

# **Vlastnosti polypropylenu obsahující uhlíkové nanotrubičky funkcionalizované organosilany**

Vojtěch Komínek

---

Bakalářská práce  
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

|                   |                                                                                          |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Jméno a příjmení: | Vojtěch Komínek                                                                          |
| Osobní číslo:     | T22070                                                                                   |
| Studijní program: | B0711A130009 Materiály a technologie                                                     |
| Specializace:     | Polymerní materiály a technologie                                                        |
| Forma studia:     | Prezenční                                                                                |
| Téma práce:       | Vlastnosti polypropylenu obsahující uhlíkové nanotrubičky funkcionalizované organosilany |

## Zásady pro vypracování

Cílem bakalářské práce je studium izotaktického polypropylenu obsahujícího modifikované uhlíkové nanotrubičky (CNT). CNT budou nejprve funkcionalizovány a modifikovány. Modifikované částice CNT budou využity pro výrobu směsí s polypropylenovou maticí, u nichž bude analyzována struktura a mechanické chování.

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

**Seznam doporučené literatury:**

1. Abraham, J., Thomas, S., & Kalarikkal, N. (Eds.). Handbook of Carbon Nanotubes. (Springer International Publishing, Cham, 2022).
2. Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L. & Castano, V. M. Silanization of Carbon Nanotubes: Surface Modification and Polymer Nanocomposites. in Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites (InTech, 2011).
3. Kharlamova, M. V., Paukov, M. & Burdanova, M. G. Nanotube Functionalization: Investigation, Methods and Demonstrated Applications. Materials 15, 5386 (2022).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Jaška**  
Fakulta technologická

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 3. března 2025

# PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

## Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

## Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne .....

.....  
podpis autora



## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem funkcionalizovaných uhlíkových nanotrubic (CNTs) na vlastnosti kompozitů na bázi polypropylenu (PP). V rámci experimentální části byly CNTs upraveny pomocí oxidačně-redukčního postupu za účelem zavedení hydroxylových skupin. Následně byla provedena funkcionalizace pomocí organosilanů s různou délkou alkylového řetězce. Úspěšnost funkcionalizace byla ověřena pomocí analytických metod (FTIR, TGA, SEM). Upravené CNTs byly následně zamíchány do polypropylenové matrice a připravené kompozity byly podrobeny materiálovému a strukturnímu hodnocení. Charakterizace kompozitů zahrnovala mechanické zkoušky, termickou analýzu (DSC) a rentgenovou difrakci (WAXS a SAXS). Výsledky ukázaly, že funkcionalizace CNT významně ovlivňuje krystalizační chování polypropylenu, avšak má jen omezený dopad na jeho finální mechanické vlastnosti.

**Klíčová slova:** uhlíkové nanotrubice, polypropylen, funkcionalizace, organosilany, modifikace, charakterizace

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis investigates the effect of functionalized carbon nanotubes (CNTs) on the properties of polypropylene (PP) based composites. In the experimental part, CNTs were modified by an oxidation-reduction procedure to introduce hydroxyl groups. Subsequently, the functionalization was performed using organosilanes with different alkyl chain lengths. The success of the functionalization was verified by analytical methods (FTIR, TGA, SEM). The modified CNTs were subsequently mixed into the polypropylene matrix and the prepared composites were subjected to material and structural evaluation. The characterization of the composites included mechanical testing, thermal analysis (DSC) and X-ray diffraction (WAXS and SAXS). The results showed that the functionalization of CNTs significantly affects the crystallization behavior of polypropylene, but has only a limited impact on its final mechanical properties.

**Keywords:** carbon nanotubes, polypropylene, functionalization, organosilanes, modification, characterization

Rád bych poděkoval své rodině a přátelům za jejich podporu a trpělivost během celého studia i při psaní této bakalářské práce. Zvláštní poděkování patří vedoucímu práce Ing. Davidu Jaškovi za odborné vedení, cenné rady a vstřícný přístup. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Zuzaně Barbuščákové za pomoc při realizaci náročnějších chemických částí experimentu.

# OBSAH

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ÚVOD .....</b>                                            | <b>11</b> |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>                               | <b>12</b> |
| <b>1 POLYPROPYLEN.....</b>                                   | <b>13</b> |
| 1.1 VLASTNOSTI POLYPROPLYENU .....                           | 13        |
| 1.2 PP JAKO MATRICE POLYMERNÍCH SMĚSÍ.....                   | 14        |
| 1.2.1 Výhody PP .....                                        | 15        |
| 1.2.2 Omezení a nevýhody PP .....                            | 15        |
| <b>2 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE.....</b>                           | <b>16</b> |
| 2.1 HISTORIE .....                                           | 16        |
| 2.2 ROZDĚLENÍ A VLASTNOSTI.....                              | 18        |
| 2.3 VÝROBA .....                                             | 19        |
| 2.3.1 Obloukový výboj .....                                  | 20        |
| 2.3.2 Laserová ablace .....                                  | 21        |
| 2.3.3 Chemická depozice z plynné fáze – CVD .....            | 23        |
| 2.4 ČIŠTĚNÍ CNT .....                                        | 25        |
| 2.4.1 Chemické čištění .....                                 | 26        |
| 2.4.2 Fyzikální metody .....                                 | 26        |
| 2.4.3 Vícekrokové (kombinované) metody .....                 | 27        |
| 2.4.4 Vliv čištění .....                                     | 27        |
| 2.5 FUNKCIONALIZACE UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC ORGANOSILANY ..... | 28        |
| 2.5.1 Struktura a vlastnosti organosilanů .....              | 28        |
| 2.5.2 Metody funkcionalizace.....                            | 30        |
| 2.5.3 Vliv funkcionalizace na kompatibilitu s iPP.....       | 31        |
| <b>3 POLYMERNÍ KOMPOZITY .....</b>                           | <b>33</b> |
| 3.1 DISPERZE, DISPERGACE A DISTRIBUCE.....                   | 34        |
| 3.2 MEZIFÁZOVÁ ADHEZE A KOMPATIBILITA.....                   | 35        |
| 3.3 ZTUŽUJÍCÍ ÚČINEK CNTs.....                               | 37        |
| <b>4 METODY CHARAKTERIZACE .....</b>                         | <b>38</b> |
| 4.1 FTIR .....                                               | 38        |
| 4.2 TGA A DSC.....                                           | 39        |
| 4.3 SEM.....                                                 | 40        |
| 4.4 WAXS A SAXS .....                                        | 40        |
| 4.5 DMA.....                                                 | 42        |
| 4.6 TAHOVÁ ZKOUŠKA A VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST .....              | 42        |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>                                | <b>44</b> |
| <b>5 FUNKCIONALIZACE CNT .....</b>                           | <b>45</b> |

|          |                                                 |           |
|----------|-------------------------------------------------|-----------|
| 5.1      | FUNKCIONALIZACE FUNKČNÍMI SKUPINAMI.....        | 45        |
| 5.2      | FUNKCIONALIZACE ORGANOSILANY .....              | 47        |
| 5.3      | VYHODNOCENÍ FUNKCIONALIZACE.....                | 48        |
| 5.3.1    | FTIR .....                                      | 48        |
| 5.3.2    | TGA.....                                        | 49        |
| 5.3.3    | SEM.....                                        | 51        |
| <b>6</b> | <b>KOMPOZITY PP+CNT .....</b>                   | <b>53</b> |
| 6.1      | TAHOVÁ ZKOUŠKA.....                             | 54        |
| 6.2      | ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI.....              | 55        |
| 6.3      | DSC .....                                       | 57        |
| 6.3.1    | Neizotermní krystalizace a tání.....            | 57        |
| 6.3.2    | Izotermní krystalizace .....                    | 58        |
| 6.4      | WAXS .....                                      | 62        |
| 6.5      | SAXS.....                                       | 64        |
|          | <b>ZÁVĚR.....</b>                               | <b>66</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>          | <b>69</b> |
|          | <b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>                      | <b>74</b> |
|          | <b>SEZNAM TABULEK .....</b>                     | <b>75</b> |
|          | <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b> | <b>76</b> |

## ÚVOD

Polypropylen patří mezi nejrozšířenější termoplasty díky své nízké ceně, dobrým mechanickým vlastnostem a snadnému zpracování. Jeho využití je však v některých aplikacích omezeno nedostatečnými vlastnostmi, jako je nízká tuhost, odolnost vůči nárazu nebo elektrická vodivost. Jednou z možností, jak tyto parametry zlepšit, je příprava polymerních kompozitů s vhodným plnivem. V posledních letech se pozornost výzkumu soustředí na využití uhlíkových nanotrubic, které díky svým výjimečným fyzikálním vlastnostem představují velmi slibný výztužný materiál.

Uhlíkové nanotrubice se vyznačují mimořádnou pevností, tuhostí, vysokým poměrem délky ku průměru a také výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Pro jejich efektivní využití v polymerních matricích je však klíčové zajistit jejich rovnoměrnou disperzi a silnou interakci s polymerem. Bez povrchové úpravy mají CNTs tendenci k aglomeraci a zároveň špatně interagují s nepolárními polymery, jakým je i izotaktický polypropylen. Tyto problémy vedou ke ztrátě jejich výhod a někdy i ke zhoršení vlastností výsledného kompozitu.

Pro zlepšení kompatibility CNTs s matricí se proto využívá chemická funkcionizace, která umožňuje upravit povrch trubic tak, aby lépe interagoval s polymerní fází. Mezi běžně používané přístupy patří zavedení kyslíkatých skupin na povrch trubic, případně následná vazba organosilanů, které mohou zlepšit smáčivost a snižovat míru aglomerace. Způsob funkcionizace ovlivňuje nejen dispergovatelnost, ale i mechanické, tepelně-fyzikální a strukturní vlastnosti kompozitu.

Tato práce se věnuje přípravě kompozitů na bázi izotaktického polypropylenu plněného různě upravenými uhlíkovými nanotrubicemi. Důraz je kladen na samotný postup funkcionizace a následnou charakterizaci připravených materiálů pomocí mechanických zkoušek, teplotní analýzy a rentgenové difrakce. Práce se snaží objasnit, jak rozdílný typ povrchové úpravy nanotrubic ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitního systému a jaké výhody nebo omezení jednotlivé přístupy přinášejí.

## **I    TEORETICKÁ ČÁST**

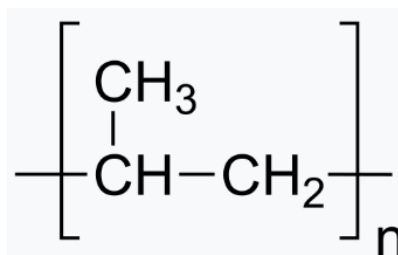
## 1 POLYPROPYLEN

### 1.1 Vlastnosti polypropylenu

Polypropylen (PP) je druhý nejvíce produkováný polymer na světě hned po polyethyleny. Jeho roční produkce přesahuje 60 milionů tun. Patří mezi polyolefiny (polyalkeny) a řadí se mezi termoplasty s jednoduchou strukturou makromolekuly (viz obrázek 1). Jedná se o semikrystalický polymer s typickou krystalinitou v rozmezí 40–60 %, což podmiňuje jeho neprůhlednost, v závislosti na zpracování však může být i částečně transparentní.

Bod tání polypropyleny se obvykle pohybuje mezi 160–165 °C. Hustota je přibližně 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Z mechanického hlediska je pevný a pružný, při nízkých teplotách (cca 0 °C) však výrazně křehne. Při běžném použití je tepelně stabilní do cca 130–135 °C, aniž by docházelo k významné změně jeho struktury či vlastností. PP se vyznačuje také vysokou chemickou odolností – odolává většině běžných rozpouštědel, s výjimkou aromatických uhlovodíků, jako jsou tetrahydronaftalen nebo xyleny.

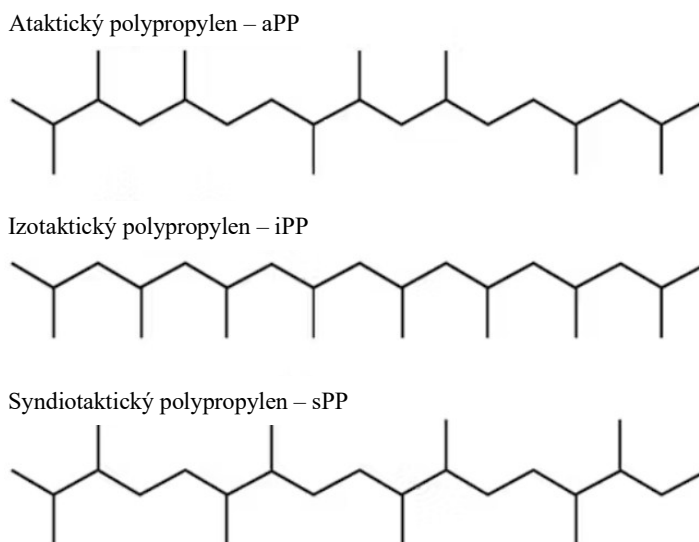
Polypropylen se často modifikuje kopolymerací s ethylenem, čímž vznikají materiály typu EPM nebo EPDM, využívané především jako kaučuky. Díky svým vlastnostem nachází široké uplatnění – od obalových materiálů a spotřebních plastových výrobků až po konstrukční díly v automobilovém průmyslu a dalších technických aplikacích. [1]



Obrázek 1 - strukturní vzorec polypropyleny [2]

Průmyslově je dnes vyráběn výhradně katalytickou polymerací propyleny, což je bezbarvý plyn bez zápachu získávaný z ropy. Dříve byl vyráběn radikálovou nebo kationtovou polymerací, což ale vedlo ke vzniku nízkomolekulárního produktu. Teprve v roce 1954 objevil prof. Natta s prof. Zieglerem, jak vyrobit vysokomolekulární produkt s dobrými mechanickými vlastnostmi, a to za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů. Zároveň s tím byla také objevena možnost výroby PP až ve třech podobách (viz obrázek 2), u kterých se mění rovina umístění methylové skupiny na hlavním řetězci, tj. sférická izomerie nebo takticita řetězce. Nejvíce vyráběným je díky svým vlastnostem izotaktický

polypropylen (iPP), kde je methylová skupina uložena pouze na jedné straně řetězce. Jako vedlejší produkt v polymeraci iPP vzniká také ataktický PP s methylovou skupinou uloženou nahodile na obou stranách řetězce. Jeho podíl ve vzniklém produktu je asi jen 5-10 % a proto bývá vymýván heptanem. Syndiotaktický PP s methylovými skupinami uloženými střídavě po obou stranách roviny řetězce má náročnější polymeraci a horší vlastnosti než iPP a v praxi se tak prakticky nepoužívá. [3, 4]



Obrázek 2 - strukturní vzorce různých takticit polypropylenů [5]

## 1.2 PP jako matrice polymerních směsí

Polypropylen je díky svým vlastnostem hojně využíván jako matrice v polymerních směsích. Do něj lze přimíchávat jak syntetická, tak přírodní plniva. V posledních letech roste zájem o použití přírodních plniv (například celulóзовých nebo jutových vláken, dřevní štěpky) zejména ve spotřebitelských výrobcích, kde je žádoucí snížení ekologické stopy. Ačkoli samotný PP není biologicky rozložitelný, přidavkem přírodních složek může být zlepšena jeho environmentální přijatelnost, např. vyšší míra recyklace nebo urychlené mechanické rozpadání.

Syntetická plniva, jako jsou skleněná nebo uhlíková vlákna, se běžně využívají v technických aplikacích – například v automobilovém průmyslu pro výrobu nárazníků, kapot nebo dveřních panelů, kde je vyžadována vyšší mechanická pevnost a odolnost proti nárazu. Polymerní směsi na bázi PP nacházejí uplatnění i ve sportovním vybavení, kde umožňují výrobu lehkých a zároveň velmi pevných produktů, jako jsou lyže, snowboardy nebo tenisové rakety. [1, 3]

### 1.2.1 Výhody PP

Hlavní výhodou PP je jeho vysoká produkce, která zajišťuje nízké náklady. Vítaná je taky jednoduchá zpracovatelnost PP, kdy je možné směsi zpracovávat mnoha technologiemi jako je například vytlačování, vstřikování nebo vakuové tvarování. Výhodou je také velmi nízká nasákavost PP a jeho vysoká odolnost vůči většině chemikálií. Díky nejnižší hustotě ze všech polymerů mohou být vyráběny velmi lehké kompozitní výrobky, které ovšem mají výborné mechanické vlastnosti. Díky relativně nízkým teplotám, při kterých je PP zpracováván je možné použít i plniva, která by při vyšších teplotách zpracování degradovala.

### 1.2.2 Omezení a nevýhody PP

Nevýhodami či omezeními při použití polypropylenu jako polymerní matrice může být jeho nepolárnost a relativně nízká povrchová energie, což způsobuje nízkou adhezi mezi PP a polárními plnivy. Tento problém lze částečně řešit modifikací povrchu plniv nepolárními skupinami, které lépe odpovídají chemickému charakteru polypropylenu. Rozdíl povrchových energií mezi plnivem a matricí může navíc vést k aglomeraci plniva, což ztěžuje dosažení rovnoměrné distribuce v celém objemu směsi. Řešením může být opět povrchová úprava plniva, případně intenzivní dispergace, například pomocí ultrazvuku.

Chemická struktura PP je velmi inertní, a proto nedochází ke vzniku přímých chemických vazeb mezi polymerní matricí a výztužnou složkou. Pokud je použito plnivo, u něhož je požadována chemická aktivace, je nezbytné navázat reaktivní skupiny na samotné plnivo, nikoli na PP. Tento problém se v praxi řeší buď funkcionalizací plniva, nebo použitím kompatibilizátorů – například maleinanhydridem modifikovaného polypropylenu, který obsahuje polární funkční skupiny, které naopak změní polaritu PP matrice, která je díky tomu potom více afinní k polárním plnivům. [6–8]

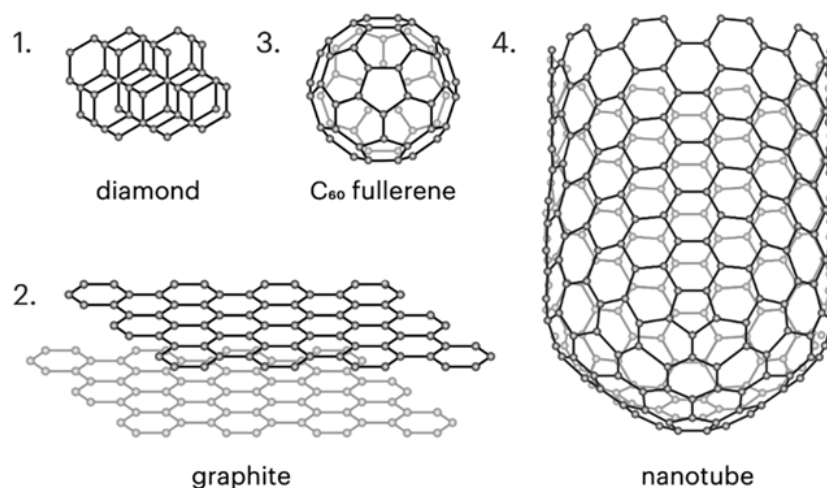
## 2 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

Uhlíkové nanotrubice (CNTs) jsou válcovité nanostruktury tvořené jednou nebo více vrstvami grafenu stočenými do trubice. Vynikají mimořádnými mechanickými, elektrickými a tepelnými vlastnostmi, což z nich činí materiály s obrovským aplikačním potenciálem v oblastech od elektroniky přes kompozitní materiály až po biomedicínu. Díky své struktuře kombinují lehkost, pevnost a vysokou vodivost, a proto jsou předmětem intenzivního výzkumu i technologického vývoje.

### 2.1 Historie

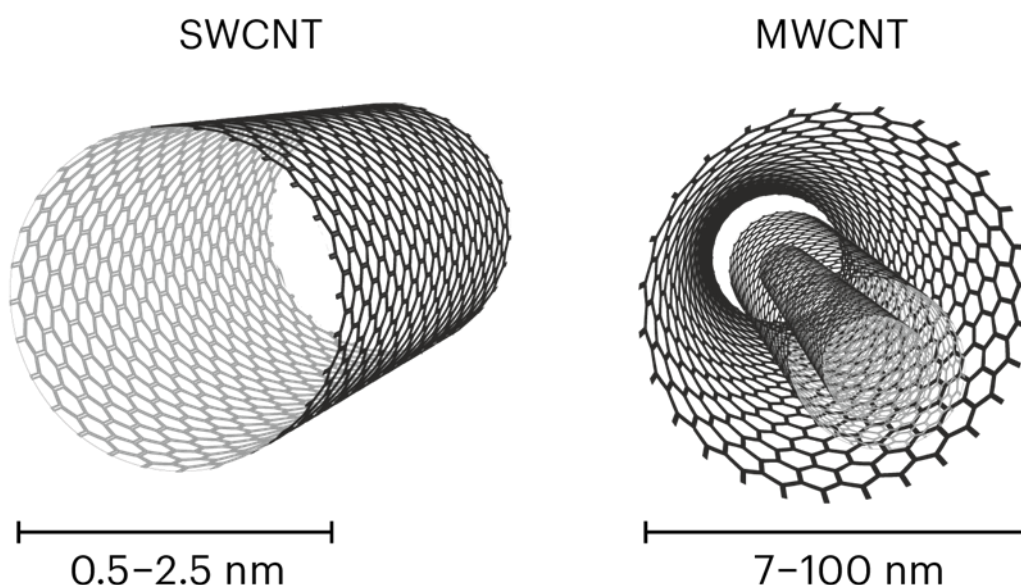
Lidstvu asi nejznámější formy uhlíku jsou grafit a diamant. Například diamanty jsou lidem známy již od Starověku a díky jejich vzácnosti v přírodě a vysoké ceně byly až do nedávné minulosti využívány pouze na výrobu šperků. Až v roce 1954 byl vynalezen postup pro výrobu syntetických diamantů, které ihned našly díky svým vynikajícím vlastnostem využití v průmyslu například jako brusivo.

