

Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice

Influence of MMT size distribution on final values of PP matrix

Bc. Josef Mazal



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef MAZAL**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši a následně teoretickou část na dané téma
Provedte přípravu vzorků dle zadání vedoucího
Provedte hodnocení vzorků
Na základě výsledků provedte vyhodnocení
Vypracujte závěr s ohledem na dosažené výsledky a zadání

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Mleziva J., Šňupárek J., Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, ISBN 80-85920-72-7, 2000 Praha.

Lapčík L., Raab M., Nauka o materiálech II, ISBN 80-238-6527-7, 2000 Zlín.

Jančář J., Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, ISBN 80-214-2443-5, 2003 Brno.

Švorčík V. a kolektiv, Struktura a vlastnosti speciálních polymerů, ISBN 80-7080-139-5, 1992 Praha.

Ptáček L. a kolektiv, Nauka o materiálu II, ISBN 80-7204-248-3, 2002 Brno

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Tomáš Peprníček, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. listopadu 2006**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2007**

Ve Zlíně dne 5. února 2007


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan




prof. Ing. Milan Mládek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo zjistit jak velikosti částic použitého plniva ovlivňují výsledné hodnoty polypropylenové matrice. Kompozity byly připraveny z práškového PP (MOPLEN HF 500N), stabilizátoru (Ciba® IRGANOX® B 225) a nanoplňiv (Cloisite® Na+, Nanofil® 5, Nanofil® SE 3000 a Nanofil® SE 3010) použitím dvoušnekového vytlačovacího stroje. Před smícháním přísad byly plniva separovány dle velikosti částic ($> 90 \mu\text{m}$, $< 90 \mu\text{m}$; $63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$; $45 \mu\text{m}$). Byla připravena směs o stejném složení bez obsahu plniv pro srovnávání s výsledky plněných vzorků. Zjišťovali se mechanické vlastnosti, hmotnostní index toku taveniny (MFR), RTG analýza a u vybraných vzorků DMA a TGA analýzy. Získané výsledky ukazují, že existuje závislost velikosti částic plniva na výsledné hodnoty PP matrice, ale nemá žádné obecné pravidlo.

Klíčová slova: PP, kompozit, MMT, mechanické vlastnosti, DMA, RTG, TGA, MFR.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was to find out how the particle's sizes of the used filler influence the final values of polypropylen matrix. The composites were prepared from powdered PP(MOPLEN HF 500N), stabilizer (Ciba® IRGANOX® B 225) and nano clays (Cloisite® Na+, Nanofil® 5, Nanofil® SE 3000 a Nanofil® SE 3010) by using twin-screw extruder. Before mixing the additions, the fillers were separated according to the size of the particles ($> 90 \mu\text{m}$, $< 90 \mu\text{m}$; $63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$; $45 \mu\text{m}$). A mixture of the same consistence without containing the fillers was prepared, to be compared with the results of the filled samples. The mechanical characteristics, melt flow rate, RTG analysis and by some chosen samples the DMA and TGA analysis were ascertained. The acquired results show that there is a dependence of the particle's size on the final value of PP matrix, but there is no generally rule for it.

Key words: PP, composite, MMT, mechanical properties, DMA, RTG, TGA, MFR.

Poděkování:

Chtěl bych tímto poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Tomáši Peprníčkovi, Ph.D. za pomoc, trpělivost, připomínky a věnovaný čas.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYOLEFINY	10
1.1 POLYPROPYLEN	10
1.1.1 Výroba izotaktického PP	11
1.1.1.1 Katalyzátory typu Ziegler-Natta.....	12
1.1.2 Molekulární struktura PP	13
1.1.3 Morfologie PP	15
1.1.4 Vlastnosti PP	17
1.1.5 Vlastnosti PP	19
2 KOMPOZITY	20
2.1 NANOKOMPOZITY	21
2.1.1 Příprava nanokompozitů	21
3 JÍLOVÉ MINERÁLY	24
3.1 FYLOSILIKÁTY	24
3.2 SMEKTICKÉ MINERÁLY	25
3.2.1 Montmorillonit	26
4 POUŽÍVANÉ METODY PRO CHARAKTERIZACI MATERIÁLU	29
4.1 INDEX TOKU TAVENINY	29
4.2 TGA.....	31
4.3 DMA.....	33
4.4 RTG.....	34
4.5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	36
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	39
II PRAKTICKÁ ČÁST	40
6 PŘÍPRAVA GRANULÁTU	41
6.1 VÝCHOZÍ SUROVNINY	41
6.2 PŘÍPRAVA SMĚSI.....	41
6.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ	43
7 PROVEDENÉ ZKOUŠKY	44

7.1	ZKOUŠKA TAHEM	44
7.2	INDEX TOKU TAVENINY (MFR).....	48
7.3	RTG.....	49
7.4	DMA.....	56
7.5	TGA.....	59
ZÁVĚR		66
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		68
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		71
SEZNAM OBRÁZKŮ		73
SEZNAM TABULEK.....		76

ÚVOD

Složené neboli kompozitní materiály (kompozity) mají před jednoduchými homogenními materiály řadu předností. Kombinací dvou nebo více materiálů, popřípadě několika fází, lze výhodně kombinovat i jejich vlastnosti. Proto se staly objektem výzkumu a vývoje v celosvětovém měřítku. Poptávka se v dnešní době zaměřuje na výsledné vlastnosti materiálu a proto se výroba neustále zdokonaluje a umožňuje tak vyrobit vhodný materiál přesně pro potřeby zákazníka. Velice důležitým krokem ve vylepšování vlastností kompozitů bylo použití nanoplňiv a příprava nanokompozitů, které se v současnosti využívají v mnoha odvětvích, jako je letecký, kosmický, automobilový a elektrotechnický průmysl, průmyslová výroba, stavebnictví, textilní průmysl a papírenství. Také i v kosmetice, lékárenství a nebo ve sportovním odvětví.

Středem intenzivního výzkumu jsou zvláště nanokompozitní materiály založené na jílových vrstevnatých minerálech, které se mají širokou oblast uplatnění v komoditních polymerech (polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren). Všechny tyto kompozitní materiály nalézají uplatnění pro mnohé aplikace v uvedených odvětvích. V neposlední řadě významnou roli při postupném zavádění na trh hrají ekonomické parametry těchto materiálů dané snadnou dostupností vrstevnatých jílu z přírodních zdrojů v uspokojující čistotě.

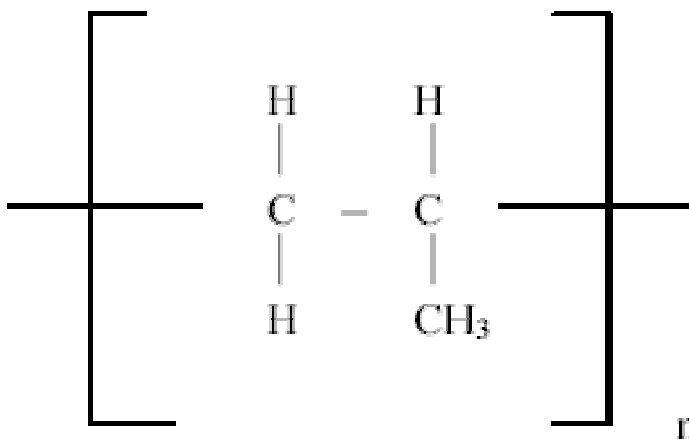
Nejvýznamnějším plnivem je smektický jíl – Montmorillonit. Tento jíl má velký specifický povrch (800 – 1000 m²/g) a proto dokáže i při malých hmotnostních procentech výrazně zvýšit některé vlastnosti polymerní matrice

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYOLEFINY

Jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, a to především díky objemu výroby polyethylenu a polypropylenu. Celosvětová spotřeba v roce 2001 dosáhla přes 30 mil. tun polypropylenu [1]. Důvodem jsou dostupné petrochemické suroviny, jako zemní plyn a ropa, z nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací a specifické užité vlastnosti polyolefinů. Jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy (vstřikování, vytlačování, lisování nebo tváření) a relativně výhodné uživatelské vlastnosti, mezi které patří odolnost proti korozi za napětí, vyšší pevnost v tahu a v tlaku, vyšší tvrdost a vyšší odolnost proti oděru a menší propustnost par a plynů [2]. Mezi nejvýznamnější polyolefiny patří polyetylen, polypropylen, poly-1-buten, polyisobuten, poly-4-methyl-1-penten [3, 4].

1.1 Polypropylen



Obr 1.: Strukturální vzorec polypropylenu

Je to druhý nejvýznamnější polyolefin s mnohastranným použitím. Díky široké možnosti použití, spolu s příznivým poměrem mezi užitnými vlastnostmi a cenou, způsobily prudký průmyslový rozvoj PP v šedesátých letech. V roce 1956 dodala firma

Montecatini na trh první PP. Hlavní rozvoj výrobních kapacit nastal v letech 1960 – 1962 a trvá dodnes. V tehdejší Československu byla zavedena syntéza izotaktického PP v sedmdesátých letech a šlo o licenční výrobu v Litvínově firmou Chemopetrol. Příčinou tohoto prudkého rozvoje jsou některé zlepšené vlastnosti oproti PE, jako menší propustnost par a plynů, vyšší pevnost v tahu a tlaku a příznivé ekonomické parametry [5].

1.1.1 Výroba izotaktického PP

Monomerem je propylen, který je obsažen v zemním plynu a v rafinačním plynu při zpracování ropy. Tepelným krakováním při teplotě 750 °C se převádí na propylen. Výchozí propylen se získává hlavně jako vedlejší produkt při výrobě ethylenu pyrolytickým štěpením primárního benzínu. Surový propylen obsahuje 2 až 3 % uhlovodíku C₂, 3 až 4 % uhlovodíků C₄ a 35 až 53 % propanu. Proto se propylen izoluje dvoustupňovou destilací a potom se zbavuje nečistot, jako sirovodíku a kysličníku uhličitého, praní roztokem hydroxidu sodného a sirouhlíku na tuhých absorbentech. Před vlastní izolací se z něho odstraňuje v destilační koloně ethan. Pro výrobu PP je nutné mít propylen o čistotě 99,5 až 99,7 % [5, 6].

V roce 1952 začal Karl Ziegler pracovat na polymeraci etylenu použitím alkylovů. Práce vyvrcholily objevením katalytických systémů pro nízkotlakou polymeraci etylenu a tím dal popud k podrobnému studiu heterogenní katalýzy. Kolem roku 1953 se začalo pracovat na heterogenní katalýze, kterou vedl G. Natta a v roce 1954 bylo zjištěno, že katalyzátor připravený z triethylaluminia a chloridu titaničitého je schopen katalyzovat polymeraci propenu na vysokomolekulární polymer s pravidelnou strukturou, s vysokým bodem tání a s dobrými mechanickými vlastnostmi, kde struktura molekul je lineární a převažuje izotaktická struktura (nežádoucími strukturami jsou syndiotaktická a ataktická (viz. Obr. 2)). Polypropylen se tak stal vůbec prvním syntetickým stereoregulárním polymerem. Tato příprava byla významným mezníkem v syntézách polymerních materiálů, že si Ziegler s Nattou v roce 1963 rozdělili Nobelovu cenu za chemii [3, 5, 7, 8].

Už před objevem G. Natty se propylen polymeroval pomocí běžných iniciátorů polymerace. Tím byly získány amorfní polymerní produkty se špatnými vlastnostmi. Byly to měkké hmoty parafínového charakteru s bodem tání pod 100 °C, díky nepravidelným strukturním uspořádáním. První polymer propylenu připravil Berthelot v roce 1869 reakcí propylenu s koncentrovanou kyselinou sírovou, ale vzniklá lepkavá sraženina tehdy nenašla žádné uplatnění [5, 9].

PP se vyrábí komplexně-koordinační polymerací, při které dochází ke koordinaci monomeru s katalyzátorem. Postup výroby se liší dle firem. Příkladem původní technologie je výroba PP v Chemopetrolu Litvínov a.s. (Mosten) podle licence firmy Amoco. Jako katalyzátor je použit modifikovaný chlorid titanitý v kombinaci diethylaluminiumchloridem. Reakce probíhá ve třech reaktorech o objemu 120 m³. Rozpouštědlem je hexan, teplota při polymeraci je 50 až 70 °C, tlak 0,7 až 1 MPa. Molekulovou hmotnost reguluje vodík. Suspenze polymeru v hexanu se z reaktorů vede do uvolňovací věže, odkud nezreagovaný monomer a hexan odcházejí k recyklaci. Ve věži se hexanem vypírá ataktický polypropylen. Suspenze polymeru se vede do dezaktivátoru, který se neutralizuje roztokem NaOH. Methanol se odděluje dekantací. Suspenze se na odstředivkách odděluje od hexanu a polypropylenový prášek se suší ve fluidní sušárně [4, 5].

1.1.1.1 Katalyzátory typu Ziegler-Natta

Ve výrobě polypropylenu se katalyzátor připravuje odděleně a dávkuje se do polymeračního kotle 0,25 až 0,5 % z celkové hmotnosti rozpouštědla a přidává se potřebné hmotnostní množství aktivátoru. Zefektivnění původních technologií výroby PP bylo umožněno objevem vysoce účinných katalyzátorů, kde při jejich vyšší účinnosti odpadají investiční náklady na jejich odstraňování z produktu, při vysoké stereoselektivitě polymerace odpadá nutnost odstraňování ataktického podílu a polymerace může být prováděna v kapalném monomeru. Katalyzátory čtvrté generace poskytují produkty s řízenou velikostí zrn a odpadá tak i nutnost peletizace produktu. Katalyzátory čtvrté generace jsou připravovány depozicí TiCl₄ v množství 1-3 % Ti na kulovité částice aktivní formy MgCl₂. Kokatalyzátorem je nejčastěji AlEt₃. Významný vliv na stereoselektivitu a

výtěžnost katalyzátoru mají donory elektronů (DE). Jako vnitřní donory elektronů jsou používány estery kyseliny ftalové nebo benzoové, jako vnější donory slouží alkokoxysilany [5, 6, 9].

Tabulka I: Vývoj kvality katalyzátorů pro polymeraci propenu [5]:

Generace	Katalyzátor	Účinnost [kg PP/g Ti]	Index izo- takticity [%]	Morfologie produktu	Charakteristika procesu
První	$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	3-5	88-91	Nepravidelný prášek	Odstraňování atakt. podílu a katalyzátoru
Druhá	$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	12-20	95	Prášek s rovnoměrným zrněním	Odstraňování zbytků katalyzátoru, ataktický podíl není nutno odstraňovat
Třetí	$\text{TiCl}_4/\text{DE}/$ $\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$	800	98	Prášek s rovnoměrným zrněním, granule	Bez odstraňování katalyzátoru a atakt. podílu
Čtvrtá	$\text{TiCl}_4/\text{DE}/$ $\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$	> 1000	98	Sférické částice s řízenou velikostí a distribucí velikostí	Bez odstraňování katalyzátoru a atakt. podílu

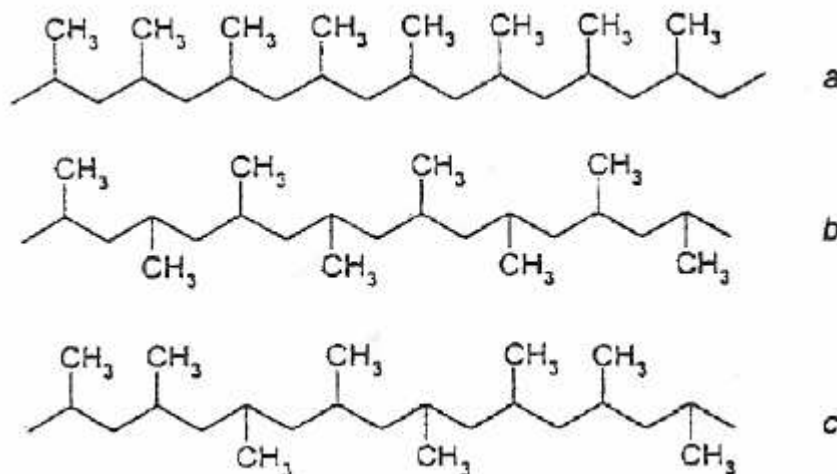
Vývoj katalytických systémů nadále pokračuje a nedávno vyvinuté metallocenové katalyzátory zde naznačují úplně nové možnosti. Současné metallocenové katalyzátory umožňují potlačit podíl ataktické složky při polymeraci až pod jedno procento a tím zvýšit výtěžnost. Výhodou je také ovlivnění stupně i typu stereoregularity a zpracovatelských vlastností PP [9].

1.1.2 Molekulární struktura PP

Základním stavebním kamenem PP je monomerní jednotka, jejíž prostorové uspořádání je poměrně přesně určeno valenčními úhly atomů uhlíku. PP jednotky jsou nesymetrické, takže se mohou do makromolekuly skládat různým způsobem.

Podle toho jsou možné tři odlišné typy PP:

- Izotaktický
- Syndiotaktický
- Ataktický



Obr. 2: Schématické znázornění takticity polypropylenu: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [17]

U izotaktického typu jsou postranní methylové skupiny umístěny vždy na jedné straně hlavního polymerního řetězce. Má tvar stočené šroubovice s ternární symetrií. To znamená, že jeden závit šroubovice je tvořen vždy třemi monomerními jednotkami. Při pohledu podél osy šroubovice jsou methylové skupiny vzájemně pootočený o 120°. Šroubovice se mohou ukládat jako pravotočivé nebo levotočivé, přičemž v každé z nich může methylová skupina směřovat šikmo vzhůru nebo dolů. Tyto šroubovice se pak ukládají do krystalických oblastí [9, 12].

U syndiotaktického PP se methylové skupiny pravidelně střídají po obou stranách. Tento typ PP může také krystalizovat, na rozdíl od ataktického PP, který má polohy methylových skupin náhodné, a proto je zcela amorfní [5]. Syndiotaktický PP se díky

svému uspořádání bočních CH_3 skupin nemůže stáčet do šroubovice a tím nedosahuje tak vysokého stupně krystalizace jako izotaktický PP.

Pravidelnost molekulární struktury řetězce podmiňuje jeho nadmolekulární uspořádání, zejména rozhoduje o schopnosti polymeru krystalizovat, a tím také o makroskopických vlastnostech materiálu. Ataktický PP má teplotu skelného přechodu (T_g) kolem $-10\text{ }^\circ\text{C}$, takže je za pokojové teploty v kaučukovitém stavu. Zatímco PP s pravidelnou takticitou může krystalizovat a dosáhnout tak příznivých materiálových vlastností.

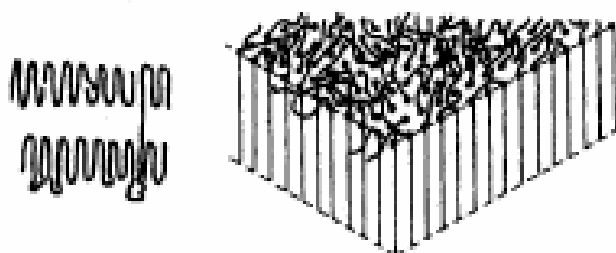
Steroregularita polypropylenu se zpravidla určuje na základě nerozpustnosti izotaktického PP ve vroucím heptanu. Ataktický PP a steroblokový PP jsou ve vroucím heptanu rozpustné. Podíl nerozpustného PP se označuje jako index izotakticity a udává se v hmotnostních %. Stupeň izotakticity je důležitý pro zvlákňování, kde je vyžadován minimální stupeň 95. Syndiotaktický PP má horší vlastnosti a náročnější syntézu, ale i tak mnoho firem jako Hoechst, Exxon Chemical, Montell Polyolefins nebo Mitsui Chemical uskutečňuje výzkumné a vývojové práce na komercializaci syndiotaktického PP. Pro něj se totiž postupně našly zajímavé aplikace s perspektivním odbytem, jako trvale plastické tmely, modifikátory bitumenu apod. Proto se původně odpadový produkt vyrábí speciálními postupy [3, 5, 6].

1.1.3 Morfologie PP

Krystalizace začíná vznikem krystalizačních zárodků a pokračuje jejich dalším růstem. Nukleace v případě naprosté čistoty polymeru, ve kterém nejsou žádné cizí částice, ani povrchy se nazývá homogenní nukleace. Stabilní zárodky vznikají díky výraznému podchlazení. Tato nukleace se u reálného materiálu nevyskytuje. Díky přítomnosti cizích povrchů, jako jsou různé nečistoty, zbytky katalyzátorů, polymery jiného typu, vyztužující vlákna, částice plniva a další nukleační činidla, probíhá heterogenní nukleace. Díky nukleačním činidlům se může cíleně ovlivňovat morfologie semikrystalických polymerů a tím i jejich vlastnosti [10].

Struktura monokrystalů polymerů má tvar tenkých destiček – lamel. Molekulární řetězce jsou v krystalických lamelách uspořádány vždy kolmo k jejich největší ploše. Jejich

tloušťka je v desítkách nanometrů, což je až tisíckrát menší než průměrná délka napřímených makromolekul. Krystalické lamely jsou skládány z řetězců, kterým se říká krystality. U PP tvrdé krystalické oblasti vyztužují měkkou matici a poskytují polymeru pevnost, tuhost a zajišťují tvrdý materiál s uspokojivou houževnatostí.



