
P 054/12/13	94,75	0,25	0	5	0	
P 054/12/14	98,75	0,25	0	10	0	
P 054/12/15	89,75	0,25	0		10	
P 054/12/16	84,75	0,25	0		15	
P 054/12/17	87,75	0,25	2			10

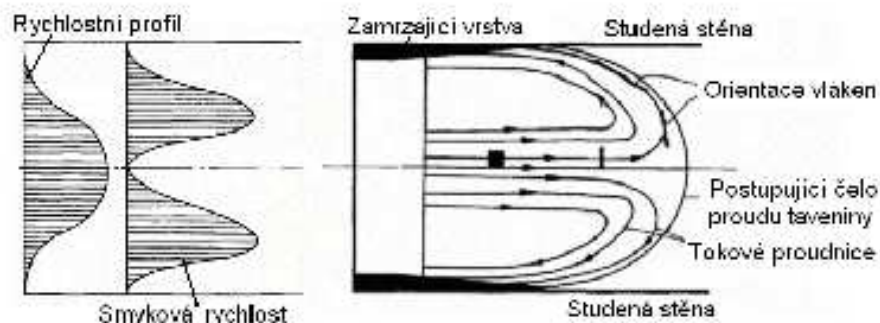
#### 4.3.1 Příprava kompozitu vstřikováním

Byla připravena sada zkušebních těles metodou vstřikování.

Jednotlivé části vstřikovacího cyklu trvají různě dlouhou dobu a jsou ovlivněny geometrií výstřiku a technologickými podmínkami vstřikování. Mezi hlavní proměnlivé činitele patří teplota taveniny, teplota formy a rychlost vstřikování.

Při vstupu proudu taveniny do formy, tenká vrstva na styku s jejím chladným povrchem ztuhne a vytvoří nepohyblivou vrstvu. Proud taveniny se poté pohybuje uvnitř této nepohyblivé vrstvy v tzv. fontánovém toku. Jedná se o jeden z nejdůležitějších faktorů uplatňujících se při plnění formy, který podstatně ovlivňuje mikrostrukturu a vlastnosti výstřiku.

Při fontánovém toku vzniká rychlostní profil (Obr. 17). Elementy ve středové části proudu taveniny se budou pohybovat rychleji než je průměrná rychlost, až do okamžiku dosáhnutí čela taveniny. Zde jsou poté tokové elementy roztlačeny ke stěnám formy. Po dosáhnutí stěn formy, respektive pod nepohyblivou povrchovou vrstvou, tuhnou a následkem toho vzniká silně orientovaná povrchová vrstva.



Obr. 17: Fontánový tok při plnění dutiny [33].

Ve výstřiku budou vznikat vrstvy s různou předností orientace vláken. Na povrchu se nachází vrstva, kde jsou vlákna uložena zcela chaoticky. Maximální stupeň orientace do směru toku se nachází v určité vzdálenosti pod povrchovou vrstvou, kde je dosaženo maximální hodnoty smykové rychlosti mezi tekoucí a pevnou vrstvou. [32,33]

## 4.4 Metody k charakterizaci materiálu

### 4.4.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Jedná se o analytickou metodu, která je určena pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,75 – 1 000 mm, odpovídá to rozsahu vlnočtů  $12\,800 - 10\text{ cm}^{-1}$ . Tato oblast bývá rozdělena na blízkou ( $13\,000 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ), střední ( $4\,000 - 200\text{ cm}^{-1}$ ) a vzdálenou infračervenou oblast ( $200 - 10\text{ cm}^{-1}$ ).

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. [34]

Pro studium práškového plniva (Socal 31) byla použita metoda DRIFT (diffuse reflektance infrared Fourier transform spectroscopy). Tato metoda je vhodná pro vzorky s nepravidelným povrchem nebo práškové látky. Technika je založená na fokusaci infračerveného záření na pevný vzorek. Difúzně rozptýlené záření je vhodným optickým zářením převedeno na detektor spektroskopu. Difúzně – reflexní spektra jsou vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka-Munk (KM). Poměr mezi spekulární a reflekační složkou zařízení závisí na velikosti a distribuci částic.

### 4.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie je určena k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Princip je založený na interakci svazku elektronů se vzorkem ve vakuu. Zdrojem elektronů je elektronové dělo, nejčastěji wolframové žhavené vlákno. Svazek elektronů jde přes elektromagnetické čočky a štěrbinu a při dopadu na vzorek vyráží elektrony z jeho povrchu. Následně jsou sekundární elektrony potenciálem přitahovány na detektory a



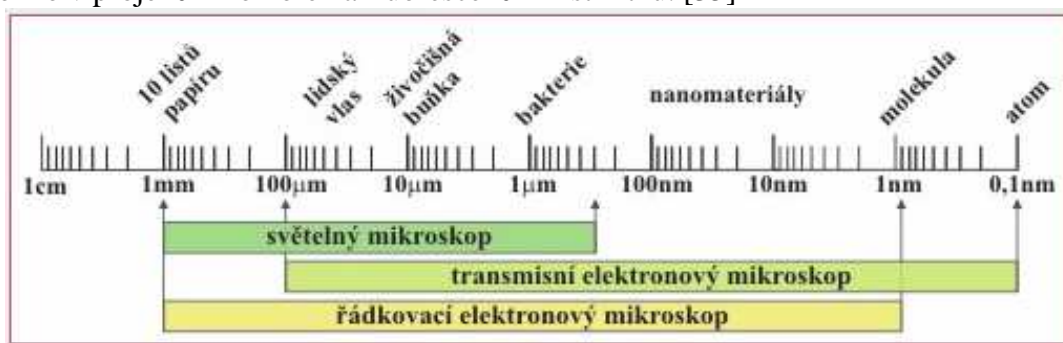
vytváří signál zpracovatelný ve zobrazovacím systému. Výsledkem je snímek zobrazující povrchovou strukturu.

Studium mikrostruktury plniva a deformace částicového kompozitu byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu PHILIPS XL 30 s elektronovou sondou EDAX (EDX - energiovědispersivní spektroskopie charakteristického RTG záření),  $Z = 5 +$ . Vzorky byly před vlastním měřením pokoveny v katodové naprašovače kovů zlatem.

#### 4.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie umožňuje zobrazit mikrostrukturu materiálu řádově od několika mikrometrů až po atomové rozlišení.

Princip TEM je obdobou světelného mikroskopu. Světelný zdroj optického mikroskopu je nahrazen zdrojem elektronů, skleněné čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými, okulár je nahrazen fluorescenčním stínítkem. Celý tento prostor musí být ve vakuu. Vakuum zabraňuje absorpci elektronu ve vzduchu. Dalším důvodem jsou molekuly obsažené ve vzduchu, které by mohly způsobit kontaminaci tubusu a vzorku. Výsledný obraz je pozorován přes okno v projekční komoře na fluorescenčním stínítku. [35]



Obr. 18: Velikost objektů, která lze pozorovat elektronovým mikroskopem [36].

#### 4.4.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je základní metodou k určení struktury pevných látek. Každá krystalická látka má svůj difraktogram, podle kterého ji můžeme identifikovat. Metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Jelikož je upořádání atomů v krystalické fázi pravidelné a periodické, dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. Studium difrakčního obrazce umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [37]

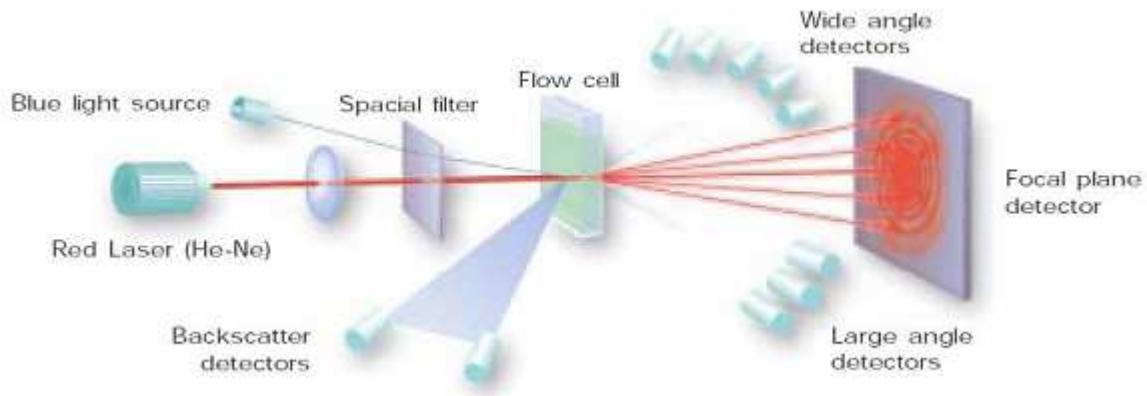
Rentgenová difrakční analýza byla použita pro určení případných strukturálních změn upraveného plniva Social 31.

#### 4.4.5 Měření distribuce velikostí částic metodou laserové difrakce

Laserová difrakce je jedna ze základních technik měření velikosti částic, která je založena na optických vlastnostech disperzí. Při měření prochází laserový paprsek přes kyvetu, která obsahuje rozptýlený vzorek ve vhodném médiu, nejčastěji vodě. Vlivem přítomných částic dochází k difrakci laserového paprsku pod úhlem, který je nepřímo úměrný jejich velikosti. S klesající velikostí částice, roste difrakční ohybový úhel logaritmicky, zatímco intenzita záření klesá v závislosti na objemu částice.

Velké částice způsobují ohyb laserového paprsku pod malým úhlem a paprsek dopadající na detektor má velkou intenzitu. Malé částice způsobují difrakci laserového paprsku pod velkým úhlem a díky tomu má paprsek dopadající na detektor nízkou intenzitu. Získaný průběh difrakce laserového paprsku je použit k výpočtu distribuce velikosti částic. [38]

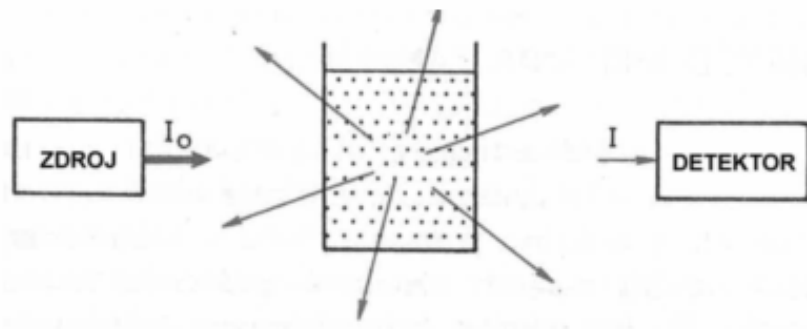
Pro měření velikosti částic plniva (Socal 31) byl použit přístroj MASTERSIZER 2000. Vzorek byl rozptýlený v médiu ethanolu.



Obr. 19: Vnitřní uspořádání přístroje a princip měření [38].

#### 4.4.6 Turbidimetrie

Turbidimetrická metoda využívá rozptylu světla částicemi v suspenzích a koloidních roztocích. Turbidimetrie sleduje pokles intenzity záření procházejícího absorbující a rozptylující vrstvou. Na částicích dochází postupně k rozptylu záření a také k jeho částečné absorpci. Prošlé záření má vždy nižší intenzitu než záření dopadající. Detektor je v ose paprsku a měří se záření prošlé vzorkem, které je ochuzené o rozptýlenou složku záření. Hodí se pro koncentrovanější roztoky. [39]



Obr. 20: Znárodnění měření světla zeslabeného rozptylem na částicích [39].

#### 4.4.7 Tahová zkouška

Základní mechanické vlastnosti byly hodnoceny tahovou zkouškou. Byl měřen modul pružnosti v tahu  $E$  [MPa], napětí na mezi kluzu  $\sigma_y$  [MPa].

Při tahové zkoušce je materiál namáhán takovou silou, že dojde k jeho porušení. Pokud by byl izotropní, bylo by napětí v celém průřezu zkušební tělesa rovnoměrné. V praxi se tento ideální stav nevyskytuje. Tahové napětí je rozloženo nerovnoměrně a díky tomu vznikají smyková napětí.

Jestli budeme působit na průřez tělesa S silou F, pak bude osově napětí působící v průřezu tělesa  $\sigma = \frac{F}{S}$ . Průřez tělesa se bude měnit až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi napětím a deformací. Při dalším zatížení se těleso přetrhne.

S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka  $l_0$  na  $l$  a vyjadřuje se jako relativní prodloužení (deformace v tahu):

$$\varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

S prodloužením nastává také zmenšování průřezu:

$$\varepsilon_s = \frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{\Delta S}{S_0}$$

Pro počátek křivky zkoušky tahem platí Hookův zákon, který říká, že deformace je úměrná použité síle:

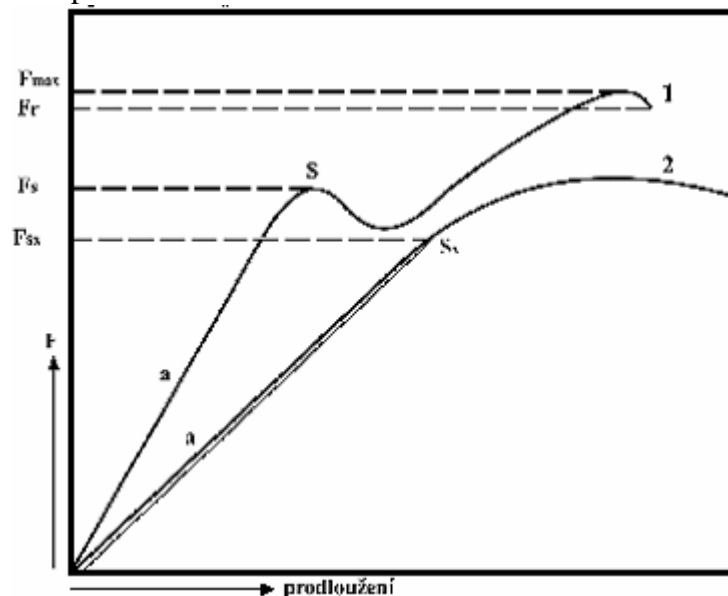
$$\varepsilon = K\sigma$$

kde:  $\varepsilon$ -relativní prodloužení  
 K-součinitel úměrnosti  
 $\sigma$ -napětí v tahu

Součinitel úměrnosti K udává změnu délky při jednotkovém napětí. Jedná se o cotg úhlu, který svírá tečna křivky v diagramu napětí – relativní prodloužení s osou  $\varepsilon$ . Jelikož vycházející hodnoty jsou velmi malé, používá se v praxi jeho převrácená hodnota

$$\frac{1}{K} = E \quad [\text{MPa}]$$

E je Youngův model pružnosti.



Obr. 21: Obecná křivka síla – prodloužení [33].

Křivka 1- materiál vykazuje mez kluzu

Křivka 2- materiál nevykazuje mez kluzu

a- přímkové části na počátku křivky

S- mez kluzu

x- úsek na ose prodloužení pro stanovení meze kluzu

$S_x$ - smluvní mez kluzu

### Modul pružnosti v tahu E

Jedná se o podíl napětí v tahu  $\sigma_t$  a relativní prodloužení  $\varepsilon_t$  v oblasti, ve které existuje lineární závislost mezi napětím a prodloužením.

$$E = \frac{\sigma_t}{\varepsilon_t} \quad [\text{MPa}] \quad [33]$$

### 4.4.8 Rázová zkouška

Rázová houževnatost byla měřená neinstrumentovanou a instrumentovanou rázovou zkouškou. Tyto metody jsou již popsány v kapitole 2.3.1.2.

Metodou, která umožňuje rychlé hodnocení odolnosti materiálu proti stabilnímu růstu trhliny je určení J-R křivky. Zkouška se provádí metodou více těles, která jsou zatěžována na rozdílné hodnoty přemístění síly. Prvním tělesem se zjišťuje maximální hodnota síly. Po zatížení tělesa ho následně odlehčíme. Po odlehčení se těleso musí dolomit a stanoví se počáteční délka trhliny  $a_0$  a  $\Delta a$ . Tímto získáme krajní bod měřené R-křivky. Zatěžování dalších těles se provede tak, aby velikosti tvárného natržení byly rovnoměrně rozloženy mezi nulovou hodnotou  $\Delta a$  a hodnotou  $\Delta a$  odpovídající síle  $F_m$ . Z výsledných záznamů síla – přemístění síly je určena korigovaná hodnota celkové energie U, která je použita pro výpočet J integrálu podle následujícího vztahu:

$$J = \frac{\eta U}{B(W - a_0)}$$

kde:  $\eta$  je geometrický faktor zohledňující tvar zkušební tělesa  
 $U$  je celková korigovaná energie  
 $B$  je tloušťka zkušební tělesa  
 $W$  je šířka zkušební tělesa  
 $a_0$  je původní délka trhliny.

Pokud během zkoušky dochází k iniciaci růstu tvárné trhliny (stabilní růst), pak lze získat závislost  $J$  na  $\Delta a$ , tedy průběh J-R křivky. [40]

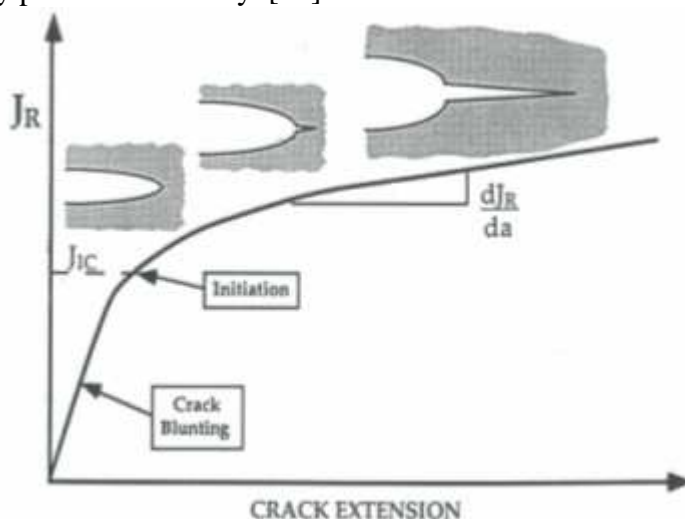


FIGURE 3.19 Schematic J resistance curve for a ductile material.