Objevení uhlíkových nanotrubic předcházelo objevu fullerenu a založení celého odvětví zabývajících se touto třetí alotropickou modifikací uhlíku. Fullereny jsou polycyklické kondenzované klecovité struktury skládající se ze sudého počtu uhlíkových atomů, které jsou poskládány přednostně do šesti a pětiúhelníků. Jejich studiem bylo formulováno pravidlo, které určuje, že stabilní fullereny jsou ty, u nichž jsou pětiúhelníky izolované, tedy nesousedí spolu a také předpokládá co nejmenší počet násobných vazeb v těchto pětiúhelnících. Nejmenší systém splňující toto pravidlo je dvacetistěnná struktura (ikosaedr)  $C_{60}$ . K jejich objevu vedl pokus o napodobení podmínek v mezihvězdném prostoru a ve hvězdné atmosféře za kterých vznikají tzv. kyanopolyny. Všechny struktury uhlíku, které dnes známe jsou vyobrazeny na obrázku 3. [9]



Obrázek 3 - známé formy uhlíku 1. diamant, 2. fulleren, 3. grafit, 4. CNT [10]

Nejstarší uhlíkové nanotrubičky byly nalezeny v jádře grónského ledu a v některých velmi starých mečích z damažské oceli. Až v roce 1991 si Sumio Iijima při experimentech s obloukovým výbojem zaměřených na syntézu fullerenů všiml, že se v blízkosti katody vytvořil prach obsahující vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes). O pouhé dva roky později objevil také menší jednovrstevné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT-Single-walled nanotubes). Díky jejich neobyčejným vlastnostem ihned byly a jsou cílem mnoha výzkumů.



Obrázek 4 - struktura nanotrubic jednovrstevné (vlevo) a vícevrstevné (vpravo) [11]

## 2.2 Rozdělení a vlastnosti

Uhlíková nanotrubička je trubička, jejíž stěna je tvořena grafitovými pláty smotanými do tvaru trubice a každý konec uzavřen polokoulí fullerenu. Jednorozměrná stěna je tvořena pouze jednou vrstvou atomů uhlíku uspořádaných do pravidelných šestiúhelníků. Nanotrubičky rozdělujeme podle počtu stěn na jednostěnné (SWNCT) s průměrem do asi 4 nm a víceštěnné (MWCNT) s průměrem od 7 nm do 100 nm. Víceštěnné mají minimálně dvě stěny a představují jednostěnné trubičky zasunuté do sebe, jak lze vidět na obrázku 4. [9, 12]

Výjimečné vlastnosti nanotubic vyplývají mimo jiné z typu chemických vazeb mezi atomy uhlíku. Atom uhlíku má čtyři valenční elektrony umístěné v orbitalech 2s a 2p, které mohou vytvářet různé hybridizované stavy:  $sp^3$ ,  $sp^2$  a  $sp$ .

Hybridizace  $sp^3$  je velmi stabilní díky rovnoměrnému rozmístění čtyř ekvivalentních  $\sigma$  vazeb do tetraedrického uspořádání. Uhlíky v tomto stavu tvoří čtyři sigma vazby ležící na spojnici jader a vyskytují se například v diamantu. V této formě jsou atomy uhlíku uspořádány do kubické mřížky, což diamantu dodává extrémní tvrdost. Kvůli absenci  $\pi$  vazeb diamant nevede elektrický proud a chová se jako izolant.

Na rozdíl od toho se uhlíky v hybridizacích  $sp^2$  a  $sp$  liší počtem vytvořených  $\sigma$  vazeb – tři u  $sp^2$  a dvě u  $sp$ . Zbývající valenční elektrony zůstávají v původních 2p orbitalech a vytvářejí  $\pi$  vazby, jejichž elektronová hustota je lokalizována mimo spojnici jader. Typickým příkladem je grafit, kde je uhlík v hybridizaci  $sp^2$ . Díky  $\pi$  vazbám je grafit elektricky vodivý, dobře vede teplo a má charakteristickou černou barvu. Jednotlivé vrstvy grafitu jsou spojeny slabými Van der Waalsovými silami, a proto se snadno oddělují a kloužou po sobě, což se projevuje například při psaní tužkou.

V nanotubicích dochází kvůli zakřivení stěny ke slabé rehybridizaci mezi  $\sigma$  a  $\pi$  orbitaly. To způsobuje, že  $\sigma$  vazby jsou mírně vychýleny z roviny a  $\pi$  orbitaly se více delokalizují směrem ven z trubice. Tento jev přispívá k tomu, že nanotrubičky mají oproti grafitu vyšší elektrickou i tepelnou vodivost, lepší mechanické vlastnosti a zvýšenou chemickou reaktivitu. Delokalizovaná  $\pi$  vazba zároveň umožňuje začlenění různých defektů nebo navázání chemických skupin na povrch trubice. Defekty mohou mít podobu pentagonů nebo heptagonů namísto běžných šestiúhelníků. Díky nim lze trubice tvarovat do specifických struktur, například spirál. Na základě výskytu těchto strukturálních nepravidelností lze nanotrubičky rozdělit na defektní a bezdefektní. [11, 13]

Uhlíkové nanotrubic se vyznačují velmi vysokým specifickým povrchem, který může dosahovat hodnot až několika stovek  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tento parametr je klíčový zejména pro aplikace, kde dochází k interakci s okolním prostředím – například v katalýze, senzorice, skladování plyných látek nebo jako plnivo v kompozitních materiálech. Velký specifický povrch umožňuje efektivní vazbu jiných molekul či částic na povrch CNTs, čímž se zvyšuje jejich funkčnost a účinnost v cílové aplikaci. Významnou roli hraje i při funkcionalizaci povrchu, kdy lze nanotrubic chemicky upravit tak, aby vykazovaly specifické vlastnosti (např. hydrofilitu, biokompatibilitu). Specifický povrch se také podílí na mechanickém ukotvení v polymerní matici, což ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitních systémů. [9, 14]

### 2.3 Výroba

Od objevu uhlíkových nanotubic (CNTs) Iijimou v roce 1991 pomocí metody obloukového výboje probíhá intenzivní výzkum zaměřený na efektivní syntézu těchto nanostruktur. Cílem je získat CNTs ve vysoké kvalitě a výtěžnosti, přičemž důležitým faktorem je i technologická a ekonomická vhodnost zvoleného postupu.

V současnosti existuje řada metod syntézy uhlíkových nanotubic, které lze rozdělit na dvě hlavní skupiny – metody v plynné fázi a metody v kapalně nebo kondenzované fázi. Mezi plynné metody, které se ukazují jako nejperspektivnější a také nejvíce rozšířené, patří zejména:

- obloukový výboj (arc discharge),
- laserová ablace
- chemická depozice z plynné fáze (CVD).

Tyto techniky se liší nejen v technologickém provedení, ale také v podmínkách růstu (teplota, tlak, katalyzátor, typ uhlíkového prekurzoru) a výsledných vlastnostech vzniklých nanotubic. [9, 12]

Vedle těchto standardních metod se vyvíjejí i alternativní přístupy, například elektrochemická syntéza v organických kapalinách, sonochemické metody či využití tavenin solí. Ačkoliv tyto techniky mohou být zajímavé pro specifické aplikace nebo laboratorní účely, jejich využití je zatím omezené, zejména z hlediska výtěžnosti, opakovatelnosti a škálovatelnosti.

Z výše zmíněných metod se jako nejvhodnější pro velkoobjemovou výrobu s možností řízení struktury CNTs jeví metoda CVD, která umožňuje syntézu při relativně nízkých teplotách, s vysokou čistotou produktu a flexibilitou vůči použitým prekurzorům i katalyzátorům.

V této kapitole budou podrobněji rozebrány právě tři nejpoužívanější metody – obloukový výboj, laserová ablace a metoda CVD – s důrazem na jejich princip, výhody, nevýhody a praktické využití ve výrobě CNTs. [11, 14]

### 2.3.1 Obloukový výboj

Metoda obloukového výboje (arc discharge) patří mezi historicky nejstarší a nejvýznamnější techniky syntézy uhlíkových nanotrubic (CNTs). Právě touto metodou byly v roce 1991 poprvé objeveny vícevrstvé nanotrubice (MWCNTs).

Princip metody spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami umístěnými v inertní atmosféře, nejčastěji helia, argonu nebo dusíku, za sníženého tlaku (typicky 13–67 kPa). V praxi se při syntéze CNTs metodou obloukového výboje obvykle používá stejnosměrný proud o velikosti 50 až 120 A a napětí v rozmezí 20 až 30 V, což zajišťuje dostatečně vysokou teplotu pro odpaření uhlíkového materiálu a vznik stabilního oblouku. Anoda, která může být obohacena o kovový katalyzátor (např. Fe, Co nebo Ni), se při teplotách kolem 2700–5700 °C odpařuje. Vzniklé uhlíkové páry kondenzují na chladnější katodě nebo stěnách reaktoru, kde dochází k tvorbě nanotrubic. [9, 14, 15]

**Mezi hlavní výhody této metody patří:**

- vysoká krystalinita výsledných struktur, tj. trubice mají velmi málo defektů ve struktuře,
- možnost syntézy SWCNTs i MWCNTs (v závislosti na přítomnosti a typu katalyzátoru),
- relativní jednoduchost zařízení schematicky zobrazeného na obrázku 5.

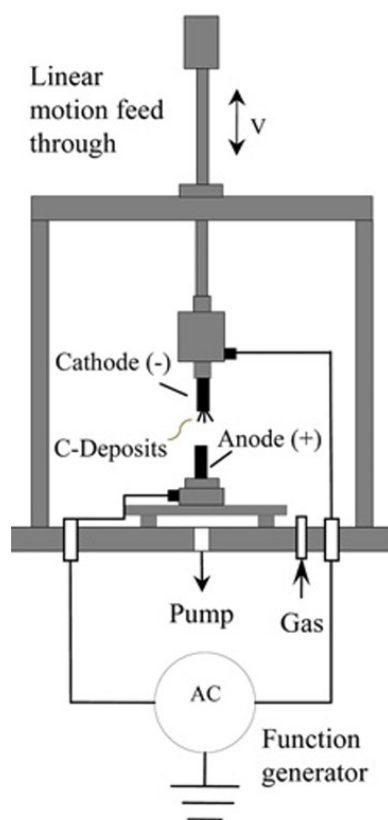
**Na druhou stranu má obloukový výboj i několik omezení:**

- produkované nanotrubice bývají silně zamotané a kontaminované amorfním uhlíkem a částicemi katalyzátoru,
- je nutná další purifikace produktu, která je technologicky náročná,

- obtížné řízení rozměrů a struktury (např. průměru a délky trubic),
- nižší možnost škálování v porovnání s metodami jako CVD.

Z hlediska mechanismu růstu lze pozorovat různé morfologie trubic, přičemž za jejich vznikem stojí komplexní interakce mezi uhlíkovými parami, elektrickým polem a kovovými částicemi, které působí jako růstové katalyzátory. Různé parametry procesu — napětí, proud, tlak plynu, typ plynu, geometrie elektrod a druh katalyzátoru — ovlivňují výsledné vlastnosti produktů.

Obloukový výboj dnes slouží zejména jako referenční metoda pro laboratorní syntézu vysoce kvalitních CNTs. Pro průmyslovou výrobu se kvůli omezené výtěžnosti a ekonomické náročnosti využívá méně často než následující metoda CVD. [9, 14, 16]



Obrázek 5 - schéma reaktoru obloukového výboje [15]

### 2.3.2 Laserová ablace

Metoda laserové ablace představuje jednu z klíčových technik syntézy uhlíkových nanotrubic (CNTs), zejména pro přípravu jednotěnných (SWCNTs) s vysokou strukturní kvalitou. Byla poprvé úspěšně použita skupinou R.E. Smalleyho v roce 1995, kdy došlo

k syntéze dobře definovaných svazků SWCNTs s uniformním průměrem okolo 1,4 nm. Princip metody spočívá ve vypařování uhlíkového terče, obvykle tvořeného grafitem dopovaným kovovým katalyzátorem (např. Ni, Co), pomocí vysoce výkonného pulzního nebo kontinuálního laserového paprsku. Uhlíkové a kovové páry vznikající při laserovém záblesku se v inertním prostředí (typicky v proudu helia) ochlazují a kondenzují za tvorby nanotubic.

Proces probíhá typicky ve vodorovné trubici (viz obrázek 6) umístěné v peci při teplotách okolo 1200 °C, přičemž produkt se ukládá na vodou chlazený kolektor. Laser může být např. Nd:YAG s vlnovou délkou 1064 nebo 532 nm, výkonem nad 100 mJ/pulz, opakovací frekvencí jednotek Hz a pulzy trvajících v řádu nanosekund. Důležitými parametry ovlivňujícími růst CNTs jsou zejména hustota energie, doba expozice, složení terče a složení plynového prostředí. [9, 17]

**Mezi hlavní výhody laserové ablace patří:**

- vysoká kvalita výsledných nanotubic – obvykle bez strukturálních defektů,
- úzká distribuce průměrů trubic a možnost cílené syntézy specifických chirálních typů,
- vysoká čistota produktu, zejména při správné volbě podmínek a následné purifikaci,
- vhodnost pro studium mechanismů růstu a fyzikálních vlastností CNTs.

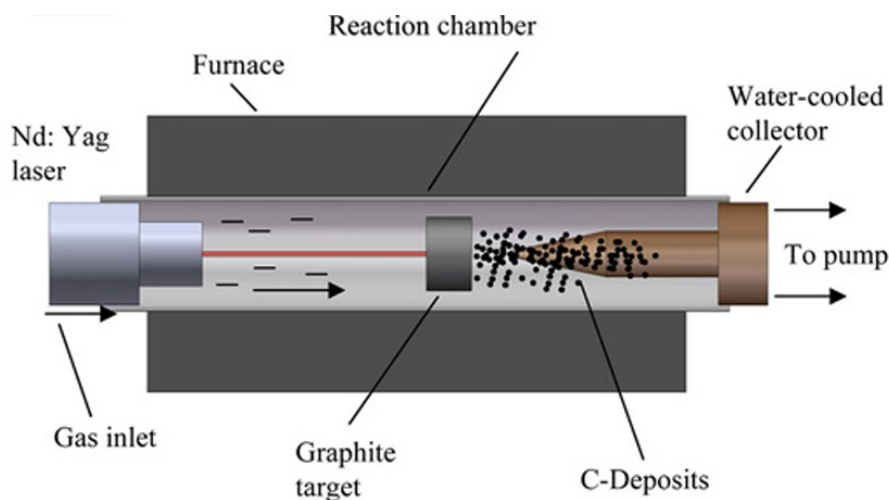
**Na druhou stranu, metoda má i své nevýhody:**

- nízká výtěžnost a omezené množství produkovaného materiálu,
- vysoké energetické a provozní náklady (nutnost výkonného laserového systému, vakuového nebo inertního prostředí, chlazení),
- obtížná škálovatelnost pro průmyslovou výrobu a potřeba dodatečného čištění materiálu od kovových zbytků a amorfního uhlíku.

V posledních letech se pozornost upírá také na variantu prováděnou v kapalině (pulsed laser ablation in liquid – PLAL), kdy je grafitový terč ponořen do deionizované vody nebo jiného roztoku a ozařován laserovým pulzem. Tato metoda nevyžaduje katalyzátor ani

vakuum, a umožňuje přípravu vícevrstvých nanotrubic (MWCNTs) i jiných uhlíkových nanočástic.

Laserová ablace tak představuje sofistikovanou metodu vhodnou zejména pro výzkumné účely, kde je prioritou kontrola nad strukturní kvalitou, čistotou a přesností syntetizovaných nanotrubic. Vzhledem ke svým specifickým parametrům zůstává méně vhodná pro velkoobjemovou průmyslovou produkci, nicméně hraje klíčovou roli v oblasti základního výzkumu a vývoje zařízení využívajících uhlíkové nanostruktury. [9, 16–18]



Obrázek 6 - schéma reaktoru na laserovou ablaci [15]

### 2.3.3 Chemická depozice z plynné fáze – CVD

Metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD) představuje v současnosti nejrozšířenější a průmyslově nejvíce využívaný způsob syntézy uhlíkových nanotrubic (CNTs). Vyznačuje se vysokou flexibilitou, relativně nízkými náklady a schopností produkovat velké objemy nanotrubic s dobře kontrolovatelnou morfologií a strukturou. Používá se jak pro jednostěnné (SWCNTs), tak vícevrstvé (MWCNTs) nanotrubice a umožňuje jejich růst na široké škále substrátů, včetně křemíku, kovů, oxidů nebo i vláken.

Základním principem metody CVD je tepelný rozklad uhlíkatého prekurzoru (typicky plynný uhlovodík jako acetylen, metan, etylen, toluen nebo i propylen) na povrchu katalyzátoru. Katalyzátor bývá nejčastěji tvořen nanostrukturními částicemi kovů přechodové skupiny, např. železem (Fe), niklem (Ni) nebo kobaltem (Co). Tyto částice mohou být nanесeny na substrátu (např. oxid křemičitý, oxid hlinitý), případně být součástí samotného reaktoru. [9, 12]

Proces obvykle probíhá při teplotách v rozmezí 600–1200 °C za přítomnosti nosných plynů, nejčastěji argon nebo dusík, přičemž se často přidává i vodík – ten však neplní funkci inertního plynu, ale slouží jako redukční médium (například k aktivaci katalyzátorů a odstranění kyslíku nebo amorfního uhlíku z povrchu částic). Zjednodušené schéma CVD reaktoru lze vidět na obrázku 7.

Růst CNTs probíhá prostřednictvím vapor–liquid–solid (VLS) mechanismu, kdy uhlíkový prekurzor difunduje do roztavené kovové částice katalyzátoru, nasycuje ji a následně krystalizuje ve formě nanotrubic. Růst může probíhat dvěma hlavními způsoby – tip-growth (katalyzátor zůstává na špičce trubice) nebo base-growth (katalyzátor zůstává ukotven na substrátu). [15, 17, 19]

**Mezi hlavní výhody metody CVD patří:**

- vysoká výtěžnost a možnost kontinuálního provozu,
- nízká teplota syntézy oproti obloukovému výboji nebo laserové ablaci,
- možnost přesné kontroly parametrů (průměr, délka, orientace, hustota),
- schopnost produkce zarovnaných polí nanotrubic
- kompatibilita s různými substráty a prekurzory včetně pevných nebo kapalných uhlíkových zdrojů.

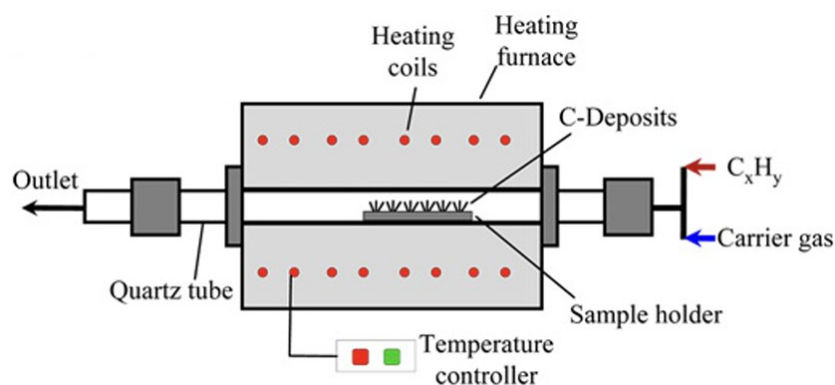
**Na druhé straně se metoda potýká s určitými nevýhodami:**

- přítomnost kovových zbytků a amorfního uhlíku vyžaduje dodatečnou purifikaci,
- výběr a příprava katalyzátorů může být technologicky i ekonomicky náročná,
- komplexní vzájemná závislost parametrů růstu vyžaduje pečlivou optimalizaci. [9, 15, 19]

Velmi zajímavým směrem vývoje CVD technologie je také využití plastového odpadu jako zdroje uhlíku. Při studii byly například použity použité polypropylenové zkumavky, ze kterých se při zahřátí uvolnil propylen, jenž sloužil jako prekurzor pro růst vícevrstevných nanotrubic. Reaktor z nerezové oceli typu SS 316 zde sloužil nejen jako nádoba, ale i jako katalyzátor díky obsahu železa a niklu. Nejlepších výsledků – tedy nejvyšší výtěžnosti (42 %) a vysoké strukturní kvality – bylo dosaženo při teplotě 900 °C. Studie ukazuje, že

metoda CVD může být využita i pro ekologické zpracování odpadních plastů na materiály s vysokou přidanou hodnotou. [20]

Z těchto důvodů se metoda CVD stala preferovanou technologií pro průmyslovou výrobu CNTs, zejména pro kompozitní materiály, vodivé pasty, senzory, elektroniku a další aplikace, kde je důležitá kombinace vysoké výtěžnosti, řízené morfologie a relativně nízkých nákladů.



Obrázek 7 - schéma reaktoru pro chemickou depozici z plynné fáze [15]

## 2.4 Čištění CNT

Uhlíkové nanotrubic (CNTs) jsou po syntéze běžně kontaminovány různými příměsemi, které výrazně snižují jejich čistotu a funkcionalitu. Míra a typ znečištění závisí na použité metodě syntetizace – například produkty vzniklé obloukovým výbojem nebo laserovou ablací vykazují často vysoký podíl amorfního uhlíku a kovových částic, zatímco produkty z CVD mohou obsahovat zbytky katalyzátorů a částice nosičů. Tyto nečistoty mohou výrazně ovlivnit vlastnosti CNTs – mechanické, elektrické i chemické – a představují problém především tam, kde je vyžadována vysoká kvalita, např. v elektronice, biomedicině nebo sensorice. Z tohoto důvodu je efektivní čištění CNTs nezbytným krokem při jejich zpracování a aplikaci.

**Mezi nejčastější typy nečistot patří:**

- amorfní uhlík a uhlíkové sraženiny vzniklé z přebytku prekursoru nebo při nežádoucích vedlejších reakcích,
- kovové částice katalyzátorů (např. Fe, Co, Ni), které bývají buď na povrchu trubic, nebo uzavřeny uvnitř vícevrstevných struktur,

- polyedrické grafitické částice, které vznikají vedle CNTs a mají nižší krystalinitu,
- zbytky nosičových materiálů (např. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),
- nesyntetizované nebo poškozené CNTs s defekty nebo přerušenou strukturou.

Čistota CNTs má přímý vliv nejen na jejich fyzikální vlastnosti, ale i na schopnost dispergovat se v různých prostředích, možnost chemické funkcionalizace a biokompatibilitu. Proto je výběr vhodné metody čištění důležitý s ohledem na požadované koncové použití nanotubic. [9, 21, 22]

Efektivní čištění uhlíkových nanotubic je nezbytné pro jejich praktické využití. Vzhledem k různorodosti typů CNTs, morfologií a příměsí neexistuje univerzální metoda. Nejlepší výsledky obvykle poskytují více krokové postupy, které kombinují fyzikální separaci s chemickým odstraňováním příměsí. [22]

#### 2.4.1 Chemické čištění

Chemické čištění je založené na selektivní oxidaci amorfního uhlíku a rozpuštění kovových částic pomocí kyselin. Výhodou je vysoká účinnost při odstraňování amorfního uhlíku a kovů. Nevýhodou je riziko zkrácení trubic, poškození struktury, a tedy tvorba defektů.