Obr. 3: Model skládaných řetězců v polymerním monokrystalu [3]

Izotaktický PP v teplotním intervalu mezi T_g a teplotou tání T_m krystalizuje ve třech krystalografických modifikacích [9]:

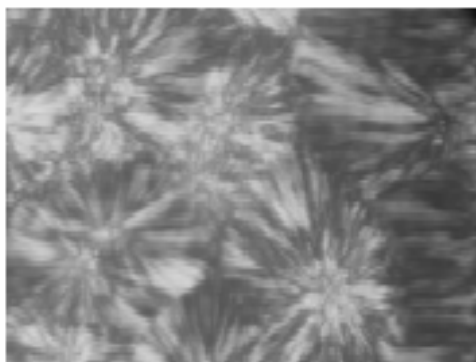
α – monoklinické: Nejstabilnější modifikace. Zde jsou sousední řetězce uloženy vždy s opačným smyslem šroubovice.

β – hexagonální: Krystalické oblasti jsou složeny z krátkých úseků protažených řetězců, které se nepřekládají, ale procházejí postupně mnoha krystality.

γ – triklinické: Je tvořena nízkomolekulárními podíly, které krystalizují, ale nevytvářejí vyšší krystalické útvary.

Pokud polymer tuhne z taveniny pozvolna a bez působení mechanického napětí, vznikají složitější středově souměrné útvary zvané sférolity, které jsou tvořeny seskupením krystalických lamel. Ty vyrůstají z jednoho centra všemi směry a mohou se i větvit. Tyto sférolity se při pozorování v polarizačním světelném mikroskopu jeví specifickým

tvarem, tzv. maltézským křížem, který má charakteristické útvary s tmavými a světlými segmenty. Při teplotách nad T_m se sférolity rozpadají. Po ochlazení se sférolity opětovně vytvářejí. Dlouhodobým pozorováním bylo zjištěno, že polymer si do určité míry pamatuje krystalické uspořádání, a tak se nové sférolity po ochlazení vytvoří na stejném místě. Rychlým ochlazením vznikají sférolity o malých průměrech a rozdíl indexu lomu krystalické a amorfní fáze je malý. Touto metodou se vyrábí tenkostěnné výrobky. Při velice malých sférolitech se může polymer jevit jako amorfní (např.: PET lahve). S přibývajícím průměrem sférolitů klesá rázová houževnatost a stoupá tuhost. Zvýšení houževnatosti, transparence a flexibility lze tedy dosáhnout snížením stupně krystalinity [5, 9, 11, 12].



Obr. 4: Sférolitická struktura izotaktického PP [13]

Díky velice proměnlivé nadmolekulární struktuře PP, která závisí na výchozí molekulární architektuře, tepelné historii, tlaku, mechanickém napětí a přítomnosti nukleačních činidel, se můžou výsledné vlastnosti PP výrazně lišit [10].

1.1.4 Vlastnosti PP

Je to bezbarvý polymer, fyziologicky nezávadný a bez zápachu. Jeho vlastnosti závisí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. Oproti PE má nižší odolnost na povětrnosti. U nestabilizovaného vzorku dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání. Krom absorberů UV-záření je nejlepší ochranou proti atmosférickému stárnutí přídavek sazí. Pouhých 2,5 hmotnostních % zajistí životnost na povětrnosti přes 6 let [5].

Technický PP produkt obsahuje stereobloky různé takticity uvnitř molekulárního řetězce a menší podíly ataktického polymeru, který poněkud snižuje krystalinitu, hustotu, tuhost, počáteční modul pružnosti a mez kluzu, na druhé straně však příznivě ovlivňuje houževnatost finálního produktu za nízkých teplot. Mez kluzu se s klesající molekulovou hmotností zvyšuje, tažnost se snižuje. To souvisí se stoupajícím obsahem krystalického podílu nízkomolekulárních produktů. Tuhost a tvrdost PP, kterou je možno charakterizovat modulem pružnosti, je především funkcí krystalinity PP a určuje ji stereospecifické složení hmoty i molekulová hmotnost a do jisté míry také podmínky při tvarování [3, 5, 9].

Stupeň krystalinity PP je 60 – 75 %. Měrná hmotnost čistě amorfního PP je dle literatury 850 – 885,15 kg/m³. U 100 % krystalického je 966 kg/m³. PP se vyznačuje velkou tvrdostí, pevností a tepelnou odolností. Podle jeho struktury se mění i jeho vlastnosti. Například podíl ataktického PP snižuje teplotu tání, zhoršuje mechanické vlastnosti a také odolnost PP proti rozpouštědlům, ale zároveň zlepšuje rázovou houževnatost [3, 5, 6].

Tabulka II: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického polypropylenu [5]:

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [g/cm ³]	0,92 – 0,94	0,80 – 0,91	0,85 – 0,90
Bod tání [°C]	165	135	-
Rozpustnost v uhlovodíku při 20 °C	Nerzpouští se	Střední	Vysoká
Pevnost	Vysoká	Střední	Velmi nízká

Při tahových zkouškách se izotaktický PP chová jako typický krystalický polymer a dochází při tahu k orientaci, syndiotaktický má tažnost podobnou kaučukům a ataktický PP má značnou plastickou deformaci, již při nízkém napětí. S rostoucí rychlostí deformace mez kluzu roste, tažnost klesá a při zvyšování teploty je tomu naopak [5].

1.1.5 Vlastnosti PP

PP je typický představitel velkotonážních plastů, některé jeho modifikace a aplikace jej řadí až mezi konstrukční a speciální materiály. Lze jej zpracovávat prakticky všemi technologiemi vyvinutými pro termoplasty jako zvlákňováním, vyfukováním, vytlačováním. Dá se dodatečně svařovat a částečně tepelně tvarovat. Mezi nejdůležitější současné aplikace patří díly automobilů a domácích spotřebičů, drobné spotřební zboží, hračky, sportovní potřeby, vlákna a obaly. Významný objem výroby PP se vztahuje na trubky, kde se uplatňují nejlépe polymery s největší molekulovou hmotností. Významnými výrobky jsou také desky a fólie. Fólie se vyrábějí vesměs vytlačováním spojeným s vyfukováním. Jsou transparentní a jsou velmi výhodným obalovým materiálem. Ze speciálních typů PP s vysokou tekutostí taveniny se vyrábějí netkané textilie typu spun-bond a melt-blown [14 ,15], které výchozí materiál mnohonásobně zhodnocují [5, 6, 9, 10, 14].

2 KOMPOZITY

Kompozity jsou heterogenní materiály obsahující dvě a více fází. Fáze se od sebe liší chemickým složením a fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Různými kombinacemi těchto fází vzniká materiál, jehož vlastnosti překonávají alespoň jednu vlastnost výchozích materiálů daného kompozitu. Jedna z fází je spojitá a tvoří matici kompozitu, která zajišťuje soudržnost a orientaci vyztuženého materiálu. Další fáze jsou převážně nespojitě a mají za úkol zpevňovat matici kompozitu. Obvykle bývají tvořeny částicemi různého tvaru a druhu. Tyto fáze mají vyšší pevnostní vlastnosti, modul pružnosti, menší plasticitu a houževnatost oproti matici. Vhodnou volbou materiálů pro fáze a jejich objemového poměru v kompozitu lze získat neobvyklé kombinace fyzikálně-mechanických a chemických vlastností, které jsou u standardních materiálů nedosažitelné. I když zvyšování množství plniva zvyšuje jeho účinek, tak také zvyšuje cenu kompozitu. Také při překročení jisté hranice plnění dochází ke ztrátě mechanických vlastností, proto je nutná optimalizace složení kompozitu, aby se získaly požadované vlastnosti za nejvýhodnější cenu tzv. „tailor made materiálu“ – materiálu šitého na míru k danému účelu. Jejich druhotné zpracování a použití u složitých kombinovaných materiálů je velmi složité nebo nereálné [17, 18, 19].

Kompozitní materiály se můžou dělit dle velikosti částic vyztuže (mikrokompozity, makrokompozity a nanokompozity), dle materiálu matrice (kovové, polymerní, keramické a další organické kompozity), dle struktury nebo geometrické charakteristiky dispergované fáze v matici (disperzní kompozity, částicové kompozity a vláknové kompozity) [17].

Výsledné vlastnosti kompozitu jsou ovlivněny povahou polymerní matrice, chemickým složením fází, fyzikálními charakteristikami plniva, orientací částic plniva, množstvím plniva, složením hraniční fáze polymeru, která je interakcí s plnivem více či méně modifikována, vnějšími podmínkami (teplota a rychlost zatěžování) a výškou úrovně jak se plnivo pojí s maticí. [17, 18]

2.1 Nanokompozity

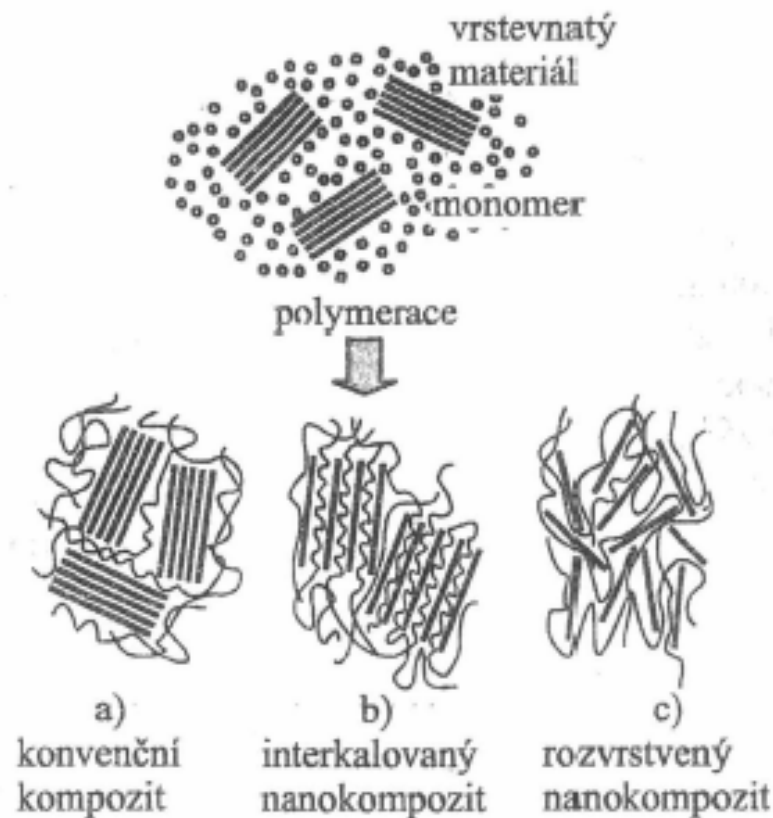
Je to nová třída materiálů, kde matrice plněná částicemi má alespoň jeden rozměr disperzní částice v nanooblasti. Polymerní nanokompozity se oproti kompozitům vyznačují mnohonásobně vyšší úrovní disperze plniva v polymerní matrici. Používání nanočástic v polymerní matrici může zvýšit jejich pevnost, zvýšit hustotu, zvýšit jejich odolnost proti chemikáliím, snížit hořlavost a změnit jejich chování při světelném a jiném záření. Jejich důležitou vlastností je rozměrová stálost při vysokých teplotách oproti neplněným polymerům. To umožňuje používání součástek z nanokompozitů, které jsou tepelně namáhané, například součástky motorů. Nanokompozity se hodně začaly používat v automobilovém průmyslu, kde vykazovaly lepší vlastnosti, než do tehdy používané kompozity plněné minerálními částicemi mikrometrických rozměrů [18, 20, 21].

Nanokompozity v nichž je nanoplňivo rozptýleno v polymerní matrici se dostává stále více do středu zájmu společnosti. Většina výzkumu, této oblasti, se soustřeďuje právě na vrstvené jíly jako např. montmorillonit. Tyto jíly mají silikátové vrstvy, které mohou být záměrně separovány na extrémně tenké krystalové plošky, které mají tloušťku jen několik nanometru [21].

2.1.1 Příprava nanokompozitů

Důležité je správné rozptýlení nanoplňiva v polymerech. Dobře uspořádané vrstevnaté nanostruktury mohou být snadno připraveny interkalací polymeru z roztoku do mezivrstevných prostorů plniva nebo in situ interkalací, kdy se do plniva interkaluje monomer a poté polymeruje. V této technice je vrstevnatý silikát nasátý kapalným monomerem, a nebo roztokem monomeru tak, aby polymer vznikal přímo mezi interkalovanými plochami. Polymerace může být iniciována ohřevem, radiací, difúzí vhodným iniciátorem, nebo organickým iniciátorem nebo katalyzátorem, který se předtím připraví přímou kationtovou výměnou uvnitř mezivrstvy nanoplňiva ještě předtím, než nasaje monomer. Při interkalaci z taveniny se vrstevnatý silikát smíchá s roztavenou polymerní matricí. Za podmínky, že použité plnivo je dostatečně kompatibilní s vybraným polymerem, může polymer migrovat do mezivrstevného prostoru a tvořit interkalovaný a nebo exfoliovaný nanokompozit. Výhodou u této techniky je absence rozpouštědla.

Interkalace je obecné označení pro vložení atomů nebo molekul do hotové krystalické struktury bez toho, aby se narušily kovalentní vazby [18, 22, 23].



Obr. 5: Schéma možnosti rozptýlení vrstevnatého silikátu v polymerní matrici [9]

Jílové plniva se vyznačují polární povahou. Polypropylen má naopak nepolární charakter. To znesnadňuje jejich mísitelnost. Proto se používá párujících činidel, což jsou bifunkční molekuly, ve kterých jeden konec molekuly reaguje s polární částí plniva, zatímco druhý konec reaguje s nepolárním polymerem. Mezi nejznámější a nejpoužívanější patří párující činidlo s naroubovanou maleinanhydridovou skupinou [22].

Díky pozorování pomocí polarizačního mikroskopu a transmisního elektronového mikroskopu lze předpokládat, že polypropylén modifikovaný PP-g-MAH krystalizuje ve formě sferolitů, které jsou složeny ze skládaných lamel zvětšujících se hlavně v tangenciálním směru s relativně vysokým stupněm uspořádání. Pokles hustoty skládaných lamel může být způsoben snížením schopnosti krystalizace polypropylenu. Snížení krystalizace se vysvětluje separací řetězců polypropylenu částicemi plniva. Tento způsob krystalizace polypropylenu vede k tvorbě α - modifikace [22, 24].

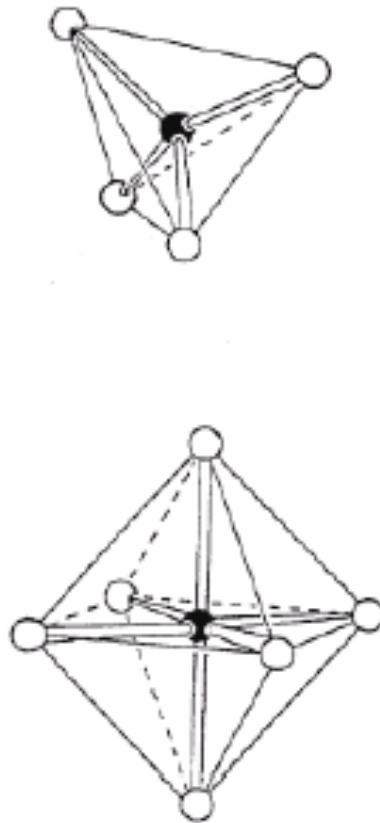
3 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jílové minerály mají pozoruhodnou schopnost přijímat do své vlastní krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. Tak vznikají umělé struktury se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze navíc upravit podle potřeby. Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou. Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofátů živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. Tyto minerály mohou, ale i nemusí ovlivňovat jejich vlastnosti [20, 25, 26].

Pro některé aplikace je jíl upraven do speciálních forem zahříváním. Hlavní typy pro polymerní průmysl jsou kaolín, metakaolín a kalcinovaný kaolín. Střední teploty vedou na metakaolín, který je více chemicky reaktivní než počáteční materiál. Metakaolín například zvyšuje elektrickou odolnost měkčeného PVC a je také používán při výrobě PVC sloužící k opláštění kabelů. Kalcinovaný kaolín je velmi inertní a používá se v rozmanitých polymerních aplikacích [21].

3.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou jednou z hlavních složek jílových minerálů. Nejvýznamnějšími skupinami fylosilikátů jsou kaolinity, mastky, slídy, smektity, vermikulity a chlority. Můžou mít strukturu tetraedru $[\text{TO}_4]^{m-}$ a oktaedru $[\text{MA}_6]^{n-}$. T jsou centrální kationty u tetraedru, nejčastěji je to Si^{4+} . M je centrální kationt oktaedru, může to být například: Al^{3+} , Fe^{4+} a jiné [20].



Obr. 6: Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černým kroužkem jsou vyznačené centrální kationty a prázdným anionty [20].

3.2 Smektické minerály

Z technického hlediska se jedná o nejdůležitější jílové minerály. Jsou to velmi malé krystalky s často porušenou strukturou, což znemožňuje přesné určení jejich struktury. Podle tetraedrické a oktaedrické substituce se mohou rozdělit na:

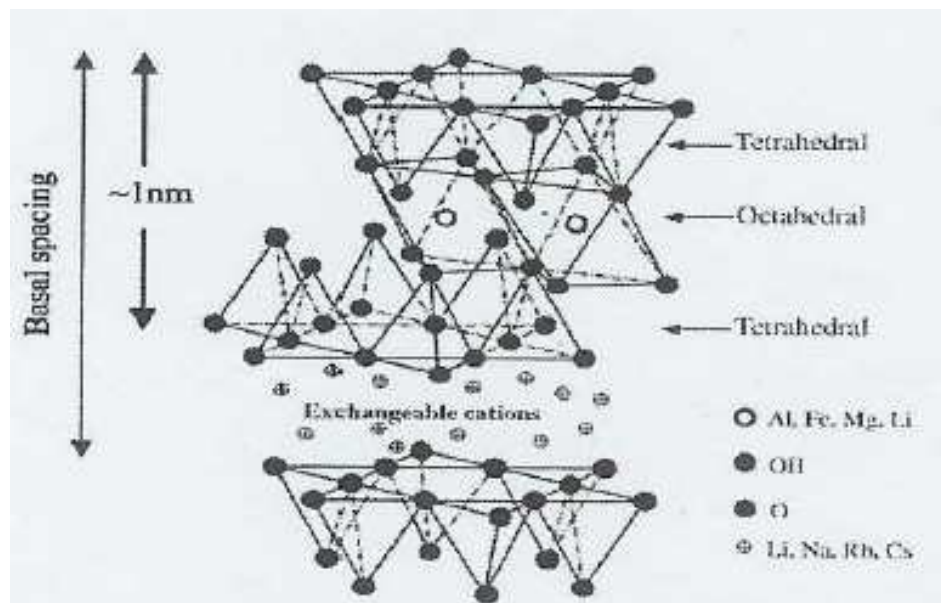
- montmorillonit
- beidellit
- nontronit
- volkonskoit

z nichž je nejpoužívanějším montmorillonit a beidellit. Beidellit je charakteristický tím, že na tetraedrické pozici dochází k substituci Al^{3+} za Si^{4+} [20, 25].

3.2.1 Montmorillonit

Je to složitý hlinitokřemičitan ze skupiny jílových minerálů. Má vrstevnatou molekulární strukturu, značný vnitřní povrch, a tím i vynikající sorpční vlastnosti. Byl pojmenován podle města Montmorillonu, kde jsou jeho četná naleziště. V technické praxi se velmi často setkáváme s pojmem bentonit, což je měkká, velmi jemnozrná nehomogenní, různě zbarvená hornina. Tato hornina je složena převážně z montmorillonitu, jílových minerálů (např. kaolinit, illit, beidelit), Fe-sloučenin, křemene, živce a další. Tyto látky představují nečistoty, které se úpravami odstraňují. Mezi charakteristické vlastnosti bentonitu patří zejména mohutná sorpční schopnost, vysoká hodnota výměny kationtů, vysoká bobtnavost a plastičnost [18, 20, 25, 26].