Obr. 22: Závislost J integrálu na stabilním přírůstku trhliny [42].

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Opracování plniva $\text{CaCO}_3$ plazmatem

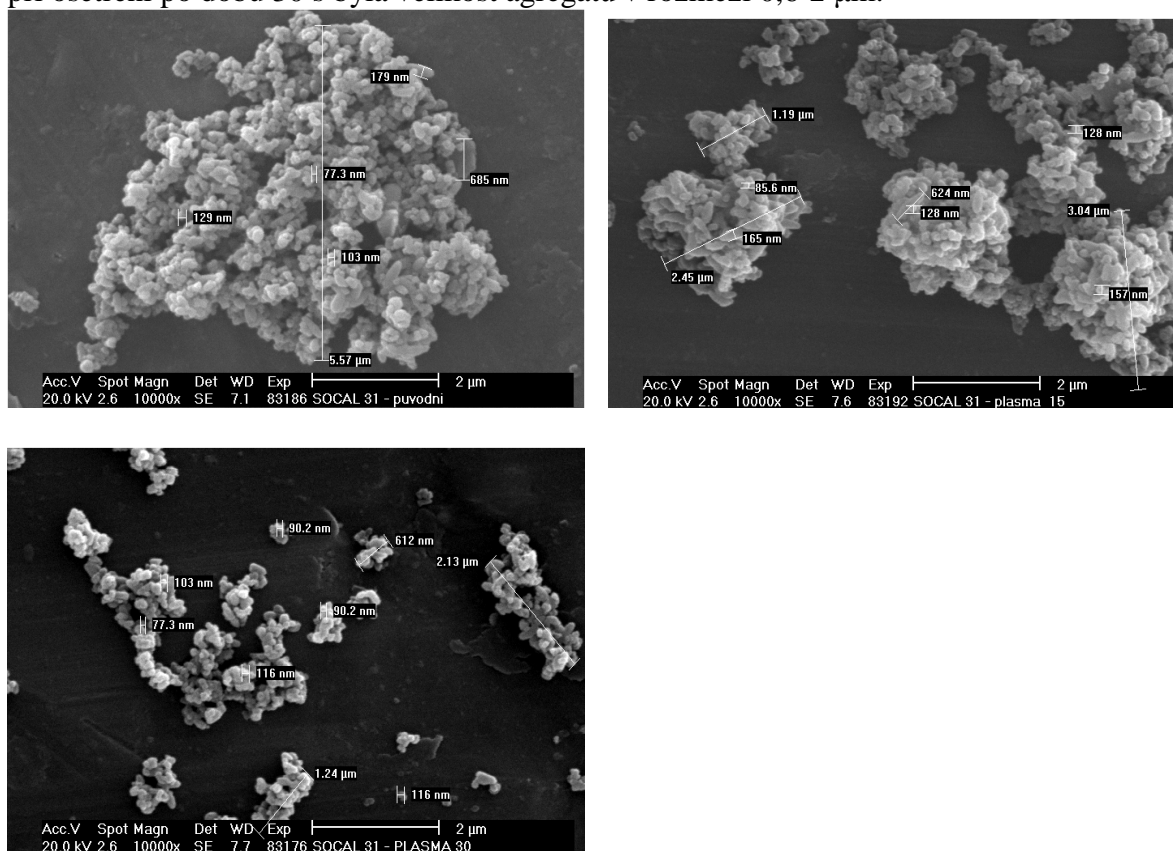
Částice uhličitanu vápenatého byly opracovány v plazmatu po dobu 15 a 30 sekund. Bylo zjištěno, že opracování má vliv na zvýšení rozpustnosti s delším efektem. Vodný roztok opracovaného plniva vykazoval na rozdíl od referenčního vzorku pouze částečnou sedimentaci. Na Obr. 23 je znázorněná sedimentace roztoku částic s opracovaným a neopracovaným plnivem v době 1 s, 10 s, 20 s 30 s. Na obrázcích lze vidět, že sedimentace částic je nejrychlejší u neopracovaného plniva a nejpomalejší u opracovaného plniva po dobu 30 sekund.

pH vodného roztoku neopracovaného plniva bylo 9,91, pH roztoku opracovaného plniva při 15 s bylo 9,80 a při 30 s bylo 9,75. Lze tedy konstatovat, že růstem doby opracování pH nepatrně klesá. Nedochozí tedy k rozkladu  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  a následné reakci s vodou na  $\text{Ca(OH)}_2$ , protože v tom případě by se pH posunovalo k zásadnějším hodnotám.



Obr. 23: Postupná sedimentace roztoku částic.

Na Obr. 24 je patrné, že ošetřením částic plazmatem dochází ke zmenšení velikosti agregátů a primárních částic. Průměrná velikost agregátů neošetřeného plniva byla větší než 5  $\mu\text{m}$ , u ošetření plniva plazmatem po dobu 15 s byla průměrná velikost v rozmezí 2-4  $\mu\text{m}$  a při ošetření po dobu 30 s byla velikost agregátů v rozmezí 0,6-2  $\mu\text{m}$ .

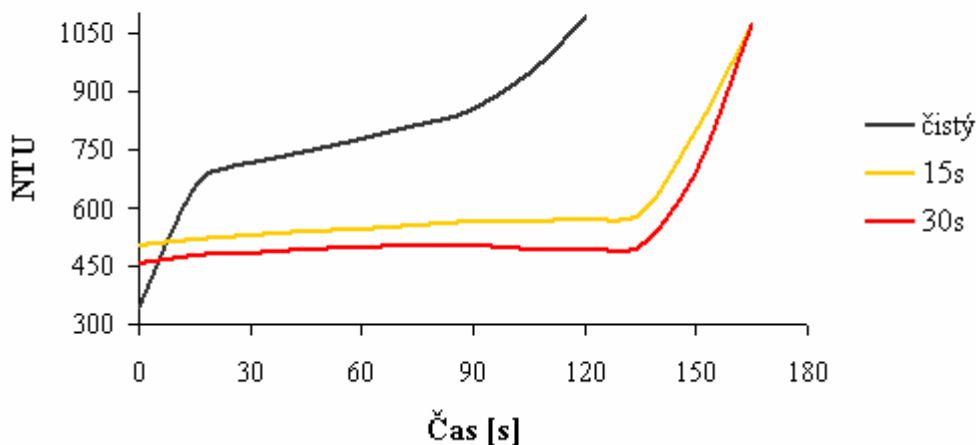


Obr. 24: Mikrosnímky plniva Socalu 31, zvětšeno 10 000 x, SEM (Příloha č. 2 zvětšeno).

## 5.2 Turbidimetrie

Turbidimetrie byla použita pro zjištění rychlosti sedimentace vodného roztoku opracovaného plniva v plazmatu a plniva bez ošetření. Byla potvrzená domněnka, že neopracované plnivo sedimentuje rychleji než opracované. Na Obr. 24 je graf, který vyjadřuje závislost NTU (nefelometrických turbidimetrických jednotek) na čase.

### Turbidimetrie

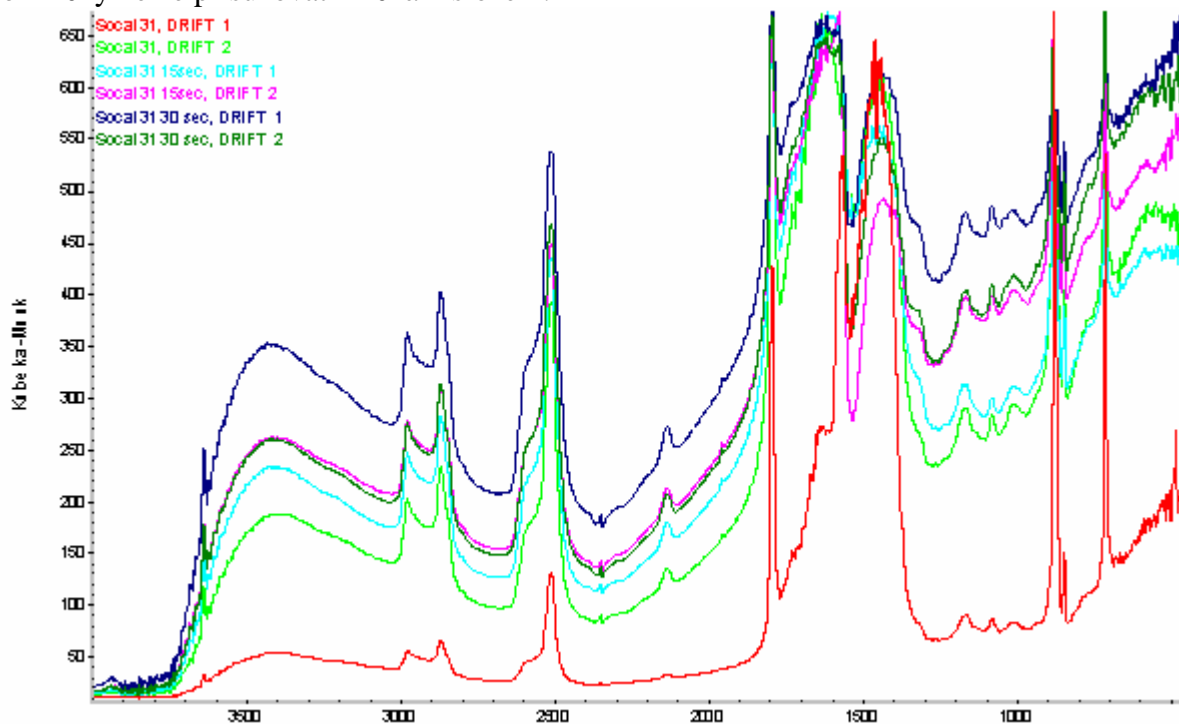


Obr. 25: Závislost sedimentace částic  $\text{CaCO}_3$  na čase.

### 5.3 FTIR analýza částic plniva $\text{CaCO}_3$

Byla použita infračervená spektroskopie za zjištěním změny struktury čistého uhličitanu vápenatého před a po opracování plazmou. Na Obr. 26 je patrné, že nejsou v rámci možnosti FTIR difúzního rozptylu patrné žádné změny. Nelze tedy očekávat změnu chemického složení po působení plazmy na vzorek.

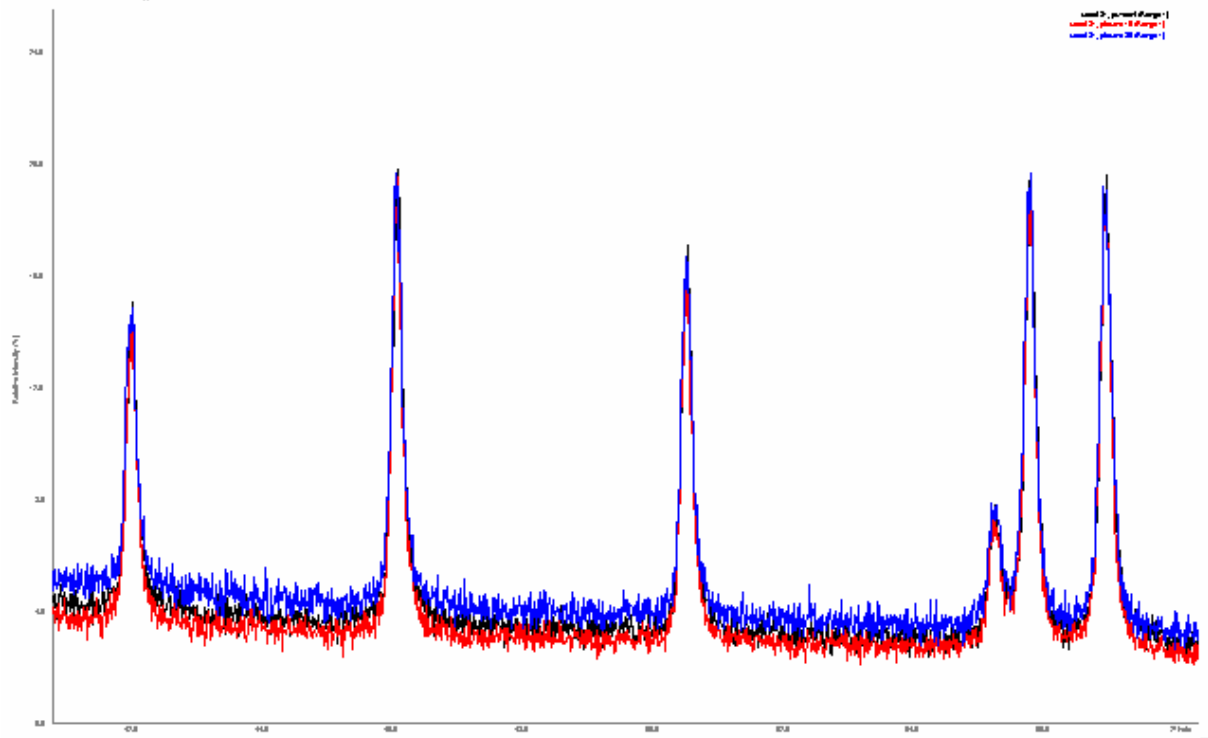
Byla změřena dvě paralelní spektra od každého vzorku. Vzájemným porovnáním těchto dvou spekter je zřejmé, že intenzita a tvar pásu je závislá na rozprostření prášku na misce. Tyto změny nelze přisuzovat změnám složení.



Obr. 26: Infračervené spektrum uhličitanu vápenatého měřené v čisté formě.

## 5.4 Rentgenová difrakční analýza částic plniva CaCO<sub>3</sub>

Rentgenová difrakční analýza byla použita pro určení případných strukturních změn upraveného plniva Socal 31. Z Obr. 27 je zřejmé, že k žádným strukturním změnám plniva nedochází.



Obr. 27: Rentgenové spektrum CaCO<sub>3</sub> před a po úpravě.

## 5.5 Měření distribuce velikosti částic metodou laserové difrakce

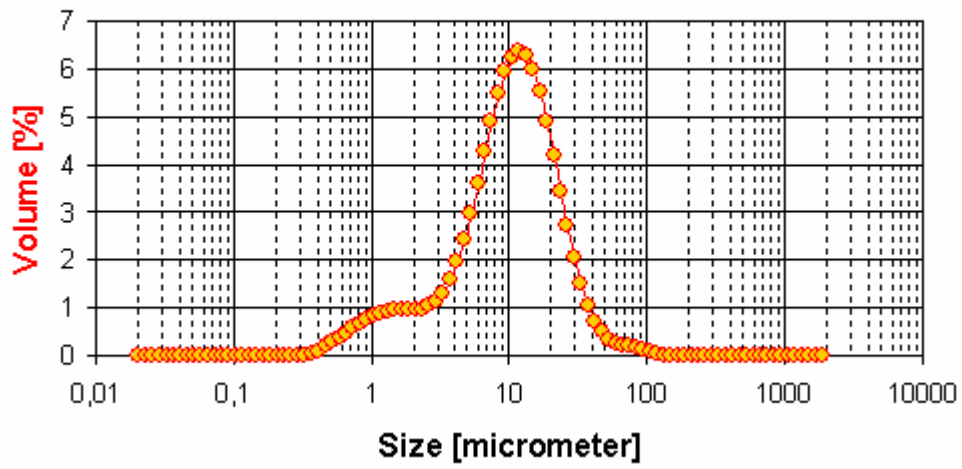
Byla měřena distribuce velikosti částic laserovou difrakcí. Na následujících grafech je naměřena distribuce částic. První z dvojice grafu tvoří pík (frekvenční křivka), který charakterizuje distribuci částic vztaženou na objem částic, druhý graf tvoří (kumulativní) křivka, která udává procentické zastoupení částic ve vzorku o velikosti menší než je velikost zvolená.

Tab. 7: Procentuální velikost částic.