- Plynná oxidace (např. v proudu vzduchu, O<sub>2</sub>, páry, HCl): vhodná hlavně pro MWCNTs, méně selektivní pro SWCNTs kvůli jejich vyšší reaktivitě.
- Kapalná oxidace (např. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>): účinná pro odstranění amorfního uhlíku a kovových částic, ale vede k poškození stěn CNTs, jejich zkrácení a zavedení funkčních skupin (–OH, –COOH).
- Elektrochemická oxidace: vhodná např. pro vertikálně zarovnané CNT pole. Lze selektivně otevřít konce trubic bez výrazného poškození struktury.

#### 2.4.2 Fyzikální metody

Fyzikální metody využívají rozdíly v hmotnosti, velikosti, tvaru či magnetických vlastnostech příměsí. Výhodou je, že nedochází k poškození trubic. Mají ovšem omezenou účinnost, menší kapacitu a je nutná dobrá dispergace CNTs.

- Filtrace a mikrofiltrace (často s použitím surfaktantů a sonikace),

- Centrifugace (nízkokorychlostní i ultracentrifugace),
- Vysokoteplotní žihání ( $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pro odstranění kovů odpařením a zvýšení krystalinity,
- Magnetická separace, chromatografie, elektroforéza.

#### 2.4.3 Vícekrokové (kombinované) metody

Kombinují výhody chemického a fyzikálního přístupu. Typickými kroky bývají: sonikace, HIDE (hydrothermally initiated dynamic extraction), kyselinové mytí, oxidace, mikrofiltrace, žihání apod. Tyto postupy umožňují efektivní odstranění jak kovových, tak uhlíkových nečistot s relativně vyšší výtěžností a nižší mírou poškození CNTs. [9, 21, 22]

#### 2.4.4 Vliv čištění

Čištění uhlíkových nanotrubic zásadně ovlivňuje jejich strukturální, chemické a fyzikální vlastnosti. Volba konkrétní metody čištění tak představuje důležitý kompromis mezi dosažením požadované čistoty a zachováním funkčnosti nanotrubic pro danou aplikaci. Hlavní vlivy čištění lze shrnout následovně:

- Zkrácení délky trubic: Při chemickém čištění, zejména v oxidačním prostředí (např. kyselinami), dochází ke zkrácení CNTs v důsledku narušení stěn a otevření konců. Kratší trubice mají výhodu ve snadnější dispergaci, ale mohou ztratit část své pevnosti nebo elektrické kontinuity.
- Zavedení defektů a funkčních skupin: Oxidační činidla zavádějí na povrch trubic funkční skupiny (např.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ), které zvyšují chemickou reaktivitu a umožňují následnou funkcionalizaci. Tyto defekty však mohou negativně ovlivnit elektrickou vodivost a mechanickou pevnost CNTs.
- Zlepšení dispergovatelnosti: Zavedení polárních skupin zvyšuje smáčivost a umožňuje dispergaci nanotrubic ve vodě nebo organických rozpouštědlech, což je výhodné pro přípravu kompozitních materiálů nebo bioaplikace.
- Změna elektronových vlastností: Zavedení defektů nebo funkčních skupin může lokálně změnit pásovou strukturu CNTs, což ovlivňuje jejich vodivost a chování při zapojení do elektronických obvodů nebo senzorů.
- Odstranění kovových zbytků: Kyselinové mytí snižuje obsah katalytických kovů, což je nezbytné pro aplikace, kde by tyto kovy mohly katalyzovat nežádoucí

reakce nebo negativně ovlivnit biokompatibilitu (např. v medicíně nebo mikroelektronice). [9, 17, 21, 22]

## 2.5 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubic organosilany

Uhlíkové nanotrubice jsou ceněny pro své výjimečné mechanické, elektrické i tepelné vlastnosti a nacházejí široké uplatnění v oblasti polymerních kompozitů. Přesto je jejich efektivní využití v polymerních matricích často omezeno kvůli tendenci ke shlukování a nízké kompatibilitě s polymerními řetězci, zejména u nepolárních polymerů, jako je i isotaktický polypropylen (iPP). [23]

Příčinou těchto problémů je především vysoká povrchová energie a hydrofobní charakter CNTs, které vedou k silným van der Waalsovým interakcím a vytváření agregátů. Tyto agregáty se obtížně dispergují, což snižuje účinnost výztuže a omezuje přenos napětí mezi matricí a výztuží. Z těchto důvodů je důležité CNTs před jejich použitím funkcionlizovat, tedy chemicky upravit jejich povrch. Cílem funkcionlizace je nejen zlepšit rozptýlení nanotrubic v polymerní matrici, ale také zvýšit mezifázovou přilnavost, umožnit další chemické modifikace a celkově přispět ke zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností výsledného kompozitu.

Funkcionlizace CNTs může probíhat dvěma základními způsoby, a to kovalentním nebo nekovalentním. Nekovalentní úpravy využívají polymerních řetězců nebo surfaktantů, které jsou naneseny nebo je jimi obalen povrch CNTs, přičemž zachovávají elektronovou strukturu CNTs, ale mívají nižší stabilitu. Naproti tomu kovalentní funkcionlizace, která byla využita v této práci, zahrnuje tvorbu skutečných chemických vazeb mezi povrchem CNTs a funkčními molekulami. Tím se sice mohou narušit elektronové systémy CNTs, vznikají ale trvalé vazby, které zajišťují dobrou interakci s polymerem i stabilní disperzi. [24, 25]

### 2.5.1 Struktura a vlastnosti organosilanů

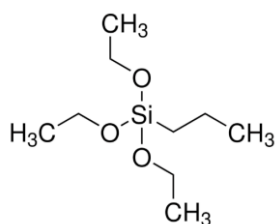
Organosilany jsou hybridní organokřemičité sloučeniny, které slouží jako účinná spojovací činidla mezi anorganickými částicemi a organickými polymery. V oblasti funkční úpravy uhlíkových nanotrubic (CNTs) hrají zásadní roli díky své schopnosti upravovat jejich povrchové vlastnosti a zprostředkovat interakci s polymerní matricí.

Jejich obecná struktura odpovídá vzorci  $R-SiX_3$ , kde R je organofunkční skupina a X jsou hydrolyzovatelné alkoxy skupiny (např. etoxy  $-OC_2H_5$ ). Po hydrolyzaci těchto skupin

vznikají silanolové skupiny ( $\text{Si-OH}$ ), které následně mohou reagovat s  $\text{-OH}$  skupinami na oxidovaném povrchu CNTs za vzniku stabilních kovalentních vazeb typu  $\text{Si-O-C}$ . Dále dochází ke vzniku siloxanových ( $\text{Si-O-Si}$ ) vazeb mezi silanovými molekulami, což může ovlivnit hustotu pokrytí i stabilitu celé vrstvy. [26]

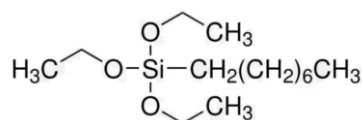
V této práci byly použity následující organosilany:

- **Propyltriethoxysilan (PTEO)** - Obsahuje krátký  $C_3$  alkylový řetězec (viz obrázek 8). Slouží jako základní povrchová úprava, zlepšuje dispergovatelnost CNTs bez výrazné změny jejich polaritu.



Obrázek 8 - strukturní vzorec PTEO [27]

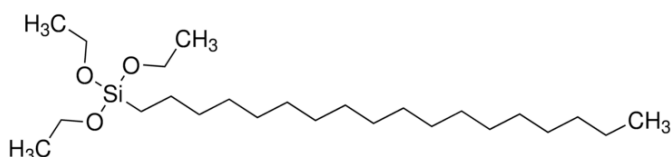
- **Octyltriethoxysilan (OCTEO)** - Nese středně dlouhý C<sub>8</sub> alkylový řetězec (viz obrázek 9). Jeho navázáním se nemění polarita CNTs, ale dochází k povrchové úpravě, která snižuje mezifázové napětí mezi trubicemi a polymerní maticí. Tím se zlepšuje jejich smáčivost v prostředí iPP, omezuje se shlukování a zvyšuje se stabilita disperze.



Obrázek 9 - strukturní vzorec OCTEO [27]

- **Octadecyltriethoxysilan (ODTES)** - Obsahuje dlouhý C<sub>18</sub> alkylový řetězec (viz obrázek 10), který po navázání na povrch CNTs vytváří nepolární a stericky objemnou povrchovou vrstvu. Ta napomáhá snížení mezifázového napětí mezi CNTs a nepolární matricí, jako je iPP, a zvyšuje dispergovatelnost trubic. Delší

řetězec však zároveň může omezovat přístup povrchu CNTs pro další reakce nebo interakce, a to v důsledku sterického stínění.



Obrázek 10 - strukturní vzorec ODTES [27]

Důležitým aspektem při funkcionalizaci je také hydrolyzačně-kondenzační mechanismus silanů, který je silně ovlivněn pH reakčního prostředí. V kyselém prostředí probíhá rychlejší hydrolyzační krok, ale kondenzace bývá pomalejší. Naopak v zásaditém prostředí je rychlost kondenzace vyšší, což může vést k tvorbě oligomerů ještě předtím, než dojde ke kontaktu silanu s povrchem CNTs. Optimální účinnost funkcionalizace tak závisí na nalezení rovnováhy mezi oběma reakcemi, přičemž správné pH, teplota, poměr voda:silan nebo přítomnost katalyzátorů jsou zásadními parametry ovlivňujícími výslednou stabilitu a kvalitu povrchové vrstvy.

Výběrem vhodného typu organosilanu lze cíleně ovlivnit chemické i fyzikální vlastnosti CNTs – od hydrofobity, přes dispergovatelnost, až po mezifázovou interakci s maticí. Organosilany se tak uplatňují jako klíčový nástroj při navrhování polymerních nanokompozitů s požadovanými vlastnostmi. [23, 26, 28]

### 2.5.2 Metody funkcionalizace

Pro úspěšné navázání organosilanů na povrch CNTs je nezbytné, aby tento povrch obsahoval reaktivní funkční skupiny, především hydroxylové ( $-OH$ ), které mohou vstupovat do kondenzačních reakcí se silanolovými skupinami silanů. Vzhledem k tomu, že povrch běžně vyráběných CNTs tyto skupiny přirozeně neobsahuje nebo jen ve velmi malém množství, je obvykle nutná předúprava oxidací.

Jednou z často používaných metod je oxidace CNTs směsí koncentrovaných kyselin, nejčastěji  $H_2SO_4$  a  $HNO_3$ . Tato metoda zavádí na povrch nanotrubic především karboxylové skupiny ( $-COOH$ ), které lze následně převést na hydroxylové skupiny ( $-OH$ ) pomocí redukčního činidla, například tetrahydridohlinitanu lithného ( $LiAlH_4$ ). Tento dvoukrokový proces vede ke vzniku CNTs s aktivním povrchem vhodným pro silanizaci. Původně byla v této práci zvolena cesta přípravy CNT- $OH$  pomocí redukce karboxylových skupin, avšak vzhledem k nízké výtěžnosti, obtížnému zpracování, nebezpečnosti práce s  $LiAlH_4$  kvůli

jeho vysoké reaktivitě a náročnosti následného čištění byl tento postup vyhodnocen jako nevhodný pro rutinní použití. V další fázi byly proto využity komerčně dostupné uhlíkové nanotrubičky s již přítomnými –OH skupinami. [24, 29]

Funkcionalizace samotnými organosilany pak probíhá v několika základních krocích:

1. Hydrolýza silanu za mírných podmínek (obvykle v přítomnosti stopové vlhkosti ve vhodném rozpouštědle – např. etanolu, toluenu nebo THF), kdy vznikají silanolové skupiny (Si–OH).
2. Kondenzační reakce silanolů s –OH skupinami na povrchu CNTs, při které se tvoří kovalentní vazby typu Si–O–C.
3. Vytvrzení vrstvy případnou polymerizací silanolů mezi sebou (Si–O–Si) a odstranění nerealizovaného silanu promýváním a sušením.

Reakce obvykle probíhá za teplot v rozmezí 60–100 °C a může trvat několik hodin v závislosti na typu použitého silanu a zvoleném rozpouštědle. Kritickými parametry, které ovlivňují kvalitu výsledné funkcionalizace, jsou kromě teploty také pH prostředí, poměr voda/silan, koncentrace silanu, typ báze a přítomnost katalyzátorů. Jak již bylo zmíněno, hydrolyzačně-kondenzační mechanismus silanů vykazuje rozdílné chování v kyselém a zásaditém prostředí – optimální podmínky tedy musí být pečlivě voleny s ohledem na požadovaný stupeň a stabilitu funkcionalizace. [23–26]

### 2.5.3 Vliv funkcionalizace na kompatibilitu s iPP

Účinnost začlenění CNTs do polymerní matrice závisí především na jejich schopnosti dobře se rozptýlit a vytvořit pevné rozhraní s okolním polymerem. V případě nepolárních systémů, jako je iPP, představuje zajištění kompatibility zvláštní výzvu. Přímé spojení mezi strukturou upraveného povrchu CNTs a charakterem polymerní matrice může zásadně ovlivnit výsledné vlastnosti kompozitu

Silanová funkcionalizace umožňuje modifikovat povrch CNTs tak, aby se více přiblížil charakteru polypropylenu. Zvláště vhodné jsou organosilany s alkylovými řetězci, které přinášejí hydrofobní charakter podobný polypropylenu. Takto upravené CNTs se v iPP snáze rozptýlí a zároveň lépe přilnou k polymerní matrici, což se příznivě projeví na celkové homogenitě materiálu a mechanickém chování kompozitu. [23, 28]

Funkcionalizace má dále vliv na mezifázové interakce. Povrchově modifikované CNTs lépe navazují fyzikální interakce s polymerními řetězci, což zvyšuje efektivitu přenosu

napětí z polymeru na výztuž. Tím se omezují poruchy na rozhraní a zlepšuje se celková soudržnost systému. Kvalitní vazba mezi maticí a nanotrubicemi také zabraňuje tvorbě trhlin, které by jinak mohly vznikat v důsledku nedostatečné přilnavosti.

Kromě zlepšené disperze a rozhraní přináší vhodná funkcionalizace stabilitu při zpracování a dlouhodobé konzistentní vlastnosti materiálu. Silany s krátkými řetězci, jako je PTEO, podporují reaktivitu a jednoduchou úpravu povrchu. Naopak delší alkylové silany, jako OCTEO a zejména ODTES, výrazně mění povrchový charakter CNTs ve prospěch vyšší kompatibility s nepochlívajícími systémy, i když mohou mírně omezit přístupnost dalších funkčních skupin.

Celkově lze říct, že vhodně zvolená funkcionalizace pomocí organosilanů představuje účinný nástroj pro optimalizaci rozhraní mezi CNTs a polypropylenem. Její přínos spočívá zejména ve zlepšení disperze, zvýšení přilnavosti a následném zlepšení mechanických vlastností výsledného kompozitu bez nutnosti zásahů do samotné struktury polymerní matrice. [23, 26, 30]

### 3 POLYMERNÍ KOMPOZITY

Polymerní kompozity, někdy označované také jako polymerní směsi s výztuží, jsou vícefázové materiály složené z polymerní matrice a dispergované výztužné složky. Tato kombinace umožňuje propojit výhodné vlastnosti obou komponent, čímž vzniká materiál s novými nebo výrazně zlepšenými parametry. Matrice tvoří spojitě prostředí, které určuje tvar a zpracovatelnost výsledného kompozitu, zatímco výztužná fáze přebírá část mechanického zatížení a přispívá ke zlepšení mechanických nebo funkčních vlastností.

Pro dosažení požadovaných vlastností kompozitu je klíčová nejen volba vhodné výztuže, ale také její rovnoměrné rozložení v polymerní matrici a kvalita rozhraní mezi oběma složkami. Aby mohla výztuž plnit svou funkci, nesmí docházet k jejímu shlukování a musí být v matrici dobře dispergována. Stejně důležité je, aby vzniklo rozhraní schopné přenášet mechanické napětí. Slabé spojení mezi matricí a výztuží může vést k oddělování fází a zhoršení mechanických i funkčních vlastností materiálu.

Polymerní kompozity lze klasifikovat podle různých hledisek. Z pohledu uspořádání výztuže rozlišujeme:

- **částicové kompozity**, ve kterých je výztuž rovnoměrně rozptýlená v podobě mikro- nebo nanočástic,
- **vláknové kompozity**, kde jsou použita krátká nebo dlouhá vlákna (skelná, uhlíková...), případně orientovaná textilie,
- **vrstvené (laminátové) kompozity**, u kterých jsou jednotlivé vrstvy kombinovány podle směru požadovaného zatížení a vznikají sendvičové struktury.

Podle funkce výztuže se kompozity dělí na:

- **strukturní kompozity**, které primárně zvyšují pevnost, tuhost, rázovou houževnatost nebo rozměrovou stabilitu,
- **funkční kompozity**, jejichž cílem je dodat materiálu specifické vlastnosti – např. elektrickou nebo tepelnou vodivost, magnetickou odezvu, UV stabilitu nebo samoopravitelnost. [31, 32]

Zvláštní pozornost si zaslouží polymerní nanokompozity, které využívají plniva, jejichž částice mají velikost v řádu nanometrů, jako jsou např. uhlíkové nanotrubičky, grafen, oxidy

kovů nebo jílové minerály. Tyto materiály poskytují významné zlepšení vlastností už při velmi nízkých objemových frakcích plniva, typicky v jednotkách procent. Výhodou je nejen snížení hmotnosti, ale také možnost řídit výsledné vlastnosti materiálu na mikroskopické úrovni.

Polymerní kompozity nalézají uplatnění v širokém spektru aplikací. V dopravním průmyslu (automobilovém, leteckém, vlakovém) slouží ke snižování hmotnosti konstrukčních dílů při zachování jejich pevnosti a tuhosti. V elektrotechnice se používají vodivé nebo antistatické kompozity, založené např. na CNTs nebo sazí. V balení potravin mohou sloužit jako bariérové vrstvy vůči plynům a vlhkosti. V biomedicíně najdeme kompozity se specifickým chováním vůči buňkám, včetně biodegradabilních variant. Významný rozmach zažívají polymerní kompozity i v oblasti 3D tisku, kde kombinují tisknutelnost s funkčními vlastnostmi.

Výhoda polymerních kompozitů spočívá v jejich vysoké variabilitě, relativně snadném zpracování a možnosti kombinovat různé typy výztuží podle požadovaných vlastností. Díky tomu lze připravit materiály na míru, které splňují nároky konkrétních aplikací a současně využívají výhod jak základního polymeru, tak přidaného plniva. [31–34]

### 3.1 Disperze, dispergace a distribuce

V polymerních kompozitech plněných nanočásticemi, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, hrají disperze, dispergace a distribuce zásadní roli při tvorbě výsledných vlastností materiálu. Přestože jsou si tyto pojmy podobné, v oblasti kompozitů je vhodné mezi nimi rozlišovat. Disperze označuje rozptýlení částic plniva v polymerní matici, a to jak z hlediska jejich rozložení, tak i stupně rozdrobení aglomerátů. Dispergace je samotný proces mechanického nebo chemického narušení shluků (aglomerátů) částic na menší celky nebo jednotlivé částice. Distribuce pak popisuje prostorové rozmístění těchto částic v celém objemu kompozitu, tedy to, jak rovnoměrně jsou v materiálu rozptýleny.

Například právě CNTs mají velmi velký specifický povrch a velmi malé rozměry (v jednotkách nanometrů), což zvyšuje jejich tendenci k agregaci v důsledku silných van der Waalsových interakcí. Takto vzniklé aglomeráty působí jako defekty v materiálu, a tak oslabují mechanické vlastnosti, snižují tepelnou a elektrickou vodivost a ztěžují zpracování kompozitu. Proto je rovnoměrná distribuce plniv jedním z hlavních předpokladů pro efektivní využití jejich potenciálu. [9, 35]

Pro dosažení stabilní distribuce a účinné dispergace CNTs se využívá celá řada metod. Mezi mechanické techniky patří například ultrazvuková dispergace, kdy působením vysokofrekvenčních vibrací dochází k rozbití shluků na jednotlivé trubice. Jiné přístupy zahrnují mechanické mletí nebo míchání za vysokého smykového napětí. Ve většině případů je však nutné kombinovat tyto metody s použitím povrchově aktivních látek (surfaktantů) nebo rozpouštědel, které snižují mezifázové napětí a stabilizují rozptýlené částice.

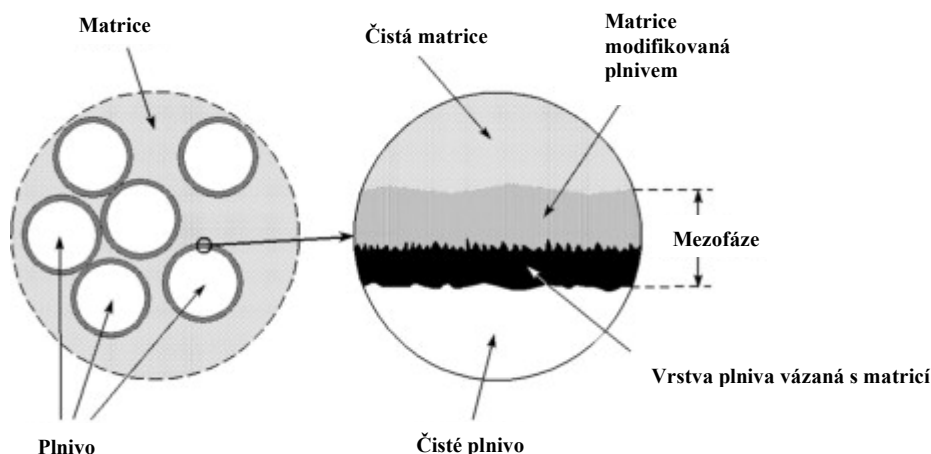
Další možností je chemická úprava povrchu CNTs, tzv. funkcionalizace, při které se na jejich povrch zavádějí molekuly s odlišnou polaritou, čímž je zlepšena jejich smáčivost a je zabráněno opětovnému shlukování. Tím se výrazně zvyšuje jejich kompatibilita s prostředím a celková homogenita směsi. Příkladem takových funkcionalizačních činidel jsou např. organosilany, které umožňují upravit povrchovou polaritu a zlepšit interakci s matricí, aniž by výrazně narušily strukturu samotné nanotrubičky. [36, 37]

Distribuce CNTs se běžně hodnotí pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM), optických metod nebo pomocí pokročilých metod zpracování obrazu. V této práci byla disperze uhlíkových nanotrubic v polymerní matrici analyzována také pomocí metody SAXS (Small-Angle X-ray Scattering), která umožňuje nepřímě posoudit stupeň agregace a uspořádání částic na úrovni nanometrů. Nerovnoměrná distribuce může vést ke vzniku lokalizovaných oblastí s vyšší koncentrací plniva, což negativně ovlivňuje mechanické i elektrické vlastnosti. Naopak rovnoměrně distribuované CNTs přispívají ke zvýšení tuhosti, pevnosti a celkové homogenitě kompozitu.