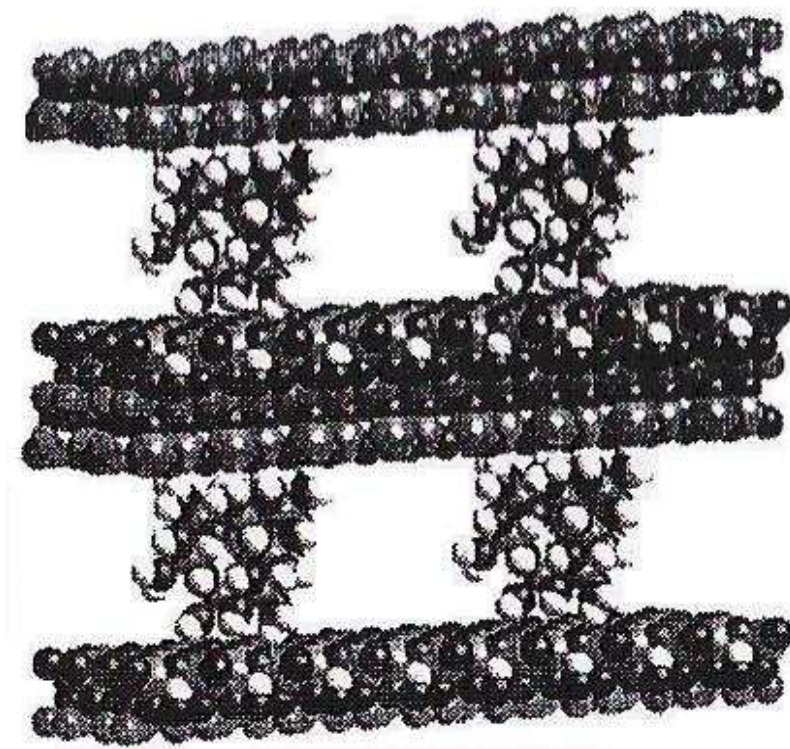
Částice montmorillonitu v uspořádání 2:1 jsou tvořeny ze dvou vrstviček křemíkových tetraedrů, mezi kterými je vrstvička hliníkových oktaedrů. Toto seskupení se u tohoto minerálu periodicky opakuje. Mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor, který je v normálním stavu vyplněn vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Ty mají významný vliv na vlastnosti minerálu [20].



Obr. 7: Idealizovaná struktura MMT, ukazující dva tetraedry spojující se do jednoho oktaedru [27].

Jíly můžeme upravovat modifikacemi (Ion-výměnná metoda, Ion-dipólová metoda) kvůli změnám fyzikálních a chemických vlastností. Získané vlastnosti výsledného produktu (interkalátu) se řídí koncentrací a druhem molekuly, která působí jako host v hostiteli (plnivo) a jejich kombinaci. Do mezivrsteví mohou interkalovat např. anorganické kationy, které dávají vyšší tepelnou stabilitu [20, 26].

Postup využívající interkalace organických sloučenin do mezivrsteví jílu (tzv. organofilizace), upravuje vlastnosti minerálu tak, že je možné jíly využívat jako plniva v polymerních směsích. Interkalací pomocí interkalárních činidel, či kompaktibilizátorem (PP-g-MAH) se dosáhne oddálení vrstev za zvýšení afinity fylosilikátu k polymeru, ze kterého má být připraven nanokompozitní materiál. Maleinizovaný PP a jíl vytváří vodíkové vazby mezi polární karboxylovou skupinou PP-g-MAH a kyslíkem nebo hydroxylovou skupinou v jílu [20, 28].



Obr. 8: Vzniklé dutiny mezi destičkami MMT a vytvořenými pilíři z kationů [16].

4 POUŽÍVANÉ METODY PRO CHARAKTERIZACI MATERIÁLU

4.1 Index toku taveniny

ITT udává množství taveniny v gramech (MFR – melt mass-flow rate [g/10min]) nebo v cm³ (MVR – melt volume-flow rate [cm³/10min]), které protečou tryskou vytlačovacího plastometru za deset minut při předepsaných podmínkách zkoušky – teplota a zatížení.

Jedná se o technologickou zkoušku vhodnou k posuzování vhodnosti použití daného materiálu k výrobě dílce daného konstrukčního řešení. Objemový index toku taveniny je obecně vhodný pro porovnání plněných a neplněných termoplastů. Tuto metodu nelze použít pro reaktoplasty, protože jejich reologické chování ovlivňují jevy jako je hydrolyza, kondenzace nebo síťování. MFR a MVR závisí na smykové rychlosti. Jenže smykové rychlosti jsou při této zkoušce mnohem nižší než při běžných výrobních podmínkách, a proto získané hodnoty touto metodou pro různé termoplasty nekorespondují vždy s chováním těchto materiálů během jejich reálného používání. [29]

Rovnice pro výpočet ITT dané ČSN EN ISO 1133 [29]:

Hmotnostní index toku taveniny (MFR) [g/10min] je dán rovnicí:

$$MFR_{(R,m_{nom})} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (1)$$

kde je:

m_{nom}	nominální zatížení [kg]
m	průměrná hmotnost odřezků [g]
t_{ref}	referenční čas [s] (10 min = 600s)
t	interval odřezávání [s]

Objemový index toku taveniny (MVR) [$\text{cm}^3/10\text{min}$] je dán rovnicí:

$$MVR_{(T, m_{nom})} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l}{t} = \frac{427 \cdot l}{t} \quad (2)$$

- a) měřením vzdálenosti, po které se píst pohybuje stanovený čas
- b) měřením času, po který se píst pohybuje na stanovenou vzdálenost

kde je:

- T zkušební teplota taveniny [$^{\circ}\text{C}$]
- m_{nom} nominální zařížení [kg]
- S průměrný průřez pístu a válce [cm^2] (0,711 cm^2)
- t_{ref} referenční čas [s] (10 min = 600s)
- t stanovený čas měření (metoda dle bodu a) nebo průměrná hodnota jednotlivých měření času (metoda dle bodu b) [s]
- l stanovená vzdálenost, kterou urazí píst (metoda dle b) nebo průměrná hodnota jednotlivých měření vzdáleností (metoda dle a) [cm]

Poměr indexu toku (FRR) mezi dvěma hodnotami MFR nebo MVR:

$$FRR = \frac{MFR_{(T / m_{nom})}}{MFR_{(T / m_{nom})}} \quad (3)$$

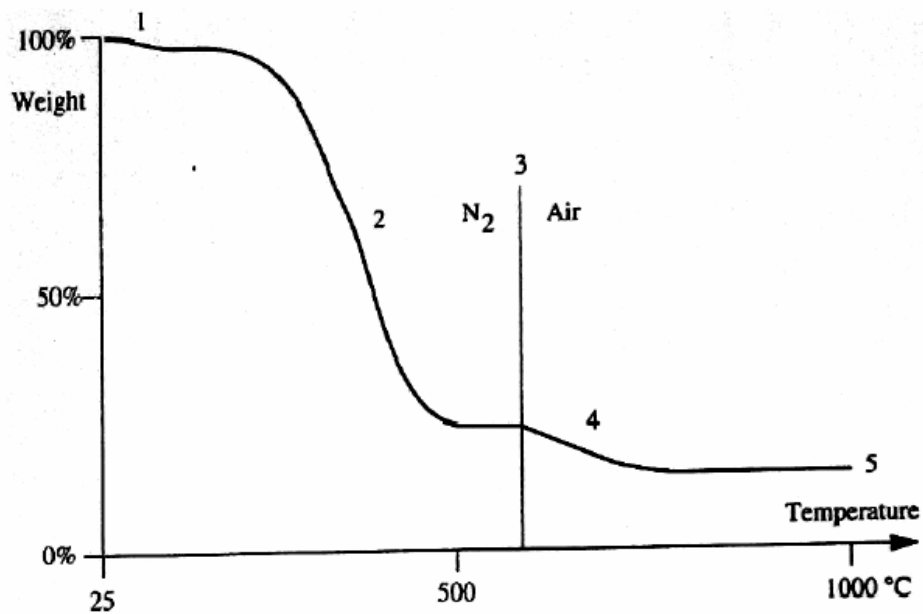
Obecně tento poměr ukazuje vliv distribuce molekulových hmotností materiálu na jeho reologické chování.

4.2 TGA

Termogravimetrie (TG nebo TGA) je kvantitativní analytická metoda, založená na sledování změn hmotnosti sledovaného vzorku, který se mění díky dehydrataci, oxidaci, tepelné disociaci, krystalizaci, tání, či přeměny polymorfních modifikací, při lineárním, či nelineárním stoupaní teploty (záleží na tom jaké charakteristiky se zjišťují). Při statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost v závislosti na čase při konstantní teplotě. Zaznamenává se hmotnost vzorku v závislosti na programovaném růstu teploty. Výsledná křivka se označuje TG. Přístroje pro TGA, tzv. termováhy, jsou velmi přesné váhy v současné době založené na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky a tak i snadno zaznamenávána. Konstrukční uspořádání termováh může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální. Měření probíhá v definované atmosféře, obvykle v dusíku (inertní forma) nebo ve vzduchu či kyslíku (oxidace) [30, 32].

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky ovlivňuje rychlost ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Takové velké rychlosti ohřevu vedou ke špatnému záznamu malých změn na křivce, které mohou mít značný význam pro charakterizaci materiálu. Každý polymer má charakteristický průběh termogramu při stejné rychlosti ohřevu, atmosféře a průtoku plynu a při pokud možno stejné geometrii i množství vzorku. Charakteristická je i počáteční teplota rozkladu.

K přesnějšímu určení teplot, při nichž dochází ke hmotnostním změnám vzorku, se často současně zaznamenává první derivace termogravimetrické křivky (tzv. křivka dTG). Minima na této křivce odpovídají inflexím na křivce TG a označují teploty, při nichž docházelo k nejintenzivnějším změnám hmotnosti [29, 31].



Obr. 9: Typická TGA křivka polymeru: 1 - těkavé složky (vlhkost, zbytky rozpouštědel, monomery), 2 - rozklad polymeru, 3 - změna atmosféry, 4 - spalování uhlíku (saze nebo uhlíková vlákna), 5 - zbytek (popel, plniva, skleněná vlákna) [32].

Termogravimetrické měření ovlivňuje řada faktorů plynoucích z [31]:

- konstrukce přístroje
- provedení experimentu (rychlost ohřevu, přenos tepla, atmosféra reakčního prostoru a proudění plynu, způsob měření teploty atd.)
- z fyzikálních a chemických vlastností vzorku (hmotnost, velikost a geometrie částic, způsob úpravy a historie materiálu)

Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky, mají-li jednotlivé složky kopolymeru či směsi rozdílné teploty degradace, případně odštěpuje-li některý z komonomerů kvantitativně určitou funkční skupinu. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv. Díky tomu slouží TGA k vývoji efektivních systémů aditiv, stejně tak i ke kontrole jejich funkce a obsahu [31, 32].

4.3 DMA

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Přístroje umožňují měřit dynamické charakteristiky v tahu a tlaku, ve smyku a krutu i v ohybu na vzorcích s různou geometrií. DMA sleduje odezvu materiálu na vybuzené kmity. Pomocí této metody lze stanovit závislosti elastického modulu a mechanického tlumení na teplotě (případně čase). Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat teplotu skelného přechodu a další fázové přechody, jako např. krystalinitu, síťování atd. Hlavní nevýhodou metody je vysoká cena měřících aparatur. DMA tak poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování materiálu a především k použitelnosti výrobků. Je třeba zdůraznit, že DMA umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metodiky málo citlivé [31, 32, 33].

Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dva komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie). Pokud má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Některé přístroje, obvykle nazývané dynamické termomechanické spektrometry, umožňují namáhání vzorku nesinusovým průběhem, který má široké

spektrum harmonických frekvencí. Analýzou dat pak lze získat naráz výsledky pro celé spektrum frekvencí [32, 33].

Vzorek se umístí do temperační komory a temperuje se na požadovanou teplotu. Dobrému přestupu tepla napomáhá tzv. dynamická atmosféra proudícího plynu, která je vytvářena speciálním ventilátorem. Pomocí lineárního motoru se na vzorek aplikuje požadovaná síla. Skutečná velikost síly se měří tenzometrem a deformace vzorku se snímá pomocí snímače s vysokou přesností. Signály síly a deformace se zpracovávají automaticky řídicí elektronickou jednotkou a spolu s dalšími daty jsou odeslány do počítače, kde se průběžně zpracovávají pomocí příslušného programu. Ze získaných závislostí modulu pružnosti a ztrátového modulu pružnosti a ztrátového úhlu na teplotě, čase, frekvenci působící síly, velikosti deformace aj. je možné určit charakteristické vlastnosti testovaného materiálu [31, 32].

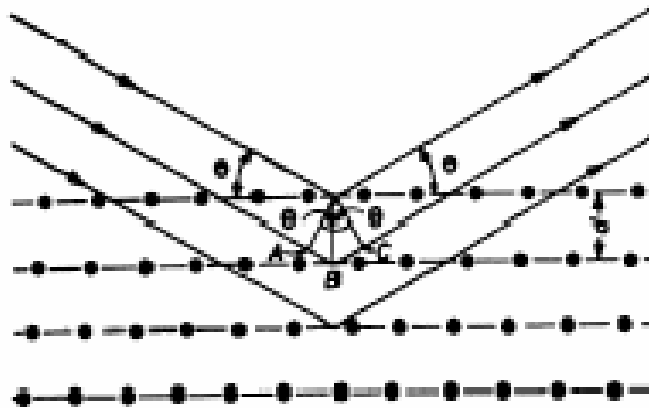
DMA lze použít k určení [31]:

- teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- tečení metodou krípu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
- stupeň krystalizace, míra orientace, bod nesítění
- dlouhodobou teplotní stabilitu (stárnutí materiálu)

4.4 RTG

Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi 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 tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Rentgenové záření se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje se na částicích krystalové mřížky, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích dalších mřížkových rovin. Při určitém úhlu

dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovným celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou rovnicí pro reflexy rentgenového záření na krystalové mřížce (viz obr. 7) [34].



Obr. 10: Odrazy rentgenových paprsků na rovinách krystalů [35]

Braggova rovnice:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

kde je:

d	mezirovinná vzdálenost
θ	úhel dopadu paprsku
λ	vlnová délka paprsku
n	celé číslo

Jako primární zdroj rentgenových paprsků slouží Rentgenova trubice, která obsahuje 2 elektrody, mezi kterými je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově v desítkách kV. Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává tak, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl dvou paprsků je roven $2d \sin \Theta$. Úhel Θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice. Z hodnoty mřížkových vzdáleností se vypočítá délka hran základní buňky, tj. mřížková konstanta, která charakterizuje krystalovou soustavu [34, 35].

Metoda rentgenografie využívá ke zhodnocení povrchů, řezů či celých vzorků difrakci rentgenového záření. U nanokompozitů polymer/jíl jsme schopni pomocí rentgenografie určit vzdálenosti mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Lze tedy pomocí této metody zjistit u nanokompozitů přibližný stupeň interkalace či exfoliace. Tuto metodu je však vždy nutné kombinovat s metodami mikroskopickými (například světelná a elektronová mikroskopie) [36].

4.5 Mechanické vlastnosti

Tahová zkouška patří mezi statické zkoušky. Je důležitou zkouškou pro vyhodnocení mechanických vlastností určitého materiálu, především pevnosti. Na zkušební těleso necháme působit stále se zvyšující sílu až do určité mezní hodnoty, kdy dojde k přetržení materiálu. Pevnost v tahu se vyjadřuje pomocí napětí potřebného k přetržení hmoty.

Na plochu A_0 působí napětí:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} [MPa] \quad (5)$$

Hranol začne měnit původní rozměry, deformuje se až do okamžiku, kdy dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Je-li potřeba těleso dále deformovat, je nutné zvýšit napětí až na hranici, kdy dojde k jeho přetržení. S prodloužením tělesa se bude měnit jeho původní délka l_0 na l . Délková změna se nazývá poměrné prodloužení:

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

Mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení (tažnost), je definována:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100[\%] \quad (7)$$

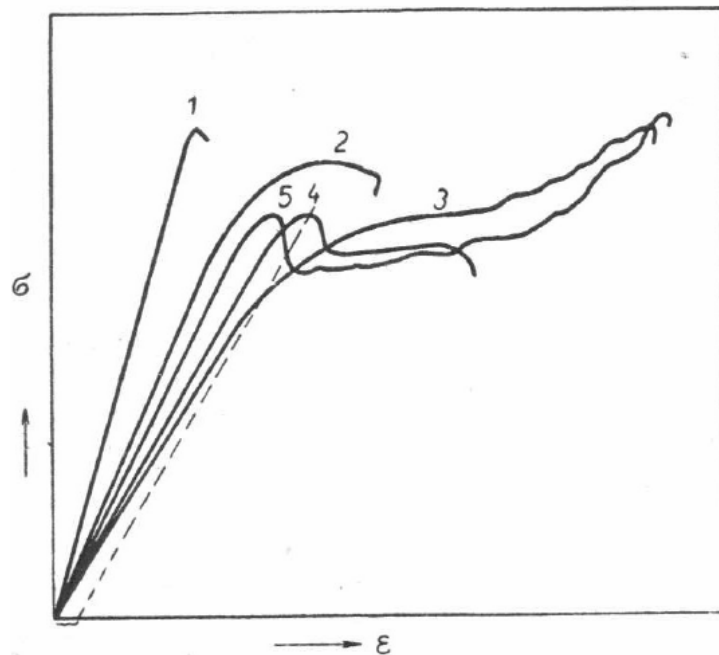
kde l_t je délka tělesa při přetržení.

V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen pomocí Hookova zákona:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon [MPa] \quad (8)$$

kde E je Youngův modul. Ten je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí [37].

Z výsledků průběhu tahové zkoušky se sestaví grafická závislost – tahový diagram, který stanovuje průběh chování zkušebního tělesa při zatížení až do doby porušení.



Obr. 11: Průběhy tahových křivek polymerních materiálů [34]: 1 – křehký, 2 – houževnatější, 3 – houževnatý s velkým prodloužením, 4 – s horní a dolní mezí kluzu a malou tažností, 5 – s horní a dolní mezí kluzu a velkou tažností

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Připravit vzorky pro zkoušky a na základě získaných výsledků zjistit, zda velikost částic plniva ovlivňuje hodnoty sledovaných vlastností.

1. Vypracování literární studie na dané téma
2. Provést separaci velikosti částic plniv
3. Příprava směsí a vzorků
4. Provedení hodnocení vzorků
5. Vyhodnocení získaných hodnot vzorků a zjištění vlivu distribuce velikosti použitých plniv na získané hodnoty.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA GRANULÁTU

6.1 Výchozí suroviny

- PP - MOPLEN HF 500N (práškový)
- Maleinizovaný PP – EXCELOR 1015
- Stabilizátor: Ciba® IRGANOX® B 225
- nanoplňiva: Cloisite® Na+
- Nanofil® 5
- Nanofil® SE 3000
- Nanofil® SE 3010

6.2 Příprava směsi

Příprava rozdělení velikosti částic plniv byla provedena na prosévačce AS 200 Basic a síta použitá pro distribuci byla dodána firmou Retsch. Plniva se prosévala po dobu jedné hodiny při frekvenci 100 kmitů za sekundu. Kvůli hladšímu průběhu distribuce byly nanoplňiva před proséváním sušeny ve vakuové sušárně při atmosféře 0,15 bar a teplotě 60 °C.

Testované směsi jsou označeny M_{xy} -G. Kde x je označení typu nanoplňiva a y je označení velikosti částic. Pro srovnání změn vlastností byla jsem připravil směs M_0 -G o stejném složení bez obsahu plniva.

Tabulka III: Označení zkoumaných kompozitů z hlediska použitého plniva a velikosti částic

Plnivo \ Velikost částic	> 90 μm	< 90 μm ; 63 μm >	< 63 μm ; 45 μm >
Nanofil [®] SE 3010	M _{1a} -G	M _{1b} -G	M _{1c} -G
Nanofil [®] SE 3000	M _{2a} -G	M _{2b} -G	M _{2c} -G
Nanofil [®] 5	M _{3a} -G	M _{3b} -G	M _{3c} -G
Cloisite [®] Na ⁺	M _{4a} -G	M _{4b} -G	M _{4c} -G

K promíchání přísad (plnivo, stabilizátor) s PP byl použit TERMOMIX, ve které se směs pět minut promíchávala při pokojové teplotě. Protože použitý PP byl dodán bez přídavku stabilizátoru, musel se kvůli tepelné stabilitě směsi stabilizátor přidat. IRGANOX[®] B 225 zabraňuje oxidaci polymerů používaných v prostředí s vysokou teplotou. Stabilizátor se ve směsi neregeneruje a časem ztrácí na účinnosti.

Tabulka IV: Složení směsi

Materiál	hmotnost [g]
PP - MOPLEN HF500N	500
maleinizovaný PP - EXCELOR 1015	25
IRGANOX B 225	1,5
nanoplivo	15

Po promíchání PP, stabilizátoru a plniva se přidal maleinizovaný PP. Tato směs se poté zpracovávala na dvoušnekovém vtačovací stroji BRABENDER (Plasti-Corder PL 2000) při 20 ot./min a vytlačovaná struna se zgranulovala. Získaný granulát obsahoval mnoho vzduchových bublin. Proto byl granulát opětovně vytlačován aby došlo k odstranění vzduchových bublin. Při druhém vytlačení se rychlost otáček šneku zvýšila na 40 ot./min. Podruhé vytlačovaná struna již neobsahovala vzduchové bubliny a zgranulovala se.