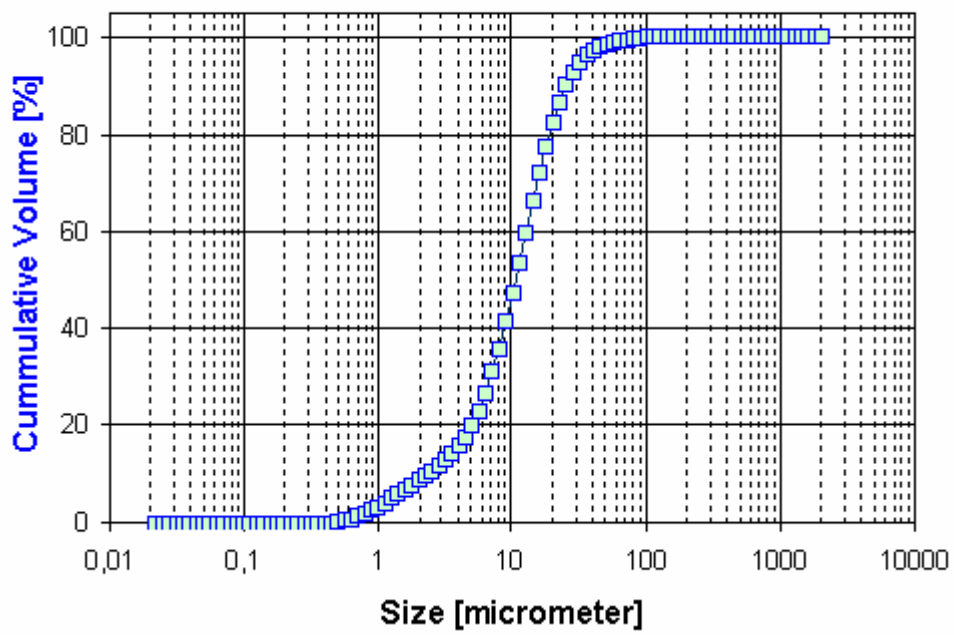
Socal 31			
Velikost [μm]	původní [%]	plazma 15s [%]	plazma 30 s [%]
d 97	38	40	42
d 90	25	24	24
d 70	15,3	7,2	6,7
d 50	10,5	2,6	2,5
d 30	6,9	1,6	1,5
d 10	2,3	0,9	0,9
d 1	0,6	0,6	0,5



Socal 31 N

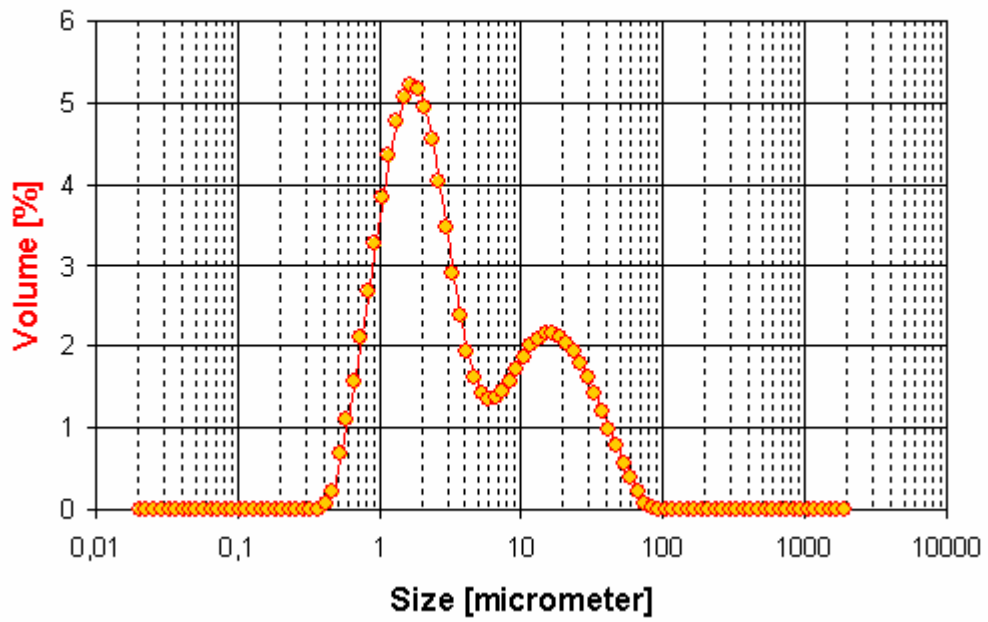


Socal 31 N

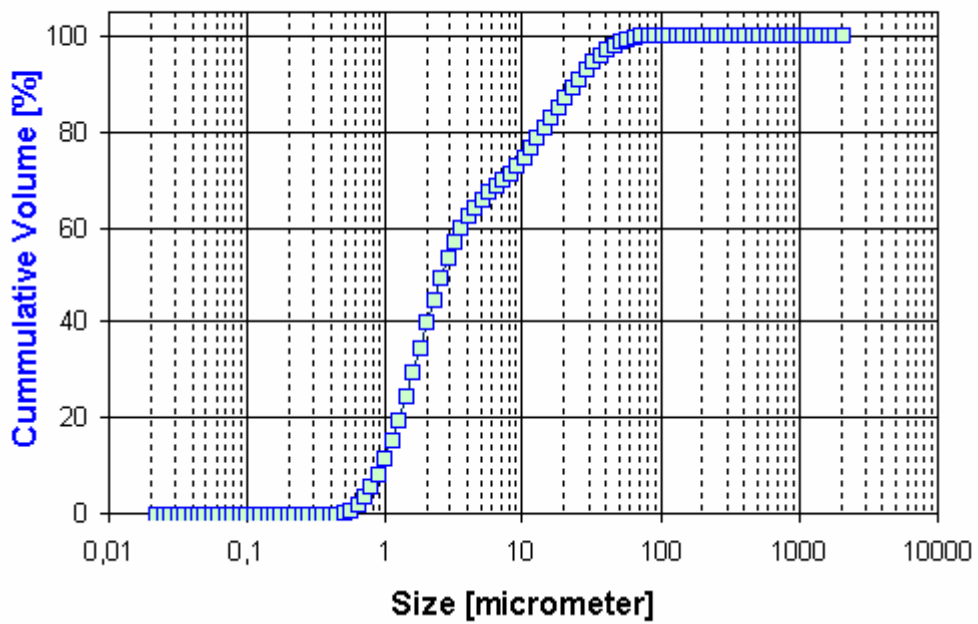


Obr. 28: Distribuce částic neošetřených plazmatem.

Socal 31 N plazma 15 s

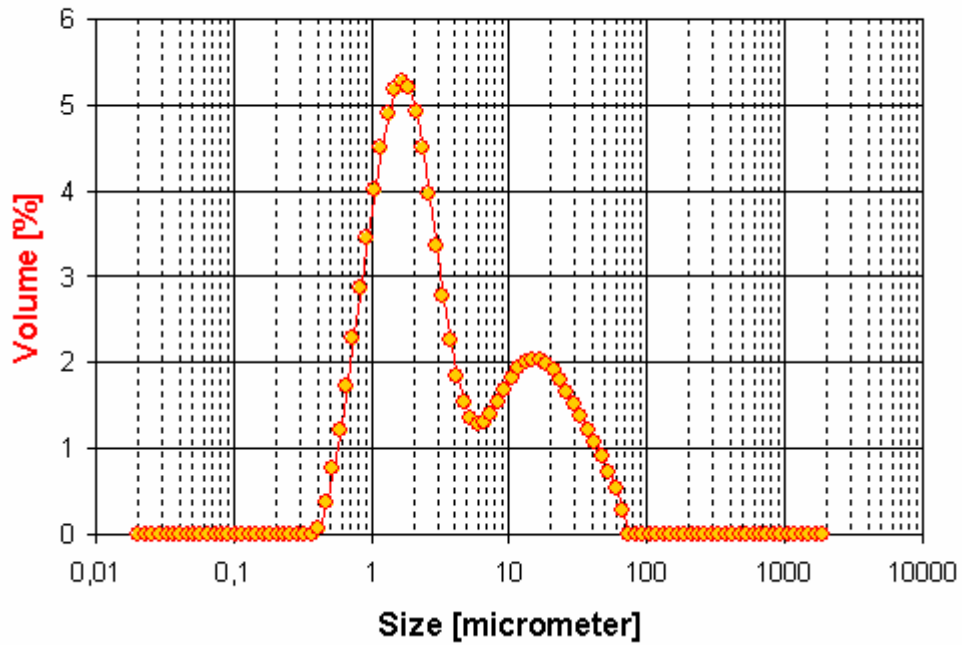


Socal 31 N plazma 15 s

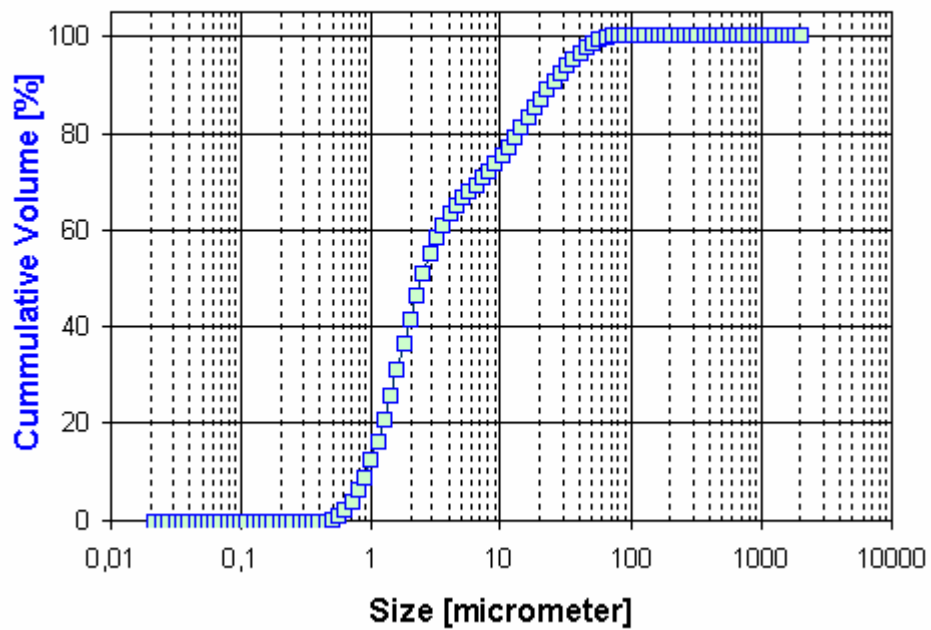


Obr. 29: Distribuce částic ošetřených plazmatem po dobu 15 sekund.

### Socal 31 N plazma 30s



### Socal 31 N plazma 30s



Obr. 30: Distribuce částic ošetřených plazmatem po dobu 30 sekund.

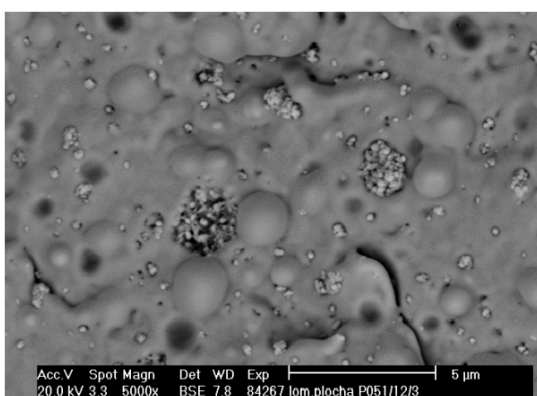
## 5.6 Hodnocení struktury připravených kompozitů

Další částí diplomové práce bylo hodnocení distribuce částic  $\text{CaCO}_3$  v matrici kompozitu připraveným vstřikováním, která byla zjištěna pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

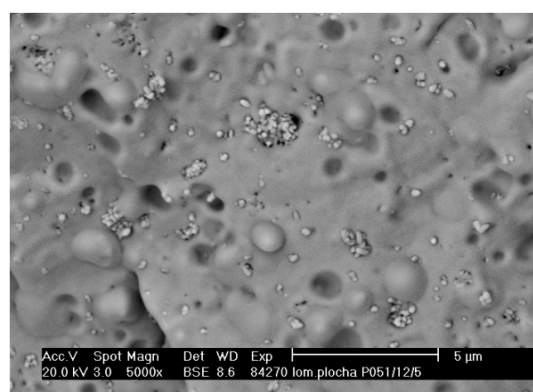
U vzorku kompozitů s plnivem opracovaným pomocí plazmy byla distribuce částic v kompozitní matrici rovnoměrná, bez vzniku větší agregátů.

Tab. 8: Sada vzorků pozorována pod SEM.

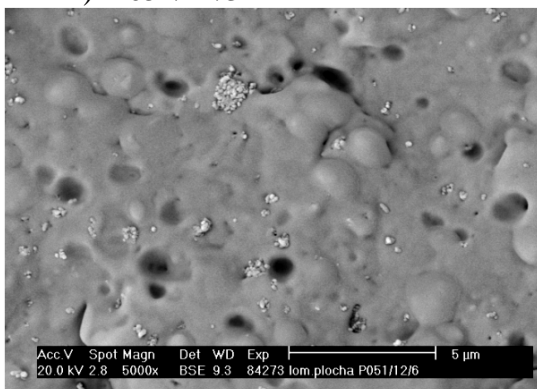
Sada				Socal 31	
	IC6 [hm. %]	Irganox B 225 [hm. %]	Tabond 5007 [hm. %]	původní [hm. %]	plazma 30 s [hm. %]
P 054/12/3	94,75	0,25	0	5	
P 054/12/5	94,75	0,25	0		5
P 054/12/6	93,75	0,25	1	5	
P 054/12/8	93,75	0,25	1		5



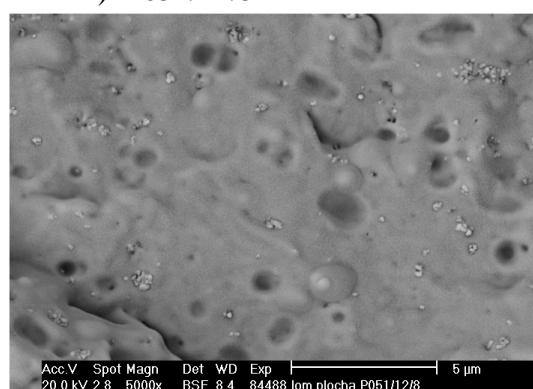
A) P 054/12/3



B) P 054/12/5



C) P 054/12/6



D) P 054/12/8

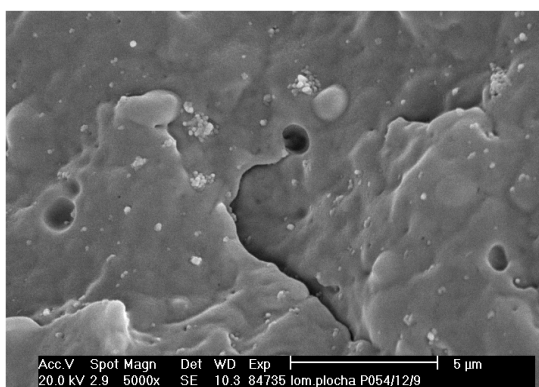
Obr. 31: Mikrostruktura jednotlivých kompozitů (5 hm.% plniva), zvětšení 5 000 x, SEM (Příloha č.3 zvětšeno).

V další fázi byl hodnocen vliv doby hnětení na velikost agregátů v kompozitu. Hnětení bylo provedeno hnětákem Brabence (Příloha č. 4). Složení zkušebních těles je uvedeno

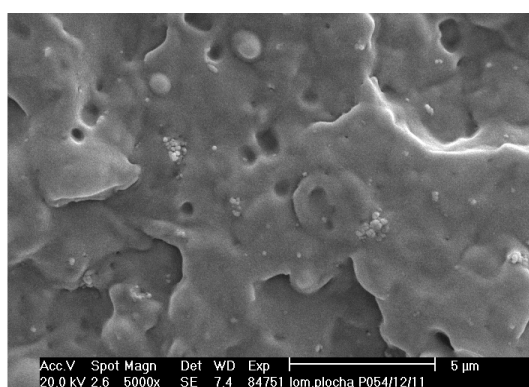
v Tab. 9. Na snímcích lomových ploch (Obr. 32) lze pozorovat nepatrné zmenšení velikosti agregátů v závislosti na době hnětení.

Tab. 9: Složení zkušebních těles, které podléhaly vlivu doby hnětení.

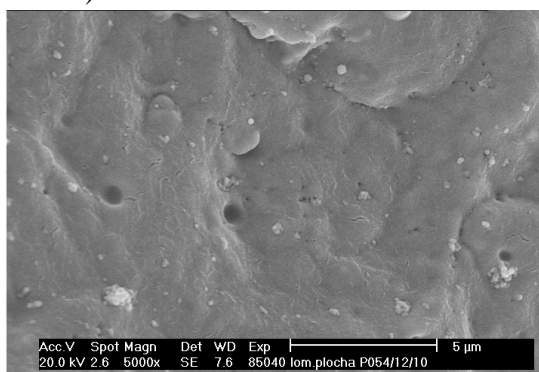
Sada				Socal 31		
	IC6 [hm. %]	Irganox B 225 [hm. %]	Tabond 5007 [hm. %]	původní [hm. %]	plazma 30 s [hm. %]	dobu hnětení [min]
P 054/12/9	94,75	0,25	0	5		5
P 054/12/10	94,75	0,25	0	5		10
P 054/12/11	93,75	0,25	1		5	5
P 054/12/12	93,75	0,25	1		5	10



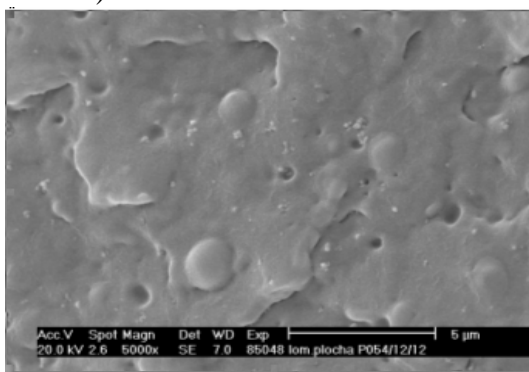
A) P 054/12/9



B) P 054/12/10



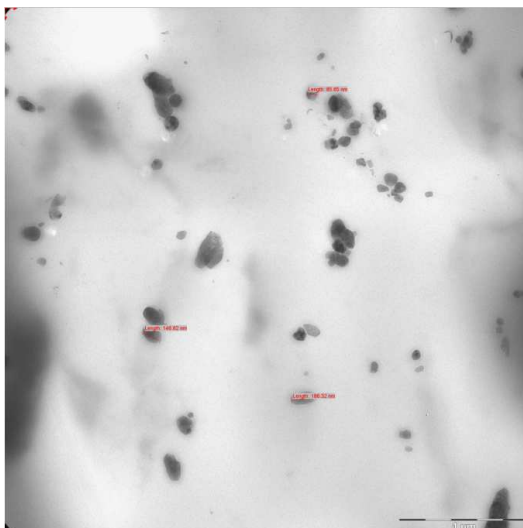
C) P 054/12/11



D) P 054/12/12

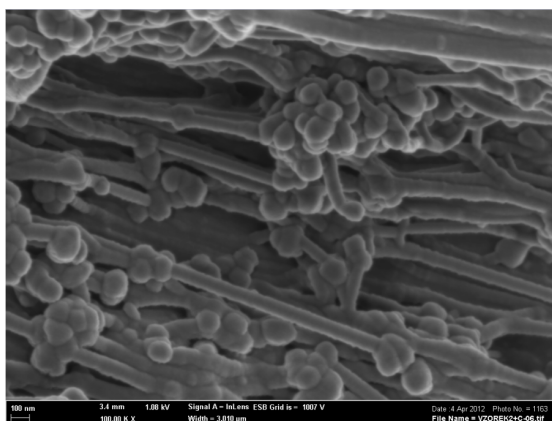
Obr. 32: Mikrosnímky lomových ploch kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm.% plniva), zvětšeno 5000 x, SEM.(Příloha č.5 zvětšeno).