Správná disperze, dispergace a distribuce CNTs tak představují základní podmínky pro dosažení kvalitního a opakovatelně funkčního polymerního kompozitu. Bez jejich zajištění nemůže být plně využit potenciál, který uhlíkové nanotrubičky nabízejí. [37–39]

### 3.2 Mezifázová adheze a kompatibilita

Pro efektivní fungování polymerního kompozitu je klíčová kvalita rozhraní mezi polymerní matricí a výztuží. Mezifázová adheze je definována jako schopnost přenosu mechanického napětí z matrice na výztuž a naopak, přičemž tento přenos probíhá skrze mezifázovou oblast. Tato oblast, někdy označovaná jako tzv. mezofáze, může mít odlišné vlastnosti než samotná matrice či výztuž (viz. obrázek 11). Vlivem nerovností povrchu, přítomnosti funkčních skupin, mikrotrhlin, dutin nebo nerovnoměrného smáčení zde vzniká složitý systém fyzikálně-chemických interakcí, které zásadně ovlivňují výsledné chování kompozitu. [40]



Obrázek 11 - znázornění mezofáze [41]

Mezifázová adheze může vznikat několika mechanismy. Nejčastěji jde o mechanické zakotvení výztuže v matrici, kdy se polymerní řetězce zachytí v nerovnostech nebo pórech povrchu výztužné fáze. K přenosu napětí ale může docházet také prostřednictvím fyzikálních sil, jako jsou van der Waalsovy interakce, dipólové síly nebo vodíkové vazby. Nejefektivnějším způsobem je však chemická vazba mezi matricí a výztuží, která vytváří stabilní spojení i při dlouhodobém zatížení. Pokud je adheze nedostatečná, může při namáhání dojít k oddělení fází, vzniku trhlin v okolí výztuže nebo ke snížení pevnosti celého kompozitu. Kvalitu adheze lze nepřímou posuzovat například pomocí mechanických testů nebo na základě změn tepelných a morfologických vlastností systému.

V případě kompozitů na bázi iPP a CNTs je problematika mezifázové kompatibility obzvláště významná. iPP je nepolární a hydrofobní polymer, zatímco nativní CNTs vykazují sice rovněž hydrofobní charakter, ale mají velmi vysokou povrchovou energii a tendenci ke shlukování. Výsledkem je často nízká mísitelnost a slabá interakce mezi polymerní matricí a výztuží, což vede k omezenému přenosu napětí a pouze částečnému využití výztužného potenciálu CNTs. [42, 43]

Pro zvýšení kompatibility je důležité přizpůsobit povrch CNTs tak, aby byl chemicky nebo energeticky bližší vlastnostem polymerní matrice. Jednou z možností je funkcionizace povrchu molekulami s odpovídající polaritou – u nepolárních matric jako iPP se typicky uplatňují dlouhé alifatické řetězce, které zlepšují smáčivost a snižují povrchovou energii nanotubic. Příkladem takových úprav mohou být organosilany, které zároveň poskytují možnosti chemického ukotvení k polymerním řetězcům.

Důležitou roli zde hraje také specifický povrch CNTs, který je extrémně vysoký – v řádu stovek  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tento parametr zvyšuje reaktivitu a nabízí mnoho potenciálních míst pro

interakci, ale zároveň zvyšuje pravděpodobnost agregace, pokud nejsou podmínky kompatibility správně nastaveny. Kvalita rozhraní tedy není pouze otázkou chemické afinity, ale také geometrie a morfologie výztuže, která ovlivňuje vznik mezofáze.

V konečném důsledku je mezifázová adheze a kompatibilita rozhodujícím faktorem nejen pro mechanické vlastnosti kompozitu, ale i pro jeho dlouhodobou stabilitu (odolnost vůči vlhkosti, teplotním změnám a opakovanému zatěžování). Proto je nezbytné těmto jevům při návrhu i vývoji polymerních kompozitů věnovat náležitou pozornost. [40, 43]

### 3.3 Ztužující účinek CNTs

Uhlíkové nanotrubic (CNTs) patří mezi nejefektivnější výztužné složky polymerních kompozitů díky své vysoké pevnosti v tahu, modulu pružnosti a nízké hustotě. Jejich přítomnost v polymerní matrici přispívá ke zvýšení mechanických vlastností několika mechanismy.

Základním principem ztužení je přenos mechanického napětí z matrice na výztuž, přičemž klíčovou roli hraje mezifázová adheze. Pokud jsou CNTs rovnoměrně dispergovány a pevně zakotveny v polymerní matrici, mohou efektivně přenášet napětí a bránit rozvoji deformací nebo mikrotrhlin. Dalším přínosem je omezení mobility polymerních řetězců v bezprostředním okolí nanotrubic, což se projevuje zvýšením tuhosti a pevnosti materiálu. V některých případech mohou CNTs rovněž působit jako nukleační centra, která ovlivňují krystalizační chování polymeru a přispívají ke vzniku jemnější a rovnoměrnější morfologie. [31, 34]

Míra ztužení závisí mimo jiné na koncentraci CNTs. Při velmi nízkých koncentracích (např. <0,1 hm. %) bývá vliv na mechanické vlastnosti zanedbatelný. Naopak při příliš vysokém obsahu (>3–5 hm. %) hrozí shlukování CNTs, které vede ke vzniku vnitřních defektů a nerovnoměrnému rozložení napětí. Z tohoto důvodu je důležité nalézt optimální poměr a zajistit kvalitní disperzi. Také rozložení CNTs v matrici – tedy jejich distribuce – má vliv na lokální mechanickou odezvu kompozitu. Rovnoměrná distribuce přispívá k homogennímu přenosu zatížení a lepší reprodukovatelnosti výsledných vlastností.

Za předpokladu vhodné koncentrace, rovnoměrné disperze a dobré kompatibility s polymerní matricí mohou CNTs výrazně zvýšit modul pružnosti, pevnost v tahu i rázovou houževnatost, a to i při relativně nízkém procentu plnění. [32, 33]

## 4 METODY CHARAKTERIZACE

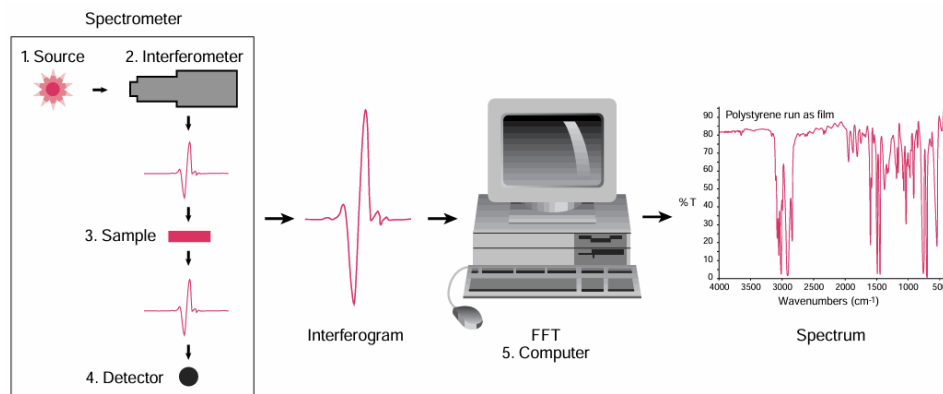
Pro charakterizaci připravených polymerních kompozitů a uhlíkových nanotrubic byla využita kombinace analytických metod. Chemická úprava CNTs byla hodnocena pomocí FTIR spektroskopie, SEM a TGA. Struktura a morfologie kompozitů byla studována metodami WAXS a SAXS a jejich tepelná stabilita pomocí DSC. Mechanické vlastnosti byly určeny pomocí tahových zkoušek a zkoušek vrubové houževnatosti. Tato kombinace metod umožnila posoudit kvalitu funkcionalizace nanotrubic i vlastnosti výsledných kompozitních materiálů.

### 4.1 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je běžně používaná analytická metoda sloužící k identifikaci chemických sloučenin a analýze molekulárních struktur. Princip metody je založen na absorpci infračerveného záření molekulami vzorku. Každá chemická vazba v molekule absorbuje IR záření o specifické vlnové délce, která odpovídá frekvenci rotačně vibračních pohybů dané vazby. Výsledkem je charakteristické absorpční spektrum, které lze využít jako unikátní „otisk“ dané látky.

FTIR spektrometr využívá interferometr, v němž je infračervené záření rozděleno, zpožděno a následně znovu skládáno. Vzniká tak interferogram, který obsahuje informace o všech frekvencích současně. Tento signál je následně matematicky zpracován pomocí Fourierovy transformace, čímž se získá klasické spektrum absorpance nebo transmitance v závislosti na vlnovém čísle. Zjednodušené schéma jednotlivých kroků FTIR měření je možné vidět na obrázku 12.

FTIR spektroskopie se vyznačuje rychlostí měření, vysokou citlivostí a spolehlivostí, což ji činí vhodnou pro široké spektrum aplikací v oblasti chemie, materiálového inženýrství i biologických věd. V této práci byla metoda využita pro ověření chemických změn spojených s funkcionalizací uhlíkových nanotrubic. [44, 45]



Obrázek 12 - schéma průběhu měření FTIR [45]

## 4.2 TGA a DSC

Termogravimetrická analýza (TGA) a diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) jsou základní metody termické analýzy sloužící ke sledování chování materiálů při změnách teploty. Srovnání obou metod z pohledu jevů v materiálu, které dokážou zaznamenat je i s odezvami zobrazeno na obrázku 13.

TGA je založena na měření hmotnostních změn vzorku během jeho zahřívání nebo chlazení v definované atmosféře. Hmotnost vzorku je průběžně zaznamenávána vysoce citlivou vahou, zatímco se teplota řízeně mění. Metoda umožňuje detekovat rozklad, ztrátu těkavých složek nebo stanovit obsah plniv. V této práci byla TGA využita pro ověření navázání funkčních skupin na CNTs.

DSC měří rozdíl tepelného toku mezi vzorkem a referenční komorou během zahřívání nebo chlazení. Princip spočívá v detekci množství tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při fyzikálních nebo chemických změnách, jako je tání, krystalizace nebo skelné přechody. Měření může být prováděno neizotermicky, kdy se teplota mění konstantní rychlostí, nebo izotermicky při udržování konstantní teploty pro sledování časového vývoje přechodů. V této práci byla DSC použita k analýze teplotních vlastností kompozitů a ke studiu vlivu CNTs na proces krystalizace PP. [46, 47]

| Phenomenon                | TGA                                                                               | DSC                                                                                 |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Thermal decomposition     |  |  |
| Oxidative decomposition   |  |  |
| Oxidation                 |  |  |
| Dehydration               |  |  |
| Sublimation / Evaporation |  |  |
| Melting                   |  |  |
| Crystallization           |  |  |
| Glass transition          |  |  |

Obrázek 13 - změny materiálu pozorovatelné na TGA/DSC a jejich odezvy [47]

### 4.3 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je zobrazovací technika využívající úzce zaostřený paprsek elektronů k vytvoření detailního obrazu povrchu vzorku. Elektronový paprsek interaguje se vzorkem a generuje sekundární a zpětně odražené elektrony, které nesou informaci o topografii, složení a morfologii materiálu. Výsledný signál je zachycen detektory a převeden na obraz s vysokým rozlišením a značnou hloubkou ostrosti.

Vzhledem k tomu, že většina polymerních materiálů je elektricky nevodivá nebo špatně vodivá pro makroskopický náboj kvůli vytvořeným aglomerátům a nesouvislé vrstvě, jak tomu je i u CNTs, je potřeba tyto materiály na držáku vzorku před pozorováním pokovit tenkou vrstvou vodivého materiálu (např. zlata nebo zlato-palladiové slitiny). Pokovení zajišťuje odvod elektrického náboje z povrchu a umožňuje stabilní obrazování.

SEM umožňuje nejen detailní pozorování povrchu, ale také prvkovou analýzu pomocí přídatného systému energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDS). V této práci byla SEM využita ke sledování morfologie uhlíkových nanotrubic a k ověření chemického složení povrchu vzorků prostřednictvím EDS analýzy. [48, 49]

### 4.4 WAXS a SAXS

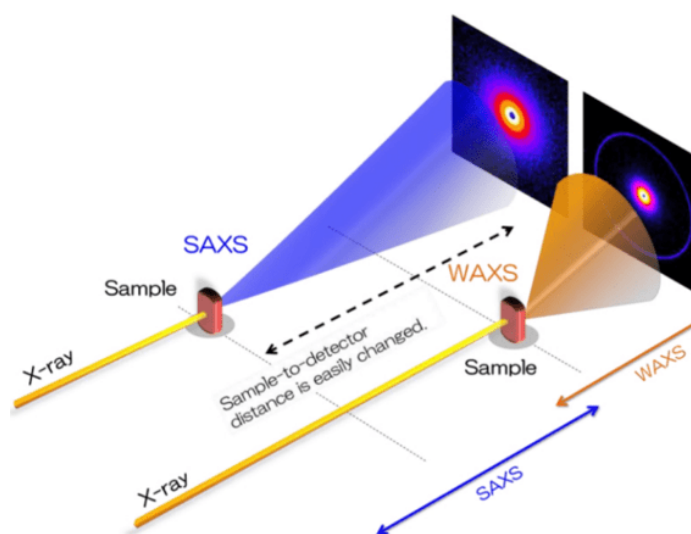
Metody Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) a Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) patří mezi pokročilé metody založené na rozptylu rentgenového záření, které umožňují získat informace o struktuře materiálů. Princip obou metod je založen na detekci intenzity rozptýleného záření v závislosti na difrakčním úhlu  $2\theta$ , což je úhel mezi dopadajícím

a rozptýleným paprskem. Rozdíl mezi daty, které jednotlivé metody vidí je zobrazen na obrázku 14.

WAXS analyzuje rozptyl při větších difrakčních úhlech (typicky  $10\text{--}90^\circ 2\theta$ ) a poskytuje informace o vnitřní krystalické struktuře materiálů. Měření umožňuje stanovit vzdálenosti mezi atomovými rovinami, určit krystalické fáze a kvantifikovat stupeň krystalinity vzorku na základě polohy a intenzity difrakčních píků vznikajících podle Braggovy rovnice. V této práci byla metoda WAXS využita ke sledování vlivu uhlíkových nanotubic na krystalizační chování polypropylenů a ke stanovení změn v krystalinitě připravených kompozitů.

Metoda SAXS se využívá pro charakterizaci struktury materiálů v rozsahu typicky  $1\text{--}100\text{ nm}$ , tedy v oblasti mezifázového uspořádání polymerních systémů. Měření probíhá při malých difrakčních úhlech (obvykle  $0,1\text{--}10^\circ 2\theta$ ) a je vhodné například ke sledování velikosti částic, pórovitosti, agregace výztužných složek nebo vnitřní morfologie krystalických a amorfních oblastí.

V případě semikrystalických polymerů, jako je izotaktický polypropylen, umožňuje SAXS kromě vyhodnocení míry agregace plniv také odhad tzv. dlouhé periody (long period, LP). Ta představuje vzdálenost mezi opakujícími se krystalickými lamelami, včetně přilehlých amorfních vrstev. Její velikost odpovídá součtu tloušťky krystalické lamely a sousedící amorfni domény. Informace o dlouhé periodě poskytují cenný vhled do prostorového uspořádání polymerní matrice a bývají využívány při studiu vlivu modifikace, plniv nebo zpracování na strukturu materiálu. [50–52]



Obrázek 14 - schéma rozdílu mezi WAXS a SAXS [51]

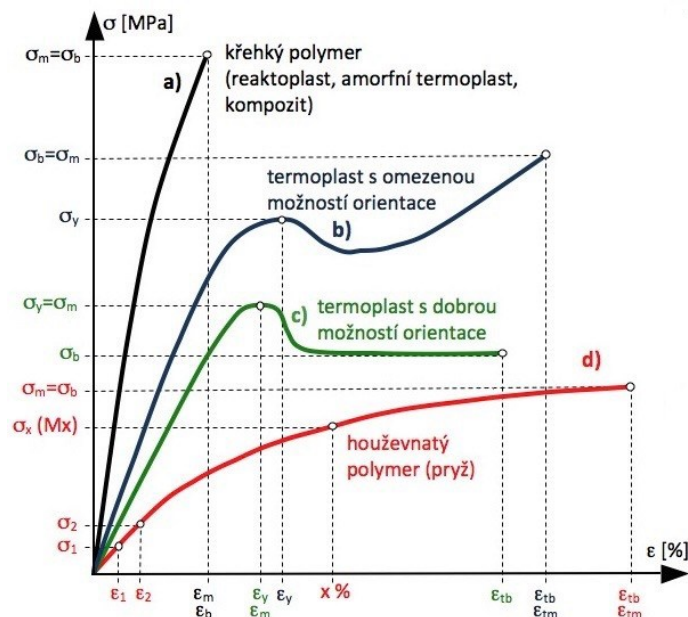
## 4.5 DMA

Dynamická mechanická analýza (DMA) je metoda sloužící ke studiu mechanického chování materiálů při dynamickém zatěžování v závislosti na teplotě, čase, frekvenci nebo velikosti deformace. Princip spočívá v aplikaci periodického mechanického namáhání na vzorek a v měření jeho odezvy, čímž je možné odděleně sledovat elastické a viskózní složky mechanické odpovědi. Elastická složka je charakterizována úložným modulem ( $E'$ ) a popisuje schopnost materiálu uchovávat mechanickou energii, zatímco viskózní složka je charakterizována ztrátovým modulem ( $E''$ ) a souvisí s disipací energie, která se v materiálu přeměňuje na teplo. Poměr těchto dvou složek je vyjádřen tangens ztrátového úhlu ( $\tan \delta$ ).

Měření může probíhat v různých režimech zatížení, jako je tah, tlak, smyk, třibodový ohyb nebo vícepásmový ohyb, přičemž volba vhodné geometrie závisí na typu vzorku a účelu analýzy. DMA umožňuje studovat například polohu a průběh teploty skelného přechodu, mechanickou odezvu materiálu v širokém teplotním a frekvenčním rozsahu, či míru vnitřního tlumení. [53, 54]

## 4.6 Tahová zkouška a vrubová houževnatost

Tahová zkouška je základní metoda pro stanovení mechanických vlastností materiálu při jednoosém statickém zatížení. Během zkoušky je standardizovaný vzorek zatěžován konstantní rychlostí do okamžiku jeho porušení. Ze záznamu průběhu síly a prodloužení vzorku se vyhodnocují klíčové parametry, jako je mez pevnosti v tahu, modul pružnosti v tahu, prodloužení při přetržení a v některých případech i mez kluzu. Tahová zkouška poskytuje základní informace o schopnosti materiálu odolávat zatížení a o jeho plasticitě či křehkosti. Typický průběh tahové křivky pro některé druhy polymerů můžeme vidět na obrázku 15.



Obrázek 15 - typický tvar tahové křivky pro některé druhy polymerů [55]

Zkouška vrubové houževnatosti je metoda používaná k hodnocení odolnosti materiálu vůči lomu iniciovanému vrubem. Vzorek je opatřen vrubem definovaného tvaru a velikosti a následně vystaven rázovému zatížení. Výsledkem je hodnota vrubové houževnatosti, která vyjadřuje množství energie absorbované vzorkem do okamžiku lomu. Tato vlastnost je klíčová pro posouzení, jak materiál reaguje na náhlé mechanické namáhání a zda vykazuje křehké či houževnaté chování. Vrubová houževnatost se u polymerních kompozitů často mění v závislosti na typu plniva, kvalitě disperze a kompatibilitě fází. [56, 57]

## **II PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 FUNKCIONALIZACE CNT

Aby mohly být uhlíkové nanotrubice účinně začleněny do polymerní matrice, je nutné upravit jejich povrchové vlastnosti. Vzhledem k vysoké tendenci ke shlukování a nízké afinitě vůči nepolárním polymerům, jako je izotaktický polypropylen, je funkcionalizace povrchu klíčovým krokem. Cílem této části bylo připravit CNTs s lepší dispergovatelností a vyšší kompatibilitou s matricí, a tím zlepšit mechanické vlastnosti výsledného kompozitu.

Postupně byly provedeny dva postupy, a to úprava povrchu funkčními skupinami (-COOH a následně -OH) a poté silanizace pomocí tří různých organosilanů s odlišnou délkou alkylového řetězce. Každý z kroků byl podroben vyhodnocení pomocí analytických metod, které umožnily posoudit úspěšnost chemické modifikace.

### 5.1 Funkcionalizace funkčními skupinami

Pro funkcionalizaci CNTs funkčními skupinami, na které budou následně navázány organosilany byl vybrán postup popsáný v odborné literatuře. Na tuto funkcionalizaci byly použity CNTs od společnosti Sun Nanotech Co. Ltd., China s čistotou >90 %, průměrem 10-60 nm a délkou až 3  $\mu\text{m}$ . V její první fázi byly CNTs oxidovány ve směsi koncentrované kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) v molárním poměru 3:1, což odpovídá 26,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 11 ml  $\text{HNO}_3$  na 1 g CNTs. Oxidace probíhala pod zpětným chladičem, za teploty 140 °C a za intenzivního míchání po dobu 3 hodin, aparaturu je možné vidět na obrázku 16. Výsledný produkt bylo potřeba po reakci oddělit od směsi kyselin. V prvních pokusech bylo toto prováděno filtrací přes fritu nebo křemičitý filtrační papír. Z důvodu velmi malých rozměrů trubic, ale nebyla filtrace možná, jelikož trubice ihned ucply filtrační přepážku, a nakonec byl zvolen postup, kdy byly CNTs odstředěny. První část postupu vedla ke vzniku především karboxylových skupin (-COOH) na povrchu trubic. Na povrchu ale mohlo vzniknout taky menší množství karbonylových (-CO) a hydroxylových (-OH) skupin. [58]



Obrázek 16 - funkcionalizace CNTs funkčními skupinami

Aby bylo na povrchu CNTs dosaženo přebytku hydroxylových skupin byly ve druhém kroku oxidované nanotrubičky redukovány pomocí tetrahydridohlinitanu lithného ( $\text{LiAlH}_4$ ), který slouží k přeměně karboxylových skupin na hydroxylové. 0,8 g CNT-COOH bylo přidáno do baňky s 50 ml předestilovaného diethyletheru naplněné inertním plynem, v tomto případě argonem, do směsi bylo velmi opatrně přidáno 0,4 g  $\text{LiAlH}_4$  (viz. obrázek 17) a reakce se nechala probíhat 3 hodiny v baňce pod neustálým proudem argonu. Všechny použité nástroje i chemikálie musely být dokonale suché kvůli vysoké citlivosti  $\text{LiAlH}_4$  na vlhkost, jelikož při kontaktu s vodou by mohlo dojít k samovznícení látky. Po proběhnutí reakce bylo do baňky opatrně přidáno malé množství vody, aby byl odstraněn nezreagovaný  $\text{LiAlH}_4$  a směs byla opět odstředěna a vysušena. [59]



Obrázek 17 - přidávání  $\text{LiAlH}_4$  do reakční baňky

I když se ukázalo, že takto připravené CNTs skutečně obsahují požadované funkční skupiny, celý postup byl značně náročný – jak na manipulaci s reaktivními látkami, tak na následné čištění. Především výtěžnost byla nízká a reálně zpracovatelný objem malý. Z těchto důvodů bylo rozhodnuto o nahrazení této přípravy komerčně dostupnými CNTs s předem navázanými –OH skupinami od společnosti Nanjing XFNANO Materials Tech Co.,Ltd s průměrem 20-30 nm a délkou 10-30  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Funkcionalizace organosilany

Po úpravách uhlíkových nanotubic pomocí kyselin a redukčních činidel byla pozornost zaměřena na jejich další funkcionalizaci pomocí organosilanů. Tento typ úpravy umožňuje zlepšit kompatibilitu mezi povrchem CNTs a polymerní matricí. Vzhledem k dostupnosti komerčních CNTs s již navázanými hydroxylovými skupinami bylo možné přistoupit přímo k silanizační reakci bez nutnosti předchozí oxidace.