Tabulka V: Teplota topných pásem na dvoušneku Brabender

Pásmo	Teplota [°C]
násypka	28
1. pásmo	180
2. pásmo	190
3. pásmo	200

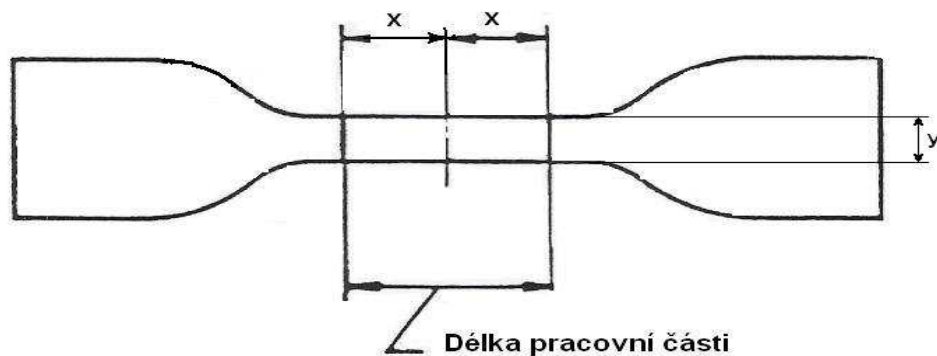
6.3 Příprava vzorků

Granulát se lisoval na destičky o tloušťce 1 mm při teplotě 210 °C po dobu tří minut. K lisování byl použit ruční vyhřívaný etážový lis. Po vyjmutí z lisu byly desky chlazeny ve chladícím hydraulickém lisu při tlaku 20 MPa. Pro tahové zkoušky bylo následně od každé směsi vyseknuto osm zkušebních vzorků ve tvaru odpovídajícímu normě pro tahové zkoušky ČSN EN ISO 527 – 3.

7 PROVEDENÉ ZKOUŠKY

7.1 Zkouška tahem

Vyseknuté vzorky byly ve tvaru oboustranných lopatek. Výsledné hodnoty jsou aritmetický průměr z osmi měření u každého vzorku. Zkoušku jsme prováděli protahováním zkušebních těles na trhacím zařízení Zwick Materialprüfung 1456. Rychlost posuvu byla ze začátku 1 mm/min kvůli změření modulu a poté 50 mm/min.



Obr. 12: Použité zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek ($x = 10$ mm, $y = 6$ mm, tloušťka = 1 mm)

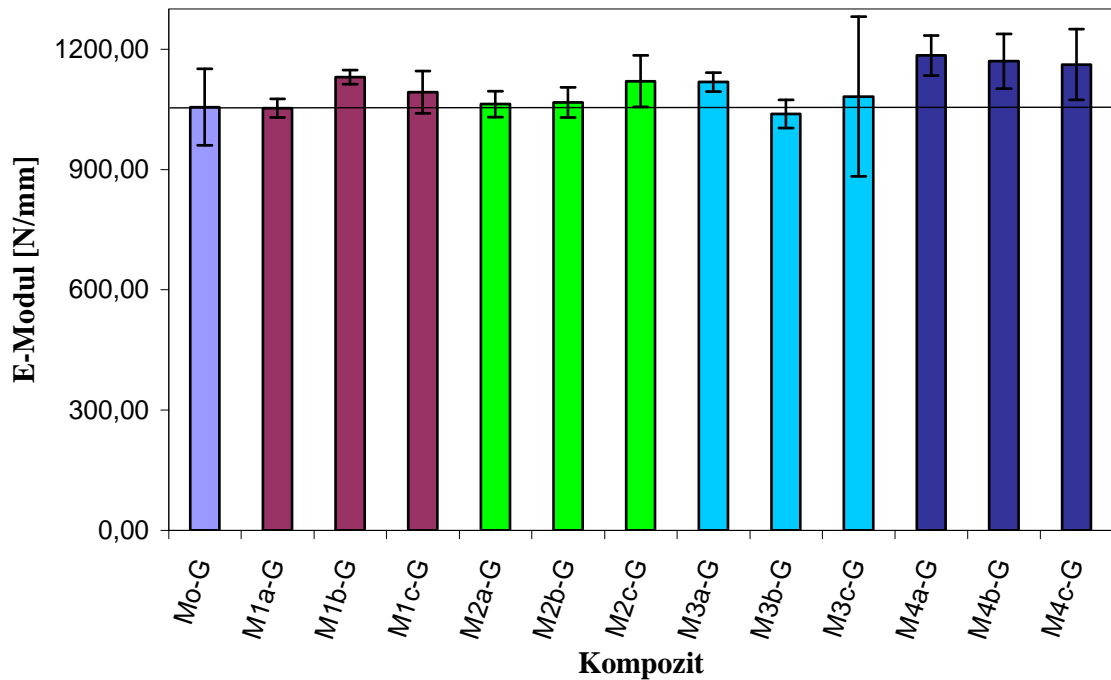
Zkušební těleso jsme vložili do trhacího stroje tak, aby bylo zabezpečeno symetrické upnutí rovnoběžných částí lopatek a aby byl tah rozložen rovnoměrně na příčný průřez tělesa. Spustili jsme chod stroje, který zaznamenal změny pracovní délky zkušebního tělesa a síly po celou dobu zkoušky. Výsledky hodnot sledovaných vlastností vyhodnocoval příslušný program připojeného počítače.

- modul
- maximální napětí v tahu
- napětí při přetržení
- protažení při maximálním napětí

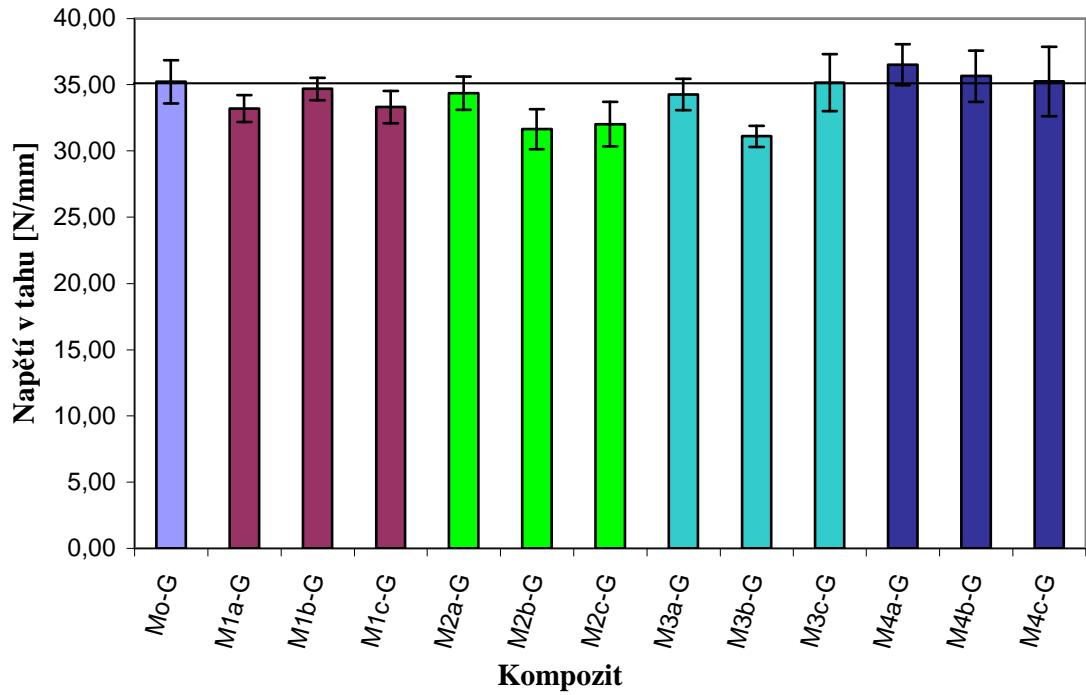
Tabulka VIII. : Hodnoty sledovaných vlastností směsí

Směs	E-Modul ΔS		Maximální napětí v tahu ΔS		Napětí při přetržení ΔS		Maximální protažení při přetržení ΔS	
	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[N/mm]	[%]	[%]
M₀-G	1055,35	± 95,27	35,22	± 1,62	31,13	± 3,73	12,49	± 1,39
M_{1a}-G	1053,03	± 23,08	33,20	± 1,03	28,06	± 3,62	11,75	± 0,72
M_{1b}-G	1129,91	± 18,08	34,69	± 0,85	31,34	± 1,85	11,59	± 0,78
M_{1c}-G	1092,89	± 52,86	33,32	± 1,21	30,00	± 2,62	10,53	± 0,37
M_{2a}-G	1062,93	± 32,67	34,36	± 1,26	28,83	± 1,89	11,78	± 0,61
M_{2b}-G	1067,50	± 37,44	31,64	± 1,52	27,92	± 1,44	10,72	± 1,12
M_{2c}-G	1120,21	± 64,15	32,03	± 1,68	27,18	± 2,00	10,02	± 0,57
M_{3a}-G	1117,95	± 23,19	34,27	± 1,18	27,19	± 8,43	11,66	± 0,60
M_{3b}-G	1038,43	± 34,59	31,11	± 0,80	26,16	± 4,34	10,49	± 0,60
M_{3c}-G	1081,50	± 198,62	35,16	± 2,14	30,98	± 2,30	10,95	± 0,58
M_{4a}-G	1184,25	± 49,88	36,52	± 1,53	34,80	± 1,83	10,85	± 1,24
M_{4b}-G	1169,74	± 68,39	35,65	± 1,93	32,71	± 2,51	11,43	± 0,82
M_{4c}-G	1161,59	± 88,14	35,25	± 2,61	33,52	± 2,94	10,32	± 2,54

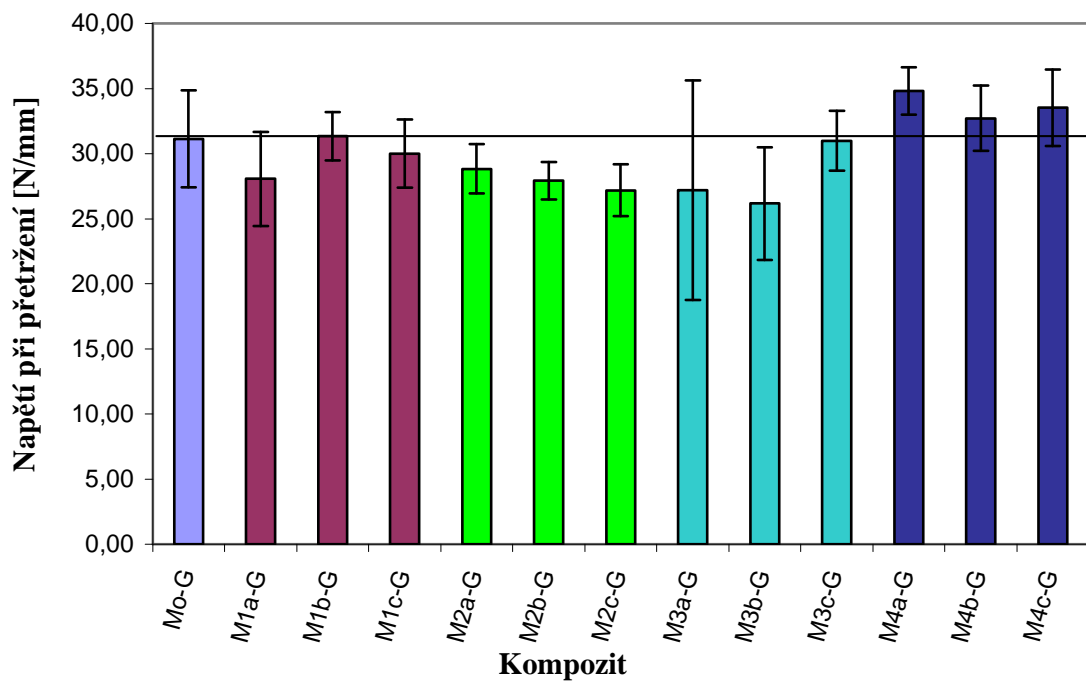
kde je: ΔS směrodatná odchylka



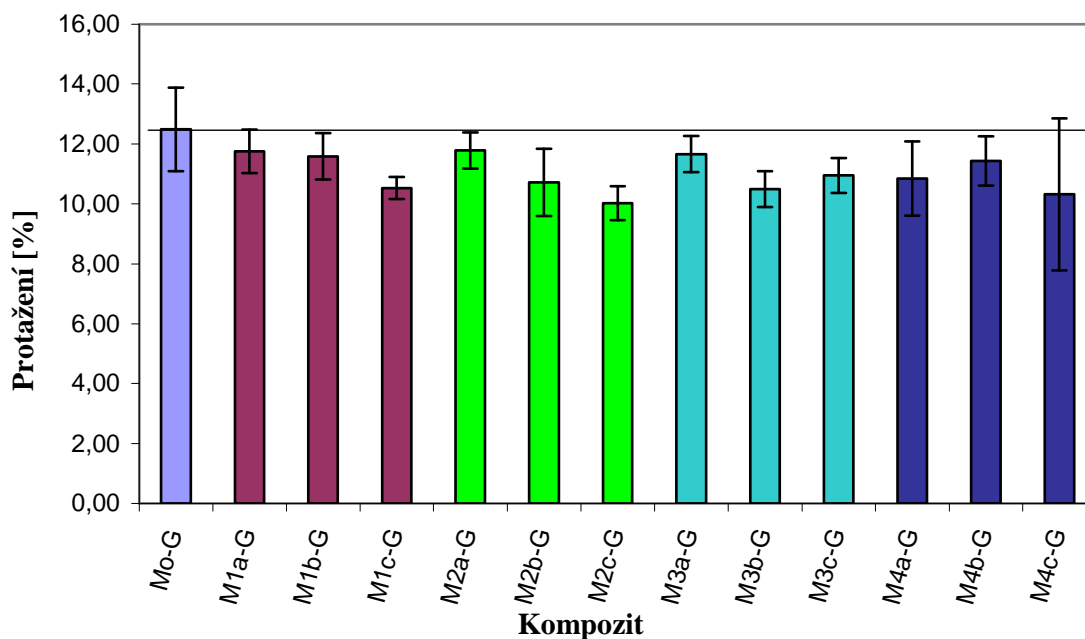
Obr. 13: Srovnání E-Modulu měřených směsí



Obr. 14: Srovnání maximálního napětí v tahu měřených směsí



Obr. 15: Srovnání napětí při přetržení měřených směsí



Obr. 16: Srovnání protážení při maximálním napětí měřených směsí

Z grafu pro srovnání hodnot E-modulu směsí s M₀-G (Obr. 13) se nejvýrazněji změnil E-modul u směsí M₄, které vykázaly nejvyšší zvýšení a to cca o 12 %. Modul u směsí M₄ se zmenšující se distribucí částic plniva mírně klesá. U ostatních směsí nejde říci, že velikosti částic plniva výrazně ovlivňují modul směsí, protože hodnoty nepoukazují na žádnou závislost. Směsi M₁, M₂ a M₃ měly maximální hodnoty modulu pokaždé při jiném obsahu velikosti částic plniva a to M_{1b}-G o 7%, M_{2c}-G a M_{3a}-G o 6 %.

Srovnání napětí v tahu (Obr. 14) ukazuje snížené hodnoty napětí v tahu u všech směsí kromě směsí M₄. Jediné navýšení napětí v tahu vykázal vzorek M_{4a}-G, ale jen o pouhé jedno procento. Hodnoty u ostatních vzorků klesly v průměru o 2 %. Jedinou závislost na obsahu velikosti částic plniva vykázaly opět vzorky M₄, kde napětí v tahu klesalo se snižováním velikosti částic plniva.

Maximální napětí při přetržení výrazně kleslo u směsí M₂ a M₃ a to až o 12%. Napětí při přetržení stoupl pouze u směsí M₄. Nejvýrazněji u vzorku M_{4a}-G, kde navýšení bylo až o 12% (Obr. 15).

Obr. 16 ukazuje že hodnoty protažení výrazně klesly u všech směsí. Nejvíce u vzorků s obsahem nejmenších částic kde to bylo až o 20 % a nejmenší pokles byl u směsí s obsahem největších částic plniva. Pokles těchto hodnot, je díky ztuzujícímu účinku plniv na PP matrici.

Vliv plniva má kladně ovlivňovat mechanické vlastnosti. Námi naměřené vlastnosti byly převážně menší, než hodnoty u M₀-G, který plnivo neobsahoval. Možným důvodem je degradace polypropyleny při zpracovávání za vysokých teplot. Mohlo by se získat lepších výsledků při použití jiného typu šneku s menším smykovým namáháním, při jiných zpracovatelských podmínkách.

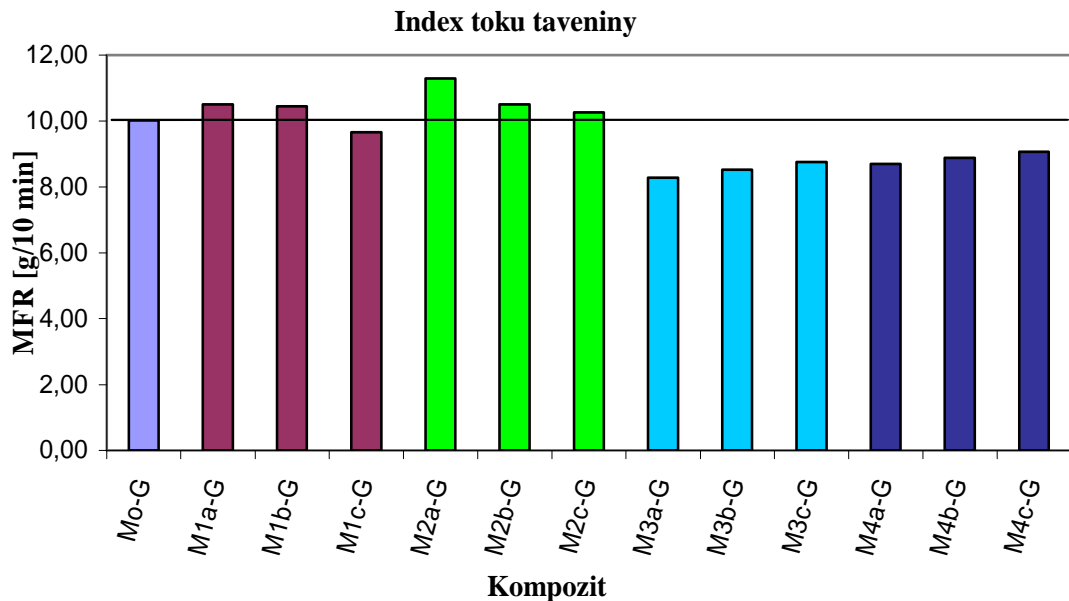
Výsledné hodnoty ukázaly, že všechny směsi obsahující plniva s částicemi většími jak 90 μm mají lepší vlastnosti, kromě směsí s plnivem Nanofil[®] SE 3010, kde vyšších hodnot dosahovala směs s velikostí částic plniva < 95 μm; 63 μm>. Směsi M₄ ukázaly nejvyšší hodnoty, kromě protažení, kde poklesly. Závislost výsledných hodnot na obsahu velikostí částic plniva mohla být ovlivněna špatnou separací plniv. Další možností je i to, že použitá plniva, která jsou chemicky upravená mohly, při vyšších teplotách vzniklých třením při prosévání, změnit své vlastnosti. Oproti tomu plnivo Cloisite[®] Na⁺ není chemicky upraveno a jeho směsi vykazaly navýšení hodnot při srovnání se vzorkem neobsahujícím plnivo.

7.2 Index toku taveniny (MFR)

MFR se zjišťoval na kapilárním vlačovacím plastometru typu VP4 dle normy ISO 1133 při teplotě 230 °C. U každého vzorku jsem v intervalu 10 sekund odřezával vytlačovanou strunu. Takto získaných 15 odřezků, jsem zvážil a dle rovnice (1) provedl výpočet MFR.