Poté byla u vzorku P 054/12/12 provedena transmisní elektronová mikroskopie. Na Obr. 33 lze pozorovat velikost částic menších než 100 nm.



Obr. 33: Zobrazení částic na lomové ploše vzorku P 054/12/12, TEM (Příloha č. 6 zvětšeno).

Dále u vzorku typu P 054/12/17, který obsahoval 10 hm. % plniva byla lomová plocha zarovnána mikrotomem při laboratorní teplotě. Na Obr. 34 lze pozorovat adhezi polymeru na nanočástici a vytahování fibril. Tyto fibrily jsou předpokladem lepšího deformačního chování a vyšší houževnatosti.



Obr. 34: Lomová plocha vzorku P 054/12/17 zarovnána mikrotomem, SEM s pokovením (Příloha č. 75 zvětšeno).

## 5.7 Hodnocení mechanických vlastností připravených kompozitů

### 5.7.1 Tahová zkouška

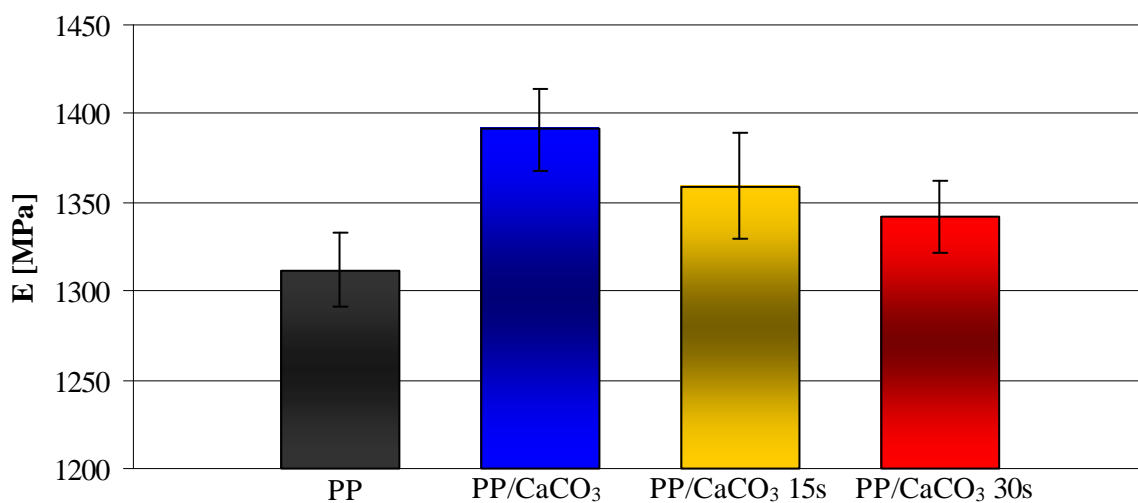
Tahová zkouška připravených zkušebních těles byla provedena na trhacím stroji Instron. Měření bylo provedeno podle standardní normy ČSN EN ISO 527-2: rychlost deformace byla  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Výsledné vlastnosti jako modul pružnosti v tahu  $E$  a napětí na mezi kluzu  $\sigma$  je v níže uvedených tabulkách (Tab. 10, Tab. 11).

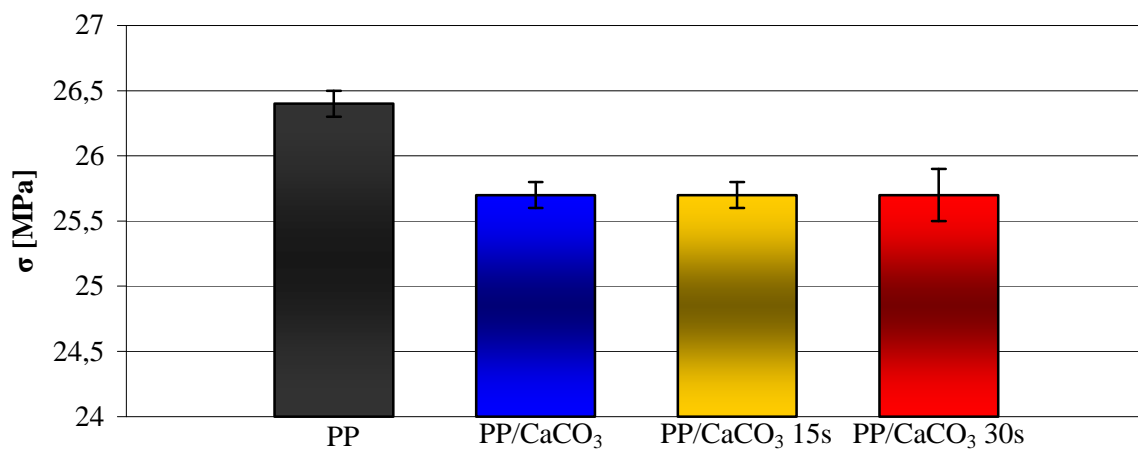
V případě hodnocení mechanických vlastností je patrný trend růstu meze kluzu u kompozitu pomocí plazmy, naopak modul pružnosti nepatrně klesá (Obr. 35, 36, 37, 38).

Tab. 10: Výsledné mech. vlastnosti referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).

Vzorek	E [MPa]	σ [MPa]
P054/12/1 (PP)	1312 ± 21	26,4 ± 0,1
P054/12/3 (PP/CaCO <sub>3</sub> )	1391 ± 23	25,7 ± 0,1
P054/12/4 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 15 s)	1359 ± 30	25,7 ± 0,1
P054/12/5 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 30 s)	1342 ± 20	25,7 ± 0,2



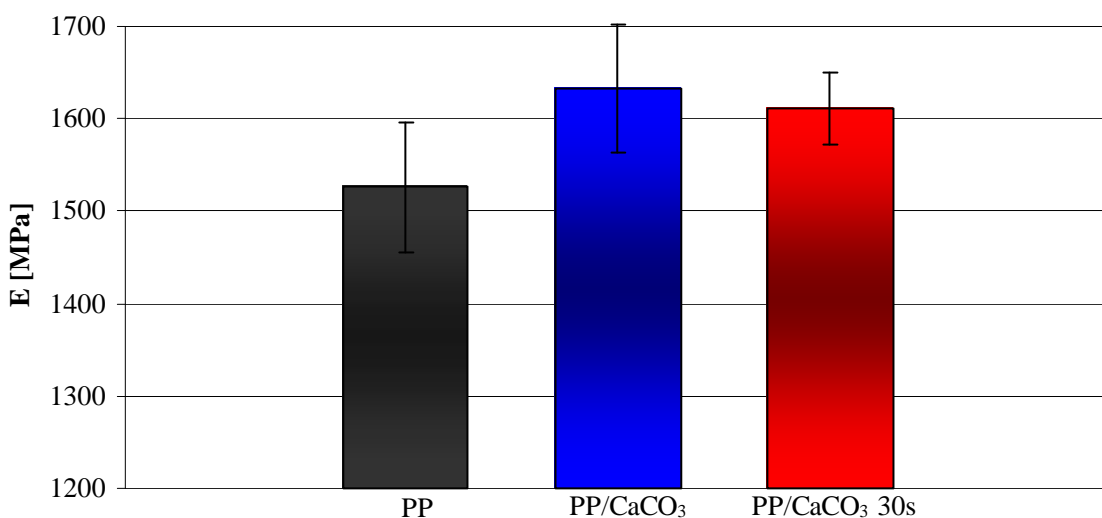
Obr. 35: Vliv povrchové úpravy plniva na modul pružnosti kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).



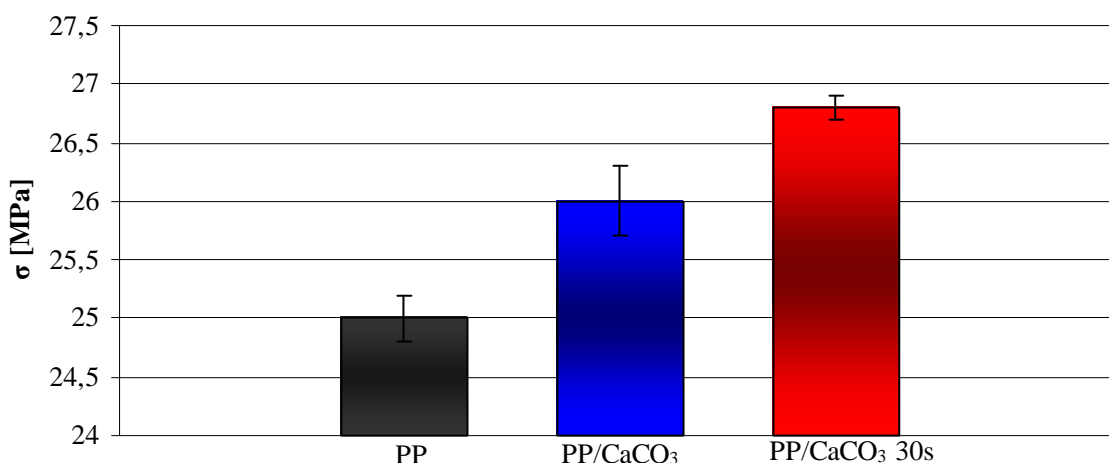
Obr. 36: Vliv povrchové úpravy plniva na mez kluzu kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).

Tab. 11: Výsledné mech. vlastnosti referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (10 hm. % plniva).

Vzorek	E [MPa]	σ [MPa]
P054/12/14 (PP)	1526 ± 70	25 ± 0,2
P054/12/15 (PP/CaCO <sub>3</sub> )	1633 ± 69	26 ± 0,3
P054/12/17 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 30 s)	1612 ± 39	26,8 ± 0,1



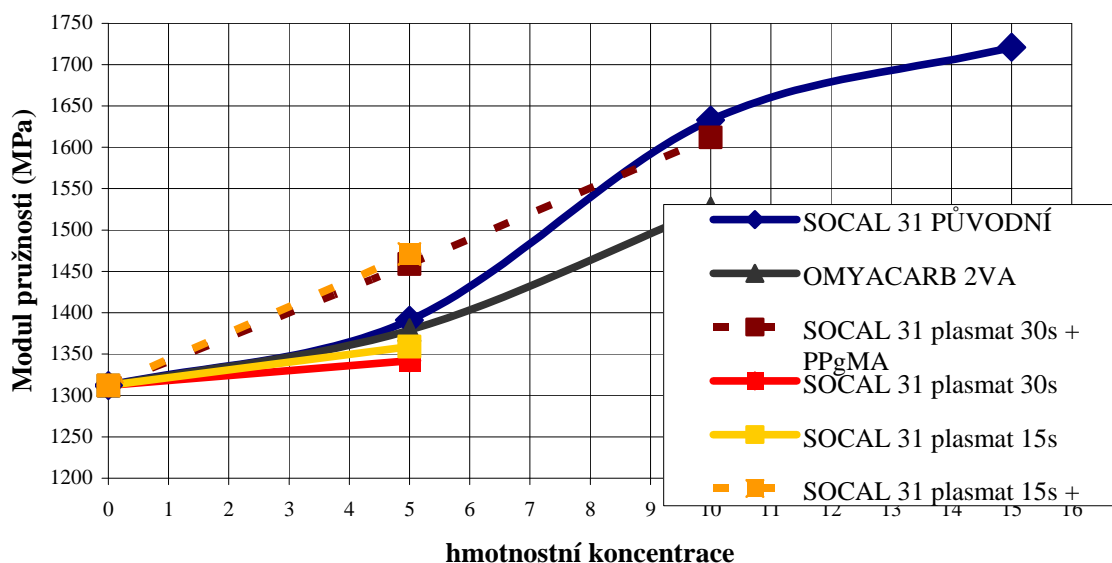
Obr. 37: Vliv povrchové úpravy plniva na modul pružnosti kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (10 hm. % plniva).



Obr. 38: Vliv povrchové úpravy plniva na mez kluzu kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (10 hm. % plniva).

Dále byl stanoven modul pružnosti v závislosti na hmotnostní koncentraci (Obr. 39). Lze zde pozorovat, jak modul pružnosti roste s přibývajícím hmotnostní koncentrací. Také můžeme vidět, že polypropylen roubovaný maleinanhydridem (PPgMA) má vliv na růst tahového modulu.





Obr. 39: Modul pružnosti ze zkoušky tahem v závislosti na hmotnostní koncentraci.

## 5.7.2 Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy

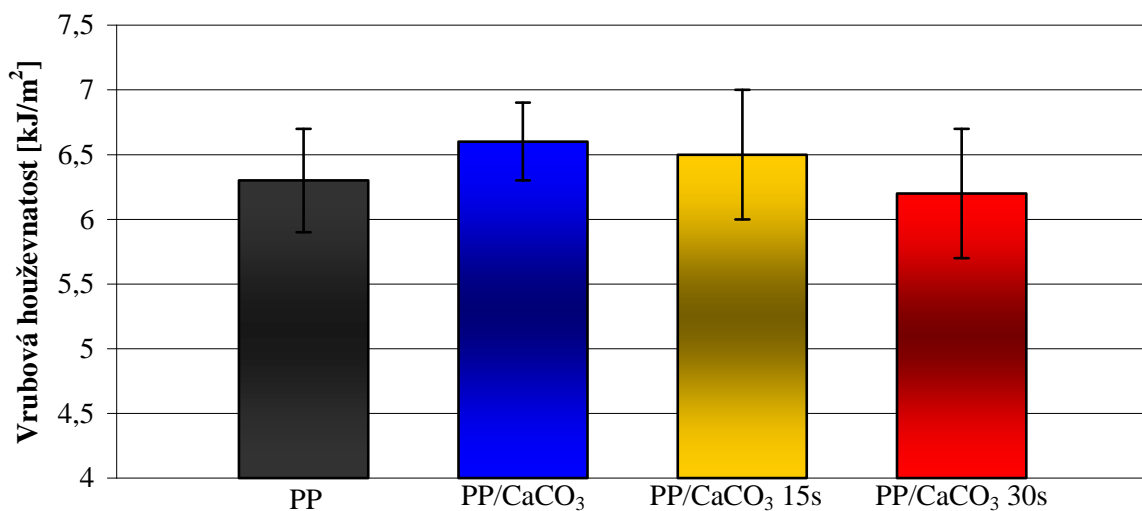
### 5.7.2.1 Neinstrumentovaná zkouška

Tato zkouška byla realizována v Polymer Institutu Brno. Metoda byla měřena podle standardní normy ČSN EN ISO 179-1 při teplotě 0 °C. Směrodatná odchylka byla do 0,5. Tato změna leží v rámci chyby měření.

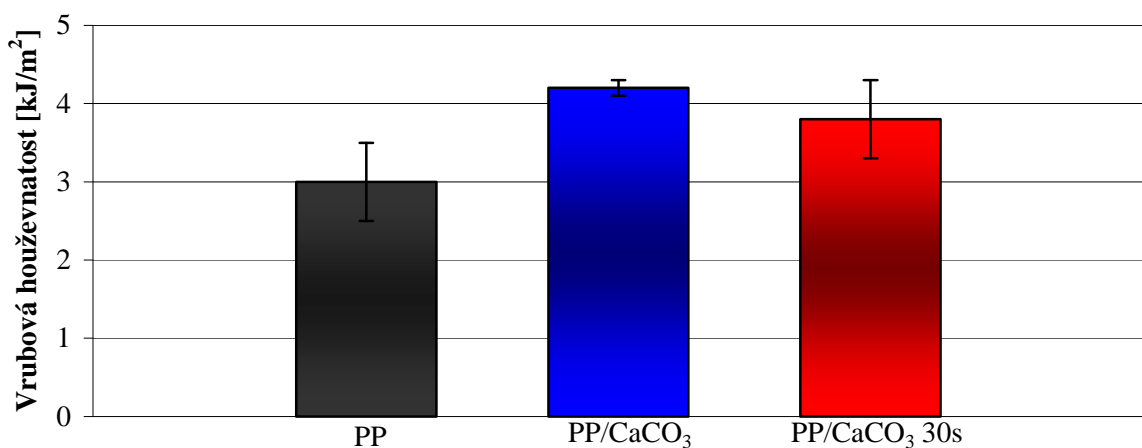
V případě hodnocení vrubové houževnatosti pomocí této metody lze pozorovat nepatrný pokles u ošetřeného plniva pomocí plazmy, což je důsledek i trendu růstu meze kluzu naměřených u těchto vzorků.

Tab. 12: Výsledná vrubová houževnatost referenčních vzorků a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub>.

Vzorky	Vrubová houževnatost Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]
5 hm% plniva	
P054/12/1 (PP)	6,3 ± 0,4
P054/12/3 (PP/CaCO <sub>3</sub> )	6,6 ± 0,3
P054/12/4 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 15 s)	6,5 ± 0,5
P054/12/5 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 30 s)	6,2 ± 0,5
10 hm.% plniva	
P054/12/14 (PP)	3 ± 0,5
P054/12/15 (PP/CaCO <sub>3</sub> )	4,2 ± 0,1
P054/12/17 (PP/CaCO <sub>3</sub> plazma 30 s)	3,8 ± 0,5

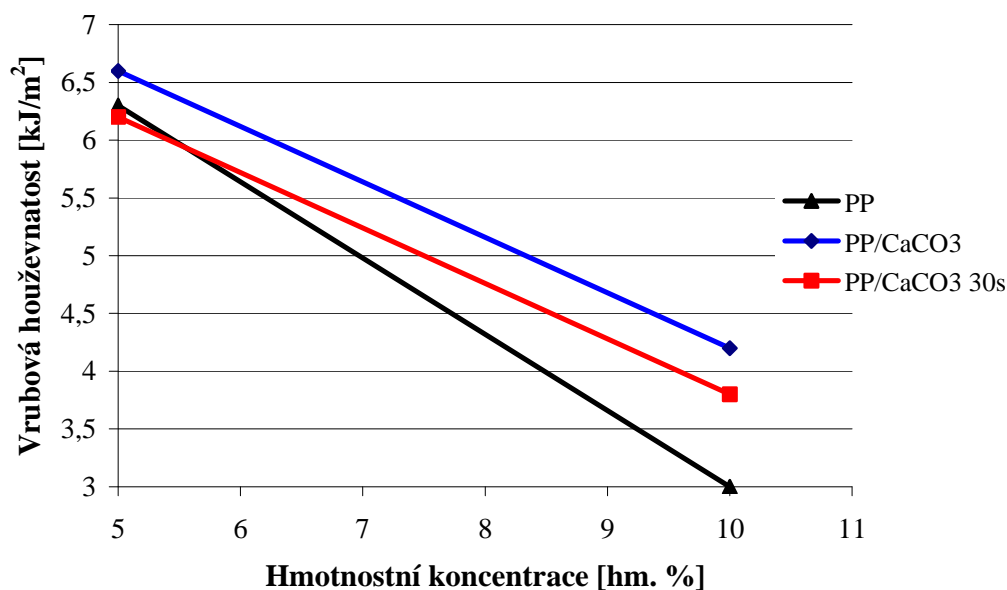


Obr. 40: Vliv povrchové úpravy plniva na vrubovou houževnatost kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm % plniva).