Použitý reakční postup byl sestaven na základě několika různých literárních zdrojů a následně upraven tak, aby byl technicky proveditelný a zároveň zajišťoval efektivní navázání organosilanů na povrch nanotubic. Ve zvoleném postupu bylo využito 2,75 g CNTs–OH, které byly dispergovány v 825 ml bezvodého toluenu. Směs byla podrobena ultrazvukové lázni po dobu 15 minut, aby došlo k rozrušení případných aglomerátů a lepšímu kontaktu povrchu trubic s reakčním prostředím.

Po sonikaci bylo do směsi přidáno 5,5 ml triethylaminu (TEA), který zde působil jako báze a zároveň napomáhal stabilizaci vznikajících silanolů. Následně bylo přidáno množství příslušného organosilanu, předem rozpuštěného ve 130 ml toluenu. Přesné množství použitého silanu se lišilo v závislosti na jeho molární hmotnosti, konkrétně bylo přidáváno 5,4 ml PTEO, 7,4 ml OCTEO nebo 11 ml ODTES. Tím byl dodržen přibližně stejný molární poměr vůči odhadovanému množství dostupných –OH skupin na povrchu CNTs. Pro zahájení hydrolyzačního kroku bylo do směsi přidáno přibližně 5 ml vody.

Celá reakční směs byla dále míchána při teplotě 70 °C po dobu 5 hodin pod zpětným chladičem. Po ukončení reakce byla směs opakovaně promývána ohřátou 1:1 směsí acetonu s ethanolem za účelem odstranění nenavázaného silanu a nezreagovaného TEA. Výsledný materiál byl následně vysušen do konstantní hmotnosti. [28, 60, 61]

Takto navržený postup se v praxi ukázal jako funkční, a to jak z hlediska proveditelnosti a výtěžnosti tak účinnosti funkcionalizace, která byla následně ověřena analytickými metodami.

### 5.3 Vyhodnocení funkcionalizace

Účinnost obou provedených funkcionalizačních postupů – jak chemické oxidace pomocí kyselin a redukce  $\text{LiAlH}_4$ , tak následné silanizace – byla ověřena pomocí tří metod, a to konkrétně infračervenou spektroskopií (FTIR), termogravimetrickou analýzou (TGA) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Cílem bylo potvrdit přítomnost navázaných funkčních skupin na povrchu CNTs a vyhodnotit případné rozdíly mezi jednotlivými variantami.

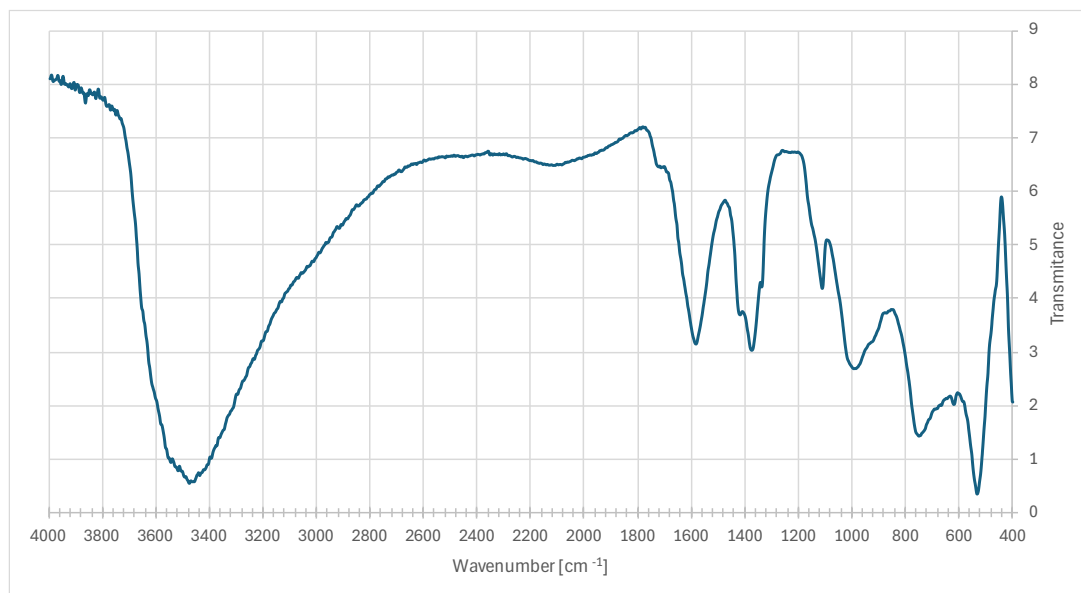
#### 5.3.1 FTIR

Pro ověření úspěšnosti funkcionalizace uhlíkových nanotrubic byly vzorky analyzovány pomocí metody FTIR. Měření byla prováděna metodou lisovaných tablet, přičemž vzorky CNTs byly rozmělněny ve směsi s bezvodým KBr v přibližném poměru 1:100 a následně lisovány do tablet. Měření samotného prášku bez ředění nebylo možné, protože materiál silně pohlcuje IR záření. Měření bylo provedeno na přístroji Bruker Alpha II a u každého vzorku bylo provedeno 32 skenů.

Získaná spektra ukázala, že většina připravených vzorků neposkytla dostatečně čitelné výsledky. Příčinou byla pravděpodobně vysoká koncentrace absorbující složky – tedy CNTs, která způsobila silné zabarvení tablet a tím i absorpci téměř veškerého IR záření. Jediným spektrálně vypovídajícím výsledkem bylo spektrum vzorku CNT–OH připraveného redukcí karboxylových skupin pomocí  $\text{LiAlH}_4$ , kde se podařilo zachytit charakteristické pásy.

Na výsledném spektru (viz obrázek 18) je možné pozorovat široký absorpční pás v oblasti  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , který je typický pro valenční vibrace –OH skupin. V oblasti kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  je patrný absorpční pás odpovídající karbonylovým vibracím ( $\text{C=O}$ ), který může indikovat přítomnost zbytkových karboxylových skupin –COOH, jež nebyly během redukce zcela převedeny. V pásmu  $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  lze nalézt vibrace vazeb C–O, které se rovněž vyskytují v karboxylových a hydroxylových skupinách. Dále se ve spektru objevují slabší absorpce v oblasti kolem  $1600\text{ cm}^{-1}$ , které mohou souviset s aromatickými  $\text{C=C}$  vibracemi v rámci struktury CNTs stejně jako signály pod  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Pro získání kvalitnějších spekter by bylo nutné připravit tablety s nižším podílem CNTs, případně zvolit alternativní metodu měření. I přes částečně omezenou vypovídací schopnost poskytla FTIR analýza alespoň orientační potvrzení o přítomnosti kyslíkatých funkčních skupin na povrchu CNTs připravených vlastním postupem.



Obrázek 18 - FTIR spektrum CNT-OH po redukci LiAlH<sub>4</sub>

### 5.3.2 TGA

Termogravimetrická analýza byla využita pro posouzení tepelné stability jednotlivých typů uhlíkových nanotrubic a ověření úspěšnosti jejich povrchové úpravy. TGA analýza byla provedena na přístroji NETZSCH STA 449 F1 při lineárním ohřevu 10 K/min až do 1100 °C v argonové atmosféře, s použitím otevřených korundových misek. Získané TGA křivky (viz obrázek 19) ukazují výrazné rozdíly v hmotnostním úbytku mezi jednotlivými vzorky, přičemž rozsah a charakter degradace odráží přítomnost kyslíkatých funkčních skupin a organosilanů navázaných na povrchu.

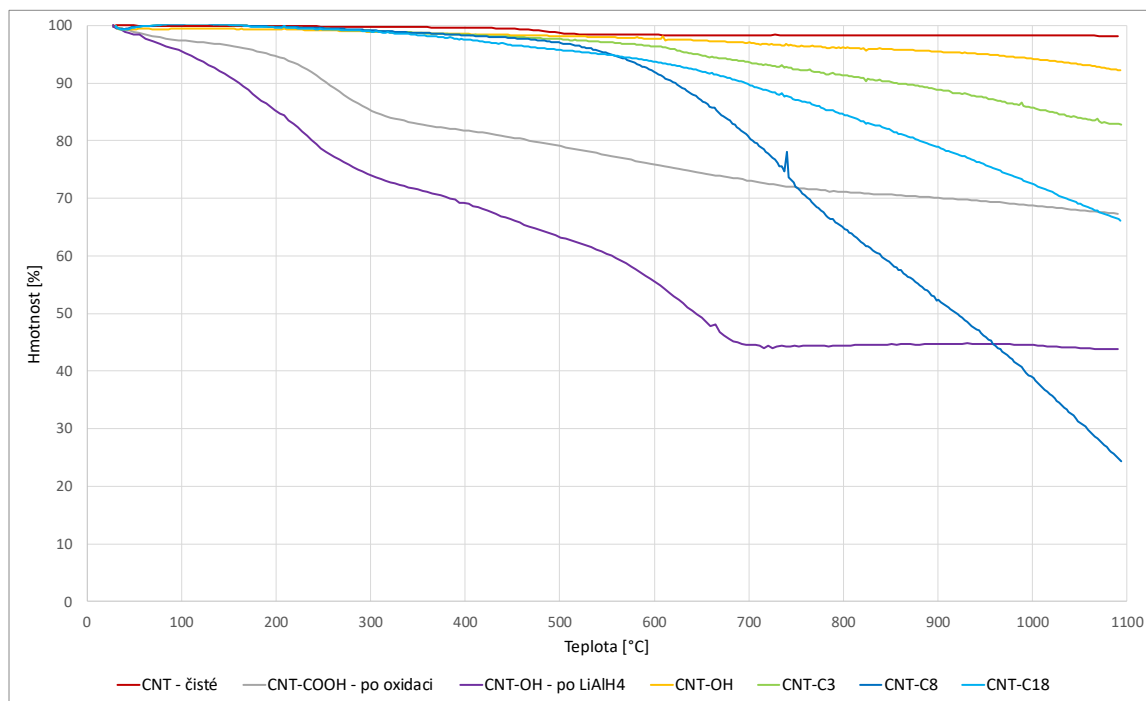
Neupravené CNT vykazují minimální úbytek hmotnosti až do teplot přesahujících 700 °C, což potvrzuje jejich přirozenou vysokou tepelnou stabilitu. Oxidované CNT–COOH vykazují pozvolný úbytek v širokém teplotním intervalu, což je pravděpodobně důsledkem přítomnosti různých kyslíkatých funkčních skupin (–COOH, –C=O), které podléhají rozkladu ve více krocích. U CNT–OH připravených redukcí pomocí LiAlH<sub>4</sub> dochází k vícefázové degradaci, která může souviset se zbytky meziproductů redukce.

Výraznější hmotnostní úbytky byly zaznamenány u silanizovaných CNT. Nejvyšší úbytek ze všech vzorků vykazoval vzorek CNT–C8, což naznačuje, že na jeho povrchu došlo

k nejintenzivnějšímu navázání organických skupin. U CNT–C18 byl úbytek hmotnosti nižší, ačkoliv by se na základě délky řetězce dal očekávat vyšší – tento výsledek může být ovlivněn nižší účinností silanizační reakce pro daný organosilan. Naopak CNT–C3 vykazoval poměrně nízký úbytek, což odpovídá menšímu množství navázané organické složky nebo kratším alkylovým řetězcům. Při funkcionalizaci dochází také k narušení struktury povrchu CNTs, a tak se zhoršuje tepelná stabilita trubic, a proto vyšší úbytek hmotnosti u funkcionalizovaných vzorků může značit rozklad samotných CNTs.

V literatuře je vícestupňová degradace silanizovaných uhlíkových nanotrubic běžně připisována počátečnímu odpaření vody absorbované na povrchu silanizovaných CNTs, následovanému rozkladem organických skupin a v závěrečné fázi samotné degradaci CNT. [29] Podobný průběh byl pozorován i v tomto případě. Z praktického hlediska je důležité, že žádný ze vzorků nevykazoval významný úbytek pod 200 °C, což potvrzuje jejich dostatečnou tepelnou stabilitu pro zpracování v polymerní matici.

TGA analýza tak poskytla kvantitativní potvrzení o navázání funkčních skupin na povrch CNTs. Rozdíl v hmotnostních ztrátách mezi jednotlivými vzorky dále potvrzuje, že jednotlivé chemické úpravy měly významný vliv na složení materiálu.



Obrázek 19 - měření TGA

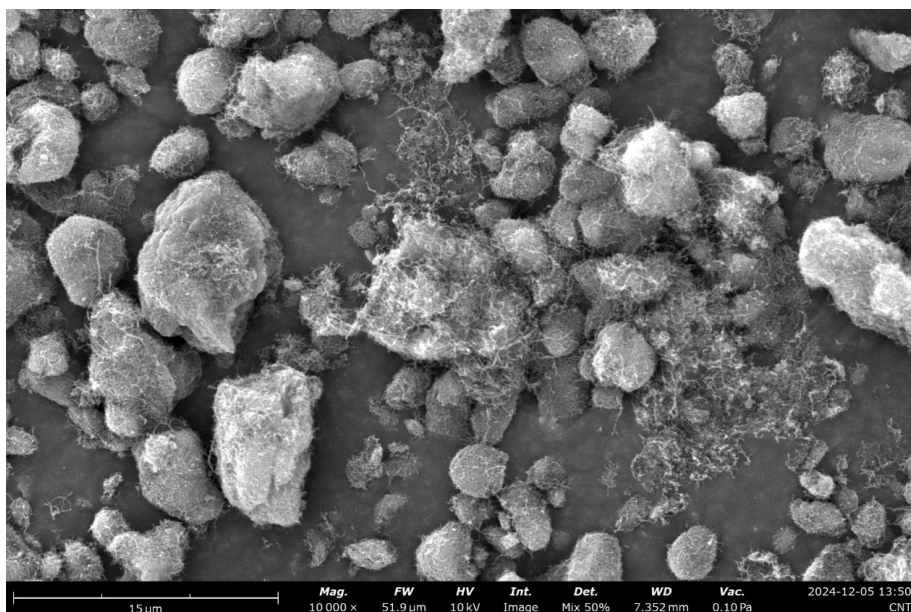
### 5.3.3 SEM

Pro doplnění charakterizace byly připravené vzorky uhlíkových nanotrubic pozorovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), která byla v tomto případě použita jako orientační metoda. Měření bylo provedeno na stolním SEM přístroji Thermo Scientific Phenom XL (viz obrázek 20), který umožňuje rychlé a nenáročné pozorování v nízkém až středním rozlišení. Před pozorováním byly vzorky na držácích pokoveny slitinou zlata a paladia.



Obrázek 20 - SEM přístroj

Na snímcích bylo možné identifikovat shluky vláknitých struktur odpovídajících svazkům CNTs, jak je možné vidět na obrázku 21. Jednotlivé nanotrubicе však kvůli limitovanému zvětšení a rozlišení přístroje zcela zřetelně rozeznatelné nebyly. Pro detailní pozorování jednotlivých trubic by bylo zapotřebí použít výkonnější zařízení s vyšším zvětšením.



Obrázek 21 - SEM snímek CNTs

Kromě morfologického pozorování byla provedena i orientační prvková analýza pomocí EDS detektoru. Výsledky pro vzorek CNTs funkcionizovaných dlouhým organosilanem (ODTES), které je možné vidět v tabulce 1, ukazují zvýšený podíl křemíku (Si), kyslíku (O) a uhlíku (C), které potvrzují přítomnost organosilanu na povrchu nanotrubic. Zaznamenaná přítomnost hliníku (Al) ve stopovém množství může pocházet z použitého činidla ( $\text{LiAlH}_4$ ) nebo podložky.

Je však třeba zdůraznit, že EDS analýza poskytuje pouze přibližné údaje o složení a není kvantitativní metodou. Slouží především k potvrzení přítomnosti očekávaných prvků, nikoli k přesnému určení jejich koncentrace. V tomto případě ale dobře doplňuje ostatní analytické metody a podporuje závěr o úspěšné funkcionizaci povrchu CNTs.

Tabulka 1 - prvková analýza vzorku CNT-OH po  $\text{LiAlH}_4$ 

| Prvek  | Koncentrace atomů [%] | Hmotnostní koncentrace [%] |
|--------|-----------------------|----------------------------|
| Uhlík  | 29,3                  | 20,6                       |
| Kyslík | 51,7                  | 48,4                       |
| Křemík | 18,6                  | 30,5                       |
| Hliník | 0,4                   | 0,6                        |

## 6 KOMPOZITY PP+CNT

Kompozitní směsi byly připraveny s různými typy uhlíkových nanotrubic – konkrétně s čistými CNTs, CNTs obsahujícími hydroxylové skupiny (CNT–OH) a CNTs funkcionalizovanými organosilany s alkylovými řetězci o délce C3, C8 a C18. U všech variant byly zvoleny koncentrace plniva 0,2 hm. %, 2 hm. %. Pouze ve formě destiček byly navíc připraveny vzorky o koncentracích 1 hm. %, 5 hm. % a 15 hm. %.

Vzorky ve formě destiček byly připravovány na mikrohnětiči HAAKE Minilab Micro Compounder. Směs izotaktického polypropylenu a CNTs byla nejprve ručně nadávkována do komory vyhřáté na 200 °C za stálého míchání. Po nadávkování všeho materiálu byla komora uzavřena pístem a probíhalo míchání po dobu 5 minut. Následně byla roztavená směs vytlačena a po zchladnutí dále lisována do destiček o tloušťce 1 mm. Lisování probíhalo při teplotě 200 °C po dobu 5 minut v ručním lisu, po kterém následovalo dalších 5 minut chlazení v hydraulickém lisu. Takto připravené destičky byly použity na analýzu pomocí DSC, WAXS a SAXS.

Pro přípravu zkušebních těles ve tvaru oboustranných lopatek byly směsi zpracovány na vstřikovacím stroji Babypplast 6/12. Vstřikování probíhalo při jednotné teplotě 220 °C ve všech pásmech (vstupní, přechodové i výstupní). Velikost vstřiku byla nastavena na 37 mm, vstřikovací tlak činil 400 bar a dotlak 300 bar. Doba chlazení ve formě byla 17 sekund. Takto připravené vzorky jsou vidět na obrázku 22 s dobře viditelným postupným prostupem CNTs do materiálu. Lopatky byly určeny pro tahové zkoušky a zkoušky vrubové houževnatosti.

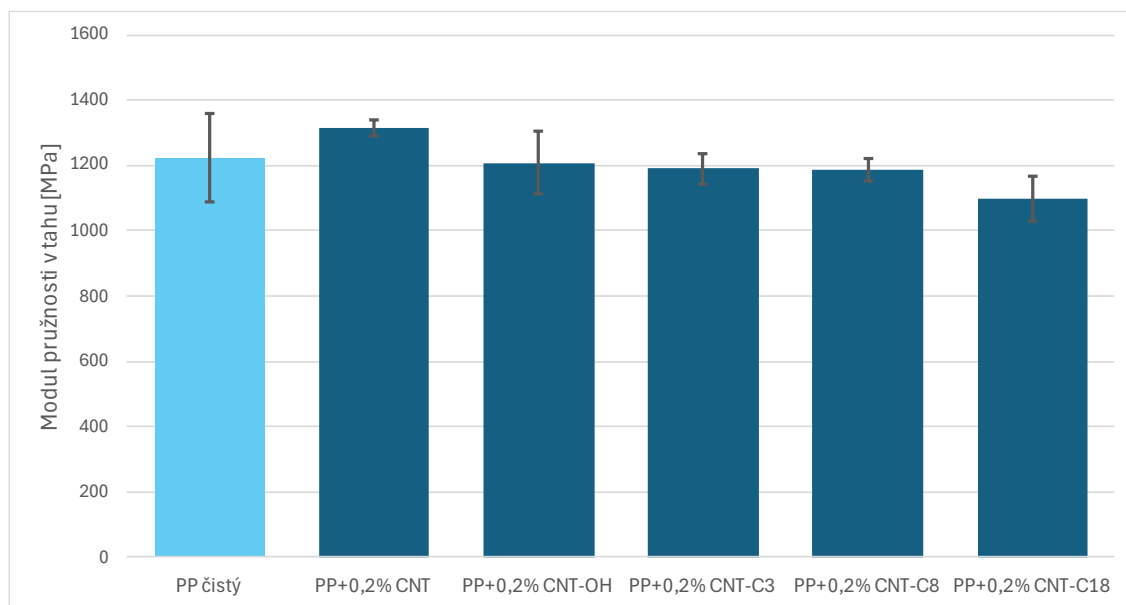


Obrázek 22 - vstřikované oboustranné lopatky pro mechanické zkoušky

## 6.1 Tahová zkouška

Na obrázcích 23 a 24 jsou porovnány hodnoty modulu pružnosti (E-modulu) kompozitů PP s přídavkem 0,2 hm. % a 2 hm. % uhlíkových nanotrubic různého typu. Pro každý vzorek bylo provedeno 10 zkoušek a jejich hodnoty byly zprůměrovány. Z výsledků je patrné, že účinek přídavku CNTs na modul pružnosti není jednoznačně lineární a závisí jak na koncentraci, tak na typu povrchové úpravy plniva. Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Galdabini Quasar 25 dle normy ČSN EN ISO 527-2. Měření probíhalo ve dvou fázích: v první fázi byla hodnota modulu pružnosti určena při rychlosti posuvu 0,3 mm/min do celkového prodloužení 1000  $\mu\text{m}$ , poté byla rychlost zvýšena na 50 mm/min a zkouška pokračovala až do přetržení vzorku.