Tabulka VIII: Vypočtené hodnoty MFR

Kompozit	M₀-G	M_{1a}-G	M_{1b}-G	M_{1c}-G	M_{2a}-G	M_{2b}-G	M_{2c}-G
MFR [g/10 min]	10,02	10,5	10,44	9,66	11,28	10,5	10,26
Kompozit	M_{3a}-G	M_{3b}-G	M_{3c}-G	M_{4a}-G	M_{4b}-G	M_{4c}-G	
MFR [g/10 min]	8,28	8,52	8,76	8,7	8,88	9,06	



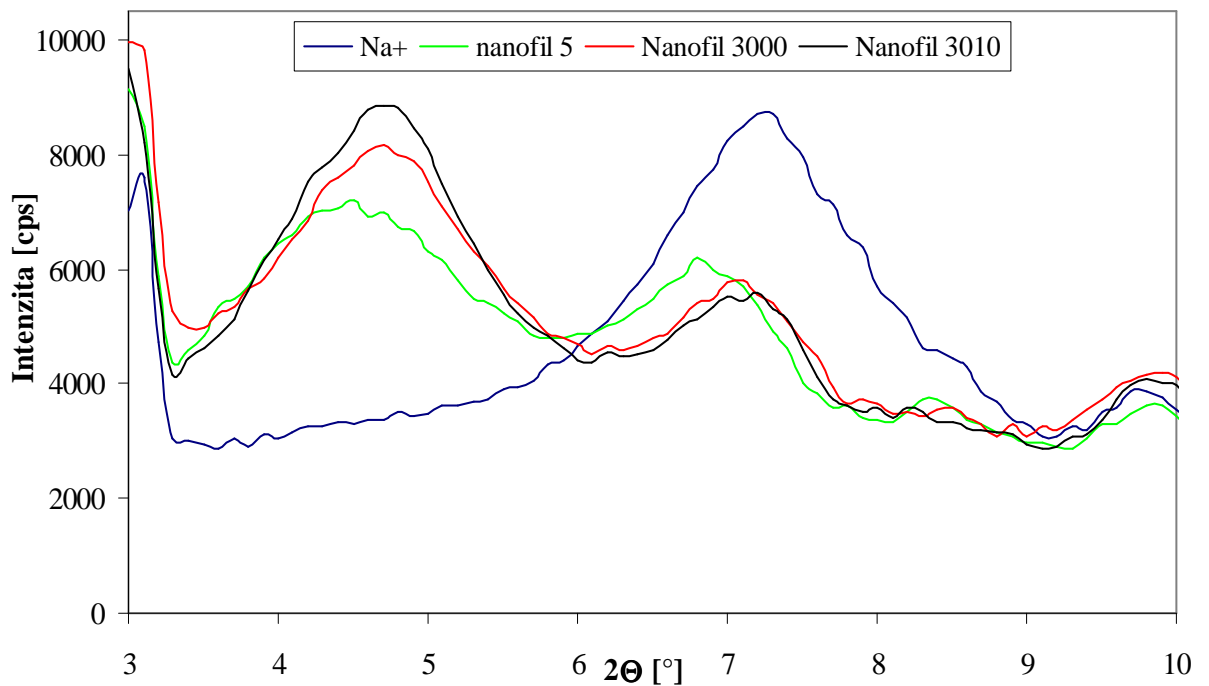
Obr. 17: Srovnání MFR měřených směsí

Z vypočtených hodnot jde vidět, že směsi M_1 a M_2 mají mírně zvýšené hodnoty, což může být příčina zmenšené molekulární hmotnosti, která může být zapříčiněna narušením struktury. To mohlo být způsobeno degradací polymeru při vytlačování, kdy nebyl pravděpodobně zvolen nejvhodnější technologický postup (viz. kapitola 7.1.1). Zmenšováním velikosti částic plniva, mírně klesaly hodnoty MFR u směsí M_1 a M_2 , naopak u směsí M_3 a M_4 hodnoty MFR stoupaly. Může to být díky dobré interkalaci plniva s matricí a to vede ke ztužujícímu účinku, což potvrzují i hodnoty z tahových zkoušek, kde vzorky M_3 a M_4 dosahují vyšších hodnot (viz. kapitola 7.1.1).

10,14,16,17,22,25,27,35,38

7.3 RTG

Plniva byla měřena na FT UTB Zlín přístrojem HZG 4 Diffractometer (Freiberg Pracizionsmechanik). Podmínky pro měření byly následující: krok 0,1, časová výdrž 10 sekund, vlnová délka 0,154 nm a rozsah měření byl v intervalu od 3 do 10 2θ °.



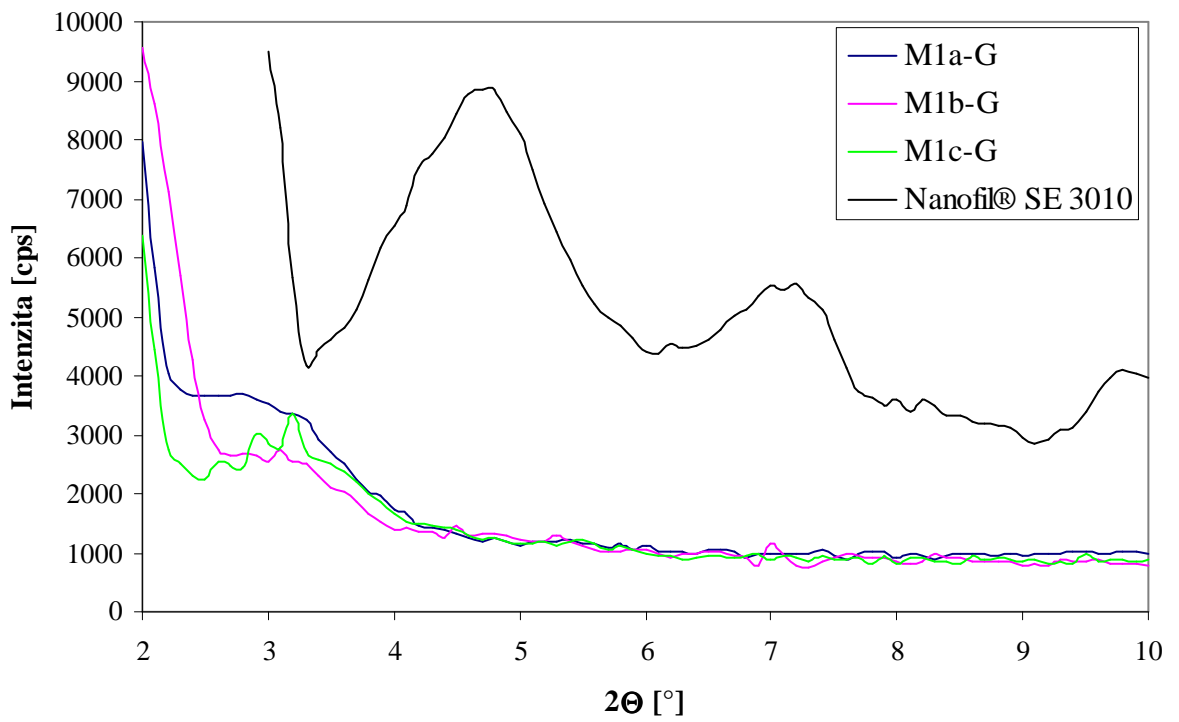
Obr. 18: RTG použitých plniv

Tabulka IX: Vypočtené hodnoty mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice pro použité plniva

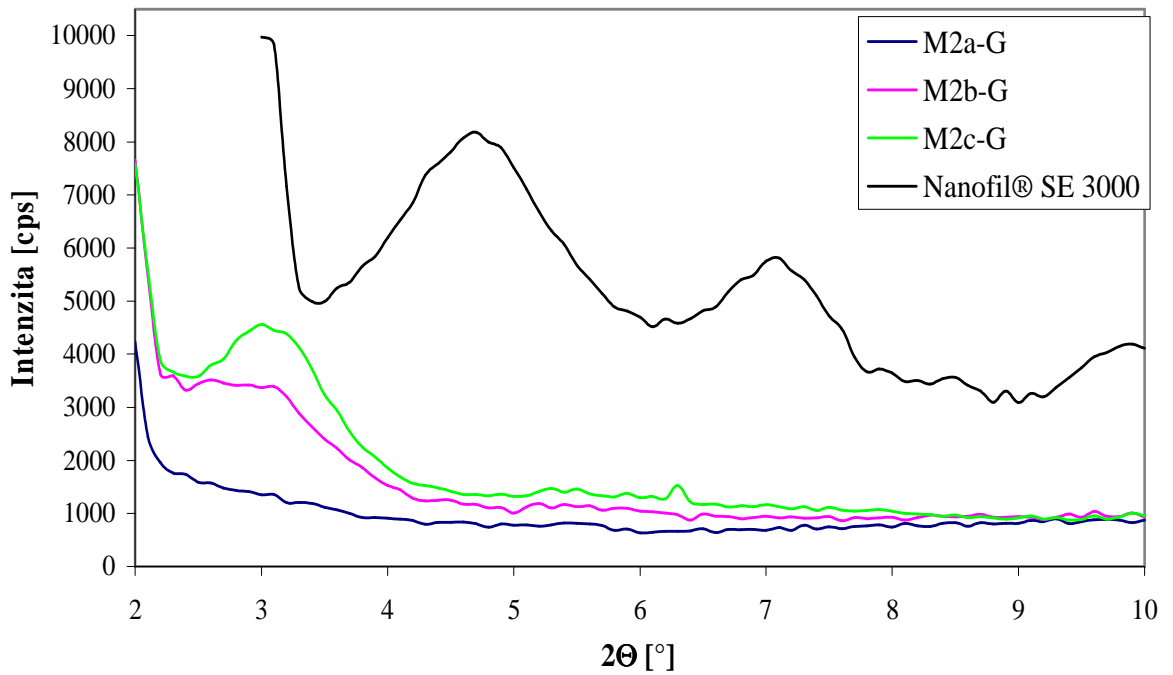
Plnivo	Nanofil [®] SE 3010	Nanofil [®] SE 3000	Nanofil [®] 5	Cloisite [®] Na ⁺
d [nm]	1,84	1,88	1,96	1,21
2θ [°]	4,8	4,7	4,5	7,3

Pro výpočet mezivrstevné vzdálenosti byla použita hodnota 2θ pro první pík z levé strany.

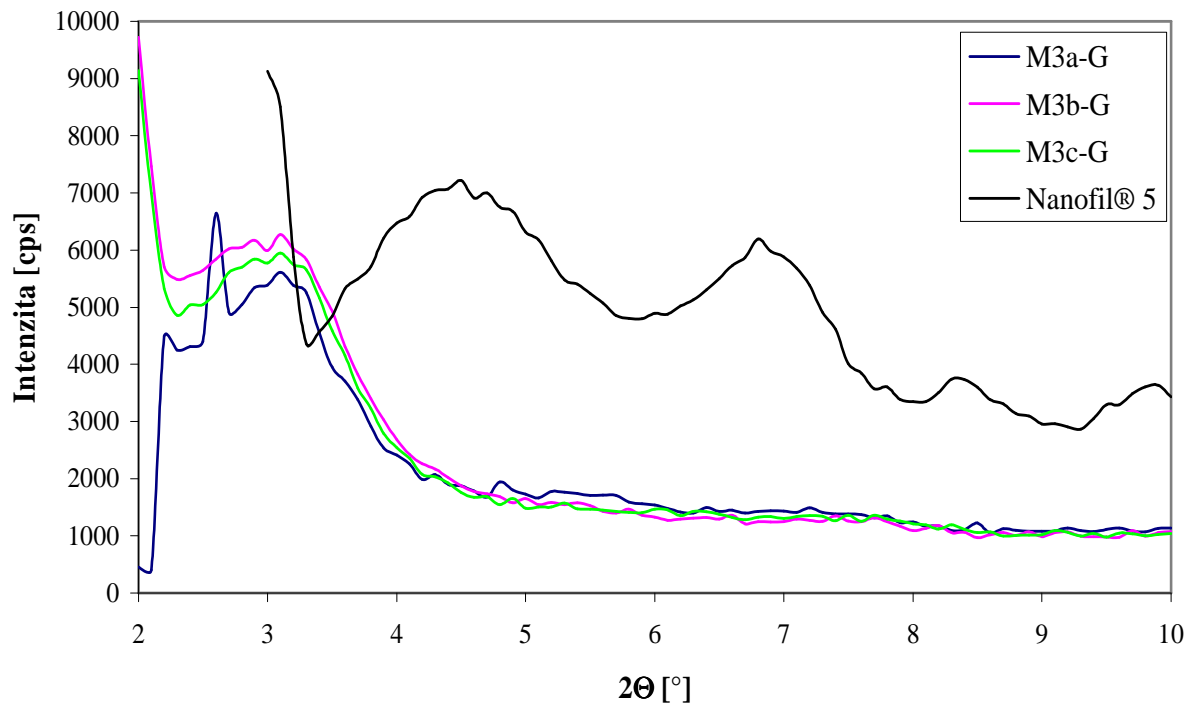
Zkoumané vzorky směsí byly měřeny na stejném přístroji. Podmínky pro měření byly následující: krok 0,02, časová výdrž 10 sekund, vlnová délka 0,154 nm a rozsah měření byl v intervalu od 2 do 10 2θ °.



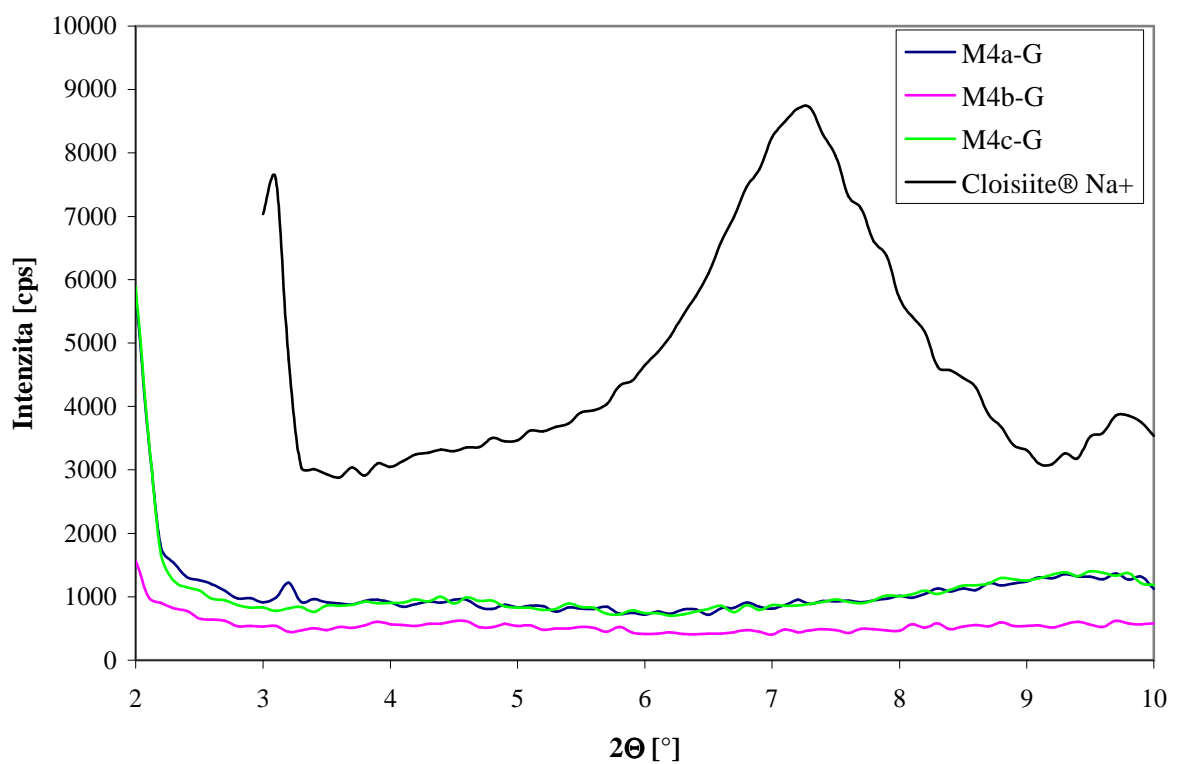
Obr. 19: Porovnání RTG plniva Nanofil® SE 3010 a jeho směsí



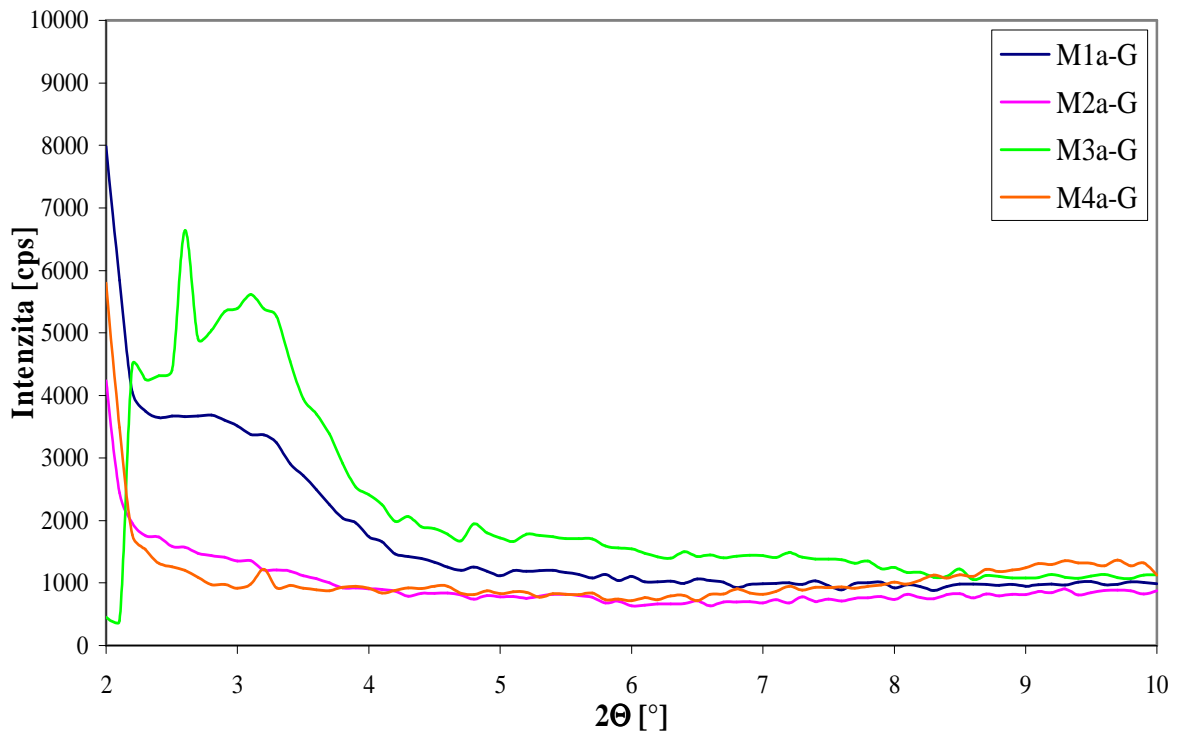
Obr. 20: Porovnání RTG plniva Nanofil 3000 a jeho směsí



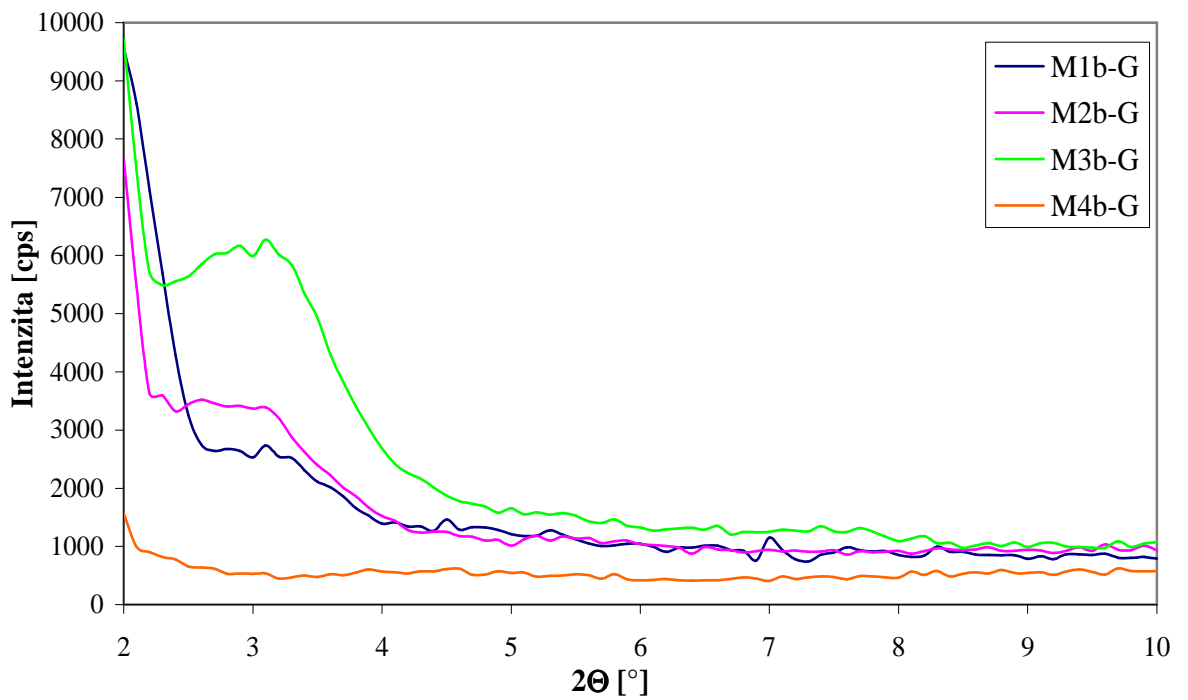
Obr. 21: Porovnání RTG plniva Nanofil® 5 a jeho směsí