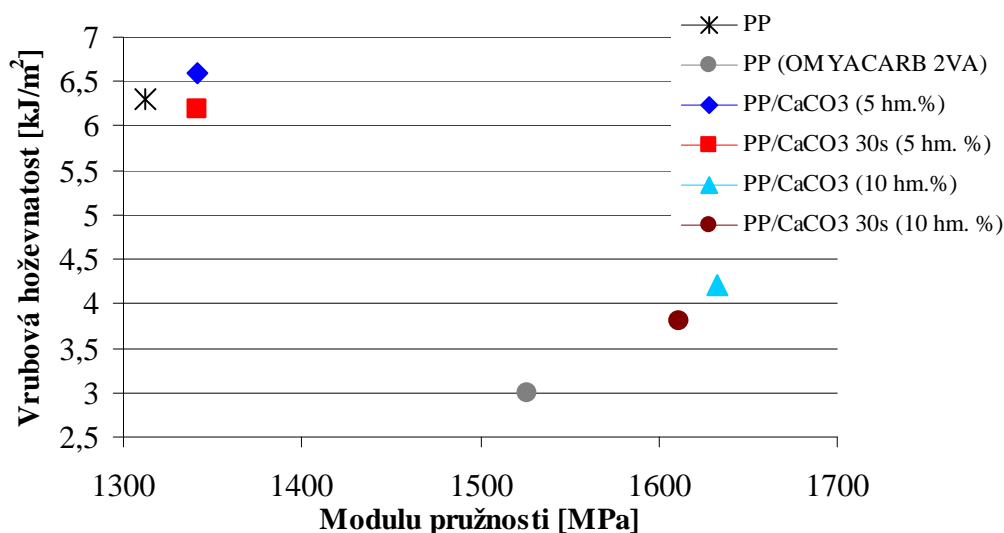
Obr. 41: Vliv povrchové úpravy plniva na vrubovou houževnatost kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (10 hm. % plniva).

Na následujícím grafu (Obr. 42) je znázorněná závislost vrubové houževnatosti na koncentraci plniva při teplotě 0 °C. Je zde patrný pokles vrubové houževnatosti s přibývajícím koncentrací plniva.

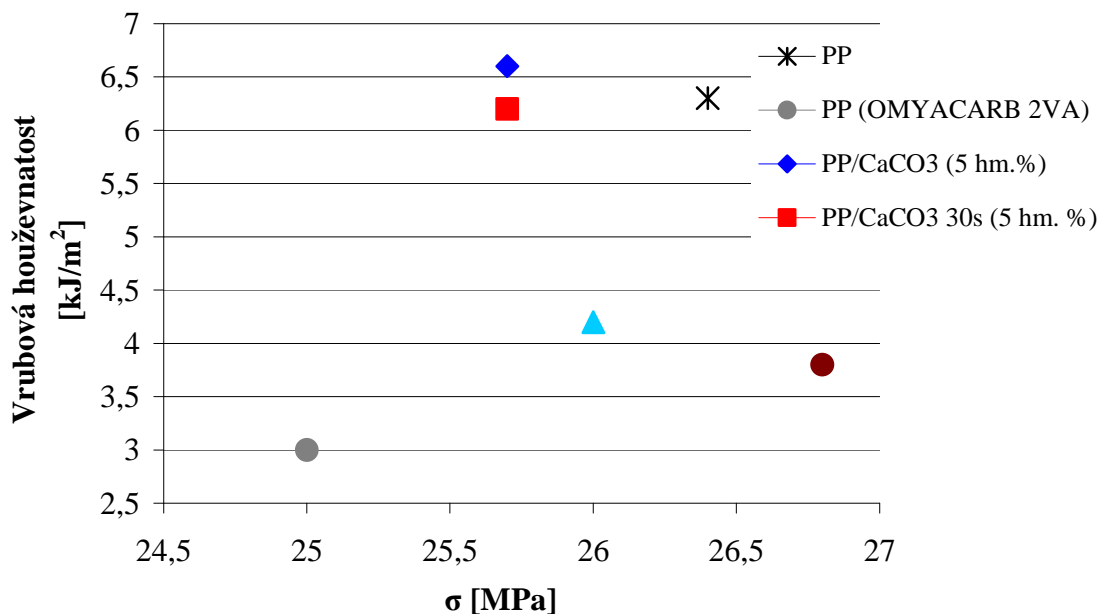


Obr. 42: Závislost vrubové houževnatosti na koncentraci plniva při 0 °C.

Na Obr. 43 je zobrazena závislost vrubové houževnatosti na modulu pružnosti při 0 °C. Lze zde pozorovat nepatrný růst vrubové houževnatosti s rostoucím modulem pružnosti. Na Obr. 44 je znázorněná závislost vrubové houževnatosti na napětí na mezi kluzu při 0 °C, ze kterého vyplývá, čím vyšší napětí na mezi kluzu, tím menší vrubová houževnatost. Z čehož lze konstatovat, že vrubová houževnatost a modul pružnosti je vyšší, čím nižší je napětí na mezi kluzu.



Obr. 43: Závislost vrubové houževnatosti na modulu pružnosti při 0 °C.



Obr. 44: Závislost vrubové houževnatosti na mezi kluzu při 0 °C.

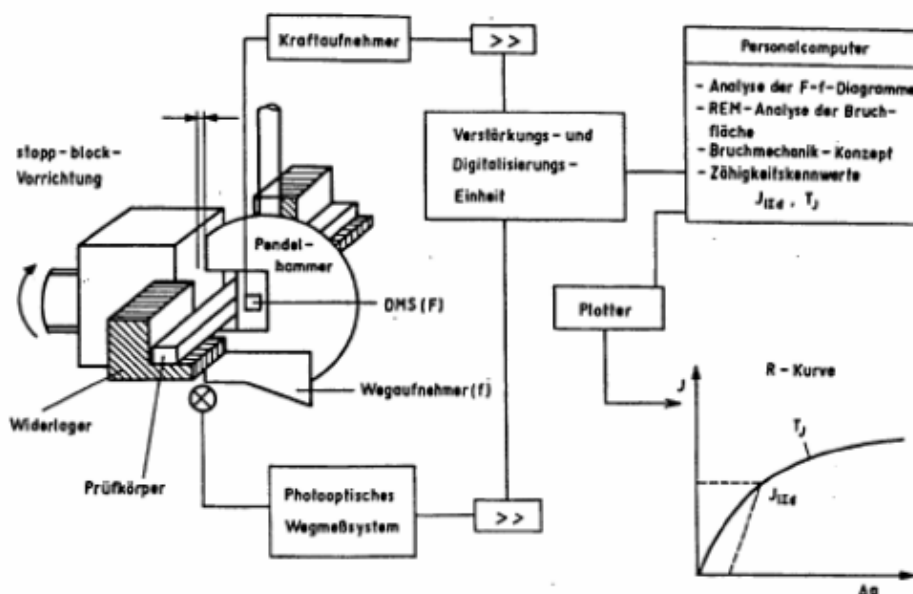
### 5.7.2.2 Instrumentovaná zkouška

Tato zkouška byla provedena na univerzitě aplikovaných věd v Merseburgu. Metoda byla měřena podle standardní normy ČSN EN ISO 179-2 při teplotě 23 °C na rázovém instrumentovaném kladivu (Obr. 45).

V první fázi byly proměřeny vzorky bez vrubu, a to za účelem posouzení jejich chování při rázovém způsobu zatěžování, a dále pak pro stanovení modulu pružnosti a meze kluzu (Obr. 46). Hodnoty modulu pružnosti a meze kluzu se použijí pro ověření platnosti stanovení počáteční hodnoty J - integrálu ( $J_{id}$ ), a to dle vztahu:

$$B, a, (W - a) \triangleright \frac{25J_{id}}{\sigma_d}$$

kde  $B$  je tloušťka zkušebního tělesa,  $a$  je délka trhliny,  $W$  je šířka zkušebního tělesa,  $\sigma_d$  je mez kluzu.



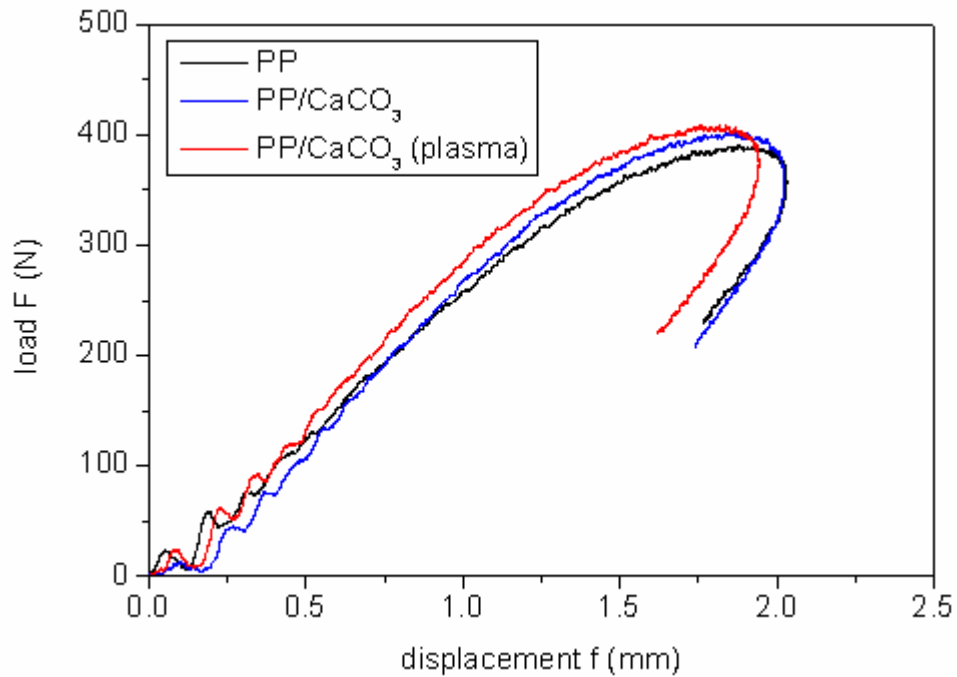
Obr. 45: Provedení instrumentované zkoušky rázem v ohybu pomocí přídavné funkce stop-blok.

V Tab. 13 je uveden modul pružnosti a mez kluzu. Z těchto hodnot vyplývá, že modul pružnosti kompozitu je vyšší než u čistého polypropylenu, ale na rozdíl od ostatních měřených vzorků, má zde kompozit jehož plnivo je opracováno plazmou stejnou hodnotu (u předchozích vzorků byla hodnota nižší). To může být způsobeno přítomnosti 1 hm.% Tabondu 5007 u vzorku P054/12/8.

Mez kluzu je nejvyšší u vzorku P054/12/8, což způsobuje nižší houževnatost.

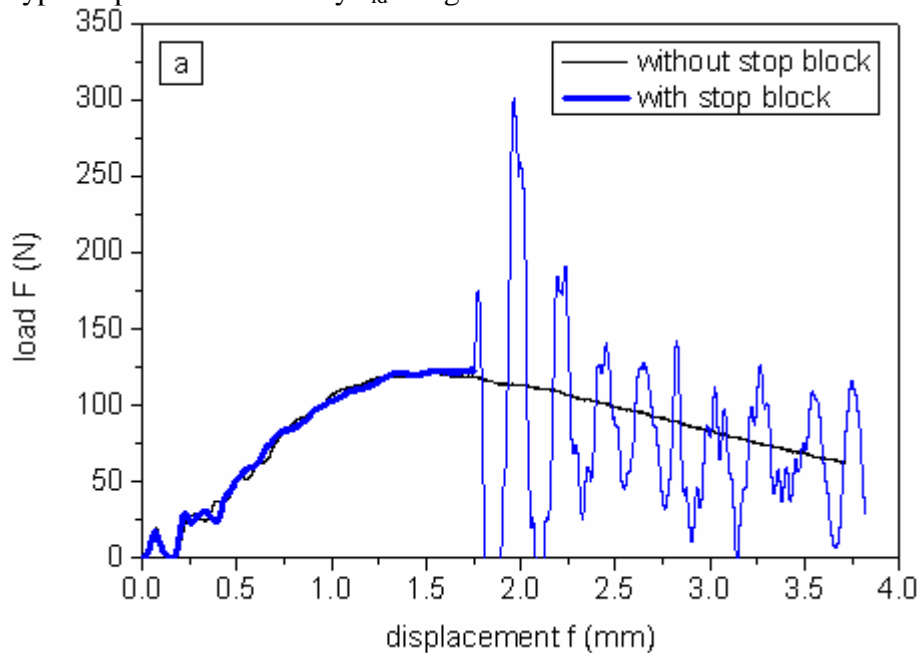
Tab. 13: Výsledné mech. vlastnosti referenčního vzorku a kompozitů PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva).

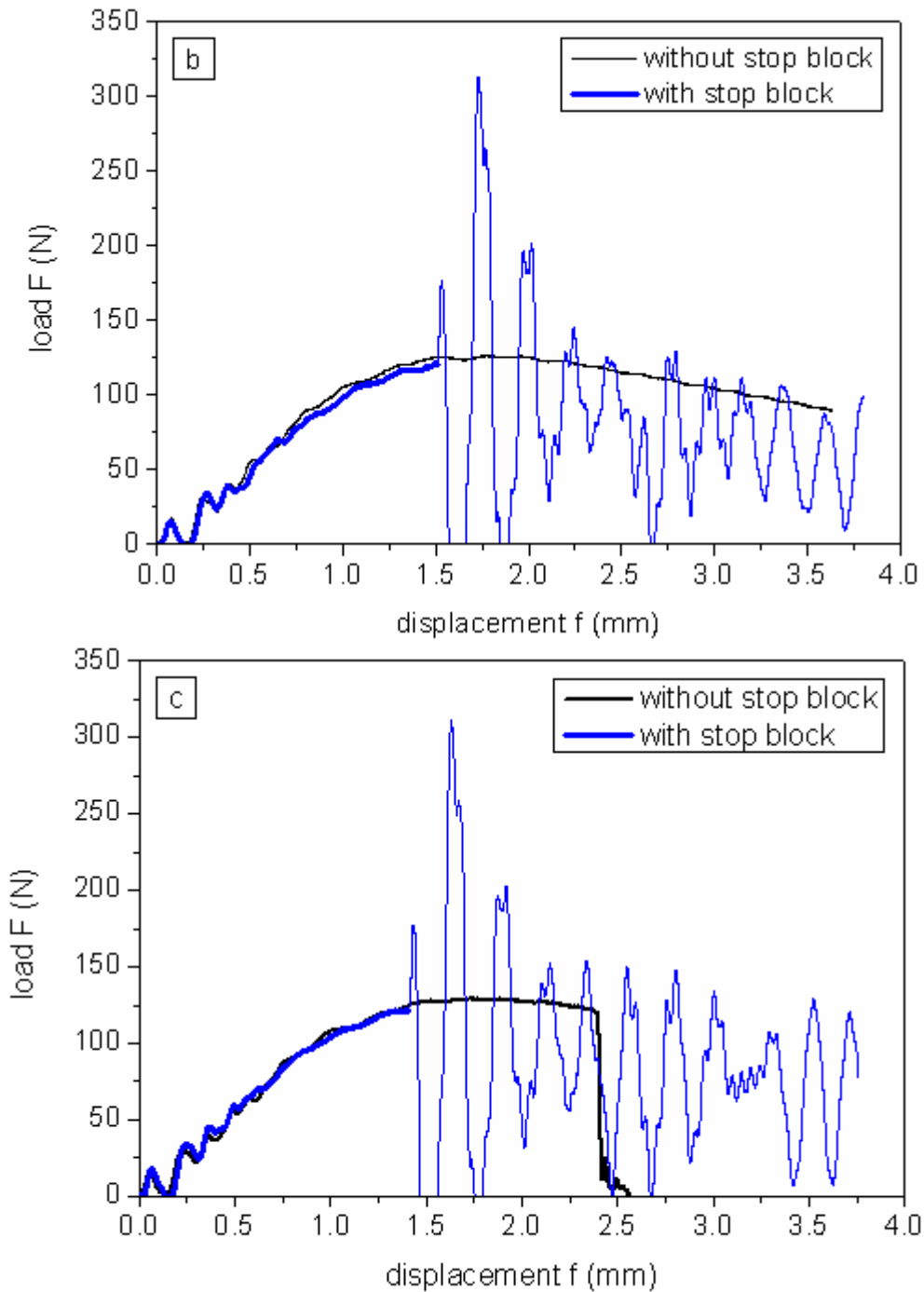
Materials	Mechanical values		Fracture mechanics values			
	$E_d$ (MPa)	$\sigma_{yd}$ (MPa)	$J$ -R curves		$\delta$ -R curves	
			$J_{0.2}$ (N/mm)	$dJ/d(\Delta a)_{0.2}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\delta_{0.2}$ (mm)	$d\delta/d(\Delta a)_{0.2}$
P054/12/1 (PP)	1148±31	32.7±3.9	2.58±0.44	10.5±0.5	0.036±0.001	0.181±0.003
P054/12/3 (PP/CaCO <sub>3</sub> )	1214±48	32.2±3.9	3.56±0.08	17.8±0.4	0.067±0.010	0.336±0.042
P054/12/8 (PP/CaCO <sub>3</sub> plasma 30 s)	1214±41	35.7±4.0	3.27±0.16	16.3±0.8	0.067±0.009	0.268±0.025



Obr. 46: Záznam síla  $F$  (N) – přemístění síly  $f$  (mm) na nevrubovaných vzorcích.