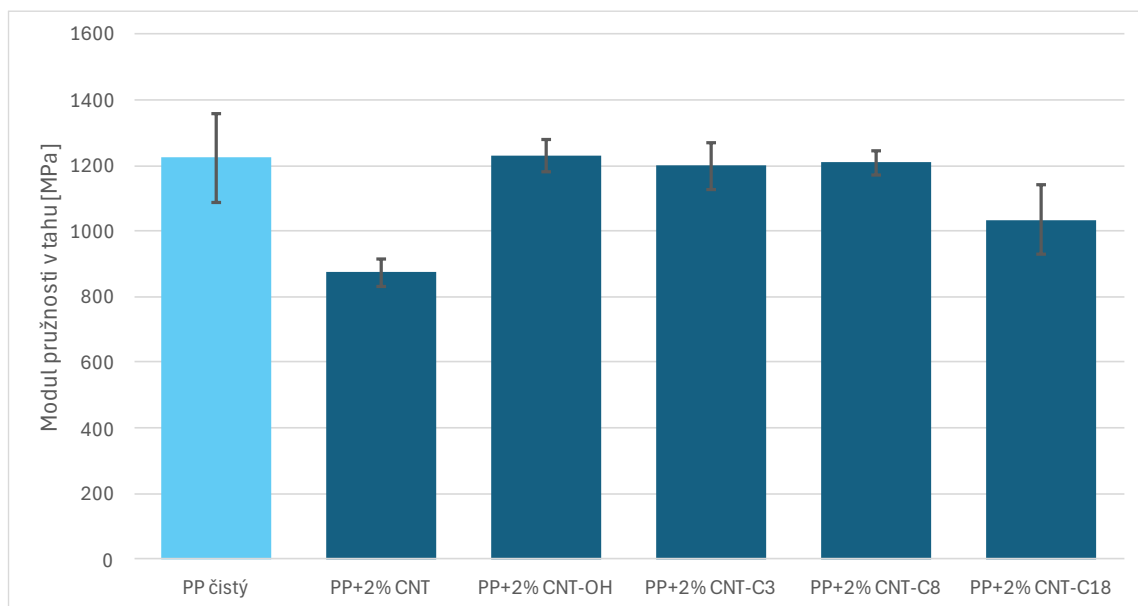
Při nízké koncentraci 0,2 % (obrázek 23) došlo u většiny variant k zachování nebo mírnému zlepšení tuhosti ve srovnání s čistým PP. Nejvyšší modul byl pozorován u kompozitu s neupravenými CNTs, což může souviset s jejich vyšší tuhostí a možným efektivnějším přenosem napětí, i přes horší disperzi. Naopak funkcionalizované CNTs (OH skupinami a silany) vykazovaly podobné nebo lehce nižší hodnoty, pravděpodobně v důsledku částečné ztráty tuhosti v důsledku chemické úpravy a případné agregace.



Obrázek 23 - srovnání modulů pružnosti pro vzorky s koncentrací 0,2 % CNTs

U koncentrace 2 % (obrázek 24) je patrné, že neupravené CNTs vedly k výraznému poklesu modulu, což může být způsobeno horší disperzí a zvýšenou mírou aglomerace při vyšším množství plniva. Naproti tomu vzorky s funkcionalizovanými CNTs (OH, C3, C8)

si udržely modul pružnosti srovnatelný s čistým PP. Tento výsledek potvrzuje, že vhodná povrchová úprava CNTs zlepšuje jejich kompatibilitu s matricí, a tím i tuhost kompozitu.



Obrázek 24 - srovnání modulů pružnosti pro vzorky s koncentrací 2 % CNTs

Zajímavé je chování vzorku s CNTs funkcionalizovanými silanem s nejdelším řetězcem (C18), kde byl při obou koncentracích pozorován nejnižší modul mezi všemi variantami s funkcionalizovaným plnivem. Lze se domnívat, že dlouhý alkylový řetězec zhoršuje přenos napětí mezi matricí a výztuží.

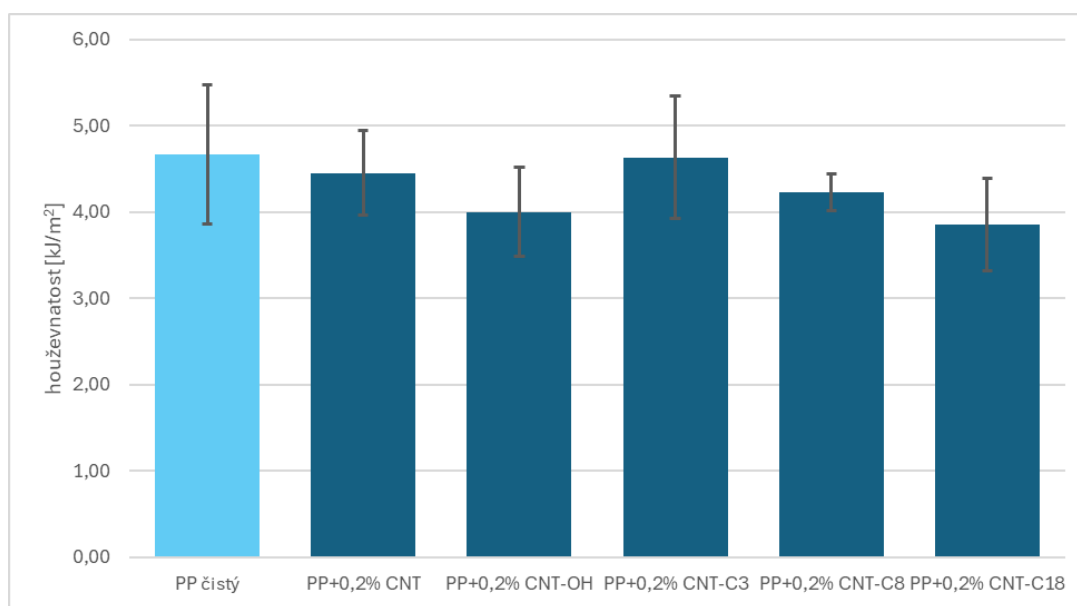
Celkově lze tedy říct, že nízká koncentrace CNTs (0,2 %) nevedla k negativnímu ovlivnění tuhosti, zatímco vyšší koncentrace (2 %) vyžaduje vhodnou funkcionalizaci povrchu, jinak může dojít ke zhoršení mechanických vlastností v důsledku vysoké aglomerace částic.

## 6.2 Zkouška vrubové houževnatosti

Zkouška vrubové houževnatosti byla provedena na standardizovaných tělesech ve tvaru oboustranných lopatek, do kterých byl vytvořen vrub o hloubce 1 mm. Cílem testu bylo sledovat vliv typu a koncentrace uhlíkových nanotrubic na rázovou odolnost kompozitního materiálu, tedy schopnost materiálu absorbovat energii při náhlém zatížení. Zkouška rázové houževnatosti byla provedena Charpyho metodou na přístroji Tinius Olsen IT 503 Plastic Impact.

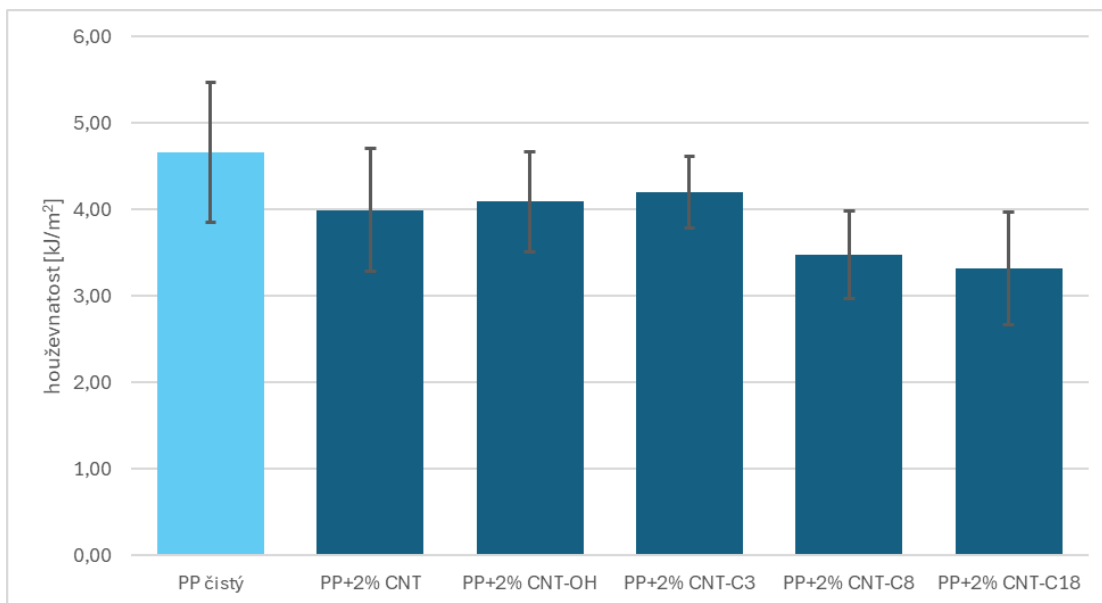
Z výsledků vyplývá, že u vzorků s nižší koncentrací CNTs 0,2 % (obrázek 25) nedošlo k výraznému zhoršení houževnatosti ve srovnání s čistým polypropylenem. Hodnoty

jednotlivých variant se pohybují v podobném rozmezí a rozdíly nejsou statisticky výrazné. Vzorek s CNT–C3 vykazoval dokonce mírně vyšší střední hodnotu než referenční materiál, což může souviset s příznivou kombinací lepší disperze a dobré interakce mezi funkcionalizovaným povrchem CNTs a matricí. Naopak nejnižší hodnota byla zaznamenána u vzorku s CNT–C18. Je pravděpodobné, že delší alkylový řetězec silanu zhoršuje přenos napětí mezi matricí a výztuží, což se může projevit vznikem iniciačních míst, kde dojde k porušení materiálu.



Obrázek 25 - srovnání vrubových houževnatostí vzorků s 0,2 % CNTs

Při koncentraci 2 % (obrázek 26) se projevila výraznější pokles houževnatosti u všech variant obsahujících CNTs, bez ohledu na typ funkcionalizace. Nejnižší hodnoty byly naměřeny u kompozitů se silany C8 a C18. I vzorky s CNT–OH a CNT–C3, které v nižší koncentraci dosahovaly dobrých výsledků, zde vykazují nižší houževnatost než čistý PP. Je možné, že při vyšší koncentraci dochází k překročení hranice efektivní disperze a začínají převažovat negativní jevy, jako je aglomerace nebo mikrotrhliny v okolí tuhé fáze.



Obrázek 26 - srovnání vrubových houževnatostí vzorků s 2 % CNTs

Pozorovaný pokles houževnatosti s rostoucí koncentrací CNTs potvrzuje trend zaznamenaný také v tahových zkouškách. Ty rovněž ukázaly, že vyšší podíl výztuže může vést ke zhoršené disperzi a omezenému přenosu napětí, což se negativně projevuje na celkové mechanické odezvě materiálu. Přídavek CNTs do PP tak obecně vede ke snížení rázové odolnosti, přičemž míra zhoršení závisí jak na typu povrchové úpravy, tak na množství plniva.

### 6.3 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla použita k analýze krystalizačního chování a tání připravených kompozitů s různými typy uhlíkových nanotrubic. DSC analýza byla provedena na přístroji DSC1 Mettler Toledo. Byly využity dva přístupy – klasické měření při lineárním ochlazování různými rychlostmi a izotermní krystalizace – za účelem sledování vlivu typu funkcionalizace CNTs na krystalizační chování polymerní matrice.

#### 6.3.1 Neizotermní krystalizace a tání

Neizotermní měření bylo provedeno postupnými ohřevy vzorku z 30 °C na 200 °C různými rychlostmi (5, 10, 20 a 40 °C/min), přičemž každému ohřevu následovalo ochlazení rychlostí 10 K/min. Z výsledků neizotermního měření shrnutých v tabulce 2 vyplývá, že zvyšující se rychlost chlazení vede systematicky ke snižování teploty krystalizace. Tento trend odpovídá běžnému chování krystalických polymerů, kdy při rychlejším ochlazení není dostatek času

pro reorganizaci polymerních řetězců, což vede k posunu krystalizačního procesu k nižším teplotám.

Přítomnost CNTs vedla obecně ke zvýšení teplot krystalizace oproti čistému PP, což potvrzuje jejich schopnost působit jako nukleační centra. Vliv typu funkcionizace byl zřetelný – nanotrubičky s hydroxylovými skupinami měly tendenci podporovat krystalizaci výrazněji než např. trubičky s dlouhými nepolárními řetězci, jako je silan C18. Teplota tání zůstala u všech vzorků relativně stabilní a nebyla výrazně ovlivněna typem plniva, což svědčí o tom, že typ CNTs nemá vliv na teplotu tání.

Tabulka 2 - data pro DSC s lineárním chlazením

| PP+0,2% CNT-C18               |                     |                     | PP+1% CNT                     |                     |                     | PP+1% CNT-OH                  |                     |                     |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] | Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] | Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] |
| 5                             | 124                 | 166                 | 5                             | 127                 | 167                 | 5                             | 127                 | 167                 |
| 10                            | 120                 | 165                 | 10                            | 124                 | 166                 | 10                            | 124                 | 166                 |
| 20                            | 116                 | 165                 | 20                            | 120                 | 165                 | 20                            | 120                 | 166                 |
| 40                            | 110                 | 164                 | 40                            | 115                 | 165                 | 40                            | 113                 | 165                 |
| PP+1% CNT-C18                 |                     |                     | PP+5% CNT                     |                     |                     | PP+5% CNT-OH                  |                     |                     |
| Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] | Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] | Rychlost chlazení<br>[°C/min] | T <sub>c</sub> [°C] | T <sub>m</sub> [°C] |
| 5                             | 126                 | 166                 | 5                             | 134                 | 167                 | 5                             | 134                 | 167                 |
| 10                            | 123                 | 165                 | 10                            | 130                 | 167                 | 10                            | 131                 | 167                 |
| 20                            | 120                 | 165                 | 20                            | 126                 | 166                 | 20                            | 127                 | 166                 |
| 40                            | 115                 | 164                 | 40                            | 122                 | 165                 | 40                            | 121                 | 166                 |

### 6.3.2 Izotermní krystalizace

V rámci DSC analýzy byla sledována izotermní krystalizace, kdy byly vzorky nejprve zahřáty rychlostí 10 °C/min na 200 °C a temperovány po dobu 5 minut, následovalo rychlé ochlazení rychlostí 30 °C/min na krystalizační teplotu (128–140 °C), která byla udržována po dobu 30 minut. K vyhodnocení byly vybrány záznamy teplot 130, 132 a 134 °C, jelikož při teplotách 128, 136 a 138 °C nebyl v DSC záznamech zachycen začátek nebo konec krystalizace – v prvním případě došlo ke krystalizaci ještě během ochlazování, zatímco ve druhých dvou případech se krystalizace nestihla dokončit v pozorovaném časovém intervalu.

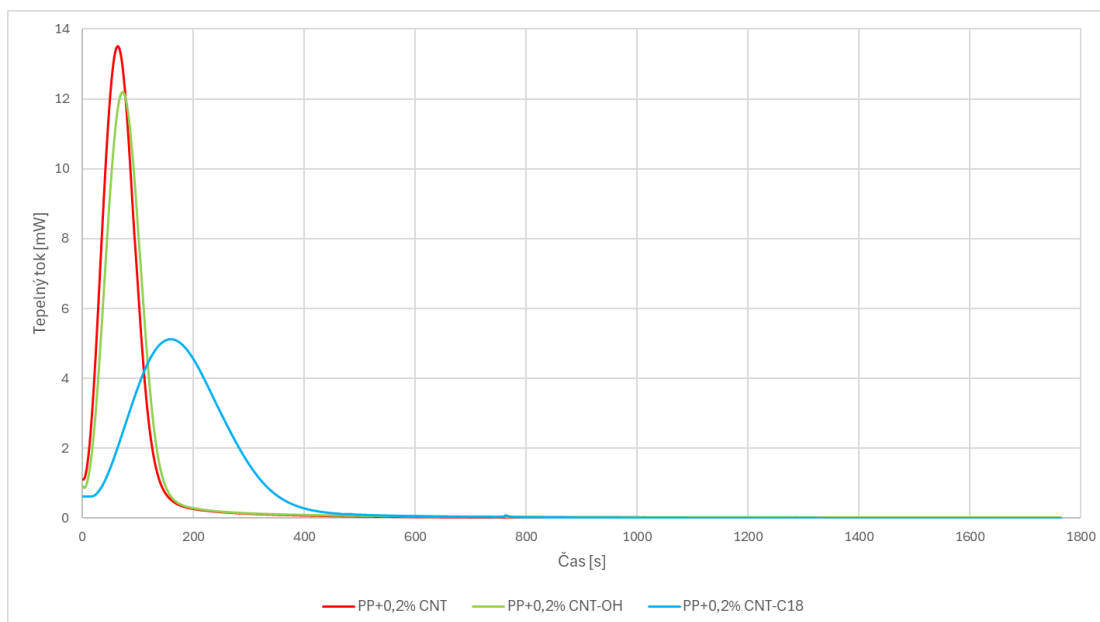
Pro jednotlivé vzorky (PP + CNT, CNT–OH a CNT–C18) byly zaznamenány křivky závislosti tepelného toku na čase (obrázek 27, 29 a 31) a následně matematicky převedeny na tzv. S-křivky (obrázek 28, 30 a 32) vyjadřující relativní stupeň krystalizace v čase. Tento přístup umožnil přesné určení poločasu krystalizace, tedy času, ve kterém je již polovina materiálu vzorku v pevném stavu a polovina je stále ve formě taveniny. Vzhledem

k nesymetrii píků přímo v DSC záznamu nebylo možné poločasy vyčíst přímo z nich a vyhodnocení z S-křivek je tak mnohem přesnější způsob.

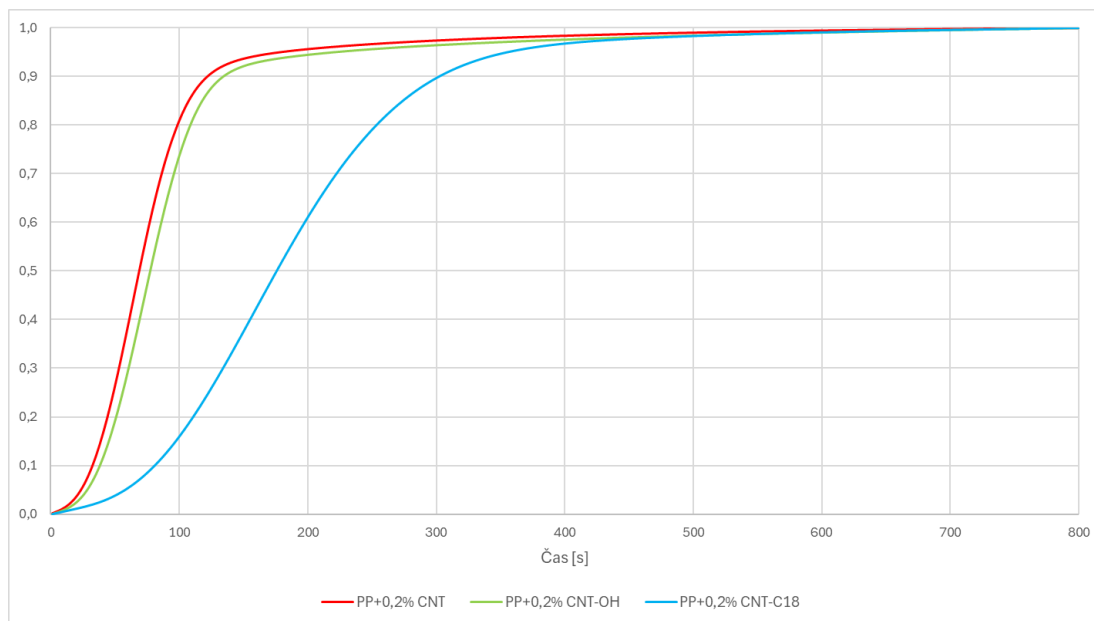
Nejkratší poločasy krystalizace byly naměřeny u vzorků s neupravenými CNTs, u nichž byl zaznamenán velmi rychlý nástup krystalizace a strmý průběh celého procesu. Konkrétně při 130 °C byl poločas krystalizace stanoven na 1,15 minuty, při 132 °C činil 1,90 minuty a při 134 °C dosáhl hodnoty 3,17 minuty. O něco delší poločasy krystalizace byly zaznamenány u vzorků obsahujících CNTs s hydroxylovými skupinami (CNT–OH), kde byly hodnoty poločasu postupně 1,28, 2,12 a 3,58 minuty. Nejdelší poločasy ze všech testovaných variant vykazovaly vzorky s CNTs funkcionalizovanými silanem s dlouhým C18 alkylovým řetězcem – zde byl poločas krystalizace při 130 °C 2,95 minuty, při 132 °C 4,82 minuty a při 134 °C až 7,90 minuty. Tento postupný nárůst značí výrazné zpomalení krystalizace s rostoucí teplotou zejména u této varianty. Všechny poločasy krystalizace pro jednotlivé vzorky jsou zaznamenány v tabulce 3.