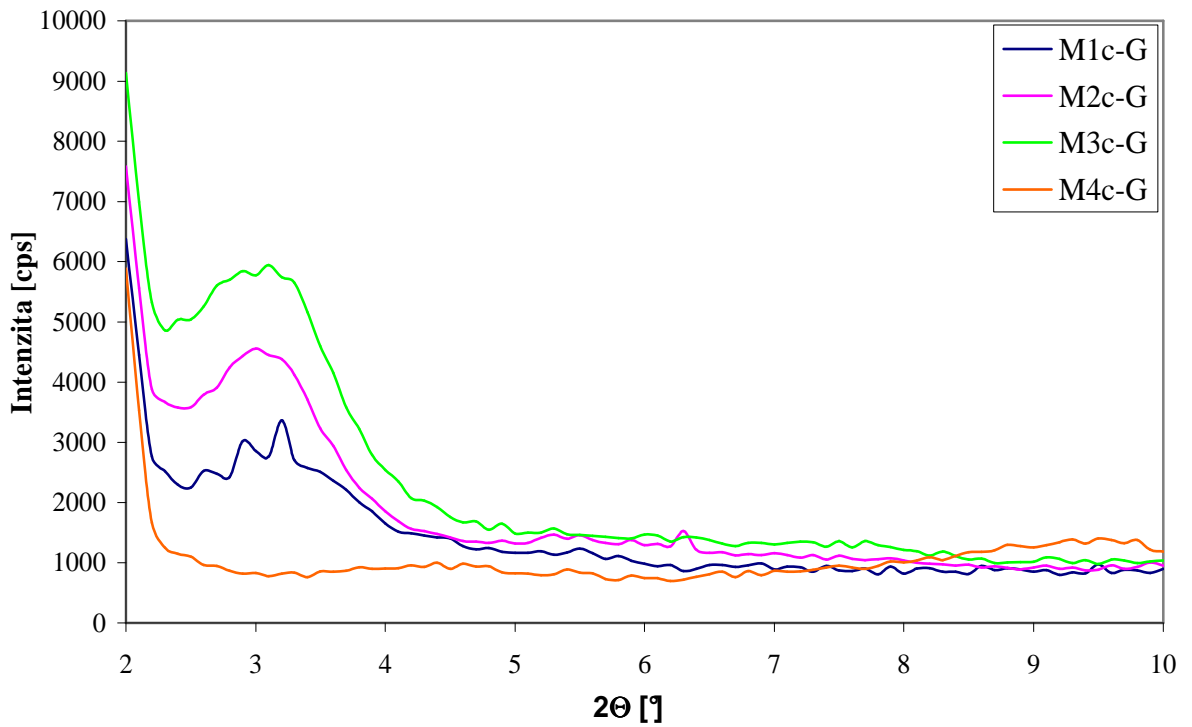
Obr. 22: Porovnání RTG plniva Cloisite® Na⁺ a jeho směsí



Obr. 23: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva >95 μm



Obr. 24: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva <95 μm; 63 μm>

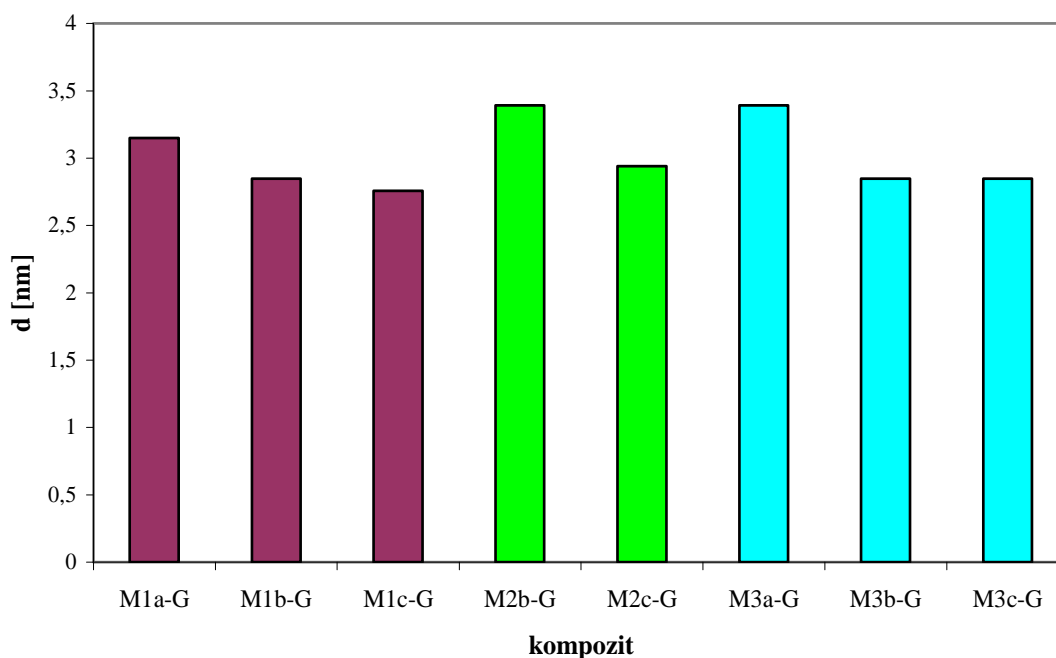


Obr. 25: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva
<63 μm; 45 μm>

Tabulka X: Vypočtené hodnoty mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice pro měřené vzorky

Vzorek	M _{1a} -G	M _{1b} -G	M _{1c} -G	M _{2a} -G	M _{2b} -G	M _{2c} -G
d [nm]	3,15	2,85	2,76	X	3,39	2,94
2θ [°]	2,8	3,1	3,2	X	2,6	3
Vzorek	M _{3a} -G	M _{3b} -G	M _{3c} -G	M _{4a} -G	M _{4b} -G	M _{4c} -G
d [nm]	3,39	2,85	2,85	X	X	X
2θ [°]	2,6	3,1	3,1	X	X	X

Kde je: X nenaměřená hodnota



Obr. 26: Srovnání vypočtených hodnot mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice

Naměřená mezivrstevná vzdálenost vzorků ukazuje pokles hodnoty s klesající velikostí obsažených částic (viz. obr. 26). Předpokládaným důvodem klesání mezivrstevných vzdáleností může být obsah menších částic plniva, do kterých byl ztížený vstup interkalárního činidla při jeho úpravě a tak následně nedošlo k dobré interkalaci s polymerem [38].

U vzorků směsí M_4 obsahujících plnivo Cloisite[®] Na⁺ v daném rozmezí 2Θ nebyl pozorován pík. Nepřítomnost píku jde vysvětlit možným posuvem píku do nízkých oblastí 2Θ , ve kterých měření nebylo provedeno. Druhá varianta, ke které se přikláním je, že došlo při zpracovatelských podmínkách k rozbití a rozlámání struktury plniva. Vzorek M_{2a-G} nevykázal při měření také žádný pík. Vzhledem k tomu, že obsahoval chemicky upravené plnivo Nanofil[®] SE 3000, které oproti plnivu Cloisite[®] Na⁺ má vyšší mezivrstevnou vzdálenost (viz. tabulka IX), je zde velká pravděpodobnost interkalace polymeru a proto se domnívám, že v tomto případě byl pík posunut do nízkých oblastí 2Θ , ve kterých nebylo měřeno. Pro potvrzení těchto tvrzení by bylo třeba provést měření TEM, které z finančních důvodů nebylo provedeno.

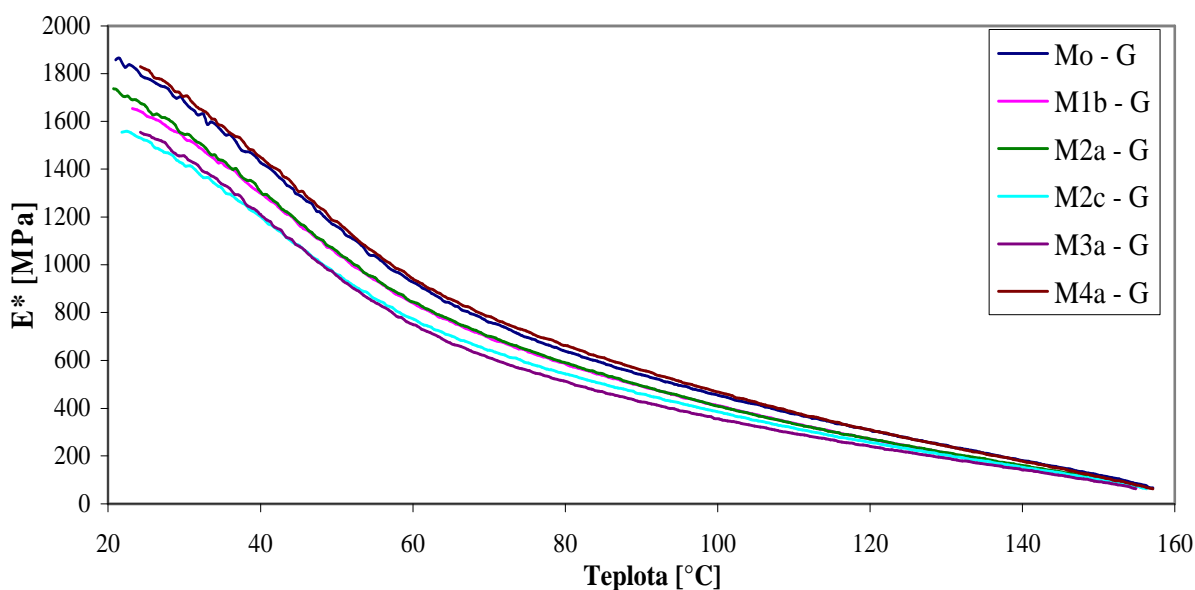
Největšího posunu mezivrstevové vzdálenosti došlo u vzorků obsahující částice plniva větších jak 95 μm . Konkrétně u $M_{1a}\text{-G}$ o 1,31 nm, $M_{2b}\text{-G}$ o 1,51 nm a $M_{3a}\text{-G}$ o 1,43 nm. Předpokládám, že je to způsobeno vyšším obsahem interkaláčnických látek, které způsobily lepší interkalaci polymeru do mezivrstev plniva.

7.4 DMA

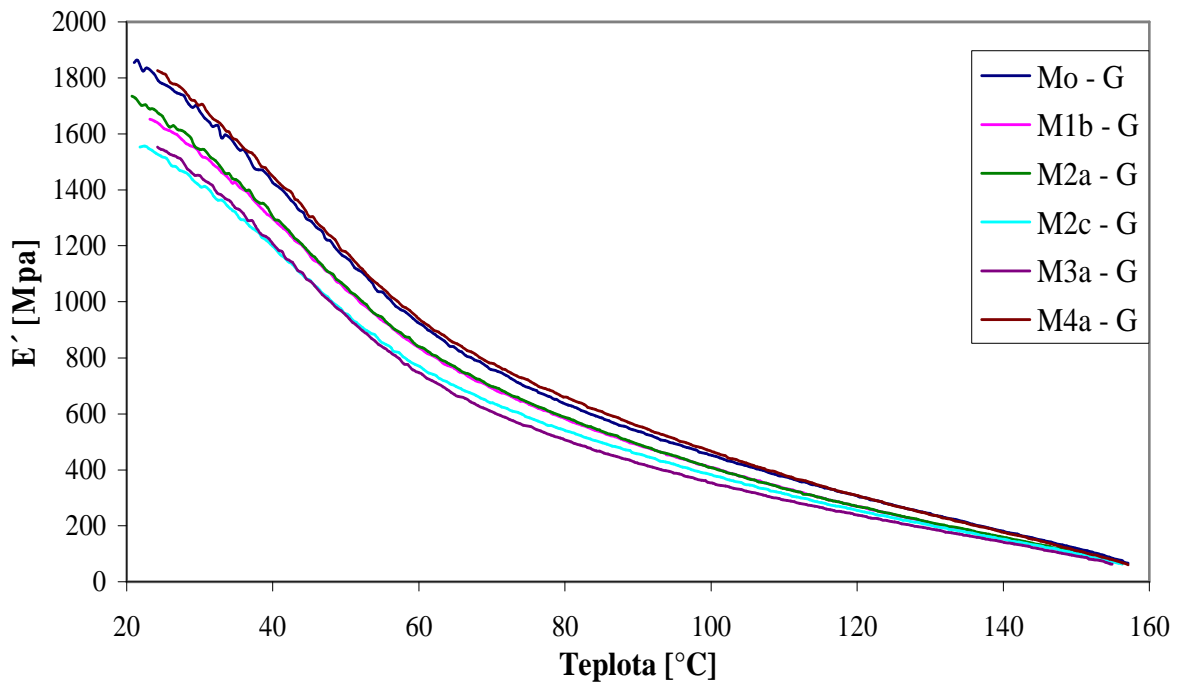
DMA analýza se prováděla na zařízení DMA DX04T. Teplota měla lineární růst 2 $^{\circ}\text{C}$ za minutu. Pro DMA analýzu byly vybrány jen některé vzorky s nejvyššími hodnotami modulu z každé směsi. Ze směsi M_2 byly vybrány vzorky dva kvůli srovnání vlastností a posouzení vlivu velikosti částic plniva. Pro srovnání byl do zkoušky zařazen vzorek PP směsi neobsahující plnivo $M_0\text{-G}$.

Tabulka XI: Vybrané vzorky pro DMA analýzu a jejich hodnota E-Modulu

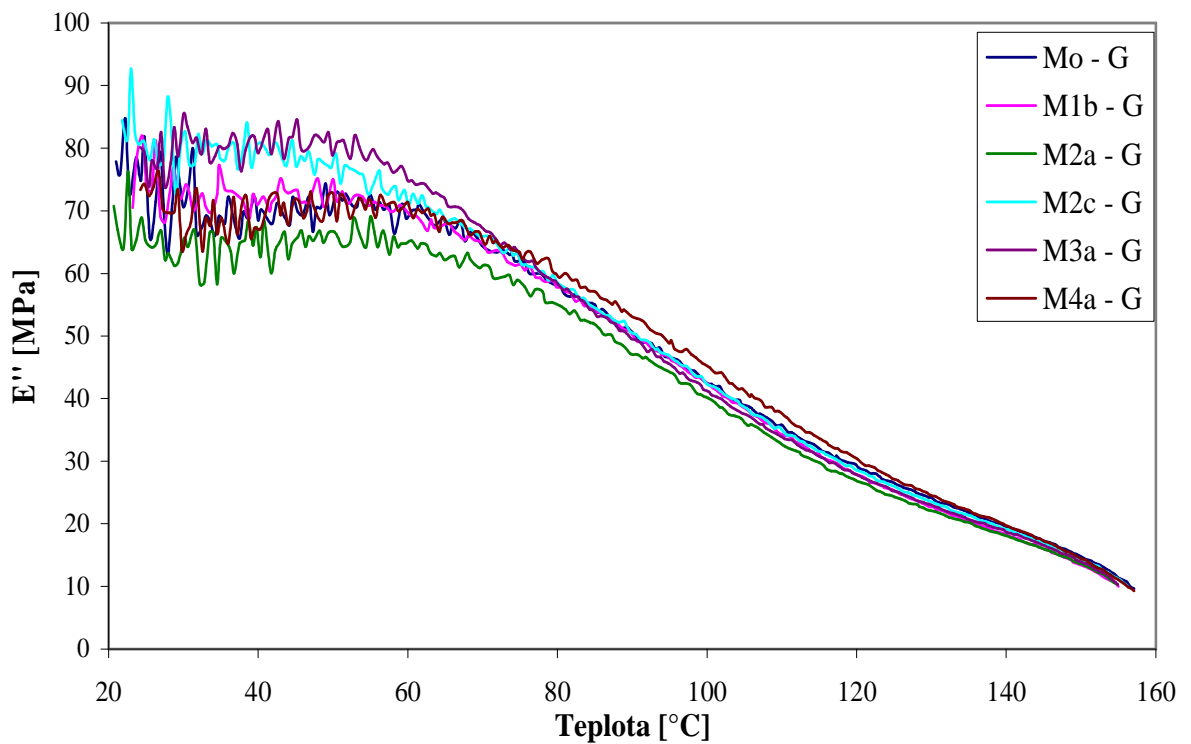
Kompozit	$M_0\text{-G}$	$M_{1b}\text{-G}$	$M_{2a}\text{-G}$	$M_{2c}\text{-G}$	$M_{3a}\text{-G}$	$M_{4a}\text{-G}$
E-Modul [N/mm]	1055,35	1129,91	1062,93	1120,21	1117,95	1184,25



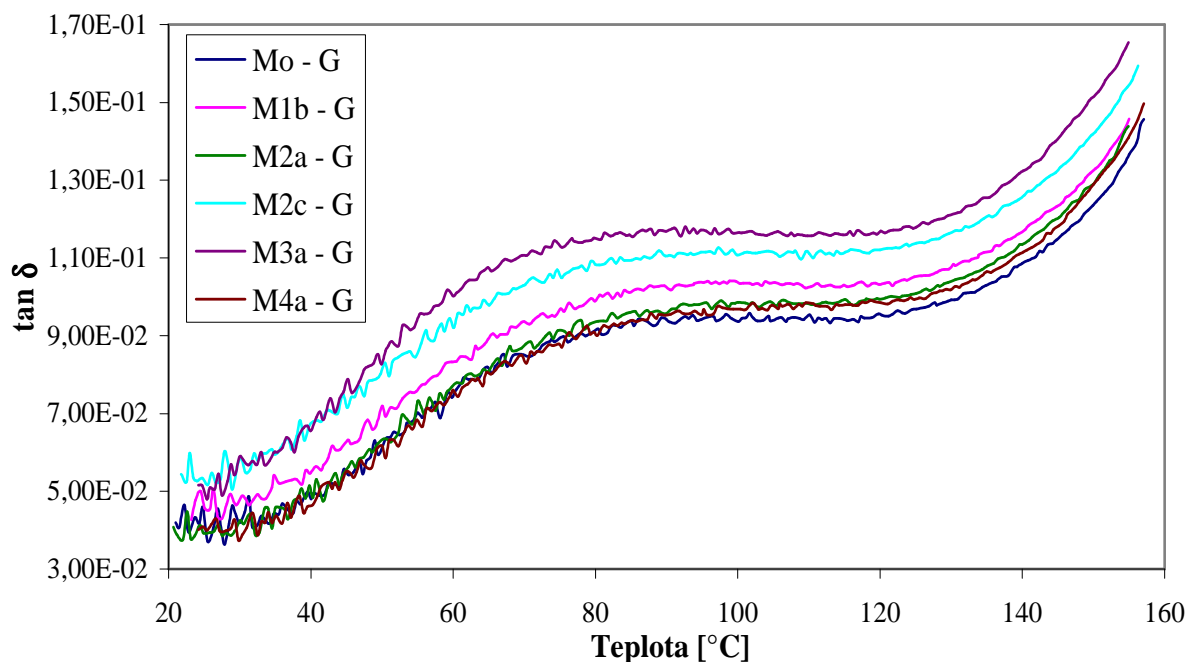
Obr. 27: DMA – Komplexní modul E^*



Obr. 28: DMA – elastický modul E'



Obr. 29: DMA – Ztrátový modul E''

Obr. 30: DMA – tan δ

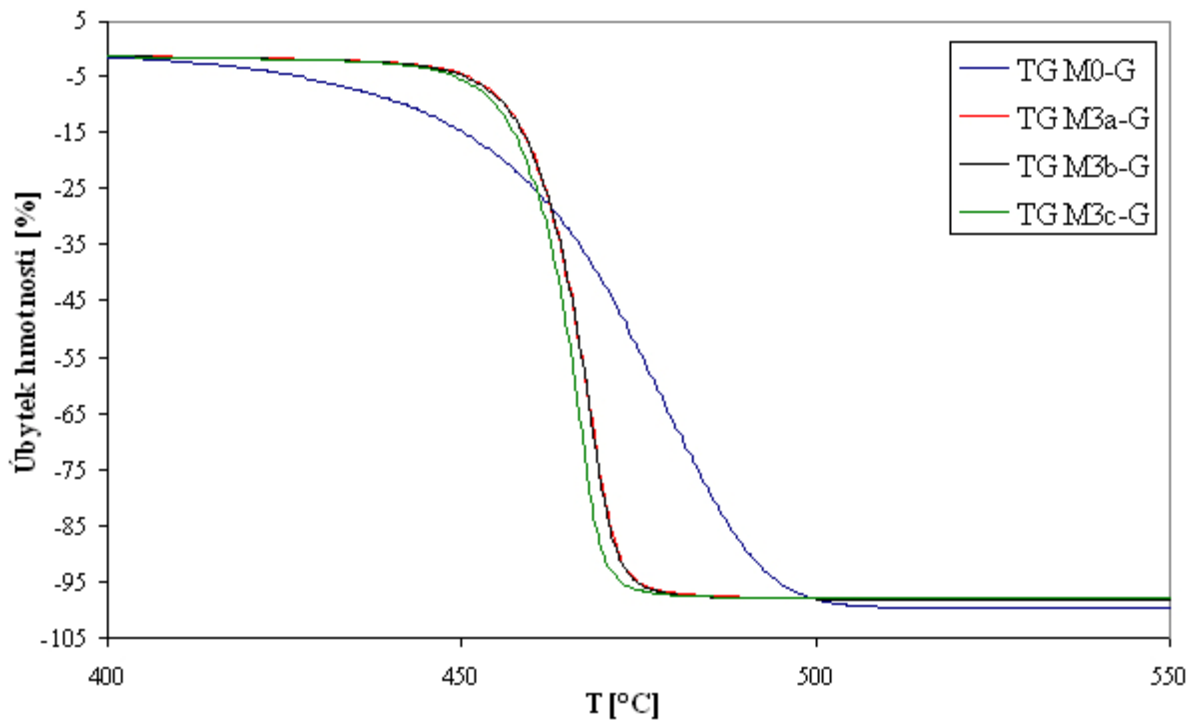
Hodnoty komplexního modulu u testovaných vzorků ukazují stejnou klesající tendenci, vyjma vzorku M_{2c} -G, který má pomalejší klesání komplexního modulu v závislosti na teplotě. S přibližováním k teplotě tání T_m se hodnoty sbližují. T_m použitého PP je 170 °C. Tato teplota byla zjištěna při předchozích měření použitím DSC analýzy. Nejvyšší hodnotu komplexního modulu vykazuje vzorek M_{4a} -G, který má i nejvyšší naměřené hodnoty z tahových zkoušek. To může být díky většímu podílu krystalické fáze. Chemicky neupravený Cloisite[®] Na⁺ mohl působit jako nukleační činidlo. Srovnání křivek vzorků M_{2a} -G a M_{2c} -G ukazuje na rychlejší pokles modulu, při zvyšované teplotě, u vzorku M_{2a} -G. Je možné, že obsah menších částic plniva v matrici vede ke stabilizaci modulu při vyšších teplotách. Toto tvrzení by mohla potvrdit DMA analýza ostatních vzorků.