Z průběhu závislost napětí na přemístění (Obr. 46) je patrné elasto plastické chování vzorků s předpokladem stabilního šíření trhliny. Další zkoušky pokračovaly již na zkušebních tělesech opatřených ostrým vrubem a postupem, který byl zaveden na universitě v Merseburgu (W. Grellmann, S. Seidler, W. Hesse: Prüfung von Kunststoffen, Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch. MKP - Przedur Teil I und Teil II). Ze záznamu síla – přemístění síly (Obr. 47) byla určena korigovaná hodnota celkové energie  $U$ , která je použita pro výpočet počáteční hodnoty  $J_{id}$  integrálu.





Obr. 47: Diagramy síla  $F$  (N) – přemístění síly  $f$  (mm) na vzorcích s vrubem, (a) PP, (b) PP/CaCO<sub>3</sub>, (c) PP/CaCO<sub>3</sub> 30s plazma.

Stabilní růst trhliny a závislost  $J$  integrálu na růstu trhliny byl stanoven pomocí postupu (viz. literatura výše). Konkrétně bylo k definovanému poskoku použito tzv. stop blok metody (viz. Obr. 45). Je postupováno od nižší hodnoty k vyšší a měřeno je až do síly  $F \leq F_{\max}$ . Během měření je registrován záznam síla vs. průhyb. Z těchto záznamů je pro každý poskok trhliny  $j$  stanovena hodnota  $J$  integrálu dle vztahu:

$$J_d = \eta_{el} \frac{A_{el}}{B(W-a)} + \eta_{pl} \frac{A_{pl}}{B(W-a)} \left( 1 - \frac{(0.75\eta_{el} - 1)\Delta a}{(W-a)} \right)$$

kde  $A_{el}$  resp.  $A_{pl}$  je elastický resp. plastická část z celkové energie disipované zkušební tělesem,  $\eta_{el}$  resp.  $\eta_{pl}$  jsou korekční koeficienty stanoveny dle následujících vztahů:

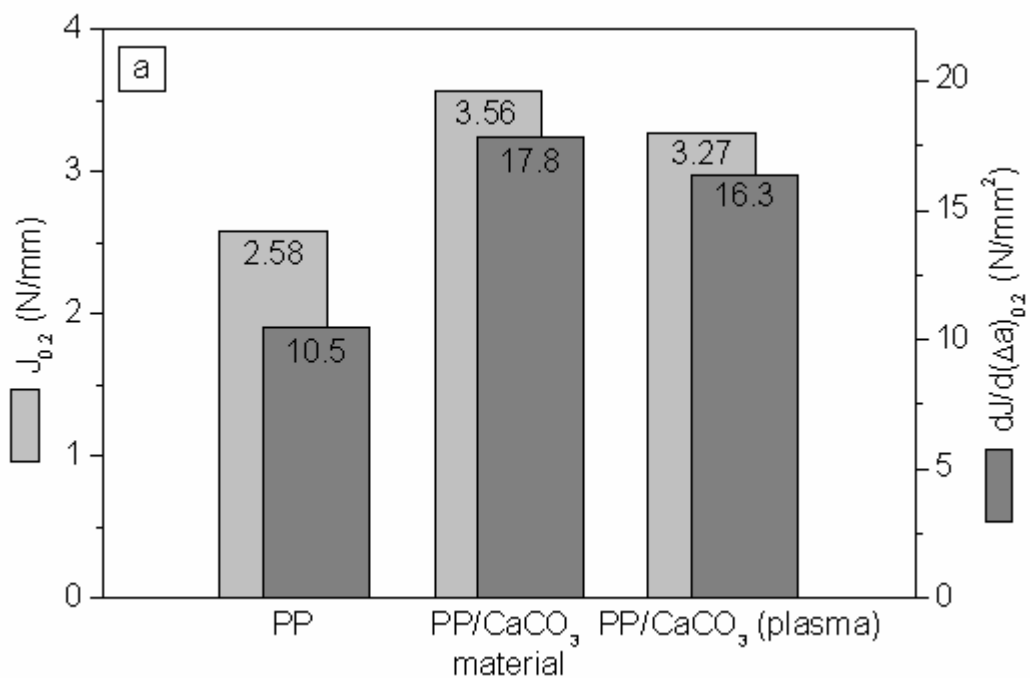
$$\eta_{el} = 0.5 + 5.5(a/W) - 5(a/W)^2, \text{ nebo dle vztahu } \eta_{el} = \frac{2F_{GY}s^2(W-a)}{f_{GY}E_dBW^3} f^2(a/W)(1-\nu^2)$$

kde  $F_{GY}$  je síla na mezi kluzu,  $f_{GY}$  je průhyb na mezi kluzu,  $f$  je geometrický faktor a  $\nu$  je Poissonův poměr

$$\eta_{pl} = 2 - \frac{(1-a/W)(0.892 - 4.476a/W)}{1.125 + 0.892a/W - 2.238(a/W)^2}$$

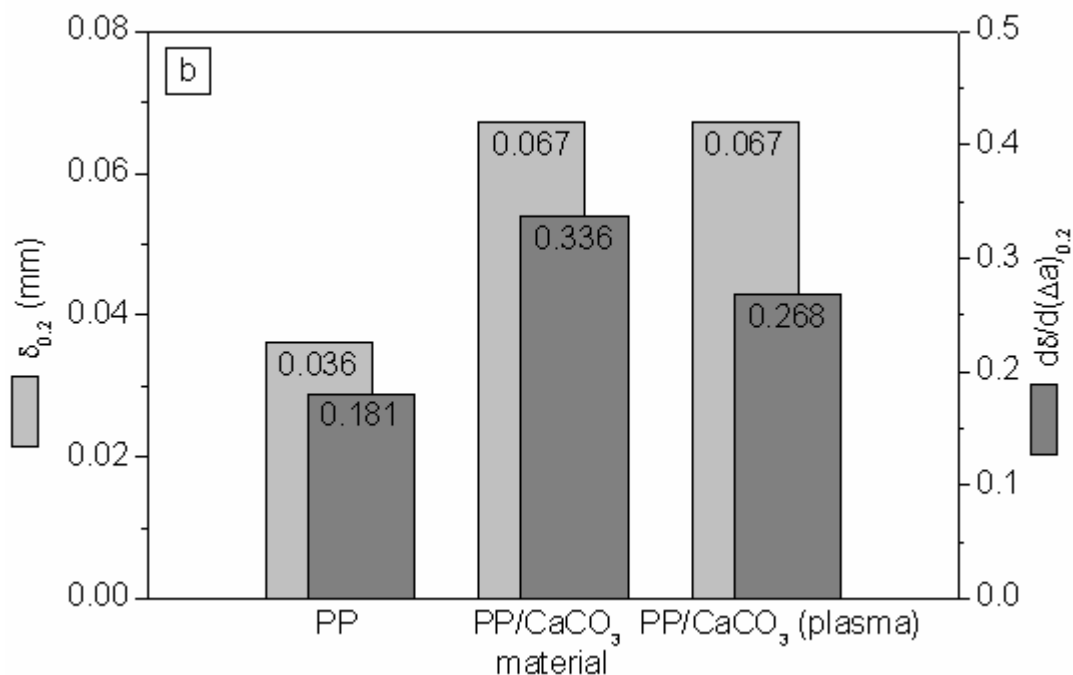
Poskok trhliny je pak stanoven z lomové plochy pomocí optického mikroskopu, a to jako průměrná hodnota z 9-ti měření po ploše průřezu.

Jako iniciační hodnota J integrálu je volena hodnota  $J_{id} = J_{0.2}$  (viz. Obr. 45 a) Tato hodnota odpovídá  $0.2\Delta a$ . Obr. 48 a ukazuje závislost této hodnoty pro zkoušené materiály.



Obdobným postupem lze získat i další parametr popisující elastoplastické chování materiálu a tím je otevření vrubu ( $\delta$ ). Výsledky jsou uvedeny na Obr. 48 b.





Obr. 48: Odolnost proti iniciaci trhlin ( $J_{0.2}$  a  $\delta_{0.2}$ ) a jejího šíření ( $dJ/d(\Delta a)_{0.2}$  a  $d\delta/d(\Delta a)_{0.2}$ ) určen na stabilní růst trhliny 0,2 mm: (a)  $J_{0.2}$  a  $dJ/d(\Delta a)_{0.2}$ , (b)  $\delta_{0.2}$  a  $d\delta/d(\Delta a)_{0.2}$ .

Z Obr. 48 lze konstatovat:

- Počáteční hodnota  $J$  integrálu i počáteční hodnota otevření vrubu resp. trhliny ( $\delta_{0.2}$ ) se přidáním plniva, a to jak ošetřeného, tak neošetřeného plazmou zvýšila oproti hodnotě pro matricový materiál. To znamená, že se zvýšil i odpor proti iniciaci křehké trhliny.
- Výraznější zvýšení lze pozorovat u vzorků bez ošetření plazmou.
- Vysvětlení poklesu u vzorků ošetřených plazmou oproti vzorkům neošetřeným plazmou může být dáno změnou adheze mezi matricí a plnivem.

Křivky závislosti lomových parametrů ( $J$  a  $\delta$ ) jsou uvedeny na Obr. 50.

Sestrojení těchto křivek, jakož i platnost jejich stanovení, odpovídá postupu uvedenému v lit..

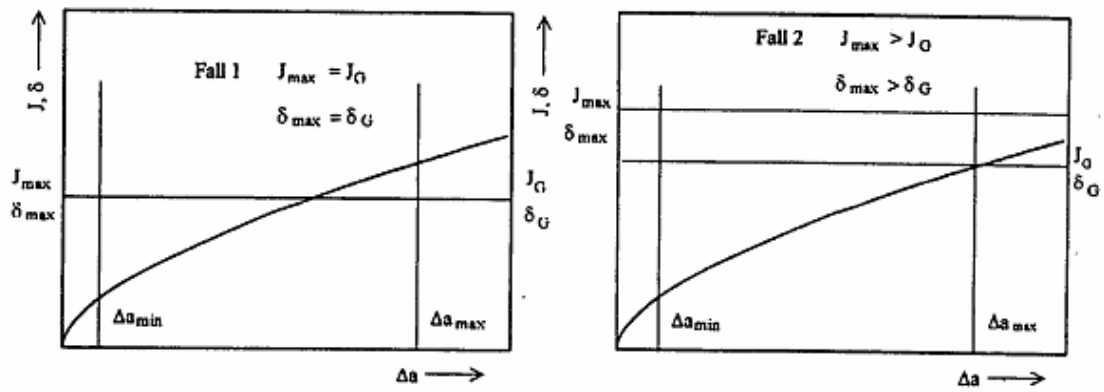
Konkrétně (viz. Obr. 49):

- Stanoví se  $\Delta_{\min}=0.05$  mm a  $\Delta_{\max}=0.1(W-a)$
- stanovení se hodnoty  $J_{\max}$  resp.  $\delta_{\max}$  a to dle vztahu

$$J_{\max} = \frac{(W-a)\sigma_d}{20} \quad \text{nebo} \quad J_{\max} = \frac{B\sigma_d}{20}$$

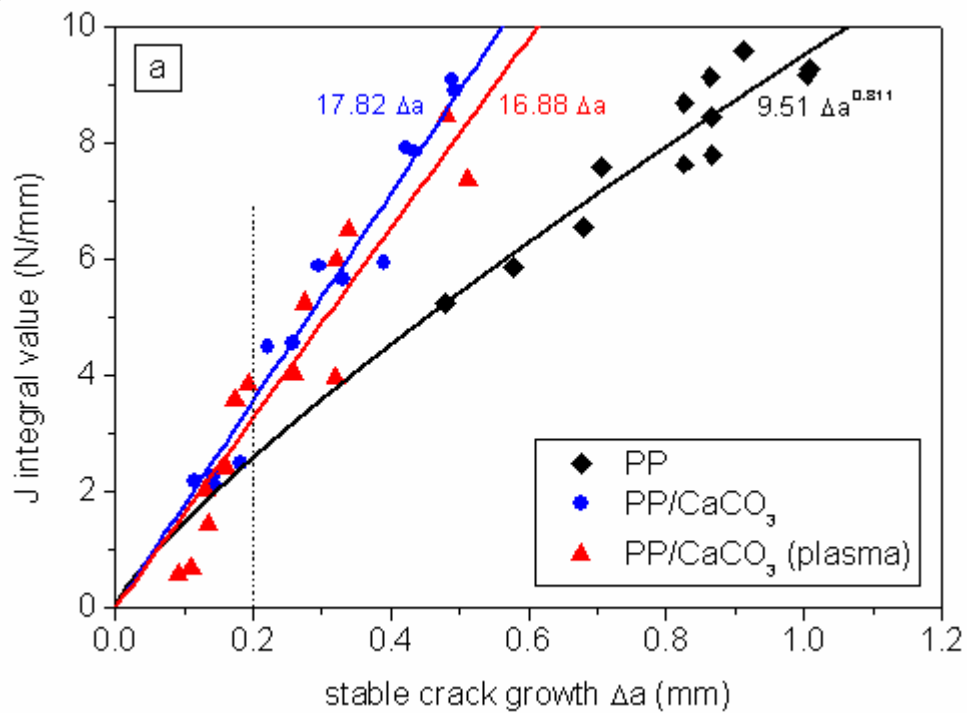
$$\delta_{\max} = \frac{(W-a)}{50} \quad \text{nebo} \quad \delta_{\max} = \frac{5}{50}$$

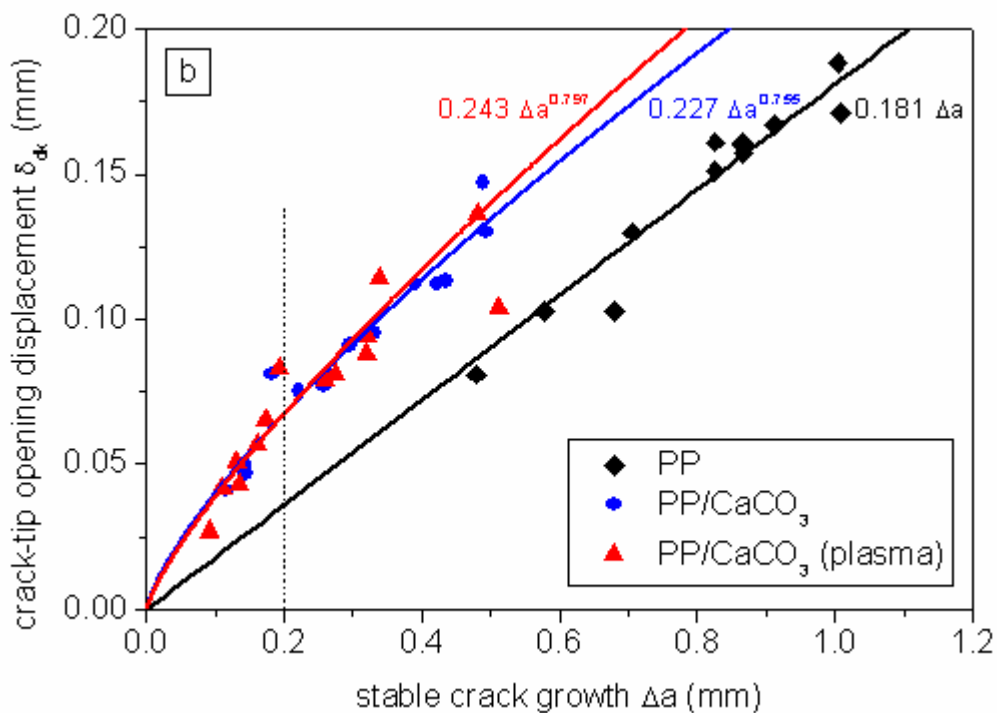
- oblast vymezená výše stanovenými hranicemi se rozdělí na čtyři kvadranty, v prvním kvadrantu musí být min. tři body, ve druhém dva a ve třetím a čtvrtém min. po jednom bodu
- provede se fitování experimentálně stanovených bodů



Obr. 49: Platné hranice pro  $J$  kontrolovatelný stabilní růst trhlin.

Výsledky stanovení R křivek tj. závislosti  $J$  resp.  $\delta$  jsou uvedeny pro zkoumané materiály na Obr. 50.





Obr. 50: Křivka odporu trhliny jako funkce lomové mechaniky proti stabilnímu růstu trhliny  $\Delta a$ : (a) hodnota  $J$  integrálu, (b) posun rozevření trhliny.

Z těchto záznamů lze konstatovat:

- Pro stejný poskok trhliny je zapotřebí dodat více energie pro materiál obsahující, ať již upravené, či neupravené částice. Tento trend je obdobný jako pro počáteční hodnotu  $J$ , resp.  $\delta$ .
- Kompozit s obsahem, ať již upravených, či neupravených částic, vykazuje vyšší odpor nejen k iniciaci trhliny, ale i k jejímu stabilnímu šíření.

## 6 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo naleznout nové postupy a technologie úpravy komerčního plniva s cílem zajištění lepších mechanických vlastností kompozitních materiálů.

Pro povrchovou úpravu komerčně dostupného plniva byla využita metoda ošetření plniva v plazmatu. U kompozitu PP + anorganické plnivo má rozhodující vliv na mechanické vlastnosti adhezní vrstva a (samozřejmě) koncentrace plniva. Pro studium vlivu ošetření plniva bylo využito komerční plnivo - srážený a povrchově neupravený  $\text{CaCO}_3$  (SOCAL 31). Experimentální práce zkoumání vlivu adhezní vrstvy na lomově mechanické vlastnosti a vliv povrchové úpravy plniv byl omezen na krátkodobé mechanické vlastnosti, konkrétně na zkoušku tahem a zkoušku vrubové houževnatosti pomocí instrumentované a neinstrumentované Charpyho metody.