Tabulka 3 - poločasy krystalizace z S-křivek

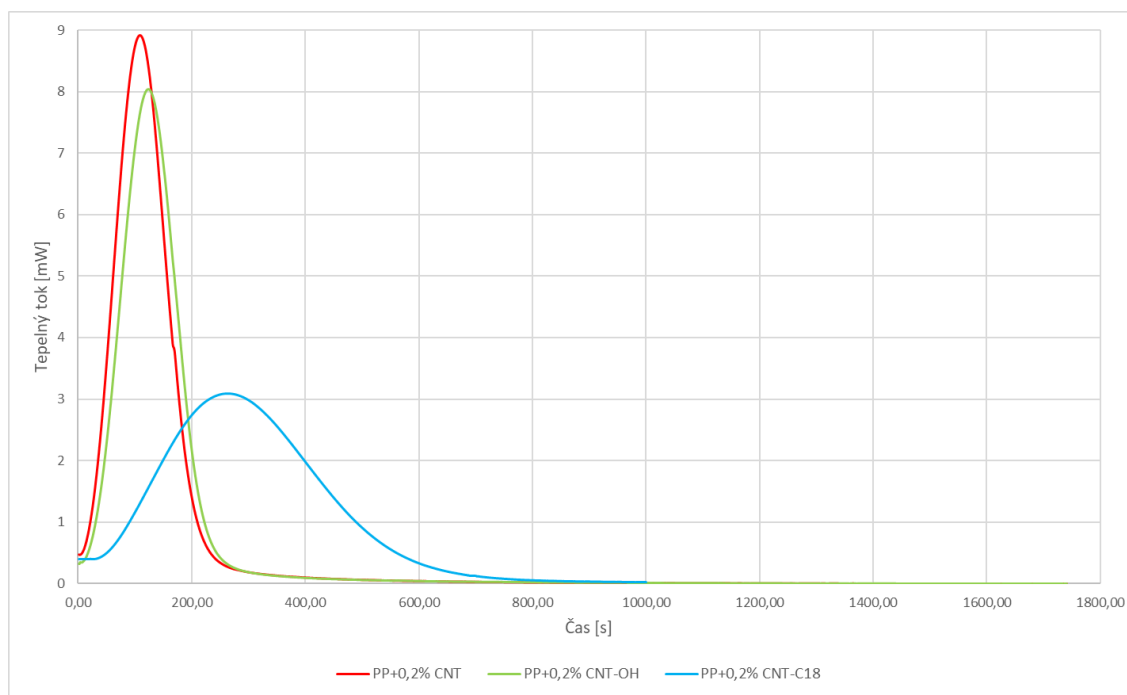
| Teplota (°C) | Poločas krystalizace [min] |             |              |
|--------------|----------------------------|-------------|--------------|
|              | PP + CNT                   | PP + CNT-OH | PP + CNT-C18 |
| <b>130</b>   | 1,15                       | 1,28        | 2,95         |
| <b>132</b>   | 1,90                       | 2,12        | 4,82         |
| <b>134</b>   | 3,17                       | 3,58        | 7,90         |



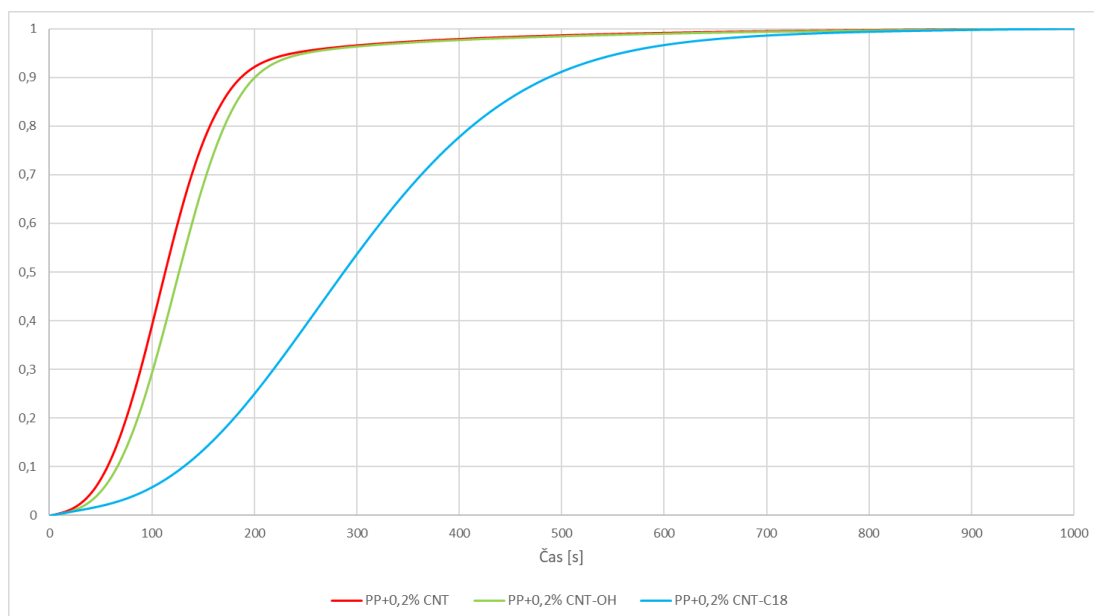
Obrázek 27 - DSC záznam při 130 °C



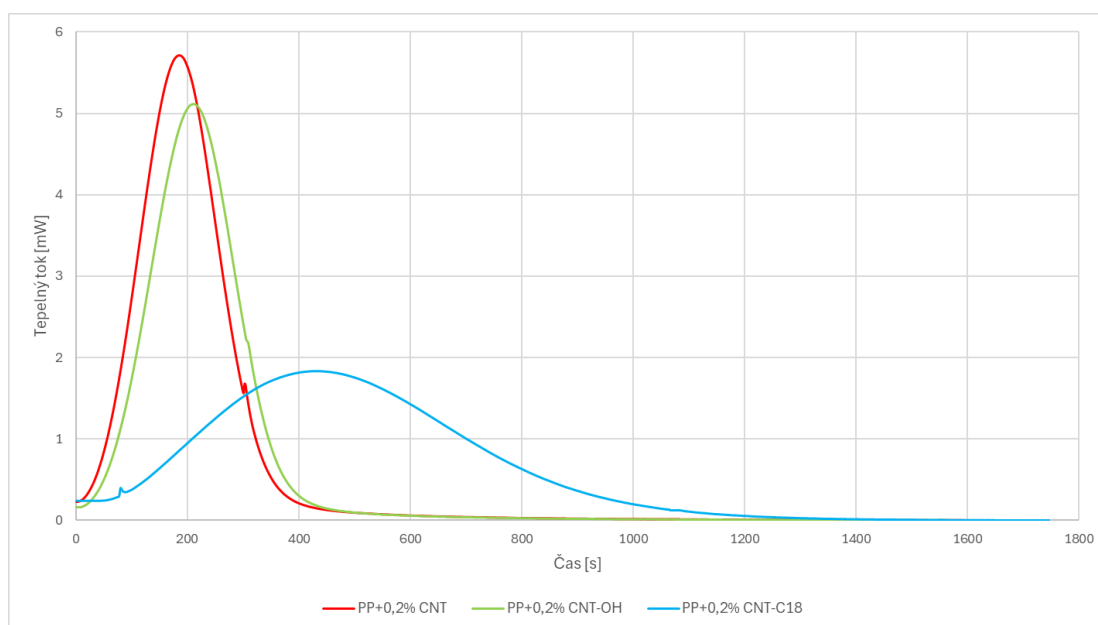
Obrázek 28 - S-křivka pro teplotu 130 °C



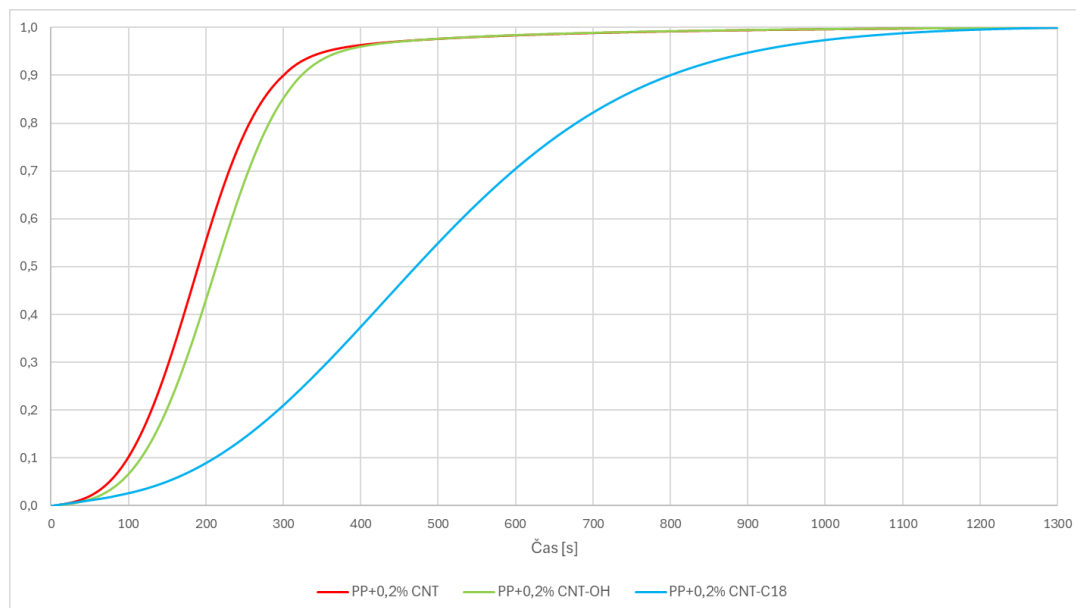
Obrázek 29 - DSC záznam při 132 °C



Obrázek 30 - S-křivka pro teplotu 132 °C



Obrázek 31 - DSC záznam při 134 °C



Obrázek 32 - S-křivka pro teplotu 134 °C

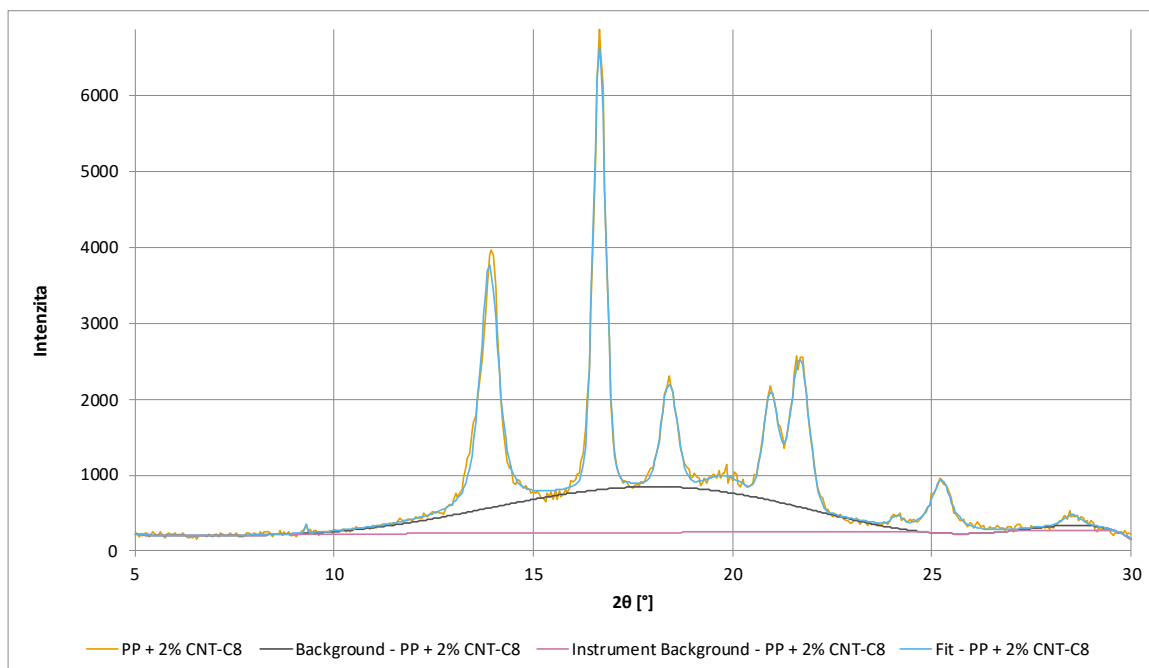
S rostoucí teplotou krystalizace docházelo, v souladu s předpoklady krystalizační kinetiky, ke zpomalení procesu u všech typů kompozitů. Zároveň se však výrazněji projeví rozdíly mezi jednotlivými variantami CNTs – čím vyšší teplota, tím výrazněji se liší rychlost krystalizace mezi nejrychlejší (CNT) a nejpomalejší (CNT-C18) variantou. Výsledky jasně potvrzují, že typ povrchové úpravy uhlíkových nanotrubic významně ovlivňuje kinetiku krystalizace PP a může být důležitým parametrem při návrhu složení kompozitních materiálů i jejich zpracování. Na teplotu tání neměl druh CNTs při izotermní krystalizaci vliv.

## 6.4 WAXS

Krystalinita kompozitních vzorků byla stanovena pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS), která umožňuje kvantifikovat podíl krystalické fáze na základě difrakčních píků charakteristických pro izotaktický polypropylen. Měření byla provedena na přístroji Anton Paar XRDynamic 500 s rentgenovou lampou Primux 3000 (Cu-K $\alpha$  záření,  $\lambda = 0,154$  nm), s následujícím nastavením: rozsah měření  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $30^\circ$ , krok  $0,02^\circ$ , geometrie Bragg–Brentano, divergenční štěrba fixní (0,125 mm), antiscatter štěrba optimalizovaná, měření ve statickém módu bez rotace vzorku. Vyhodnocení difrakčních dat bylo provedeno v softwaru XRDanalysis.

Jelikož měla spektra všech vzorků podobný průběh, je na obrázku 33 zobrazeno pouze spektrum jednoho vzorku jako příklad. Dominantní difrakční maxima odpovídala reflexím  $\alpha$ -fáze PP a píky byly lokalizovány přibližně na  $2\theta = 14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18,5^\circ$  a  $21^\circ$ , tedy typicky pro

roviny (110), (040), (130) a (111). Žádný záznam neprokázal přítomnost  $\beta$ -fáze nebo jiné výrazné změny v krystalové struktuře.



Obrázek 33 - WAXS spektrum vzorku PP+2 % CNT-C8

Rozdíly mezi vzorky se tak projeví především v celkovém podílu krystalické fáze, nikoli ve změně typu krystalické modifikace. Výsledky (viz. tabulka 4) ukazují, že čistý PP dosahoval nejvyšší krystalinity, zatímco přidavek CNTs – zejména v nižší koncentraci – vedl ke snížení tohoto podílu. Nejnižší hodnoty byly zaznamenány u vzorků s CNT-OH a CNT-C3 při koncentraci 0,2 %. S rostoucí koncentrací CNTs však docházelo k opětovnému mírnému nárůstu krystalinity, a to zejména u vzorků s neupravenými CNTs a s C3/C8 silany.

Tabulka 4 - podíly krystalických fází jednotlivých vzorků

| Obsah CNTs ve vzorku [%] | Podíl krystalické fáze ve vzorku [%] |        |           |           |           |            |
|--------------------------|--------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|------------|
|                          | PP čistý                             | PP+CNT | PP+CNT-OH | PP+CNT-C3 | PP+CNT-C8 | PP+CNT-C18 |
| 0,2                      | 65,8                                 | 64,3   | 62,4      | 61,9      | 61,8      | 62,5       |
| 2                        |                                      | 61,0   | 62,9      | 63,5      | 62,9      |            |
| 15                       |                                      | 63,7   | 61,6      | 66,1      | 65,7      |            |

Celkově lze říct, že funkcionizace CNTs měla na krystalinitu PP pouze mírný vliv, přičemž nejvýraznější změny byly pozorovány při nízkých koncentracích. S vyšším obsahem plniva se rozdíly mezi vzorky stíraly a krystalinita se blížila hodnotám čistého PP.

## 6.5 SAXS

Maloúhlová rentgenová difrakce (SAXS) byla využita ke studiu vnitřní morfologie kompozitních vzorků izotaktického polypropylenu s 15 hm. % plnivem ve formě uhlíkových nanotubic. Měření byla prováděna na zařízení Anton Paar SAXSpace, které umožňuje sledovat strukturní charakteristiky v nanometrovém rozsahu. Cílem bylo vyhodnotit míru agregace, doménové uspořádání a určit tzv. dlouhou periodu (long period, LP), která odpovídá součtu tloušťky krystalické lamely a navazující amorfni vrstvy.

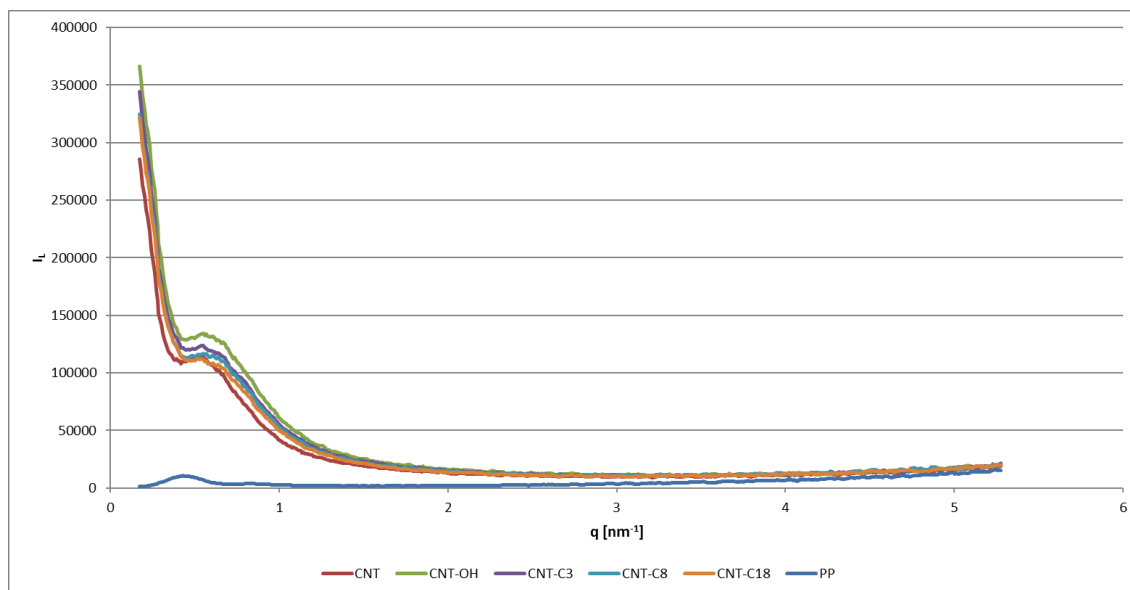
Měření probíhalo se vzdáleností vzorek–detektor 307 mm, velikostí pixelu 0,07 mm a použitou vlnovou délkou záření 0,154 nm (Cu-K $\alpha$ ). Získaná data byla zpracována pomocí standardních korekcí včetně Lorentzovy korekce a následně vynesena do grafu na obrázku 34 jako závislost na vektoru rozptylu  $q$ . Všechny vzorky vykazovaly jeden dominantní pík, který odpovídá pravidelnému střídání krystalických a amorfni oblastí v lamelární struktuře polypropylenu. Na základě pozice tohoto píku byla vypočítána dlouhá perioda pomocí Braggovy rovnice.

$$I_L = I * q^2$$

Kde:  $I_L$ ...korigovaná intenzita po Lorentzově korekci

$I$ ...nekorigovaná intenzita

$q$ ... vektor rozptylu



Obrázek 34 - graf hodnot intenzity po Lorentzově korekci ze SAXS

$$LP = \frac{2 * \pi}{q_{max}}$$

Kde: LP...délka dlouhé periody [nm]

$$l_c = \frac{x_c}{100} * LP$$

Kde:  $l_c$ ...tloušťka lamel [nm]

$x_c$ ...podíl krystalické fáze ve vzorku získaný z WAXS [%]

$$l_a = LP - l_c$$

Kde:  $l_a$ ...tloušťka amorfnní fáze [nm]

Hodnoty LP se u jednotlivých vzorků pohybovaly v rozmezí 11,6–12,5 nm, jak lze vidět v tabulce 5, přičemž žádný ze vzorků nevykazoval výraznou odchylku od ostatních. Krystalické lamely měly tloušťku přibližně 7–8 nm, zatímco zbývající část dlouhé periody tvořily amorfnní vrstvy. Přítomnost CNTs tedy nevedla k zásadním změnám v lamelární struktuře, což je v souladu s výsledky krystalinity získanými metodou WAXS.

Tabulka 5 - vypočítané hodnoty LP, tloušťky lamel a tloušťky amorfnní fáze

| Vzorek  | LP [nm] | $l_c$ [nm] | $l_a$ [nm] |
|---------|---------|------------|------------|
| CNT     | 12,5    | 8,0        | 4,6        |
| CNT-OH  | 11,6    | 7,2        | 4,5        |
| CNT-C3  | 11,9    | 7,8        | 4,0        |
| CNT-C8  | 11,7    | 7,7        | 4,0        |
| CNT-C18 | 12,3    | 8,0        | 4,3        |

Žádné další píky odpovídající velikosti samotných trubic nebo jejich aglomerátů nebyly v rámci měřeného rozsahu detekovány. Je pravděpodobné, že tyto struktury leží mimo detekční rozsah přístroje při daném nastavení. Pro jejich zachycení by bylo nutné měřit při nižších hodnotách  $q$ , čehož lze dosáhnout např. zvětšením vzdálenosti vzorek–detektor. Vzhledem k těmto limitacím byla SAXS analýza zaměřena pouze na určení dlouhé periody jako reprezentativního strukturního parametru.

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit kompozity polypropylenu s funkcionalizovanými uhlíkovými nanotrubicemi a vyhodnotit vliv typu povrchové úpravy CNTs na výsledné mechanické a strukturní vlastnosti materiálu. Povrch nanotrubic byl upraven ve dvou krocích – nejprve oxidačně-redukčním procesem za účelem zavedení hydroxylových skupin a následně silanizací třemi různými organosilany lišícími se délkou alkylového řetězce (C3, C8 a C18). Práce se soustředila nejen na samotnou přípravu, ale i na optimalizaci funkcionalizačních podmínek a ověření účinnosti chemické úpravy.

Z provedených analytických metod (FTIR, TGA, SEM) se jako nejspolehlivější ukázala termogravimetrická analýza, z níž vyplynulo, že silanizované CNT vykazují vyšší hmotnostní úbytek než neupravené nebo pouze oxidované trubice. Nejvyšší úbytek byl zaznamenán u CNT–C8, což naznačuje vyšší obsah navázané organické složky. Všechny vzorky však vykazovaly dostatečnou tepelnou stabilitu pro zpracování v matrici PP. Naopak FTIR spektroskopie poskytla uspokojivé výsledky pouze u jednoho vzorku, a to z důvodu vysoké absorpce IR záření v připravených tabletách. SEM analýza přispěla k orientačnímu hodnocení morfologie a přítomnosti prvků, přičemž byla potvrzena vazba silanových skupin na uhlíkový povrch.

Mechanické testy ukázaly, že přidavek CNTs měl na modul pružnosti jen omezený vliv, přičemž výrazné zlepšení nebylo pozorováno ani u neupravených, ani u funkcionalizovaných trubic. U koncentrace 0,2 % byly naměřené hodnoty modulu srovnatelné nebo lehce vyšší než u čistého PP, zatímco při 2 % plnění docházelo u některých variant (zejména CNT–C18) k poklesu tuhosti.