Úhel tan δ se zvýšil u všech sledovaných vzorků. Nejvíce u vzorku M_{3a} -G. To může být zapříčiněno na snížení tuhosti. To potvrzuje i nejnižší hodnota napětí při přetržení (obr. 15) a také srovnání těchto hodnot u vzorků M_{2a} -G a M_{2c} -G, kde vzorek M_{2c} -G má nižší hodnoty napětí při přetržení a vyšší hodnotu ztrátového úhlu tan δ .

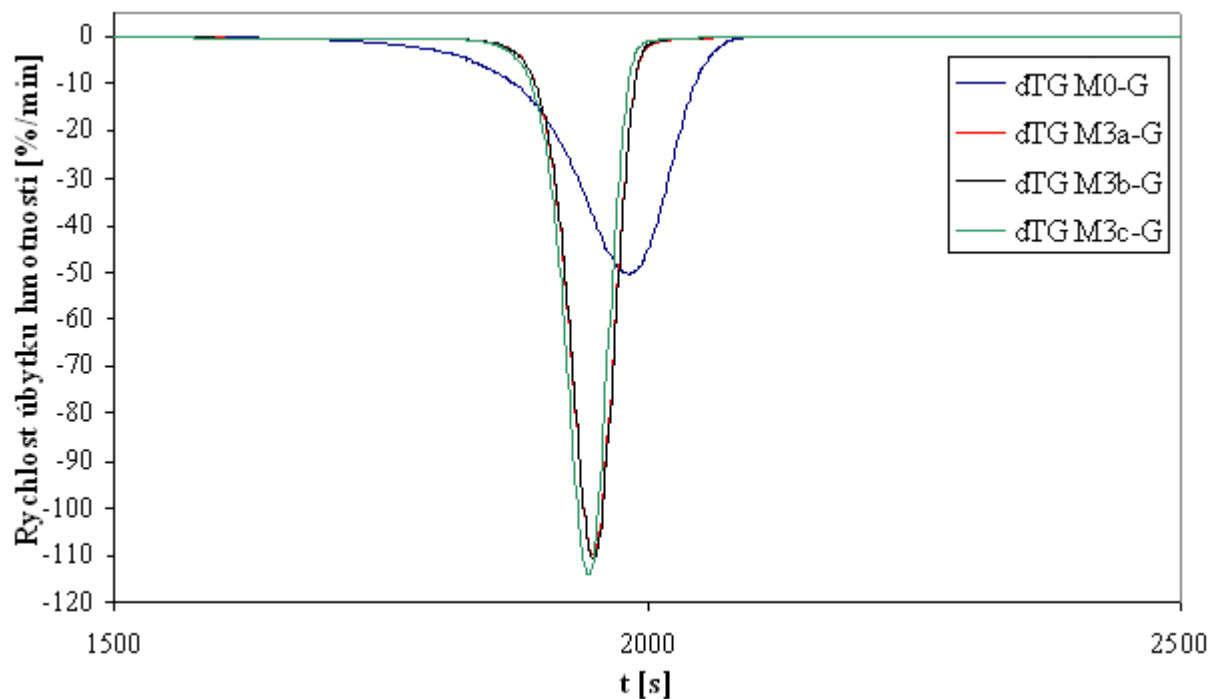
7.5 TGA

Pro TGA analýzu byl použit termogravimetrický přístroj SETARAM SETSIS Evolution 1200. Měření bylo provedeno v inertním prostředí helia, rychlost stoupání teploty byla 10 °C/min až na teplotu 1200 °C. V průběhu měření se zaznamenávaly hmotnostní změny vzorku v závislosti na teplotě.

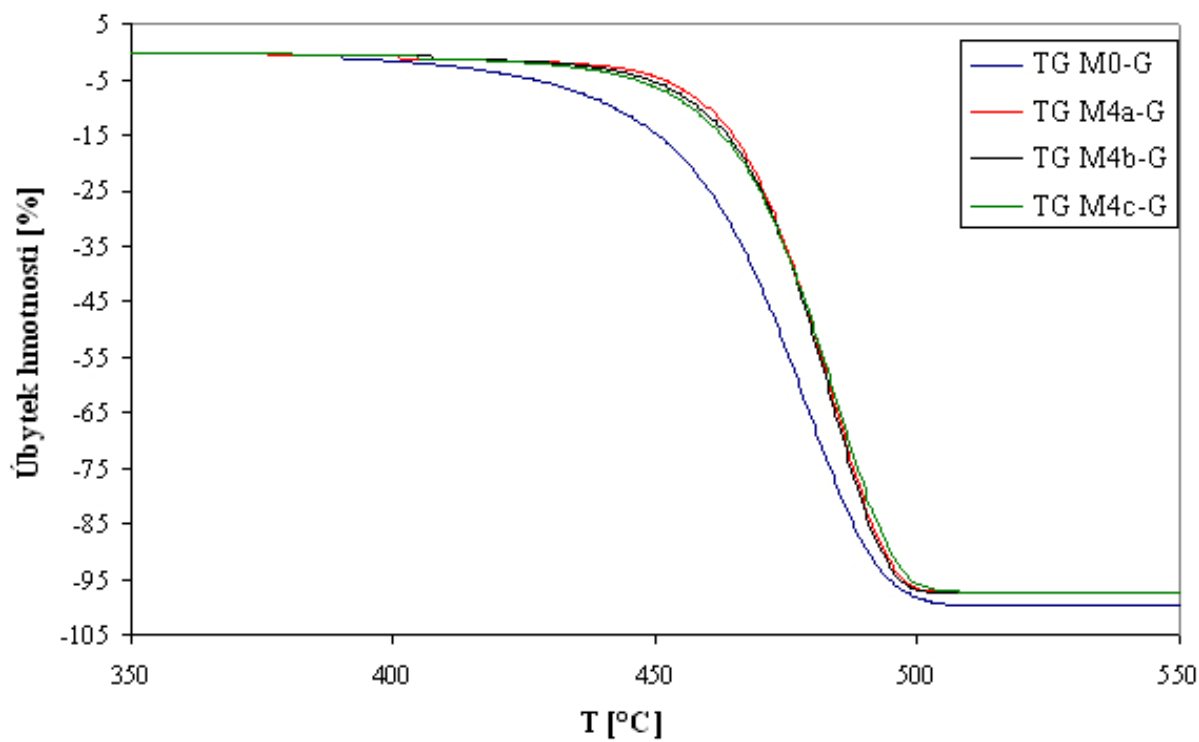
Pro vyhodnocení TGA analýzy byly vybrány vzorky obsahující plniva Nanofil[®] 5 a Cloisite[®] Na⁺. Pro srovnání byl do vyhodnocování zařazen vzorek M₀-G.



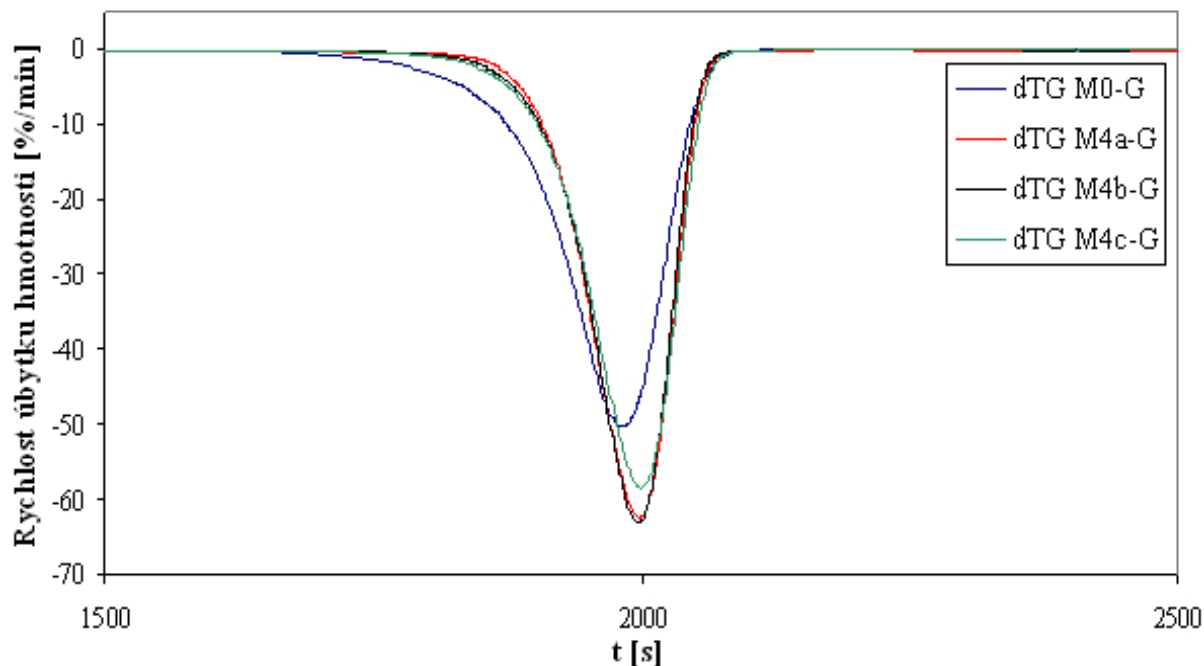
Obr. 31: Porovnání křivek TG vzorku M₀-G a směsí M₃



Obr. 32: Porovnání křivek dTG vzorku M_0 -G a směsí M_3



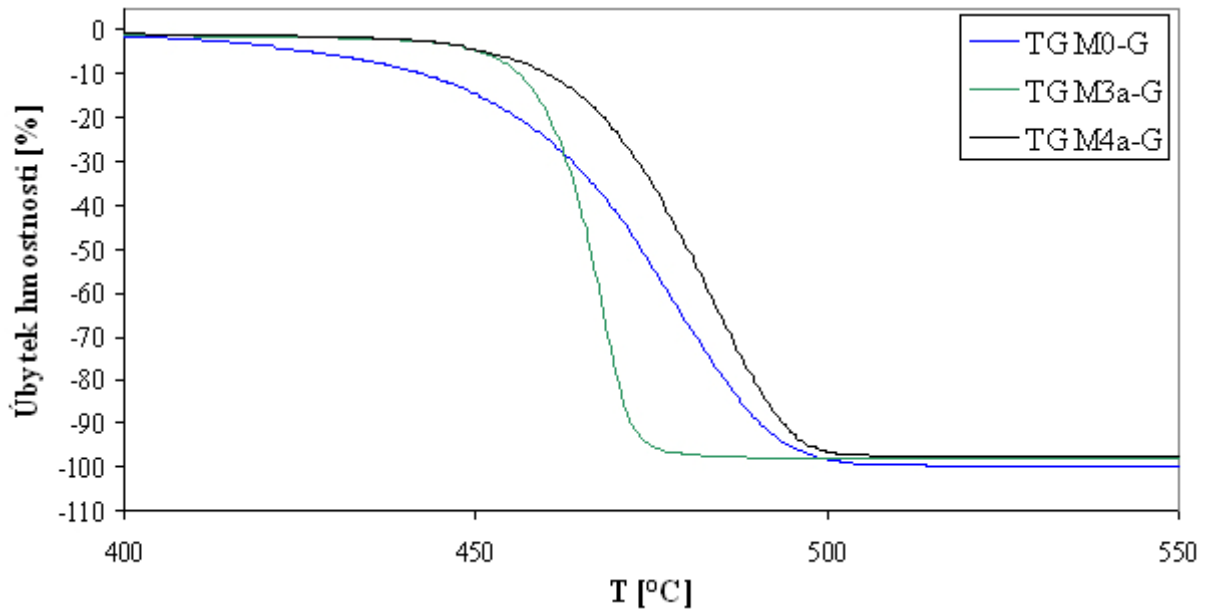
Obr. 33: Porovnání křivek TG vzorku M_0 -G a směsí M_4



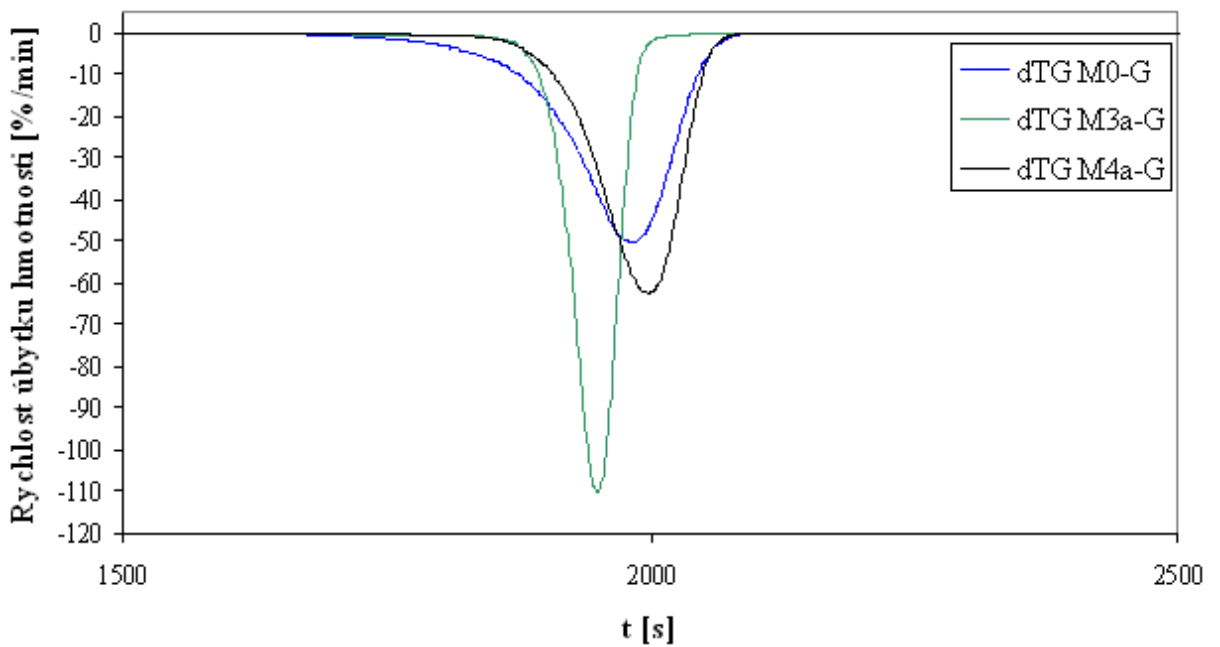
Obr. 34: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí M_4

Z výsledků termogravimetrické neisoternní analýzy v inertní atmosféře vyplývá, že u všech připravených vzorků se zvýšila počáteční teplota termodegradace s neplněným vzorkem M_0-G (obr. 31 a 33). Vzorky směsí M_3 mají vyšší rychlost termodegradace (obr. 32). Naopak vzorky M_4 mají pomalejší rychlost termodegradace (obr. 34) a její konec je při vyšších teplotách než u neplněného vzorku M_0-G (obr. 33). Z grafů jde také vidět (obr. 31 a 33) že obsah větších velikostí částic mírně zvyšuje počáteční teplotu termodegradace.

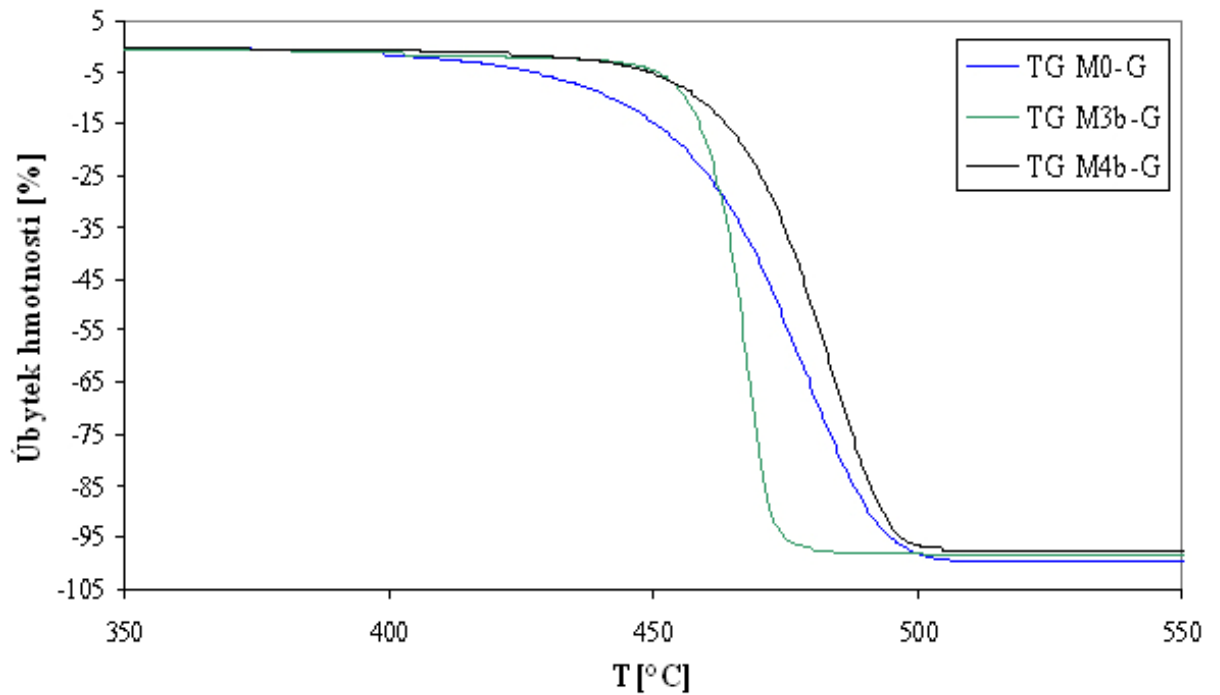
Z měření TGA vyplývá, že chemicky upravený jíl v PP matrici umožňuje rychlejší degradaci oproti směsím obsahujícím neupravený jíl. Ten zachovává tvar křivky degradace a její konec posouvá k vyšším hodnotám.