Vliv ošetření plniva v kompozitech na bázi PP matrice byl zkoumán na vstřikovaných tělesech.

Výsledky předkládané práce lze shrnout do následujících bodů:

- Použitím infračervené mikroskopie, rentgenové difrakce a měření pH suspenze plazmatem ostřeného plniva se nepodařilo identifikovat případné chemické změny plniva.
- Použitím metod SEM, TEM, měření distribuce velikosti částic laserovou difrakcí a turbidimetrie byl ve všech případech potvrzen kladný vliv působení plazmatu na rozrušení agregátů, zmenšení aglomerátů a zvýšení počtu primárních částic nanometrového rozměru.
- Byl zjištěn vliv doby hnětení na velikost agregátu a rovnoměrnější rozložení částic plniva. Vzhledem k malému množství připraveného vzorku pro něj nebyly stanovovány mechanické vlastnosti.
- Bylo zjištěno, že polypropylen roubovaný maleinanhidridem má vliv na růst tahového modulu. Tento jev je všeobecně známý a byl předpokládán.
- Bylo zjištěno, že kompozit s obsahem upravených i neupravených částic vykazoval vyšší odpor nejen k iniciaci trhliny, ale i k jejímu stabilnímu šíření.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> V rámci této práce bylo využito nabídky fakulty aplikovaných věd na univerzitě v Merseburgu ve spolupráci Dr.Ralfa Lacha, bylo využito instrumentované zkoušky metodou Charpy ke stanovení závislosti J integrálů na růst trhliny a otevření vrubu.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1.] Kun Yang, Qi Yang, Guangxian Li, Yajie Sun, Deci Feng. *Morphology and mechanical properties of PP/calcium carbonate nanocomposites*. Materials Letters, 2006, vol 60, pp. 805-809.
- [2.] Zebarjad S.M., Tahani M., Sajjadi S.A.. *Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene*. Journal of Materials Processing Technology, 2004, vol. 155 – 156, pp. 1 459-1 464.
- [3.] [www.hp-trend.cz/hydroplastppr.swf](http://www.hp-trend.cz/hydroplastppr.swf)
- [4.] Raab M., *Polymery a Lidé*. Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd ČR. Dostupné z:  
[archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/.../33raab.pdf](http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/.../33raab.pdf)
- [5.] Kuran W.. *Principles of Coordination Polymerisation*. John Wiley & Sons Ltd., 2001. ISBN 0 – 470-84141-9.
- [6.] Maier C., Calafut T. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. Plastics Design Library, 1998. ISBN 1-884207-58-8.
- [7.] Ptáček Luděk a Kolektiv. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, s.r.o. 2001, 263-264s.
- [8.] Mleziva J., Kalál J. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. SNTL Praha, 1986.
- [9.] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [10.] Kaplanová M. *Polymerní materiály používané v polygrafii*. Dostupné z:  
<http://polygrafie.kvalitne.cz/?docs=1&file=12&PHPSESSID=f732c3e42696e5a478c5553c5f65e56a>
- [11.] Karger-Kocsis, J.: *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, London 1995, ISBN 0412 58430
- [12.] Jančář J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003. ISBN: 80-214-2443-5.
- [13.] Rothon R.N. *Particulate-Filled Polymer Composition*. 2<sup>nd</sup>ed. Rapra Technology Limited 2003. ISBN: 1-85957-382-7.
- [14.] Murphy J. *Additives for Plastics, Handbook*. 2<sup>nd</sup>ed. Elsevier Science Ltd. 2001. ISBN: 1-85617-370-4.
- [15.] Hofírková L. *Lomová houževnatost kompozitu s polymerní matricí*. Brno 2009. Diplomová práce na fakultě strojního inženýrství VUT Brno. Vedoucí práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP
- [16.] Ihueze C., Mgbemena C. *Effects of Reinforcement Combinations of Calcium Carbonate Nanofiller on the Mechanical and Creep Properties of Polypropylene*. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, vol. 9, No.10, pp. 887-906, 2010.
- [17.] Wiebking H. *Fillers in PVC a Review of the Basics*. Dostupné z:  
[http://www.specialtyminerals.com/fileadmin/user\\_upload/mti/DataSheets/S-PM-AT-177%20pvc%20fillers%20bro.pdf](http://www.specialtyminerals.com/fileadmin/user_upload/mti/DataSheets/S-PM-AT-177%20pvc%20fillers%20bro.pdf)
- [18.] Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu. *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited, 2006. ISBN: 0-8493-9297-7.

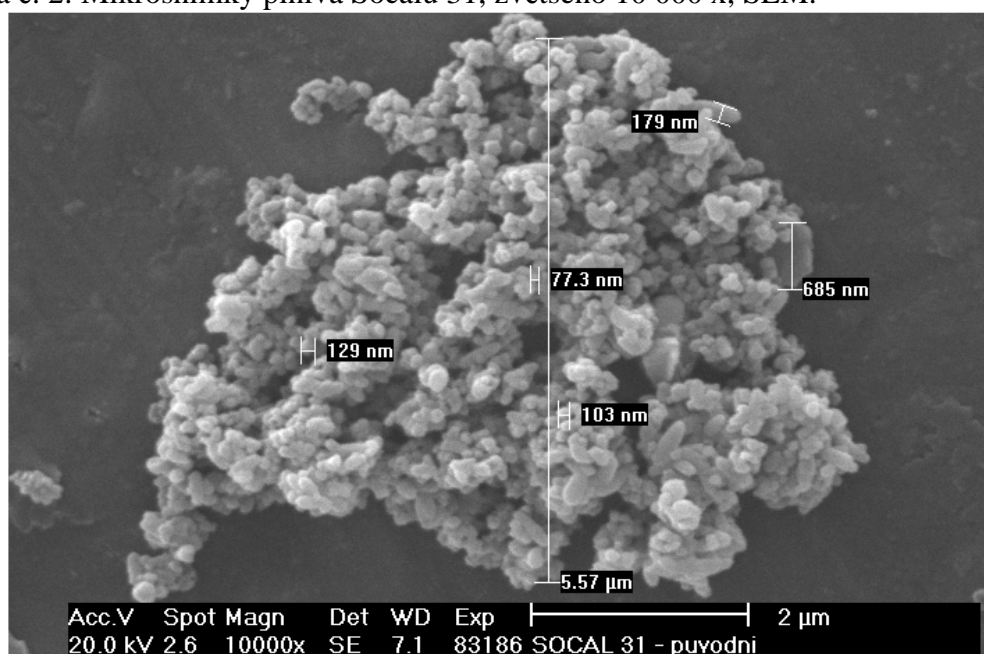
- [19.] Karian H.G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene composites*. 2<sup>nd</sup>ed. Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved, 2003. ISBN: 0-8247-4064-5.
- [20.] Pukánszky B. *Interfaces and interphases in multicomponent materials*, *Fututre European Polymer Journal* 41 (2005) 645-662.
- [21.] Móczo J. *Particulate filled polymers: interaction, structure, and micromechanical deformations*. Ph.D. Thesis 2004. Budapešť University of Technology and Economics. Supervisors: Erika Fekete, Béla Pkánszky.
- [22.] Karger-Kocsis J., Csikai I. *Polym Eng. Sci.* 27, 241 (1987).
- [23.] Nezbedová E., *Nano versus mikro plniva*, POLYMER INSTITUTE BRNO, spol. s r.o.
- [24.] Suresha B., Ravi Kumar B.N., Venkataramareddy M., Jayaraju T. *Role of micro/nano fillers on mechanical and triological properties of polyamide 66/polypropylene composites*. *Materials and Design* 31 (2010) 1993 – 2000.
- [25.] *Plasty a kaučuk* č. 1 – 2, 2012.
- [26.] Jančář J., Nezbedová E., *Zkoušení plastů*, FCH VUT Brno, první vydání, (ISBN-978-80-214-3452-3), 2007.
- [27.] Martišovits V. *Základy fyziky plazmy*, Bratislava, Univerzita Komenského, (ISBN -80-223-1983-X), 2004.
- [28.] Čech J. *Porovnávací studium vlivů parametrů výboje na vlastnosti plazmatu koplanárního bariérového výboje*, Brno, 2006. Diplomová práce. Masarykova univerzita.
- [29.] Čech V., Přikryl R. *Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav*. Ústav chemie materiálů, VUT Brno, , MM 2005/4, Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/>
- [30.] Bálková R., *Plasma surface treatment and modification of glass fibers for polymer composites*. Institute of Materials Chemistry, Brno University of Technology, 2007.
- [31.] Šíra M. *Vytváření tenkých vrstev a úprava povrch ve výbojích za atmosférického tlaku*. Brno 2009. Disertační práce na přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity.
- [32.] [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/04.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm)
- [33.] Lutonský Z. *Vliv teploty na mechanické chování polymerů a kompozitů*. Zlín 2007. Diplomová práce na fakultě technologické univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Milan Žaludek, PhD.
- [34.] <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [35.] <http://atmilab.upol.cz/texty/TEM-teorie.pdf>
- [36.] <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [37.] <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [38.] [http://www.vscht.cz/tmt/studium/lvpfvp/LVPFVP\\_Homogenizace.pdf](http://www.vscht.cz/tmt/studium/lvpfvp/LVPFVP_Homogenizace.pdf)
- [39.] <http://ciselniky.dasta.stapro.cz/hypertext/200610/hypertext/BOJVABU.htm>
- [40.] Fiedler L. *Lomové chování trubkových polyolefinů*. Brno 2011. Disertační práce na fakultě strojního inženýrství VUT Brno. Vedoucí práce: prof. RNDr. Bohumil Vlach, CSc.
- [41.] Nezbedová E. *R křivky*, POLYMER INSTITUTE BRNO, spol. s r.o.

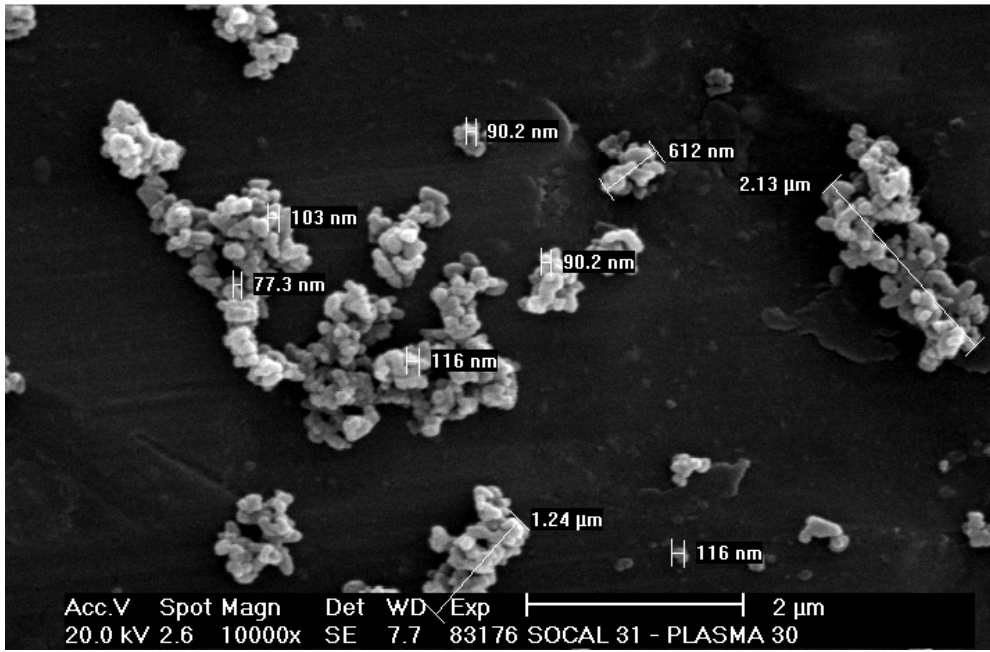
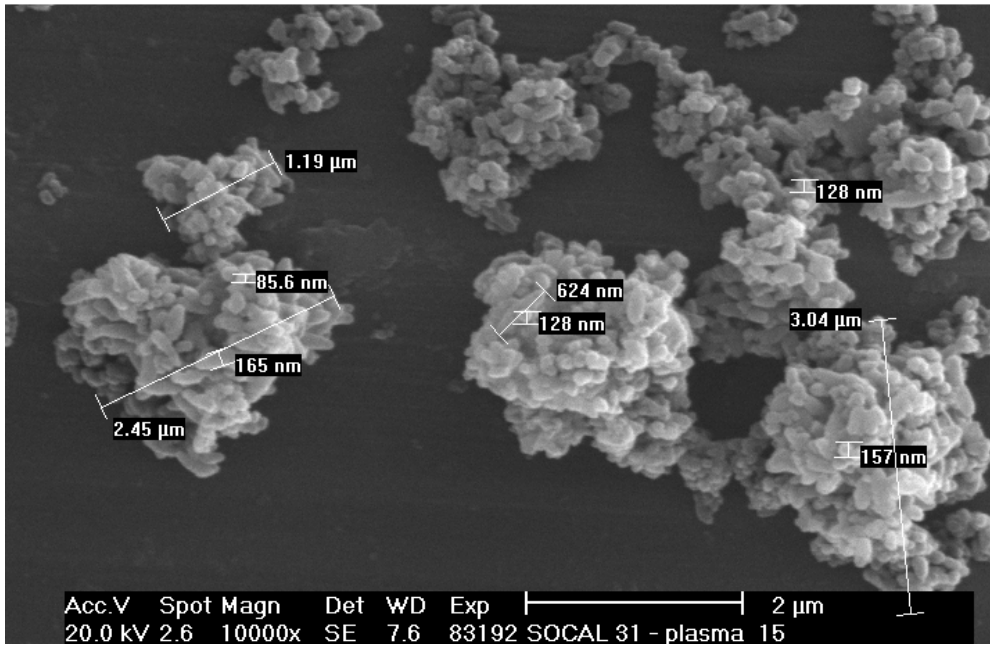
## 8 PŘÍLOHY

Příloha č. 1: šnek APV



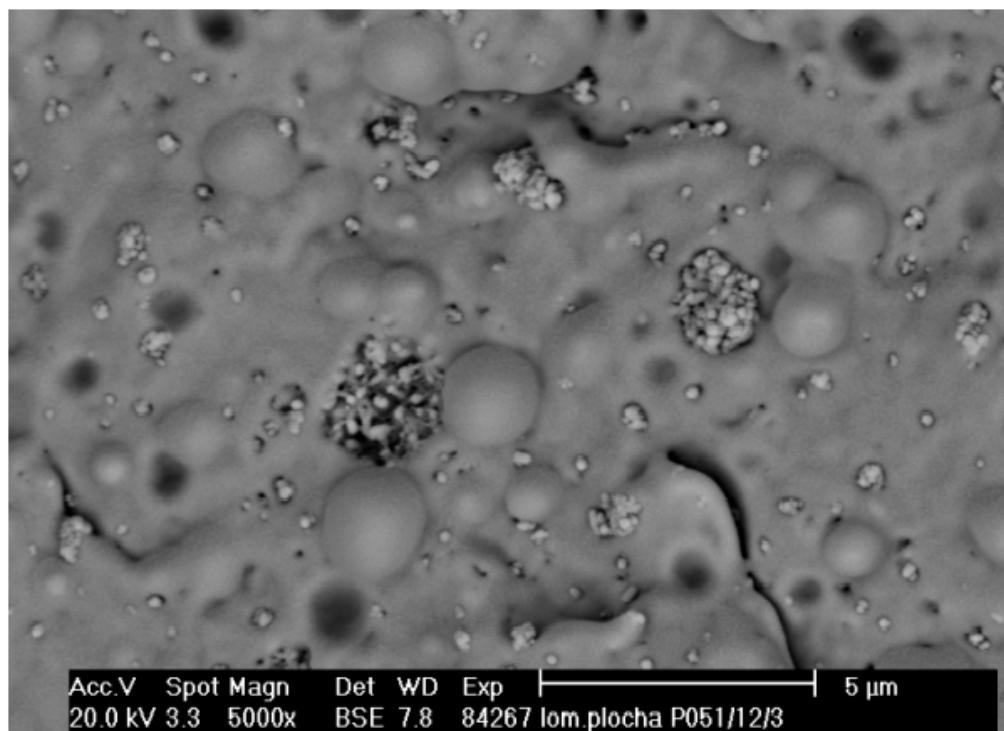
Příloha č. 2: Mikrosnímky plniva Socalu 31, zvětšeno 10 000 x, SEM.