DSC ukázalo, že přidavek CNT významně ovlivňuje rychlost krystalizace PP. V rámci izotermních krystalizací při 130, 132 a 134 °C byl stanoven poločas krystalizace pro jednotlivé typy plniv. Nejkratší hodnoty byly naměřeny u kompozitu s neupravenými CNT, následovaly CNT–OH a nejpomalejší krystalizaci vykazoval vzorek s CNT–C18. S rostoucí teplotou docházelo ke zpomalení krystalizace u všech vzorků, přičemž rozdíly mezi jednotlivými typy CNT se tímto efektem zvýraznily. Tyto výsledky prokázaly, že typ funkcionalizace CNT má výrazný vliv na krystalizační kinetiku a tento fakt je třeba brát v potaz při návrhu zpracovatelských podmínek.

Výsledky WAXS rovněž ukázaly, že typ funkcionalizace má jen malý vliv na celkovou krystalinitu materiálu – žádné z měření neprokázalo přítomnost jiné polymorfní fáze,

všechny vzorky vykazovaly klasickou  $\alpha$ -strukturu. SAXS analýza pak sloužila ke stanovení tzv. dlouhé periody (LP), jejíž hodnota se pohybovala mezi 11,6 a 12,5 nm. Nepodařilo se však detekovat rozměry aglomerátů CNTs – kvůli jejich velikosti, která je mimo měřitelný rozsah přístroje.

Za přínosné lze považovat potvrzení, že silanizace CNTs je proveditelná ve zvolených podmínkách a funkční skupiny lze ověřit i běžně dostupnými metodami. Práce dále ukazuje, že dopad funkcionalizace na mechanické vlastnosti kompozitů není jednoznačný a závisí na celé řadě faktorů – zejména na koncentraci plniva, typu vazby i homogenitě směsi. Mezi hlavní omezení experimentu patří nemožnost detailního sledování disperze CNTs při použití SAXS a omezená výpovědní hodnota FTIR.

V budoucím výzkumu by bylo vhodné zaměřit se na hlubší morfologickou analýzu kompozitů, ověřit vliv funkcionalizace na reálné aplikační vlastnosti (např. vodivost či odolnost vůči UV) a rozšířit SAXS měření o nižší  $q$  oblast. Zajímavým směrem by také bylo porovnat výsledky s jinými polymerními matricemi nebo použít směs různě funkcionalizovaných nanotrubic pro kombinaci výhod jednotlivých variant.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JAN MERNA. Polymery-úvod. nedatováno.
- [2] *Polypropylene - Polypropylen* – Wikipedie [online]. [vid. 2025-02-14]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen#/media/Soubor:Polypropylene.svg>
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav, 1941-2018. *Polymery : výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 8070807881.
- [4] MLEZIVA, Josef, 1923-2000. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. B.m.: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [5] *What's the Difference Between Polypropylene Types? | Machine Design* [online]. [vid. 2025-02-14]. Dostupné z: <https://www.machinedesign.com/community/article/21837192/whats-the-difference-between-polypropylene-types>
- [6] IVAN, Šmit, Matjaž DENAC a Iztok ŠVAB. Structuring of polypropylene matrix in composites [online]. 2009 [vid. 2025-02-18]. ISSN 0351-187. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/14421722.pdf>
- [7] Polypropylene composites: Lightweight, strong and durable - JEC. <https://www.jecomposites.com/> [online]. nedatováno [vid. 2025-02-18]. Dostupné z: <https://www.jecomposites.com/news/spotted-by-jec/polypropylene-composites-lightweight-strong-and-durable/>
- [8] SHIRVANIMOUGHADDAM, Kamyar, K. V. BALAJI, Ram YADAV, Omid ZABIHI, Mojtaba AHMADI, Philip ADETUNJI a Minoo NAEBE. Balancing the toughness and strength in polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2021, 223, 109121 [vid. 2025-02-18]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109121
- [9] ABRAHAM, Jiji, Sabu THOMAS a Nandakumar KALARIKKAL. Handbook of carbon nanotubes. *Handbook of Carbon Nanotubes* [online]. 2022, 1–2108 [vid. 2025-02-19]. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-91346-5/COVER
- [10] Unlock the Secret History of Lab Grown Diamonds [2024]. <https://finegrowndiamonds.com> [online]. nedatováno [vid. 2025-02-19]. Dostupné z: <https://finegrowndiamonds.com/blog/history-of-lab-grown-diamonds>
- [11] HARRIS, Peter J F. Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications [online]. 2009 [vid. 2025-02-19]. Dostupné z: [www.cambridge.org](http://www.cambridge.org)
- [12] *Multi-walled Carbon Nanotubes Production, Properties & Applications* [online]. [vid. 2025-02-19]. Dostupné z: <https://tuball.com/fr/articles/multi-walled-carbon-nanotubes>
- [13] AUVERT, Geoffroy, Marine AUVERT, Geoffroy AUVERT a Marine AUVERT. Single Covalent Bonding Structure in Fullerenes, Carbon Nanotubes and Closed Nanotubes. *Open Journal of Physical Chemistry* [online]. 2020, 10(3), 183–195 [vid. 2025-02-19]. Dostupné z: doi:10.4236/OJPC.2020.103011
- [14] POPOV, Valentin N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2004, 43(3), 61–102 [vid. 2025-04-17]. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:10.1016/J.MSER.2003.10.001
- [15] MERCHAN-MERCHAN, Wilson, Alexei V. SABELIEV, Lawrence KENNEDY a Walmy Cuello JIMENEZ. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, 36(6),

- 696–727 [vid. 2025-04-17]. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:10.1016/J.PECS.2010.02.005
- [16] SINGH, Ashok K. Structure, Synthesis, and Application of Nanoparticles. *Engineered Nanoparticles* [online]. 2016, 19–76 [vid. 2025-04-17]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-801406-6.00002-9
- [17] RAO, Nikita, Rasmeet SINGH a Lavisha BASHAMBU. Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, 44, 608–614 [vid. 2025-04-17]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/J.MATPR.2020.10.593
- [18] ISMAIL, Raid A., Mayyadah H. MOHSIN, Abdulrahman K. ALI, Khaleel I. HASSOON a Sule ERTEN-ELA. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* [online]. 2020, 119, 113997 [vid. 2025-04-17]. ISSN 1386-9477. Dostupné z: doi:10.1016/J.PHYSE.2020.113997
- [19] WANG, Xiao-Di, K. VINODGOPAL, Gui-Ping DAI, Xiao-Di WANG, K. VINODGOPAL a Gui-Ping DAI. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Perspective of Carbon Nanotubes* [online]. 2019 [vid. 2025-04-17]. Dostupné z: doi:10.5772/INTECHOPEN.86995
- [20] TRIPATHI, Pranav K., Shane DURBACH a Neil J. COVILLE. Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes from Plastic Waste Using a Stainless-Steel CVD Reactor as Catalyst. *Nanomaterials 2017, Vol. 7, Page 284* [online]. 2017, 7(10), 284 [vid. 2025-04-17]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/NANO7100284
- [21] HOU, Peng Xiang, Chang LIU a Hui Ming CHENG. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* [online]. 2008, 46(15), 2003–2025 [vid. 2025-04-17]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/J.CARBON.2008.09.009
- [22] EATEMADI, Ali, Hadis DARAEE, Hamzeh KARIMKHANLOO, Mohammad KOUHI, Nosratollah ZARGHAMI, Abolfazl AKBARZADEH, Mozghan ABASI, Younes HANIFEHPOUR a Sang Woo JOO. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2014, 9(1), 1–13 [vid. 2025-04-17]. ISSN 1556276X. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-9-393/TABLES/6
- [23] LAVORGNA, M., V. ROMEO, A. MARTONE, M. ZARRELLI, M. GIORDANO, G. G. BUONOCORE, M. Z. QU, G. X. FEI a H. S. XIA. Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal* [online]. 2013, 49(2), 428–438 [vid. 2025-04-18]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2012.10.003
- [24] MOZAFFARINASAB, Hossein a Masoud JAMSHIDI. Surface modification of carbon nanotubes by a bifunctional amine silane; effects on physical/mechanical/thermal properties of epoxy nanocomposite. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2023, 179, 107521 [vid. 2025-04-18]. ISSN 0300-9440. Dostupné z: doi:10.1016/J.PORGCOAT.2023.107521
- [25] VELASCO-SANTOS, C., A.L. MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V.M. CASTAÑO, C. VELASCO-SANTOS, A.L. MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ a V.M. CASTAÑO. Silanization of Carbon Nanotubes: Surface Modification and Polymer Nanocomposites. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites* [online]. 2011 [vid. 2025-04-18]. Dostupné z: doi:10.5772/17274
- [26] B, Indumathy, R GUNASEKHAR, P SATHIYANATHAN a Anand Prabu ARUN. Chemistry and Applications of Organosilanes – An Overview. *ECS Transactions*

- [online]. 2022, 107(1), 14539–14546 [vid. 2025-04-18]. ISSN 1938-5862. Dostupné z: doi:10.1149/10701.14539ECST
- [27] Merck | Life Science Products & Service Solutions [online]. [vid. 2025-04-18]. Dostupné z: [https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs?utm\\_source=google&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=9110859043&utm\\_content=94995963547&gad\\_source=1&gclid=CjwKCAjw8IfABhBXEiwAxRHlsA3REcmT9rCKoD10oQQKU67OY\\_vGJhlv7pGb4rS9st3rgYr4eDfqsBoCG3gQAvD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/CZ/cs?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=9110859043&utm_content=94995963547&gad_source=1&gclid=CjwKCAjw8IfABhBXEiwAxRHlsA3REcmT9rCKoD10oQQKU67OY_vGJhlv7pGb4rS9st3rgYr4eDfqsBoCG3gQAvD_BwE)
- [28] MA, Peng Cheng, Jang Kyo KIM a Ben Zhong TANG. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon* [online]. 2006, 44(15), 3232–3238 [vid. 2025-04-18]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/J.CARBON.2006.06.032
- [29] YAGHOUBI, Alireza a Mir Mohammad ALAVI NIKJE. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2018, 109, 338–344 [vid. 2025-04-18]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2018.03.028
- [30] BIKIARIS, Dimitrios. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Materials 2010, Vol. 3, Pages 2884-2946* [online]. 2010, 3(4), 2884–2946 [vid. 2025-04-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/MA3042884
- [31] KARVANIS, Konstantinos. Fiber reinforced polymer composites: preparation, mechanical properties and thermal analysis Vlákný vyztužené polymerní kompozity: příprava, mechanické vlastnosti a termická analýza. nedatováno.
- [32] RAHMAN, Rozyanty a Syed Zhafer Firdaus Syed PUTRA. Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* [online]. 2019, 81–102 [vid. 2025-04-21]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102292-4.00005-9
- [33] HSISSOU, Rachid, Rajaa SEGHIRI, Zakaria BENZEKRI, Miloudi HILALI, Mohamed RAFIK a Ahmed ELHARFI. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures* [online]. 2021, 262, 113640 [vid. 2025-04-21]. ISSN 0263-8223. Dostupné z: doi:10.1016/J.COMPSTRUCT.2021.113640
- [34] GUPTA, Ayushi, Narendra KUMAR a Anish SACHDEVA. Factors affecting the ageing of polymer composite: A state of art. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2024, 221, 110670 [vid. 2025-04-21]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2024.110670
- [35] PALACKÉHO, Univerzita a Základy Koloidní CHEMIE. KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. 2007.
- [36] YOURDKHANI, Mostafa a Pascal HUBERT. Quantitative dispersion analysis of inclusions in polymer composites. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2013, 5(1), 35–41 [vid. 2025-04-21]. ISSN 19448244. Dostupné z: doi:10.1021/AM301459Q/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2012-01459Q\_0008.JPEG
- [37] MA, Peng Cheng, Shan Yin MO, Ben Zhong TANG a Jang Kyo KIM. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon* [online]. 2010, 48(6), 1824–1834 [vid. 2025-04-21]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/J.CARBON.2010.01.028
- [38] GRIES, Stefan Th. Analyzing Dispersion [online]. 2020 [vid. 2025-04-21]. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-46216-1\_5

- [39] HESS, W. M. Characterization of Dispersions. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1991, 64(3), 386–449 [vid. 2025-04-21]. ISSN 0035-9475. Dostupné z: doi:10.5254/1.3538562
- [40] THEOCARIS, P. S. On the evaluation of adhesion between phases in fiber composites. *Colloid & Polymer Science* [online]. 1984, 262(12), 929–938 [vid. 2025-04-22]. ISSN 0303402X. Dostupné z: doi:10.1007/BF01490025/METRICS
- [41] CECH, V., E. PALESCH a J. LUKES. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Composites Science and Technology* [online]. 2013, 83, 22–26 [vid. 2025-04-22]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2013.04.014
- [42] DIBENEDETTO, A. T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, 302(1), 74–82 [vid. 2025-04-22]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)01357-5
- [43] TAIB, Mohamad Nurul Azman Mohammad a Nurhidayatullaili Muhd JULKAPLI. Dimensional stability of natural fiber-based and hybrid composites. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* [online]. 2019, 61–79 [vid. 2025-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102292-4.00004-7
- [44] *Guide to FT-IR Spectroscopy | Bruker* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [45] THERMO NICOLET CORPORATION. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry* [online]. 2001 [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://nicoletcz.cz/app/uploads/2021/07/294d0ab0.pdf>
- [46] HENDERSON TREVOR. *Thermogravimetric Analysis (TGA) vs Differential Scanning Calorimetry (DSC): Comparing Thermal Analysis Techniques | Lab Manager* [online]. 7. března 2025 [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://www.labmanager.com/thermogravimetric-analysis-tga-vs-differential-scanning-calorimetry-dsc-comparing-thermal-analysis-techniques-33678>
- [47] *Simultaneous Thermogravimetric Analysis | Thermal Analysis | Hitachi High-Tech* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2022/08/03/what-is-simultaneous-thermogravimetric-analysis-sta/>
- [48] WEBB, J. a J.H. HOLGATE. MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* [online]. 2003, 3922–3928 [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227055-X/00779-3
- [49] *Scanning Electron Microscopy - SEM - Advancing Materials* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>
- [50] ABHILASH, Venkateshaiah, Nutenki RAJENDER a Kattimuttathu SURESH. X-ray diffraction spectroscopy of polymer nanocomposites. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites* [online]. 2016, 410–451 [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-40183-8.00014-8
- [51] *Introduction to X-ray Scattering | Teledyne Vision Solutions* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://www.teledynevisionsolutions.com/en-150/learn/learning-center/scientific-imaging/introduction-to-x-ray-scattering/>
- [52] RYZÍ, Bc Adriana. *Charakterizace fázové struktury polymerů pomocí malouhlové rentgenové difrakce* [online]. Zlín, 2018 [vid. 2025-05-11]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/42365>

- [53] MENARD NOAH a MENARD KEVIN. *Dynamic mechanical analysis* [online]. 3. vyd. B.m.: American Coatings Association, 2020 [vid. 2025-04-28]. ISBN 9780429190308. Dostupné z: doi:10.1201/9780429190308/DYNAMIC-MECHANICAL-ANALYSIS-KEVIN-MENARD-NOAH-MENARD/RIGHTS-AND-PERMISSIONS
- [54] *Basics of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) | Anton Paar Wiki* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-dynamic-mechanical-analysis-dma/>
- [55] *Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání* [online]. [vid. 2025-05-10]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>
- [56] *Nondestructive Evaluation Physics : Materials* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://www.nde-ed.org/Physics/Materials/Mechanical/NotchToughness.xhtml>
- [57] *Zkouška tahem - MATCA* [online]. [vid. 2025-04-28]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/zkouska-tahem/>
- [58] A., Mouad a Sahrim HJ. Characterization and Morphology of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Filled Thermoplastic Natural Rubber (TPNR) Composite. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* [online]. 2013 [vid. 2025-05-10]. Dostupné z: doi:10.5772/50726
- [59] CHEN, Siguo, Zidong WEI, Lin GUO, Wei DING, Lichun DONG, Peikang SHEN, Xueqiang QI a Li LI. Enhanced dispersion and durability of Pt nanoparticles on a thiolated CNT support. *Chemical Communications* [online]. 2011, 47(39), 10984–10986 [vid. 2025-05-10]. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/C1CC14261E
- [60] YAGHOUBI, Alireza a Mir Mohammad ALAVI NIKJE. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2018, 109, 338–344 [vid. 2025-05-10]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2018.03.028
- [61] VELASCO-SANTOS, C., A.L. MARTINEZ-HERNANDEZ a V.M. CASTANO. Silanization of Carbon Nanotubes: Surface Modification and Polymer Nanocomposites. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites* [online]. 2011 [vid. 2025-05-10]. Dostupné z: doi:10.5772/17274

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázek 1 - strukturní vzorec polypropylenu [2] .....                                | 13 |
| Obrázek 2 - strukturní vzorce různých takticit polypropylenu [5] .....               | 14 |
| Obrázek 3 - známé formy uhlíku 1. diamant, 2. fulleren, 3. grafit, 4. CNT [10] ..... | 17 |
| Obrázek 4 - struktura nanotubic jednostěnné (vlevo) a víceštěnné (vpravo) [11] ..... | 17 |
| Obrázek 5 - schéma reaktoru obloukového výboje [15] .....                            | 21 |
| Obrázek 6 - schéma reaktoru na laserovou ablaci [15] .....                           | 23 |
| Obrázek 7 - schéma reaktoru pro chemickou depozici z plynné fáze [15].....           | 25 |
| Obrázek 8 - strukturní vzorec PTEO [27] .....                                        | 29 |
| Obrázek 9 - strukturní vzorec OCTEO [27] .....                                       | 29 |
| Obrázek 10 - strukturní vzorec ODTES [27] .....                                      | 30 |
| Obrázek 11 - znázornění mezofáze [41].....                                           | 36 |
| Obrázek 12 - schéma průběhu měření FTIR [45].....                                    | 39 |
| Obrázek 13 - změny materiálu pozorovatelné na TGA/DSC a jejich odezvy [47] .....     | 40 |
| Obrázek 14 - schéma rozdílu mezi WAXS a SAXS [51].....                               | 41 |
| Obrázek 15 - typický tvar tahové křivky pro některé druhy polymerů [55] .....        | 43 |
| Obrázek 16 - funkcionalizace CNTs funkčními skupinami .....                          | 46 |
| Obrázek 17 - přidávání $\text{LiAlH}_4$ do reakční baňky.....                        | 46 |
| Obrázek 18 - FTIR spektrum CNT-OH po redukci $\text{LiAlH}_4$ .....                  | 49 |
| Obrázek 19 - měření TGA.....                                                         | 50 |
| Obrázek 20 - SEM přístroj .....                                                      | 51 |
| Obrázek 21 - SEM snímek CNTs.....                                                    | 52 |
| Obrázek 22 - vstříkované oboustranné lopatky pro mechanické zkoušky .....            | 53 |
| Obrázek 23 - srovnání modulů pružnosti pro vzorky s koncentrací 0,2 % CNTs.....      | 54 |
| Obrázek 24 - srovnání modulů pružnosti pro vzorky s koncentrací 2 % CNTs.....        | 55 |
| Obrázek 25 - srovnání vrubových houževnatostí vzorků s 0,2 % CNTs.....               | 56 |
| Obrázek 26 - srovnání vrubových houževnatostí vzorků s 2 % CNTs.....                 | 57 |
| Obrázek 27 - DSC záznam při 130 °C.....                                              | 59 |
| Obrázek 28 - S-křivka pro teplotu 130 °C.....                                        | 60 |
| Obrázek 29 - DSC záznam při 132 °C .....                                             | 60 |
| Obrázek 30 - S-křivka pro teplotu 132 °C.....                                        | 61 |
| Obrázek 31 - DSC záznam při 134 °C .....                                             | 61 |
| Obrázek 32 - S-křivka pro teplotu 134 °C.....                                        | 62 |
| Obrázek 33 - WAXS spektrum vzorku PP+2 % CNT-C8 .....                                | 63 |
| Obrázek 34 - graf hodnot intenzity po Lorentzově korekci ze SAXS.....                | 64 |

**SEZNAM TABULEK**

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabulka 1 - prvková analýza vzorku CNT-OH po $\text{LiAlH}_4$ .....            | 52 |
| Tabulka 2 - data pro DSC s lineárním chlazením.....                            | 58 |
| Tabulka 3 - poločasy krystalizace z S-křivek.....                              | 59 |
| Tabulka 4 - podíly krystalických fází jednotlivých vzorků.....                 | 63 |
| Tabulka 5 - vypočítané hodnoty LP, tloušťky lamel a tloušťky amorfni fáze..... | 65 |

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

|        |                                                                                 |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------|
| CNT    | Uhlíkové nanotrubičky                                                           |
| MWCNT  | Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky                                                |
| SWCNT  | Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky                                               |
| Nd:YAG | Laser s izotropním krystalem yttrito-hlinitého granátu dopovaného ionty neodymu |
| PLAL   | Laserová ablace prováděná v kapalině                                            |
| VLS    | Mechanismus růstu jednorozměrných struktur                                      |
| PP     | Polypropylen                                                                    |
| iPP    | Izotaktický polypropylen                                                        |
| aPP    | Ataktický polypropylen                                                          |
| sPP    | Syndiotaktický polypropylen                                                     |
| C3     | PTEO – propyltriethoxysilan                                                     |
| C8     | OCTEO – octyltriethoxysilan                                                     |
| C18    | ODTES – octadecyltriethoxysilan                                                 |
| FTIR   | Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací                           |
| TGA    | Termogravimetrická analýza                                                      |
| SEM    | Skenovací elektronová mikroskopie                                               |
| EDS    | Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie                                  |
| TEM    | Transmisní elektronová mikroskopie                                              |
| DSC    | Diferenciální skenovací kalorimetrie                                            |
| $t_k$  | Teplota krystalizace [°C]                                                       |
| $t_m$  | Teplota tání [°C]                                                               |
| DMA    | Dynamická mechanická analýza                                                    |
| $E'$   | Úložný modul [MPa]                                                              |
| $E''$  | Ztrátový modul [MPa]                                                            |

$\tan \delta$  Tangens ztrátového úhlu

WAXS Širokoúhlá rentgenová difrakce

SAXS Maloúhlá rentgenová difrakce

$\theta$  Difrakční úhel [°]

CVD Chemická depozice z plynné fáze

LP Dlouhá perioda [nm]

UV Ultrafialové

IR Infračervené

I Intenzita

$I_L$  Korigovaná intenzita po Lorentzově korekci

$q$  Vektor rozptylu [ $\text{nm}^{-1}$ ]

$l_c$  Tloušťka lamel [nm]

$l_a$  Tloušťka amorfni části [nm]

$x_c$  Podíl krystalické fáze [%]

$\lambda$  Vlnová délka [nm]

Cu-K $\alpha$  Charakteristické rentgenové záření emitované měďí