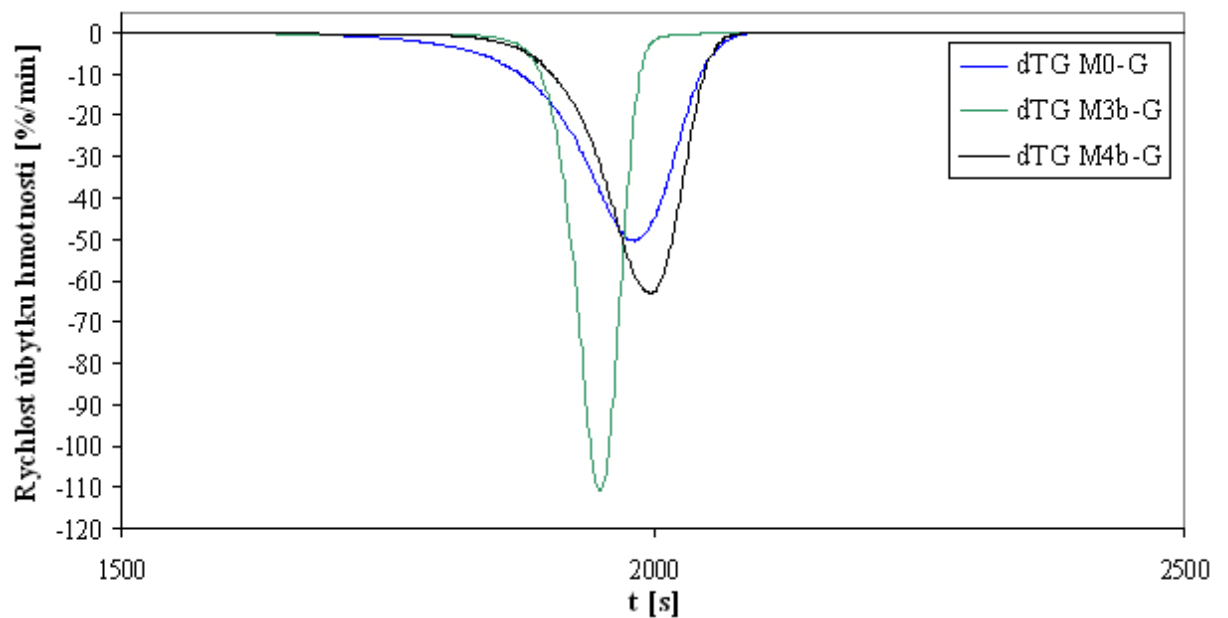
Obr. 35: Porovnání křivek TG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $>95 \mu\text{m}$



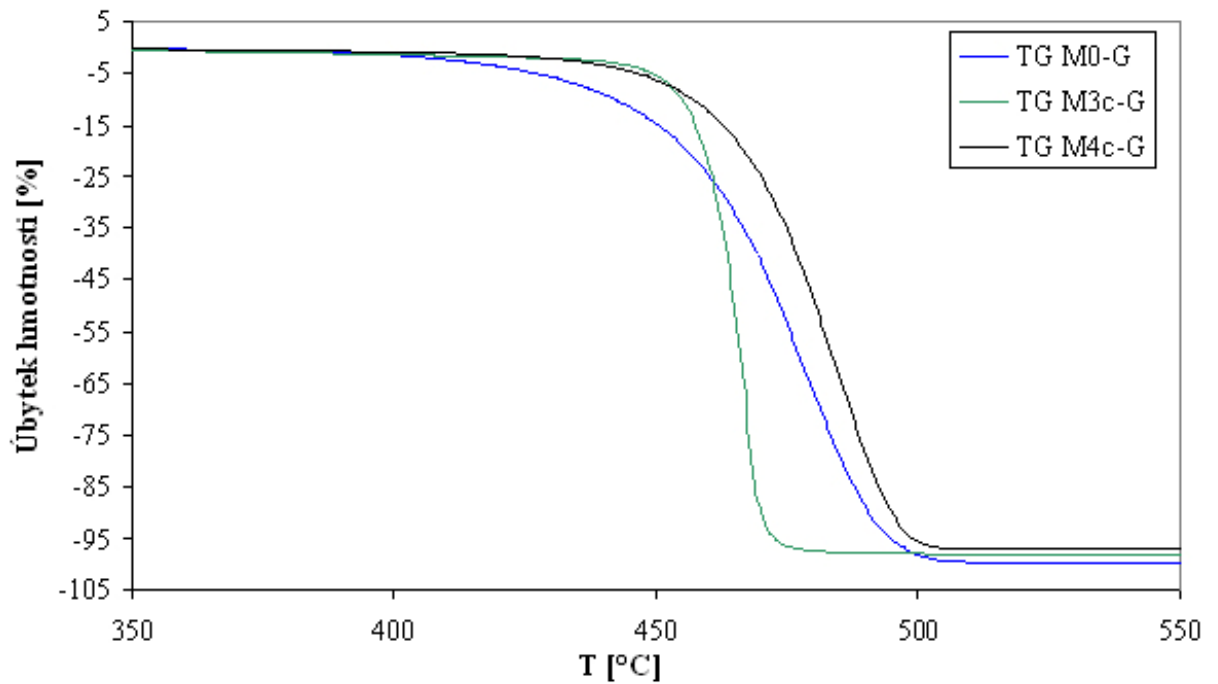
Obr. 36: Porovnání křivek dTG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $>95 \mu\text{m}$



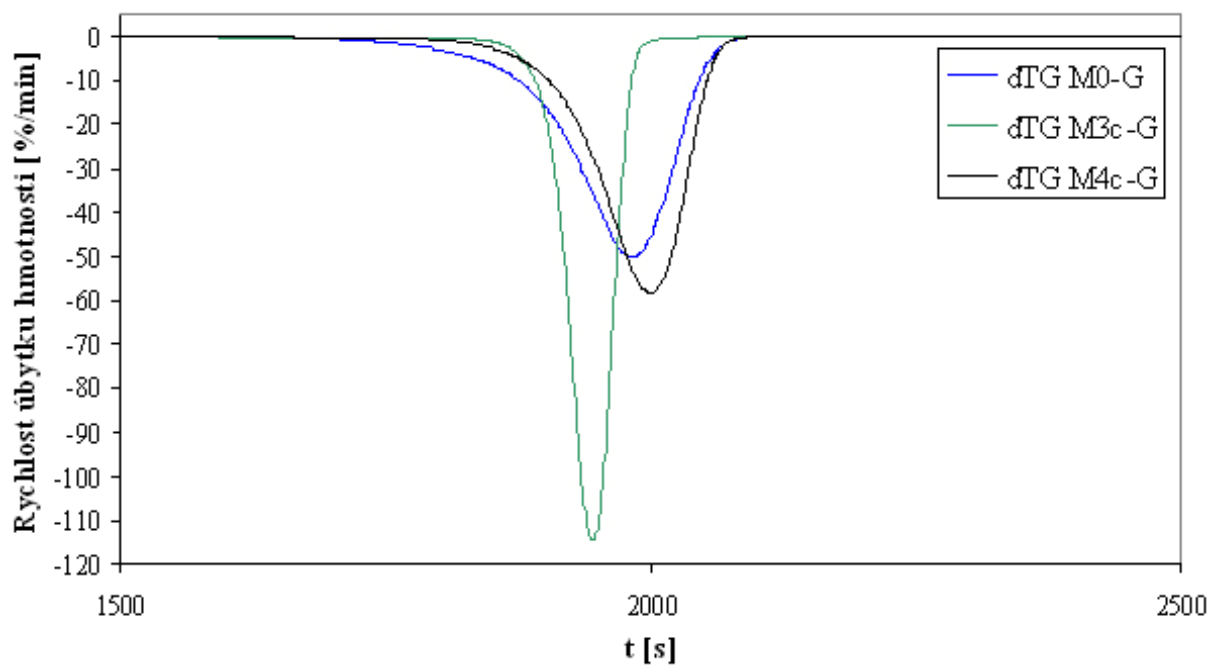
Obr. 37: Porovnání křivek TG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $<95 \mu\text{m}; 63 \mu\text{m}>$



Obr. 38: Porovnání křivek dTG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $<95 \mu\text{m}; 63 \mu\text{m}>$



Obr. 39: Porovnání křivek TG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $\langle 63 \mu\text{m}; 45 \mu\text{m} \rangle$



Obr. 40: Porovnání křivek dTG vzorku M_0 -G a směsí s distribucí plniva $\langle 63 \mu\text{m}; 45 \mu\text{m} \rangle$

Srovnání vlivu plniv ve směsích M_3 a M_4 , při stejné velikosti částic ukazuje, že inflexní body se mění pouze v rozmezí 2 °C zcela nezávisle na velikosti částic plniva. Domnívám se, že to nemá žádnou souvislost s obsahem velikosti částic a je to díky mírným výchyvkám při měření.

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce bylo zjistit, zda velikost částic použitého plniva ovlivňuje jeho výsledné vlastnosti. Jako matrice byl použit práškový PP - MOPLEN HF 500N. Kvůli polární povaze plniv a nepolární povaze PP se přidal maleinizovaný PP - EXCELOR 1015 který plnil funkci párujícího činidla. Použitý PP byl bez příměsí a proto se do směsi přimíchal stabilizátor Ciba® IRGANOX® B 225. Jako plnivo byly použity průmyslově vyráběné plniva Cloisite® Na⁺, Nanofil® 5, Nanofil® SE 3000 a Nanofil® SE 3010. Každé plnivo se distribuovalo dle velikosti částic na frakce o velikostech: > 90 μm, < 90 μm; 63 μm> a < 63 μm; 45 μm>. Po smíchání přísad bylo získáno 12 směsí a jeden vzorek neobsahující plnivo pro srovnávání změn výsledných vlastností.

Z výsledků tahových zkoušek nejvyšší závislost velikosti částic plniva na výsledné hodnoty tahových zkoušek vykazaly směsi obsahující Cloisite® Na⁺, kde hodnoty u E-modulu a maximálního napětí v tahu měli klesající tendenci s poklesem velikosti částic plniva. U hodnot napětí při přetržení a protažení při maximálním napětí byla zjištěna závislost pouze u směsí plněných plnivem Nanofil® SE 3000. Směsi obsahující Nanofil® SE 3010 měli závislost pouze u protažení za maximálního napětí. Ve všech případech naměřené hodnoty klesaly se zmenšující se velikostí částic plniva. Vyšší hodnoty u vzorků obsahujících větší velikosti částic plniva jsou zřejmě díky lepší interkalaci polymeru s plnivem, která ovlivňovala i hodnoty MFR, kde nejnižších hodnot dosahovaly vzorky s plnivem Cloisite® Na⁺ a Nanofil® při obsahu největších velikostech částic plniva a rostla s klesající velikostí částic použitých plniv. Tyto snížené hodnoty MFR odpovídají ztužujícímu účinku plniv. Naopak u směsí s Nanofil® SE 3000 a Nanofil® SE 3010 hodnoty MFR stouply nad hodnotu čistého vzorku PP. To mohlo být způsobeno degradací polymeru při technologickém zpracování.

Zkouška RTG ukázala že k interkalaci došlo u všech vybraných vzorků vyjma směsí obsahujících plnivo Cloisite® Na⁺ u kterého zřejmě došlo k rozbití a rozlámání struktury plniva při technologickém zpracování. Největšího rozšíření mezivrstevné vzdálenosti došlo u vzorků plněných částicemi větších jak 95 μm. Toto rozšíření mohlo být díky vyššímu obsahu interkalárních látek v chemicky upravených jílech a snadnějšímu vstupu polymeru do větších částic plniva.

Měření DMA analýzy u vybraných vzorků ukázalo, že obsah menších velikostí částic plniva v matrici snižuje pokles komplexního modulu díky svým ztužujícím účinkům, které jsou z tahových zkoušek vyšší než stejný vzorek obsahující největší velikosti částic plniva. Vliv použitého typu plniva není viditelný, protože křivky vzorků, obsahujících stejné velikosti částic plniv, klesají se stejnou tendencí. Zvyšování hodnot ztrátového úhlu $\tan \delta$ při srovnání s výsledky tahových zkoušek odpovídá snižování tuhosti vzorku.

Výsledky testovaných vzorku neizotermickou TGA analýzou ukazují zvýšenou počáteční termodegradační teplotu, při použití plniv. Bylo docílené rozdílných rychlostí termodegradace. Vzorky plněné chemicky upraveným jílem Nanofil[®] 5 mají termodegradaci rychlejší než vzorky s neupravovaným jílem Cloisite[®] Na⁺. Díky těmto výsledkům, se dá říci, že neupravovaný jílek termodegradační proces oddaluje a zpomaluje.

Odborná literatura se převážně zmiňuje o pozitivních vlivech přísad plniv do polymerních matric. Hodnoty zjištěné v této práci převážně poukazují převážně na opačný přínos. To mohlo být způsobeno degradací PP vysokým smykovým namáháním ve dvoušnekovým vtačovací stroji i dlouhodobém tepelném zatížení při vytlačování a lisování. Také možnou změnou vlastností chemicky upravených plniv, při zvýšených teplotách a tření při separaci velikosti částic.

Nicméně sledované závislosti velikosti částic použitého plniva v PP matrici byla v několika případech zaznamenána u RTG, DMA analýz a indexu toku taveniny. U některých hodnot tahových zkoušek byly zaznamenány závislosti, ale z výsledků nelze určit žádné obecné pravidlo vlivu velikosti částic plniva na výsledky tahových zkoušek. Termogravimetrická zkouška neukázala na žádný vliv obsahu velikosti částic. Dá se pouze předpokládat, že větší částice chemicky upravených plniv obsahují větší množství interkalárních látek, které usnadňují interkalaci polymeru do plniva. Při použití jiných technologických postupů při přípravě směsí, by nemuselo dojít k domnívané degradaci polymeru a výsledky by mohli jasněji určit zda existuje obecné pravidlo pro tuto závislost.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>
2. http://www.chytry.org/data/dipl_v3.doc
3. **Zámorský, Z.:** *Nauka o polymerech II [skriptum]*. 1.vydání SNTL 1985. VUT Brno, Fakulta technologická
4. **Stoklasa K.,** *Makromolekulární chemie 2, přednášky*
5. **Mleziva J., Šňupárek:** *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. vydání, Sobotáles 2000 Brno, ISBN 80-85920-72-7
6. **Doležal, V.:** *Plastické hmoty*, SNTL 1977 Praha
7. **Monasse, B., Haudin, J.M., Kargerkosci, J.:** *Polypropylene structure, blends and composites*, vol.1.: Structures and morphology, Chapman & Hall, 1995 London
8. <http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/Chemie/33raab.pdf>
9. **Lapčík, L., Raab, M.:** *Nauka o materiálech II*, AC UTB 2000 Zlín, ISBN 80-238-6527-7
10. **Carmen Albano, José Papa, Miren Ichazo, Jeanette González, Carmen Ustariz.:** *Application of different macrokinetic models to the isothermal crystallization of PP/talc blends, Composite Structures*, Volume 62, Number 3, 2003, pp. 291-302(12)
11. **Stoklasa K.:** *Vlastnosti polymerních materiálů, přednášky*
12. <http://www.ksp.vslib.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
13. **Maier, C., Calafut, T.:** *Polypropylene : The Definitive User's Guide and Databook*. Plastic Design Library, 1998. 432 s. ISBN : 1-884207-58-8.
14. **Rybníkář F.:** *Makromolekulární chemie II*, Ediční středisko VUT Brno, 55-55511-87

15. <http://web.utk.edu/~mse/pages/Textiles/Spunbond%20Technology.htm>
16. <http://web.utk.edu/~mse/pages/Textiles/Melt%20Blown%20Technology.htm>
17. **Jančář, J.:** *Úvod do materiálového inženýrství polymerů*, Brno 2003, ISBN 80-214-2443-5
18. **Raab, M.:** *Materiály a člověk*. Praha 1999. ISBN 80-86044-13-0
19. **Fortelný, I.:** *Aplikovaná makromolekulární chemie*, přednášky
20. **Weiss, Z.:** *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*, Praha 2005, ISBN 80-246-0868-5
21. **Rothon, R. N.:** *Particulate fillers for polymers*. Shewsbury: Rapra Technology, volume 12, number 9 – 2001. 154s. ISBN 1-85957-310-X
22. **Bolhová, E., Ujhelylová, A.:** *Morfologická struktúra a mechanickofyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov*. Vlákna a textil, 10, 2003, č.3, str. 138-143
23. **Jurenková, M., Marcinčin, A.:** *Vláknotvorné polymérne nanokompozity – I. štruktúra polymérnych nanokompozitov*. Vlákna a textil, 10, 2003, č.4, str. 189-193
24. **Patrice G. Godfroy, Michel A. Huneault, Pierre G. Lafleur.:** *Effect of PP-GMA on properties of talc filled polypropylene*, CRASP, Dept. of Chemical Eng., Ecole Polytechnique, Montreal, QC H3C 3A7 Canada
25. <http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiech.htm>
26. <http://www.velebil.net/mineraly/abc/jilove-mineraly.html>
27. **Okamoto M., Sinha Ray S.:** *Polymer/layered silicite nanocomposites: a review from preparation to procesing*. Progress in polymer science 28 (2003) 1539-1641. [online] dostupné na: [www. Sciencedirect.com](http://www.Sciencedirect.com)]
28. **Peprnicek, T., Simonik, J., Achilleova, J., Kuritka, I., Saha, P., Plestil, J., Pavlova, E.:** *Progressive Deterioration of Thermal Stability of Nanofilled Polypropylene*. ISSN: 1023-666X print

29. **ČSN EN ISO 1133** – Stanovení hmotnostního a objemového indexu toku taveniny termoplastů
30. **Kotlík P.:** *Stavební materiály historických objektů.* 1. vyd. 1999. ISBN 80-7080-347-9
31. **Vaníček, J.:** *Metody termické analýzy, přednášky,* Liberec
32. **Vondráček, P.:** *Metody studia a charakterizace struktury polymerů.* 1. vydání. Praha, 1988.
33. **S. Díez-Gutiérrez, M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. De Saja and J. I. Velasco** *Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites.* 9 June 1999.
34. **Rybníkář, F., Ditrych, Z., Klácel, Z., Ordet, O.:** *Analýza a zkoušení plastických hmot.* SNTL, Praha 1965.
35. <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>
36. <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska2.pdf>
37. **ČSN EN ISO 527-3** Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky
38. **Dolgovskij, K. M., Fasulo, D. P., Lortie, F., Macosko, W. C., Ottaviani, A. R., Rodgers, R. W.:** *Effect of mixer type on exfoliation of polypropylene nanocomposites,* Dept of chemical eng. and mat. science , University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

μm	Mikrometr
PP	Polypropylen
RTG	Rentgenografie
TGA	Termogravimetrická analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
MMT	Montmorillonit
PP-g-MAH	Maleinizovaný polypropylen
MPa	Megapascal
DE	Donory elektronů
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
PE	Polyetylen
PVC	Polyvinilchlorid
ITT	Index toku taveniny
TG	Termogravimetrická křivka
dTG	První derivace termogravimetrické křivky
E^*	Komplexní modul
E'	Elastický modul
E''	Ztrátový modul
$\tan \delta$	Ztrátový úhel
d	Mezivrstevová vzdálenost
θ	Úhel dopadu paprsku
λ	Vlnová délka
n	Celé číslo

A_0	Původní průřez
F	Síla
σ	napětí
l_0	Poměrné prodloužení
l	Délka po deformaci
l_0	Původní délka
Δl	Změna délky
ε_t	Protažení při přetržení
l_t	Délka při přetržení
E	Youngův modul
ΔS	Směrodatná odchylka
nm	nanometr
°	Stupeň
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr 1.: Strukturní vzorec polypropylenu [1].....</i>	<i>10</i>
<i>Obr. 2: Schématické znázornění takticity polypropylenu: a) izotaktický, b) syndiotaktický, c) ataktický [17].....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 3: Model skládaných řetězců v polymerním monokrystalu [3].....</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 4: Sférolitická struktura izotaktického PP [13].....</i>	<i>17</i>
<i>Obr. 5: Schéma možnosti rozptýlení vrstevnatého silikátu v polymerní matrici [9].....</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 6: Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole) [20].....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 7: Idealizovaná struktura MMT, ukazující dva tetraedry spojující se do jednoho oktaedru [27].....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 8: Vzniklé dutiny mezi destičkami MMT a vytvořenými pilíři z kationů [16].....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 9: Typická TGA křivka polymeru [31].....</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 10: Odrazy rentgenových paprsků na rovinách krystalů [34].....</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 11: Průběhy tahových křivek polymerních materiálů [33].....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 12: Použité zkušební těleso tvaru oboustranných lopatek.....</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 13: Srovnání E-Modulu měřených směsí.....</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 14: Srovnání maximálního napětí v tahu měřených směsí.....</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 15: Srovnání napětí při přetržení měřených směsí.....</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 16: Srovnání protažení při maximálním napětí měřených směsí.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 17: Srovnání MFR měřených směsí.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 18: RTG použitých plniv.....</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 19: Porovnání RTG plniva Nanofil[®] SE 3010 a jeho směsí</i>	<i>51</i>

<i>Obr. 20: Porovnání RTG plniva Nanofil 3000 a jeho směsí</i>	51
<i>Obr. 21: : Porovnání RTG plniva Nanofil[®] 5 a jeho směsí</i>	52
<i>Obr. 22: Porovnání RTG plniva Cloisite[®] Na⁺ a jeho směsí</i>	52
<i>Obr. 23: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva >95 μm.....</i>	53
<i>Obr. 24: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva <95 μm; 63 μm>.....</i>	53
<i>Obr. 25: Porovnání RTG směsí s distribucí plniva <63 μm; 45 μm>.....</i>	54
<i>Obr. 26: Srovnání vypočtených hodnot mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice.....</i>	55
<i>Obr. 27: DMA – Komplexní modul E^*.....</i>	56
<i>Obr. 28: DMA – elastický modul E'</i>	57
<i>Obr. 29: DMA – Ztrátový modul E''</i>	57
<i>Obr. 30: DMA – $\tan \delta$.....</i>	58
<i>Obr. 31: Porovnání křivek TG vzorku M_0-G a směsí M_3.....</i>	59
<i>Obr. 32: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí M_3.....</i>	60
<i>Obr. 33: Porovnání křivek TG vzorku M_0-G a směsí M_4.....</i>	60
<i>Obr. 34: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí M_4.....</i>	61
<i>Obr. 35: Porovnání křivek TG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva >95 μm.....</i>	62
<i>Obr. 36: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva >95 μm.....</i>	62
<i>Obr. 37: Porovnání křivek TG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva <95 μm; 63 μm>.....</i>	63
<i>Obr. 38: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva <95 μm; 63 μm>.....</i>	63

Obr. 39: Porovnání křivek TG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva $<63 \mu m; 45 \mu m>$64

Obr. 40: Porovnání křivek dTG vzorku M_0-G a směsí s distribucí plniva $<63 \mu m; 45 \mu m>$64

SEZNAM TABULEK

Tabulka I: Vývoj kvality katalyzátorů pro polymeraci propenu [5].....	13
Tabulka II: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického polypropylenu [5]:...	18
Tabulka III: Označení zkoumaných kompozitů z hlediska použitého plniva a velikosti částic.....	42
Tabulka IV: Složení směsi.....	42
Tabulka V: Teplota topných pásem na dvoušneku Brabender.....	43
Tabulka VIII. : Hodnoty sledovaných vlastností směsí.....	45
Tabulka VIII: Vypočtené hodnoty MFR.....	48
Tabulka IX: Vypočtené hodnoty mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice pro použité plniva.....	50
Tabulka X: Vypočtené hodnoty mezivrstevných vzdáleností dle Braggovi rovnice pro měřené vzorky.....	54
Tabulka XI: Vybrané vzorky pro DMA analýzu a jejich hodnota E-Modulu.....	56