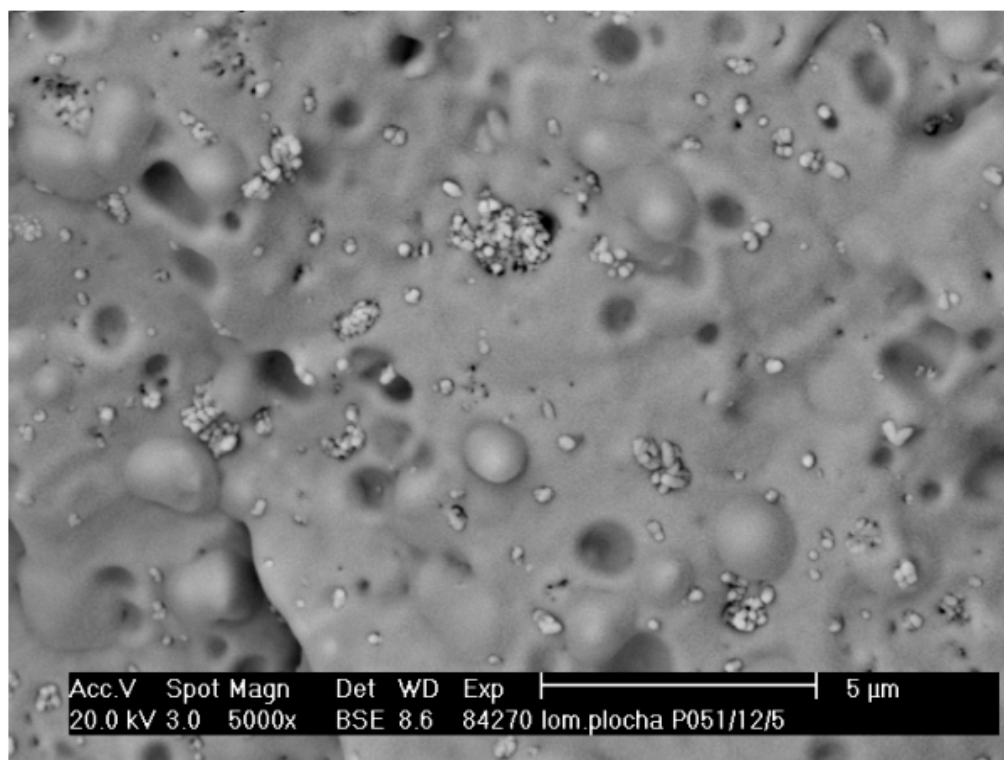




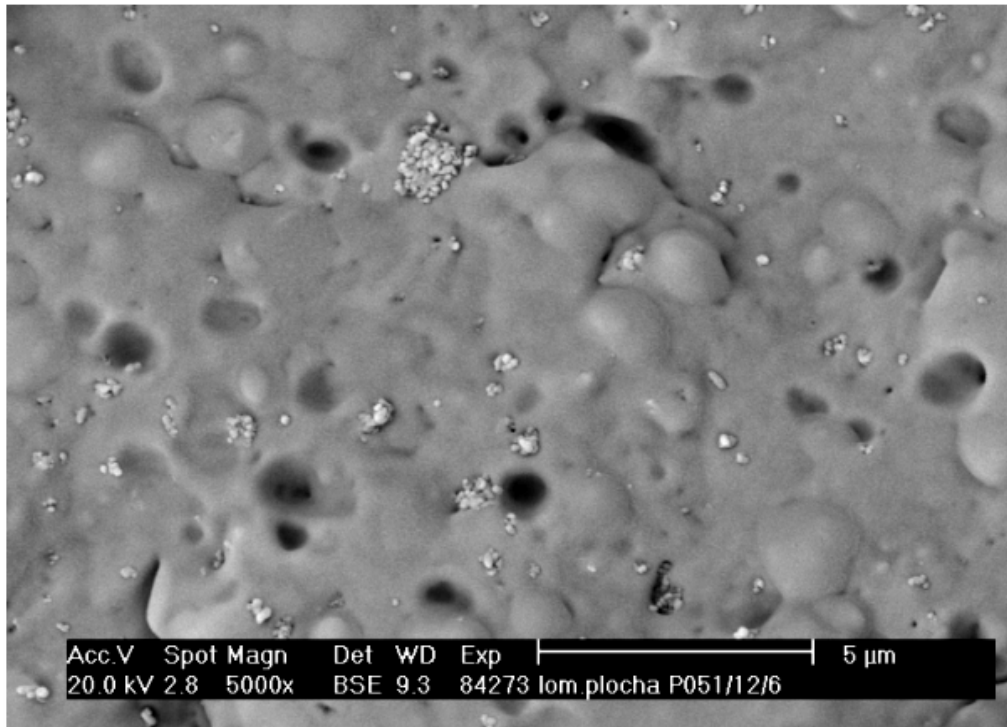
Příloha č 3: Mikrostruktura jednotlivých kompozitů (5 hm. % plniva), zvětšeno 5 000 x, SEM.



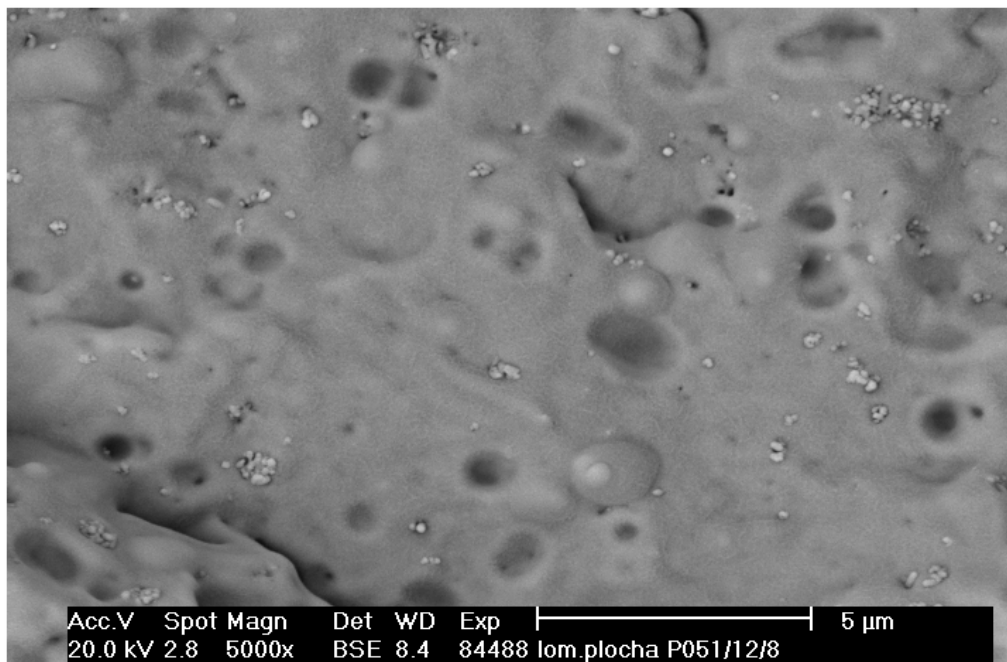
A) P 054/12/3



B) P 054/12/5

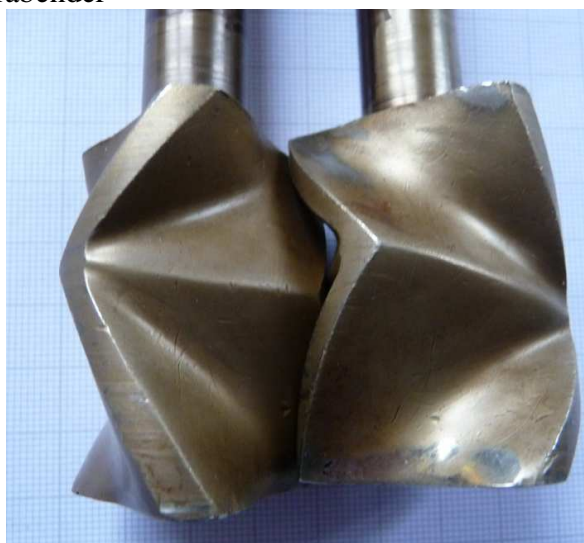


C) P 054/12/6

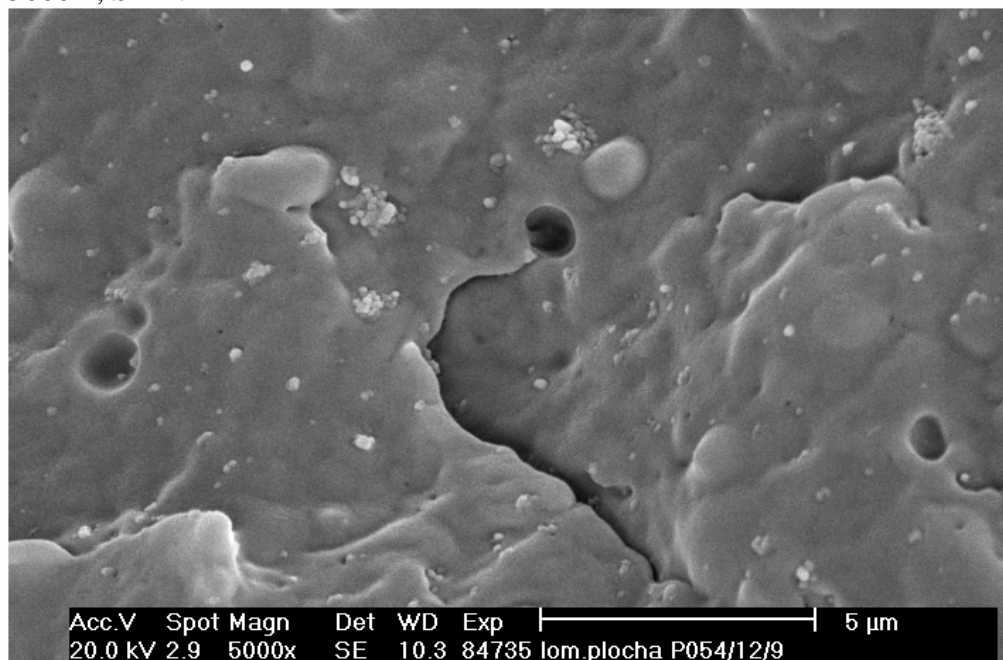


D) P 054/12/8

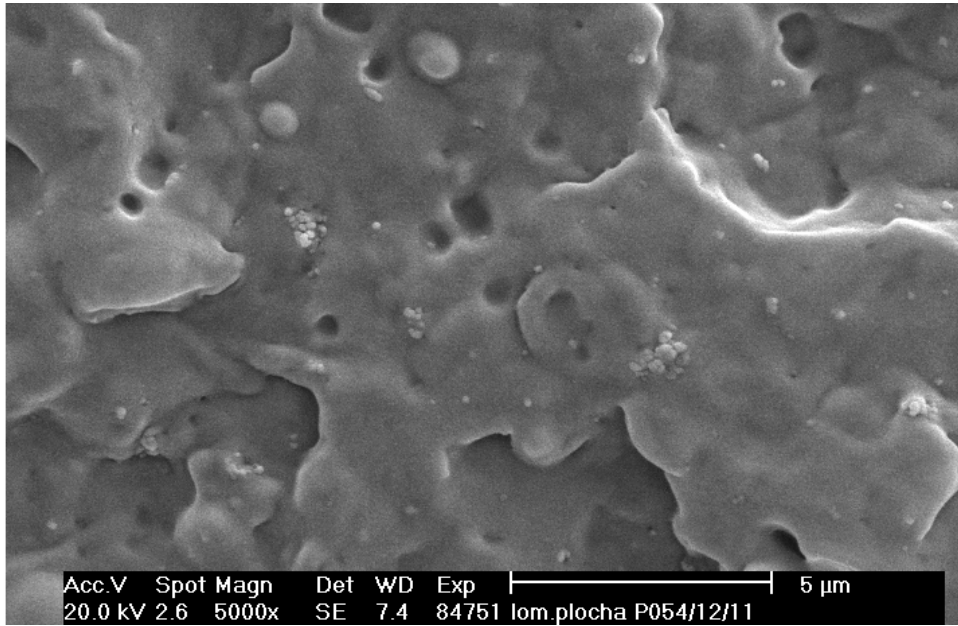
Příloha č. 4: Hněták brabender



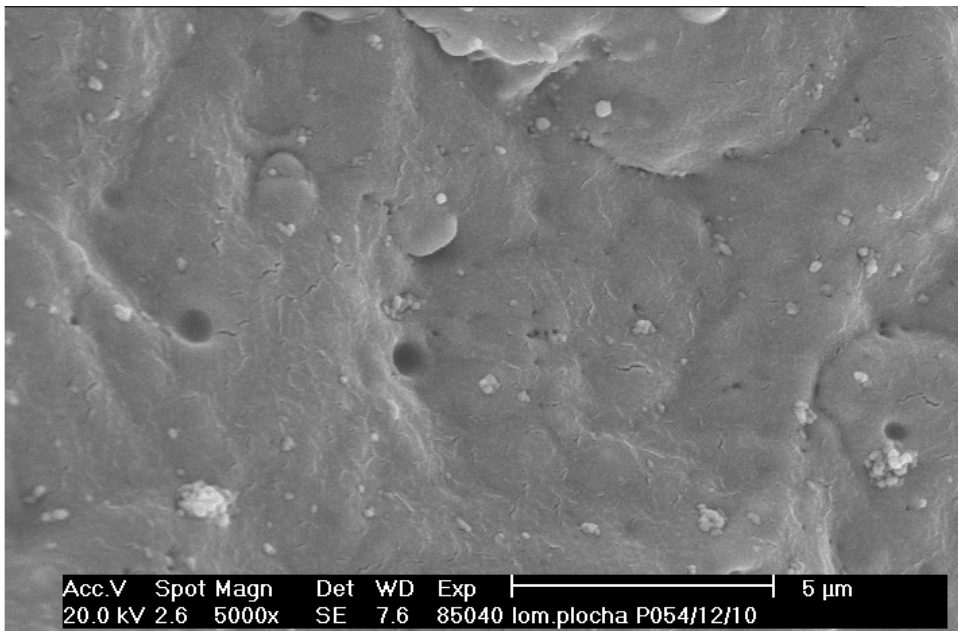
Příloha č. 5: Mikrosnímky lomových ploch kompozitu PP/CaCO<sub>3</sub> (5 hm. % plniva), zvětšeno 5000 x, SEM.



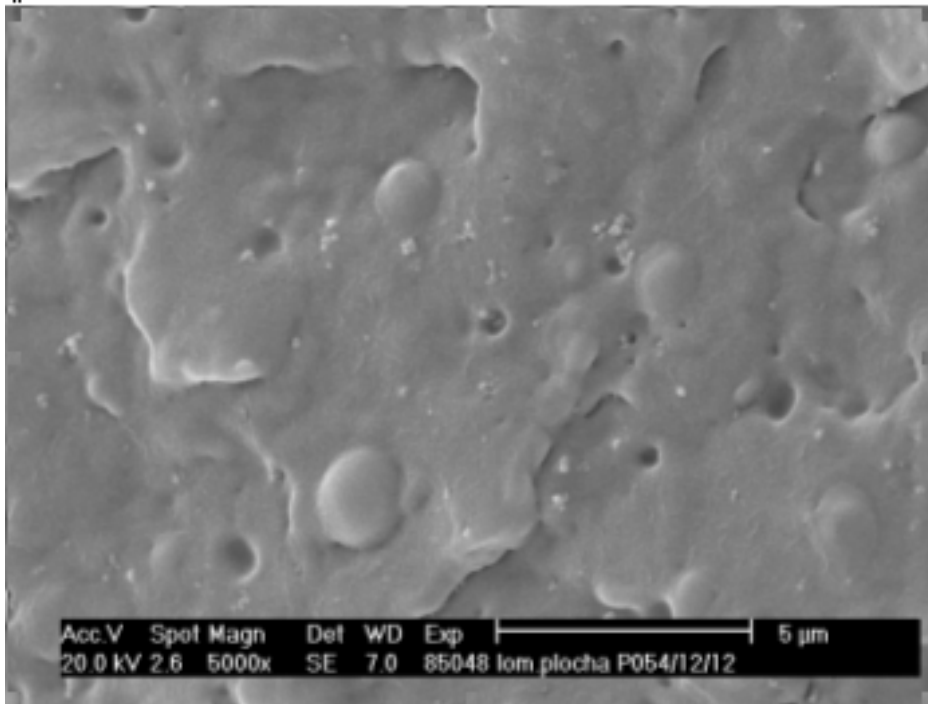
A) P 054/12/9



B) P 054/12/10

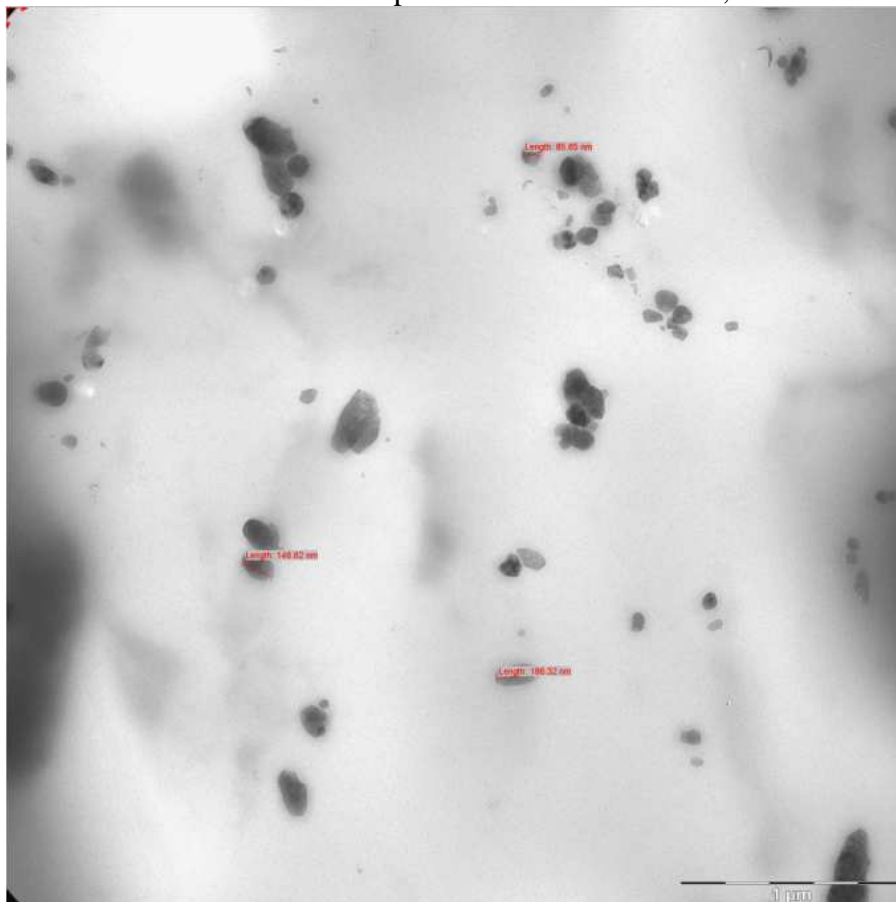


C) P 054/12/11



D) P 054/12/12

Příloha č. 6: Zobrazení částic na lomové ploše vzorku P 054/12/12, TEM.



Příloha č. 7: Lomová plocha vzorku P 054/12/17 zarovnána mikrotomem, SEM s pokovením.

